HAL
open science

Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie

Florin Popa

To cite this version:

Florin Popa. Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00258428

HAL Id: tel-00258428

https://theses.hal.science/tel-00258428

Submitted on 22 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Technique de Cluj-Napoca

Université Joseph Fourier, Grenoble

THÈSE

Présenté par

POPA Florin

Pour obtenir le titre de docteur

Spécialité : physique

Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie

Soutenue le 1 février 2008

Composition du jury :

- MdC.dr. *Frédéric Mazaleyrat* - Rapporteur,
Université Paris XII, France;
- Prof.dr. *Viorel Pop* - Rapporteur,
Université Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca;
- Prof.dr. *Ioan Vida-Simiti* – Examinateur,
Facultaté de Science et Genie de Matériaux,
Université Technique de Cluj-Napoca;
- Prof.dr. *Radu Orban* - Invité,
Université Technique de Cluj-Napoca;
- Prof.dr. *Ionel Chicinaş* - Co-directeur,
Université Technique de Cluj-Napoca;
- Prof.dr. *Olivier Isnard* - Co-directeur,
Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Cluj-Napoca - Grenoble

Résumé

Le composé intermétallique Ni_3Fe et les alliages 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) ont été élaborés par broyage mécanique de haute énergie. Le temps minimum pour leur obtention a été établi. La formation de ces alliages a été suivie par diffraction de rayons X, de neutrons et analyses thermomagnétiques. Pour le composé intermétallique, l'effet bénéfique de recuits (à 400 et 450 °C) sur la formation de l'alliage et des propriétés magnétiques a été mis en évidence. La température de recristallisation et l'enthalpie de formation de Ni_3Fe ont été déterminées par analyses calorimétriques différentielles. L'évolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage et de la taille de grain est aussi présentée. La formation des alliages à base de nickel au cours de recuits a été analysée. Le diagramme broyage – recuit – transformation pour le composé Ni_3Fe a été étendu. Pour l'alliage NiFeMo, l'évolution de l'aimantation en fonction du temps de broyage est présenté, ainsi que la reproductibilité des propriétés magnétiques de diverses séries d'échantillons. La sensibilité de la diffraction neutronique a été utilisée pour mettre en évidence la présence de contamination par les jarres et/ou les billes lors de broyage long. Pour l'alliage NiFeCuMo, l'évolution de l'aimantation spontanée en fonction du temps de broyage est analysée. L'influence du temps de broyage sur la composition de l'alliage est montrée. Pour les longs temps de mécanosynthèse, une différence entre les températures de Curie mesurées en montée et en descente est alors observée et discutée.

Mots clés : matériaux nanocristallins, élaboration, mécanosynthèse, matériaux magnétiques doux, aimantation

Abstract

The Ni_3Fe intermetallic compound and the 79Ni16Fe5Mo and 77Ni14Fe5Cu4Mo (wt. %) alloys have been obtained by high energy mechanical milling. For the given conditions, the minimum time needed for theirs formation has been established. The alloys formation has been followed by X-ray and neutron diffraction and thermomagnetic analyses. For the Ni_3Fe intermetallic compound the annealing effect on his formation has been proved; the annealing temperatures were 400 °C and 450 °C. The recrystallization temperature and formation enthalpy of Ni_3Fe have been obtained by differential scanning calorimetry. The coercitive field evolution with milling time and crystallite size is also discussed. A formation mechanism of the Ni-Fe alloys under the temperature and magnetic field is proposed. A extended milling – annealing – transformation diagram for the Ni_3Fe formation is given. For the NiFeMo alloy, the magnetisation evolution with the milling time is showed; also the reproductibility of magnetic properties for different alloys series is discussed. The sensibility of neutron diffraction has been used to show the iron contamination by the containers and/or balls for the long milling times. For the NiFeCuMo alloy, the spontaneous magnetisation evolution with the milling time is analyzed. The long time milling influence to the alloy composition is showed. For the long milling times, a difference between the Curie temperature at heating and cooling is observed and discussed.

Keywords: nanocrystalline, obtaining, mechanical alloying, soft magnetic materials, magnetisation

Remerciements

En premier, je voudrais remercier ma famille pour tout le soutien apporté pendant ces trois années et jusque ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci dessous.

Je remercie mes deux directeurs de thèse, les professeurs : Ionel Chicinaş et Olivier Isnard pour leurs constants support et aide dans la canalisation de mes travaux de recherche et qui ont rendu possible la réalisation de cette thèse en cotutelle entre l'Université Technique du Cluj-Napoca, Roumanie et Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Un remerciement spécial est adressé à Monsieur Viorel Pop, professeur à l'Université Babeş-Bolyai, pour les discussions et suggestions qu'il m'a généreusement données et pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Frédéric Mazaleyrat, Maître de conférence à l'IUFM de Créteil (Paris XII), qui a aimablement accepté d'être rapporteur de thèse. Je le remercie vivement de son aide pour la réalisation des mesures de champs coercitifs au sein du laboratoire SATIE, CNRS, à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan.

Je tiens également à remercier Messieurs Ioan Vida-Simiti et Radu Orban professeurs à l'Université Technique de Cluj-Napoca de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Monsieur le professeur Zeno Spârchez a toute ma reconnaissance pour les très intéressantes discussions sur le sujet de la mécanosynthèse et pour toutes ses observations.

Pour messieurs Teofil Lung et Marcel Rus, les deux techniciens du Département de Science et Matériaux de l'UTCN, qui se sont occupés soigneusement du broyeur planétaire et qui ont fait les réparations (car le broyeur n'est pas très "jeune"). Il faut avouer que sans ces deux messieurs, je n'aurais pas pu élaborer les échantillons proposés dans mon plan de recherche. En plus, ils sont restés avec moi pendant les nuits froides de janvier quand j'ai préparé mes échantillons.

Je voudrais remercier également messieurs Luc Ortega, Pierre Bordet, Sebastien Pairis et Philipe Plaindoux de l'institut Néel pour leur aide dans l'apprentissage et l'application des techniques de la caractérisation de mes échantillons.

Parmi les collègues je remercie principalement Adriana Sorcoi, pour toute son aide et les précieuses indications et conseils qu'elle m'a donnés depuis mon arrivée dans le Département. En plus, la bonne humeur et les bonnes blagues que nous avons fait ont maintenu l'esprit éveillé et gai dans le bureau.

Je remercie tous les autres collègues de l'Université Technique, Raluca, Trandafir et Gabi, pour avoir réussi à me supporter dans notre bureau. Egalement pour Hervé qui a fait la même chose pendant mes séjours à l'Université Joseph Fourier/CNRS de Grenoble.

En dernier mot, pour mes « amis de midi » : Petr, Helga, Bogdana, Natalia et Stefan avec lesquels nous avons fait des innombrables blagues pendant les repas à midi et au delà …

Pour terminer, j'adresse tous mes remerciements pour le Ministère Roumain de la Recherche et de l'Education pour le soutien financier assuré par les bourses : CNCSIS 336/2005 et CNCSIS 1205/2006 (directeur - Ionel Chicinaş).

Egalement je voudrais remercier la région Rhone-Alpes pour le soutien financier de mes séjours en France par le programe MIRA.

Table de matières

Introduction…….. 8
1 Notions de magnétisme…… 10
Bibliographie……. 15
2 Alliages magnétiques Ni - Fe obtenus par fusion…….. 16
2.1 Alliages Ni – Fe binaires……. 16
2.1.1 Propriétés magnétiques…….. 20
2.1.1.1 Induction et aimantation……..…. 20
2.1.1.2 Perméabilité magnétique……..…. 21
2.1.1.3 Champ coercitif……..…… 24
2.1.1.4 Température de Curie……..…. 24
2.1.1.5 L'anisotropie magnétoscristalline et magnétostriction……... 25
2.1.2 Classification des alliages binaires Ni – Fe……...… 27
2.2 Alliages avec la base Ni ternaires et quaternaires ……. 27
2.2.1 L'alliage Supermalloy (79Ni16Fe5Mo, % massique) obtenu classiquement par fusion……...… 27
2.2.1 L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) obtenu classiquement par fusion……...… 31
Bibliographie……..… 35
3 Matériaux magnétiques nanocristallins…… 36
3.1 Préparation des matériaux nanocristallins……... 36
3.2 Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins…… 38
3.2.1 Le modèle de l'anisotropie moyennée……...…… 39
3.3 Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse……..……... 42
3.3.1 Matériaux nanocristallins obtenus par recristallisation des rubans amorphes……. 42
3.3.2 Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse……..……..…. 42
3.3.2.1 Alliages Fe – Co…….…. 43
3.3.2.2 Alliages Fe – Cu……..…… 45
3.3.2.3 Alliages Fe – Cr……..… 47
3.3.2.4 Alliages binaires Ni – Fe…… 48
3.3.2.4.1 La structure des alliages Ni – Fe obtenus par broyage mécanique……..…… 48
3.3.2.4.2 Formation des alliages par mécanosynthèse……. 51
3.3.2.4.3 Propriétés magnétiques……. 53
3.3.2.4.3 Conclusions…….. 59
3.3.2.5 Alliages ternaires et quaternaires Ni – Fe – X – Y…… 60
3.3.2.6 Conclusions……...…… 63
Bibliographie…….…… 63
4 Détails expérimentaux……...……...… 68
4.1 Broyage mécanique de haute énergie…… 68
4.1.1 Définition…….… 68
4.1.2 Appareillage……...…. 68
4.1.3 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse……...…. 70
4.1.4 Types des matériaux soumis au broyage…….. 72
4.1.5 Formation des phases par broyage mécanique……...…. 72
4.1.6 Modélisation de la mécanosynthèse…….. 74

7.1.7 Préparation des échantillons……..….. **74**
4.2 Diffraction de rayons X……... **75**
4.2.1 Taille des grains……..…… **75**
4.3 Diffraction des neutrons…… **79**
4.4 Mesures magnétiques…….. **79**
4.5 Analyses thermiques……... **80**
4.6 Microscopie électronique à balayage…… **80**
Bibliographie…… **81**
5 Le composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par mécanosynthèse et recuit……... **83**
5.1 Formation du composé par broyage mécanique…..……..…….. **83**
5.2 Analyse calorimétrique différentielle……..... **94**
5.3 L'influence des recuits sur la formation du Ni_3Fe par broyage…… **98**
5.4 Propriétés magnétiques…….. **104**
5.4.1 Analyse thermomagnétique...……...… **105**
5.4.2 Aimantation……...…. **113**
5.4.3 Champ coercitif …… **118**
5.5 Diagramme MAT…… **123**
5.6 Conclusions…….. **125**
Bibliographie…….…… **127**
6 L'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique) obtenu par mécanosynthèse……... **130**
6.1 Formation de l'alliage par broyage mécanique……...…. **130**
6.2 Propriétés magnétiques……... **136**
6.2.1 Analyse thermomagnétique…….. **136**
6.2.2 Aimantation……..…….. **140**
6.3 Conclusions…….. **149**
Bibliographie…….…. **150**
7 L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) obtenu par mécanosynthèse…… **151**
7.1 Formation de l'alliage par broyage mécanique……...…. **151**
7.2 Analyse calorimétrique différentielle……. **158**
7.3 L'influence des recuits sur la formation de l'alliage NiFeCuMo par broyage…….. **160**
7.4 Propriétés magnétiques……... **163**
7.4.1 Analyse thermomagnétique…….. **163**
7.4.2 Aimantation……..…….. **170**
7.5 Conclusions……... **173**
Bibliographie…….…… **175**
Conclusions générales..…… **176**
Annexe A : Conversion des unités de mesure ……..…. **181**
Annexe B : Table de conversion 2-Theta……... **182**

Introduction

Les alliages Ni-Fe sont connus depuis longtemps et sont utilisés dans beaucoup d'applications. Les propriétés très diverses et utiles pratiquement des alliages binaires sont très bien connues. Parmi les alliages binaires avec des propriétés très intéressantes, on peut citer : le composé intermétallique Ni_3Fe qui a une constante d'anisotropie pratiquement nulle, les alliages avec 48 % de nickel qui ont un coefficient de dilatation égal à celui du verre et l'alliage Invar (36 % de nickel), pour lequel le coefficient de dilatation est pratiquement constant entre 20 et 100 °C. Toutes ces propriétés utiles dans la pratique sont trouvées dans les alliages obtenus par fusion.

L'idée de cette étude est d'obtenir à terme les alliages commerciaux par mécanosynthèse et de vérifier si les propriétés des alliages classiques sont gardées à l'échelle nanométrique. En même temps, nous avons regardé si certaines propriétés nouvelles apparaissent.

La technique d'élaboration (la mécanosynthèse) a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique, même entre éléments non miscibles normalement. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à industrialiser par la métallurgie des poudres. La mécanosynthèse est une technique d'élaboration hors équilibre, par des moyens mécaniques et qui forme les alliages par déformation plastique répétée.

L'étude est structurée en sept chapitres. Le premier chapitre présente un bref rappel des notions de base de magnétisme, suivie dans le deuxième chapitre par la présentation des propriétés des alliages binaires Ni-Fe et des alliages ternaires et quaternaires à base de nickel obtenus classiquement par fusion. Ces propriétés sont utiles pour caractériser les alliages obtenus par mécanosynthèse.

Dans le troisième chapitre, les techniques d'obtention des matériaux à l'échelle nanométrique sont rappelées. Le modèle qui décrit la réduction du champ coercitif et l'amplification de la perméabilité avec la diminution de la taille de grains (modèle de l'anisotropie moyenne) est aussi présenté. Ensuite, les divers alliages binaires et ternaires

à base de nickel obtenus par mécanosynthèse sont présentés, avec l'accent mis sur les alliages Ni-Fe.

Dans le chapitre quatre, l'appareillage utilisé pour la production et la caractérisation des poudres issues du broyage est présenté, avec un bref rappel sur l'analyse de Rietveld et les méthodes de calcul de la taille de grain et des contraintes.

Dans le chapitre cinq, la formation du composé intermétallique Ni_3Fe observé par diffraction de rayons X et de neutrons est présentée. Puis, est également montrée l'influence positive des recuits à basse température sur l'obtention du composé. La formation de l'alliage est observée aussi par analyse thermomagnétique. L'évolution de l'aimantation en fonction du temps de broyage est étudiée. Des mesures de champ coercitif ont également été effectuées. Pour déterminer la température de recristallisation des échantillons broyés, des analyses calorimétriques différentielles ont été faites. Ces mesures servent alors pour choisir la température des recuits.

Dans le sixième chapitre, la formation et les propriétés de l'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique) sont discutées. La formation est observée par diffraction de rayons X et par analyse thermomagnétique. L'évolution de l'aimantation spontanée de l'alliage en fonction du temps de broyage est présentée. Des différences entre les diverses séries d'échantillons sont observées expérimentalement et analysées.

Dans le chapitre sept, la formation et les propriétés de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) par mécanosynthèse sont présentées, ainsi que l'influence du temps de broyage sur la composition de l'alliage. L'évolution de l'aimantation spontanée en fonction du temps de broyage est analysée. Pour les longs temps de mécanosynthèse, une différence entre les températures de Curie mesurées en montée et en descente est alors observée.

Chaque chapitre est suivi par des conclusions et les références bibliographiques utilisées. La thèse se termine par les conclusions générales, une liste des articles publiés ainsi que les participations de l'auteur à diverses conférences internationales et écoles d'été.

Chapitre 1
Notions de magnétisme

Ce chapitre fait le rappel de la classification des matériaux en fonction de leur moment magnétique et des interactions entre les moments magnétiques des atomes dans les substances. Une classification des matériaux magnétiques doux et durs est brièvement rappelée.

Du point de vue électromagnétique, la source du magnétisme est le dipôle magnétique de l'atome. Ce dipôle élémentaire est généré par le mouvement des électrons dans les couches électroniques, mouvement qui peut être assimilé à une spire de courant et qui génère donc un champ magnétique. Au niveau atomique, chaque électron contribue à la génération d'un moment magnétique par son spin et par son moment orbital autour du noyau atomique. Les moments magnétiques de tous les électrons s'ajoutent dans une somme vectorielle des moments de chaque électron. Si cette somme est différente de zéro, alors l'atome possède un moment magnétique dipolaire. Pour caractériser au niveau macroscopique le magnétisme d'une substance, on utilise l'aimantation de la substance qui est définie comme le moment magnétique par unité de volume [1, 2].

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique χ est utilisée. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique appliqué (H) :

$$\chi = \frac{M}{H}$$

A l'aide de la susceptibilité magnétique, il est possible de classer les substances selon sa valeur :

I) $\chi < 0$, substances **diamagnétiques**. Ces substances ont un moment magnétique nul par atome. Il est associé au comportement des électrons des couches externes qui essaient d'écranter les couches internes de l'atomes de l'action du champ magnétique externe appliqué. C'est une caractéristique de tous les matériaux. La réponse de l'aimantation en fonction du champ appliqué est linéaire et se caractérise par l'apparition d'une aimantation

induite qui est de signe opposé au champ appliqué. La variation de l'aimantation avec le champ appliqué est montrée dans la figure 1.1.

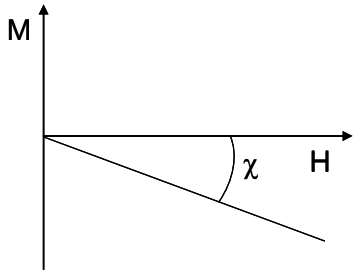


Fig. 1.1 Evolution de l'aimantation pour un matériau diamagnétique.

II) χ > 0 Dans ce cas, les substances ont un moment magnétique non nul par atome. Condition remplie en général pour les atomes ayant un nombre impair d'électrons [1]. Les substances qui font partie de cette catégorie peuvent être classifiées de la manière suivante :

a) paramagnétiques : les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique, le moment total de ces matériaux est nul. L'aimantation induite par le champ appliqué est proportionnelle au champ appliqué. L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température est décrite par une droite, la droite de Curie.

$$\chi = \frac{C}{T}$$

où : C est la constante de Curie et T est la température. L'évolution de l'aimantation et la représentation de la droite de Curie pour les matériaux paramagnétiques sont montrées dans les figures 1.2 et 1.3.

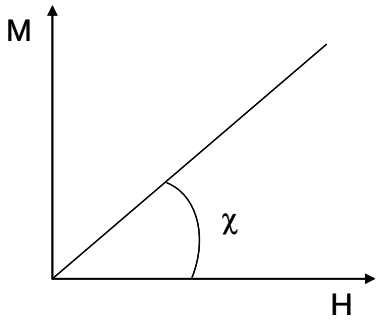


Fig. 1.2 Evolution de l'aimantation pour un matériau paramagnétique.

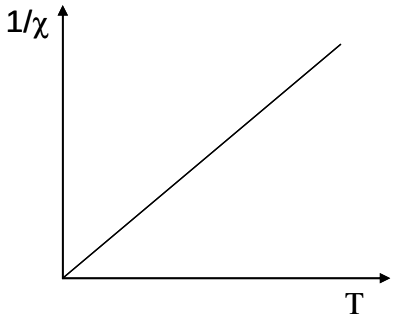


Fig. 1.3 La loi de Curie pour un matériau paramagnétique.

b) ferromagnétiques : les moments magnétiques interagissent entre eux. Et la substance possède un moment magnétique même en l'absence d'un champ magnétique externe [3]. En présence d'un champ magnétique externe, l'aimantation varie très rapidement avec le champ appliqué, la réponse n'est pas linéaire ; elle augmente rapidement en champs faibles (figure 1.4). Pour caractériser la vitesse de variation de l'aimantation avec le champ

appliqué, la perméabilité magnétique (μ) est utilisée. Dans les substances ferromagnétiques, la direction des moments magnétique des atomes est alignée parallèlement.

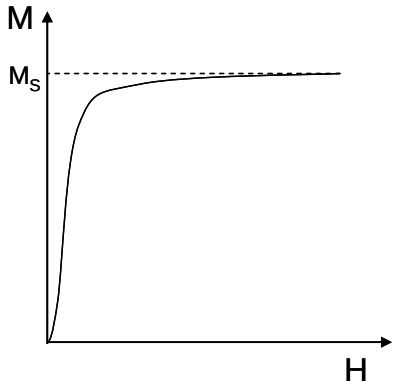


Fig. 1.4 Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. M_S est l'aimantation spontanée.

c) antiferromagnétiques : les moments magnétiques interagissent entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux d'atomes dont la direction des moments magnétiques est couplée antiparallèlement. Les aimantations des deux réseaux se compensent et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique.

d) ferrimagnétiques : les moments magnétiques interagissent entre eux, et sont constitués de deux sous réseaux magnétiques (antiparallèle dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux sont différents, et ne se compensent pas.

Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée, les autres types de matériaux n'en présentent pas. Les matériaux ferromagnétiques, selon leur définition, sont magnétiques, mais ne présentent pas nécessairement une aimantation macroscopique. L'explication est donnée par effet de minimisation de l'énergie dipolaire, qui fait que ces matériaux se divisent naturellement en domaines (domaines de Weiss) où le moment de chaque atome est orienté parallèlement. La valeur de l'aimantation de chaque domaine de Weiss est la valeur d'équilibre thermodynamique à la température T donnée et elle est nommée l'aimantation spontanée si aucun champ n'est appliqué [2]. La valeur maximale de l'aimantation qui peut être atteinte pour un échantillon dans un champ magnétique appliqué est l'aimantation à saturation (M_{sat}); elle est atteinte quand tous les domaines magnétiques sont alignés par le champ appliqué dans la direction du champ.

L'alignement des moments magnétiques est présent dans les matériaux ferromagnétiques, dans chaque domaine de Weiss, parce que l'interaction entre ces moments est plus forte que l'agitation thermique due à la température. Quand la température dépasse

une valeur critique, l'agitation thermique devient plus forte que la force qui maintient les moments couplés entre eux et arrive à les découpler. La température à laquelle un matériau ferromagnétique perd ses propriétés magnétiques est nommée la température de Curie. En dessus de cette valeur, le matériau ferromagnétique se comporte comme un matériau paramagnétique, et son aimantation a une variation linéaire avec le champ appliqué.

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué. Pour les matériaux ferromagnétiques, on observe le fait qu'après saturation quand le champ est descendu à zéro, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Par conséquent, quand le champ appliqué est revenu à zéro, il garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_R sur figure 1.5). La cause est le fait que les domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible. Pour réduire à zéro l'aimantation du matériau, il faut appliquer un champ en direction opposée au premier champ ; la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule est nommée champ coercitif (H_C). Si la valeur du champ magnétique augmente dans la direction négative, on atteint de nouveau la saturation, mais dans l'autre sens. La valeur est la même que dans le cas du champ magnétique appliqué dans la direction positive. Si la direction du champ est inversée, le chemin de l'aimantation est fermé. Le cycle obtenu est nommé cycle d'hystérésis [4]. Dans la figure 1.5, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont montrés ; la courbe de première aimantation est indiquée avec une ligne pointillée.

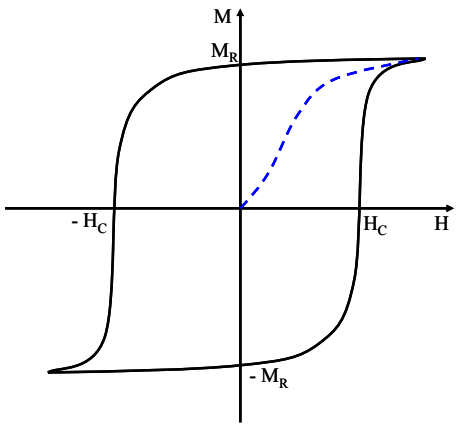


Fig. 1.5 a) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur.

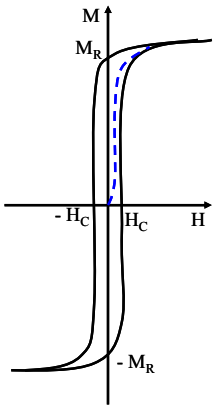


Fig. 1.5 b) Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique doux.

Selon la forme du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétique doux et matériaux magnétiques durs. Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement) et en général ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué (champ coercitif faible, $H_C \leq 10^3$ A/m). Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ appliqué ils garden~~t une polarisation importante [5]~~. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Pour avoir un bon matériau magnétique doux, les parois de domaine doivent bouger facilement sous l'action du champ magnétique appliqué, donc ils doivent avoir une faible quantité de défauts et d'impuretés, donc pour ces matériaux les traitements thermiques sont importants.

De nombreux matériaux magnétiques doux sont utilisées : citons le fer magnétique doux, les alliages Ni – Fe (permalloy, supermalloy), les alliages Fe – Si, ferrites, etc. Dans le groupe des matériaux magnétiques durs se trouvent : les alliages Alni et Alnico, les ferrites durs, les aimants à base de terres rares ($SmCo_5$, Sm_2Co_{17}, $Nd_2Fe_{14}B$) [2, 7].

Pour les matériaux ferromagnétiques, l'ensemble des moments magnétiques atomiques n'est pas aléatoirement orienté dans le domaine magnétique ; ils suivent certains axes cristallographiques, appelés axe d'aimantation facile. Ceci est l'effet de l'interaction électrostatique entre les électrons qui portent l'information magnétique d'un certain atome du réseau avec les autres électrons des ces voisins dans le réseau cristallin. Donc elle dépend de la structure cristalline du matériau. Pour les cristaux cubiques, l'énergie magnétocristalline dans une direction arbitraire est décrite par la relation suivante :

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + ...$$

où : E est l'énergie magnétocristalline, α_1, α_2, α_3 sont les cosinus de la direction de l'aimantation par rapport aux axes cristallins, et K_1 est la constante d'anisotropie du premier ordre. Pour décrire le phénomène, il est donc suffisant de connaître la (ou les) constante(s) d'anisotropie.

Un autre phénomène qui a lieu dans les matériaux ferromagnétiques est la magnétostriction. La magnétostriction (λ) est due aux effets du champ magnétique appliqué (ou champ interne pour les matériaux ferromagnétiques) et a comme conséquence la modification des dimensions du matériau par rapport aux dimensions en absence du champ. Elle dépend de la direction du champ appliqué par rapport aux axes du cristal. La magnétostriction est caractérisée par les coefficients de magnétostriction selon les directions

d'application du champ. Ces coefficients sont définis comme les valeurs en champ nul, quand le matériau est aimanté à saturation. Pour les cristaux cubiques, la magnétostriction est déterminée par les constantes d'anisotropie dans la direction [100] (magnétostriction longitudinale, $\lambda_{[100]}$), et [111] ($\lambda_{[111]}$) [6, 8].

Bibliographie :

[1] C. Kittel, Introduction to the solid state physics, Fourth edition, 1971, John Wiley & Sons, Inc
[2] A. E. Berckowitz, E. Kneller, Magnetism and metallurgy, 1969, Academic Press
[3] B. I. Bleaney, B. Bleaney, Electricity and magnetism, Third edition, Oxford University Press, 1976
[4] E. du Trémoley de Lacheisserie, Magnétisme, vol. 1, EDP Sciences, 2000
[5] R. C. O'Handley, Modern magnetic materials, principles and application, John Wiley & Sons, Inc, 2000
[6] G. T. Rado, H. Suhl; Magnetism, Volume I, Academic Press, 1963
[7] I. Chicinaş, Mărimi magnetice de material, Casa cărţii de ştiinţă, Cluj-Napoca, 2002
[8] E. du Trémoley de Lacheisserie, Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity, C.R.C. Press, Boca Roton (USA), 1993

Chapitre 2
Alliages magnétiques Ni – Fe obtenus par fusion

Dans ce chapitre, les propriétés des alliages Ni – Fe obtenus par fusion sont brièvement illustrées. Il est montré aussi l'importance des alliages Permalloy avec leurs excellentes propriétés magnétiques douces, grâce au fait que la constante d'anisotropie et les coefficients de magnétostriction ont des valeurs très petites et changent de signe dans cette gamme de composition. Les utilisations et la classification des alliages Ni – Fe sont aussi présentées.

2.1 Alliages Ni – Fe binaires

Le fer et le nickel sont deux éléments chimiques situés très proches l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev ; cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Quelques propriétés physiques du nickel et du fer sont présentées dans le tableau 2.1 [3].

Tableau 2.1 : Propriétés physiques du fer et du nickel

	Fe	Ni
Structure électronique	$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Ar]\ 3d^8 4s^2$
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20 °C (10^{-6}/°C)	12	13
Résistivité à 20 °C ($10^{-8}\Omega$m)	10	7,8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	350
Moment magnétique (μ_B)/atome	2.274	0.6

Le diagramme de phase des alliages Ni-Fe, montré dans la figure 2.1, est très simple. Il présente deux régions avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (le Ni_3Fe) à température ambiante.

Pour les alliages avec une teneur en nickel au-dessous de 27 % massique, la structure est cubique centré, pour des teneurs en nickel plus élevées, la structure est cubique face centrée [4].

L'apparition de la structure ordonnée à longue portée Ll_2 (structure de type Cu_3Au) pour la composition Ni_3Fe au dessous de 500 ± 5°C est d'une grande importance pour les propriétés magnétiques des alliages Ni – Fe. Pour obtenir la mise en ordre et l'apparition de la sur structure, des traitements thermiques longs et des refroidissements très lents sont

nécessaires, ce qui correspond à une cinétique très lente [1]. En dessus de la température de mise en ordre, les alliages dans le voisinage de Ni_3Fe montrent un ordre à courte portée, avec une cinétique très rapide. Des études sur les propriétés des alliages Ni – Fe dans le voisinage de la température de mise en ordre et dans la région ordonnée se trouvent dans la référence [5 - 9]. Des études sur l'influence de la mise en ordre par des impuretés ont aussi été menées [10]. Les interactions dans le domaine d'ordre ont été simulées par une méthode Monte Carlo [11].

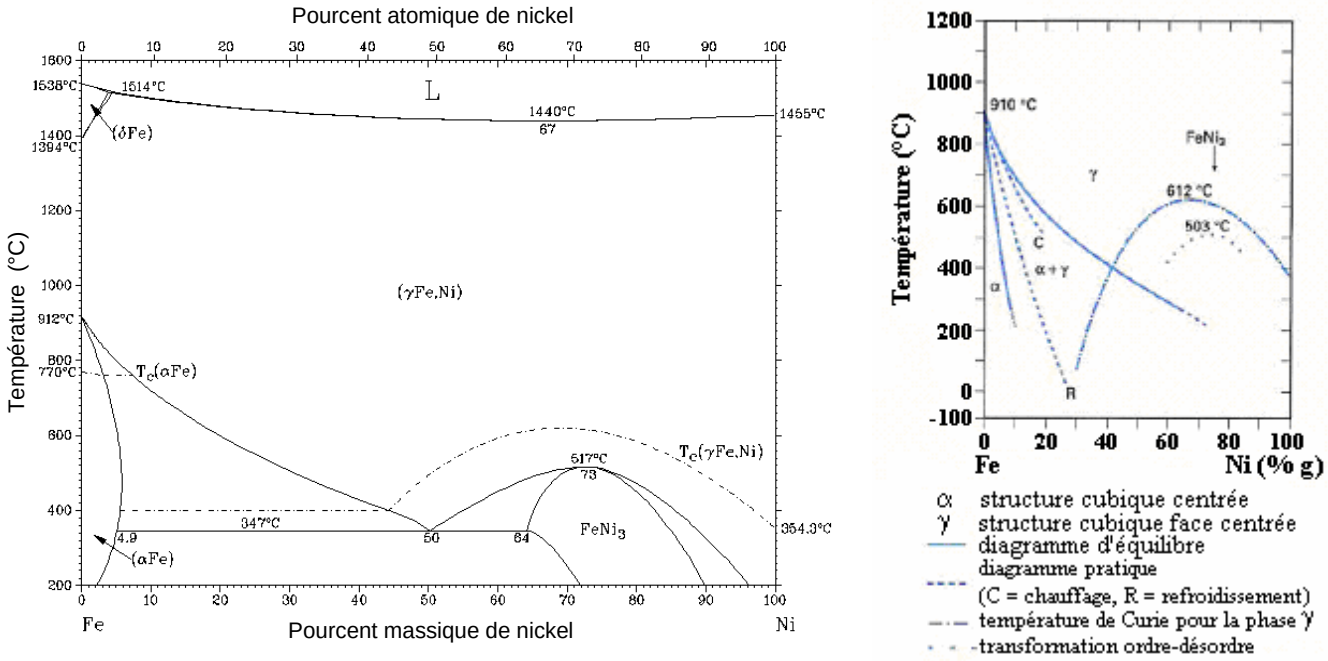


Fig. 2.1 Diagramme de phase binaire des alliages Ni - Fe [2, 3].

Les alliages avec des compositions entre 30 et 100 % de nickel présentent un ordre magnétique (ils sont ferromagnétiques).

Les traitements thermiques applicables aux alliages Ni – Fe ont été classés en trois catégories [1]:

1. Chauffage en vaisseau, refroidissement avec le four :

   Chauffage à 900 – 950 °C, palier pour environ une heure, et refroidissement avec 100 °C/heure.

2. Traitement double :

   Chauffage à 900 – 950 °C et refroidissement à 100 °C/heure, un nouveau chauffage à 600 °C suivi par un refroidissement à la température ambiante sous air sur un morceau de cuivre. Ce procédé est appelé le "traitement Permalloy".

3. Pause :

   Chauffage à 900 – 950 °C et après l'échantillon est maintenu plusieurs heures à 450 °C.

Le paramètre de maille des alliages Ni – Fe présente un maximum pour les compositions proches de 40 % nickel dans la région γ ; maximum qui est remplacé par un minimum pour la densité des alliages dans la même zone γ. Ces évolutions sont montrées dans les figures 2.2 et 2.3. Le composé intermétallique Ni_3Fe a un paramètre de maille égal à 0.3545 nm pour la composition stoechiométrique.

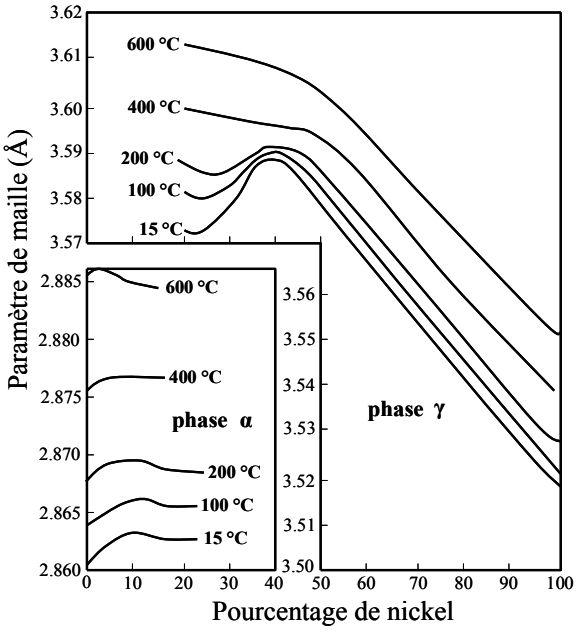


Fig. 2.2 Paramètres de maille des alliages Ni – Fe dans la région α (cubique volume centré) et γ (cubique face centré) [1].

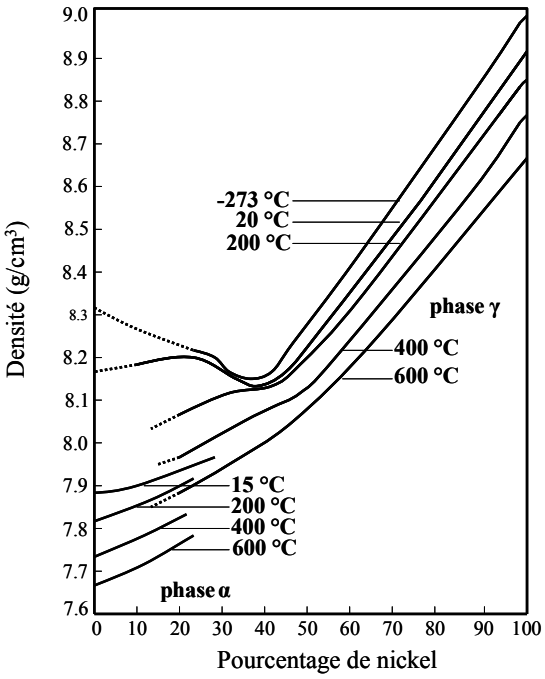


Fig. 2.3 Densités des alliages Ni – Fe calculées à partir de données de diffraction de rayons X [1]

Le coefficient de dilatation thermique pour les alliages Ni – Fe, montré dans les figures 2.4 et 2.5, a une particularité très intéressante et utile en pratique : l'existence d'une composition pour laquelle ce coefficient est constant dans l'intervalle 0 – 100 °C (l'alliage Invar). En plus, ce coefficient est dix fois plus petit que la valeur théorique à basses températures. En même temps, le coefficient de dilatation a un minimum vers 35 % nickel ; ce minimum se déplace vers des teneurs en nickel plus grandes quand la température est augmentée [3]. Concernant les valeurs du coefficient de dilatation thermique, pour l'alliage Invar, la valeur à basses températures est dix fois la valeur théorique [3], et, plus important

pour les applications, les alliages ayant des compositions aux alentours de 52 % Ni ont le coefficient de dilatation proche de celui des verres [12].

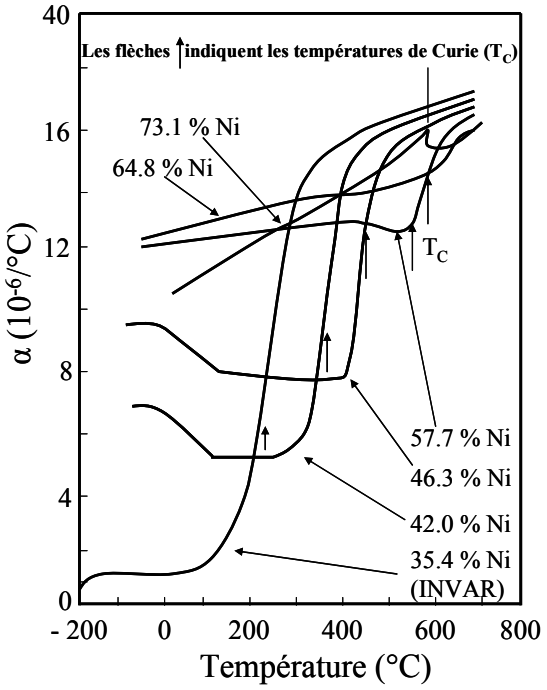


Fig. 2.4 Variation du coefficient de dilatation thermique des alliages Ni – Fe en fonction de la température [3].

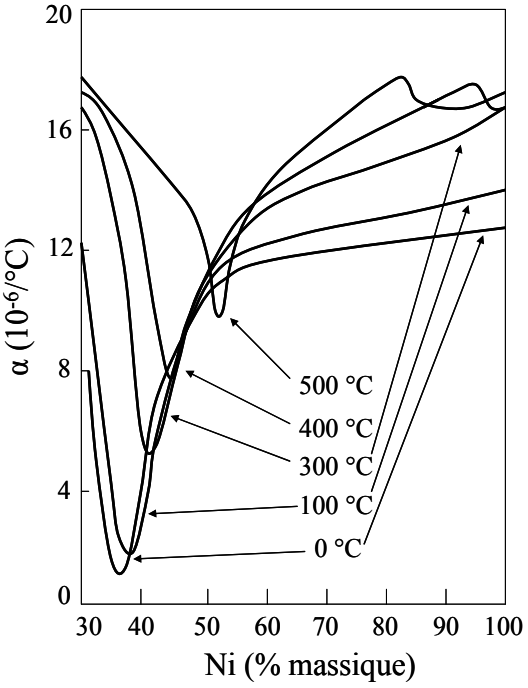


Fig. 2.5 Evolution du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur en nickel [3].

L'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en nickel est montrée dans la figure 2.6. Les éventuelles impuretés présentes dans l'alliage peuvent significativement modifier ces valeurs [1].

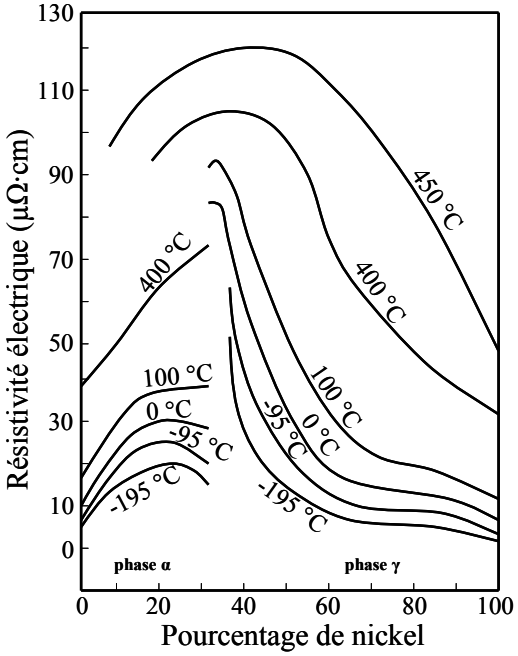


Fig. 2.6 Résistivité électrique des alliages Ni – Fe à diverses températures [1].

La résistivité électrique des alliages Ni-Fe augmente avec la température et avec la quantité des impuretés présentes dans l'alliage, comme le montre la figure 2.6. La résistivité maximale est atteinte pour 36 % Ni, dans la région Invar.

2.1.1 Propriétés magnétiques

2.1.1.1 Induction et aimantation

L'évolution de l'induction à saturation à 20 et à – 273 °C est montrée dans la figure 2.7 [1]. Elle a un minimum à environ 30 % nickel (Invar), suivi par un maximum dans la zone γ pour 45 % Ni (à 20 °C), maximum qui se déplace vers 40 % Ni si la température descend vers 0 K. Pour la région où la mise en ordre apparaît, les valeurs sont un peu plus élevées dans l'état ordonné. La valeur de l'induction à saturation est de 1.13 T (à 20 °C) pour le composé Ni_3Fe et augmente jusqu'à 1.33 T à 0 K dans l'état désordonné [1].

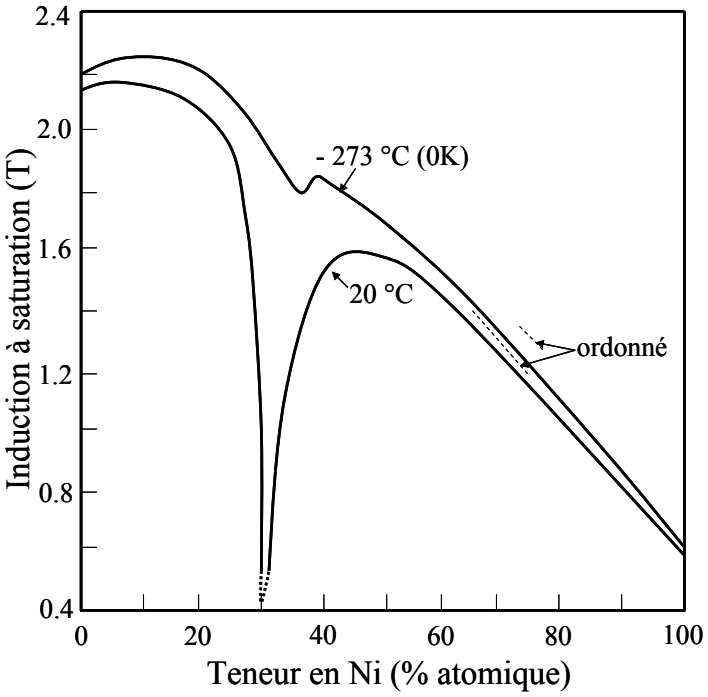


Fig.2.7 Induction à saturation à 0 K et a 300 K pour les alliages Ni-Fe [1].

La variation thermique de l'aimantation à saturation est montrée dans la figure 2.8. L'aimantation à saturation ne présente pas de comportements particuliers, elle suit la loi classique de l'évolution. Elle a un maximum pour 40 % massique de Ni, figure 2.9 [1, 13].

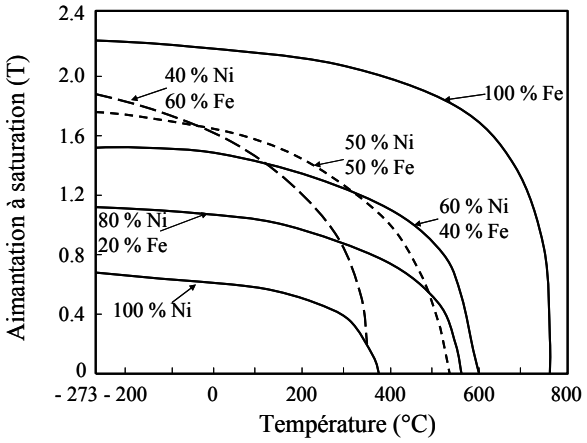


Fig. 2.8 Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température pour différents alliages Ni – Fe [1].

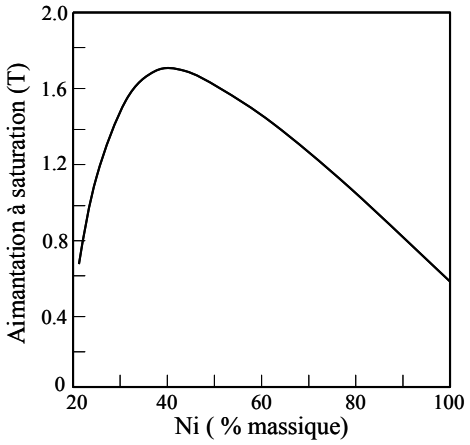


Fig. 2.9 Aimantation à saturation en fonction de la concentration de Ni [13].

L'aimantation à saturation n'est pas très sensible à la pureté chimique ou aux recuits, donc la présence d'impuretés en faibles quantités où la méthode de préparation n'est pas très importante. Les recuits sont importants seulement quand ils changent la distribution des phases (compositions environ 30 % Ni) ou pour des phénomènes de mise en ordre (environ 75 % Ni) [1]. Les propriétés magnétiques des alliages Ni – Fe sont aussi influencées par l'apparition de l'ordre à courte ou à longue portée au dessous de 500 °C [12].

2.1.1.2 Perméabilité magnétique

Les alliages Ni – Fe sont importants dans la pratique à cause de leurs "qualités" de matériaux magnétiques doux. Deux des conditions pour être un bon matériau magnétique doux sont la possession d'une perméabilité élevée et d'un champ coercitif bas. En plus de ces deux conditions, les alliages Ni – Fe ont d'extraordinaires capacités d'adaptation selon les besoins industriels ; leurs perméabilités et leur forme de cycles d'hystérésis peuvent être modifiées par texture, par déformation plastique ou par recuits.

La figure 2.10 montre les effets des recuits sur la perméabilité des alliages Ni – Fe. On voit également que le traitement thermique double augmente la perméabilité de plusieurs ordres de grandeur. En même temps, ce recuit donne, pour des compositions ayant entre 50 et 90 % Ni, une valeur du champ coercitif plus basse que si l'échantillon est refroidi avec le four [1].

La déformation de l'alliage a comme effet la détérioration de la perméabilité notamment, mais heureusement des valeurs comparables avec les échantillons non déformés sont obtenus après recuits. Des valeurs de perméabilité élevées sont obtenues aussi quand le recuit est fait dans un champ magnétique. A titre de référence, l'alliage 65 Permalloy pour

lequel un champ de 10 Oe est appliqué pendant tout le cycle de recuit présente une valeur de 200 000 pour la perméabilité maximale, en comparaison avec seulement 20 000 obtenus sans champ magnétique appliqué [1]. Il faut rappeler que la modalité de production des alliages Ni–Fe a une influence sur les propriétés magnétiques de l'alliage final. Ainsi il est possible de développer des textures et de faire varier les constantes d'anisotropie magnéto cristalline ou d'anisotropie induite dans des limites très larges. L'exploitation des ces deux phénomènes a conduit au développement des alliages qui montrent des cycles d'hystérésis spéciaux : formes rectangulaire et oblique.

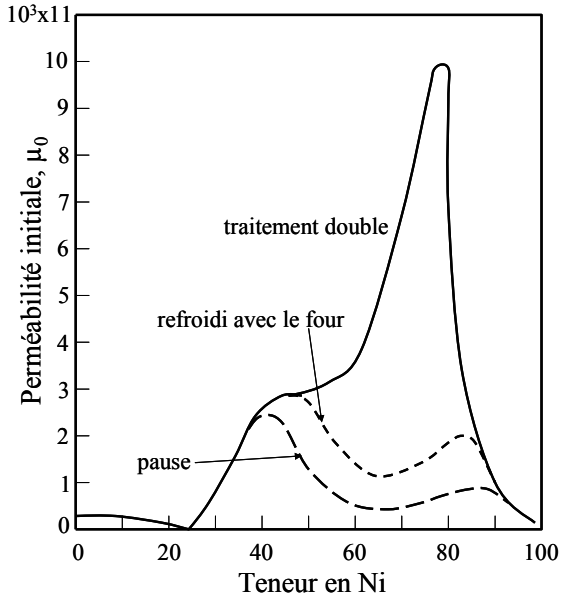


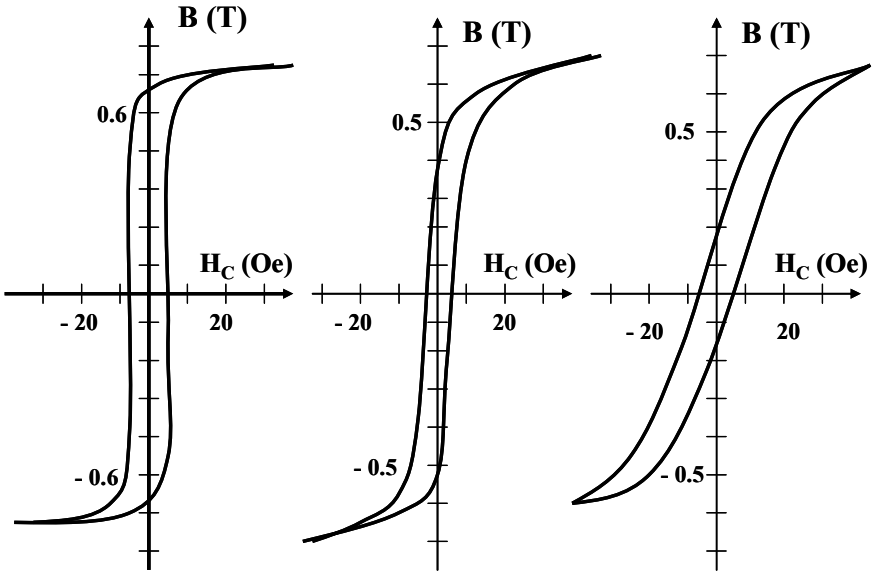
Fig. 2.10 Effet des recuits sur la perméabilité initiale des alliages Ni – Fe [1].

Les alliages binaires Ni – Fe ont des propriétés magnétiques douces très bonnes, grâce au fait que la constante d'anisotropie et la magnétostriction s'annulent quasiment simultanément pour des compositions très proches. L'inconvénient des alliages binaires est leur résistivité électrique, qui limite leurs utilisations en champs alternatifs. L'ajout du molybdène, du cuivre ou du chrome (seuls ou en combinaison) permet l'augmentation de la résistivité électrique, mais a aussi comme effet une diminution de l'aimantation à saturation. Ces éléments ajoutés aux alliages Ni – Fe ont aussi comme conséquence l'annulation simultanée de la constante d'anisotropie magnétocristalline et de la magnétostriction. D'autres méthodes d'amélioration du comportement des alliages Ni – Fe en champs alternatifs sont les traitements de mise en ordre à courte distance effectués à la température de 500 °C par refroidissement contrôlé.

L'amélioration des propriétés magnétiques des alliages Ni – Fe se fait par texture magnétique. Ceci inclut un refroidissement après recuit, ce refroidissement se fait lentement

sous champ magnétique. Ainsi la perméabilité maximale atteint la valeur de 275000 Gs/Oe pour l'alliage 67 % Ni texturé magnétiquement par rapport à 90000 Gs/Oe pour l'alliage 78,5 % Ni traité thermiquement deux fois. Une autre solution pour garder une perméabilité élevée des alliages Ni-Fe, notamment dans le voisinage de Ni_3Fe est de faire des recuits qui évitent l'apparition de la mise en ordre (le traitement thermique double, mentionné plus haut). Les effets de la recristallisation sur les propriétés magnétiques sont analysés aussi dans la référence [14].

La figure 2.11 présente comme exemples trois courbes d'hystérésis pour le même alliage, mais qui a subi des recuits différents.



a) Recuit en champ magnétique longitudinal à 200 °C **b) Recuit pour obtenir la meilleure perméabilité** **c) Recuit en champ magnétique transversal à 200 °C**

Fig. 2.11 Courbes d'hystérésis obtenues pour la même teneur en nickel (80 %), mais recuit différemment [3, 16].

La modification de la courbe d'hystérésis peut se faire par chauffage en champ magnétique en dessous de la température de Curie, quand les alliages acquièrent une anisotropie magnétique. Ce fait est dû à la mise en ordre directionnelle à courte portée des paires d'atomes. On constate que le mode d'élaboration de l'alliage (fusion, recuit, broyage, etc.) a des effets sur les propriétés magnétiques de l'alliage final. L'utilisation au maximum d'une propriété des alliages Ni – Fe ou de l'autre a conduit à l'élaboration de plusieurs alliages commerciaux : Permalloy (78 % Ni perméabilité), Hipernik (50 % Ni aimantation), Rhometal (36 % Ni résistivité), Invar (36 % Ni dilatation) [15].

2.1.1.3 Champ coercitif

L'évolution du champ coercitif avec le pourcentage en nickel est montrée dans la figure 2.12. En même temps, il est montré l'effet du recuit sur la valeur de la coercitivité. Cette influence est plus importante pour les alliages ayant une teneur en nickel comprise entre 50 et 90 %.

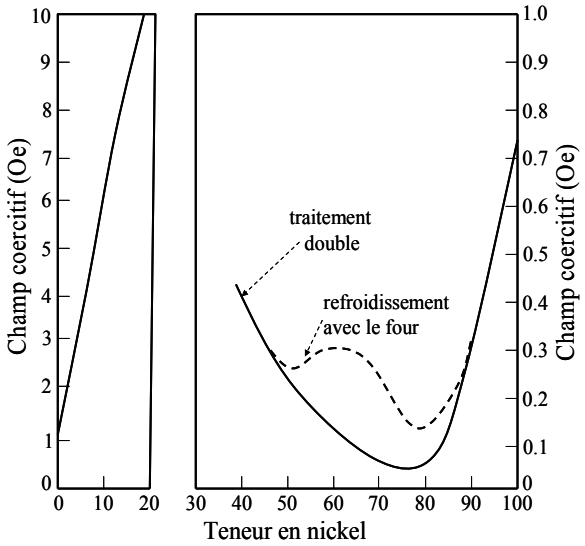


Fig. 2.12 Champ coercitif des alliages binaires [1].

Une coercitivité plus petite est obtenue avec l'utilisation d'un traitement thermique double plutôt qu'avec un refroidissement avec le four.

2.1.1.4 Température de Curie

La température de Curie pour les compositions riches en fer (région α) présente une descente linéaire avec l'augmentation de la quantité de nickel, en restant dans des valeurs élevées (figure 2.13).

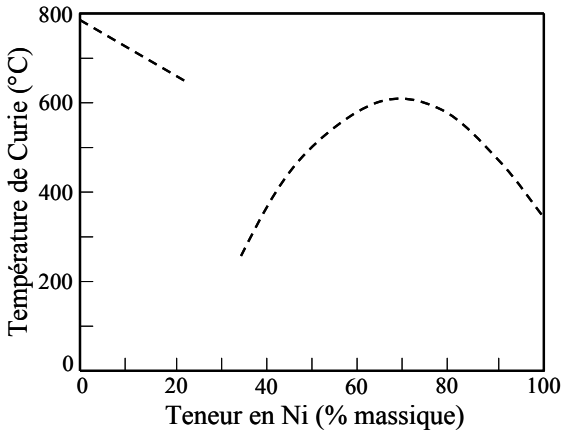


Fig. 2.13 Evolution de la température de Curie avec le pourcentage de Ni [1, 17].

Pour la région γ dans la zone 30 – 40 % Ni, la température de Curie diminue très vite avec la concentration en nickel (dans cette zone le phénomène Invar est aussi observé, associé avec beaucoup d'anomalies). La température de Curie a un maximum pour 68 % Ni, avec une valeur de 615 °C, pour baisser après vers la température de Curie du nickel. En ce qui concerne le composé intermétallique Ni_3Fe, il a une température de Curie de 600 °C dans l'état désordonné ; valeur qui augmente à 611 °C pour la phase ordonnée. A une teneur en nickel de 70 %, les deux états (ordonné et désordonné) ont la même température de Curie de 615 °C [1].

2.1.1.5 L'anisotropie magnétocristalline et magnétostriction

Pour les alliages Ni – Fe, la variation de la constante d'anisotropie avec la composition est montrée dans la figure 2.14.

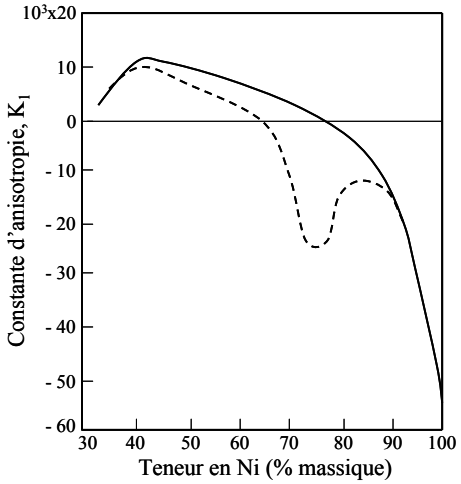


Fig. 2.14 Constante d'anisotropie des alliages binaires dans l'état ordonné (ligne) et désordonné (pointillé) [1].

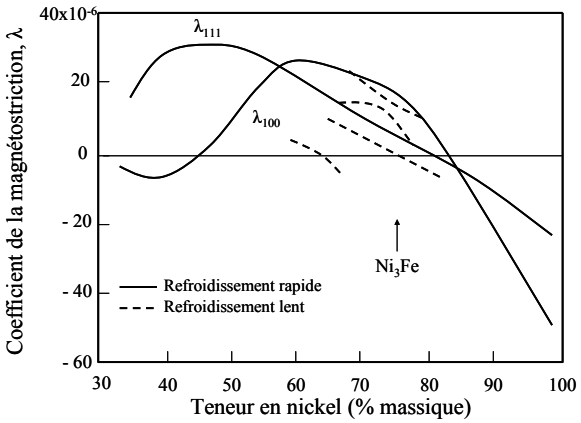


Fig. 2.15 Constantes de magnétostriction pour les alliages Fe-Ni selon les axes [100] şi [111], en fonction de la teneur en nickel [3,17].

L'anisotropie magnétocristalline montre pour ces alliages deux choses très intéressantes : une valeur plus petite que pour le fer ou nickel et l'annulation pour des compositions proches de Ni_3Fe [3, 18]. Avec le passage dans le domaine ordonné, l'anisotropie magnétocristalline augmente [19]. Pour Ni_3Fe, la mise en ordre conduit à une baisse de la valeur de la constante d'anisotropie K_1, baisse qui est proportionnelle avec le degré de mise en ordre. La figure 2.14 montre aussi que l'alliage ordonné a une constante d'anisotropie très élevée par rapport à l'alliage désordonné. L'effet de l'anisotropie induite a aussi été analysé ainsi que l'évolution de l'anisotropie avec la température [20, 21].

Un autre facteur qui contribue à la perméabilité élevée est l'annulation des constantes de magnétostriction, comme montré sur la figure 2.15.

Il faut souligner que contrairement à la constante d'anisotropie magnétocristalline, le coefficient de la magnétostriction n'est pas modifié dans des limites très grandes.

La magnétostriction passe par zéro pour des compositions proches de 70 – 80 % massique de nickel (elle est zéro pour 81 % Ni [12]). Le fait que la constante d'anisotropie et les coefficients de magnétostriction passent par des valeurs près de zéro presque simultanément est favorable à ce que les alliages binaires Ni – Fe gardent une perméabilité très élevée. Mais les alliages Ni – Fe ont une résistivité électrique faible, parfois insuffisante pour des applications en courants alternatifs. Des études sur l'influence des autres éléments ajoutés aux alliages binaires Ni – Fe ont été menées et sont présentées dans la référence [22].

2.1.2 Classification des alliages binaires Ni - Fe

Les alliages Ni – Fe peuvent être groupés selon leurs applications [3, 16] :

- des alliages pour la microélectronique (rubans, fils, etc.)
- des alliages avec perméabilité très élevée, généralement en forme de rubans très minces (d ~ 0.1 mm), souvent vendus sous forme de circuits recuits ;
- des alliages avec des cycles d'hystérésis spéciaux, utilisés dans l'électronique de puissance et dans les dispositifs de sécurité électrique ;
- des alliages avec une perméabilité élevée pour des techniques cryogéniques.

Une autre modalité de classifier les alliages Ni – Fe tient compte des propriétés spécifiques associées aux propriétés magnétiques [3, 16] :

- des alliages avec propriétés particulières des surfaces (états de surface sans défaut) ;
- des alliages ayant des caractéristiques magnétiques contrôlées ;
- la dimension des grains des alliages Ni – Fe peut être adaptée aux utilisations à partir de l'état écrouis pour couper jusqu'à des états recuits favorables aux opérations d'emboutissage ;
- plaques avec contraintes réduites ;
- des alliages avec un comportement chimique adapté (en ajoutant des éléments en faible quantité).

Parmi les applications des alliages binaires Ni – Fe, on peut rappeler [3, 16] :

- couvertures verre – métal ;

- écrans pour les canons d'électrons dans les téléviseurs couleurs ;
- canons d'électrons pour les rayons cathodiques ;
- transformateurs spéciaux pour électronique ;
- dispositifs pour pompage électromagnétique ;
- circuits intégrés ;
- boucliers magnétiques ;
- vases pour gaz naturel liquide (principalement l'Invar).

2.2 Alliages ternaires et quaternaires à base Ni

Les avantages des alliages binaires Ni – Fe sont les petites valeurs de la constante d'anisotropie et du coefficient de la magnétostriction et le fait que leurs valeurs s'annulent pratiquement simultanément pour des compositions très proches. Un inconvénient pour les alliages Ni - Fe binaires est leur faible résistivité électrique (importante pour la réduction des courants de Foucault quand ils sont employés dans des champs alternatifs). L'amélioration des propriétés des alliages binaires est réalisable par l'introduction d'autres éléments conduisant donc à des alliages ternaires ou quaternaires.

Le grand inconvénient des alliages ternaires et quaternaires est la diminution de l'aimantation à saturation, parce que les éléments ajoutés sont en général des éléments non magnétiques, qui diluent les moments des atomes magnétiques (Ni et Fe) [16]. Parmi les éléments ajoutés aux alliages binaires, on peut compter : molybdène, cuivre, chrome, titane, vanadium, tungstène, étain, béryllium, argent.

Parmi toutes ces alliages, nous avons choisi d'obtenir par broyage mécanique un alliage ternaire (79Ni16%Fe5Mo, % massique, connu sous le nom Supermalloy), et un quaternaire (77%Ni14%Fe5%Cu4%Mo, % massique), dont on va discuter plus en détails dans les paragraphes suivants.

2.2.1 L'alliage Supermalloy (79Ni19Fe5Mo, % massique) obtenu classiquement par fusion

Dans les alliages Ni – Fe binaires, d'excellentes propriétés de perméabilité ont été obtenues pour les alliages ayant en leur composition environ 78 % nickel. Mais des perméabilités encore plus élevées ont été obtenues dans les alliages ternaires qui contiennent quelques pourcents de molybdène, l'alliage Supermalloy (79Ni – 16Fe – 5 Mo, % massique).

Cet alliage a une perméabilité initiale de 100.000 Gs/Oe sans recuit double, contre 8.000 en Permalloy 78 (78.5 % Ni). La résistivité électrique augmente aussi de $2x10^{-7}$ Ω·cm (Permalloy 78) à 5.7 $x10^{-7}$ Ω·cm pour 4%Mo – 78.5%Ni – Fe (% massique). En plus, la présence de molydbène simplifie le traitement thermique nécessaire pour l'obtention d'une perméabilité initiale élevé. Ces alliages sont utilisés dans les appareils de mesure et sécurité (ils utilisent la propriété de détection et après d'amplification/ou atténuation des champs), des blindages contre des champs magnétiques parasites, etc.

Une section dans le diagramme de phase de système Ni –Fe – Mo à la température ambiante est montrée dans la figure 2.16. Dans cette figure est indiquée la position de l'alliage Supermalloy étudié.

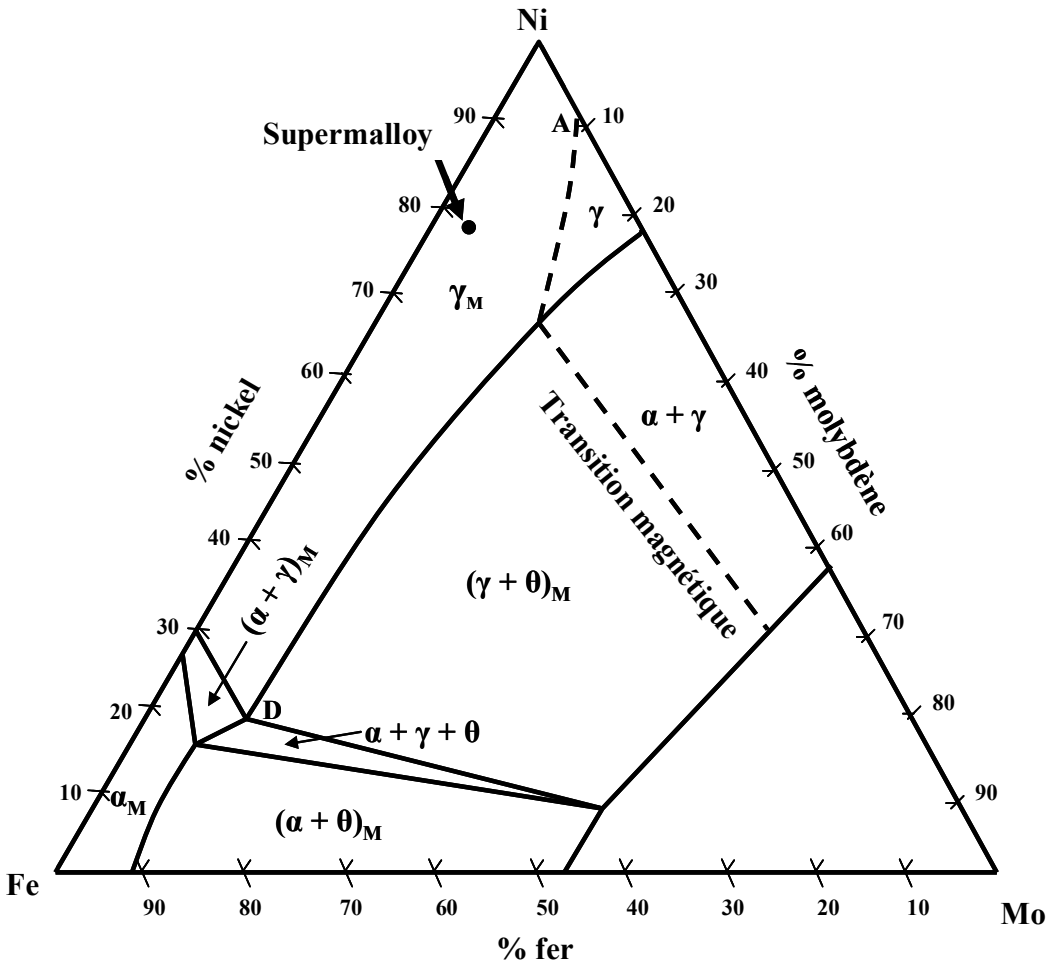


Fig. 2.16 Diagramme de phase des alliages ternaires Ni-Fe-Mo à basses températures. Sur la figure est aussi indiquée la position de l'alliage Supermalloy étudié [1].

La température de Curie diminue avec la croissance de la teneur en molybdène. Pour une concentration de Mo de 5 %, la température de Curie est égale à 400 °C. Cette diminution est montrée dans la figure 2.17.

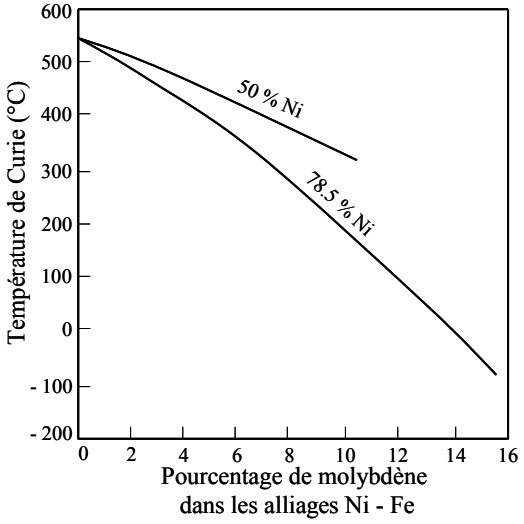


Fig. 2.17 Effet du molybdène sur la température de Curie pour des alliages qui contiennent 56 et 78 % Ni [1].

L'aimantation à saturation présente le même type d'évolution que la température de Curie, une baisse continue avec l'augmentation de la teneur en molybdène (figure 2.18). Pour la composition qui a retenu notre attention (5 % de Mo), l'aimantation à saturation a une valeur de 7.7×10^3 G.

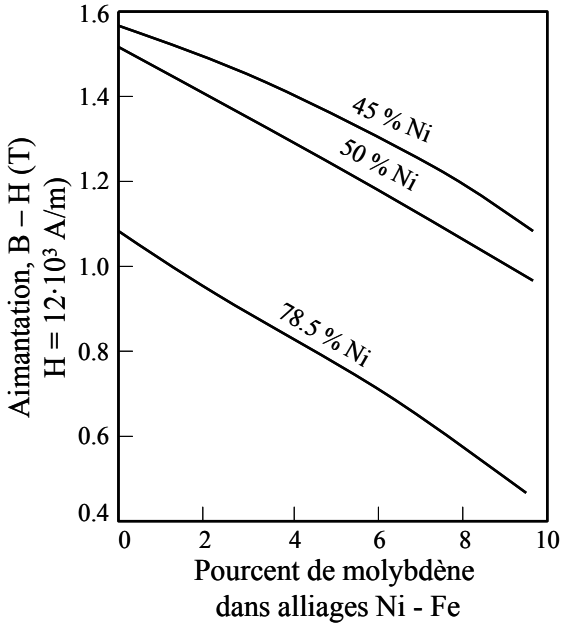


Fig. 2.18 Evolution de la saturation avec la teneur en molybdène [1,3].

Parmi les effets positifs de l'addition de molybdène, on peut compter l'augmentation de la résistivité des alliages. La figure 2.19 illustre que la résistivité est plus élevée pour de faibles teneurs en Ni (45 %) que pour des alliages riches en nickel. Pour un alliage qui contient 78.5 % Ni, la résistivité est presque trois fois supérieure pour 5 % Mo par rapport aux valeurs obtenus pour l'alliage binaire.

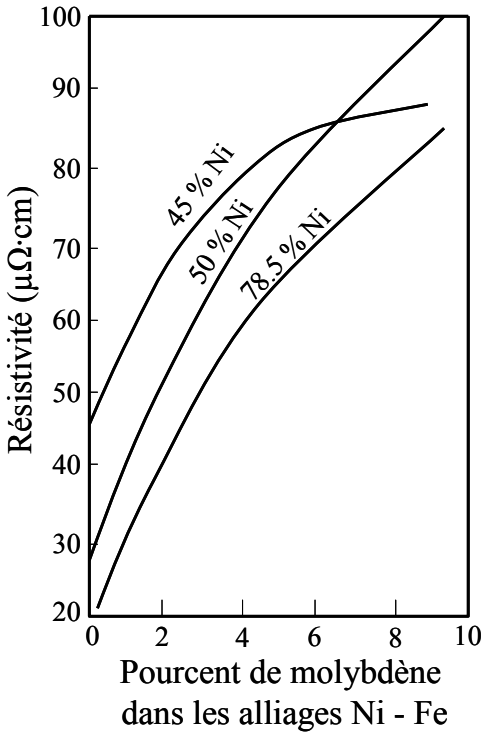


Fig.19 Influence du molybdène sur la résistivité électrique des alliages Ni – Fe [1,3].

En ce qui concerne la perméabilité, celle-ci présente un maximum pour 4 pourcents massique de molybdène. La variation des propriétés de l'alliage avec la teneur en molybdène est montrée dans la figure 2.20. Signalons que ces valeurs peuvent être modifiées par recuits.

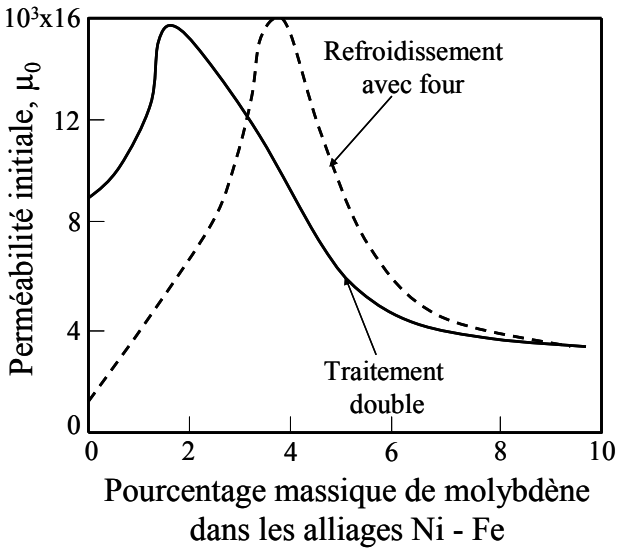


Fig. 2.20 Effet de deux types de recuits sur la perméabilité initiale pour les alliages ternaires Ni – Fe - Mo (approximativement 78 % massique Ni) [1].

2.2.2 L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) obtenu classiquement par fusion

Les avantages des alliages quaternaires sont la possibilité d'ajuster les constantes d'anisotropie et le coefficient de la magnétostriction pour obtenir les deux valeurs nulles pour la même composition et la simplification de recuits.

Un alliage quaternaire avec une perméabilité élevé est 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) ; il a des perméabilités initiales plus grandes que 70000 Gs/Oe, il possède aussi des pertes par courant de Foucault réduites et de bonnes propriétés de laminage. En plus, dans le diagramme de phase de cet alliage, il y a un intervalle de concentration pour lequel les alliages présentent une magnétorésistance nulle. Dans les alliages NiFeCuMo, l'addition de Cu modifie essentiellement le coefficient de la magnétostriction et le Mo modifie la constante d'anisotropie magnétocristalline [12].

Un autre avantage de l'alliage quaternaire NiFeCuMo est, sans compter la perméabilité élevée, une amélioration des modalités de recuits [16].

Une section à la température ambiante dans le diagramme de phase des alliages Ni – Fe – Cu – Mo (région riche en nickel) est montrée dans la figure 2.21 [17, 23].

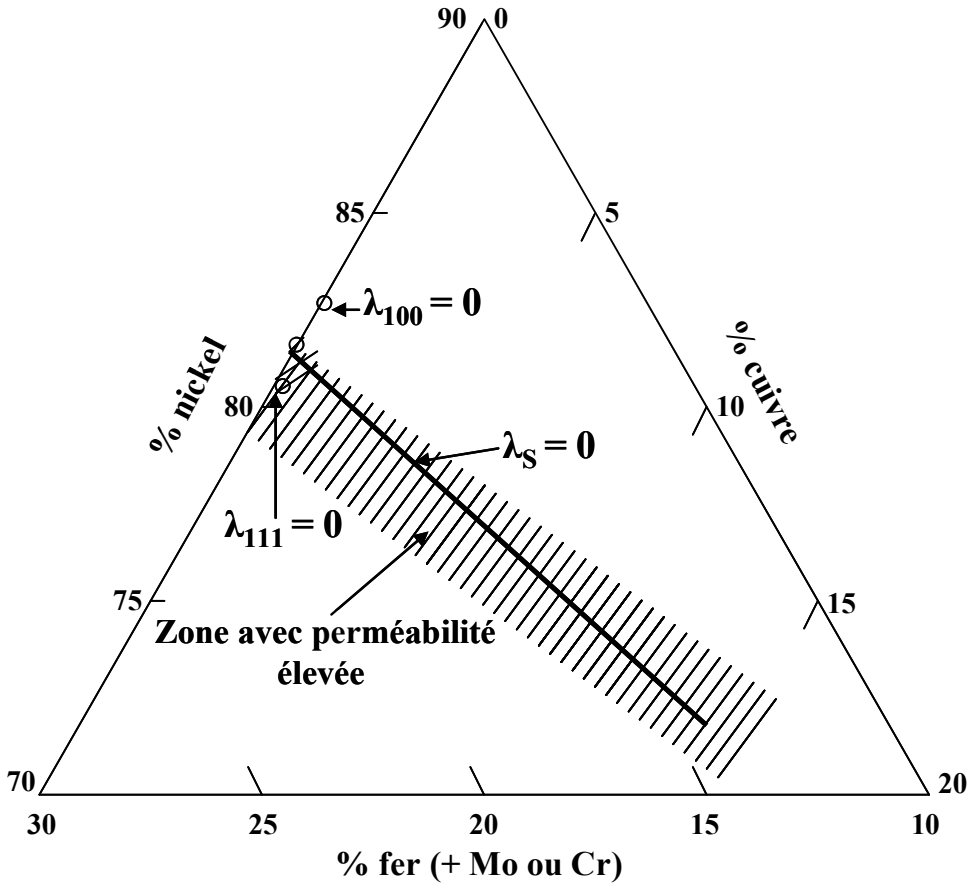


Fig. 2.21 Section réduite du diagramme de phase des alliages quaternaires Ni-Fe-Cu-Mo [17, 23].

Dans ce diagramme existe une ligne de magnétostriction nulle, ce qui conduit à l'idée que cet alliage a des propriétés très bonnes dans les champs alternatifs du point de vue des matériaux magnétiques doux. Il est possible de délimiter une zone de très haute perméabilité dans le diagramme de phase quaternaire (zone hachurée). Malheureusement, l'ajout des éléments non magnétiques conduit aussi à la diminution de certains propriétés magnétiques (température de Curie, aimantation), mais pour certaines applications ce fait n'est pas très gênant (il est possible de trouver un compromis).

Les études sur la constante d'anisotropie ont montré que dans ce système il est possible d'obtenir une constante d'anisotropie K_1 nulle pour la même composition pour laquelle une magnétostriction nulle est obtenue. Dans la figure 2.22 sont montrés les coefficients d'anisotropie et quelques lignes de magnétostriction nulles [23].

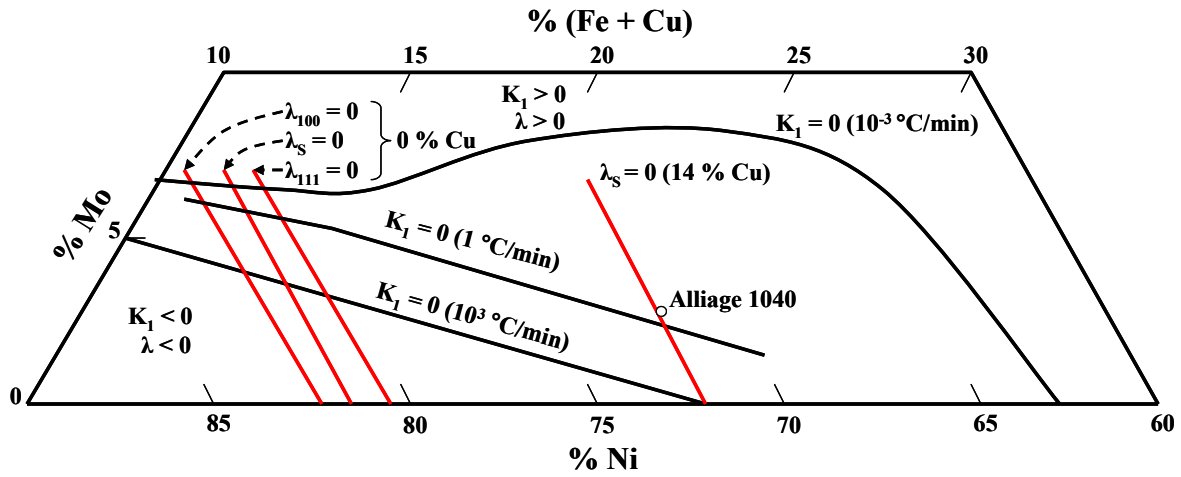


Fig. 2.22 Diagramme de phase à température ambiante pour les alliages NiFeCuMo. L'alliage « 1040 » à la composition : 72Ni11Fe14Cu3Mo [17, 23].

Dans la figure 2.22 les lignes $\lambda = 0$ sont présentées pour une teneur en nickel constante (73.4, 80.4, 81.5, 82.4 % massique Ni). Il est aussi notable que la vitesse de refroidissement a une influence sur la valeur de la constante d'anisotropie d'où, de nouveau, l'importance des recuits pour les alliages Ni – Fe dans l'obtention des propriétés désirées. Les alliages pour lesquels une perméabilité élevée est obtenue sont ceux qui se situent à l'intersection des lignes de magnétostriction nulle et constante d'anisotropie magnétocristalline nulle.

Des études ont montré que la baisse de K_1 et de λ_s des alliages Ni – Fe est liée aux électrons de valence apportés par les éléments ajoutés (Mo, Cu, Cr) qui entrent dans les états libres 3d du Ni, ayant comme effet la baisse de son moment magnétique. Le moment

magnétique du fer reste peu affecté [1]. Dans ces conditions les deux paramètres « bougent » dans les alliages ternaires et quaternaires par rapport aux alliages binaires.

Pour un alliage Ni – Fe qui contient 5 % Cu et 4 % Mo, l'application du recuit « pause » conduit à une perméabilité très élevée pour une fenêtre de concentration en nickel allant de 75 à 80 % (figure 2.23) [17]. En dehors de ces compositions, il n'est pas observé une perméabilité élevée, parce que en dehors de ces limites la magnétostriction n'est plus négligeable.

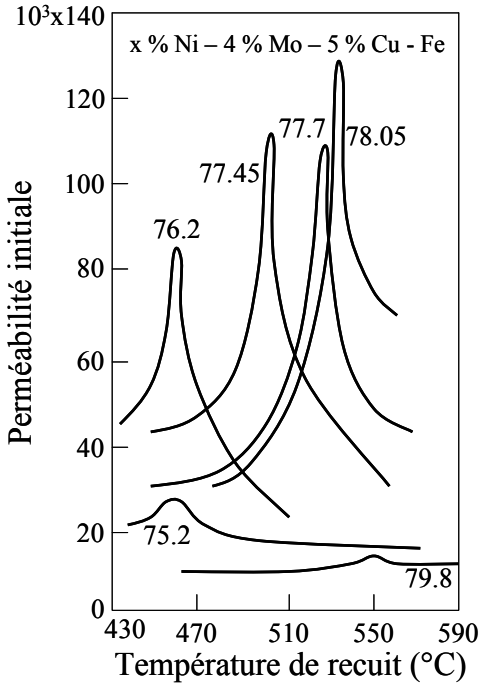


Fig. 2.23 Influence de la température de recuit "pause" sur la perméabilité initiale des alliage de type Mumetal [17].

Les propriétés des alliages Ni – Fe plus connus sont présentées dans le tableau 2.2.

Cette étude a pour but d'obtenir de certains alliages avec la base nickel (le composé intermétallique Ni_3Fe, l'alliage Supermalloy, l'alliage NiFeCuMo) à l'état nanocristallin par broyage mécanique.

Tableau 2.2: Propriétés des alliages Ni – Fe [1, 13, 15, 17, 24]

Alliage	Perméabilité initiale (Gs/Oe)	Perméabilité maximale (Gs/Oe)	Champ coercitif (A/m)	Induction à saturation (T)	Température de Curie (°C)	Résistivité électrique (μΩ/cm)	Référence
Fe (pureté 0.2)	150	5000	796	2.15	770	10	1,15
Fe (purté 0.05)	10000	200000	39.8	2.15	770	10	1
Ni (99Ni)	110	600	557	0.61	358	7	1
36Ni	3000	20000	159	1.3	250	75	17
45 permalloy 45Ni	2500	25000	239	1.6		45	1,15
Hipernik 50Ni	4000	70000	9 - 39.8	0.16	500	45	1, 15, 24
68 Permalloy 68Ni	1200	250000	23.9	1.3	600	20	1
78 permalloy 78.5 Ni	8000	100000	39.8	1.08	600	16	1
4 – 79 Permalloy 4Mo79Ni	20000	100000	39.8	0.87	460	55	1, 15
Supermalloy 5Mo79Ni	100000	1000000	1.59	0.79	400	60	1
Supermalloy 79Ni15.5Fe5Mo0.5Mn	100000			0.79	400	60	17
Supermalloy 79.7Ni14.5Fe5.1Mo0.7Mn	163000			0.73	394	68	17
80Ni15Fe5Mo		100000	0.4-0.9	0.8		60	24
Ni76Fe21Mo3			1.1	1		51	13
81Ni13Fe5.5Mo			2	0.7		65	13
1040 alloy 3Mo14Cu72Ni	40000	100000	15.9	0.6	290	56	1, 15
Mumetal 5Cu2Cr77Ni	20000	100000	39.8	0.65		62	1
Mumetal 76Ni17Fe5Cu2Cr	20000	100000	39.8	0.8	430	62	15
Mumetal 76Ni16.9Fe4.8Cu1.9Cr0.4Mn	100000			0.8	400	55	17
Mumetal 77Ni16.6Fe4.7Cu1.7Cr	90000			0.83	461	60	17
Cu permalloy 69.5Ni13.9Fe15.9Cu	74000			0.75	413	30	17
4Mo5Cu77Ni	40000-70000	200000-300000	1.6-23.9	0.78-0.8	400	58-60	13, 17, 24

Bibliographie:

[1] M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951

[2] ASM diagrams (CD)

[3] A hundred years after the discovery of invar… The iron – nickel alloys, Edited by G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, Intercept Limited Andover, UK, 1996

[4] D. Satula, K. Szymański, L. Dobrzyński, K. Rećko, J. Waliszewski, Mössbauer study of the $Fe_{1-x}Ni_x$ Invar alloys by monochromatic circulary polarized source, Nuklonika 48 (2003) S71–S74

[5] Y. Calvayrac, M. Fayard, Comportement des alliages nickel – fer de compositions proches de 75 – 25 au voisinage de la temperature de transformation ordre – desordre, Mat. Res. Bull. 7 (1972) 89-902

[6] J. B. Cohen, A brief review of the properties of ordered alloys, J. Mater. Sci. 4 (1969) 1012–1022

[7] D. G. Morris, G. T. Brown, R. C. Piller, R. E. Smallman, Ordering and domain growth in Ni_3Fe, Acta Matall. 24 (1976) 21-28

[8] O. B. Perevalova, N. A. Koneva, É. V. Kozlov, Change in the crystallographic structure of grain boundaries in an order – disorder phase transition in Ni_3Fe alloy, Solid State Phys. (1993) 591-597

[9] C. F. Varotto, A. E. Vidoz, Ordering and recovery processes in the Ni/Fe system near Ni_3Fe, J. Mater. Sci. 6 (1971) 294-304

[10] Z. A. Matysina, A. O. Mekhrabov, Z. M. Babaev, S. Yu. Zaginaichenko, Impurities in Ni_3Fe magnetic alloys, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 419-423

[11] F. Livet, Linearized inverse Monte Carlo method applied to Ni_3Fe, Acta Metall. 35 (1987) 2915-2919

[12] F. Pfeifer, C. Radeloff, Soft magnetic Ni – Fe and Co – Fe alloys – some physical and metallurgical aspects, J. Magn. Magn. Mater. 19 (1980) 190-207

[13] G. Couderchon, Technique de l'ingénieur, Aliages fer – nickel et fer - cobalt, D 2 130, 1-24

[14] M. Stefán, G. Hatta, P. Arató, On the secondary recrystallization and magnetic properties of Fe – Ni alloys, J. Magn. Magn. Matter. 19 (1980) 208-210

[15] I. Chicinaş, Marimi magnetice de material, Ed. Casa cartii de stiinta, Cluj-Napoca, 2002, Romania

[16] G. Couderchon, J. F. Tiers, Some aspects of magnetic properties of Ni – Fe and Co – Fe alloys, J. Magn. Magn. Matter. 26 (1982) 196-214

[17] Ferromanetic materials – A handbook on the properties of magnetically ordered substances, vol. 2, Edited bz E.P. Wohlfarth, North Holland publishing company, Amsterdam – New York – Oxford, 1980

[18] G. Couderchon, Magnetic alloys with vanishing anisotropies, J. Magn. Magn. Mater. 96 (1991) 47-59

[19] H. Hatafuku, S. Takahashi, T. Sasaki, H. Ichinohe, Magnetocrystalline anisotropy in Ni_3Fe alloys, J. Magn. Magn. Mater. 31–34 (1983) 847-848

[20] S. Takahashi, Magnetocrystalline anisotropy in Ni_3Fe, Phys. Letter. 78 (1980) 485-486

[21] S. Takahashi, Annealing effect of induced magnetic anisotropy in Ni_3Fe, J. Magn. Magn. Mater. 31–34 (1983) 817-818

[22] K. Narita, Recent developments of soft magnetic alloys in Japan, IEEE Transact. Magn. 10 (1974) 104-108

[23] A. T. English, G. Y. Chin, Metallurgy and magnetic properties control in Permalloy, J. Appl. Phys. Vol. 38, No. 3 (1967) 1183-1187

[24] G. Couderchon, Techniques de l'ingénieur, Alliages magnétiques doux, M 350, 1-32.

Chapitre 3
Matériaux magnétiques nanocristallins

Dans ce chapitre, une classification des matériaux nanocristallins est donnée. Les voies de préparation des matériaux nanocristallins sont aussi présentées. Pour les matériaux magnétiques doux, la théorie de l'anisotropie magnétocristalline est décrite. Enfin, les alliages Ni – Fe obtenus par mécanosynthèse dans toute la gamme de compositions sont brièvement décrits.

3.1 Préparation des matériaux nanocristallins

Les matériaux nanocristallins sont constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites dans le domaine 1 – 100 nm ou même dans une seule dimension [1, 2].

Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [3].

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés) [1, 4]. Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures : le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs, mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance, généralement les nanoparticules sont monodomaines. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions (par exemple l'interaction d'échange dans les particules magnétiques) sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Macroscopiquement nous mesurons donc une réponse (comportement) collective de ces matériaux avec des grains orientés aléatoirement.

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins faite dans les références suivantes [1 - 3]:

a) dimension zéro – clusters d'atomes ;
b) 1 dimension – structures de fil, nano fil de carbone ;
c) 2 dimensions - couches minces superposées ;

d) 3 dimensions – particules nanocristallines.

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la duretée supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [1].

Les techniques d'obtention des matériaux nanocristallins peuvent être classifiées selon la phase de départ dans le processus [1, 2, 4]. Dans le tableau 3.1 sont énumérées ces techniques.

Tableau nr. 3.1 : Classification des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux nanocristallins [1, 2].

Phase de départ	Technique d'obtention
Vapeur	Dépôt physique des vapeurs, dépôt chimique en phase vapeurs, condensation des gaz inertes, pulvérisation, procédé plasma, ablation laser
Liquide	Electrodéposition, solidification rapide, processus sol-gel
Solide	Broyage mécanique, synthèse mécanochimique, spark erosion

Pour préparer des matériaux nanocristallins, il existe plusieurs techniques qui par leur nature peuvent produire des matériaux ayant de petites dimensions. Pour produire des nanoparticules en grande quantité, pour le moment seulement la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables. Parmi les techniques utilisées dans la production des matériaux nanocristallins nous rappelons :

Dépôt physique en phases vapeurs : les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), vapeurs qui sont après condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé (UHV) [2].

Dépôt chimique en phases vapeurs : dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former une nouveau composé [2].

Spray conversion processing : la méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [1, 2].

Pulvérisation : c'est une méthode de vaporisation des atomes et clusters (neutres et chargés) par l'action des ions accélérés à grandes énergies [4].

Ablation laser : utilise des lasers de haute énergie en impulsion pour vaporiser des clusters d'ions de la surface des solides [4].

Condensation des gaz inertes : cela consiste en la volatilisation des monomères, le refroidissement de ces monomères par un gaz inerte froid et la croissance des clusters par l'addition des monomères aux clusters ou par l'agrégation des clusters [4].

Processus sol-gel : cette méthode consiste dans la génération d'une suspension liquide (sol) qui est après transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [2].

Broyage mécanique : dans cette technique, des poudres élémentaires ou préalliées sont déformées plastiquement, mélangées et déformées plastiquement de nouveau [1, 2].

Broyage mécanique avec l'insertion des germes nanocristallins : Le composé intermétallique Ni_3Fe a été aussi obtenu par broyage mécanique en utilisant un mélange de germes de Ni_3Fe et de poudres élémentaires de nickel et fer dans une proportion correspondant au composé intermétallique Ni_3Fe. Les germes de Ni_3Fe utilisés ayant eux mêmes été obtenus aussi par mécanosynthèse. L'influence positive des germes sur la formation du composé intermétallique, notamment pour de petits temps de broyage, est observée. Pour de grands temps de broyage, l'influence des germes est réduite parce que le Ni_3Fe commence à former lui-même des germes par le broyage des poudres élémentaires [5].

Synthèse mécanochimique : dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage [2].

Cristallisation des rubans amorphes : un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide par exemple et ensuite il est recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [3].

3.2 Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins

En ce qui concerne les propriétés magnétiques des matériaux nanocristallins, il est en général observé une diminution de l'aimantation à saturation dans l'état nanocristallin par rapport à l'état massif [1, 3, 4]. Dans le même ordre, il est aussi observé une réduction de la température de Curie pour certains matériaux (Ni) [4]. Dans ces matériaux il est constaté que leur état magnétique est monodomaine. Il a aussi été observé un effet magnétocalorique dans les nanocomposites [1]. Dans certains cas (par exemple le FeF_2), il est constaté que les cristallites ont une température de Néel comparable à celle du monocristal massif, mais les interfaces donnent une largeur de la transition s'étalant sur une dizaine de degrés [4].

Les deux types de matériaux magnétiques (durs et doux) ont été obtenus dans l'état nanocristallin. Pour les matériaux magnétiques durs, l'idée est de réaliser un couplage entre une phase magnétique dure avec une phase magnétique douce dans le but d'amplifier les propriétés des matériaux magnétiques durs [6 - 8]. Pour ce qui concerne les matériaux magnétiques doux, une taille de grain la plus petite possible est désirée (parce que dans ce domaine la résistivité augmente), ainsi qu'une structure monodomaine dans chaque grain, qui est accompagnée d'une réduction du champ coercitif dans certains conditions.

Une méthode employée pour l'obtention des alliages magnétiques doux nanocristallins est la recristallisation des alliages amorphes. Les avantages de cette technique sont le fait que l'on peut produire de grandes quantités de matériaux, l'absence de porosité et la dimension variable de la taille de grains [3]. En plus, il est possible d'obtenir des matériaux composites formés de nanocristaux incorporés dans une matrice amorphe [3].

3.2.1 Le modèle de l'anisotropie aléatoire

Pour un bon matériau magnétique doux, il est nécessaire d'avoir un champ coercitif le plus petit possible (un taux de défauts très bas, une quantité plus basse que possible d'impuretés) et une perméabilité la plus grande que possible (réponse rapide sous l'action d'un champ appliqué). En ce qui concerne le champ coercitif, il est montré, figure 3.1, que celui-ci est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes (le cas de permalloy) [9]. Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en 1/D, D étant la taille des grains. Quand a lieu le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains, suivie du passage dans le domaine amorphe.

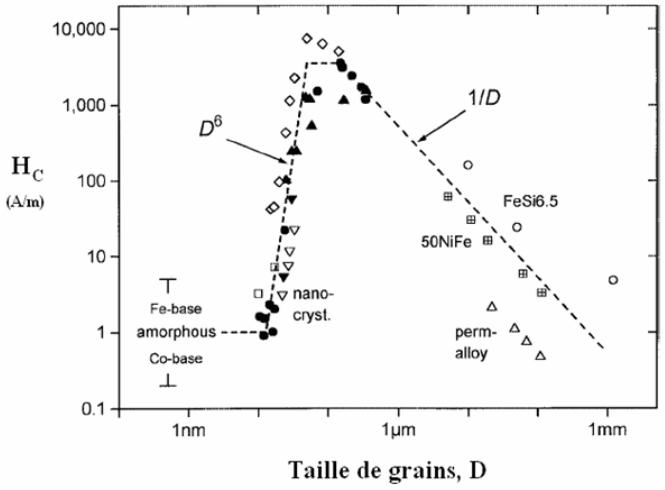


Fig. 3.1 Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour les alliages magnétiques doux [9].

La baisse du champ coercitif avec la diminution de la taille des grains dans le domaine nanométrique et l'amélioration des propriétés magnétiques douces pour ces matériaux peuvent être expliquées par le fait que dans ce domaine nous avons aussi une réduction de l'anisotropie magnétocristalline. Par exemple, pour le fer nanocristallin, il n'a pas été trouvé de structure de domaines magnétiques, donc ces nanoparticules sont monodomaines [4]. L'aimantation locale dans le matériau est déterminée par l'anisotropie de chaque cristallite et par l'interaction magnétique entre les cristallites voisins. L'interaction magnétique entre les cristallites voisins essaie d'aligner l'aimantation de tous les cristallites dans une même direction. Le fait que les différents cristallites soient orientées aléatoirement fait que le matériau n'a son aimantation dans une direction que pour quelques cristallites et que l'anisotropie magnétocristalline n'a pas une direction précise. Au niveau des amas des grains, elle est remplacée par une anisotropie moyennée [4, 9]. Une image de la représentation de ce comportement est montrée dans la figure 3.2.

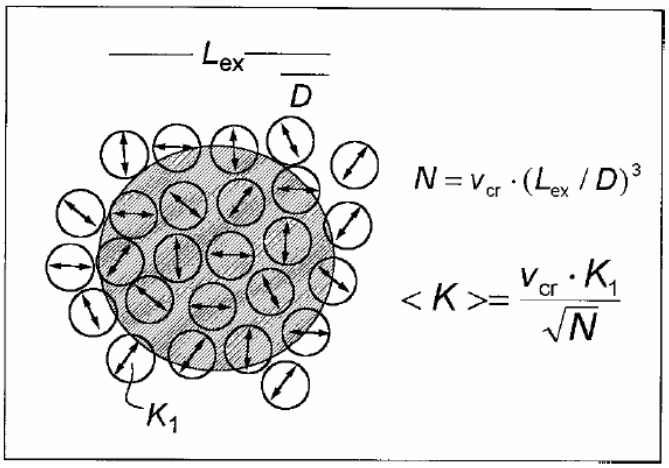


Fig. 3.2 Représentation du modèle de l'anisotropie moyennée d'après [9].

La théorie a comme base le modèle proposé par Alben – Becker - Chi pour expliquer les propriétés magnétiques douces des alliages ferromagnétiques amorphes [10]. Pour la représentation mathématique de ce modèle, un amas de particules avec une taille *D*, est considéré dans un volume v_{cr}. Les particules contenues dans ce volume sont considérées couplées par l'interaction d'échange et chaque particule a la constante d'anisotropie orientée chaotiquement. La constante d'anisotropie globale ($\langle K \rangle$) de ce volume est la moyenne sur toutes les grains ($N = v_{cr}\left(L_{ex}/D\right)^3$) comprise dans le volume de corrélation ferromagnétique ($V = L_{ex}^3$) déterminée par la longueur d'échange L_{ex} ($L_{ex} \rangle\rangle D$). Dans ce volume fini,

l'aimantation a une direction facile, donc l'anisotropie moyennée est déterminée par la moyenne des fluctuations d'amplitude de l'énergie d'anisotropie pour les N grains, qui peut être écrite sur la forme suivante [9] :

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{3/2} \qquad 3.1$$

La longueur d'échange est déterminée par le point ou l'énergie d'échange devient comparable à l'énergie d'anisotropie, dans le cas d'anisotropie moyennée la définition de la longueur d'échange devient :

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \qquad 3.2$$

où A est la constante d'échange.

Remplaçant L_{ex} dans l'équation 3.1, nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [9] :

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{A^3} \qquad 3.3$$

Le modèle montre une variation de la constante d'anisotropie moyennée avec la puissance six de la taille des grains, ce qui donne pour le champ coercitif [9] :

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} = p_c \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{J_s A^3} \qquad 3.4$$

où p_c est un facteur dimensionnel près d'unité, et J_s est l'aimantation moyenne à saturation du matériau.

De manière équivalente pour la perméabilité, il est obtenu [9] :

$$\mu_i = p_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} = p_\mu \frac{J_s^2 A^3}{\mu_0 v_{cr}^2 D^6 K_1^4} \qquad 3.5$$

où p_μ est un facteur dimensionnel près de l'unité.

Ce modèle explique théoriquement la diminution avec la puissance six de la taille de grains pour les matériaux nanocristallins observés expérimentalement et prévoit une variation en puissance moins six pour la perméabilité.

Le modèle proposé par Herzer [9] est strictement applicable aux systèmes monophasés, mais des développements ultérieurs ont montré la possibilité d'utiliser le modèle d'anisotropie moyennée pour des systèmes biphasés. Ces modèles sont réduits au modèle proposé par Herzer, quand le nombre de phases est égal à un [10 - 13].

3.3 Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse

Les matériaux nanocristallins sont étudiés et développés aujourd'hui à grande échelle. Ceci est dû partiellement à l'amplification de certaines propriétés par la présence d'un grand nombre d'atomes dans l'interface [1]. Les matériaux nanocristallins sont produits par un grand nombre de méthodes.

3.3.1 Matériaux nanocristallins obtenus par recristallisation des rubans amorphes

Une des méthodes de la production des matériaux nanocristallins est la recristallisation des alliages amorphes, avec l'avantage de pouvoir produire des grandes quantités de matériaux. D'autres avantages de ces matériaux sont l'absence de porosité et la dimension variable de la taille des grains. Par cette voie ont été développés quelques alliages commerciaux : FINEMET (Fe-Si-B-M, M = Cu + Nb), HITPERM ((Fe,Co)-M-B-Cu, M = Zr, Hf, Nb) et NANOPERM (Fe-Zr-B-Cu). Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés magnétiques supérieures et un bon comportement en fréquence par rapport aux matériaux avec des grands grains. Parmi les propriétés des alliages FINEMET, il est possible de citer une induction à saturation de 1.0 – 1.35 T et une température de Curie inférieure à 600 °C avec un champ coercitif de 0.5 – 1.6 A/m et une perméabilité de 5000 – 100000. Les alliages NANOPERM ont une induction à saturation de 1.5 – 1.8 T, une température de Curie de 770 °C, des champs coercitifs entre 2.4 – 4.5 A/m et une perméabilité comprise entre 100000 (à 1kHz) et 18000 (à 100 kHz). En ce qui concerne les propriétés des alliages HITPERM, on peut citer une induction à saturation de 1.6 – 2.1 T, une température plus haute que 965 °C, champs coercitifs de 80 – 200 A/m avec des perméabilités de 1000 – 5000. Leurs applications sont dans les transformateurs de puissance qui travaillent dans le domaine haute fréquence, cœurs de transformateurs de puissance en impulsion, etc. [14 - 21]. En plus, la combinaison de haute induction à saturation, haute perméabilité, pertes réduites et bonne stabilité thermique conduit aussi à la réduction des dimensions et de masse des composants magnétiques dans les dispositifs dans lesquels ces matériaux sont utilisés [1, 3, 14]

3.3.2 Matériaux nanocristallins obtenus par mécanosynthèse

Une autre voie de préparer des alliages nanocristallins est le broyage mécanique. Parmi les alliages nanocristallins obtenus par cette technique, nous pouvons citer : les alliages

Ni – Fe dans tout le domaine de composition, des alliages Ni – Fe – Mo, les ferrites doux ($CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, Fe_3O_4). Parmi les propriétés des alliages Ni – Fe nanocristallins obtenus par broyage mécanique, il est observé une influence de l'énergie du broyeur sur les propriétés magnétiques finales des alliages. La taille de grains diminue avec le temps de broyage, ce qui fait que l'alliage obtenu par cette technique est nanocristallin, en plus le temps de broyage peut être considéré comme un paramètre qui montre la formation de l'alliage et l'évolution de ses propriétés intrinsèques. Pour les alliages Ni –Fe, il est constaté une augmentation du champ coercitif et de l'aimantation à saturation avec le temps de broyage, avec des particules monodomaines pour de longs temps de broyage. La température de Curie pour 50 % Ni est supérieure aux échantillons massifs ; elle devient égale pour de fortes concentrations de nickel (75 %) [22 - 36]. Pour les alliages Ni – Fe – X (X = Mo), il est observé un minimum pour l'aimantation spontanée [36 - 40].

En ce qui concerne les ferrites doux obtenues par broyage mécanique à l'état nanocristallin, il est observé l'apparition du superparamagnétisme et en fonction du ferrite étudiée une valeur de l'aimantation plus grande ($CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$) ou plus petite ($NiFe_2O_4$, Fe_3O_4) que dans le matériau massif [41 - 52].

3.3.2.1 Alliages Fe – Co

Les alliages Fe-Co obtenus par broyage mécanique sont caractérisés par la transformation allotropique de cobalt pendant le processus de broyage et donc d'obtention des alliages. Dans le cas de l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$, il semble que, dans les premières étapes de broyage, deux types de solutions solides soient obtenus : une riche en fer et une autre riche en cobalt (figure 3.3).

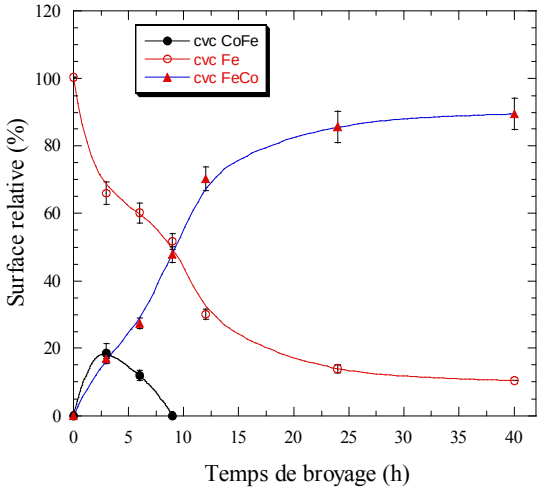


Fig. 3.3 Teneur relative des phases cubiques centrées présentées pendant le broyage des poudres $Fe_{50}Co_{50}$ [53].

Par contre après 40 heures de broyage, les mesures de spectroscopie Mössbauer ne montrent pas la compète formation de l'alliage qui devient homogène et avec la composition désirée [53].

Certaines études sur l'influence de la teneur en cobalt sur le paramètre de maille des alliages Fe – Co montrent la présence d'un minimum (situé à 50 % massique de Co), mais d'autres études montrent seulement une diminution continue avec la concentration en atomes de cobalt [54, 55]. L'évolution du paramètre de maille et de l'aimantation à saturation en fonction de la teneur en atomes de cobalt est montrée dans la figure 3.4.

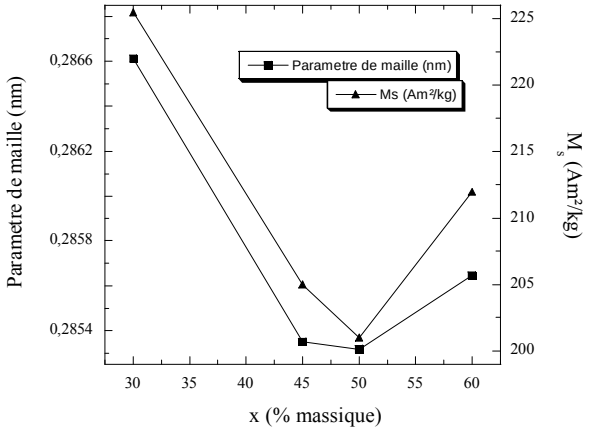


Fig. 3.4 Paramètre de maille et aimantation à saturation pour les échantillons broyés $Fe_{100-x}Co_x$ [55].

L'aimantation à saturation présente aussi un minimum (à 50 % massique de Co) en fonction de la teneur en atomes de cobalt. En revanche, le champ coercitif augmente avec l'augmentation du pourcentage de cobalt dans l'alliage [55].

La dimension moyenne des grains se situe à environ 10 nm, comme il est montré dans la figure 3.5 [56].

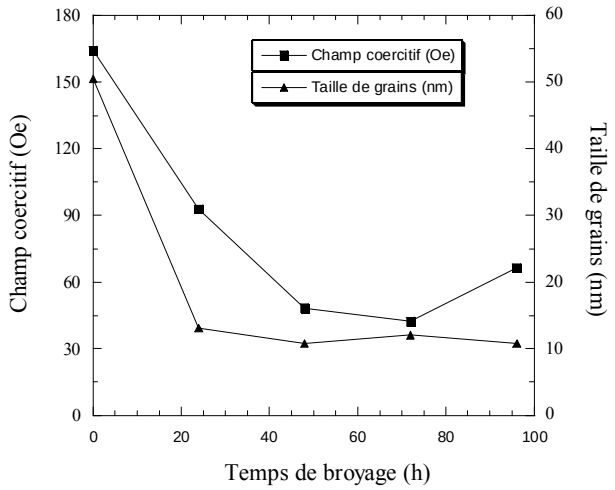


Fig. 3.5 Evolution du champ coercitif et de la taille de grains en fonction du temps de broyage pour l'alliage 90%Co – 10%Ni [56].

La taille des cristallites en fonction du temps de broyage est très bien corrélée avec la valeur du champ coercitif : les deux diminuent avec l'augmentation du temps de broyage [52]. Mais le champ coercitif diminue aussi parce que l'alliage se forme par broyage.

3.3.2.2 Alliages Fe – Cu

Les alliages binaires Fe – Cu obtenus par broyage mécanique forment une solution solide sursaturée. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, on constate que l'aimantation à saturation augmente presque linéairement avec la teneur en fer [57]. Le comportement magnétique de ces alliages change avec la modification du pourcentage de fer, comme il est montré dans la figure 3.6 [58].

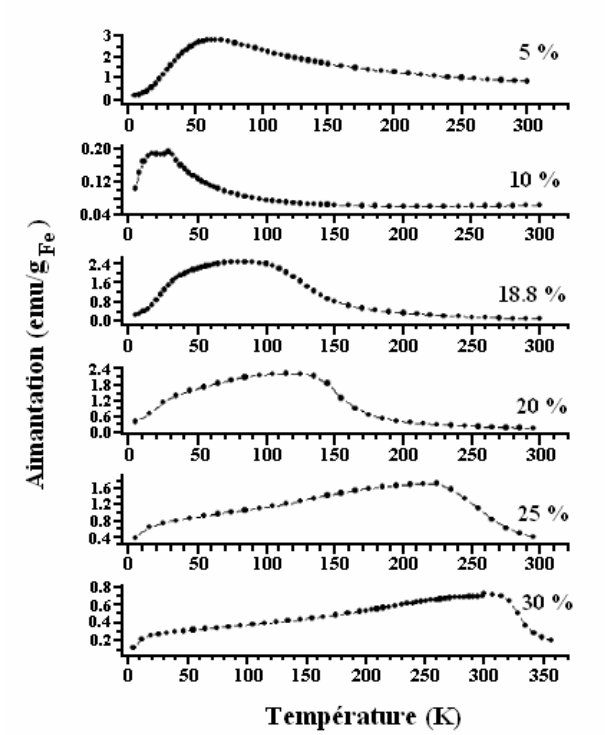


Fig. 3.6 Courbes d'aimantation au refroidissement en champ nul en fonction de la température pour les alliage Fe-Cu [58].

Un autre aspect intéressant est le fait que les atomes de cuivre se trouvent dans deux états magnétiques (ferromagnétiques et antiferromagnétiques), ayant la température de Néel en dessous de la température ambiante [58].

Pour des concentrations de fer de 50 %, l'aimantation diminue avec le temps de broyage et le champ coercitif présente un maximum pour 130 heures. La diminution est liée probablement au passage de la taille des grains dans le domaine monodomaine magnétique [59]. L'évolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage est illustrée dans la figure 3.7.

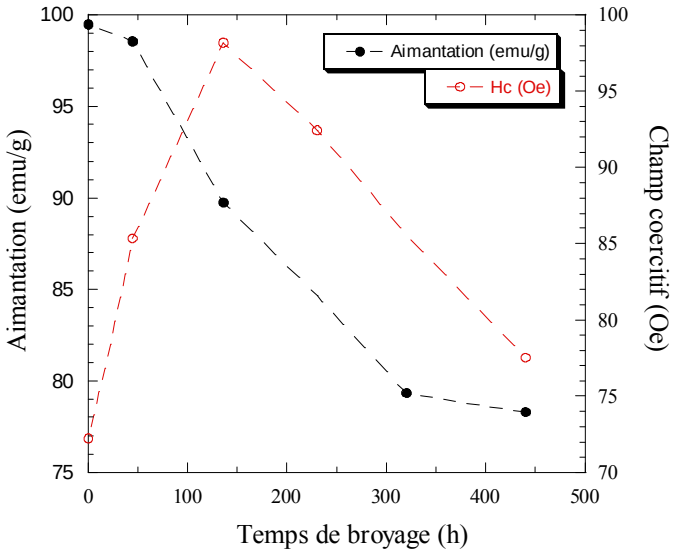


Fig. 3.7 Evolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour l'alliage $Fe_{50}Cu_{50}$ [59].

En ce qui concerne la température de Curie, elle augmente, comme attendu, avec l'augmentation du taux de fer dans l'alliage [60]. Les variations de la température de Curie et de décomposition des alliages en fonction de la concentration de fer sont montrées dans la figure 3.8. Une valeur presque constante est observée pour les alliages qui contiennent 50 – 60 % atomique fer [60].

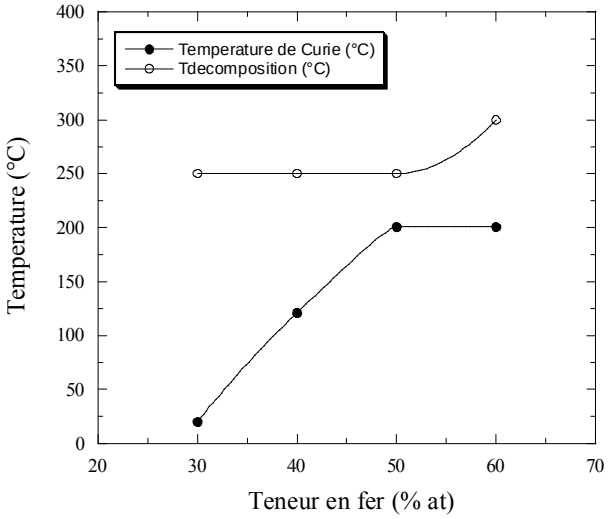


Fig. 3.8 Variation de la température de Curie et de décomposition en fonction de la teneur en fer [60].

Pour les alliages avec une faible teneur en fer (moins de 30 % atomiques), les petites clusters de fer ont une structure cubique face centrée et leur spin est capable de suivre le champ magnétique appliqué provoquant l'effet de magnétorésistance géante [58].

3.3.2.3 Alliages Fe – Cr

Pour les alliages binaires Fe – Cr, des différences ont été observées pour la structure magnétique de l'alliage $Fe_{60}Cu_{40}$ si le broyage est fait sous vide ou dans une atmosphère d'argon [61].

Pour les alliages riches en chrome (80 % Cr), l'aimantation disparaît avec le temps de broyage, comme c'est montré dans la figure 3.9 [62].

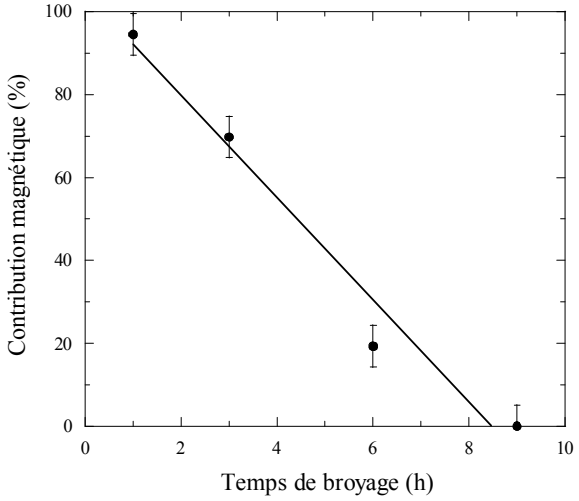


Fig. 3.9 Contribution de la fraction magnétique en fonction du temps de broyage [62].

La disparition complète du magnétisme dans les échantillons est aussi révélatrice de la formation de cet alliage par broyage.

Si plusieurs teneurs en chrome sont considérées, la diminution continue de l'aimantation avec la concentration en chrome est notable pour tous les temps de broyage [62]. L'évolution de l'aimantation en fonction de la teneur en chrome et en fonction du temps de broyage est montrée dans la figure 3.10.

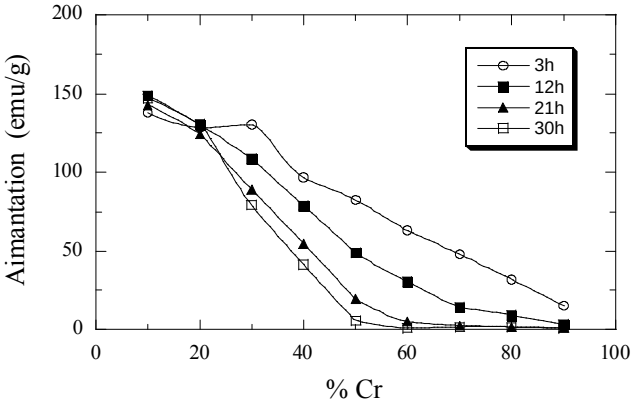


Fig. 3.10 Aimantation à 300 K en fonction du % Cr dans les jarres commerciales pour différents temps de broyage (issue de mesures d'hystérésis) [63].

Le fait que les alliages Fe–Cr obtenus par mécanosynthèse soient des solutions solides supersaturées est clairement visible par l'effet de décomposition de l'alliage sous l'influence de la température. Ce comportement est démontré pour la composition $Fe_{60}Cr_{40}$ dans la référence [63].

3.3.2.4 Alliages binaires Ni - Fe

Les alliages Ni-Fe massifs sont connus depuis plus d'un siècle. Dans les dernières années, l'élaboration des matériaux avec une très petite taille de grains, dans le domaine du nanomètre, a connu un très grand développement. L'intérêt pour ces matériaux est lié aux propriétés spéciales que ces matériaux ont dans ce domaine de dimension. Une façon de produire ces alliages dans l'état nanocristallin est le broyage mécanique. Par la technique de broyage mécanique, les alliages Ni-Fe ont été produits dans tout le domaine de composition. La grande majorité des études parlent des alliages obtenus par broyage sec, sauf dans la référence où le broyage humide est utilisé [64].

3.3.2.4.1 La structure des alliages Ni – Fe obtenus par broyage mécanique

La structure cristallographique des alliages nickel – fer obtenus par mécanosynthèse en fonction du pourcentage de nickel présente (comme leur équivalent classique obtenu par fusion) un passage d'un réseau cubique volume centré pour des faibles teneurs en nickel à une structure cubique face centrée pour des teneurs plus importantes en nickel. Le passage entre les deux structures se fait par une région biphasique située entre 15 et 40 % massique de nickel [24 - 26, 65, 66]. Cette région est plus petite par rapport aux alliages obtenus par fusion et dépend de l'énergie du broyeur. La région biphasique est composée d'un mélange de phases avec une structure cubique face centré et cubique volume centré, qui ne suit pas la règle du levier, les quantités relatives de ces deux phases dépend de la composition de l'alliage [24]. La figure 3.11 présente les phases qui composent les alliages binaires Ni - Fe. Il a été montré que l'effet d'un recuit à 650 °C pour les alliages situés dans le domaine biphasique conduit au déplacement de la région biphasique [67].

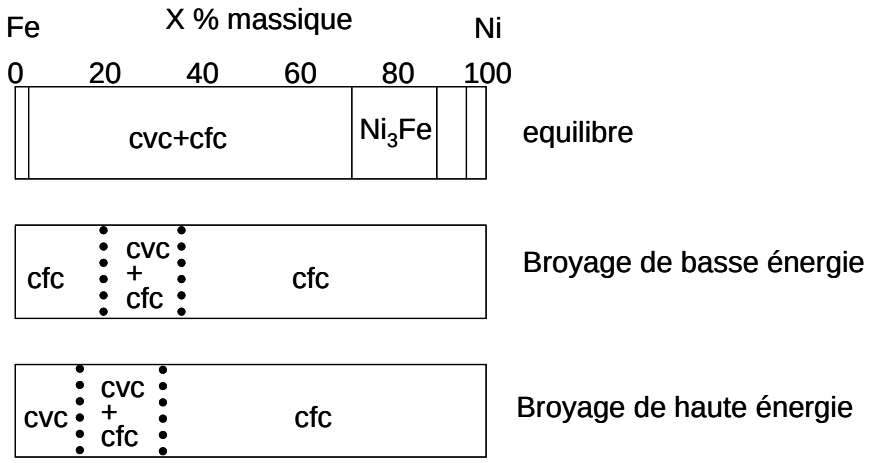


Fig. 3.11 Comparaison entre les régions biphasiques des alliages binaires Ni – Fe obtenus par fusion (condition d'équilibre) et par broyage mécanique de basse et haute énergie [64]

Dans le domaine avec une faible teneur en nickel, une transformation de type martensitique est observée dans certains cas pour les alliages obtenus par broyage mécanique. La transformation est influencée par la composition de l'alliage [68 - 70]. Dans certaines conditions, cette transformation est supprimée et une seule phase cubique face centrée est obtenue par broyage et cette phase est non ferromagnétique à température ambiante pour des teneurs en fer de 22 à 26 % atomiques [71].

Un autre facteur caractéristique de la structure d'un matériau solide et cristallin est le paramètre de maille. Pour ces alliages, obtenus par broyage mécanique, on observe que la valeur du paramètre de maille augmente avec le temps de broyage. L'augmentation est observée pour des alliages avec une faible teneur en nickel (10 – 20 % massique nickel [25]) ainsi que pour des teneurs plus riches en nickel (50 % atomique nickel [68]). Cette augmentation du paramètre de maille est attribuée à la formation des solutions solides ou des phases cristallines désordonnées, peu cristallisées et avec une taille de grains très petite et à l'introduction des contraintes pendant le broyage. Par rapport aux alliages obtenus par fusion, le paramètre de maille des alliages mécanosynthétisés est plus grand. Seuls les alliages qui contiennent 35 % Ni (l'alliage invar) ne présentent pas une variation notable du paramètre de maille en fonction du temps de broyage. La comparaison entre le paramètre de maille des alliages obtenus par mécanosynthèse et par fusion est donnée dans la figure 3.12 a) [22, 29, 31, 72 - 81]. Dans la figure 3.12 b), l'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage est montrée pour un alliage qui contient 50 % nickel [72].

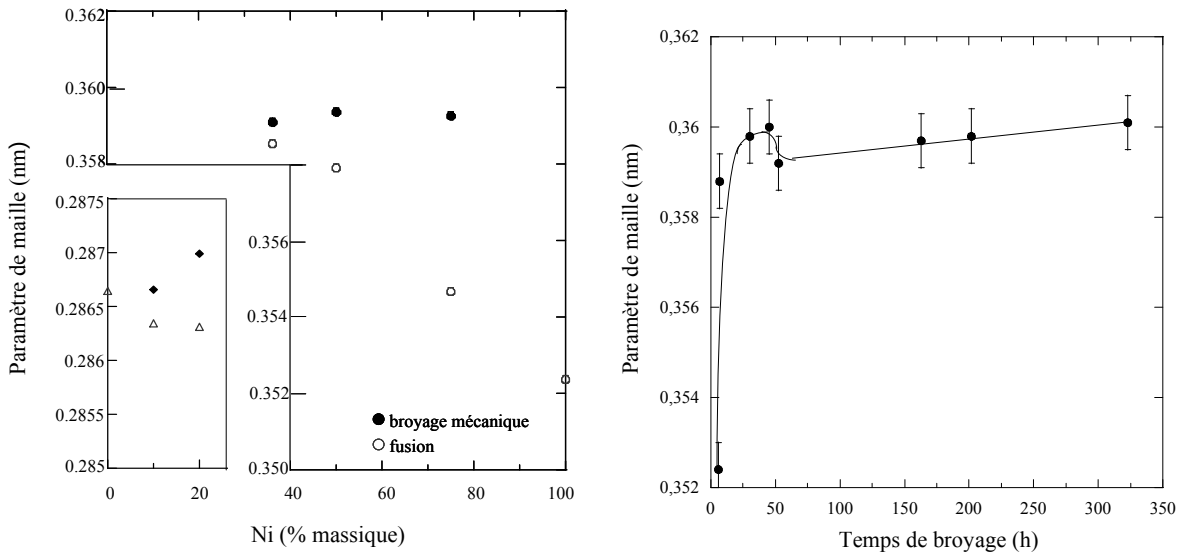


Fig. 5.12 Comparaison entre les paramètres de maille pour les alliages Ni – Fe obtenus par fusion et par processus de mécanosynthèse (a) et l'évolution du paramètre de maille pour l'alliage $Ni_{50}Fe_{50}$ en fonction du temps de broyage [72] (b).

En ce qui concerne la taille des grains, il est trouvé, pour tous les alliages, une diminution continue avec l'augmentation du temps de broyage. La diminution a lieu jusqu'à une valeur qui est située aux alentours de 10 nm pour toutes les compositions ; après la dimension des grains ne varie pas de manière appréciable. La réduction de la taille de grains est accompagnée de l'augmentation des tensions internes (contraintes). Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage. Le temps de broyage pour lequel est observé la saturation des contraintes est presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante [22, 29, 28, 31, 32, 75, 76, 78-80, 82]. Pour un alliage qui contient 35 % massique Ni, la variation de la taille de grains et des contraintes est présentée dans la figure 3.13. Une augmentation de la taille des grains avec la température a aussi été signalée [83].

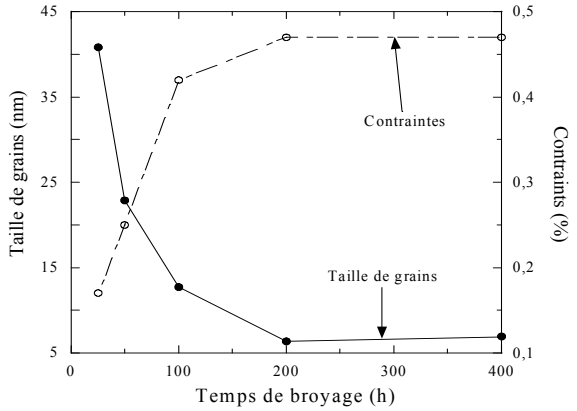


Fig. 3.13 Variation de la taille de grains et des contraintes en fonction du temps de broyage pour l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$ [31].

Les conditions de broyage ont une influence majeure sur l'élaboration des alliages par broyage mécanique. Ainsi pour l'alliage $Fe_{50}Ni_{50}$, une solution solide est obtenue après 200 heures de broyage de basse énergie et seulement 22 heures de broyage de haute énergie. Pour l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$, le broyage de haute énergie produit une solution solide après 36 heures de broyage, mais les processus de broyage de basse énergie ne conduisent pas à l'obtention d'une solution solide dans tout le volume de l'échantillon [31].

3.3.2.4.2 Formation des alliages par mécanosynthèse

La principale méthode et la plus simple utilisée pour l'investigation de la formation des phases par broyage mécanique est la diffraction des rayons X. L'analyse est basée sur l'observation de l'intensité des pics de Bragg ; certains pics peuvent disparaître pendant que le broyage forme de nouvelles phases ou devient cristalline désordonnée mal cristallisées et avec une taille de grains très petite. Un deuxième point intéressant dans l'analyse de la formation des phases, par broyage mécanique avec l'aide de la diffraction de rayons X est la position des pics dans le diffractogramme en fonction du temps de broyage. Avec la formation des nouvelles phases certains pics peuvent se déplacer par rapport à leur position d'équilibre. La largeur à mi hauteur des pics donne des informations sur la taille de grains et des contraintes pendant la mécanosynthèse des alliages [76, 84]. Une évolution de la formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique, vue par la disparition de certains pics, est montrée dans la figure 3.14.

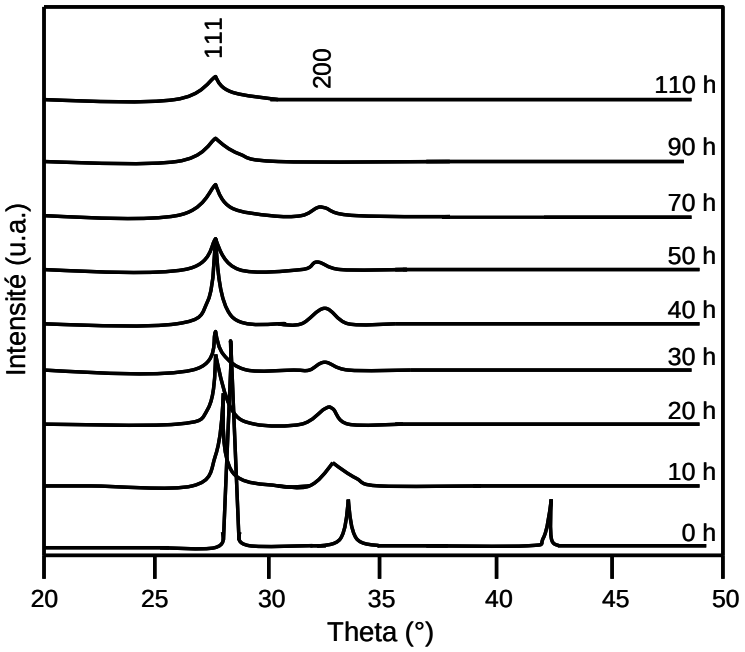


Fig. 3.14 Formation des alliages par broyage mécanique observé aux rayons X, le cas du composé intermétallique Ni_3Fe [76].

Une autre méthode largement utilisée pour la vérification de la formation des alliages binaires Ni-Fe par broyage mécanique est la spectrométrie Mössbauer qui sonde l'environnement des atomes de fer. Avec cette technique, il est possible d'établir le type d'alliage obtenu : ordonné ou désordonné, de déterminer si l'échantillon compte un mélange de phases avec plusieurs compositions ou une seule phase. La comparaison des intensités relatives de chaque phase présente dans le diagramme en fonction du temps de broyage, permet de déterminer la quantité de phases dans l'échantillon en fonction du temps de broyage. Un exemple issu de nos équipes est montré dans la figure 3.15, pour le composé intermétallique Ni_3Fe. Ces données montrent, qu'après approximativement 12 heures de broyage dans les échantillons broyés, la phase majoritaire est Ni_3Fe [78]. Il faut souligner le très bon accord entre les résultats de spectroscopie Mössabuer et les données de rayons X (8 heures pour la formation du composé) [32].

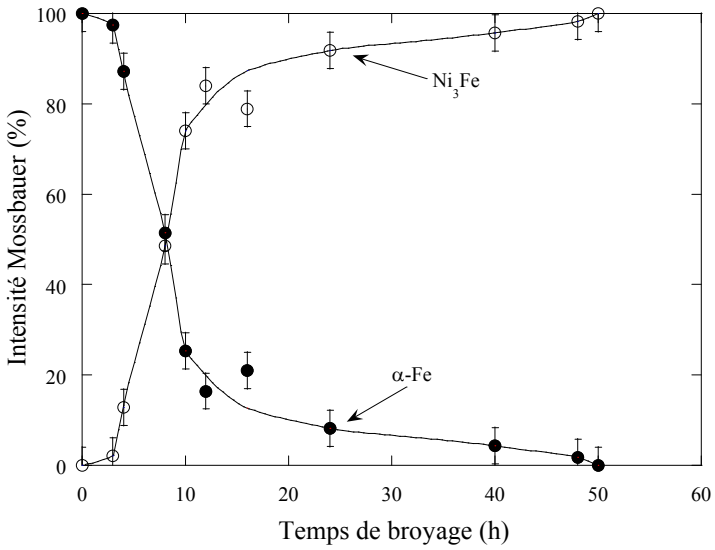


Fig. 3.15 Intensités relatives des phases dans les échantillons en fonction du temps de broyage pour le composé intermétallique Ni_3Fe, obtenus par spectroscopie Mössbauer [82].

Dans le cas des alliages Ni – Fe binaires, l'évolution de l'aimantation en fonction du temps de broyage peut être utilisée comme outil pour établir le degré de formation de l'alliage. Dans les processus de formation des alliages Ni – Fe par broyage, il est observé la croissance de l'aimantation avec le temps de broyage et généralement la valeur la plus élevée est mesurée quand l'alliage est formé par broyage [31, 33, 76, 82, 85]. L'explication est donnée par le fait que le moment magnétique du fer augmente quand il a plus de voisins nickel dans l'alliage, comme cela est montré dans la figure 3.16 [86].

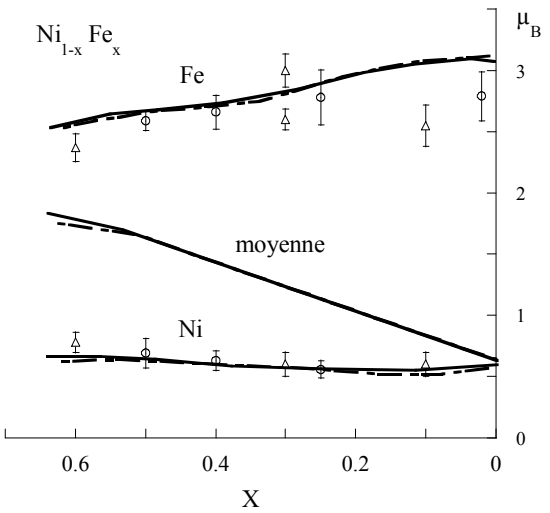


Fig. 3.16 Le moments magnétiques du Ni, du Fe et le moment magnétique moyen du $Ni_{1-x}Fe_x$ [86].

Pendant le broyage les atomes de nickel sont amenés dans le voisinage des atomes de fer et peuvent faire augmenter le moment magnétique du fer, donc conduisant à une augmentation de l'aimantation des échantillons broyés.

3.3.2.4.3 Propriétés magnétiques

En ce qui concerne les propriétés magnétiques de ces alliages, il se trouve que pour de faibles teneurs en atomes de nickel (jusqu'à 50% Ni), l'aimantation augmente avec le temps de broyage. Cette augmentation de l'aimantation est liée principalement à la formation de l'alliage (figure 3.17) [29, 22, 31].

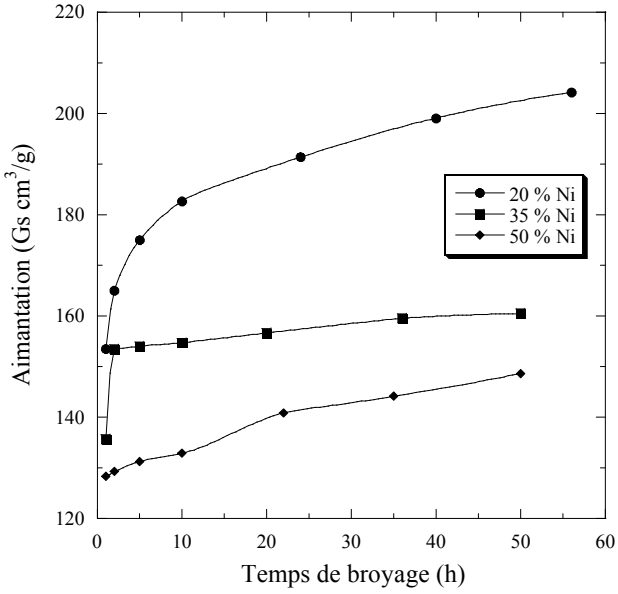


Fig. 3.17 Aimantation à saturation pour les alliages binaires 20 % Ni, 35 % Ni et 50 % Ni en fonction du temps de broyage [31].

Pour un contenu plus élevé de nickel (Ni_3Fe), l'aimantation spontanée mesurée à 4 et à 300 K en fonction du temps de broyage est montrée dans la figure 3.18 [33, 76, 82, 85]. L'aimantation augmente progressivement avec la formation de l'alliage par mécanosynthèse et, après, quand le composé est formé (long temps de broyage) une diminution de l'aimantation est observée (figure 3.18). La diminution de l'aimantation est expliquée par l'introduction des contraintes et des défauts anti site dans la structure du composé. L'influence positive des recuits sur l'augmentation de l'aimantation est nette, comme nous le verrons plus loin. Les recuits agissent sur l'élimination des défauts structuraux et des contraintes quant l'alliage est formé, et favorisent la continuation de la réaction de formation de l'alliage quand celui-ci n'est pas complètement obtenu par broyage (petits temps de broyage). Dans les deux cas, une augmentation de l'aimantation est observée.

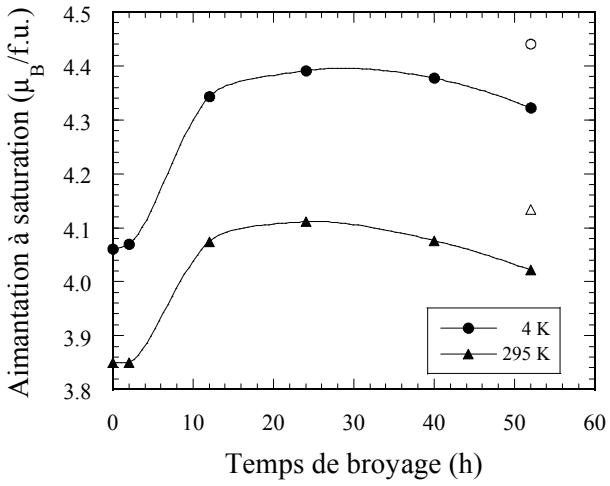


Fig. 3.18 Evolution de l'aimantation spontanée mesurée à 4 K et 300 K en fonction du temps de broyage. Les symboles pleins sont les mesures pour les échantillons broyés et les symboles vides sont pour les échantillons recuits. Les lignes sont des guides pour les yeux [82].

Une comparaison pour toute la gamme de composition des alliages Ni-Fe montre que, pour de faibles teneurs en nickel (jusqu'à 50 %), l'aimantation ne présente pas de phénomènes de saturation en fonction du temps de broyage. Pour les alliages riches en nickel (Ni_3Fe par exemple), la saturation de l'aimantation est observée en fonction du temps de broyage ; la saturation est même accompagnée d'une diminution de l'aimantation pour les longs broyages. Une explication possible peut être donnée par le fait que le moment magnétique du fer est amplifié s'il est entouré d'atomes de nickel, ceci est possible pour de grandes teneurs de nickel (voir la figure 3.16) [86]. Ainsi pour des grandes teneurs en nickel le scénario est le suivant : par mécanosynthèse l'alliage est formé après un certain nombre d'heures de broyage, l'alliage a une certaine aimantation (on est à la saturation, les atomes de nickel entourent les atomes de fer). Avec la continuation du broyage, des défauts antisite sont

introduits dans la structure, défauts qui font que l'aimantation diminue (certains atomes de fer se placent dans le voisinage des autres atomes de fer). Pour de faibles concentrations de nickel, l'aimantation augmente par la formation de l'alliage, et après par l'introduction des défauts les atomes de nickel sont apportés dans le voisinage du fer ce qui fait que l'aimantation continue d'augmenter.

L'aimantation semble peu affectée par les conditions de broyage (broyage de haute énergie (quand les collisions sont le processus qui induisent les réactions dans la poudre) et broyage de basse énergie (quand les processus de frottement induisent les réactions). La représentation de l'aimantation en fonction de la taille de grains, montrée dans la figure 3.19, confirme la faible influence de l'énergie du broyeur pour les alliages ayant une teneur de 10 et 20 % Ni [29, 23].

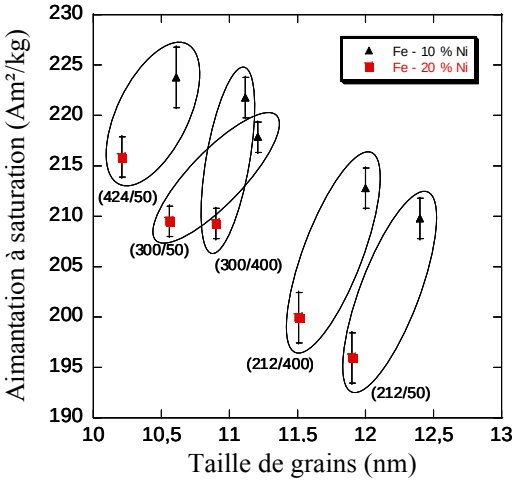


Fig. 3.19 Aimantation à saturation après 36 heures de broyage en fonction des différentes conditions de broyage (de l'énergie fournie aux poudres) Ω(rpm)/ω(rpm) [23].

L'aimantation à saturation augmente avec la teneur en fer et a un maximum pour environ 55 % massique fer, comme c'est montré dans la figure 3.20. [87]

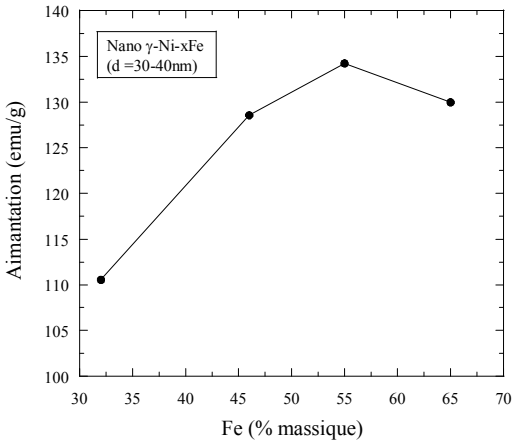


Fig. 3.20 Aimantation à la température ambiante pour le nano γ – Ni –xFe en fonction de la teneur en fer [87].

L'étude des courbes d'aimantation en fonction de la température a permis la détermination de la température de Curie pour les alliages qui contiennent 20 % Ni 35 % et, respectivement 50 % Ni [31]. Les courbes enregistrées sont montrées dans la figure 3.21. Pour ces compositions, la température de Curie diminue avec l'augmentation du temps de broyage, en opposition avec l'alliage $Ni_{65}Fe_{35}$ pour lequel la température de Curie semble indépendante du temps de broyage. Il faut quand même souligner que pour les alliages $Fe_{50}Ni_{50}$ et $Fe_{65}Ni_{35}$ les valeurs de la température de Curie sont plus grandes que celles mesurées pour les alliages obtenus par fusion [31].

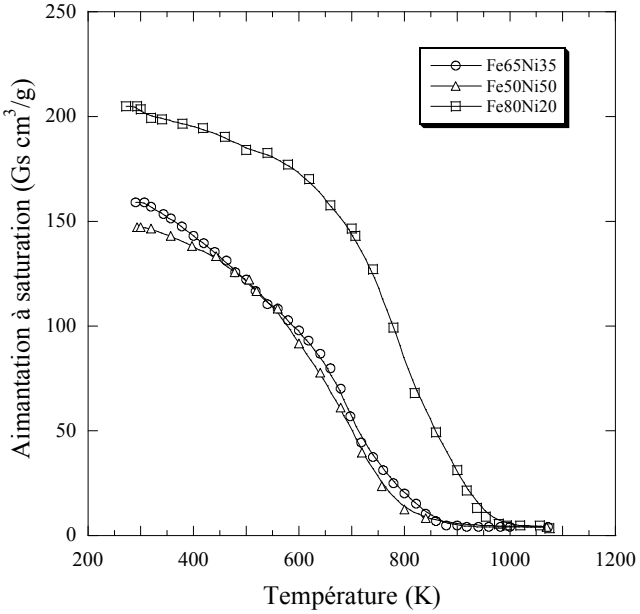


Fig. 3.21 Aimantation à saturation en fonction de la température pour les alliages $Fe_{80}Ni_{20}$, $Fe_{65}Ni_{35}$ et $Fe_{50}Ni_{50}$ obtenus par broyage de haute énergie [31].

Les mesures d'aimantation en fonction de la température pour le composé intermétallique Ni_3Fe montrent l'influence des recuits sur la formation du composé par mécanosynthèse et en même temps sont un autre outil pour caractériser le degré de formation des alliages par broyage. Dans le cas du Ni_3Fe, les courbes enregistrées pour le mélange de départ mettent en évidence les températures de Curie pour Ni et Fe, mais pour un échantillon broyé 12 heures seulement la température de Curie du composé est observé. La présence d'une seule température de Curie à la température correspondante au le composé obtenu classiquement par fusion est un très bon indice que le composé soit obtenu par mécanosynthèse. Ces courbes sont montrées dans la figure 3.22. Pour Ni_3Fe, la température de Curie mesurée pour les échantillons broyés est en très bon accord avec la valeur mesurée pour les échantillons obtenus par fusion [34].

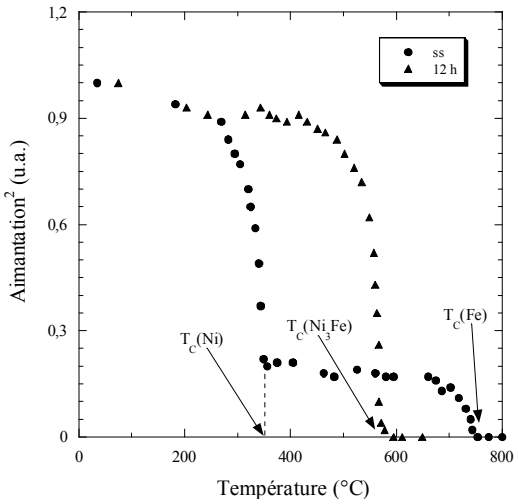


Fig. 3.22 Analyse thermomagnétique pour un mélange de poudre (ss) Ni – Fe ayant la composition Ni_3Fe et après 12 heures de broyage [34].

La variation du champ coercitif en fonction de la taille de grains est montrée dans la figure 3.23 [29], pour de faibles concentrations de nickel. Cette variation montre aussi la validité du modèle de l'anisotropie moyenne, qui dit que dans ce domaine de taille de grains, le champ coercitif devrait diminuer avec la diminution de la taille de grains. Il faut quand même prendre en compte aussi le processus d'homogénéisation de la phase par broyage qui peut conduire à une diminution du champ coercitif.

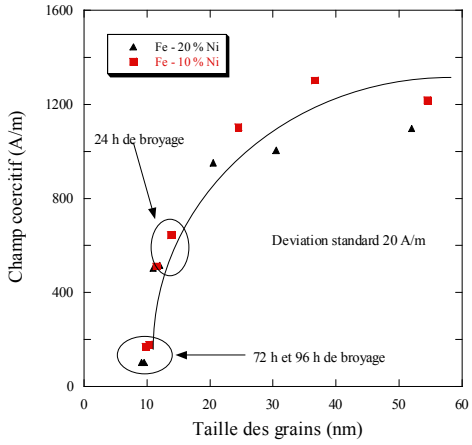


Fig. 3.23 Evolution du champ coercitif en fonction de la taille de grains [29].

Pour les alliages Fe – 10 et 20 % Ni, il a été montré que si les processus dominants dans les jarres sont les collisions élastiques, le champ coercitif augmente avec l'augmentation de l'énergie du broyeur. Si les processus de frottement sont dominants dans les jarres, le champ coercitif diminue avec l'augmentation de l'énergie du broyeur [22, 23].

Pour les alliages riches en nickel (spécialement pour le composé intermétallique Ni_3Fe), un diagramme broyage – recuit – transformation (MAT – milling – annealing – transformation, en anglais) a été proposé par notre équipe (figure 3.24) [32, 88]. Pour

l'élaboration de ce diagramme, toutes les données (diffraction de rayons X et aimantation en particulier) ont été intégrées. L'aimantation spontanée a été utilisée comme paramètre qui décrit le degré de formation du composé par broyage. Il a été considéré que le composé est formé quand l'aimantation spontanée tend à la saturation. Dans ce diagramme, la ligne continue (330 °C), correspond à la situation quand le composé intermétallique Ni_3Fe est complètement formé par broyage mécanique ou par broyage mécanique et recuit. Donc il est possible de séparer le diagramme dans une région au dessus de la ligne continue, où le composé Ni_3Fe est formé par broyage et broyage et recuit et une région (en dessous de la ligne continue) où existe un mélange de phases (Ni, Fe et Ni_3Fe). Les lignes pointillées (en dessous de la température de 330 °C) sont des suppositions pour agrandir la région où la phase Ni_3Fe est formée par broyage et par broyage et recuit à une température plus élevée.

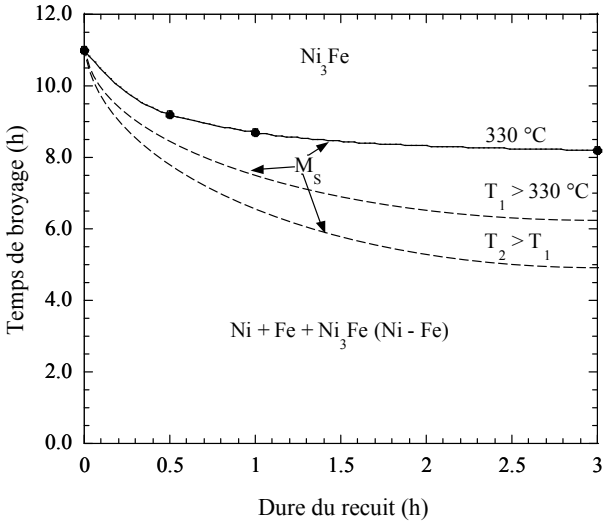


Fig. 3.24 Diagramme broyage – recuit – transformation (MAT) pour l'obtention du composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse et recuits [32].

Une étude intéressante pour la prédiction des propriétés magnétiques des alliages Ni – Fe obtenus par broyage mécanique est présentée dans la référence [89]. Dans cette étude, un réseau neuronal artificiel est utilisé pour quantifier l'effet des conditions de broyage (les paramètres de départ) sur les propriétés magnétiques (paramètres finaux) des matériaux considérés. En accord avec la variation du champ coercitif en fonction des conditions de broyage (la vitesse du disque et des jarres), une vitesse de rotation du disque plus grande et vitesse petite des jarres conduit à des valeurs élevées pour le champ coercitif, et l'inverse. Une vitesse de rotation du disque plus grande conduit à une aimantation plus haute. Pour de petite vitesse petite du disque et de grande vitesse des jarres, les alliages obtenus ont des bonnes propriétés pour des matériaux magnétiques doux. Une autre étude concernant la transmission de l'énergie du broyeur aux poudres est donnée dans la référence [68]. Il est montré que

l'énergie transférée à la poudre est proportionnelle au temps de broyage, donc plus les poudres sont broyées, plus d'énergie leur est transférée.

Pour les alliages Ni – Fe ($Fe_{0.85}Ni_{0.15}$) nanocristallins une amélioration des performances de la perméabilité de micro-ondes est trouvée [90].

Les études des propriétés mécaniques des poudres Ni – Fe obtenus par broyage mécanique sont présentées dans les références [91, 92].

3.3.2.4.4 Conclusions

Les alliages binaires Ni – Fe ont été obtenus avec succès par mécanosynthèse dans tout le domaine de composition. Les propriétés de ces alliages sont rassemblées dans le tableau 5.1 [93].

Tableau 5. 1 : Les propriétés des alliages binaires Ni – Fe

L'alliage	Propriétés	Références
Moins de 10 % Ni	- structure CVC+CFC ; - le champ coercitif et l'aimantation augmentent avec le temps de broyage.	73
10.61 % g	- structure CVC.	73
10 % Ni	- structure CVC ; - le champ coercitif augmente avec l'augmentation de l'énergie impliquée dans les collisions et diminue quand les phénomènes de frottement sont dominants ; - l'aimantation augmente avec le temps de broyage ; - les particules deviennent mono domaines ; - influence de l'énergie de broyage.	22, 24, 26, 29, 65, 66, 67, 85
20 % Ni	- structure CVC + CFC ; - le champ coercitif augmente avec l'augmentation de l'énergie impliqué dans les collisions et diminue quand les phénomènes de frottement sont dominants ; - l'aimantation augmente avec le temps de broyage ; - les particules deviennent mono domaines ; - influence de l'énergie de broyage.	22, 24, 26, 29, 65, 66, 67, 85
35 % Ni	- structure CVC + CFC ; - l'aimantation augmente avec le temps de broyage ; - température de Curie plus grande que pour les échantillons obtenus par fusion ; - le paramètre de la maille reste constant.	22, 24, 26, 31, 65, 66, 67
50 % Ni	- structure CFC ; - l'aimantation augmente avec le temps de broyage - température de Curie plus grande que pour les échantillons obtenus par fusion.	28, 31, 73
75 % Ni	- structure CFC ; - l'aimantation a un maximum en fonction du temps de broyage ; - l'aimantation est influencée favorablement par les recuits ; - la température de Curie est en bon accord avec celle mesurée pour les échantillons obtenus par fusion.	32, 33, 34, 76, 88
81 %Ni	- structure CFC ; - l'aimantation diminue avec le temps de broyage ; - le champ coercitif augmente d'abord et reste, après, presque à la même valeur.	85

Une partie de cette thèse est dédiée à l'étude du composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par mécanosynthèse. Un des développements principaux est d'étudier l'influence d'une température de recuit plus haute avec le but final de compléter le diagramme broyage – recuit – transformation (MAT).

3.3.2.5 Alliages ternaires et quaternaires Ni – Fe – X – Y

Pour améliorer les propriétés des alliages Ni – Fe (en particulier la réduction de l'anisotropie, de la magnétostriction et du champ coercitif et l'augmentation de la résistivité), d'autres éléments sont ajoutés aux alliages binaires. Un exemple typique est l'alliage Supermalloy obtenu par la modification de la concentration du Permalloy (environ 78 % Ni), par l'ajout de molybdène. Le nouvel alliage ternaire ainsi obtenu a des propriétés très bonnes. La même chose est possible aussi pour les alliages nanocristallins obtenus par mécanosynthèse.

Dans beaucoup de cas, l'élément ajouté aux alliages binaires Ni-Fe est non magnétique (Mo, Cu, Al, Cr, etc), donc une question qui s'est posée est comment agit l'élément non magnétique sur l'aimantation du système, pour les alliages obtenus par mécanosynthèse. Pour un alliage Ni – Fe – C ($(Fe_{55}Ni_{45})_{1-x}C_x$) il a été montré que l'effet de l'atome non magnétique n'est pas la simple dilution des moments magnétiques des alliages binaires Ni – Fe [94]. Comportement qui est possible pour d'autres alliages Ni – Fe - X et qui peut donner des propriétés très intéressantes. L'évolution des moments magnétiques atomiques en fonction de la teneur en carbone est montrée dans la figure 3.25 pour l'alliage $(Fe_{55}Ni_{45})_{1-x}C_x$).

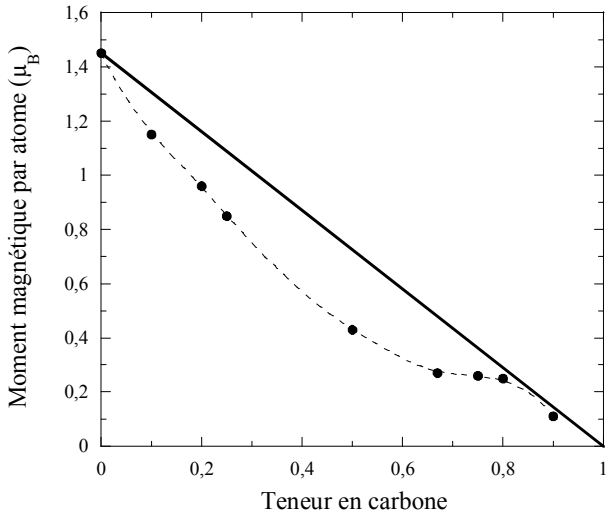


Fig. 3.25 Moments magnétiques par atomes d'alliage dans le $(Fe_{55}Ni_{45})_{1-x}C_x$ broyé 60 heures. La ligne droite correspond à une dilution simple des atomes magnétiques [94]

Dans le cas des alliages Ni-Fe-Si, il est constaté l'augmentation du champ coercitif avec la teneur en élément non magnétique (Si) et une diminution de la valeur de l'aimantation et de la taille de grains avec le taux de Si [95]. L'évolution de la taille de grains et du champ coercitif en fonction de la teneur en silicium est montrée dans la figure 3.26.

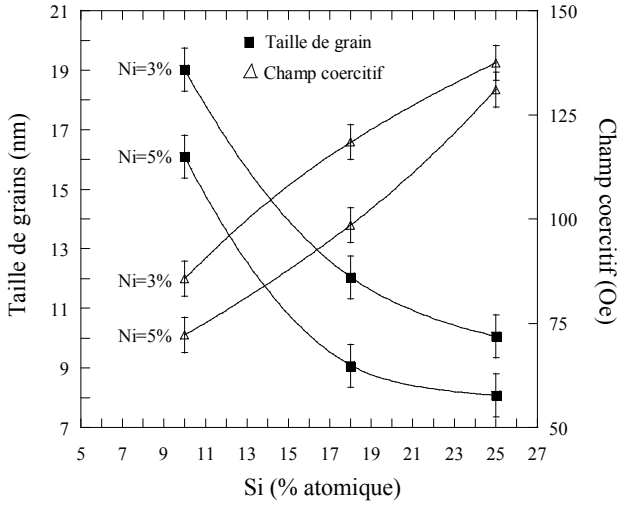


Fig. 3.26 Effet du taux de Si sur la taille de grains et du champ coercitif des alliages $Fe_{100-x}Si_xNi_3$ et $Fe_{100-x}Si_xNi_5$ (x = 10, 18, 25) après 35 heures de broyage [95].

En ce qui concerne l'évolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage, pour l'alliage $Fe_{85}Si_{10}Ni_5$, une augmentation en fonction du temps de broyage est observée [96].

La variation de l'aimantation en fonction du temps de broyage pour les alliages ternaires semble avoir deux comportements différents : certains éléments (B, Si) donnent un maximum de l'aimantation et d'autres (Mo) donnent un minimum [96, 40]. Le champ coercitif suit de manière opposée la variation de l'aimantation en fonction du temps de broyage, comme il est montré dans la figure 3.27 a) pour un alliage $Fe_{49}Ni_{46}Mo_5$ et dans la figure 3.27 b) pour un alliage $Fe_{42}Ni_{40}B_{18}$.

Le fait d'ajouter un élément non magnétique aux alliages binaires est plus compliqué qu'à première vue dans le cas de la mécanosynthèse. Dans l'exemple du Supermalloy (79Ni16Fe5Mo, % massique), l'évolution de la formation de l'alliage et de ses propriétés magnétiques dépend des matériaux de départ. Si les matériaux de départ utilisés sont des germes de Ni_3Fe (obtenus aussi par mécanosynthèse) et une poudre de molybdène, dans ces conditions l'aimantation reste constante dans les premières heures de broyage et diminue après [97]. Dans une autre étude, l'alliage Supermalloy est obtenu à partir des poudres élémentaires de nickel, fer et molybdène ; dans ce cas l'aimantation présente un minimum en

fonction du temps de broyage [40, 38]. Une comparaison entre les deux études est présentée dans la figure 3.28 a) et 3.28b).

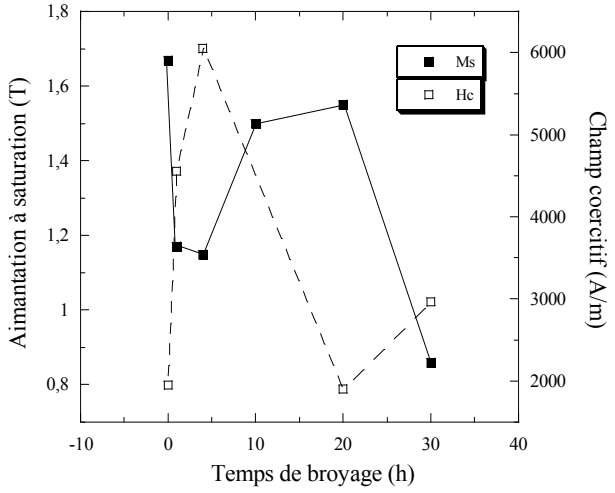


Fig. 3.27 a) Evolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour un alliage $Fe_{49}Ni_{46}Mo_5$ [40].

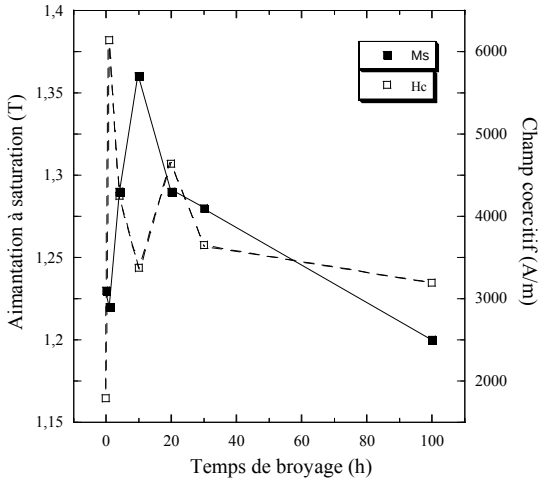


Fig. 3.27 b) Evolution de l'aimantation et du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour un alliage $Fe_{42}Ni_{40}B_{18}$ [40].

Le champ coercitif de l'alliage obtenu avec des germes de Ni_3Fe, montre un maximum en fonction du temps de broyage, maximum trouvé pour d'autres compositions Ni-Fe-Mo [98]. La différence est que pour l'alliage qui a comme mélange de départ des germes de Ni_3Fe le champ coeritif ne suit pas la règle générale et il ne varie pas en opposition avec l'aimantation en fonction du temps de broyage.

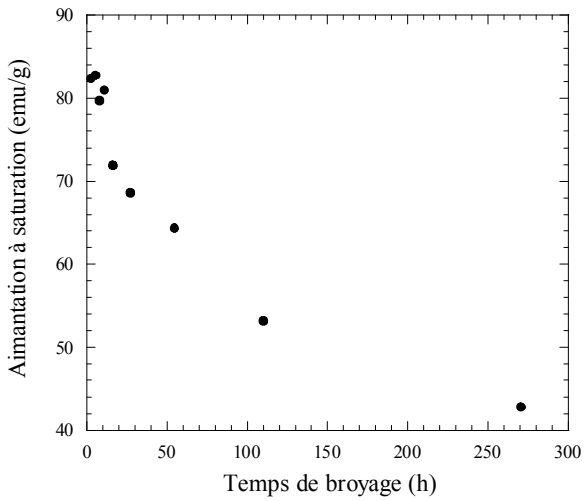


Fig. 3.28 a) Aimantation à saturation des alliage Ni – 15 % Fe – 5 % Mo obtenu en présence de germes de Ni_3Fe en fonction du temps de broyage [97].

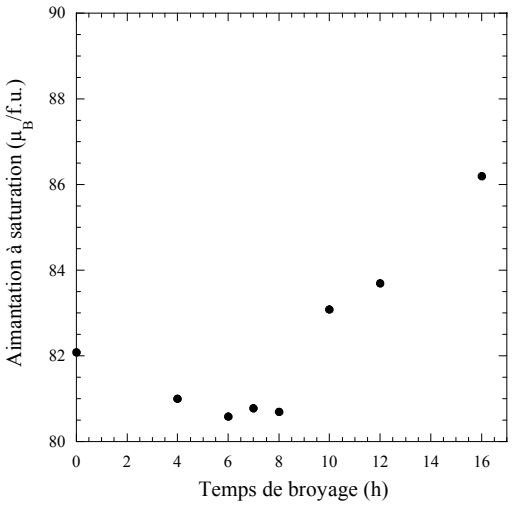


Fig. 3.28 b) Aimantation spontanée de l'alliage Ni – 16 % Fe – 5% Mo en fonction du temps de broyage [38].

D'autres alliages ternaires avec fer et nickel, obtenus avec succès par broyage mécanique sont : W – Ni – Fe, Fe – Cr – Ni, Ni – Fe – Ag, Ni – Fe – Al, Ni – Fe –Cu [99 - 104]. Parmi

les propriétés de ces alliages, on peut citer la possibilité d'ajuster les propriétés magnétiques (Ni – Fe – Cu) et d'obtenir des dispersions fines de particules magnétiques dans une matrice non magnétique (Ni – Fe – Ag) [102, 104].

3.3.2.5.1 Conclusions

Les alliages Ni-Fe obtenus par mécanosynthèse présentent beaucoup de propriétés très intéressantes, mais des études systématiques sur les conditions de broyage, durée optimale d'obtention n'existent pas encore ou sont incomplètes. Un des buts de cette thèse est de trouver les conditions optimales pour l'élaboration du composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse pour lui assurer les meilleures propriétés magnetiques dans de futures applications. Un autre but est, dans une deuxième partie, la réduction au minimum du temps de broyage, par recuit en général, mais de garder ou éventuelement d'améliorer les propriétés magnétiques. En ce qui concerne les alliages ternaires, nous considérons qu'une analyse plus précise pour l'alliage Supermalloy est nécessaire, vues les différences qui existent dans la littérature (non expliquées jusqu'à maintenant) et qui peuvent cacher des propriétés du matériau nanocistallin très utiles dans certaines applications. L'élaboration d'un échantillon quaternaire est une autre direction pour cette étude.

Bibliographie:

[1] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64
[2] S. C. Tjiong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88
[3] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221
[4] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci. Vol. 33 (1989) 223-315
[5] Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, Mechanical alloying of Ni_3Fe in the presence of Ni_3Fe nanocrystalline germes, J. All. Comp. 434 – 435 (2007) 485-488
[6] V. Pop, I. Chicinas, Proc of Euro PM congres 2005 Praga, Vol 1, p 487-493
[7] S. Chu, S. A. Majetich, M. Huang, R. T. Fingers, Synthesis and magnetic behavior of $SmCo_{5(1-x)}Fe_x$, J.Appl. Phys. 93 (2003) 8146-8148
[8] J. Sort, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, J. Nogué, Improving the enrgy of hard magnetic materials, Phys. Rev. B 65 (2002)174420s
[9] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic alloys, dans: Handbook of magnetic materials, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow (1997) 415-462
[10] R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, Random anisotropy in amorphous ferromagnets, J. Appl. Phys., 49 (1978) 1653-1658
[11] K. Suzuki, J. M. Cadogan, Random magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline systems, Phys. Rev. B, 58 (1998) 2730-2739
[12] A. Hernando, M. Vazquez, T. Kulik, C. Prados, Analysis of the dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials, Phys. Rev. B, Vol. 51, No. 6 (1995) 3581-3586

[13] J. G. Labiano, C. Gomez-Polo, Random anisotropy effects in soft magnetic nanocrysstalline materials, Physica B, 372 (2006) 256-259
[14] www.hitachi-metals.co.jp/e/prod/prod02/p02_21.html /consulté le 24.04.2007
[15] Y. Yoshizava, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe - based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044-6046
[16] M. A. Willard, M. –Q. Huang, D. E. Laughlin, M. E. McHenry, J. O Cross, V. G. Harris, C. Franchetti, Magnetic properties of HITPERM $(Fe,Co)_{88}Zr_7B_4Cu_1$ magnets, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4421-4423
[17] S. Kumar, T. Ohkudo, D.E. Laughlin, HITPERM soft magnetic underlayers for perpendicular thin film media, J. Appl. Phys. 91 (2002) 8360-8362
[18] Y. Naitoh, T. Bitoh, T. Hatanai, and A. Makino, Application of nanocrystalline soft magnetic Fe–M–B (M = Zr, Nb) alloys to choke coils, J. Appl. Phys. 83 (1998) 6332-6334
[19] A. Hsiao, M. E. McHenry, D. E. Laughlin, M. J. Kramer, C. Ashe, and T. Ohkubo, The thermal, magnetic, and structural characterization of the crystallization kinetics of $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$, an amorphous soft magnetic ribbon, IEEE Transaction on magnetics 38 (2002) 3039-3044
[20] M. A. Willard, V. G. Harris, Soft magnetic materials: nanocrystalline alloys from amorphous precursors, Amorphous Mater. 54 (2002) 44-46
[21] J. M. Grenèche, Soft magnetic nanocrystalline alloys, J. Optoelectronics and Advanced Materials 5 (2003) 133-138
[22] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, Mater. Sci. Eng. A381 (2004) 363-371
[23] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Friction mode and shock mode effect on magnetic properties of mechanically alloyed Fe-based nanocrystalline materials, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5139-5142
[24] P. J. Schilling, V. Palshin, R. C. Tittsworth, J. H. He, E. Ma, Overlapping solid solubility in mechanically alloyed Fe-Ni and Fe-Cu, Phys. Rev. B 68 (2003)224204-1-5
[25] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, A. Tamilin, Y. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures, Physica B 299 (2001) 236-241
[26] Y. V. Baldokhin, V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, G. A. Kochetov, Y. A. Pustov, Transformations and fine magnetic structure of mechanically alloyed Fe - Ni alloys, J. Magn. Magn. Mater. 203 (1999) 313-315
[27] A. N. Strelecki, T. H. Courtney, Kinetic, chemical and mechanical factors affecting mechanical alloying of Ni–bcc transition metal mixtures, Mater. Sci. Eng. A282 (2000) 213-222
[28] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J. M. Greneche, X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying, Catalysis today 89 (2004) 319-323
[29] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe -/10% Ni and Fe -/20% Ni, Mater. Sci. Eng. A360 (2003) 299-305
[30] L. H. Zhu, X. M. Ma, L. Zhao, Study on phase transformation of Fe-Ni powders during mechanical lloying, J. Mater. Sci. 36 (2001) 5571-5574
[31] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, X-ray difraction, magnetization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe - Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling, J. Magn. Magn. Mater. 208 (2000) 221-230
[32] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinaş, Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing, J. All. Comp. 361 (2003) 144-152
[33] I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, J. M. Le Breton, O. Geoffroy, New trends in advanced materials, editors N. M. Avram, V. Pop, R. Tetean, Timisoara, 2005, p. 29-38
[34] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 885-887
[35] I. Chicinaş, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop, Soft magnetic composite based on mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe phase, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1531-1534

[36] P. H. Zhou, L. J. Deng, J. L. Xie, D. F. Liang, L. Chen, X. Q. Zhao, Nanocrystalline structure and particle size effect on microwave permeability of FeNi powders prepared by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 325-331
[37] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, Synthesis of the supermalloy powders by mechanical alloying, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5305-5309
[38] O. Isnard, V. Pop, I. Chicinas, Magnetic and structural properties of the Supermalloy powders produced by mechanical alloying and annealing, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1535-1538
[39] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Synthesis of the NiFeCuMo soft magnetic powders by mechanical alloying, Proc. 3rd Int. Conf Powder Metall, RoPM 2005, 7-9 July 2005, Sinaia, Romania, vol. 2, 887-894
[40] S. W. Du, R. V. Ramayan, Mechanical alloying of Fe–Ni based nanostructured magnetic materials, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 286-298
[41] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, On the magnetic properties of mechanosynthesized and ball-milled spinel ferites, J. Metastable Nanocryst. Mater. 14 (2002) 127-132
[42] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Jiang, Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite, J.Appl. Phys. 84, no2 (1998) 1101-1108
[43] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, Reversibility of the synthesis-decomposition reaction in the ball-milled Cu-Fe-O system, J.Phys.Condens. Mater 10 (1998) 11829-11840
[44] V. Šepelak, M. Menzel, K. D. Becker, F. Krumeich, Mechanochemical reduction of magnesium ferrite, J. Phys.Chem B 106 (2002) 6672-6678
[45] M. E. Rabanal, A. Varez, B. Levenfeld, J. M. Torralba, Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process, J. Mater. Process. Techn. 143-144 (2003) 470-474
[46] V. Šepelak, D. Baabe, D. Mienert, F. J. Litterst, K. D. Becker, Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled $MgFe_2O_4$, Scripta Materialia 48 (2003) 961-966
[47] V. Šepelak, D. Baabe, D. Mienert, F. J. Litterst, K. D. Becker, Structural and magnetic properties of nanosize mechanosynthesized ferrite, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) 1616-1618
[48] V. Šepelak, D. Baabe, D. Mienert, D. Schultze, F. Krumeich, F. J. Litterst, K. D. Becker, Evolution of structure and magnetic properties with annealing temperature in nanoscale high-energy-milled nickel ferrite, J. Mag. Magn. Mater. 257 (2003) 377-386
[49] S. D. Shenoy, P. A. Joy, M. R. Anantharaman, Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite, J. Magn. Magn, Mater., 269 (2004) 217-226
[50] S. Ozcan, B. Kaynar, M. M. Can, T. Firat, Synthesis of $ZnFe_2O_4$ from metallic zinc and iron by wet-milling process, Mater. Sci. Eng.B, 121 (2005) 278-281
[51] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, Magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ synthesized by ball milling, J. Magn, Magn. Mater. 203 (1999) 141-142
[52] G. F. Goya, Handling the particle size and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles through ball milling, Solid State Comm. 130 (2004) 783-787
[53] H. Moumeni, S. Alleg, J. M. Greneche, Structural properties of $Fe_{50}Co_{50}$ nanostructured powder prepared by mechanical alloying, J. All. Comp. 386 (2005) 12-19
[54] H. Moumeni, S. Alleg, C. Djebbari, F. Z. Bentayeb, Synthesis and characterization of nanostructured FeCo alloys, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5441-5443
[55] A. Zeleňáková, D. Olekšáková, J. Degmová, J. Kováč, P. Kollár, M. Kusý, P. Sovák, Structural and magnetic properties of mechanically alloyed FeCo powders, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e519-e522
[56] N. E. Fenineche, R. Hamzaoui, O. El Kedim, Structure and magnetic properties of nanocrystalline Co–Ni and Co-Fe mechanically alloyed, Meter. Letter. 57 (2003) 4165 – 4169
[57] F. Jurányi, J. –B. Suck, S. Janssen, Vibrational and magnetic properties of supersaturated $Cu_{100-x}Fe_x$, Apll. Phys. A 74 (2002) S972-S974
[58] L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, P. H. Shingu, Magnetic structure of Fe_xCu_{100-x} Magnetoresistive alloys produced by mechanical alloying, Hyperfine Inter. 133 (2001) 47 – 52
[59] O. Drbohlav, A. R. Yavari, Mechanical alloying and thermal decomposition of ferromagnetic nanocrystalline f.c.c.-$Cu_{50}Fe_{50}$, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1799-1809

[60] H. Ino, K. Hayashi, T. Otsuka, D. Isobe, K. Tokumitsu, K. Oda, Appearance of ferromagnetism in f.c.c. solid solution of binary and ternary Fe-Cu-based systems prepared by mechanical alloying technique, Mater. Sci. Eng. A304-306 (2001) 972-974
[61] G. Shen, D. M. Jiang, F. Lin, W. Z. Shi, X. M. Ma, Mössbauer study of the disordered $Fe_{60}Cr_{40}$ alloys prepared by mechanical alloying, Physica B 367 (2005) 137-141
[62] C. Lemoine, A. Finidiki, D. Lemarchand, J. Teillet, Mössbauer and TEM study of Fe-Cr powders elaborated by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Matter. 203 (1999) 184-186
[63] A. Fnidiki, C. Lemoine, J. Teillet, M. Noguès, Properties of mechanically alloyed $Fe_{100-x}Cr_x$ powder mixtures: magnetic measurements, Physica B 363 (2005) 271-281
[64] Y. -j Zang, K. -y. He, L. -z. Cheng, C. -s. Liu, Phase constitution of ball-milling Fe-Ni powders with alcohol, J. Northeastern University, 24 (2003) 795-797
[65] L. B. Hong, B. Fultz, Two-phase coexistence in Fe – Ni alloys synthetisized by ball milling, J. Appl. Phys. 79 (1996) 3946-3954
[66] J. F. Valderruten, G. A. Perez Alcazar, J. M. Greneche, Study of Fe – Ni alloys produced by mechanical alloying, Physica B, 384 (2006) 316-318
[67] V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekov, Yu. V. Baldokhin, Formation of iron – nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 12 (1999) 139-142
[68] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured $Fe_{50}Ni_{50}$, Catalys. Today 113 (2006) 235-239
[69] L. -H. Zhu, Q. –W. Huang, H. –F. Zhao, Effect of nickel content and milling parameters on martensitic transformation of Fe – Ni during mechanical alloying, Scripta Mater. 51 (2004) 527-531
[70] L. -H. Zhu, X. M. Ma, L. Zhao, Study on phase transformation of Fe – Ni powders during mechanical alloying, J. Mater. Sci. 36 (2001) 5571-5574
[71] L. -H. Zhu, Q. -W. Huang, Study on martensitic transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe – Ni, Mater. Letter. 57 (2003) 4070-4073
[72] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951
[73] S.D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, Yu. V. Baldokhin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, Mechanically alloyed low – nickel austenite Fe – Ni phase: evidence of single-phase paramagnetic state, J. Non – Cryst. Solid. 287 (2001) 329-333
[74] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, S. Cao, Magnetic and frequency properties for nanocrystaliine Fe – Ni alloys prepared by high-energy milling method, J. Magn. Magn. Mater. 285 (2005) 138-144
[75] E. Jartych, Local atomic order in nanocrystalline Fe – based alloys obtained by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 265 (2003) 176-188
[76] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, Oreder – disorder studies and magnetic properties of mechanically alloyied nanocrystalline Ni_3Fe alloy, Mater. Sci. Eng. A304-306 (2001) 408-412
[77] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe, NanoStruct. Mater. 12 (1999) 951-954
[78] D. Oleszak, H. Matyja, Nanocrystalline Fe – based alloys obtained by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 6 (1995) 425-428
[79] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, Magnetic properties and structure of nanocrystalline Fe – Al and Fe – Ni alloys, NanoStruct. Mater. 12 (1999) 927-930
[80] V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, Nanosrystalline Fe – Ni solid solutions prepared by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 7 (1996) 411-420
[81] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, Streucture, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe – 20 wt. % Ni powders, J. All. Comp. 471 (2006) 32-38
[82] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, J. All. Comp. 352 (2003) 34-40
[83] X. Y. QIN, S. H. Cheong, J. S. Lee, Tensile behaviour of nanocrystalline Ni-Fe alloy, Mater. Sci. Eng. A 363 (2003) 62-66

[84] B. H. Meeves, G. S. Collins, Formation of the Ni_3Fe by mechanical alloying, Hyperfine Interactions, 92 (1994) 955-958
[85] D. Oleksakova, J. Fuzer, P. Kollar, T. Svek, Structure and magnetic properties of Fe – Ni, Czech. J. Phys. 54 (2004) D 93-96
[86] H. Hasegawa, J. Kanamori, Calculation of electronic structure of Ni base fcc ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation, J. Phys. Soc. Jap. 33 (1972) 1599-1606
[87] X. Y. Qin, J. G. Kim, J. S. Lee, Synthesis and magnetic properties of nanostructured γ – Ni – Fe alloys, NanoStruct. Mater. 11 (1999) 259-270
[88] I. Chicinas, O. Isnard, O. Geoffroy, V. Pop, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM2004, 17-21 oct., Vienne, Autriche, Vol. 4, 623-628
[89] R. Hamzaoui, S. Guessasma, O. ElKedim, E. Gaffet, Neural computation to predict magnetic properties of mechanically alloyed Fe – 10%Ni and Fe – 20%Ni nanocrystalline, Mater. Sci. Eng. B 119 (2005) 164-170
[90] P. H. Zhou, L. J. Ding, J. L. Xu, D. F. Liang, L. Chen, X. Q. Zhao, Nanocrystalline structure and particle size effect on microwave permeability of FeNi powders prepared by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 325-331
[91] X. Y. Qin, J. S. Lee, J. G. Nam, B. S. Kim, Synthesis and microstructureal characterization of nanostructured γ – Ni – Fe powder, NanoStruct. Mater. 11 (1999) 382-397
[92] X. Y. Qin, J. L. Lee, C. S. Lee, Microstructures and mechanical behavior of bulk nanocrystalline γ – Ni – Fe produced by a mechanochemical method, J. Mater. Res. 17 (2002) 991-1001
[93] I. Chicinas, Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes, J. Optoelectron. Advanced. Mater. 8 (2006) 439-448
[94] S. Xu, M. Zhong, L. Yu, H. Chen, Z. He, J. Zhang, Effect of carbon content on structure and magnetic properties for $(Fe, Ni)_{1-x}C_x$ by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 303 (2006) 73-78
[95] H. R. Madaah Hosseini, A. Bahrami, Preparation of nanocrystalline Fe – Si – Ni soft magnetic powders by mechanical alloying, Mater. Sci. Eng. B 123 (2005) 74-79
[96] A. Bahrami, H. R. Madaah Hosseini, P. Abachi, S. Miraghaei, Structural and soft magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{85}Si_{10}Ni_5$ powders prepared by mechanical alloying, Mater. Letter. 60 (2006) 1068-1070
[97] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh, Formation kinetics of Ni – 15% Fe - % Mo during ball milling, Mater. Letter. 58 (2004) 2824-2828
[98] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh, Synthesis and characterisation of high-energy ball milled Ni – 15% Fe – 5%Mo, J. All. Comp. 379 (2004) 266-271
[99] Z. He, T. H. Courtney, A kinetic study of the low temperature decomposition of mechanically alloyed W – Ni – Fe noncrystalline materials, Mater. Sci. Eng. A 346 (2003) 141-148
[100] M. H. Enayati, M. R. Bafandeh, Phase transitions in nanostructured Fe – Cr – Ni prepared by mechanical alloying, J. All. Comp. in press
[101] Z. G. Liu, J. T. Guo, L. Z. Zhou, Z. Q. Hu, M. Umemoto, Mechanical alloying synthesis and structural characterization of ternary Ni – Al – Fe alloys, J. Mater. Sci. 32 (1997) 4857-4864
[102] B.N. Mondal, A. Basummallick, P. P. Chattopadhyay, Effect of isothermal treatments on the magnetic behavior of nanocrystalline Cu – Ni – Fe alloy prepared by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 309 (2007) 290-294
[103] P.R. Munroe, M. George, I. Baker, F. E. Kennedy, Microstructure, mechanical properties and wear of Ni – Al – Fe alloys, Mater. Sci. Eng. A 325 (2002) 1-8
[104] G. González, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu, Mechanical alloying of the FeNi – Ag system, J. All. Comp. 434 – 435 (2007) 437-441

Chapitre 4
Détails expérimentaux

Ce chapitre est dédié aux méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres broyées. Dans la première partie, la technique du broyage mécanique est décrite, avec les paramètres impliqués dans le processus. Puis les modalités de calcul de la taille de grains à partir des diffractogrammes de rayons X et neutrons sont présentées.

4.1 Broyage mécanique de haute énergie

4.1.1 Définition

La mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est une technique d'élaboration des matériaux homogènes en poudre par des moyens mécaniques, ayant comme départ des mélanges de poudres des éléments [1, 2].

4.1.2 Appareillage

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur le jarre/bille :

- attriteur ;
- broyeur planétaire ;
- broyeur vibrateur ;
- autres types.

L'attriteur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes [1, 2]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 4.1.

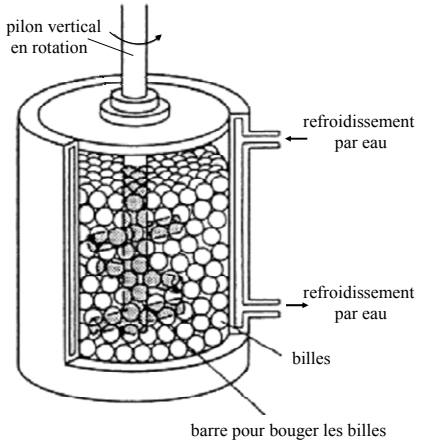


Fig. 4.1 Dessin d'un attriteur [1].

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

Le broyeur planétaire : est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée [1-4]. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure 4.2.

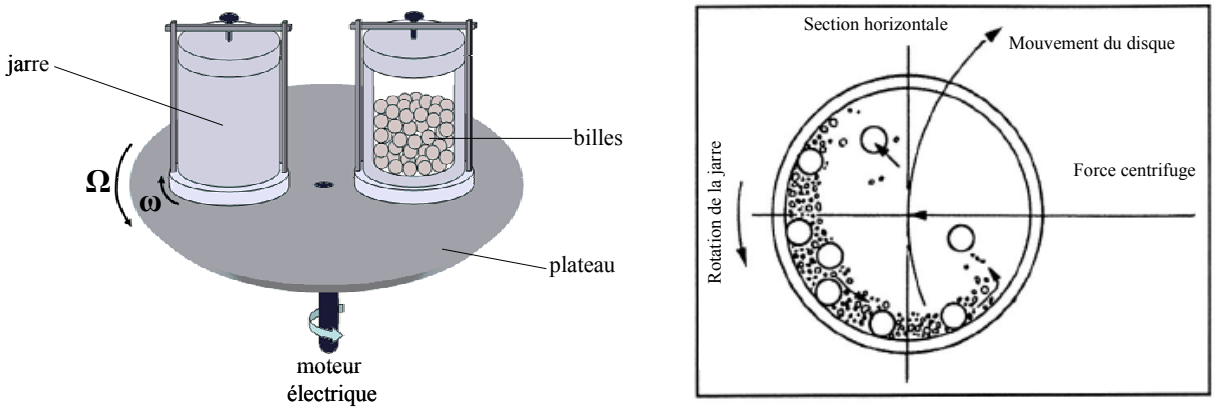


Fig. 4.2 Schématisation d'un broyeur planétaire [5] et de l'action des billes pendant le processus [1].

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait que à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre coté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [1, 2].

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 10^2 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur ; le broyeur planétaire est un broyeur de haute énergie.

Le broyeur vibrant : est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence

d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [1, 2, 3]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 4.3.

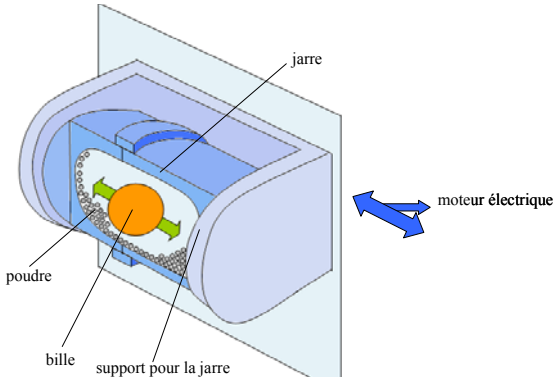


Fig. 4.3 Exemple de broyeur vibrant [6].

La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents de Hz [1, 2, 3]. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.

4.1.3 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

L'énergie du broyeur dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [7]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [1, 2].

La nature des billes et des jarres considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [1, 2, 3]

Le rapport masse bille/masse poudre, influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [1, 2, 3].

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [1, 2, 3].

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N_2 ou H_2 pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc [1, 2]. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais

aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [8]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N_2 ou H_2) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

Temps de broyage c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [3].

Broyage continu ou séquentiel : le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [9].

L'utilisation des **agents de contrôle du processus** peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [1, 2].

La température de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [1, 2]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [10].

La contamination est le grand défi de la mécanosyntèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres citons :

- les billes et les jarres – contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [1, 2] ;
- les poudres broyées – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [11] ;
- l'atmosphère de broyage – réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés ;
- agents de contrôle du processus – généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [1, 2];
- température de broyage ;
- temps de broyage.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [12].

4.1.4 Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveaux composé à partir des ses éléments par broyage mécanique a comme base les processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [1 - 3, 7]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés [13]. Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans le cristallite [14].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile – ductile, ductile – fragile et fragile – fragile.

Système ductile – ductile

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique [1 - 3, 7].

Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique) [1 - 3, 7].

Système fragile – fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [7], mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique [3] accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [1, 2]. Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragile – ductile.

4.1.5 Formation des phases par broyage mécanique

Les processus de soudure et de fracture des poudres assurent l'échange de matière entre particules dans la mécanosynthèse, conduisant en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ [4]. Le mélange au niveau atomique est assuré par la diffusion

à froid (à la température ambiante) des atomes du soluté dans le réseau du solvant par les défauts et dislocations crées pendant l'action mécanique [3]. L'énergie introduite dans les poudres peut conduire à la formation des nouvelles phases (amorphes, composés intermétalliques). La différence entre les procédés classiques et le broyage mécanique est le fait que dans ce dernier les transformations de phase ont lieu dans un processus dynamique sous l'action continue des déformations mécaniques et de la chaleur générée par les chocs de déformation [15].

Pour comprendre comment il est possible de former des composés intermétalliques ou des phases amorphes pour la même composition de départ [16], la figure 4.4 présente le diagramme de phase de deux éléments avec une chaleur de mélange négative [7].

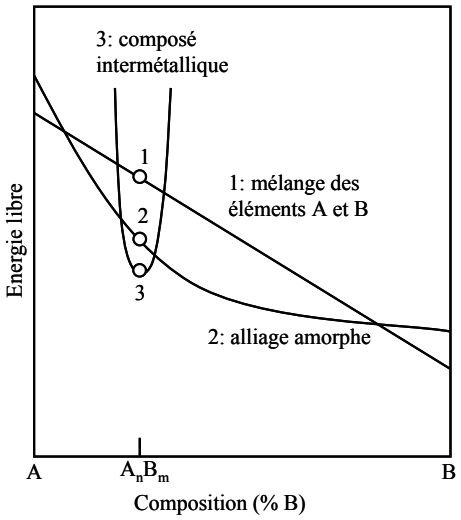


Fig. 4.4 Courbes d'énergie libre pour deux éléments avec chaleur de mélange négative [7].

Dans des conditions d'équilibre, les poudres A et B dans la proportion m et n forment un composé intermétallique A_mB_n, après un chauffage/refroidissement à haute température. Le broyage mécanique peut changer l'énergie libre du composé et amplifier la diffusion des atomes par les interfaces et défauts créés et réduire la température d'élaboration du composé. Pour certains intermétalliques, les défauts cristallographiques et antisites introduits dans le matériau font croître l'énergie de la phase intermétallique au dessus du seuil d'énergie pour la formation de la phase amorphe et peuvent empêcher la nucléation des grains de l'intermétallique et favoriser l'apparition de la phase amorphe, qui devient stable énergétiquement [7, 15]. En plus, il a été établi que pour certains matériaux il est possible d'avoir, en fonction de l'énergie injectée, des conditions pour obtenir des phases amorphes et des mélanges amorphes et cristallins [17, 18]. De la même manière, le broyage peut agir sur des poudres élémentaires normalement non miscibles et former des alliages.

4.1.6 Modélisation de la mécanosynthèse

Trouver une théorie pour la mécanosynthèse semble un des plus grands défis pour cette méthode d'élaboration des matériaux, à cause du nombre important de paramètres impliqués. La réalisation de ce modèle permettra de mieux déterminer le temps de broyage et la nature du produit final avec un minimum énergie. Il est avancé l'idée que le produit final est déterminé seulement par le pouvoir de choc transféré aux billes et à la poudre [19]. Une autre approche considère le processus de broyage en deux parties [20] :

- modélisation « locale » qui concerne les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport de masse entre bille et poudre. Cette approche peut caractériser l'aplatissement des poudres et leur soudage à froid.
- modélisation « globale » prenant en compte le type de broyeur, l'énergie du broyeur et le comportement global de la poudre et des billes dans la jarre. Ce niveau peut déterminer l'efficience d'un broyeur.

D'autres essais proposent trois niveaux de description du broyage mécanique : niveau macroscopique (prenant en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et entre bille et paroi) ; niveau mésoscopique (qui considère les chocs en présence de la poudre) et niveau microscopique (qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus) [21].

Une corrélation entre ces trois approches nous semble plus correcte dans la description du processus de la mécanosynthèse.

4.1.7 Préparation des échantillons

Pour la préparation des échantillons Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique), des poudres ont été pesées dans les proportions souhaitées. Nous avons utilisé des poudres commerciales : fer type NC 100.24 (tamisé en dessous de 40 µm), nickel type 123 carbonyl, molybdène obtenu par réduction chimique et cuivre (tamisé en dessous de 40 µm). Chaque composé a été homogénéisé avec un mélangeur spatial (type Turbula) pendant 15 minutes, pour obtenir une distribution homogène des éléments de départ. Ce mélange a été mis ensuite dans les jarres sous atmosphère d'argon. Le rapport masse billes/masse poudres a été 7.3 et 8.9 avec un taux de remplissage de la jarre de 60 %. Les billes utilisées sont en acier (Cr(1.3-1.65)%1%C0.3%Mn) et ont un diamètre de 15 mm. Après, les poudres ont été broyées avec un broyeur planétaire de construction propre de l'Université Technique de Cluj-Napoca. La vitesse du disque a été de 290 rpm et celle des jarres de 240 rpm.

Pour éliminer les défauts et les contraintes induites pendant le broyage et pour étudier l'influence de la température sur la formation de ces alliages et du composé intermétallique Ni_3Fe, des recuits ont été effectués après le broyage. Les échantillons ont été scellés sous vide et recuit à basses températures (350 °C, 400 °C et 450 °C) pour des temps de broyage de 0.5, 1, 2 et 4 heures. La température de recuit a été choisie en dessous de la température de recristallisation de ces alliages et du composé intermétallique [22].

4.2 Diffraction des rayons X

Pour caractériser la structure des poudres issues du processus de broyage mécanique, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés avec les diffractomètres Siemens D5000 en transmission qui utilise la radiation monochromatique Cu $K\alpha_1$ avec la longueur d'onde λ = 1.5406 Å et Siemens D5000 en réflexion qui utilise la radiation Co $K\alpha_1$ (λ = 1.788965 Å) et $K\alpha_2$ (λ = 1.792850 Å). L'intervalle angulaire 2θ choisi pour tous les échantillons a été compris entre 32 et 103 ° pour la radiation du cuivre et entre 35 et 130 ° pour la radiation du cobalt. Ces intervalles nous donnent la possibilité d'enregistrer un nombre suffisant de réflexions pour caractériser les poudres broyées.

Dans les analyses effectuées, nous avons suivi en particulier la positions des pics et leur largeur à mi hauteur. Utilisant ces deux paramètres, nous avons pu caractériser le degré de formation de nos alliages pendant le processus de mécanosynthèse et estimer la taille des grains obtenus.

4.2.1 Détermination de la taille de grains

Pour déterminer la taille de grains issus du processus de broyage mécanique des poudres élémentaires et le taux des contraintes, nous avons utilisé l'affinement de Rieltveld [23 – 26]. La méthode consiste dans la comparaison des profils des pics expérimentaux avec les pics générés par une fonction des intensités intégrées. Pour évaluer la fonction de résolution instrumentale nous avons utilisé comme référence la poudre de départ. La méthode prend en compte les effets de taille des particules, les effets instrumentaux et les superpositions des pics. La contribution à l'intensité des pics est calculée avec la formule suivante [23, 24]

$$y_i = y_{ib} + \sum_p S_p \sum_k J_{k,p} L_{k,p} \left|F_{k,p}\right|^2 G\left(2\theta_{i,p} - 2\theta_{k,p}\right) \qquad 4.1$$

où : y_i est l'ordonnée du profil mesuré, y_{ib} est la contribution du fond, S est le facteur d'échelle, J est la multiplicité de la réflexion, L est le facteur de Lorentz ($(\sin\theta_k \sin 2\theta_k)^{-1}$), F_k est le facteur de structure, G est la fonction de profil utilisée, θ_i est la position des pics mesurés, θ_k est la position des pics calculés. La somme est faite pour chaque phase (indice p) et pour tous les pics k (en fait hkl) contribuant à l'intensité.

Le profil utilisé est celui décrit par Thompson – Cox – Hastings [26], basé sur un profil pseudo Voigt (mélange d'une fonction gaussienne et loretzienne). La résolution instrumentale, caractérisé par la largeur à mi hauteur (Γ) est donnée par [23, 27] :

$$\Gamma = \left(U \tan^2\theta + V \tan\theta + W\right)^{1/2} \qquad 4.2$$

où : U, V, W sont des paramètres de la largeur à mi hauteur.

Le principe de la méthode de Rieltveld est la minimisation des moindres carrés d'un paramètre M ; la différence des carrés entre l'intensité observée et celle calculée. Le paramètre M est donné par [23, 28] :

$$M = \sum_i w_i \left| y_i(obs) - y_i(calc) \right|^2 \qquad 4.3$$

avec : w_i est le poids affecté à chaque observation [$w_i = \frac{1}{y_i}(obs)$], $y_i(obs)$ est l'ordonnée du point du profil observé et $y_i(calc)$ est la somme en ce même point de toutes les contributions des raies de Bragg avoisinantes calculées.

La qualité de l'ajustement est donnée par [23, 28]:

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \frac{\sum_i \left| y_i(obs) - \frac{1}{c} \cdot y_i(calc) \right|}{\sum_i y_i(obs)} \qquad 4.4$$

avec : c un facteur d'échelle total, tel que $y(calc) = c \cdot y(obs)$.

Le facteur d'accord dit résidu pondéré [23, 28] est :

$$R_{wp} = 100\left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i \left| y_i - y_{c,i} \right|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^{\,2}}\right]^{1/2} \qquad 4.5$$

Le facteur d'accord attendu [21, 26] est :

$$R_{\exp} = 100\left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{1/2} \qquad 4.6$$

avec : p le nombre de paramètres affinés et n-p le nombre de degrés de liberté.

L'affinement de Rieltveld a été fait avec le logiciel FullProf [29, 30].

L'affinement de la position des raies et de leur largeur à mi hauteur a permis le calcul de la taille des grains et des contraintes. Les méthodes utilisées sont celles décrites par Scherrer [31 - 33] et Williamson – Hall [34, 35].

La méthode de Scherrer calcule la taille des grains avec l'aide de l'équation :

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \qquad 4.7$$

où : β est la largeur à mi hauteur, K une constante avec une valeur de 0.9, λ la longueur d'onde des rayons X, D la taille des grains et θ l'angle de diffraction.

La largeur à mi hauteur due seulement à l'échantillon peut être déterminée avec la relation suivante, pour des pics de type Gaussien :

$$B_{1/2}^2 = \beta_{1/2}^2 + b_{1/2}^2 \qquad 4.8$$

ou $B_{1/2}$ est la largeur mesurée, le $\beta_{1/2}$ est la largeur vrai due à l'échantillon, $b_{1/2}$ est la largeur introduite par l'appareillage. La largeur vraie, dans le cas de la mécanosynthèse, peut être déterminée par l'utilisation d'un échantillon étalon en l'occurrence l'échantillon de départ.

La méthode de Williamson – Hall permet d'accéder dans le même temps à la taille des grains et aux contraintes [32]. Elle utilise le profil de Voigt, dans lequel la largeur intégrale est donnée par :

$$\beta^2 = \beta_L \beta + \beta_G^2 \qquad 4.9$$

où : β est la largeur intégrale, β_L est la largeur intégrale de la partie lorentzienne et β_G est la largeur intégrale de la partie gaussienne.

Dans ce cas, la partie lorentzienne caractérise les effets de la taille :

$$\beta_L = \frac{1}{\varepsilon} \qquad 4.10$$

où : ε coefficient qui décrit la taille des grains.

Et la partie gaussienne caractérise les effets des contraintes :

$$\beta_G = \frac{\eta d^*}{2} \qquad 4.11$$

où : η un coefficient qui caractérise les contraintes.

Maintenant réécrivant l'équation 4.8 en unités réciproques, l'équation de Williamson – Hall est obtenue :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\beta^*}{d^{*2}} - \frac{\eta}{2} \qquad 4.12$$

où : $\beta^* = \beta cos\theta/\lambda$, $d^* = 2sin\theta/\lambda$.

A partir de la pente de la droite de la représentation de Williamson – Hall, il est possible de calculer la taille des grains (D) ; dans l'approximation que les grains sont sphériques la taille des grains est donnée par :

$$D = \frac{4}{3\varepsilon} \qquad 4.13$$

L'intersection de la droite avec l'axe y donne le taux de contraintes (T) :

$$T = \frac{\eta}{2} \qquad 4.14$$

4.3 Diffraction des neutrons

La formation par mécanosynthèse des poudres broyées a été vérifiée par diffraction des neutrons. La longueur d'onde des neutrons a été choisie à 1.28 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la ligne D1B, instrument CRG - CNRS à l'Institut Laue Langevin, Grenoble. Un schéma de l'appareil est montré dans la figure 4.5. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire 2θ = 30 – 110 °.

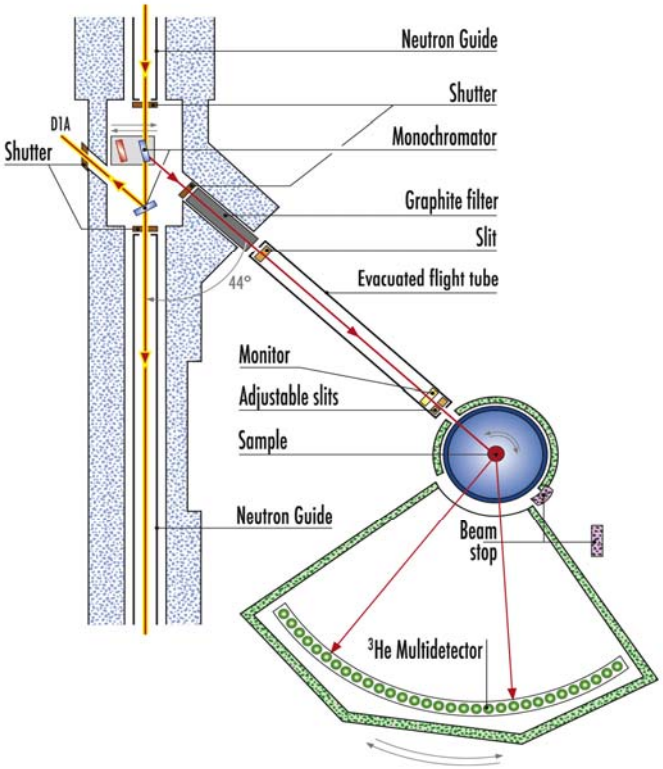


Fig. 4.5 Schéma du diffractomètre à poudre D1B [36].

La diffraction des neutrons a été utilisée pour la détermination de la structure des échantillons broyés. Dans certains cas la structure magnétique des échantillons a été étudiée.

4.3 Mesures magnétiques

La caractérisation magnétique des poudres obtenues par broyage mécanique a été réalisée avec un magnétomètre qui fonctionne sur le principe d'extraction axiale de l'échantillon [37]. Le champ maximal de ce magnétomètre est de 11 T. Les mesures ont été faites à 300 K et à 4 K dans les champs jusqu'à 8 T. Pour déterminer l'aimantation spontanée des poudres broyées, une extrapolation en champ nul a été faite pour la partie linéaire de la courbe d'aimantation qui est mesurée généralement en champs plus hauts que 4 T pour nos

échantillons. Les mesures ont été effectuées à l'Institut Néel, du CNRS de Grenoble avec le magnétomètre BS2.

Pour mesurer la température de Curie des poudres broyées, nous avons utilisé une balance thermomagnétique de type Faraday, avec un champ inhomogène de 0.1 T et avec la possibilité de varier la température de l'échantillon de 300 K jusqu'à 1300 K, équipement qui est installé à l'Institut Néel.

Les mesures de champ coercitif ont été réalisées, en collaboration, au Laboratoire SATIE UMR CNRS 8029, ENS de Cachan (France) avec un champ maximum de 70 kA/m à une fréquence de 50 Hz. Les mesures ont été faites dans un solénoïde de 52 cm de long, avec un diamètre moyen de 2 cm, excité en courant sinusoïdal. Le courant est mesuré avec une sonde active Tektonics. La poudre est placée dans une bobine en montage susceptomètrique (avec une bobine de compensation en anti-série), dont le signal est préamplifié. L'acquisition des signaux est faite par un oscilloscope haute résolution 12 bits Nicolet et l'intégration est réalisée numériquement.

4.4 Analyses thermiques

Pour étudier la variation des propriétés des poudres broyées avec l'augmentation de la température, nous avons fait des mesures de calorimétrie différentielle (DSC Diferential Scaning Calorimetry en anglais). Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et comparée avec la température d'une référence qui ne manifeste pas des transformations dans l'intervalle de température choisie. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur (transitions ordre – désordre magnétiques (température de Curie), cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation). Cette technique est utile pour caractériser les poudres obtenues par mécanosynthèse parce qu'elles sont dans des conditions hors équilibre et à l'échelle nanométrique. Elle est donc utile pour savoir quelle est leur température de recristallisation et éventuellement pour voir l'influence des contraintes introduites par broyage.

Les mesures ont été faites sur l'appareil NETZSCH – DSC 404S (Institut Neel, CNRS, Grenoble), pour des températures allant jusqu'à 700 °C avec différentes vitesses de montée (entre 3 °C/min et 30 °C/min).

4.5 Microscopie électronique à balayage

La caractérisation de la morphologie des poudres broyées et la microanalyse X ont été faites par microscopie électronique à balayage en utilisant le microscope JEOL JSM – 840 A de l'institut Néel. Pour ces analyses, nous avons regardé soit la poudre libre, ainsi nous avons l'information sur la morphologie (forme des particules, fractures) soit des particules enrobées dans une résine époxy pour obtenir une information sur la distribution des phases à l'intérieur des grains et pour déterminer la composition des phases observées. Pour l'analyse chimique des échantillons, le logiciel Idfix a été utilisé. Dans l'analyse effectuée, la correction ZAF (numéro atomique Z, absorption A et fluorescence F) a été employée dans le calcul du pourcentage des éléments présentés dans les échantillons [38]. Les échantillons enrobés ont été polis pour obtenir de bonnes surfaces planes.

Bibliographie :

[1] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184
[2] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004
[3] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechancial processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39
[4] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developements in mechanical activation and mechanosynthesis, J. Mater. Chem. 9 (1999) 305-314
[5] http://www.retsch.com/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/mm-200/ (consulté le 14.11.2007)
[6] http://archiv.fritsch.de/entry.php?uid=46e6829d2d805e3f2bf610cceeb08b1b6bef5340231133f6&ulang=3 (consulté le 03.12.2007)
[7] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics 4 (1996) 339-355
[8] Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, 17-21 oct. 2004, Vienna, Austria, vol. 1, 213-218
[9] Z. Sparchez, I. Chicinas,Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, 2-5 Oct. 2005, Prague, vol. 2, 99-104
[10] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, J. All. Comp. 346 (2002) 276-281
[11] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, Mater. Transactions, Vol. 46, No. 3 (2005) 681-686
[12] E. Gaffet, Planetary ball – milling: an experimental parameter phase diagram, Mater. Sci. Eng. A 132 (1991) 181-193
[13] R. Watanabe, H. Hashimoto, G. G. Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol. 36, No. 2 (1995) 102-109
[14] D. L. Zhang, Processing of advanced materials using high – energy mechanical milling, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560
[15] W. C. Johnson, J. K. Lee, G. J. Shiflet, Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling, Acta. Mater. 54 (2006) 5123-5133
[16] E. Gaffet, L. Yousfi, Crystal to non – equilibrium phase transition induced by ball – milling, Mater. Sci. Forum 88-90 (1992) 51-58
[17] M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment, Acta Metall. Mater. 43 (1995) 1087-1098

[18] M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment, Acta Mater. 44 (1996) 725-734
[19] E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux – Gaffet, Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing (Overviw), Materials Transactions, 36 (1995) 198-209
[20] T. H. Courtney, D. Maurice, Process modelling of the mechanics of maechanical alloying, Scripta Mater. 34 (1996) 5-11
[21] D. Choulier, R. Rahouadj, E. Gaffet, Mécanique de la mécanosynthèse : gilan et perspectives, Ann. Chim. Sci. Mat. 22 (1997) 351 – 361
[22] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951
[23] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71
[24] L. B. McCusker, R. B. Van Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scordi, Rietveld refinement guidelines, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 36-50
[25] The Rietveld method, Edité par R. A. Young, Oxford University Press, 1996
[26] R. J. Hill, C. J. Howard, Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 467-474
[27] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, Rietveld refinement of Debye – Scherrer synchrotron X – ray data from Al_2O_3, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 79-83
[28] D. B. Wiles, R. A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X – ray powder diffraction patterns, J. Appl. Cryst. 14 (1981) 149-151
[29] Rietveld Manual disponible sur: http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_divers.htm (consulté le 07.11.2007)
[30] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B 192 (1993) 55-69
[31] P. Scherrer, Estimation of the size and structure of colloidal particles by Rötgen rays, Nachr. Gött. Matematisch Phys. Klasse, I (1918) 98-100
[32] E. F. Bertaut, Raies de Debye-Scherrer et repartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines, Acta cryst. 3 (1950) 14-18
[33] E. F. Bertaut, Sur la correction de la transformée de Fourier d'une raie de Debye-Scherrer dans la mesure de dimensions des cristallites, Acta Cryst. 5 (1952) 117-121
[34] J. I. Langford, The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition, Proc. Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD, May 26 – 29 (1992) 110-126
[35] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metall. 1 (1953) 22-31
[36] http://www.ill.fr/instruments/instrument-groups/instruments/d1b/home/ (consulté le 13.11.2007)
[37] A. Barlet, J. C. Genna, P. Lethuillier Insert for regulating temperatures between 2 and 1000 K in a liquid helium dewar: Description and cryogenic analysis, Cryogenics, 31 (1991) 801-805
[38] F. Maurice, L. Meny, R. Texier, Microanalyse et microscopie électronique à balayage, Ecole d'été de St Martin d'Heres 11 – 16 septembre 1978, Editions de Physique, Orsay, 1978

Chapitre 5

Le composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par mécanosynthèse et recuit

---

Dans ce chapitre, la formation du composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse est présentée. L'évolution thermique de l'échantillon sera aussi discutée, en particulier la mise en évidence de la température de recristallisation et la détermination de l'enthalpie de formation du composé. L'influence des recuits à basse température sur la formation et les propriétés du composé est également présentée. L'aimantation spontanée augmente avec le temps de broyage et, pour un échantillon broyé 28 heures, elle est proche de l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion. Le champ coercitif présente un minimum en fonction du temps de broyage, avec une forte réduction de sa valeur par recuits.

5.1 Formation du composé par broyage mécanique

La formation du composé intermétallique, en fonction du temps de broyage, a été suivie par une diffraction de rayons X (DRX). Dans ce mode, il est possible de vérifier la structure de l'alliage et l'évolution des pics pendant le broyage. Pour obtenir le composé intermétallique Ni_3Fe, la disparition des pics de nickel et de fer (présent dans le mélange de départ) est envisagée, ainsi que l'apparition des pics propres aux composés. L'évolution de la formation du composé est illustrée dans la figure 5.1 par les diffractogrammes de rayons X enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 32 – 103$ ° (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å) pour différents temps de broyage. Pour comparaison, le diffractogramme de la poudre de départ ("ss") est aussi montré. Comme c'est visible, le broyage mécanique introduit des changements importants dans les poudres broyées jusqu'à 28 heures. Premièrement la disparition des pics de diffraction de fer est observable (surtout les réflexions (200) et (211), figure 5.2), qui après seulement 6 heures de broyage ne sont pas distinguables du bruit de fond. Ce fait suggère l'idée que le fer soit a formé un composé avec le nickel (le composé intermétallique Ni_3Fe), soit a formé

une solution solide Ni-Fe. La disparition des pics avant 10 heures de broyage est confirmée aussi dans les références [1-4].

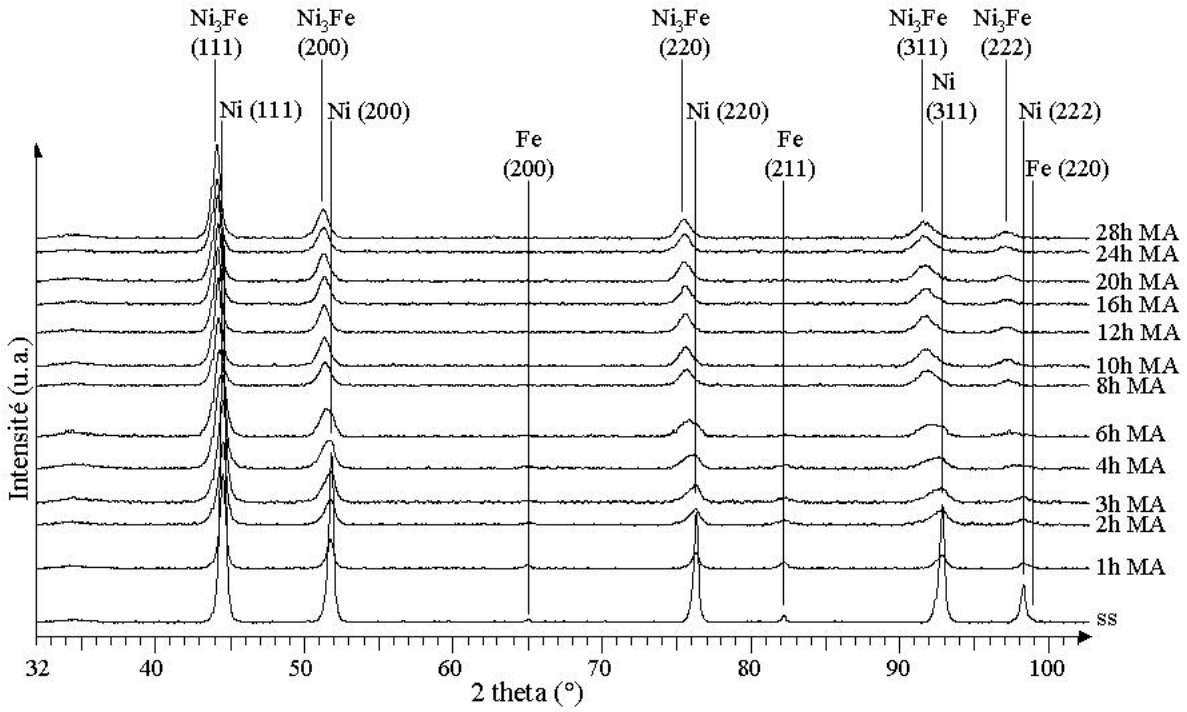


Fig. 5.1 Diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å) pour les échantillons broyés jusqu'à 28 heures. Le diffractogramme pour la poudre de départ (ss) est montré pour comparaison. Sur la figure sont indiquées les positions des pics de Bragg du nickel, du fer et de Ni_3Fe.

Dans le même temps, il est observé un déplacement des pics vers les petits angles. Le déplacement vers les petits angles est dû à la formation du composé intermétallique (les réflexions Bragg de Ni_3Fe se trouvent à plus petits angles que celles de Ni), et, également, à l'introduction par broyage des contraintes du premier ordre. Les nouvelles positions des pics après 10 heures de broyage se situent à des angles plus petits que les positions du Ni_3Fe obtenues classiquement par fusion.

La nouvelle position des pics se situe à plus petit angle que celle caractéristique de Ni_3Fe, cela résulte des contraintes de premier ordre introduites par broyage. Les contraintes de premier ordre agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille (l'élargissement du paramètre de maille est envisagé par broyage). L'effet des contraintes de premier ordre sur le diffractogramme est le déplacement des pics vers les petits angles [5, 6]. L'influence des contraintes peut être éliminée par un recuit à basse température effectué après le broyage. Dans l'élaboration

du composé intermétallique Ni_3Fe, le diffractogramme de rayons X montre que les pics se déplacent vers les petits angles sous l'influence de deux effets : la formation du composé par broyage et l'introduction des contraintes de premier ordre. Le fait que la position des pics dépasse la valeur du Ni_3Fe obtenu par fusion vient confirmer le fait que le composé est obtenu par broyage.

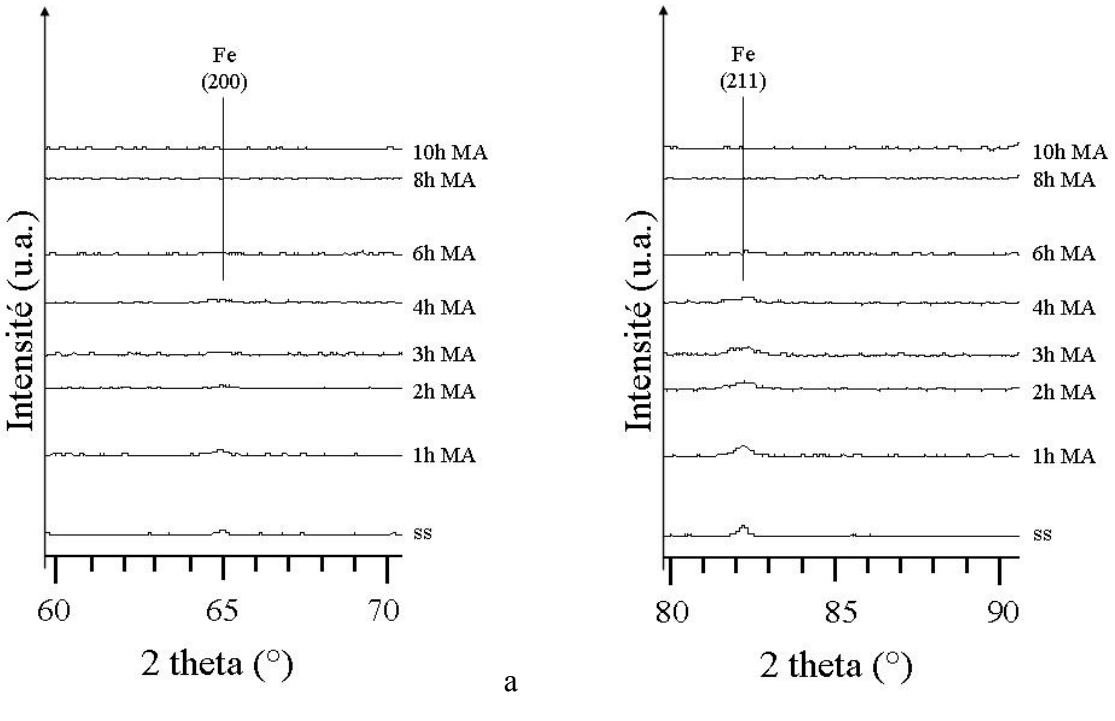


Fig. 5.2 Disparition des pics de fer (200) (a) et (211) (b) avec l'augmentation du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Pour illustrer le déplacement des pics pendant le broyage, l'évolution de la position du pic (311) du nickel est montrée dans la figure 5.3. Pour apprécier le déplacement du pic, un agrandissement de l'intervalle angulaire qui lui correspond dans les diffractogrammes est montré dans la figure 5.4.

Dans l'intervalle 0 – 8 heures de broyage, l'intensité des pics de nickel diminue progressivement. La diminution en intensité et l'élargissement des pics traduit aussi deux effets superposés : la diminution de la taille des grains par broyage et l'introduction des contraintes de deuxième ordre [5, 6]. En outre, pour de faibles temps de broyage, l'élargissement est dû aussi au fait que dans le pic enregistré il existe deux contributions : le nickel non réagi et le Ni_3Fe en cours de formation. Avec de plus longs temps de broyage, les pics commencent à devenir plus étroits et leurs intensités augmentent

légèrement, ce qui traduit le fait que le composé intermétallique Ni_3Fe est devenu la seule phase présente dans les échantillons.

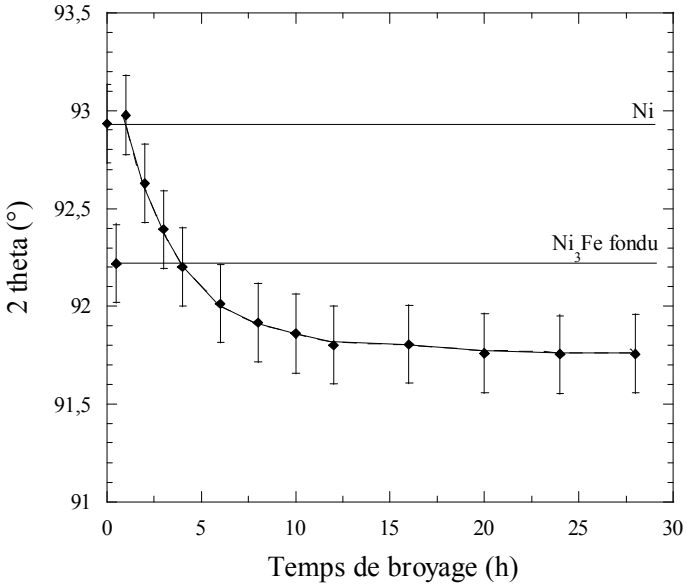


Fig. 5.3 Evolution de la position du pic (311) du nickel/Ni_3Fe pendant le broyage. Les positions du nickel et du Ni_3Fe obtenus par fusion sont donnés pour comparaison (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

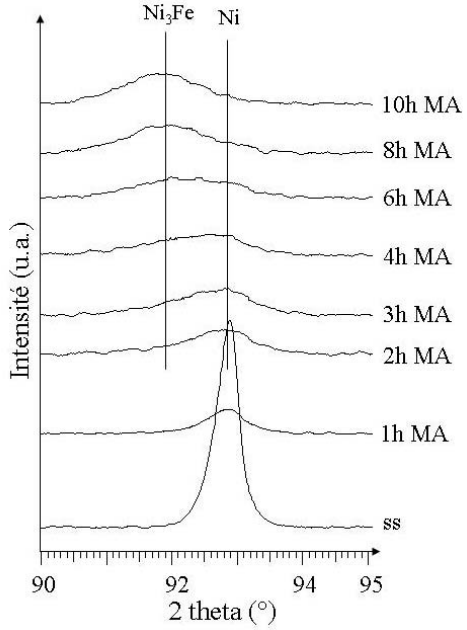


Fig. 5.4 Position du pic (311) du nickel/Ni_3Fe pour différents temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). .

Le déplacement vers les petits angles est plus important dans les 8 premières heures de broyage, après, pour de plus longs temps de broyage, la variation est lente. L'explication est donnée par le fait que jusqu'à 8 heures de broyage les principales étapes de la formation de l'alliage sont accomplies. Après 8 heures de broyage, l'alliage est homogénéisé par le broyage plus long et des défauts sont introduits dans la structure du composé.

La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme les conclusions tirées lors de l'analyse des diffractogrammes de rayons X. Les images MEB montrent que les changements morphologiques plus importants ont lieu dans les 8 premières heures de broyage. Les images en électrons secondaires montrent, pour la poudre de départ, un mélange des poudres de nickel et de fer, comme il est illustré dans la figure 5.5. Dès les premières heures de broyage, un mélange à une échelle plus petite est réalisé entre le Ni et le Fe. Les amas qui se forment ne sont pas encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes vers les autres (figure 5.6). A 8 heures de broyage, les particules sont déjà fusionnées dans des formations plus grandes (figure 5.7).

Avec la poursuite du broyage, leur taille ne fait qu'augmenter (figure 5.8). Cette augmentation est liée probablement à la ductilité des poudres broyées. L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée aussi par la référence [3].

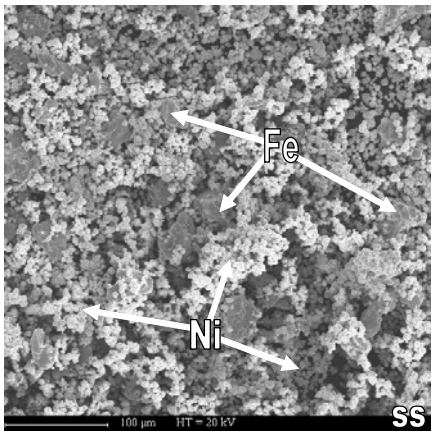


Fig. 5.5 Poudre de départ.

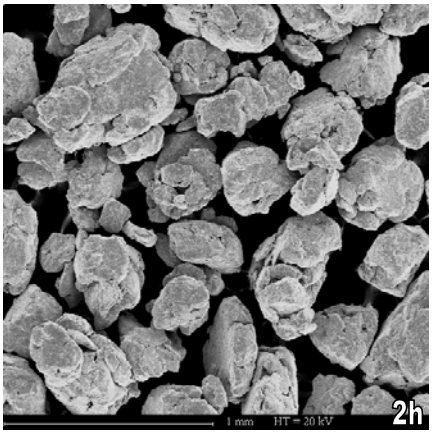


Fig. 5.6 Poudre broyées 2 heures

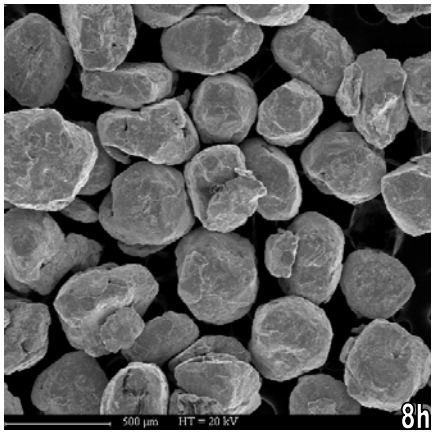


Fig. 5.7 Poudre broyées 8 heures.

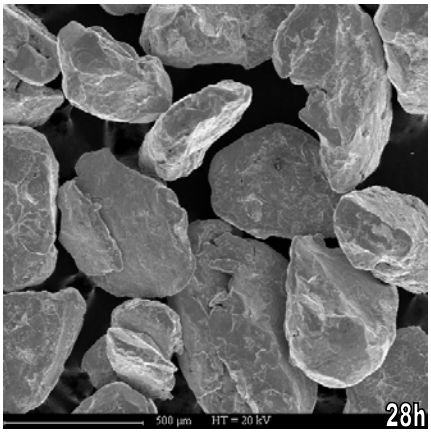


Fig. 5.8 Poudre broyées 28 heures.

L'analyse des diffractogrammes, avec le logiciel Winplotr, montre, également, l'évolution de la formation du composé intermétallique en fonction du temps de broyage. Dans la figure 5.9, les affinements sur le pic (220) du nickel pendant le broyage sont montrés. Il est constaté que pour le mélange de départ et pour les échantillons broyés plus de 10 heures, une seule phase est présente. Pour la poudre de départ, il s'agit du nickel et, pour la poudre broyée 10 heures et plus, il s'agit de Ni_3Fe. Entre les deux cas, un mélange des phases est présent. L'affinement montre visuellement l'apparition des germes de Ni_3Fe, leur croissance et en final le fait qu'ils deviennent la seule phase présente dans les poudres.

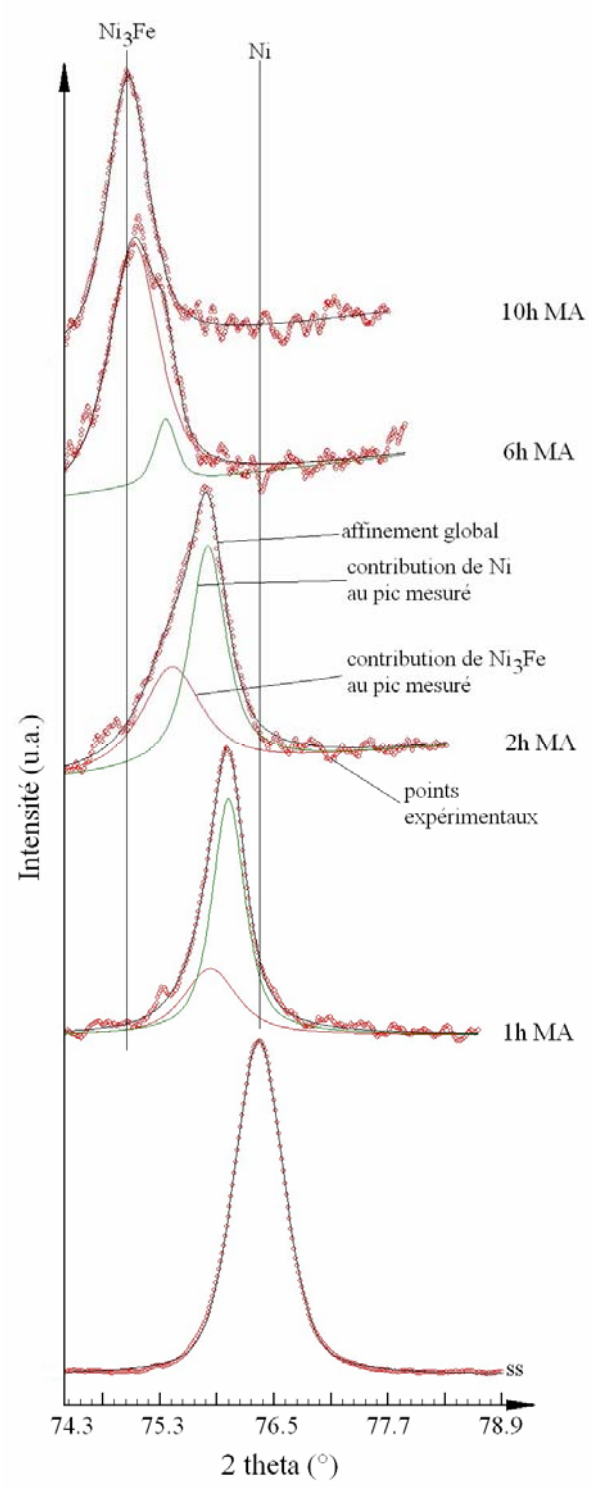


Fig. 5.9 Evolution du pic (220) du nickel et (220) du Ni_3Fe pendant le processus de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Si la surface de chaque phase donnée par l'affinement est rapportée à la surface de l'affinement global (qui est considéré comme 100 %), alors il est possible de déterminer le pourcentage de chaque phase présentée dans l'échantillon pour un temps de broyage

donné. La différence entre l'addition des surfaces de chaque phase et la surface de l'affinement total, rapporté à la surface de l'affinement global, donne les erreurs. Le résultat de cette analyse est présenté dans la figure 5.10. Une évolution similaire pour les phases Fe et Ni_3Fe obtenues par interprétation des données Mössbauer est donnée dans la référence [3].

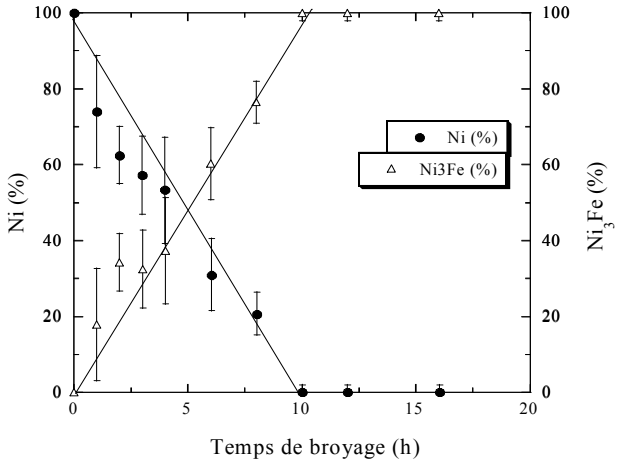


Fig. 5.10 Evolution des phases (DRX) pendant le broyage du composé intermétallique Ni_3Fe.

Des analyses complémentaires sur la formation du composé intermétallique Ni_3Fe ont été faites par diffraction de neutrons. Il est remarquable que, dans ce cas, les pics de Bragg du fer sont plus nettement visibles qu'avec la diffraction X. L'évolution des pics en fonction du temps dans l'intervalle angulaire $2\theta = 30 - 110$ °de broyage est montré dans la figure 5.11. Dans la figure, l'échantillon de départ (ss) est aussi montré pour comparaison. Il est observé la disparition des pics de fer et la formation du composé intermétallique avec l'augmentation du temps de broyage. En tirant parti de la grande sensibilité de la diffraction neutronique, il est possible de montrer que les pics de fer ne sont plus visibles dans le diffractogramme enregistré pour l'échantillon broyé 12 heures. Donc 0 – 12 heures semblent suffisantes pour obtenir le composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse ; les rayons X disent que le composé est obtenu après environ 10 heures, donc les deux séries de mesures sont en parfait accord.

Dans la figure 5.12, le pic (211) du fer est présenté en détail, c'est le plus intense dans les diffractogrammes. Ici, il est plus clairement montrée la complète disparition de fer dans les échantillons broyés plus de 12 heures, donc la formation du composé

intermétallique Ni_3Fe. Il est visible aussi la diminution de l'intensité des pics de nickel et leur élargissement pendant le broyage.

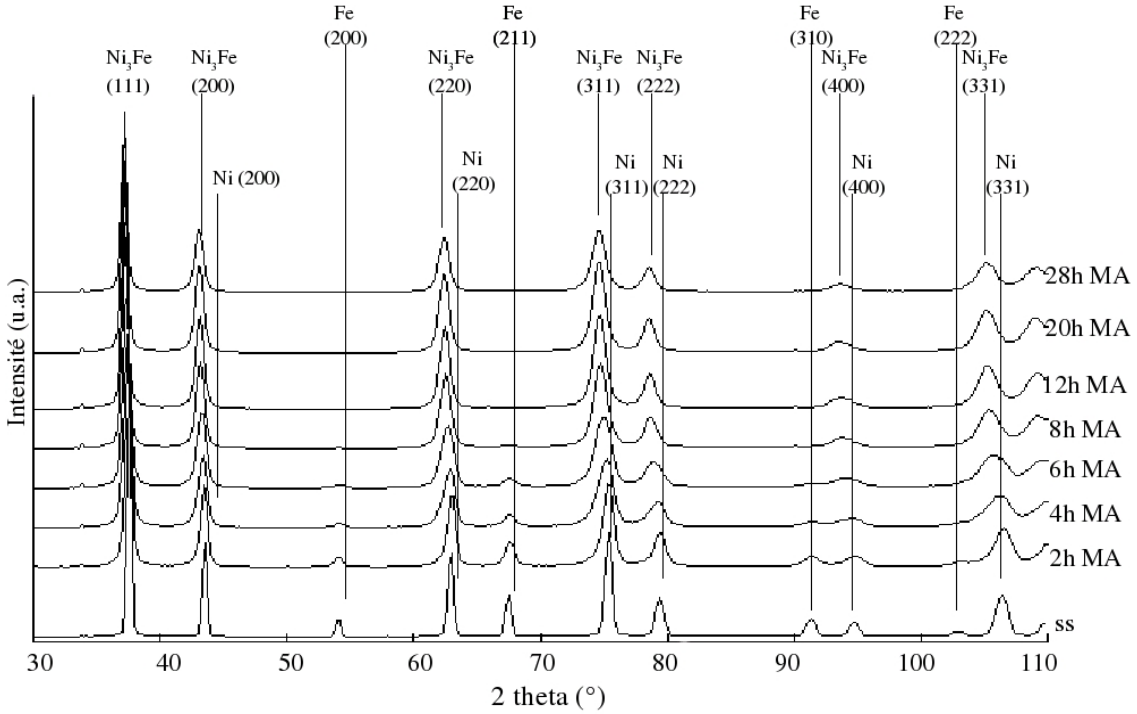


Fig. 5.11 Formation du composé intermétallique Ni_3Fe observé par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) pour différents temps de broyage. Les diffractogrammes ont été décalés verticalement.

L'élargissement des pics est l'effet de la diminution de la taille des particules, de l'introduction des contraintes de deuxième ordre et de la superposition des pics de Ni_3Fe avec les pics de nickel au cours de la formation.

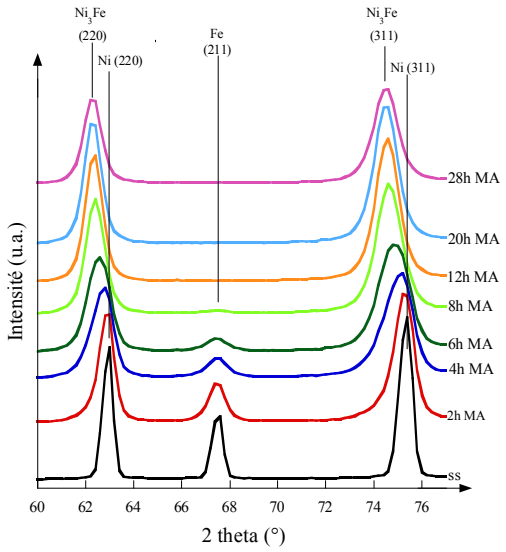


Fig. 5.12 Disparition du pic (221) du fer pendant le broyage. Diffraction neutronique (λ = 1.28 Å).

L'élargissement des pics de nickel et leur déplacement vers les petits angles pendant le broyage vu précédement par rayons X est aussi observé aux neutrons, comme il est montré dans la figure 5.13. Le déplacement est plus accentué jusqu'à 12 heures de broyage ; intervalle qui coïncide avec la disparition des pics de fer. En plus, le fait que les pics du composé intermétallique Ni_3Fe se trouvent aux angles plus petits que ceux de Ni, montre que la nouvelle phase formée par le fer dissout dans le nickel est le Ni_3Fe.

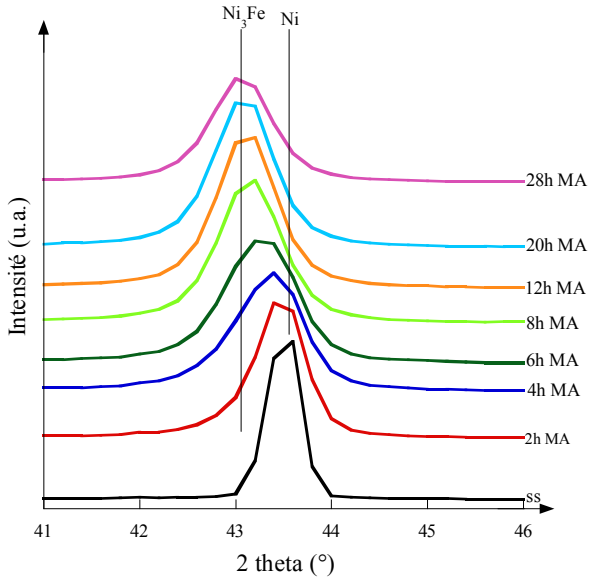


Fig. 5.13 Evolution de la position du pic (200) du nickel pendant le broyage (diffraction neutronique, λ = 1.28 Å).

Après 12 heures de broyage, la position des pics des échantillons broyés atteint la position du composé Ni_3Fe obtenu par fusion et les pics de fer ne sont plus visibles. Ces observation conduisent à la conclusion que la solution solide obtenue par mécanosynthèse après 12 heures de broyage a la structure du composé intermétallique Ni_3Fe. Les données obtenues par diffraction de neutrons sont en très bon accord avec les mesures de rayons X.

Le taux de fer détecté par diffraction de neutrons, après l'analyse des diffractogrammes avec Fullprof, est montré dans la figure 5.14. La figure montre que après 12 heures de broyage, le fer est complétement dissous dans la matrice de nickel. Un résultat similaire a été obtenu par spectroscopie Mössbauer [3]. La phase formée par la dissolution du fer est le Ni_3Fe. Seule la proportion de fer est représentée ici, parce que les neutrons sont plus sensibles au fer et que le nickel et le composé intermétallique Ni_3Fe

ont des pics superposés dans la phase de formation du composé intermétallique par broyage, donc plus difficile à séparer.

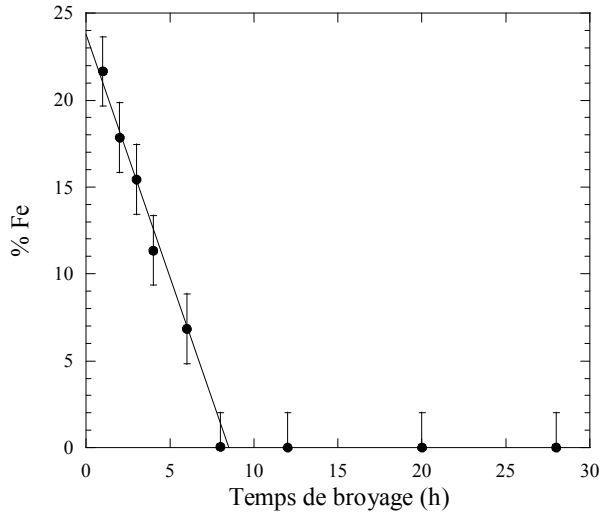


Fig. 5.14 Evolution de la phase α-Fe pendant le broyage.

Les taux des contraintes introduites par broyage mécanique augmentent avec l'augmentation du temps de broyage, comment le montre la figure 5.15. Les contraintes sont une estimation donnée par l'affinement Rietveld des diffractogrammes des neutrons.

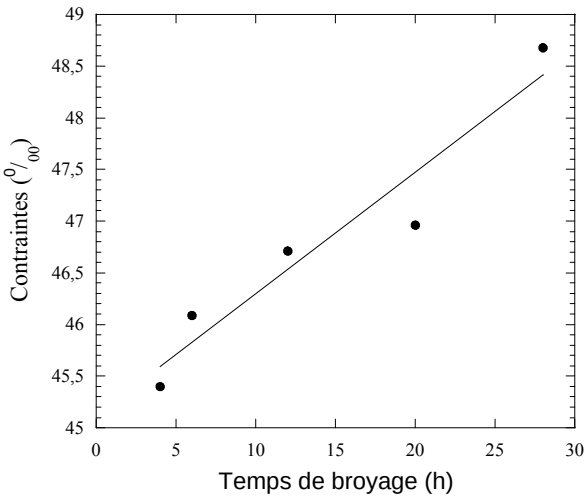


Fig. 5.15 Contraintes introduites dans les poudres broyées en fonction du temps de broyage.

L'augmentation est attendue parce que, avec la continuation du broyage et la formation du composé intermétallique, plus de défauts sont introduits dans la structure des poudres. Ces défauts favorisent l'obtention du composé à la fin du broyage. Ces

contraintes sont éliminées par les recuits effectués après le broyage. La température de recuit a été choisie en dessous de la température de recristallisation du composé Ni_3Fe (environ 500 °C [7]), pour éviter la recristallisation. Les recuits, au delà du fait qu'ils conduisent à l'élimination des contraintes, achèvent aussi la réaction de formation du composé.

L'analyse des pics de diffraction permet aussi la détermination de la taille des grains et des contraintes présentes dans les poudres. La forme des pics de diffraction a été affinée avec un profil de type Voigt. Pour le calcul de la taille de grains, nous avons appliqué la méthode Scherrer et Williamson – Hall [8, 9].

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X et de neutrons a permis le calcul de la taille de grains du composé en fonction de temps de broyage [10]. L'évolution de la taille de grains en fonction du temps de broyage est montrée dans la figure 5.16.

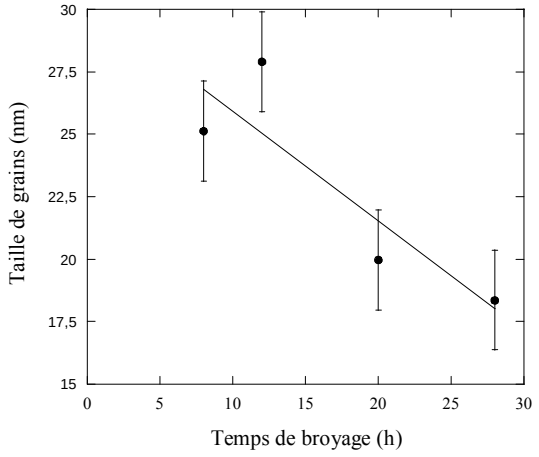


Fig. 5.16 Evolution de la taille de grains en fonction du temps de broyage.

La taille de grains a été calculée pour les échantillons broyés plus de 8 heures, quand la phase Ni_3Fe est la phase majoritaire dans les poudres broyées. Avant 8 heures, dans les échantillons se trouve un mélange de phases (Ni_3Fe, Ni, Fe, Ni – Fe) et il est difficile de séparer la contribution du Ni_3Fe de celle de Ni. Une fois que le Ni_3Fe est formé, la taille de grains diminue avec la continuation du broyage, comme il est caractéristique pour la mécanosynthèse [1]. Pour l'échantillon broyé 28 heures, la taille de grains calculée est de 18 ± 2 nm, valeur légèrement plus grande que les valeurs présentées dans les références [1 - 4, 13, 14].

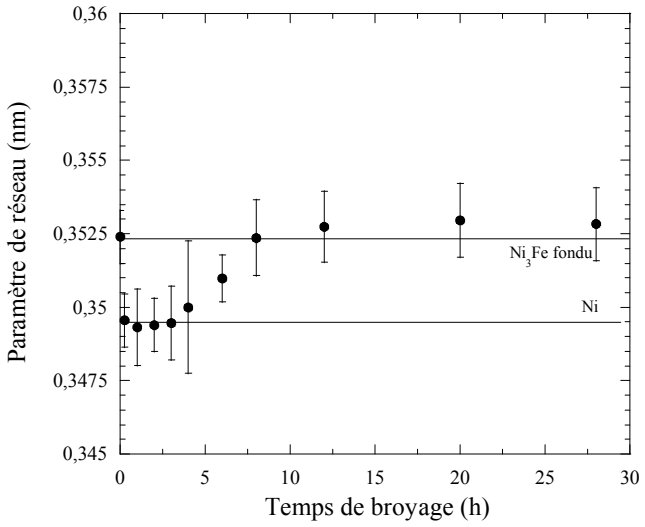


Fig. 5.17 Evolution du paramètre de maille du composé intermétallique Ni_3Fe en fonction du temps de broyage (diffraction de neutrons).

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de réseau du composé étudié. La valeur du paramètre de réseau augmente continuement avec le temps de broyage ; il a la valeur de 0.35283 ± 0.00125 nm pour 28 heures de broyage. Une variation plus importante est trouvée dans la région où le composé n'est pas complètement formé par broyage (jusqu'à 12 heures de broyage). L'augmentation du paramètre de maille a comme explication le fait que, dans les premières étapes, le composé commence à se former et à croître dans l'échantillon. Egalement dans la nouvelle quantité formée, des défauts sont introduits par broyage. Une fois le composé formé (plus de 12 heures), le paramètre de réseau augmente légèrement avec la continuation du broyage à cause de contraintes et des défauts introduits dans la maille. L'évolution du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage, calculée par l'analyse des diffractogrammes de diffraction de neutrons, est montrée dans la figure 5.17. Le même type de variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage est trouvé aussi dans les références [1, 11, 15 -20], ce qui atteste de son caractère général.

5.2 Analyse calorimétrique différentielle

Dans le but d'amplifier la formation du composé intermétallique Ni_3Fe, pour de faibles temps de broyage, et pour éliminer les contraintes introduites pendant le broyage,

des recuits ont été faits [4]. Dans ces conditions, il est très utile de connaître l'évolution des échantillons en fonction de la température, notamment pour éviter la cristallisation des nanograins. Un outil pour étudier les transformations des poudres en fonction de la température est l'analyse thermique différentielle (DSC). Les courbes DSC pour les échantillons broyés sont présentées dans la figure 5.18 ; les courbes ont été enregistrées avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute. Pour comparaison, l'échantillon de départ (ss dans la figure) a également été mesuré et montré.

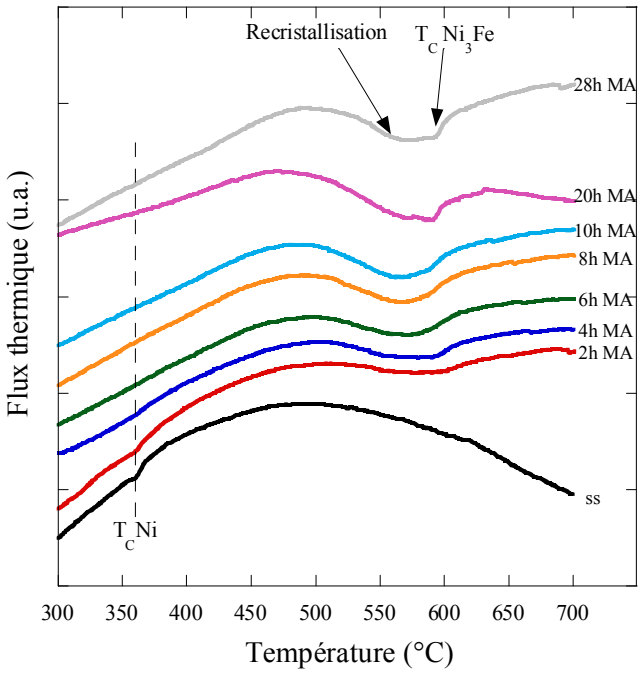
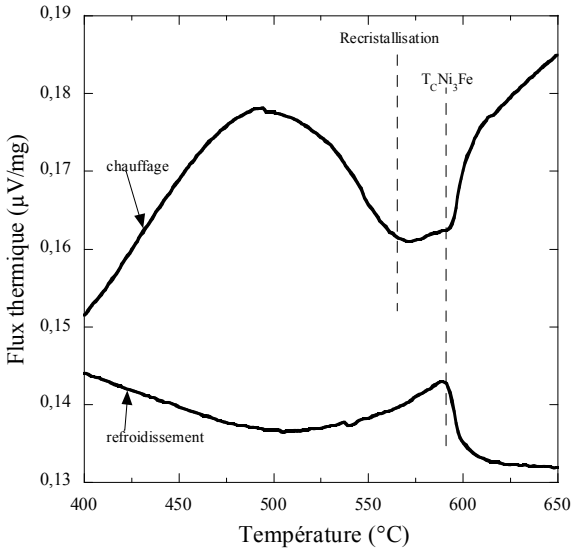


Fig. 5.18 Courbes DSC pour les échantillons broyés et pour l'échantillon de départ. Pour une plus grande clarté, les courbes sont décalées verticalement.

La courbe pour l'échantillon de départ montre une première transition exothermique à 360 °C. La nature du pic mesuré à 360 °C est en liaison avec la température de Curie du nickel. Pour l'intervalle de température étudié, il n'y a pas d'autres transitions observées. Dans le cas d'échantillon broyé 2 heures, la petite transition à la température de Curie du nickel est observée, et à plus haute température un pic endothermique large est mesuré. Le nouveau pic est l'effet direct de la quantité de Ni_3Fe obtenu par broyage et recuit (aucune transition de ce type n'est vue pour l'échantillon de départ). La continuation du broyage conduit à la disparition de la transition à la température de Curie du nickel, traduisant la complète réaction du nickel

avec le fer par broyage et par broyage et recuit. Le deuxième pic devient plus étroit pour des temps de broyage plus longs, avec la formation d'une quantité importante de Ni_3Fe par broyage.

La température de commencement de la réaction est comprise entre 467 °C, pour 2 heures de broyage, et 502 °C, pour 28 heures de broyage. La température de commencement est en très bon accord avec la température de recristallisation du Ni_3Fe [7]. Un regard plus attentif sur la forme du pic pour les échantillons broyés longtemps (28 heures) montre la présence des deux phénomènes, comme il est montré dans la figure 5.19.



5.19 Courbe mesurée au chauffage et au refroidissement pour l'échantillon broyé 28 heures.

Le premier phénomène (on part de basses températures vers les hautes températures) est le commencement de la recristallisation des nanograins et le deuxième est la transition magnétique de Ni_3Fe (la température de Curie). L'identification précise de ces deux composantes du pic est donnée par l'étude de la courbe mesurée au refroidissement : la transition magnétique est réversible mais pas la recristallisation. La courbe au chauffage et au refroidissement pour l'échantillon broyée 28 heures est montré dans la figure 5.19. Sur la courbe de refroidissement est observé un pic plus étroit et centré sur la position connue pour la température de Curie de Ni_3Fe.

Pour le pic situé à 500 °C (figure 5.20), au chauffage, l'enthalpie totale (recristallisation et température de Curie) augmente avec le temps de broyage jusqu'à 10

heures, en accord avec l'augmentation de la quantité de Ni_3Fe obtenue par broyage. Une fois que la phase est complètement formée, l'enthalpie semble saturée. Au refroidissement, une légère augmentation est observée pour de faibles temps de broyage (le Ni_3Fe n'est pas obtenu dans tout le volume de l'échantillon), suivie par une valeur constante. Au refroidissement, l'enthalpie traduit seulement la transition magnétique à la température de Curie du composé. La différence entre les valeurs absolues d'enthalpie au chauffage et au refroidissement représente l'enthalpie de recristallisation de la phase Ni_3Fe obtenue jusqu'à 12 heures de broyage. La tendance de saturation de l'enthalpie après 12 heures de broyage est due à la formation de Ni_3Fe par mécanosynthèse dans tout le volume de l'échantillon. Il faut souligner que pendant le chauffage de nouvelles quantités de Ni_3Fe sont formées, donc au refroidissement l'effet dû à la température de Curie sur le signal DSC du composé est plus grand. En conséquence la différence entre l'enthalpie au chauffage et au refroidissement sous estime l'enthalpie de recristallisation de la phase Ni_3Fe, pour les faibles temps de broyage, quand la phase n'est pas entièrement formé par broyage.

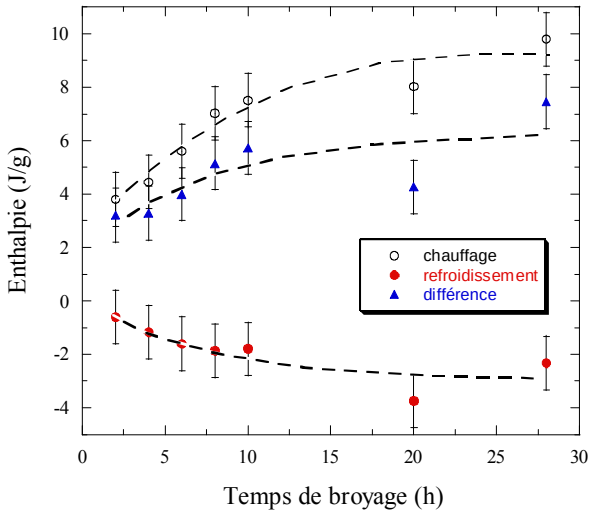


Fig. 5.20 Enthalpie en fonction du temps de broyage au chauffage et au refroidissement.

Pour quantifier l'énergie impliquée dans le processus de recristallisation, plusieurs mesures à différentes vitesses de chauffage ont été utilisées (entre 3 et 30 °C/minute). L'énergie d'activation a été ensuite calculée avec l'aide des tracés de Kissinger [21]. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi déterminées sont montrées dans la figure 5.21.

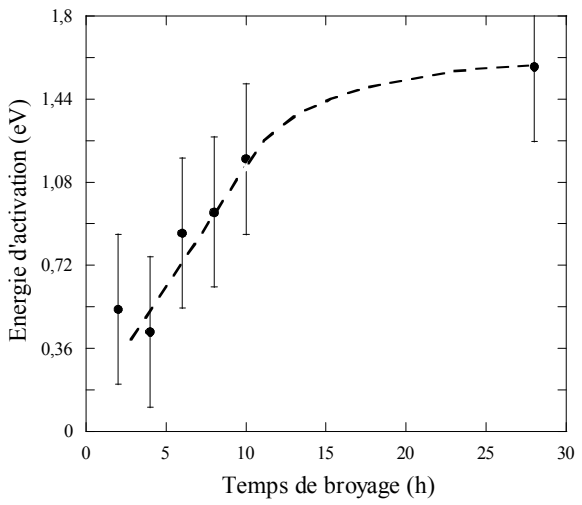


Fig. 5.21 Evolution de l'énergie d'activation de la recristallisation et la transition magnétique en fonction du temps de broyage.

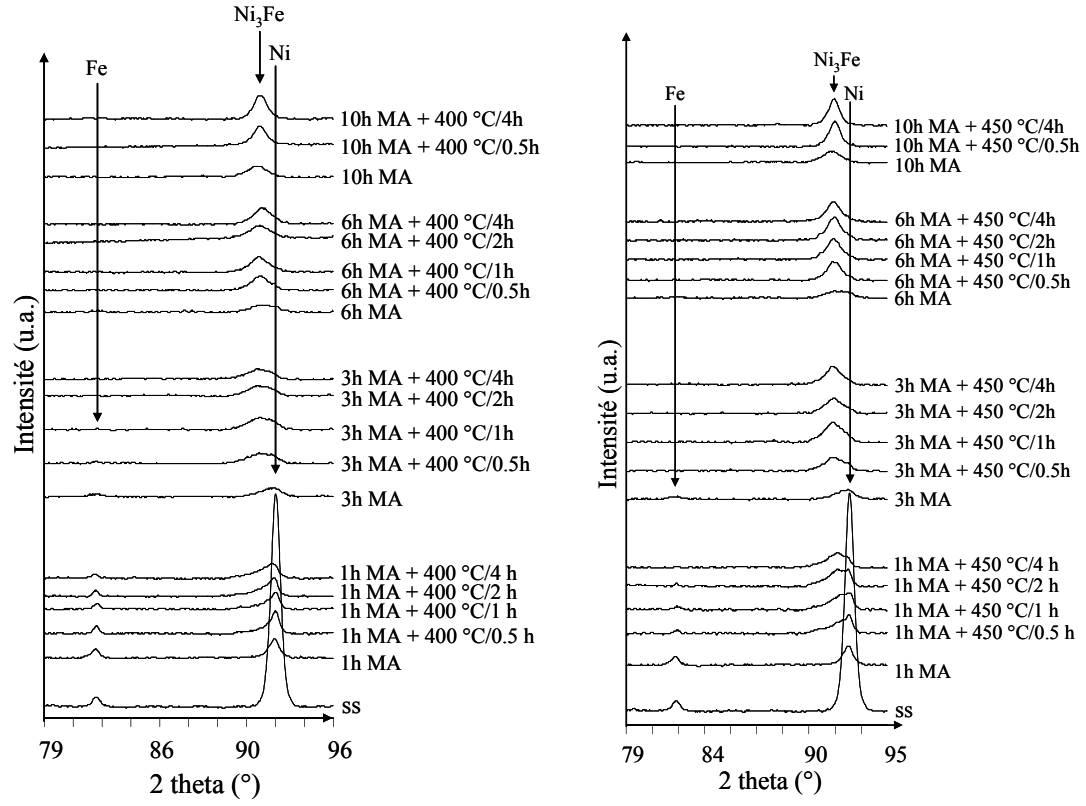
L'énergie d'activation de la recristallisation du Ni_3Fe, augmente avec le temps de broyage de 0.53 eV pour 2 heures de broyage à 1.58 eV pour 28 heures de broyage [22]. Cette augmentation est en accord avec l'obtention de la phase Ni_3Fe dans tout le volume des échantillons pour les longs temps de broyage, quand la saturation est attendue au delà de 10 h. Avec l'augmentation de la vitesse de chauffage, le pic devient plus étroit, et montre donc un processus de recristallisation après le dépassement d'une certaine température.

Au chauffage, une augmentation de l'enthalpie avec le temps de broyage jusqu'à 10 heures est observée, en accord avec la formation du composé intermétallique par broyage et recuit, suivie par une stabilisation pour de longs temps de broyage (phase formée). Au refroidissement, une légère augmentation de l'enthalpie est observée dans les premières heures de broyage suivie par une stabilisation pour la suite du temps de broyage. Comportement qui montre la formation de la phase Ni_3Fe dans tout le volume de l'échantillon par broyage et recuit, car une fois le composé obtenu il consomme la même quantité d'énergie à la transition magnétique.

6.3 Influence des recuits sur la formation du Ni_3Fe par broyage

Dans le paragraphe précèdent, il a été établi que la température de commencement de la réaction de recristallisation du composé intermétallique Ni_3Fe est 500 °C, donc pour

les recuits des températures plus basses ont été choisies. Ces températures de recuits sont 400 °C et 450 °C, une température plus basse était utilisée dans des travaux antérieurs [4]. Le but des recuits est l'élimination des contraintes introduites par broyage pour les longs temps de broyage, en essayant de garder la taille des grains dans le domaine nanométrique. En outre, pour les faibles temps de broyage, les recuits peuvent continuer la réaction initiée par le broyage et former du Ni_3Fe. Dans les figures 5.22, une comparaison est faite entre les divers recuits effectués à 400 °C et à 450 °C pour plusieurs temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). Les temps de broyage ont été choisis pour représenter les premières étapes de la mécanosynthèse du composé intermétallique Ni_3Fe.



a b

Fig. 5.22 Influence de la durée des recuits effectués à 400 °C (a) et à 450 °C (b) pour plusieurs temps de broyage, sur la formation du composé intermétallique Ni_3Fe (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Les figures montrent, pour l'échantillon broyé seulement 1 heure, un élargissement des pics et une réduction de l'intensité des pics du nickel. Les recuits déplacent le pic du nickel vers les plus petits angles, donc vers une position proche de celle du Ni_3Fe. Le déplacement vers la position des réflexions du composé

intermétallique est plus visible pour une température plus élevée. Pour les échantillons broyés seulement 3 heures, la position des pics est plus proche de celle qui correspond au composé intermétallique Ni_3Fe. Les recuits font le reste du déplacement vers cette position, avec un très bon accord pour 4 heures de recuit à 450 °C. A plus longs temps de broyage (10 heures), les recuits ne font que croître l'intensité des pics, car le composé est déjà obtenu par broyage. Donc l'effet des recuits n'est que d'éliminer les contraintes et les défauts introduits par broyage.

L'analyse de la figure 5.22, montre qu'il est possible de dire qu'un recuit à la température de 450 °C, conduit à la formation du composé beaucoup plus rapidement que dans le cas des recuits effectués à 400 °C. Ainsi que seulement 30 minutes de recuit à 450 °C sont suffisantes pour obtenir Ni_3Fe comme phase majoritaire dans les échantillons broyés plus de 3 heures, contre 1-2 heures nécessaires dans le cas des recuits effectués à 400 °C.

La finalisation de la réaction est vue surtout aux grands temps de broyage, où l'effet est illustré par l'étroitesse des pics de diffraction. Autrement dit, les recuits amplifient la formation du composé pour le volume de l'échantillon dans lequel le broyage a formé un bon mélange entre nickel et fer, mais qui n'ont pas formé encore un "vrai" composé pendant le broyage.

Une analyse plus détaillée pour les effets des recuits effectués à 400 °C pour les échantillons broyés 2 et 8 heures est montrée dans les figures 5.23 et 5.24 respectivement.

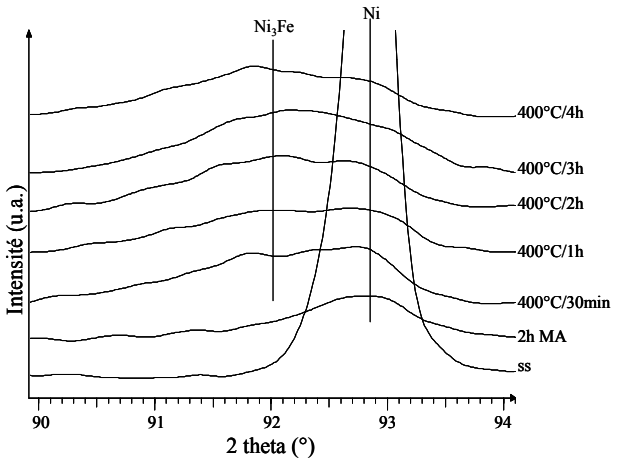


Fig. 5.23 Comparaison entre les échantillons broyés 2 heures et recuits pour plusieurs durées à 400 °C (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

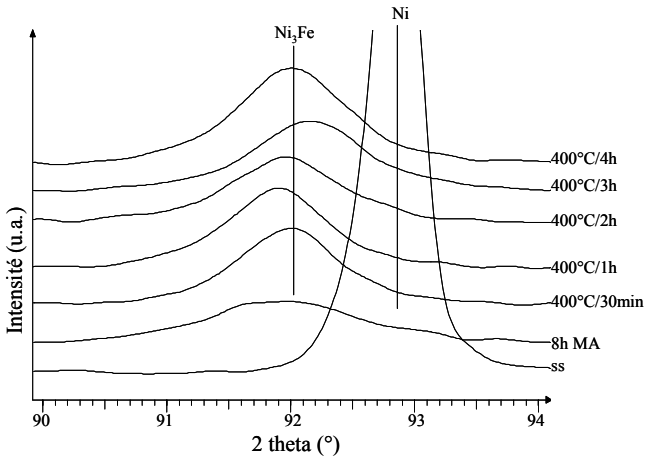


Fig. 5.24 Comparaison entre les échantillons broyés 8 heures et recuits pour plusieurs durées à 400 °C (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Pour l'échantillon broyé 2 heures, seul un pic de diffraction très large est visible, centré sur la position de Bragg du nickel, avec une très grande asymétrie vers les petits angles. Un recuit à la température de 400 °C pendant 30 minutes fait apparaître un deuxième pic situé à plus petits angles que celui du Ni. Ce nouveau pic est situé à une position qui peut être indexée avec une structure type Ni_3Fe. Si la durée du recuit est augmentée, après 4 heures de recuit à 400 °C, la position du maximum de diffraction est centrée sur la position du Ni_3Fe, avec une petite partie qui correspond au nickel non réagi pendant le broyage et le recuit effectué.

Une situation intéressante est observée pour 30 minutes où le pic de Ni_3Fe est plus évident que pour les autres temps de recuit. Une explication possible est le fait que pendant cette première durée de recuit le processus qui domine est la formation du Ni_3Fe. Pour des durées de recuit plus longues, le processus qui domine est l'élimination des contraintes suivie par la formation du composé qui se caractérise par un pic large et centré sur la position du Ni_3Fe.

Pour un échantillon broyé 8 heures, un pic de diffraction large est observé à la position du Ni_3Fe, accompagné par un autre pic de plus faible intensité qui correspond au nickel non réagi pendant le broyage. Après seulement 30 minutes de recuit à 400 °C, l'intensité du pic du Ni_3Fe augmente beaucoup et le pic de nickel a disparu. La prolongation du recuit fait seulement croître l'intensité du pic de Ni_3Fe, comme il est montré dans la figure 5.23. Dans le cas de l'échantillon broyé 8 heures, on observe aussi l'effet de l'élimination des contraintes par recuit par le déplacement du pic vers de plus grands angles pour un recuit de 3 heures. Déplacement très évident en comparaison avec les échantillons recuits moins de 3 heures. Si l'élimination des contraintes est considérée comme complète après 3 heures de recuit, le déplacement du pic pour l'échantillon recuit 4 heures peut être compris comme le processus de formation du composé par recuit dans tout le volume de l'échantillon (position du pic à la même position que pour le Ni_3Fe obtenu par fusion).

En conclusion, dans les figures 5.23 et 5.24, il est clairement montré l'influence des recuits sur la formation de l'alliage, quand celui-ci n'est pas complètement formé par broyage, mais lorsqu'il y a des volumes avec un très bon mélange de nickel et de fer. Dans ces volumes, sur l'influence de la température de recuit, les atomes de fer et de

nickel peuvent diffuser et former le composé intermétallique Ni_3Fe. Par contre, quand le composé est formé par broyage, le recuit contribue essentiellement à l'homogénéisation du composé et à l'élimination des contraintes introduites pendant le broyage (longs temps de broyage).

D'autres recuits ont été effectués à la température de 450 °C. L'augmentation de la température de recuit a 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. Ainsi la formation du composé intermétallique Ni_3Fe activé par broyage (faibles temps de broyage) est accélérée par la température de recuit, comme il est montré dans les figures 5.25 et 5.26.

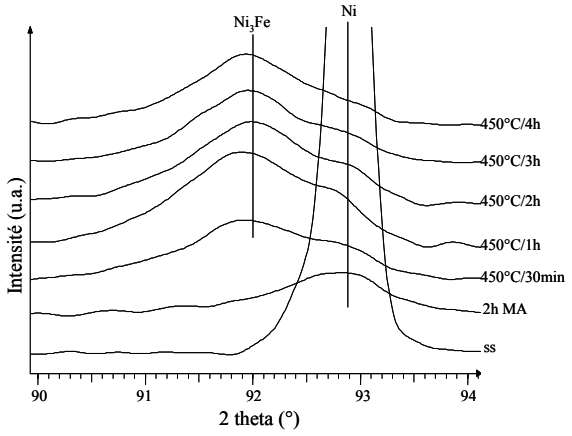


Fig. 5.25 Evolution de l'intensité du pic (311) du Ni_3Fe avec la durée du recuit effectué à 450 °C pour un échantillon broyé 2 heures (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

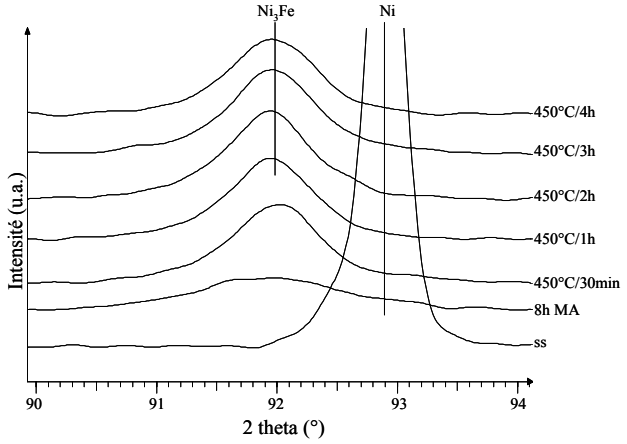


Fig. 5.26 Evolution de l'intensité du pic (311) du Ni_3Fe avec la durée du recuit effectué à 450 °C pour un échantillon broyé 8 heures (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Dans le cas des recuits effectués à 450 °C pour un échantillon broyé 2 heures, l'apparition du pic de diffraction de Ni_3Fe est observée pour seulement 30 minutes de recuit. L'intensité du pic de Ni_3Fe est très grande en comparaison avec celle du nickel, qui est faible, par rapport à l'échantillon seulement broyé, l'évolution est la traduction de la formation massive de Ni_3Fe par la température de recuit. La continuation du recuit pour des durées plus longues conduit à la diminution continue de l'intensité du pic de Ni et l'augmentation de l'intensité du pic de Ni_3Fe. Il faut souligner que, après 4 heures de broyage, le nickel n'a pas complètement réagi, ce qui soutient le fait que les recuits font réagir seulement la partie très bien homogénéisée pendant le broyage, et qui n'a pas reçu suffisamment d'énergie du broyeur pour former Ni_3Fe. La formation du composé est

aussi visible pour de faibles durées de recuit (30 min – 1h), par la présence du pic de Ni_3Fe à des angles plus petits que pour le composé obtenu par fusion. Pour les durées de recuits plus longues, le pic de Ni_3Fe revient vers les plus hauts angles, car les contraintes sont éliminées par le recuit.

Pour un échantillon broyé 8 heures, 30 minutes de recuit à 450 °C sont suffisantes pour la forte amplification de l'intensité du pic de Ni_3Fe et la disparition du pic de nickel. Dans ce cas, le composé est déjà formé par broyage dans une grande proportion de l'échantillon.

L'augmentation de l'intensité, respectivement pour de faibles temps de broyage, et l'apparition des pics du composé intermétallique Ni_3Fe montrent l'influence fortement positive des recuits sur la formation du composé intermétallique. Le volume de la phase qui est obtenu par recuit est plus important pour une température plus grande et pour des durées de recuit plus longues.

L'effet de l'augmentation de la température de recuit sur la formation du composé pour la même durée du recuit est montré en détail dans les figures 5.27 et 5.28.

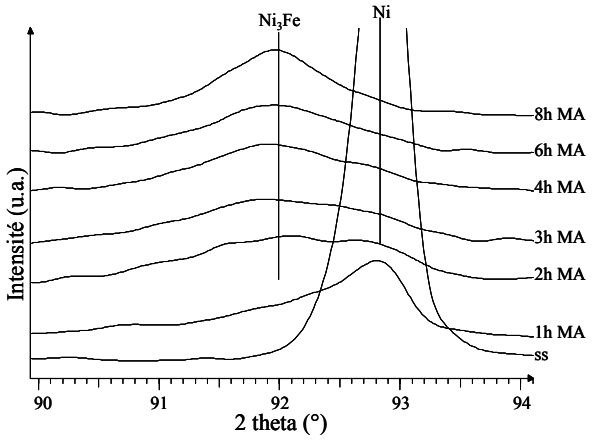


Fig. 5.27 Evolution des pics du Ni_3Fe et du Ni pour les échantillons recuits 2 heures à 400 °C, en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

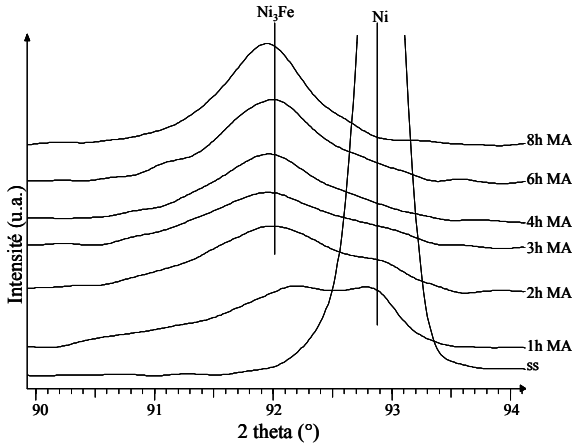


Fig. 5.28 Evolution des pics du Ni_3Fe et du Ni pour les échantillons recuits 2 heures à 450 °C, en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Pour un recuit de 2 heures effectué à 400 °C, les pics de diffraction sont plutôt larges, malgré le recuit, le pic du nickel est clairement visible jusqu'à 6 heures de broyage. Les recuits effectués à 450 °C pendant 2 heures conduisent à l'apparition des pics étroits pour Ni_3Fe et la complète disparition des pics du nickel pour des temps de broyage plus grands que 4 heures. Un autre exemple clair de l'efficacité de la température

élevée du recuit est visible pour l'échantillon broyé 1 heure : à 400 °C, le pic du Ni_3Fe est seulement présumé dans la largeur asymétrique du pic du nickel, mais pour 450 °C, les pics du composé intermétallique Ni_3Fe et Ni sont bien visibles et distincts.

Si le recuit est effectué pour des durées plus longues de broyage (12 heures), on n'observe pas de différences entre les deux températures de recuits. Cette observation montre que le volume de la phase qui réagit pendant le recuit est la même, sauf que dans le cas d'une température plus haute la réaction post broyage est plus rapide (effets immédiats ~ 450 °C) et dans le cas d'une température plus basse, la réaction à une cinétique plus lente (recuits à 400 °C). Une comparaison entre les recuits effectués à 400 °C et à 450 °C pendant 12 heures sur l'échantillon broyé 4 heures est montrée dans la figure 5.29.

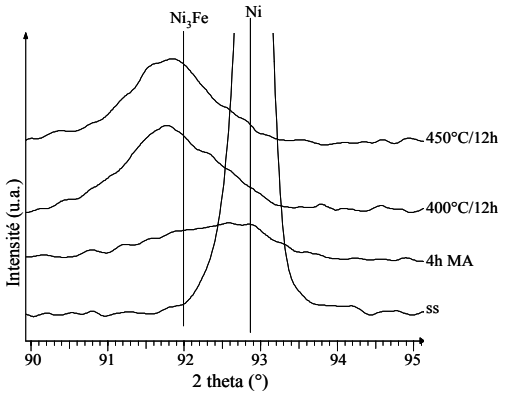


Fig. 5.29 Evolution du pic (311) pour des recuits effectués à 400 °C et à 450 °C pendant 12 heures pour un échantillon broyé 4 heures (diffraction de rayons X). Le pic du nickel mesuré dans l'échantillon de départ est donné pour comparaison (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Vu l'influence très positive des recuits sur la formation du composé intermétallique Ni_3Fe, l'utilisation des recuits peut être une méthode pour réduire le temps de broyage. Un autre aspect positif des recuits est l'élimination des défauts et des contraintes introduits pendant le broyage sans une augmentation notable de la taille de grains.

5.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé intermétallique obtenu par mécanosynthèse sont utilisées pour comparer le composé broyé avec le composé obtenu par la fusion des poudres élémentaires. En même temps, les propriétés magnétiques sont

utilisées pour caractériser le degré de formation par broyage du composé. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, cette étude prend en compte la température de Curie, l'aimantation à saturation et le champ coercitif.

5.4.1 Analyse thermomagnétique

La formation du composé et ses propriétés ont été étudiées aussi par des mesures magnétiques. Les mesures thermomagnétiques, présentées dans les figures 5.30 et 5.31, montrent la formation progressive du composé et l'évolution de ses propriétés magnétiques en fonction du temps de broyage.

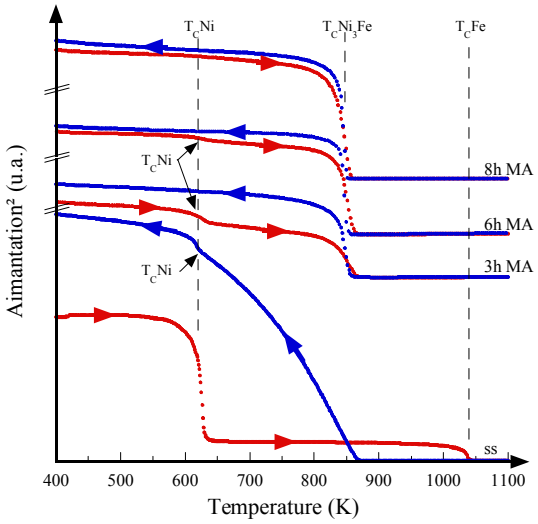


Fig. 5.30 Evolution de l'aimantation des échantillons de départ (ss) et des échantillons broyés 3, 6 et 8 heures.

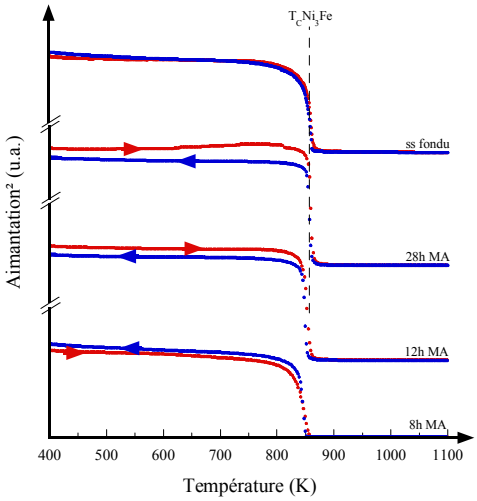


Fig. 5.31 Evolution de l'aimantation des échantillons de départ (ss) et des échantillons broyés 8, 12 et 28 heures.

L'échantillon de départ (ss), présente au chauffage les températures de Curie du nickel (631 K) et du fer (1043 K). Après 3 heures de broyage, seul un petit saut est observé à la température qui correspond au nickel, ainsi qu'une plus grande transition plus importante à la température de 873 K. La température de 873 K est la température de Curie pour le composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par fusion. Pour l'échantillon broyé 6 heures, le saut qui correspond au nickel non réagi est encore plus faible et il disparaît complètement pour l'échantillon broyé 8 heures. Pour les échantillons broyés plus de 8 heures, une seule transition est observée au chauffage à la température de 873 K.

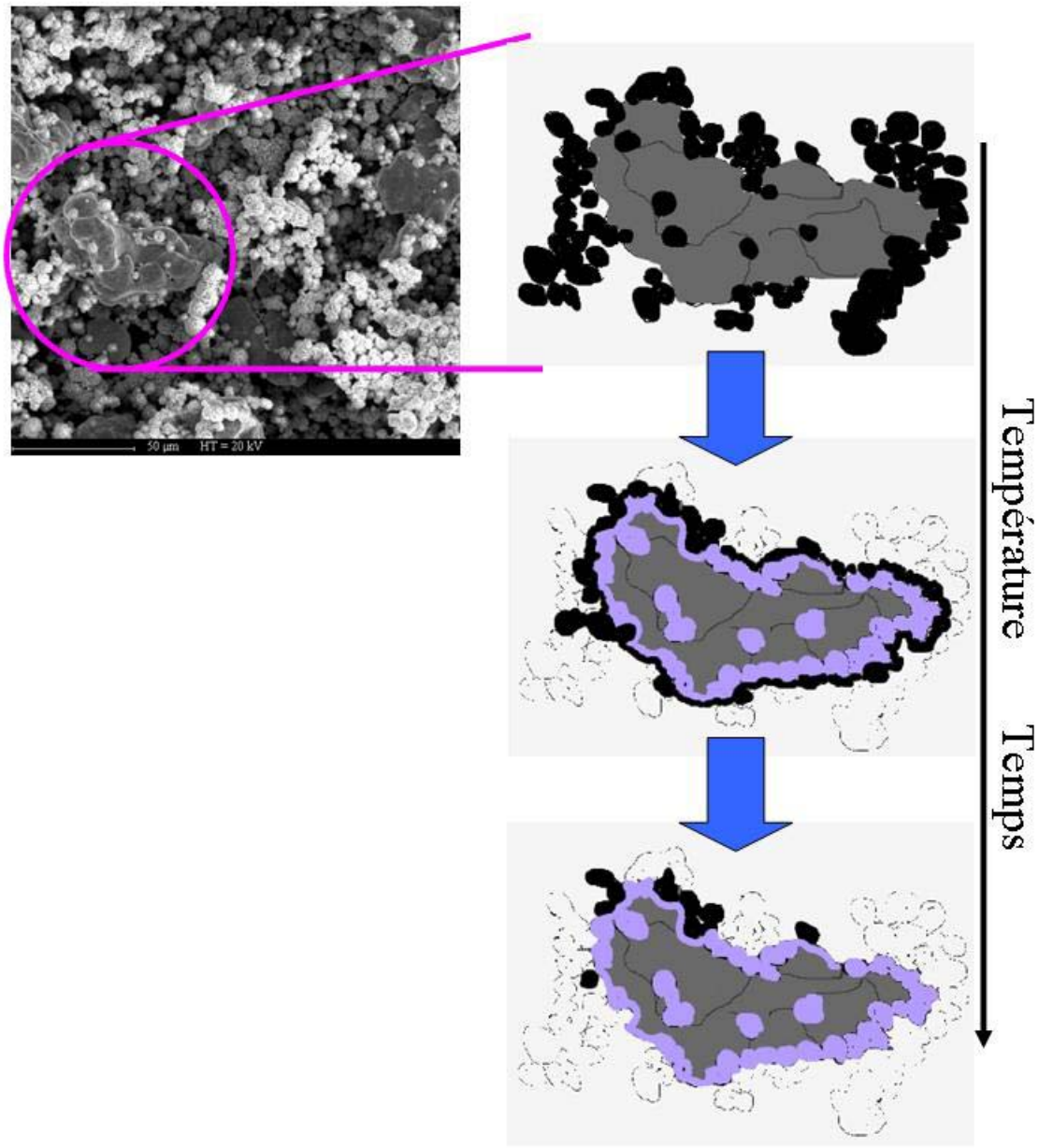


Fig. 5.32 Mécanisme possible d'évolution de l'échantillon de départ pendant la mesure thermomagnétique.

Dans la même figure 5.30, au refroidissement, la formation d'une plage d'alliages est observée sous l'influence de la température. Pour l'échantillon de départ, au refroidissement, une seule transition très large est observée ; la largeur de la transition suggère la formation d'un alliage avec un intervalle de composition. Chaque phase a sa propre température de Curie. Le résultat montre que, par chauffage à haute température, il est possible de faire diffuser les atomes de nickel dans les particules plus grandes de fer et de former des phases (figures 5.32) ; l'échantillon de départ est un mélange homogène de

particules de fer et de nickel. Pour l'échantillon de départ, au refroidissement, il reste toujours du nickel non réagi, observé par le petit saut à la température de Curie caractéristique pour le nickel. En ce qui concerne les échantillons broyés plus de 3 heures, une seule transition, à la température de Curie de Ni_3Fe, est observée au refroidissement, donc toute la quantité de nickel a réagi sous l'influence de la température et du champ magnétique.

Pour les échantillons broyés plus de 8 heures, une seule transition, à la même température (873 K) est observée au chauffage et au refroidissement. La température de transition est en très bon accord avec la température de Curie de Ni_3Fe. Dans les limites de cette méthode, il est possible de conclure que jusqu'à la température de Curie, la phase Ni_3Fe est formée dans tout le volume de l'échantillon. Une conclusion similaire a été formulée dans la référence [23].

Les analyses thermomagnétiques mettent en évidence pour les échantillons broyés 3 à 8 heures, le fait que après le retour à la température ambiante, l'aimantation de l'échantillon est plus grande qu'au début de la mesure. Une explication possible est le fait que pendant le chauffage des échantillons à 1100 K, la réaction de formation du composé est achevée et le Ni_3Fe sans défauts a une aimantation plus grande. En revanche, après la formation du composé intermétallique (12 heures de broyage), l'aimantation au refroidissement est plus basse qu'à la montée. Une explication est donnée par la recristallisation des échantillons pendant le chauffage et par une possible texturation magnétique et orientation des domaines sous l'influence du champ magnétique inhomogène subie pendant le refroidissement.

La recristallisation est confirmée par l'augmentation de la taille de grains pour les échantillons broyés plus de 4 heures. Pour un échantillon broyé 6 heures, après l'analyse thermomagnétique, la taille des grains augmente jusqu'à 0.7 µm. L'augmentation de la taille de grains est visible seulement pour les échantillons pour lesquels le Ni_3Fe est la phase majoritaire dans le volume de l'échantillon. Une explication peut être donnée en fonction du taux de Ni_3Fe obtenu après broyage. Pour les échantillons broyés peu de temps (quantité faible de Ni_3Fe), la température fait réagir le nickel et le fer non réagi pendant le broyage, mais la quantité d'éléments non réagis est trop importante et les germes de Ni_3Fe continuent de se former localement et ne permettent pas la croissance

importante de ceux déjà formés avant. Après que Ni_3Fe soit devenu la phase majoritaire dans l'échantillon, la température élevée fait croître les germes nanocristallins de Ni_3Fe soit par coalescence des grains soit par l'addition de fer et de nickel non réagis qui entourent les germes formés par mécanosynthèse. L'évolution de la taille de grains après les mesures thermomagnétiques en fonction du temps de broyage est montrée dans la figure 5.33.

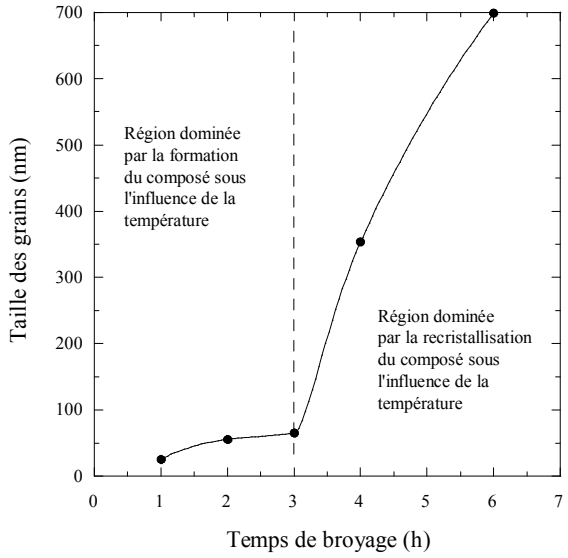


Fig. 5.33 Taille de grains obtenus par DRX (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å) après les mesures thermomagnétiques jusqu'à 800 °C.

La formation de la phase Ni_3Fe sous l'action de la température pour les échantillons où existe un bon mélange de Ni et Fe contre la recristallisation semble confirmée du point de vue thermodynamique. Dans la référence [24], l'énergie de formation de la phase Ni_3Fe est de 0.05 eV, et des déterminations pour les échantillons broyés montrent des valeurs pour l'énergie de recristallisation entre 0.5 et 1.6. La valeur plus grande suggère le fait que, pour les faibles temps de broyage, il est plus économique de former la phase Ni_3Fe que de faire grandir les grains. Il est ainsi possible de comprendre la taille réduite des grains dans les premières heures de broyage. Quand la phase Ni_3Fe est obtenue dans la majorité du volume de l'échantillon, la recristallisation est le principal processus qui utilise l'énergie thermique.

L'influence des recuits sur l'aimantation des échantillons est vue par l'évolution relative de l'aimantation en fonction de la durée d'un palier à la température de 400 °C et respectivement 450 °C. Les courbes sont montrées dans la figure 5.34. Il est observé,

pour de faibles temps de broyage (2 heures), que l'aimantation augmente beaucoup sur la durée du palier. Pour des temps de broyage plus grands (8 heures), l'augmentation de l'aimantation est faible. La variation faible de l'aimantation signifie que le composé est formé dans une proportion très importante par broyage, le recuit finalise seulement la réaction et élimine les défauts (légère augmentation de l'aimantation). Une variation plus grande de l'aimantation traduit une implication majeure des recuits dans la formation de l'alliage, pour les courts temps de broyage (les germes de Ni_3Fe commencent de se former). L'augmentation de l'aimantation avec la formation de la phase Ni_3Fe est expliquée par l'aimantation plus haute du fer dans la présence des voisins formés par atomes de nickel [25].

Sur le palier de température, l'aimantation relative a été définie, comme le rapport entre la différence de l'aimantation mesurée au début du palier et l'aimantation à chaque moment sur le palier, rapportée à l'aimantation du début du palier.

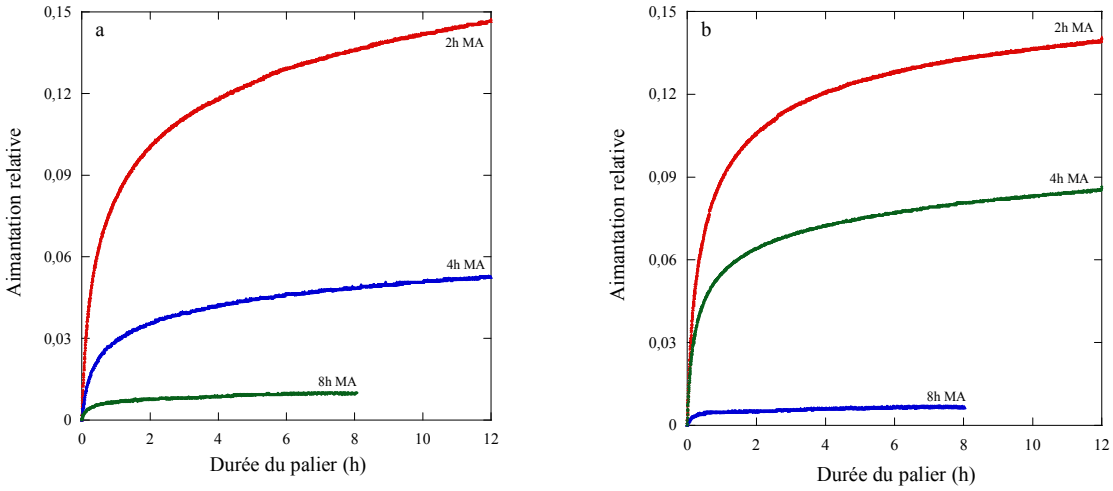


Fig. 5.34 Evolution de l'aimantation relative sur un palier de température à 400 °C (a) et à 450 °C (b) pour les échantillons broyés 2, 4 et 8 heures.

L'étude de l'aimantation en fonction de la durée du recuit montre que pour les échantillons broyés 8 heures, après 8 heures de palier à 400 °C, la saturation de l'aimantation est vite atteinte. Pour les échantillons broyés moins de temps (2 et 4 heures), la saturation n'est pas atteinte pour une durée du palier de 12 heures à 400 °C ou à 450 °C. Pour vérifier si la saturation peut être atteinte, l'échantillon broyé 2 et 4 heures a été recuit à 400 °C pour 20, et respectivement 60 heures. Après 20 heures de recuit, l'aimantation relative ne sature pas. Il est difficile de dire que la saturation est atteinte

après 55 heures de recuit. Pour comparaison, les courbes mesurées pour des durées de recuit de 12, 20 et 60 heures à 400 °C sont montrées dans la figure 5.35.

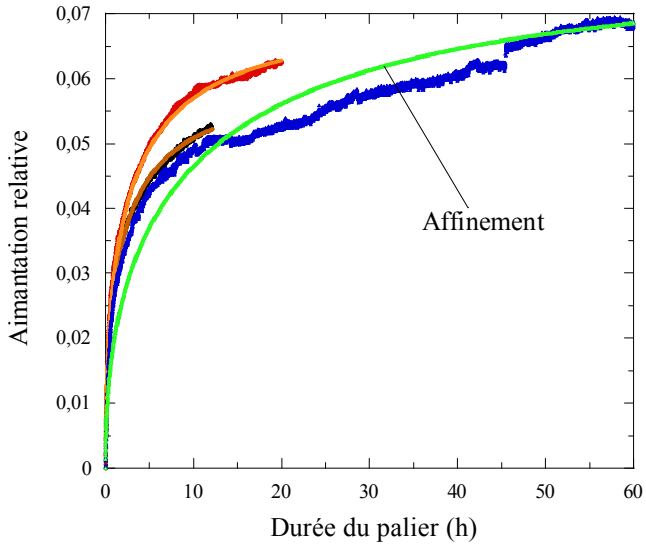


Fig. 5.35 Evolution de l'aimantation relative en fonction de la durée du palier à la température de 400 °C pour un échantillon broyé 4 heures.

L'évolution de l'aimantation pendant les recuits pour les échantillons peu broyés suggère que l'énergie thermique fournie par le recuit est insuffisante pour la formation complète du composé par l'activation des processus classiques de diffusion thermique des éléments présents dans l'échantillon. Les recuits font réagir seulement la région où un bon mélange de nickel et de fer est réalisé par broyage, mais non réagi pendant le broyage. La prolongation de la durée du recuit peut finalement donner l'énergie suffisante pour faire réagir tout le volume de l'échantillon, mais la durée est très grande. Par contre, la continuation du broyage assure vite cette énergie pour la formation complète de l'alliage.

L'aimantation relative sur un palier de température pour les échantillons broyés 2 et 8 heures pour différentes températures de recuit est montrée dans les figures 5.36 et 5.37.

Il est intéressant de souligner le fait que, pour l'échantillon broyé 2 heures, on n'observe pas une différence significative entre l'aimantation relative pour les recuits effectués à 400 °C et à 450 °C.

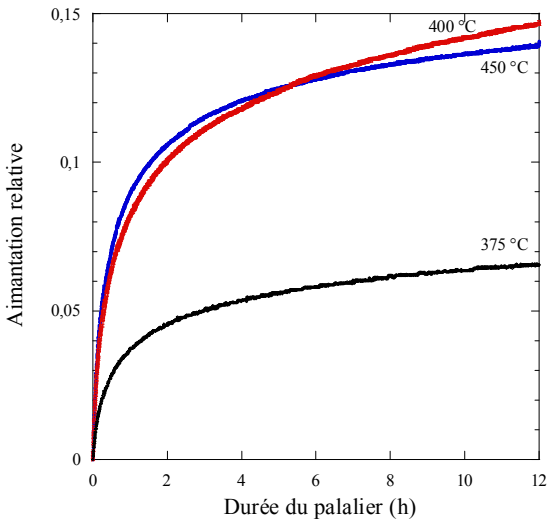


Fig. 5.36 Evolution de l'aimantation relative pour divers paliers de température pour les échantillons broyés 2 heures.

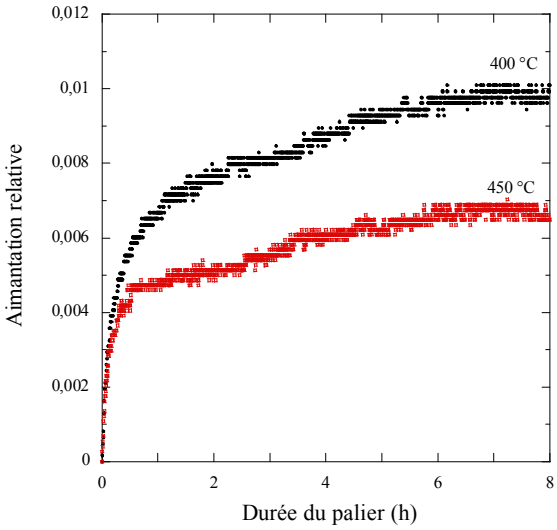


Fig. 5.37 Evolution de l'aimantation relative pour divers paliers de température pour les échantillons broyés 8 heures.

Une autre chose est le fait que l'aimantation relative mesurée à 450 °C est plus faible que celle mesurée à 400° C, quand le contraire est attendu. Une explication possible est le fait que la cinétique de la formation du Ni_3Fe est plus grande à 450 °C et les germes de Ni_3Fe se forment très rapidement ; ces germes après n'ont pas la possibilité de croître. L'énergie fournie par la température est inférieure au seuil de recristallisation pour le Ni_3Fe et donc la taille de ces germes reste presque constante et l'aimantation sature. Par contre, pour une température plus petite, les poudres ont aussi le temps de former un ordre à une distance plus grande que l'échelle du grains, où le champ appliqué a sa contribution. Cette hypothèse peut alors expliquer la faible différence de l'aimantation dans le cas de l'échantillon broyé 2 heures. La température élevée génère des nouveaux germes, qui n'ont pas le temps de s'ordonner, faute de quantité très grande des éléments non réagis pendant le broyage. En plus une partie de la réaction se produit avant d'atteindre le palier à 450 °C.

L'évolution de l'aimantation sur le palier de température peut être décrit avec l'aide d'une équation similaire à la théorie de la recristallisation de Johnson – Mehl – Avrami [26 – 29]. Cette théorie décrit la cinétique de la recristallisation des alliages amorphes par l'équation suivante :

$$x = 1 - \exp\left[-k_T (t - \tau)^n\right] \qquad 6.1$$

avec : x la quantité de phase transformée, τ est le temps de retard de la réaction, k_T est un paramètre cinétique qui dépend de la température, n est l'indice Avrami et reflète le mécanisme de transformation.

Dans le cas de mesures de l'aimantation sur un palier de température, une relation similaire est applicable, parce que sous l'influence de la température a lieu une réaction de formation (finalisation) d'une phase. Dans ce cas, l'aimantation est considérée comme l'indice du degré de la formation de la phase (le composé intermétallique Ni_3Fe). L'équation utilisée pour l'affinement des données est :

$$M = M_S\left[1 - e^{-ktn}\right] \qquad 6.2$$

avec : M est l'aimantation de l'échantillon, M_S est l'aimantation à saturation, k est un coefficient qui dépend du temps de broyage (par exemple le degré de formation de l'alliage par mécanosynthèse), n est égal à ½ pour tous les échantillons étudiés.

Les valeurs affinées du coefficient k en fonction du temps de broyage pour différentes températures du palier sont données dans le tableau 6.1.

Tableau 5.1 Valeurs du coefficient k en fonction de la température et du temps de broyage.

Temps de broyage (h)	Durée du palier (h)	Température 400 °C	Température 450 °C
2	12	0.7 (s^{-1})	0.88 (s^{-1})
2	60	0.43	
4	12	0.66	0.87
4	20	0.58	
4	60	0.3	
8	8	0.65	0.87

Le coefficient k peut être interprété comme le paramètre qui décrit la cinétique du processus de formation du composé par recuit post broyage, par le fait qu'il dépend de la température du palier et du temps de broyage. La valeur du coefficient k augmente avec l'augmentation de la température du palier, ce qui suggère une vitesse de réaction plus grande aux températures plus grandes, chose attendue et déjà discutée avant. La valeur du coefficient k diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Il a des valeurs grandes pour de faibles temps de broyage, quand le composé n'est pas formé par broyage et la température de recuit a une forte influence sur la formation du composé. Le coefficient k a des valeurs faibles pour des temps de broyage plus grands, quand l'alliage est déjà formé par broyage et l'influence de la température de recuit est faible.

Le fait que les valeurs du coefficient k diminuent avec l'augmentation de la durée du palier est expliqué par le fait que la température a une influence très importante au début du recuit. En plus, l'affinement prend comme aimantation à saturation la valeur mesurée à la fin du palier, qui pour les faibles temps de broyage n'est pas la valeur de saturation.

5.4.2 Aimantation

Les courbes d'aimantation, présentées dans la figure 5.38, montrent que l'aimantation des échantillons augmente avec le temps de broyage, c'est-à-dire avec la formation continue, par mécanosynthèse, du composé intermétallique Ni_3Fe. Pour comparaison, les courbes mesurées pour l'échantillon de départ (ss) et pour un échantillon Ni_3Fe fondu sont aussi montrées dans la figure 5.38. La valeur la plus élevée est mesurée pour l'échantillon broyé 28 heures, quand le composé est déjà formé par broyage, mais cette valeur reste inférieure à celle mesurée pour un échantillon Ni_3Fe fondu. La différence entre l'échantillon broyé 28 heures et l'échantillon fondu est cependant petite.

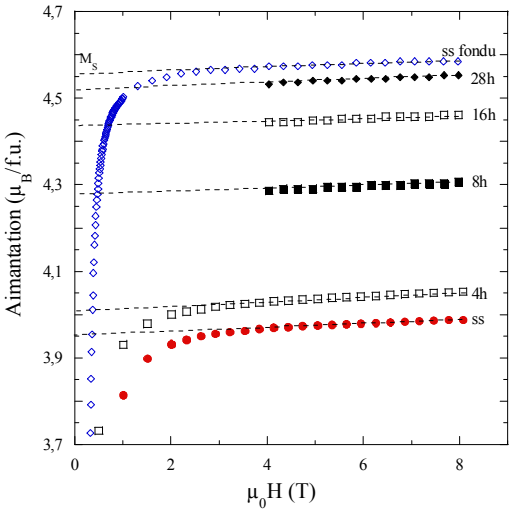


Fig. 5.38 Courbes d'aimantation pour les échantillons "Ni_3Fe" broyés jusqu'à 28 heures.

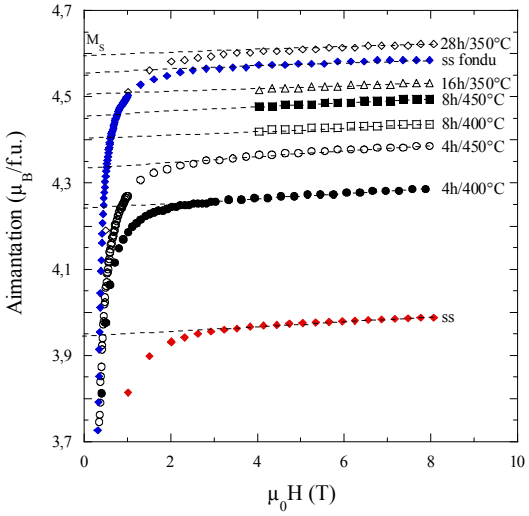


Fig. 5.39 Courbes d'aimantation pour les échantillons "Ni_3Fe" broyés jusqu'à 28 heures et recuits.

La ligne pointillée représente l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de l'aimantation utilisée pour la détermination de l'aimantation spontanée. Dans la partie linéaire, l'échantillon a atteint la saturation magnétique.

Dans la figure 5.39, les courbes d'aimantation mesurées pour les échantillons recuits pendant 4 heures à diverses températures sont présentées. L'effet du recuit est visible par l'augmentation de l'aimantation, notamment pour l'échantillon broyé 4 heures, pour lequel, par recuit, la formation du composé intermétallique est poursuivie. Pour l'échantillon broyé 28 heures et recuit 4 heures à 350 °C, une aimantation supérieure à l'échantillon fondu est observée. Une cause possible est une contamination par le fer, contamination envisageable pour les longs temps de broyage.

L'analyse thermomagnétique a montré l'évolution de l'aimantation pour de longues durées ; pour observer l'influence des recuits de courte durée, des échantillons ont été scellés sous vide et leur aimantation spontanée déterminée. Dans la figure 5.40 est montrée l'influence de la durée du recuit et de la température du recuit sur l'aimantation des échantillons broyés [30].

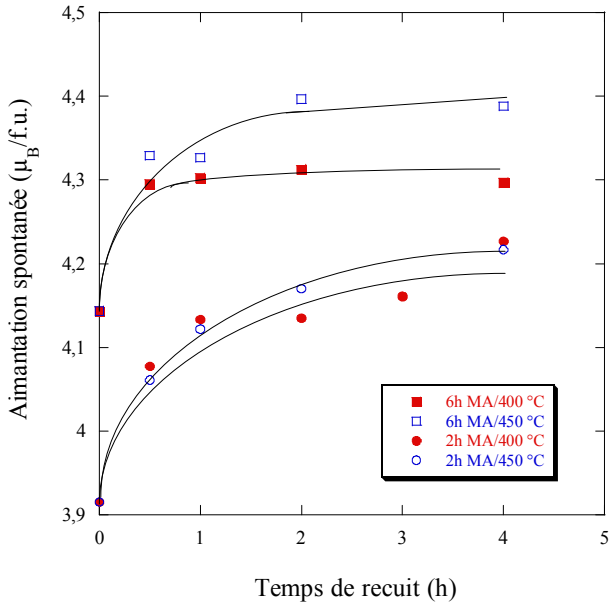


Fig. 5.41 Evolution de l'aimantation spontanée pour les échantillons broyés et recuits pour différents temps à la température de 400 °C ou 450 °C.

Au début, il est observé une croissance de l'aimantation avec la durée du recuit. Pour de faibles temps de broyage (moins de 2 heures), les données ne montrent pas de différences significatives par rapport à la durée du recuit effectué à 400 °C ou à 450 °C.

Pour des temps de broyage plus longs (3 – 8 heures), les échantillons recuits à 450 °C montrent une aimantation plus grande en fonction du temps de broyage, que les échantillons recuits à 400 °C. L'aimantation plus haute est l'effet de la formation compléte du composé et de l'élimination des contraintes par recuits, en gardant en mémoire le fait que les atomes de fer ont une aimantation plus grande s'ils sont entourés par des atomes de nickel, comme c'est le cas du composé Ni_3Fe.

Pour de faibles temps de broyage (1 – 4 heures), l'aimantation ne sature pas après 4 heures de recuit ; par contre avec les échantillons broyés plus longtemps (6 – 10 heures) la saturation commence à être visible à partir de 1 – 2 heures de recuit (pour les deux températures). Les divers échantillons recuits pour des durées de 0.5 à 4 heures sont montrés dans la figure 5.42.

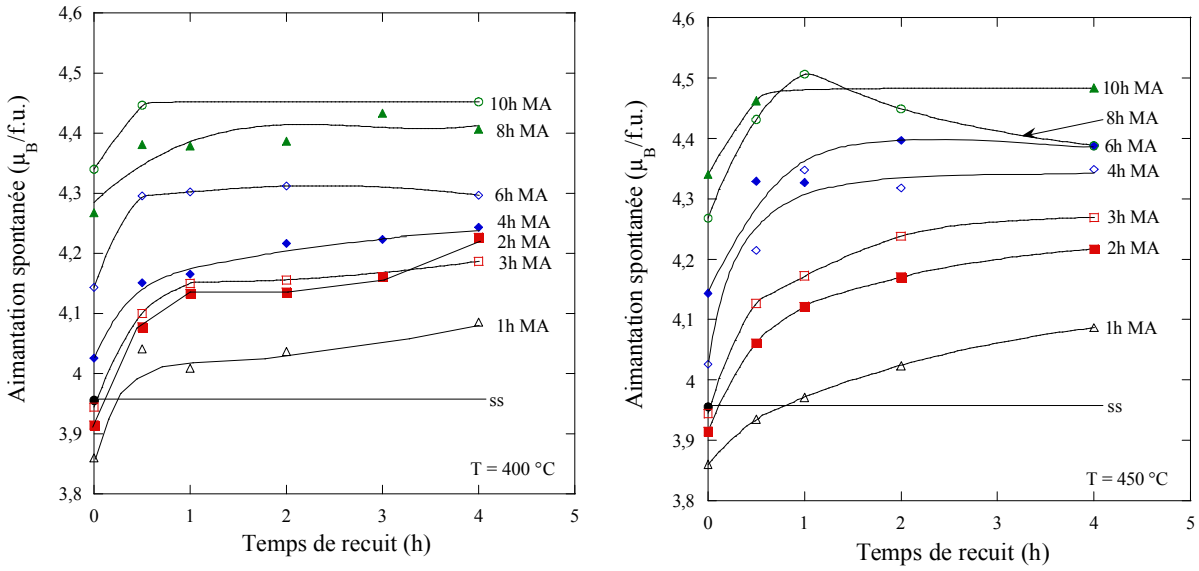


Fig. 5.42 Evolution de l'aimantation en fonction de la durée du recuit effectué à 400 °C (a) et à 450 °C (b).

Dans le cas des longs temps de broyage, les recuits éliminent les contraintes, car l'alliage est déjà formé dans la grande partie du volume de l'échantillon. Pour de faibles temps de broyage, le rôle des recuits est de faire réagir le mélange de nickel et fer et de former le composé intermétallique Ni_3Fe.

Une comparaison entre l'aimantation après les recuits effectués à 300 °C et 400 °C, montre qu'un recuit de seulement 30 minutes à 400 °C conduit aux mêmes valeurs de l'aimantation spontanée qu'un recuit de 2, 3 heures effectué à la température de 300 °C [4].

En ce qui concerne les recuits faits à 400 °C et à 450 °C, il est possible de dire qu'un recuit d'une heure à 450 °C a les mêmes effets qu'un recuit effectué pour une durée de 2 – 4 heures à la température de 400 °C.

Les valeurs de l'aimantation spontanée obtenues par extrapolation des courbes d'aimantation sont présentées dans la figure 5.43. L'aimantation spontanée (M_S) du composé intermétallique augmente plus vite avec un temps de broyage pouvant atteindre 12 heures. Après ce temps, une faible tendance de saturation est observée ; saturation observé aussi dans les références [3, 11]. L'explication de l'apparition de la saturation peut être expliquée par le fait qu'après 12 heures de broyage dans l'échantillon la phase Ni_3Fe est la phase majoritaire. Le broyage à plus longs temps ne fait que consolider la phase et introduire des défauts. L'aimantation des échantillons broyés jusqu'à 28 heures reste inférieure à l'aimantation des échantillons obtenus par fusion de la poudre de départ.

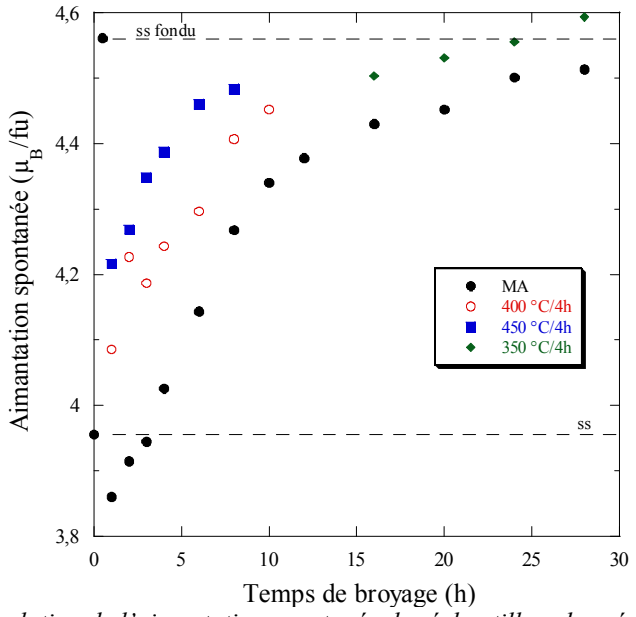


Fig. 5.43 Evolution de l'aimantation spontanée des échantillons broyés et recuits.

L'aimantation augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Pour les échantillons broyés plus de 24 heures et recuits pendant 4 heures à 350 °C, une valeur de l'aimantation égale à celle de l'échantillon fondu a été mesurée. Pour ces échantillons, la valeur supérieure de l'aimantation spontanée par rapport à l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion peut être l'effet d'une possible contamination avec le fer provenant des billes ou jarre.

L'évolution de l'aimantation en fonction de la taille des grains montre une augmentation continue avec la diminution de la taille des grains, comme c'est montré dans la figure 5.44. L'augmentation de l'aimantation avec la diminution de la taille des grains est en accord avec l'augmentation du temps de broyage, car la taille de grains diminue avec l'augmentation du temps de broyage.

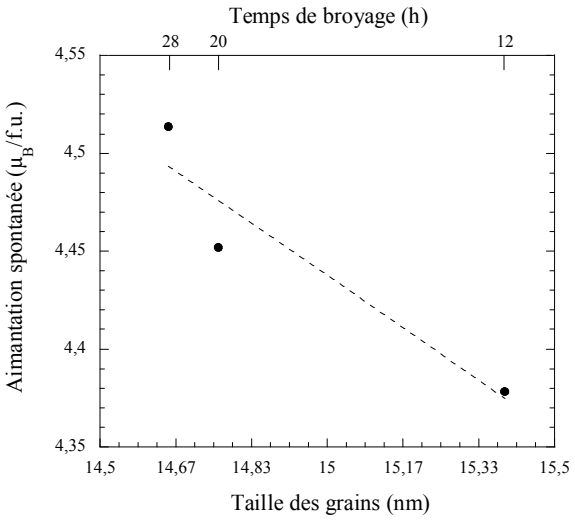


Fig. 5.44 Evolution de l'aimantation en fonction de la taille des grains.

La reproductibilité des propriétés magnétiques du composé intermétallique obtenu par mécanosynthese est très bonne, comme cela est montré par la comparaison avec les données présentées dans les références [1, 3, 4, 11] et dans la figure 5.45.

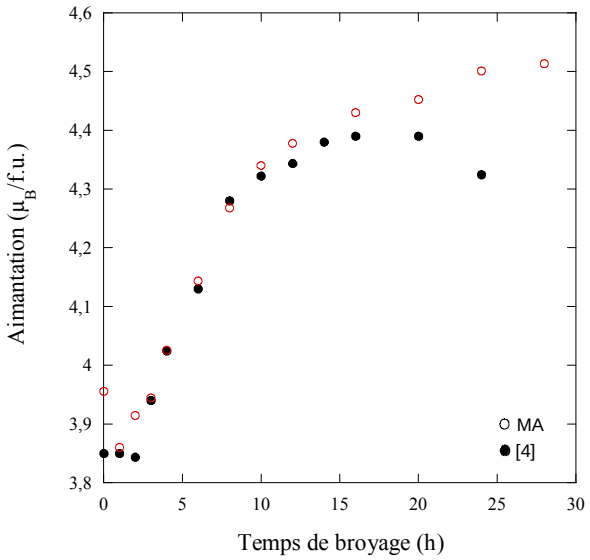


Fig. 5.45 Comparaison des données d'aimantation obtenues dans cette étude et la référence [4].

Des différences sont observées pour les échantillons broyés plus de 20 heures, quand pour cette étude des valeurs plus grandes sont observées. En plus la diminution de l'aimantation observée dans la référence [4] n'est pas confirmée ici, probablement à cause de la dureté différente des jarres utilisées dans les deux études. Une explication des valeurs plus grandes et de la faible saturation est l'apparition d'une contamination en fer. Contamination due aux jarres et aux billes utilisées pendant le processus de broyage, phénomène qui doit se produire particulièrement pour de longs temps de broyage et pour un broyage de haute énergie.

5.4.3 Champ coercitif

Pour être un bon matériau magnétique doux un alliage doit avoir un champ coercitif aussi petit que possible. Pour obtenir les valeurs du champ coercitif, les cycles d'hystérésis, montrés dans la figure 5.46 ont été enregistrés pour les échantillons sélectionnés. Rappelons que ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire SATIE UMR CNRS 8029, ENS de Cachan.

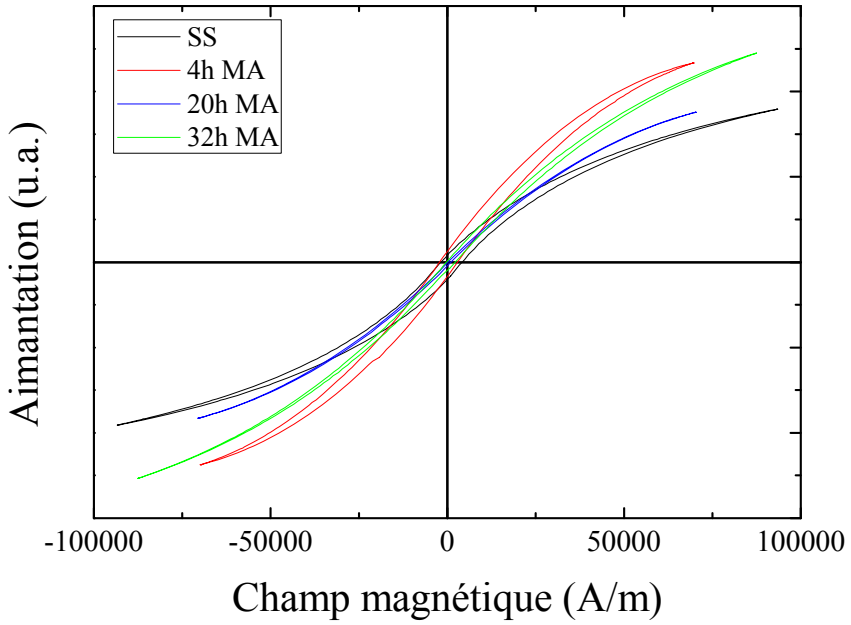
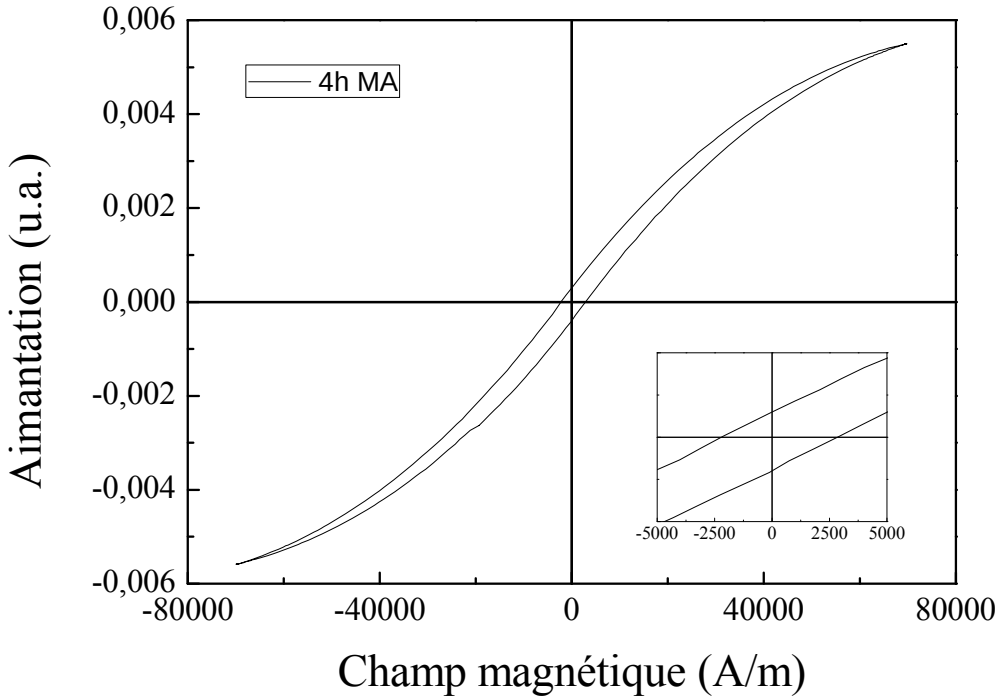


Fig. 5.46 Courbes d'hystérésis utilisées pour la détermination des valeurs du champ coercitif.

Une étude sur chaque courbe montre la présence d'une faible coercitivité pour chaque échantillon, comme il est montré dans les figures 5.47 et 5.48.



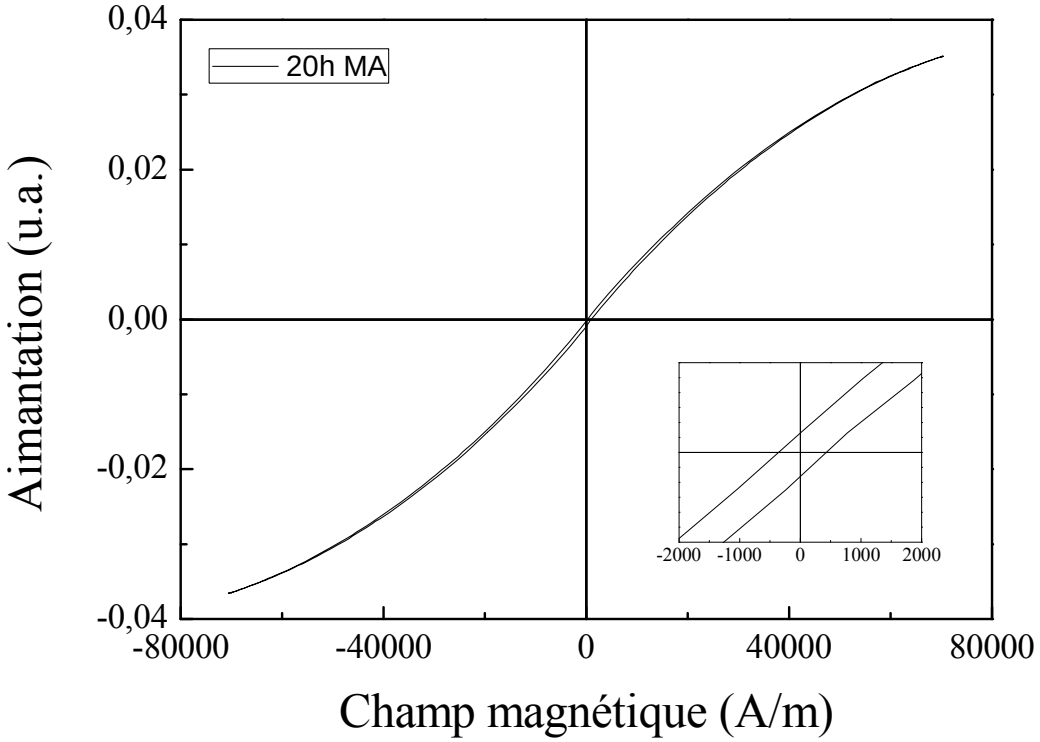
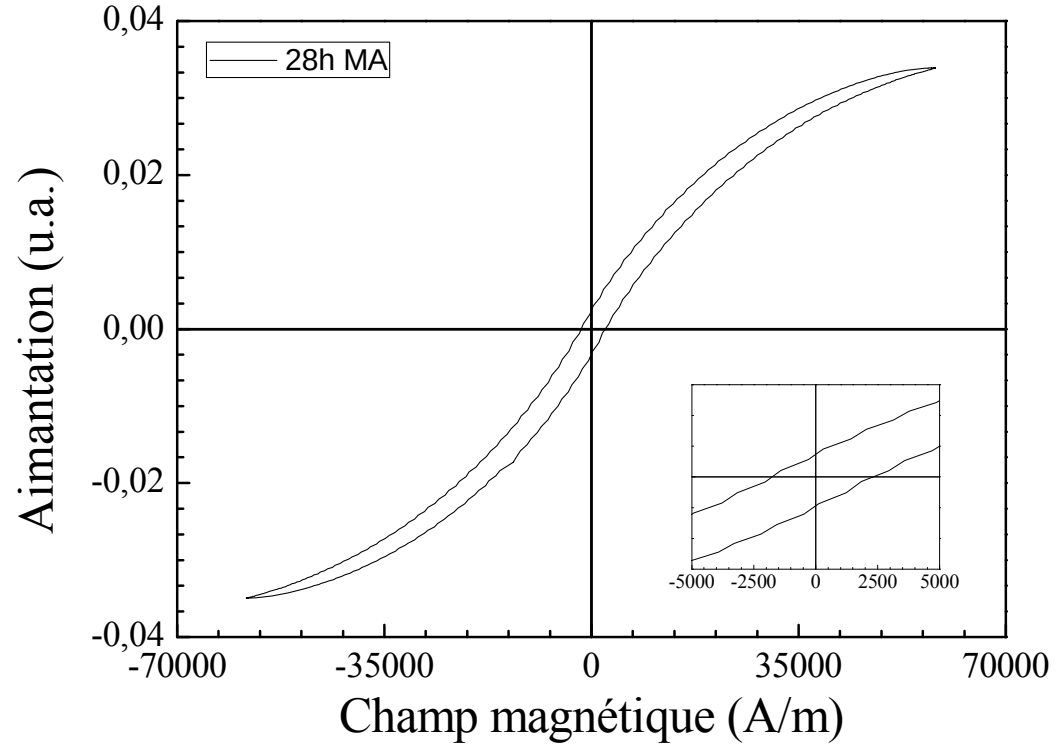


Fig. 5.47 Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 4 et 20 heures, respectivement. Dans le détail est montré la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif.



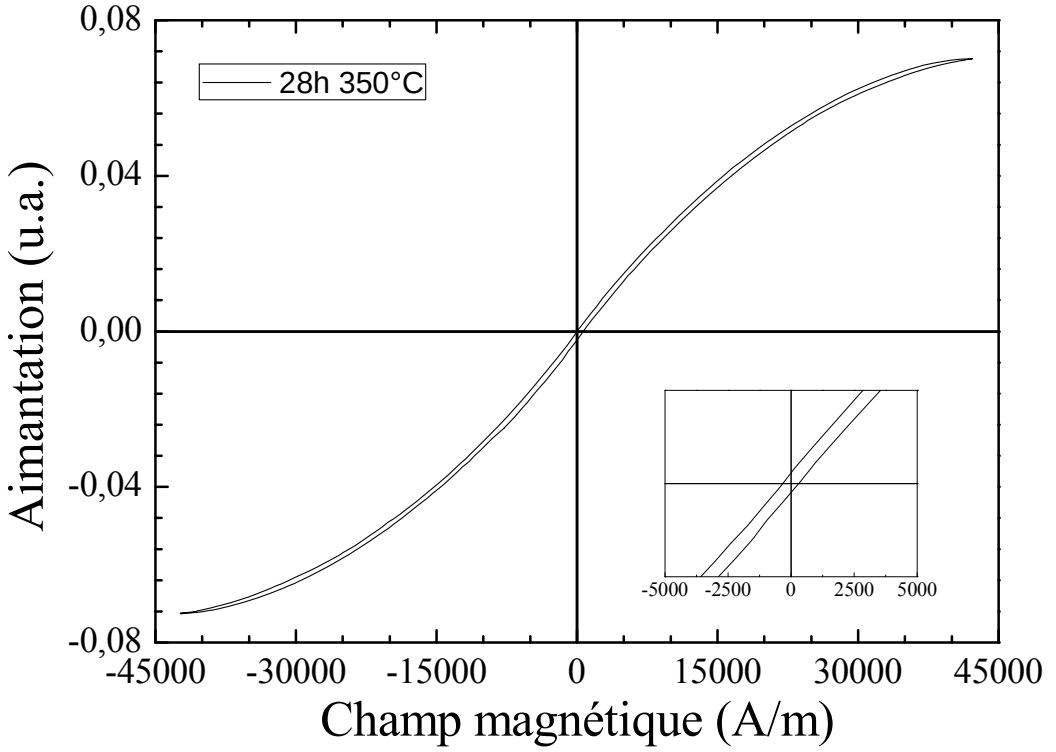


Fig. 5.48 Courbes d'hystérésis enregistrées pour les échantillons broyés 28 et 28 heures recuit 4 heures à 350 °C, respectivement. Dans le détail est montré la zone à bas champ, utilisé pour la détermination du champ coercitif.

L'évolution du champ coercitif avec le temps de broyage est illustrée par la figure 5.49. Le champ coercitif présente une diminution avec le temps de broyage jusqu'à 20 heures, qui coïncide avec la formation de l'alliage par broyage. Cette diminution peuvent être comprise par le fait que dans cet intervalle de temps le composé est homogénéisé par broyage, les grains sont de plus en plus petits et le modèle de l'anisotropie moyenne peut s'appliquer (le champ coercitif diminue). La poursuite du broyage, au-delà de 20 heures, conduit à l'introduction des défauts anti-site et des contraintes, qui font augmenter le champ coercitif. L'augmentation du champ coercitif avec la croissance du taux des contraintes introduites pendant le broyage est explicable par la théorie des matériaux magnétiques doux [31]. Une augmentation similaire du champ coercitif, pour de longs temps de broyage, est trouvée aussi dans la référence [2]. Dans notre étude une valeur légèrement plus petite est trouvée, par rapport à la référence [2]. Si on regarde la partie riche en fer du diagramme binaire Ni-Fe, on observe que dans cette région, le champ coercitif, ne présente qu'une diminution continue en fonction du temps de broyage [32].

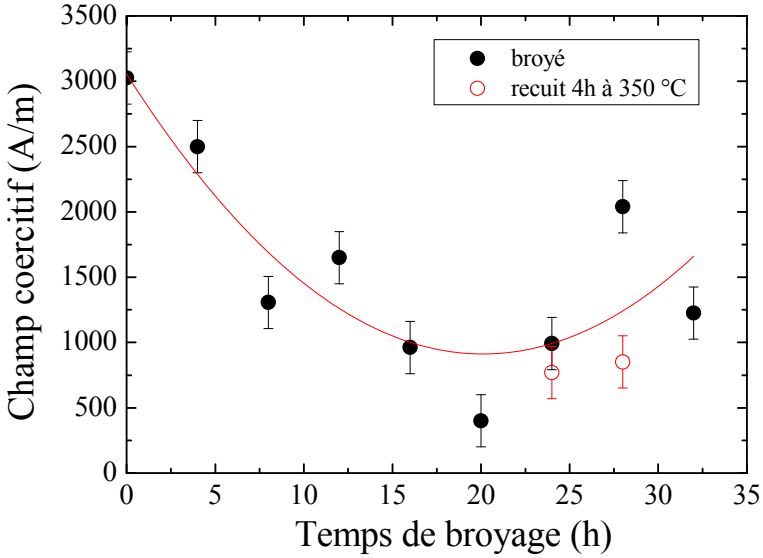


Fig. 5.49 Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage pour Ni_3Fe.

La restauration de la douceur par le recuit à 350 °C, indique également la présence des contraintes dans les échantillons broyés, contraintes qui sont éliminées par le recuit. Si elle se confirme, la très légère augmentation du champ coercitif observé au-delà de 20 heures, après recuit, pourrait résulter de l'introduction de fer en impureté, car, dans le domaine riche en fer, une augmentation de la coercitivité est observée avec

l'augmentation de la teneur en fer [18, 14, 33]. Signalons que un minimum du champ coercitif en fonction du temps de broyage est présent aussi pour les alliages ternaires et quaternaires (Ni-Fe-B, Ni-Fe-Mo et Ni-Fe-Mo-B) obtenus par broyage mécanique [34].

Le comportement du champ coercitif en fonction de la taille des grains, montré dans la figure 5.50, semble illustrer une différence par rapport au modèle de l'anisotropie moyennée [31], car une augmentation de la coercitivité est observée avec la diminution de la taille des grains. Il faut souligner, que pour la partie riche en fer les alliages binaires Ni-Fe suivent la variation décrite par la théorie de l'anisotropie moyennée [15]. Le point à 28 heures semble être un point à confirmer car il ne suit pas la tendance générale des courbes 5.49 et 5.50.

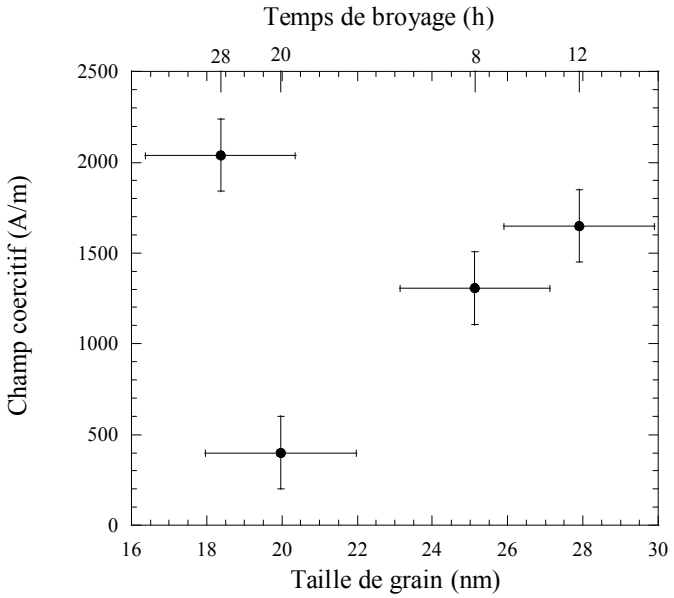


Fig. 5.50 Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains de Ni_3Fe.

L'augmentation du champ coercitif avec la diminution de la taille de grains, pour les échantillons seulement broyés, peut être expliquée par la présence des contraintes introduites lors du broyage prolongé. De nouveau, il semble que ce soit plutôt la forte introduction des contraintes par broyage qui soit à l'origine de l'augmentation du champ coercitif pour de longs temps de broyage. Supposition confirmée par la restauration de la douceur magnétique pour l'échantillon recuit 4 heures à 350 °C. Le recuit à basse température semble ne pas conduire à une forte augmentation de la taille des grains, car le champ coercitif n'augmente pas comme c'est envisageable par la courbe de variation du

champ coercitif en fonction de la taille des grains décrite dans le modèle d'anisotropie moyenné (Herzer), montré dans la figure 3.1. Signalons que une augmentation similaire du champ coercitif avec la diminution de la taille de grains a été trouvé pour les alliages FeCo [35]. Dans ce cas la variation de la coercitivité en fonction de la taille de grains vérifie le modèle de Herzer (figure 3.1), pour l'intervalle réduit de tailles de grains 26 à 28 nm. Or, pour 28 heures de broyage, nous avons calculé une taille de grains de 18 ± 2 nm, domaine de taille pour lequel une augmentation du champ coercitif est trouvée dans la référence [35].

Il faut souligner que pour l'échantillon broyé 20 heures, la valeur du champ coercitif mesuré est la plus petite (environ 400 A/m). Signalons que cette valeur est faible si on la compare à celle pour le fer (796 A/m) et pour le nickel (557 A/m) [7, 36, 37]. Mais cette valeur pour l'échantillon broyé est plus grande que pour l'échantillon obtenu par fusion (39.8 A/m) [7]. Les autres échantillons broyés plus de 20 heures et les échantillons recuits ont un champ coercitif légèrement plus haut que celui du fer et du nickel élémentaire. Ces mesures préliminaires sont à poursuivre pour avoir une vision plus compète de la dépendance du champ coercitif en fonction de la taille des cristallites et du temps de broyage.

5.5 Diagramme MAT

Pour le composé intermétallique Ni_3Fe, un diagramme broyage – recuit – transformation (MAT – milling – annealing – transformation, en anglais) a été proposé [38, 39]. Pour l'élaboration de ce diagramme toutes les données (diffraction de rayons X et aimantation, en particulier) ont été intégrées. L'aimantation spontanée a été utilisée comme paramètre qui décrit le degré de formation du composé par broyage. Il a été considéré que le composé est formé quand l'aimantation spontanée tend à la saturation. Dans le diagramme proposé [38], deux régions ont été définies par la ligne qui correspond à la situation quand le composé intermétallique Ni_3Fe est complètement formé par broyage mécanique ou par broyage mécanique et recuit à 330 °C. Une région, au dessus de la ligne continue, où le composé Ni_3Fe est formé par broyage et broyage et recuit et une région (en dessous de la ligne continue) où il existe un mélange de phases

(Ni, Fe et Ni_3Fe). Des prédictions pour l'extension de la région où le Ni_3Fe est complètement formé par broyage et recuit à plus haute température avaient été faites.

Dans cette étude, nous avons poursuivi cette démarche en l'étendant à des températures plus hautes que 350 °C, déterminant les propriétés magnétiques des ces échantillons. Toutes les données ont été rassemblées et le diagramme MAT a pu être complété, comme cela est montré dans la figure 5.51.

Dans le diagramme, deux régions principales sont visibles : une partie où le composé intermétallique Ni_3Fe a été obtenu par broyage ou par broyage et recuits (partie droite), et une partie où un mélange de phases (Ni_3Fe – Ni – Fe – NiFe) est possible (partie gauche).

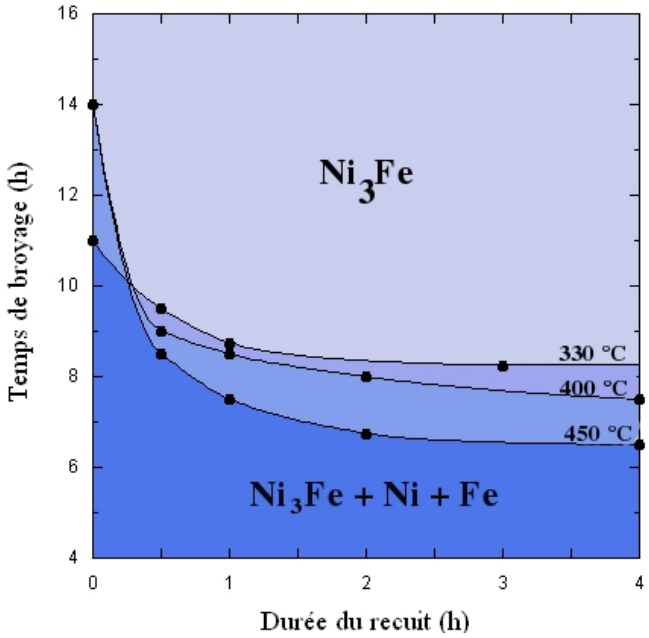


Fig. 5.51 Diagramme broyage – recuit – transformation pour le composé intermétallique Ni_3Fe. Les données pour la température de 330 °C sont prisées dans la référence [31].

Le domaine d'existence de la phase Ni_3Fe est étendu par l'utilisation d'une température plus élevée pour les recuits des poudres broyées. Ce diagramme peut trouver son utilité dans l'optimisation des conditions expérimentales dans le but d'une élaboration rapide et à bas prix du Ni_3Fe. Dans l'élaboration du diagramme, les températures ont été choisies en dessous de la température de recristallisation du composé intermétallique Ni_3Fe, afin de garder le composé dans le domaine nanométrique. Le diagramme montre clairement l'influence des recuits dans le déplacement de la région où

le composé intermétallique Ni_3Fe est la phase majoritaire vers les temps de broyage plus courts. L'effet d'une température de recuit plus élevée est aussi visible. Ainsi le composé intermétallique Ni_3Fe est obtenu après 8 heures de broyage si le recuit est fait pendant 4 heures à 400 °C et 7 heures de broyage si le recuit est fait 4 heures à 450 °C. Sans recuit, 14 heures de broyage sont nécessaires pour former totalement le composé. Toutes ces données montrent une grande amélioration et la réduction du temps de broyage si le bon recuit est choisi.

5.6 Conclusions

Le composé intermétallique Ni_3Fe a été obtenu par mécanosynthèse pour des temps de broyage allant jusqu'à 28 heures. La diffraction de rayons X et de neutrons montre que le composé intermétallique est la phase largement majoritaire dans les échantillons à partir de 12 heures de broyage. Morphologiquement les poudres augmentent leur taille avec la durée du broyage.

La formation du composé est positivement influencée par les recuits à basse température. L'effet des recuits est plus intense pour une température plus élevée, mais pour garder la taille de grains dans le domaine nanométrique elle doit rester en dessous de la température de recristallisation du composé (500 °C).

Pour les faibles temps de broyage, le recuit forme la phase Ni_3Fe dans la portion d'échantillon où se trouve un très bon mélange Ni – Fe non réagi pendant le broyage. Pour de plus longs temps de broyage, les recuits consolident seulement la phase Ni_3Fe et commencent à éliminer les contraintes mécaniques introduites.

- La taille des grains pour les échantillons broyés est de 18 ± 2 nm pour les échantillons broyés 28 heures.
- Le paramètre de la maille augmente avec la formation du composé intermétallique, donc avec le temps de broyage, jusqu'à la valeur de 0,3528 ± 0,0013 nm ; valeur qui est comparable avec celle déterminée pour les échantillons obtenus par fusion.

Les analyses calorimétriques différentielles montrent l'existence d'un pic endothermique caractérisé par une température de commencement de la réaction à 500

°C. Le pic est l'effet de la recristallisation des nanograins et de la transition d'ordre magnétique.

L'énergie d'activation et l'enthalpie de la réaction augmentent avec le temps de broyage et manifeste une saturation pour de longs temps de broyage.

La température de Curie des poudres Ni_3Fe obtenus par mécanosynthèse est égale à 873 K, en très bon accord avec la température de Curie du Ni_3Fe obtenu par fusion.

L'effet des recuits sur la formation du composé intermétallique sur un palier de température a été caractérisé avec une équation de type Johnson – Mehl – Avrami. Le paramètre qui décrit le processus de formation du Ni_3Fe dépend de la température et du temps de broyage ; il augmente avec l'augmentation de la température (vitesse de réaction plus rapide) et diminue avec l'augmentation du temps de broyage (formation plus importante du composé par broyage).

L'aimantation spontanée des échantillons broyés augmente continuement avec le temps de broyage, avec une légère tendance à la saturation pour les longs temps de broyage, quand le composé est déjà obtenu. Pour les échantillons simplement broyés l'aimantation spontanée reste toujours plus basse que l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion.

Les recuits augmentent l'aimantation des échantillons par leur effet sur l'élimination des contraintes. Une température plus haute a un effet plus important sur l'aimantation. Pour les échantillons broyés plus de 24 heures et recuits pendant 4 heures à 350 °C, l'aimantation spontanée dépasse la valeur mesurée pour l'échantillon obtenu par fusion.

Le champ coercitif présente un minimum en fonction du temps de broyage. Le minimum indique, dans la partie descente, la formation du composé par broyage et dans la partie montée l'introduction des défauts et contraintes par le broyage prolongé. Les recuits sont bénéfiques et diminuent encore la valeur du champ coercitif.

Un diagramme de la formation du composé intermétallique Ni_3Fe en fonction des conditions de mécanosynthèse (temps de broyage et recuits) a été complété, diagramme qui doit permettre d'optimiser les conditions de synthèse.

Les conditions expérimentales pour l'obtention du composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse à l'échelle nanocristalline ont été étudiées ; les conditions optimales

ont été déterminées par la détermination du temps minimal de broyage et par l'optimisation des recuits.

Les propriétés magnétiques, notamment une valeur de l'aimantation égale ou supérieure à un échantillon obtenu par fusion, laissent entrevoir d'excellentes possibilités d'applications des poudres magnétiques Ni_3Fe nanocristallines obtenues par mécanosynthèse.

Bibliographie

[1] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, Order – disorder studies and magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe alloy, Mater. Sci. Eng. A304 – 306 (2001) 408-412

[2] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhay, N. Ponpandian, Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe, NanoStruct. Mater. 12 (1999) 951-954

[3] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, J. All. Comp. 352 (2003) 34-40

[4] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing, J. All. Comp. 361 (2003) 144-152

[5] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder,J. M. Sprauel, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Ecole nationale superieure d'arts et metiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, 1982

[6] http://www.physiqueindustrie.com/residual_stress.php / consulté le 1.10.2007

[7] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951

[8] P. Scherrer, Estimation of the size and structure of colloidal particles by Rötgen rays, Nachr. Gött. Matematisch Phys. Klasse, I (1918) 98-100

[9] J. I. Langford, The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition, Proc. Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD, May 26 – 29 (1992) 110-126

[10] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71

[11] A. Datta, M. Pal, D. Chakravorty, D. Das, S. N. Chintalapudi, *Disorder in nanocrystalline Ni_3Fe*, J. Magn. Magn. Mater. 205 (1999) 301-306

[12] V. V. Tcherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, Yu. V. Baldokhin, *Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying*, NanoStr. Mater. 12 (1999) 139-142

[13] E. Gaffet, G. Le Caer, *Mechanical Processing for nanomaterials*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H.S.Nalwa, Volume X (2004), 1-39

[14] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys, Mater. Sci. Eng. A381 (2004) 363-371

[15] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe -/10% Ni and Fe -/20% Ni, Mater. Sci. Eng. A360 (2003) 299-305

[16] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, X-ray difraction, magnetization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe - Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling, J. Magn. Magn. Mater. 208(2000) 221-230
[17] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured $Fe_{50}Ni_{50}$, Catalys. Today 113 (2006) 235-239
[18] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, S. Cao, Magnetic and frequency properties for nanocrystaliine Fe – Ni alloys prepared by high-energy milling method, J. Magn. Magn. Mater. 285 (2005) 138-144
[19] D. Oleszak, H. Matyja, Nanocrystalline Fe – based alloys obtained by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 6 (1995) 425-428
[20] V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, Nanocrystalline Fe – Ni solid solutions prepared by mechanical alloying, NanoStruct. Mater. 7 (1996) 411-420
[21] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, Analytical Chem. 29 (1957) 1702-1706
[22] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, Thermal evolution of the Ni – Fe alloys obtained by mechanical alloying, J. All. Comp., soumise
[23] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, J. Magn. Magn. Mater. 242 – 245 (2002) 885-887
[24] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, Phase stability in the Fe – Ni system : Investigation by first principles calculations and atomistic simulations, Acta Mater. 53 (2005) 4029-4041
[25] H. Hasegawa, J. Kanamori, Calculation of electronic structure of Ni base fcc ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation, J. Phys. Soc. Jap. 33 (1972) 1599-1606
[26] Y. Sha, Computer modelling of isothermal crystallisation kinetiks of electroless and melt quenched amorphous solid using Johnson-Mehl-Avrami theory, Mater. Sci. Techn., vol. 21, No. 1 (2005) 69-75
[27] W. Sha, H. K. D. H. Bhadeshia, Modelling of recrystallisation in mechanically alloyed materials, Mater. Sci. Eng. A 223 (1997) 91-98
[28] K. G. Keong, W. Sha, S. Malinov, Computer modelling of the non-isothermal crystallization kinetics of electroless nickel-phosphorus deposits, J. NonCrist. Solid. 324 (2003) 230-241
[29] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221
[30] F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, Nanocrystalline Ni_3Fe magnetic powders obtained by mechanical alloying and subsequent annealing, J. Optoelectron. Adv. Mater. Accepté
[31] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic materials, dans Handbook of magnetic materials, vol. 10, edited by K. H. J. Buschow, 1997, p. 415-462
[32] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, Structure, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe – 20 wt. % Ni powders, J. All. Comp. 417 (2006) 32–38
[33] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, Friction mode ans shock mode effect on magnetic properties of mechanically alloyed Fe-based nanocrystalline materials, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5139-5142
[34] S. W. Du, R. V. Ramanujan, Mechanical alloying of Fe-Ni based nanostructured magnetic materials, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 286-298
[35] C. Kuhrt, L. Schultz, Formation and magnetic properties of nanocristalline mechanically alloyed Fe-Co and Fe-Ni, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6588-6590
[36] R. C. O'Handley, Modern magnetic materials, principles and application, Jhon Willey & Sons, Inc, 2000
[37] I. Chicinaş, Marimi magnetice de material, Ed. Casa cartii de stiinta, Cluj-Napoca, 2002, Romania

[38] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinaş, Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing, J. All. Comp. 361 (2003) 144-152
[39] I. Chicinas, O. Isnard, O. Geoffroy, V. Pop, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM2004, 17-21 oct., Vienna, Austria, Vol. 4, 623-628

Chapitre 6

L'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique) obtenu par mécanosynthèse

Dans ce chapitre, la formation par mécanosynthèse de l'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique) est présentée. Pour les longs temps de broyage, l'apparition de fer en impureté est observée par mesures thermomagnétiques et diffraction des neutrons. La température de Curie de l'alliage est en bon accord avec celle d'un échantillon ayant la même composition mais obtenu par fusion. L'aimantation spontanée présente un minimum en fonction du temps de broyage. Le minimum est proche de l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion.

6.1 Formation de l'alliage par broyage mécanique

La formation de l'alliage Supermalloy (79Ni16Fe5Mo, % massique) par mécanosynthèse a été suivie par des mesures de diffraction de rayons X. L'évolution des diffractogrammes en fonction du temps de broyage montre le changement de structure des poudres de départ (nickel, fer et molybdène) vers la structure de l'alliage Supermalloy. Les mesures montrent la disparition progressive des pics de diffraction du fer et du molybdène avec le broyage prolongé. L'évolution de la formation de l'alliage par broyage vue par rayons X (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å) est montrée dans la figure 6.1. Pour une meilleure compréhension des données, la figure 6.1 montre aussi le diffractogramme du mélange de départ (ss). Le pic du fer n'est pas visible après 4 heures de broyage, ce qui suggère que le fer a formé un alliage ou une solution solide avec le nickel. En ce qui concerne les pics de diffraction du molybdène, ils disparaissent après 6 heures de broyage, à l'exception du pic (110). Le maximum de diffraction (110) est encore visible pour 12 heures de broyage, fait qui suggère une relative difficulté d'allier le molybdène avec le fer ou/et le nickel par mécanosynthèse. En comparaison avec le Ni_3Fe [1 – 4], la présence du molybdène, bien que en faible quantité, modifie considérablement le comportement en mécanosynthèse.

La disparition progressive des pics du fer et du molybdène indique la formation d'une solution solide entre ces éléments et le nickel, suivi pour de longs temps de broyage par la formation complète de l'alliage. Ceci peut être compris par le fait que dans l'échantillon de départ (ss) il existe des grandes particules (sous 40 µm) de fer et des particules de nickel et de molybdène très petites (~ 7 µm), et dans les premières étapes du broyage, il est possible que les grandes particules de fer soient couvertes par les particules plus petites de nickel et de molybdène. Dans le même temps, des déformations et fractures sont introduits dans les grandes particules de fer (informations obtenues par microscopie électronique à balayage, figure 6.2). La déformation et les défauts sont des chemins de diffusion des petites particules ou atomes de nickel et de molybdène

dans les particules de fer pour former après un vrai alliage. Avec la continuation du broyage, le mélange de poudres devient plus homogène et le mélange se réalise au niveau atomique, ainsi l'alliage est obtenu par mécanosynthèse.

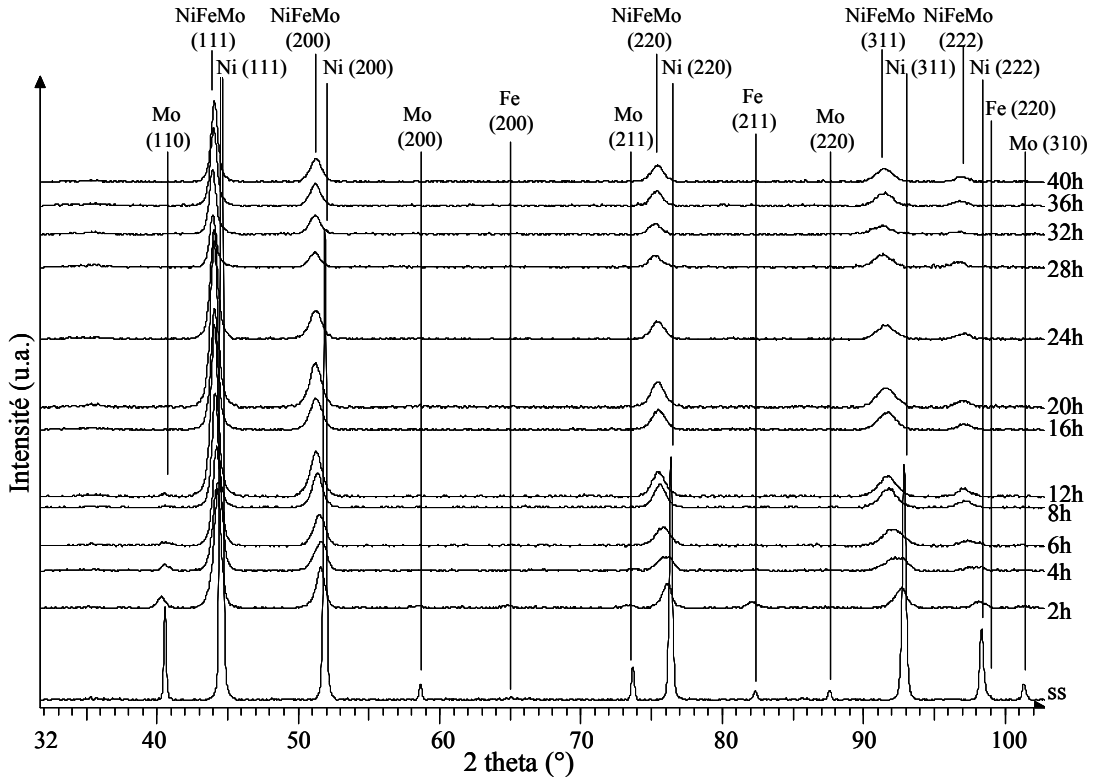


Fig. 6.1 Diffractogrammes de rayons X (λ = 1.5406 Å) pour les échantillons 79Ni16Fe5Mo broyés entre 2 et 40 heures. Pour plus de clarté, les diffractogrammes ont été déplacés verticalement.

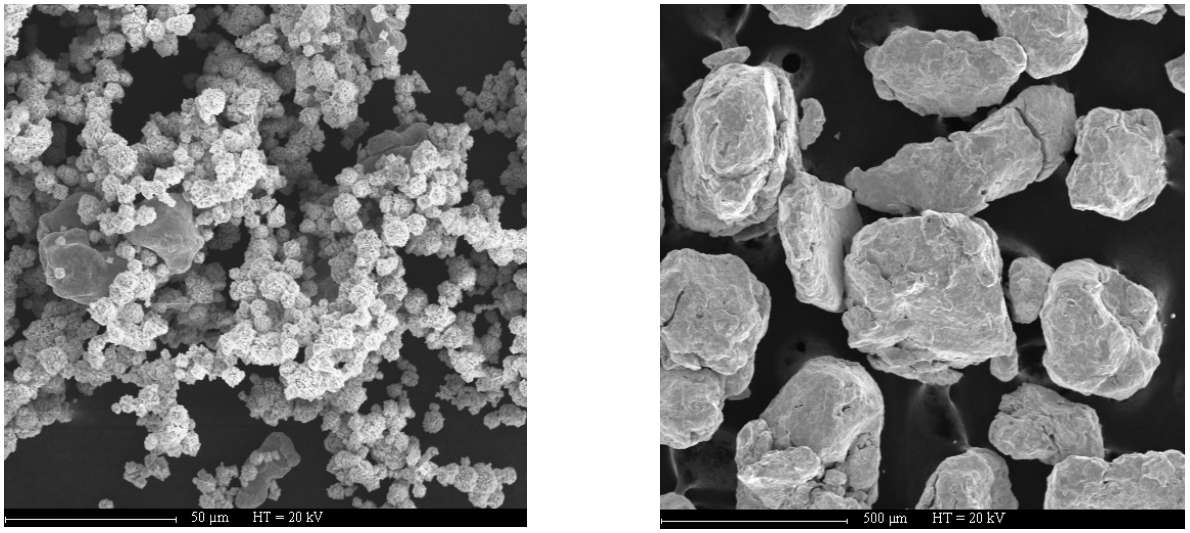


Fig. 6.2 Images en électrons secondaires pour les échantillons 79Ni16Fe5Mo broyés 2 heures (à droite) et pour l'échantillon de départ (à gauche).

Après 16 heures de broyage, on observe seulement les pics de diffraction de l'alliage dans les diffractogrammes; cela indique que cet intervalle de broyage est suffisant pour former l'alliage dans tout le volume de l'échantillon, dans les limites de cette méthode [5]. Pour confirmer cette observation, la figure 6.3 présente en détail le pic (110) du molybdène, en fonction du temps de

broyage [6].

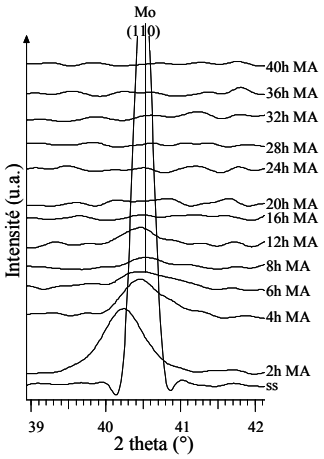


Fig. 6.3 Evolution du pic (110) du molybdène en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). La figure est un agrandissement du pic (110) du molybdène montré dans la figure 6.1.

La disparition des pics du molybdène et du fer est accompagnée par un élargissement des pics de diffraction du nickel. L'élargissement des pics a comme origine la réduction de la taille des grains par broyage, mais aussi l'introduction des contraintes du deuxième ordre. En effet, la taille des grains (déterminée par l'analyse des diffractogrammes de rayons X, avec les méthodes Williamson & Hall et Scherrer [7-9]) se situe à environ 7 nm (figure 6.4) pour des temps de broyage plus longus que 20 heures. Ces valeurs sont légèrement plus petites que d'autres déterminations [10, 11].

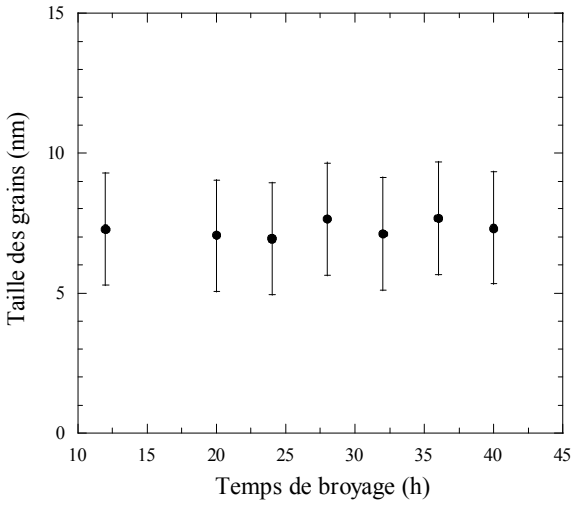


Fig. 6.4 Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour les 79Ni16Fe5Mo.

Dans le même temps, un déplacement des pics de diffraction vers les petits angles est observé. Le déplacement est dû à la formation de l'alliage par broyage (l'alliage Supermalloy a les pics situés à des angles plus petits que le nickel) et aussi l'introduction par broyage des contraintes de premier ordre, qui a le même effet sur la position des raies. Le déplacement vers les petits angles a un caractère plus prononcé pour les échantillons broyés entre 2 et 12 heures, comme cela est

montré aussi dans la figure 6.5.

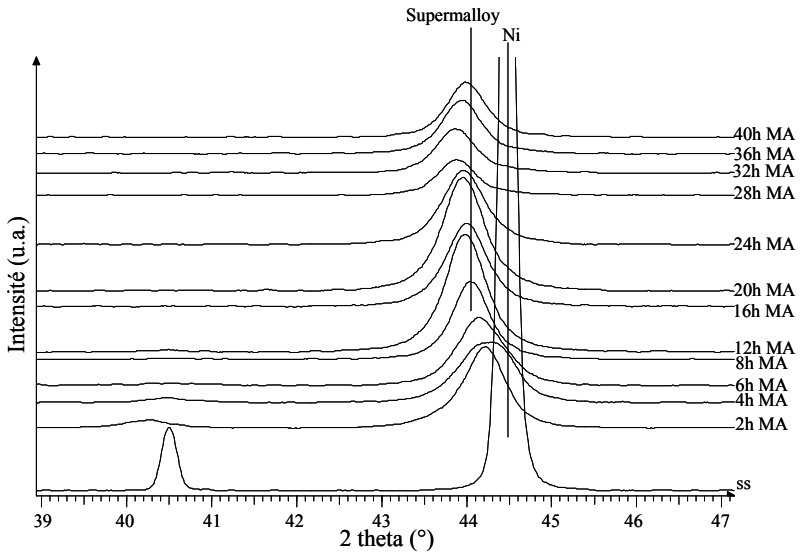


Fig. 6.5 Evolution du pic (111) du nickel/Supermalloy en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). Dans la figure, les positions correspondantes au nickel et à l'alliage fondu sont indiquées.

Après 12 heures de broyage, le déplacement de la position des pics de diffraction est faible, probablement à cause de l'introduction des contraintes par broyage. L'intervalle de broyage 2 – 12 heures coïncide avec la disparition totale des pics du fer et du molybdène, donc avec la formation de l'alliage par mécanosynthèse dans la totalité du volume de l'échantillon. Ces observations, montrent que dans les premières heures de broyage des changements importants ont lieu dans les poudres, qui conduisent à la formation finale de l'alliage par la poursuite du broyage. Pour une meilleure comparaison du déplacement des maxima de diffraction suite aux processus de broyage, l'évolution de la position du pic (311) est présentée dans la figure 6.6 (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). Les valeurs en 2 theta ont été obtenues par l'affinement des diffractogrammes mesurés expérimentalement [12].

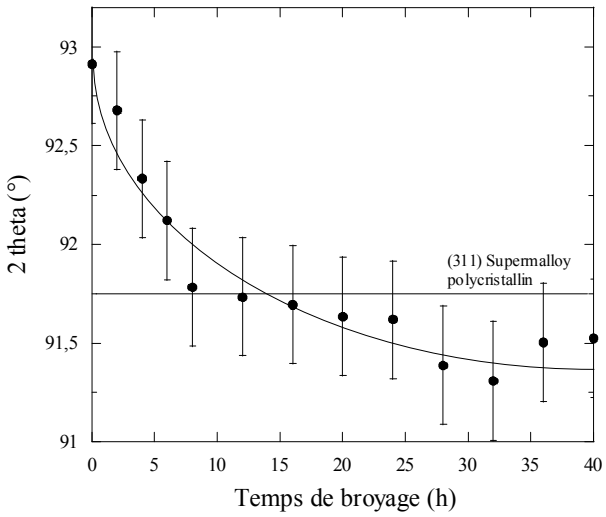


Fig. 6.6 Evolution de la position du pic (311) du nickel en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å). La position de ce pic pour le Supermalloy obtenu par fusion est indiquée par comparaison.

La position des maxima de Bragg après 12 heures de broyage est déplacée vers les plus

petits angles que celle correspondant à l'alliage Supermalloy obtenu par fusion. La cause est l'introduction de contraintes de premier ordre par broyage.

La formation de l'alliage a aussi été observée par diffraction des neutrons (λ = 1.28 Å), comme il est présenté dans la figure 6.7.

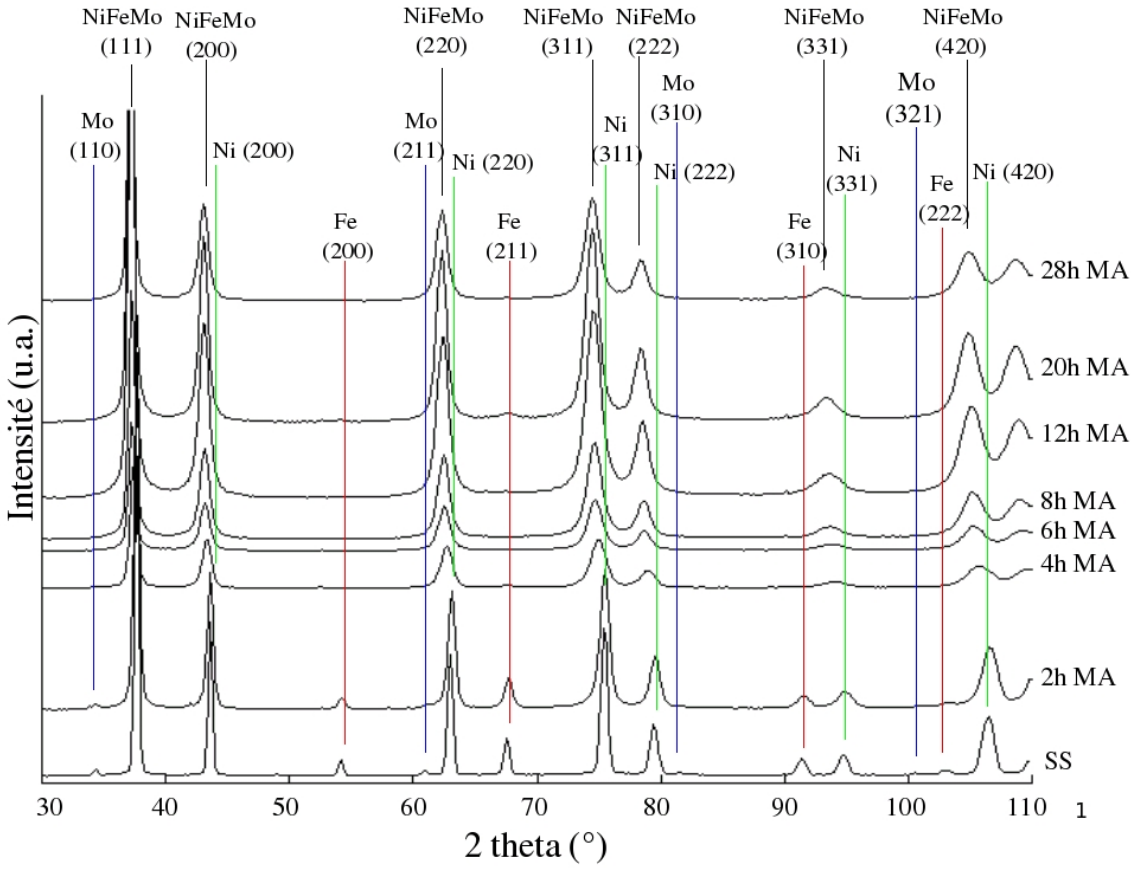


Fig. 6.7 Evolution des poudres 79Ni16Fe5Mo broyées observées par diffraction des neutrons (λ = 1.28 Å).

La formation de l'alliage est observée plutôt par la disparition des pics de fer, qui ne sont plus visibles dans les diffractogrammes à partir de 12 heures de broyage. Le molybdène est moins visible aux neutrons, à cause de sa section efficace légèrement plus faible, mais lui non plus n'est pas observé pour les échantillons broyés plus de 12 heures. Donc, les deux types de diffraction utilisés montrent que l'alliage Supermalloy est obtenu par mécanosynthèse après 16 heures de broyage. La diffraction des neutrons, technique très sensible, montre aussi l'apparition d'une contamination en fer, pour les échantillons broyés 28 heures. La contamination est probablement due aux billes et à la jarre qui sont en acier – carbone. La présence du fer dans les échantillons broyés 28 heures est expliquée en détail dans le paragraphe 6.2.2 par la comparaison des données de diffraction des neutrons et des mesures d'aimantation.

Les poudres obtenues par broyage contiennent un taux élevé de contraintes, les contraintes sont éliminées par des recuits à basse température. Pour l'alliage Supermalloy, la température de 350 °C pour une durée de 4 heures a été choisie. Dans la figure 6.9, l'effet des recuits est présenté.

On observe des pics plus fins et une augmentation de leurs intensités par rapport aux échantillons non recuits. Un autre effet des recuits est le léger retour des pics vers les plus grands angles, comme cela est montré dans la figure 6.8, vu par diffraction de rayons X (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406$ Å).

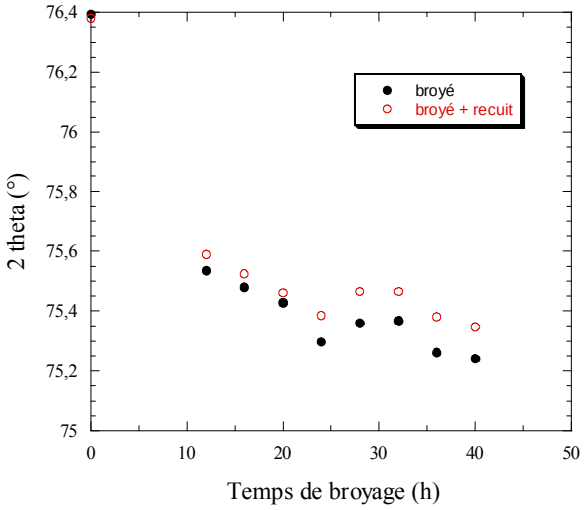


Fig. 6.8 Déplacement du pic (220) pour les échantillons broyés et recuits (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406$ Å).

Il est remarquable que pour les longs temps de broyage (plus de 30 heures) le retour vers les grands angles est plus fort, en accord avec un taux de défauts et de contraintes plus élevé introduit par le broyage prolongé.

La nouvelle position des pics reste aux angles plus petits par rapport à l'échantillon de départ ; les nouvelles positions sont en bon accord avec les positions de l'alliage Supermalloy obtenu par fusion.

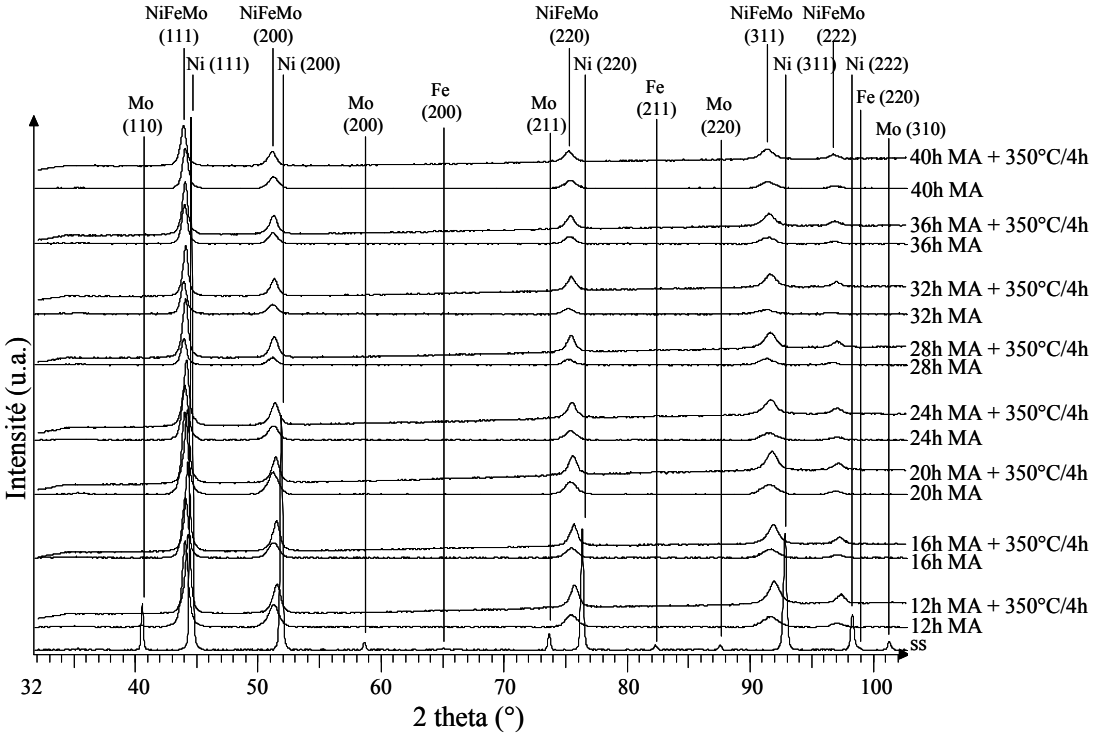


Fig. 6.9 Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X ($\lambda = 1.5406$ Å) pour les échantillons broyés et pour les échantillons broyés et recuits.

L'effet des recuits sur la position des pics est présenté en détail dans la figure 6.10, en suivant l'évolution du pic de diffraction (111) en fonction du temps de broyage et de recuit.

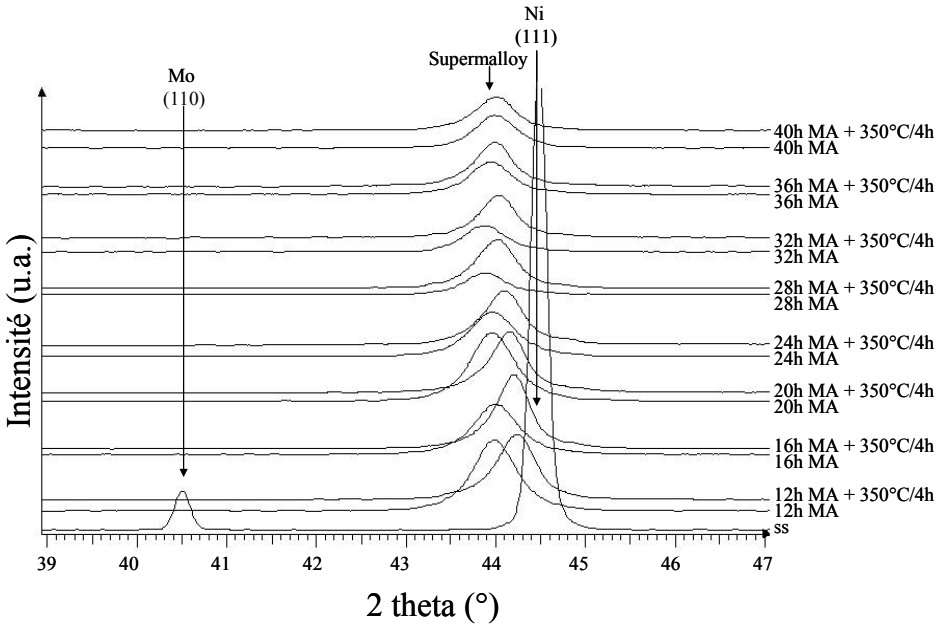


Fig. 6.10 Suivi de l'influence des recuits sur le pic (111) du nickel/Supermalloy en fonction du temps de broyage (Cu $K\alpha_1$, $\lambda = 1.5406$ Å).

Le fort retour de la position des pics vers les grands angles est constaté pour les échantillons broyés 12 – 24 heures après recuits. Une explication de ce comportement est donnée par le fait que cet intervalle coïncide avec la formation de l'alliage comme phase majoritaire dans tout le volume de l'échantillon, mais il est très probable que l'alliage contienne un taux très élevé de défauts de position des atomes. Les défauts sont ensuite éliminés par recuits. D'un autre côté, après un temps de broyage suffisamment long (plus de 24 heures de broyage), l'alliage est obtenu à la composition nominale à l'issu du broyage seul, mais contient des contraintes qui sont éliminées par l'action des recuits. Ainsi une augmentation de l'intensité est attendue, à cause de la croissance de la taille des grains sous l'influence de la température.

6.2 Propriétés magnétiques

6.2.1 Analyses thermomagnétiques

Les informations complémentaires sur la formation de l'alliage, mais aussi sur les propriétés magnétiques de l'alliage peuvent être données par les analyses thermomagnétiques. Les courbes enregistrées sont montrées dans les figures 6.11 et 6.12. Pour comparaison, les courbes de l'échantillon non broyé (0 heures de broyage, noté "ss") et pour l'échantillon fondu sont montrées aussi.

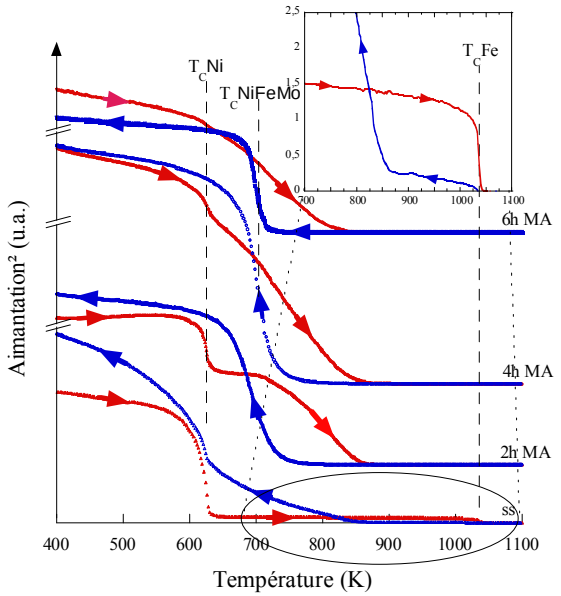


Fig. 6.11 Variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 2, 4 et 6 heures. A titre de comparaison, l'échantillon de départ (ss) est aussi montré.

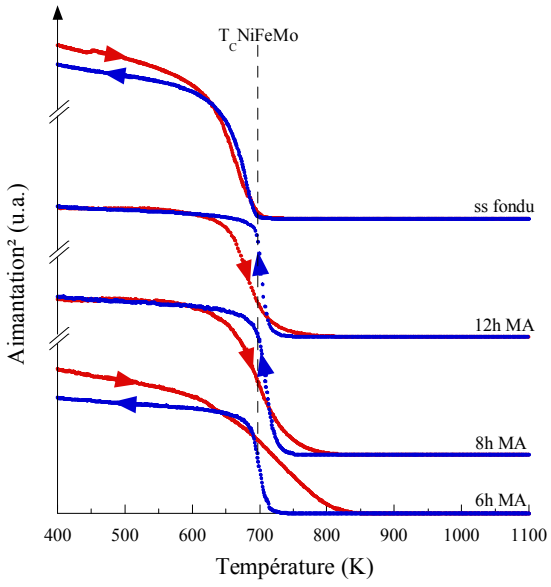


Fig. 6.12 Variation de l'aimantation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo en fonction de la température pour les échantillons broyés 6, 8 et 12 heures.

Pour le mélange de départ (noté ss), les températures de Curie du nickel (~ 631 K) et du fer (~ 1043 K) sont observées au chauffage. Pour un échantillon broyé 2 heures, la température de Curie du nickel non réagi est clairement visible à 630 K, suivi par une transition très étendue, qui correspond à la formation par broyage d'un alliage dans un intervalle de composition (solution solide Ni – Fe – Mo, Ni – Fe, Fe – Mo). La continuation du broyage diminue la quantité de nickel élémentaire, qui est seulement aperçu pour les échantillons broyés 4 et 6 heures et complètement disparu pour l'échantillon broyé 8 heures. Avec la diminution du saut enregistré à la température de Curie de nickel (disparition du nickel élémentaire), l'intervalle de température de l'autre transition magnétique devient plus étendu entre 630 et 870 K. Le mécanisme suivant est envisageable : un alliage riche en fer commence à se former et avec l'augmentation du temps de broyage il se transforme dans un alliage qui contient de plus en plus de nickel, mais également de nouveaux alliages riches en fer se forment dans les parties où il existe un bon mélange Ni, Fe et Mo non réagi. En effet, comme les rayons X le laissent voir, jusqu'à 4 heures de broyage il reste encore du fer élémentaire dans les poudres broyées et dans l'analyse thermomagnétique le fer n'est pas visible (aucun saut à sa température de Curie), car sous l'effet de la température il réagit avec le nickel et forme l'alliage. Au refroidissement, une seule transition est observée à 700 K, transition qui devient de plus en plus étroite avec l'augmentation du temps de broyage et donc l'homogénéisation de l'alliage [13]. La température de transition magnétique observée au refroidissement est en bon accord avec la température de Curie de l'alliage Supermalloy (673 K) [14].

La continuation du broyage (8 – 12 heures) fait que la transition élargie observée au chauffage, devient plus étroite et centrée à la température de 700 K. Au refroidissement, la

transition magnétique est observée à la même température, mais elle est plus étroite. Donc par broyage l'alliage Supermalloy est obtenu, mais il n'est pas encore homogène, mais par recuits lors de l'analyse thermomagnétique les défauts sont éliminés et l'alliage est complètement formé. Ce résultat est en très bon accord avec l'analyse de diffraction X [13].

Au refroidissement, le saut à la température de Curie du fer est faiblement visible (détail de la figure 6.11), mais une augmentation de l'aimantation est observée avec la baisse de la température. Cette augmentation de l'aimantation traduit la formation d'une solution solide Fe – Ni – Mo, ou Ni - Fe sous l'action de la température et du champ magnétique appliqué. L'augmentation est continuée parce que les phases qui se forment ont une distribution de composition. La formation de l'alliage est possible grâce au bon mélange de poudres de départ (voir l'image MEB, présenté dans la figure 6.2), et au fait que le mélange contient des grands particules de fer (~ 40 µm) et particules de nickel et molybdène très petites (~ 7 µm). Les particules de nickel et molybdène peuvent donc diffuser dans les particules plus grandes de fer sous l'influence de la température et forment des phases riches en fer. Il s'agit du même mécanisme décrit dans le chapitre précèdent pour le Ni_3Fe mais cette fois le molybdène est aussi impliqué. L'effet du molybdène est vu par l'existence de la température de Curie du fer au refroidissement (détail de la figure 6.11). Effet qui suggère aussi la formation d'une solution solide Ni – Mo et/ou Mo – Fe. Les phases riches en fer sont vues dans le détail de la figure 6.11, par le petit saut observé à la température de Curie du fer (1043 K), qui montre l'existence d'un noyau riche en fer.

Pour des temps de broyage encore plus longs, les courbes d'évolution de l'aimantation en fonction de la température sont montrées dans les figures 6.13 a et b.

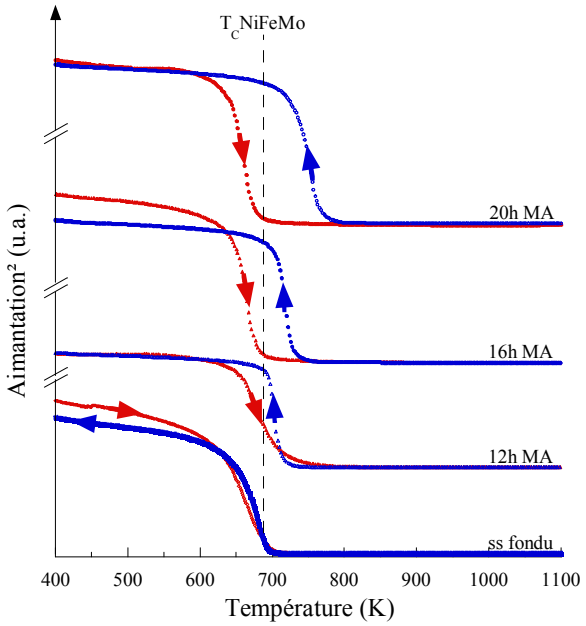


Fig. 6.13 a) Variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 12, 16, 20 heures. Pour comparaison les échantillons de départ NiFeMo obtenus par fusion sont montrés également.

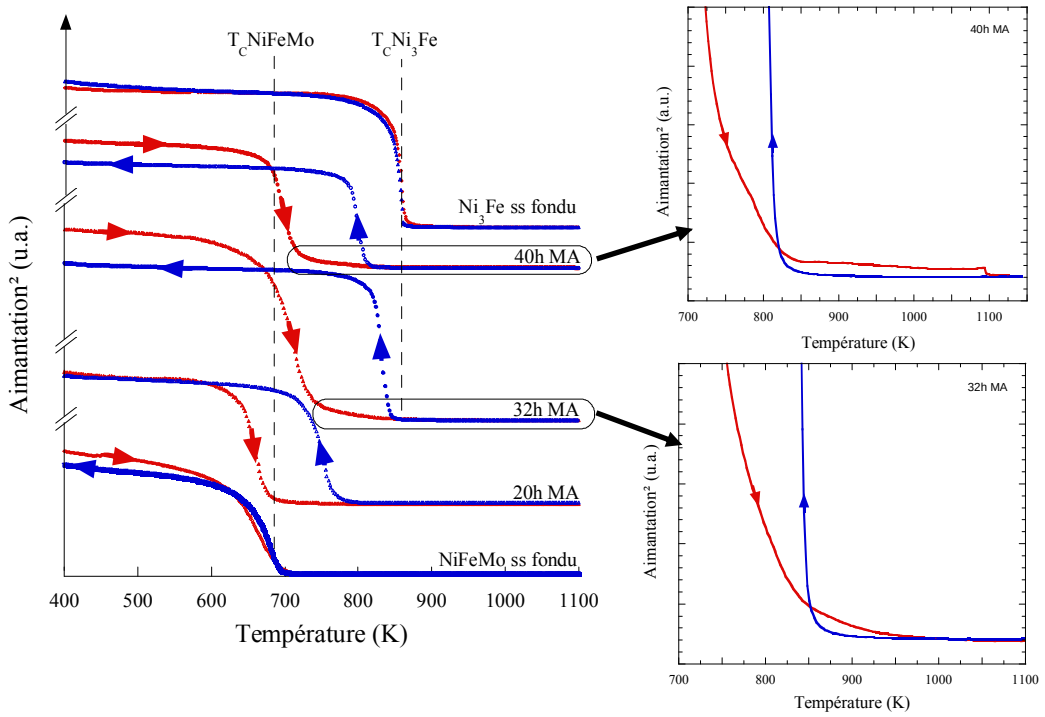


Fig. 6.13 b) Courbes thermomagnétiques avec détails à faible champ pour les échantillons broyés 20, 32, 40 heures. Pour comparaison, les échantillons de départ NiFeMo et Ni_3Fe obtenus par fusion sont montrés également.

Les échantillons broyés entre 12 et 20 heures présentent au chauffage une seule transition qui devient étroite, donc suggèrent le fait qu'une seule phase magnétique (Ni – Fe – Mo) est formée lors du broyage. Au refroidissement, la transition commence à changer de position et à migrer vers les températures plus hautes. Pour les échantillons broyés 32 et 40 heures, au chauffage, la transition elle-même commence à se déplacer vers des températures plus hautes, en revanche la température de la transition mesurée au refroidissement reste à la même position. Dans la figure 6.14, les températures de Curie sont montrées au chauffage et/ou refroidissement en fonction du temps de broyage. L'écart entre la température de Curie mesurée au chauffage et au refroidissement est illustrée dans la figure 6.15.

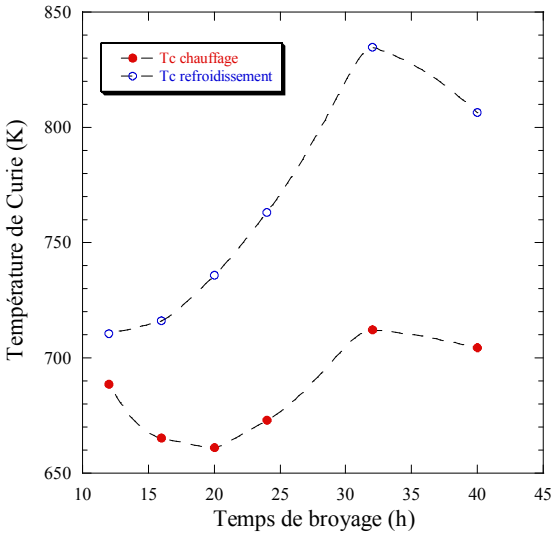


Fig. 6.14 Evolution des températures de Curie en montée et en descente de la température en fonction du temps de broyage.

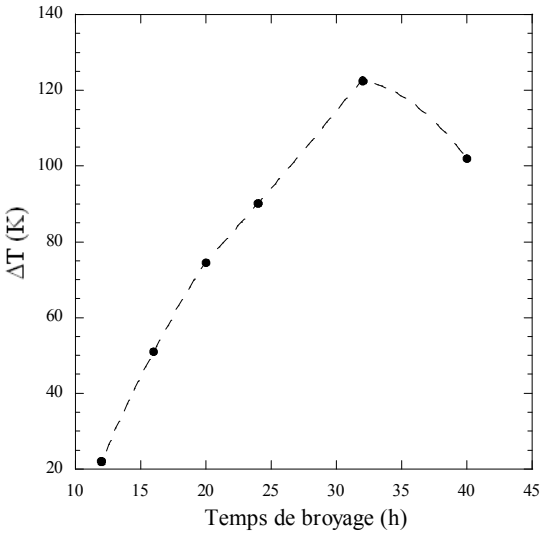


Fig. 6.15 Evolution de la différence entre la température de Curie mesurée au chauffage et au refroidissement.

L'explication pour la différence entre la température de Curie en montée et en descente est donnée par l'introduction de fer additionnel lors du broyage et par une possible formation d'une phase riche en fer à haute température (Ni_3Fe peut être, comme dans la référence [15]). La confirmation de cette hypothèse est donnée par l'existence de la très large transition magnétique, caractérisé par une descente continue, s'étalant jusqu'à la température de Curie du fer, dans le domaine où une valeur nulle est attendue. Cette descente reste inexplicable pour les échantillons broyés longtemps sauf par la présence du fer additionnel introduit lors du broyage. Pour ces temps de broyage (plus de 28 heures), la formation de l'alliage est déjà confirmée (diffraction des rayons X et neutrons).

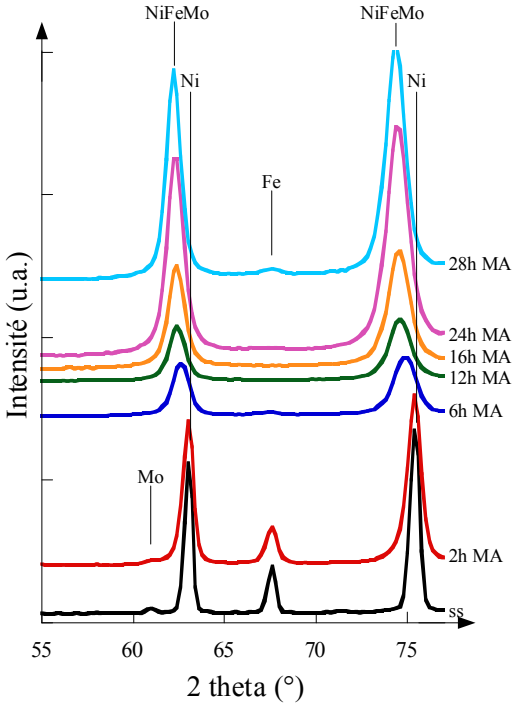


Fig. 6.16 Apparition du pic de fer pour les grands temps de broyage, observée par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å).

La nouvelle phase se forme entre ce fer en impureté (détecté par diffraction des neutrons (figure 6.16)) et l'alliage obtenu par broyage. La formation de cette phase se fait sous l'influence de la température très élevée atteinte pendant la mesure. L'apparition de la nouvelle phase peut être comprise par le fait que l'alliage est obtenu dans des conditions hors équilibre et pour de longs temps de broyage. Or il existe une quantité de fer introduit lors du broyage, et la température peut faire évoluer l'alliage vers un état plus stable, état qui peut, par exemple, se caractériser par la formation de zones Ni – Fe, avec la précipitation du molybdène aux joints de grains.

6.2.2 Aimantation

L'aimantation des échantillons broyés a été mesurée en fonction du champ appliqué ; les courbes enregistrées sont montrées dans la figure 6.17. Pour comparaison dans la même figure, les

courbes mesurées pour le mélange de départ (ss) et pour un échantillon obtenu par fusion de la poudre de départ sont présentés.

L'aimantation des échantillons broyés se situe entre l'aimantation de la poudre de départ et l'échantillon obtenu par fusion. L'aimantation des échantillons broyés jusqu'à 12 heures diminue avec le temps de broyage, en se rapprochant de l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion, ce qui suggère que par mécanosynthèse cet alliage vient d'être obtenu. L'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion est plus faible que l'aimantation de la poudre de départ. Dans l'alliage obtenu par fusion, le magnétisme est donné par l'alliage intermétallique, et dans la poudre de départ seul le nickel et le fer sont magnétiques mais ils ne forment pas un alliage et sont seulement mélangés ensemble, donc une somme directe de leurs aimantations suffit à rendre compte de l'aimantation globale.

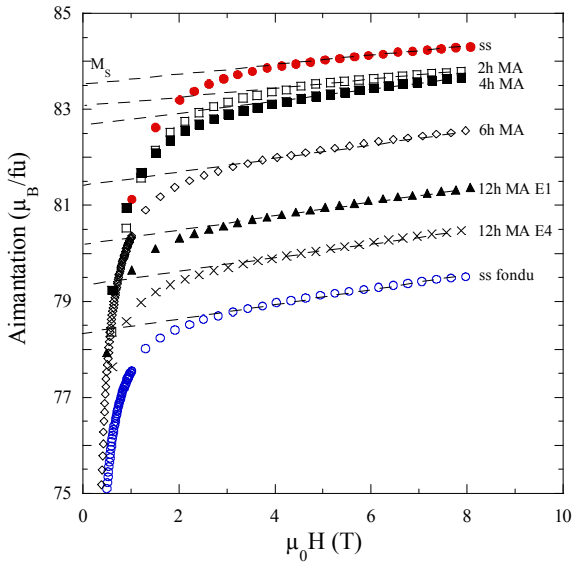


Fig. 6.17 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés de 2 à 12 heures.

Pour un échantillon broyé 12 heures, entre deux séries des échantillons (E1 et E2), des différences de l'aimantation commencent à être visibles. Les différences de l'aimantation peuvent être liées à une introduction du fer en impuretés pendant le broyage, mais il est un peu inattendu pour des temps de broyage assez courts. Dans les problèmes d'ajout du fer, il faut prendre en compte aussi l'effet du molybdène, parce que pour le Ni_3Fe par exemple les traces de contamination ont été visibles après 24 heures de broyage. En plus, la diffraction de rayons X ne montre pas de différences entre les diffractogrammes enregistrés pour les deux séries d'échantillons. La différence entre l'aimantation de ces deux séries d'échantillons devient plus grande pour 16 heures de broyage, comme cela est montré dans la figure 6.18. Cette fois, des mesures de diffraction de neutrons (figure 6.19) ont mis en évidence l'existence d'un petit pic de fer, donc l'existence d'une impureté en fer pour l'échantillon qui présente l'aimantation la plus élevé. Cette technique confirme son extrême sensibilité à de faibles quantités de phase secondaire.

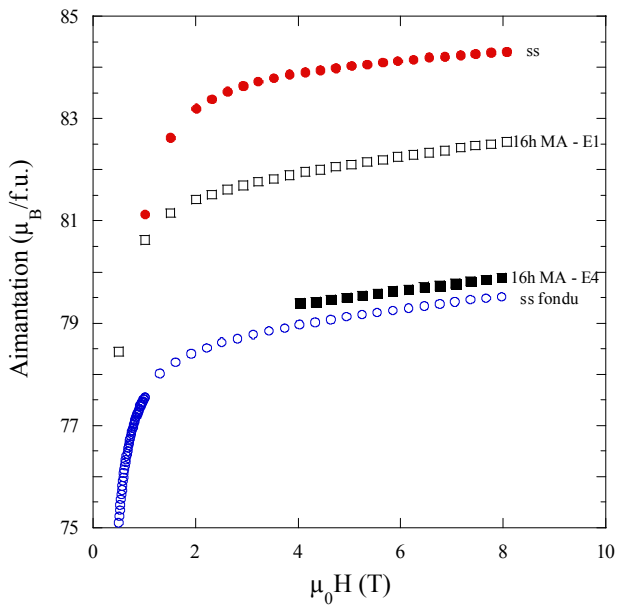


Fig. 6.18 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés 16 heures, obtenus dans les séries E1 et E4.

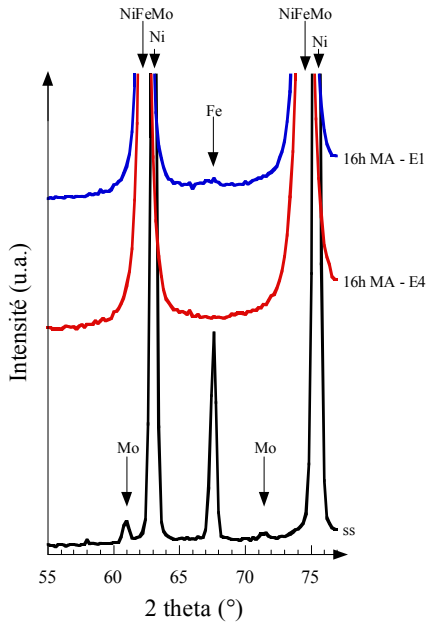


Fig. 6.19 Mesures de diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) pour les échantillons broyés 16 heures, *obtenus dans les séries E1 et E4.*

La mise en évidence du fer introduit lors du broyage pour diverses séries d'échantillons est encore mieux observée pour les échantillons broyés 24 heures, pour ce temps de broyage 4 séries d'échantillons (de E1 à E4) ont été obtenues. Chaque série d'échantillon a son propre degré de fer rajouté lors du broyage, comme cela est montré dans les figures 6.20 et 6.21. Le taux de fer additionnel introduit lors du broyage, estimé par l'intensité du pic de fer, est directement corrélé à la valeur de l'aimantation : une intensité plus grande du pic est accompagnée par une aimantation plus haute, comme attendu.

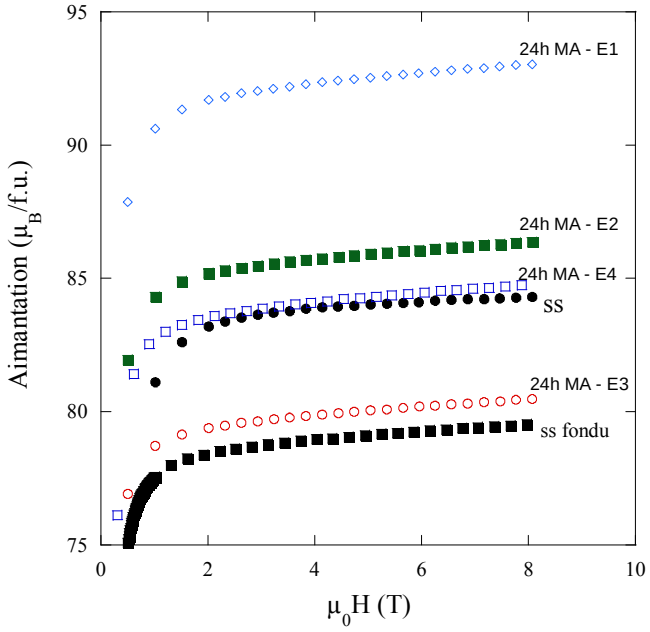


Fig. 6.20 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés 24 heures, obtenus dans les séries E1 à E4.

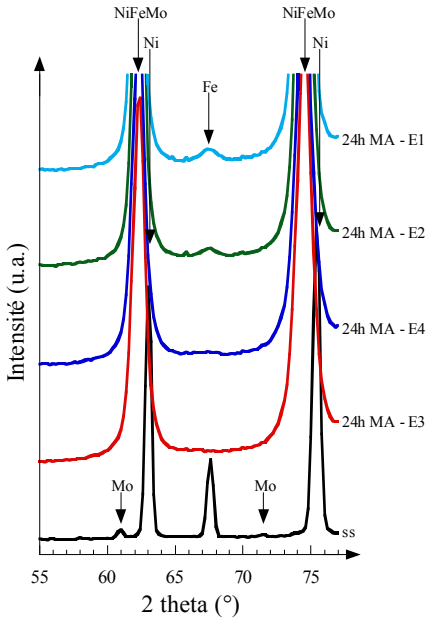


Fig. 6.21 Mesures de diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) *pour les échantillons broyés 24 heures, obtenus dans les séries E1 à E4.*

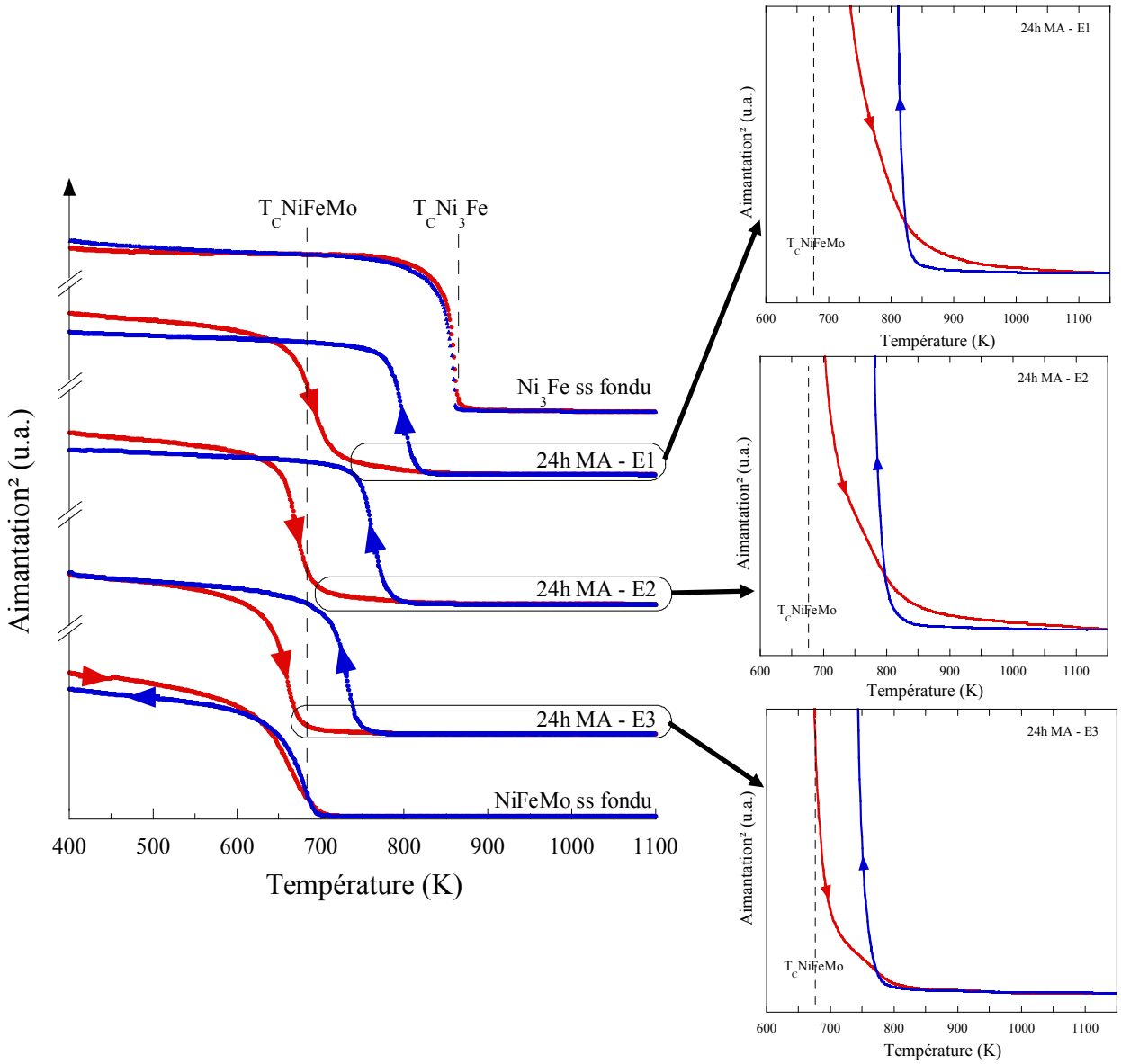


Fig. 6.22 Changements dans la valeur de la température de Curie pour les différents échantillons broyés 24 heures.

Les études complémentaires de l'aimantation en fonction de la température sur les échantillons broyés 24 heures pour les différentes séries d'élaboration ont montré clairement que le déplacement de la température de Curie en montée est dû à l'introduction de fer additionnel lors du broyage. Les courbes sont présentées dans la figure 6.22.

Avec l'augmentation du fer détecté par diffraction des neutrons, la température de Curie mesurée à la montée en température se déplace vers de plus hautes valeurs, la même chose est observée en retour vers la température ambiante. Tout le déplacement augmente avec l'augmentation du temps de broyage et donc de la quantité de fer additionnel introduit lors du broyage ; une valeur limite semble atteinte à haute valeur de fer ajouté, valeur qui est celle pour le Ni_3Fe. La formation des nouvelles phases à haute température est vue aussi par l'élargissement de l'hystérésis magnéto-thermique avec l'augmentation de la quantité de fer rajouté, comme il est indiqué dans la figure 6.22.

L'addition de fer qui conduit au déplacement de la température de Curie des échantillons est accompagnée, dans la région où l'aimantation devrait être horizontale, par l'apparition d'une transition étendue jusqu'à la température de Curie du fer. Cela est montré dans les agrandissements présentés dans la figure 6.22. La transition étendue est l'effet de la réaction du fer additionnel avec l'alliage par broyage et par recuit. La corrélation entre le déplacement continu de la température de Curie et la quantité de fer ajouté peut être faite par la comparaison entre l'écart entre les courbes enregistrées au chauffage et au refroidissement. Plus la quantité élevée de fer est introduite par broyage, plus l'écart est grand.

Il faut souligner qu'aucune différence n'était observée aux rayons X (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å), entre les diverses séries d'échantillons (figure 6.23) ; en plus la diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) ne montre pas non plus de différence en ce qui concerne la position des pics du Supermalloy, mais le pic de fer (211) est visible dans ce cas (figure 6.24).

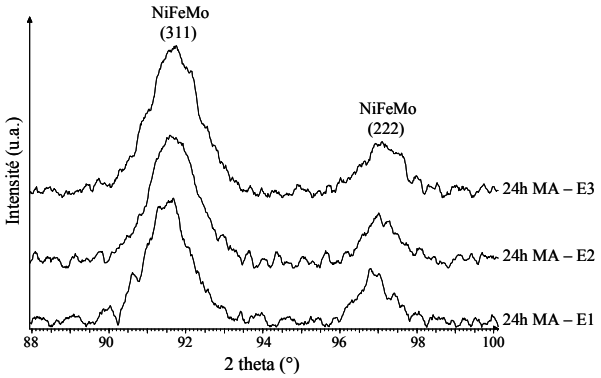


Fig. 6.23 Comparaison des pics (311) et (222) observés en diffraction des rayons X (Cu $K_{\alpha 1}$, λ = 1.5406 Å) pour les échantillons broyés 24 heures.

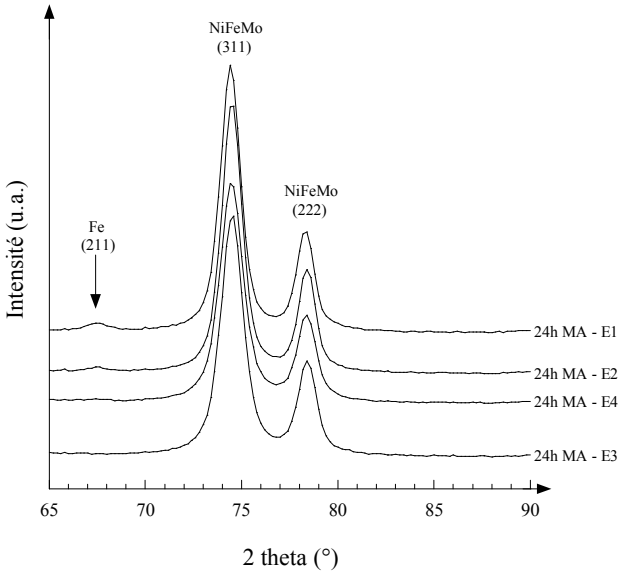


Fig. 6.24 Comparaison des pics (311) et (222) observés en diffraction des neutrons (λ = 1.28 Å) pour les échantillons broyés 24 heures.

En revanche, la morphologie des poudres observées en électrons secondaires au microscope électronique à balayage montre des différences importantes entre les poudres qui ont une valeur faible de leur aimantation et celles qui ont une valeur plus grande. Les clichés sont montrés dans les figures 6.25 à 6.28. Une augmentation de la taille des particules issues du processus de broyage semble corrélée avec une augmentation de l'aimantation des échantillons. Donc il est possible que l'aimantation des échantillons obtenus par broyage mécanique soit liée à la dimension des particules, et que la dimension des particules soit liée au taux de fer ajouté par le broyage. Donc le fer présent en excès dans les poudres semble agir sur les processus de soudage des poudres et favorise leur coalescence.

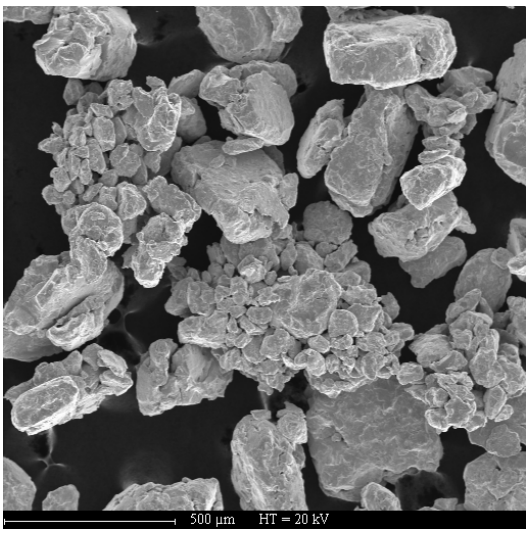


Fig. 6.25 Images MEB de l'échantillon 24h MA – E3

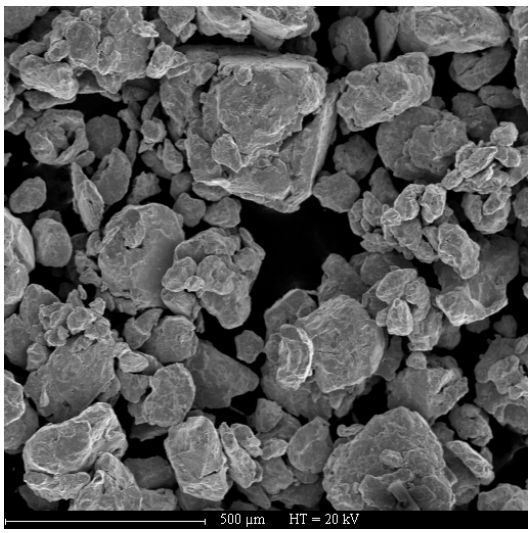


Fig. 6.26 Images MEB de l'échantillon 24h MA – E4

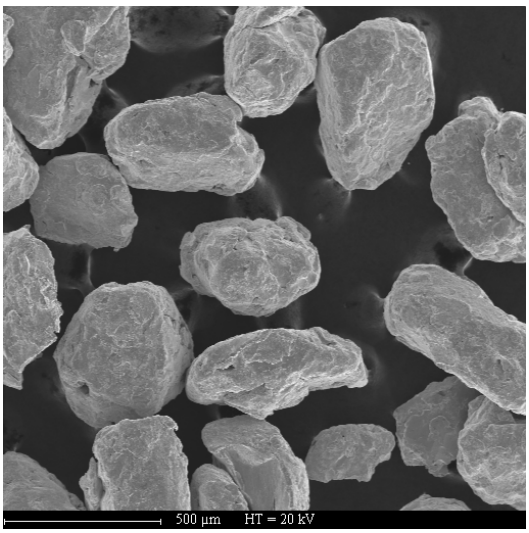


Fig. 6.27 Images MEB de l'échantillon 24h MA – E2

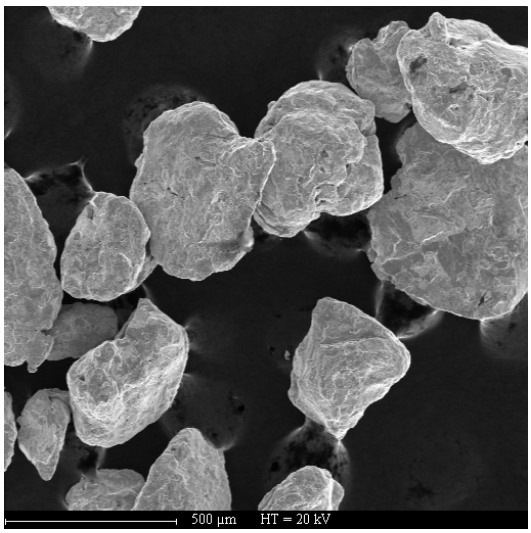


Fig. 6.28 Images MEB de l'échantillon 24h MA – E1

L'aimantation de l'échantillon pour lequel la diffraction de neutrons ne montre pas de pics de fer est de plus en plus proche de l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion, avec un minimum pour 16 heures comme le montre la figure 6.29. Le rapprochement de l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion est un bon indice du fait que la phase obtenue lors du broyage est le Supermalloy. En plus, pour les échantillons broyés plus de 16 heures, la position des pics est située aux mêmes valeurs 2 theta que pour l'échantillon fondu, comment le montrent les rayons X. Dans la figure 6.29, nous présentons l'aimantation spontanée des échantillons (obtenue par extrapolation linéaire en champ nul de la courbe d'aimantation en fonction du champ applique où la saturation de l'échantillon est atteinte).

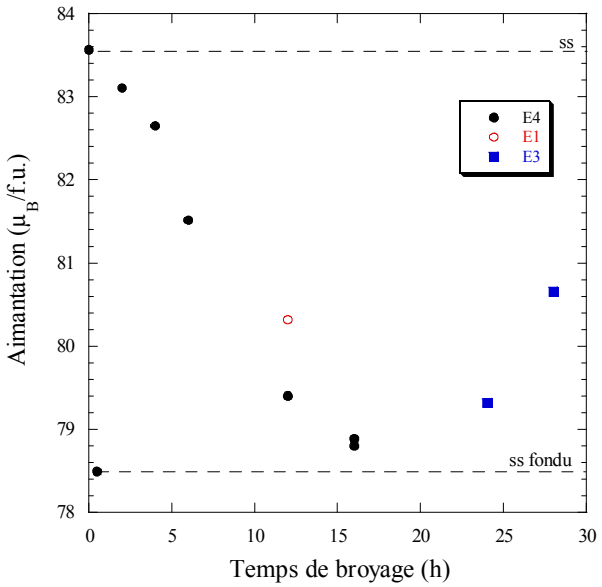


Fig. 6.29 Aimantation spontanée pour les échantillons qui ne présentent pas des pics de fer dans les diffractogrames de neutrons.

Pour des temps de broyage plus longs que 16 heures les effets d'introduction de fer additionnel lors du broyage sont observés pour tous les échantillons, cela est vu par une augmentation de l'aimantation pour ces échantillons.

Les échantillons broyés plus de 28 heures présentent une aimantation supérieure à celle de l'échantillon de départ, comme cela est montré dans les figures 6.30. Des différences entre les diverses séries d'échantillons sont encore visibles en diffraction des neutrons.

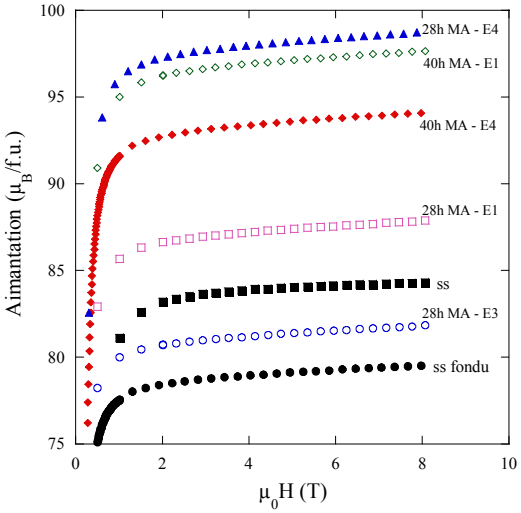


Fig. 6.30 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés 24 et 40 heures, obtenus dans diverses séries de préparation.

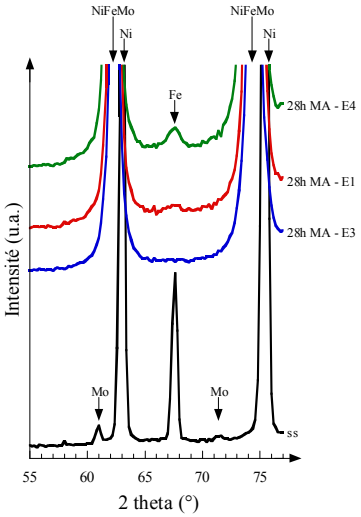


Fig. 6.31 Mesures de diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) pour les échantillons broyés 28 heures.

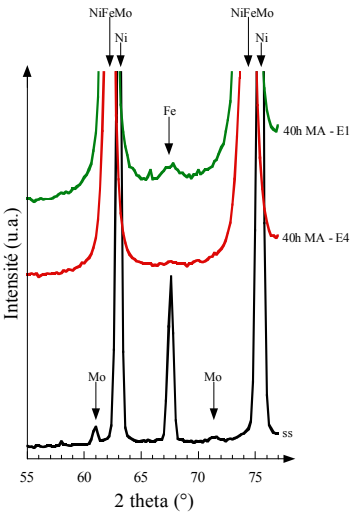


Fig. 6.32 Mesures de diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å) pour les échantillons broyés 24 heures.

Le fait que le pic de fer ne soit pas très bien visible pour les échantillons broyés plus de 24 heures (diffraction des neutrons, figures 6.31 et 6.32) et qui ont la plus faible aimantation suggère que les effets d'addition de fer sont moins présents. L'augmentation de l'aimantation peut être liée à l'introduction des défauts anti site qui font que plus il y a d'atomes de nickel qui entourent les

atomes de fer plus le moment magnétique du fer augmente [16]. Un autre fait intéressant est que l'aimantation d'un échantillon broyé 28 heures (32 aussi) et pour la série E4 est plus grande que celle mesurée pour les échantillons broyés 40 heures. Il faut souligner aussi que les échantillons broyés 28 et 40 heures ont été obtenus dans des jarres différentes, c'est donc un paramètre en plus qui peut influencer le degré de contamination en fer ; les jarres n'ont pas exactement la même dureté.

Les valeurs de l'aimantation spontanée pour toutes les séries d'échantillons sont montrées dans la figure 6.33.

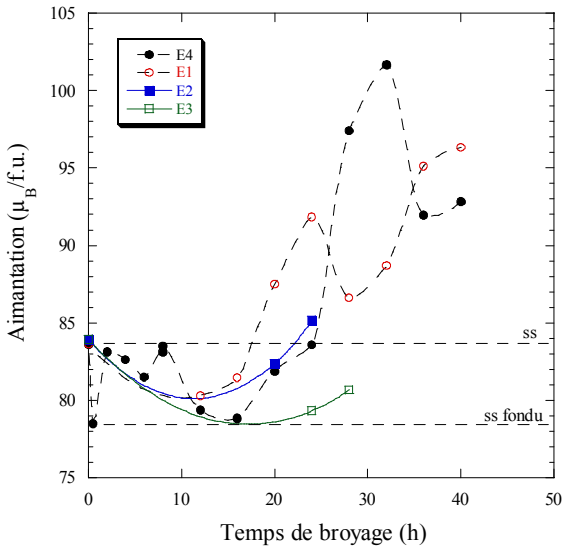


Fig. 6.33 Aimantation spontanée pour tous les échantillons obtenus par broyage mécanique et pour diverses séries de production.

Malgré les difficultés de reproductibilité des propriétés magnétiques, l'aimantation spontanée de l'alliage Supermalloy obtenu par mécanosynthèse présente deux régimes différents : une diminution de l'aimantation jusqu'à 16 heures de broyage, qui correspond à la formation par mécanosynthèse de l'alliage. Il est considéré que l'alliage est formé quand son aimantation et sa structure cristalline sont proches de celles observées pour un échantillon obtenu par fusion. La valeur de l'aimantation de l'échantillon broyé reste plus grande que celle de l'échantillon obtenu par fusion. Valeur plus grande due probablement à une répartition différente des atomes dans l'échantillon broyé, par rapport à l'échantillon fondu. Le deuxième régime est caractérisé par l'augmentation de l'aimantation qui est l'effet d'une introduction de fer additionnel lors du broyage. Le minimum observé reste comparable avec les études [10].

L'aimantation spontanée semble influencée par les matériaux de départ, parce que dans la référence [11, 17] il n'est observé aucun minimum ; on observe seulement une diminution continue de l'aimantation pour des temps plus grands que 8 heures. Dans la référence [17] (figure 3.27, chapitre 3, paragraphe 3.3.2.5), comme matériaux de départ, des germes de Ni_3Fe ont été utilisés (obtenus par mécanosynthèse) et poudre de molybdène.

Cette étude semble confirmer la théorie de la formation d'une phase Ni_3Fe diluée avec le molybdène, parce que l'entrée du molybdène dans les germes Ni_3Fe fait diminuer l'aimantation des poudres. Il semble logique de penser que si le molybdène sort du mélange, y laissant comme phase majoritaire le Ni_3Fe, l'aimantation augmente. Dans ce cas, l'addition du fer comme impureté n'est pas forcement nécessaire, mais elle peut être la cause de la formation du Ni_3Fe supplémentaire.

Les recuits augmentent encore l'aimantation des échantillons broyés, mais dans ce cas la cause de cette hausse n'est pas entièrement l'élimination des contraintes, comme cela a été montré pour le Ni_3Fe dans le chapitre précédent et dans la référence [3], mais aussi la stabilisation d'une phase avec plus de fer (le Ni_3Fe peut être ?). Cet effet de la température peut être compris par ce que l'alliage est obtenu dans des conditions hors équilibre et l'énergie thermique tend à rétablir un équilibre.

Les effets des recuits sur l'aimantation des échantillons de la série E1 sont présentés dans la figure 6.34.

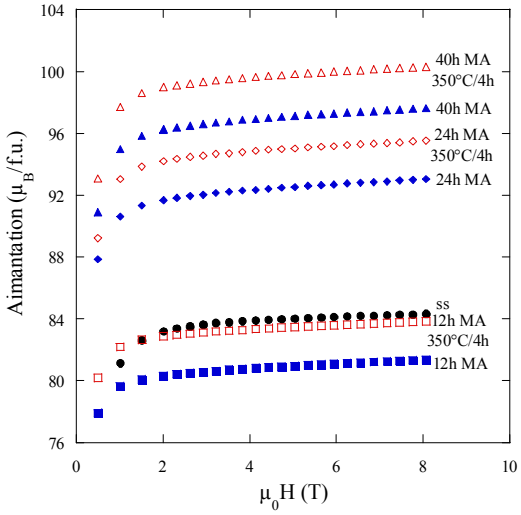


Fig. 6.34 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés et recuits, obtenus dans la série E1.

L'effet des recuits est plus important dans les 30 premières minutes de recuit, comment cela est montré dans la figure 6.35 pour les échantillons broyés 12 et 16 heures (dans la série E1).

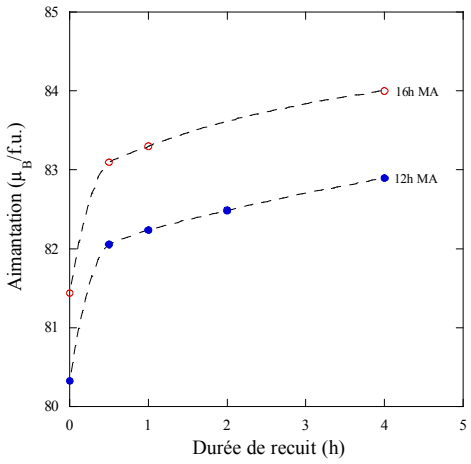


Fig. 6.35 Evolution de l'aimantation spontanée en fonction du temps de recuit pour les échantillons broyés 12 et 16 heures (série E1).

En conclusion, l'aimantation indique des problèmes d'introduction du fer en impuretés, introduction qui varie pour chaque série de production des échantillons. Elle montre que l'échantillon broyé 16 heures dans la série E4 a une aimantation plus proche de l'aimantation d'un échantillon Supermalloy obtenu par fusion. Si les rayons X et les neutrons sont aussi pris en considération, il est possible de dire qu'après 16 heures de broyage l'alliage Supermalloy est obtenu par mécanosynthèse. Mais les recuits changent l'échantillon dans un autre état, qui semble légèrement différent du Supermalloy ayant la composition désirée. La continuation du broyage fait que l'aimantation augmente au lieu de saturer vers une valeur proche de celle mesurée pour les échantillons obtenus par fusion, donc un léger changement de phase est envisageable.

6.3 Conclusions

L'alliage Supermalloy (79Ni16Fe5Mo, % massique) a été obtenu par mécanosynthèse pour des temps de broyage allant jusqu'à 40 heures. La diffraction des rayons X indique que l'alliage est déjà obtenu après 16 heures de broyage de haute énergie.

- La taille des grains après 40 heures de broyage est de 7 ± 2 nm pour les échantillons broyés et de 15 ± 2 nm pour les échantillons broyés et recuits après.
- La température de Curie après 12 heures de broyage est de 673 K, en bon accord avec la température de Curie de l'alliage obtenu classiquement par fusion. Pour de plus longs temps de broyage (plus de 24 heures), la température de Curie se déplace vers de plus hautes températures. Le déplacement est en accord avec l'introduction du fer additionnel lors du broyage prolongé des poudres. Des différences entre la température de Curie au chauffage et au refroidissement sont aussi observées, car le fer qui contamine les poudres réagit avec le nickel pendant le chauffage.

L'aimantation des échantillons diminue avec le temps de broyage, jusqu'à 12 heures ; elle tend vers l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion, donc la descente correspond à la formation de l'alliage par mécanosynthèse.

- Un minimum de l'aimantation est observé pour les échantillons broyés 10 – 12 heures, le temps nécessaire pour obtenir l'alliage.
- L'aimantation des échantillons broyés est supérieure à l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion. Pour les échantillons broyés plus de 16 heures, des problèmes de reproductibilité des propriétés magnétiques sont apparus. Grâce à la diffraction neutronique, nous avons montré que la cause possible est une contamination avec du fer. Ces problèmes peuvent être maîtrisés par un meilleur choix des billes et des jarres utilisées.

Une fois les problèmes de contamination minimisés, de futures études sur les propriétés de cet alliage Supermalloy obtenu par mécanosynthèse pourront être faites. Des caractéristiques intéressantes sont attendues en champs alternatifs, grâce à son aimantation plus grande que l'équivalent classique obtenu par fusion.

Bibliographie:

[1] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, *Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying*, J. All. Comp, 352 (2003) 34-40

[2] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, *Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying*, J. Magn. Magn. Mater. 242-245 (2002) 885-887

[3] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinas, *Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing*, J. All. Comp. 361 (2003) 144-152

[4] I. Chicinaş, C. Nitray, N. Jumate, T*he obtaining of the intermetallic compound Ni_3Fe by mechanical alloying*, Proceedings of the 2nd International conferencePoyder Metallurgz RoPM2000, U.T. Press, Cluj-Napoca, Vol. 2 (2000) 637-642

[5] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, Synthesis of the supermalloy powders by mechanical alloying, J. Mater. Sci. 39 (2004) 5305-5309

[6] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Morphology evolution during high energy milling of the Ni-Fe powders, Presenté à la Confèrence ARM5, 4-7 Septembre,Sibiu, Romania

[7] J. I. Langford, The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition, Proc. Accuracy in Powder Diffraction II, Gaithersburg, MD, May 26-29 (1992) 110-126

[8] G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, Acta Metal. 1 (1953) 22-31

[9] P. Scherrer, Estimation of the size and structure of colloidal particles by Rötgen rays, Nachr. Gött. Matematisch Phys. Klasse, I (1918) 98-100

[10] O. Isnard, V. Pop, I. Chicinaş, *Magnetic and structural properties of the Supermalloy powders produced by mechanical alloying and annealing*, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1535-1538

[11] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh, *Synthesis and characterisation of high-energy ball milled Ni-15%Fe-5%Mo*, J. All. Comp. 379 (2004) 266-271

[12] F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, Magnetic properties of Supermalloy obtained by mechanical alloying, J. Optoelectron. Adv. Mater. Accepté

[13] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, *Suivi par mesures thermomagnétiques de la formation d'alliages magnétiques par mécano synthèse*, Acte de congrès de la conférence "Materiaux06", 13-17 septembre 2006, Dijon

[14] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951

[15]D. Olekšáková, P. Kollár, J. Füzer, M. Kusý, S. Roth, K. Polanski, The influence of mechanical milling on structure and soft magnetic properties of NiFe and NiFeMo alloys, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007) e838-e841

[16] H. Hasegawa, J. Kanamori, Calculation of electronic structure of Ni base fcc ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation, J. Phys. Soc. Jap. 33 (1972) 1599-1606

[17] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh, *Formation kinetics of ni-15%Fe-5%Mo during ball milling*, Mater. Letter. 58 (2004) 2824-2828

Chapitre 7
L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) obtenu par mécanosynthèse

Dans ce chapitre, la formation par mécanosynthèse de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) est présentée. La taille des grains calculée pour l'échantillon broyé 76 heures est de 17 ± 2 nm. Pour les longs temps de broyage, l'apparition de fer en impureté est mise en évidence par mesures thermomagnétiques et diffraction des neutrons. La température de recristallisation (de 436 et 490 °C en fonction des échantillons) a été déterminée par analyse calorimétrique différentielle. La température de Curie de l'alliage est en bon accord avec la valeur pour un échantillon ayant la même composition mais obtenu par fusion. L'aimantation spontanée présente un minimum en fonction du temps de broyage. Ce minimum est voisin de l'aimantation de l'échantillon obtenu classiquement par fusion.

7.1 Formation de l'alliage par broyage mécanique

Le principal outil pour la caractérisation des poudres issues du processus de broyage est la diffraction des rayons X. En fonction de l'évolution des poudres soumises au broyage, des changements dans la structure apparaissent. Les changements peuvent consister dans la disparition des pics et/ou leur changement de position, indiquant l'apparition de nouvelles phases. Les diffractogrammes de rayons X (Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å) pour les échantillons broyés entre 2 et 76 heures sont montrés dans la figure 7.1. L'analyse de cette figure montre la formation progressive de l'alliage par broyage mécanique, vue par la disparition de certains pics des éléments de départ et le déplacement des pics vers les plus petits angles.

Dans ces diffractogrammes, la réduction de l'intensité du pic (111) du cuivre est observée (le pic le plus intense), il disparait complètement après seulement 4 heures de broyage. En ce qui concerne les pics du fer, ceux-ci ne sont plus visibles dans les diffractogrammes enregistrés au delà de 6 heures de broyage.

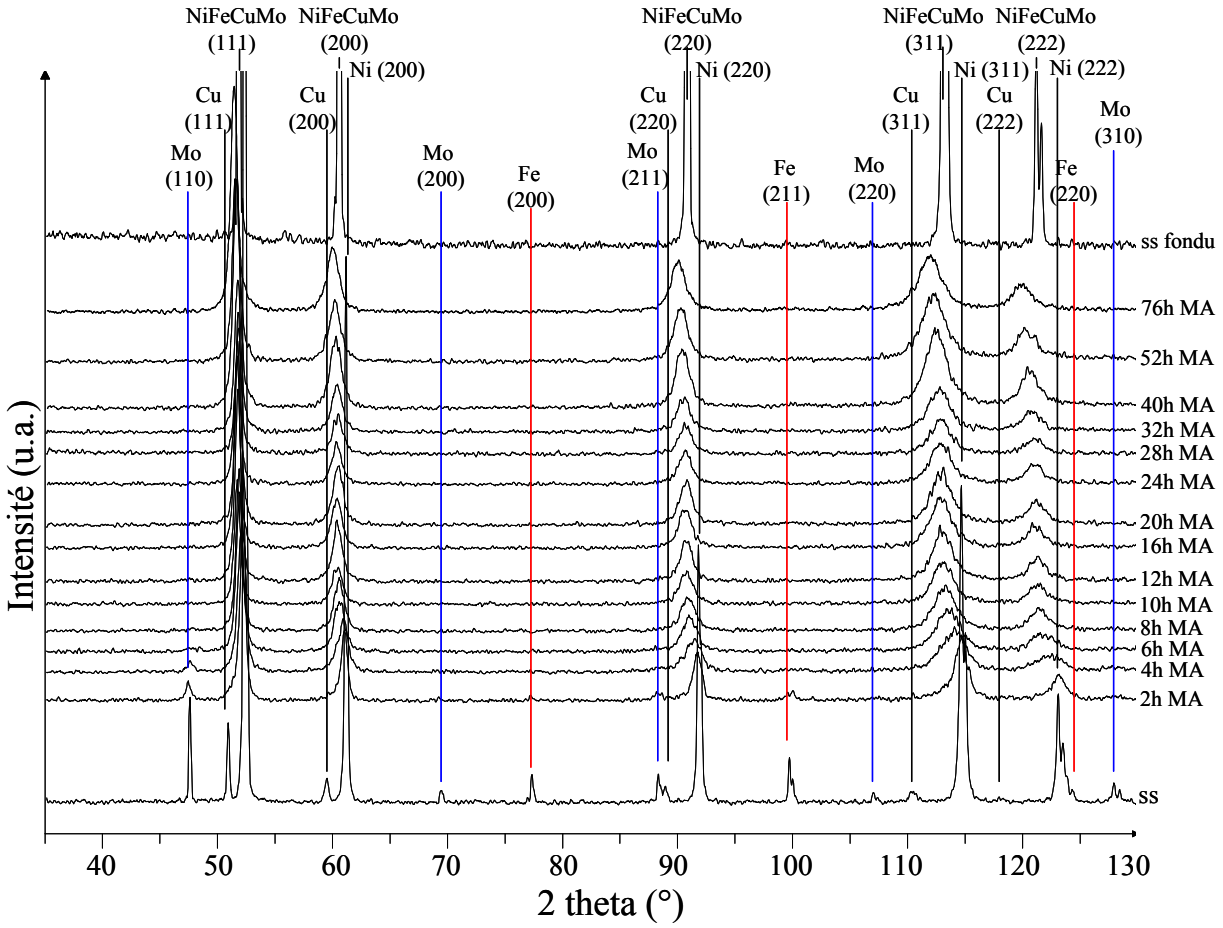


Fig. 7.1 Diffractogrammes des rayons X *(Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å)* pour les échantillons broyés 2 – 76 heures ; à titre de comparaison les diffractogrammes du mélange de départ (noté ss) et pour un échantillon obtenu par fusion sont représentés. Pour plus de clarté, les diffractogrammes sont décalés verticalement.

Les pics de diffraction du molybdène voient leur intensité diminuer, et après 6 heures de broyage, seul le pic (110) est visible dans les diffractogrammes. Après 8 heures de broyage, ce pic, lui aussi a disparu. Dans le cas du Supermalloy, rappelons que les pics du molybdène restent présents jusqu'à 12 heures de broyage, donc pour le Ni-Fe-Cu-Mo, le cuivre semble forcer le molybdène à réagir plus vite avec les autres éléments présents dans le mélange de départ. Il est donc conclu que la phase 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) est la seule phase présente dans les poudres à partir de 10 – 12 heures de broyage.

La disparition des pics de Fe, Cu et Mo est accompagnée d'un déplacement des pics vers les petits angles (cf. figures 7.2 et 7.3), déplacement qui est accompagné par un saut pour les échantillons broyés 4 heures. Il faut remarquer qu'après 8 heures de

broyage, la nouvelle position des pics de diffraction correspond à celle de l'alliage obtenu par fusion en utilisant la poudre de départ. Pour être encore plus clair dans cette hypothèse, la figure 7.2 présente en détail le pic (111) du nickel/Ni-Fe-Cu-Mo. Dans l'intervalle 2 – 6 heures, un saut des pics de diffraction du nickel vers une position correspondante à celle de l'alliage obtenu par fusion est observé, cela indique un seuil qui est vite atteint pour la formation de l'alliage par des moyens mécaniques.

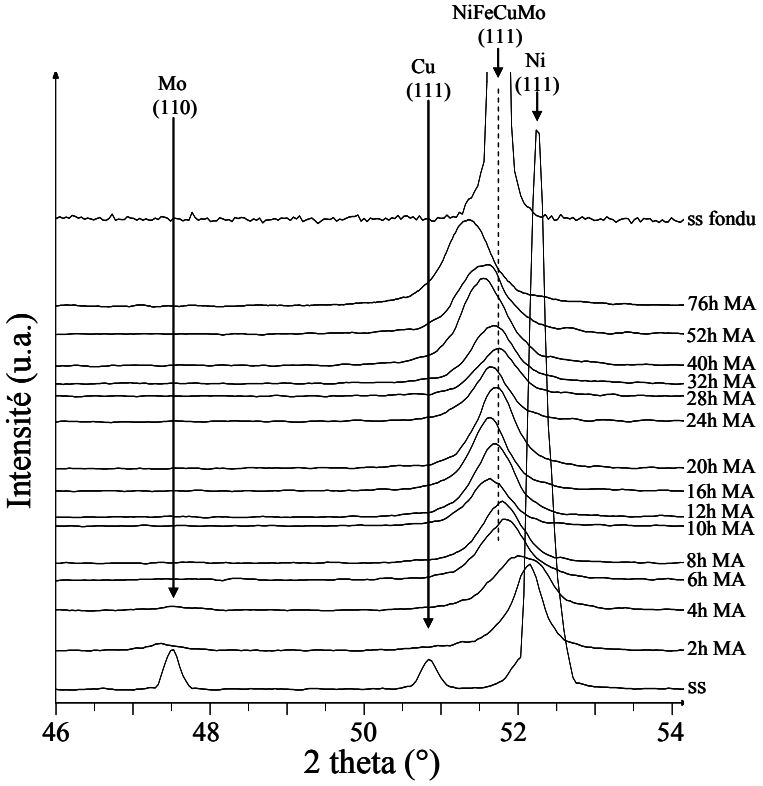


Fig. 7.2 Détail sur le pic (111) du nickel/Ni-Fe-Cu-Mo (Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å).

A tout ceci il faut ajouter un élargissement des pics de diffraction lorsque le broyage continu. Le déplacement des pics ainsi que leur élargissement sont dus à la réaction à l'état solide et à l'introduction des contraintes dans les échantillons.

L'analyse de la figure 7.3, montre que après le saut enregistré dans l'intervalle 2 – 6 heures, la position des pics ne varie plus que, lentement au cours du broyage. Cette diminution continue, mais petite, peut être expliquée par deux causes : 1) le fait qu'après 8 heures de broyage, l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo est formé par broyage, mais pas encore dans tout le volume de l'échantillon, 2) par l'introduction des défauts dans l'alliage déjà formé.

L'effet des contraintes et des défauts fait que les pics de diffraction se déplacent vers les petits angles.

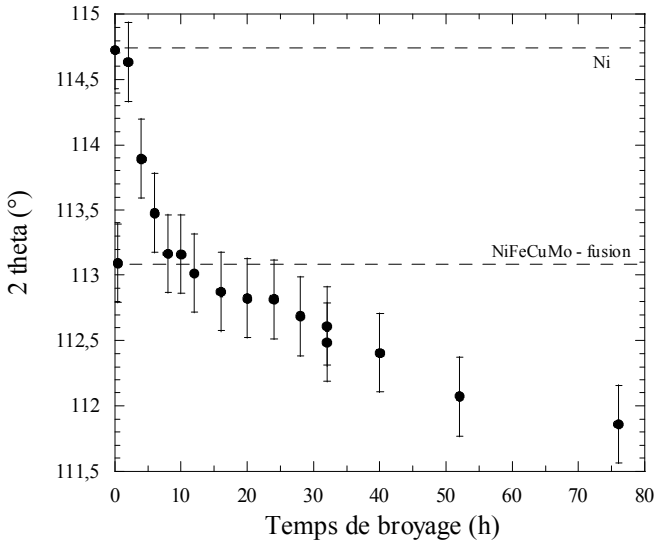


Fig. 7.3 Evolution de la position du pic (311) du nickel/Ni-Fe-Cu-Mo en fonction du temps de broyage (Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å).

La formation de l'alliage est accompagnée par des changements morphologiques importantes dans les poudres, observées par microscopie électronique à balayage. Toute la durée du broyage est caractérisée par une augmentation continue de la dimension des poudres, comme cela est visible aussi dans les figures 4 à 12. La poudre de départ a des dimensions de particules plus petites que 40 µm et après 76 heures de broyage la poudre alliée contient des particules de 500 µm à 1 mm. Il faut toutefois remarquer que de grandes particules existent aussi pour les faibles temps de broyage, mais leur quantité est faible. Pour des longs temps de broyage, la prédominance des particules de grandes dimensions est très nette et les particules avec une taille plus petite se trouvent dans des quantités très limitées. L'augmentation des dimensions de particules semble se produire par la coalescence des particules plus petites (plus visibles et plus probables pour de faibles temps de broyage 0 – 8 heures). Pour de longs temps de broyage, les grandes particules peuvent être fracturées et les morceaux se soudent à d'autres particules ou forment une autre particule plus grande. Après 2 heures de broyage (figures 7.4), les particules des poudres élémentaires ont déjà formé des agglomérats, qui sont ensuite homogénéisés par la continuation du broyage.

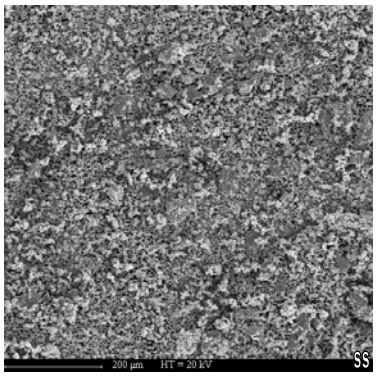


Fig. 7.4 Poudre de départ (ss)

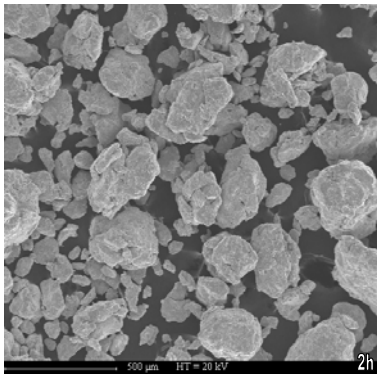


Fig. 7.5 Poudre broyée 2 heures

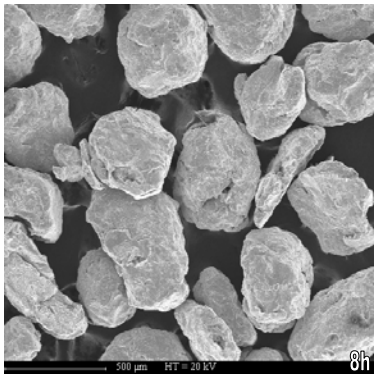


Fig. 7.6 Poudre broyée 8 heures

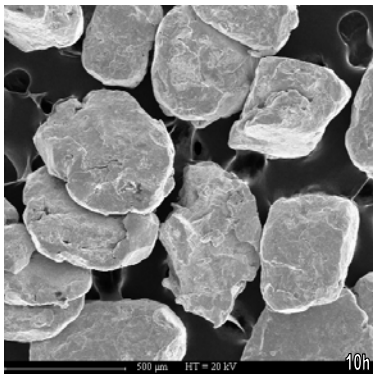


Fig. 7.7 Poudre broyée 10 heures

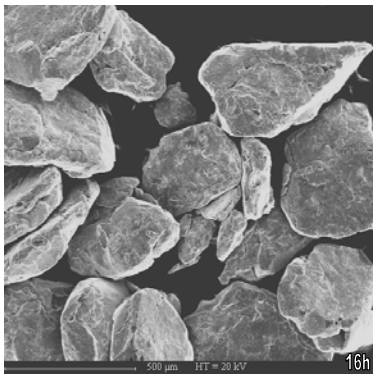


Fig. 7.8 Poudre broyée 16 heures

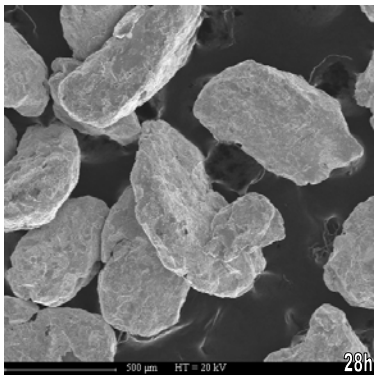


Fig. 7.9 Poudre broyée 28 heures

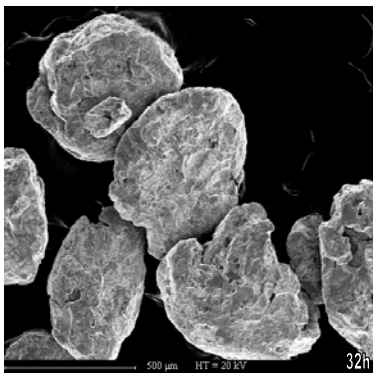


Fig. 7.10 Poudre broyée 32 heures

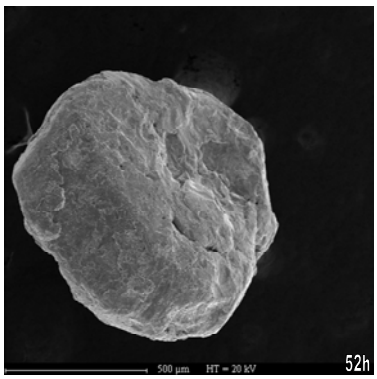


Fig. 7.11 Poudre broyée 52 heures

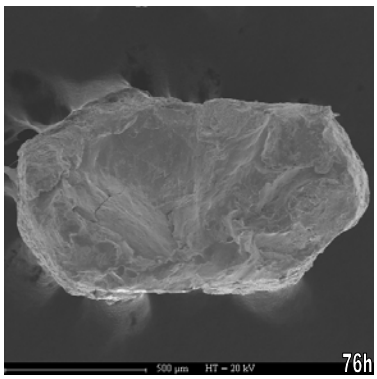


Fig. 7.12 Poudre broyée 76 heures

Des analyses complémentaires sur la formation de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo par mécanosynthèse ont été effectuées par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å). Dans la figure 7.13, est présentée l'évolution de l'alliage pendant le broyage. La disparition des pics de cuivre est visible jusqu'à 6 heures de broyage et de molybdène et du fer jusqu'à 10 heures de broyage, donc la formation d'une solution solide entre ces éléments et le nickel. La solution solide qui se forme est en fait l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo.

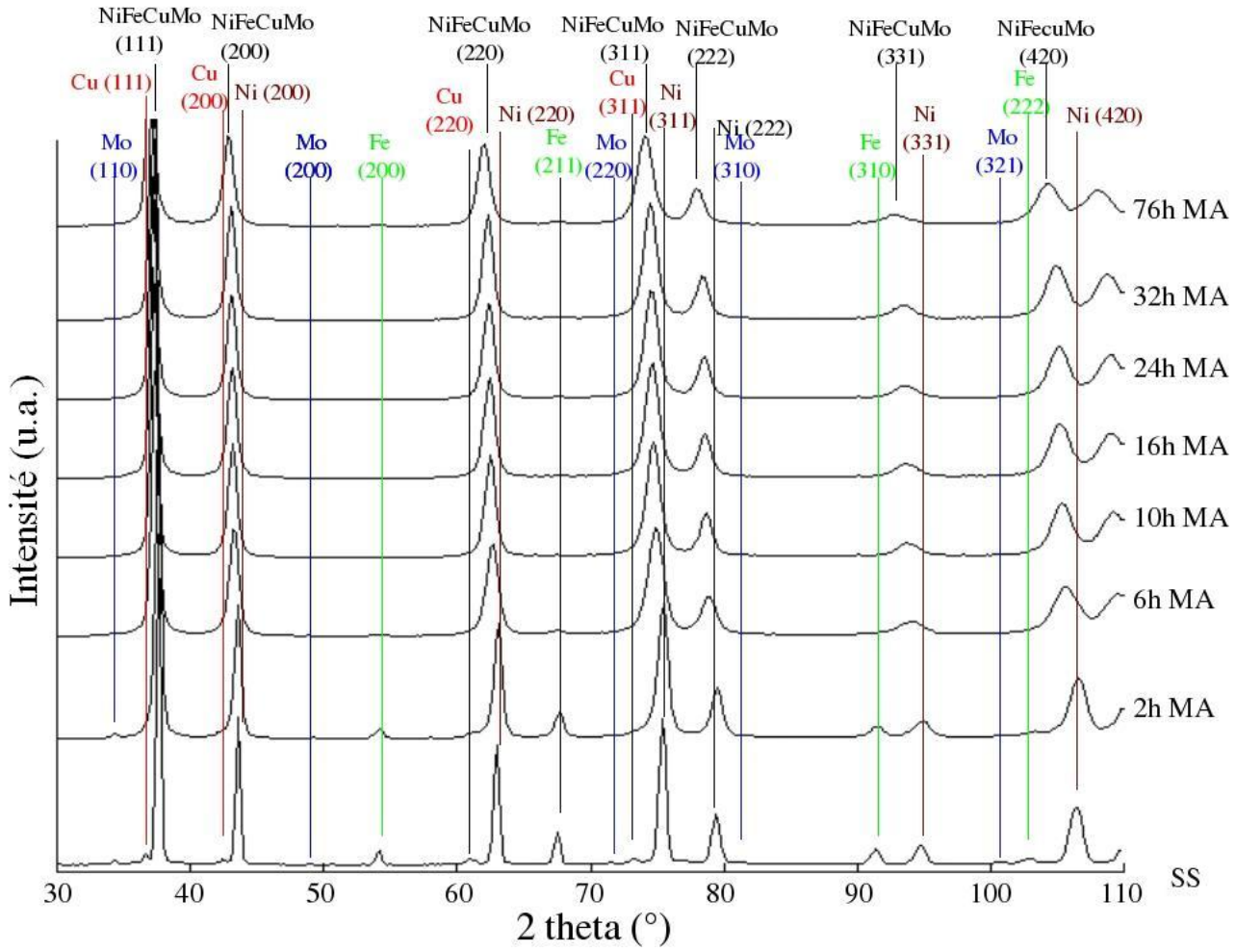


Fig. 7.13 Evolution de la formation de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å).

La figure 7.13 montre que 10 – 16 heures de broyage sont suffisantes pour obtenir la formation de l'alliage. La formation est accompagnée par l'élargissement des pics, qui traduit la diminution de la taille de grains pendant le broyage, mais aussi par l'accumulation des contraintes et, avant la formation complète de l'alliage, la superposition des pics du fer et de l'alliage en formation. Une analyse sur le pic (220) du nickel est montrée dans la figure 7.14. Dans la figure est aussi observé le déplacement vers les petits angles, dûe à la formation de l'alliage qui a un paramètre de maille plus grand que celui du nickel et à l'introduction des contraintes de premier ordre.

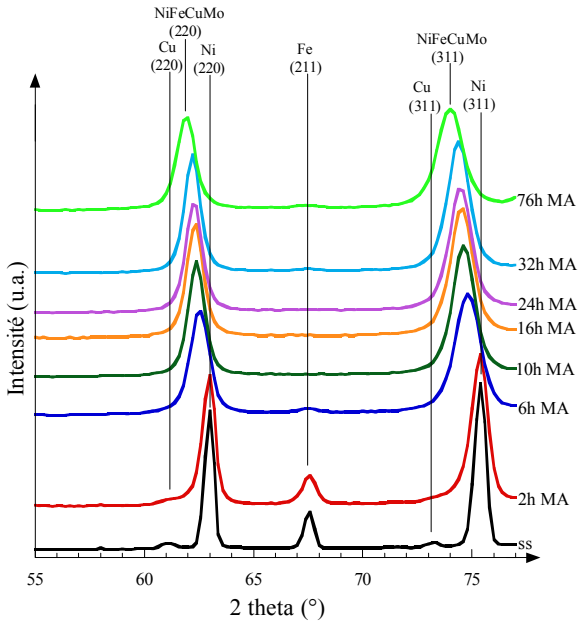


Fig. 7.14 Evolution du pic (220) du Ni/Ni-Fe-Cu-Mo pendant le broyage, observée par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å).

Après l'obtention de l'alliage (16 heures), la continuation du broyage fait apparaître de nouveau le pic de fer (le pic (221) qui est le plus intense), comme cela est montré dans le détail présenté dans la figure 7.15. L'apparition des pics de fer n'est pas visible aux rayons X, qui sont moins sensibles que les neutrons notamment à la présence de fer.

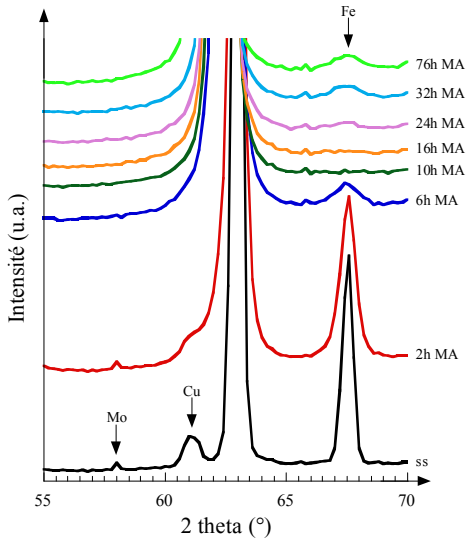


Fig. 7.15 Evolution du pic (221) du fer en fonction du temps de broyage, observée par diffraction de neutrons (λ = 1.28 Å).

L'apparition du fer a comme causes possibles une contamination en fer dûe aux parois de la jarre et aux billes comme cela est visible pour de longs temps de broyage. Une autre hypothèse, moins probable, est l'apparition d'une réaction de décomposition de l'alliage qui devient instable énergétiquement pour les taux de défauts et contraintes introduites [1].

L'apparition de pics de Bragg caractéristiques du fer explique ainsi l'augmentation de l'aimantation pour des temps de broyage qui dépassent 16 heures.

7.2 Analyse calorimétrique différentielle

Dans le but d'amplifier la formation de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo, pour de faibles temps de broyage, et pour éliminer les contraintes introduites pendant le broyage, des recuits ont été faits. Dans ces conditions, il est très utile de connaître l'évolution des échantillons en fonction de la température, notamment pour éviter la cristallisation des nanograins. Un outil pour étudier les transformations des poudres en fonction de la température est l'analyse calorimétrique différentielle (ACD). Les courbes ACD pour les échantillons broyés sont montrées dans la figure 7.16 ; les courbes ont été enregistrées avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute. A titre de comparaison, l'échantillon de départ (noté ss) a été également mesuré et présenté dans la figure 7.16 [2].

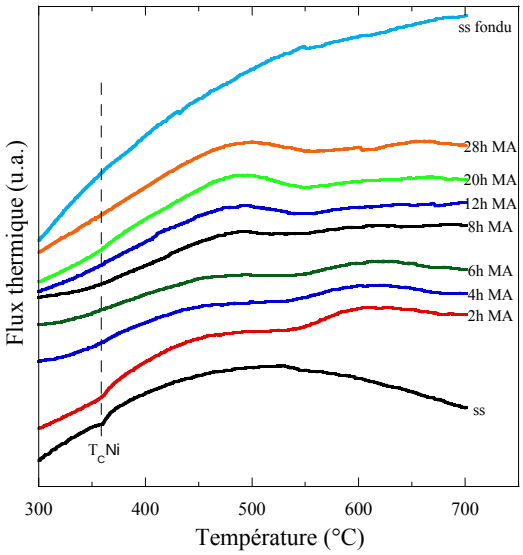


Fig. 7.16 Courbes ACD pour les échantillons Ni-Fe-Cu-Mo broyés et pour l'échantillon de départ (ss) et celui obtenu par fusion (ss fondu). Pour une meilleure visualisation, les courbes sont décalées verticalement.

Pour l'échantillon de départ, une seule transition est observée : à la température de Curie du nickel. L'alliage obtenu par fusion ne montre pas de transformations à plus hautes températures que la température de Curie de l'alliage. Pour les alliages broyés, une transition endothermique dont le commencement est situé entre 436 et 490 °C est observée pour différents temps de broyage. La transition large est due entièrement à la recristallisation des poudres nanocristallines obtenues par broyage.

Pour l'échantillon broyé 2 heures, un petit pic endothermique est vu à la température de Curie du nickel. Ce pic n'est pas visible dans l'échantillon broyé 4 heures, ce qui indique la formation d'un alliage ou d'une solution solide par broyage et recuit et la disparition du nickel.

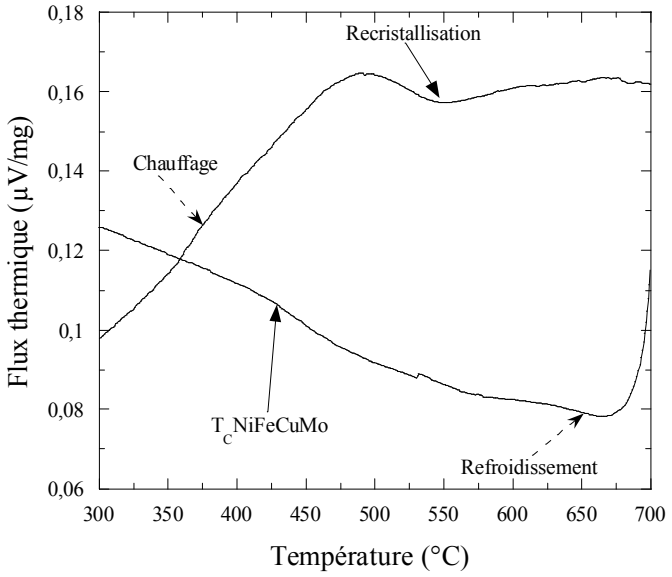


Fig. 7.17 Courbes ACD au chauffage et au refroidissement pour l'échantillon broyé 20 heures. La vitesse de chauffage/refroidissement a été de 10 °C/min.

Comme dans le cas de Ni_3Fe, nous présentons les courbes au refroidissement pour de longs temps de broyage ; la comparaison est montrée sur la figure 7.17. Dans le cas de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo, aucune transformation n'est observée au refroidissement, indiquant le fait que, à haute température, le seul effet présent est la recristallisation des poudres. A la température de Curie de l'alliage (400 °C), un petit changement de pente de la courbe est observé.

7.3 Influence des recuits sur la formation de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo

Les poudres obtenues lors du broyage contiennent un taux élevé de défauts et de contraintes, il est donc indiqué de faire des recuits post broyage. Par recuits, il est aussi possible d'induire la réaction à l'état solide dans le volume de l'échantillon où existe un très bon mélange de nickel, fer, cuivre et molybdène, mais qui n'a pas encore réagi pendant le broyage. Dans la figure 7.18, sont montrés les diffractogrammes (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å) enregistrés pour les échantillons broyés entre 2 et 8 heures et les recuits effectués post broyage à la température de 350 °C.

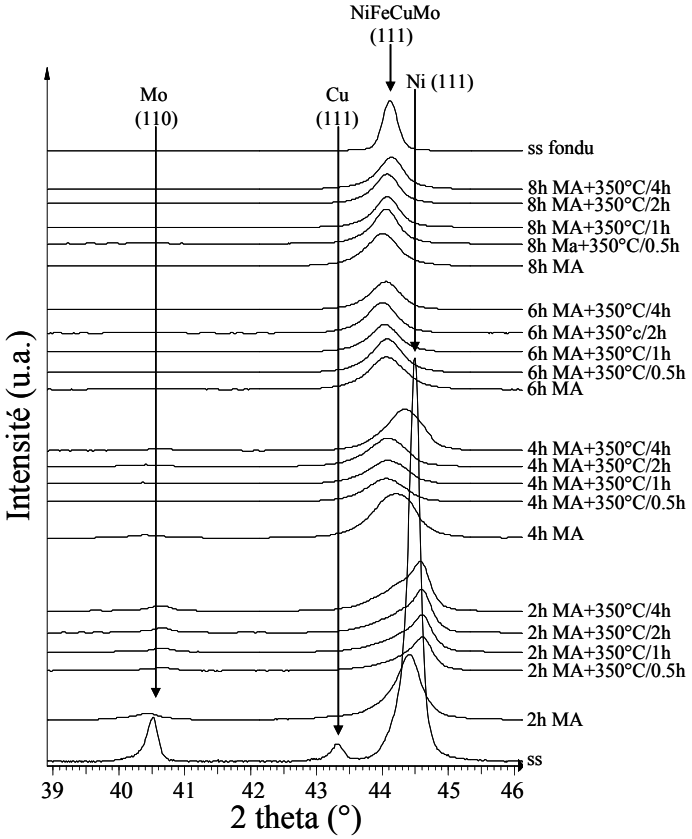


Fig. 7.18 Influence de la durée des recuits pour des faibles temps de broyage sur la formation de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo. Données obtenues par diffraction de rayons X (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å).

Il est visible que les recuits agissent principalement dans les 30 premières minutes, et la poursuite du traitement thermique consolide les transformations faites pendant les premières minutes. Il est aussi visible que les recuits influencent plus nettement les échantillons broyés 2 et 4 heures, et ont de plus faibles effets sur la position des pics pour les échantillons broyés plus longtemps (6 et 8 heures), mais ici ils agissent

plutôt sur la largeur du pic. Pour mieux comprendre les effets des recuits, le pic (111) du nickel est détaillé dans les figures 7.19 et 2.20 pour les échantillons broyés 2 et 8 heures respectivement, différentes durées de recuits sont aussi présentées.

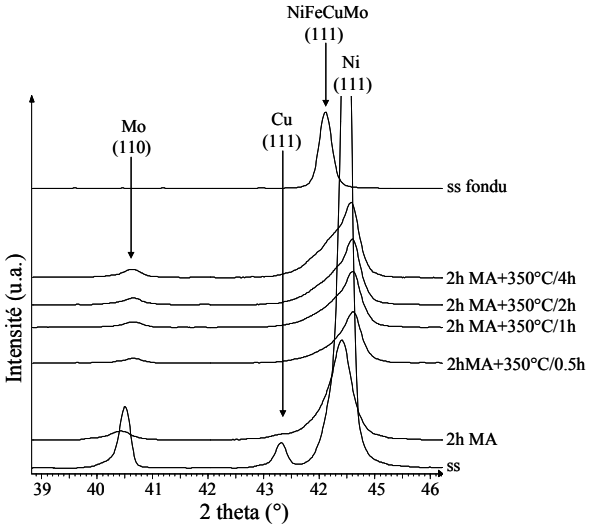


Fig. 7.19 Comparaison entre les échantillons broyés 2 heures et recuits à 350 °C pour diverses durées (diffraction de rayons X, (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å)).

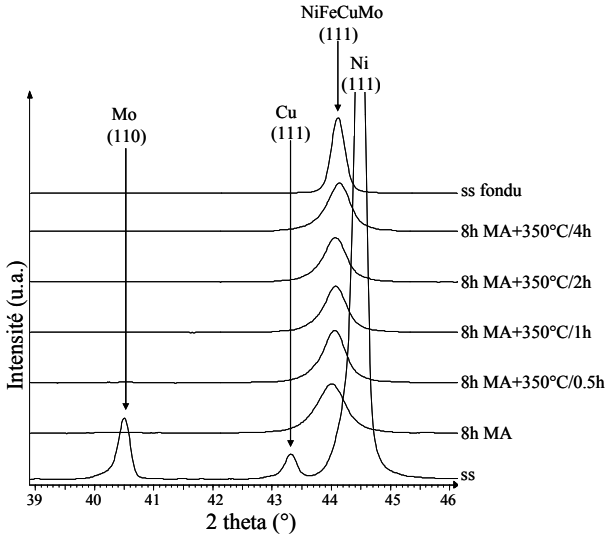


Fig. 7.20 Comparaison entre les échantillons broyés 8 heures et recuits à 350 °C pour diverses durées (diffraction de rayons X (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å)).

En comparant un échantillon broyé 2 heures avec l'échantillon de départ, il est seulement observable une diminution de l'intensité du pic et un léger déplacement vers les plus petits angles. Les deux sont corrèles à l'action du broyage, des défauts sont introduits dans le réseau cristallin, donc la périodicité est réduite et l'intensité du pic diminue. Un recuit de 30 minutes à 350 °C a comme effet de faire apparaître une asymétrie vers les petits angles, asymétrie qui peut signifier l'apparition d'une nouvelle phase qui commence à pousser. Cette nouvelle phase est l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo qui a les pics situés à de plus petits angles que le nickel, comme le montre le diffractogramme pour un échantillon obtenu par fusion et présenté aussi dans la figure 7.19. Ce résultat montre qu'après 2 heures de broyage il est possible de faire un très bon mélange des poudres élémentaires et éventuellement de très petits germes d'alliage, mais l'énergie transférée est encore trop faible pour faire pousser les germes de la nouvelle phase.

Pour un échantillon broyé 8 heures, la position des pics lors du broyage est déjà située aux angles qui correspondent à l'alliage obtenu par fusion, et les recuits ne font qu'éliminer les contraintes (diminution de la largeur des pics). La position très proche de

pics de l'alliage obtenu par mécanosynthèse et de l'alliage ayant la même composition mais obtenu par fusion montre que l'alliage est obtenu par mécanosynthèse dans un volume important de l'échantillon.

Mais un regard plus attentif sur un échantillon broyé 8 heures (figure 7.21) montre que des traces de molybdène sont encore présentes, traces qui ne sont pas complètement éliminées par les recuits. L'augmentation de la durée des recuits a comme effet la réduction en intensité des pics de diffraction de cet élément.

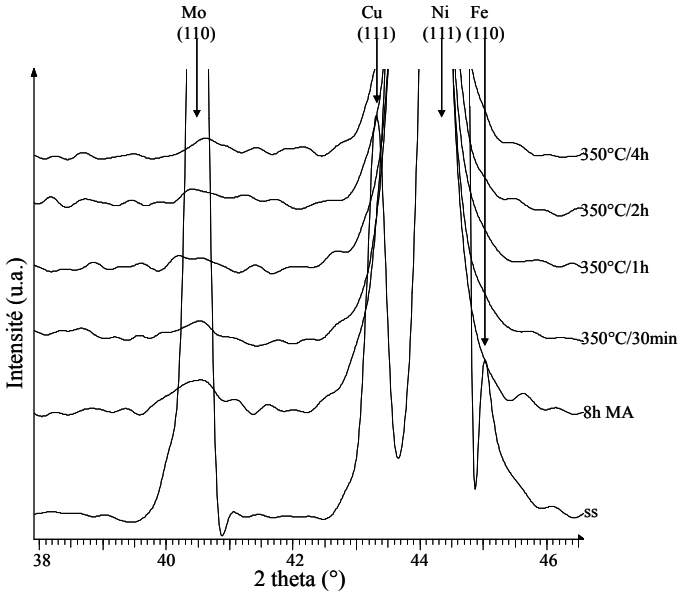


Fig. 7.21 Influence des recuits sur la réaction à l'état solide pour l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo broyé 8 heures (diffraction de rayons X, (Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å)).

Dans la figure 7.21, la réduction de l'intensité du pic est visible, mais non sa disparition complète, ce qui suggère la formation incomplète de l'alliage pour ce temps de broyage, même après l'effet d'un recuit de 4 heures à 350 °C. Une autre possibilité est que les recuits ne favorisent pas la phase 77Ni14Fe5Cu4Mo obtenue dans des conditions hors équilibre et conduisent plutôt l'échantillon vers une autre phase riche en Ni – Fe.

La diffraction de rayons X montre que la structure des poudres Ni-Fe-Cu-Mo, obtenues par mécanosynthèse est nanocristalline. La taille des grains a la valeur de 13 ± 2 nm pour les échantillons broyés 32 heures [3]. Pour les échantillons recuits à 350 °C pendant 4 heures (figure 7.22), une légère diminution de la taille des grains est observée ; après 32 heures de broyage et 4 heures de recuits, la valeur de 17 ± 2 nm est obtenue. Après 76 heures de broyage la taille de grains est de 6 ± 2 nm. La tendance à la

diminution de la taille de grains est aussi observée dans ce cas, comme cela est attendu pour le broyage mécanique [4 - 6].

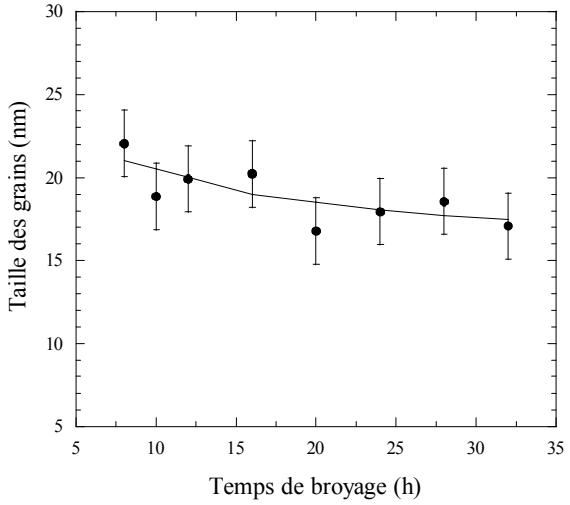


Fig. 7.22 Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés et recuits.

La taille des grains a été calculée pour les échantillons préalablement recuits à basse température pour être sûr d'éliminer la présence des contraintes introduites lors du broyage.

7.4 Propriétés magnétiques

7.4.1 Analyses thermomagnétiques

En plus de la diffraction des rayons X et des neutrons, des mesures magnétiques peuvent donner plus de détails sur la formation de l'alliage Ni-Fe-Cu-Mo par mécanosynthèse. Les analyses thermomagnétiques offrent l'avantage de permettre une étude in situ durant le traitement thermique. Les mesures thermomagnétiques dans un faible champ (moins de 0,1 T) sont présentées sur les figures 7.23 et 7.24. Ces mesures montrent la formation progressive de l'alliage par broyage mécanique, et par broyage mécanique et recuits. Pour l'échantillon de départ (ss), la courbe M^2 en fonction de la température montre deux transitions au chauffage : une à la température de Curie de nickel (T_C = 631 K) et l'autre à la température du Curie du fer (T_C = 1043 K).

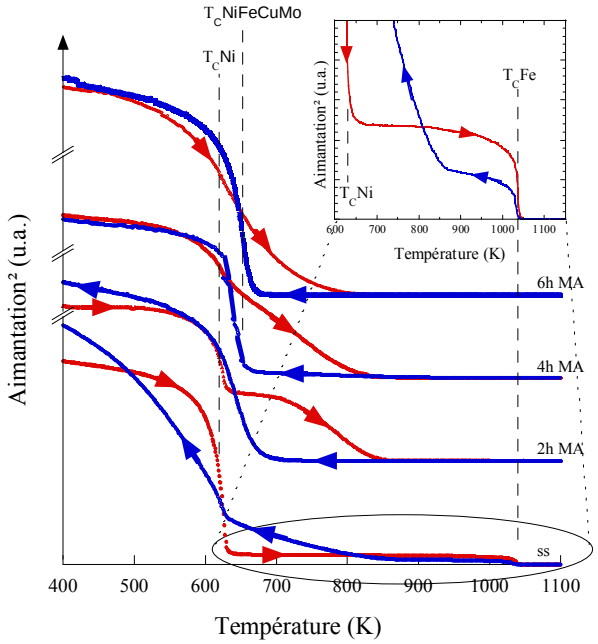


Fig. 7.23 Variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 2, 4 et 6 heures. Pour comparaison, l'échantillon de départ (ss) est aussi présenté.

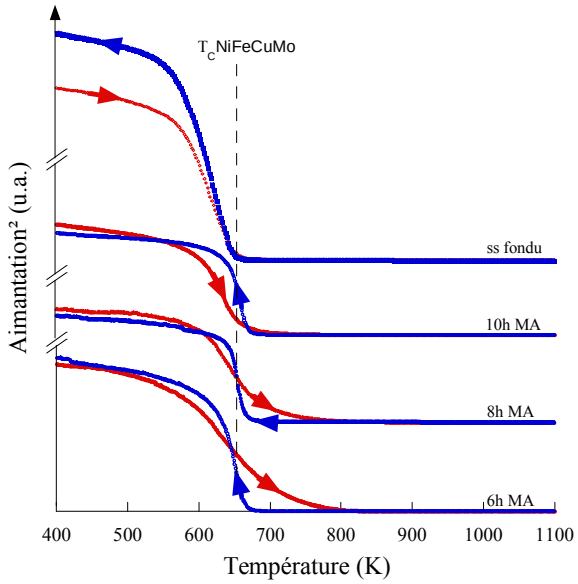


Fig. 7.24 Variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 6, 8 et 10 heures. Pour comparaison, l'échantillon obtenu par fusion (ss fondu) est aussi présenté.

Au refroidissement, la courbe M²(T) montre un mélange de phases ferromagnétiques qui se caractérisent par un étalement des températures de Curie sur une large plage. Ces phases se sont formées à haute température par la diffusion locale des particules de nickel, molybdène et cuivre dans les plus grosses particules de fer. Comme cela est montré pour l'échantillon de départ (figure 7.23), les particules gardent un noyau de fer visible au retour à la température ambiante. Le mécanisme décrit dans le chapitre 5 reste correct, seulement il faut ajouter le molybdène et le cuivre. Ce mécanisme considère que les particules de nickel, de molybdène et de cuivre vont former des phases par diffusion dans les groses particules de fer sur l'influence de la température ou par broyage. Ce processus est possible parce que dans le mélange de départ il existe des grandes particules de fer (la taille moyenne des particules est < 40 µm), particules qui sont entourées par des particules beaucoup plus petites de nickel et de molybdène (environ 5 – 7 µm) [3, 7]. Pour un échantillon broyé 2 heures, au chauffage, on observe le saut à la température de Curie du nickel non réagi pendant le broyage, suivi à plus haute température d'une autre transition plus étendue. Aucune transition à la température de Curie du fer n'est détectée, parce que le fer a réagi avec les autres éléments sous

l'influence de la température avant 1043 K. La transition étendue, correspond à la formation par broyage des phases magnétiques riches en fer. L'augmentation du temps de broyage a comme effet la diminution du saut enregistré à la température de Curie du nickel (réaction du nickel pendant le broyage) et l'extension du domaine des alliages formés par broyage. Pour un échantillon broyé 6 heures aucune trace de nickel non réagi n'est observée, seule la transition étendue de l'alliage avec un intervalle de compositions. En effet, avec la continuation du broyage, des phases de plus en plus riches en nickel commencent à se former (disparition du nickel élémentaire), et la composition commence à virer vers la stoéchiométrie de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo. Pour les temps de broyage de 8 à 10 heures, le domaine de composition de l'alliage qui se forme par mécanosynthèse se réduit, la transition devient plus étroite, donc une homogénéisation de l'échantillon a lieu par broyage. L'homogénéisation est presque accomplie pour l'échantillon broyé 10 heures, ce qui montre la présence d'une seule phase (77Ni14Fe5Cu4Mo). La formation de la phase 77Ni14Fe5Cu4Mo est confirmée par la comparaison avec l'alliage ayant la même composition, mais obtenu par la fusion des poudres élémentaires, comme cela est montré aussi dans la figure 7.24.

En ce qui concerne le refroidissement, il est observé une seule phase qui, pour les échantillons broyés plus de 4 heures, présente une transition étroite qui correspond très bien à l'alliage obtenu par fusion (figure 7.23). Ce comportement montre la formation de l'alliage sous l'effet de la température. Après broyage (2 – 8 heures), l'échantillon présente plusieurs phases, autour de la composition de l'alliage souhaité. Pour 2 et 4 heures de broyage, de bons mélanges Ni – Fe – Cu - Mo non réagis pendant le broyage sont obtenus, et le traitement thermique effectué pendant l'analyse thermomagnétique finalise la réaction de formation de l'alliage commencée par broyage.

Pour l'échantillon broyé 10 heures, la différence entre la courbe enregistrée au chauffage et au refroidissement est minime, aussi les transitions sont très étroites et situées à des positions en très bon accord avec un échantillon obtenu par fusion (630 K) et les références [8 – 12]. Il est donc possible de dire que l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo est obtenu après 10 heures de broyage, conclusion qui est en bon accord avec les mesures de diffraction de neutrons et rayons X discutées précédemment.

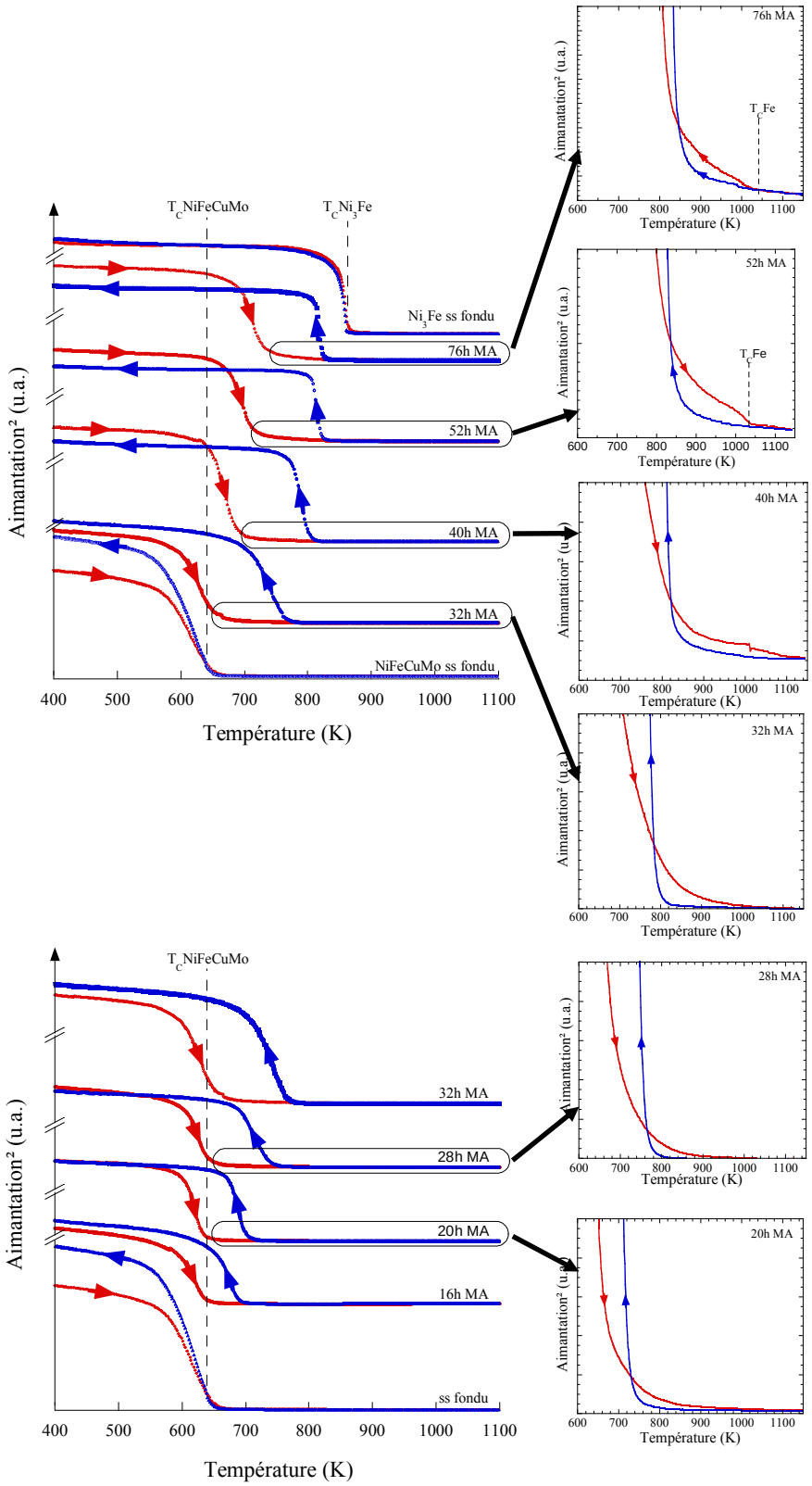


Fig. 7.25 Variation du carré de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 16, 20, 28, 32, 40, 52 et 76 heures. Pour comparaison, les échantillons de départ fondu et Ni_3Fe fondu sont aussi présentés.

Pour les échantillons broyés de 16 à 32 heures, au chauffage une seule transition est visible à la température de 630 K (la température de Curie de l'alliage), mais au refroidissement la transition commence à se décaler vers de plus hautes températures. Pour les échantillons broyés entre 40 et 76 heures, la transition en montée commence elle aussi à se déplacer vers les plus hautes températures. Ce déplacement suggère une transition qui se passe dans l'échantillon d'abord sous l'influence de la température et après sous l'influence du broyage (pour de très longs temps de broyage). Les courbes sont montrées dans les figures 7.25.

Dans la figure 7.26, les températures de Curie au chauffage et au refroidissement sont montrées en fonction du temps de broyage. La différence entre la température de Curie mesurée pendant le chauffage et pendant le refroidissement est montrée dans la figure 7.27.

L'explication pour la différence entre les températures de Curie au chauffage et au refroidissement peut être l'apparition d'une phase riche en fer. En effet, la diffraction des neutrons montre l'apparition de pics de fer pour de longs temps de broyage et sous l'influence de température très élevée des phases riches en fer peuvent se former (le Ni_3Fe peut-être).

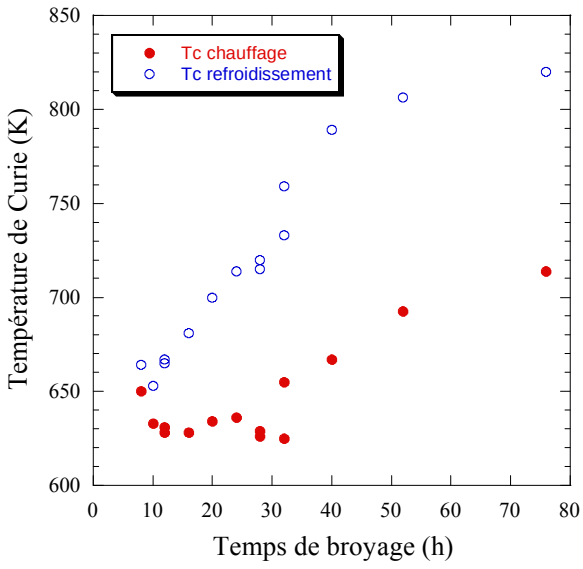


Fig. 7.26 Evolution des températures de Curie en montée et en descente en température, en fonction du temps de broyage.

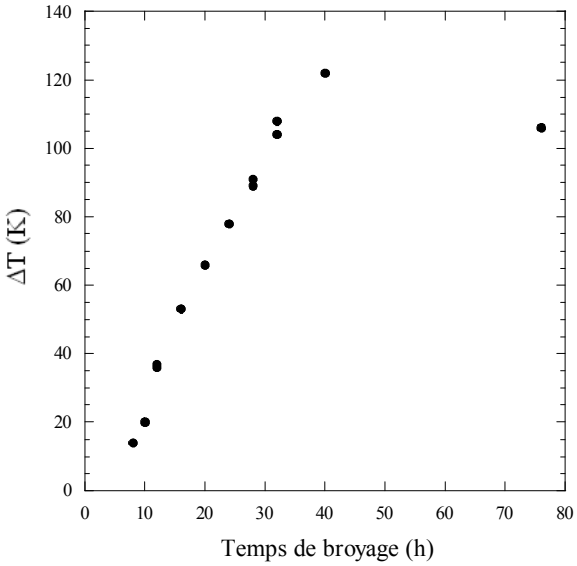


Fig. 7.27 Evolution de la différence entre la température de Curie mesurée au chauffage et au refroidissement.

La présence du fer est observée aussi par l'apparition de la queue à la transition de Curie de l'alliage (figure 7.25), queue inexplicable pour un échantillon déjà formé, mais compréhensible pour un mélange Fe – alliage Ni-Fe-Cu-Mo. La formation de cette nouvelle phase sous l'influence de la température peut être réalisée par le fait que l'alliage est obtenu dans des conditions hors équilibre, et que la température donne suffisamment d'énergie pour former la phase la plus stable lors du refroidissement. Le système peut choisir de conserver la phase formée par broyage ou d'en former une autre qui est peut-être plus stable.

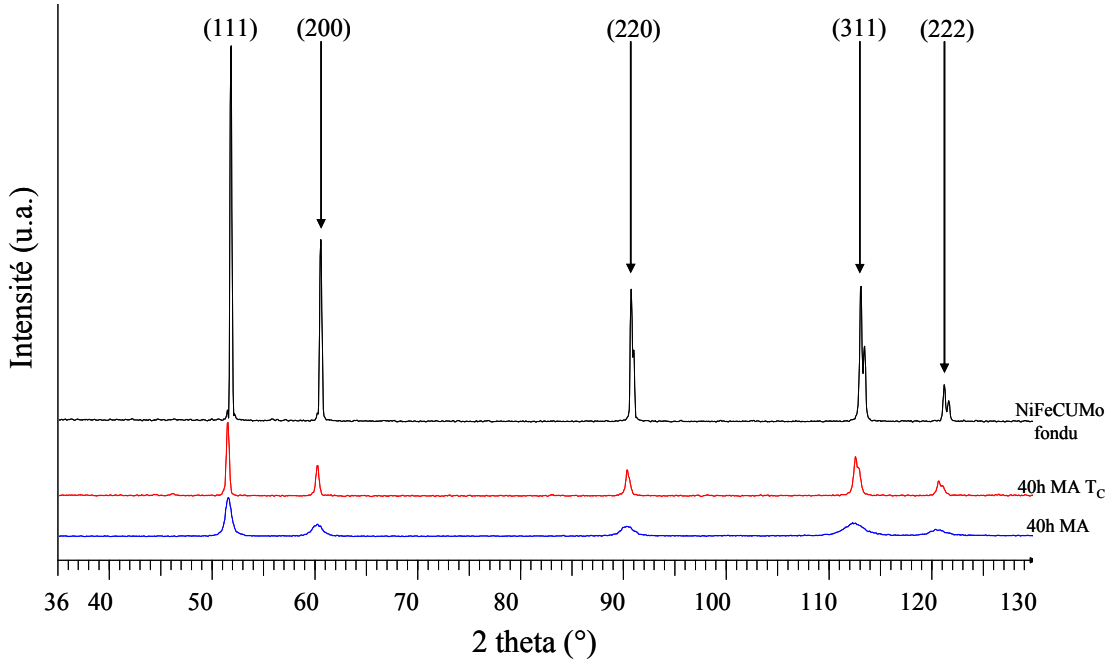


Fig. 7.29 Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X (Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å) pour les échantillons post broyage analysés avec la thermo balance et les échantillons broyés seulement.

Les diffractogrammes des rayons X (Co Kα, λ_1 = 1.788965 Å + λ_2 = 1.792850 Å) effectués après la mesure thermomagnétique montrent la recristallisation des poudres, comme cela était attendu. Une comparaison entre les diffractogrammes de rayons X avant et après la mesure de la température de Curie est montrée dans la figure 7.29. On constate un fort affinement des pics de Bragg et une augmentation de leur intensité.

Pour vérifier si l'échantillon subit une autre transformation, l'échantillon mesuré une fois en analyse thermomagnétique a été remesuré dans les mêmes conditions ; cette fois la transition ne bouge pas et elle est vue à la même température au chauffage et au refroidissement. Les courbes comparatives sont présentées dans les figures 7.30 à 7.33.

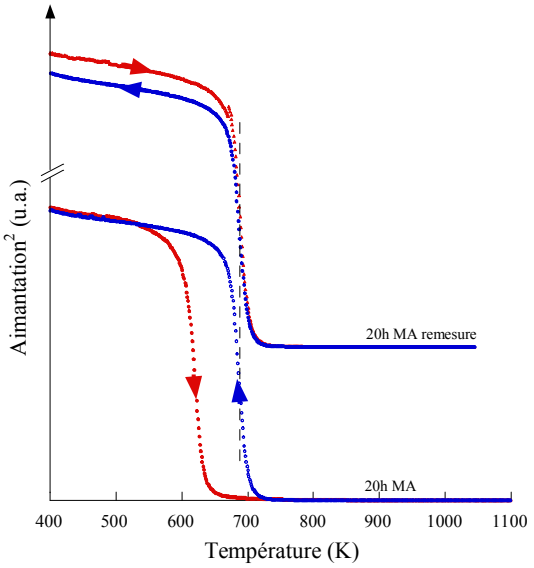


Fig. 7.30 Comparaison entre courbes d'aimantation en fonction de la température pour une première et une deuxième montée à 1100 K pour l'échantillon broyé 20 heures.

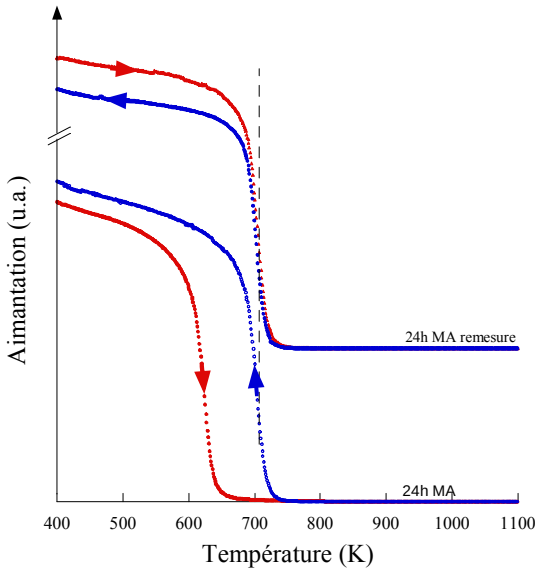


Fig. 7.31 Comparaison entre courbes d'aimantation en fonction de la température pour une première et une deuxième montée à 1100 K pour l'échantillon broyé 28 heures.

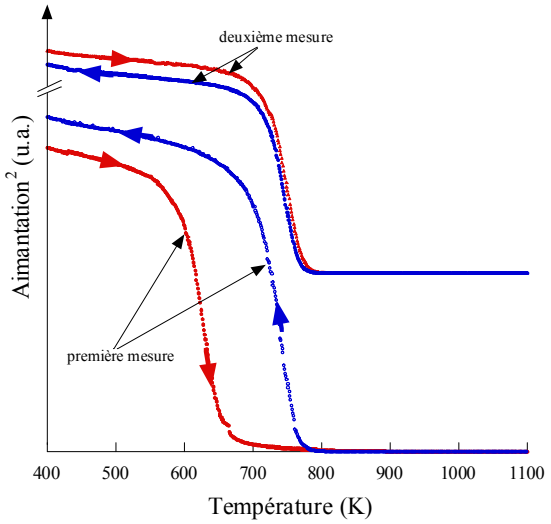


Fig. 7.32 Comparaison entre courbes d'aimantation en fonction de la température pour une première et une deuxième montée à 1100 K pour l'échantillon broyé 32 heures.

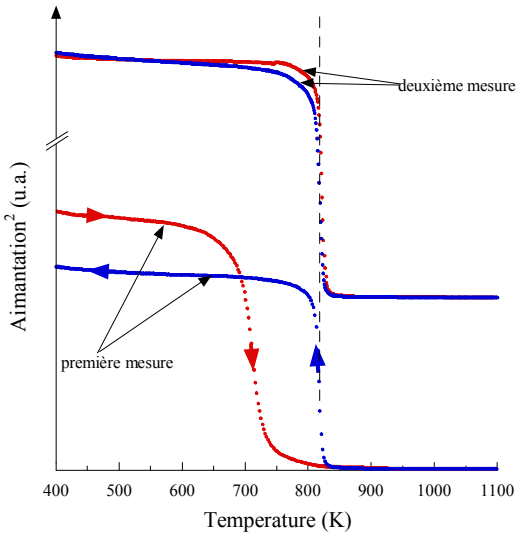


Fig. 7.33 Comparaison entre courbes d'aimantation en fonction de la température pour une première et une deuxième montée à 1100 K pour l'échantillon broyé 76 heures.

Ces résultats confirment le fait que la nouvelle phase qui vient d'être formée reste stable, par le fait que la transition ne change pas de température avec un deuxième ou troisième chauffage à 1150 K. La phase est plus stable que la phase obtenue par mécanosynthèse, car cette dernière n'est pas retrouvée au refroidissement.

7.4.2 Aimantation

Pour compléter la caractérisation des poudres Ni-Fe-Cu-Mo obtenues par mécanosynthèse, nous avons effectué des mesures d'aimantation sur les échantillons broyés et ceux broyés et recuits. Dans la figure 7.32 et 7.33 sont montrées les courbes d'aimantation mesurées pour quelques-uns de ces échantillons. Pour mieux comprendre la formation et l'évolution des propriétés magnétiques des poudres broyées, le mélange de départ (ss) et la poudre de départ fondu (ss fondu) ont été aussi mesurés.

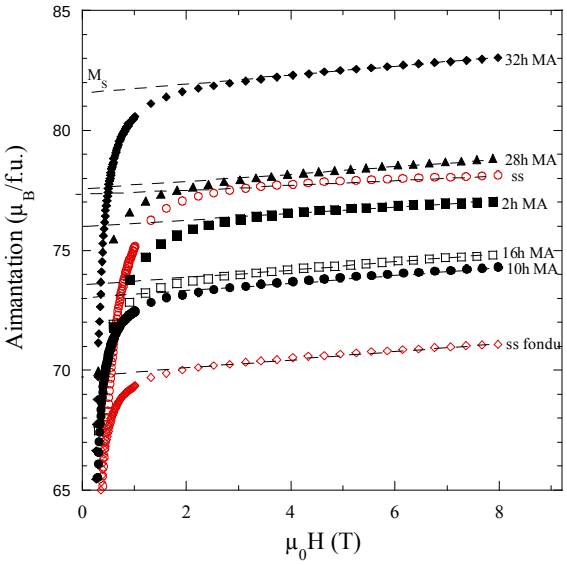


Fig. 7.32 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés entre 2 et 32 heures.

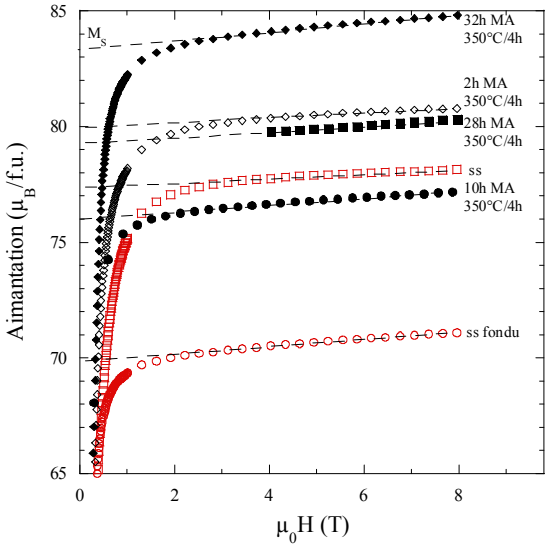


Fig. 7.33 Courbes d'aimantation pour les échantillons broyés entre 2 et 32 heures et recuits pendant 4 heures à 350 °C.

Pour les échantillons broyés, il se trouve que l'aimantation diminue dans les premières heures de broyage, elle va vers la valeur mesurée pour l'échantillon obtenu par fusion. Il semble donc que la phase 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) est obtenue par le broyage. Après 16 heures de broyage, l'aimantation commence à augmenter et pour des échantillons broyés plus de 28 heures, elle est supérieure à l'aimantation mesurée pour l'échantillon de départ. Un recuit effectué à 350 °C pour une durée de 4 heures a comme effet l'augmentation de l'aimantation pour tous les échantillons broyés ; seuls les échantillons broyés autour de 10 heures et recuits ont une aimantation inférieure à l'échantillon de départ (ss).

L'extrapolation linéaire en champ nul de la partie de la courbe d'aimantation où l'échantillon atteint la saturation a permis le calcul de l'aimantation spontanée des échantillons broyés. L'évolution de l'aimantation spontanée en fonction du temps de broyage est présentée dans la figure 7.34.

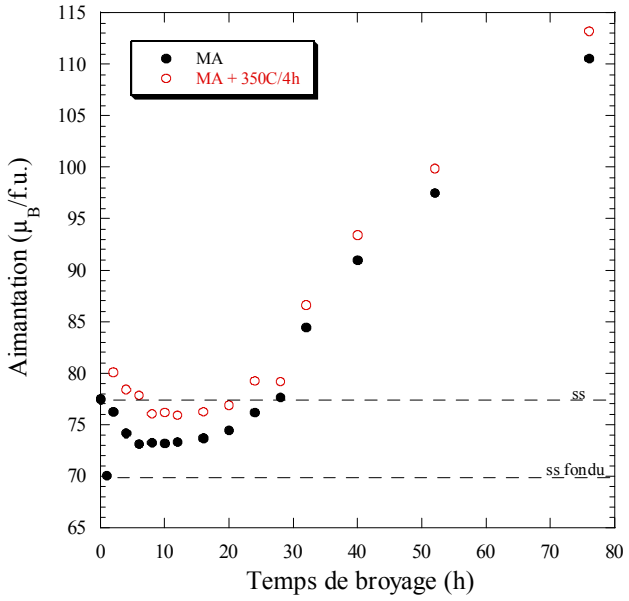


Fig. 7.34 Aimantation spontanée en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés et broyés et recuits à 350 °C (ss est le mélange de poudre de départ).

L'aimantation spontanée présente un minimum en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés 8 – 12 heures. Le minimum correspond à l'obtention de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) par mécanosynthèse et il est retrouvé aussi pour les alliages ternaires (Supermalloy) [13, 14]. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de diffraction de rayons X et de neutrons et avec l'analyse thermomagnétique. Donc la diminution de l'aimantation observée dans les premières heures de broyage correspond à la formation progressive de l'alliage par mécanosynthèse, car l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion est plus petite que l'aimantation de l'échantillon de départ. L'augmentation de l'aimantation après 16 heures de broyage peut correspondre soit à l'introduction d'un taux de défauts de positionnement des atomes dans la maille soit à l'introduction du fer en impuretés lors du broyage prolongé. L'ajout du fer en impureté, ce qui apparaît comme une nouvelle phase est confirmée d'ailleurs par diffraction des neutrons, qui montre l'apparition, pour les échantillons broyés plus de 24 heures, du pic de fer dans les diffractogrammes.

Les échantillons recuits ont une aimantation plus haute et respectent la variation des échantillons seulement broyés en fonction du temps de broyage. Le fait que l'aimantation des échantillons recuits soit plus éloignée de l'aimantation d'un échantillon obtenu par fusion est peut être le signe de ne pas l'utiliser, car cela peut traduire la variation de la composition des phases obtenues après broyage. Un alternative serait d'utiliser des températures de recuits plus basses.

L'aimantation spontanée mesurée à 4 K (figure 7.35) montre seulement une valeur plus grande, tout en gardant le même type de variation en fonction du temps de broyage.

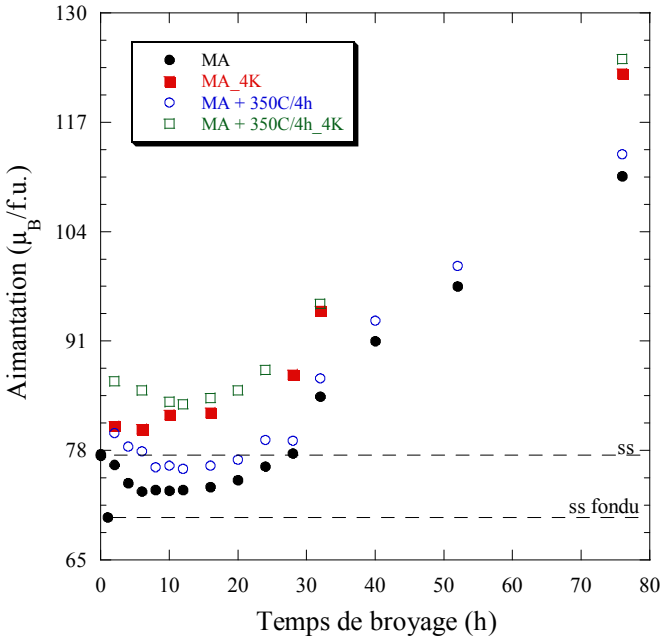


Fig. 7.35 Aimantation spontanée en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés et broyés et recuits à 350 °C, mesurée à 300 et 4 K.

Pour les échantillons peu broyés, où la phase 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) n'est pas complètement formée par le broyage (2 – 8 heures), la variation de l'aimantation en fonction de la durée du recuit a été étudiée. Cette variation est présentée dans la figure 7.36.

L'effet des recuits est plus intense dans les premières minutes de traitement thermique ; après la variation est faible. Pour les échantillons broyés entre 2 et 6 heures, l'aimantation augmente légèrement avec la durée du recuit, mais pour l'échantillon broyé 8 heures elle atteint déjà la saturation après 30 minutes de maintien à 350 °C. Encore une

fois, il faut souligner que l'aimantation des échantillons recuits devient plus éloignée et plus forte que l'aimantation d'un échantillon obtenu par fusion.

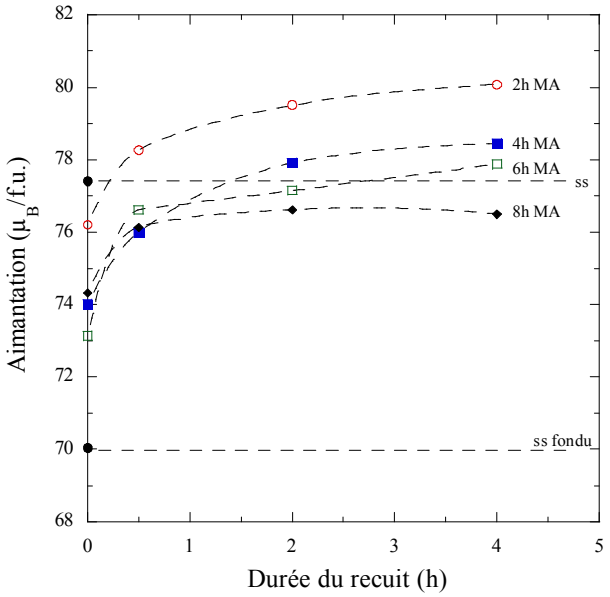


Fig. 7.36 Evolution de l'aimantation spontanée en fonction de la durée du recuit à 350 °C.

En conclusion, si l'aimantation d'un échantillon obtenu par fusion est considérée comme la valeur vers laquelle l'aimantation des échantillons broyés doit s'approcher quand la phase 77Ni14Fe5Cu4Fe (% massique) est obtenue par mécanosynthèse, il est possible de dire que cette phase est obtenue après 10 – 12 heures de broyage de haute énergie. Ce résultat est confirmé par la diffraction des neutrons et des rayons X, qui donnent le même temps de broyage pour l'obtention de la phase. L'aimantation des échantillons broyés est toujours plus grande que l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion, donc laisse entrevoir des propriétés en champs alternatifs plus intéressantes que pour les échantillons obtenus classiquement par fusion.

7.5 Conclusions

L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) a été obtenu par mécanosynthèse pour des temps de broyage allant jusqu'à 76 heures. Les analyses de diffraction des rayons X et de neutrons montrent que cet alliage est la seule phase présente dans les poudres à partir de 10 – 12 heures de broyage de haute énergie. La morphologie des poudres en fonction du temps de broyage montre une augmentation continue de la dimension des particules. Les

recuits effectués à basse température forment de l'alliage pour les faibles temps de broyage (2 – 4 heures) ; leur effet augmente avec la prolongation du recuit.

- Pour les échantillons broyés plus de 24 heures, la diffraction des neutrons montre l'apparition d'une contamination par le fer, cela est vu par la réapparition des pics de fer dans le diffractogramme.
- La taille de grains estimée est de 13 ± 2 nm pour un échantillon broyé 32 heures et de 17 ± 2 nm pour le même échantillon après un recuit de 4 heures à 350 °C et 7 ± 2 nm pour les échantillons broyés 76 heures.
- La température de Curie des poudres est égale à la température de Curie des échantillons obtenus par fusion après 10 heures de broyage.
- Pour les échantillons broyés plus de 16 heures, au refroidissement, la température de Curie se déplace vers de plus hautes valeurs, ceci est dû au fer en impureté provenant du broyage prolongé, et qui réagit avec les autres éléments (plus probablement avec le nickel) puisque les autres éléments ne sont pas magnétiques.
- Le taux de fer rajouté comme impureté devient important après 40 heures, car même au chauffage la température de Curie se déplace vers les plus hautes valeurs.

L'aimantation des échantillons broyés diminue avec le temps de broyage vers la valeur de l'échantillon obtenu par fusion suivi par une augmentation donnée par le fer rajouté comme impuretés, à cause des composants de broyage (billes et jarres).

- Le minimum pour l'aimantation est atteint pour 8 – 12 heures de broyage.
- Le minimum de l'aimantation correspond aussi à la formation de l'alliage par broyage mécanique de haute énergie, comme cela est vu par diffraction des rayons X et neutrons.

L'analyse calorimétrique différentielle montre l'existence d'une transformation située entre 436 à 490 °C ; transformation qui correspond à la recristallisation des nanograins obtenus par broyage.

L'aimantation des échantillons broyés est toujours plus haute que l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion, cela peut être un point positif pour des applications de matériaux magnétiques doux.

Bibliographie :

[1] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics 4 (1996) 339-355

[2] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, Thermal evolution of the Ni – Fe alloys obtained by mechanical alloying, J. All. Comp., soumis

[3] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, NiFeCuMo soft magnetic powders obtained by controlled mechanical alloying and annealing, J. Magn. Magn. 316 (2007) e900-e903

[4] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184

[5] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39

[6] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developements in mechanical activation and mechanosynthesis, J. Mater. Chem. 9 (1999) 305-314

[7] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, Synthesis of the NiFeCuMo soft magnetic powders by mechanical alloying, Proc. 3rd Int. Conf. Powder Metall., RoPM 2005, 7-9 Iulie 2005, Sinaia, Romania, Vol. 2, 887-894

[8] Chicinaş, Ionel, Mărimi magnetice de material, Ed. Casa cărții de ştiință, Cluj-Napoca, 2002

[9] Bozorth, Richard M., Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, Inc, Princeston, New Jersey, 1953

[10] Ferromanetic materials – A handbook on the properties of magnetically ordered substances, vol. 2, Edited by E.P. Wohlfarth, North Holland publishing company, Amsterdam, 1980

[11] G. Couderchon, Alliages fer-nickel et fer-cobalt; Propriétés magnétiques, Techniques de l'Ingénieur, traité de Génie électrique, D 2 130_1-24

[12] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Suivi par mesures thermomagnétiques de la formation d'alliages magnétiques par mécano synthèse, Actes de congrès de la conférence "Matériaux06", 13-17 septembre 2006, Dijon

[13] S. W. Du, R. V. Ramanujan, Mechanical alloying of Fe – Ni based nanostructured magnetic materials, J. Magn. Magn. Mater. 292 (2005) 286-298

[14] O. Isnard, V. Pop, I. Chicinaş, Magnetic and structural properties of the Supermalloy powders produce by mechanical alloying and annealing, J. Magn. Magn. Mater. 290-291 (2005) 1535-1538

Conclusions générales

Dans le cadre de cette thèse, **le composé intermétallique Ni_3Fe et les alliages 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique)** ont été **élaborés par mécanosynthèse**. La taille de grain de ces alliages est située dans le domaine nanométrique. Pour la caractérisation des alliages et du composé intermétallique, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : diffraction de rayons X et de neutrons, microscopie électronique à balayage, mesures magnétiques, mesures thermomagnétiques, analyse calorimétrique différentielle. La confrontation de ces diverses méthodes complémentaires nous a conduit à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. La formation des matériaux doux a été suivie par des méthodes ex-situ (diffraction de rayons X, Microscope électronique à balayage) et in-situ, en temps réel (Analyse calorimétrique différentielle, analyse thermomagnétique).

Nous avons cherché à cerner les meilleures conditions de synthèse, et les conditions (température, durée) de traitement thermique post-mécanosynthèse.

La sensibilité de la diffraction neutronique a été extrêmement utile pour mettre en évidence la présence de contamination par les jarres et/ou les billes lors du broyage long.

Les matériaux étudiés ont un caractère multiéchelle, puisqu'ils sont constitués de particules larges (40µm jusqu'à 3 mm), elles-mêmes assemblant des grains nanométriques. Cela nous a conduit à combiner des méthodes de caractérisation à échelle macroscopique (aimantation, analyse calorimétrique différentielle, …) avec d'autres permettrant une information plus locale, voire nanométrique (diffraction, microscopie électronique, microanalyse X).

Comme **résultats très originaux** issus de cette étude, on peut citer :

- La caractérisation de la formation du composé intermétallique Ni_3Fe par un coefficient de type Johnson-Mehl-Avrami, qui décrit la vitesse de formation du composé par mécanosynthèse et recuit ;
- Une corrélation entre la dimension macroscopique des particules et les propriétés magnétiques pour l'alliage NiFeMo ;
- La détermination de l'énergie de recristallisation pour le composé intermétallique Ni_3Fe ;
- L'extension du diagramme broyage – recuit – transformation pour le composé Ni_3Fe ;

- La formation des alliages à base de nickel au cours de recuits a été analysée.
- Il a été mis en évidence le fait que pour des faibles temps de broyage les recuits favorisent la formation de l'alliage et non la croissance des grains ; quand existe une fraction volumique importante d'alliage (long temps de broyage), la croissance des grains est le processus principal ;
- Nous avons constaté que l'introduction de molybdène dans les alliages binaires Ni-Fe conduit à une formation de l'alliage par broyage légèrement plus difficile ;
- Nous avons conclu que, si pour le composé intermétallique Ni_3Fe les recuits ont des influences positives sur sa formation, pour les alliages NiFeMo et NiFeCuMo, ils n'ont pas les mêmes effets positifs.

Les **propriétés du composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par mécanosynthèse** peuvent être résumées dans les lignes suivantes:

- Le temps minimum pour l'obtention complète de Ni_3Fe par broyage seul est de 12 heures. Les recuits à basse température peuvent réduire ce temps à 8 heures (recuit pendant 4 heures à 400 °C) ou à 7 heures (recuit pendant 4 heures à 450 °C) ;
- La taille de grain après 28 heures de broyage est égale à 18 ± 2 nm ;
- Le paramètre de maille calculé augmente avec le temps de broyage et il est égal à 0,3528 ± 0,00125 nm, après 28 heures ;
- La température de recristallisation des nanograins déterminée expérimentalement est de 502 °C pour les poudres broyées 28 heures ;
- L'enthalpie de recristallisation pour les échantillons broyés 28 heures est de 7.4 J/g ;
- L'énergie de recristallisation calculée pour un échantillon broyé 28 heures est de 1.58 eV ;
- La température de Curie des poudres obtenues par broyage est en bon accord avec la température de Curie des alliages équivalents obtenus par fusion. Cette température est de 873 K pour les poudres broyées 28 heures ;
- L'aimantation des poudres augmente avec le temps de broyage ; pour les échantillons broyés 28 heures elle est légèrement plus petite que l'aimantation d'un échantillon obtenu par fusion ;
- Les recuits influencent positivement l'aimantation des poudres ; pour l'échantillon broyé 28 heures et recuit 4 heures à 350 °C l'aimantation est supérieure à l'échantillon obtenu par fusion ;

- Le champ coercitif diminue avec le temps de broyage et avec la taille de grains, donc avec la formation du composé. Les recuits contribuent à une diminution encore plus forte du champ coercitif des poudres.

Parmi les **propriétés de l'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique), obtenu par mécanosynthèse**, nous avons déterminé :

- Le temps minimum pour l'obtention de l'alliage par broyage est de 16 heures ;
- La taille de grains après 40 heures de broyage est de 7 ± 2 nm ; elle reste approximativement constante dans l'intervalle de broyage de 20 à 40 heures ;
- La température de Curie pour les échantillons broyés 10 – 12 heures est de 673 K, en bon accord avec la température de Curie d'un échantillon obtenu par fusion ;
- Des problèmes de contamination sont trouvés après 16 heures de broyage ;
- L'aimantation à saturation présente un minimum en fonction du temps de broyage. Le minimum est situé à 10 – 12 heures de broyage ;
- Des problèmes de reproductibilité des propriétés magnétiques ont été trouvés pour les diverses séries d'échantillons élaborés.

Pour **l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique), obtenu par mécanosynthése,** les principales propriétés déterminées dans cette étude peuvent être résumées comme suit :

- L'alliage a été obtenu avec un temps minimum de 12 heures de broyage ;
- Une augmentation continue de la taille macroscopique des particules est observée avec l'augmentation du temps de broyage ;
- La taille de grain calculée pour les échantillons broyés 76 heures est de 6 ± 2 nm ;
- La température de recristallisation a été déterminée expérimentalement et trouvée égale à 490 °C pour un échantillon broyé 28 heures ;
- La température de Curie mesurée pour les échantillons broyés 10 heures est de 630 K, en bon accord avec la température de Curie des échantillons obtenus par fusion ;
- Pour les échantillons broyés longtemps, la température de Curie augmente, traduisant un effet d'impurification avec le fer et éventuellement la formation de nouvelles phases sous l'influence de la température ;
- L'aimantation présente un minimum en fonction du temps de broyage ; ce minimum est situé à 10 heures de broyage ;
- L'aimantation des échantillons broyés reste supérieure à l'aimantation des échantillons obtenus par fusion.

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir ces alliages de compositions commerciales (79Ni16Fe5Mo, et 77Ni14Fe5Cu4Mo, % massique) et le composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse, l'étape suivante est de réaliser des petits dispositifs pour la détermination de leur comportement et propriétés en condition d'utilisation dans des champs alternatifs.

Les résultats de cette étude ont fait l'objet de plusieurs articles publiés dans des revues internationales et actes des congrès :

[1] **F. Popa**, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, *Synthesis of the NiFeCuMo soft magnetic powders by mechanical alloying*, Proc. 3rd Int. Conf. Powder Metall., RoPM 2005, 7 – 9 Iulie 2005, Sinaia, Romania, Vol. 2, 887-894

[2] **F. Popa**, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, Nanocrystalline Ni_3Fe magnetic powders obtained by mechanical alloying and subsequent annealing, (MATEHN06, 21-23 Septembre 2006, Cluj-Napoca, Roumanie), J. Optoelectron. Adv. Mater. Accepté

[3] **F. Popa**, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, Magnetic properties of Supermalloy obtained by mechanical alloying, (MATEHN06, 21-23 Septembre 2006, Cluj-Napoca, Roumanie), J. Optoelectron. Adv. Mater. Accepté

[4] **F. Popa**, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, *Suivi par mesures thermomagnétiques de la formation d'alliages magnétiques par mécano synthèse*, Acte de congrès de la conférence "Matériaux06", 13-17 septembre 2006, Dijon, sur CD.

[5] **F. Popa**, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, *NiFeCuMo soft magnetic powders obtained by controlled mechanical alloying and annealing*, (JEMS06, 26-30 June, San Sebastian, Espain), J. Magn. Magn. 316 (2007) e900-e903

[6] **F. Popa**, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, Thermal evolution of the Ni – Fe alloys obtained by mechanical alloying, (ISMANAM07, 26-30 Aout, Corfu, Greece) J. All. Comp., soumis

[7] **F. Popa**, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop, Morphology evolution during high energy milling of the Ni-Fe powders, Presenté à la Confèrence ARM5, 4-7 Septembre,Sibiu, Romania

L'auteur a présenté oralement ou sous forme d'affiche, les résultats issus de cette thèse à plusieurs conférences internationales et écoles d'été :

- III Joint European Magnetic Symposia (JEMS), San Sebastian, 26-30 June, 2006, poster
- 4th International Conference on Materials and Manufacturing Technologies (MATEHN'06), 21-23 September, 2006, oral
- 2è Conference interdisciplinaire sur les matériaux, (Matériaux06), 13-17 Novembre, 2006, poster
- Physique en Clips Jean Souletie, 8 Mars, 2007, Grenoble, France
- 15èmes Journées de la diffusion neutronique, "Etudes structurales par diffraction des neutrons, des bases aux avancées récentes", 10 – 16 Mai 2007, Maubuisson, France
- European School on Magnetism : New magnetic materials and their functions, 9 – 18th Septembre, 2007, Cluj-Napoca, Roumanie

Annexe A : Conversion des unités de mesure [1-4]

	Le symbole	Unité de mesure dans le système CGS	Rapport de conversion (R)*	Unité de mesure dans le système SI
Induction magnétique Densité de flux magnétique	B	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T)
Intensité du champ magnétique	H $\mu_0 H$	Oersted (Oe) Gauss Non défini	$10^3/4\pi$	A/m Tesla (T)
Aimantation (volumique)	M $4\pi M$	uem/cm^3 G	10^3 $10^3/4\pi$	A/m A/m
Aimantation massique	σ, M	uem/g	1 $4\pi 10^{-7}$	Am^2/kg
Moment magnétique	m	uem, erg/G	10^{-3}	Am, J/T

$*\,(valeur)_{SI} = R \cdot (valeur)_{CGS}$

Calcul du moment magnétique par formule :

$$\mu = \frac{\sigma A}{N_A \mu_B}$$

où : μ le moment magnétique ;
σ - aimantation en emu/g ;
N_A – nombre d'Avogadro ($N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1});
A – masse molaire ;
μ_B – le magnéton de Bohr (9.2742×10^{-24} Am²);

Bibliographie :

[1] B. I. Bleaney, B. Bleaney, Electricity and magnetism, Third edition, Oxford University Press, 1976
[2] E. du Trémoley de Lacheisserie, Magnétisme, vol. 1, EDP Sciences, 2000
[3] R. C. O'Handley, Modern magnetic materials, principles and application, John Wiley & Sons, Inc, 2000
[4] V. Pop, I. Chicinaş, N. Jumate, Fizica materialelor – Metode experimentale, Presa Universitară Clujeană, 2001, en roumain

Annexe B : Table de conversion 2-Theta

		Diffraction des rayons X	Diffraction des rayons X	Diffraction de neutrons
Indices Miller	D_{hkl} (Å)	Position 2-Theta Cu $K\alpha_1$, λ = 1.5406 Å	Position 2-Theta Co $K\alpha_1$, λ = 1.788965 Å	Position 2-Theta (λ = 1.28 Å)
111	2.0467	44.217	51.830	36.444
200	1.7725	51.518	60.615	42.332
220	1.2533	75.845	91.069	61.412
311	1.0689	92.221	113.619	73.564
222	1.0234	97.653	121.870	77.422

Paramètre de maille de Ni_3Fe = 0.3545 nm