

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

EN PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATERIAUX ET NANOSTRUCTURES

THEME

**Elaboration et étude des nano composites
Fe / oxydes de Terres Rares**

Présentée par : M^{elle} LALAOUA Samira

Directeur de Thèse : BOUZABATA Bouguerra Professeur UBM Annaba

DEVANT LE JURY:

Président : SAKER Abdelhamid Professeur UBM Annaba

Examineurs : DEBILI Mohamed Yacine Professeur UBM Annaba

OTMANI Amara Professeur U. Skikda

Invités : ALLEG Safia Professeur UBM Annaba

DJEKOUN Abdelmalik Professeur UBM Annaba

ANNÉE 2021

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail qui a été réalisé au Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) à l'Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie).

Je tiens à remercier vivement mon Directeur de thèse Pr. Bouzabata Bouguerra, Professeur à l'Université Badji Mokhtar – Annaba. Un grand merci pour ces années passées de thèse durant lesquelles il m'a laissé concrétiser mes idées, pour son soutien, sa disponibilité, ses discussions très intéressantes, sa patience et ses engagements et conseils.

Je remercie profondément Pr. A. Saker, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, pour avoir accepté de présider le jury. Je remercie Pr. Y. Débili, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, Pr. Otmani Amara, Professeur à l'Université de Skikda, pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans mon jury de thèse et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Pr. Safia Alleg , Professeur l'Université Badji Mokhtar – Annaba, et directrice du laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S) pour son aide et l'encouragement durant ces années. Egalement, un grand merci au Pr. A. Djekoun , chef d'équipe du laboratoire LM2S. Mes vifs remerciements vont au Pr. David Schmool, Professeur au département de physique de l'Université de Versailles (France), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je suis également bien contente d'avoir rencontré certaines personnes qui m'ont beaucoup aidée à travers nos discussions (Pr. Chouial, Pr. S Djerrad), je les remercie infiniment ! Mes reconnaissances vont aussi à mes Professeurs : S. Bouaricha, A. Triki, S. chouf, F.Z. Bentayeb, N. Bensbaa, R. Chemem, N. Benslim, H. Triki, et B. Hedef.

Je remercie chaleureusement mes collègues du laboratoire LM2S : Karima, Mayada, Afef, Foued, Asma et Soussou. Un grand merci à ceux qui m'ont soutenue, m'ont encouragée et aidée de près ou de loin. A toutes ces personnes, je tiens à renouveler mes remerciements et ma reconnaissance pour la convivialité et la sympathie dont ils ont fait part à mon égard.

Les mots n'existent pas pour dire à quel point je remercie ma famille Maman, Papa, Adel, Amin, Hana, Yousra, Sara, Mouna, Dedine, Elyne, Doudou et mon mari Mohamed. C'est grâce à eux, après Dieu, que je suis arrivée là où j'en suis aujourd'hui.

Merci Mama

RESUME

L'alliage Fe – 10% La(OH)₃ a été élaboré à partir d'un mélange de poudres par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire P7. L'évolution morphologique, structurale et thermique a été suivie par microscopie électronique à balayage (SEM), diffraction des rayons X (DRX) et analyse calorimétrique différentielle (DSC). Les changements du comportement magnétique ont été étudiés par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). L'étude morphologique montre l'effet de fracture et de soudage à froid au début du broyage (5 h). Avec l'augmentation du temps de broyage, il est observé une large distribution de la taille et de la forme des particules, attribuée à la compétition entre les deux phénomènes de fracture et de soudage. L'affinement Rietveld des spectres de diffraction X de mélange Fe – 10% La(OH)₃ montre une réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et une augmentation du taux de microdéformations. Avec la disparition de la phase hydroxyde La(OH)₃ après 5 h de broyage, la DRX montre la coexistence de deux structures cristallines nanométriques de type Fe de paramètres et taille de cristallites différents et la formation d'une phase pérovskite LaFeO₃. Après 10 h, une structure amorphe de La(OH)₃ est observée en présence des deux phases de Fe. Les transformations thermiques dans les poudres broyées ont été confirmées par DSC où plusieurs pics exothermique et endothermique se chevauchent sur un large domaine de température (100 - 600°C). Ce comportement provient de la relaxation des contraintes, des défauts et du grossissement des grains. L'existence de pics exothermiques autour de 400 °C et 600 °C sont dues à la cristallisation et recristallisation de la phase LaFeO₃. L'évaluation des courbes d'hystérésis montre que l'aimantation de saturation (à T=300 K) diminue au début du broyage jusqu'à 195.2 emu/g. Les valeurs de l'aimantation rémanente et du champ coercitif, après 10 h de broyage, sont de l'ordre de 6 emu/g et 70 Oe respectivement.

Mots clés : Nanomatériaux, broyage mécanique haute énergie, La(OH)₃, pervoskites, DRX, DSC, VSM.

ملخص

تم تحضير مساحيق $Fe - 10\% La(OH)_3$ النانومترية بواسطة المطحنة الميكانيكية Pulverisette

Fritsch 7

في هذه الدراسة

يتم دراسة تأثير وقت الطحن على تطور الخصائص المورفولوجية ب MEB والب نيوية DRX والمغناطيسية VSM وعن طريق تقنية المسح الحراري التفاضلي DSC.

تمت دراسة تجانس التركيبة الكيميائية و المورفولوجية للمساحيق عن طريق مسح المجهر الإلكتروني إلى جانب التحليل الطيفي للأشعة السينية بالإلكترون. تزداد هشاشة المساحيق مع زيادة الطحن 5 ساعات، وهذا من خلال الهيمنة على التكسير في اللحام البارد لجزيئات المسحوق وأيضا زيادة كمية الطور غير المتبلور، ونتيجة لذلك، يتم تقليل حجم الجسيم بشكل كبير، وزيادة المورفولوجي

وبين تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية بطريقة Rietveld تشكيل مساحيق نانوية. التحولات الطورية الناتجة خلال عملية الرحي مردها أساسا إلى تراكم التشوهات البلورية وخاصة تشوهات تموضع المستويات الذرية. ظهور مادة جديدة البيروفسكيت $LaFeO_3$ والحديد انقسم الي حاتين حديد 1 وحديد 2. بعد 10 ساعات اختفى البيروفسكيت وهيدروكسيد اللنتان أصبح ذا بنية صغيرة لا ترى بالأشعة السينية. التطور الحراري يشير إلى وجود قمم باعثة وممتصة للحرارة الذي يدل على تشكل $LaFeO_3$ او اختفاء بنيات $La(OH)_3$.

التطور المغناطيسي يدل على نقصان Ms إلى 195.2 emu/g. وقيم Hc و Mr إلى 6 emu/g و 70 Oe على التوالي.

كلمات مفتاحية: طحن ميكانيكي. $La(OH)_3$, DRX, DSC, VSM. نانوكريستال بيروفسكيت

Abstract

Fe - 10% La (OH)₃ alloy was produced by mixture of powders by high-energy ball milling in a P7 planetary mill. Morphological, structural and thermal changes were followed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). Changes in magnetic behavior with grinding time were studied by a vibrating sample magnetometer (VSM). Morphological study shows the effect of fracture and cold welding at the start of milling (5 h). With increasing milling time, a wide distribution of the size and shape of the ground powder particles is observed, attributed to the competition between the two phenomena of fracture and welding. Rietveld refinement of the Fe - 10% La(OH)₃ mixture X ray diffraction spectra shows a reduction in the size of crystallites at the nanoscale and an increase in the rate of microstrain. With the disappearance of the La(OH)₃ hydroxide after 5 h, the XRD shows the coexistence of two Fe-type nanometric crystal structures with different parameters and different crystallite size. The formation of a LaFeO₃ perovskite phase. After 10 h, an amorphous structure of La(OH)₃ is formed, in the presence of the two phases of Fe. Thermal transformations in milling powders were confirmed by DSC where several exothermic and endothermic peaks overlap over a wide temperature range (100 - 600 ° C). This behavior comes from the relaxation of stresses, grain defects and coarseness. The exothermic peaks around 400 ° C and 600 ° C are due to the crystallization and recrystallization of the LaFeO₃ phase. Saturation magnetization decreases during the first 5 h down to 195.2 emu / g. The value of the remanent magnetization (Mr) after 10 h of milling is of the order of 6 emu / g and the coercive field is 70 Oe.

Keywords: Nanomaterial, ball milling, La(OH)₃, perovskites, DRX, DSC, VSM.

Plan de travail :

Remerciement	i
Résumé	ii
Plan de travail	iv
Liste de tableaux	vi
Liste de figures	vii
Chapitre I	
Introduction	1
I-1 Nanomatériaux	3
I-1-1 Propriétés des nanomatériaux	4
I-1-2 Technique d'élaboration des nanomatériaux	5
I-1-3 Domaine d'application	5
I-2 Les alliages et aciers renforcés par des oxydes (ODS)	6
I-3 Les pérovskites	8
I-3-1 Structure des pérovskites	9
I-3-2 Propriétés des pérovskites	10
I-3-3 Méthodes d'élaboration des pérovskites	11
I-4 Synthèse bibliographique	12
I-4-1 Les poudres nanocristallines Fe-X/oxydes	12
I-4-2 Les poudres consolidées de types ODS Fe-X/oxyde	14
I-4-3 Les pérovskites LaFeO₃, YFeO₃	16
Références	19
Chapitre II	
II- 1 Le broyage mécanique	25
II-1-1 Le principe du broyage mécanique	25
II-1-2 Les paramètres de broyage	27
II-1-2-1 Nature des poudres	27
II-1-2-2 L'énergie du broyeur (cinétique)	28
II-1-2-3 L'atmosphère interne des jarres	28
II-1-2-4 Durée de broyage	28

II-1-2-5 Rapport masse des billes / masse des poudres	28
II-1-2-6 Contamination de la poudre	29
II-1-2-7 Type de broyeur	29
II-1-2-8 La température de broyage	30
II-2 Technique de caractérisation	31
II-2-1 Diffraction des Rayon X	31
II-2-2 Microscope Electronique à Balayage	33
II-2-3 Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons (EDS)	34
II-2-4 Calorimétrie différentielle à balayage	34
II-2-5 Magnétomètre à échantillon vibrant	36
Références	38
Chapitre III	
III-1-1 Les poudres utilisées	41
III-1-1-1 Fer	41
III-1-1-2 La₂O₃ et La(OH)₃	42
-La₂O₃	42
-La(OH)₃	43
III-2 Elaboration des poudres	44
III-3 Caractérisation des poudres	46
III-3-1 Etude Morphologique	46
III-3-2 Etude structurale et microstructurale	50
III-3-3 Etude thermique	57
III-3-4 Etude des propriétés magnétiques	59
III-3-4-1 Aimantation de Saturation (Ms)	61
III-3-4-2 Champ Coercitif (Hc)	61
III-3-4-3 Aimantation Rémanente (Mr)	62
III-4 Traitement thermique	63
III-4-1 Etude morphologique	64
III-4-2 Etude structurale et microstructurale	65
III-4-3 Etude des propriétés magnétiques	69
Références	70
Conclusion générale	74

Liste des tableaux :

Chapitre I	Page
Tableau I. 1 différents domaines d'utilisations des nanomatériaux	6
Tableau I. 2 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse des pérovskites.	12
Chapitre II	
Tableau II. 1 : comparaison entre les broyeurs.	30
Chapitre III	
Tableau III. 1 : différents propriétés du fer	41
Tableau III. 2 : Analyse massique du mélange Fe - La(OH)₃ non broyé et des poudres broyés à 5 h et 10h.	49
Tableau III. 3 : Phases présentes, paramètre cristallin, taille des cristallites <d>, micro-contraintes $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ et concentration relative des différentes phases.	56
Tableau III. 4 : pics observés et valeurs des flux de chaleurs obtenus.	58
Tableau III. 5 : Phases présentes, paramètre cristallin « a », taille des cristallites « d », taux de micro-contraintes « $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ » et concentration relative de la poudre broyée et traitée thermiquement.	68
Tableau III. 6 : valeurs de l'aimantation à saturation (Ms) (emu/g), du champ coercitif (G) et de l'aimantation rémanente (emu/g)	69

Liste de figures :

	Chapitre I	Page
Figure I. 1	matériaux nanostructure 3D	3
Figure I. 2	différentes classes des nanomatériaux	4
Figure I. 3	Schéma de principe de l'élaboration d'un acier renforcé par dispersion d'oxydes	7
Figure I. 4	les nanoparticules uniformément dispersées agissant	8
Figure I. 5	structure de la pérovskite LaFeO₃	9
	Chapitre II	
Figure II. 1	les jarres de broyeur	26
Figure II. 2	mécanisme de broyage	26
Figure II. 3	Différents paramètres de broyage	27
Figure II. 4	broyeur planétaire	29
Figure II. 5	broyeur attriteur	30
Figure II. 6	principe de diffraction des rayons X	31
Figure II. 7	Diffractogramme du LM2S	33
Figure II. 8	présentation schématique des électrons rétrodiffusés et secondaires	34
Figure II. 9	principe général de fonctionnement du DSC	35
Figure II. 10	Figure II. 10 : DSC labsys EVO du LM2S	36
Figure II. 11	Figure II. 11 : VSM Lake Shore 7407 du LM2S	37
	Chapitre III	
Figure III. 1	Structure cristalline éclatée de La₂O₃	43
Figure III. 2	Structure cristalline de La(OH)₃	43
Figure III. 3	broyeur planétaire du LM2S	44
Figure III. 4	balançoire, billes et jarre du LM2S	45
Figure III. 5	Boîte à gants du LM2S	46
Figure III. 6	Morphologie des particules de poudres du départ	46
Figure III. 7	Morphologie des particules de poudre de Fe - 10% La(OH)₃ broyée à 5h	47

Figure III. 8	Morphologie des particules de poudre de Fe - 10% La(OH)₃ broyée à 10 h	48
Figure III. 9	Morphologie+ EDS des particules de poudre ; a-5h, b-10h	49
Figure III. 10	Spectres de DRX de la poudre non broyée et broyée durant 5, 10 h	50
Figure III. 11	Affinement Rietveld (MAUD) du spectre de DRX de la poudre broyée durant 5 h	51
Figure III. 12	Affinement Rietveld (MAUD) de spectre de DRX de la poudre broyée durant 5h entre $2\theta = 51^\circ$-54°	52
Figure III. 13	Affinement Rietveld (MAUD) du spectre de DRX de la poudre broyée durant 10 h	53
Figure III. 14	Affinement Rietveld (MAUD) du spectre de DRX de la poudre broyée durant 10 h entre $2\theta = 51^\circ$, $2\theta=54^\circ$	54
Figure III. 15	Evolution des paramètres de maille des phases Fe1 et Fe2	54
Figure III. 16	Taille des cristallites $\langle d \rangle$ (nm) en fonction du temps de broyage	55
Figure III. 17	Evaluation des micro-contraintes $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) en fonction de temps de broyage	56
Figure III. 18	Courbes DSC des mélanges de poudre (Fe / La(OH)₃) après différents temps de broyage	57
Figure III. 19	Cycles d'hystérésis du fer pur et du mélange de Fe-10% La(OH)₃ à différents temps de broyage (5, 10 heures)	59
Figure III. 20	Cycles d'hystérésis et agrandissements de la partie centrale du fer pur et du mélange de Fe -10%La(OH)₃ au cours du broyage	60
Figure III. 21	Evolution de l'aimantation à saturation et le champ coercitif en fonction le temps de broyage	61
Figure III. 22	Aimantation rémanente et rapport de Mr/Ms	63
Figure III. 23	Morphologie des particules de poudres broyées et traités	64
Figure III. 24	EDX de la poudre broyée à 5 h et traité thermiquement à 700°C	65
Figure III. 25	Spectre de DRX des poudres broyées durant 5 et 10 h et traitées thermiquement à T =7 00°C	66
Figure III. 26	Affinement Riteveld du spectre de DRX du mélange de Fe - 10% La(OH)₃ broyé à 5 h et traité thermiquement à 700°C	67

Figure III. 27	Affinement Riteveld du spectre de DRX du mélange de Fe - 10% $\text{La}(\text{OH})_3$ broyé à 10 h et traité thermiquement à 700°C	67
Figure III. 28	Cycles d'hystérésis des poudres broyées et traitées thermiquement	69

Introduction générale

Selon le contexte économique présent et notamment celui de la haute technologie, la recherche scientifique dans le domaine des sciences des matériaux a toujours été orientée vers l'amélioration des propriétés (mécaniques, chimiques et physiques) et des performances des matériaux pour apporter plus de confort et répondre aux besoins et exigences de la vie quotidienne. Cette amélioration est liée à de nouvelles méthodes de synthèse, moins énergivores et faciles à mettre en œuvre.

Actuellement, le monde est en train de basculer vers les nanotechnologies qui concernent la conception, la fabrication, et la manipulation d'objets, de matériaux et de machines de dimensions nanométriques. La réduction de la taille des grains d'un matériau jusqu'à quelques nanomètres permet de modifier la plupart de ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et magnétiques. Ce domaine de recherche s'impose dans diverses applications dans les matériaux et systèmes, l'électronique et les technologies de l'information, le transport, l'informatique, les télécommunications, les biotechnologies, etc.

Dès les années 1980, les aciers ODS (*Oxide Dispersion of Strengthened Steels*) sont prometteurs pour des applications en tant que matériaux de cœur des réacteurs nucléaires. Mais leurs propriétés mécaniques varient d'un matériau à l'autre en fonction des caractéristiques de la dispersion d'oxydes qu'ils contiennent. Or les paramètres de synthèse influencent la formation et l'insertion de ces oxydes. Ces aciers ODS sont renforcés par des dispersions d'oxydes nanométriques, par la méthode d'élaboration dite mécano-synthèse. Ils présentent d'excellentes propriétés mécaniques à moyenne et haute températures. La combinaison de ces deux caractéristiques, structure cubique centrée et présence d'une dispersion d'oxydes nanométriques, fait donc des aciers ODS de parfaits candidats pour toute structure soumise à une forte sollicitation industrielle.

D'autres part, l'intérêt pour les matériaux pérovskites n'est pas nouveau, car ceux-ci, de structure générale ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence, que l'on peut choisir dans une large gamme d'éléments du tableau périodique, comme les terres rares (éléments regroupant les quinze lanthanides comme l'Yttrium et le Scandium) et les métaux de transition. Parmi les pérovskites à base de terres rares $LaFeO_3$, est l'une des pérovskites dont les applications sont multiples, notamment dans les piles à combustible à oxyde solide, les capteurs, les membranes d'oxygène et le catalyseur environnemental, etc. Les pérovskites peuvent être élaborées par plusieurs méthodes telles que le sol-gel, la combustion et le broyage mécanique.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer par broyage mécanique une poudre nanocristalline Fe/La(OH)₃ dont les propriétés seront favorables à la formation d'un ODS de bonnes propriétés physiques et une possible synthèse de LaFeO₃.

La caractérisation de ces poudres nano structurées a été réalisée par différentes techniques : diffraction des rayons X, microscopie à balayage électronique, mesures magnétiques et mesures thermiques dont le choix repose tout d'abord sur leur faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité.

Le manuscrit est formé de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale.

Le chapitre I comporte des généralités sur les nanomatériaux, les ODS, les pérovskites et une synthèse bibliographique des travaux antérieurs.

Le chapitre II présente la méthode d'élaboration qui est le broyage mécanique et les différentes techniques de caractérisation des poudres broyées.

Le chapitre III est consacré à la caractérisation des poudres obtenues par broyage mécanique. Les études morphologiques, structurales, microstructurales, thermiques et magnétiques sont développées.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Ce chapitre résume quelques généralités sur les nanomatériaux, leurs propriétés, et leurs méthodes d'élaboration. Une présentation des alliages renforcés de type ODS et des pérovskites est discutée. Enfin, une large revue des travaux précédents sur les poudres de type Fe-X nanocristallines ou consolidées et les pérovskites est présentée.

I-1 Nanomatériaux

En 1959, le nommé du prix Nobel Richard Feynman a proposé pour la première fois l'idée fondatrice de la nanotechnologie en suggérant le développement de machines moléculaires.

Depuis, la communauté scientifique a étudié le rôle que peut jouer la nanotechnologie dans tous les aspects de la société, et précisément sa capacité à améliorer les propriétés des matériaux, en assemblant ces matériaux à l'échelle nanométrique [1].

Les nanomatériaux sont décrits par une définition qui considère qu'un matériau est nanométrique s'il possède une dimension comprise entre 1 et 100 nm (définition relative aux nano-objets sous le numéro ISO/TS80004-2 :2015 par l'Organisation internationale de normalisation) [2]. Ces matériaux nanométriques connaissent un intérêt grandissant, à cause de leurs propriétés généralement plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition [3, 4]. Celles-ci découlent de la grande proportion d'atomes en des sites de type inter faciale relativement au type volumique [5], et qui a pour conséquences une dureté élevée et une diffusivité amplifiée. D'autres caractéristiques sont aussi révélées comme une plus grande résistivité électrique et de bonnes propriétés magnétiques [6].

Les matériaux nanostructurés se présentent sous forme cristalline, quasi-cristalline ou amorphe. Ils peuvent aussi être des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites [7].

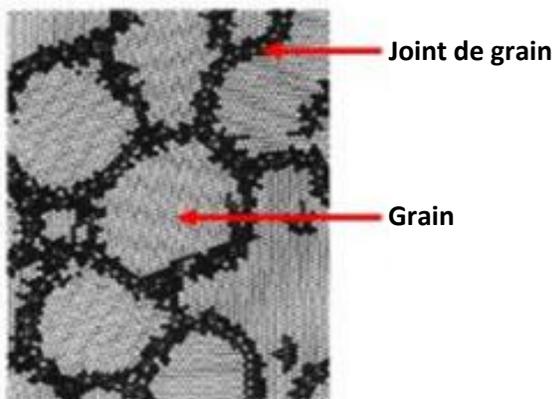


Figure I. 1 : Structure d'un matériau nanostructuré.

La structure atomique d'un matériau nanostructuré (**Figure I. 1**) est formée d'un grand nombre d'atomes dans les joints de grains [8, 9]. En général, dans un matériau poly-cristallin, l'épaisseur du joint de grain est faible devant la dimension du grain. Par contre, dans les matériaux nanostructures, elle est grande avec une importante fraction des atomes dans les joints de grains par rapport aux grains.

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles (**Figure I. 2**) :

- **matériaux de dimension 0** : les clusters d'atomes sont sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.
- **matériaux de dimension 1** : matériaux avec une structure lamellaire comme les nanofils ou les nanotubes.
- **matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

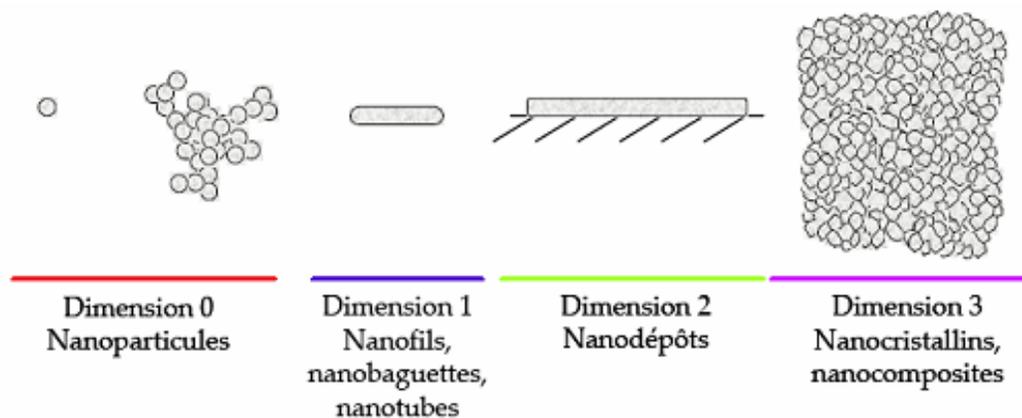


Figure I. 2 : Différentes classes des nanomatériaux [10, 11].

I-1-1 Propriétés des nanomatériaux

Les structures nanométriques présentent des propriétés particulières ou des combinaisons de propriétés originales et différentes par rapport au même matériau polycristallin de même composition. La proportion d'atomes dans les interfaces et les joints de grains modifie les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux. Les énergies de surface ne sont

plus négligeables vis- à- vis des énergies de volume. Alors, l'ensemble des propriétés, liées à l'énergie du matériau, tels que la chaleur spécifique, le module d'élasticité et le coefficient de dilatation reflètent l'image d'une énergie plus réduite [8]. Les nanomatériaux sont affectés par les impuretés qui peuvent modifier la valeur de la dureté. Le renforcement des matériaux se fait par des oxydes (Y_2O_3 , La_2O_3 , Ti_2O_3) de taille nanométrique afin d'augmenter la résistance de ces matériaux. Les nanoparticules de TiO_2 , ZnO et CeO_2 sont souvent incorporées à des surfaces pour leur donner des qualités « autonettoyantes ».

La distribution de la taille des grains, les défauts structuraux, les phases en présence et les impuretés [12, 13] conduisent à des modifications dans la structure électronique et un changement de la composition chimique, donc un changement de l'aimantation à saturation [14]. La diminution de la taille des cristallites conduit à une réduction de la coercivité. Lorsque la taille des cristallites des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique, la résistivité électrique devient très élevée par rapport à celle des matériaux micrométriques.

I-1-2 Technique d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux produits peuvent être synthétisés selon deux approches différentes.

L'approche ascendante : Elle permet de synthétiser les nanomatériaux atome par atome. La disposition des atomes, des molécules ou des agrégats s'opère de manière précise : dépôts physiques en phase vapeur (PVD), dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), sol-gel.... L'approche ascendante permet la fabrication d'une plus grande diversité d'architectures et souvent un meilleur contrôle de l'état nanométrique (tailles et distributions granulométriques....).

L'approche descendante : Elle consiste à réduire ou plus exactement à diminuer les systèmes actuels jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques à l'aide de frottements et d'impacts à haute énergie ; comme dans les techniques de broyage mécanique [15]. L'approche descendante permet une production en quantité intéressante pour l'industrie.

I-1-3 Domaine d'application

Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs et faire partie de notre quotidien. Le tableau I. 1 résume les domaines d'utilisations des nanomatériaux.

Tableau I. 1 : Différents domaines d'utilisations des nanomatériaux

Domaine	Utilisation
Environnement	réduction des émissions de polluants, traitement des effluents notamment par photocatalyse et purification des gaz, production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer [16].
Energie	stockage de l'hydrogène, barrière thermique nanostructurée (les aérogels), cellules photovoltaïques, lasers à puits quantique, fenêtres intelligentes, piles à combustibles [16]
Chimie et matériaux	céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc [16].
Santé	agents antimicrobiens, marqueurs biologiques, procédés de séparation biomagnétiques, l'imagerie par résonance magnétique, dispositifs orthopédiques, [16].
Automobile	Réduction du poids des véhicules, augmentation de la résistance des pièces automobiles, augmentation la tenue à la température de certaines pièces, diminution de la consommation d'énergie, limitation des émissions de gaz à effet de serre [16].
Electronique et communications	mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés, cellules solaires, batteries et cellules à combustion, composants digitales logiques, écrans plats à éclairage brillant et grande capacité [16].
Nanotubes de carbone	nanotubes sous forme de tubes creux concentriques, avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Un tel filament présente une résistance 100 fois supérieure à l'acier. [16]

I-2 Les alliages et aciers renforcés par des oxydes (ODS) :

L'énergie nucléaire peut répondre aux défis énergétiques soulevés par la forte demande mondiale en énergie. Pour cette raison, de nouvelles générations de réacteurs nucléaires fondées sur la fission dans le cas de réacteur à neutrons rapides mais également sur la fusion thermonucléaire, sont en cours de développement. Il est essentiel de disposer de matériaux

capables de résister à des températures (supérieures à 500 °C) et à des niveaux d'irradiation élevés. Pour cela, plusieurs types d'aciers sont utilisés selon les réacteurs et les conditions de service associées. En particulier, les aciers ODS peuvent répondre aux critères nécessaires aux applications nucléaires [17, 18].

La **Figure I. 3** montre le principe d'élaboration de nanomatériaux par la métallurgie des poudres qui consiste à mélanger un ou plusieurs éléments de granulométries comprises entre quelques nanomètres et une dizaine de micromètres, avec un oxyde tel que Y_2O_3 , La_2O_3 , TiO_2 , Zr_2O_3 ou Ce_2O_3 en produisant une solution solide homogène. Ce processus est suivi par un gainage et un filage à chaud aboutissant [19] à un matériau consolidé avec de bonnes propriétés mécaniques et magnétiques. Les matériaux (ODS) présentent des propriétés remarquables à cause de la haute densité ($10^{24} m^{-3}$) de particules de nano oxyde dispersées dans une matrice. Ces nano oxydes se révèlent extrêmement résistants au grossissement. Ce rôle est accentué par une plus faible distance entre obstacles.

Au départ, le mélange de poudres subit un broyage énergétique pendant des dizaines d'heures [20]. Après homogénéisation, la déformation de la poudre est gouvernée en grande partie par le mouvement des dislocations. L'introduction des particules oxydes réfractaires stables en température, joue un rôle d'obstacle et freine la mobilité de ces dislocations [21, 22].

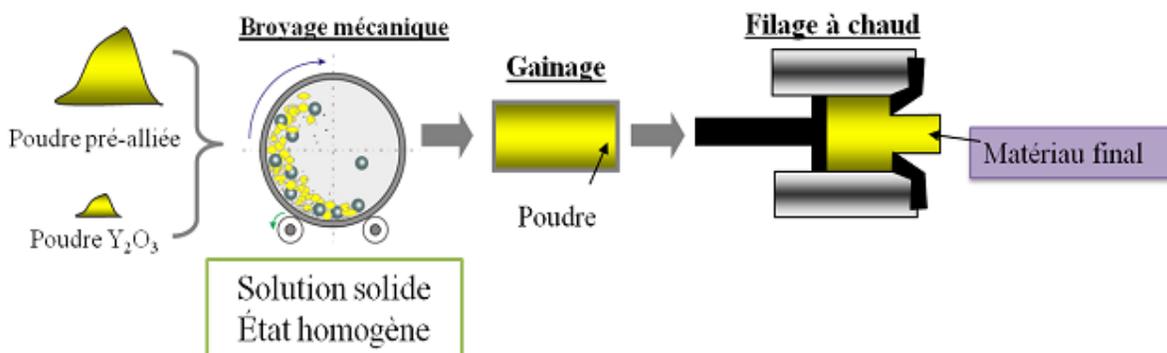


Figure I. 3 : Schéma de principe de l'élaboration d'un acier renforcé par dispersion d'oxydes [19].

En général, il a été rapporté que les particules nano-oxydes agissent non seulement comme une barrière pour le mouvement de dislocations et la migration du joint de grains, qui contrôlent les propriétés de la résistance au fluage, mais aussi comme un puits efficace pour les défauts induits par irradiation, tels que les lacunes interstitiels et bulles d'hélium pour supprimer

la formation de bulles dans la matrice, ce qui induit finalement une résistance à l'irradiation plus élevée [23, 24], comme le montre la **figure I. 4**.

Le filage qui est le mode de consolidation utilisé pour l'obtention de gaines, permet de consolider la matière et de supprimer les porosités tout en diminuant la taille des grains [25], mais tend à texturer le matériau.

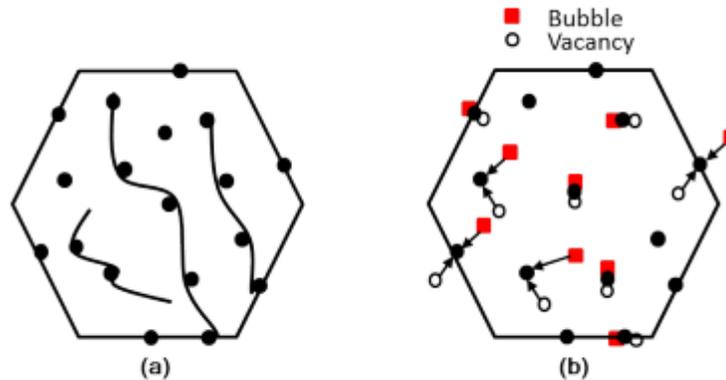


Figure 1. 4 : Nanoparticules uniformément dispersées comme (a) des obstacles pour le glissement des dislocations (b) source efficace pour les défauts induits par l'irradiation (lacunes) et les bulles He [23, 24].

C'est durant cette étape de mise en forme (montée en température) que les oxydes re-précipitent de façon fine et homogène dans la matrice. Dans des conditions bien choisies de température et de pression, cette précipitation peut être entièrement nanométrique. Avec une taille nanométrique et une très grande stabilité thermique, ces renforts constituent des obstacles très efficaces à la déformation, et permettent donc d'augmenter considérablement la résistance au fluage du matériau obtenu [26, 27]. L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 a été historiquement le premier renfort utilisé pour les alliages ODS modernes en raison de sa très forte stabilité. Possédant une enthalpie standard de formation extrêmement basse autour de -1920 kJ/Mol (à 298 °K) comparable à celle, déjà très basse, d' Al_2O_3 (-1670 kJ/Mol à 298 K), l'yttria continue à être utilisé [28].

I-3 Les pérovskites :

La pérovskite a été découverte pour la première fois vers **1830** par le géologue Gustave Rose et son nom provient de celui de **Lev Aleksevich von Pérovski**, un minéralogiste russe. Le titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple est le premier minéral précieux

élaboré de type pérovskite [29]. Celle-ci est un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros (Fe, Ga, Cr..), B le plus petit (La, Ti,...) et X l'anion (O).

I-3-1 Structure des pérovskites

La structure pérovskite ABO_3 idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Cette structure autorise une grande tolérance géométrique, que l'on définira plus tard par un facteur. Selon la taille des atomes A et B, plusieurs symétries peuvent être rencontrées [29-30].

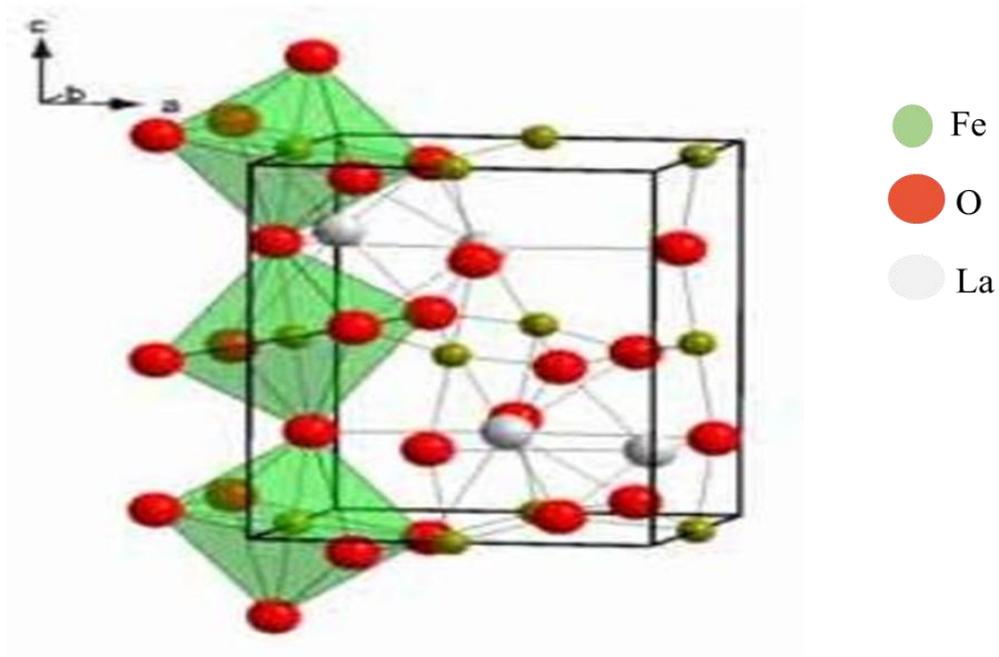


Figure I. 5 : structure de la pérovskite $LaFeO_3$ [30].

La structure peut être décrite comme un assemblage d'octaèdres AO_6 – l'atome A se trouvant au milieu d'un octaèdre, entouré par six atomes d'oxygène – joints par les sommets, entourant l'atome A, situé en site octaédrique. La taille de l'élément **B** doit être suffisante pour pouvoir former des octaèdres avec les oxygènes. La taille de l'élément **A** devient alors un facteur prépondérant, car les distorsions qu'elle entraîne au sein de la maille formé par les oxygènes peuvent provoquer un changement dans le groupe d'espace de la structure cubique (**figure I. 5**).

En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique et même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondant à un tassement des octaèdres d'oxygène [30].

La stabilité de la structure pérovskite est lié à un **facteur de tolérance** « **t** » défini par Goldschmidt [31] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des atomes A, B, O.

Les distorsions et structures des mailles dépendent des valeurs du facteur **t** et sont données par :

- **une distorsion Orthorhombique (0.75 < t < 0.9)** avec des paramètres de mailles $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$.

- **une distorsion rhomboédrique (0.96 < t < 0.99) de maille cubique.** Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaires respectivement avec des angles rhomboédriques de $\alpha \sim 90^\circ$ au $\alpha \sim 60^\circ$.

- **une structure cubique (0.99 < t < 1.06)**

Le second paramètre qui définit le critère de stabilité est **l'ionicité de la liaison anions – cation**. La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique.

I-3-2 Propriétés des pérovskites

Les propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, ABO_3 , dépendent fondamentalement de la nature des ions A et B et de leur état de valence. Généralement, les ions du site A sont analytiquement inactifs, contrairement à ceux du site B, bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite. Les oxydes de type pérovskite ont été étudié parce qu'elles ont des propriétés exceptionnelles telles que :

-**Propriétés électriques** : les pérovskites sont supraconductrices à des températures relativement élevées, piézoélectrique et magnétorésistant en présence du champ magnétique.

-Propriétés catalytiques : Elles accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) car elles sont utilisées dans les piles à combustible ; ce qui permet des alternatives énergétiques prometteuses.

-Propriétés électrochimiques : De nombreuses propriétés électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueuse alcalins. Les matériaux de type pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants car ils ont un grand potentiel pour contribuer aux applications à pile combustible solide, et dans les électrolytes solides, et transducteurs, etc... [32, 33, 34].

I-3-3 Méthodes d'élaboration des pérovskites :

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration,

- Elaboration par broyage mécanique : Les poudres de départ sont des oxydes et/ou des carbonates, stœchiométriquement mélangés par broyage. Ces poudres sont ensuite soumises à des traitements thermiques continus jusqu'à l'obtention d'une seule phase qui est la pérovskite [35]. L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre.

- Elaboration par Co-précipitation : La méthode de synthèse par co-précipitation utilise du nitrate d'ammonium, additionné dans la solution des précurseurs de la pérovskite. Les précurseurs des sites de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Le produit obtenu est décomposé à 300 °C et puis calciné dans l'oxygène à 500 °C. Toutes les espèces précipitent sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats [36].

- Elaboration par Sol-Gel : Le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol » polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes « le gel ». Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [37].

Le tableau I. 2 montre les avantages et inconvénients de différentes méthodes de synthèse de pérovskite.

Tableau I. 2 : Etude comparative des différentes méthodes de synthèse des pérovskites.

Méthode	avantages	inconvénients
Broyage [35]	Surface élevée. Structure obtenue à basse température.	Contamination, stabilité thermique relative
Sol-Gel [37]	Flexible Dispersion homogène	Solvant Résidus carbonés
Co-précipitation [36]	Forte surface Faible contamination Stabilité thermique	Solvant Méthode dépendante de la pérovskite.

I-4 Synthèse bibliographique

Les travaux de recherche et leurs applications sur les oxydes Y_2O_3 , La_2O_3 et les ODS de type Fe-X/oxydes (X= Cr, Ti, W, Ta...) se sont développés depuis 2010 et ont pour objectifs d'évaluer des poudres nanocristallines où les nano clusters de types (La-Cr-Ti-O, Y-Cr-Ti-O) sont dissous dans la matrice.

Ces poudres sont aussi consolidées par diverses techniques (SPS (spark plasma sintering), pression isostatique à chaud, etc.) pour former des ODS solides. Récemment, il a été observé que ces mélanges de poudres traités thermiquement produisent aussi des pérovskites de types $FeLaO_3$, $YFeO_3$ avec des propriétés intéressantes.

I-4-1 Les poudres nanocristallines Fe-X/oxydes

Dans le cas des alliages de type Fe-X/oxydes, le broyage d'un mélange de matrice ductile avec un dispersoïde dur (oxyde Y_2O_3 , La_2O_3) conduit à la formation d'une sursaturation en Y, La, et O dissous [38] avec des grains submicroniques et de fortes densités de dislocation. Les oxydes initiaux se dissoudraient pendant le broyage pour produire une solution solide dans la matrice malgré les très faibles limites de solubilité de ces éléments. Ceci est rendu possible par un couplage fort entre l'oxygène et les lacunes créées lors du broyage [39].

Z. Yao et al. [40] ont étudié l'alliage $Fe-12Cr-2.5W-0.4Ti-0.3Y_2O_3$ broyé dans un broyeur de type attriteur pendant différents temps, vitesses et ratio masse billes/masse poudre. Les résultats montrent qu'avec l'augmentation du temps de broyage, la taille des cristallites

diminue jusqu'à 24 h puis se stabilise. Une dissolution complète de W dans la matrice du fer est relevée. L'augmentation du ratio mène à la réduction de taille des cristallites mais augmente la contamination de la poudre. L'utilisation d'un agent de contrôle modifie la morphologie de la poudre. En particulier, l'utilisation de l'acide stérique donne une morphologie plus uniforme et sphérique. Par contre, **L. Toualbi et al. [41]** ont mélangé le système Fe–Cr+10 % Y₂O₃ dans un broyeur planétaire, pendant 48 h. Ils observent que la taille des cristallites diminue en fonction du temps de broyage. La dissolution d'Y₂O₃ dans la matrice est interprétée comme la formation d'une solution solide ou bien une possible fragmentation en Y et O.

L. Dai et al. [42] ont accru le pourcentage d'Y₂O₃ dans un mélange broyé Fe-9Cr-15Y₂O₃ pendant 100h. Les résultats publiés montrent qu'une diminution de la taille des cristallites jusqu'à des valeurs nanométriques ne permet pas de dissoudre la phase de Y₂O₃ dans la matrice. Y₂O₃ subit aussi des déformations plastiques sévères et perd sa cristallinité pendant le broyage. **Tong Liu et al. [43]** ont broyé Fe - 25 wt % Y₂O₃ pendant différents temps jusqu'à 48 h, avec une vitesse de 300 tr/min et un ratio de 15:1 sous atmosphère contrôlée. Les résultats obtenus montrent que la taille des cristallites diminue et tous les éléments ont une distribution homogène. Du fait que le paramètre cristallin du Fer ne varie pas, il n'y a pas de formation d'une phase solution solide. Après 48 h de broyage, l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) est de structure amorphe, avec des tailles de cristallites de l'ordre de 10 nm. Un traitement thermique à 800°C favorise la formation de la pérovskite YFeO₃.

Les mécanismes de formation des Fe₁₄Cr₃W-0.4Ti-0.3Y₂O₃ après broyage (300 tr/min, rapport masse bille masse poudre 10/1) jusqu'à 40 h sous différent atmosphère (H, He) ont été étudié par **M. A. Auger et al. [44]** ils reportent des structures améliorées. Le mélange de Fe–14Cr–0.4Ti + (x)Y₂O₃, avec la quantité de (x) variable de (0.25, 1, 10%) a été réalisé par **M. Saber et al. [45]** par broyage mécanique dans un broyeur de type SPEX 8000 pendant 20h, avec un rapport de 10/1. La poudre obtenue a ensuite subit un traitement thermique à des températures et temps différents. Les résultats obtenus montrent que lorsque la valeur de x est de 10 wt % la structure d'Ytria est amorphe. Par contre, pour des x inférieurs à 10 % les particules d'oxyde se dissolvent dans la matrice. Après différents traitements thermiques, la matrice présente des précipités d'oxydes nanométriques de taille comprise entre 5 nm et 80 nm. Ces nano précipités se composent essentiellement de Ti, Cr, O et d'autre forme plus complexe comme Y₂Ti₂O₇.

Pasebani et al. [46] ont broyé par SPEX 8000 le mélange de Fe–14Cr–1Ti–0.3Mo + 0.5La₂O₃ avec une vitesse de 1725 tr/min. Après 10 h de broyage, la phase finale obtenue est du fer, avec des incorporations des autres additifs (Cr, Ti, La₂O₃ et Mo) dans la matrice . De plus Ils ont broyé le fer pur avec La₂O₃ (Fe -10% La₂O₃) pendant 10 h. Les résultats obtenus montrent que La₂O₃ est dissous dans la matrice du fer et en partie subit une fragmentation du La₂O₃ en La et O. Les mêmes auteurs **S. Pasebani et al. [47]** ont étudié le mélange Fe–14Cr–1Ti–0.3Mo + 0.5 wt.% La₂O₃ broyé par SPEX 8000 pendant différents temps jusqu'à 20 h. Ils observent une réduction jusqu'à 24 nm et la présence de nano-clusters de type TiO₂, La- de taille de 2- 5 nm. **K.G. Raghavendra et al. [48]** ont mélangé ZrO₂ (15 wt. %) avec le fer pur par broyage mécanique jusqu'à 100 h. Les résultats montrent que l'oxyde est dissous dans la matrice de fer sans amorphisation de la phase ZrO₂.

I-4-2 Les poudres consolidées de type ODS Fe-X/oxyde

Lors des traitements thermomécaniques de consolidation à chaud, des oxydes mixtes précipitent sous forme nanométrique et de façon homogène. Des observations récentes dans différents travaux confirment ces résultats [49, 50, 51, 52]. **C.-y. Lu et al. [53]** ont réalisé le mélange Fe–9Cr–1.5W–0.4Mn–0.1Ta–0.2V–0.3Ti + 0.3Y₂O₃ par broyage dans SPEX 8000 sous argon. Le broyage se déroule jusqu'à 30 h avec un rapport masse poudre /masse bille de 10/1. La poudre broyée est dégazée pendant 4 h à 400 °C et ensuite consolidée par pression isostatique à 1100 °C et pression de 200 MPa pendant 2 h pour produire l'ODS.

La morphologie de la poudre évolue d'une forme sphérique fine à une forme laminaire large durant les premiers temps de broyage, pour devenir sphérique fine. L'yttria (Y₂O₃) est graduellement dissolu dans la matrice du fer. Un temps de 20 h de broyage est nécessaire pour former les nano-clusters de forme Y–Ti–O-. Ces grains de nano-Cluster sont recristallisés après le pressage isostatique à chaud. Les nano-clusters sont de types riches en précipités d'Y–Ti–O- et de type Y₂Ti₂O₇.

P. K. Parida et al. [54] ont étudié le mélange de Fe – 15 wt % Y₂O₃ broyé de 10 h à 60 h sous argon, avec un rapport de 50/1. La poudre broyée est dégazée à 300 °C pendant 24 h, avant de subir une consolidation par extrusion à chaud à 850°C pendant 1 h de temps. La taille des cristallites atteint des valeurs très faibles (moins de 10 nm). L'Y₂O₃ perd sa cristallinité pendant le broyage. Le traitement thermique à 1000 °C pendant 1 h permet de le cristalliser.

Une autre étude de **S. Pasebani *et al.* [55]** où le Fe–14Cr, matrice de base, est mélangé successivement avec 0.5La₂O₃-0.5Ti₂O₃-0.3Y₂O₃-0.3Mo (wt. %) par broyage (broyeur SPEX8000, durée 10 h sous argon et rapport de 10/1). La consolidation s'est faite par spark plasma sintering (SPS) à des températures différentes pendant 7 min, en utilisant une vitesse de chauffage de 100 °C/min et une pression de 80 MPa. Les résultats montrent que l'ajout d'oxyde de lanthane améliore la stabilité microstructurale et les propriétés mécaniques de la matrice par la formation d'un grand nombre de nanoclusters de type La–Cr–O-. L'addition d'Y₂O₃ introduit un grand nombre de nanoclusters de type Cr–Ti–Y–O-.

Z. Li *et al.* [56] ont mélangé le Fe, Cr, W, Ti avec trois nano oxydes de type Y₂O₃ (14 wt.%), La₂O₃ (14 wt.%), CeO₂ (14 wt.%) formant trois mélanges différents. Le broyage se fait sous argon pendant 50 h à une vitesse de 260 tr/min, et un ratio de 10/1 dans un broyeur planétaire P5. Une consolidation de chaque poudre est suivie par le système SPS (Spark Plasma Sintering) à une température de 950 °C. Les résultats indiquent la formation des solutions solides sursaturées d'Y (La ou Ce) pendant le broyage. Après consolidation, l'addition de La₂O₃ et CeO₂ dans la matrice peut former des nano composés d'Y₂La₂O₇ and Y₂Ce₂O₇ qui vont améliorer la microstructure de l'ODS. L'ODS obtenu présente des nano oxydes de forme Y-Ti-Cr-, La-Ti-Cr- et Ce-Ti-Cr- dans les trois matrices.

L'étude de **W. Li *et al.* [57]** sur deux types d'ODS Fe-15 (Zr, Ti)-7.5Y₂O₃, wt% et Fe-2 (Zr, Ti)-1Y₂O₃, wt% obtenus à partir de poudres broyées des éléments par broyage à haute énergie des éléments de Fe, Zr, Ti et Y₂O₃ dans un broyeur planétaire sous argon, avec une vitesse de rotation des jarres de 300 tr/min et un ratio de 15/1 pendant ½, 2, 5, 10, 20 et 30 h. La poudre broyée a subi un traitement thermique à des températures comprises entre 700 et 1200 °C et consolidée par SPS à 1000 °C-1100 °C par des montées de températures de 100 °C/min pendant 5min et une pression de 45 M Pa. Un traitement thermique final à 1050 °C est suivi pendant 1 h sous argon. Les résultats obtenus montrent que la taille des cristallites diminue au cours de broyage. Dans les poudres broyées, le Zr ou Ti n'ont pas été incorporé dans la phase Y₂O₃ pour former l'YZrO₃ ou Y₂Ti₂O₇, quand la durée dépasse 20 h. Dans la matrice de Fe-15Ti-7.5Y₂O₃, Y₂O₃ et TiO₂ se combinent pour former des précipités d'Y₂Ti₂O₇ à des températures plus au moins faibles. L'addition de Ti améliore la stabilité thermique dans les ODS, en formant des particules de type Y-Ti-O. Après consolidation par SPS, la formation de Y₂Ti₂O₇ est

observée dans les deux matrices Fe-15Ti-7.5Y₂O₃ et Fe-2Ti-1Y₂O₃. La phase YZrO₃ est formée dans la matrice Fe-15Zr-7.5Y₂O₃, et Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93} dans la matrice Fe-2Zr-1Y₂O₃.

X. Zhou et al. [58] ont préparé des poudres du mélange Fe-9Cr-0.1C-2W-0.2V-0.07Ta-0.35Y₂O₃-(x)Ti ou x=0.05, 0.1 (% massique) par broyage pendant 45 h sous atmosphère contrôlée (Ar). Le broyeur utilisé est planétaire ayant une vitesse de 400 tr/min et un ratio est de 15/1. La consolidation (SPS) s'est déroulée à une température de 800 °C avec un pas de 100 °C/min pendant 5 min. Finalement, la poudre consolidée a subi un traitement thermique à 1100 °C pendant 10min à une pression de 40 MPa. Les résultats montrent que l'addition de Ti favorise la transformation de la phase ferrite et la formation des nano oxyde de type Y-Ti-O qui vont augmenter la résistance à la traction. On note aussi, la formation des nanoparticules de structure orthorhombique d'Y₂TiO₅ et cubique d'Y₂Ti₂O₇, avec l'addition de l'Y₂O₃.

Zhou2019 et al. [59] ont produit les poudres des mélanges Fe-9Cr-0.1C-2W-0.2V-0.07Ta-0.35Y₂O₃ + (x)Al ou x = 0.05, 0.1 (% massique) par broyage mécanique à haute énergie dans un broyeur planétaire. La vitesse de rotation des jarres a été fixé à 400 tr/min et le ratio masse bille / masse poudre est de 15/1. Les mélanges ont été broyés durant 45 h. La consolidation (SPS) s'est faite à une température de 800 °C avec un pas de 100 °C/min pendant 5min, suivie d'un traitement thermique à 1100 °C pendant 10min à une pression de 40MPa. Les résultats montrent la formation du monoclinique Y₄Al₂O₉ avec l'augmentation du taux d'aluminium, et des nano oxydes de type Y-Al-O, après consolidation. La non dissolution d'Y₂O₃ a eu un rôle important dans la formation des monoclinique Y₄Al₂O₉ et cubique Y₃Al₅O₁₂.

I-4-3 Les pérovskites LaFeO₃, YFeO₃ :

Pour obtenir une pérovskite, **Q. zhang et al. [60]** ont mélangé Fe₂O₃, Nd₂O₃, Pr₆O₁₁, Sm₂O₃ avec La₂O₃ suivant un ratio molaire de 1/1 dans un broyeur planétaire P7 sous air.,La vitesse de rotation des jarres est de l'ordre de 650 tr/min tournant pendant ½, 1, 2, 3 et 4 h. Il est observé la formation de LaFeO₃ après 2 h de temps de broyage et la taille des particules de Fe₂O₃ est de 20 nm. Par contre, si la taille des particules augmente, le temps de formation de la pérovskite augmente.

A.A. Cristobal et al. [61] ont élaboré une pérovskite après 3 h de broyage en combinant un oxyde de fer et un oxyde de lanthane. Le broyeur utilisé est planétaire P7 tournant avec une vitesse de 1500 tr/min et un rapport masse bille/masse poudre de 20/1. Les rapports molaires des

mélanges $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sont 2/3 et 1/1 respectivement. Après un broyage de 3 h, la poudre a subi un traitement thermique de 600-1000 °C pendant 30 min. On observe alors la formation de la phase LaFeO_3 pour des durées de broyage de ½ h et 3 h. L'étude thermique montre la présence d'hydroxyde de lanthane ($\text{La}(\text{OH})_3$) au début de broyage. L'étude magnétique confirme l'aspect ferromagnétique de LaFeO_3 .

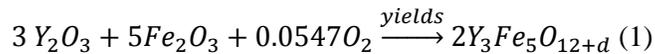
Monica sorescu et al. [62] ont aussi travaillé sur des oxydes broyés dans un broyeur SPEX 8000 sous air, durant un temps de 0 à 12 h et un ratio de 5/1. La phase pérovskite est aussi apparue. Une autre étude, de **Monica Sorescu et al. [63]** dont la pérovskite LaFeO_3 est élaborée par broyage magnéto-mécanique à faible énergie. Le mélange de $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est réalisé suivant un ratio molaire de 1:1. Le broyeur utilisé est « magneto mill Uni ball mill 5 » et le broyage se déroule pendant 50 h avec deux modes différents : un mode cisaillement (les billes tournent et oscillent autour d'une position d'équilibre au bas du cylindre de fraisage dans un champ magnétique puissant (0,4 T)), et un mode impact (le mouvement de la bille pendant le processus de fraisage est confiné au plan vertical par les parois de la cellule et contrôlé par le champ magnétique externe). Les résultats de ce travail montrent que la phase La_2O_3 est hygroscopique à l'air ambiante et favorise la formation de la phase $\text{La}(\text{OH})_3$. La_2O_3 se décompose au traitement thermique en LaOOH puis en $\text{La}(\text{OH})_3$. La taille des cristallites diminue en fonction du temps de broyage. La phase LaFeO_3 n'apparaît qu'après 25 h de temps de broyage dans le mode d'impact et à 50 h de broyage dans le mode de cisaillement.

La méthode Sol-Gel a aussi été utilisée pour l'élaboration de LaFeO_3 par **T. Liu et al. [64]** en utilisant les solutions $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, et glucose. La combinaison des deux solutions $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et glucose est obtenue par agitation magnétique à une température 60 °C, et l'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ permet la formation du gel. Celui-ci est traité pendant 2 h à 250 °C et suivie de la formation de la phase LaFeO_3 . Un deuxième traitement thermique de LaFeO_3 à 400-600 °C sous air affine la poudre, avec des tailles de particules de l'ordre de 30 nm.

L'élaboration de LaFeO_3 a aussi été obtenue par réaction chimique par **Fujii et al. [65]** en utilisant les réactifs acétate de lanthane ($\text{La}(\text{ac})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) et polyéthylène glycol. Après des réactions chimiques successives par l'addition d'acide oléique et oleylamine, le mélange est séché à 200 °C pendant 3 h. Après refroidissement de ce mélange, l'éthanol est ajouté pour accomplir la précipitation de LaFeO_3 , lequel est calciné pendant 6 h à des températures entre 300

et 600 °C. Les particules de LaFeO₃ traitées à 300 °C sont lisses avec de larges arêtes, comme le verre. La taille des cristallites est estimée à 18 nm. Le comportement magnétique de LaFeO₃ est antiferromagnétique, et super paramagnétique à 30 °K dans deux analyses de spectroscopie Mössbauer et VSM.

F. Sánchez-De Jesús *et al.* [66] ont broyé le mélange suivant la réaction (1) pendant 9 h.



Celui est suivi d'un traitement thermique à des temps variables entre 700 °C et 1000 °C. On observe la formation de la phase pérovskite de structure orthorhombique après 5 h de broyage. Cette phase YFeO₃ est de type antiferromagnétique. Après 9 h de broyage, on note la formation de phase Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) .

La méthode de co-précipitation est utilisée dans une série de réactions chimiques entre les réactifs qui sont LaCl₃.7H₂O, FeCl₂.4H₂O, et NaOH, par **Nur Afifah *et al.* [67]** après l'obtention des précipités, ceux-ci sont centrifugés et lavés à l'éthanol, puis chauffés à 120°C. Les nanoparticules de LaFeO₃ sont obtenues après calcination à 800°C pendant 2 h. Les particules de LaFeO₃ ont une structure orthorhombique et une taille des cristallites de 58 nm. Le comportement magnétique des particules de poudre de pérovskite est ferromagnétique. **Lokesh Sutha *et al.* [68]** ont synthétisé YFeO₃ à partir des mélanges broyés d'Y₂O₃ et Fe₂O₃ pendant 6h sous atmosphère d'hélium. La poudre broyée a été traitée thermiquement pendant 6-18 h à des températures entre 600 et 1100 °C, puis pressée hydrauliquement ; elle subit ensuite un autre traitement thermique à 1200 °C pendant 2 h. La formation de YFeO₃ est alors observée avec des tailles de grains de 2 à 3 µm. L'étude magnétique a montré que YFeO₃ est un matériau doux de nature antiferromagnétique.

O. Rosales-González *et al.* [69] ont obtenu la pérovskite d'YFeO₃, en utilisant des mélanges broyés par SPEX de Y₂O₃ et Fe₂O₃ sous air durant 5 h. La poudre broyée et pressée sous pression de 1500 MPa est ensuite traitée pendant 6 h à des températures allant de 500 à 800 °C. Les auteurs ont montré que la formation d'YFeO₃ est réalisée dans la poudre broyée suivie par un traitement thermique à faible température. Les propriétés magnétiques montrent une transition de ferromagnétique à antiferromagnétique d'YFeO₃, à cause de la transformation de la phase amorphe à la phase orthorhombique cristalline après traitement thermique.

References:

- 1- Zhang, Lijie, and Thomas J. Webster. "Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration." *Nano today* 4.1 (2009): 66-80.
- 2- <https://www.iso.org/fr/standard/54440.html>
- 3- Fecht, H. J. "Nanophase Materials, edited by GC Hadjipanayis and RW Siegel." (1994): 125.
- 4- Gleiter, H. "Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development." *Prog. Mater. Sci* 33 (1989): 223.
- 5- Suryanarayana, C., and Nasser Al-Aqeeli. "Mechanically alloyed nanocomposites." *Progress in Materials Science* 58.4 (2013): 383-502.
- 6- Kombaiah, K., et al. "Studies on *Opuntia dilenii* haw mediated multifunctional ZnFe₂O₄ nanoparticles: Optical, magnetic and catalytic applications." *Materials Chemistry and Physics* 194 (2017): 153-164.
- 7- Suryanarayana, C. "Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders" *Intermetallics* 3.2 (1995): 153-160.
- 8- Costa, Paul. "Nanomatériaux-Structure et élaboration." (2001).
- 9- Siegel, Richard W., and Gretchen E. Fougere. "Grain size dependent mechanical properties in nanophase materials." *MRS Online Proceedings Library Archive* 362 (1994).
- 10- Siegel, R. W. "Nanostructured materials." *Advanced Topics in Materials Science and Engineering*. Springer, Boston, MA, 1993. 273-288.
- 11- Tjong, S. C., and Haydn Chen. "Nanocrystalline materials and coatings." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 45.1-2 (2004): 1-88.
- 12- Ibrir, M., et al. "Synthesis and crystallization of FeSiB nanocrystalline alloy prepared by mechanical alloying." (2011).
- 13- Alleg, S., et al. "Microstructure and magnetic properties of nip alloys." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29.4 (2016): 1001-1011.
- 14- Ahmmad, Bashir, et al. "Large difference between the magnetic properties of Ba and Ti co-doped BiFeO₃ bulk materials and their corresponding nanoparticles prepared by ultrasonication." *Journal of Physics D: Applied Physics* 49.26 (2016): 265003.

- 15- Boukharoub Nadia, « élaboration et étude des propriétés structurales et hyperfines des nanomatériaux de Fe_{100-x}Al_x » école doctorale science et ingénierie matériaux et structure environnement université of M'hamed Bouguerra Boumerdes (2010).
- 16- <https://www.memoireonline.com/11/12/6461/Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux.html>
- 17- Yao, Zhenhua, et al. "Effects of Si addition on properties of Fe–Cr–W–Ti–Y₂O₃ alloy fabricated by mechanical alloying." *Materials & Design* (1980-2015) 56 (2014): 953-958.
- 18- Yvon, P., and F. Carré. "Structural materials challenges for advanced reactor systems." *Journal of nuclear materials* 385.2 (2009): 217-222.
- 19- Laurent-Brocq, M., et al. "Influence of ball-milling and annealing conditions on nanocluster characteristics in oxide dispersion strengthened steels." *Acta materialia* 60.20 (2012): 7150-7159.
- 20- Laurent-Brocq, Mathilde. « Synthèse et caractérisation d'un acier ODS préparé par un procédé inspiré du broyage réactif-Etude de l'influence des conditions de broyage et recuit » Thèse de doctorat. Université Rennes 1, (2010)
- 21- Karak, S. K., et al. "Microstructure and mechanical properties of nano-Y₂O₃ dispersed ferritic alloys synthesized by mechanical alloying and consolidated by hydrostatic extrusion." *Materials Science and Engineering: A* 580 (2013): 231-241.
- 22- Leo, J. R. O., et al. "Microstructure, tensile and creep properties of an austenitic ODS 316L steel." *Materials Science and Engineering: A* 749 (2019): 158-165.
- 23- Zinkle, Steven J., and Lance Lewis Snead. "Designing radiation resistance in materials for fusion energy." *Annual Review of Materials Research* 44 (2014): 241-267.
- 24- GButterworth, G. J., and O. N. Jarvis. "Comparison of transmutation and activation effects in five ferritic alloys and aisi 316 stainless steel in a fusion neutron spectrum." *Journal of Nuclear Materials* 123.1-3 (1984): 982-988.
- 25- Xu, Haijian, et al. "Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of 15Cr-ODS ferritic Steels consolidated by hot isostatic pressing." *Fusion Engineering and Design* 114 (2017): 33-39.
- 26- Guo, Yuanhang, et al. "Microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthened FeCoNi concentrated solid solution alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 820 (2020): 153104.

- 27- Kumar, Deepak, et al. "Development of oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steel through powder forging." *Journal of Materials Engineering and Performance* 26.4 (2017): 1817-1824
- 28- Swamy, Varghese, Hans J. Seifert, and Fritz Aldinger. "Thermodynamic properties of Y₂O₃ phases and the yttrium–oxygen phase diagram." *Journal of alloys and compounds* 269.1-2 (1998): 201-207.
- 29- Wolfram, Thomas, and Sinasi Ellialtioglu. *Electronic and optical properties of d-band perovskites*. These de doctorat Cambridge University, (2006)
- 30- Gabal, M. A., et al. "Auto-combustion synthesis and characterization of perovskite-type LaFeO₃ nanocrystals prepared via different routes." *Ceramics International* 45.13 (2019): 16530-16539.
- 31- Goldschmidt, Victor Moritz. "Les lois de la chimie des cristaux." *Sciences naturelles* 14.21 (1926): 477-485.
- 32- Wang, Wei, et al. "Synthesis, morphology and electrochemical performances of perovskite-type oxide La_xSr_{1-x}FeO₃ nanofibers prepared by electrospinning." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 124 (2019): 144-150.
- 33- Gao, Ting Ting, et al. "Conductive, dielectric and magnetic properties of Y-substituted LaFeO₃ ceramics." *Journal of Alloys and Compounds* 792 (2019): 665-672.
- 34- Ashok, Anchu, et al. "Combustion synthesis of bifunctional LaMO₃ (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 809 (2018): 22-30.
- 35- Cristóbal, Adrian Alberto, et al. "Hyperfine and magnetic properties of a Y_xLa_{1-x}FeO₃ series (0 ≤ x ≤ 1)." *Materials Research Bulletin* 64 (2015): 347-354.
- 36- Thuy, Nguyen Thi, and Dang Le Minh. "Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO₃ prepared by different methods." *Advances in Materials Science and Engineering* (2012).
- 37- Lin, Qing, et al. "The structure and magnetic properties of magnesium-substituted LaFeO₃ perovskite negative electrode material by citrate sol-gel." *International journal of hydrogen energy* 43.28 (2018): 12720-12729.
- 38- Deschamps, Alexis, et al. "When do oxide precipitates form during consolidation of oxide dispersion strengthened steels?." *Journal of Nuclear Materials* 482 (2016): 83-87.

- 39- Fu, Chong Long, et al. "Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe." *Physical review letters* 99.22 (2007): 225502.
- 40- Yao, Zhenhua, et al. "Effects of mechanical alloying on characteristics of nanocrystalline Fe–Cr–W–Ti–Y₂O₃ powders." *Journal of nuclear materials* 403.1-3 (2010): 198-203.
- 41- Toualbi, L., et al. "Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials." *Journal of nuclear materials* 417.1-3 (2011): 225-228.
- 42- 8- Dai, Lei, Yongchang Liu, and Zhizhong Dong. "Size and structure evolution of yttria in ODS ferritic alloy powder during mechanical milling and subsequent annealing." *Powder technology* 217 (2012): 281-287.
- 43- Liu, Tong, et al. "Structure evolution of Y₂O₃ nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing." *Progress in Natural Science: Materials International* 23.4 (2013): 434-439.
- 44- Auger, M. Angustias, et al. "Microstructure and mechanical behavior of ODS and non-ODS Fe–14Cr model alloys produced by spark plasma sintering." *Journal of Nuclear Materials* 436.1-3 (2013): 68-75.
- 45- Saber, Mostafa, et al. "Size effect of primary Y₂O₃ additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys: Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM." *Journal of Nuclear Materials* 452.1-3 (2014): 223-229.
- 46- Pasebani, Someyah, et al. "Mechanical alloying of lanthana-bearing nanostructured ferritic steels." *Acta materialia* 61.15 (2013): 5605-5617.
- 47- Pasebani, Somayeh, et al. "A preliminary study on the development of La₂O₃-bearing nanostructured ferritic steels via high energy ball milling." *Journal of nuclear materials* 434.1-3 (2013): 282-286.
- 48- Raghavendra, K. G., et al. "Synthesis and characterization of Fe-15 wt.% ZrO₂ nanocomposite powders by mechanical milling." *Powder Technology* 287 (2016): 190-200.
- 49- Ratti, M., et al. "Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials." *Journal of Nuclear Materials* 386 (2009): 540-543.

- 50- Cayron, C., et al. "Microstructural evolution of Y₂O₃ and MgAl₂O₄ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing." *Journal of Nuclear Materials* 335.1 (2004): 83-102.
- 51- Ukai, Shigeharu, et al. "Development of 9Cr-ODS martensitic steel claddings for fuel pins by means of ferrite to austenite phase transformation." *Journal of Nuclear Science and Technology* 39.7 (2002): 778-788.
- 52- Alinger, M. J., G. R. Odette, and D. T. Hoelzer. "The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys." *Journal of Nuclear Materials* 329 (2004): 382-386
- 53- Lu, Chenyang, et al. "Microstructure of a 14Cr-ODS ferritic steel before and after helium ion implantation." *Journal of Nuclear Materials* 455.1-3 (2014): 366-370.
- 54- Parida, Pradyumna Kumar, et al. "Structural studies of Y₂O₃ dispersoids during mechanical milling and annealing in a Fe-15%Y₂O₃ model ODS alloy." *Journal of nuclear materials* 441.1-3 (2013): 331-336.
- 55- Pasebani, Somayeh, and Indrajit Charit. "Effect of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of nanostructured ferritic steels produced by spark plasma sintering." *Journal of alloys and compounds* 599 (2014): 206-211.
- 56- Li, Zhengyuan, et al. "Effects of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ additions on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferrite alloys produced by spark plasma sintering." *Fusion Engineering and Design* 121 (2017): 159-166.
- 57- Li, Wenxue, et al. "The effect of Zr, Ti addition on the particle size and microstructure evolution of yttria nanoparticle in ODS steel." *Powder Technology* 319 (2017): 172-182.
- 58- Zhou, Xiaosheng, et al. "Effects of Ti addition on microstructure and mechanical property of spark-plasma-sintered transformable 9Cr-ODS steels." *Fusion Engineering and Design* 135 (2018): 88-94.
- 59- Zhou, Xiaosheng, et al. "Formation mechanisms of Y–Al–O complex oxides in 9Cr-ODS steels with Al addition." *Journal of Materials Science* 54.10 (2019): 7893-7907.
- 60- Zhang, Qiwu, and Fumio Saito. "Effect of Fe₂O₃ crystallite size on its mechanochemical reaction with La₂O₃ to form LaFeO₃." *Journal of materials science* 36.9 (2001): 2287-2290.

- 61- Cristóbal, Adrian Alberto, et al. "Mechanosynthesis and magnetic properties of nanocrystalline LaFeO₃ using different iron oxides." *Materials Research Bulletin* 44.5 (2009): 1036-1040.
- 62- Sorescu, Monica, et al. "Investigation of LaFeO₃ perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides." *Journal of materials science* 46.20 (2011): 6709-6717.
- 63- Sorescu, Monica, Tianhong Xu, and Alex Hannan. "Initial stage growth mechanism of LaFeO₃ perovskite through magnetomechanical ball-milling of lanthanum and iron oxides." *American Journal of Materials Science* 1.1 (2011): 56-66.
- 64- Liu, Ting, and Yebin Xu. "Synthesis of nanocrystalline LaFeO₃ powders via glucose sol-gel route." *Materials Chemistry and Physics* 129.3 (2011): 1047-1050.
- 65- Fujii, Tatsuo, et al. "Synthesis and anomalous magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles by hot soap method." *Materials Chemistry and Physics* 129.3 (2011): 805-809.
- 66- Sánchez-De Jesús, Félix, et al. "Synthesis of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) assisted by high-energy ball milling." *Ceramics International* 38.6 (2012): 5257-5263. Sánchez-De Jesús, Félix, et al. "Synthesis of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) assisted by high-energy ball milling." *Ceramics International* 38.6 (2012): 5257-5263.
- 67- Afifah, Nur, and Rosari Saleh. "Synthesis, characterization and catalytic properties of perovskite LaFeO₃ nanoparticles." *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 710. No. 1. IOP Publishing, 2016.
- 68- Suthar, Lokesh, et al. "Studies on structural, electrical, thermal and magnetic properties of YFeO₃ ceramic." *Applied Physics A* 123.10 (2017): 1-9.
- 69- Rosales-González, O., et al. "Crystal structure and multiferroic behavior of perovskite YFeO₃." *Ceramics International* 44.13 (2018): 15298-15303.

Chapitre II :

Techniques d'élaboration et de caractérisations des poudres nanocristallines

Dans ce chapitre, les techniques d'élaboration des mélanges de poudres et leurs caractérisations sont présentées.

II- 1 Le broyage mécanique

Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux nanostructurés. Ces structures sont difficiles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion suivie de trempe, la rapide solidification, les procédés de plasma ou d'évaporation- condensation comme le PVD (physical vapor deposition) [1, 2].

Cette technique a été développée [3] par l'international Nickel Company à la fin des années 1960. Le but était de produire des alliages avec des oxydes (Al_2O_3 , Y_2O_3) dispersés dans la matrice du nickel utilisée dans les turbines à gaz, pour améliorer leurs propriétés mécaniques [4] à des températures élevées. Ce procédé a eu un véritable essor car il permet d'élaborer toutes sortes de matériaux surtout hors équilibre : alliages amorphes, solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique comme le Fe-Cu, composés quasi-cristallins, alliages métalliques désordonnés [2, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10].

La phase hors d'équilibre synthétisée peut être décrite par une nanostructure, une solution solide supersaturée ou une phase cristalline métastable, [11, 12, 13, 14]. La mécano-synthèse, permet aussi le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle. Les broyeurs de type laboratoire ou industriel utilisent des mélanges de poudre allant de quelques grammes (10g) jusqu'à 1 tonne.

II-1-1 Le principe du broyage mécanique

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre d'éléments purs ou de poudres d'un pré alliage et des billes contenues dans une enceinte étanche d'acier non oxydable (jarres) comme le montre la **figure II. 1**. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants de particules de petite dimension [2, 4, 5].

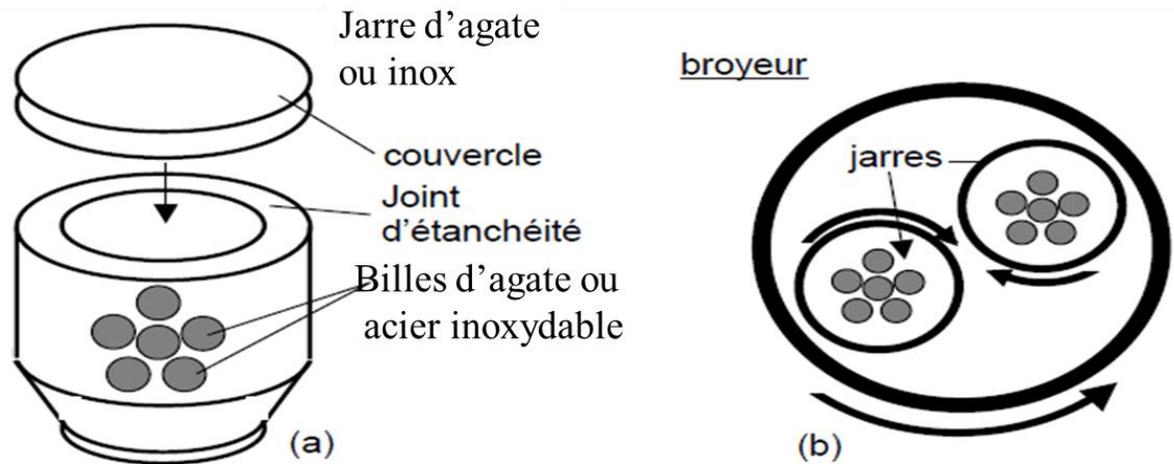


Figure II. 1 : Jarres de broyeur [15].

A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 1000 particules) sont piégées entre les billes, emmagasinant de l'énergie élastique. La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture (**figure II. 2**). La nouvelle surface ainsi créée est soumise à un re-soudage [1, 11, 13]. Ces deux processus fracture / soudage conduisent soit à une croissance ou à une diminution des particules en fonction de la nature ductile/fragile des poudres agglomérées.

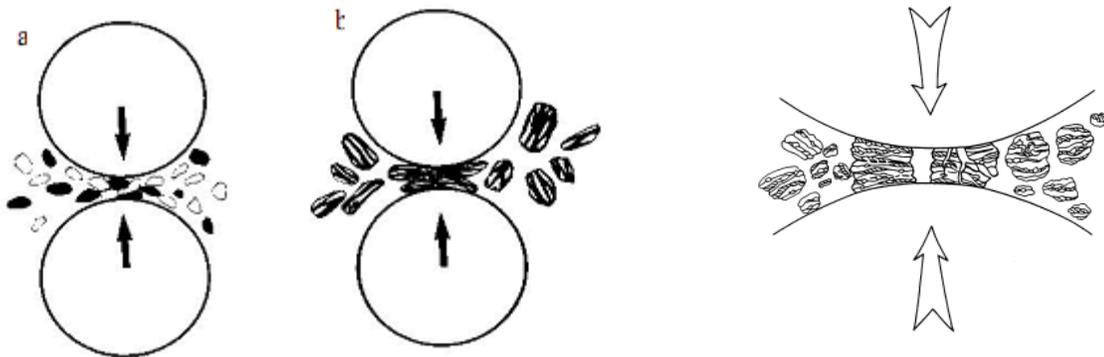


Figure II. 2 : Mécanisme de broyage [5].

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent un accroissement de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température à travers le transfert de l'énergie cinétique entre billes et particules de poudres favorisant ainsi la formation de régions de solution solide.

II-1-2 Les paramètres de broyage

Les principaux paramètres de broyage mécanique sont montés dans **la figure II. 3.**

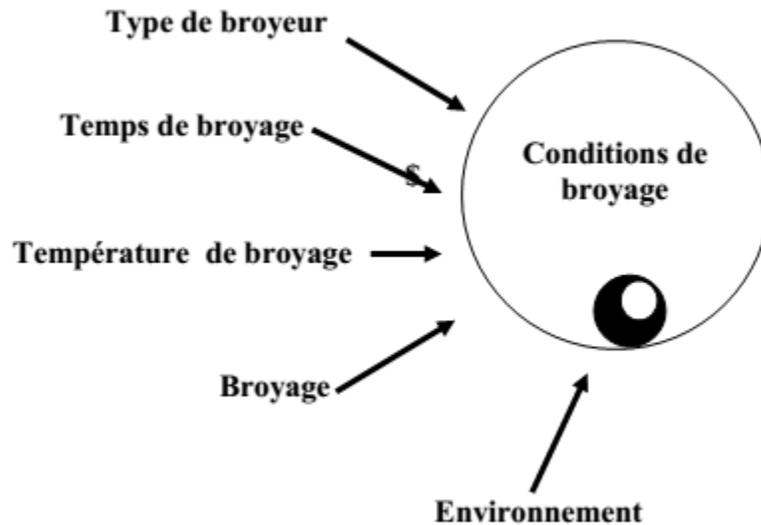


Figure II. 3 : Différents paramètres de broyage.

II-1-2-1 Nature des poudres

La nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie et la composition du mélange initial ont une influence sur la structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final. Il existe trois types de mélange de départ :

-ductile – ductile : au début de broyage, les particules de poudres sont aplaties, par un processus de micro-forgeage. Les plaquettes des particules sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire. Avec l'augmentation du temps de broyage, les distances de diffusion diminuent et la densité de défauts augmente.

-ductile – fragile : les particules ductiles sont aplaties et les particules fragiles sont subdivisées et pénètrent dans la matrice ductile. Pour des longs temps de broyage, il y a formation d'une structure lamellaire constituée de particules dans lesquelles les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme s'ils sont insolubles. Dans le cas contraire, un mélange est formé entre les deux composés et une homogénéité chimique est réalisée.

-fragile – fragile : les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules [13, 16].

II-1-2-2 L'énergie du broyeur

Cette énergie est liée à la vitesse de mouvements des jarres (rotation ou vibration). Cette vitesse élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final ; mais trop grande, elle favorise le collage et élève la température de la jarre [17].

II-1-2-3 L'atmosphère interne des jarres

L'atmosphère influence la nature du produit final et sa taille. Généralement, l'utilisation des gaz inertes (Ar, He) est favorable pour éviter la contamination. Pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures, l'air, l'azote, ou l'hydrogène sont utilisés. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être « emprisonnés » dans le composé final. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂), humide ou liquide [4, 11, 17, 18].

II-1-2-4 Durée de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements), de la nature de poudre et du contrôle de la température de broyage. Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [19].

II-1-2-5 Rapport masse des billes / masse des poudres

Le rapport massique des billes/poudres influence la formation des phases des 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 [11, 18]. Ce rapport a un effet sur le temps nécessaire pour obtenir une phase particulière. Un grand rapport implique un grand nombre de collisions par unité de temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et par conséquent une cinétique plus rapide lors de la formation des alliages [20].

II-1-2-6 Contamination de la poudre

Cette contamination dépend, d'une part, du temps et de l'intensité de broyage et, d'autre part, des propriétés mécaniques de la poudre broyée. La contamination par les outils de broyage peut être réduite en utilisant des jarres et des billes de natures comparables à celle des mélanges à broyer [6, 11, 17].

II-1-2-7 Type de broyeur

Les différents types planétaire, attriteur et vibratoire sont utilisés. Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité [21].

1) **Le broyeur planétaire** : dans lequel une dizaine de billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte montée sur un disque qui tourne en sens opposé (**figure II. 4**). Les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5, P7 ont une capacité allant de 10 à 250 cm³ [22].

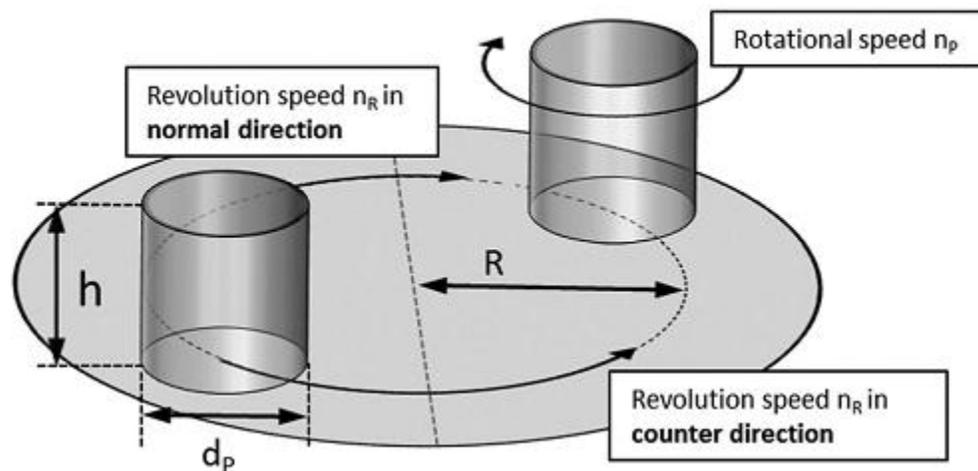


Figure II. 4 : Broyeur planétaire.

2) **Le broyeur vibratoire** : dans lequel les billes sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est le plus utilisé. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.

3) **Le broyeur attriteur** : plus de 1000 billes de 0.2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à

l'axe qui tourne, la capacité des broyeurs attriteurs va de 0.5 à 100 kg (**figure II. 5**) ; le tableau II. 1 résume les différentes propriétés de ces broyeurs.



Figure II. 5 : Broyeur attriteur.

Tableau II. 1 : Comparaison entre les broyeurs.

	attriteur	planétaire	vibrant
Nombre de billes	<1000	5-12	4-12
Diamètre des billes (mm)	2-10	10-20	10
Mouvement des billes	roulement	Roulement+choc	choc
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	2.5-4	<3.9
Energie cinétique (10-e3 J/bille)	<1	1-40	<12
Fréquence de choc (Hz)	>1000	100	200
Puissance (W/g.bille)	<0.001	0.01-0.8	<0.24
Température moyenne de la jarre (°C)	150	50-120	60

II-1-2-8 La température de broyage

La température a un effet 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 [5, 11, 17]. L'élévation de la température peut être favorable dans

certain cas, car elle favorise le phénomène de diffusion et, par conséquent, provoque l'homogénéisation et la formation d'alliage. Mais dans d'autre cas, l'augmentation extrême de la température active le processus de changement et la décomposition de solutions solides sursaturées ou de phases métastables formées durant le broyage ou encore la cristallisation de la phase amorphe. En broyage haute énergie, on parle de deux types de températures : la température locale des particules de poudre qui subissent des cisaillements intenses et la température macroscopique ou température moyenne des outils de broyage (jarre +bille).

II-2 Techniques de caractérisation

II-2-1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des puissantes et efficaces méthodes pour déterminer la structure et étudier les propriétés microstructurales d'un solide cristallin, elle est facile d'emploi, et non destructive. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance interréticulaire $d_{(hkl)}$, responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg comme le montre la **Figure II. 6** et l'équation suivante :

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

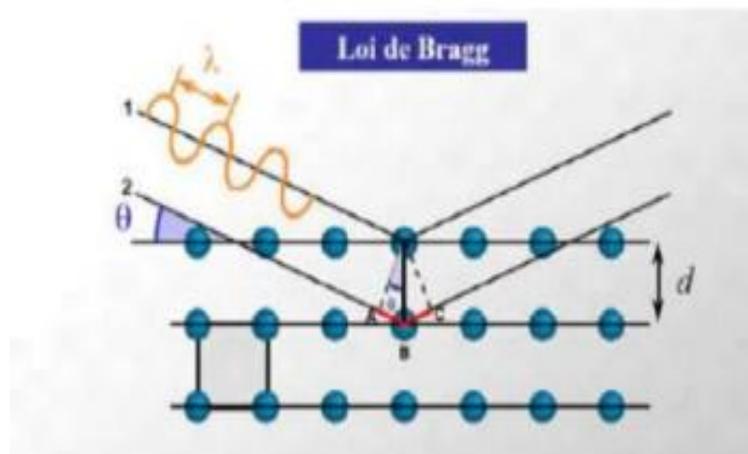


Figure II. 6 : Principe de diffraction des rayons X.

Où :

λ : la longueur d'onde du rayon X utilisé,

θ : angle d'incidence (angle de Bragg),

n : l'ordre de la diffraction

$d_{(hkl)}$: la distance interréticulaire.

Une analyse d'un diffractogramme (**figure II. 7**) permet de savoir diverses informations sur un matériau à caractériser :

- 1- Position des Pics : nous donne des informations sur le système Cristallin et le paramètres de la maille élémentaire.
- 2- Intensité des Pics : nous donne le contenu de la maille élémentaire ; (par la position position des atomes etc..), la quantification des phases.
- 3- Forme des pics : nous indique la taille des cristallites, les déformations non uniformes et les défauts étendus.

En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont en fonction de deux termes principaux ; effet de taille, et microdéformation qui provoquent généralement l'élargissement symétrique des pics [23-24].

➤ **Méthode Rietveld**

Durant les années 60, Rietveld a présenté une méthode d'affinement de la structure destinée à la diffraction de neutrons, puis ajustée ensuite à la diffraction des rayons X [25].

Cette méthode repose sur la simulation du profil des raies de diffraction. On se donne un modèle a priori de la structure et ce modèle est ensuite affiné par la comparaison point par point, des profils calculés et mesurés. La méthode de Rietveld permet donc l'optimisation de certains paramètres d'un modèle (structure & instrumentation), pour obtenir le meilleur fit entre un diagramme de poudre mesuré et calculé. Les paramètres vont varier selon un algorithme des moindres carrés. La différence sera minimisée entre un spectre mesuré et un spectre calculé [26].

Cette technique permet également de réaliser une analyse quantitative des phases présentes dans l'échantillon. La méthode de Rietveld garde son efficacité, car elle exploite tout le spectre en même temps, ce qui permet de ménager certaines erreurs systématiques d'orientation

préférentielle, d'extinction et de configuration instrumentale et, d'autre part, le modèle utilisé est un modèle physique basé sur la théorie de la diffraction [27].



Figure II. 7 : Diffractogramme du labo LM2S.

II-2-2 Microscopie Electronique à Balayage

On peut observer par la microscopie électronique à balayage la morphologie des particules de poudres par le bombardement de l'échantillon avec un faisceau d'électrons très fin. Un filament chauffé émet des électrons par l'effet thermoélectronique. Puis, ils sont accélérés par une différence de potentiel produite entre une cathode et une anode placée dans une colonne, sous vide pour empêcher la contamination. L'image est formée de façon progressive en balayant la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Sous l'effet du bombardement électronique, l'échantillon émet plusieurs signaux caractéristiques dont les principaux sont les suivants :

- Les électrons rétrodiffusés : résultent des interactions élastiques entre les électrons incidents et les électrons du cortège électronique (**Figure II. 8**). Ils sont procréés à une profondeur sous la surface. Ces électrons permettent d'obtenir une image de contraste, ou plus le numéro atomique de l'atome est élevé, plus le signal est intense. C'est le contraste de phase. L'image obtenue est donc fonction de la composition chimique de l'échantillon [28].

- Les électrons secondaires : ont une faible énergie cinétique (interaction inélastique) et sont enlevés très près de la surface pour pouvoir suivre l'échantillon. Ils sont très dépendants de la topographie de l'échantillon [29, 30].

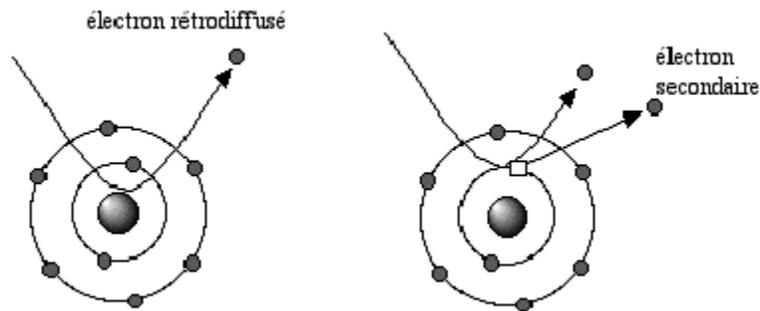


Figure II. 8 : Présentation schématique des électrons rétrodiffusés et secondaires.

II-2-3 Spectroscopie par dispersion en énergie des rayons (EDS)

Le microscope électronique à balayage peut être associé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'analyse de ces rayons par EDS permet de prendre des informations sur la nature chimique de l'atome. Cette technique développée par Castaing est basée sur l'analyse de l'énergie des rayons émis lors de la désexcitation d'un atome d'un niveau extérieur vers un niveau profond. Le photon est alors analysé et comptabilisé en fonction de son énergie.

Cette énergie est caractéristique d'une transition électronique c'est-à-dire d'une espèce chimique. Les logiciels informatiques qui gouvernent l'acquisition permettent alors une très bonne déconvolution de différentes raies observées liées à la présence de plusieurs éléments. La qualité de la quantification qui en découle dépend fortement de différents paramètres liés à l'acquisition mais également de la calibration de la chaîne de mesure.

II-2-4 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (**DSC, Differential Scanning Calorimetry**) est une technique de caractérisation thermique des matériaux qui permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent du changement d'état d'un corps lorsqu'il est soumis à une large gamme de température, sous atmosphère contrôlée. L'analyse calorimétrique différentielle permet de déterminer la température de Curie (T_c), la température de transition vitreuse (T_g), la température

de fusion (T_f) et les enthalpies des réactions comme la mise en ordre, les changements de phases et la cristallisation.

Le principe de cette technique consiste à déposer symétriquement un échantillon et une référence dans un four où les deux sont connectés par une résistance chauffante. La température d'un échantillon est mesurée et comparée à celle d'une référence qui ne manifeste pas de transformations dans l'intervalle de température choisie (**Figure II. 9**). La réponse est enregistrée soit en termes de différence de flux de chaleur, ou en termes de puissance. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur sous forme de pics endothermiques et/ou exothermiques.

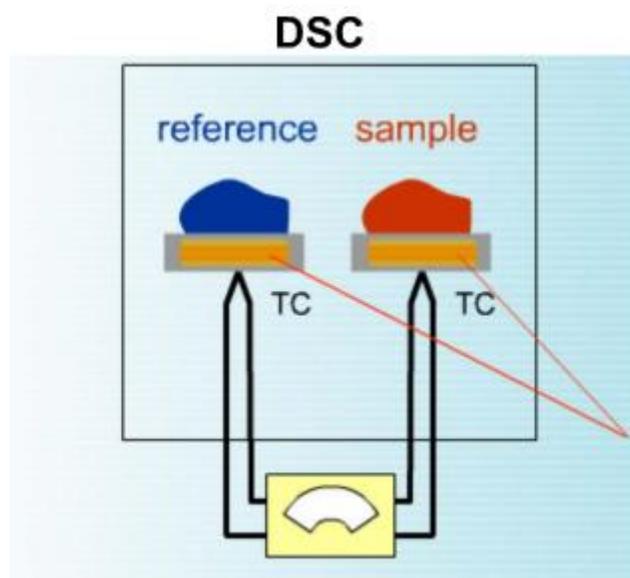


Figure II. 9 : Principe général de fonctionnement du DSC.

Les mesures thermiques des échantillons ont été réalisées dans un appareil labsys EVO (**Figure II. 10**) sous atmosphère d'argon, dans le domaine de températures 30–700 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

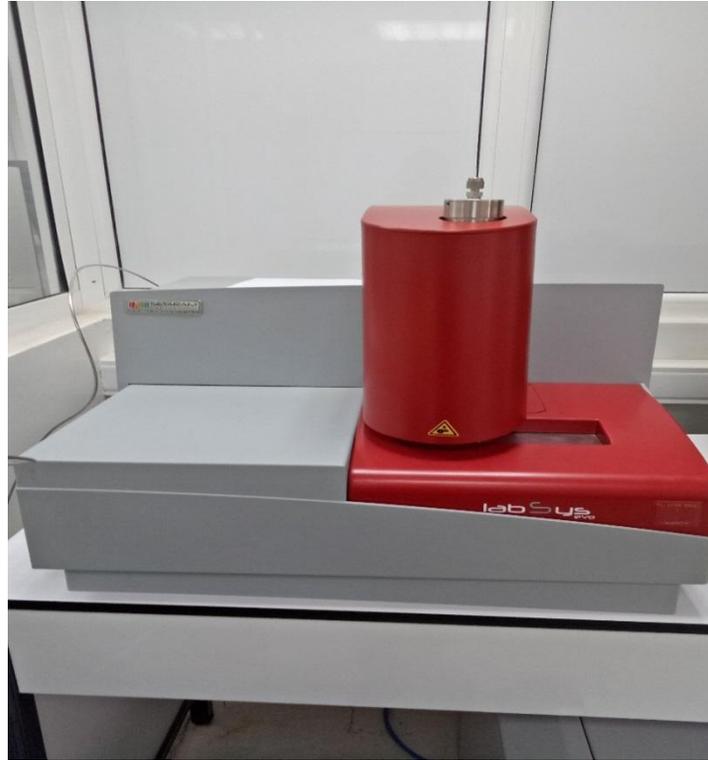


Figure II. 10 : DSC labSYS EVO du LM2S.

II-2-5 Magnétomètre à échantillon vibrant

Les changements des propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins proviennent souvent de la microstructure et de la fraction importante des atomes situées dans les joints de grains et interfaces. Le magnétomètre à échantillon vibrant (**VSM, *Vibrating Sample Magnetometer***) ; permet de mesurer les aimantations (M) en fonction d'un champ magnétique appliqué (H).

Le principe de fonctionnement du VSM (**figure II. 11**) repose sur une méthode de flux. L'échantillon vibre verticalement à une fréquence fixe et une amplitude constante et génère une variation du flux magnétique dans les bobines de mesure, qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Ce flux résulte en une force électromotrice. L'application d'un champ magnétique continu permet de mesurer l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué.

Ce champ est créé par un électro-aimant qui permet d'atteindre des valeurs d'aimantation proches de la saturation. Plus précisément, des vibrations verticales sont appliquées à

l'échantillon qui est placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. Le magnétomètre peut mesurer $M(H)$ pour les matériaux magnétiques, sous forme de poudre, de films, liquide ou massif. Les courbes $M(H)$ permettent de mesurer le champ coercitif, l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et l'énergie magnétique. Le cycle d'hystérésis obtenu par le magnétomètre indique aussi si le matériau est doux ou dur [1, 31-32].



Figure II. 11: *VSM Lake Shore 7407 du LM2S*

Reference :

- 1- Sonia Azzaza, « Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo » thèse de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2009).
- 2- Thuy, Nguyen Thi, and Dang Le Minh. "Size effect on the structural and magnetic properties of nanosized perovskite LaFeO₃ prepared by different methods." *Advances in Materials Science and Engineering* (2012).
- 3- Lin, Qing, et al. "The structure and magnetic properties of magnesium-substituted LaFeO₃ perovskite negative electrode material by citrate sol-gel." *International journal of hydrogen energy* 43.28 (2018): 12720-12729.
- 4- Zerniz, N., et al. "Magnetic and structural properties of nanostructured Fe–20Al–2Cr powder mixtures." *Materials Characterization* 100 (2015): 21-30.
- 5- Galdeano, Sophie. « Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre ». Thèse de doctorat. Paris 7, (2001).
- 6- Gaffet, Eric, and Gérard Le Caër. "Mechanical processing for nanomaterials." *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Vol. 5. No. 129. Stevenson Ranch, Calif, USA: American scientific publishers, 2004. 91-129.
- 7- Gaffet, Eric, and M. Harmelin. "Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon." *Journal of the Less Common Metals* 157.2 (1990): 201-222.
- 8- Suryanarayana, Challapalli. "Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials." *Research* 2019 (2019).
- 9- Rabiee, Mina, Hamed Mirzadeh, and Abolghasem Ataie. "Processing of Cu-Fe and Cu-Fe-SiC nanocomposites by mechanical alloying." *Advanced Powder Technology* 28.8 (2017): 1882-1887.
- 10- Azzaza, Sonia, Safia Alleg, and Joan-Josep Suñol. "Microstructure characterization and thermal stability of the ball milled iron powders." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 119.2 (2015): 1037-1046.
- 11- Orecchini, A., et al. "Magnetic states of iron in metastable fcc Fe–Cu alloys." *Journal of alloys and compounds* 424.1-2 (2006): 27-32.

- 12- Do Woo, Kee, and Hyun Bom Lee. "Fabrication of Al alloy matrix composite reinforced with submicron-sized Al₂O₃ particles by the in situ displacement reaction using high-energy ball-milled powder." *Materials Science and Engineering: A* 449 (2007): 829-832.
- 13- Suryanarayana, Cury. "Mechanical alloying and milling." *Progress in materials science* 46.1-2 (2001): 1-184.
- 14- Brahimi, A., et al. "Effect of the Mn/Fe Ratio on the Microstructure and Magnetic Properties in the Powder Form (Fe_{1-x}Mn_x)₂P System." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 30.11 (2017): 3045-3054.
- 15- Grafoute, Moussa. « Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique ». thèse de doctorat. Le Mans, (2004).
- 16- Alleg, Safia, Saida Souilah, and Joan Joseph Suñol. "Thermal stability of the nanostructured powder mixtures prepared by mechanical alloying." *Applications of Calorimetry in a Wide Context-Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. IntechOpen, 2013.
- 17- Jeaidi, Khal, and Hana El. Relations frittage-microstructure-propriétés électriques des céramiques de type LAMOX. thèse de doctorat Grenoble Alpes, (2017).
- 18- Suryanarayana, C., and Nasser Al-Aqeeli. "Mechanically alloyed nanocomposites." *Progress in Materials Science* 58.4 (2013): 383-502.
- 19- Popa, Florin. « Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-XY) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie ». thèse de doctorat Université Joseph-Fourier-Grenoble I, (2008).
- 20- Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker Inc." (2004).
- 21- Pasebani, Somayeh, et al. "A preliminary study on the development of La₂O₃-bearing nanostructured ferritic steels via high energy ball milling." *Journal of nuclear materials* 434.1-3 (2013): 282-286.
- 22- Bentayeb, F. "étude structural de l'alliage de Fe-31Cr-12Co obtenu par broyage haute énergie" these de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2005).
- 23- Chebli Abdelhak, « Elaboration et étude des poudres nanostructurées à base de fer (Fe_xSe_{1-x}) obtenues par broyage à haute énergie » thèse de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2016).

- 24- Achour Younes ; « Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique et évolution des propriétés magnétiques d'un alliage nanocristallin à base de (FeCo) » thèse de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2012).
- 25- Lutterotti, L., Campostrini, R., Gialanella, S., & Di Maggio, R. (2000). Microstructural characterisation of amorphous and nanocrystalline structures through diffraction methods. In Materials Science Forum (Vol. 343, pp. 657-664). Trans Tech Publications Ltd.
- 26- Salim Bouaricha «Atelier sur la Diffraction des Rayons X et la Méthode de Rietveld» (2006)
- 27- Saida Souilah, « Propriétés magnétiques et stabilité thermique des poudres nanostructurées Fe₅₇Co₂₁Nb₇B₁₅ » thèse de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2012).
- 28- <http://chemphys.ustrasbg.fr/mpb/teach/coursenligne.html>
- 29- Hamza Leila, «Effet de l'addition du Nb et du Cu sur les propriétés structurales et hyperfines des poudres et couches Fe-Si-B nanostructurées » thèse de doctorat, University of Badji Mokhtar ANNABA (2016).
- 30- <https://docplayer.fr/10854983-Le-microscope-electronique-a-balayage-scanning-microscope.html> Béatrice Fernandez, Nathalie Quellard ;
- 31- Salah Oudjertli, "Etude structurale et microstructurale d'alliage nanométrique." Department of Physics, University of Badji Mokhtar ANNABA (2017)
- 32- Shah, Syed Alamdar Hussain. "Vibrating Sample Magnetometry: Analysis and Construction." Lahore, Pakistan: Syed Babar Ali School of Science and Engineering, LUMS (2013).

Chapitre III :

Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux sur l'évaluation des mélanges de poudres Fe - 10% La(OH)₃ après broyage et traitement thermique et leurs caractérisations par diffraction de rayons X (DRX) , microscopie électronique à balayage (MEB), magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et calorimètre différentielle (DSC).

III-1 Les poudres utilisées

III-1-1 Fer

Parmi les éléments les plus abondants de la planète et certainement l'un des plus importants, le Fer, métal le plus largement utilisé, intervient dans plusieurs domaines d'applications dont les plus importantes sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques, les oxydes de Fe, les systèmes pour l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique et la catalyse. A l'état métallique, il réagit au contact de l'humidité et de l'air en formant un revêtement d'oxydes et d'hydroxydes de surface, par corrosion ou passivation. Le tableau III. 1 présente les différentes propriétés du fer.

Tableau III. 1 : Différentes propriétés du fer

Propriétés	Fe
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Numéro atomique (Z)	26
Rayon métallique (Å)	1.27
Point de fusion (°C)	1535
Dilatation thermique à 20°C (10 ⁻⁶ /°C)	12
Résistivité à 20°C (10 ⁻⁸ Ωm)	10
Etat magnétique	Ferromagnétique (C.C)
Température de curie (°C)	770
Moment magnétique (μB)/atome	2.274

Le fer est très ductile et malléable. Ses propriétés mécaniques dépendent de sa pureté, et en particulier elles sont fortement modifiées dans les aciers (alliages avec le carbone et divers éléments). Elles peuvent être améliorées par des traitements thermiques.

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

- Le fer alpha (α -Fe) : est une forme de réseau cubique centré qui est stable en dessous de 906 °C. Il est ferromagnétique jusqu'à 768 °C. La structure du fer α est souvent décrite dans le groupe d'espace Im-3m et son paramètre de maille de référence est : $a_0 = 2.866$ Å. La masse volumique est de l'ordre de 7849 kg m^{-3} .

- Le fer gamma (γ -Fe) a une structure de type CFC, il est stable entre 906 °C et 1503 °C et non magnétique. En présence de carbone ou nickel, sa stabilité est réduite. Sa masse volumique est de l'ordre de 8879 kg m^{-3} .

- Le fer delta (δ -Fe) est stable entre 1403 °C et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha cubique centrée.

Dans ce travail, c'est la forme stable (structure du fer α) à la température ambiante, qui nous intéresse. La propriété principale du fer métallique est le ferromagnétisme et son inconvénient majeur est son oxydation très facile à l'air et la perte de ses propriétés par oxydation. On distingue plusieurs types d'oxydes de fer et d'hydroxydes FeOOH comme l'hématite α -Fe₂O₃, la maghémite γ -Fe₂O₃, la magnétite Fe₃O₄, ainsi que les compositions intermédiaires, la wustite FeO monoxyde non stable, et des phases oxydes amorphes ou désordonnées de type ferrihydrite. Pour éviter l'oxydation, il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte.

III-1-2 La₂O₃ et La(OH)₃ :

La combinaison des terres rares (La (Z=57) ou Lu (Z=71)) avec l'oxygène conduit à des sesquioxydes Ln₂O₃. Ces oxydes sont très réfractaires avec des points de fusion compris entre 2300 et 2500°C. En termes de stabilité chimique et de résistance aux sollicitations thermiques et mécaniques, ils sont d'excellents candidats [1]. Dans ce travail, on s'est intéressé à l'oxyde de lanthane (La₂O₃) et l'hydroxyde de lanthane (La(OH)₃).

➤ La₂O₃ :

L'élément de lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides : il en est le premier de la série. Le lanthane a été découvert en 1838 par le chimiste minéralogiste suédois Mosander [2]. L'oxyde de lanthane cristallise dans le système hexagonal à 2050°C, groupe d'espace 3Pm1, paramètres de maille $a = 3.875$ Å et $c = 6.031$ Å [3, 4]. La structure cristalline est représentée sur **la figure III. 1**, la présence des atomes d'oxygène suggère que leurs contributions aux propriétés physiques et en particuliers diélectriques de la matière sont différentes.

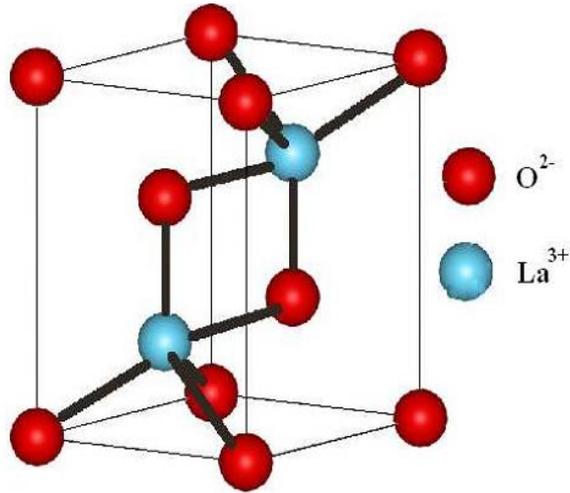


Figure III. 1 : Structure cristalline éclatée de La_2O_3 .

L'oxyde de lanthane présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il peut être utilisé dans les convecteurs de gaz d'échappement [5] où comme un matériau prometteur catalytique [6]. La_2O_3 est utilisé dans différentes applications optiques [7, 8]. Il est également utilisé comme agent de renfort au sein de matériaux de structure [9]. Comme dans les matériaux composites Fe / La_2O_3 ou $xFe-X / La_2O_3$, (X= élément de transition) l'oxyde de lanthane est très hygroscopique, il absorbe l'humidité lors du contact à l'air [10, 11].

➤ **$La(OH)_3$:**

L'hydroxyde de lanthane est un composé chimique, de formule $La(OH)_3$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche à cristaux incolores, pratiquement insoluble dans l'eau. $La(OH)_3$ cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$, présenté dans la **Figure III. 2**, paramètres de maille $a = 6.547 \text{ \AA}$, $c = 3.854 \text{ \AA}$.

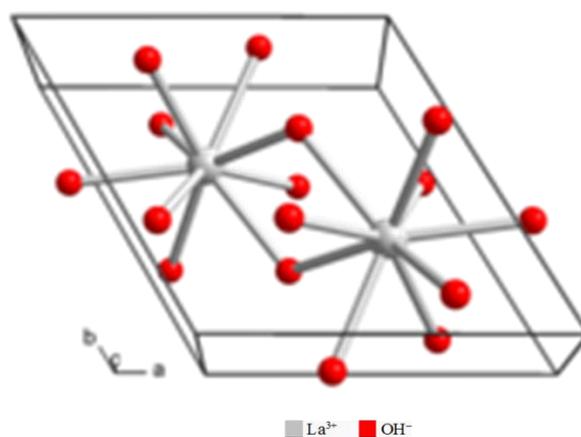


Figure III. 2 : Structure cristalline de $La(OH)_3$.

La synthèse d'hydroxyde de lanthane par le traitement hydrothermal a été rapportée [12]. $\text{La}(\text{OH})_3$ a également été synthétisé par les méthodes sol-gel, de combustion sur gel, de dépôt et de dépôt par pulvérisation [13].

La_2O_3 et $\text{La}(\text{OH})_3$ sont très sensibles aux conditions atmosphériques. Ils peuvent réagir relativement rapidement avec l'eau et le dioxyde de carbone de l'atmosphère pour former de nouvelles phases hydroxyde, carbonate et / ou mixtes [14]. Fleisch et al. [15,16] ont rapporté que l'hydroxydation de l'oxyde de lanthane dans l'air ambiant peut être complète après 24 h . Plus récemment, Fleming et al. [17] ont publié une étude sur la réactivité de diverses poudres de La_2O_3 , obtenues en calcinant plusieurs hydroxydes de lanthane à différentes températures, en faisant passer de la vapeur saturée d'eau à travers les échantillons d'oxyde de lanthane

III-2 Elaboration des poudres

L'élaboration des poudres **Fe - 10% wt $\text{La}(\text{OH})_3$** a été réalisée par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire type Fritsch Pulvérisette 7 (**Figure III. 3**). Son principe réside dans la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées deux jarres tournant elles-mêmes dans le sens opposé. La combinaison de ces mouvements crée un effet de frottement des billes qui restent collées contre la paroi avant d'être renvoyées violemment par la force centrifuge contre la paroi diamétralement opposée. Les poudres sont ainsi, soumises à des effets de friction et de choc.



Figure III. 3 : Broyeur planétaire P7 du LM2S.

L'avantage du broyeur planétaire est lié à la forte énergie d'impact et à la grande fréquence d'impact qui peut réduire la durée du processus de broyage et augmenter la température à l'intérieur des jarres pendant un temps très court.

Le mélange de poudres pesées (3 g) est placé dans deux jarres avec 7 billes en acier inoxydable de 12 mm de diamètre. La vitesse de rotation des jarres est de 350 tours /min et le rapport masse poudre / masse billes est de 1/16, la balance, la jarre et les billes utilisées sont montrées dans la **Figure III. 4**.



Figure III. 4 : *Balançoire, billes et jarre du LM2S.*

Pour éviter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage a été réalisé en plusieurs cycles interrompus toutes les 60 min par des périodes de repos de 15 min. Afin d'éviter l'oxydation, les jarres ont été scellées dans une boîte à gants (**Figure III. 5**) sous atmosphère d'argon. Les poudres broyées pendant 5 et 10 h sont soumises à un traitement thermique sous vide primaire pendant 1 h à une température de 700°C, afin d'étudier la stabilité thermique de mélanges des poudres.



Figure III. 5 : Boite à gants du LM2S.

III-3 Caractérisation des poudres

III-3-1 Etude Morphologique

La micrographie de la poudre non broyée présentée dans la **figure III. 6** montre clairement l'existence des particules de Fe et $\text{La}(\text{OH})_3$. Les particules de la poudre présentent une distribution de taille différente et de forme hétérogène. Les particules du fer ont une forme de bloc de couleur grise alors que les particules d'hydroxyde ont une forme de flocon blanc. La taille des particules varie de $2\ \mu\text{m}$ à $50\ \mu\text{m}$.

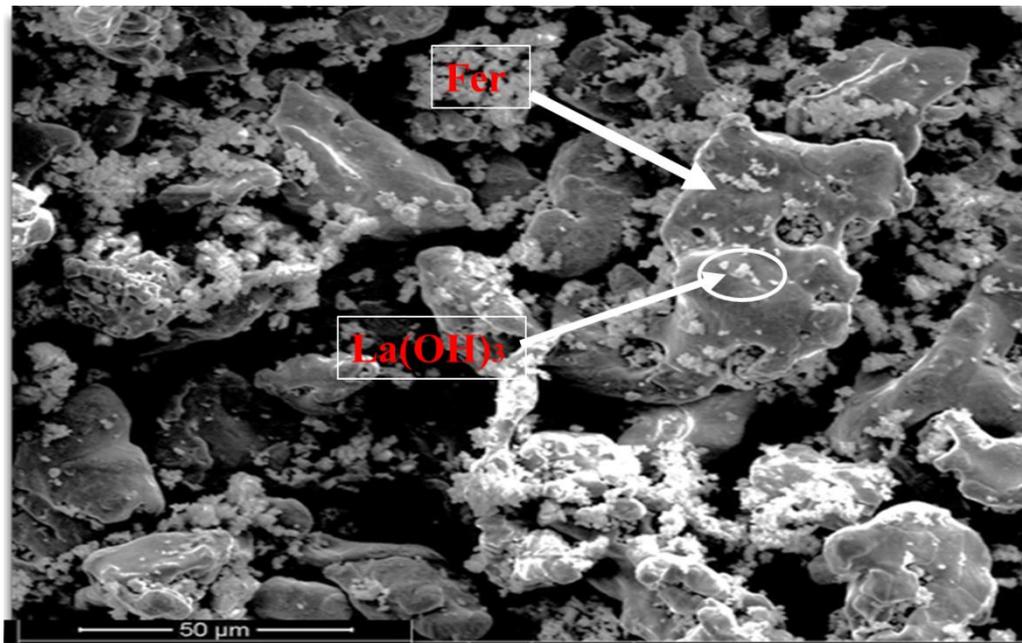


Figure III. 6 : Morphologie des particules de poudres de départ.

L'évolution morphologique des particules de poudre du mélange Fe - 10% La(OH)₃ en fonction du temps de broyage observée par microscopie électronique à balayage est présentée dans la **figure. 7 (5h de broyage)** et la **figure. 8 (10h de broyage)**. L'agglomération des particules est caractéristique de la prédominance du phénomène de soudage entre particules. On constate l'existence de différentes tailles des particules de poudres (fines et grosses).

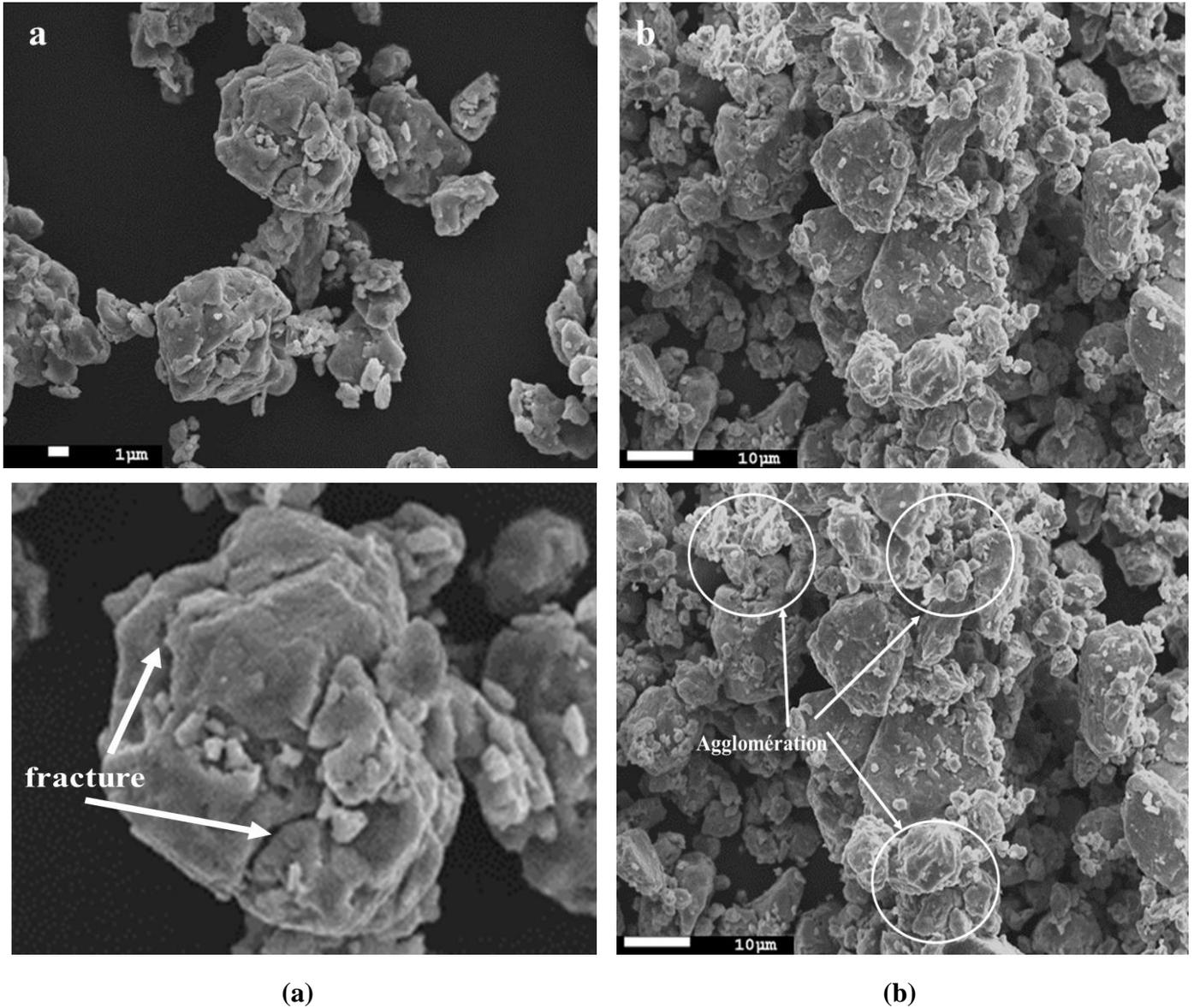


Figure III. 7 : Morphologie des particules de poudre de Fe - 10% La(OH)₃ broyée à 5h.

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. L'existence de tailles différentes des particules est liée aux deux mécanismes, fragmentation (percussion bille-poudre) et soudage. En effet, la percussion

engendre des particules de petite taille tandis que le soudage augmente leurs tailles. On observe que la taille moyenne des particules varie de 0.5 à 5 μm .

Et au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des particules diminue avec une distribution plus ou moins homogène. Après 10 h de broyage, une taille d'équilibre est atteinte de l'ordre de 1 μm à 4 μm .

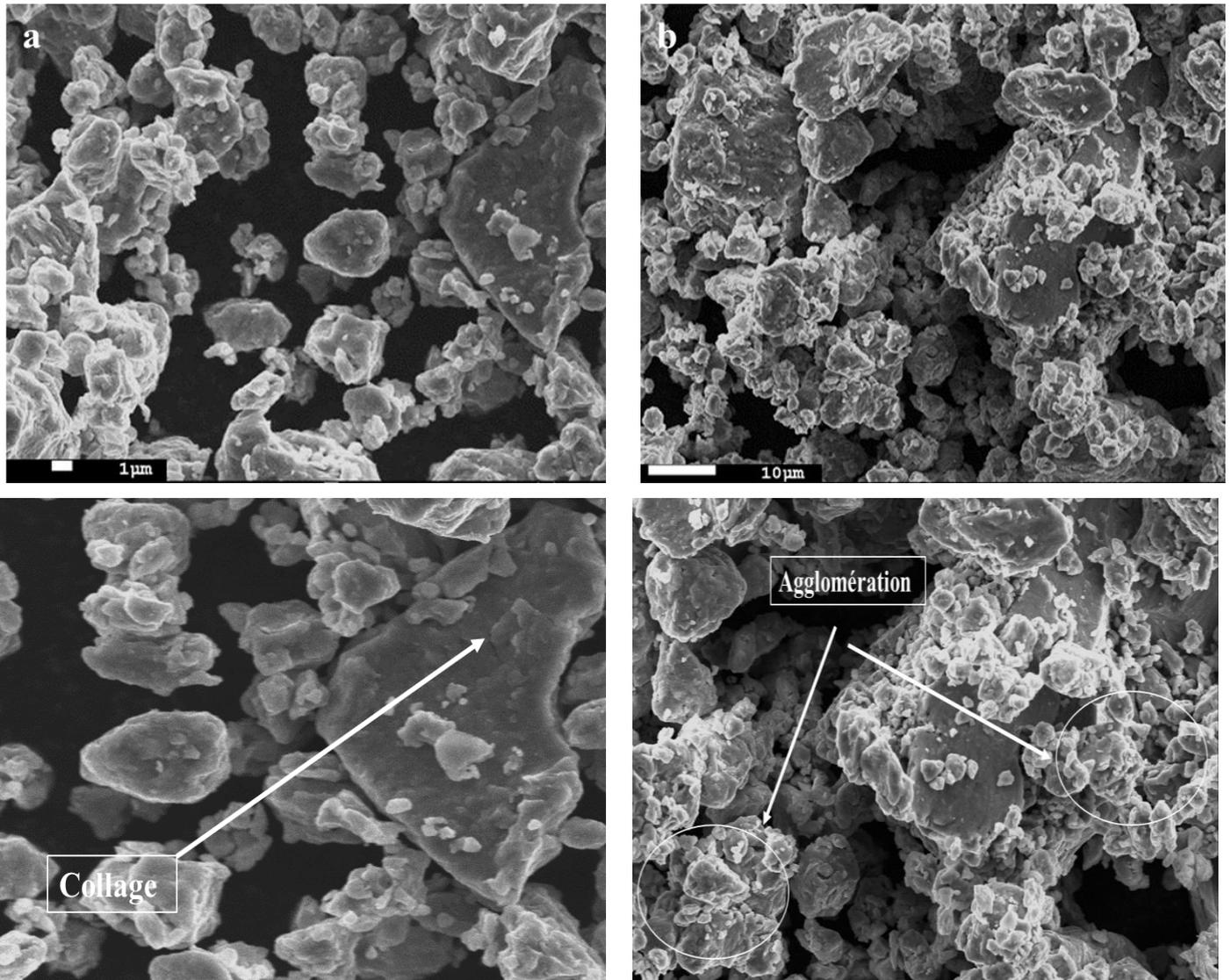


Figure III. 8 : Morphologie des particules de poudre de Fe - 10% La(OH)₃ broyée à 10 h.

La **figure III. 9** montre une analyse typique (trois points d'analyses) par EDS du mélange de la poudre broyée à 5 h et 10 h. Elle montre l'existence des éléments de poudres initiales (Fe, La, O). On observe que la contamination des éléments (C, Al, Si) s'accroît de 3.5 à 6.6% en masse lorsque la durée de broyage passe de 5 h à 10 h respectivement. L'évaluation des spectres EDS permettent d'établir le tableau III. 2.

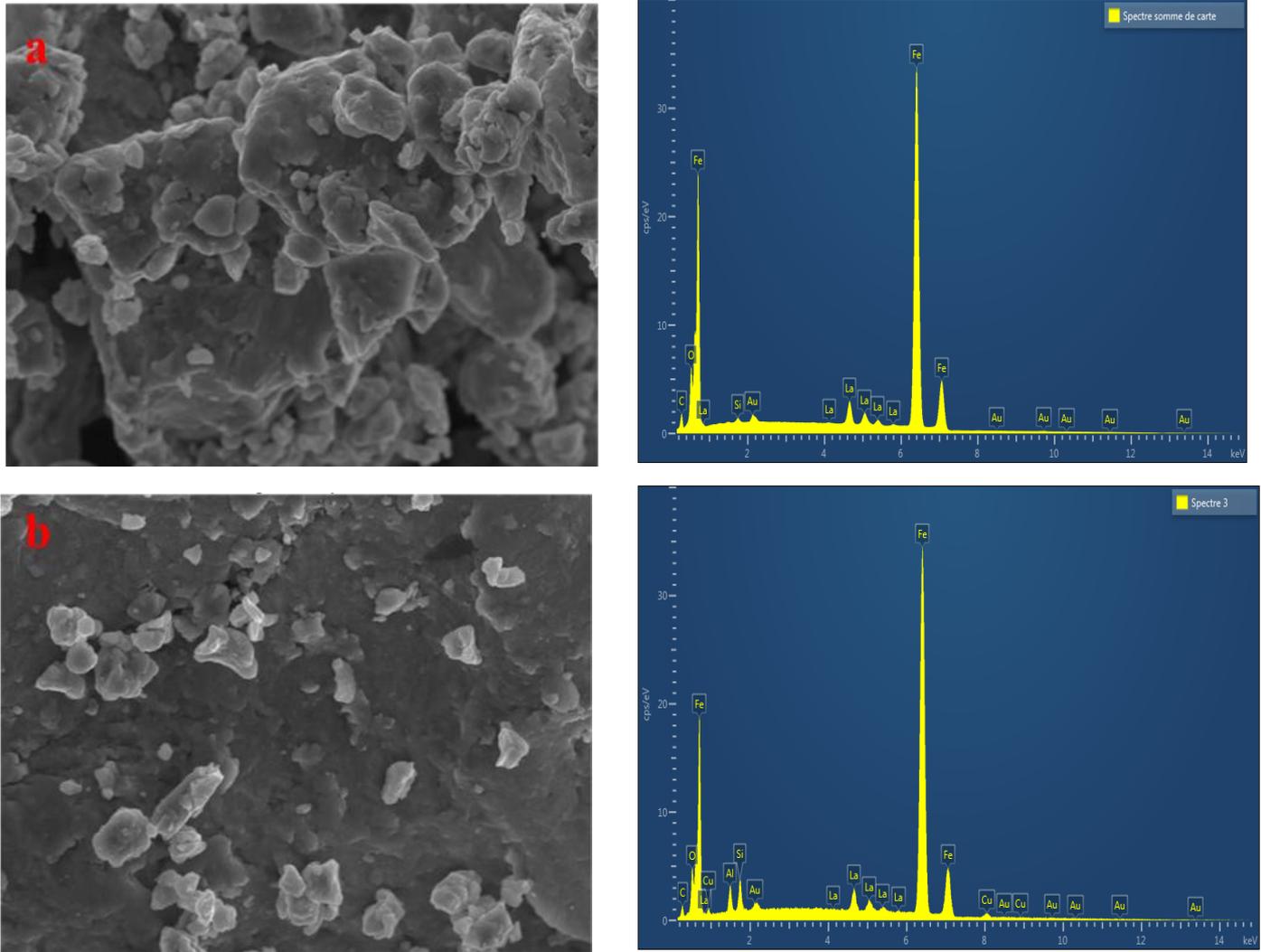


Figure III. 9 : Morphologie+ EDS des particules de poudre ; a-5h, b-10h.

Tableau III. 2 : Analyse massique du mélange Fe - La(OH)₃ non broyé et des poudres broyées à 5 h et 10h.

	Fe (%)	La(OH) ₃ (%)	Reste (C, Al, Si %)	Fe (%) / Fe+La(OH) ₃
0h	90	10	0	90
5h	87	9.5	3.5	90.1
10h	85	8.4	6.6	91

On remarque que le rapport Fe / Fe + La(OH)₃ s'accroît de 90 % à 91 %, ce qui indique la possible insertion du La, O dans la phase du fer. On remarque également la présence de l'élément Or (Au) due à l'addition d'une couche mince sur la surface de la poudre afin d'éviter la contamination de l'appareil et le porte échantillon.

III-3-2 Etude structurale et microstructurale

L'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X du mélange de poudre Fe – 10% La(OH)₃, en fonction du temps de broyage est illustrée dans la **figure III. 10**.

Le spectre de DRX de la poudre non broyée montre la présence des pics de diffraction des éléments purs du α -fer ($a = 2.86 \text{ \AA}$; groupe d'espace Im3m); et de l'hydroxyde de lanthane La(OH)₃ ($a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 6.52 \text{ \AA}$; groupe d'espace P 63/m).

Les spectres de DRX du mélange de poudres broyées à 5 h et 10 h indiquent que plusieurs processus interviennent progressivement durant le broyage : (i) affinement de la taille des particules/grains ou cristallites ; (ii) introduction de défauts cristallins (interstices, dislocations et joints de grains); (iii) augmentation du taux de microdéformations; (iv) fragmentation des cristallites et / ou augmentation du désordre ; (v) formation de solution solide [18].

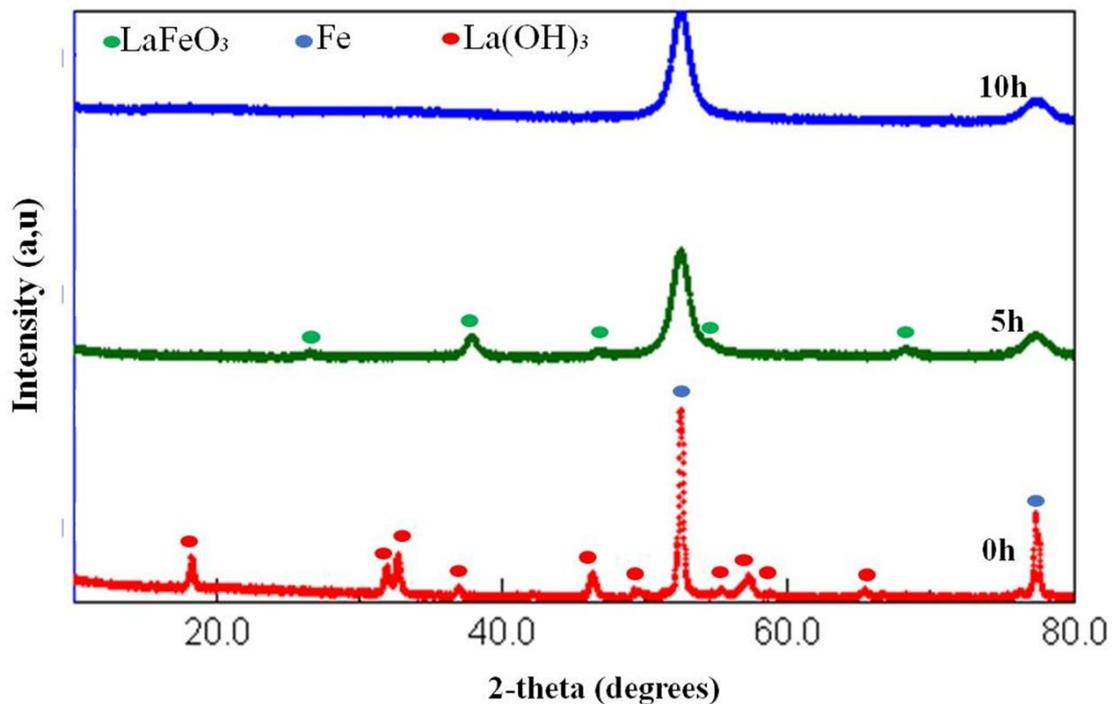


Figure III. 10 : Spectres de DRX de la poudre non broyée et broyée durant 5, 10 h.

Ces effets sont observés à 5 h de broyage par l'élargissement et la diminution des intensités des pics de diffractions ainsi que la disparition des pics de La(OH)₃ et la présence d'une nouvelle phase LaFeO₃.

A 10 h de broyage, seuls les pics de Fe sont présents. On note toutefois une légère modification de la forme des pics (asymétrie) et un élargissement plus important, indiquant une diminution importante de la taille des cristallites associée à un désordre cristallin accru.

Les diagrammes de diffraction de rayons X de tous les échantillons ont été affinés par le logiciel MAUD, basé sur la méthode Rietveld [19] où un affinement est obtenu par itérations successives, à partir de paramètres de départ des phases attendues tirés de la base de données (existante dans le logiciel MAUD). L'ajustement est obtenu en libérant les paramètres suivants : paramètre de maille, ligne de base, facteur de structure, taille des cristallites, contraintes.

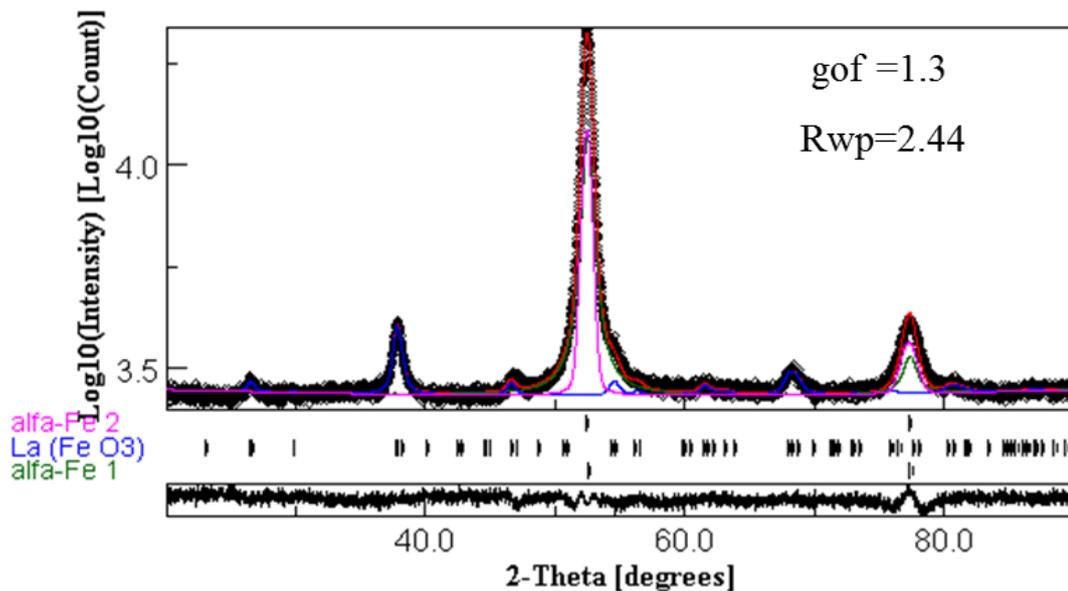


Figure III. 11 : Affinement Rietveld (MAUD) du spectre de DRX de la poudre broyée durant 5h.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes X de la poudre broyée durant 5 h est montrée dans la **Figure III. 11**. On observe que la forme des pics du Fe est large et asymétrique. L'affinement des pics du Fe est donc obtenu avec deux solutions solides Fe1 et Fe2, additionnées de la phase LaFeO_3 . La disparition de la phase La(OH)_3 après broyage peut être attribuée à:

(i) la décomposition de La(OH)_3 en La et O, suivie d'une dissolution dans la matrice;

(ii) la finesse de taille des cristallites de La(OH)_3 et n'est donc pas détectable par les rayons X [20, 21].

On remarque que le pic principal du Fe se décale vers les basses valeurs de 2θ , au cours du broyage. Cet effet peut être dû à la distorsion du réseau et/ou à l'insertion de La dans le réseau Fe, augmentant le paramètre cristallin moyen du Fe, sachant que le rayon atomique du La ($r_{\text{at}} = 0.135 \text{ nm}$) est plus grand que celui du Fe ($r_{\text{at}} = 0.125 \text{ nm}$).

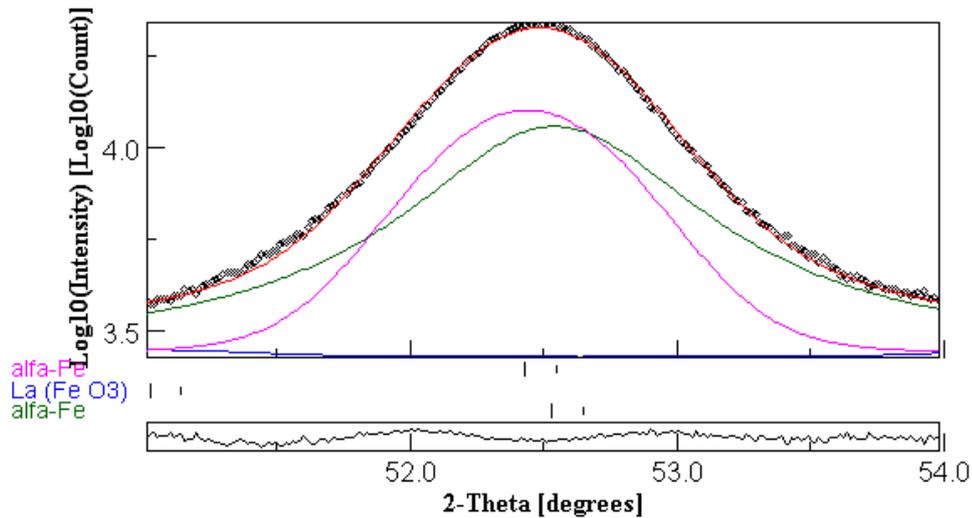


Figure III. 12 : Affinement Rietveld (MAUD) de spectre de DRX de la poudre broyée durant 5 h entre $2\theta = 51^\circ$ - 54°

Toutefois, bien que la solubilité du Lanthane dans le fer est presque nulle [21], l'insertion du La peut donner naissance à des composés chimiques dans des transformations hors d'équilibre. De plus, lorsque l'alliage contient plus d'élément d'alliage que le métal hôte peut dissoudre, il se fractionne en deux phases séparées par des joints d'interfaces et qui en se déplaçant créent des solutions solides ayant la même structure cristalline mais des compositions chimiques différentes. Ainsi, l'existence des deux structures cubiques centrées, α -Fe1 et α -Fe2 [22] identifiées dans la **figure III. 12**, peut être attribuée à l'inhomogénéité de composition de la solution solide Fe(La).

L'existence de deux phases de α -Fe de structure nanocristalline, peut aussi être favorisé par l'augmentation du volume des joints de grains qui favorisent une diffusion plus rapide dans le plan du joint que dans le cristal. Ces atomes tendent à ségréger, parfois, fortement dans les joints de grains.

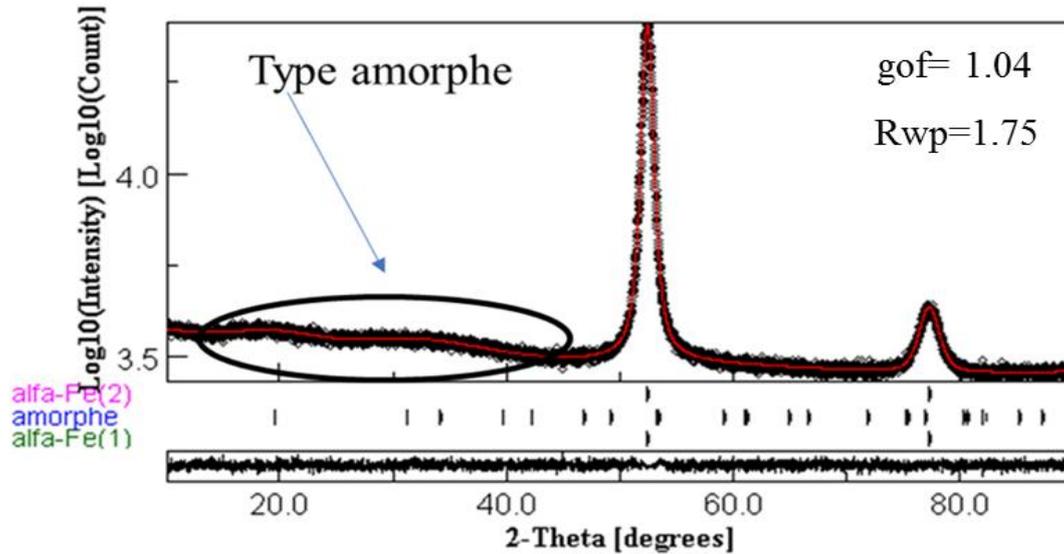


Figure III. 13 : Affinement Rietveld (MAUD) du spectre de DRX de la poudre broyée durant 10 h

La présence de la phase pérovskite est observée à 5 h de broyage et peut être due à une réaction entre l'hydroxyde de Lanthane et l'oxyde de Fer. Durant le broyage mécanique, les particules de poudre sont soumises à d'importantes contraintes de cisaillement et il en résulte un pic de température au niveau du point d'impact. L'élévation de la température locale peut être significative en favorisant certaines transformations thermiquement activées. Bien qu'il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, il est possible de l'estimer en utilisant des modèles appropriés [23, 24, 25]. Des températures élevées ont été relevées lors du broyage de la poudre de Ni-Zr [26] et de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ [27].

La formation de LaFeO_3 a aussi été obtenue lors du broyage des poudres de Fe - 25% Y_2O_3 pendant 48 h suivi d'un recuit à une température de 700°C . Par contre, la formation de la pérovskite n'a pas été observée dans les mélanges de poudres de Fe-10% La_2O_3 broyée durant 20 h [21].

La **figure III. 13** montre le spectre de diffraction des rayons X de la poudre obtenue après 10 h de broyage. Le pic principal autour de $2\theta = 53^\circ$ est aussi identifié dans la **figure III. 14**. On observe un large pic (halo) entre $2\theta=20^\circ$ et $2\theta=40^\circ$ probablement lié à une structure fortement désordonnée ou amorphe. Ce halo amorphe provient des particules très fines de $\text{La}(\text{OH})_3$ (≤ 1 nm) ou à la phase fragmentée $\text{La}(\text{OH})_3$ en La et O pendant le broyage. Sa présence fait supposer que la disparition de la phase LaFeO_3 à 10 h de broyage, libère le fer, le lanthane et l'oxygène, et induit de possibles recombinaisons de $\text{La}(\text{OH})_3$ et La_2O_3 de type amorphe.

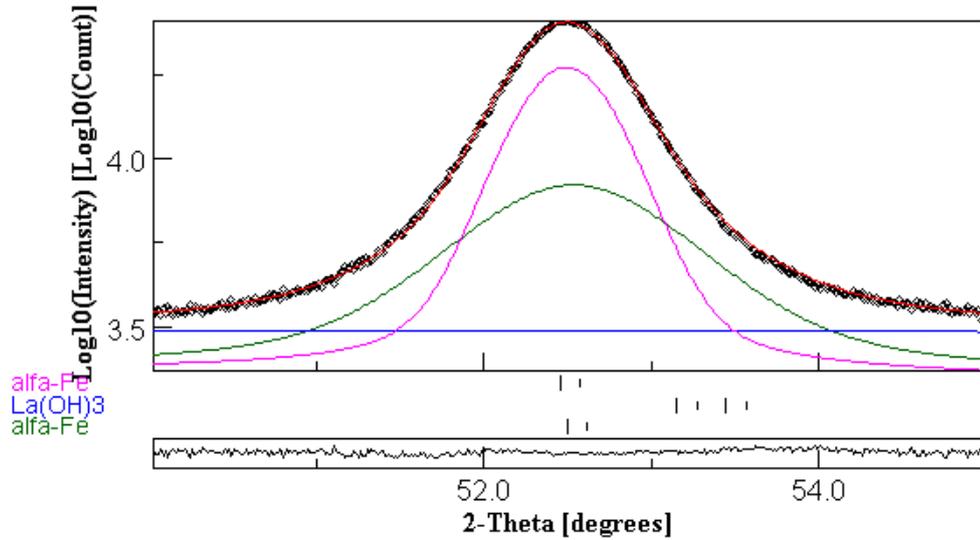


Figure III. 14 : Affinement Rietveld (MAUD) de spectre de DRX de la poudre broyée durant 10 h entre $2\theta = 51^\circ$, $2\theta=54^\circ$

Dans le procédé de broyage, l'accumulation de défauts structuraux tels que les lacunes, des dislocations, les joints de grains et les joints antiphase conduit à la déstabilisation de la phase cristalline [28, 29]. Tong *et al.* [30] ont détecté la phase amorphe après 48 h de broyage et ont rapporté que Y_2O_3 a tendance à former une structure amorphe pendant le broyage. La phase amorphe n'a pas été détectée par diffraction des RX dans le mélange de poudre Fe / Y_2O_3 broyé probablement dû à ce que l'yttria est fragmenté et s'accumule dans les joints de grains [31]. D'autres travaux ont montré que la formation de $LaFeO_3$ est favorisée par une réaction entre l'hématite et l'oxyde de lanthane après différents temps de broyage [32, 33, 34 et 35].

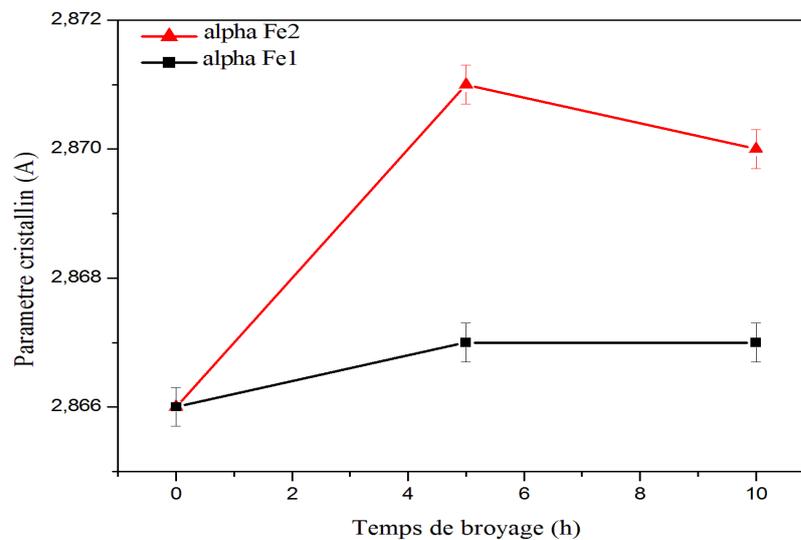


Figure III. 15 : Evolution des paramètres de maille des phases Fe1 et Fe2.

Les paramètres des différentes phases obtenues dans le fit de diffraction des spectres de RX sont indiqués dans le tableau III. 3. Les évolutions du paramètre cristallin des solutions solides α -Fe1 et α -Fe2 sont montrées dans la **figure III. 15**. Des expansions assez faibles du paramètre cristallin du Fe sont observées atteignant des valeurs de l'ordre 2.869 Å pour α -Fe1 et 2.870 Å pour α -Fe2 (expansion plus forte), à 5 h de broyage. Cette croissance peut être attribuée à la diffusion des atomes de La dans la matrice du fer. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Cet effet est souvent observé dans les alliages à base de fer [21, 36, 37 et 38].

Les changements des paramètres cristallins de la structure α -Fe peuvent aussi être attribués à des distorsions dues à des variations de la densité des défauts ponctuels à l'intérieur des cristallites. La présence de ces défauts peut brouiller la structure cristalline au voisinage des lacunes, d'où sa distorsion. Après 10h de broyage, on observe une très légère diminution des paramètres cristallins, probablement due à une obtention d'un état d'équilibre.

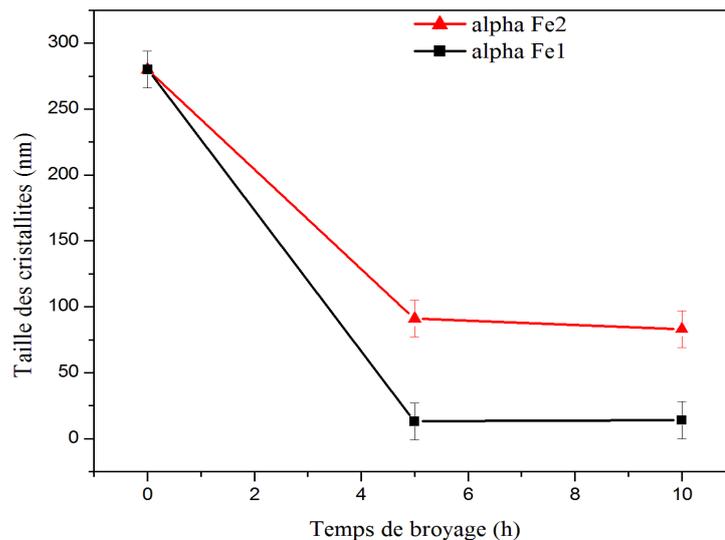


Figure III. 16 : Taille des cristallites $\langle d \rangle$ (nm) en fonction du temps de broyage.

Les variations de la taille moyenne des cristallites $\langle d \rangle$ en fonction du temps de broyage pour les différentes phases α -Fe1 et α -Fe2 sont tracées dans la **figure III. 16**. Après 5h de broyage, on observe une diminution rapide de la taille des cristallites $\langle d \rangle$ jusqu'à une valeur de 13 nm et 91 nm pour les solutions solides α -Fe1 et α -Fe2 respectivement. L'accroissement du temps de broyage (à 10 h) n'influe plus sur la taille des cristallites car l'état d'équilibre des déformations est atteint. L'affinement de la taille des cristallites est accompagné d'une augmentation du taux de contraintes (**Figure III. 17**) des particules de poudre qui découlent de la distribution des 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.

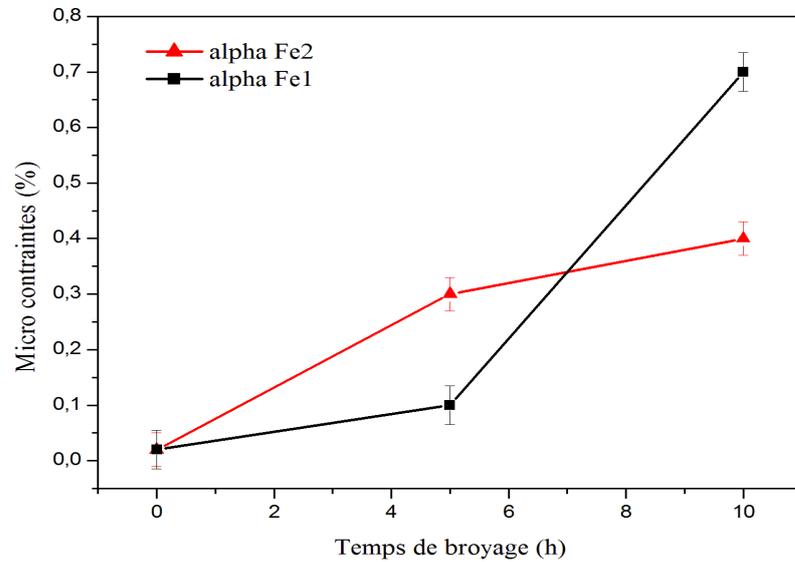


Figure III. 17 : Evaluation des micro-contraintes $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ (%) en fonction de temps de broyage

Tableau III. 3 : Phases présentes, paramètre cristallin, taille des cristallites $\langle d \rangle$, micro-contraintes $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et concentration relative des différentes phases.

phase	Paramètre cristallin (Å)			$\langle d \rangle$ (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ %	Concentration relative %
	a	b	c			
Fe	2.866	-	-	280	0.02	90
0h						
La(OH)₃	6.525	3.858	-	100	0.30	10
5h						
α-Fe1	2.867	-	-	13	0.10	58
α-Fe2	2.871			91	0.30	34
LaFeO₃	5.531	5.498	7.849	23	0.30	8
10h						
α-Fe1	2.867	-	-	14	0.70	31
α-Fe2	2.870	-	-	83	0.40	55
amorphe	-			-	-	14

L'augmentation est attendue parce que, avec la continuation du broyage et la formation de la nouvelle phase, plus de défauts sont introduits dans la structure des poudres qui souvent favorise l'obtention des composés. Ces effets ont été observés dans les poudres de Cu₃P, Fe₃B [36] et (Fe_{0.8}Al_{0.2})₈₀Si₂₀ [37].

III-3-3 Etude thermique

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC Differential Scanning Calometry) est utilisée pour examiner toute transformation intervenant dans un matériau durant le chauffage. En effet, les poudres broyées peuvent subir des transitions d'une structure désordonnée ou métastable vers une structure thermiquement plus stable. La DSC donne des informations quantitatives, thermodynamiques et cinétiques concernant les modifications physiques et/ou chimiques qui ont lieu dans les matériaux. La **figure III. 18** exhibe les courbes DSC (chaleurs vs température) des différentes poudres broyées en fonction du temps de broyage.

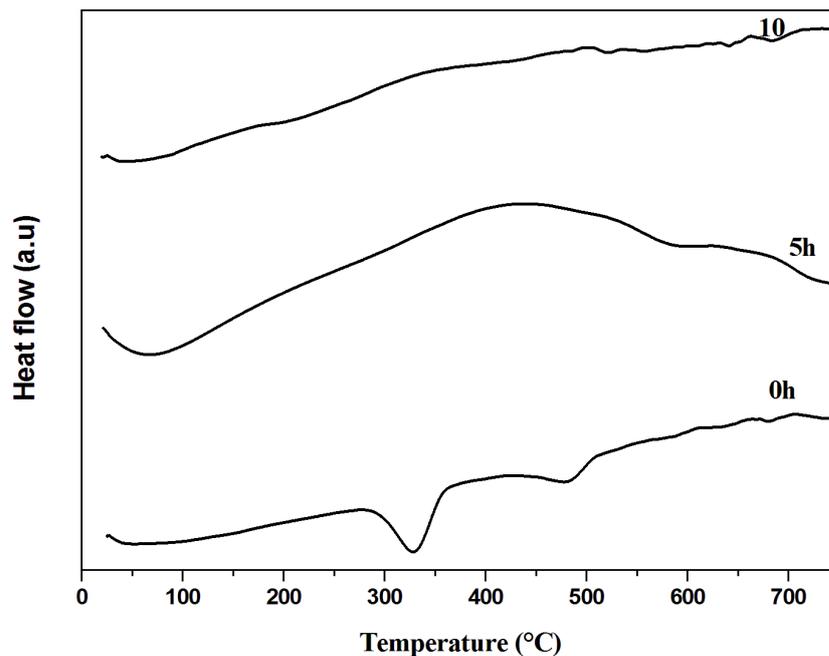


Figure III. 18 : Courbes DSC des mélanges de poudre ($Fe / La(OH)_3$) après différents temps de broyage.

Le tableau III. 4 indique les températures des pics observés et les variations de flux de chaleur. Pour la poudre non broyée (0 h), le premier pic qui s'étale de 100 à 300 ° C peut être attribué à la relaxation structurale et des contraintes car le processus de broyage mécanique induit plusieurs types de défauts structuraux [39, 40].

Tableau III. 4 : Pics observés et valeurs des flux de chaleurs obtenus.

	T (°C)	Flux de chaleur (W/g)	Observation
0 h	340	-1.9	Déshydratation du La(OH) ₃
	490	-0.13	
5 h	350-560	0.15-0.06	Cristallisation du LaFeO ₃
	600-715	-0.12 – (-0.05)	Recristallisation des nano cristaux de LaFeO ₃
10 h	-	-	-

Deux pics endothermiques peuvent être clairement observés par la mesure DSC (Tableau III. 4), avec des températures allant de 340 et 490 °C, respectivement. Ces deux pics sont dus à la déshydratation de La(OH)₃, effets observés précédemment lors du mélange broyé de La₂O₃/Fe₂O₃ [35]. Ces effets ont été observés dans d'autres travaux [41] qui ont étudié le comportement de La₂O₃ en confirmant que lors du contact avec l'air, celui-ci s'hydrate facilement.

Ces deux réactions chimiques (1 et 2) suivantes résument le processus de déshydratation :



Au fur et à mesure que le broyage progresse, il n'y a plus de pic endothermique confirmant que la déshydratation de La(OH)₃ a eu lieu lors du broyage.

Après 5 h de broyage, il existe deux larges bandes exothermiques s'étalant de 300 à 560 ° C, correspondant à la cristallisation du LaFeO₃ et de 600 à 720 °C, attribuée à une recristallisation des nano cristaux de LaFeO₃. Des travaux précédents ont confirmé que la recristallisation du LaFeO₃ peut être obtenue après broyage du mélange Fe₂O₃/La₂O₃ pendant 3 h [32], et observée entre les températures 300 – 700 °C [42]. D'autres auteurs [30] ont observés le même résultat lors du broyage et traitement thermique du mélange de Fe - 25% Y₂O₃.

Après 10 h de broyage, on remarque une totale absence des pics endothermiques ou exothermiques, confirmant la disparition et dissolution de la pérovskite LaFeO₃.

III-3-4 Etude des propriétés magnétiques

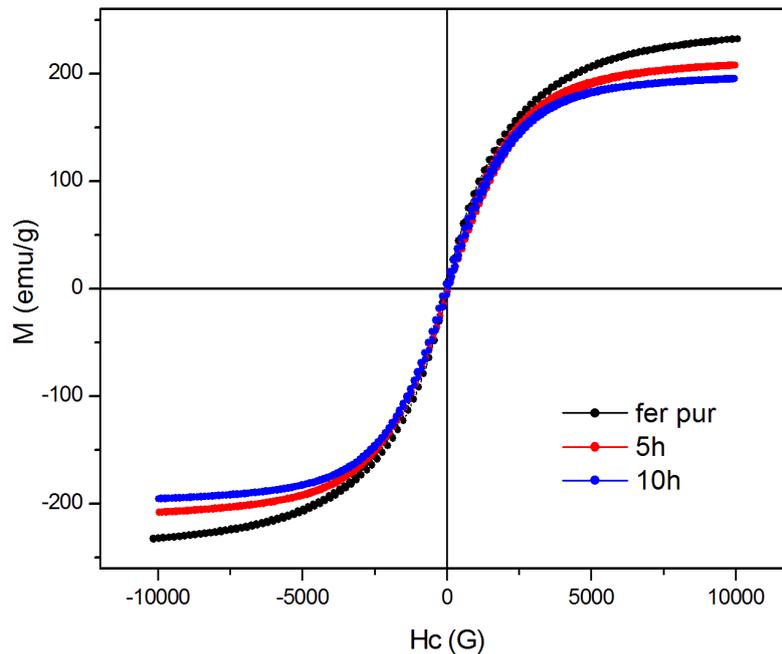


Figure III. 19 : Courbes des cycles d'hystérésis du fer pur et du mélange de $Fe-10\%La(OH)_3$ à différents temps de broyage (5, 10 heures).

Afin de compléter la caractérisation des échantillons, une étude du comportement de l'aimantation en fonction du champ magnétique (H) été menée à la température ambiante. La mesure de l'aimantation, grandeur macroscopique correspondante à la résultante des moments dans la direction du champ magnétique appliqué, permet de déterminer, en fonction de l'amplitude du champ magnétique l'aimantation à saturation M_s , les propriétés de rémanence M_r et la coercivité (mesurée par le champ coercitif H_c).

La **figure III. 19** présente les courbes des cycles d'hystérésis (aimantation en fonction du champ appliqué H) pour les échantillons de fer et du mélange $Fe-10\%La(OH)_3$ broyé à 5 et 10 h obtenues en appliquant un champ (H) compris entre 10000 G et -10000 G. Les courbes de la **figure III. 20** montrent les courbes $M(H)$ de la partie centrale indiquant une légère asymétrie. Les courbes $M(H)$ avec leur forme sigmoïdale sont caractéristiques des matériaux ferromagnétiques.

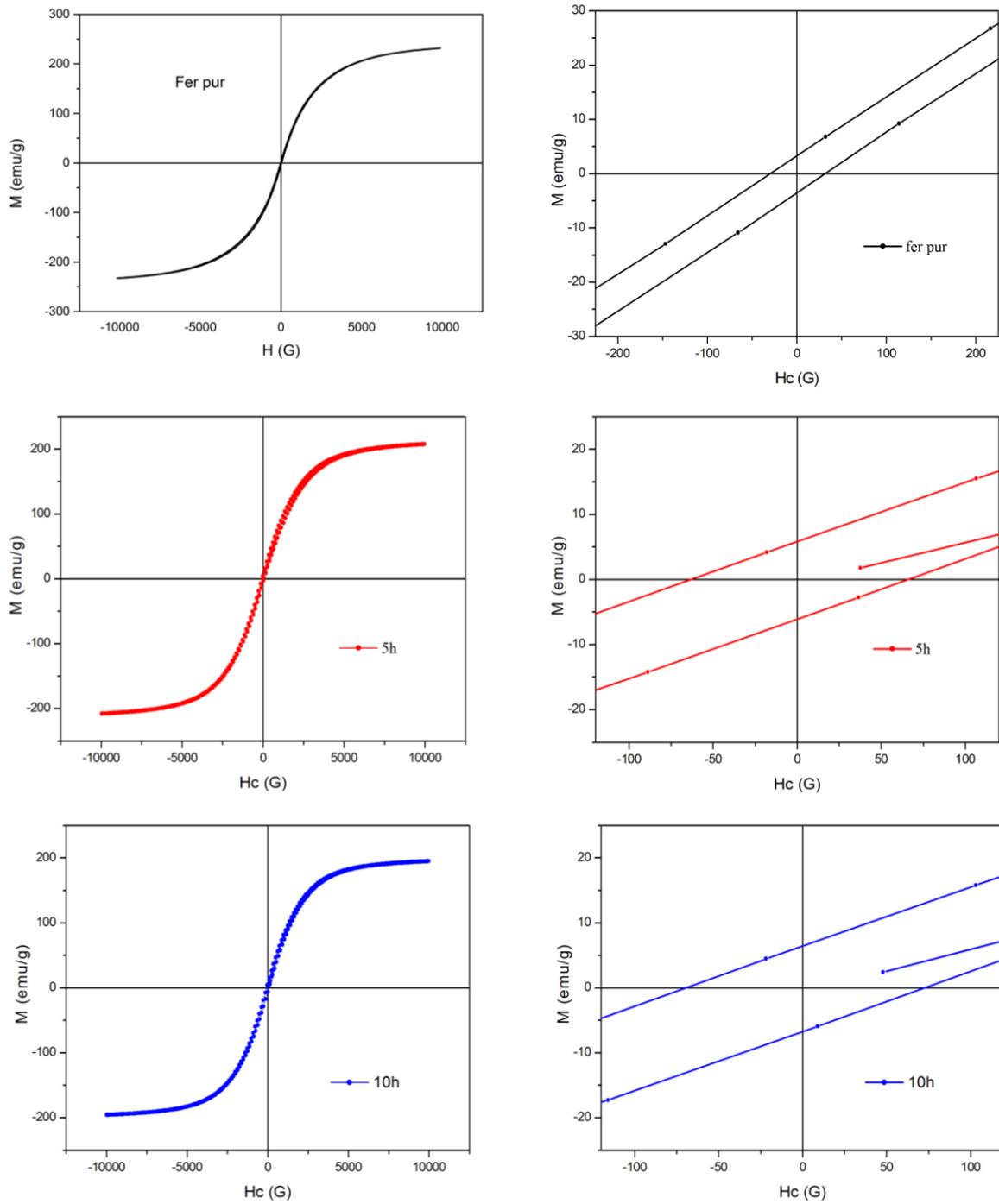


Figure III. 20 : Courbes des cycles d'hystérésis et agrandissements de la partie centrale du fer pur et du mélange de $Fe-10\%La(OH)_3$ au cours du broyage (5 h et 10 h).

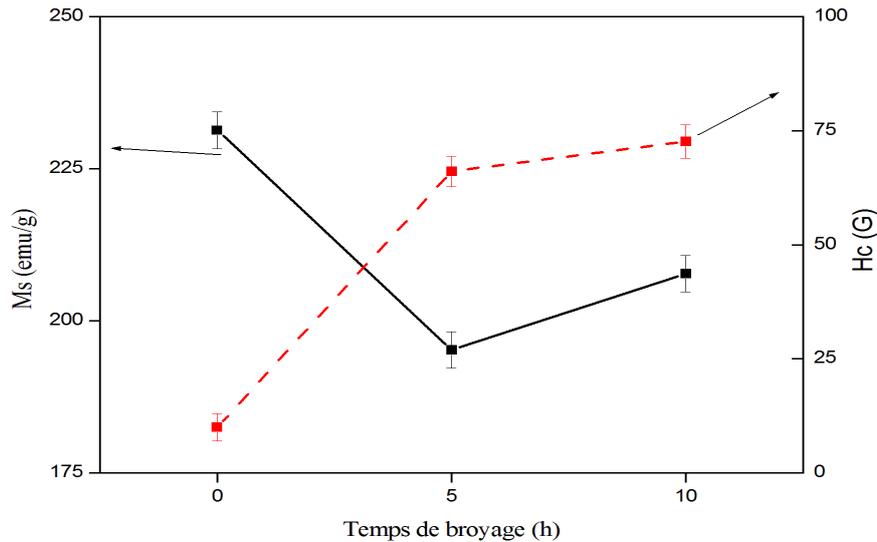


Figure III. 21 : Evolution de l'aimantation à saturation (M_s) et du champ coercitif (H_c) en fonction le temps de broyage.

Les valeurs des grandeurs M_s (saturation à $T = 300$ K), M_r (rémanente) et H_c (champ coercitif) sont obtenues facilement des courbes $M(H)$.

III-3-4-1 Aimantation de Saturation (M_s)

L'aimantation à saturation à la température ambiante est la valeur maximale de l'induction, valeur obtenue quand tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement au champ d'excitation. L'évolution de l'aimantation à saturation au cours du broyage est représentée sur la **figure III. 21**. On note une diminution de M_s de 231.3 emu/g à 195.2 emu/g, suivie d'une augmentation lorsque le temps de broyage passe de 5 h à 10 h.

La diminution de l'aimantation peut être due à l'addition du Lanthane qui est un élément non magnétique induisant une dilution des moments magnétiques des éléments ferromagnétiques. On peut expliquer cette réduction par la modification de la structure des bandes 3d responsables du ferromagnétisme par les électrons apportés par les atomes d'addition du La. Cette diminution est aussi due à la formation de la phase pérovskite LaFeO_3 de type anti ferromagnétisme. Après 10 h de broyage, l'aimantation de saturation augmente de 195.2 à 210 emu /g et probablement due à la dissolution de la phase LaFeO_3 [32].

III-3-4-2 Champ Coercitif (H_c)

Le champ coercitif H_c correspond au point du cycle pour lequel l'induction s'annule et quantifie la « facilité » avec laquelle le matériau s'aimante ou se désaimante. En effet, les parois de Bloch rencontrent en se déplaçant des points d'ancrage dont elles se détachent

quand le champ appliqué devient supérieur au champ d'opposition associé à l'ancrage considéré. Les matériaux qui s'aimantent facilement et qui ont un champ coercitif inférieur à 1000 A/m se rangent généralement dans la catégorie des matériaux doux et on peut considérer le fer pur comme référence avec un champ H_c inférieur à 100 A/m. La coercitivité est une propriété magnétique qui dépend ainsi de la taille et forme des grains, des contraintes internes qui augmentent l'énergie interne et de la densité de dislocations. Les variations du champ coercitif en fonction du temps de broyage sont montrées dans la **figure III. 21**. Les valeurs de H_c sont 66 G et 72 G (valeurs 5252 A/m et 5730A/m) pour les poudres broyées à 5 h et 10 h respectivement. Du fait que généralement les matériaux magnétiques ayant des valeurs de H_c comprises entre 100 et 10000 A/m sont considérés comme faiblement doux , le mélange obtenu est donc de ce type (faiblement doux).

Au cours du broyage, l'augmentation du champ coercitif traduit la diminution du couplage entre les grains ferromagnétiques via la zone inter-granulaire [43]. En se basant sur le fait que seuls les atomes de Fe sont ferromagnétiques, la substitution de cet élément par La, qui n'est pas magnétique, entraîne une diminution du couplage ferromagnétique [44]. 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. L'augmentation du champ coercitif H_c avec le temps de broyage est due aussi à l'augmentation des contraintes qui augmentent avec le temps de broyage. En effet, la contrainte à travers la magnétostriction (effet magnéto-élastique) peut induire une anisotropie qui contribue à la valeur du champ coercitif. En fait, de nombreux auteurs ont discuté cet effet [45, 46, 47] à savoir que les contraintes internes peuvent être le facteur dominant dans la coercitivité conduisant à une augmentation de H_c , plutôt que de l'effet habituel de la réduction de la taille des grains.

III-3-4-3 Aimantation Rémanente (M_r)

L'aimantation Rémanente est la valeur de l'induction qui subsiste lorsque la valeur du champ d'excitation a été remise à zéro. L'aimantation rémanente est l'un des paramètres physiques essentiels dans l'enregistrement magnétique. On remarque que l'aimantation rémanente possède le même comportement que la coercitivité. L'augmentation rapide est suivie par une légère augmentation lorsque le temps de broyage passe de 5 h à 10 h. 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).

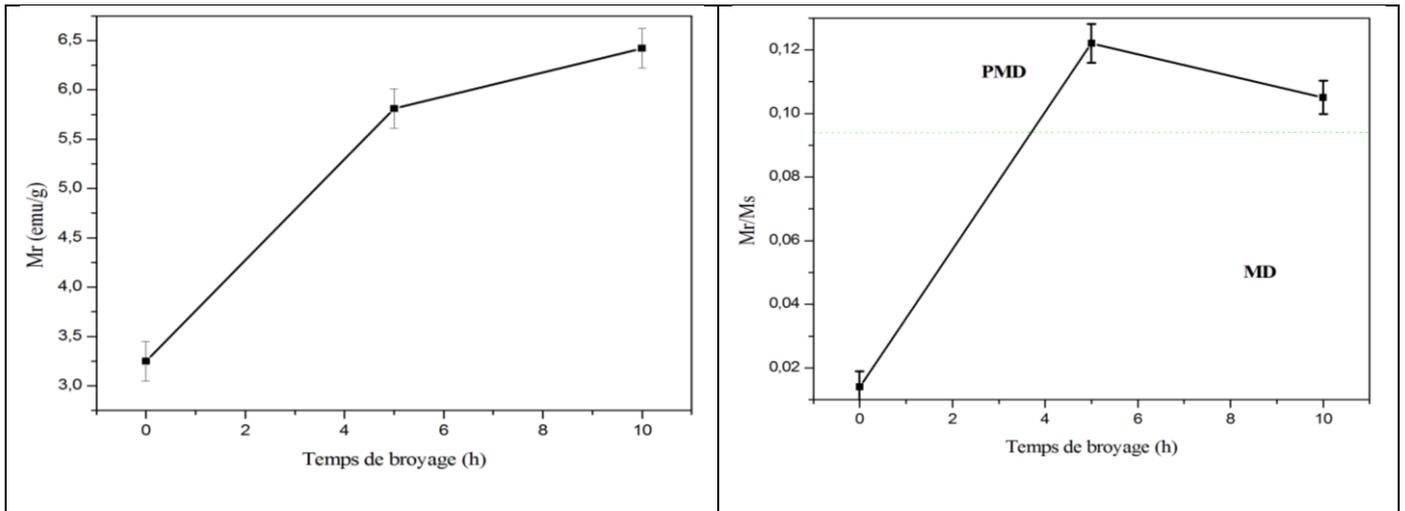


Figure III. 22 : Evolution des valeurs de l'Aimantation Rémanente et du rapport de M_r/M_s

Le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_r/M_s est utilisé pour la détermination de l'énergie magnétique. Effectivement, si cette aimantation est nulle, cela signifierait que le matériau n'a aucune capacité de mémoire et ne peut donc servir pour l'enregistrement magnétique. L'évolution de l'aimantation rémanente en fonction du temps du broyage est représentée sur la **figure III. 22**. La valeur de M_r/M_s indique souvent la saturation en multi-domaine pour une valeur à 0.1 et pseudo-mono domaine pour des valeurs comprises entre 0.1 et 0.5 [48]. Les valeurs obtenues semblent montrer des évolutions de domaines multi (0 h) à pseudo (à 5 h et 10 h).

III-4 Traitement thermique

Pendant l'élaboration des échantillons, et particulièrement les alliages, il y a toujours une possibilité d'apparition d'éléments étrangers et de défauts cristallins, surtout des lacunes.

Le traitement thermique donne une possibilité d'évolution structurale et une amélioration des propriétés des matériaux et des alliages. Lors du refroidissement, les atomes de la matière s'organisent entre eux de manière à ce que les configurations de plus faible niveau d'énergie, c'est -à- dire les plus stables, soient privilégiées. Les propriétés électriques et surtout magnétiques sont les plus influencées par la structure des métaux et alliages. Le traitement thermique, destiné à améliorer les propriétés des alliages, peut causer néanmoins quelques défauts indésirables.

Dans notre travail, nos échantillons broyés ont été traités par recuit thermique sous vide à une température de 700 °C pendant 1 h.

III-4-1 Etude morphologique

La **figure III. 23** montre la microstructure des poudres broyées à 5 h et 10 h et traitées thermiquement à 700°C. On observe que les poudres broyées à 5 h ont des particules distribuées de manière hétérogène. L'augmentation de temps de broyage à 10 h induit des particules de tailles plus fines.

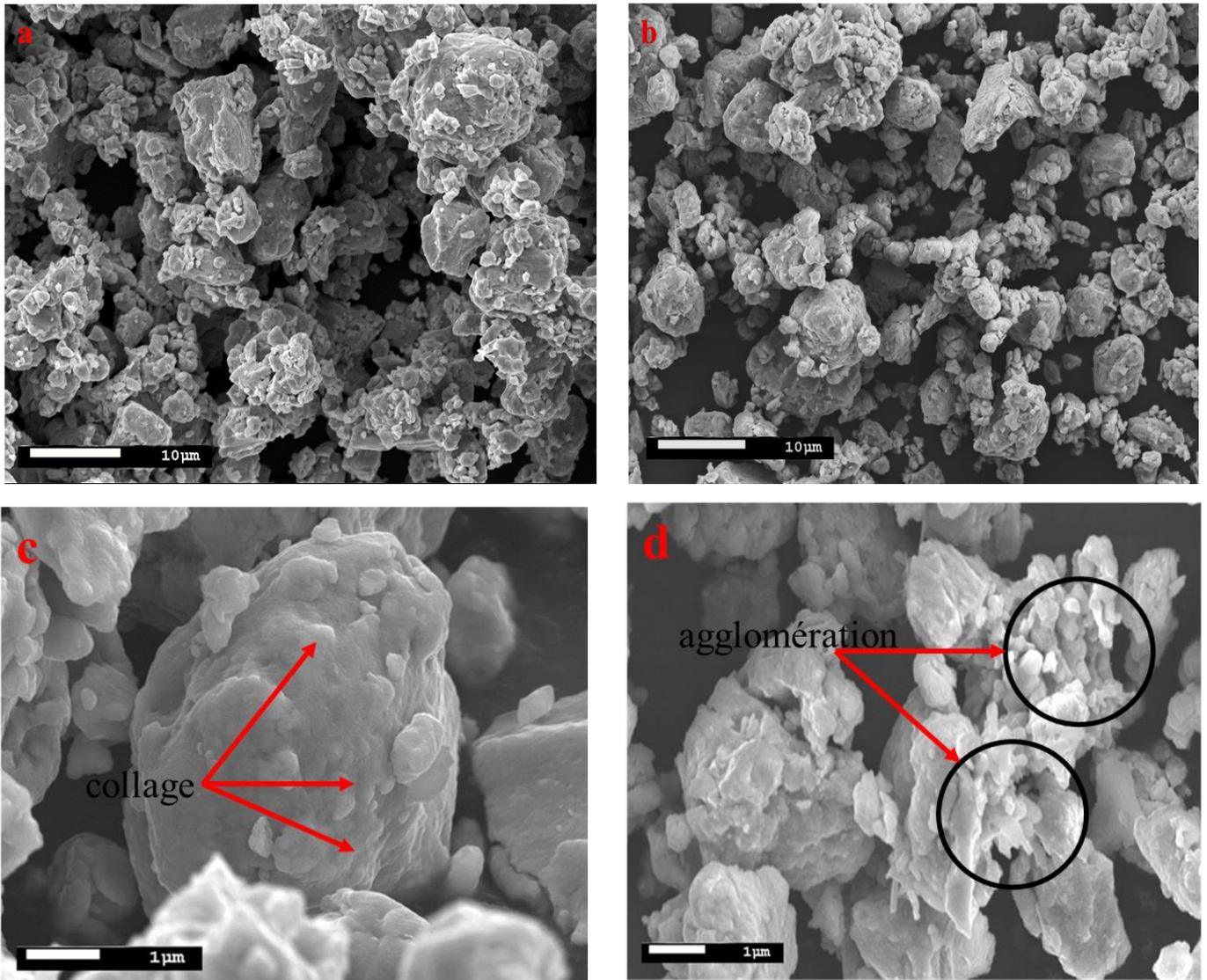


Figure III. 23 : Morphologie des particules de poudres broyées et traitées à 700°C (a, c : 5 h de broyage ; b, d : 10 h de broyage).

Le recuit induit un phénomène de réarrangement des particules sous l'effet de contact inter-particulaire dû à des fortes forces tangentielles. Ce réarrangement dépend de plusieurs facteurs, notamment la forme des particules et leur distribution.

Pendant le traitement thermique, deux phénomènes peuvent intervenir : la densification et la croissance des grains. La densification s'explique par une diminution de

l'énergie des interfaces du système en remplaçant les interfaces solide-gaz (surfaces) par des joints de grains, où en réduisant le rapport interface/volume des grains (croissance des grains). La croissance des grains est souvent contrôlée par la diffusion de surface tandis que la densification est contrôlée soit par la diffusion en volume (à travers le grain) soit par la diffusion aux joints de grains (diffusion intergranulaire).

L'effet de chaleur sur la structure de la poudre est présenté par l'agrandissement de la taille des particules, aussi par le collage et l'agglomération des particules. L'agglomération des particules est montrée dans **la figure III. 23 (a, b)**, avec des particules englobées sur une seule particule. Les **figures III. 23 (c, d)** avec un agrandissement plus grand, montrent les effets de collages des particules et leur agglomération. La taille des particules varie de 1 à 10 μm pour les deux temps de broyage.

L'analyse chimique des échantillons broyés et traité à 700 °C est montrée dans la **figure III. 24**. On note que les poudres broyées et traitées thermiquement ont les mêmes éléments chimiques que celle de la poudre broyée.

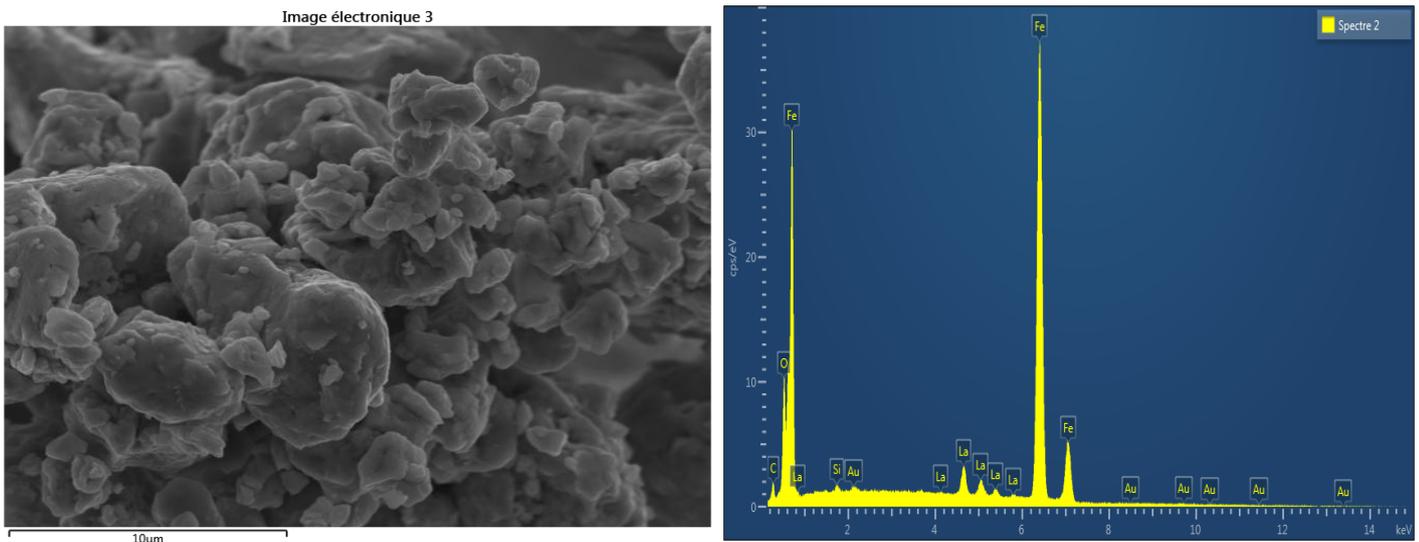


Figure III. 24 : EDS de la poudre broyée à 5 h et traitée thermiquement à 700 °C.

III-4-2 Etude structurale et microstructurale

Le but des recuits est l'élimination des contraintes introduites par broyage, tout en essayant de garder la taille des grains dans le domaine nanométrique. En outre, pour les faibles temps de broyage, les recuits peuvent prolonger la réaction initiée par le broyage et former du LaFeO_3 .

L'augmentation de la température de recuit a aussi un effet plus visible sur la finalisation de la formation du composé, grâce à l'énergie apportée qui donne un plus de mobilité aux atomes, facilitant leur diffusion réciproque

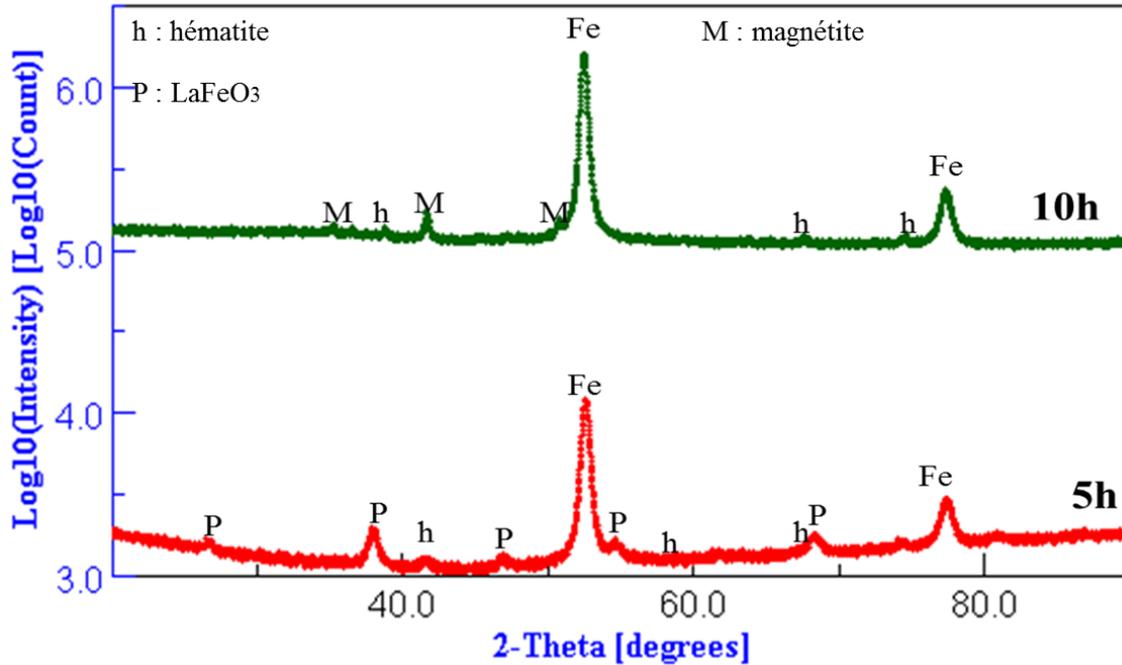


Figure III. 25 : Spectre de DRX des poudres broyées durant 5 et 10 h et traitées à $T = 700$ °C.

Le changement microstructurale d'une poudre durant le traitement thermique est caractérisé par la formation des ponts inter-particulaires. Le processus de consolidation d'une poudre se poursuit grâce à l'apport d'une énergie thermique suffisante pour accroître la barrière de potentiel entre l'état initial de plus haute énergie et l'état final de plus basse énergie. Ceci est accompli par la création des liaisons solides entre les particules. Thermodynamiquement, l'énergie libre de la poudre est plus élevée que le matériau synthétisé à partir de cette poudre.

Les diffractogrammes de rayons X des poudres traitées à 700°C pendant 1 h sont présentés dans la **Figure III. 25**. Ils révèlent les structures cristallisées caractérisées par des pics fins, dus à la réduction des défauts cristallins et à l'accroissement de la taille des cristallites sous l'effet de la température de traitement thermique. L'intensité des pics de diffraction est aussi partiellement réduite par rapport à celle de la poudre broyée. Leurs affinements sont présentés dans **les figures III. 26 et III. 27**.

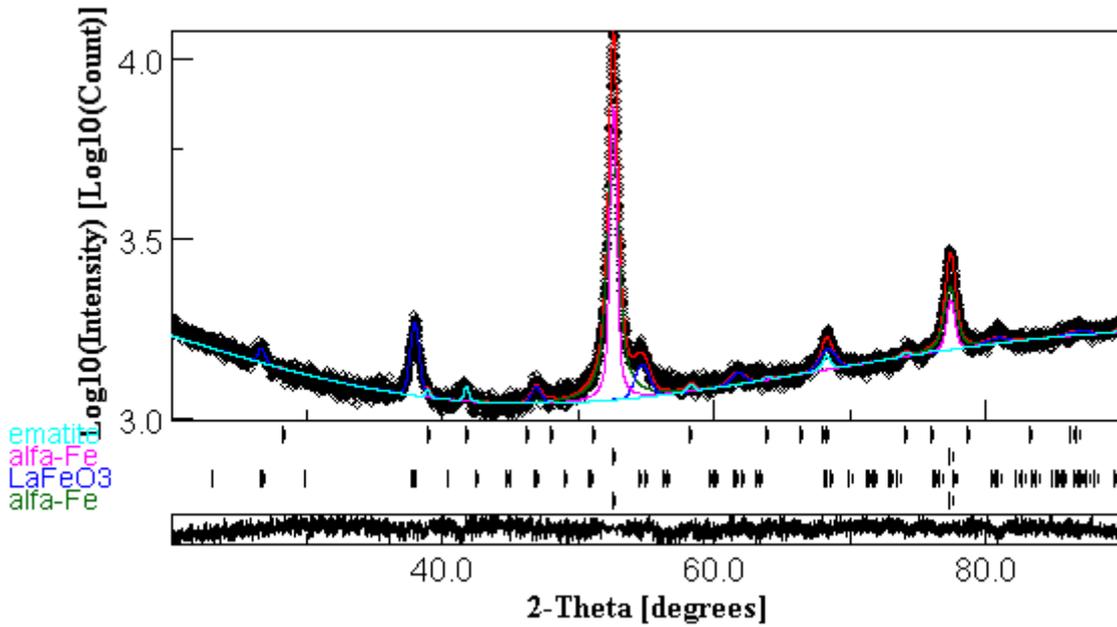


Figure III. 26 : Affinement Rietveld du spectre de DRX du mélange de poudres Fe - 10% La(OH)₃ broyées à 5 h et traitées thermiquement à 700°C.

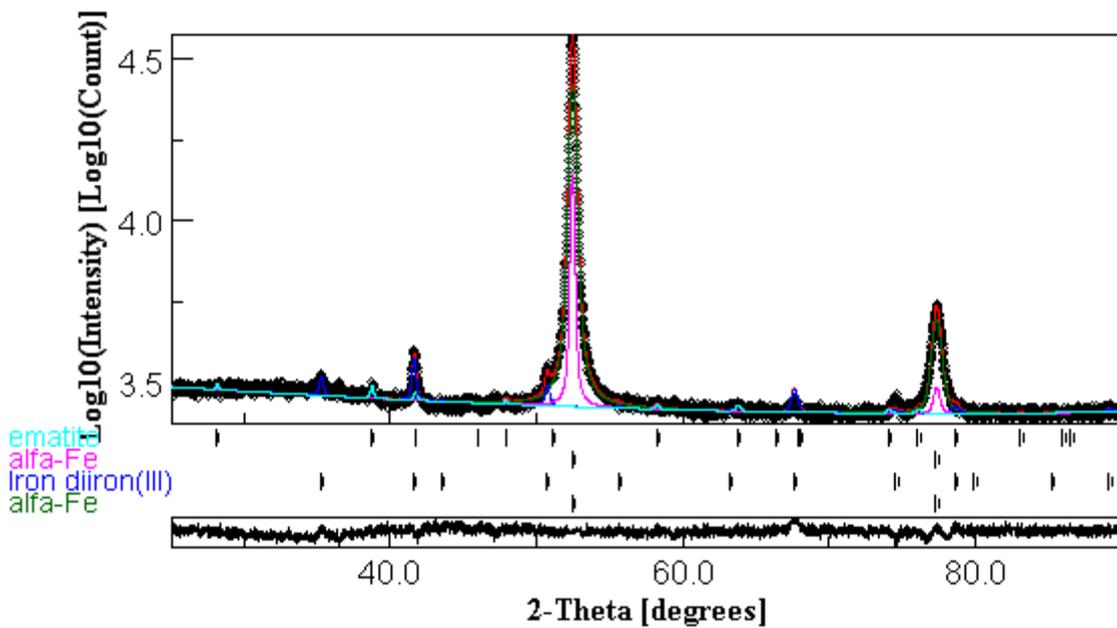


Figure III. 27 : Affinement Rietveld du spectre de DRX du mélange de poudres Fe - 10% La(OH)₃ broyées à 10 h et traitées thermiquement à 700°C.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des poudres broyées durant 5 h et traitées thermiquement révèle la présence du fer, de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (hématite) et de la pérovskite LaFeO_3 . Par contre, les phases présentes dans les poudres broyées à 10 h et traitées thermiquement sont : l'hématite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4) et les deux solutions solides du Fer. Le tableau III. 5 résume les paramètres obtenus à partir des spectres de DRX, phases présentes, paramètre cristallin « a », taille des cristallites « d », micro-contraintes « $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ » et concentrations relatives « % ».

Le traitement thermique devrait induire une augmentation du paramètre cristallin. Par contre, l'évaluation de « a » montre une diminution, surtout pour la poudre broyée à 10 h, et un réarrangement atomique vers un ordre cristallin stable, ou une dissolution des atomes insérés dans la matrice du fer. Il indique aussi une dissolution de la phase pérovskite LaFeO_3 de type nanocristalline et la formation des oxydes ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$). De plus, ce traitement thermique ne modifie pas la nature nanocristalline de la poudre broyée.

Tableau III. 5 : Phases présentes, paramètre cristallin « a », taille des cristallites « d », taux de micro-contraintes « $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ » et concentration relative de la poudre broyée et traitée thermiquement.

	phase	a(A)			D (nm)	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ %	concentration relative %
		a	b	c			
5h	Fe(1)	2.868	-	-	25	0.025	52
	Fe(2)	2.867	-	-	81	0.023	35
	Fe_2O_3	5.063	13.741	-	99	0.025	6
	LaFeO_3	5.543	7.782	5.548	90	0.063	7
10h	Fe(1)	2.863	-	-	48	0.022	31
	Fe(2)	2.864	-	-	100	0.012	55
	Fe_2O_3	5.059	13.752	-	100	0.023	3
	Fe_3O_4	8.358	-	-	103	0.018	11

III-4-3 Etude des propriétés magnétiques

Les courbes des cycles d'hystérésis des poudres broyées durant 5 et 10 h et traitées à $T = 700\text{ °C}$ sont montrées dans la **figures III. 28**. Les valeurs de l'aimantation à saturation (M_s), le champ coercitif (H_c) et de l'aimantation rémanente (M_r) sont indiquées dans le tableau III. 6 et comparées à celles obtenues sans traitement thermique.

Tableau III. 6 : Valeurs de M_s (emu/g), de H_c (G) et de M_r (emu/g) des poudres broyées recuits à 700 °C (1h) comparées aux valeurs obtenues sans traitement thermique.

	M_s (emu/g)		H_c (G)		M_r (emu/g)	
	25 (°C)	700 (°C)	25 (°C)	700 (°C)	25 (°C)	700 (°C)
5 h	195.2	181,0	66,0	73,3	5.8	5.2
10 h	207,7	172,4	72,6	98,2	6.4	6.7

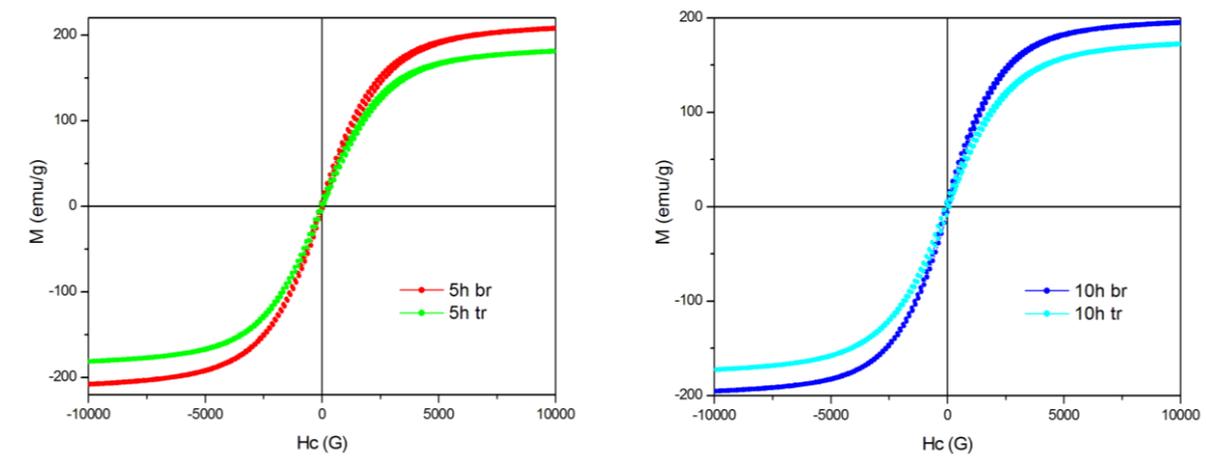


Figure III. 28 : Courbes des cycles d'hystérésis des poudres broyées et traitées thermiquement comparées à celles obtenues sans traitement thermique.

L'allure des courbes des cycles d'hystérésis montre que ces systèmes sont isotropes et confirme qu'on n'a une seule phase ferromagnétique dans les composés élaborés.

On observe que l'aimantation à saturation diminue lors du traitement thermique, probablement dû à la formation des oxydes (Fe_2O_3 et LaFeO_3) qui, sont faiblement magnétiques. Dans les deux cas de poudres broyées et traitées thermiquement, les valeurs de H_c augmentent avec le recuit dû à la présence des composées oxydes et à la coalescence des grains/cristallites rendant difficiles les mouvements des parois magnétiques. Par contre, l'aimantation rémanente est plus ou moins constante.

Référence :

- 1- Nicolas, D. « Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares » thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2007).
- 2- Ivanova, A. S., et al. "New Y (La)-MO binary systems (M= Ca, Sr, or ba): Synthesis, physicochemical characterization, and application as the supports of ruthenium catalysts for ammonia synthesis" *Kinetics and catalysis* 45.4 (2004): 541-546.
- 3- Vali, R., and S. M. Hosseini. "First-principles study of structural, dynamical, and dielectric properties of A-La₂O₃." *Computational materials science* 31.1-2 (2004): 125-130.
- 4- Mekhemer, Gamal AH, and Basma AA Balboul. "Thermal genesis course and characterization of lanthanum oxide." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 181.1-3 (2001): 19-29.
- 5- Zhang, Xiankuan, Arden B. Walters, and M. Albert Vannice. "NO_x decomposition and reduction by methane over La₂O₃." *Applied Catalysis B: Environmental* 4.2-3 (1994): 237-256.
- 6- Ismagilov, Ilyas Z., et al. "Nanoscale control during synthesis of Me/La₂O₃, Me/CexGd_{1-x}O_y and Me/CexZr_{1-x}O_y (Me= Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane." *Catalysis Today* 210 (2013): 10-18.
- 7- Jaffar, B. M., et al. "Luminescence properties of Bi doped La₂O₃ powder phosphor." *Journal of Luminescence* 209 (2019): 217-224.
- 8- Wang, Shengyue, Wei Wang, and Yitai Qian. "Preparation of La₂O₃ thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method." *Thin Solid Films* 372.1-2 (2000): 50-53.
- 9- Pasebani, Somayeh, et al. "A preliminary study on the development of La₂O₃-bearing nanostructured ferritic steels via high energy ball milling." *Journal of nuclear materials* 434.1-3 (2013): 282-286.
- 10- Gangwar, Bhanu P., Sanat Chandra Maiti, and Sudhanshu Sharma. "Modifying the hygroscopic property of La₂O₃ by Pr, Sm and Nd doping." *Journal of Solid State Chemistry* 256 (2017): 109-115.
- 11- Kang, Jun-Gill, et al. "Synthesis and physicochemical properties of La (OH) ₃ and La₂O₃ nanostructures." *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 (2015): 737-743.

- 12- Wang, Shangping, et al. "Self-assembled 3D La (OH)₃ and La₂O₃ nanostructures: Fast microwave synthesis and characterization." *Superlattices and Microstructures* 47.5 (2010): 597-605.
- 13- Mentus, S., Dijana Jelić, and Veselinka Grudić. "Lanthanum nitrate decomposition by both temperature programmed heating and citrate gel combustion." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 90.2 (2007): 393-397.
- 14- Mendez, M., et al. "Effect of the La (OH)₃ preparation method on the surface and rehydroxylation properties of resulting La₂O₃ nanoparticles." *Journal of nanoparticle research* 15.3 (2013): 1-16.
- 15- Fleisch, Theo H., Robert F. Hicks, and Alexis T. Bell. "An XPS study of metal-support interactions on PdSiO₂ and PdLa₂O₃." *Journal of Catalysis* 87.2 (1984): 398-413.
- 16- Neumann, A., and D. Walter. "The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide." *Thermochimica acta* 445.2 (2006): 200-204.
- 17- Fleming, Peter, et al. "The rapid formation of La (OH)₃ from La₂O₃ powders on exposure to water vapor." *Journal of the American Ceramic Society* 93.4 (2010): 1187-1194.
- 18- Suryanarayana, C : *Progress Materials Science* 1: 46 (2001)
- 19- Lutterotti, Luca, et al. "Microstructural characterisation of amorphous and nanocrystalline structures through diffraction methods." *Materials Science Forum*. Vol. 343. Trans Tech Publications Ltd, 2000.
- 20- Toulbi, L., et al. "Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials." *Journal of nuclear materials* 417.1-3 (2011): 225-228.
- 21- Pasebani, Someyah, et al. "Mechanical alloying of lanthana-bearing nanostructured ferritic steels." *Acta materialia* 61.15 (2013): 5605-5617.
- 22- Tebib, Wassila, et al. "Structural study of the mechanically alloyed Fe-P." *International Journal of Nanoparticles* 3.3 (2010): 237-245.
- 23- Courtney, H. Thomas. "Mechanical Behavior of Materials, McGra-Hill International Edition." *Materials Science Series* (1990).
- 24- Gaffet, Eric, and M. Harmelin. "Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon." *Journal of the Less Common Metals* 157.2 (1990): 201-222.

- 25- Schlump, W., and H. Grewe. "New Materials by Mechanical Alloying Techniques." Arzt and L. Schultz eds., Deutsche Gesellschaft für Metallkunde eV, Germany 307 (1989).
- 26- Merk, N., E. Gaffet, and G. Martin. "A calorimetric study of mechanically induced phase transformations in Ni–Zr alloys." *Journal of the Less Common Metals* 153.2 (1989): 299-310.
- 27- Tonejc, A., et al. "Comparison of the transformation sequence from γ -AlOOH (boehmite) to α -Al₂O₃ (corundum) induced by heating and by ball milling." *Materials Science and Engineering: A* 181 (1994): 1227-1231.
- 28- Azzaza, S., S. Alleg, and J. J. Su. "Phase transformation in the ball milled Fe₃₁Co₃₁Nb₈B₃₀ powders." (2013).
- 29- Chabi, Thaounza, et al. "Effect of the boron content on the amorphization process and magnetic properties of the mechanically alloyed Fe_{92-x}Nb₈B_x powders." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 32.4 (2019): 893-901.
- 30- Liu, Tong, et al. "Structure evolution of Y₂O₃ nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing." *Progress in Natural Science: Materials International* 23.4 (2013): 434-439.
- 31- Saber, Mostafa, et al. "Size effect of primary Y₂O₃ additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys: Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM." *Journal of Nuclear Materials* 452.1-3 (2014): 223-229.
- 32- Cristóbal, Adrian Alberto, et al. "Mechanosynthesis and magnetic properties of nanocrystalline LaFeO₃ using different iron oxides." *Materials Research Bulletin* 44.5 (2009): 1036-1040.
- 33- Cristóbal, A. A., et al. "Synthesis, structure and magnetic properties of distorted Y_xLa_{1-x}FeO₃: Effects of mechanochemical activation and composition." *Materials Chemistry and Physics* 130.3 (2011): 1275-1279.
- 34- Cristóbal, A. A., et al. "Mechanochemically assisted synthesis of yttrium–lanthanum orthoferrite: Structural and magnetic characterization." *Journal of Alloys and Compounds* 495.2 (2010): 516-519.
- 35- Sorescu, Monica, Tianhong Xu, and Alex Hannan. "Initial stage growth mechanism of LaFeO₃ perovskite through magnetomechanical ball-milling of lanthanum and iron oxides." *American Journal of Materials Science* 1.1 (2011): 56-66.

- 36- Slimi, M., J. J. Suñol, and M. Khitouni. "Morphology, structural and thermal characterization of nanocrystalline Ni 50 Cu 30 (Fe 2 B) 10 P 10 powders prepared by mechanical alloying." *The European Physical Journal Plus* 131.5 (2016): 1-8.
- 37- Boukherroub, N., et al. "Microstructure and magnetic properties of nanostructured (Fe_{0.8}Al_{0.2})_{100-x}Si_x alloy produced by mechanical alloying." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 385 (2015): 151-159.
- 38- Bensalem, R., et al. "Solid state amorphisation of mechanically alloyed Fe-Co-Nb-B alloys." *International Journal of Nanoparticles* 4.1 (2011): 45-52.
- 39- Slimi, M., et al. "Structural characterization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe₆₀Ni₂₀Cr₁₀B₁₀ alloy prepared by high energy ball milling." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393 (2015): 157-164.
- 40- Alleg, S., et al. "Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74.4 (2013): 550-557.
- 41- Đorđević, Vesna, et al. "Comparative structural and photoluminescent study of Eu³⁺-doped La₂O₃ and La (OH)₃ nanocrystalline powders." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75.2 (2014): 276-282.
- 42- Sorescu, Monica, et al. "Investigation of LaFeO₃ perovskite growth mechanism through mechanical ball milling of lanthanum and iron oxides." *Journal of materials science* 46.20 (2011): 6709-6717.
- 43- Schrefl, Thomas, Josef Fidler, and H. Kronmüller. "Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets." *Physical Review B* 49.9 (1994): 6100.
- 44- Kaczmarek, K., et al. "Anderson localization of 3 d Mn states in semi-Heusler phases." *Physical Review B* 60.1 (1999): 373.
- 45- Shokrollahi, H. E. J. K., and K. Janghorban. "Soft magnetic composite materials (SMCs)." *Journal of Materials Processing Technology* 189.1-3 (2007): 1-12.
- 46- Pfeifer, F., and C. Radloff. "Soft magnetic Ni-Fe and Co-Fe alloys-some physical and metallurgical aspects." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 19.1-3 (1980): 190-207.
- 47- Giovannini, B., and A. J. Heeger. "Relaxation des spins nucléaires dans les alliages dilués." *Solid State Communications* 7.2 (1969): 287-290.
- 48- Fallot, M. "Ferromagnétisme des alliages de fer." *Annales de Physique*. Vol. 11. No. 6. EDP Sciences, 1936.

Conclusion générale :

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'élaboration d'un mélange de poudre de Fe – 10% La(OH)₃ par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe et La(OH)₃ dans un broyeur planétaire type Fritsch pulvérisette P7.

L'évolution morphologique, structurale et thermique ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les diagrammes de la diffraction de rayons X ont été affinés en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, qui permet de déterminer les différents paramètres de maille des phases formées au cours du broyage ainsi que les pourcentages volumiques et la taille des cristallites. L'analyse par DRX montre le caractère nanocristallin de l'ensemble des poudres broyées et traitées thermiquement. Les changements du comportement magnétique avec le temps de broyage ont été étudiés par mesures magnétiques (VSM).

Les principaux résultats peuvent se résumer en plusieurs points :

- La poudre broyée révèle différents types d'agglomérats ayant des formes irrégulières et non uniformes. L'étude morphologique montre les effets de fracture et soudure à froid au cours du broyage accompagné par un grossissement des particules de poudres. Une faible contamination, due probablement aux outils de broyage (billes, jarres), a été détectée par l'analyse EDS.
- Le mélange des poudres favorise une probable dissolution de la phase La(OH)₃ pendant le broyage en La et O accompagnée de la formation de deux phases alpha-Fe type solution solide, avec de tailles de cristallites et contraintes différents.
- L'affinement Rietveld des spectres de DRX des mélanges broyés durant 5 h et 10 h montre une réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et une augmentation du taux de microdéformations. La nanocristallisation se développe au cours du broyage et la taille des cristallites diminue jusqu'à l'échelle nanométrique (~ 13nm) après 10 h de broyage.
- La phase pérovskite LaFeO₃ se forme après 5 h de broyage. Toutefois, après 10 h de broyage, elle se dissout ou se transforme en une phase de type amorphe.
- Les mesures magnétiques révèlent que le broyage induit une augmentation de champs coercitifs et une diminution de l'aimantation à saturation à la température ambiante. Les valeurs respectives du champ coercitif, l'aimantation de saturation et de

l'aimantation rémanente, après 10 h de broyage, sont respectivement de l'ordre de 70.1 Oe, 195.2 emu/g et 6.41 emu/g.

- Après traitement thermique, la taille des cristallites reste à l'échelle nanométrique. La DRX montre la formation des oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), en présence de la phase LaFeO_3 et des solutions solides du fer.
- L'analyse calorimétrique différentielle montre l'existence de pics étalés, relatifs à la relaxation de la structure et au grossissement des grains, entre les températures variant entre 100°C et 300°C. L'existence de différents pics endothermiques et exothermiques (à 300 - 700 °C) correspondent aux transformations qui ont eu lieu au cours du broyage.

Des perspectives peuvent être envisagées pour compléter ce travail comme :

- L'augmentation du taux de $\text{La}(\text{OH})_3$ de (10 % à 25 %).
- L'accroissement du temps de broyage de (15 h à 25 h) et du temps de recuit (1 à 3h) pour favoriser la formation de la pérovskite.

Structure Evolution of La(OH)₃ /Fe Composite During Ball Milling

Samira Lalaoua^{1,a*}, Bouguerra Bouzabata^{1,b}, Safia Alleg^{1,c},
Abdelmalik Djekoun^{1,d}, David Shmool^{2,e}

¹Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Department of Physics, Faculty of Sciences, University Badji Mokhtar, BP 12, 23000 Annaba, Algeria.

²Groupe d'Etude de la Matière Condensée, University of Versailles/Saint-Quentin, University of Paris-Saclay

^aaalaouasamira@yahoo.fr, ^bh_bouzabata@yahoo.fr, ^csafiaalleg@yahoo.com,
^dabdel23djekoun@yahoo.com, ^edavid_schmooll@uvsq.fr

Keywords: ODS, ball milling, Lanthanum oxide, SEM, DRX, VSM.

Abstract. Fe-10wt% La(OH)₃ composite powders have been fabricated by ball milling, under argon atmosphere for milling periods of 0, 5 and 10 h, respectively. Changes in structural, morphological, thermal and magnetic properties of the powders during mechanical alloying and during subsequent annealing have been examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). XRD results: showed the formation of new phases (Fe and LaFeO₃ perovskite) created through the ball milling. The results showed that the crystalline size of ball milled powders decreased with increasing the milling time. In fact, after 10 h of ball milling, La(OH)₃ changes from nanostructure in amorphous structure. The magnetic measurements display a distinct saturation magnetization and coercivity.

Introduction

Oxide dispersion strengthening (ODS) is a reinforced oxide dispersion alloy, which presents a high radiation resistance and thermal conductivity and high operating temperature. ODS promising candidates for cladding materials in advanced generation nuclear reactors and future fusion and fission reactors [1-2].

The nanometric dispersed oxides La₂O₃, Y₂O₃, Eu₂O₃ in the matrix of (iron, Ni, Zr or steel), are efficient obstacles to pin dislocations [3-6]. The nano-precipitation of the dispersed oxide occurs during the consolidation process [7].

ODS is produced by ball milling followed by consolidation at high temperature (sintering, isostatic sintering) [8-11]. Many researchers have studied ODS using different oxides and methods. The studies revealed that the nano-precipitates are basically composed of Ti, O, Al and Y. Massey. C. P et al. studied the ball milled Fe-Cr-Al-Zr-Y₂O₃ for 40 h, with ball to powder ratio of 10:1 and investigated the effect of Y, Al, O through the ball milling [12]. Wang, et al. obtained the Fe-25Cr-20Ni-0.35Y₂O₃-0.5 Ti by ball milling for at 300 rpm for 30 h, and they explain the effect of the precipitate in the mechanical behavior of the obtained compound [13]. Saber, et al. studied the Fe-14Cr-0.4Ti alloy by ball-milling with different amounts of Y₂O₃ content up to 10 wt. %, to know the oxide dispersion in the matrix [14].

Tong, et al. have treated the microstructure of Fe-25% Y₂O₃ mechanically milled by a planetary ball mill with ball to powder ratio of 15:1 at 300 rpm for 48 h, when all elements are distribute homogenously inside the powders [15]. Raghavendra, et al. have observed the microstructure of Fe-15% ZrO₂ formed after grinding at rotation speed of 300 rpm for 100 h, and studied the dispersion of the element in the matrix and recognize the mechanical properties [16]. Gharsallah, et al. has verified the structural and magnetic properties of Fe-25% Al, which prepared by ball milling of iron with aluminum with ball to powder weight ratio used is 12:1 at 700 rpm rotation speed [17]. Li, et al. produce ODS by milled the Fe, Cr, W and Ti with the nanoscale oxide (La₂O₃, Y₂O₃ and Ce₂O₃) for 50 h and followed by the spark plasma sintering, they showed that ultra-fine particles are formed (Y₂Ti₂O₇, La₂Ti₂O₇ and Ce₂Ti₂O₇) [18]. Pasebani, et al. worked on Fe-Cr-Ti-Mo and La₂O₃ in order to obtain

the structural and mechanical properties, when they balled the Fe-Cr-Ti-Mo with La_2O_3 for 20 h the study verify the effect of ball size, time and oxide [19]. Shariati, et al. and Draoui, et al. demonstrated that the Carbon fibers or carbon nanotube are responsible for reinforcing the materials [20, 21].

Rare earth oxides and their mixed oxides are useful materials with luminescent, catalytic, electric, and magnetic properties. Lanthanum, the lightest element in the lanthanide series [22], is insoluble in iron, but has an affinity for oxygen. Pasebani, et al. observed the incorporation of lanthanum oxide into the matrix; they milled Fe-5% La_2O_3 for 10 h, they have proved that during milling, only the peaks of iron [19].

The combination of iron oxide (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) and rare earth oxide (La_2O_3 , Y_2O_3 ...) might form an alloy of perovskite type, called orthoferrite AFeO_3 , with orthorhombic structure where B site is occupied by iron. The orthoferrite is considered as a weak ferromagnetic material [23-26].

ABO_3 may be synthesized by different procedures like, combustion of citrate or nitrate [27-28], pyrolysis process [29], hydrothermal method [30] or ball milling [31-32]. Perovskites are used in various applications such as catalysts, fuel cells or magnetic materials [24, 31, 33].

All studies reported the effect of oxide such La_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 and Ti_2O_3 ... in structure of the matrix (iron, steel...) synthesized by ball milling method. On the other hand, in our knowledge, it was not found in the bibliography a study on effect of $\text{La}(\text{OH})_3$. The objective of this study is to investigate the distribution of $\text{La}(\text{OH})_3$ in the matrix of iron and its effect on the structural and magnetic properties of the matrix. In addition, the formation of the perovskite phase under these conditions, was discussed.

Experimental

Sample preparation

Fe (30 μm), $\text{La}(\text{OH})_3$ (2 μm) powders were used as precursor materials. The powders (3 g) for such matrix were blended together and ball milled in the proportion of:

Fe – 10 wt.% $\text{La}(\text{OH})_3$

The milling procedure was realized in a planetary ball mill under argon atmosphere using hardened steel balls and vials (45 mL). The balls-to-powder mass ratio was around 16:1 and the rotation speed was 300 rpm, during 0, 5 and 10 h.

The milling stopped $\frac{1}{4}$ h each 1 h, so as to avoid the increase of the temperature inside the vials. Ball milled powders were annealed for 1 h at 700 °C under vacuum.

Characterization

The morphologies of the milling powders were analyzed using a Scanning Electron Microscope (JEOL 7001F), working at 30 keV, and attached to an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The X-ray powder diffraction patterns of samples were collected using a Panalytic diffractometer, with $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) radiation, in a ($\theta-2\theta$) Bragg-Brentano geometry. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were realized with DSC-800 in the temperature range of 30 to 700 °C at a constant heating rate of 10 °C/min under argon atmosphere. All the milled and treated samples were characterized by a Vibrating Sample Magnetometer VSM (Lake Shore 7300).

Results and Discussion

Morphology of ball milled powder

Scanning electron micrographs (MEB, EDS) of the un-milled and milled powder are shown in Fig.1. Ball milling create radical changes in morphology of the powders that undergo severe plastic deformation (cold welding and fracturing) [34, 35].

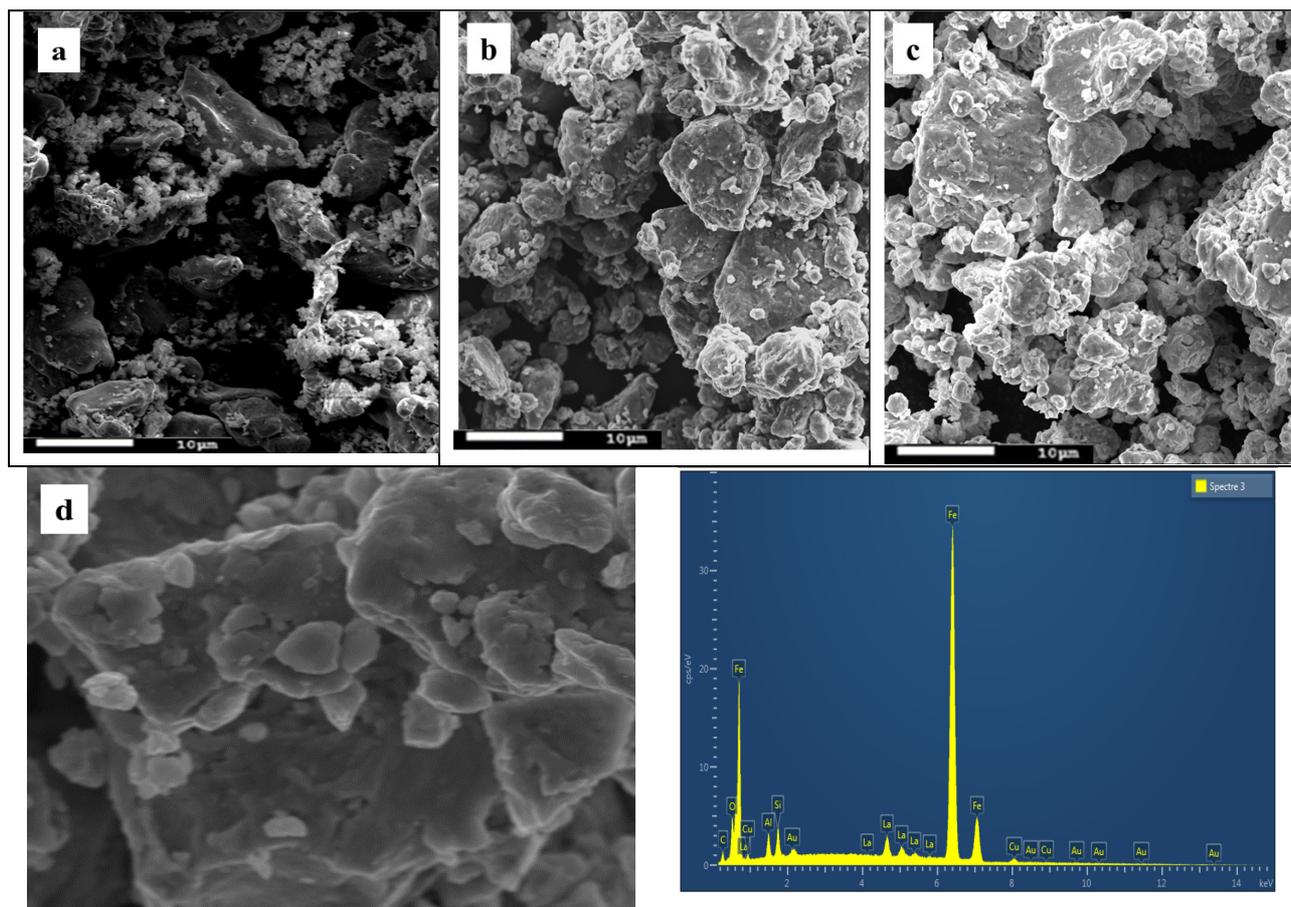


Fig. 1 SEM- EDS morphologies of the powders milled for different times; a (0 h), b (5 h) and c (10 h).

Fig.1 (a) shows the as milled powder of iron matrix with irregular shape, the finer particles are the oxide and the greater one is the Fe. When the milling time increases, the particle size tends to decrease (Fig. 1(b)). The existence of bigger and smaller particles results from the competition between fracturing and cold welding. After 10 h of grinding (Fig.1(c)), the particles tend to be smaller, and agglomerates due to cold welding. EDS spectrums in Fig. 1(d) of the milled powders for 10 h show the presence of the introducing element (Fe, La). One can see some peaks, indicating the contamination into the vessel. These elements contents are small to be detected by XRD.

Structural Analysis

Fig. 2 illustrates the X-ray diffraction patterns of the mixed Fe-10% La(OH)₃ powders milled for different times. Peaks attributed to Fe ($a = 2.86 \text{ \AA}$; space group Im3m), La(OH)₃ ($a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 6.52 \text{ \AA}$; space group P 63/m) phases are observed in the diffraction pattern of the preliminary powder. Fig. 2 shows the broadening of the peaks, disappearing of the La(OH)₃ phase, formation of LaFeO₃ after 5 h of milling. The broadening of the diffraction peaks can be ascribed to the decrease of the crystallites size and the rise of the internal micro-strains owing to the quantity of crystalline defects (vacancies, grain boundaries, dislocations, etc.) produced by the severe plastic deformation [36-38].

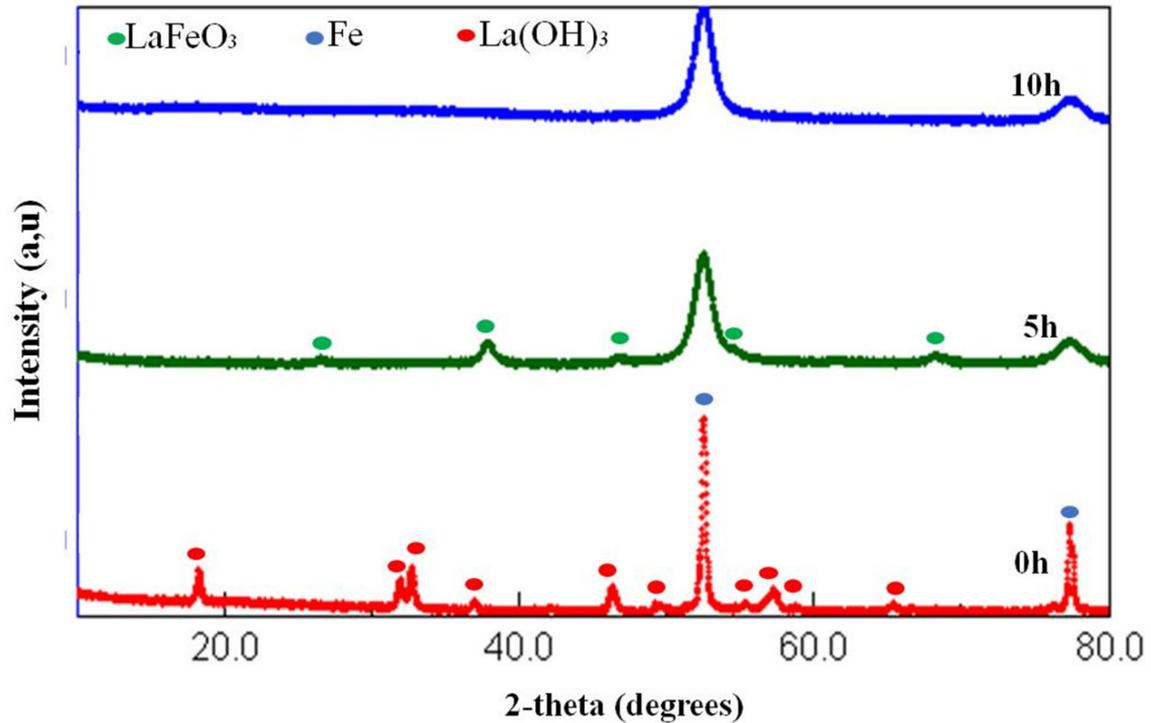


Fig. 2 XRD patterns of the as-milled and milled powders for 0, 5 and 10 h.

The disappearance of La(OH)_3 diffraction peak after milling can be attributed to: (i) decomposition of La(OH)_3 into La and O, then dissolution in the matrix; (ii) the crystallite size of La(OH)_3 is finer, so it's not detectable by X-rays [7, 19]. The refinement of the XRD pattern of the milled powder for 5 h (Fig. 3) shows the presence of two phases of iron. These two phases have a variation of lattice parameters ($a_1 = 2.86 \text{ \AA}$, $a_2 = 2.87 \text{ \AA}$) but different crystallite sizes, and different micro-strains.

The obtained phases are the results of severe plastic deformation which can lead to change in compositions and introduction of a significant concentration of point defects by ball milling [14, 39], or the introduction of lanthanum atom in the iron structure to form solid solution [40]. Pasebani, et al. and Rajulapati, et al. have not detected the formation of solid solution by ball milling [19, 41].

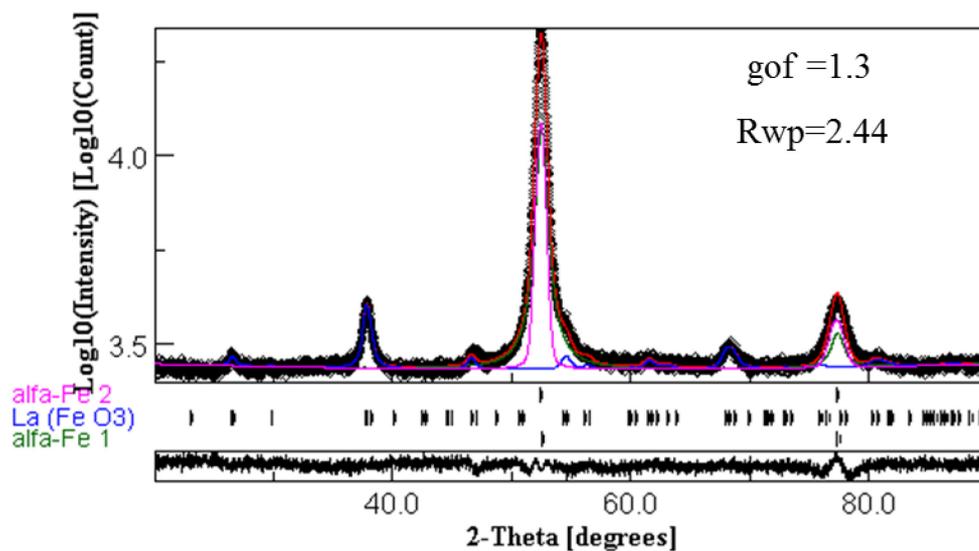


Fig. 3 Rietveld refinements of the XRD patterns for 5 h of milling.

The rapid diffusion of atoms from one grain to another promotes the homogenization and formation of solid solutions. In addition, the energy stored in the grain boundaries of nanocrystalline

materials is used to form the solid solutions [42]. The crash and friction during milling caused the increase of the local temperature which helped the diffusion of alloying atom into the matrix.

The spectra present a new phase with orthorhombic structure LaFeO_3 , space group Pnma ($a = 5.48 \text{ \AA}$; $b = 7.84 \text{ \AA}$; $c = 5.55 \text{ \AA}$), crystallite size 25 nm and 7% of weight. The main phase is principally produced by the ball milling which is a non-equilibrium method. These perovskite is formed by a chemical reaction between iron and lanthanum hydroxide.

The formation of this phase may have occurred by the oxidation of one of transition metal during grinding and then the combination with lanthanum oxide [43]. The local temperature can reach high value which promotes certain thermally activated transformations [39, 44]. Kimizuka, et al. reported that LaFeO_3 phase is formed at high temperature and high pressure, between iron and lanthanum oxide (high temperature phase diagram) [45]. The LaFeO_3 phase have found after ball milled for 48 h and heat treated at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [15].

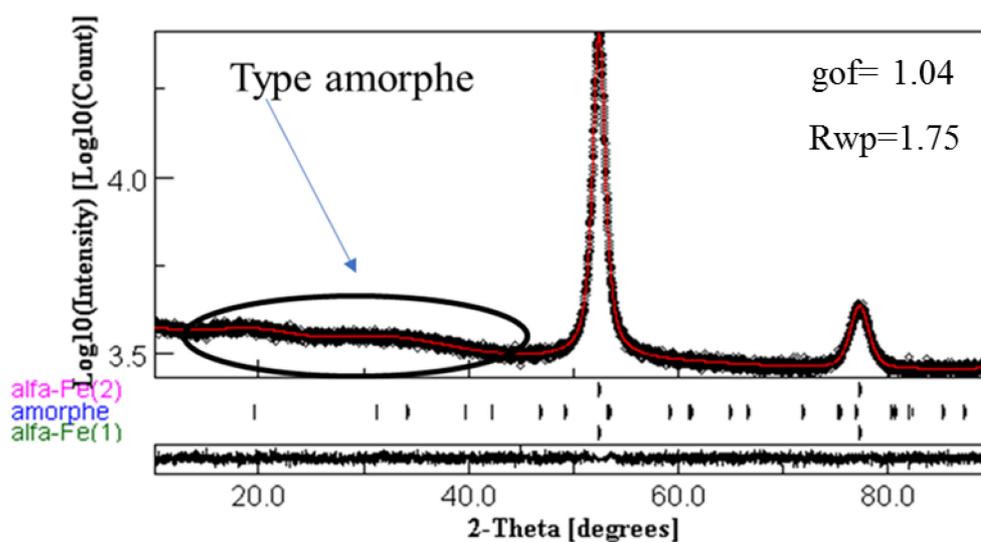


Fig. 4 Rietveld refinements of the XRD patterns for 10 h of milling.

The XRD pattern for the powder milled for 10 h is shown in Fig. 4, which presents three phases; two phases Fe and the wide amorphous halo (located at $2\theta = 35^\circ$) due to finer particles of $\text{La}(\text{OH})_3$ with nanometer scale ($\leq 1 \text{ nm}$) or to the fragmented $\text{La}(\text{OH})_3$ phase into La and O during ball milling. The lanthanum is still existing according to the EDS spectrum. The amorphization mechanism assumed that the powder particles melted because of the very high rate of plastic deformation and consequent rise in the powder temperature. In ball milling process, the accumulation of structural defects such as vacancies, dislocations, grain boundaries and anti-phase boundaries lead to the destabilization of the crystalline phase [38, 46]. Tong, et al. detected the amorphous phase after 48 h of milling, and reported the oxides systems have trend to form amorphous structure during ball milling [15]. The amorphous phase is not detected by diffraction; likely the fragmented yttria is presented at the crystallite interface [14]. The powder particles are subject to high-energy impact forces by the balls inside the vials and the low percentage of this phase provoke the dissolution of LaFeO_3 phase.

The lattice parameter (Fig. 5) of the obtained phases is increasing ($a_1 = 2.86 \text{ \AA}$, $a_2 = 2.86 \text{ \AA}$), and this increase is due to the defect, micro-strain and crystallite size, resulting from the powder during milling. This increase may also be due to the substitution of lanthanum atom in the matrix structure.

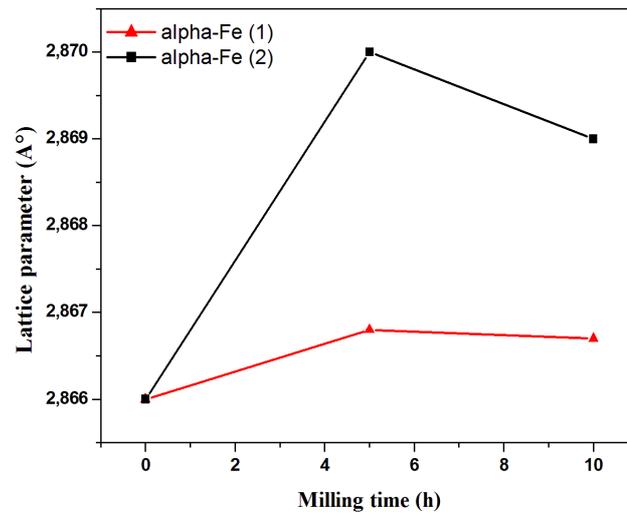


Fig. 5 Lattice parameter variations of the samples against milling time.

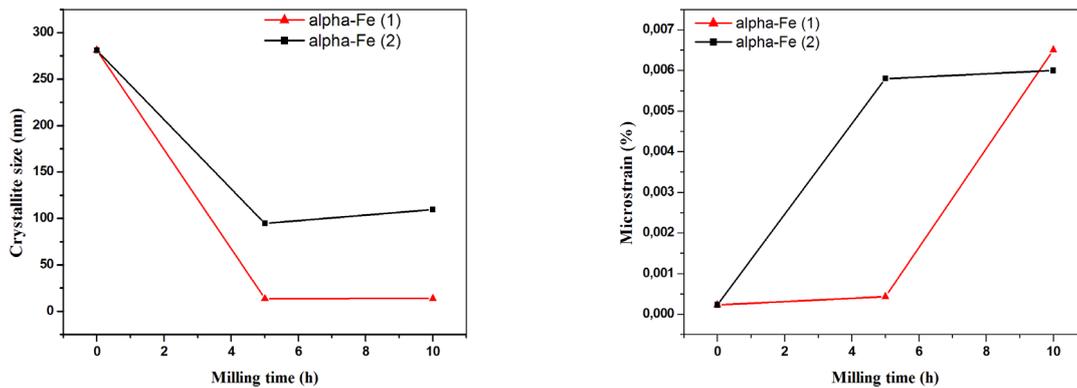


Fig. 6 Crystallite sizes and micro strains variation with the milling time.

The variation of the crystallite size, and the lattice micro strains, as a function of milling time are plotted in Fig. 6. The small crystallites are shaped after plastic deformation to which the powder particles were subject during milling or from the joining of small nanoparticles. In fact, the nature of the preliminary powders (ductile/brittle) influences the mixing of powder particles through the milling process. The ductile materials can easily be deformed under compression effect, whereas the brittle materials tend to resist the abrasion and compression impact^[39]. In the first 5 h of milling, ball milling process leads to a rapid decrease in the crystallite size. After 10 h of milling, a slight decrease is observed due to the fact that the particles are repeatedly flattened, cold welded, fractured and rewelded.

Thermal Analysis

In order to recognize the formation of a new phase, it is required to describe the thermal properties of the materials. Once the sample suffers a change, it is established by the presence of endothermic or exothermic peaks showing an absorption or emission of heat that can be measured by DSC. Fig. 7 displays the DSC scans of the different milled powders as a function of milling time. Thermal annealing carries to the relaxation of the presented strains through the ball milling. The first exothermic peak ranging from 100 to 300 °C can be attributed to strains relaxation, recovery and structural relaxation^[35, 47].

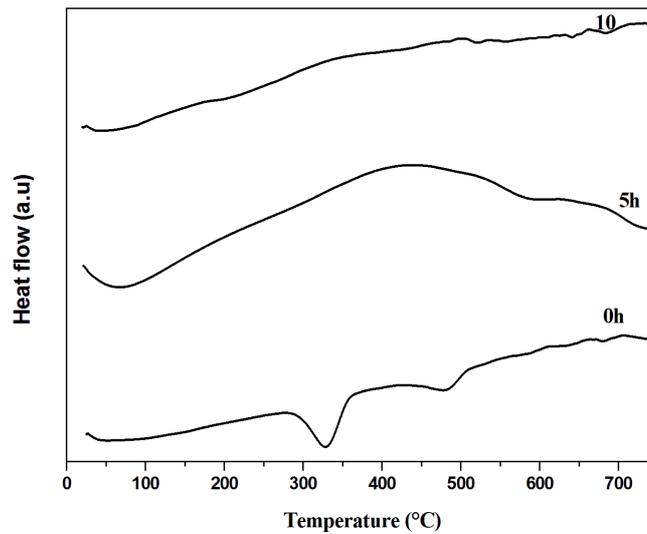


Fig. 7 DSC scans of the powders milled for different milling times.

Two endothermic peaks can be clearly observed from the DSC measurement, with peak temperatures at 350 and 500 °C, respectively ^[31]. These two peaks are owed to the dehydration of $\text{La}(\text{OH})_3$, by the two following chemical reaction ^[48] :



As the milling progresses, there is no endothermic peak corresponding to the dehydration of $\text{La}(\text{OH})_3$. There is one wide band from 300 to 600 °C at 5 h, in DSC curve which is due to the crystallization of the formed LaFeO_3 , as was confirmed by X-ray diffraction.

Heat Treatment

Structural and microstructural analysis

Fig. 8 shows the XRD traces of 5 and 10 h milled Fe–10% La_2O_3 powders after heat treatment at 700 °C for 1 h under vacuum. The aim of powder annealing is to verify the stability of the perovskite phase. The XRD spectra after annealing exhibits strong and large diffraction peaks of iron with some weak peaks of iron oxide ^[49]. The existence of iron oxide is due to the atmosphere of the powder which contain moisture. The crystallites size of iron is increased to reach 82, 100 nm at 5, 10 h successively. The LaFeO_3 phase is still present at 5 h with crystallite size 90 nm and 4 % of weight. The little change in the cell parameter ($a = 5.53 \text{ \AA}$; $b = 7.77 \text{ \AA}$; $c = 5.55 \text{ \AA}$) is due to the relaxation during heat treatment.

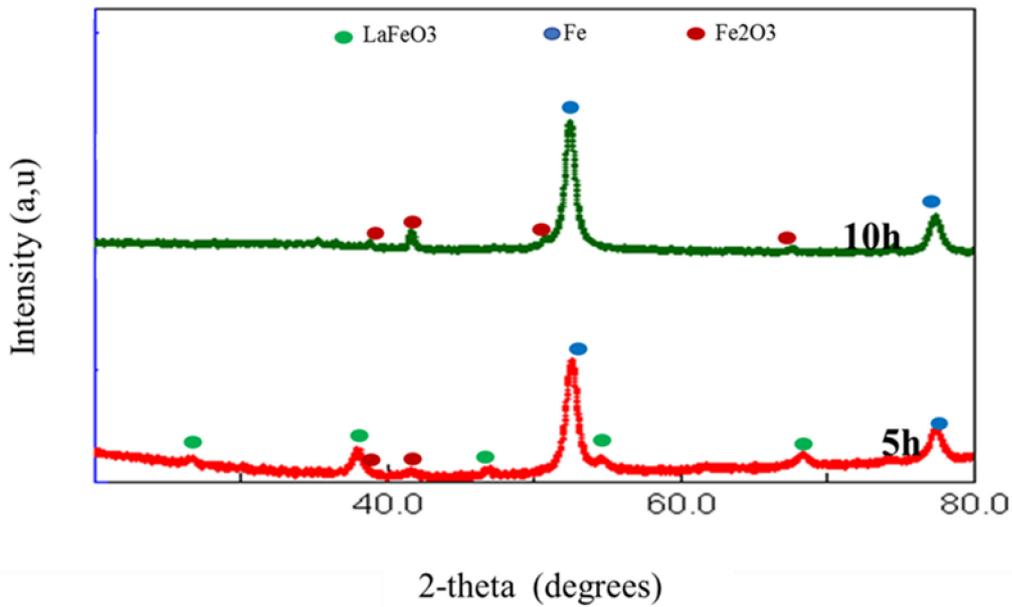


Fig. 8 XRD patterns of the powders milled (5, 10 h) and treated at 700°C for 1 h.

Magnetic properties

The variation of magnetization of the as-milled and treated powders with the magnetic field is shown as a function of milling time in Fig. 9. The powders have undergone severe plastic deformation due the ball milling, so that the microstructure is altered, resulting change in magnetic properties. This change can be influenced by the chemical composition, crystallite size, magnetic anisotropy, particles size, morphology, etc. [37, 44, 47].

The variation in saturation magnetization, M_s , with progressive milling time offers other knowledge to the processes occurring through ball milling. In the Fig. 9, the M_s value decrease from 231.3 emu/g to 195.2 emu/g during milling time. Since the saturation magnetization is usually observed as independent of the microstructure and powerfully depends on the chemical composition. The decrease of M_s during milling may be due to the existence of nonmagnetic La in the neighboring of bcc Fe lattice.

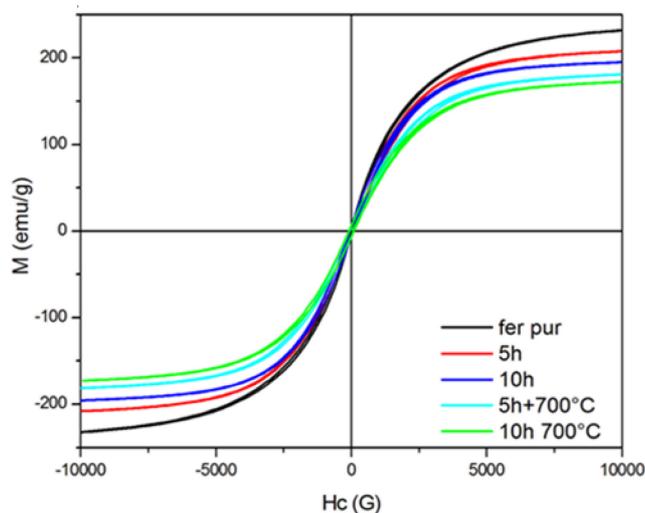


Fig. 9 Hysteresis loops dependence on milling time of milled and treated powders.

The decrease in magnetization can be explained also by the modification of 3d band structure, which are responsible for the ferromagnetism. The formation of the anti-ferromagnetic phase LaFeO_3

at 5 h of milling can be attributed to the change of saturation magnetization. After 10 h of milling, the M_s increase may be explained by the presence of iron which is a ferromagnetic phase.

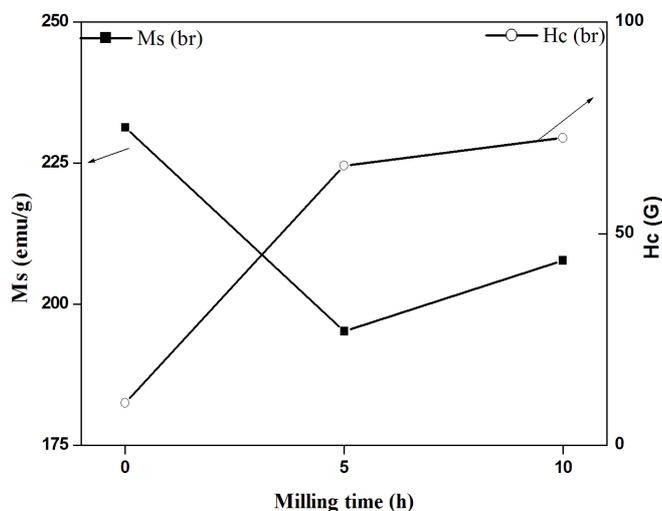


Fig. 10 Evolution of saturation magnetization and coercive field with milling time.

The coercivity (Fig. 10) is very sensitive to microstructure changes, strains, and impurities. The increase of the coercivity H_c with the milling time can be attributed to the decrease of the crystallite size but additionally it can be associated with the increased stresses which increase with milling time.

Conclusion

The Fe-10 wt.% $\text{La}(\text{OH})_3$ nanocomposite has been synthesized by mechanical milling for 0, 5 and 10 h and characterized with SEM, XRD, DSC and VSM analysis.

The non-equilibrium process leads to significant modifications in the end product. The particle size and the grain size decrease in the mechanical milling process.

After 10h of milling, an amorphous phase was formed for the Fe-10 wt.% $\text{La}(\text{OH})_3$ matrix. This could be attributed to a refinement of the crystallites down to the 2 nm. The detectable phase of LaFeO_3 perovskite was found after 5 h.

The DSC results suggested the two-step dehydration of the $\text{La}(\text{OH})_3$ to LaOOH and then to La_2O_3 . After annealing at 700 °C for 1 h, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is formed. The coercivity increases with increasing the milling time in the matrix.

References

- [1] Wu, S, Li, J, Li, W, & Liu, S, Characterization of oxide dispersoids and mechanical properties of 14Cr-ODS FeCrAl alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 814 (2020) 152282-152292.
- [2] Zhou, X, Ma, Z, Yu, L, Huang, Y, Li, H, & Liu, Y, Formation mechanisms of Y–Al–O complex oxides in 9Cr-ODS steels with Al addition, *Journal of materials science*, 54 (10) (2019) 7893-7907.
- [3] Guo, Y, Li, M, Li, P, Chen, C, Zhan, Q, Chang, Y, & Zhang, Y, Microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthened FeCoNi concentrated solid solution alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 820 (2020) 153104-153120.
- [4] Chauhan, A, Bergner, F, Etienne, A, Aktaa, J, de Carlan, Y, Heintze, C, Litvinov, D, Hernandez-Mayoral, M, Onorbe, E, Radiguet, B, Ulbricht, A, Microstructure characterization and strengthening mechanisms of oxide dispersion strengthened (ODS) Fe-9% Cr and Fe-14% Cr extruded bars, *Journal of Nuclear Materials*, 495 (2017) 6-19.

-
- [5] Xu. H, Li. W, Sha. X, Meng. J, Kang. C, Wang. W, Zang. X & Wang. Z, Effects of Zr addition on the microstructural stability of 15Cr-ODS steels under elevated-temperature annealing, *Fusion Engineering and Design*, 138 (2019) 231-238.
- [6] Kumar. D, Prakash. U, Dabhade. V. V, Laha. K, & Sakthivel. T, Development of oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steel through powder forging, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26.4 (2017) 1817-1824.
- [7] Toualbi. L, Ratti. M, André. G, Onimus. F, & De Carlan. Y, Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials, *Journal of Nuclear Materials*, 417 (1-3) (2011) 225-228.
- [8] Auger. M. A, Hoelzer. D. T, Field. K. G, & Moody. M. P, Nanoscale analysis of ion irradiated ODS 14YWT ferritic alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 528 (2020) 151852-151860.
- [9] Santra. S, Amirthapandian. S, Balaji. S, Panigrahi. B. K, Serruys. Y, & Robertson. C, Ion irradiation stability of oxide nano-particles in ODS alloys: TEM studies, *Journal of Nuclear Materials*, 528 (2020) 151861-151869.
- [10] Xu. S, Zhou. Z, Long. F, Jia. H, Guo. N, Yao. Z, & Daymond. M. R, Combination of back stress strengthening and Orowan strengthening in bimodal structured Fe-9Cr-Al ODS steel with high Al addition, *Materials Science and Engineering, A* 739 (2019) 45-52.
- [11] He. P, Hoffmann. J, & Möslang. A, Effect of milling time and annealing temperature on nanoparticles evolution for 13.5% Cr ODS ferritic steel powders by joint application of XAFS and TEM, *Journal of Nuclear Materials*, 501 (2018) 381-387.
- [12] Massey. C. P, Dryepont. S. N, Edmondson. P. D, Terrani. K. A, & Zinkle. S. J, Influence of mechanical alloying and extrusion conditions on the microstructure and tensile properties of Low-Cr ODS FeCrAl alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 512 (2018) 227-238.
- [13] Wang. M, Zhou. Z, Sun. H, Hu. H, & Li. S, Effects of plastic deformations on microstructure and mechanical properties of ODS-310 austenitic steel, *Journal of Nuclear Materials*, 430(1-3) (2012) 259-263.
- [14] Saber. M, Xu. W, Li. L, Zhu. Y, Koch. C. C, & Scattergood. R. O, Size effect of primary Y₂O₃ additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys: Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM, *Journal of Nuclear Materials*, 452(1-3) (2014) 223-229.
- [15] Liu. T, Shen. H, Wang. C, & Chou. W, Structure evolution of Y₂O₃ nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing, *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4) (2013) 434-439.
- [16] Raghavendra. K. G, Dasgupta. A, Bhaskar. P, Jayasankar. K, Athreya. C. N, Panda. P, Saroja. S, Subramanya Sarma. V & Ramaseshan. R, Synthesis and characterization of Fe-15 wt.% ZrO₂ nanocomposite powders by mechanical milling, *Powder technology*, 287 (2016) 190-200
- [17] Gharsallah. H. I, Makhlof. T, Escoda. L, Suñol. J. J, & Khitouni. M, Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline Fe-25 at% Al and Fe-25 at% Al+ 0.2 at% B alloys prepared by mechanical alloying process, *The European Physical Journal Plus*, 131(4) (2016) 119.
- [18] Li. Z, Lu. Z, Xie. R, Lu. C, Shi. Y, & Liu. C, Effects of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ additions on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferrite alloys produced by spark plasma sintering, *Fusion Engineering and Design*, 121 (2017) 159-166.
- [19] Pasebani. S, Charit. I, Wu. Y. Q, Butt. D. P, & Cole, J. I, Mechanical alloying of lanthana-bearing nanostructured ferritic steels, *Acta Materialia*, 61(15) (2013) 5605-5617.

-
- [20] Shariati. A, Ghabussi. A, Habibi. M, Safarpour. H, Safarpour. M, Tounsi A, & Safa. M, Extremely large oscillation and nonlinear frequency of a multi-scale hybrid disk resting on nonlinear elastic foundation, *Thin-Walled Structures*, 154 (2020) 106840-106857.
- [21] Draoui. A, Zidour. M, Tounsi. A, & Adim. B, Static and dynamic behavior of nanotubes-reinforced sandwich plates using (FSDT), *Journal of Nano Research* (57) (2019) 117-135.
- [22] Ferby. V. A, Raj. A. M. E, & Bououdina. M, Structure and morphology of synthesized lanthanum hydroxide [La (OH) 3] nanocrystalline powders: study on fuel to oxidant ratio, *Journal of the Australian Ceramic Society* (2019) 1-10.
- [23] Coutinho. P. V, Cunha. F, & Barrozo. P, Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites LaFeO₃ and YFeO₃: A comparative study, *Solid State Communications* 252 (2017) 59-63.
- [24] Cristóbal. A. A, Botta. P. M, Aglietti. E. F, Conconi. M. S, Bercoff. P. G, & López. J. P, Synthesis, structure and magnetic properties of distorted Y_xLa_{1-x}FeO₃: Effects of mechanochemical activation and composition, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (3) (2011) 1275-1279.
- [25] Kucharczyk. B, Okal. J, Tylus. W, Winiarski. J, & Szczygieł. B, The effect of the calcination temperature of LaFeO₃ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation, *Ceramics International*, 45(2) (2019) 2779-2788.
- [26] Xue. F, Tian. Y, Jian. G, Li. W, Tang. L, & Guo. P, Ferroelectromagnetic pseudocubic BiFeO₃-LaFeO₃-PbFeO₂. 5: Leakage current, dielectric, and multiferroic properties at room temperature, *Ceramics International*, 46(1) (2020) 930-936.
- [27] Idrees. M, Nadeem. M, Siddiqi. S. A, Ahmad. R, Hussnain. A, & Mehmood. M, The organic residue and synthesis of LaFeO₃ by combustion of citrate and nitrate precursors, *Materials Chemistry and Physics*, 162 (2015) 652-658.
- [28] Jagadeeshwaran. C, Selvadurai. A. P. B, Pazhanivelu. V, & Murugaraj. R, Structure, Optical and Magnetic behavior of LaFeO₃ and LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-δ} by combustion method, *International Journal of Innovative Research in Science & Engineering*, (2013) 2347-3207.
- [29] Phokha. S, Pinitsoontorn. S, Rujirawat. S, & Maensiri. S, Polymer pyrolysis synthesis and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter*, 476 (2015) 55-60.
- [30] Sharma. N, Sharma. S. K, and Sachdev. K, Effect of precursors on the morphology and surface area of LaFeO₃, *Ceramics International*, 45(6) (2019): 7217-7225.
- [31] Sorescu. M, Xu. T, & Hannan. A, Initial stage growth mechanism of LaFeO₃ perovskite through magnetomechanical ball-milling of lanthanum and iron oxides, *American Journal of Materials Science*, 1(1) (2011) 56-66.
- [32] Sazelee. N. A, Idris. N. H, Din. M. M, Yahya. M. S, Ali. N. A, & Ismail. M, LaFeO₃ synthesised by solid-state method for enhanced sorption properties of MgH₂, *Results in Physics*, 16 (2020) 102844.
- [33] Anajafi. Z, Naseri. M, and Neri. G, Optical, Magnetic and Gas Sensing Properties of LaFeO₃ Nanoparticles Synthesized by Different Chemical Methods, *Journal of Electronic Materials*, 48(10) (2019) 6503-6511.
- [34] Patil. U, Hong. S. J, & Suryanarayana. C, An unusual phase transformation during mechanical alloying of an Fe-based bulk metallic glass composition, *Journal of alloys and compounds*, 389(1-2) (2005) 121-126.

-
- [35] Slimi. M, Azabou. M, Suñol. J. J, Khitouni. M, & Greneche. J. M, Structural characterization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe₆₀Ni₂₀Cr₁₀B₁₀ alloy prepared by high energy ball milling, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393 (2015) 157-164.
- [36] Alleg. S, Brahim. A, Azzaza. S, Souilah. S, Zergoug. M, Suñol. J. J, & Greneche. J. M, X-ray diffraction, Mössbauer spectrometry and thermal studies of the mechanically alloyed (Fe_{1-x}Mn_x)₂P powders, *Advanced Powder Technology*, 29(2) (2018) 257-265.
- [37] Zerniz. N, Azzaza. S, Chater. R, Abbas. H, Bououdina. M, & Bouchelaghem. W, Magnetic and structural properties of nanostructured Fe-20Al-2Cr powder mixtures, *Materials Characterization*, 100 (2015) 21-30.
- [38] Azzaza. S, Alleg. S, & Su J. J, Phase transformation in the ball milled Fe₃₁Co₃₁Nb₈B₃₀ powders, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3.01 (2013). 90.
- [39] Brahim. A, Alleg. S, Yamkane. Z, Lassri. H, Suñol. J. J, & Hlil. E. K, Effect of the Mn/Fe Ratio on the Microstructure and Magnetic Properties in the Powder Form (Fe_{1-x}Mn_x)₂P System, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(11) (2017) 3045-3054.
- [40] Li. W, Hao. T, Gao. R, Wang. X, Zhang. T, Fang. Q, & Liu. C, The effect of Zr, Ti addition on the particle size and microstructure evolution of yttria nanoparticle in ODS steel, *Powder technology*, 319 (2017) 172-182.
- [41] Rajulapati. S. K, Saggurthi. A. D, Yadav. A. S, & Meka. S. R, Crystallite size and microstrain in mechanically alloyed and heat treated Fe-25 wt.% Y₂O₃, *Materials Today: Proceedings*, 5(9) (2018) 16904-16911.
- [42] Alleg. S, Azzaza. S, Bensalem. R, Suñol. J. J, Khene. S, & Fillion. G, Magnetic and structural studies of mechanically alloyed (Fe₅₀Co₅₀)₆₂Nb₈B₃₀ powder mixtures, *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2) (2009) 86-89.
- [43] Cheng. J, Navrotsky. A, Zhou. X. D, & Anderson. H. U, Enthalpies of Formation of LaMO₃ Perovskites (M= Cr, Fe, Co, and Ni), *Journal of materials research*, 20(1) (2005) 191-200.
- [44] Suryanarayana. C, Mechanical alloying and milling, *Progress in materials science*, 46(1-2) (2001) 1-184.
- [45] Kimizuka. N, & Katsura. T, The standard free energy of the formation of LaFeO₃ at 1204 °C, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47(7) (1974) 1801-1802.
- [46] Chabi. T, Bensebaa. N, Alleg. S, Azzaza. S, Suñol. J. J, & Hlil. E. K, Effect of the Boron Content on the Amorphization Process and Magnetic Properties of the Mechanically Alloyed Fe_{92-x}Nb₈B_x Powders, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(4) (2019) 893-901.
- [47] Alleg. S, Kartout. S, Ibrir. M, Azzaza. S, Fenineche. N. E, & Suñol. J. J, Magnetic, structural and thermal properties of the Finemet-type powders prepared by mechanical alloying, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(4) (2013) 550-557.
- [48] Fleming. P, Farrell. R. A, Holmes. J. D, & Morris. M. A, The rapid formation of La (OH)₃ from La₂O₃ powders on exposure to water vapor, *Journal of the American Ceramic Society*, 93(4) (2010) 1187-1194.
- [49] Chaira. D, Phase transformation and microstructure study of nano-structured austenitic and ferritic stainless-steel powders prepared by planetary milling, *Powder Technology*, 259 (2014) 125-136.