HAL
open science

Matériaux magnétiques doux Fe-Si de hautes performances obtenus par mécanosynthèse

Cristina Daniela Stanciu

To cite this version:

Cristina Daniela Stanciu. Matériaux magnétiques doux Fe-Si de hautes performances obtenus par mécanosynthèse. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes; Universitatea tehnică (Cluj-Napoca, Roumanie), 2017. Français. NNT : 2017GREAY020 . tel-01661367

HAL Id: tel-01661367

https://theses.hal.science/tel-01661367v1

Submitted on 11 Dec 2017

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.

UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA

Communauté UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

préparée dans le cadre d'une cotutelle *entre la Communauté Université Grenoble Alpes* et *l'Université Technique de Cluj-Napoca*

Spécialité : **Physique des matériaux**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

Cristina Daniela STANCIU

Thèse dirigée par **Olivier ISNARD**
codirigée par **Ionel CHICINAȘ**

préparée au sein de l'Institut Néel, CNRS et l'Université Technique de Cluj-Napoca

dans **les Écoles Doctorales de Physique (Grenoble)** et **Génie des Matériaux et de l'Environnement (Cluj-Napoca)**

Matériaux magnétiques doux Fe-Si de hautes performances obtenus par mécanosynthèse

Thèse soutenue publiquement le **11 Mai 2017**,
devant le jury composé de :

M. Viorel POP
Professeur, Université Babeș-Bolyai, Rapporteur
Mme. Anne VERNIÈRE
Maître de conférence, Université de Lorraine, Rapporteur
M. Cătălin POPA
Professeur, Université Technique de Cluj-Napoca, Examinateur
Mme. Nicoleta LUPU
Directeur de recherche, INCD Fizică Tehnică - IFT Iași, Examinateur
M. Ionel CHICINAȘ
Professeur, Université Technique de Cluj-Napoca, Directeur de thèse
M. Olivier ISNARD
Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée en partie à l'Institut Néel du CNRS (Grenoble, France) et en partie au sein du département de Science et Ingénierie des Matériaux de l'UTCN (Roumanie). Je tiens à remercier la direction de ces unités pour avoir m'accueilli.

Je tiens à remercier sincèrement mes deux directeurs de thèse, les professeurs Olivier Isnard et Ionel Chicinaş pour leurs conseils, leur support constant, et tout leur aide pendant ces années de thèse. Merci aussi pour avoir me donné la possibilité de réaliser cette thèse en cotutelle entre l'Université Technique de Cluj-Napoca et l'Université Grenoble Alpes.

Je voudrais adresser mes remerciements aux membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail de thèse. Je voudrais remercier Mme. Anne Vernière et M. Viorel Pop pour avoir accepté le lourd travail de rapporteur. Je remercie Mme. Nicoleta Lupu d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse et M. Cătălin Popa pour présider ce jury.

Je tiens à remercier aussi les personnes qui m'ont aidé à avancer le travail de cette thèse : Pr. Zeno Spârchez pour tous ses conseils au sujet de la métallurgie des poudres et en particulier au sujet des aciers Fe-Si ; Pr. João Batista da Cunha (Universidade Rio Grande do Sul, Brésil) pour la spectroscopie Mössbauer, pour la patience en avoir m'expliquer et pour tous les discutions sur ce sujet ; M. Florin Popa pour m'avoir aidé avec les analyses EDX et les mesures magnétiques des tores et pour tous ses conseils et discutions ; M. Traian Marinca pour ses suggestions et tout son aide au sujet de l'élaboration des compacts par frittage flash ; Horea Chezan pour l'obtention des tores par électroérosion à fil. Je voudrais également remercier Mme. Nicoleta Lupu, M. Horea Chiriac et Mme. Mihaela Lostun pour avoir m'accueilli dans leur laboratoire à l'INCDFT Iași et pour contribuer à l'élaboration de mes compacts par frittage flash.

Je voudrais présenter mes sincères remerciements aux collègues du groupe Matériaux Magnétiques et Nanomatériaux : M. Florin Popa, M. Traian Marinca, M. Călin Prică, M. Bogdan Neamțu et Mlle. Adriana Sorcoi pour leurs conseils et leur aide pendant l'élaboration de cette thèse et la soutenance des rapports de thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à M. Philippe Plaindoux, M. Sébastien Pairis, M. Frédéric Gay, M. Olivier Leynaud, M. Yves Deschanels (CNRS Grenoble), Mme. Vivian Nassif (ILL Grenoble) pour les formations sur les techniques de mesures utilisées et pour tout leur aide et conseils.

Je tiens à remercier mes collègues de l'Université Technique de Cluj-Napoca : Cristina Voicu, Horea Chicinaș, Silvia Șuta, Violeta Merie, Lorand Bukkosi, Florin Tarța et Sebastian Cora pour leur support pendant les années de thèse.

Je voudrais remercier mes collègues de Grenoble : Răzvan Hirian, Gaëlla Frajer, Marlon Hneda, Fabiano Mesquita, Samuel Rodrigues, Xueyng Hai, Khalil El Hajraoui… pour la convivialité et les discutions pause-café.

Egalement, je voudrais remercier mes amis anciens et nouveaux pour tout leur support moral : Dede, Xeni et Gabi, Cristina, Sorana, Alina, Deea, Dea, Jovi, Jan, Ionela, Alex…

J'aimerai enfin remercier mes formidables parents et frère pour tout le support moral et financier que vous m'avez donné pendant ces années d'études. Un grande merci va vers ma tante Cristina et sa famille. Je voudrais remercier mon fiancé, Alex, pour son compréhension et tout son aide moral et au-delà.

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 tiens à remercier le Programme de coopération français-roumaine Hubert Curien (PHC) – Brancusi, numéro de projet 711/2012 (pour la Roumanie) et 28847YK (pour la France) Autorité National Roumaine pour la Recherche Scientifique, CNCS – UEFISCDI, numéro de projet PN-II-ID-PCE-2012-4-0632.

Je voudrais montrer ma gratitude pour le Grant POSDRU/159/1.5/S/137070 (2014) du Ministry of National Education, Romania, cofinancé par European Social Fund – Investing in People, au sein de Sectorial Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 et la Région Rhône-Alpes et le projet C-Mira pour le soutien financier pendant mes stages à Grenoble.

Table des matières

INTRODUCTION **3**

CHAPITRE 1. NOTIONS GENERALES DE MAGNETISME **5**

1.1. Types de matériaux magnétiques 6
1.1.1. Substances avec des atomes non-magnétiques *6*
1.1.2. Substances avec des atomes magnétiques *6*
1.2. Cycle d'hystérésis magnétique 10
1.3. Pertes magnétiques dans le noyau : pertes fer 12
Bibliographie 14

CHAPITRE 2. ALLIAGES MAGNETIQUES DOUX DE TYPE FE-SI **15**

2.1. Alliages Fe-Si classiques 15
2.1.1. Alliages Fe-Si non-orientées *19*
2.1.2. Alliages Fe-Si orientées *20*
2.2. Méthodes d'obtention des alliages Fe-Si avec une teneur plus élevée de silicium 22
2.2.1. Alliages Fe-Si obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) *22*
2.2.2. Obtention des rubans de l'alliage Fe-Si par hypertrempe a la roue *23*
2.2.3. Alliages obtenus par pulvérisation *23*
Bibliographie 25

CHAPITRE 3. MATERIAUX NANOCRISTALLINS MAGNETIQUES DOUX OBTENUS PAR MECANOSYNTHESE **27**

3.1. Alliages nanocristallins 27
3.2. Obtention des alliages nanocristallins magnétiques doux par mécanosynthèse 29
3.2.1. Processus du broyage mécanique *29*
3.2.2. Type de broyeurs *32*
3.2.3. Paramètres de broyage *35*
3.3. Alliages nanocristallins magnétiques doux de type Fe-Si obtenus par broyage mécanique 38
Morphologie des poudres de type Fe-Si obtenues par la mécanosynthèse *38*
3.3.2. Structure des alliages Fe-Si obtenus par broyage mécanique *40*
3.3.3. La stabilité thermique des alliages Fe-Si obtenus par la mécanosynthèse *43*
3.3.4. Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins Fe-Si obtenus par mécanosynthèse *45*
3.4. Alliages Ni_3Fe obtenus par broyage mécanique 50
3.4.1. Structure des alliages Fe-Ni obtenus par broyage mécanique *51*
3.4.2. Propriétés magnétiques des alliages Fe-Ni *53*
3.5. Pourquoi des composites nanocristallins de type Fe-Si/Permalloy ? 55
Bibliographie 57

CHAPITRE 4. DETAILS EXPERIMENTAUX **65**

4.1. Elaboration des alliages et des composites de type Fe-Si/Ni_3Fe 65
4.1.1. Alliages de type Fe-Si *65*
4.1.2. Poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe *66*

4.2. Caractérisation des poudres 67
4.2.1. Caractérisation structurale de la poudre 67
4.2.3. Caractérisation morphologique des poudres 71
4.2.4. Stabilité thermique des poudres obtenues par mécanosynthèse 71
4.2.5. Caractérisations magnétiques : aimantation à saturation 72
4.2.6. Caractérisations thermomagnétiques des poudres Fe-Si et Ni_3Fe/Fe-Si 73
4.3. Obtention et caractérisation des compacts de type Fe-Si/Ni_3Fe par frittage plasma . 74
4.3.1. Obtention des compacts par frittage plasma 74
4.3.3. Caractérisation de la densité et résistivité électrique des compacts 75
4.3.4. Caractérisation magnétique des tores 76
Bibliographie 77

CHAPITRE 5. CARACTERISATION DES POUDRES DE TYPE FE-SI OBTENUES PAR BROYAGE MECANIQUE 79

5.1. Structure des poudres de type Fe-Si 79
5.2. Etude par spectroscopie Mössbauer 92
5.3. Morphologie des poudres de type Fe-Si 99
5.4. Stabilité thermique des poudres Fe-Si 102
5.5. Analyses magnétiques et thermomagnétiques 103
5.6. Conclusions 111
Bibliographie 113

CHAPITRE 6. CARACTERISATIONS DES POUDRES COMPOSITES DE TYPE FE-SI/NI_3FE 115

6.1. Caractérisation morphologique des poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe 115
6.2. Structure des poudres de type Fe-Si/Ni_3Fe broyées mécaniquement 119
6.3. Stabilité thermique des poudres Fe-Si/Ni_3Fe 121
6.4. Propriétés magnétiques et thermomagnétiques des poudres composites 124
6.5. Conclusions 129
Bibliographie 131

CHAPITRE 7. ETUDE PRELIMINAIRE DES COMPACTS NANOCRISTALLINS MAGNETIQUES DOUX DE TYPE FE-SI/NI_3FE OBTENUS PAR FRITTAGE FLASH 133

7.1. Nature des phases composant des compacts de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash 134
7.2. Densité et résistivité des compacts de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash 139
7.3. Caractérisations magnétiques des composites nanocristallins de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash 142
7.4. Conclusions 151
Bibliographie 153

CONCLUSION GENERALE 154

ANNEXE 1 159

Introduction

Les alliages Fe-Si sont la catégorie la plus importante des matériaux magnétiques doux (30% du marché mondial) à côté des alliages Ni-Fe. Les alliages Fe-Si sont d'intérêt pour de nombreux chercheurs et ingénieurs comme matériaux magnétiques doux, en raison de la perméabilité magnétique élevée et de leur faible coercitivité. Le silicium joue un rôle important dans ces alliages, conduisant à la diminution de l'anisotropie magnétique ce qui va diminuer la coercitivité. En même temps, l'addition de silicium va permettre d'augmenter la résistivité électrique de l'alliage, conduisant à des pertes par courants de Foucault plus petits.

Désormais, d'excellentes performances magnétiques sont aussi obtenues pour des alliages nanocristallins. L'état nanocristallin conduit à des propriétés exceptionnelles qui ont contribué à révolutionner les matériaux magnétiques doux ce qui est d'importance dans le cadre de l'énergie électrique et des dispositifs électromagnétiques. C'est un sujet très actuel dans la communauté scientifique et il constitue un enjeu majeur pour notre société moderne qui souhaite limiter les pertes énergétiques. Les propriétés magnétiques particulières de ces matériaux sont attribuées à leur nature nanocristalline. Il est donc intéressant de chercher à produire d'autres matériaux magnétiques doux à l'état nanocristalin dans le but d'optimiser leurs propriétés magnétiques.

Le broyage mécanique à haute énergie est une voie alternative possible pour l'élaboration de ces matériaux. En effet, le broyage mécanique est une technique permettant de former des composés sans passer par une fusion préalable des constituants. Cette approche hors équilibre est connue pour ses performances pour obtenir un mélange de constituants normalement non miscibles à l'état d'équilibre et/ou pour étendre le domaine de solubilité de certains éléments. Les alliages Fe-Si apporteront une résistivité électrique plus élevée, 4 fois supérieure à la résistivité électrique du Permalloy. D'autre part, le Permalloy a une perméabilité supérieure à celle des alliages Fe-Si (de plus d'un ordre de grandeur). La synthèse des compacts composites nanocristallines utilisant ces deux types d'alliages peut conduire à une combinaison des caractéristiques remarquables de ces deux phases pour des performances optimales.

Guidé par ces motivations scientifiques et la recherche de matériaux performants, cette étude sera consacrée aux alliages Fe-Si obtenus par broyage mécanique et à tester leur potentiel d'utilisation dans des composites de type Ni-Fe/Fe-Si. Elle est structurée en sept chapitres et commence avec un bref rappel sur les notions de base en magnétisme.

Le deuxième chapitre présente les propriétés des alliages Fe-Si classiques et des méthodes d'obtention des alliages de Fe-Si avec une teneur plus élevée en silicium.

Le troisième chapitre discute généralement le processus de broyage mécanique et quelques résultats issus de la littérature sur les principales propriétés des alliages nanocristallins de type Fe-Si et Ni_3Fe obtenues par mécanosynthèse, alliages qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse.

Les méthodes et paramètres d'élaboration des poudres, des compacts de type Fe-Si/ Permalloy et des tores sont présentés dans le quatrième chapitre. Ici sont aussi décrites les méthodes et les conditions expérimentales utilisées pour la caractérisation de ces échantillons.

Le cinquième chapitre discute les résultats issus de l'investigation de poudres de type Fe-Si broyées mécaniquement. Nous avons observé l'influence de la teneur en Si et du recuit sur les propriétés de l'alliage. La formation des alliages et leur structure ont été étudiées par des analyses de diffraction de rayons X (DRX) et diffraction des neutrons. La morphologie des poudres a été observée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons aussi étudié la stabilité thermique de la poudre par analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'évolution de l'aimantation en fonction du temps de broyage (magnétomètre à extraction) et nous avons réalisé des mesures thermomagnétiques (balance Faraday).

Le chapitre six est axé sur l'étude des poudres composites nanocristallines de type Fe-Si/Permalloy. Nous avons suivi l'influence du temps de broyage et de la teneur en Fe-Si sur la structure (DRX), la morphologie et la composition chimique (MEB+EDX), la stabilité thermique et les propriétés magnétiques et thermomagnétiques du composite.

Le chapitre final (sept) est dédié à l'étude des compacts obtenus par frittage plasma. Nous avons étudié l'influence de la température de frittage et du temps de maintien à cette température et aussi la teneur en Fe90Si10 sur la structure, la densité, la résistivité et les propriétés magnétiques des tores.

Chapitre 1. Notions générales de magnétisme

Le but de ce premier chapitre est de faire une brève classification des matériaux magnétiques. Les principales grandeurs qui peuvent être identifiées sur un cycle d'hystérésis et qui caractérisent un matériau magnétique sont aussi brièvement présentées.

L'origine du magnétisme est de nature subatomique, les particules qui constituent l'atome (électrons et nucléons) génèrent, par leur mouvement, deux types de courants microscopiques: les courants orbitaux et de spin. La source du champ magnétique est le déplacement des charges électriques, donc l'électricité. Du point de vue quantitatif, le magnétisme des particules est caractérisé par son moment magnétique μ_{at}, qui est une grandeur vectorielle.

Le moment magnétique d'un atome est la somme des moments magnétiques de spin et orbitaux des électrons. L'aimantation M d'une substance est définie comme la somme des moments magnétiques par unité de volume.

$$M = \frac{\sum \mu_{at}}{V} \tag{1.1}$$

L'aimantation d'une substance peut être différente de zéro en l'absence d'un champ magnétique externe; si un champ magnétique externe est appliqué, la valeur de l'aimantation de la substance va changer. Cette réponse de la substance à l'action du champ magnétique externe est appelée susceptibilité magnétique χ et est définie comme le rapport entre la valeur de l'aimantation et le champ magnétique d'intensité H appliqué:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.2}$$

A partir de la valeur de la susceptibilité magnétique les substances magnétiques peuvent être classées comme [1]:

- Substances ayant une susceptibilité magnétique négative, $\chi < 0$, qui s'appellent substances diamagnétiques.
- Substances ayant une susceptibilité magnétique positive, $\chi > 0$, qui se divisent en deux catégories: substances paramagnétiques (sans interaction entre les moments magnétiques)

et substances ayant un arrangement magnétique ordonné (les moments magnétiques interagissent).

1.1. Types de matériaux magnétiques

1.1.1. Substances avec des atomes non-magnétiques

Le diamagnétisme caractérise les substances qui n'ont que des atomes non magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont rejetés par le champ magnétique vers des valeurs plus faibles. La susceptibilité magnétique est indépendante du champ et de la température et est négative, $\chi < 0$ (Figure 1.1) [2].

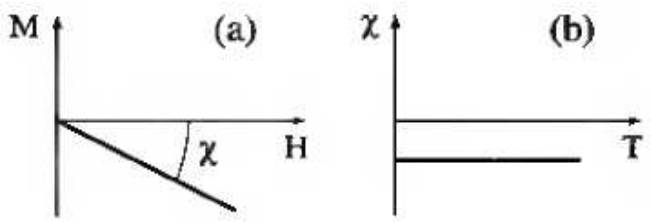


Figure 1.1. Dépendance de l'aimantation du champ (a) et la variation thermique de la susceptibilité pour un matériau diamagnétique (b) [2]

Les couches électroniques de ces substances sont complètement occupées par des électrons, le moment magnétique atomique de ces substances étant égal à zéro, $\mu_{at} = 0$. Lors de l'application d'un champ magnétique externe, les matériaux diamagnétiques sont aimantés dans le sens contraire du champ appliqué, la valeur de l'aimantation est nulle en son absence. La perméabilité magnétique relative est inferieure à 1, $\mu_r < 1$.

Les éléments chimiques diamagnétiques les plus courants sont Cu, Ag, Au, B, Cd, Ge, Hg, Ga, Si, C, et entre les substances nous mentionnons l'eau, le chlorure de sodium, le quartz, le téflon, le laiton, le bronze [3]...

1.1.2. Substances avec des atomes magnétiques

i. Substances sans interaction entre les moments magnétiques

Les substances paramagnétiques sont faiblement attirées par le champ magnétique vers des valeurs plus élevées, $\chi > 0$.

Les couches électroniques sont partiellement occupées par des électrons, mais il n'y a pratiquement pas d'interaction entre les moments magnétiques atomiques, $\mu_{at} \neq 0$. En l'absence d'un champ magnétique externe, la valeur d'aimantation est nulle, mais si on applique un champ magnétique, les moments magnétiques de la substance paramagnétique s'alignent dans le sens du champ. La perméabilité magnétique relative va être $\mu_r > 1$.

Les éléments chimiques paramagnétiques sont les suivants: Al, Ca, La, Mg, Mo, Na, Nb, Pd, Pt, Ta, Th, Ti, V, W, Zr, etc., et parmi les substances nous pouvons mentionner: le chlorure de cuivre, l'oxygène liquide, le sulfate de nickel, etc.

ii. Substances ayant un ordre magnétique

Ces substances sont fortement attirées par le champ magnétique, $\chi >> 0$. Les couches électroniques sont partiellement occupées par des électrons, le moment magnétique par atome est non nul, $\mu_{at} \neq 0$. Les moments magnétiques interagissent, interaction qui peut imposer l'ordre des moments magnétiques même en l'absence d'un champ magnétique externe. Cette interaction est appelée interaction d'échange. Les substances ayant un ordre magnétique sont divisées en 3 catégories:

- substances ferromagnétiques - les moments magnétiques sont ordonnés parallèlement;
- substances antiferromagnétiques - les moments magnétiques sont antiparallèles;
- substances ferrimagnétiques – les moments magnétiques sont antiparallèles, mais sans compensation totale des moments magnétiques orientés antiparallèlement.

Substances ferromagnétiques. La théorie de Weiss explique le ferromagnétisme par l'existence d'interactions entre les moments magnétiques de spin des atomes, des interactions qui donnent lieu à des régions d'aimantation à saturation, appelées domaines d'aimantation ou domaines de Weiss. Les domaines magnétiques sont séparés par des parois de domaine (parois de Bloch), portant sur plusieurs plans atomiques et l'orientation des moments magnétiques atomiques passent plus ou moins progressivement d'un domaine à un autre. Au sein d'un tel domaine, les moments magnétiques atomiques sont orientés parallèlement à l'axe de facile aimantation (Figure 1.2).

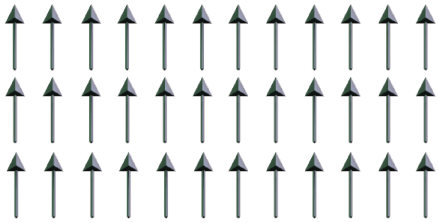


Figure 1.2. Orientation des moments magnétiques dans un domaine de Weiss

La valeur et l'orientation du vecteur d'aimantation varient d'un domaine à l'autre de sorte que, en l'absence d'un champ magnétique externe, l'aimantation résultante est nulle - Figure 1.3 a. L'application d'un champ magnétique externe conduit les moments magnétiques à s'orienter suivant le champ appliqué - Figure 1.3 b.

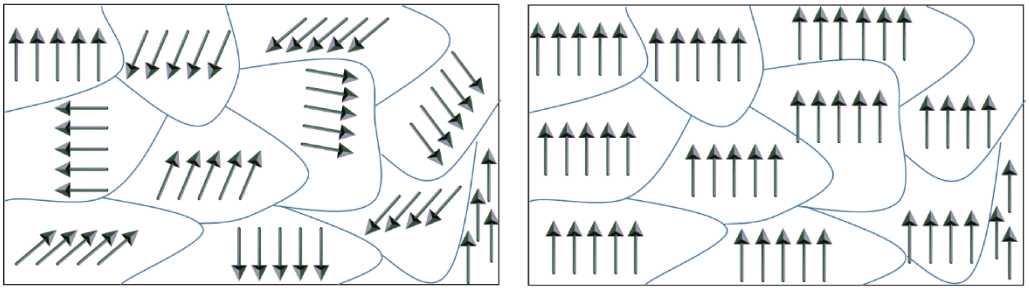


Figure 1.3. Représentation des domaines de Weiss dans un matériau ferromagnétique: a – en l'absence du champ magnétique; b – dans un champ magnétique externe

Un matériau ferromagnétique est divisé en domaines de Weiss aux températures inférieures à la température de Curie (T_C). Lors du passage en-dessous de la température de Curie c'est-à-dire du domaine paramagnétique au domaine ferromagnétique, la formation des domaines magnétiques est accompagnée par le phénomène de magnétostriction.

Il y a 9 éléments ferromagnétiques dans le tableau périodique, dont 3 sont des métaux de transition (Fe, Co et Ni) et 6 sont des terres rares: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. Les températures de Curie sont : 1043 K pour le fer, 1394 K pour le cobalt et 631 K pour le nickel; les terres rares présentent des petites températures de Curie, la plus élevée étant de 293 K pour le gadolinium.

Les matériaux antiferromagnétiques ont des interactions d'échange négatives qui conduisent à un couplage antiparallèle des moments magnétiques - Figure 1.4. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation totale du matériau antiferromagnétique est égale à zéro.

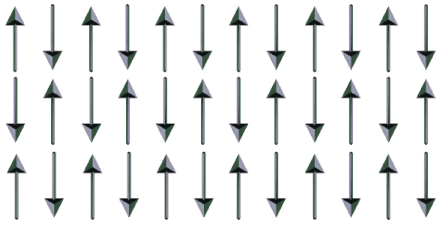


Figure 1.4. Orientation des moments magnétiques atomiques dans un matériau antiferromagnétique

Les matériaux antiferromagnétiques ont un comportement dans un champ magnétique similaire aux matériaux paramagnétiques. Ainsi, à l'application d'un champ magnétique externe, le matériau va avoir une aimantation $M = \chi H$. La susceptibilité magnétique ne dépendra pas ou peu du champ magnétique appliqué, mais va dépendre de la température. La température au-dessus de laquelle l'ordre magnétique d'un matériau antiferromagnétique disparaît, est appelée température de Néel (T_N) et est similaire à la température de Curie pour les ferromagnétiques.

Les métaux de transition Cr et Mnα sont antiferromagnétiques, ainsi que 5 éléments de terres rares: Nd, Ce, Pr, Eu et Sm.

Les substances ferrimagnétiques, comme les matériaux antiferromagnétiques ont les moments magnétiques orientés antiparallèlement, mais les aimantations des sous-réseaux sont différentes, résultant en une compensation incomplète de l'aimantation des deux sous-réseaux - Figure 1.5. Le ferrimagnétisme est donc aussi connu sous le nom d'antiferromagnétisme non compensé.

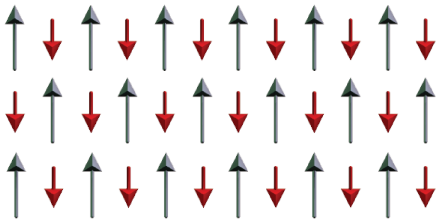


Figure 1.5. Orientation des moments magnétiques atomiques dans un matériau ferrimagnétique

Même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, les matériaux ferrimagnétiques peuvent présenter une aimantation spontanée non nulle, égale à la différence entre les aimantations des deux sous-réseaux couplés antiparallèlement. En présence d'un champ magnétique, les matériaux ferrimagnétiques ont un comportement similaire aux matériaux ferromagnétiques, la susceptibilité magnétique va être dépendante du champ appliqué. Si on

chauffe le matériau à une température supérieure à la température de Curie, l'aimantation spontanée devient nulle, l'ordre des moments magnétiques étant détruit.

Les substances ferrimagnétiques peuvent être des cristaux appartenant au groupe des oxydes métalliques avec la structure du réseau de type spinelle (ferrites doux) ayant la formule chimique générale $MO{\cdot}Fe_2O_3$ où M est un cation métallique divalent (un métal de transition ou un métal normal), tels que: Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} etc. Les ferrites dures ont une structure cristalline hexagonale et la formule chimique est $AFe_{12}O_{19}$, où A peut-être Ba, Sr ou Pb. Les alliages de métaux de transition avec les terres rares lourdes (de Gd à Tm) sont également ferrimagnétiques.

1.2. Cycle d'hystérésis magnétique

Lorsque qu'aucun champ magnétique externe n'est appliqué, un matériau magnétique va avoir une valeur d'aimantation nulle. Quand un champ magnétique externe H est appliqué, il va y avoir dans le matériau des processus d'orientation des domaines magnétiques suivant le champ appliqué ; l'aimantation résultante va être différente de zéro. Des processus de déplacement des parois de Bloch apparaissent et le volume des domaines magnétiques orientés favorablement va augmenter.

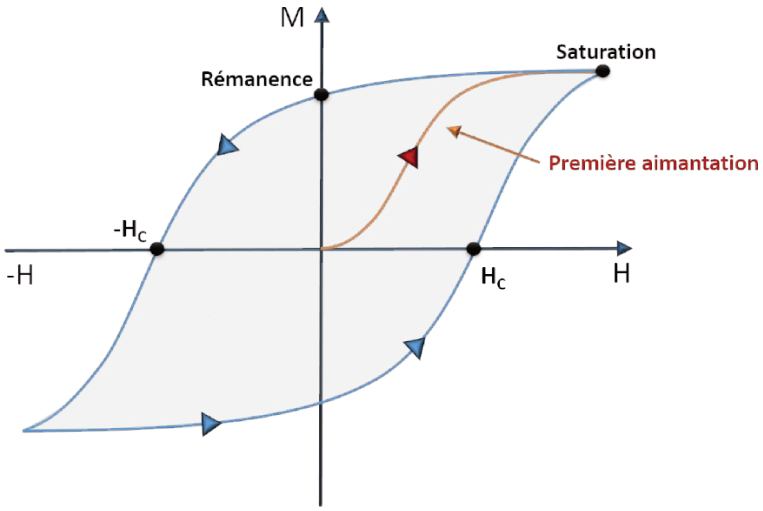


Figure 1.6. Courbe d'hystérésis magnétique

La modification de structures de domaines est réalisée par des mouvements de translation des parois de Bloch, initialement réversibles, après irréversibles et, dans la

dernière phase, par des mouvements de rotation des domaines magnétiques. L'aimantation à saturation, M_s, est atteinte à ce point. Cette courbe, de l'application d'un champ magnétique externe à l'atteinte de l'aimantation à saturation, est appelée la courbe de première aimantation. En revenant à un champ magnétique nul, l'aimantation ne sera pas nulle, il existe une aimantation rémanente. Pour annuler l'aimantation, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique externe de sens inverse à l'initial. Le champ auquel l'aimantation s'annule est appelé champ coercitif ($-H_C$). En augmentant le champ inverse appliqué, cela va conduire à la saturation du matériau qui va être égale en module mais opposée à l'aimantation initiale. Si le champ est inversé de nouveau et sa valeur augmentée, l'aimantation du matériau va être nulle encore une fois pour une valeur $+H_C$ du champ magnétique, puis elle va revenir à la saturation. La courbe d'hystérésis magnétique (Figure 1.6) peut être tracée en coordonnées M-H ainsi qu'en coordonnées B-H. Sur la courbe M-H, l'aimantation va tendre à une valeur constante. En revanche, le cycle d'hystérésis B-H, la densité de flux magnétique B, après avoir atteint la saturation, va augmenter avec l'augmentation de champ magnétique H avec une pente constante, égale à $\mu_0 H$.

Dans un échantillon où il y a peu de défauts, à l'application d'un champ magnétique, les parois de Bloch vont se déplacer presque librement, le champ coercitif ayant des faibles valeurs. Un tel matériau est appelé matériau magnétique doux (Figure 1.7, courbe rouge).

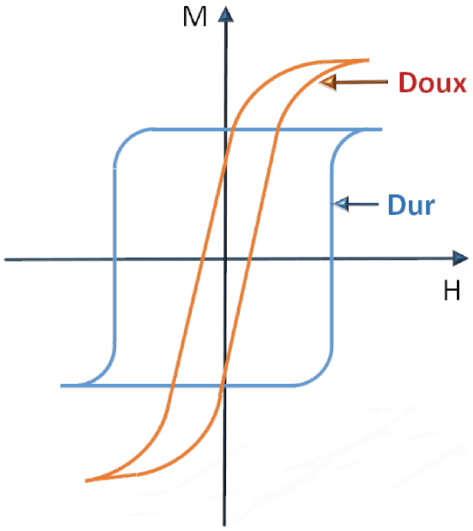


Figure 1.7. Courbes typiques d'hystérésis magnétique pour un matériau magnétique doux (courbe rouge) et un matériau magnétique dur (courbe bleue)

Par contre, lorsqu'il y a de nombreux défauts dans les matériaux (qui constituent des obstacles au déplacement des parois de Bloch) l'aimantation va croître plus lentement avec l'augmentation du champ appliqué ; les champs coercitifs seront beaucoup plus élevés dans ce cas. Il y a deux mécanismes de coercitivité pour les matériaux magnétiques durs : l'anisotropie de forme (spécifique pour les alliages qui souffrent une décomposition spiroïdale - AlNiCo) et l'anisotropie magnétocristalline grande (il apparait dans les structures hexagonales et tétragones, dans les aimants à base de terres rares). Ces matériaux sont appelés des matériaux magnétiques durs – Figure 1.7, courbe bleue [4]. La courbe d'hystérésis d'un tel matériau magnétique est large, tandis que pour un matériau magnétique doux la courbe d'hystérésis est étroite.

1.3. Pertes magnétiques dans le noyau : pertes fer

Les pertes d'énergie ou de puissance dans le noyau magnétique, appelées pertes de ré-aimantation, représentent l'énergie ou la puissance consommée dans les cycles d'hystérésis magnétiques. Il existe deux types de pertes d'énergie dans le noyau, à savoir:

- *Les pertes par hystérésis,* P_h, sont proportionnelles à la superficie d'un cycle B-H et le nombre de cycles effectués dans un intervalle de temps [3];
- *Les pertes par courants de Foucault,* P_F, se produisent lorsque le matériau est utilisé dans des champs magnétiques alternatifs, à cause du phénomène d'induction électromagnétique et dépendent du carré de la fréquence du champ magnétique oscillant et sont inversement proportionnelles à la résistivité du matériau magnétique [5];

Les pertes totales dites pertes fer, P_{Fe}, représentent la somme des pertes par hystérésis et des pertes par courants de Foucault. Les pertes totales peuvent être exprimées par la relation :

$$P_{Fe} = P_h + P_F = (f\eta B_{max}^n + \frac{\pi}{6\rho_e} g^2 f^2 B_{max}^n) \cdot V, \qquad (1.3)$$

avec: f – fréquence du courant d'alimentation (et de la fréquence du champ magnétique oscillant)

η – coefficient de Steinmetz, B_{max} – amplitude du flux magnétique,

n – exposant de Steinmetz (entre 1 et 3, généralement proche de la valeur 2),

ρ_e – résistivité électrique du matériau,

g – épaisseur de l'échantillon et

V – volume de l'échantillon [6].

Aux basses fréquences, les pertes par hystérésis prédominent. Elles diminuent avec l'augmentation de la taille des particules, de la pureté du matériau ferromagnétique et dans le cas d'un traitement thermique de relaxation des contraintes. Après compactage, l'étape principale pour réduire les pertes par hystérésis est un traitement thermique.

Les pertes par courants de Foucault sont dues à la diminution de la résistance électrique du noyau provoquée par le champ électrique alternatif. A l'induction de courants de Foucault dans la matière, deux effets principaux sont observés: l'aimantation incomplète de la matière (effets de surface) et l'augmentation des pertes du noyau. Ces pertes peuvent être réduites par plusieurs méthodes, comme par une augmentation de la résistivité électrique en alliant le matériau ferromagnétique avec un matériau diélectrique, une réduction de la taille de particules ou la couverture de chaque particule par une couche isolante. Cette dernière conduira à la limitation de la propagation des courants de Foucault à une seule particule et une résistivité relativement élevée de l'ensemble du matériau [7].

Bibliographie

[1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Wiley, 2004.

[2] W. Martienssen, H. Warlimont, Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Springer Science & Business Media, 2006.

[3] I. Chicinaş, Marimi magnetice de material. Cluj-Napoca: Casa Cărţii de Ştiinţă, 2002.

[4] F. Fiorillo, C. Appino, M. Pasquale, “Chapter 1 - Hysteresis in Magnetic Materials,” in The Science of Hysteresis, G. B. D. Mayergoyz, Ed. Oxford: Academic Press, 2006, pp. 1–190.

[5] V. Pop, I. Chicinaş, N. Jumate, Fizica materialelor. Metode experimentale. Cluj-Napoca: Presa Universitara Clujeana, 2001.

[6] O. Geoffroy, J.-L. Porteseil, “Soft materials for electrical engineering and low frequency electronics,” in Magnetism, É. du T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, Eds. Springer New York, 2005, pp. 89–154.

[7] H. Kronmüller, S. Parkin, Handbook of magnetism and advanced magnetic materials: Spintronics and magnetoelectronics. John Wiley & Sons, 2007.

Chapitre 2. Alliages magnétiques doux de type Fe-Si

Le deuxième chapitre est dédié aux alliages de type Fe-Si. Ici, nous présentons les caractéristiques principales de ces alliages, leurs avantages, les inconvénients et méthodes d'amélioration. Le chapitre est divisé en deux parties. La première partie discute les deux méthodes d'élaboration des alliages Fe-Si classiques et les propriétés qui résultent du processus d'obtention. La deuxième partie présente des méthodes d'obtention des alliages de type Fe-Si avec une teneur plus élevée en silicium et discute leurs caractéristiques.

2.1. Alliages Fe-Si classiques

A côté des aciers à faible teneur en carbone, les aciers Fe-Si sont la catégorie la plus importante des matériaux magnétiques doux (30% du marché mondial). L'alliage Fe-Si a été développé par le métallurgiste anglais Robert Hadfield en 1900 et est rapidement devenu le matériau de base préféré pour les grands transformateurs, les moteurs et les générateurs. Ils sont utilisés dans le génie électrique classique et ils forment notamment des tôles de Fe-Si (ayant une teneur en silicium de 3% massique) soit avec les grains orientés, soit non orientés. La production mondiale des alliages Fe-Si orientés est de 1,5 millions de tonnes et pour les non-orientés de 6 millions de tonnes. De plus, environ 1000 de tonnes des alliages Fe-Si ayant une teneur en silicium de 6,5% sont produites chaque année [1].

L'utilisation des alliages Fe-Si, couramment appelés aciers au silicium, comme des matériaux magnétiques doux est due au fait que l'anisotropie magnétocristalline K_1 et les paramètres de magnétostriction λ_{100} et λ_{111} de Fe s'approche de zéro avec l'augmentation de la teneur en Si. Plus l'amplitude de ces deux propriétés magnétiques intrinsèques est petite, plus faibles sont la coercitivité H_C et les pertes magnétiques en courant alternatif, P_{Fe}.

La fréquence du courant d'alimentation, l'amplitude du flux magnétique, la résistivité électrique du matériau, l'épaisseur et le volume de l'échantillon sont les facteurs qui doivent être contrôlés pour obtenir des pertes minimales. L'augmentation de la résistivité électrique par la teneur en Si conduit à la réduction des pertes par courants de Foucault, comme indiqué par la relation 1.3 qui a été décrite au chapitre 1.

L'addition de silicium au fer modifie profondément le diagramme de phase, comme le montre la Figure 2.1.

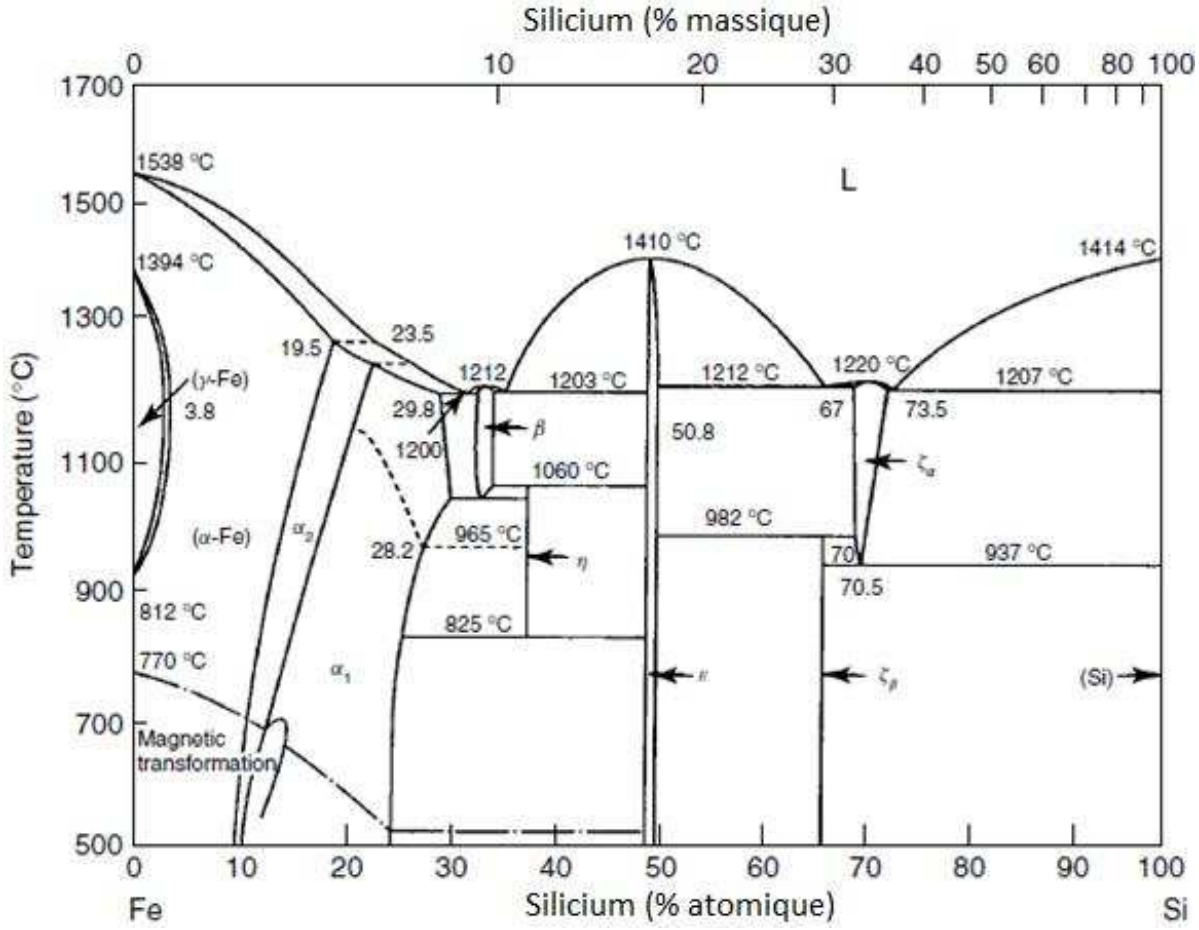


Figure 2.1. Diagramme de phases Fe-Si [2]

Le diagramme montre une très petite plage de stabilité de la phase γ, ce qui indique que la phase α ferromagnétique peut être traitée thermiquement dans une large gamme de températures sans avoir une transformation de phase qui diminuerait les performances de la phase magnétique douce du matériau par les défauts de réseau induits [3]. La température de la transformation α → γ est augmentée et celle de la transformation γ → δ est baissée jusqu'à ce que les deux se rencontrent à environ 2,5% massique de Si, formant un domaine de phase γ qui est fermée. En conséquence, l'alliage contenant plus de 2,5% massique de Si va avoir une structure cubique centrée, à toutes les températures jusqu'au point de fusion. Cela signifie que ce type d'alliage peut être recristallisé à toutes températures, sans changements de phases. Par contre, ça peut être difficile dans le cas du fer pur ou à des

teneurs basses en Si, à cause de la transformation γ → α en refroidissant à la température ambiante [4].

La partie riche en Fe du diagramme de phases Fe-Si (Figure 2.2) montre 3 régions structurales à la température ambiante jusqu'à 30% atomique de Si: la solution solide désordonnée cubique volume centré A2 (Feα), la solution solide ordonnée cubique volume centré B2 (α_2) et la phase ordonné DO3 (α_1) qui a une structure de type Fe_3Al [5].

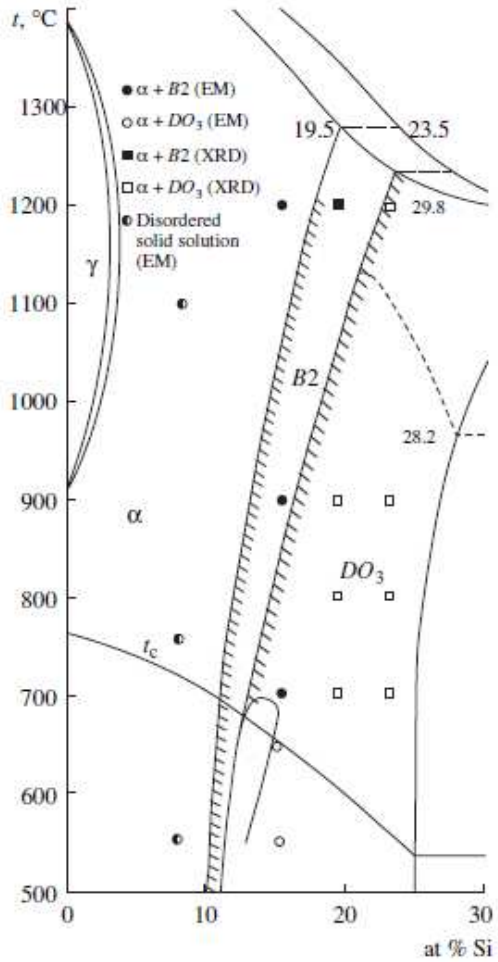


Figure 2.2. Partie riche en Fe du diagramme Fe-Si [6]

Pour des teneurs de moins de 10% atomique de Si la structure désordonnée A2 (Im3m) avec trois sites atomiques différents peut être observée. Ils correspondent aux atomes de Fe ayant 8, 7 et 6 atomes de Fe premiers voisins. Les alliages Fe-Si avec une teneur de Si comprise entre 10-20% de silicium forment deux types de structures ordonnées: B2 (Pm3m) et DO3 (Fm3m) à base du réseau cristallin CVC fondamental (Im3m). Jusqu'à environ 11% atomique de Si, la structure B2 est formée à partir de la solution solide CVC désordonnée A2. Pour des

teneurs plus grandes de Si, la distribution des atomes va avoir un ordre de type DO3, qui a deux types de sites atomiques (Figure 2.3) : 1/3 des atomes de Fe ont 8 atomes de Fe premiers voisins (sites D) et 2/3 ont 4 atomes Si premiers voisins et 4 atomes de Fe premiers voisins (sites A) [7-8].

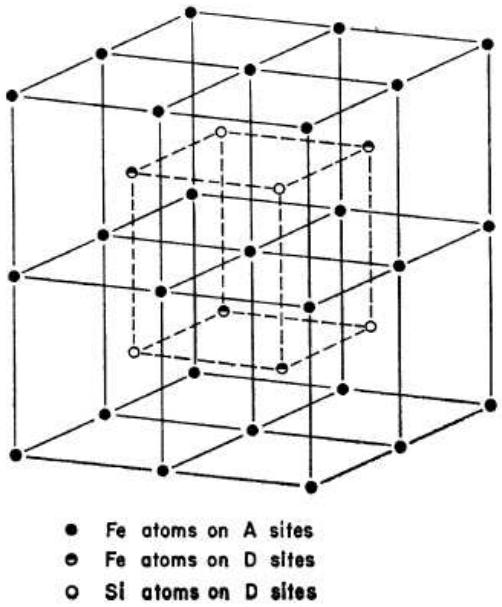


Figure 2.3 Cellule unitaire de la structure Fe_3Si ordonnée (DO3) [7]

Concernant les propriétés magnétiques, on observe que si le silicium est allié avec le fer, le moment magnétique par atome de l'alliage est réduit. Le point de transition magnétique décroît de 770 °C pour le fer pur à 530 °C pour le composé Fe_3Si ordonné.

Les alliages Fe-Si classiques sont des matériaux magnétiques doux avec une teneur en Si comprise entre 0,5 - 5% massique. Ils sont utilisés sous forme de tôle, en particulier pour des applications dans la construction des transformateurs. Deux types d'alliages Fe-Si sont utilisés dans l'industrie: l'acier dynamo, ayant une teneur en Si comprise entre 0,8 à 2,3% massique, et les aciers pour transformateur, contenant 3,5 à 4,5% massique de Si. Le silicium joue un rôle important dans ces alliages, conduisant à la diminution de l'anisotropie magnétique et en même temps va permettre d'augmenter la résistivité électrique d'environ 6 fois celle du fer, ce qui diminue la coercitivité et les pertes par courants de Foucault. La présence de silicium dans ces alliages a encore deux avantages très importants: provoquer la décomposition de toutes les inclusions non magnétiques du graphite en cémentite et

favoriser le passage de l'oxygène du FeO en SiO_2 ce qui est moins nocif pour les propriétés magnétiques de l'alliage [9].

Une distinction est faite entre les alliages Fe-Si non-orientés, isotropes (NO), et à grains orientés (GO). Les aciers non orientés sont principalement appliqués dans les machines tournantes où le matériau est exposé à des directions de flux magnétique variable. Les aciers à grains orientés avec une texture de type Goss sont utilisés principalement comme matériaux de base pour les transformateurs de puissance. Si la teneur en silicium dépasse 4% en masse, les aciers Fe-Si sont cassants et le laminage classique à froid devient impossible et donc la mise en forme aussi. Ceci est une contrainte majeure en termes de production industrielle.

2.1.1. Alliages Fe-Si non-orientées

Les alliages Fe-Si non-orientés (NO) sont généralement laminés avec des épaisseurs comprises entre 0,65 mm et 0,35 mm et avec des teneurs en Si allant jusqu'à 3,5% massique. Selon leur teneur en silicium, les aciers au silicium NO sont classés dans des alliages de faible teneur en Si, utilisés dans les petits appareils et des alliages avec une teneur élevée en Si pour les grosses machines (moteurs et générateurs). La Figure 2.4 présente les intervalles des paramètres typiques de traitement des alliages Fe-Si NO [3].

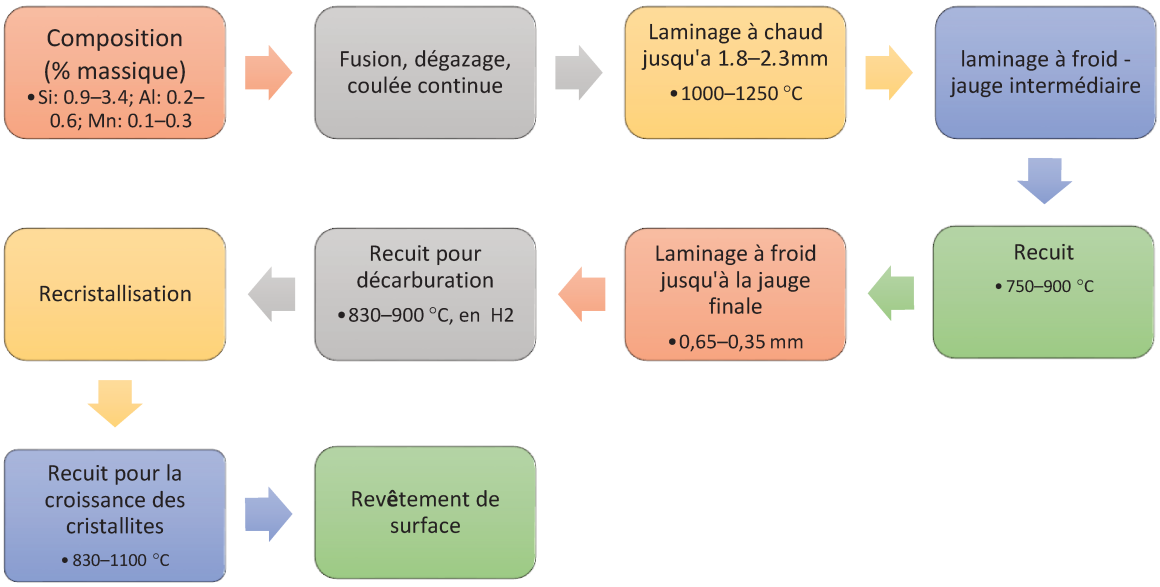


Figure 2.4. Intervalles des paramètres typiques de traitement des alliages Fe-Si NO

Pour avoir des propriétés magnétiques optimales, des caractéristiques microstructurales appropriées (taille de cristallites optimale) et un faible contenu d'impuretés sont nécessaires. Les facteurs critiques dans le processus d'obtention des tôles de Fe-Si sont le comportement mécanique lors de la perforation de tôles magnétiques, la couverture de l'alliage avec des couches isolantes, et l'accumulation des contraintes dans les noyaux magnétiques. Pour améliorer la texture et/ou contrôler la morphologie des précipités une addition de petites quantités (50-800 ppm massique) de Sb, Sn, ou des métaux de terres rares est possible. La réduction à froid en une seule étape représente une variante de base du schéma ci-dessus. Le recuit final a comme but la croissance de cristallites, conduisant à des pertes minimales. La couverture des tôles fournit l'isolation électrique inter-lamellaire nécessaire [10].

2.1.2. Alliages Fe-Si orientées

Ces alliages sont soumis à un processus de texturation cristallographique, dans lequel les grains cristallins sont orientés avec l'axe de facile aimantation (100) parallèle à la direction du laminage (la texture de Goss) et parallèle et perpendiculaire à la direction de laminage (texture cube) - Figure 2.5.

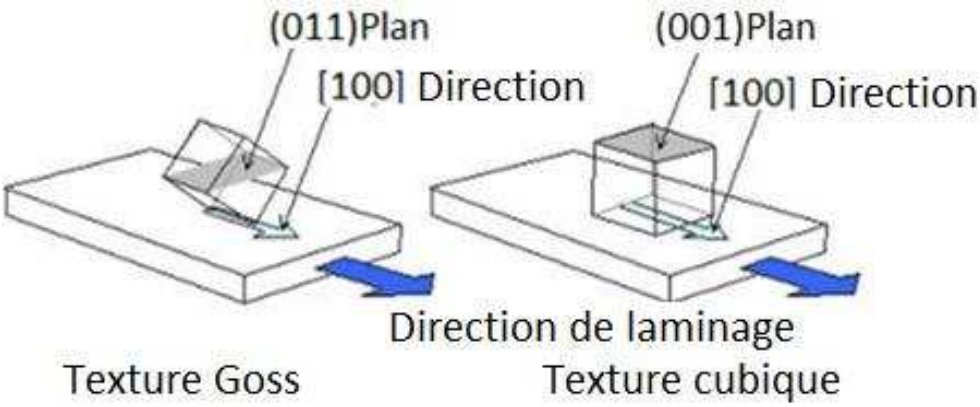


Figure 2.5. Texturation cristallographique dans les tôles de Fe-Si

Ces matériaux ont été initialement développés par le métallurgiste américain Norman Goss en 1933. Il a découvert que le laminage à froid d'un alliage Fe-Si avec des recuits intermédiaires, plus un recuit final à haute température, va produire des tôles avec de meilleures propriétés magnétiques dans la direction de laminage que pour les tôles laminées

à chaud. Cette amélioration est due à une texture magnétiquement favorable, produite par la recristallisation secondaire au cours du recuit à haute température. Les tôles à grains orientés sont entrées en production commerciale vers 1945 et depuis les propriétés ont été constamment améliorée. Le matériau est maintenant produit régulièrement avec des pertes en noyau de 1W/kg (au B_{max} = 1,7 T, l'épaisseur de 0,23 mm) et ces tôles sont le standard pour les gros transformateurs [4].

Les détails du procédé de fabrication d'acier au silicium orienté sont exclusifs, et ils ne sont pas identiques pour tous les fabricants, mais les étapes importantes restent les mêmes. Il existe de nombreuses variantes de texturation des alliages Fe-Si. En général, l'alliage est laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de 2 mm. Pendant ce processus, la teneur en carbone tombe à 0,01% massique. Le matériau est ensuite soumis à un laminage à froid avec une réduction de 70 à 80%, suivie d'un temps de recuit de courte durée à 950 °C, en obtenant ainsi un matériau fortement texturé ayant de petits grains cristallins. Le matériau ainsi obtenu est soumis à un laminage à froid à un degré critique de durcissement, avec une réduction de seulement 4%. Pour baisser la teneur en carbone jusqu'à 0,005% et aussi pour assurer la croissance des cristallites, le matériau est soumis à un recuit final à 1150 °C sous hydrogène [11].

La texture cubique rend les directions faciles (100) dans tous les grains presque parallèles entre eux et à la direction de laminage des tôles. Les propriétés magnétiques dans cette direction sont donc excellentes, et toutes les propriétés citées pour les tôles orientées se réfèrent à cette direction. Les propriétés magnétiques dans les autres directions sont considérablement inférieures à celles dans la direction de laminage; par exemple, la perméabilité à 1,5 T dans la direction transversale est inférieure à 2% de la perméabilité dans la direction de laminage.

2.2. Méthodes d'obtention des alliages Fe-Si avec une teneur plus élevée de silicium

Les alliages Fe-Si contenant 6,5% de silicium ont d'excellentes propriétés magnétiques douces telles qu'une perméabilité magnétique élevée, une magnétostriction presque nulle et des faibles pertes magnétiques [12]. Les alliages contenant plus de 3,5% massique de silicium sont fragiles et difficiles à laminer, donc plusieurs méthodes d'obtention de ces alliages ont été essayées, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD – chemical vapour deposition en anglais), dépôt physique en phase vapeur (PVD – physical vapour deposition en anglais) par des techniques de refroidissement rapide, techniques de diffusion etc. Des alliages à haute teneur en silicium ont été obtenus aussi en laminant la poudre (DPR – direct powder rolling en anglais) [13].

2.2.1. Alliages Fe-Si obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les tôles magnétiques de Fe-Si avec une teneur plus élevée de Si peuvent être préparées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un procédé par lequel le Si supplémentaire est introduit dans le matériau en exploitant une réaction chimique à haute température entre un composé gazeux de Si et la surface de la tôle [14]. Les premières applications de CVD aux tôles des Fe-3,25% de Si avec une texture cubique ont été étudiées par Ames et Houze en 1969. La teneur en silicium a été augmentée jusqu'à 6,7% par la réaction des tôles chauffées avec le $SiCl_4$. Ils ont obtenu une amélioration des propriétés magnétiques, notamment les pertes dans le noyau, la magnétostriction et la coercitivité [15]. Crottier – Combe et al [14] ont aussi étudié l'effet de l'addition de Si aux tôles de Fe – 3% Si par la méthode CVD en portant le matériau sous une atmosphère de $SiCl_4$ à 1000 °C pendant 1 heure, suivi par un recuit final à 1000 °C pendant 13 heures, pour obtenir un matériau homogène. Ainsi, ils ont obtenu l'alliage Fe-6,5% Si. Ils disent que grâce à la diminution de la magnétostriction principalement, qui favorise une plus grande densité des parois de domaine et un champ coercitif inférieur, la distribution des champs internes a diminué après le traitement CVD [14].

2.2.2. Obtention des rubans de l'alliage Fe-Si par hypertrempe a la roue

Des rubans ductiles d'alliage Fe - 6,5% massique Si peuvent être réalisés par hypertrempe. Une fois soumis à des traitements de recuit appropriés, ils présentent un excellent comportement magnétique doux, issu de la combinaison avantageuse de propriétés intrinsèques et structurales. Une forte texturation de type (100) [0vw] recristallisée est généralement observée dans les rubans recuits [16-17]. Les caractéristiques magnétiques dépendent de la teneur en silicium et des conditions de traitement thermique. Une nette amélioration des propriétés magnétiques de ces rubans est observée après un recuit à 1370 K sous vide [18]. Cette méthode d'obtention des alliages Fe-Si est utile pour diminuer la taille des grains et la micro-dureté par rapport au procédé de laminage classique pour l'alliage Fe-6,5% massique de Si [19]. Les rubans montrent deux transitions magnétiques à 676 et 760 °C en raison de la formation de la phase ordonnée B2 et la phase paramagnétique désordonnée A2, respectivement. La modification de la résistivité électrique par rapport à la température de recuit varie en fonction des transitions de phase ordre-désordre. Les propriétés magnétiques changent à trois stades différents avec la température de recuit. La perméabilité devient maximale et la coercitivité est minimale après un recuit à 850 °C. Les propriétés magnétiques douces de Fe 6.5% massique de Si sont améliorées lors du recuit à cause de la transformation d'A2 en B2, ou les domaines B2 sont dispersés dans la matrice A2 désordonnée [20].

2.2.3. Alliages obtenus par pulvérisation

Le processus de formation par pulvérisation est une variante du procédé de solidification rapide et est basé sur l'atomisation d'un courant de métal liquide par un gaz inerte [21].

Lima et al [22] ont montré de bonnes propriétés magnétiques sur l'alliage Fe- 6.5%Si obtenu par pulvérisation et recuit à 1250 °C pendant 1 h sous vide. Ils ont obtenu une perte de puissance de 1,30 W/kg, une perméabilité maximale de 15270 et une coercitivité de 41 A/m à B = 1 T, f = 60 Hz, en utilisant des tores avec une épaisseur de 0,60 mm. Ces améliorations sont dues à la diminution de la concentration des défauts structuraux et la croissance du domaine antiphase B2 lors du refroidissement et à la recristallisation

secondaire observée. Ces propriétés, qui sont isotropes et considérablement meilleures que celles des tôles commerciales Fe-3% Si non-orientés, rendent ce matériau, formé par pulvérisation et recuit, attractif pour des applications dans des appareils rotatifs et les petits transformateurs de puissance [22]. Yu et al [23] ont fait une étude concernant l'effet de la méthode d'obtention sur l'alliage Fe-Si (formée par coulée et par pulvérisation) et l'effet de la teneur en Si sur la structure. Ils ont observé qu'il n'y avait pas de différence en ce qui concerne la réaction d'ordre et qu'il est quasiment impossible de supprimer l'ordre B2 dans l'alliage Fe-6,5% Si, même après un traitement thermique à 1000 ° C pendant 24 heures. Au lieu de cela, ils ont observé qu'une teneur de 5,87% de silicium est une valeur critique dans la suppression de la phase ordonnée B2. La phase de type D03 a été trouvée seulement dans les alliages avec un contenu de 6,5% Si, obtenus par coulée. Il était nécessaire de contrôler la vitesse de refroidissement pour supprimer la réaction de mise en ordre, en particulier, lors du refroidissement après le traitement thermique [23].

Bibliographie

[1] E. du T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism: II-Materials and Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.

[2] W. J. Yuan, R. Li, Q. Shen, L. M. Zhang, "Characterization of the evaluation of the solid solubility of Si in sintered Fe–Si alloys using DSC technique," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 4, pp. 376–379, 2007.

[3] W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Science & Business Media, 2006.

[4] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2011.

[5] M. Abdellaoui, C. Djega-Mariadassou, and E. Gaffet, "Structural study of Fe-Si nanostructured materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 241–248, 1997.

[6] Y. I. Ustinovshchikov, I. V. Sapegina, "Ordering of Fe-Si phases," *Inorg. Mater.*, vol. 41, no. 1, pp. 24–31.

[7] M. B. Stearns, "Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundances of the Various Fe Sites in FeSi Alloys," *Phys. Rev.*, vol. 129, no. 3, pp. 1136–1144, 1963.

[8] R. D. Cava, W. J. Botta, C. S. Kiminami, M. Olzon-Dionysio, S. D. Souza, A. M. Jorge Jr., C. Bolfarini, "Ordered phases and texture in spray-formed Fe–5 wt%Si," *XVII Int. Symp. Metastable Amorph. Nanostructured Mater.*, vol. 509, no. 0, pp. 260–S264, 2011.

[9] I. Chicinaş, *Marimi magnetice de material*. Cluj-Napoca: Casa Cărţii de Ştiinţă, 2002.

[10] H. Kronmüller, S. Parkin, *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials: Spintronics and magnetoelectronics*. John Wiley & Sons, 2007.

[11] V. Pop, I. Chicinaş, N. Jumate, *Fizica materialelor. Metode experimentale*. Cluj-Napoca: Presa Universitara Clujeana, 2001.

[12] C. Bolfarini, M. C. A. Silva, A. M. Jorge Jr, C. S. Kiminami, W. J. Botta, "Magnetic properties of spray-formed Fe–6.5%Si and Fe–6.5%Si–1.0%Al after rolling and heat treatment," *Proc. 18th Int. Symp. Soft Magn. Mater.*, vol. 320, no. 20, pp. e653–e656, 2008.

[13] Y. Takada, M. Abe, S. Masuda, J. Inagaki, "Commercial scale production of Fe-6.5 wt. %Si sheet and its magnetic properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 5367–5369, 1988.

[14] S. Crottier-Combe, S. Audisio, J. Degauque, J. L. Porteseil, E. Ferrara, M. Pasquale, F. Fiorillo, “The magnetic properties of Fe-Si 6.5 wt% alloys obtained by a SiCl4-based CVD process,” *Proc. Twelfth Int. Conf. Soft Magn. Mater.*, vol. 160, no. 0, pp. 151–153, 1996.

[15] S. L. Ames, G. L. H. Jr, W. R. Bitler, “Magnetic Properties of Textured Silicon-Iron Alloys with Silicon Contents in Excess of 3.25%,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 1577–1578, 1969.

[16] E. Ferrara, F. Fiorillo, M. Pasquale, A. Stantero, M. Baricco, J. Degauque, M. Fagot, B. Viala, E. du Trémolet de Lacheisserie, J. L. Porteseil, “Role of material purity on the structural and magnetic properties of rapidly solidified FeSi 6.5 wt% alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 133, no. 1, pp. 366–370, 1994.

[17] F. Fiorillo, “Advances in Fe-Si properties and their interpretation,” *Eur. Magn. Mater. Appl. Conf.*, vol. 157–158, pp. 428–431, 1996.

[18] W. Ciurzyńska, J. Zbroszczyk, J. Olszewski, J. Frąckowiak, J. Świerczek, B. Wysłocki, and S. Szymura, “Microstructure and low-field magnetic properties of microcrystalline Fe-Si alloy,” *Int. Conf. Magn.*, vol. 140–144, Part 1, no. 0, pp. 87–88, 1995.

[19] Y. F. Liang, J. P. Lin, F. Ye, Y. J. Li, Y. L. Wang, G. L. Chen, “Microstructure and mechanical properties of rapidly quenched Fe–6.5 wt.% Si alloy,” *16th Int. Symp. Metastable Amorph. Nanostructured Mater.*, vol. 504, Supplement 1, no. 0, pp. S476–S479, 2010.

[20] R. K. Roy, A. K. Panda, M. Ghosh, A. Mitra, R. N. Ghosh, “Effect of annealing treatment on soft magnetic properties of Fe–6.5 wt% Si wide ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 18, pp. 2865–2870, 2009.

[21] R. E. Singer, “Recent developments in the spray forming of metals,” *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 219–234, 1985.

[22] C. Lima, M. C. A. da Silva, M. D. C. Sobral, R. E. Coelho, C. Bolfarini, “Effects of order–disorder reactions on rapidly quenched Fe–6.5%Si alloy,” *SI ISMANAM 2012*, vol. 586, Supplement 1, no. 0, pp. S314–S316, 2014.

[23] J. H. Yu, J. S. Shin, J. S. Bae, Z.-H. Lee, T. D. Lee, H. M. Lee, E. J. Lavernia, “The effect of heat treatments and Si contents on B2 ordering reaction in high-silicon steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 307, no. 1–2, pp. 29–34, 2001.

Chapitre 3. Matériaux nanocristallins magnétiques doux obtenus par mécanosynthèse

Dans ce troisième chapitre nous décrivons brièvement la théorie de l'anisotropie magnétocristalline pour les matériaux nanocristallins doux. Ensuite, nous ferons une présentation générale du processus de broyage mécanique, nous décrirons les différents broyeurs et les paramètres qui varient dans le processus de broyage mécanique. Après, nous présenterons quelques résultats issus de la littérature sur les principales propriétés des alliages nanocristallins de type Fe-Si et Ni_3Fe obtenues par mécanosynthèse. Enfin, nous allons expliquer la raison pour laquelle nous avons choisi d'élaborer des matériaux composites nanocristallins de type Permalloy/Fe-Si.

3.1. Alliages nanocristallins

Les matériaux nanocristallins sont des matériaux cristallins dont la taille des cristallites est généralement comprise entre 1 et 100 nm (1 nm = 10^{-9} m = 10 Å) et dans lesquelles l'ordre à grande distance est prédominant. Les limites de cristallites sont constituées d'atomes disposés de façon aléatoire, formant une phase amorphe ou l'ordre à courte distance est prédominant [1]. Ainsi, la fraction volumique des atomes qui se trouvent à la limite des cristallites (la phase amorphe) est supérieure à 50% pour la taille de cristallite (D) de 5 nm, diminuant à 10% pour D = 10 nm, et atteignant 3% pour les cristallites de 100 nm. Ainsi, il y a une différence avec les matériaux microcristallins ou cristallins dans lesquels les atomes associés aux limites des cristallites présentent un peu d'ordre et dont la fraction volumique est de moins de 1% [2,3].

L'idée d'anisotropie moyenne a conduit au développement du modèle d'anisotropie aléatoire. Ce modèle est basé sur le fait que l'anisotropie de très petites particules ne se couple plus pour des grandes distances dans le cristal, tandis que les interactions d'échange dépassent largement le volume des particules dans laquelle l'anisotropie est fixe. Comme les particules de taille nanométrique sont orientées de manière aléatoire, l'anisotropie va être orientée de la même façon, et elle va représenter, pour tout le volume du cristal, la moyenne

de toutes les directions possibles. Sa valeur va être bien inférieure à celle des cristaux massifs [4].

Au cours des dernières années, les recherches sur le développement de matériaux magnétiques nanocristallins ont connu une forte croissance. De bonnes propriétés physiques de ces matériaux résultent de la taille des cristallites qui est inférieure à la longueur d'interaction caractéristique pour une propriété particulière. Ainsi, dans le modèle proposé par Herzer [5], la taille des cristallites, D, est inférieure à la distance de l'échange, L_{ech}, $D < L_{ech}$, ce qui conduit à une moyenne aléatoire de l'anisotropie magnétique du matériau sur plusieurs nanocristallites, résultant en une dépendance en D^6 pour le champ coercitif et en D^{-6} pour la perméabilité magnétique. Ceci est illustré sur la Figure 3.1.

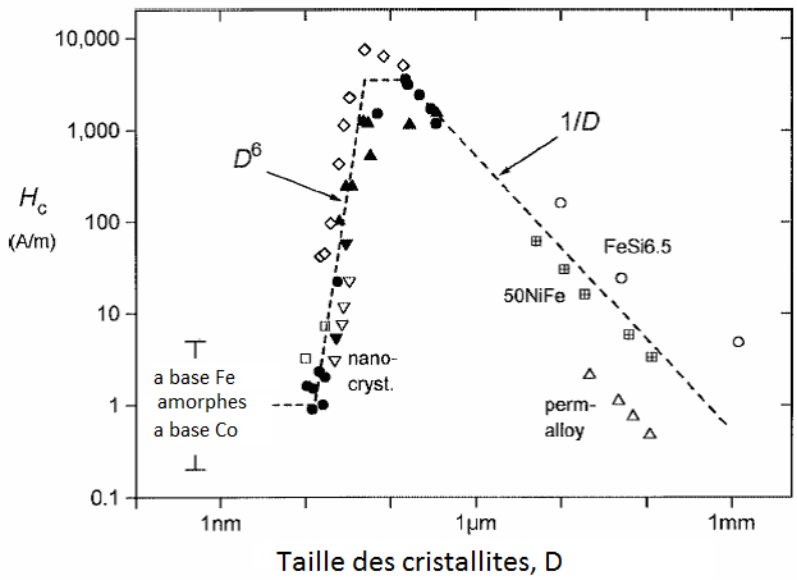


Figure 3.1. Variation de la coercitivité, H_C, en fonction de la taille des cristallites, D, pour les différents alliages magnétiques doux [6]

La diminution de la valeur de la coercitivité des matériaux magnétiques nanocristallins doit être entendue séparément du comportement super paramagnétique qui est accompagnée d'une diminution drastique de la coercitivité et d'une faible perméabilité. En raison du fait que les cristallites de matériaux magnétiques nanocristallins sont couplées parallèlement les uns aux autres par l'interaction d'échange, ils présentent en même temps une perméabilité élevée et un faible champ coercitif [7].

Les matériaux nanocristallins/nanostructurés ont des propriétés physiques différentes de celles à l'état amorphe, mono ou polycristalline. Ces matériaux ont souvent des propriétés

considérablement améliorées, des propriétés mécaniques élevées, une résistivité électrique élevée, une faible conductivité thermique et des propriétés magnétiques supérieures aux matériaux polycristallins [5-8].

3.2. Obtention des alliages nanocristallins magnétiques doux par mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de traitement hors équilibre, dont le principe de base est l'apport d'énergie supplémentaire dans le matériau (en poudre) qui est initialement dans un état d'équilibre thermodynamique**.** La mécanosynthèse comprend la soudure à froid et la fragmentation continue des particules dans un broyeur à haute énergie dans le but de réduire la taille des cristallites, d'amorphiser ou d'homogénéiser la poudre ou d'obtenir une nouvelle phase. Le broyage mécanique est une technique permettant de former des composés sans passer par une fusion préalable des constituants. Cette approche hors équilibre est connue pour ses performances pour obtenir un mélange de constituants normalement non miscibles à l'état d'équilibre et/ou pour étendre le domaine de solubilité de certains éléments [9-11].

Différentes variantes de broyage mécanique ont été développées, comme le broyage cryogénique qui a comme but l'obtention d'une structure nanométrique dans le matériau. La température réduite empêche le procès de recristallisation et conduit à des petites tailles de cristallites même pour les matériaux très ductiles [12,13].

Les autres variantes de broyage mécanique seront le broyage mécanique combiné avec le traitement thermique (MACA - Mechanical Alloying Combined with Annealing), le broyage mécanique combiné avec le traitement thermique et l'introduction de germes nanocristallins et le broyage mécanique réactif [14].

3.2.1. Processus du broyage mécanique

Le processus de broyage mécanique est réalisé en soumettant le mélange initial des poudres à un procédé de broyage dans un broyeur à haute énergie [15]. Ainsi, une partie de l'énergie développée par le broyeur mécanique est transférée à la poudre sous forme d'énergie de déformation au moyen des billes ou des barres de broyage. Une déformation

plastique du matériau en poudre soumis au processus de broyage se produit à l'impact entre les billes – poudre – paroi intérieure de la jarre [16]. Au cours de la mécanosynthèse, une collision entre les billes de broyage et la poudre se produit. Cette collision va conduire à une fragmentation, puis à la coalescence des particules de poudre. La plupart des impacts se produisent entre les billes de broyage et la poudre [17]. Les particules de poudre (dans une collision, plusieurs particules sont impliquées) sont serrées entre les billes de broyage et elles sont soumises à une déformation plastique sévère résultant en leur aplanissement et durcissement. Lorsque deux de ces particules entrent en contact, le soudage à froid des particules peut avoir lieu (Figure 3.2).

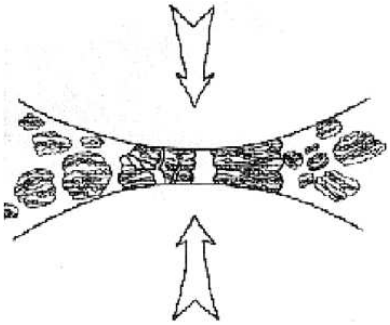


Figure 3.2 Représentation schématique de l'impact bille – poudre – bille [2]

De plus, le taux élevé de déformation, ainsi que les résultats de la contrainte de cisaillement (prédominant) qui se produit en cas de collision, conduisent à une fragmentation des particules de poudre. Cette concurrence entre fragmentation et coalescence continue tout au long du processus de broyage. Le succès de la mécanosynthèse est de parvenir à un équilibre entre ces deux mécanismes : la fragmentation et la coalescence des particules de poudre [2].

Dans la première étape de broyage mécanique, le soudage à froid entre les particules de poudre va être prévalent, ce qui va conduire à une augmentation des tailles de particules (jusqu'à 3 fois la taille d'origine). Ces particules composites résultants du soudage répété vont avoir une structure de type sandwich (stratifié) consistant en une variété de combinaisons de constituants d'origine [18]. Avec l'augmentation du temps de broyage et aussi à cause des déformations plastiques à froid, lors de la deuxième étape de broyage mécanique, des particules composites résultants du soudage à froid commencent à durcir (durcissement de surface). Par conséquent elles vont devenir cassantes et vont se fragmenter à travers les

mécanismes de fracture à la fatigue et/ou par rupture fragile. Les fragments résultants, générés par ces mécanismes peuvent continuer à réduire la taille, seulement en l'absence de forces conduisant à leur agglomération. A ce stade, les fragmentations prévalent au détriment du soudage à froid entre les particules de poudre [19].

Dans la troisième étape du processus de broyage mécanique, avec l'augmentation du temps de broyage ne se produit plus de réduction de la taille des particules de poudre, qui reste constante et il y a seulement un affinement de la microstructure. Cet affinement progresse avec l'augmentation de la durée de broyage. Le temps nécessaire pour obtenir un matériau avec une structure spécifique par mécanosynthèse va être fonction de:

- la taille initiale des particules de poudre;
- le type (caractéristiques) des particules de poudre;
- l'outillage de broyage utilisé;
- les paramètres du processus de broyage.

Parmi ceux-ci, le premier ne présente pas une importance trop élevée, en tenant compte du fait que la vitesse d'affinement de la microstructure interne varie de manière logarithmique avec le temps de traitement.

Broyage mécanique des composants ductiles

Le système ductile-ductile représente la combinaison idéale pour l'élaboration des matériaux par mécanosynthèse. La présence de la phase ductile est très importante, car il a un rôle décisif pour la réalisation du processus de soudage à froid. Certains auteurs comme Benjamin considèrent qu'il est nécessaire d'avoir un composant ductile de 15% minimum pour que le broyage mécanique puisse être réalisé [18]. Dans la première étape les particules subissent un aplatissement. Dans la deuxième étape du broyage mécanique, ces particules aplaties sont soudées à froid, il en résulte des particules avec une structure composite, lamellaire qui est composée des constituants d'origine. En outre, à ce stade la taille moyenne des particules augmente. Avec l'augmentation de la durée de broyage, les particules subissent un durcissement. Par conséquent, dans cette étape de broyage la fragmentation des particules se produit, ceux-ci ayant des tailles plus petites. Dans la troisième étape, il y a un affinement de la structure des particules, la vitesse de diffusion, la densité des défauts sur le réseau et la température grandiront. Avec l'augmentation de la durée de broyage, la

taille moyenne des particules et leur dureté atteignent la saturation, l'alliage effectif au niveau atomique ayant lieu [20].

Broyage mécanique dans les systèmes des composants ductile-fragile

Dans la première partie du processus de broyage mécanique, les particules ductiles se déforment, tandis que les particules fragiles souffrent d'une fragmentation continue. Ces fragments pulvérulents fragiles sont ensuite incorporés dans les particules ductiles. La continuation du broyage conduit au durcissement et à l'affinement des particules ductiles, leur composition étant la même que celle des composants initiaux. Avec la durée du broyage seul l'affinement des tailles des particules a lieu, les particules fragiles étant uniformément dispersées dans la matrice ductile (si le composant est non soluble dans le composant fragile ductile) [21].

Broyage mécanique des composants fragiles

Lors du broyage mécanique des composants, il a été observé que le composant plus fragile est incorporé dans celui qui est plus ductile, ce dernier servant comme liant ou de phase ductile. L'alliage des composants ne peut avoir lieu que si la diffusion se produit, celle-ci étant réalisée par l'augmentation locale de la température [22].

3.2.2. Type de broyeurs

Les broyeurs diffèrent les uns des autres par la capacité des enceintes de broyage, la vitesse de travail, la température qui se développe à l'intérieur de l'enceinte et le degré de contamination du matériau soumis au broyage. Pour élaborer des poudres par broyage mécanique nous pouvons utiliser différents types de broyeurs à haute énergie. Cette catégorie comprend les attriteurs, broyeurs horizontaux à billes, broyeurs planétaires et broyeurs vibrants [10, 18].

a. Attriteur

L'attriteur (Figure 3.3) est un broyeur à haute énergie qui se compose d'une enceinte verticale ayant un axe vertical sur lequel est fixé une série de bras latéraux. Le rôle des bras est d'"exciter" la charge des billes, réduisant ainsi la taille de la poudre grâce aux divers

impacts entre les billes, les billes et la paroi intérieure de l'enceinte de broyage, les billes et les bras latéraux et les billes et l'axe vertical [10].

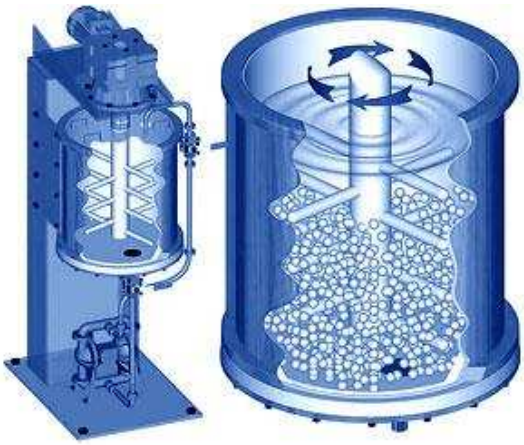


Figure 3.3. Représentation schématique d'un attriteur [10]

En même temps la poudre est impliquée dans ce processus (avec un effet de réduction de la taille) dans frottement entre les billes et la paroi intérieure de l'enceinte de broyage. La puissance du moteur est utilisée pour faire tourner les bras latéraux à travers l'axe vertical. Les bras latéraux conduisent à une agitation des billes dans l'enceinte [23]. Dans les attriteurs, nous pouvons élaborer de grandes quantités de poudre (de 0,5 à 40 kg). La vitesse des billes est relativement faible par rapport à d'autres équipements de broyage (≈0,5 m/s). Les attriteurs ont des dimensions différentes et la capacité de chargement est variable [2].

La poudre est placée dans une enceinte stationnaire, fixe, avec les billes de broyage. Le mélange est ensuite agité au moyen des bras fixés sur l'axe vertical qui tourne à vitesse élevée (≈250 tr/min). L'efficacité des attriteurs est généralement 100 fois plus élevée que celle des broyeurs horizontaux à billes.

b. Broyeur planétaire

Le nom de ce type de broyeur vient du mouvement fait par les jarres de broyage. Ils sont disposés (en nombre de 2, 4 ou 6) dans un plateau tournant en forme de disque qui effectue une rotation et en même temps chaque jarre exécute un mouvement de rotation autour de son propre axe - Figure 3.4. Dans ce cas, la force centrifuge qui résulte de la rotation des jarres autour de leurs propres axes de rotation s'ajoute à celle générée par la rotation du disque de support (plateau) pour agir sur le contenu des jarres de broyage (poudre à traiter

et billes de broyage). En général, les jarres effectuent une rotation dans un sens inverse du plateau tournant, les forces centrifuges alternent dans des directions opposées. Pour cette raison, il y a aussi un frottement entre les billes, les particules de poudre et la paroi intérieure des jarres [15].

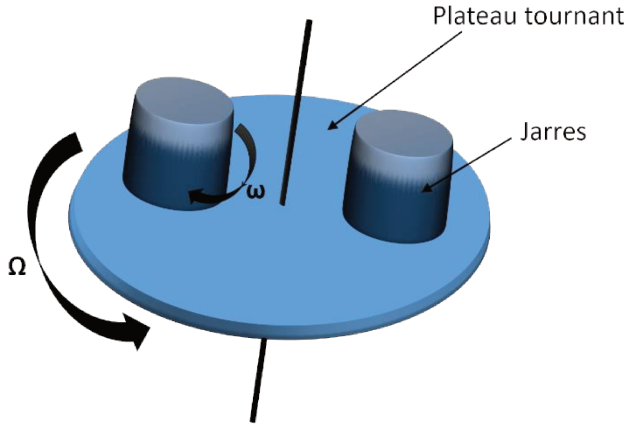


Figure 3.4. Schéma du broyeur planétaire

Le champ des forces qui agissent dans ces broyeurs peuvent conduire à des accélérations atteignant 20G, ce qui entraîne une plus grande efficacité de ce genre de broyeurs planétaires. Cependant, pour avoir une haute énergie de broyage, le nombre de collisions billes - poudre doit être aussi élevé.

c. Broyeur vibrant

Ce type de broyeurs est utilisé plutôt pour la recherche en laboratoire, en raison de la faible quantité de poudre qui peut être traitée. Les broyeurs vibrants (Figure 3.5) sont constitués d'une enceinte de broyage dans laquelle les particules de poudre sont introduites avec les billes de broyage [10].

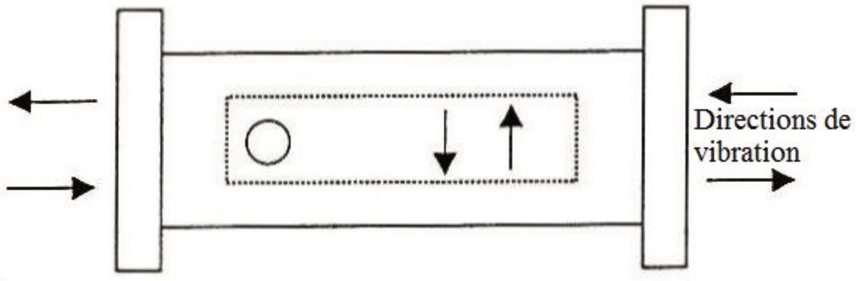


Figure 3.5. Représentation schématique du fonctionnement du broyeur vibrant [20]

L'enceinte de broyage exécute un mouvement vibratoire avec une fréquence de plusieurs milliers de fois par minute. L'amplitude du mouvement est d'environ 5 cm et la vitesse moyenne de déplacement des billes de l'ordre de 5m/s.

3.2.3. Paramètres de broyage

La mécanosynthèse est un processus complexe, par conséquent, la structure finale de la poudre obtenue après le traitement dépend d'une série des paramètres variables: le type du broyeur, le matériau de l'enceinte de broyage, l'énergie de broyage, le temps de broyage, le type, la taille et la distribution granulométrique des billes de broyage, le rapport de masse billes : poudre, le degré de remplissage des jarres, l'atmosphère de broyage, les agents de contrôle du procédé, la température de broyage [23].

Le type de matériau dont sont faits les jarres de broyage est le paramètre le plus important, en raison du fait que pendant le traitement, à cause des impacts entre les billes de broyage et la paroi intérieure des jarres, des petites particules peuvent être arrachés qui ensuite, au cours du broyage mécanique peuvent être enrobées dans la masse de poudre soumise au traitement, ce qui apporte une contamination supplémentaire. L'effet de la contamination est significatif si le matériau dont les jarres sont faites est différent de la poudre soumise au traitement de broyage. Les matériaux utilisés pour la fabrication des jarres de broyage doivent avoir une dureté élevée, une haute résistance mécanique et une résistance à l'usure élevée [2].

L'énergie de broyage est fortement dépendante du type de broyeur, avec une limite de vitesse (critique) pour chaque type de broyeur. Ceci est limité (afin que l'efficacité de l'impact soit maximale) à cause du fait qu'à des vitesses très élevées, la température dans les jarres peut augmenter beaucoup, ce qui, dans certains cas, est bénéfique (accélère la diffusion), mais dans d'autres cas est indésirable (conduit à la décomposition des solutions solides sursaturées ou des phases cristallines métastables, la croissance des cristallites, la diminution les contraintes internes dans les particules de poudre) [9]. Selon la valeur du rapport Ω/ω que l'on ajuste par le choix de la vitesse de rotation, nous pouvons choisir que le processus de broyage soit dans le mode de choc quand $\Omega \gg \omega$ ou bien le broyage mécanique est dominé par un mode de friction $\Omega \ll \omega$ [24].

Le temps de broyage est généralement choisi pour obtenir un équilibre entre le soudage à froid et la fragmentation des particules de poudre au cours de leur traitement. Le temps de broyage dépend de plusieurs facteurs tels que le type de broyeur utilisé, l'intensité de broyage, le rapport massique billes : poudre, la température de broyage. Il doit être sélectionné et il est différent pour chaque combinaison des paramètres mentionnés ci-dessus et, en particulier, pour chaque système de matériaux à traiter.

Le matériau constituant les billes de broyage doit avoir une densité suffisamment élevée pour pouvoir conduire à la réalisation des forces d'impact plus élevées sur la poudre. Il est souhaitable que le matériau des billes de broyage soit le même que celui utilisé pour les enceintes de broyage, afin de limiter la contamination de la matière soumise à la mécanosynthèse. La taille des billes affecte également l'efficacité du broyage. En général, les billes de broyage de grandes tailles (ou haute densité) vont transférer plus d'énergie lors de l'impact aux particules de poudre. Il existe une dépendance entre les constituants finaux obtenus par la mécanosynthèse et la taille des billes utilisées. Dans la plupart des cas, on utilise des billes de même diamètre, mais certains chercheurs ont montré que l'énergie transférée aux particules de poudre lors de l'impact est plus élevée lorsqu'on utilise des billes de tailles différentes [25].

Le rapport massique billes : poudre est également appelé facteur de charge et est un paramètre important dans le procédé de mécanosynthèse. Le rapport massique billes de broyage/poudre est compris entre 1: 1 et 220: 1. Si la mécanosynthèse est réalisée dans des broyeurs à petite capacité (broyeur vibrant), le rapport généralement utilisé est de 10: 1. Si la mécanosynthèse est réalisé dans des broyeurs ayant une grande capacité, comme l'attriteur, ce rapport est plus élevé et varie entre 50: 1 et 100: 1. Le rapport masse billes/masse poudre a un effet significatif sur le temps de broyage. Si ce rapport est élevé, le temps de broyage va être plus court. Cependant, certaines recherches montrent que ce rapport a une influence très importante sur les produits obtenus par broyage mécanique.

Degré de remplissage des jarres. L'énergie de broyage est donnée par les collisions de bille - poudre - bille, bille - poudre – paroi intérieur des jarres, il est donc nécessaire qu'il y ait un espace suffisant dans les jarres pour permettre le mouvement des billes. L'espace est nécessaire afin que les billes gagnent l'énergie qui peut être transmise aux particules. Si les

jarres sont surchargées, l'espace restant pour le déplacement des billes est très faible, l'énergie fournie aux poudres sera très faible et l'efficacité du processus va diminuer. Si la quantité des billes et de la poudre est trop faible, le nombre de collisions diminue de façon significative et l'efficacité du processus diminuera également. Il est généralement recommandé un degré de remplissage des jarres compris entre 50-60% en volume [26,27].

L'atmosphère de broyage a un effet important sur la contamination par l'oxydation de la poudre traitée. En général, le broyage mécanique est réalisé dans des jarres dans lesquelles on introduit un gaz inerte tel que Ar ou He. Le gaz le plus utilisé est l'argon de haute pureté qui évite l'oxydation de la poudre. Si on veut obtenir des nitrures par la mécanosynthèse, il est indiqué d'utiliser l'azote ou l'ammoniac comme atmosphère protectrice. Si dans le processus de broyage on souhaite oxyder ou nitrurer la poudre, le broyage est généralement effectué dans l'air [28].

Les agents de contrôle du processus de la mécanosynthèse. Dans le cas ou des particules de matériaux ductiles sont broyées mécaniquement, le soudage à froid prévaut au détriment de la fragmentation. Pour aider à prévenir le soudage à froid excessif de la poudre (mélange de poudre) différents agents de contrôle du processus sont introduits, qui sont appelés lubrifiants ou agent tensioactif. Ces agents de contrôle peuvent être solides, liquides ou gazeux. Ils sont généralement des produits organiques qui ont le rôle d'activateurs de la surface. Les agents de contrôle de processus sont absorbés à la surface empêchant le soudage à froid entre les particules de poudre. Ils abaissent la tension superficielle des particules de poudre. En général, ils sont introduits avec le mélange de poudre dans une proportion de 1 à 5% de la masse totale de la poudre. Les principaux agents de contrôle comprennent l'acide stéarique, le stéarate de zinc, l'hexane, le méthanol et l'éthanol [29, 30].

La température générée pendant le processus de broyage est un autre paramètre important qui a des effets sur la structure de la poudre, favorisant le processus de diffusion. La taille des billes de broyage a une grande influence sur la température développée au cours du broyage mécanique [31]. Il y a des chercheurs qui ont réalisé le broyage mécanique en modifiant intentionnellement la température de broyage comme dans le cas du broyage cryogénique, par le refroidissement avec de l'azote liquide, ou inversement dans le cas de la

mécanosynthèse à chaud [10, 12, 13, 32]. Jouer sur la température peut aussi être un moyen de modifier l'état de ductilité de la poudre à broyer.

3.3. Alliages nanocristallins magnétiques doux de type Fe-Si obtenus par broyage mécanique

Depuis que l'ajout de silicium pour les aciers électriques est devenu commun, puisque le silicium augmente la résistivité avec une réduction subséquente des pertes magnétiques, les propriétés magnétiques des alliages Fe-Si ont fait l'objet de nombreuses études de différentes équipes. Ces propriétés magnétiques telles que la coercitivité, les pertes de puissance, la perméabilité et l'aimantation à saturation se sont révélées être fortement influencées par l'état de la structure, la taille des cristallites, la structure de domaine magnétique et les micro-distorsions du réseau.

Morphologie des poudres de type Fe-Si obtenues par la mécanosynthèse

La morphologie des poudres a été étudiée par des chercheurs à l'aide de la microscopie électronique à balayage. La Figure 3.6 montre les images MEB obtenues pour la poudre de départ Fe-Si avec un contenu de 13.5% atomique de Si (a) et la poudre après 20 h (b) et 40 h (c) de broyage, respectivement. Pour la poudre de départ, nous pouvons observer les deux types de particules, Fe et Si qui sont notés sur l'image ci-dessous.

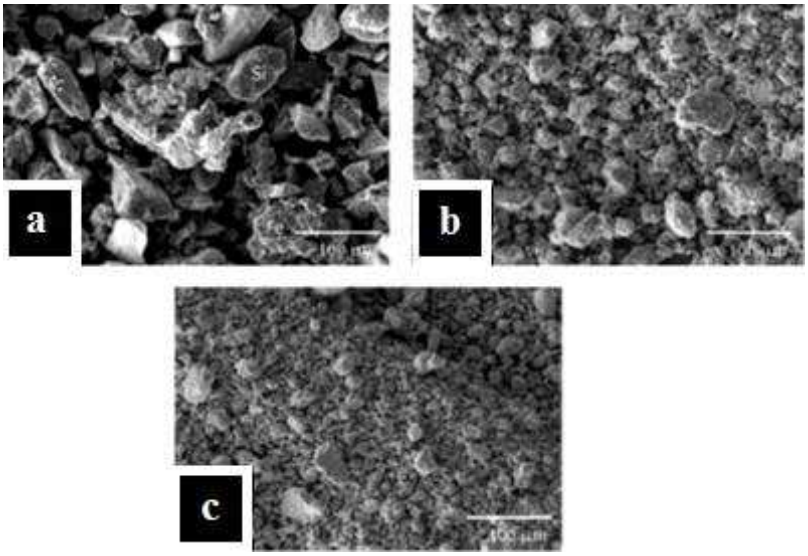


Figure 3.6. Images MEB obtenues pour la poudre de départ Fe86.5Si13.5 (a) et les poudres broyées mécaniquement pendant 20 heures (b) et 40 heures (c) [33]

Les images montrent qu'avec l'augmentation du temps de broyage, les particules deviennent arrondies, plus petites avec une distribution de taille plus homogène. Des résultats semblables ont été obtenus aussi sur les alliages $Fe_{94}Si_6$ et $Fe_{75}Si_{25}$ [34 – 36]. Quand au moins un des composants est ductile, ces procédés conduisent à une structure lamellaire [33]. En outre, Lei Cao et al [37] ont obtenu des particules aplaties par broyage mécanique des poudres de type Fe-Si en rajoutant de l'éthanol anhydre comme agent de contrôle du processus. La Figure 3.7 montre les images MEB de la poudre Fe-Si de départ (a) et les poudres broyées mécaniquement pour 6 h (b), 8 h (c) et 14 h (d).

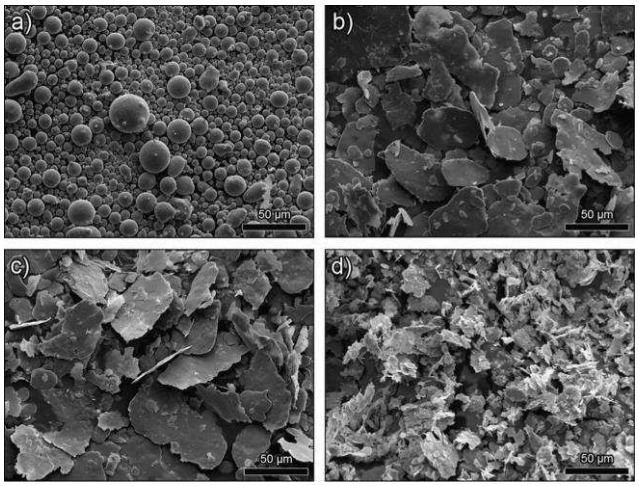


Figure 3.7. Images MEB obtenues pour la poudre Fe-Si de départ (a) et les échantillons broyés pour différents temps dans de l'éthanol anhydre [37]

Les poudres de départ ont une forme sphérique avec un diamètre de 38 µm ou moins. Une fois soumises au broyage mécanique, la plupart des particules sont écrasées en flocons minces. Après 8 heures de broyage, la plupart des particules sont écrasées en flocons minces (Figure 3.7 c) avec un diamètre de 50 µm ou plus et une épaisseur d'environ 1 µm. Quand le temps de broyage est augmenté, l'épaisseur des flocons a continué à diminuer [37].

Elsukov et al ont utilisé une solution d'acide oléique en heptane comme agent de contrôle de processus (ACP) et ont observé que le ACP non seulement diminue la taille des particules par rapport au broyage à sec, mais conduit aussi à des changements de forme et à une répartition plus uniforme de la taille des particules [38].

3.3.2. Structure des alliages Fe-Si obtenus par broyage mécanique

Le broyage mécanique de la poudre de Fe et Si peut conduire à une extension de la région de la solution solide désordonnée A2 dans les alliages Fe-Si, de 4.25% massique Si à l'équilibre jusqu'à 16% massique de silicium [39].

La Figure 3.8 montre les diffractogrammes des rayons X pour le mélange de départ des poudres élémentaires de Fe et Si pesées à la composition atomique de l'alliage $Fe_{75}Si_{25}$ et de la poudre obtenue après broyage mécanique dans un broyeur planétaire.

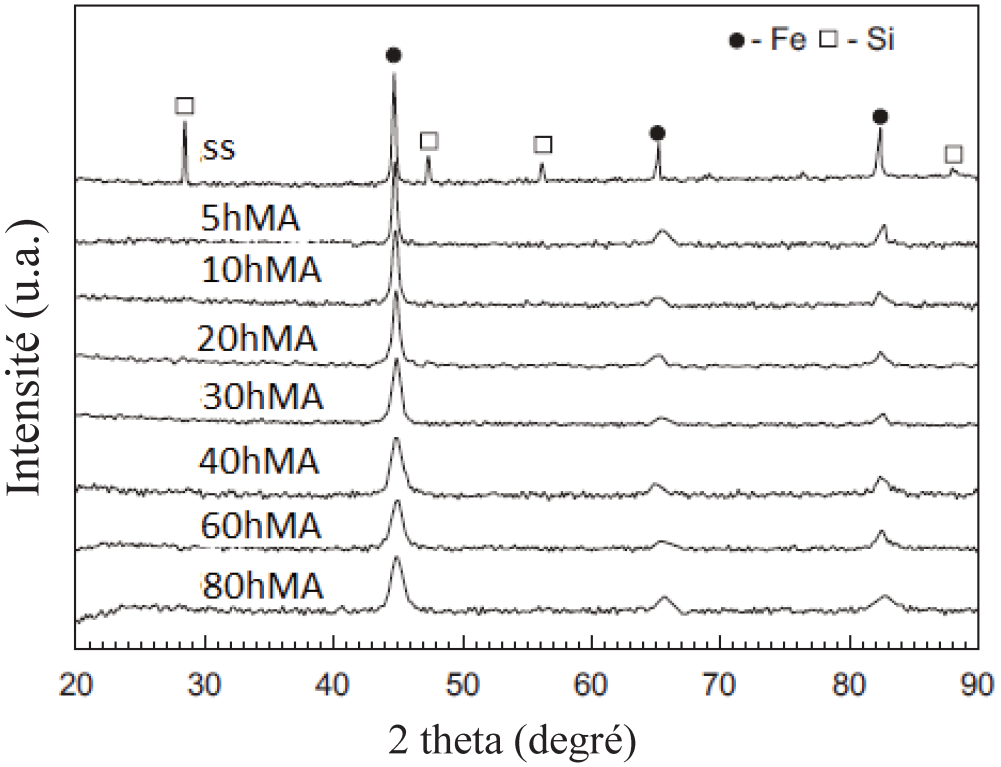


Figure 3.8. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les poudres Fe75Si25 après différents temps de broyage [35]

Après 5 heures de broyage, les pics de diffraction correspondants au silicium n'apparaissent plus, ce qui montre la diffusion du silicium dans le réseau de fer, ainsi une solution solide de Si dans Feα se forme [35]. Avec l'augmentation du temps de broyage, la quantité de Si qui diffuse dans le réseau de Fe augmente aussi. Avec l'augmentation de la quantité de Si, le paramètre de maille diminue [40, 41]. La taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la durée de broyage de 17 nm après 20 heures de broyage à 14 nm après 40 heures de broyage. Des résultats similaires ont été obtenus aussi pour l'alliage $Fe_{94}Si_{6}$ obtenu par mécanosynthèse [34, 35].

Zandrahimi et al ont étudié l'effet du broyage et du traitement thermique sur la structure de la poudre de $Fe_{85}Si_{15}$ [42]. Après 10 heures de broyage, la solution solide de Si dans Feα est formée. Le broyage mécanique conduit à l'élargissement des pics de diffraction et leur intensité est réduite, ceci est dû à la diminution de la taille des cristallites et/ou l'induction d'une contrainte interne dans le matériau au cours du broyage. Le traitement thermique conduit à l'augmentation de la taille des cristallites et à l'élimination des contraintes de la poudre. Concernant la taille des cristallites pour l'alliage $Fe_{90}Si_{10}$ pendant les différents traitements de broyage mécanique et recuit, nous pouvons observer les variations sur la Figure 3.9.

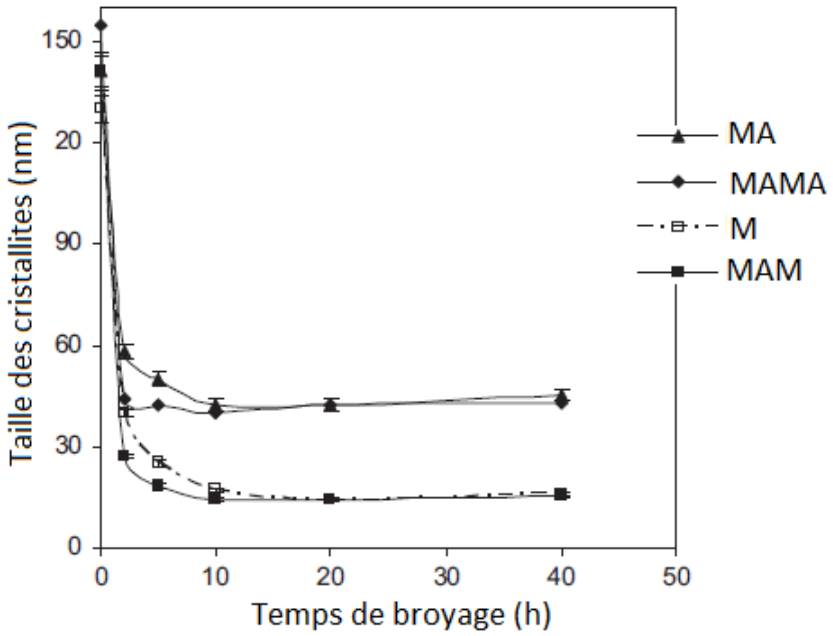


Figure 3.9. Taille des cristallites de l'alliage $Fe_{90}Si_{10}$ pour les différents traitements de broyage mécanique et recuit [42]

La taille des cristallites diminue rapidement avec le temps de broyage jusqu'à 10 heures de broyage mécanique. Au bout de 40 heures de broyage et après le traitement thermique, la taille des particules est plus grande (environ 40 nm) que pour les échantillons qui ont été seulement broyés mécaniquement ou broyés en deux étapes (MAM) qui ont une taille des cristallites d'environ 15 nm. Ceci est une conséquence de la croissance des cristallites au cours du traitement thermique à 500 ° C pendant une heure [42]. Zhou et al [43] ont obtenu les mêmes résultats (15-20 nm) après 40 heures de broyage mécanique des alliages $Fe_{93.5}Si_{6.5}$ et $Fe_{75}Si_{25}$.

Zuo et al [44, 45] ont étudié l'effet de la température de recuit sur la structure des alliages Fe-Si avec 10% atomique et 25% atomique de Si, respectivement. Les diffractogrammes des poudres nanocristallines de $Fe_{75}Si_{25}$ recuites à différentes températures pendant 30 minutes sont présentées sur la Figure 3.10.

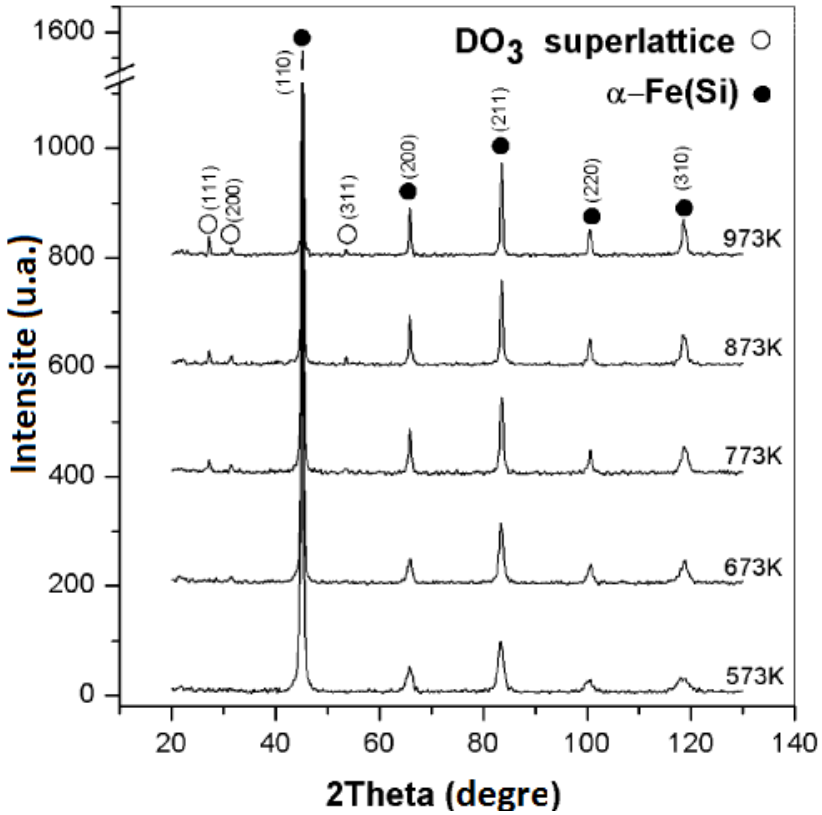


Figure 3.10. Diffractogrammes de rayons X de la poudre $Fe_{75}Si_{25}$ après broyage et recuit à différentes températures [44]

Des petits pics supplémentaires apparaissent à des petits angles 2θ pour les trois plus hautes températures de recuit, 773, 873 et 973 K respectivement. Cela peut être attribué aux réflexions de plans (1 1 1), (2 0 0) et (3 1 1) de la superstructure DO3 ordonnée. Ainsi, une partie de la solution solide cubique centrée désordonnée sursaturée a été transformé en structure DO3 ordonnée [46]. Ces pics de superstructure n'ont pas été observés pour $Fe_{90}Si_{10}$ [44]. La taille des cristallites a diminué avec le temps de broyage pour les deux alliages Fe-Si (Figure 3.11 a).

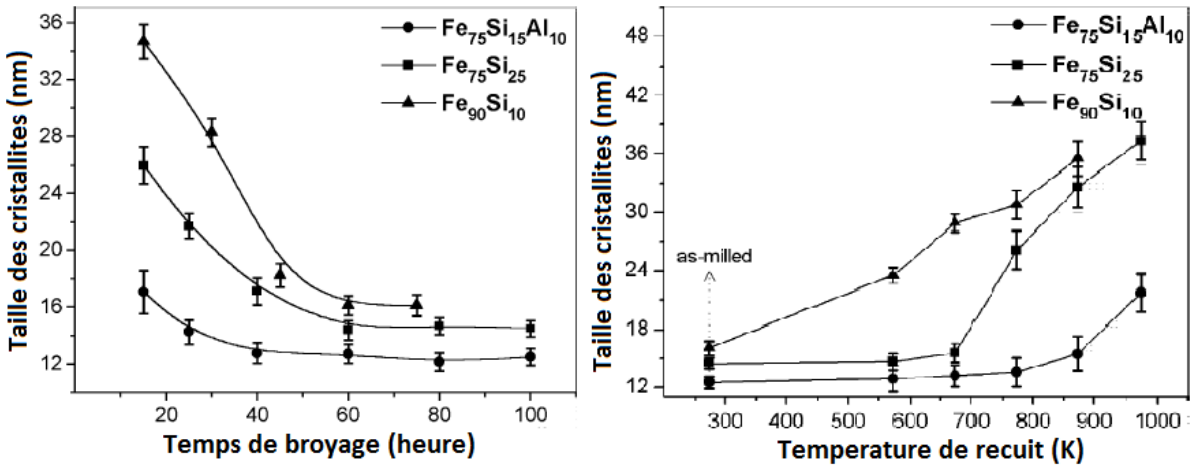


Figure 3.11. Taille des cristallites des alliages Fe-Si en fonction du temps de broyage mécanique (a) et de la température de traitement thermique (b) [44]

La taille des cristallites diminue de 10 µm (pour la poudre de fer initiale) jusqu'à 35 nm pour $Fe_{90}Si_{10}$ et 26 nm pour le $Fe_{75}Si_{25}$ après 15 heures de broyage. Pour les deux alliages, la taille des cristallites a encore diminuée jusqu'à 60 heures de broyage et après est restée inchangée à 17 nm pour $Fe_{90}Si_{10}$ et 15 nm pour l'alliage avec 25% atomique de Si. Concernant les recuits, l'alliage $Fe_{90}Si_{10}$ montre une stabilité thermique limitée et le traitement thermique à 873 K conduit à une augmentation de la taille de cristallites jusqu'à 35 nm, le double des alliages broyés. L'alliage $Fe_{75}Si_{25}$ montre une résistance à la croissance des cristallites jusqu'à 673 K. Au-dessus de cette température on observe une croissance rapide de la taille des cristallites [44, 47].

3.3.3. La stabilité thermique des alliages Fe-Si obtenus par la mécanosynthèse

Abdellaoui et al [39] ont obtenu des alliages Fe-Si avec une teneur en silicium comprise entre 0 et 17% massique de Si. Ils ont étudié la stabilité thermique de ces poudres par DSC en chauffant la poudre jusqu'à 725 °C avec une vitesse de 40 °C/minute. La Figure 3.12 montre les courbes DSC pour la poudre de Fe pur et les poudres broyées. Ils ont fait une analyse DSC sur chaque échantillon (premier chauffage) et après, une deuxième mesure sur les poudres déjà chauffées jusqu`à 725 °C (deuxième chauffage).

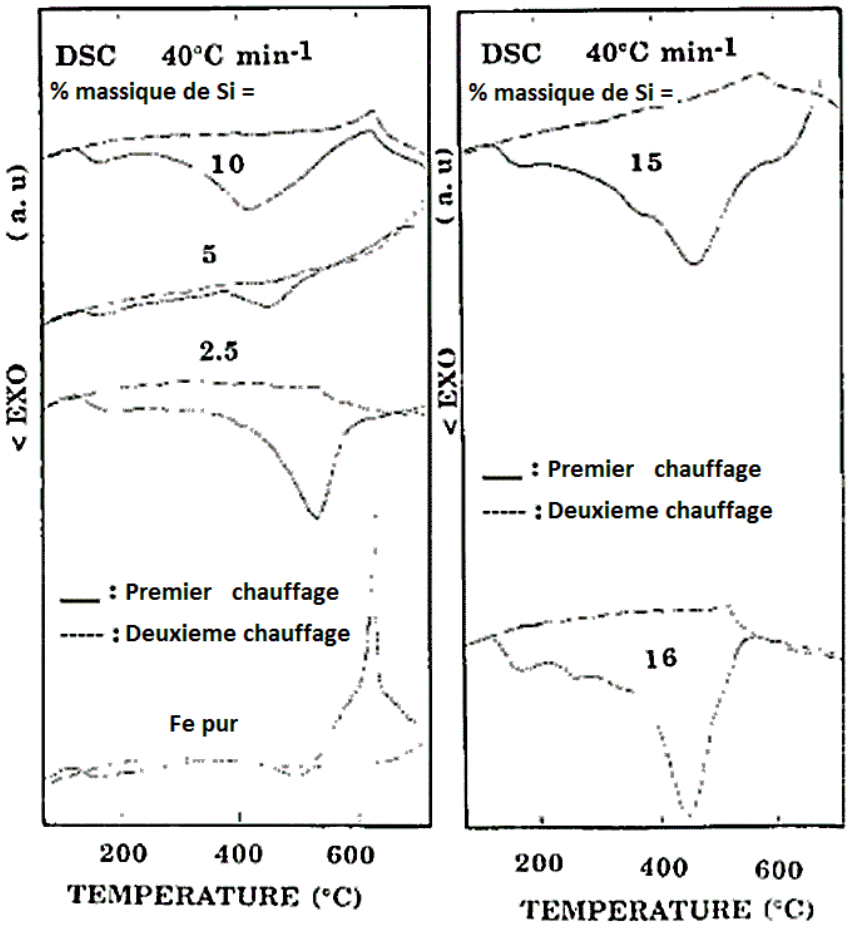


Figure 3.12. Courbes DSC des poudres Fe-Si broyées mécaniquement en fonction de la composition [39].

Les courbes obtenues pour le premier chauffage montrent un premier pic qui correspond à la relaxation des contraintes et un deuxième qui est dû à la cristallisation de la phase amorphe. Concernant le deuxième chauffage, le pic endothermique observé à environ 600 °C est attribué à la transition ferro-para [39].

Ding et al [48] ont étudié par mesures DSC la stabilité thermique de la poudre $Fe_{75}Si_{25}$ broyée mécaniquement et recuite aux températures entre 200 et 700 °C. La Figure 3.13 montre les courbes DSC obtenus pour l'alliage broyé et pour les échantillons broyés et recuits. Pour l'échantillon broyé mécaniquement pour 10 heures ils ont observé deux pics exothermiques dans les intervalles de température 100 – 200 °C et 350 – 500 °C. Ils ont associé les pics avec la relaxation des contraintes, compte tenu du fait qu'ils n'ont pas détecté de transformations de phase dans les diffractogrammes de rayons X.

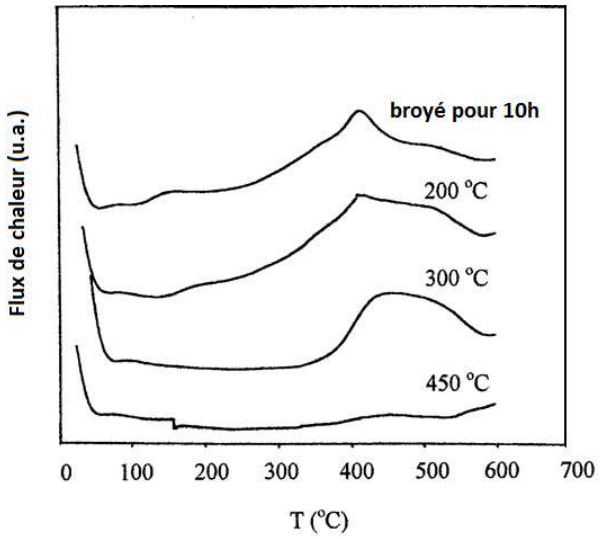


Figure 3.13. Courbes DSC obtenues pour la poudre $Fe_{75}Si_{25}$ après 10 heures de broyage t et après recuit à 200, 300 et 450 °C respectivement [48]

Pour les échantillons recuits à 200 et 300 °C les pics sont encore présents, tandis que, pour l'échantillon recuit à 450 °C les pics ont disparus. Ceci est attribué au fait que pendant le recuit à cette température, le processus de relaxation des contraintes est complet [48]. Dans notre opinion, le deuxième pic, a environ 400 °C pourrait être dû à la formation du composé Fe_3Si pendant le chauffage ; pour la courbe DSC obtenu après le traitement thermique à la température de 450 °C, l'alliage est déjà formé et le deuxième pic est, donc, disparu.

3.3.4. Propriétés magnétiques des alliages nanocristallins Fe-Si obtenus par mécanosynthèse

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 3.1, la coercitivité est dépendante de la taille des cristallites, ce qui a été montré aussi pour les alliages Fe-Si obtenus par broyage mécanique [39, 49]. Sur la Figure 3.14, il peut être observée l'évolution de la coercitivité de la poudre de Fe- 33% massique de Si au cours du broyage mécanique pendant 100 heures dans un attriteur. Pour des temps faibles de broyage, la coercitivité diminue avec l'augmentation de temps de broyage, ceci est dû à la diminution de la taille des cristallites dans le domaine nanométrique pendant le broyage. Pour des temps plus longs de broyage mécanique, la coercitivité reste relativement constante à environ 50 Oe [36].

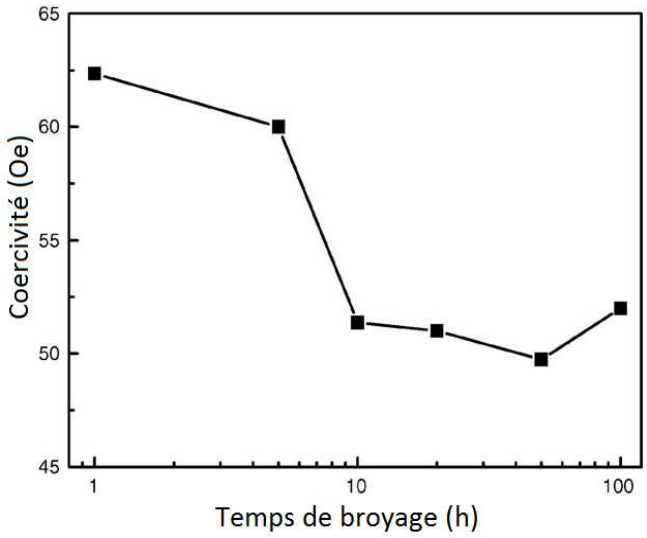


Figure 3.14. Evolution de la coercitivité de la poudre Fe – 33 % massique de Si en fonction du temps de broyage [36]

Zandrahimi et al [42] ont obtenu l'alliage Fe-Si contenant 20% atomique de Si par divers traitements de broyage mécanique et recuit. La Figure 3.15 montre l'évolution de la coercitivité en fonction de la durée du broyage. Après 3 heures de broyage, la coercitivité augmente rapidement de 85 à 125 Oe pour l'échantillon broyé mécaniquement et de 35 à 80 Oe pour l'échantillon qui a été soumis à un traitement de broyage mécanique jusqu'à 40 heures, recuit à 500 °C et ensuite à nouveau soumis à un broyage mécanique.

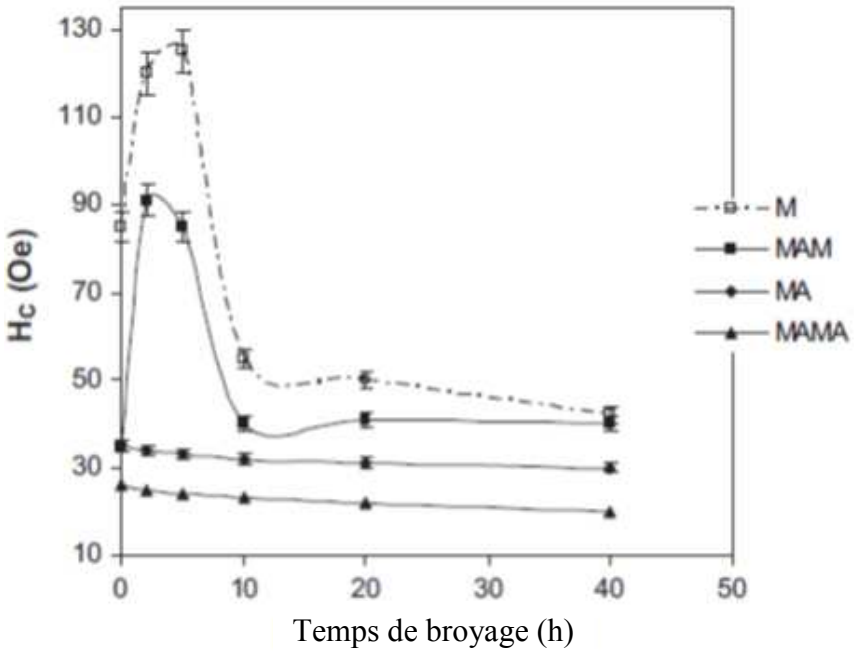


Figure 3.15. Influence du temps de broyage et recuit sur le champ coercitif de la poudre $Fe_{80}Si_{20}$, avec M est noté le broyage mécanique et avec A le recuit à 500°C [42]

Pour les échantillons qui ont été soumis à des traitements de broyage mécanique et recuit comme étape finale, les valeurs de la coercitivité sont à peu près indépendantes de la durée du broyage. Cela peut être dû aux effets du traitement thermique comme étape finale, ce qui conduit à la relaxation de la poudre. Cela est dû à la taille des cristallites qui est supérieure à la longueur d'échange pour les faibles temps de broyage. La coercitivité tombe à environ 40 Oe après 40 heures de broyage, en raison de l'effet de la petite taille des grains.

La température de Curie a été déterminée depuis les courbes DSC par Yuan et al [50]. Des chercheurs ont montré que la température de transition magnétique dépend de la teneur en silicium comme il est montré sur la Figure 3.16. La relation entre la température de Curie et le contenu de silicium a été étudiée par DSC dans la portion riche en Fe du système Fe-Si.

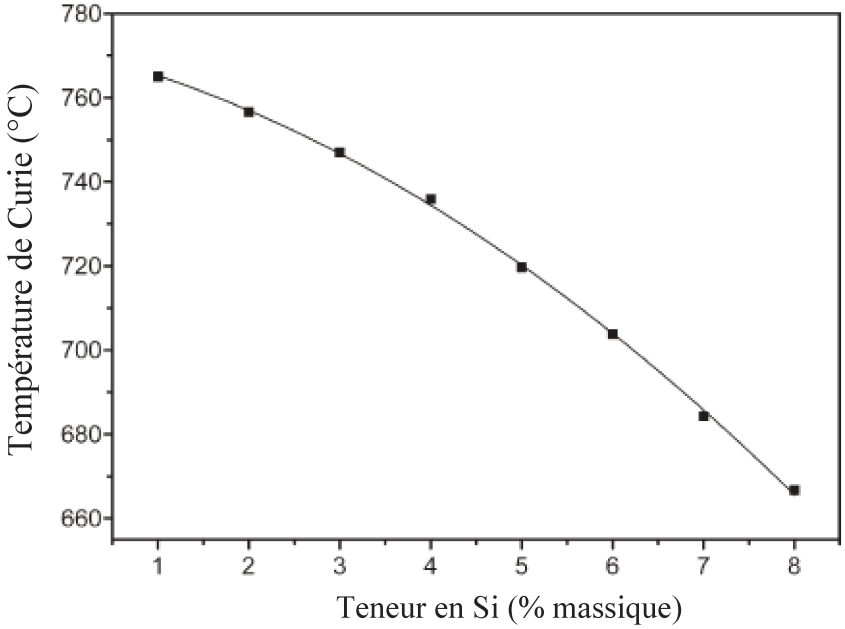


Figure 3.16. Evolution de la température de Curie en fonction de la teneur en Si [50]

Les analyses montrent une modification importante de la température de transition ferro-para dans l'intervalle compris entre 1 et 8% de silicium. Il peut être observé que la température de Curie diminue avec l'augmentation de la teneur en silicium [51 – 53].

L'aimantation à saturation varie en fonction de la teneur en silicium comme le montre la Figure 3.17. La dépendance est presque linéaire et ses valeurs sont plus petites pour les alliages nanocristallins que pour les alliages mono ou polycristallins.

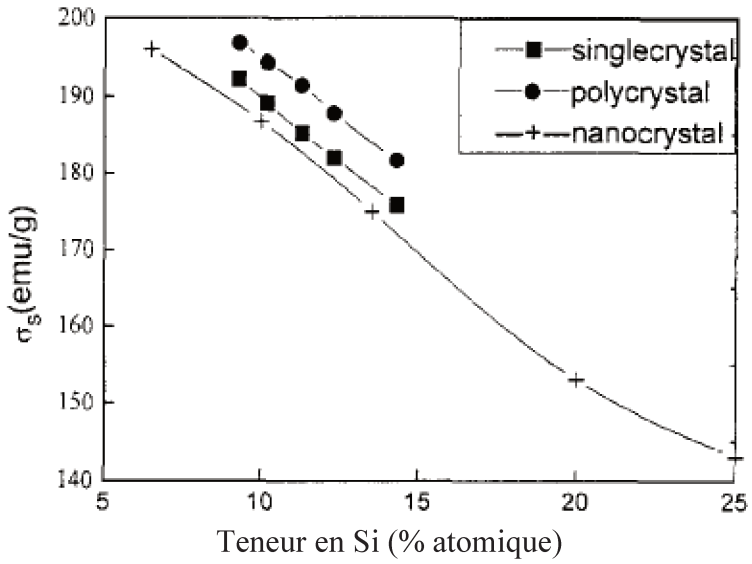


Figure 3.17. Aimantation à saturation en fonction de la teneur de silicium pour les monocristaux, polycristaux et les matériaux nanocristallins [29]

Pendant le broyage mécanique, l'aimantation à saturation diminue rapidement dans les premières heures de broyage pour l'alliage $Fe_{80}Si_{20}$. Si le temps de broyage croit, il n'y a que des modifications insignifiantes. Cela peut nous montrer que l'alliage est déjà formé.

Les courbes thermomagnétiques obtenues pour l'alliage Fe_3Si après 2, 10 et 60 minutes respectivement sont présentées sur la Figure 3.18.

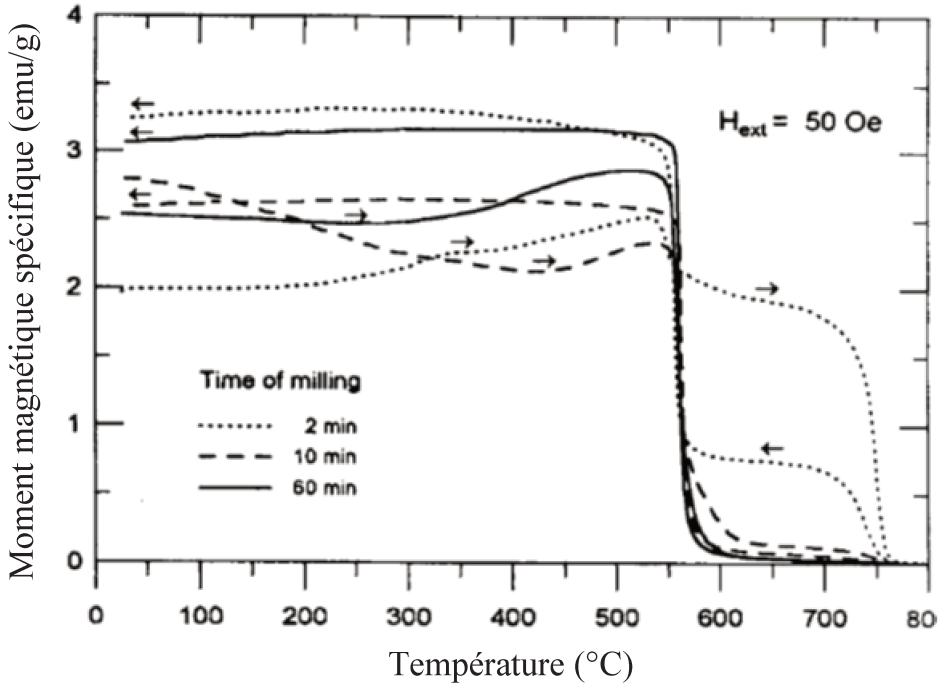


Figure 3.18. Courbes thermomagnétiques obtenues après différents temps de broyage mécanique de la poudre Fe_3Si [54]

Après 2 minutes de broyage, les températures de Curie du composée Fe_3Si et du fer pur peuvent être observées. Pour des temps plus longs de broyage il peut être observé seulement la température de Curie de l'alliage Fe_3Si [55, 56]. Shyni et al [57] ont aussi fait des études thermomagnétiques qui révèlent le développement des différentes phases magnétiques pendant le broyage qui se transforme dans une solution solide pour des longs temps de broyage. La formation de la solution solide dans les alliages Fe-Si dépend à la fois de la composition et du temps de broyage.

La Figure 3.19 montre les spectres Mössbauer pour la poudre $Fe_{65}Si_{35}$ obtenue après différents temps de broyage mécanique et les distributions du champ magnétique hyperfin correspondantes. Le composant majoritaire est associé à la solution solide cubique centrée Feα qui est une phase ferromagnétique.

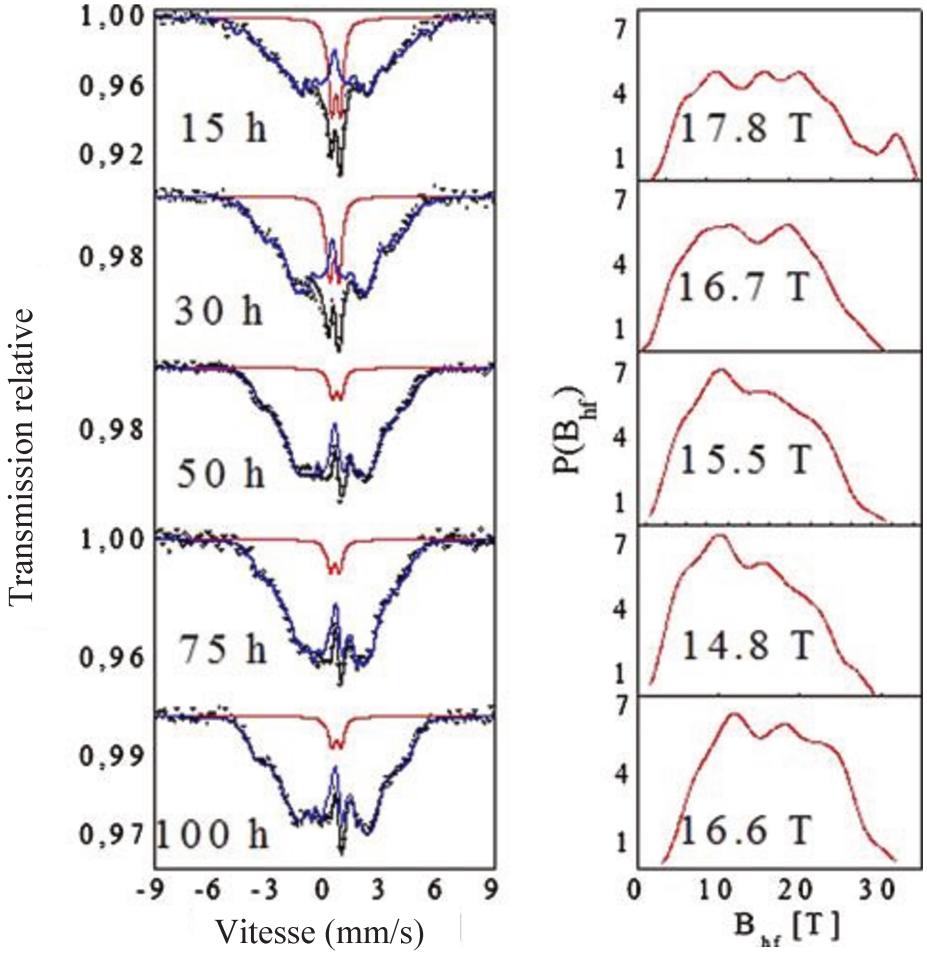


Figure 3.19. Spectres Mössbauer obtenus pour la poudre $Fe_{65}Si_{35}$ après broyage mécanique et distributions du champ magnétique hyperfin [58]

Après 15 heures de broyage, il est à noter que la solution solide est désordonnée et que certains pics apparaissent sur le spectre Mössbauer. Cela correspond à des champs magnétiques hyperfins dominants, y compris ceux qui sont associés au fer pur (33 T) qui sont facilement identifiables. Après 30 heures de broyage, les pics sont plus larges en raison des contraintes provoquées par le processus de broyage mécanique; il est également noté que les pics qui correspondent à des grands champs magnétiques hyperfins sont considérablement réduits, ce qui est principalement dû à la diffusion des atomes de silicium dans le réseau de Fe. Les paramètres hyperfins du doublet ne changent pas avec le temps de broyage) [58, 59]. Grâce à la distribution $P(B_{HF})$ obtenue, il a été possible de déterminer que la mécanosynthèse conduit à la diffusion d'atomes de silicium dans le réseau de fer, formant la solution solide [60]. En même temps, le broyage mécanique conduit à l'augmentation du degré de désordre. G. Y. Velez et al [58] disent que l'effet de la diffusion est de réduire l'ordre magnétique.

3.4. Alliages Ni_3Fe obtenus par broyage mécanique

Le système Fe-Ni appartient à une classe technologiquement importante des systèmes d'alliage en raison de leurs caractéristiques magnétiques, mécaniques et électriques extraordinaires. Il est très important pour la compréhension des aciers alliés, plutôt les aciers inoxydables et autres alliages ferreux. Parce que le Ni est un important stabilisateur de la phase γ du Fe, les alliages Fe-Ni sont un modèle idéal pour étudier le traitement des aciers austénitiques. En outre, le système d'alliages Fe-Ni est très important dans l'étude de l'effet *Invar* et de la transformation martensitique à basse température. Le diagramme d'équilibre de Fe-Ni (Figure 3.20) peut distinguer les zones de solubilité mutuelle incorporée dans la phaseα à base de Fe en solution solide et la phase γ, et un composé intermétallique Ni_3Fe. La présence de la phase cubique à faces centrées (CFC) FeNi a été signalé dans des météorites [61]. Ses propriétés magnétiques douces peuvent être modifiées en faisant varier la composition de l'alliage : un champ coercitif inférieur va être obtenu à environ 80 % atomique de Ni, l'induction magnétique de saturation plus élevée à environ 50 % atomique de Ni et une résistivité électrique plus élevée, mais aussi une perméabilité plus faible pour environ 35% atomique de Ni [62]. Les alliages Fe-Ni sont utilisés, par exemple dans des applications comme

circuit magnétique dans les têtes de lecture ou écriture, comme transformateurs, capteurs, dispositifs inductifs, etc. En particulier, le permalloy suscite l'intérêt dans la nouvelle conception de matériaux en raison de sa perméabilité magnétique élevée [61, 63].

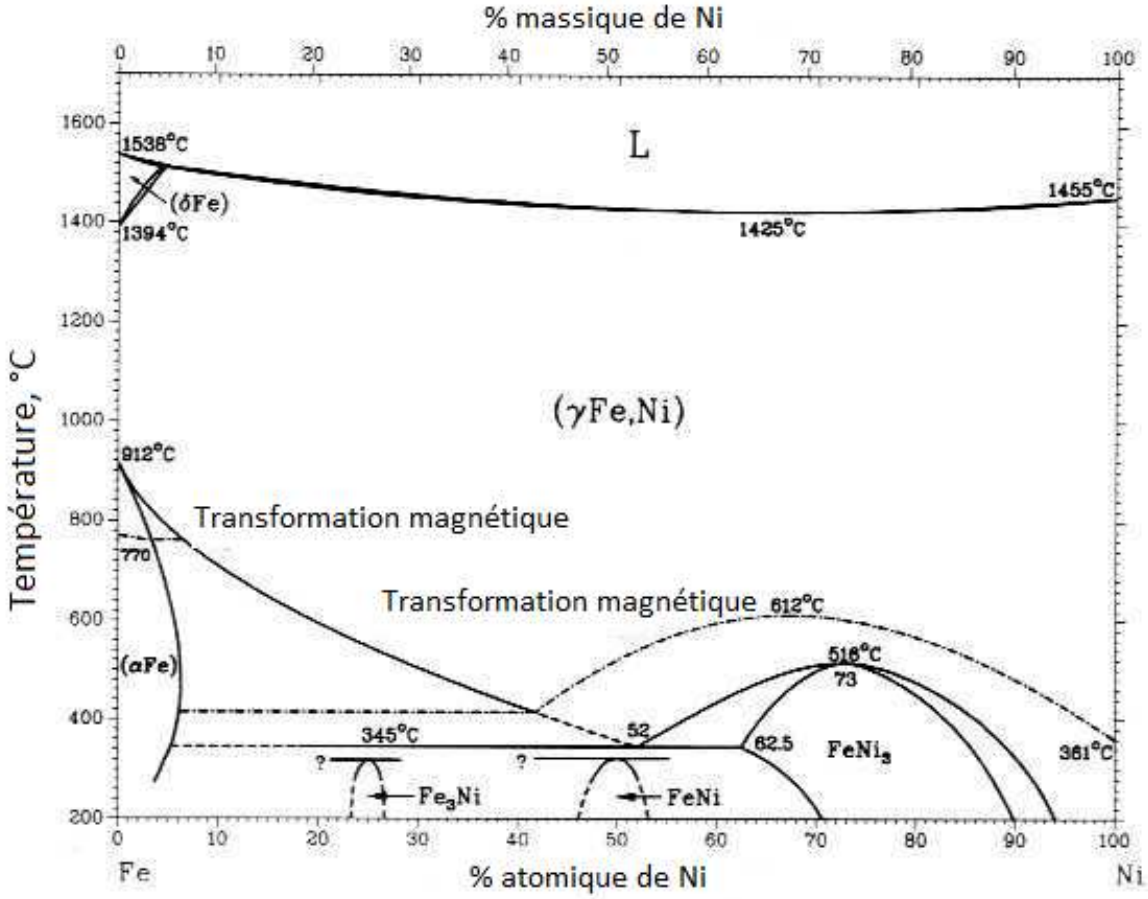


Figure 3.20. Diagramme de phase binaire du système Fe-Ni [64]

Le composé intermétallique Ni_3Fe est situé autour de la composition du Permalloy, un matériau magnétique bien connu pour ses excellentes propriétés : anisotropie magnétocristalline faible et magnétostriction qui s'approche de zéro [65].

3.4.1. Structure des alliages Fe-Ni obtenus par broyage mécanique

La diffraction de rayons X est la plus simple méthode utilisée dans le but d'investiguer la formation des phases pendant le broyage mécanique. La Figure 3.21 présente la formation du composé intermétallique Ni_3Fe pendant le broyage mécanique. La formation du composé intermétallique Ni_3Fe est montrée par la disparition de pics de Bragg correspondants à Fe et

par le déplacement des pics de Bragg correspondants au Ni vers des angles theta plus petits [61, 66, 67].

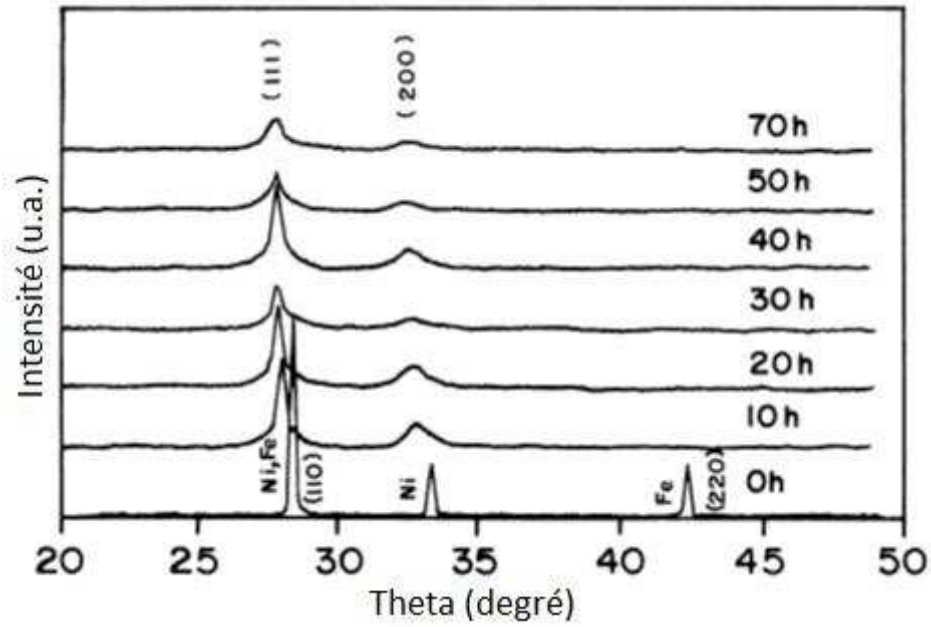


Figure 3.21. Diffractogrammes obtenues pour l'alliage mécanique Ni_3Fe pendant le broyage mécanique [68]

La formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique a aussi été montrée par des analyses de diffraction neutronique [69] et par des analyses Mössbauer [61, 70, 71].

L'évolution du paramètre de maille du composé intermétallique Ni_3Fe pendant le broyage mécanique jusqu'à 120 heures peut être observée sur la Figure 3.22.

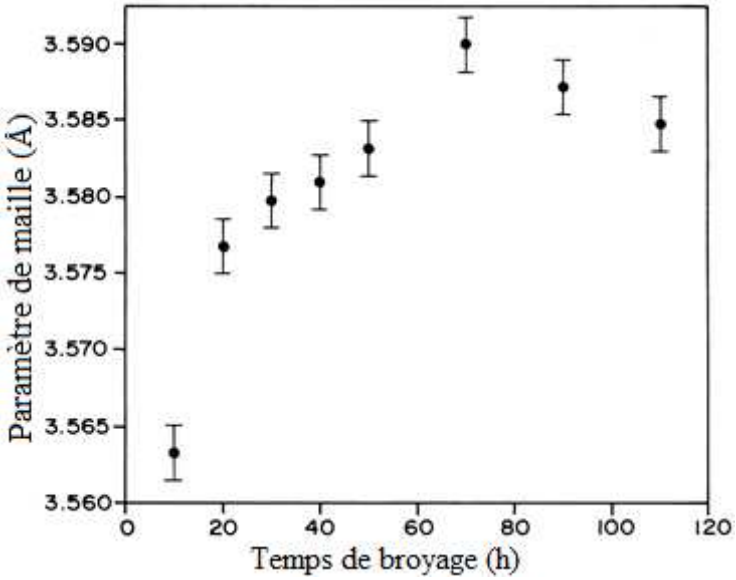


Figure 3.22. Evolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage [68]

La figure montre une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation du temps de broyage. L'augmentation du paramètre de maille pendant le broyage mécanique est dû à la diffusion des atomes de Ni dans le réseau du Fe pendant le broyage mécanique. Cette tendance a été observée par d'autres chercheurs et pour différentes compositions [26, 72].

En ce qui concerne l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage (Figure 3.23), il a été observé que la taille des cristallites diminue rapidement pendant les premières heures de broyage mécanique [27, 73].

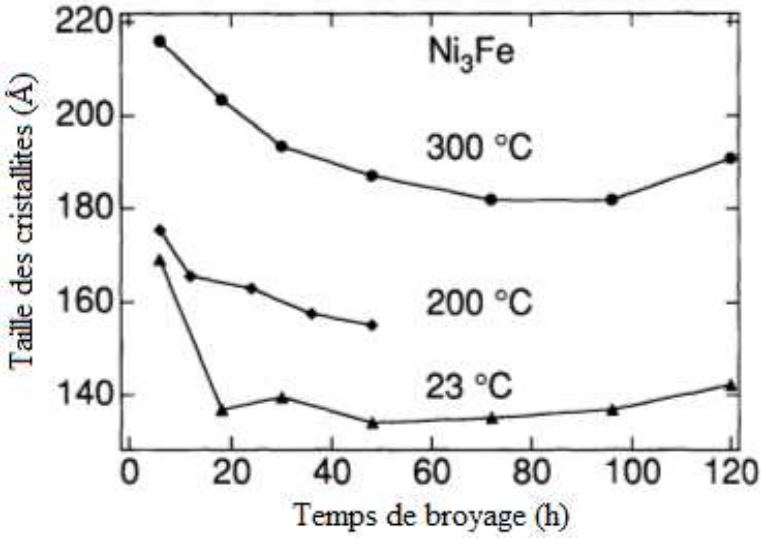


Figure 3.23. Evolution de la taille des cristallites de Ni_3Fe pendant le broyage [73]

Après quelques heures de broyage mécanique, la taille des cristallites atteint une valeur constante, en général environ 10 à 14 nm. La variation de la taille des cristallites présente une saturation [65, 73]. Cela a été observé aussi pour d'autres compositions [63, 66, 67, 74]. La Figure 3.23 montre aussi que le broyage mécanique en température conduit à une taille de cristallites plus grandes [73].

Il a été observé que l'addition de germes nanocristallins Ni_3Fe au mélange de Ni-Fe au processus de broyage mécanique conduit à une synthèse plus efficace de la phase Ni_3Fe pour des temps faibles de broyage [14].

3.4.2. Propriétés magnétiques des alliages Fe-Ni

L'aimantation spontanée du composé intermétallique Ni_3Fe broyé mécaniquement diminue pour des temps de broyage plus longs que 20 heures, en raison des défauts anti-site

introduits dans la poudre par le processus de broyage mécanique [75–77]. Après un traitement thermique, les défauts anti-site diminuent et en même temps l'aimantation augmente – Figure 3.24.

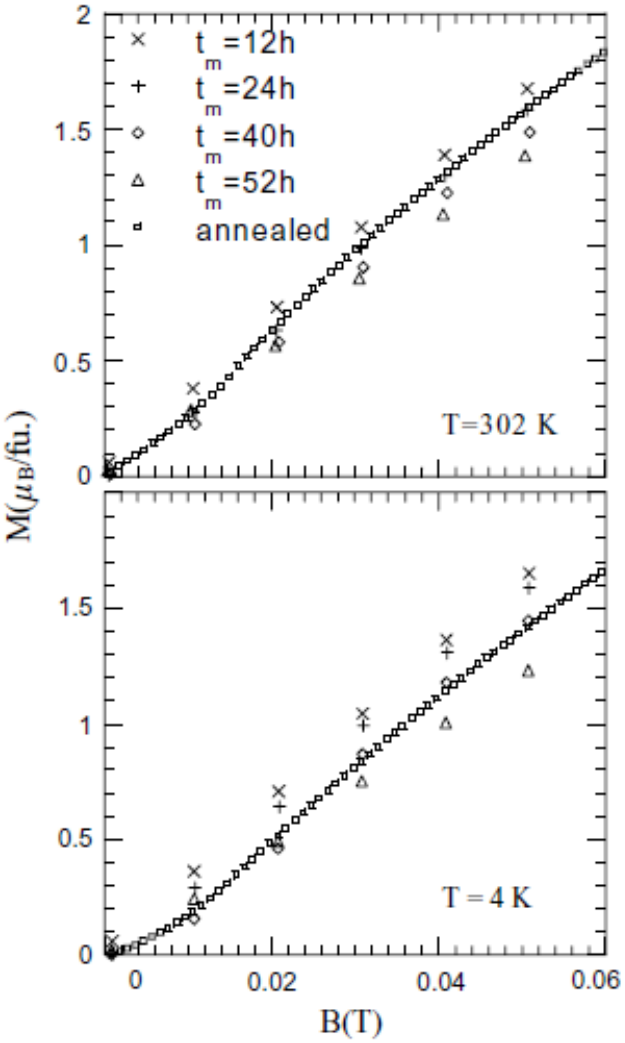


Figure 3.24. Isothermes d'aimantation dans des champs magnétiques faibles obtenues pour différentes durées de broyage (12-52 h) et pour l'échantillon broyé mécaniquement pour 52 h et ensuit recuit (recuit) [77]

L'aimantation de la poudre de Ni_3Fe broyée mécaniquement diminue pour une taille moyenne des cristallites de 8 nm. Le phénomène a été expliqué par la présence de particules fines, superparamagnétiques [65].

Concernant les propriétés magnétiques de l'alliage Ni_3Fe obtenu par broyage mécanique humide, il a été observé que l'aimantation spontanée diminue avec l'addition des agents de contrôle de processus (dans ce cas le benzène) et l'augmentation du temps de broyage ceci en raison des contraintes, des défauts anti-site induits par le broyage et de la

contamination de surface. Un traitement thermique à 350 °C pendant 4 h conduit à l'augmentation de l'aimantation spontanée à cause de la diminution de la densité des défauts, de la diminution des contraintes internes et l'élimination du benzène de la surface des particules [29, 30]. Le toluène et l'éthanol ont aussi été utilisés comme agents de contrôle de processus dans le but d'obtenir l'alliage Ni_3Fe par broyage mécanique [65, 68, 78].

3.5. Pourquoi des composites nanocristallins de type Fe-Si/Permalloy ?

Les alliages de type Fe-Ni (Permalloy) et les alliages à base Fe-Si forment deux familles de matériaux magnétiques doux de référence. Leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles résultent de la conjonction d'une perméabilité élevée, d'une faible anisotropie et d'une grande aimantation à saturation, propriétés qui peuvent être ajustées selon la composition de l'alliage [79 – 82]. Cela peut ainsi permettre d'accéder à de fortes performances magnétiques.

Désormais, d'excellentes performances magnétiques sont aussi obtenues pour des alliages nanocristallins. L'état nanocristallin conduit à des propriétés exceptionnelles qui ont contribué à révolutionner les matériaux magnétiques doux ce qui est d'importance dans le cadre de l'énergie électrique et des dispositifs électromagnétiques [6]. C'est un sujet très actuel dans la communauté scientifique et il constitue un enjeu majeur pour notre société moderne qui souhaite limiter les pertes énergétiques. Les propriétés magnétiques particulières de ces matériaux sont attribuées à leur nature nanocristalline. Il est donc intéressant de chercher à produire d'autres matériaux magnétiques doux à l'état nanocristalin dans le but d'optimiser leurs propriétés magnétiques. Le broyage mécanique à haute énergie est une voie alternative possible pour l'élaboration de ces matériaux. Cette approche hors équilibre est connue pour ses performances pour obtenir un mélange de constituants normalement non miscibles à l'état d'équilibre et/ou pour étendre le domaine de solubilité de certains éléments [2].

Les alliages Fe-Si apporteront une résistivité électrique plus élevée, 4 fois supérieure à la résistivité électrique du Permalloy. D'autre part, le Permalloy a une perméabilité supérieure à celle des alliages Fe-Si (de plus d'un ordre de grandeur). La synthèse des compacts composites utilisant ces deux types d'alliages a pour objectif de conduire à une combinaison

des caractéristiques remarquables de ces deux phases pour des performances optimales. Nous souhaitons obtenir des matériaux composites nanocristallins de type Permalloy/Fe-Si [83].

Le frittage plasma ou frittage flash (SPS) est une technique récente de mise en forme qui offre elle aussi des avantages déterminants par rapport aux techniques classiques du type frittage haute température [84]. Le frittage flash a été retenu afin de pouvoir compacter et fritter à température modérée, pour éviter la croissance des cristallites et préserver l'état nanocristallin qui est essentiel pour optimiser les propriétés magnétiques. Après le frittage, le matériau se composera d'une matrice continue (ou quasi-continue) de Fe-Si de haute résistivité, dans laquelle les particules de Permalloy d'une perméabilité magnétique élevée seront dispersées.

Ces travaux ont pour objectif l'obtention de poudres magnétiques à l'état nanocristallin et l'étude de l'influence de cet état de cristallisation sur les propriétés magnétiques douces de ces matériaux. La synthèse de ces matériaux est réalisée par broyage mécanique à haute énergie. L'accent est mis sur la maîtrise de la cristallinité de ces matériaux pour en étudier l'influence sur les propriétés magnétiques, puis sur la mise au point de la compaction et du frittage dans le but d'obtenir les meilleures propriétés magnétiques : pertes minimales, forte perméabilité, bonne tenue en fréquence.

Bibliographie

[1] S. Domsa, Materiale ingineresti speciale avansate. Casa Cartii de Stiinta, 2002.

[2] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” Prog. Mater. Sci., vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.

[3] G. Herzer, “Amorphous and Nanocrystalline Materials,” in Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), K. H. J. B. W. C. C. F. I. J. K. M. Veyssière, Ed. Oxford: Elsevier, 2001, pp. 149–156.

[4] G. Herzer, “Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys,” NANO2004, vol. 294, no. 2, pp. 99–106, 2005.

[5] G. Herzer, “Soft magnetic nanocrystalline materials,” Proc. Acta Metall. Meet. Nov. Magn. Struct. Prop., vol. 33, no. 10–11, pp. 1741–1756, 1995.

[6] G. Herzer, “Nanocrystalline soft magnetic materials,” Eur. Magn. Mater. Appl. Conf., vol. 157–158, no. 0, pp. 133–136, 1996.

[7] G. Herzer, “Nanocrystalline Materials: Magnetism,” in Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Oxford: Elsevier, 2001, pp. 5897–5901.

[8] G. Herzer, “Amorphous and Nanocrystalline Materials,” in Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016.

[9] K. Chattopadhyay, N. Ravishankar, T. A. Abinandanan, V. Varghese, “Understanding milling induced changes: Some results,” J. Chem. Sci., vol. 115, no. 5, pp. 727–740.

[10] D. R. Maurice, T. H. Courtney, “The physics of mechanical alloying: A first report,” Metall. Trans. A, vol. 21, no. 1, pp. 289–303, 1990.

[11] A. R. Yavari, P. J. Desré, T. Benameur, “Mechanically driven alloying of immiscible elements,” Phys. Rev. Lett., vol. 68, no. 14, pp. 2235–2238, 1992.

[12] K. Barai, C. S. Tiwary, P. P. Chattopadhyay, K. Chattopadhyay, “Synthesis of free standing nanocrystalline Cu by ball milling at cryogenic temperature,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 558, pp. 52–58, 2012.

[13] M. Nalbant, Y. Yildiz, “Effect of cryogenic cooling in milling process of AISI 304 stainless steel,” Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 21, no. 1, pp. 72–79, 2011.

[14] Z. Spârchez, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, “Mechanical alloying of Ni_3Fe in the presence of Ni_3Fe nanocrystalline germs,” Proc. 12th Int. Symp. Metastable Nano-Mater. ISMANAM-2005 Proc. 12th Int. Symp. Metastable Nanomater. ISMANAM-2005, vol. 434–435, no. 0, pp. 485–488, 2007.

[15] E. Gaffet, “Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 132, no. 0, pp. 181–193, 1991.

[16] A. K. Bhattacharya, E. Arzt, “Plastic deformation and its influence on diffusion process during mechanical alloying,” Scr. Metall. Mater., vol. 28, no. 4, pp. 395–400, 1993.

[17] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. Boldyrev, “The science and technology of mechanical alloying,” RQ10 Tenth Int. Conf. Rapidly Quenched Metastable Mater., vol. 304–306, no. 0, pp. 151–158, 2001.

[18] J. Benjamin, “Mechanical alloying,” Sci. Am., vol. 234, no. 5, pp. 40–48, 1976.

[19] C. Suryanarayana, “Chapter 4 Mechanical alloying,” in Pergamon Materials Series, vol. Volume 2, C. Suryanarayana, Ed. Pergamon, 1999, pp. 49–85.

[20] P. Gilman, J. Benjamin, “Mechanical alloying,” Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 13, no. 1, pp. 279–300, 1983.

[21] D. Maurice, T. H. Courtney, “Modeling of the mechanical alloying process,” JOM, vol. 44, no. 8, pp. 10–14, 1992.

[22] A. K. Bhattacharya, E. Arzt, “Diffusive reaction during mechanical alloying of intermetallics,” Scr. Metall. Mater., vol. 27, no. 5, pp. 635–639, 1992.

[23] P. R. Soni, Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications. Cambridge Int Science Publishing, 2000.

[24] 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., vol. 39, no. 16, pp. 5139–5142, 2004.

[25] T.F. Marinca, I. Chicinaş, O.Isnars, V.Popescu, “Nanocrystalline/nanosized Ni1-γFe2+γO4 ferrite obtained by contamination with Fe during milling of NiO-Fe2O3 mixture. Structural and magnetic characterization,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 96, pp. 469–475, 2013.

[26] C.-V. Prică, T. F. Marinca, F. Popa, N. A. Sechel, O. Isnard, I. Chicinaş, “Synthesis of nanocrystalline Ni_3Fe powder by mechanical alloying using an extreme friction mode,” Adv. Powder Technol., vol. 27, no. 2, pp. 395–402, 2016.

[27] C.-V. Prică, T. Marinca, F. Popa, I. Chicinaş, Ni_3Fe mechanically alloyed: “shock mode” versus “friction mode,” Mater. Sci. Forum, vol. 672, pp. 153-156, 2011.

[28] T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, “Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling and heat treatment,” Ceram. Int., vol. 39, no. 4, pp. 4179–4186, 2013.

[29] B. V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, F. Popa, V. Pop, “Influence of wet milling conditions on the structural and magnetic properties of Ni_3Fe nanocrystalline intermetallic compound,” Intermetallics, vol. 19, no. 1, pp. 19–25, 2011.

[30] B. V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux, “Influence of benzene on the Ni_3Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: An investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries,” Mater. Chem. Phys., vol. 125, no. 3, pp. 364–369, 2011.

[31] A. K. Bhattacharya, E. Arzt, “Temperature rise during mechanical alloying,” Scr. Metall. Mater., vol. 27, no. 6, pp. 749–754, 1992.

[32] J. Lyubina, I. Opahle, M. Richter, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz, O. Isnard, “Influence of composition and order on the magnetism of Fe–Pt alloys: Neutron powder diffraction and theory,” Appl. Phys. Lett., vol. 89, no. 3, 2006.

[33] S. Miraghaei, P. Abachi, H. R. Madaah-Hosseini, A. Bahrami, “Characterization of mechanically alloyed Fe100−xSix and Fe83.5Si13.5Nb3 nanocrystalline powders,” J. Mater. Process. Technol., vol. 203, no. 1–3, pp. 554–560, 2008.

[34] Z. Bensebaa, B. Bouzabata, A. Otmani, “Study of nanocrystalline FeSi alloys prepared by mechanical alloying,” J. Alloys Compd., vol. 469, no. 1–2, pp. 24–27, 2009.

[35] M. P. C. Kalita, A. Perumal, A. Srinivasan, “Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe75Si25 powders prepared by mechanical alloying,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 320, no. 21, pp. 2780–2783, 2008.

[36] S.-H. Kim, Y. J. Lee, B.-H. Lee, K. H. Lee, K. Narasimhan, Y. D. Kim, “Characteristics of nanostructured Fe–33 at.%Si alloy powders produced by high-energy ball milling,” J. Alloys Compd., vol. 424, no. 1–2, pp. 204–208, 2006.

[37] L. Cao, J.-T. Jiang, Z.-Q. Wang, Y.-X. Gong, C. Liu, L. Zhen, “Electromagnetic properties of flake-shaped Fe–Si alloy particles prepared by ball milling,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 368, pp. 295–299, 2014.

[38] E. P. Elsukov, K. N. Rozanov, S. F. Lomaeva, A. V. Osipov, D. A. Petrov, D. V. Surnin, A. A. Chulkina, A. S. Shuravin, “Structure, magnetostatic properties, and microwave characteristics of mechanoactivated nanocrystalline Fe and Fe-Si powders,” Phys. Met. Metallogr., vol. 104, no. 3, pp. 248–256, 2007.

[39] M. Abdellaoui, T. Barradi, E. Gaffet, “Mechanism of mechanical alloying phase formation and related magnetic and mechanical properties in the Fe-Si system,” J. Alloys Compd., vol. 198, no. 1–2, pp. 155–164, 1993.

[40] E. Gaffet, N. Malhouroux, M. Abdellaoui, “Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system,” J. Alloys Compd., vol. 194, no. 2, pp. 339–360, 1993.

[41] N. Števulová, A. Buchal, P. Petrovič, K. Tkáčová, V. Šepelák, “Structural investigation of the high-energy milled Fe–Si system,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 203, no. 1–3, pp. 190–192, 1999.

[42] M. Zandrahimi, M. D. Chermahini, M. H. Mirbeik, “The effect of multi-step milling and annealing treatments on microstructure and magnetic properties of nanostructured Fe–Si powders,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 323, no. 6, pp. 669–674, 2011.

[43] T. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Z. Yu, G. Gu, D. Wang, H. Huang, Y. Du, J. Wang, Y. Jiang, “Preparation of nanocrystalline Fe-Si alloys and their magnetic properties,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 164, no. 1–2, pp. 219–224, 1996.

[44] B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan, H. H. Hng, “Production and annealing of nanocrystalline Fe–Si and Fe–Si–Al alloy powders,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 371, no. 1–2, pp. 210–216, 2004.

[45] B. Zuo, T. Sritharan, “Ordering and grain growth in nanocrystalline Fe75Si25 alloy,” Acta Mater., vol. 53, no. 4, pp. 1233–1239, 2005.

[46] N. V. Ershov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, Y. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, “B2 and D03 clusters in soft magnetic single crystal Fe1−xSix alloys with induced magnetic anisotropy,” Third Mosc. Int. Symp. Magn. 2005 Third Mosc. Int. Symp. Magn. 2005, vol. 300, no. 1, pp. e469–e472, 2006.

[47] M P C Kalita, A Perumal and A Srinivasan, “Evolution of atomic order and soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline Fe–Si powders subjected to heat treatment,” J. Phys. Appl. Phys., vol. 42, no. 10, p. 105001, 2009.

[48] J. Ding, Y. Li, L. F. Chen, C. R. Deng, Y. Shi, Y. S. Chow, T. B. Gang, “Microstructure and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe–Si powders,” J. Alloys Compd., vol. 314, no. 1–2, pp. 262–267, 2001.

[49] V. E. Iordache, E. Hug, N. Buiron, “Magnetic behaviour versus tensile deformation mechanisms in a non-oriented Fe–(3 wt.%)Si steel,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 359, no. 1–2, pp. 62–74, 2003.

[50] W. J. Yuan, R. Li, Q. Shen, L. M. Zhang, “Characterization of the evaluation of the solid solubility of Si in sintered Fe–Si alloys using DSC technique,” Mater. Charact., vol. 58, no. 4, pp. 376–379, 2007.

[51] J. H. Yu, J. S. Shin, J. S. Bae, Z.-H. Lee, T. D. Lee, H. M. Lee, E. J. Lavernia, “The effect of heat treatments and Si contents on B2 ordering reaction in high-silicon steels,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 307, no. 1–2, pp. 29–34, 2001.

[52] H. Sanchez Sthepa, M. Fajardo, G. A. Pérez Alcázar, “Mössbauer comparative study of Fe–Si (3.5 wt%) alloys produced by melting and by mechanical alloying,” Hyperfine Interact., vol. 122, no. 1–2, pp. 115–120, 1999.

[53] R. R. Rodríguez, G. A. Pérez Alcázar, H. Sánchez, J. M. Greneche, “Milling time effects on the magnetic and structural properties of the Fe70Si30 system,” Pap. CLACSA XIII Colomb. 2007, vol. 39, no. 11, pp. 1311–1313, 2008.

[54] T. Žák, S. Havlíček, O. Schneeweiss, M. Vondráček, N. Števulová, “Mössbauer and magnetic study of mechanical alloying of Fe3Si,” Czechoslov. J. Phys., vol. 47, no. 5, pp. 585–588.

[55] F. Carmona, J. M. Gonzalez, A. Martin, V. E. Martin, A. Garcia-Escorial, “Thermomagnetic behaviour of mechanically alloyed Fe-Si,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 101, no. 1–3, pp. 119–121, 1991.

[56] T. Žák, S. Havlíček, O. Schneeweiss, M. Vondráček, N. Števulová, “Mössbauer and magnetic study of mechanical alloying of Fe3Si,” Czechoslov. J. Phys., vol. 47, no. 5, pp. 585–588.

[57] P. C. Shyni, P. Alagarsamy, “Thermomagnetic properties of nanocrystalline Fe–Si alloys with high Si content,” Sel. Pap. Int. Conf. Magn. Mater. Appl. MagMA-2013, vol. 448, pp. 60–63, 2014.

[58] G. Y. Vélez, R. R. Rodríguez, C. A. Melo, G. A. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. A. Tabares, “Mössbauer and XRD study of the Fe65Si35 alloy obtained by mechanical alloying,” Hyperfine Interact., vol. 203, no. 1, pp. 93–97, 2011.

[59] A.-F. Lehlooh, S. M. Fayyad, S. H. Mahmood, “Mössbauer Spectroscopy Study of Fe–Si Solid Solution Prepared by Mechanical Milling,” Hyperfine Interact., vol. 139, no. 1, pp. 335–344.

[60] Y.-G. Yoo, S.-C. Yu, J. M. Greneche, “The structural and magnetic properties of Fe-Si and Fe-C solid solutions as a function of milling times,” J. Mater. Sci., vol. 39, no. 16, pp. 5523–5525, 2004.

[61] Y. Jiraskova, J. Bursik, I. Turek, M. Hapla, A. Titov, O. Zivotsky, “Phase and magnetic studies of the high-energy alloyed Ni–Fe,” J. Alloys Compd., vol. 594, pp. 133–140, 2014.

[62] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, S. Cao, “Magnetic and frequency properties for nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by high-energy milling method,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 285, no. 1–2, pp. 138–144, 2005.

[63] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, “Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured Fe50Ni50,” Catal. Nanomater. Environ., vol. 113, no. 3–4, pp. 235–239, 2006.

[64] L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, C. B. Alcock, “The Fe-Ni (iron-nickel) system,” J. Phase Equilibria, vol. 12, no. 3, pp. 288–312, 1991.

[65] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, “Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe,” Fourth Int. Conf. Nanostructured Mater. NANO 98, vol. 12, no. 5–8, pp. 951–954, 1999.

[66] R. Hamzaoui, O. Elkedim, J. M. Grenèche, E. Gaffet, “X-ray diffraction and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe–Ni nanostructured powders,” NANO2004, vol. 294, no. 2, pp. e145–e149, 2005.

[67] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, “Structure, magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe–20 wt.% Ni powders,” J. Alloys Compd., vol. 417, no. 1–2, pp. 32–38, 2006.

[68] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, “Order–disorder studies and magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe alloy,” RQ10 Tenth Int. Conf. Rapidly Quenched Metastable Mater., vol. 304–306, pp. 408–412, 2001.

[69] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, “Thermal evolution of the Ni_3Fe compound obtained by mechanical alloying as probed by differential scanning calorimetry,” J. Alloys Compd., vol. 554, pp. 39–44, 2013.

[70] B. H. Meeves, G. S. Collins, “Formation of Ni_3Fe by mechanical alloying,” Hyperfine Interact., vol. 92, no. 1, pp. 955–958, 1994.

[71] J. M. Le Breton, O. Isnard, J. Juraszek, V. Pop, I. Chicinaş, “A Mössbauer investigation of the formation of the Ni_3Fe phase by high energy ball milling and subsequent annealing,” Intermetallics, vol. 35, no. 0, pp. 128–134, 2013.

[72] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K. Janghorban, “Preparation of nanocrystalline Fe–Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 320, no. 6, pp. 1089–1094, 2008.

[73] L. B. Hong, C. Bansal, B. Fultz, “Steady state grain size and thermal stability of nanophase Ni_3Fe and Fe3X (X = Si, Zn, Sn) synthesized by ball milling at elevated temperatures,” Nanostructured Mater., vol. 4, no. 8, pp. 949–956, 1994.

[74] 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. A, vol. 360, no. 1–2, pp. 299–305, 2003.

[75] 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. Alloys Compd., vol. 352, no. 1–2, pp. 34–40, 2003.

[76] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinaş, “Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing,” J. Alloys Compd., vol. 361, no. 1–2, pp. 144–152, 2003.

[77] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, “Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying,” Proc. Jt. Eur. Magn. Symp. JEMS01, vol. 242–245, Part 2, no. 0, pp. 885–887, 2002.

[78] H. N. Frase, R. D. Shull, L.-B. Hong, T. A. Stephens, Z.-Q. Gao, B. Fultz, “Soft magnetic properties of nanocrystalline Ni_3Fe and Fe75Al12.5Ge12.5,” Nanostructured Mater., vol. 11, no. 8, pp. 987–993, 1999.

[79] C. Appino, F. Fiorillo, C. Ragusa, B. Xie, “Magnetic losses at high flux densities in nonoriented Fe–Si alloys,” Proc. 18th Int. Symp. Soft Magn. Mater., vol. 320, no. 20, pp. 2526–2529, 2008.

[80] A. Bahrami, H. R. Madaah Hosseini, P. Abachi, S. Miraghaei, “Structural and soft magnetic properties of nanocrystalline Fe85Si10Ni5 powders prepared by mechanical alloying,” Mater. Lett., vol. 60, no. 8, pp. 1068–1070, 2006.

[81] C. Bolfarini, M. C. A. Silva, A. M. Jorge Jr, C. S. Kiminami, W. J. Botta, “Magnetic properties of spray-formed Fe–6.5%Si and Fe–6.5%Si–1.0%Al after rolling and heat treatment,” Proc. 18th Int. Symp. Soft Magn. Mater., vol. 320, no. 20, pp.653–656, 2008.

[82] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, “Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying,” Proc. Jt. Eur. Magn. Symp. JEMS01, vol. 242–245, Part 2, pp. 885–887, 2002.

[83] C. Suryanarayana, “Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying,” XVII Int. Symp. Metastable Amorph. Nanostructured Mater., vol. 509, Supplement 1, no. 0, pp. S229–S234, 2011.

[84] M. Tokita, “Chapter 11.2.3 - Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications A2 - Somiya, Shigeyuki,” in Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), Oxford: Academic Press, 2013, pp. 1149–1177.

Chapitre 4. Détails expérimentaux

Dans ce chapitre nous présentons les conditions expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des poudres, des compacts obtenus par frittage plasma, ainsi que des tores. Le chapitre comprend deux parties. La première partie est dédiée aux techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des poudres obtenues. La deuxième partie présente les méthodes d'obtention des tores ainsi que les techniques utilisées pour leur investigation.

4.1. Elaboration des alliages et des composites de type Fe-Si/Ni_3Fe

Nous avons élaboré des alliages de type Fe-Si et Ni_3Fe par broyage mécanique puis préparé des matériaux composites qui contiennent ces deux alliages avec différentes proportions. Les méthodes d'élaboration des poudres sont discutées ensuite.

4.1.1. Alliages de type Fe-Si

Pour le mélange de départ (noté ss pour starting sample), nous avons utilisé de la poudre de fer de type NC 100.24 de Höganäs et de la poudre de silicium, taille 100 mesh (Alfa Aesar), pureté 99.99%. La poudre de Fe a été mélangée avec respectivement 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique de poudre de silicium.

Les poudres de Fe et silicium ont été pesées dans les proportions nécessaires et ont été mélangées pendant 20 minutes dans un homogénéisateur de type Turbula dans le but d'obtenir un mélange de départ homogène.

Pour le processus de broyage, nous avons utilisé un broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette 4, qui se trouve au département de Science et Ingénierie des Matériaux de l'Université technique de Cluj-Napoca. Les mélanges de départ ont été introduits dans des jarres d'acier trempé ayant une capacité de 500 mL avec des billes de broyage. 85 billes d'acier avec un diamètre de 14 mm (11,28g - le poids d'une bille) ont été introduites dans les jarres avec 100g de poudre, sous une atmosphère protectrice d'argon. Le degré de remplissage des jarres était de 50%. Le rapport masse de billes : masse de la poudre était de 9:1. Les vitesses de

rotation du plateau et des jarres étaient respectivement fixées à 400 tpm et 800 tpm en sens inverse de rotation. La durée totale de broyage est de 20 heures. Pour étudier l'évolution de la formation de l'alliage, des échantillons ont été prélevés après 30 minutes, 1, 2, 4, 8, 10, 12, 16 et respectivement 20 heures de broyage.

Pour éliminer les contraintes et les défauts introduits dans la poudre pendant le broyage et pour étudier aussi l'influence du traitement thermique sur la formation et la structure de l'alliage, les poudres ont été recuites. Les traitements thermiques ont été effectués sous vide à la température de 400 °C pendant une durée de 4 heures.

Pour comparer les résultats, nous avons élaboré des échantillons de référence avec les mêmes compositions que les alliages Fe-Si décrits ci-dessus, par fusion à arc électrique.

4.1.2. Poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe

Le mélange de départ des poudres composites est constitué de deux alliages : Fe-Si, avec une teneur de 10% massique Si, et Ni_3Fe obtenus par broyage mécanique dans les conditions expliquées au 4.1.1, après 8 heures de broyage.

Pour l'obtention de la poudre de Ni_3Fe, nous avons utilisé des poudres élémentaires de fer type NC100.24 et nickel 123-carbonyl.

Nous avons élaboré des poudres composites avec les proportions suivantes:

- Ni_3Fe +20% massique Fe90Si10
- Ni_3Fe +30% massique Fe90Si10
- Ni_3Fe +50% massique Fe90Si10

Les alliages de Fe – 10% massique de Si et Ni_3Fe ont été pesés dans les proportions requises et mélangés pendant 20 minutes dans un homogénéisateur spatial de type Turbula pour obtenir une distribution homogène des particules. Ensuite, les poudres mélangées ont été introduites dans les jarres avec les billes de broyage. La Figure 4.1 montre les poudres de Si, Fe et Ni utilisées, les alliages de Ni_3Fe et Fe90Si10 obtenus par broyage mécanique et la poudre composite de type Permalloy/Fe-Si obtenue par mélange.

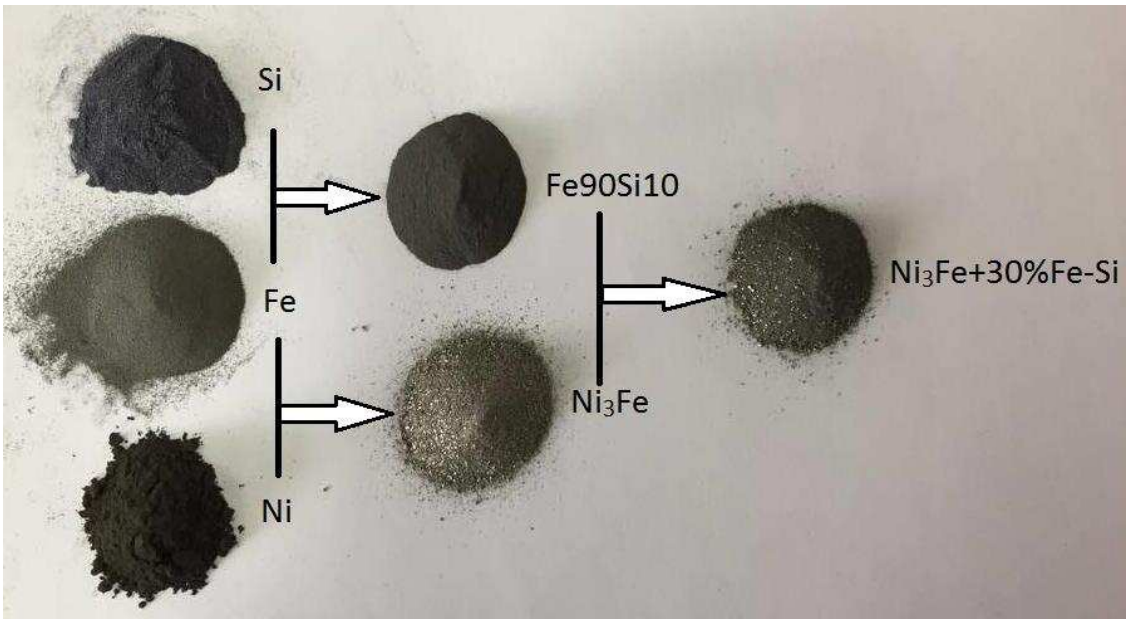


Figure 4.1. Poudres de Si, Fe et Ni utilisées, poudres de Fe90Si10 et Ni_3Fe obtenus après 8 heures de broyage mécanique et poudre composite de type Fe-Si/Permalloy

Le broyage mécanique haute énergie a été effectué dans un broyeur planétaire de type Fritsch Pulverisette 7 du département de Science et Ingénierie des Matériaux de l'Université Technique de Cluj-Napoca. La vitesse de broyage a été de 350 rpm. Les deux alliages ont été broyés ensemble dans les proportions mentionnées ci-dessus pendant respectivement 1, 2, 3 et 4 heures. Le reste des paramètres de broyage utilisés pour l'élaboration des poudres composite sont les mêmes que pour l'élaboration de la poudre Fe-Si et ils sont expliques au paragraphe 4.1.1.

4.2. Caractérisation des poudres

Les poudres et les compacts obtenus ont été caractérisés du point de vue structural, morphologique, thermique et magnétique en utilisant les méthodes décrites ensuite.

4.2.1. Caractérisation structurale de la poudre

Pour étudier la structure de la poudre pendant la mécanosynthèse nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant le diffractomètre Siemens D 5000 en réflexion de l'Institut Néel, CNRS, Grenoble, France. Le diffractomètre utilise les radiations Co $K\alpha_1$ avec la longueur d'onde λ = 1,788965 Å et $K\alpha_2$ avec

la longueur d'onde λ = 1,792850 Å. L'intervalle angulaire dans lequel nous avons obtenu les diffractogrammes est 2θ = 20 -120° pour tous les échantillons.

Nous avons suivi l'évolution des positions des pics de Bragg pendant le broyage mécanique. Nous avons identifié les phases dans les diffractogrammes en utilisant le logiciel EVA. Par ailleurs, les positions des pics ont été calculées en utilisant le logiciel Indx.

L'une des informations importantes que nous pouvons obtenir à partir d'un diffractogramme des rayons X est la taille moyenne des cristallites en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction – Figure 4.2. Ainsi, plus la taille des cristallites est petite (microstructure fine), plus les pics de diffraction sont larges.

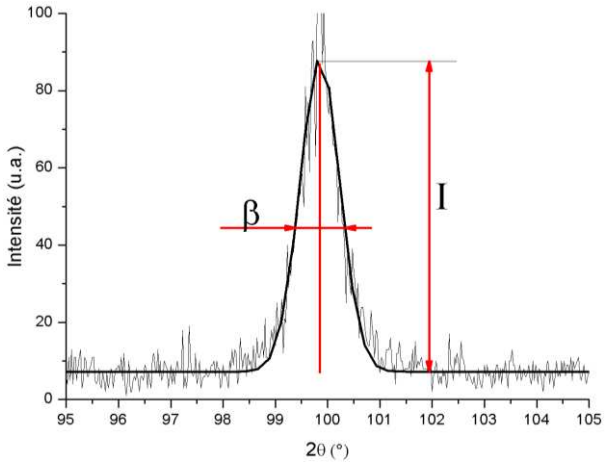


Figure 4.2. Représentation schématique du mode d'emploi de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction

La largeur du pic de diffraction β est dépendante de la taille moyenne des cristallites selon la formule de Scherrer [1].

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot cos\theta}, \tag{4.1}$$

avec: k – coefficient, k=0,9;

λ – longueur d'onde de la radiation X ;

θ – demi-angle de diffraction (2θ/2) ;

β – la largeur à mi-hauteur (I/2) du pic de diffraction.

La largeur du pic de diffraction peut être définie comme la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Le problème le plus difficile pour déterminer la taille moyenne des cristallites est de déterminer avec précision la largeur réelle du pic de diffraction.

Pour calculer la taille moyenne des cristallites correctement, nous avons déterminé la résolution du diffractomètre depuis le diffractogramme obtenu pour un échantillon de référence très bien cristallisé (le mélange initial de poudres élémentaires). Ainsi, la largeur à mi-hauteur a été calculée comme [2]:

$$\beta = B - b, \tag{4.2}$$

avec: B – largeur à mi-hauteur du pic expérimental;

b – largeur à mi-hauteur du pic obtenu pour l'échantillon de référence.

La taille moyenne des grains peut être déterminée par diffraction des rayons X seulement si leur taille est de moins d'environ 1 µm. Pour cette raison, le procédé est couramment utilisé avec des résultats cohérents dans la détermination de la taille des cristallites des matériaux nanocristallins.

Un autre facteur qui contribue également à la largeur du pic de diffraction est la présence de contraintes internes de second ordre dans le matériau. Il peut être difficile d'évaluer la contribution (taille des cristallites et/ou contraintes internes) à l'élargissement du pic de diffraction. Afin de déterminer correctement la taille des cristallites, nous avons donc effectué un traitement thermique de relaxation des contraintes pour la poudre obtenue par broyage mécanique.

Nous avons effectué des analyses de diffraction des neutrons sur les poudres de Fe-Si ayant une teneur de 10% massique de silicium. Les expériences de diffractions de neutrons ont été effectuées à l'aide de l'instrument D1B (diffractomètre à poudre) qui se trouve à l'Institut Laue-Langevin (ILL Grenoble). Nous avons utilisé un monochromateur en germanium pour sélectionner une longueur d'onde de λ=1,2865 Å et les mesures ont été effectuées dans l'intervalle angulaire 2θ = 5 - 128°. La poudre a été mise dans un porte échantillon de vanadium, transparent pour la diffusion neutronique.

La Figure 4.3 est une représentation schématique de l'instrument D1B utilisé, avec le nouveau détecteur constitué de 1280 cellules de détection avec ^{3}He, couvrant un total de 128°.

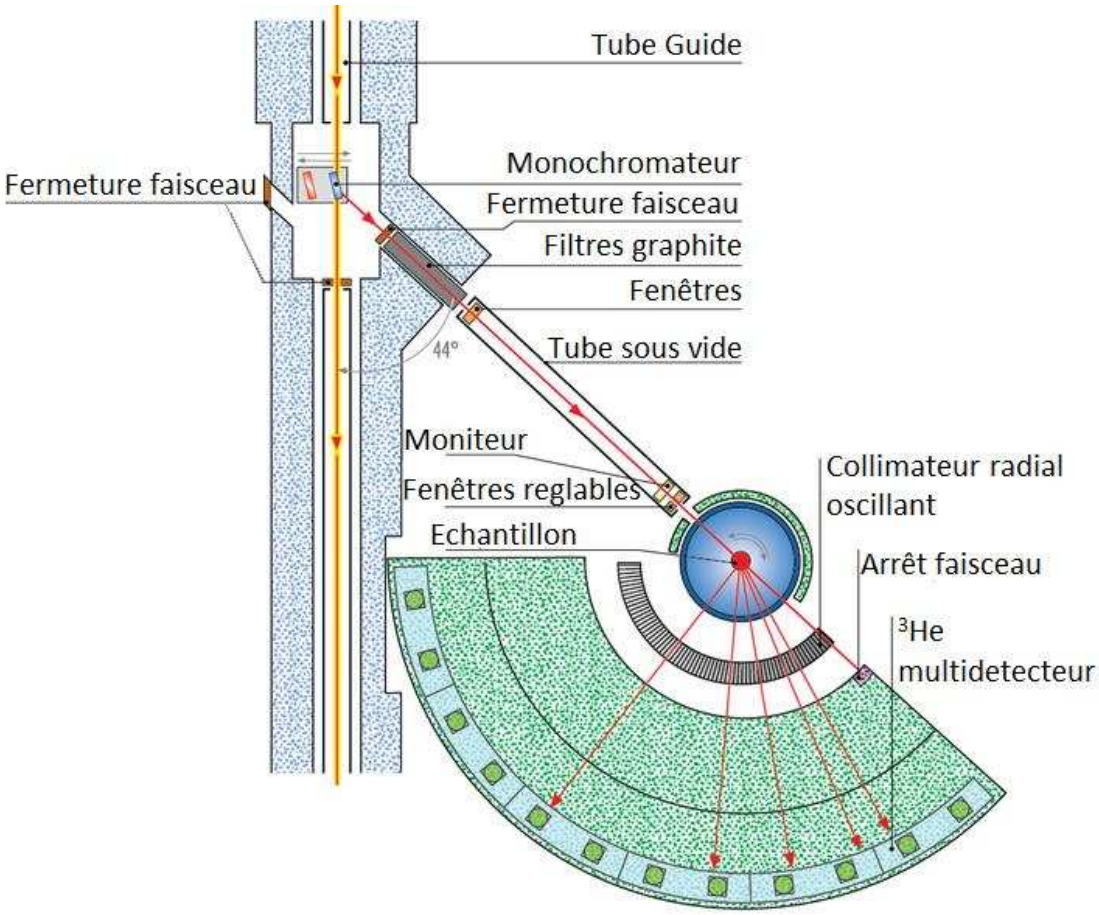


Figure 4.3. Représentation schématique de l'instrument D1B utilisé pour la diffraction neutronique sur poudres [3]

Nous avons analysé les profils obtenus par la méthode de Rietveld. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon. Ensuite on doit affiner les paramètres du modèle de manière que le diffractogramme simulé est aussi proche que possible de la diffraction observée. La méthode de Rietveld consiste à décrire complètement le diffractogramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par l'affinement progressif des paramètres des modèles par la technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord optimisé entre les diffractogrammes observé et calculé avec le modèle structural. La méthode de Rietveld est la plus précise pour déterminer des paramètres de maille et pour la quantification des structures [4, 5].

4.2.3. Caractérisation morphologique des poudres

La morphologie des poudres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour l'obtention des images MEB et des cartes de distribution des éléments nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage. Le premier de type ZEISS Ultra + qui appartient à l'Institut Néel du CNRS, Grenoble et le second qui est de type JEOL – JSM 5600 LV qui est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie EDX produit par Oxford Instruments et qui se trouve au département de Science et Ingénierie des Matériaux de l'Université Technique de Cluj-Napoca. Pour observer la morphologie de la poudre, nous avons effectué une analyse MEB sur la poudre libre collée sur une bande de carbone. Pour obtenir des informations sur la distribution des éléments dans les particules et l'évolution de la poudre pendant le broyage, nous avons enrobé la poudre dans une résine époxy. Les échantillons obtenus ont été polis pour obtenir des surfaces bien planes.

4.2.4. Stabilité thermique des poudres obtenues par mécanosynthèse

Pour étudier la variation des propriétés de la poudre broyée mécaniquement pendant la montée en température, nous avons effectué des analyses de calorimétrie différentielle. L'échantillon et un matériau de référence, inerte thermiquement, suivent le même cycle thermique pendant que la température du four et la différence de flux de chaleur se produisant entre l'échantillon et la référence (Al_2O_3) sont enregistrées en continu.

L'analyse de la différence de flux de chaleur (absorption ou libération de chaleur) entre l'échantillon et la référence donne des indices sur les transformations : transitions ordre - désordre magnétique (température de Curie), cristallographiques (transitions de phase, recristallisation) qui se produisent dans l'échantillon. Cette technique est utile pour caractériser les poudres obtenues par broyage mécanique car elles sont élaborées dans des conditions hors-équilibre thermodynamique et à l'échelle nanométrique. Il est utile de connaître leur température de recristallisation et l'influence des contraintes induites pendant le broyage mécanique. Les analyses calorimétriques différentielles (DSC) ont été effectuées en utilisant l'installation DSC Netzsch DTA 404S à l'Institut Néel, CNRS, Grenoble, France. La Figure 4.4 montre une représentation du four de l'équipement DSC utilisé.

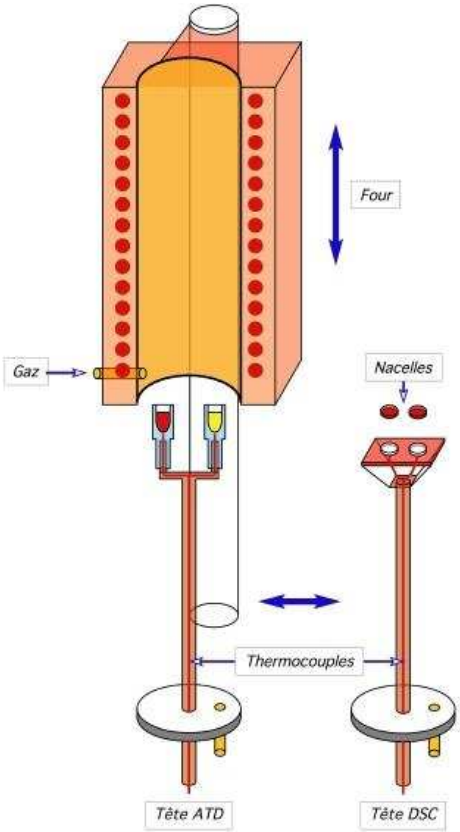


Figure 4.4. Représentation schématique du four DSC utilisé [6]

L'étude a été effectuée pour des températures allant de 30 à 900°C. La vitesse de chauffage était de 10 °C/minute, dans une atmosphère protectrice d'argon, pour éviter l'oxydation de la poudre. L'échantillon de référence utilisé pour l'analyse thermique était Al_2O_3.

4.2.5. Caractérisations magnétiques : aimantation à saturation

Afin d'analyser les propriétés magnétiques de la poudre, nous avons mesuré l'aimantation des échantillons (poudre libre) en fonction du champ magnétique, en utilisant la méthode d'extraction en champ. Cette méthode est basée sur la variation de flux dans une bobine de détection lorsque l'échantillon est retiré (extrait) de la bobine. Les courbes d'aimantation ont été enregistrées à l'Institut Néel du CNRS, sur le magnétomètre à extraction dit BS2 qui est décrit dans la référence [7] et comporte une bobine supraconductrice pour la production du champ. Les mesures d'aimantation ont été effectuées dans des champs magnétiques jusqu'à 10 T, à la température ambiante. L'aimantation à

saturation a été considérée comme l'aimantation obtenue par extrapolation pour des champs magnétiques supérieurs à 4 T. La Figure 4.5 montre le schéma du magnétomètre utilisé.

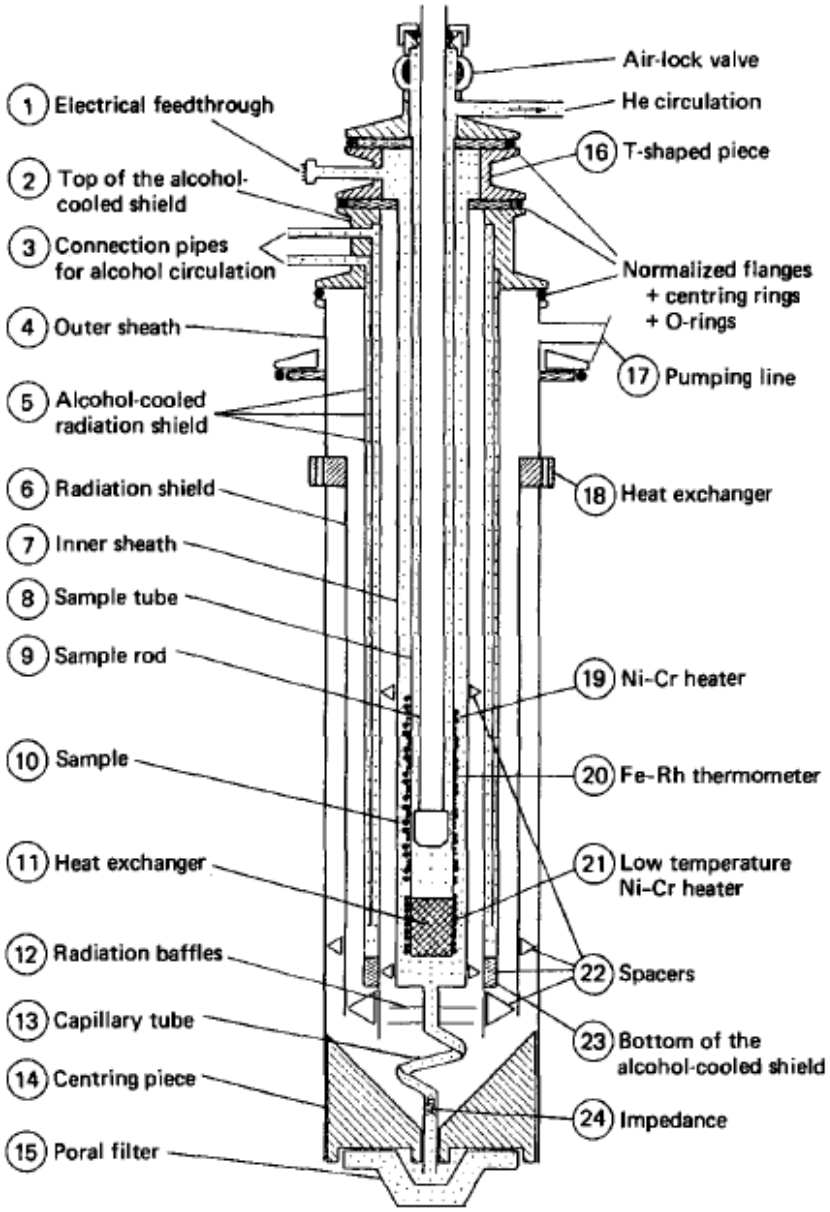


Figure 4.5. Représentation schématique du magnétomètre à extraction BS2 de l'institut Néel [7]

4.2.6. Caractérisations thermomagnétiques des poudres Fe-Si et Ni_3Fe/Fe-Si

Pour étudier l'évolution de l'aimantation pendant le chauffage, ainsi que la température de Curie des poudres broyées mécaniquement, nous avons utilisé une balance thermomagnétique de type Faraday. Les mesures thermomagnétiques ont été réalisées dans l'intervalle de températures 30-900 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute.

4.3. Obtention et caractérisation des compacts de type Fe-Si/Ni_3Fe par frittage plasma

Nous avons obtenu des compacts composites de type Fe-Si/Ni_3Fe par frittage plasma. Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des compacts sont détaillées ensuite. Pour l'élaboration des compacts, nous avons utilisé deux types d'équipements pour le frittage flash :

- HP D5 produit par FCT Sisteme GmbH, qui est installé à l'Institut National de Recherche et Développement pour la Physique Technique IFT Iaşi, Roumanie ;
- Une installation home-made qui se trouve au Département de Science et Ingénierie des Matériaux, UTCN, Roumanie.

4.3.1. Obtention des compacts par frittage plasma

Les compacts composites ont été obtenus par frittage flash pour conserver l'état nanocristalin des poudres. Le schéma de l'installation de frittage plasma est présenté à la figure 4.6.

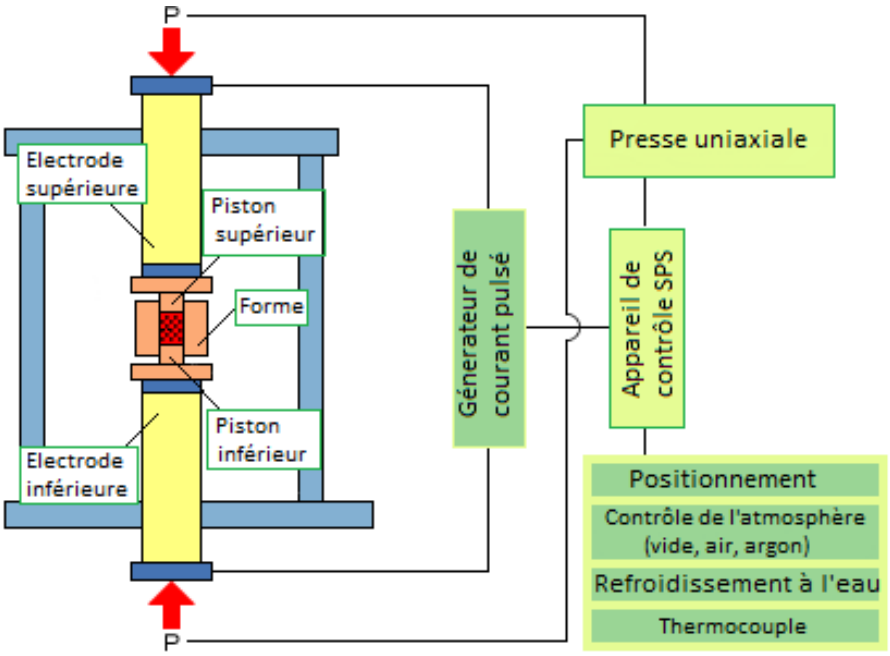


Figure 4.6. Schéma de principe d'une installation de frittage plasma (ou SPS) [8]

Les poudres de Fe90Si10 et Ni_3Fe ont été mélangées ensemble pendant 20 minutes, dans les proportions massiques présentées dans la partie 4.1.2, à l'aide de l'homogénéisateur

de type Turbula. Ensuite, elles ont été compactées par frittage plasma à 700 °C pendant respectivement 0, 2 et 5 minutes et aux températures de 750 et 800 °C pour 0 minutes (sans maintien à la température maximale de frittage). Le frittage a été effectué sous une atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation. Le moule et les pistons utilisés sont en graphite, limitant la pression de compactage à 70 MPa. Les compacts obtenus ont une forme de disque ayant un diamètre d'environ 20 mm et une hauteur comprise entre 4 et 5 mm.

Après le frittage, les compacts ont été découpés par électroérosion à fil afin d'obtenir une forme toroïdale. Les tores obtenus ont les dimensions suivantes: diamètre intérieur de 12 mm et diamètre extérieur de 20 mm. Le disque, l'élément découpé et le tore avant et après le bobinage sont présentés sur la Figure 4.7.

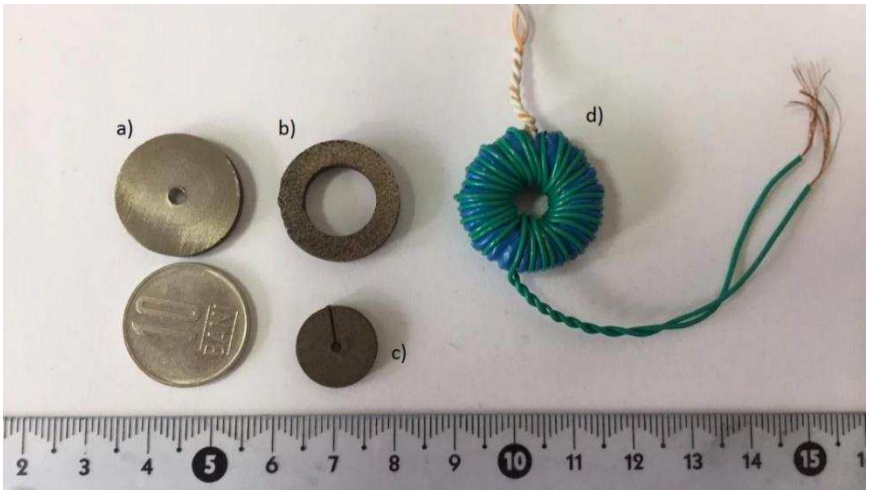


Figure 4.7. Image d'un compact nanocristalline obtenu par frittage plasma (a), le tore (b), l'élément découpé par électroérosion (c) et le tore bobine (d)

Le bobinage d'un tore comprend deux bobines : un bobinage primaire qui a le rôle d'excitation et le bobinage secondaire qui est une bobine de détection.

4.3.3. Caractérisation de la densité et résistivité électrique des compacts

Pour étudier l'évolution de la densité des compacts en fonction de la température et du temps de frittage nous avons déterminé la densité des compacts par la méthode d'Archimède.

La résistivité électrique des compacts a été déterminée par la méthode de mesure 4 points. Les mesures ont été réalisées à l'Institut Néel, CNRS. La résistivité électrique des compacts a été déterminée d'après la formule suivante [9] :

$$\rho = R\frac{S}{l} \tag{4.3}$$

Avec : *R* – résistance électrique de l'échantillon,

S – surface de la section transversale et

l – distance entre les contacts (0.79 mm).

4.3.4. Caractérisation magnétique des tores

La méthode de l'hystérésisgraphe permet d'obtenir les informations suivantes : le champ coercitif H_C, l'induction à saturation B_s, l'induction rémanente B_r, les pertes magnétiques, les perméabilités initiale μ_i et maximale μ_{max}. Une représentation schématique du fonctionnement de l'hystérésisgraphe est dessinée sur la Figure 4.8.

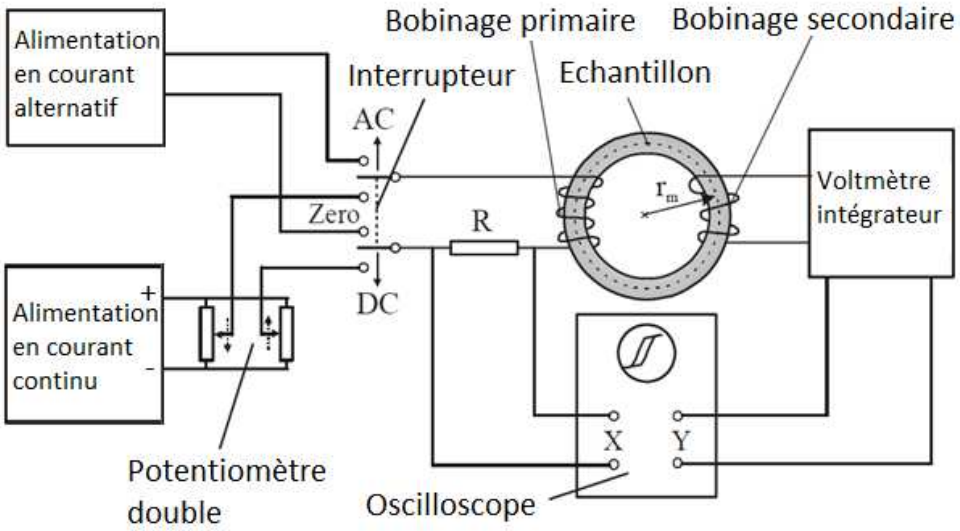


Figure 4.8. Représentation schématique de l'hystérésisgraphe [9]

Pour mesurer les caractéristiques magnétiques des tores, nous avons utilisé un hystérésisgraphe de type *REMAGRAPH -REMACOMP Combination C – 705*, qui est une combinaison entre le *REMAGRAPH® C - 530* et le *REMACOMP® C - 200* pour mesurer les échantillons sous forme d'anneau. L'hystérésisgraphe utilisé est installé au département de Science et Ingénierie des Matériaux de l'Université Technique de Cluj-Napoca. Les mesures ont été réalisées dans un champ magnétique dynamique, à l'induction de 0,05 T. La fréquence a varié entre 50 Hz et 10 kHz.

Bibliographie

[1] P. Scherrer, “Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen,” Nachr Ges Wiss Gött., vol. 2, pp. 96–100, 1918.

[2] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinaş, “Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing,” J. Alloys Compd., vol. 361, no. 1–2, pp. 144–152, 2003.

[3] “D1B.” [Online]. Available: https://www.ill.eu/. [Accessed: 08-Feb-2016].

[4] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” J. Appl. Crystallogr., vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.

[5] H. M. Rietveld, “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,” Acta Crystallogr., vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.

[6] “DSC.” [Online]. Available: https://reservations.neel.cnrs.fr/grr/caracterisation/ATD_DSC/view_room.php?id_room=1. [Accessed: 09-Feb-2016].

[7] 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, vol. 31, no. 9, pp. 801–805, 1991.

[8] “SPS.” [Online]. Available: http://sps.fdc.co.jp/whats/whats3.html. [Accessed: 09-Feb-2016].

[9] V. Pop, I. Chicinaş, N. Jumate, Fizica materialelor. Metode experimentale. Cluj-Napoca: Presa Universitara Clujeana, 2001.

Chapitre 5. Caractérisation des poudres de type Fe-Si obtenues par broyage mécanique

Ce chapitre présente nos résultats issus de l'élaboration par mécanosynthèse des alliages de type Fe-Si ayant différentes teneurs en silicium et leur caractérisation. La morphologie des poudres est analysée par microscopie électronique à balayage. L'évolution de la structure des alliages pendant le broyage mécanique est montrée par les analyses de diffraction des rayons X et diffraction neutronique. L'influence du traitement thermique sur les propriétés des alliages et la stabilité thermique des poudres sont aussi discutées. L'évolution des propriétés magnétiques des poudres en fonction du temps de broyage est également présentée.

5.1. Structure des poudres de type Fe-Si

La formation de l'alliage et l'effet du recuit sur la structure de l'alliage broyé mécaniquement sont analysés par diffraction des rayons X. Dans les diffractogrammes nous pouvons suivre l'évolution de la structure et des pics de Bragg pendant le broyage mécanique. La Figure 5.1 montre les diffractogrammes obtenus pour la poudre Fe-10% massique de Si, après broyage mécanique jusqu'à 20 heures et après broyage suivi par un recuit à 400 °C pendant 4 heures. La poudre de départ (mélange de poudre de Fe et Si) est notée ss. Le diffractogramme obtenu pour l'alliage de Fe-10% massique de silicium fondu à l'arc électrique est aussi présenté, à titre de comparaison. Nous pouvons observer sur la figure que le broyage mécanique induit d'importants changements dans la poudre.

Les pics de Bragg correspondants aux Fe et Si élémentaires peuvent être remarqués dans les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon de départ et les échantillons broyés jusqu'à 2 heures. Les pics correspondants à Si disparaissent des diffractogrammes pour des temps de broyage de plus de 2 heures, ce qui indique que l'alliage Fe-Si commence à se former. Pour des temps de broyage plus grands, les diffractogrammes de rayons X ne montrent que des pics de Bragg qui sont caractéristiques pour l'alliage Fe-Si avec une structure cubique centrée de type Feα. L'élargissement significatif des pics de diffraction est

dû à la diminution de la taille des cristallites et/ou aux contraintes internes de second ordre induites par le broyage mécanique [1, 2].

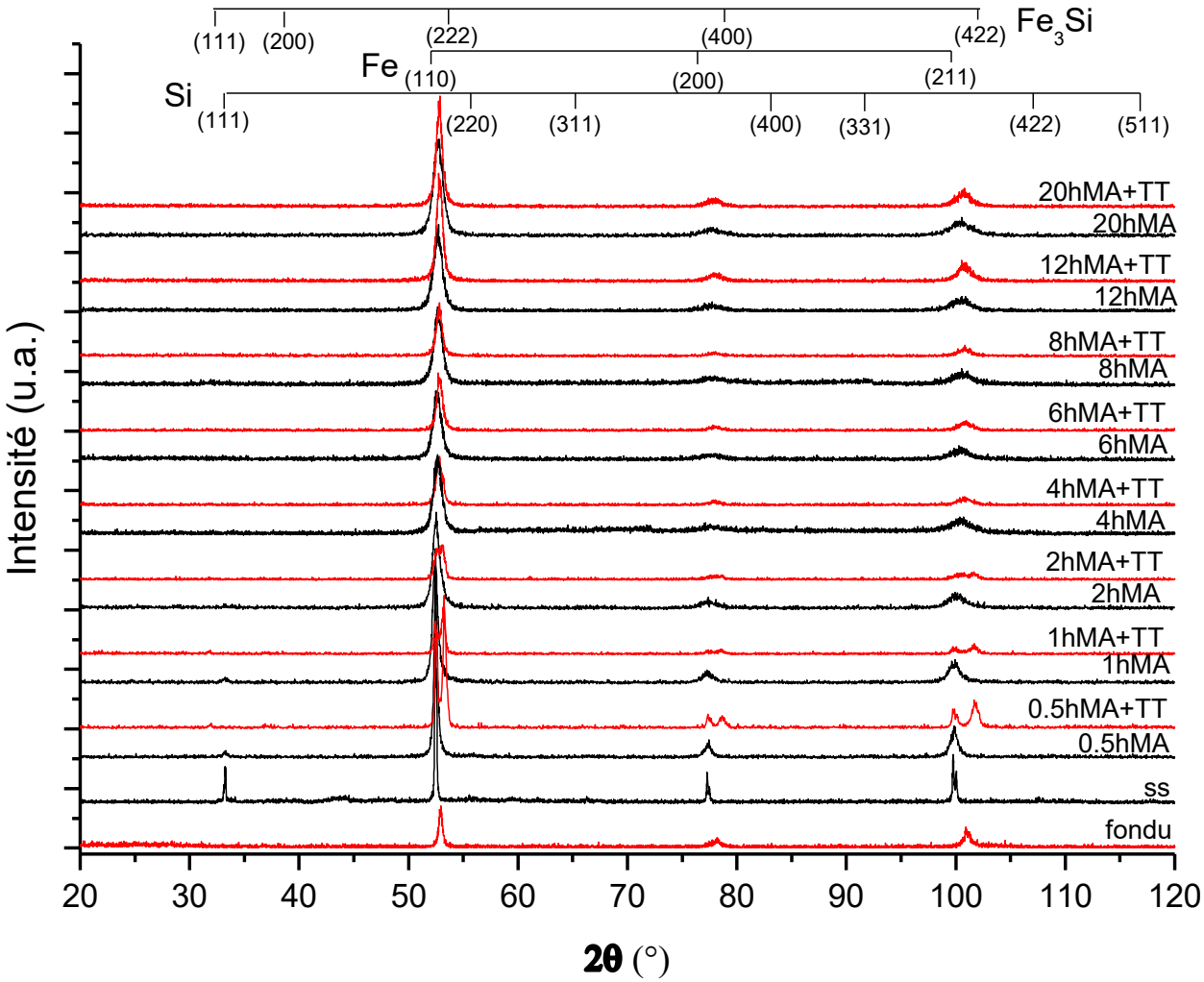


Figure 5.1. Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon Fe-10% massique de Si fondu à l'arc électrique, de l'échantillon de départ (noté ss) et des échantillons broyés pour les temps indiqués (λ = 1,79026 Å). Pour plus de clarté, les diffractogrammes ont été décalés verticalement [3].

La diminution de l'intensité des pics suivie par la disparition des pics de Bragg correspondants au Si est due à la diffusion du silicium dans le réseau de fer, ainsi une solution solide de Si dans Feα est formée [4]. Les pics de Fe se déplacent vers des angles thêta plus grands, dû aux modifications des paramètres de réseau lors de la formation d'une solution solide de silicium dans Feα [5]. Le silicium a un rayon atomique inférieur à celui du fer, ce qui conduit à un paramètre de réseau plus petit pour la solution solide de Feα (Si) que pour le Feα et le pic se déplace vers des angles 2θ plus grands. Avec l'augmentation du temps de broyage, la quantité de Si qui diffuse dans le réseau de Fe augmente aussi.

Concernant les échantillons soumis au traitement thermique à 400 °C pendant 4 heures, nous pouvons observer que pour les poudres broyées jusqu'à 4 heures, à côté de la structure de Fe, un composé Fe_3Si est formé. La présence des réflexions de Bragg jumelles à environ 31,6 et 36,7 degrés (clairement en évidence sur la Figure 5.2 pour les échantillons broyés pendant 0,5 à 1 heure, respectivement, et ensuite recuits) confirme que la symétrie de cristallisation de l'alliage Fe_3Si obtenu après recuit dans notre cas est DO3 [6 ,7].

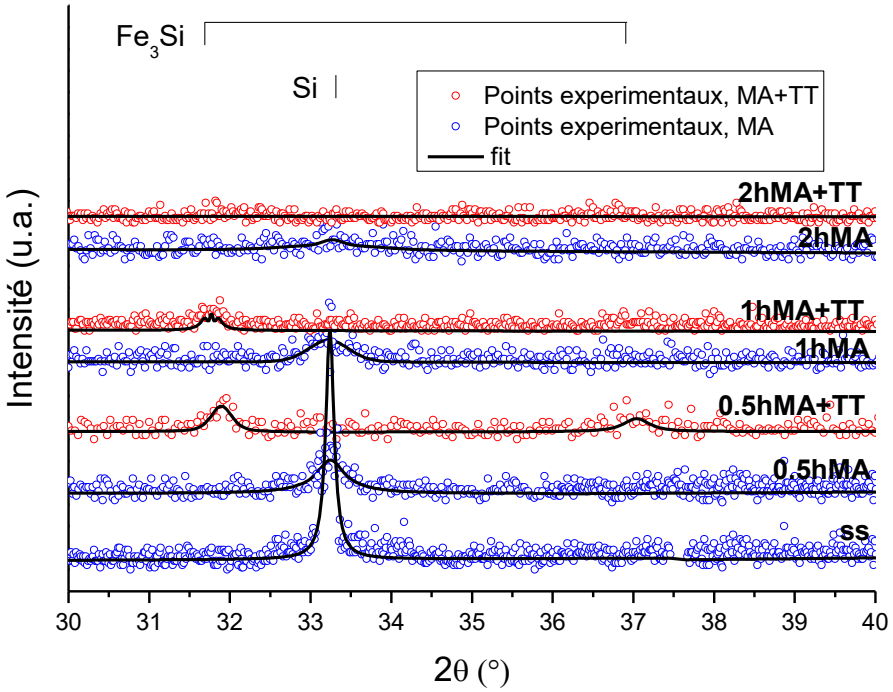


Figure 5.2. Vue détaillée des diffractogrammes des rayons X à bas angles pour les échantillons Fe-10% massique de Si broyés jusqu'à 2 heures, montrant les doubles réflexions de Bragg à environ 31,6 et 36,7 ° (2ϑ) [3]

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons broyés mécaniquement pendant 0,5, 1 et 2 heures montrent le pic correspondant à Si. Nous pouvons observer que l'intensité du pic de Si diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Cela peut être dû au fait que pendant le broyage mécanique le silicium diffuse dans le réseau de Fe, formant une solution solide et la quantité du Si qui reste est plus petite. Après 4 heures de broyage, le silicium n'apparaît plus dans les diffractogrammes, ce qui suggère que la solution solide est déjà formée par broyage mécanique. Des résultats similaires ont déjà été obtenus par d'autres chercheurs [4].

La Figure 5.3 montre une vue détaillée à des angles 2θ plus grands. Nous pouvons observer sur la figure qu'un traitement thermique à 400 °C pendant 4 heures appliqué aux

échantillons broyés pendant 0.5 et 1 heure fait que la solution sursaturée Fe-Si se décompose en un composé Fe_3Si et une solution solide de Si dans le Fe-α.

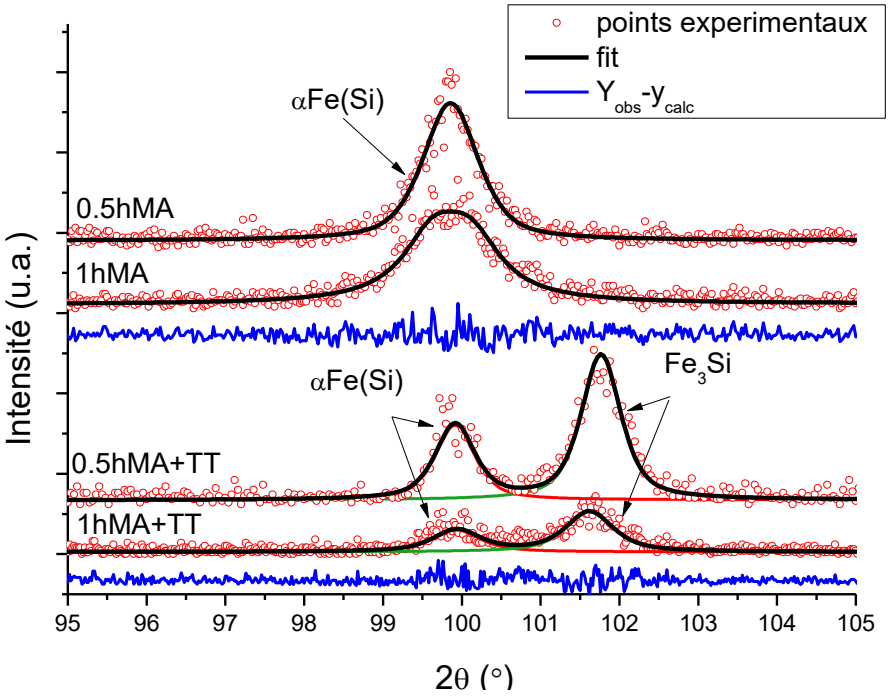


Figure 5.3. Vue détaillée à des angles de Bragg plus grands, montrant la formation du composé Fe_3Si par recuit. Pour plus de clarté, les diffractogrammes des rayons X ont été décalés verticalement [3].

Pour les échantillons broyés pour des durées de plus de 4 heures, les diffractogrammes des rayons X obtenus avant et après recuit indiquent une phase unique, une solution solide de Si dans Feα. En outre, pour les échantillons broyés pendant plus de 4 heures et ensuite recuits, la largeur du pic est plus petite que celle correspondant aux échantillons de leurs homologues sans recuit ultérieur. Cela indique une relaxation de contraintes pendant le recuit.

Nous avons fait des analyses complémentaires sur la formation de l'alliage Fe-Si par diffraction neutronique. Les analyses de diffraction neutronique ont été réalisées avec un monochromateur en germanium sélectionnant une longueur d'onde de λ=1,2865 Å. Nous avons réalisé des affinements Rietveld sur les diffractogrammes obtenus par diffraction des neutrons, à l'aide du logiciel FullProf. La Figure 5.4 montre un exemple d'affinement Rietveld réalisé sur l'échantillon de Fe-10% massique de Si broyé mécaniquement pendant 1 heure. Le groupe spatial que nous avons utilisé pour l'ajustement Rietveld est Fd-3m pour le Si et Fm-3m pour le Fe-Si.

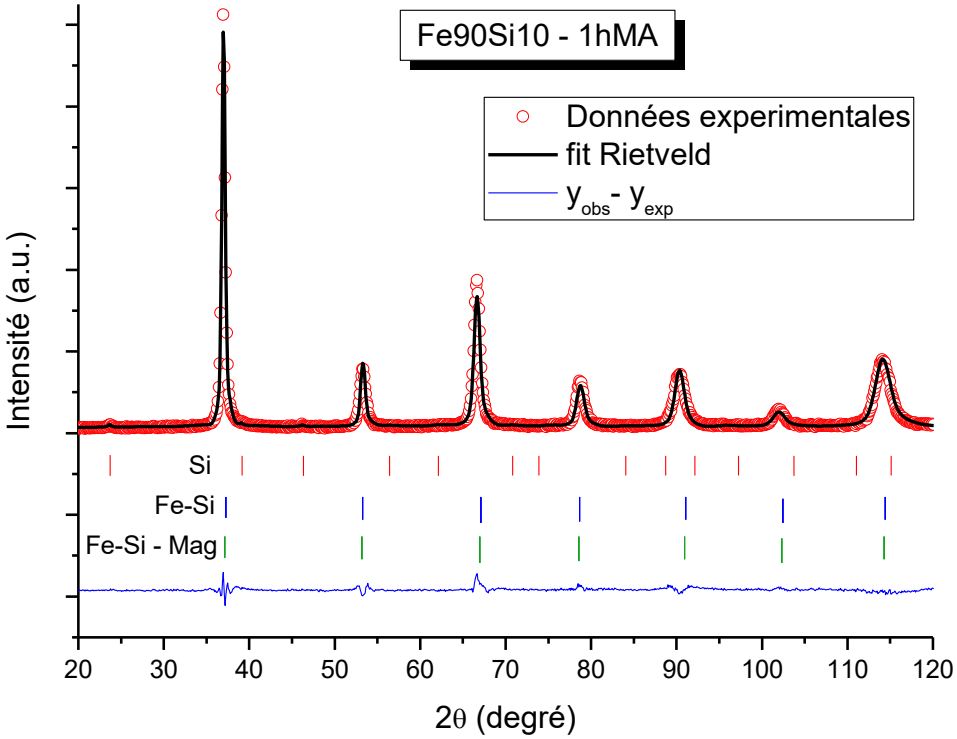


Figure 5.4. Diffractogramme de neutrons et affinement Rietveld obtenu pour la poudre Fe-10% massique de Si broyé pendant 1 heure

Les résultats issus de l'affinement sont présentés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Résultats issus de l'affinement Rietveld de la diffractogramme neutronique obtenu pour la poudre Fe-10% massique de Si broyé pendant 1 heure. Mesure effectuée à 300 K.

Phase	Fe	Si	Fe-Si
Proportion de phase (%)	63	2	31
Paramètre de maille (Å)	2,86833 (0,00074)	5,43253 (0,0089)	2,86048 (0,00074)
Densité (g/cm^3)	7,885	2,312	7,440
Moment magnétique (µB)	1,9 (0,2)	-	1,2 (0,4)

Pour voir si les affinements Rietveld ont été réalisés correctement, nous avons regardé les résultats des facteurs de fiabilité R [8]. Les facteurs de fiabilité (Facteur de profil Rp, Facteur de profil pondéré Rwp et facteur de profil attendu Rexp) liés aux points avec contributions Bragg sont présentés sur la Figure 5.5.

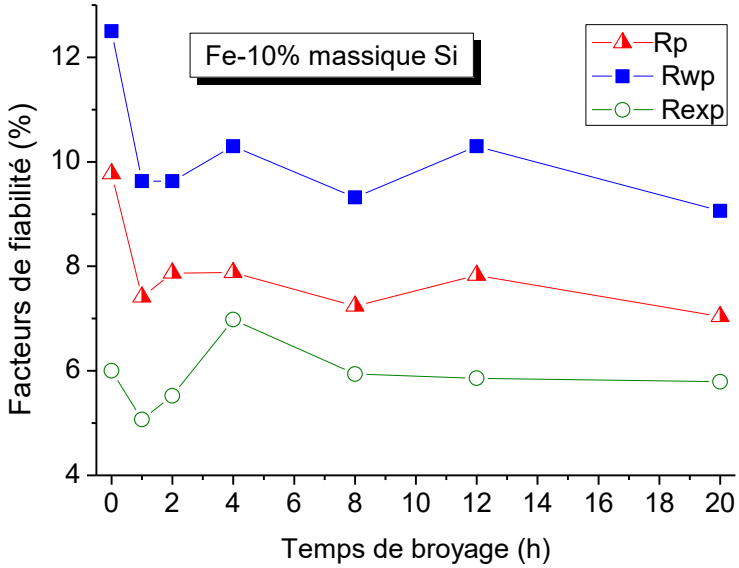


Figure 5.5. Facteurs de fiabilité R pour les points avec de la contribution Bragg

Nous pouvons observer que les valeurs obtenues pour les facteurs de profil pondéré Rwp sont essentiellement de l'ordre ou inférieur à 10% et les résidus de profil Rp sont inférieur à 8 valeur proche du profil attendu Rexp (6%), ce qui signifie que l'affinement Rietveld est bon.

Un concept statistique connexe est celui de "Chi carré" ou χ^2. χ^2 peut être déterminé à partir des facteurs R de profil attendu et pondéré [8]:

$$\chi^2 = \left({}^{Rwp}/_{Rexp}\right)^2 \tag{5.1}$$

La Figure 5.6 montre les valeurs du χ^2 obtenus pour la poudre de départ et la poudre broyée mécaniquement pendant 1, 2, 4, 8, 12 et 20 heures.

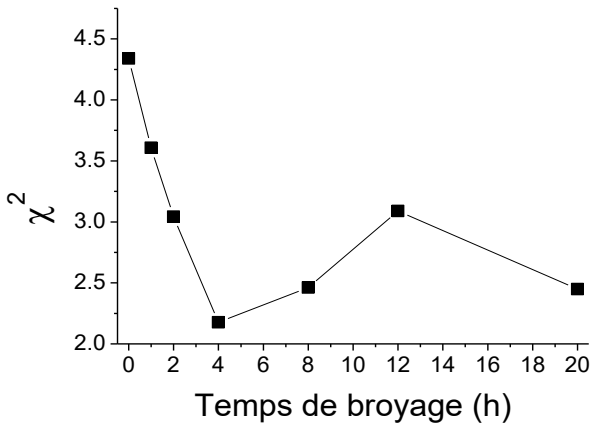


Figure 5.6. χ^2 obtenu pour la poudre Fe-10% massique Si (affinement Rietveld des diffractogrammes obtenu par diffraction neutronique)

Nous pouvons observer que la plupart des valeurs de χ^2 sont inférieures à 4 et plutôt de l'ordre de 2, ce qui suggère que les affinements Rietveld issus de diffraction neutronique sont corrects.

Les diffractogrammes de neutrons obtenus pour les poudres de Fe -10% massique de Si broyés mécaniquement jusqu'à 20 heures sont présentés sur la Figure 5.7. Pour comparaison, la figure montre aussi le diffractogramme obtenu pour l'échantillon de départ (ss).

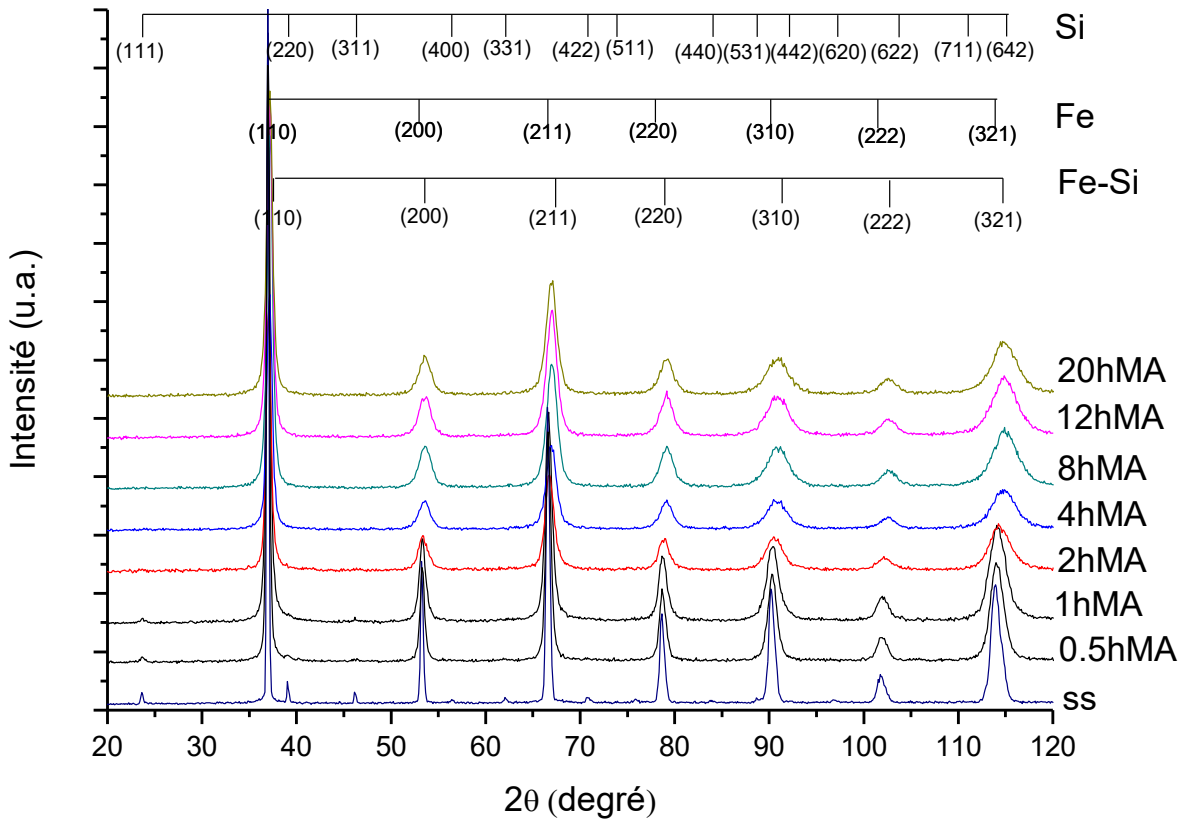


Figure 5.7. Formation de l'alliage Fe-Si observée par diffraction de neutrons (λ = 1,28 Å) pendant le broyage mécanique. Les diffractogrammes ont été décalés verticalement pour plus de clarté [3]

Pour l'échantillon de départ, les pics correspondants au Fe et Si sont présentés dans le diffractogramme neutronique. Avec l'augmentation du temps de broyage, nous pouvons observer la disparition des pics qui correspondent au Si. Il est à noter qu'après 2 heures de broyage mécanique, les pics de Bragg du Si ne sont plus présents dans le diffractogramme, ce qui signifie qu'un alliage Fe-Si est déjà formé. Après 2 heures de broyage mécanique, les diffractogrammes neutronique ne montrent que des pics de Bragg qui sont caractéristiques pour l'alliage Fe-Si d'une structure cubique centrée de type Feα. Les analyses neutroniques montrent, donc, que 2 heures de broyage mécanique sont suffisantes pour la formation de

l'alliage Fe-Si. Après 4 heures de broyage nous pouvons observer un élargissement des pics, ce qui est un effet de la diminution de la taille des cristallites et de l'introduction des contraintes de second ordre dans le matériau pendant le broyage mécanique.

Le déplacement des pics caractéristiques à Fe vers des angles 2θ plus grands, ainsi que leur élargissement pendant le broyage mécanique sont présentés en détail sur la Figure 5.8, pour le pic (211).

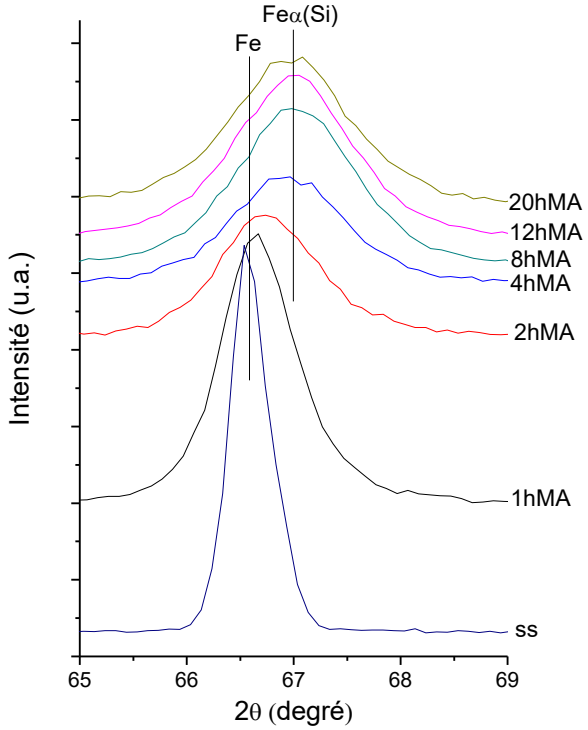


Figure 5.8. Evolution de la position du pic (211) du fer pendant le broyage mécanique (diffraction neutronique, λ=1,28655 Å)

Nous pouvons observer sur la Figure 5.8 que le déplacement du pic (211) est plus accentué jusqu'à 4 heures de broyage. Au-delà de 4 heures de broyage, le pic reste sensiblement dans la même position angulaire et ceci jusqu'à 20 heures de broyage, ce qui montre que l'alliage est déjà formé par broyage mécanique. La position finale du pic correspond à la position du pic (211) de la solution solide de Si en Feα, avec une teneur en silicium de 18,1% atomique (10% massique), ce qui a été déterminé à l'aide du logiciel FullProf. Ces résultats sont en bon accord avec les analyses de diffraction de rayons X effectuées indépendamment.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X et de neutrons a permis aussi la détermination de la taille des cristallites. La taille moyenne de cristallites de l'alliage Fe-10% massique de Si a été calculée à l'aide de la formule de Scherrer sur les échantillons recuits à 400 °C pendant 4 heures. L'évolution de la taille des cristallites pendant le broyage mécanique est montrée sur la Figure 5.9. La taille de cristallites a été calculée pour les échantillons broyés pendant plus de 4 heures, quand la phase majoritaire est la solution solide de Si dans Feα. Avant 4 heures de broyage, les échantillons sont composés d'un mélange des phases de Fe, Feα(Si) et Fe_3Si. Il est, donc difficile de séparer la contribution de ces différentes phases.

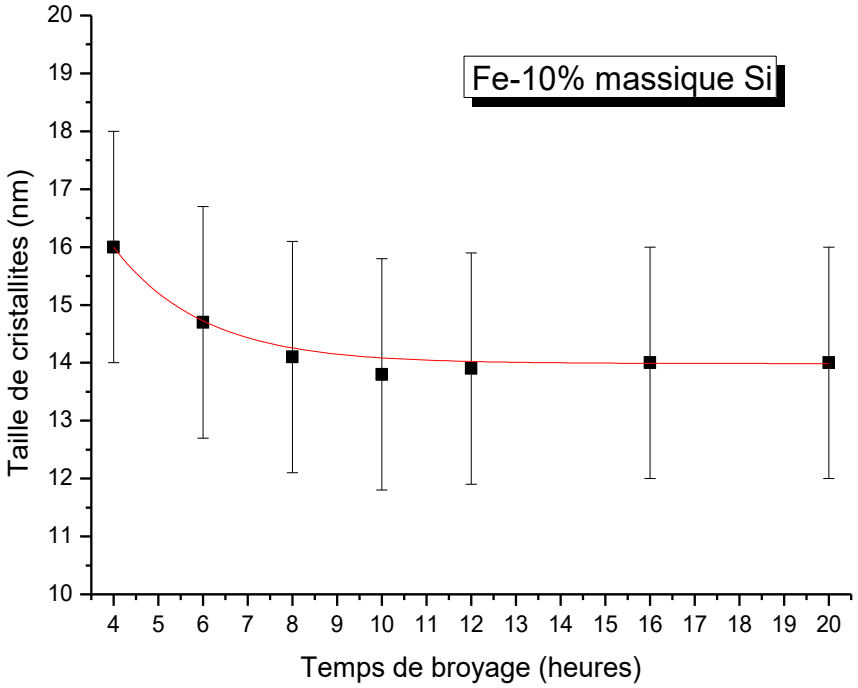


Figure 5.9. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour la poudre Fe - 10% massique de silicium (DRX + diffraction des neutrons)

Après la formation de la solution solide par broyage mécanique, nous pouvons voir que la taille de cristallites est relativement constante. Cependant, les calculs semblent avoir une décroissance de type exponentielle, ses valeurs étant trouvées entre 16 ± 2 nm pour l'échantillon broyé pendant 4 heures et environ 14 ± 2 nm au bout de 8 h de broyage. Après 8 heures de broyage, la taille des cristallites reste à peu près la même et ceci jusqu'à 20 heures de broyage. Il semble donc qu'il y ait un effet de saturation lors de la diminution de la taille de ces cristallites le système ayant atteint un régime d'équilibre.

L'évolution des proportions massiques de Si, Fe et solution solide de Si(Feα) pendant le broyage obtenues à l'issu de l'affinement Rietveld (FullProf) des diffractogrammes neutronique est montrée sur la Figure 5.10.

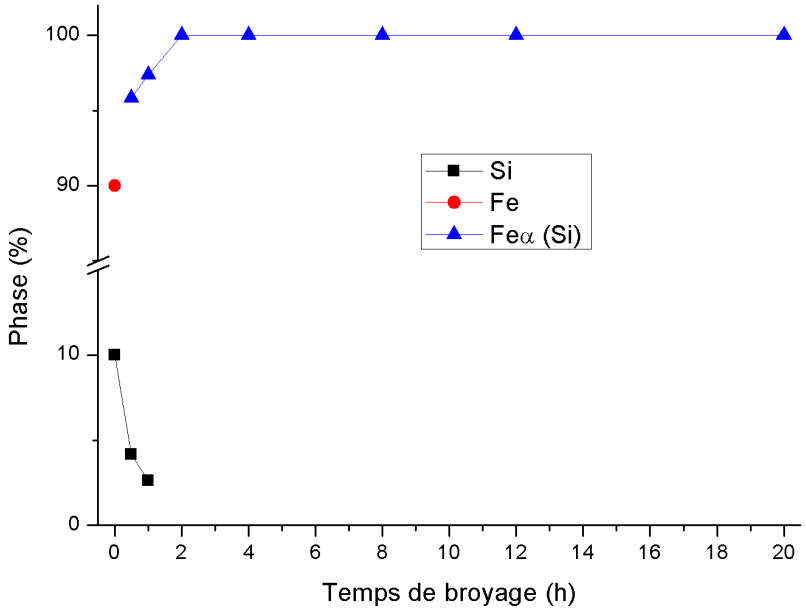


Figure 5.10. Evolution des proportions massiques de Si, Fe et solution solide de Si(Feα) pendant le broyage mécanique (Diffraction de neutrons) [3]

Nous pouvons observer sur la Figure 5.10 que la quantité de Si diminue pendant le broyage mécanique. Après deux heures de broyage mécanique, le Si est complétement dissout dans le Fe. La phase qui est formée pendant le broyage mécanique est la solution solide de Feα(Si). Jusqu'à 2 heures de broyage mécanique, il reste un mélange de Feα qui n'a pas réagi complètement avec le Si et la solution solide formée. A partir de 2 heures de broyage mécanique, nous pouvons observer que la seule phase qui apparaît est la solution solide, ce qui signifie que l'alliage est déjà formé par broyage mécanique. Ce résultat est en bon accord avec les résultats issus de l'analyse de diffraction de rayons X.

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de réseau de la poudre étudiée. L'évolution du paramètre de réseau de la solution solide de Si en Feα pendant le broyage mécanique de la poudre Fe – 10% massique de Si peut être observée sur la Figure 5.11. Nous pouvons observer ici que le paramètre de réseau diminue rapidement jusqu'à 2 heures de broyage mécanique, pendant la formation de l'alliage Fe-Si. Cela est dû au fait que

le silicium a un rayon atomique plus petit que celui du fer, donc le paramètre de réseau diminue avec l'augmentation de la quantité de Si qui diffuse dans le réseau du Fe.

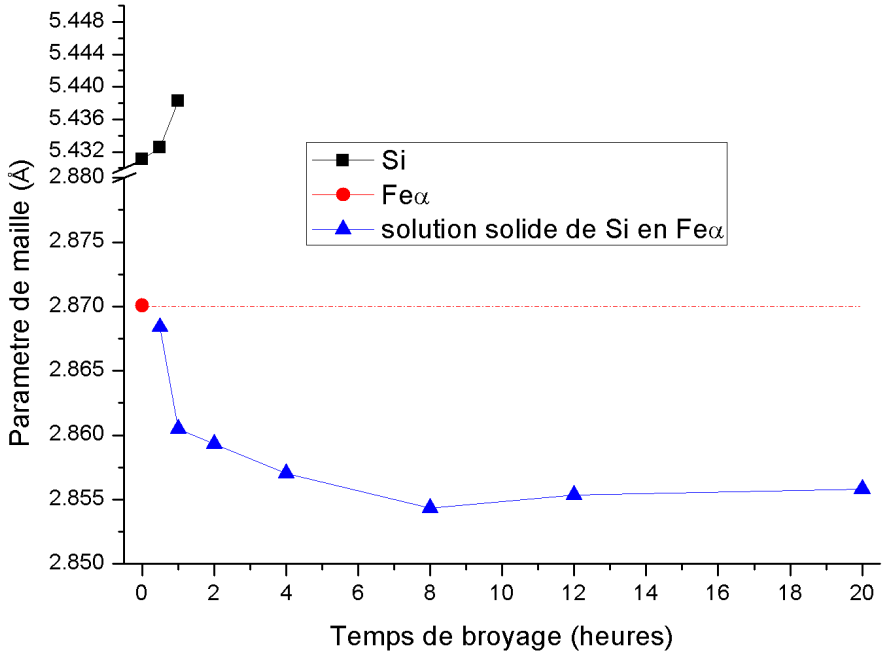


Figure 5.11. Variation du paramètre de réseau de Fe-10% massique Si pendant le broyage mécanique (DRX, diffraction neutronique) [3]

Après 4 heures de broyage mécanique, le paramètre de maille reste approximativement constant jusqu'à 12 heures de broyage, ce qui confirme qu'à ce stade l'alliage est déjà formé par broyage mécanique. Entre 12 et 20 heures de broyage mécanique, la valeur du paramètre de réseau connait une légère augmentation. Cela reste faible et peu significatif, mais cela pourrait être dû au fait que pour les longs temps de broyage la poudre est contaminée avec du fer qui vient de l'équipement de broyage, mais aussi aux défauts structuraux introduits dans la poudre par le broyage mécanique prolongé.

La Figure 5.12 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les alliages Fe-Si avec une teneur en silicium de 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique après 8 heures de broyage mécanique. Nous pouvons observer que les pics de Bragg se déplacent vers des angles plus grands avec l'augmentation de la teneur en silicium.

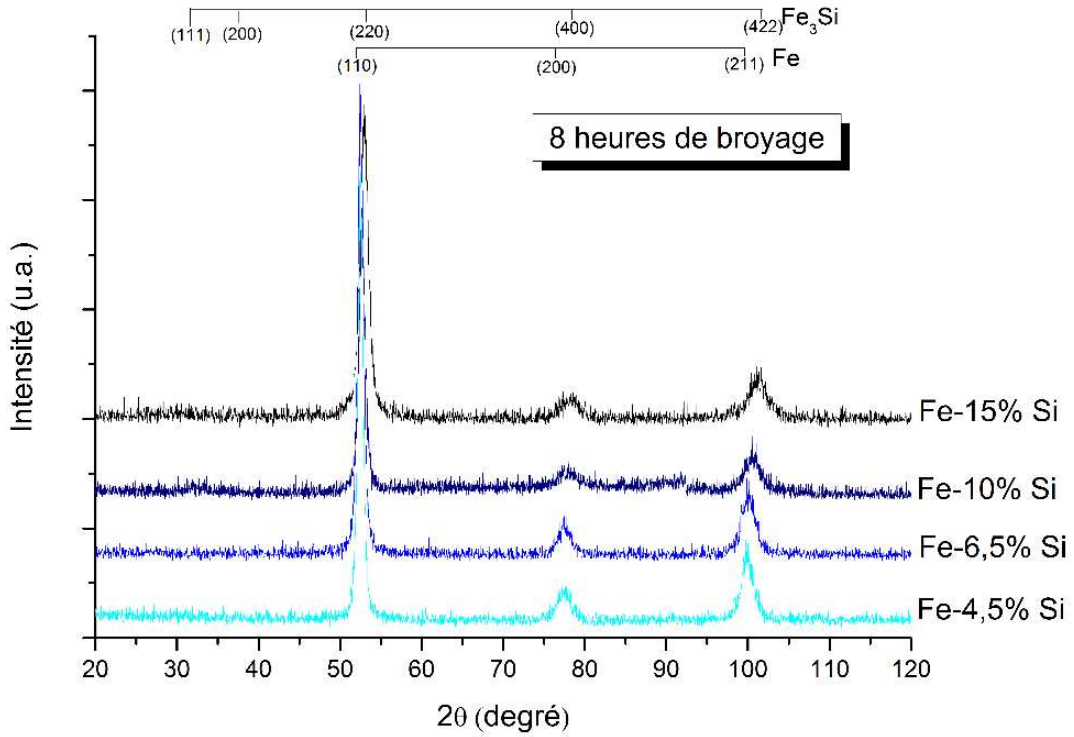


Figure 5.12. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les alliages Fe-Si avec différentes teneurs en Si, après 8 heures de broyage mécanique

Nous pouvons remarquer aussi que l'intensité des pics de Bragg diminue et la largeur à mi-hauteur augmente avec l'augmentation de la teneur en silicium. Cela peut être dû au fait que le silicium fragilise l'alliage, la taille des cristallites diminue et les contraintes internes de second ordre induites pendant le broyage augmentent [3, 9].

Pour observer l'influence du recuit à 400 °C pendant 4 heures sur la structure des poudres broyées pendant 8 heures, nous avons effectué des analyses de diffractions de rayons X. Nous pouvons observer sur la Figure 5.13 les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de Fe avec 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique de Si broyés mécaniquement pendant 8 heures et soumises au traitement thermique à 400°C pendant 4 heures. Nous pouvons remarquer que les pics se déplacent vers des angles thêta plus grands avec l'augmentation de la teneur en silicium aussi pour les échantillons qui ont été recuits. Cela confirme l'incorporation du silicium. Pour les échantillons avec une teneur en silicium de 4,5%, 6,5% et 10% massique, nous pouvons observer que la largeur à mi-hauteur augmente avec l'augmentation de la teneur en silicium. Cela peut être dû à la taille de cristallites plus petites pour les alliages qui contiennent plus de silicium. Nous pouvons remarquer aussi que

pour les échantillons avec un contenu de silicium allant jusqu'à 10% massique, les pics de Bragg correspondants au composé Fe_3Si (phase DO3) ne sont pas présents dans les diffractogrammes obtenus après 8 heures de broyage mécanique et recuit.

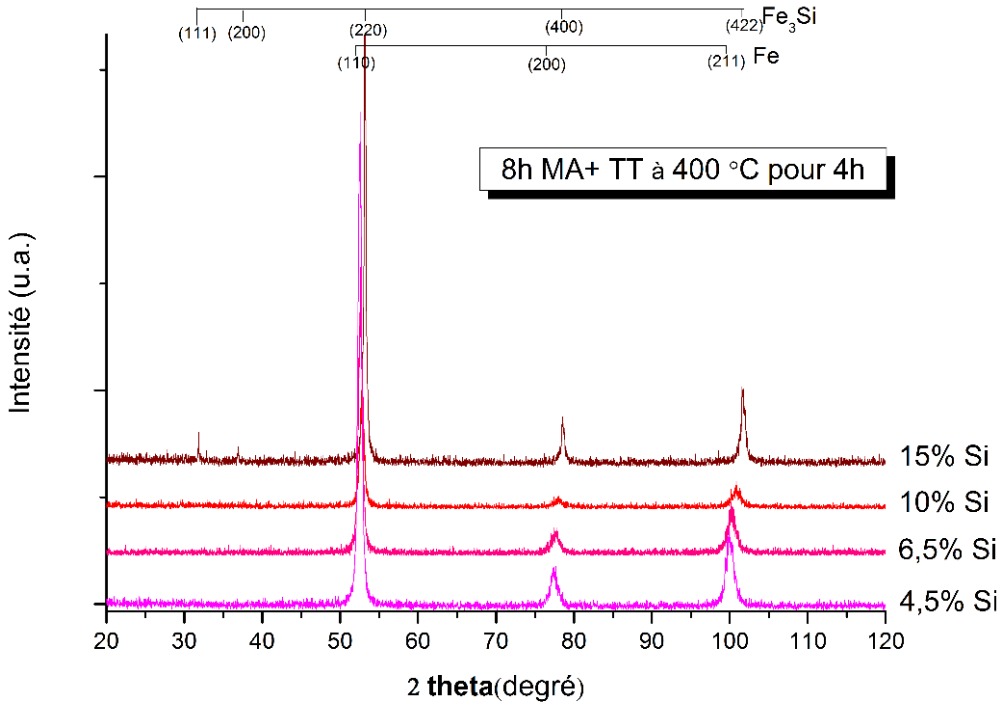


Figure 5.13. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les alliages Fe-Si avec différentes teneurs en Si, après 8 heures de broyage mécanique et traitement thermique à 400 °C pendant 4 heures

D'autre part, pour la poudre avec 15% massique de silicium nous pouvons observer qu'après le recuit, la poudre se transforme en Fe_3Si. Cela peut être dû au fait que pour cette teneur en silicium, le temps de broyage n'est pas suffisant pour la formation complète de la solution solide de Si dans Feα. Pour voir si l'augmentation du temps de broyage conduit au même phénomène, nous avons effectué des analyses de rayons X sur les échantillons broyés plus longtemps et leurs homologues recuits à 400 °C pendant 4 heures.

La Figure 5.14 montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons broyés jusqu'à 20 heures avant et après recuit. Nous pouvons observer que les pics correspondants à la phase DO3 super-ordonnée sont présents dans les diffractogrammes obtenus après recuit jusqu'à 16 heures de broyage mécanique. Pour l'échantillon broyé pendant 20 heures et soumis au traitement thermique, les deux pics supplémentaires correspondants à l'alliage Fe_3Si avec une structure de type DO3 sont disparus. Les pics de Bragg sont déplacés vers des angles thêta plus petits, positions qui correspondent à celles des échantillons qui ont été juste

broyés. Cela signifie qu'après le recuit, la phase obtenue par broyage mécanique ne se transforme plus en Fe_3Si, mais elle reste une solution solide de Si dans le Feα.

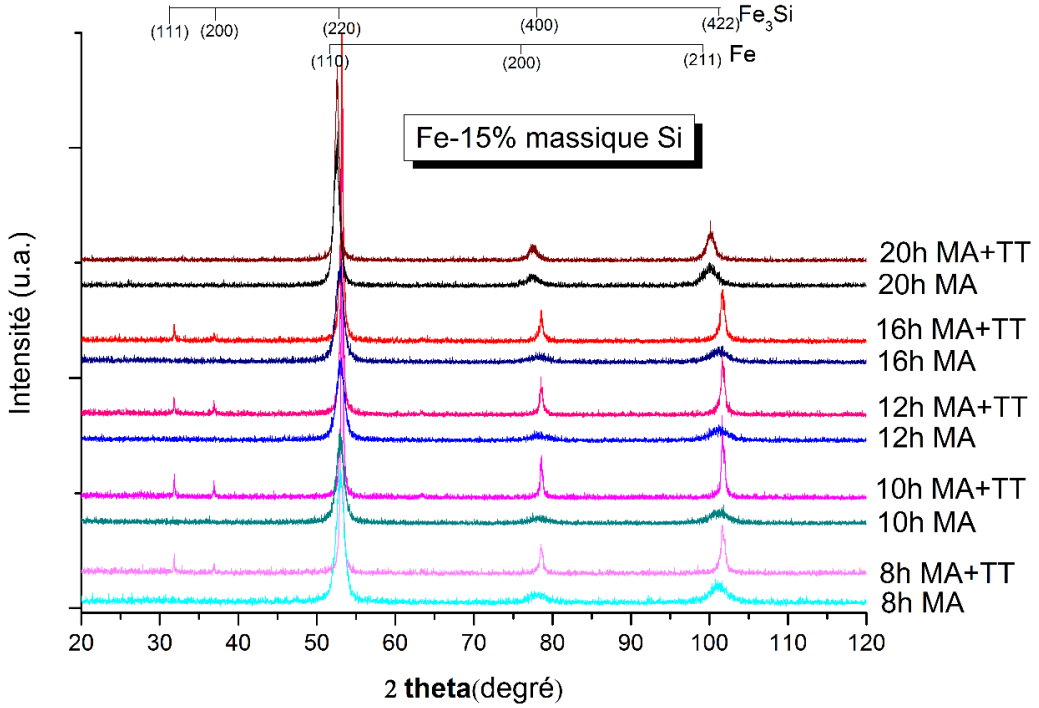


Figure 5.14. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour la poudre de Fe - 15% massique de Si broyée pour 8, 10, 12, 16 et respectivement 20 heures avant et après recuit a 400 C pendant 4 heures; les diffractogrammes ont été décalées verticalement pour clarté

Nous remarquons aussi que le recuit de la poudre broyée pendant 20 heures conduit à des pics plus fins, ce qui suggère une relaxation des contraintes induites par la mécanosynthèse. En conséquence, la solution solide de Si dans le Feα est formée par broyage mécanique pour tous les alliages Fe-Si étudiés ici, mais, pour l'alliage Fe - 15% massique de Si, sa formation nécessite plus longtemps à cause de la teneur beaucoup plus grande en Si.

5.2. Etude par spectroscopie Mössbauer

Pour mieux comprendre l'évolution de la structure de l'alliage Fe85Si15 pendant le broyage mécanique, nous avons effectué des analyses Mössbauer. Elles sont le fruit d'une collaboration avec le professeur João Batista Marimon da Cunha (Université Fédéral de Rio Grande do Sul, Brésil).

Essentiellement deux types de spectres sont observés: des spectres avec des pics larges correspondants au désordre structurel, en particulier obtenus pour les échantillons broyés

plus longtemps et des spectres avec des pics plus fins (mieux cristallisés) obtenus pour les échantillons broyés pour des plus courts temps et les échantillons recuits, qui correspondent à une séparation de phase Fe-Si.

Des méthodes différentes ont été utilisées pour les ajustements. Pour les spectres avec des lignes fines, nous avons utilisé une superposition de sous-spectres correspondants à chaque phase. Dans le cas des spectres des échantillons qui correspondent à un désordre structurel, nous avons utilisé une méthode avec distribution de champs magnétiques hyperfins correspondant aux différents environnements atomiques du fer. Ces ajustements ont été faits à partir de lignes lorentziennes avec des largeurs maintenues fixes et nous avons utilisé le modèle de Wivel et Morup [10]. La valeur moyenne du champ hyperfin H est calculée par:

$$H = \Sigma\, P(H)\, H \qquad (5.1)$$

Cette distribution, avec des paramètres de déplacement isomérique et l'interaction quadrupolaire commune à tous les champs hyperfins, génère un spectre symétrique. Nos résultats montrent des spectres avec une forte asymétrie dans la majorité des cas. Cela est commun dans les systèmes amorphes et généralement attribué à la corrélation entre les paramètres hyperfins [11, 12]. Dans ce travail, nous utilisons un modèle simple, en supposant une corrélation linéaire entre le déplacement isomérique (par rapport au fer métallique) et le champ hyperfin:

$$IS = IS_0 + bH, \qquad (5.2)$$

Où IS_0 est la valeur du déplacement isomérique du champ H = 0 et b est le coefficient de corrélation.

Les données obtenues par l'analyse Mössbauer des échantillons broyés et analysés avant et après traitement thermique sont présentées sur la Figure 5.15. Les valeurs d'interaction quadrupolaire sont négligeables et ont donc été mises à zéro. Comme nous pouvons le voir, IS_0 est positif et le coefficient de corrélation est négatif, montrant que l'IS diminue avec l'augmentation du champ hyperfin. Comme on peut associer la diminution du champ hyperfin avec l'augmentation des voisins Si, nous pouvons conclure que déplacement isomérique augmente avec l'augmentation des voisins Si du Fe. Considérant le Fe métallique

(configuration $3d^7 4s$), si le nombre de voisins Si augmente, la contribution 4s diminue ($3d^7 4s^x$) avec l'augmentation conséquente du déplacement isomérique IS.

		0.5h MA	1h MA	2h MA
S1	H	328	328	328
	ΔEQ	0	0	0
	IS	0	0	0
	Γ	0.31	0.31	0.31
	area	0.88	0.73	0.33
S2	H	0	0	0
	ΔEQ	0.6	0.6	0.6
	IS	0.3	0.3	0.3
	Γ	0.7	0.7	0.7
	area	0.09	0.14	0.15
S3	H	287	287	240
	ΔEQ	0	0	0
	IS	-0.03	-0.02	0.09
	Γ	1.2	1.29	1.43
	area	0.02	0.13	0.28

Distribution d'environement atomique

	H	ΔEQ	IS
2h MA	328	0	0
6h MA	227	0	0.29
8h MA	211	0	0.35
12h MA	214	0	0.31
16h MA	217	0	0.39
20h MA	299	0	0.31

MA

IS est relatif à Fe-α
H=330T pour Fe-α

MA + TT

		0.5h MA +TT	1h MA +TT	2h MA +TT	6h MA +TT	8h MA +TT	12h MA +TT	16h MA+ TT
S1	H	310	310	309	310	312	310	307
	ΔEQ	0	0	0	0	0	0	0
	IS	0.08	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
	Γ	0.39	0.33	0.42	0.32	0.32	0.47	0.26
	area	0.39	0.32	0.31	0.31	0.26	0.25	0.32
S2	H	202	202	202	201	202	200	201
	ΔEQ	-0.01	-0.01	0	-0.01	-0.01	0	0.01
	IS	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.26
	Γ	0.31	0.32	0.41	0.33	0.30	0.37	0.43
	area	0.53	0.58	0.60	0.60	0.64	0.58	0.61
S3	H	254	254	257	254	300	261	253
	ΔEQ	0	0	0	0	0	0	0
	IS	0.26	0.18	0.16	0.17	0.08	0.13	0.16
	Γ	0.30	0.44	0.48	0.46	0.52	0.76	0.36
	area	0.01	0.05	0.06	0.09	0.10	0.17	0.07

Distribution d'environement atomique

	H	ΔEQ	IS
20h MA +TT	299	0	0.44

Figure 5.15. Données issues de l'analyse Mössbauer pour les échantillons obtenus par broyage mécanique (tableau à gauche) et après traitement thermique (tableau à droite). Les phases correspondantes aux spectres S1, S2 et S3 sont expliquées aux pages 95-98.

Les spectres correspondants sont présentés sur la Figure 5.16. Pour les temps courts de broyage nous pouvons observer des pics fins sur les spectres Mössbauer. L'ajustement Mössbauer montre que la quantité de Fe diminue progressivement, formant une solution solide de Fe-Si (Fe avec un peu de Si) et une quantité très petite de phase paramagnétique montré par doublet S2 [13]. Pour ces échantillons issus du broyage mécanique, les composantes des spectres Mössbauer mesurés à la température ambiante sont les suivantes :

- une phase riche en fer notée S1 et caractérisée par des lignes fines. Γ≈0.3mm/s et H est typique du Fe métal (H ≈330 kOe) qui suggère une phase riche en Fe, type Feα.
- une seconde phase (S2) qui présente un doublet de lignes larges et dont le champ nul est caractéristique du fer non ordonné à la température ambiante que l'on attribue à ε-Fe dans le Si ou à une fraction du fer super paramagnétique.
- une troisième phase est observée celle-ci est ordonnée magnétiquement comme en atteste la présence d'un sextet sur le spectre et correspond à une solution solide de Si qui s'allie avec le Fe-α, ce qui provoque la réduction du champ hyperfin qui est de 330 kOe dans le fer élémentaire descend à 287 kOe après 0,5 heures de broyage mécanique. Au cours du broyage mécanique on observe l'incorporation progressive de Si dans Fe, ce qui se traduit par (i) la réduction progressive du champ hyperfin et (ii) l'augmentation de la surface de ce sextet Mössbauer qui traduit la progression du broyage mécanique. Il est à noter le caractère désordonné de cette solution solide qui donne une forte valeur du paramètre Γ et des larges pics.

Le cas du composé obtenu après deux heures de mécanosynthèse est intermédiaire dans le sens où il présente la coexistence des lignes trouvées pour 0,5h de broyage (S1 et S2) et de lignes larges caractéristiques d'une distribution de champ hyperfin (S3) que l'on retrouvera pour les plus longs temps de broyage [14]. Nous observons un autre site avec un champ hyperfin de 200 kOe et des lignes larges que l'on trouve aussi pour les autres échantillons après traitement thermique mais alors avec des lignes étroites. Après 6 heures de broyage mécanique, le Fe-α a été consommé et il a réagi avec le silicium, donc il donne une solution solide par la diffusion de Si dans le Fe-α. Par conséquent, les ajustements sont faits en prenant en compte une distribution d'environnement atomique du fer, donc une distribution du champ hyperfin.

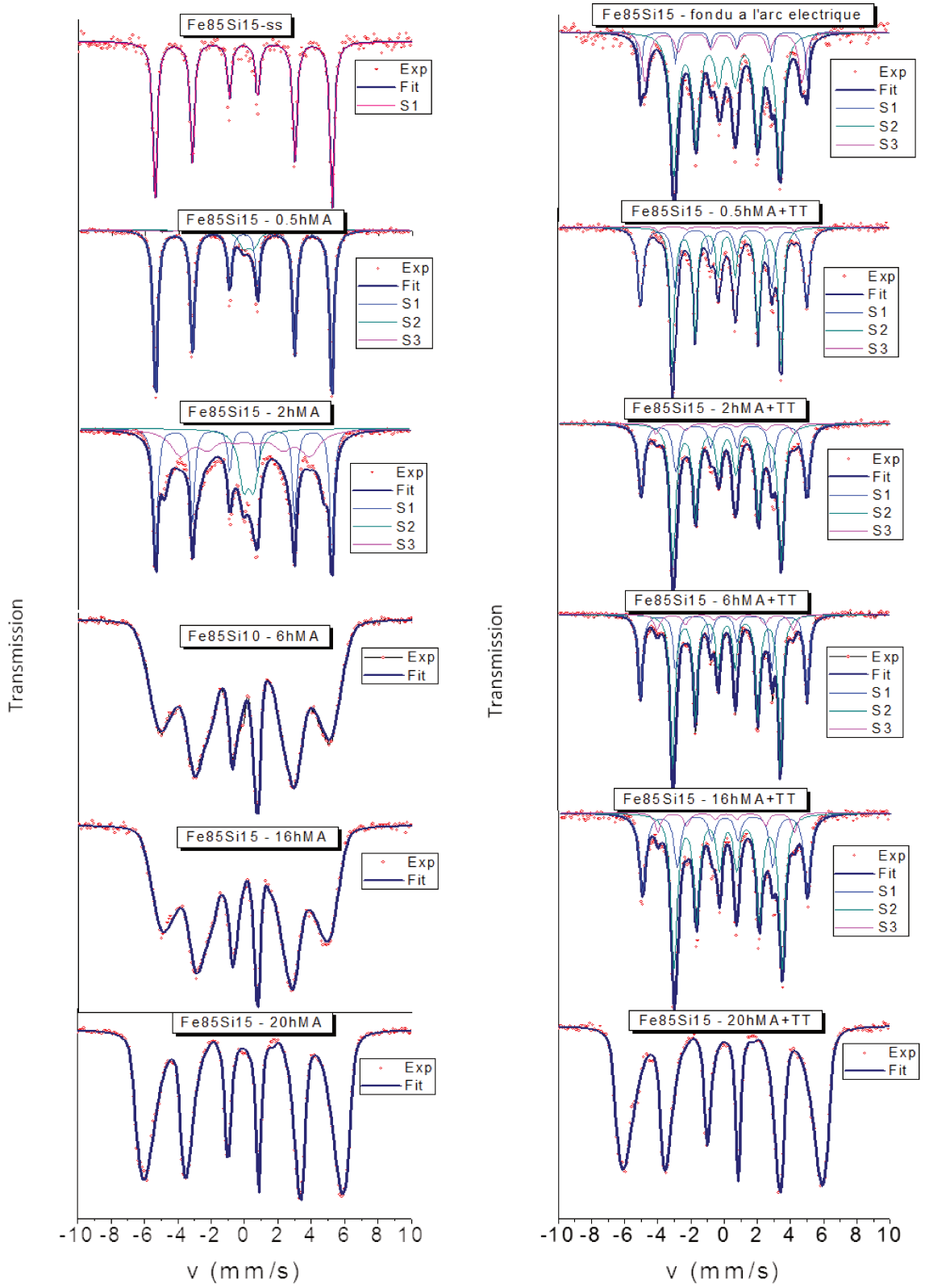


Figure 5.16. Spectres Mössbauer obtenus pour les poudres de Fe85Si15 après broyage mécanique jusqu'à 20 heures (à gauche) et les échantillons broyés mécaniquement jusqu'à 20 heures et ensuite recuits à 400 °C pendant 4 heures (à droite)

La distribution obtenue du champ hyperfin est présentée sur la Figure 5.17.

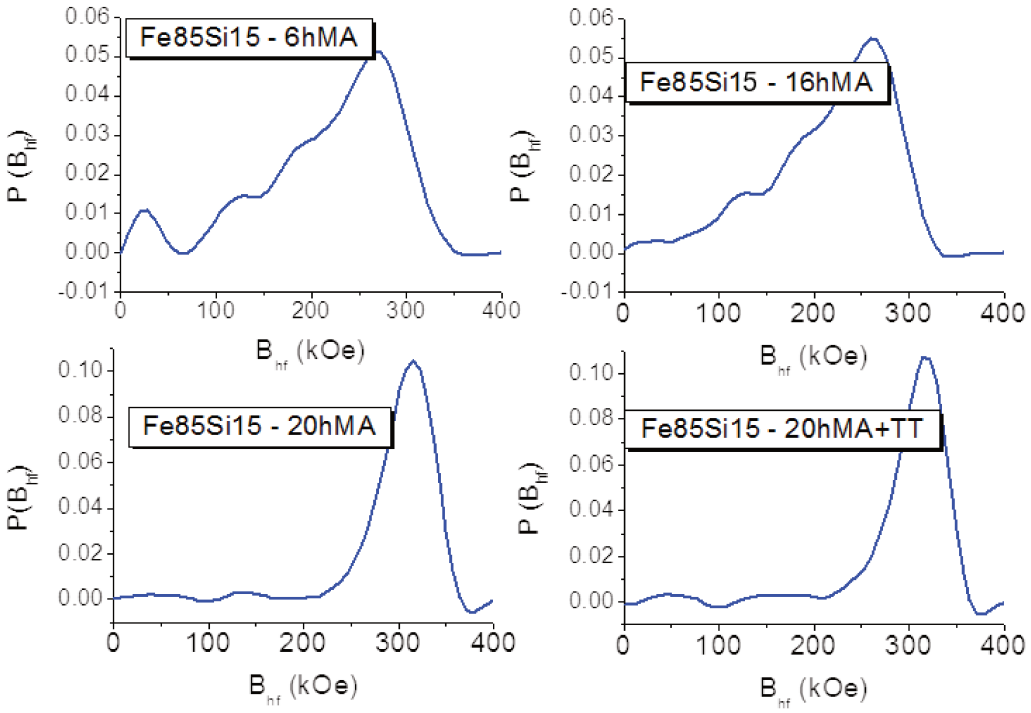


Figure 5.17. Distribution du champ hyperfin obtenu pour les échantillons broyés mécaniquement pendant 8, 16 et 20 heures et l'échantillon recuit après 20 heures de broyage mécanique.

Le broyage mécanique conduit donc à la formation d'une solution solide Fe-Si désordonnée, ce qui se traduit par la présence de pics Mössbauer larges qui peuvent être ajustés par une distribution de champs hyperfins qui représente la variété des environnements atomiques du fer issu de la mécanosynthèse. Il est notable que les valeurs de champ hyperfin les plus grandes obtenues sont de l'ordre de 260-280 kOe à l'issue directement du broyage mécanique.

Pour les échantillons qui ont été recuits suite à la mécanosynthèse, les spectres Mössbauer obtenus sont caractérisés par des pics mieux résolus. Il est alors possible de les ajuster par un jeu de sextets correspondants à chacune des phases en présence. Après traitement thermique il reste une phase aux caractéristiques proches du fer (S1) : un champ hyperfin fort, des pics fins dans le spectre Mössbauer et un déplacement isomérique faible (≈0.08), proche du Feα. La petite diminution du champ hyperfin est probablement due à l'incorporation de faible quantité de silicium [15]. Cette phase est présente à hauteur d'environ 30% du fer de l'échantillon recuit. Notons que les caractéristiques hyperfines observées sont proches de celle de l'échantillon fondu. Deux autres phases sont présentes

après traitement thermique : l'une dont le champ hyperfin est de 200 kOe environ et le déplacement isomérique IS=0,25 mm/s (S2), ce qui correspond aux caractéristiques du composé Fe_3Si (DO3). La proportion de cette phase est au maximum d'environ 60% après traitement thermique post broyage. L'autre phase, dont le champ hyperfin est plus fort, de l'ordre de 250 kOe, mais avec un plus faible IS (≈0,13 mm/s), est une phase que nous attribuons à une solution solide contenant Fe et Si (S3) [16]. La quantité reste modeste dans nos échantillons en tout cas inférieure à 20% après traitement thermique. Signalons le caractère particulier de cette phase : les pics du spectre Mössbauer sont larges, Γ≈0.4 à 0.8 mm/s, ce qui indique un degré de désordre dû probablement à l'incorporation du Si dans le Fe. La formation de cette solution solide Fe-Si est aussi attestée par la réduction du champ hyperfin par rapport au fer pur.

La variation de la quantité de Fe et de la solution solide Feα(Si) pendant le broyage mécanique et de la quantité de Fe, de DO3 et solution solide Feα(Si) recuit de l'alliage de Fe avec 15% massique de Si est présentée sur la Figure 5.18.

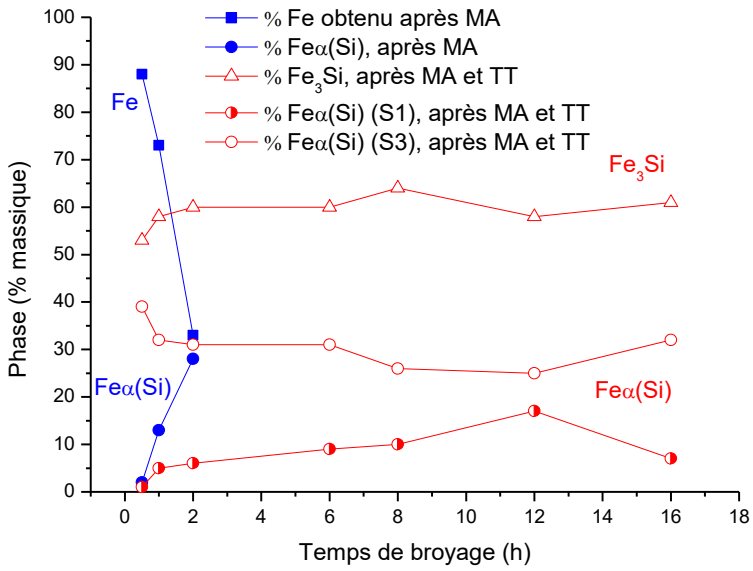


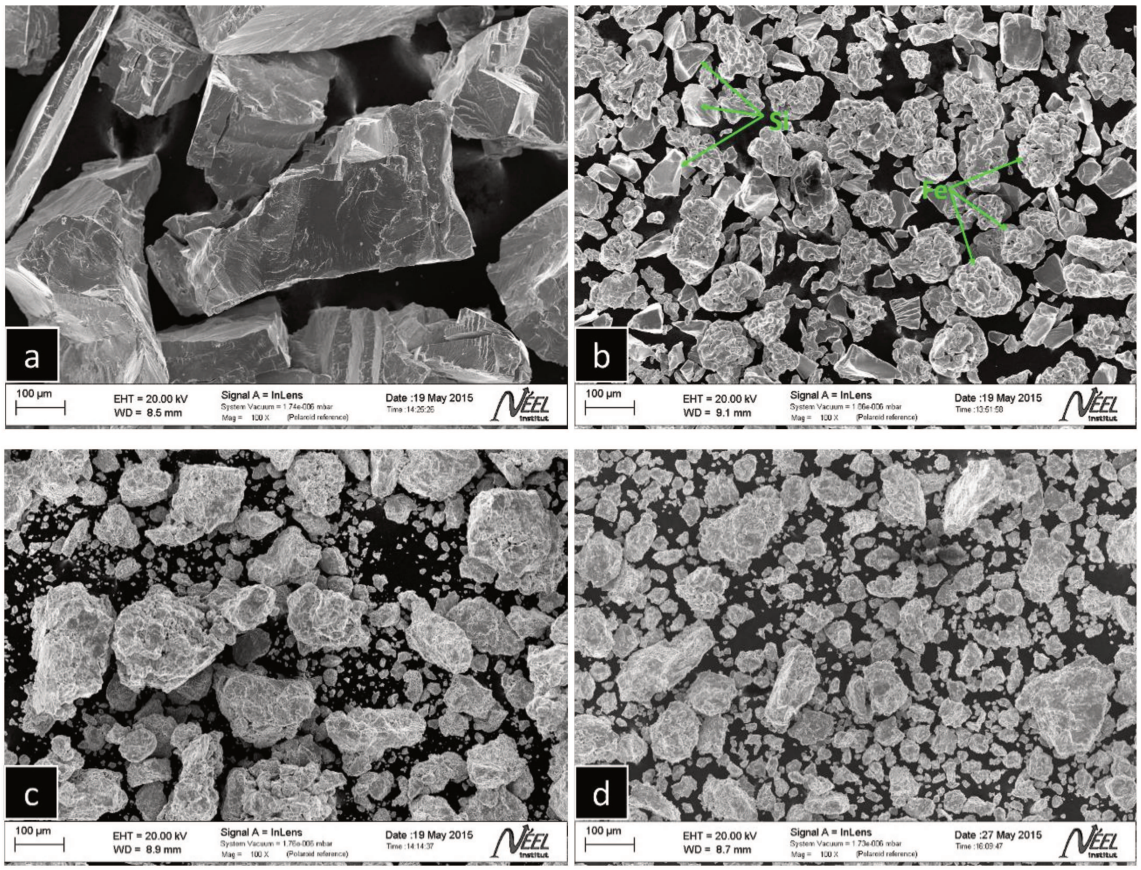
Figure 5.18. Evolution de la variation de la quantité de Fe (carrés), solution solide Fe-Si (cercles) et composé Fe_3Si (triangles) pendant le broyage mécanique (courbes bleues) et recuit (courbes rouges) issue des analyses Mössbauer

La figure indique la diminution de la quantité de Fe pendant le broyage mécanique, à 88% après 0,5 heures de broyage, jusqu'à 33% après 2 heures de broyage. En même temps, la quantité de la solution solide de Si dans le Feα augmente de 2% après 0,5 heures de broyage à 28% après 2 heures. Comme nous l'avons déjà expliqué, après 2 heures de broyage, le degré

de désordre est élevé, il en résulte des pics Mössbauer larges qui peuvent être ajustés seulement par une distribution du champ hyperfin. Le recuit conduit à la formation du composé de type DO3 (Fe_3Si) avec la solution solide de Si dans le Feα (à laquelle 2 sextets correspondent : S1+S3) [17].

5.3. Morphologie des poudres de type Fe-Si

La morphologie de la poudre a été étudiée par microscopie électronique à balayage. La Figure 5.19 montre les images MEB de l'échantillon fondu à l'arc électrique (a), l'échantillon de départ (b), et les échantillons obtenus après 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12 et respectivement 20 heures de broyage (c-j).



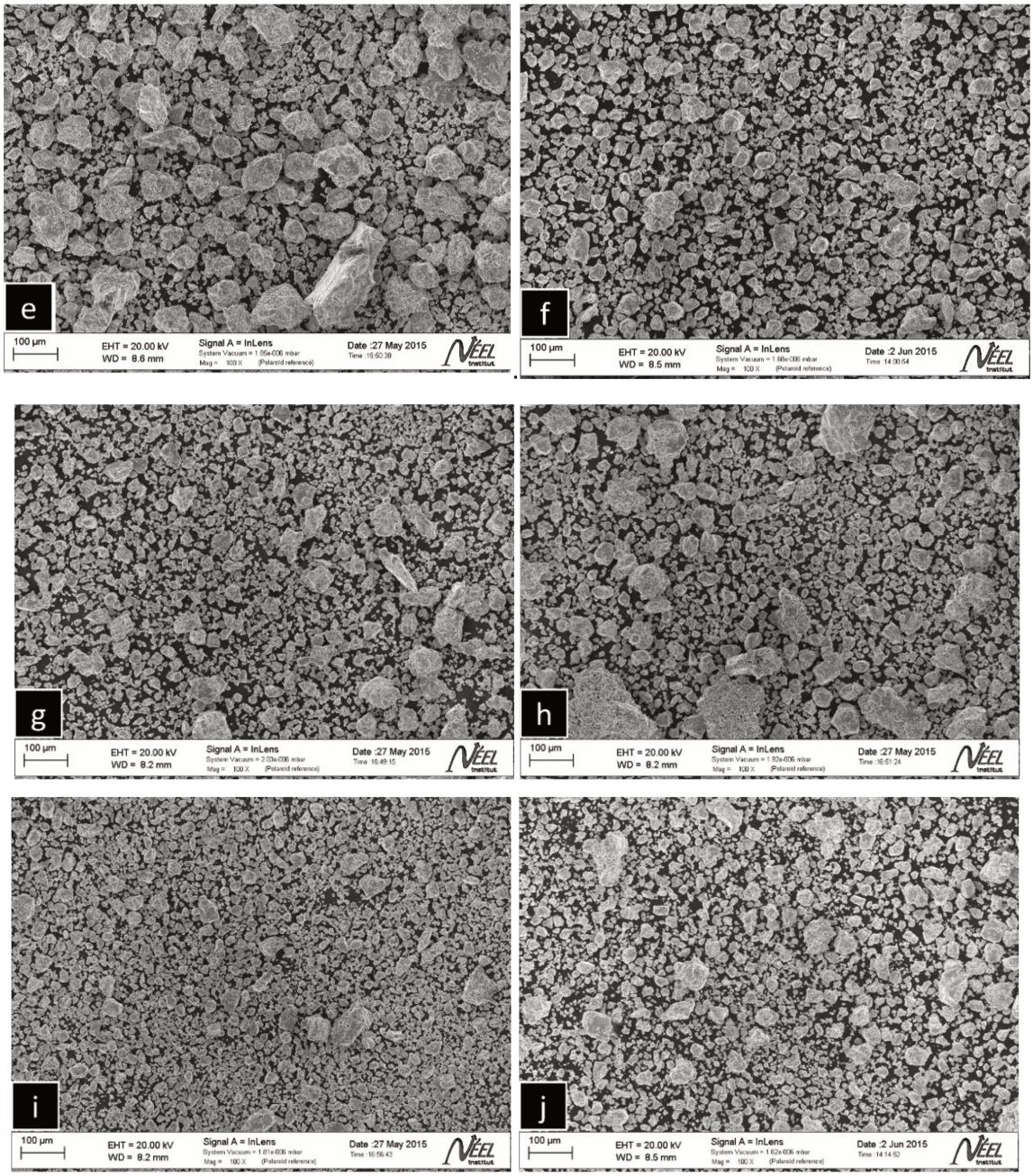


Figure 5.19. Images MEB de l'échantillon de Fe - 10% massique de Si obtenu par arc électrique (a), l'échantillon de départ (b) et les échantillons broyés pour 0,5 (c), 1 (d), 2 (e), 4 (f), 6 (g), 8 (h), 12 (i) et respectivement, 20 heures (j). Grossissement 100x

Les images montrent des particules de forme irrégulière. La morphologie de la poudre change pendant le broyage, les particules deviennent plus arrondies et la distribution granulométrique est plus homogène avec l'augmentation du temps de broyage. Cela est dû aux processus de soudage à froid et de fragmentation des particules pendant la mécanosynthèse [2]. Sur la Figure 5.19 (a) nous pouvons observer que l'échantillon obtenu

par arc électrique présente une rupture fragile. Cela est dû au silicium qui fragilise l'alliage. Sur l'échantillon de départ (Figure 5.19 b), nous pouvons observer deux types différents de particules, un qui présente une rupture fragile (Si) et un qui est plus ductile (Fe). La taille des particules diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Au bout de 2 heures de broyage (e), nous pouvons observer l'aspect des particules de poudre stratifiée à la suite du soudage à froid entre les particules. Au cours de la mécanosynthèse, la morphologie, la taille et la distribution des tailles des particules de poudre ont été modifiées à cause du soudage à froid et de la fracturation des particules.

L'influence de la teneur en Si sur les poudres broyées pendant 8 heures sur la morphologie est présentée sur la Figure 5.20.

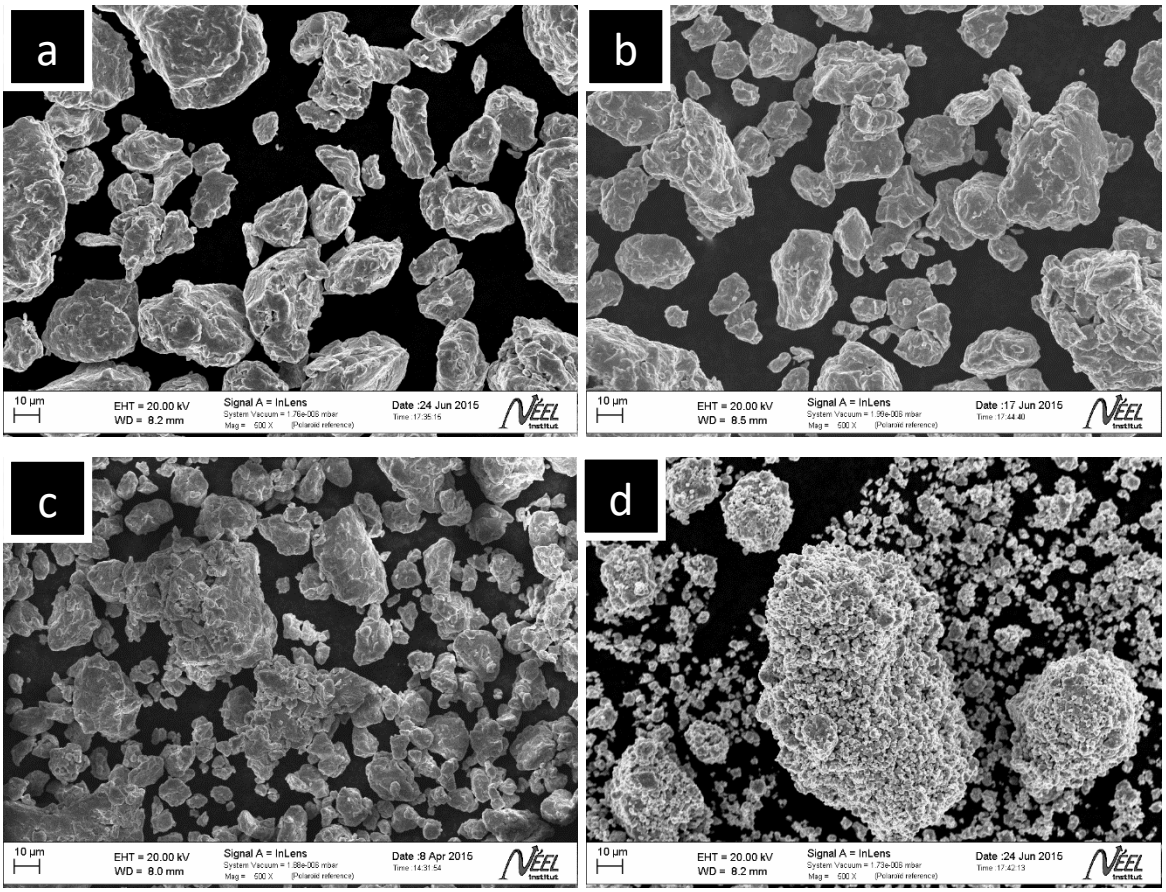


Figure 5.20. Images MEB des poudres de Fe avec une teneur en Si de 4,5% (a), 6.5% (b), 10% (c) et 15% (d) obtenues après 8 heures de broyage mécanique Grossissement 500x

Nous pouvons observer que l'augmentation de la teneur en silicium conduit à la diminution de la taille des particules des poudres broyés mécaniquement pendant 8 heures. Cela est dû au fait que le silicium fragilise l'alliage. Ainsi pendant le broyage mécanique, avec

l'augmentation de la teneur en Si, les fracturations augmentent aux dépends des soudures à froid. Sur la Figure 5.20 d nous pouvons voir l'agglomération des particules, qui ont une texture spongieuse. Les agglomérations peuvent être dues à la taille très petite des particules de poudre, de l'ordre micrométrique.

5.4. Stabilité thermique des poudres Fe-Si

Les courbes DSC obtenues pour la poudre de Fe-10% massique de Si broyé jusqu'à 20 heures et l'échantillon de départ sont illustrées sur la Figure 5.21. A titre de comparaison, la courbe DSC obtenue pour l'alliage Fe-10% massique de Si fondu à l'arc électrique est aussi présentée. Les courbes DSC montrent un pic exothermique à environ 450 °C pour les échantillons broyés jusqu'à 4 heures. Cela est dû à la formation du composé Fe_3Si pendant le traitement thermique qui se passe pendant le chauffage dans le four DSC. Ce pic exothermique est présent pour toutes les teneurs en silicium (4,5%, 6,5% et 15% massique de silicium).

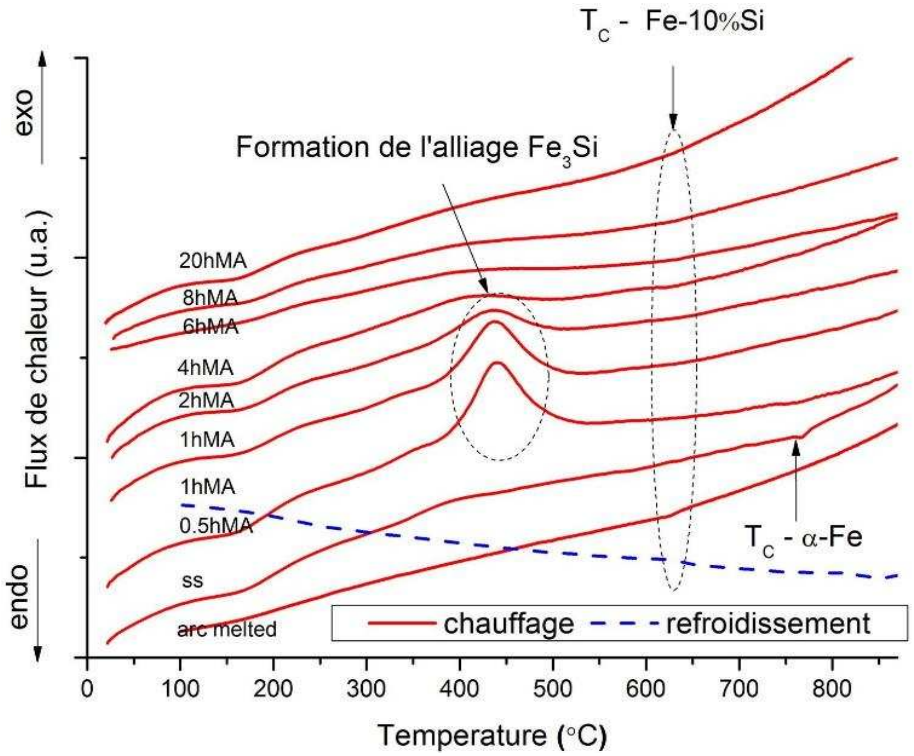


Figure 5.21. Courbes de DSC pour la poudre de Fe 10% massique de Si obtenues par fusion à l'arc électrique, ainsi que pour la poudre broyée pour 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12 et 20 heures, respectivement; SS désigne l'échantillon de départ (mélange de référence)

L'intensité du pic diminue avec l'augmentation du temps de broyage, pendant la formation progressive de la solution solide au cours du broyage mécanique. Cela suggère que l'augmentation du temps de broyage conduit à une diminution de la quantité de Fe_3Si formée par recuit au cours de l'analyse par DSC. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X qui montrent que les pics correspondants au composé Fe_3Si apparaissent dans les diffractogrammes après le traitement thermique seulement pour des faibles temps de broyage mécanique. En outre, les courbes DSC montrent que la température de Curie de la poudre contenant 10% massique de silicium diminue à partir de 770 °C pour l'échantillon de départ (la température de Curie du fer pur) à 645 °C pour l'échantillon broyé pendant 8 heures.

5.5. Analyses magnétiques et thermomagnétiques

De plus amples informations sur la formation de l'alliage et ses propriétés magnétiques peuvent être obtenues par analyse thermomagnétique. La Figure 5.22 montre les courbes M(T) enregistrées pour les échantillons broyés ainsi que celles pour les échantillons broyés et ensuite recuits. Afin d'observer l'évolution de la formation de l'alliage, les courbes thermomagnétiques du mélange de départ (ss) et de l'alliage fondu sont également présentées à titre de comparaison. Les courbes thermomagnétiques montrent la formation progressive de l'alliage par l'évolution de la température de Curie de l'alliage broyé à une valeur en accord avec la température de Curie (T_C) de l'échantillon fondu à l'arc électrique. Pour les échantillons broyés jusqu'à 4 heures, pour les deux échantillons broyés et broyés et ensuite recuits, une transition ferromagnétique - paramagnétique peut être observée sur une large plage de températures, ce qui montre la formation progressive de l'alliage au cours du chauffage. Pour les faibles temps de broyage, les poudres ne réagissent pas complètement pendant le processus de broyage mécanique, donc pendant le chauffage une transition magnétique peut être observée sur une large plage de températures, ce qui indique qu'il y a des changements structurels qui se produisent dans le matériau pendant le recuit. Pour les échantillons broyés pour 0,5 et respectivement 1 heure, nous constatons que les courbes de chauffage présentent deux changements de pente, l'un autour de 560 °C et une seconde à

environ 660 °C. Ces deux changements de pente peuvent être attribués à la transition ferro-para du composé intermétallique Fe_3Si (formé par chauffage au cours des mesures thermomagnétiques) et la solution solide de Fe-Si, respectivement. Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX et DSC.

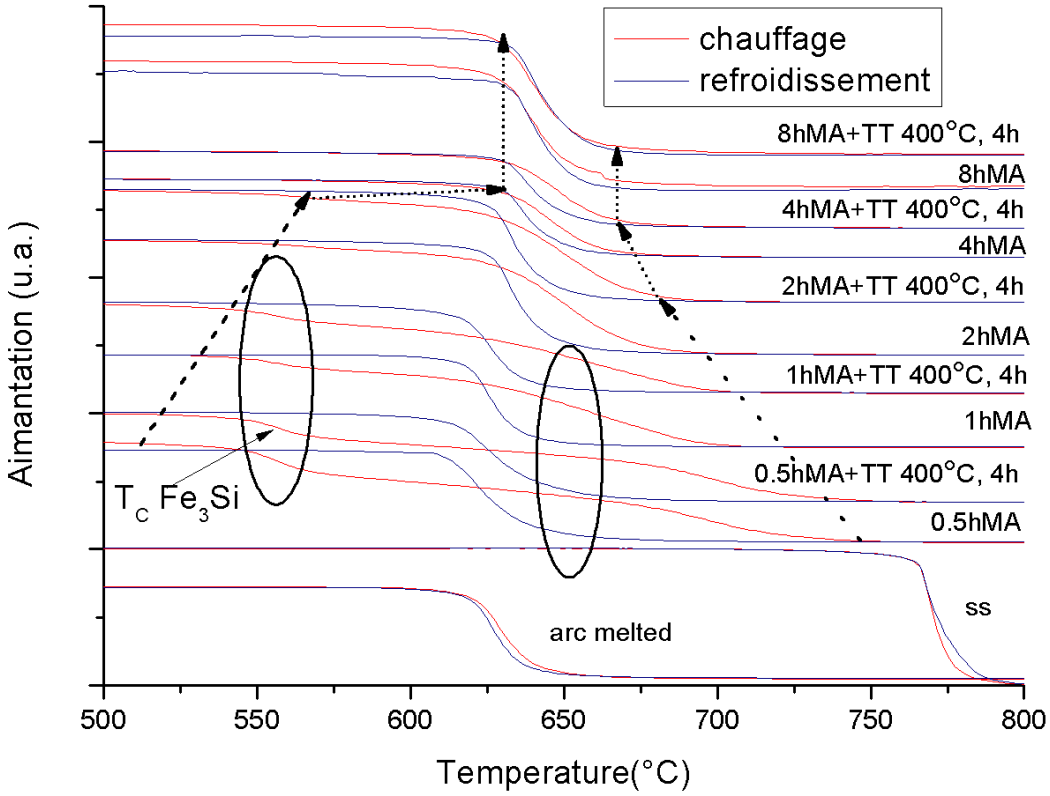


Figure 5.22. Aimantation en fonction de la température pour l'échantillon Fe - 10% massique de Si à l'arc électrique, les échantillons broyés et broyés puis recuits; SS désigne l'échantillon de départ. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

Le démarrage de la formation de l'alliage pendant le chauffage et aussi la fin de la réaction à l'état solide sont indiqués grossièrement par des lignes en pointillés sur la Figure 5.22 et ils peuvent être mieux observés sur la Figure 5.23. Ce comportement peut avoir deux origines: (i) l'alliage formé par broyage est en fait un mélange de plusieurs différents alliages ayant une large gamme de compositions (solutions solides de Fe-Si avec différentes teneurs en Si, Fe_3Si) et (ii) la composition initiale de l'alliage obtenu par broyage change en continu pendant le chauffage, ce qui favorise la réaction à l'état solide. Un comportement similaire a été rapporté dans la référence [1]. La plage de température dans laquelle l'alliage est formé au cours du chauffage diminue progressivement lorsqu'on augmente le temps de broyage, ce

qui montre que le pré-alliage est plus homogène, et que la quantité d'alliage Fe-Si qui est formé au cours du broyage augmente avec le temps de broyage.

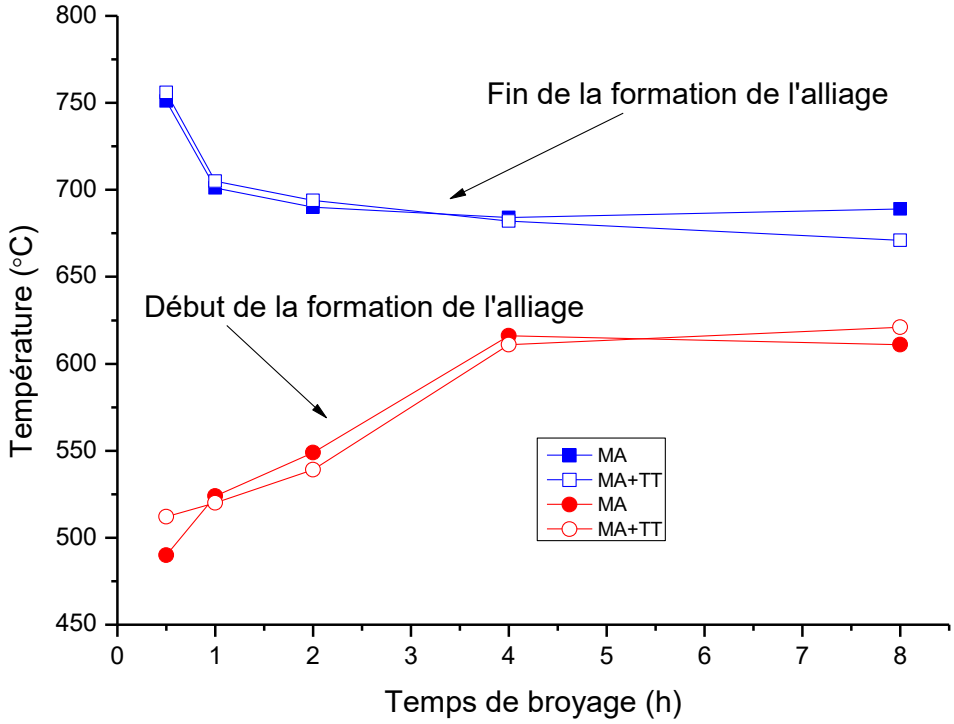


Figure 5.23. Temps de broyage en fonction de la température correspondant au début de la formation de l'alliage pendant le chauffage et à la fin de la réaction à l'état solide du Fe-Si (10% en poids).

Par augmentation de la durée de broyage, la transition magnétique se produit sur un domaine de température plus étroit, ce qui montre que l'alliage Fe-Si est déjà formé par broyage mécanique. Les courbes de refroidissement présentent une seule température de Curie, ce qui montre que le recuit qui se produit pendant les mesures thermomagnétiques conduit à une réaction à l'état solide, formant l'alliage Fe-Si.

L'analyse des courbes thermomagnétiques indique que la température de Curie diminue à partir de 770 ° C (la température de Curie du Fe pur) à environ 650 ° C (la poudre broyée mécaniquement pendant 8 heures) – Figure 5.24 – le résultat confirmant l'analyse DSC. Après une heure de broyage, la température de Curie est la même que pour l'échantillon obtenu par fusion à l'arc électrique du mélange de départ des poudres. L'augmentation du temps de broyage conduit à une augmentation légère de la température de Curie. Cela peut être en raison d'une faible contamination avec du fer provenant des jarres et des billes utilisées pendant la mécanosynthèse [4].

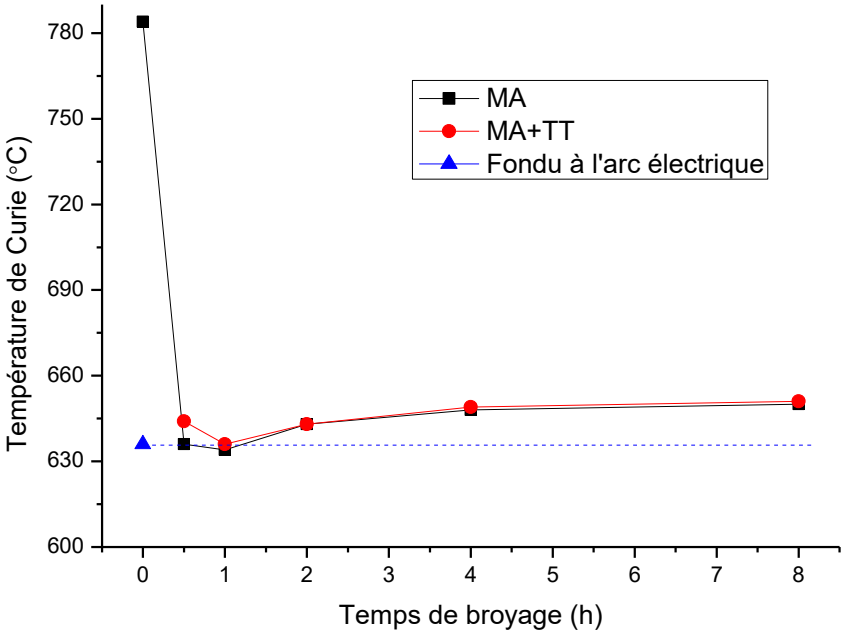


Figure 5.24. Evolution de la température de Curie en fonction du temps de broyage des échantillons broyées (MA) et des échantillons broyées et ensuite recuit (MA + TT). La température de Curie de l'échantillon obtenu par fusion à l'arc électrique est indiquée à titre de comparaison

Sur la Figure 5.25 nous pouvons observer la variation de la température de Curie en fonction du contenu de silicium.

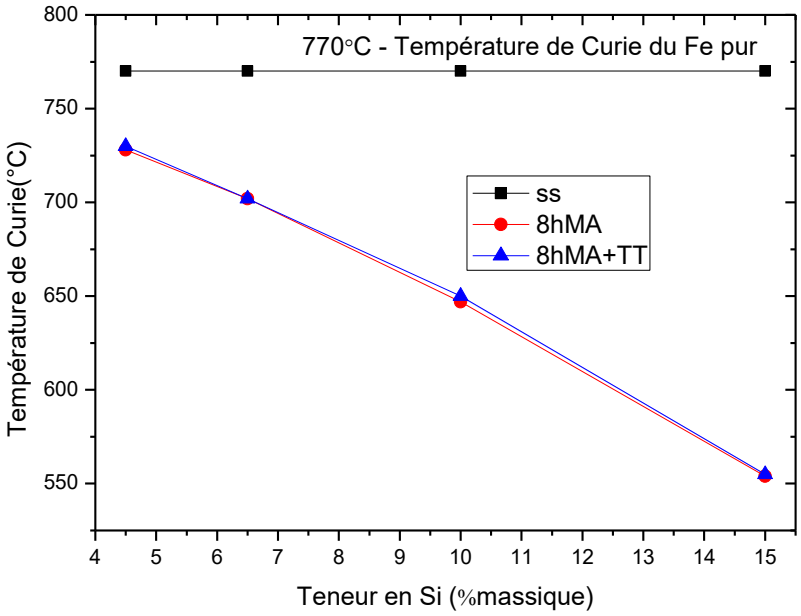


Figure 5.25. Variation de la température de Curie en fonction de la teneur en silicium

Nous pouvons observer que pour les alliages Fe-Si déjà formés par le broyage mécanique, la température de Curie diminue de manière quasiment linéaire avec la croissance de la teneur en silicium depuis environ 725 °C pour l'alliage contenant 4,5%

massique Si, jusqu'à environ 550 °C pour l'alliage avec une teneur de 15% massique de silicium. Cela peut s'interpréter comme un effet de dilution du magnétisme du fer lors de l'incorporation de silicium

La Figure 5.26 présente les courbes d'aimantation obtenues pour les poudres de Fe-10% massique de Si broyés mécaniquement (a) et après recuit ultérieur (b). A partir des courbes d'aimantation spontanée, l'aimantation à saturation est définie à partir des parties saturées (des champs magnétiques de plus de 4 T).

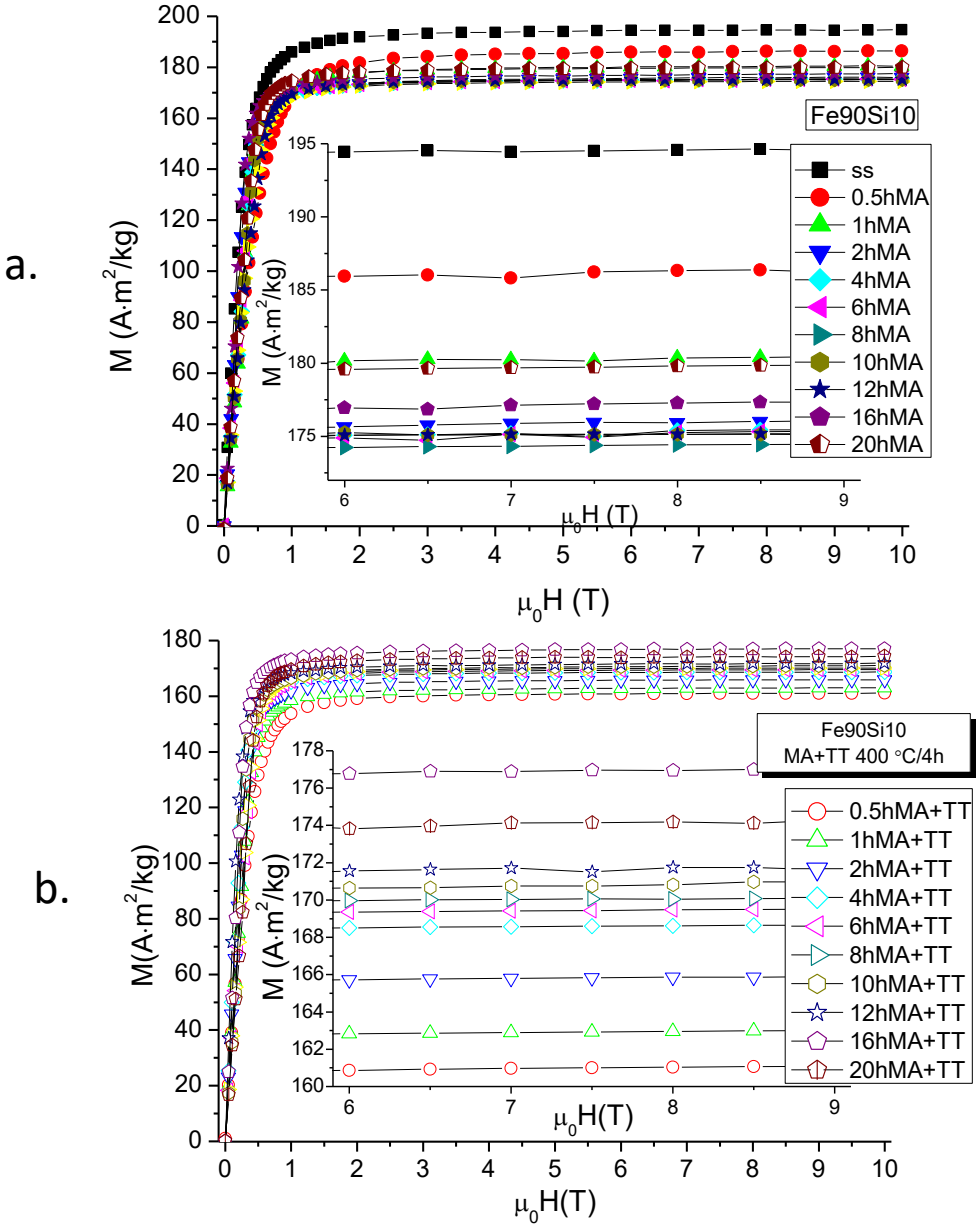


Figure 5.26. Courbes d'aimantation enregistrées à 300 K pour les échantillons Fe-Si broyés jusqu'à 20 h: a – échantillon broyé; b - échantillon broyé et ensuite recuit à 400 ° C pendant 4 heures

L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage est présentée sur la Figure 5.27. Nous pouvons observer que l'aimantation à saturation décroît rapidement pendant le broyage mécanique, ceci pour les faible temps de broyage (jusqu'à 4 heures). Cela est dû à des changements structurels induits dans le matériau pendant le broyage mécanique et à la formation de l'alliage Fe-Si.

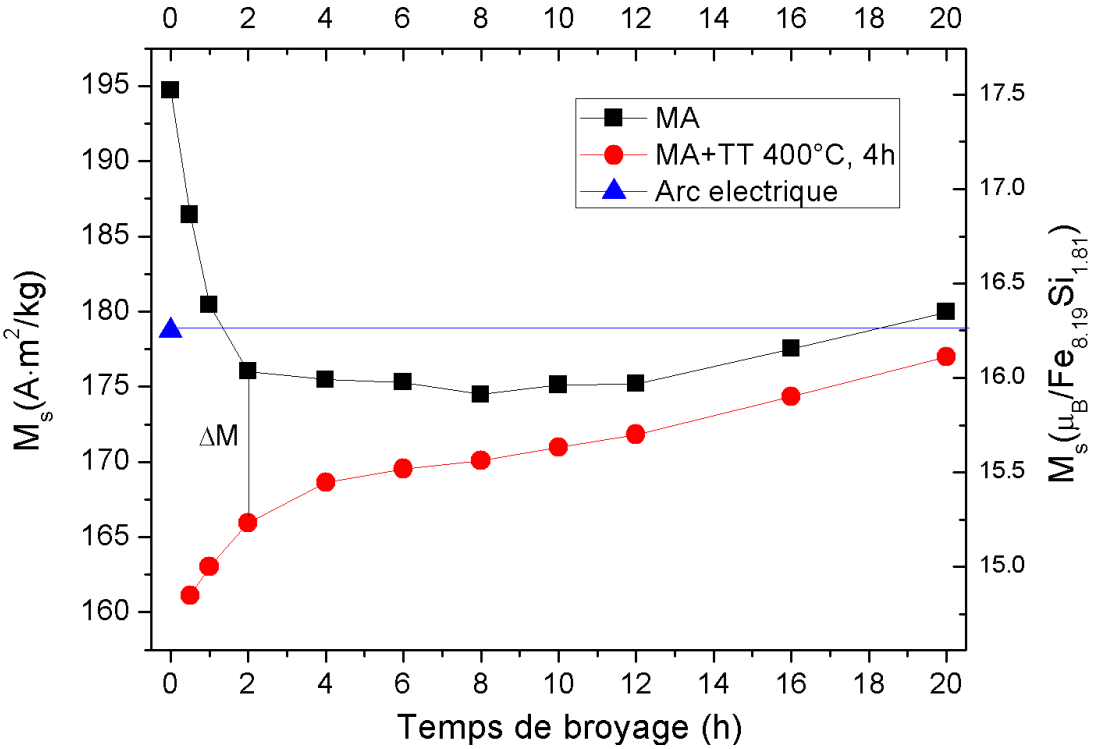


Figure 5.27. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés (symboles carrés), et la poudre broyée et ensuite recuite (cercles pleins). Le triangle représente l'échantillon fondu à arc électrique

Pour les échantillons broyés et ensuite recuits, l'aimantation à saturation augmente rapidement jusqu'à 4 heures de broyage. Ceci peut être attribué à la réduction de la quantité du composé Fe_3Si qui est formé au cours du recuit, en faveur de la formation d'une solution solide de Si dans Feα, tel que suggéré par la diffraction des rayons X et l'analyse par DSC. Le composé Fe_3Si a une aimantation plus faible que la solution solide Fe-Si. Ceci est lié à deux positions de fer, non équivalents dans le composé intermétallique Fe_3Si. D'une part, le moment magnétique du fer en position B est proche du moment magnétique de fer ayant une structure cubique centrée (2,2 μ_B). Ceci est dû au fait que les voisins les plus proches de l'atome de fer central dans la position B est la même que pour la structure cubique centrée de Fe. D'autre part, l'atome de fer dans les positions A et C a seulement 4 atomes de Fe

comme plus proches voisins. En conséquence le moment magnétique du Fe_3Si est plus petit, dans l'intervalle allant de 1,1 μ_B à 1,35 μ_B seulement [18-20].

La différence entre l'aimantation de la poudre avant et après recuit (ΔM) est, donc due au fait que, pendant le traitement thermique le composé Fe_3Si est formé. En augmentant le temps de broyage, cette différence d'aimantation diminue en raison de l'augmentation de la quantité de Si dans la solution solide Feα qui est formée au cours du broyage, aux dépens du composé Fe_3Si qui aurait pu se former autrement au cours du traitement thermique. Entre 4 et 6 heures de broyage, l'aimantation à saturation reste constante pour la poudre broyée et pour la poudre broyée et ensuite recuite. Après 12 heures de broyage, l'aimantation à saturation présente une légère augmentation pour les échantillons broyés comme pour les échantillons broyés et ensuite recuits à 400 °C pendant 4 heures. Cela peut être dû à une contamination de la poudre avec du Fe élémentaire, fer qui peut provenir de l'équipement de broyage, comme le montre la référence [21]. En effet, nous rappelons que pour des longues durées de broyage l'alliage Fe-Si est déjà formé, donc moins de changements sont attendus sur l'aimantation. Cela est en bon accord avec les résultats obtenus pour le paramètre de réseau qui augmente entre 12 et 20 heures de broyage mécanique.

Ces résultats sont similaires et donc cohérents avec ceux issus de la diffraction neutronique, qui montrent que le moment magnétique de l'alliage diminue pendant le broyage mécanique, de 2,19 μ_B (moment magnétique du Fe pur) pour l'échantillon de départ (ss) à 1,998 μ_B après 20 heures de broyage mécanique.

La Figure 5.28 montre l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage pour les alliages de Fe contenant 4,5%, 6,5%, 10% et respectivement 15% massique de silicium. Nous pouvons observer la même tendance à la diminution de l'aimantation à saturation pendant la formation de l'alliage pour tous les alliages broyés mécaniquement. La différence entre l'aimantation de la poudre avant et après recuit (ΔM) augmente avec l'augmentation de la teneur en silicium. Ceci est dû au fait que les teneurs faibles en Si conduisent à une plus rapide formation de la solution solide par broyage mécanique, aux dépends de la formation du compose Fe_3Si pendant le recuit. L'évolution de l'aimantation nous montre aussi qu'après 8 heures de broyage tous les alliages sont déjà formés, l'aimantation à saturation reste, donc, constante pour tous les alliages.

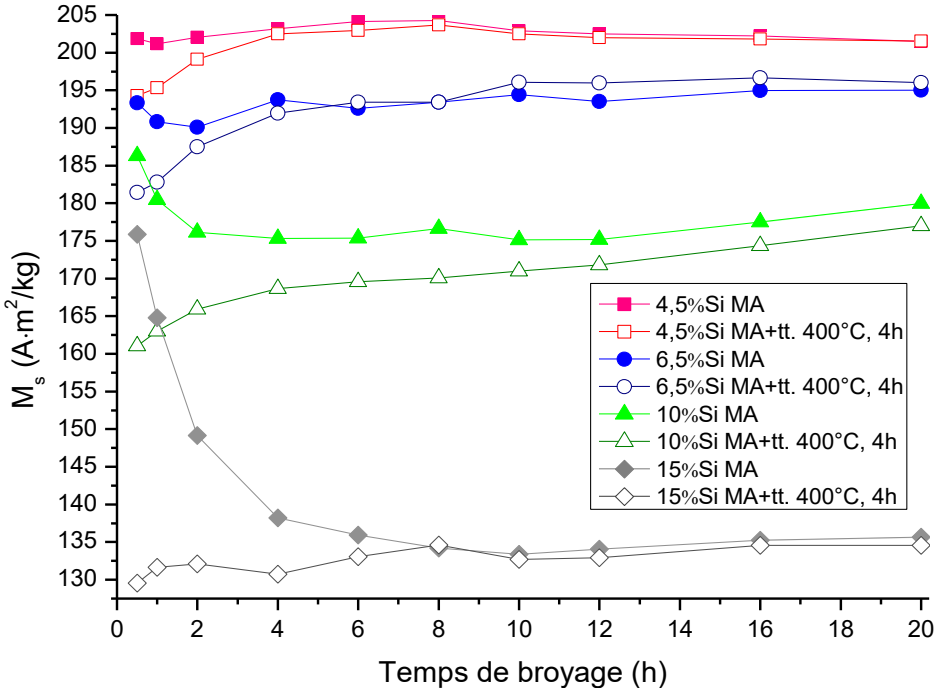


Figure 5.28. Aimantation à saturation en fonction du temps de broyage pour les poudres de Fe ayant un teneur en silicium de 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique

L'aimantation à saturation en fonction de la teneur en silicium est montrée sur la Figure 5.29 pour tous les alliages Fe-Si déjà formés par broyage mécanique (8 heures de broyage). Nous pouvons observer qu'après 8 heures de broyage, la valeur de l'aimantation à saturation est approximativement la même avant et après recuit. Ceci tend à confirmer que 8 heures de broyage mécanique permettent la formation de l'alliage, le traitement thermique n'étant pas déterminant pour cette durée de broyage.

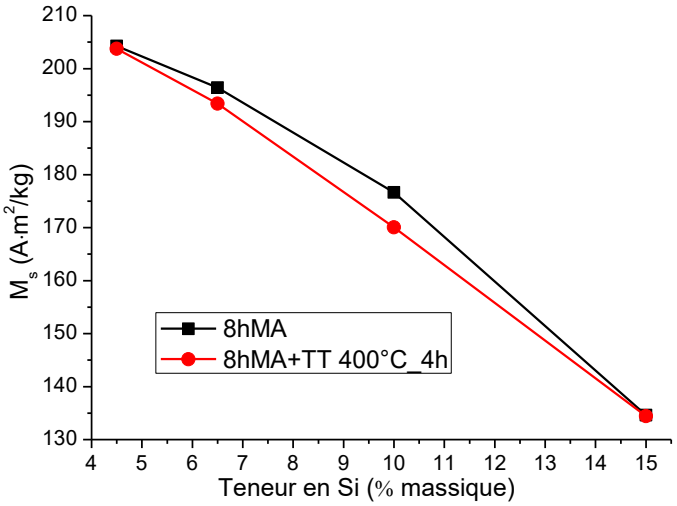


Figure 5.29. Aimantation à saturation en fonction de la teneur en silicium pour les alliages broyés mécaniquement pendant 8 heures de broyage et ceux ayant subi un traitement thermique post broyage

La figure montre aussi que l'aimantation à saturation diminue rapidement avec le contenu en silicium pour tous les échantillons, avant et après le traitement thermique à 400 °C pendant 4 heures. Cela est dû au fait que le silicium diminue l'aimantation du fer.

5.6. Conclusions

Les alliages Fe-Si avec un contenu de 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique de Si ont été obtenus par mécanosynthèse pour des temps de broyage allant jusqu'à 20 heures. Les analyses de diffraction de rayons X montrent que les alliages avec 4,5%, 6,5% et 10% massique de Si sont déjà formés après 4 heures de broyage, alors que pour l'alliage à forte teneur en Si (15% massique), après 12 heures de broyage il n'est pas encore formé. Pour les faibles temps de broyage, le recuit à 400 °C pendant 4 heures conduit à la formation du composé Fe_3Si. Lorsque la formation de la solution solide de Si en Feα par broyage mécanique est complète (>4 heures de broyage), l'effet du traitement thermique est seulement de réduire les contraintes de second ordre introduites dans la poudre par la mécanosynthèse.

Les analyses de diffraction neutroniques effectuées sur la poudre de Fe avec 10% massique de Si broyé mécaniquement jusqu'à 20 heures confirment les résultats obtenus par la diffraction de rayons X. Ils montrent qu'après 2 heures de broyage mécanique la poudre est formée seulement d'une solution solide de Si en Feα.

Le paramètre de maille diminue rapidement jusqu'à 2 heures de broyage (pendant la formation de l'alliage) et reste constant après jusqu'à 12 heures de broyage mécanique. Entre 12 et 20 heures de broyage, le paramètre de maille connait une légère augmentation qui peut être dû à la contamination de la poudre.

La taille de cristallites de la solution solide de Fe-Si diminue avec l'augmentation du temps de broyage, jusqu'à environ 14 ± 2 nm au bout de 8 h de broyage. Au-delà de 8 heures de broyage, la taille des cristallites reste à peu près la même jusqu'à 20 heures de broyage.

Les courbes DSC montrent un pic exothermique à environ 450 °C pour les échantillons broyés jusqu'à 4 heures, cela est dû à la formation du composé Fe_3Si pendant le traitement thermique. Ce pic exothermique est présent pour toutes les teneurs en silicium (4,5%, 6,5% et 15% massique de silicium). L'augmentation du temps de broyage conduit à une diminution

de la quantité de Fe_3Si formée par recuit au cours de l'analyse par DSC. La température de Curie diminue avec l'augmentation de la teneur en silicium depuis environ 725 °C pour l'alliage contenant 4,5% massique Si, jusqu'à environ 550 °C pour l'alliage avec une teneur de 15% massique de silicium.

Les analyses thermomagnétiques montrent la formation progressive d'alliage Fe-Si par l'évolution de la température de Curie de l'alliage broyé à une valeur en accord avec la température de Curie (T_C) de l'échantillon fondu à l'arc électrique. Pour les échantillons broyés jusqu'à 4 heures, une transition ferromagnétique - paramagnétique peut être observée sur une large plage de températures avant et après recuit, ce qui est indicatif d'une gamme de composition Fe-Si.

L'aimantation à saturation décroît rapidement pendant le broyage mécanique, pour les faible temps de broyage (jusqu'à 4 heures), pendant la formation progressive de l'alliage Fe-Si. L'apparition de Fe_3Si qui est formé au cours du recuit conduit à une aimantation à saturation plus petite. Pour des temps de broyage plus longs, la différence entre les valeurs de l'aimantation à saturation avant et après recuit est diminuée en raison de l'augmentation de la quantité de Si dans la solution solide Feα qui est formée au cours du broyage, aux dépens du composé Fe_3Si qui aurait pu se former autrement au cours du traitement thermique.

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. Alloys Compd., vol. 352, no. 1–2, pp. 34–40, 2003.

[2] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Prog. Mater. Sci., vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.

[3] C. D. Stanciu, T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, "Characterisation of the Fe-10 wt. % Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing" – soumis à J. Magn. Magn. Mater..

[4] M. P. C. Kalita, A. Perumal, A. Srinivasan, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe75Si25 powders prepared by mechanical alloying," J. Magn. Magn. Mater., vol. 320, no. 21, pp. 2780–2783, 2008.

[5] E. Gaffet, N. Malhouroux, M. Abdellaoui, "Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system," J. Alloys Compd., vol. 194, no. 2, pp. 339–360, 1993.

[6] N. V. Ershov, V. A. Lukshina, B. K. Sokolov, Y. P. Chernenkov, V. I. Fedorov, "B2 and D03 clusters in soft magnetic single crystal Fe1−xSix alloys with induced magnetic anisotropy" Third Mosc. Int. Symp. Magn. 2005, vol. 300, no. 1, pp 469–472, 2006.

[7] B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan, H. H. Hng, "Production and annealing of nanocrystalline Fe–Si and Fe–Si–Al alloy powders," Mater. Sci. Eng. A, vol. 371, no. 1–2, pp. 210–216, 2004.

[8] B. H. Toby, "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?", Powder Diffr., vol. 21, no. 1, pp. 67–70, 003/001 2006.

[9] C. D. Stanciu, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "Synthesis of the Fe-6.5% wt. Si Alloy by Mechanical Alloying," Adv. Eng. Forum, vol. 13, pp. 109–113, 2015.

[10] C. Wivel, S Morup, "Improved computational procedure for evaluation of overlapping hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectra", J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 14, pp. 605-610, 1981.

[11] C.L. Chien, H.S. Chen, "Correlation of Isomer Shift and Hyperfine Field in Amorphous $(Fe_{0.2}Co_{0.8})_{80}P_{17}Al_3$", J. Phys. Colloques, vol. 40, pp. 118-119, 1979.

[12] I. Vincze, F. van der Woude, JM Friedt, “Correlation between the hyperfine-parameter distributions determined by Fe^{57} Mössbauer spectroscopy” Phys Rev. B, vol. 33, pp. 5050-5053, 1986.

[13] A.-F. Lehlooh, S. M. Fayyad, S. H. Mahmood, “Mössbauer Spectroscopy Study of Fe–Si Solid Solution Prepared by Mechanical Milling,” Hyperfine Interact. vol. 139, no. 1, pp. 335–344.

[14] G. Y. Vélez, R. R. Rodríguez, C. A. Melo, G. A. Pérez Alcázar, L. E. Zamora, J. A. Tabares, “Mössbauer and XRD study of the Fe65Si35 alloy obtained by mechanical alloying,” Hyperfine Interact., vol. 203, no. 1, pp. 93–97, 2011.

[15] C. D. Stanciu, T. F. Marinca, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, “Characterisation of the Fe-10%Si Nanocrystalline Powder Obtained by Mechanical Alloying and Annealing” - soumis

[16] C. D. Stanciu, T. F. Marinca, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, “Characterisation of the Fe-15%Si Nanocrystalline Powder Obtained by Mechanical Alloying and Annealing” - soumis

[17] E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, “Mössbauer spectroscopy study of the disordering process of Fe70Si30 alloy,” SI ISMANAM 2013, vol. 615, Supplement 1, no. 0, pp. S169–S172, 2014.

[18] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, “Synthesis of nanocrystalline Supermalloy powders by mechanical alloying: A thermomagnetic analysis,” Proc. Jt. Eur. Magn. Symp., vol. 322, no. 9–12, pp. 1548–1551, 2010.

[19] C. Suryanarayana, “Chapter 4 Mechanical alloying,” in Pergamon Materials Series, vol. Volume 2, C. Suryanarayana, Ed. Pergamon, 1999, pp. 49–85.

[20] S.-H. Kim, Y. J. Lee, B.-H. Lee, K. H. Lee, K. Narasimhan, Y. D. Kim, “Characteristics of nanostructured Fe–33 at.%Si alloy powders produced by high-energy ball milling,” J. Alloys Compd., vol. 424, no. 1–2, pp. 204–208, 2006.

[21] N. V. Ershov, Y. P. Chernenkov, V. A. Lukshina, V. I. Fedorov, B. K. Sokolov, “The structural origin of induced magnetic anisotropy in α-Fe1−xSix alloys,” Proc. Fifth Int. Symp. Hysteresis Micromagnetic Model. Proc. Fifth Int. Symp. Hysteresis Micromagnetic Model., vol. 372, no. 1–2, pp. 152–155, 2006.

Chapitre 6. Caractérisations des poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe

Ce chapitre est dédié aux caractérisations des poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe, ayant différentes teneurs en Fe90Si10 obtenus par broyage mécanique. L'influence du temps de broyage et de la teneur en Fe90Si10 du composite sur la structure et la morphologie des poudres est montrée par les analyses de diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et EDX. La stabilité thermique des composites est étudiée à l'aide des analyses calorimétriques différentielles. Les propriétés magnétiques de poudres obtenues par broyage mécanique sont déterminées par mesures d'aimantation et analyses thermomagnétiques. L'influence de la teneur en Fe90Si10 est aussi discutée.

Les composites sont un groupe important de matériaux qui contiennent une combinaison de deux ou plusieurs matériaux différents avec une interface claire entre eux. Les composites ont l'avantage qu'ils combinent les propriétés de la matrice avec celles du matériau de renforcement [1]. Récemment, les matériaux composites magnétiques doux (SMC) sont largement étudiés pour des applications dans des domaines comme les ordinateurs, les télécommunications... Les chercheurs ont essayé d'améliorer les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques doux en sélectionnant des matériaux avec des propriétés différentes, complémentaires [2]. Ils ont fait des recherches sur les matériaux composites à base de Fe-Si [3-6] et Ni-Fe [7-10] mais à notre connaissance, le composite de type Ni_3Fe/Fe-Si n'a pas encore été étudié.

6.1. Caractérisation morphologique des poudres composites de type Fe-Si/Ni_3Fe

Nous avons étudié la morphologie des poudres de type Fe90Si10/Ni_3Fe par microscopie électronique à balayage pour pouvoir observer l'évolution de la taille des particules, de leur forme et la tendance d'agglomération/affinement pendant le broyage mécanique. Les images MEB obtenues pour le mélange de poudres de type Ni_3Fe+30%Fe90Si10 et les poudres

broyées mécaniquement pendant 1, 2, 3 et 4 heures sont présentées sur la Figure 6.1. Pour le mélange de départ nous pouvons observer, sur la Figure 6.1.a, deux types des particules, les unes qui sont très petites (Fe90Si10) et les autres qui sont larges (Ni_3Fe), de l'ordre de 100 microns. Nous pouvons observer que le broyage mécanique conduit à une forme et une taille des particules plus homogène [1, 2].

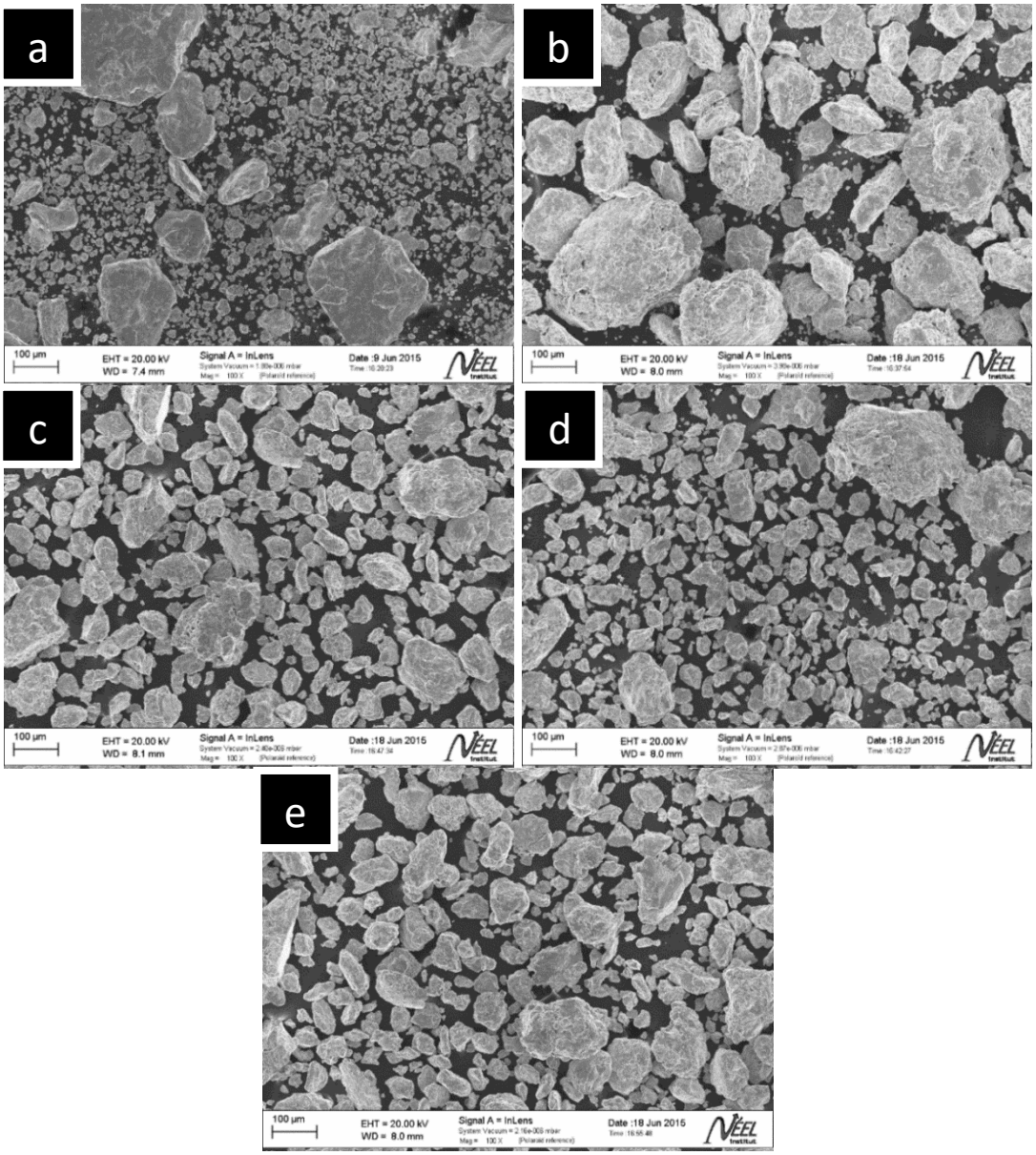


Figure 6.1. Images MEB correspondants aux poudres de type Ni_3Fe/30% massique Fe90Si10 obtenues par mélange (a) et broyage mécanique pendant 1 h (b), 2h (c), 3 h (d) et 4 h (e)

Nous avons étudié aussi l'influence de la teneur en Fe90Si10 sur la morphologie et les dimensions des particules de poudres composites de type Ni_3Fe/Fe90Si10. La Figure 6.2 montre les images MEB obtenus pour la poudre de type Ni_3Fe/Fe90Si10 avec une teneur en

Fe90Si10 de respectivement 20%, 30% et 50% massique, après 4 heures de broyage mécanique. Nous pouvons observer que la dimension des particules diminue avec la teneur en Fe90Si10. Cela peut être dû au fait que l'alliage Fe90Si10 est plus fragile et l'augmentation de la teneur en Fe90Si10 conduit à plus de fractures en défaveur des soudures à froid pendant le broyage mécanique.

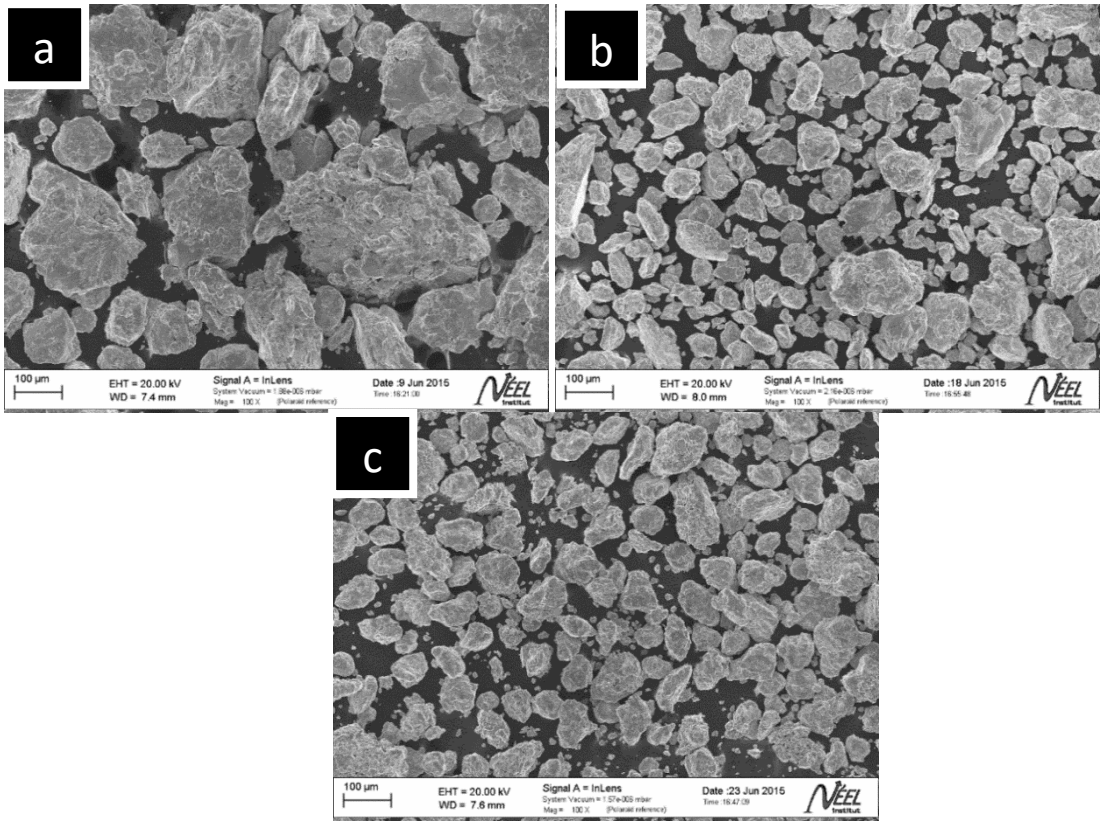


Figure 6.2. Images MEB obtenues en électrons secondaires pour les poudres de type Ni_3Fe/ Fe90Si10 avec une teneur en Fe90Si10 de 20% (a), 30% (b) et 50% massique (c)

Pour mieux observer l'évolution de la distribution des phases pendant le broyage mécanique, nous avons réalisé des analyses EDX sur les poudres mélangées à l'aide de l'homogénéisateur Turbula et les poudres broyées ensemble pendant 4 heures de broyage. La Figure 6.3 montre les cartes de distribution des éléments Ni (pour observer la distribution de l'alliage Ni_3Fe) et Si (Fe90Si10) pour le mélange initial des poudres alliées (a) et les poudres broyées mécaniquement pendant 1 heure (b) et respectivement 3 heures (c). La carte de distribution des éléments obtenue pour le mélange initial des poudres de Ni_3Fe avec 30% Fe90Si10 –Figure 6.3 (a) – nous montre deux types des particules, une qui est riche en Ni (l'alliage Ni_3Fe) et l'autre qui est plus petite et riche en Si (alliage Fe-10% massique Si).

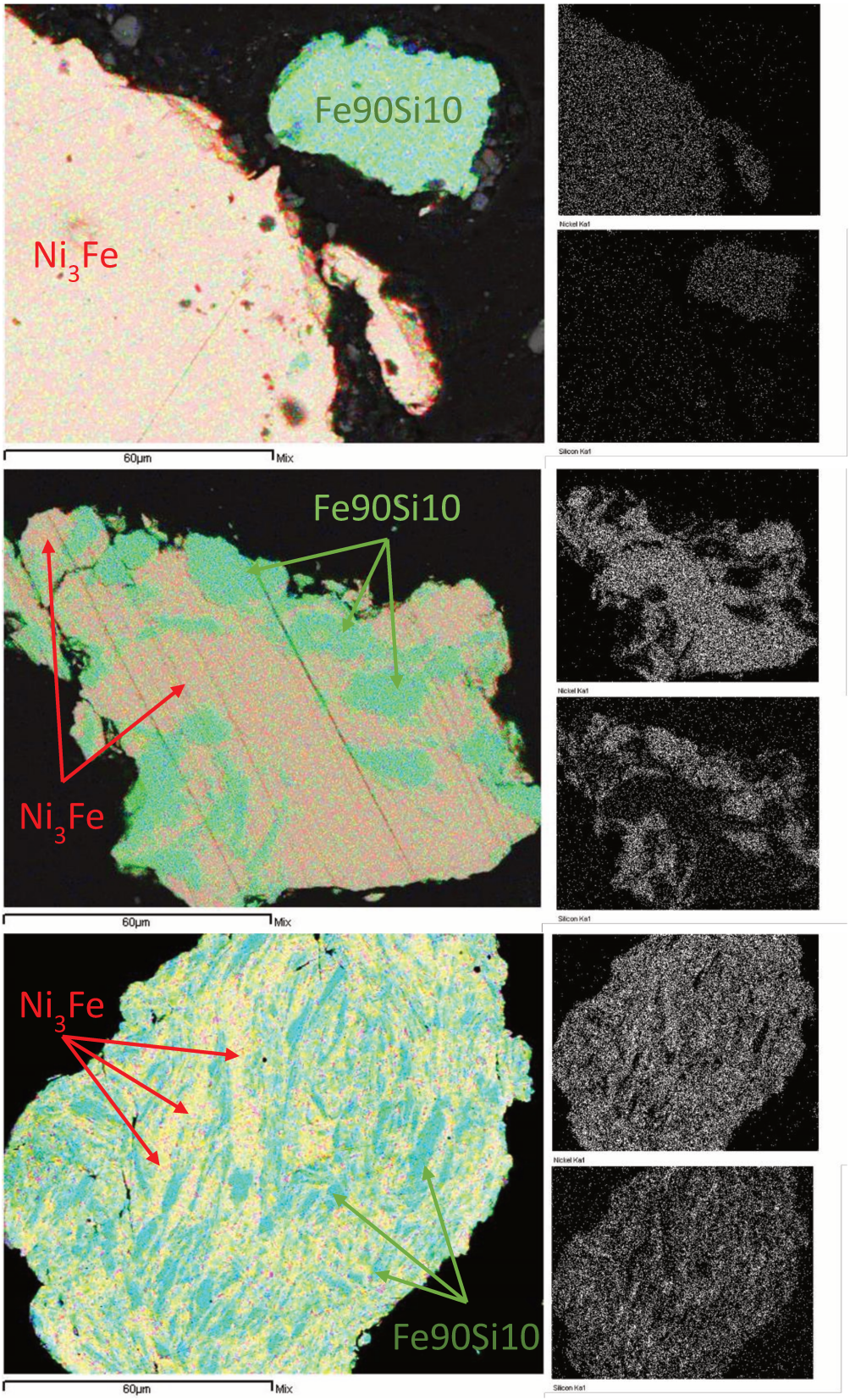


Figure 6.3. Cartes de distribution des éléments Ni (rouge) et Si (verte) pour la poudre composite Ni_3Fe+30%Fe90Si10 : mélange de départ des alliages Ni_3Fe et Fe-10% massique de Si (a) et les poudres broyées ensemble pendant 1 h (b) et 3h (c)

Après 1 heure de broyage mécanique (Figure 6.3 b) nous pouvons observer que l'alliage Fe90Si10 (qui est plus fragile) entre dans les particules de Ni_3Fe qui est plus ductile, les particules devenant composites. Avec l'augmentation du temps de broyage, il est à noter que la distribution des éléments Ni et Fe devient plus homogène. Après 3 heures de broyage mécanique, la composition des particules est plus homogène. Nous pouvons observer sur la Figure 6.3 (c) un seul type de particules composites de type Ni_3Fe/Fe90Si10. Les particules ont un aspect stratifié.

6.2. Structure des poudres de type Fe-Si/Ni_3Fe broyées mécaniquement

L'évolution de la structure des poudres composites de type Ni_3Fe/Fe90Si10 pendant la mécanosynthèse a été étudiée par des analyses de diffraction des rayons X. Nous avons principalement regardé si le broyage mécanique de ces deux alliages conduit à la formation de nouvelles phases. Les diffractogrammes obtenus pour le mélange de départ de type Ni_3Fe+30%Fe90Si10 et les échantillons broyés mécaniquement pendant 1, 2, 3 et 4 heures peuvent être observés sur la Figure 6.4.

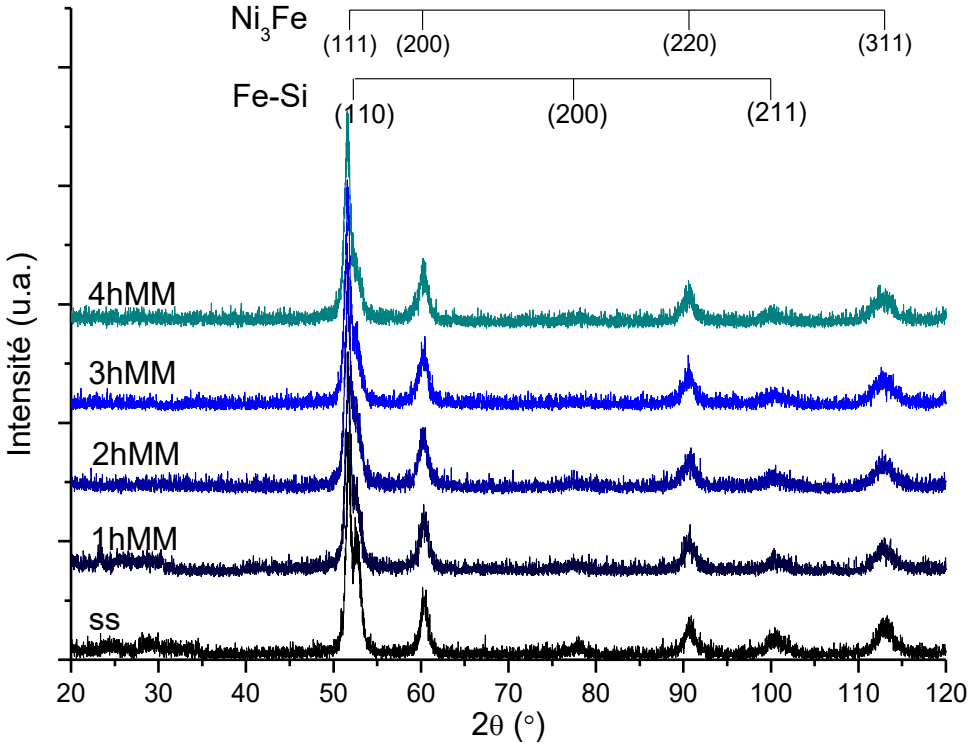


Figure 6.4. Diffractogrammes obtenus pour la poudre Ni_3Fe/30%Fe90Si10 broyée mécaniquement jusqu'à 4 heures. Ss signifie le mélange de départ des deux alliages (λ=1,79 Å)

Les diffractogrammes obtenus pour le mélange de départ et les échantillons broyés jusqu'à 4 heures montrent les pics de Bragg correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe et à la solution solide de Si dans le Feα. Nous pouvons observer que la largeur à mi-hauteur des pics augmente pendant le broyage mécanique, ce qui est dû aux contraintes internes de second ordre induites dans le matériau pendant le broyage mécanique. Les diffractogrammes ne montrent pas l'apparition de nouveaux pics de Bragg pendant le broyage mécanique. Après 4 heures de broyage, nous remarquons que les pics correspondants à la solution solide de Si dans le Feα et l'alliage Ni_3Fe sont encore présents dans les diffractogrammes. Cela peut être mieux observé sur la Figure 6.5 qui est un agrandissement (à des angles 2 theta petits) autour les pics de Bragg (111) de Ni_3Fe et (110) correspondant à l'alliage Fe_3Si.

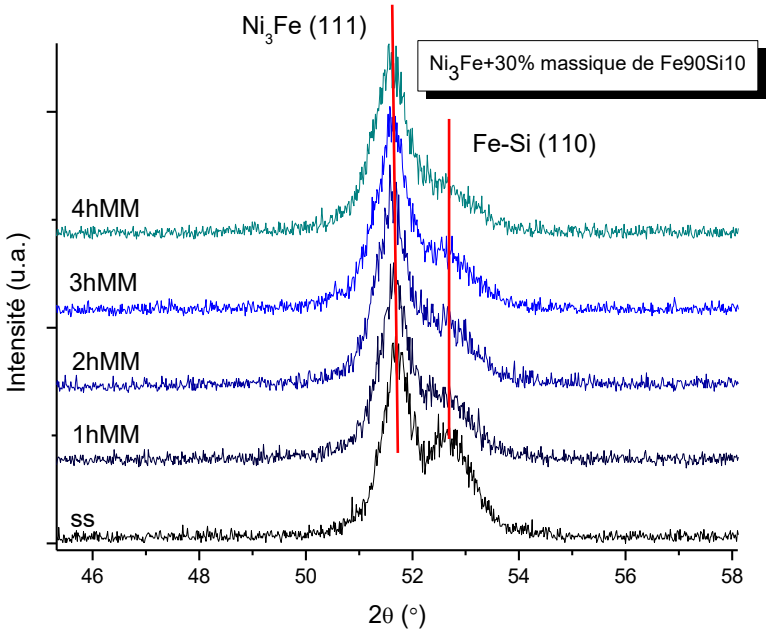


Figure 6.5. Détail sur les pics de Bragg (111) de Ni_3Fe et (110) correspondant à Fe_3Si de la poudre Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 broyée mécaniquement pour 1, 2, 3 et 4 heures (λ=1.79 Å)

Nous pouvons observer que la position des pics de Bragg ne se déplace pas pendant le broyage mécanique, ce qui signifie qu'après 4 heures de broyage mécanique il n'y a pas eu une diffusion significative entre les deux alliages (le composé intermétallique Ni_3Fe et l'alliage de Fe-10% massique de silicium) et la poudre reste composite et il ne forme pas un seul alliage Ni-Fe-Si.

Nous avons aussi étudié l'influence de la teneur en Fe90Si10 sur la structure du composite pendant le broyage mécanique. Sur la Figure 6.6, nous pouvons observer les diffractogrammes obtenus pour les poudres de type Ni_3Fe/Fe90Si10, avec une teneur en Fe90Si10 de 20%, 30% et 50% massique, après 4 heures de broyage mécanique.

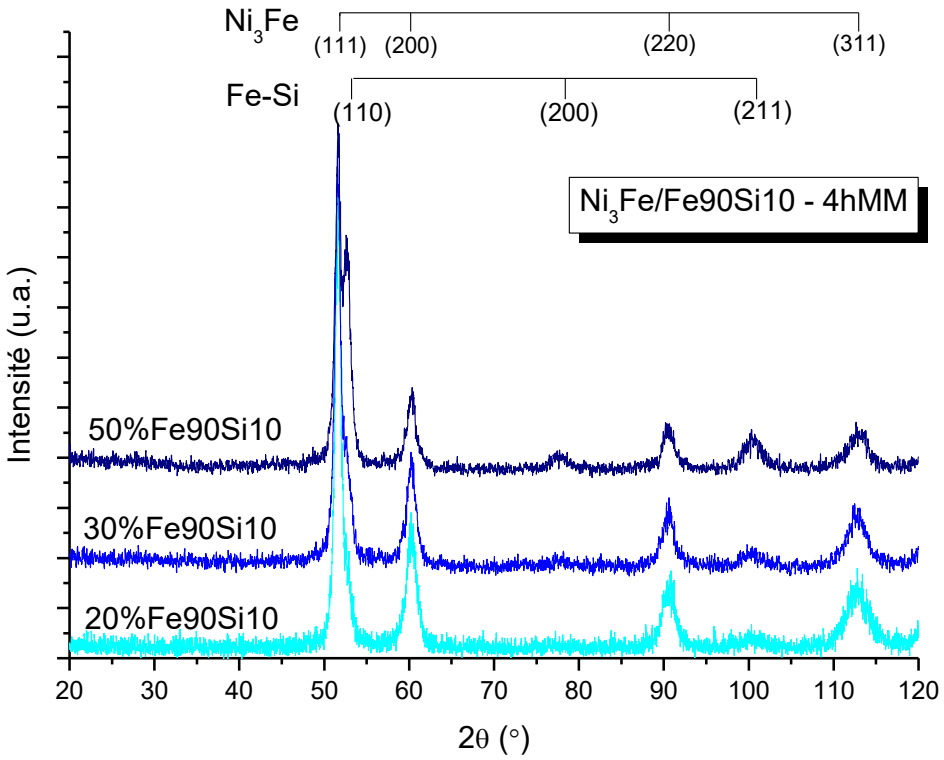


Figure 6.6. Diffractogrammes obtenus après 4 heures de broyage pour les poudres de Ni_3Fe avec 20%, 30% et 50% de Fe90Si10

Nous pouvons observer que les pics correspondants aux deux alliages (Ni_3Fe et Fe90Si10) sont présents dans les diffractogrammes pour toutes les compositions après 4 heures de broyage mécanique. Cela suggère que 4 heures de broyage mécanique ne conduit pas à l'alliage des éléments des deux phases, mais la poudre reste composite.

6.3. Stabilité thermique des poudres Fe-Si/Ni_3Fe

La stabilité thermique des poudres de type Permalloy/Fe90Si10 obtenues par mécanosynthèse a été étudiée par des analyses DSC dans l'intervalle de températures 30 – 900 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/minute. La Figure 6.7 présente les courbes DSC

obtenues pour le mélange des poudres de Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10 et les poudres obtenues après 1, 2, 3 et respectivement 4 heures de broyage mécanique.

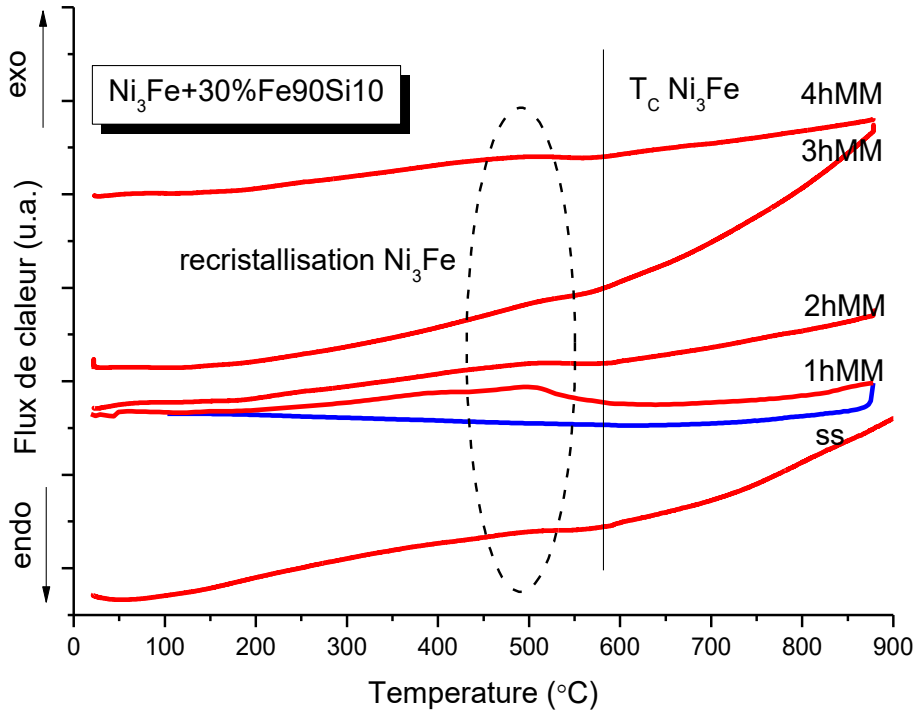


Figure 6.7. Courbes DSC obtenues pour le mélange des poudres de Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10 et les poudres obtenues après 1, 2, 3 et respectivement 4 heures de broyage mécanique

Nous pouvons observer un changement de pente autour de la température de 600 °C sur les courbes DSC obtenues pour tous les échantillons. Ce changement de pente peut être dû à la température de Curie du composé intermétallique Ni_3Fe. De plus, près de la température de 500 °C, un pic exothermique peut être observé, ce qui peut être dû à la recristallisation du composé intermétallique Ni_3Fe pendant le chauffage [12, 13]. Signalons que ce pic est présent aussi pour les poudres contenant 20% et 50% de Fe90Si10. Pour confirmer, nous avons réalisé des analyses de diffraction de rayons X sur les poudres, après un traitement thermique à 600 °C. Les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 6.8. Pour comparaison, le diffractogramme obtenu pour la poudre de Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 broyé mécaniquement pendant 4 heures est aussi montré.

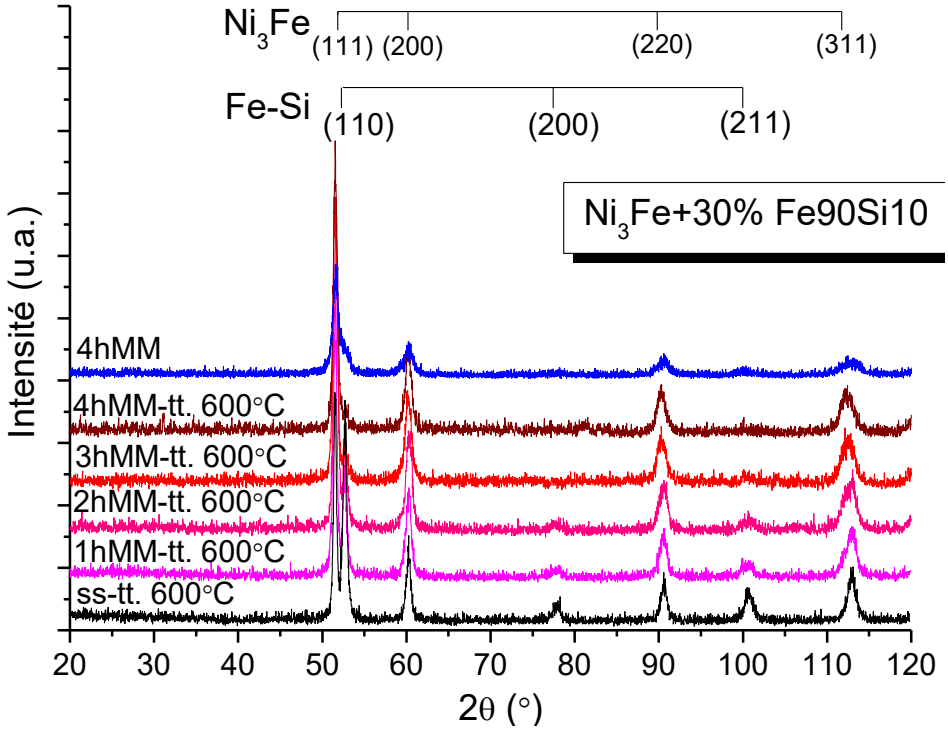


Figure 6.8. Diffractogrammes obtenus pour les poudres de type Ni_3Fe/30% Fe90Si10, après recuit à 600 °C

Nous pouvons observer sur la Figure 6.8 que tous les pics correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe et à l'alliage de Fe-10% massique de Si sont présents dans les diffractogrammes et qu'il n'y apparaît pas des nouveaux pics. La Figure 6.9 montre un agrandissement pour des angles 2 theta petits sur les pics de Bragg (111) de Ni_3Fe et (110) correspondant à l'alliage Fe_3Si, pour une meilleure observation.

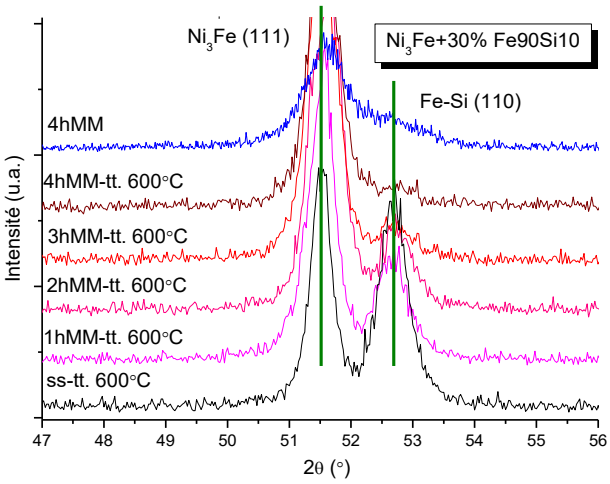


Figure 6.9. Détail sur les pics de Bragg (111) de Ni_3Fe et (110) correspondant à l'alliage Fe_3Si.

La présence des pics des deux phases après broyage mécanique et recuit sur le diffractogramme couplée avec le fait qu'il n'y a pas des nouveaux pics nous montre que le

chauffage à 600 °C des poudres de type Ni_3Fe/Fe90Si10 broyées mécaniquement jusqu`à 4 heures ne conduit pas à la formation de nouvelles phases. Les analyses de diffraction de rayons X confirment, donc, que le pic exothermique qui apparait à environ 500 °C sur les courbes DSC (Figure 6.7) est dû à la recristallisation de l'alliage Ni_3Fe.

6.4. Propriétés magnétiques et thermomagnétiques des poudres composites

Pour étudier la variation de l'aimantation en température, nous avons réalisé des analyses thermomagnétiques sur une balance de type Faraday aux températures allant jusqu'à 900 °C. Les mesures ont été réalisées sur les poudres composites de type Permalloy/Fe90Si10, avec un contenu de 20%, 30% et respectivement 50% massique Fe90Si10. La Figure 6.10 présente l'évolution de l'aimantation en fonction de la température pour le mélange des poudres de Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 et pour les poudres broyées mécaniquement pendant 1, 2, 3 et 4 heures. Les courbes thermomagnétiques obtenues pour les poudres avec une teneur de 20% et 50% massique de Fe90Si10 sont similaires.

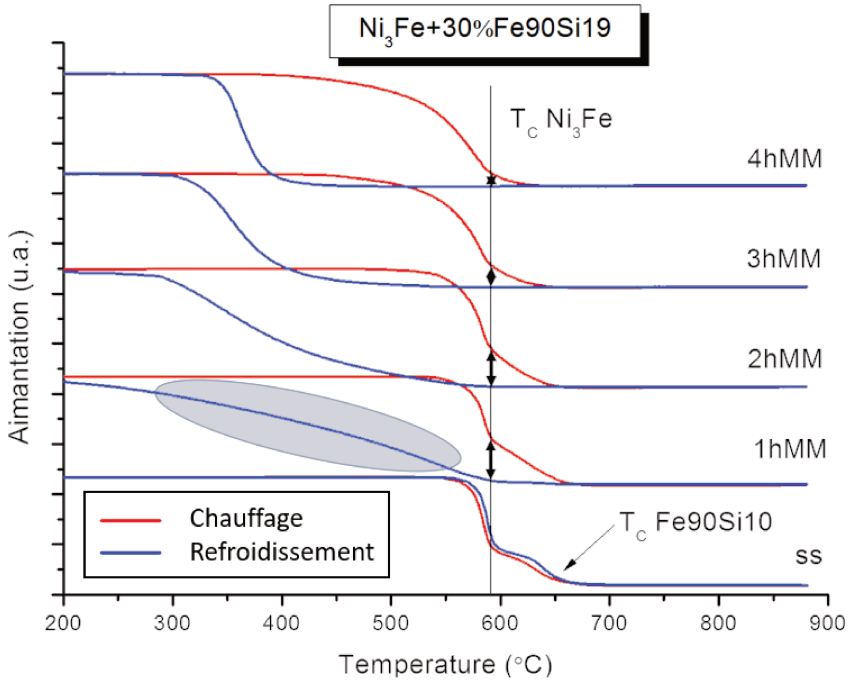


Figure 6.10. Courbes thermomagnétiques obtenues pour le composite de type Permalloy/30% Fe90Si10 broyé mécaniquement pendant 1, 2, 3 et 4 heures. Le mélange de départ est aussi montré pour comparaison

Pour le mélange initial des poudres nous pouvons observer deux températures de Curie correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe (590 °C) et à l'alliage Fe90Si10 (660 °C) [13, 14]. La température de Curie de l'alliage Ni_3Fe peut être observée sur les courbes de chauffage jusqu'à 2 heures de broyage. Des résultats similaires ont été obtenus aussi pour les poudres composites de Ni_3Fe + 20% Fe90Si10. Pour les poudres broyées mécaniquement pendant 3 et 4 heures, les courbes de refroidissement montrent une transition ferro-para sur un intervalle de températures croissantes, qui peut être due au passage du Fe et Si en Ni_3Fe. La phase qui reste est de plus en plus pauvre en Fe avec l'augmentation de la durée de broyage, fait qui conduit à une aimantation plus faible. Cela est suggéré par la différence d'aimantation après le passage de Ni_3Fe dans le domaine paramagnétique (repéré sur la figure par des flèches noires). Au bout d'une heure de broyage mécanique, le chauffage jusqu'à 900 ° C conduit à la formation de nouvelles phases ayant des températures de Curie dans une large plage de températures, ce qui peut être observé sur la courbe de refroidissement (en zone bleue clair). Cet intervalle de température diminue avec l'augmentation de la durée de broyage jusqu'à 4 heures, quand nous pouvons observer une température de Curie unique sur la courbe de refroidissement. Cette température de Curie peut être observée à 400 ° C et correspond à l'alliage Ni52Fe45Si3. Dans le diagramme Fe-Ni [15], cette température de Curie correspond à un alliage avec une teneur de Ni d'environ 45% atomique. Considérant que la présence de Si dans l'alliage baisse la température de Curie, cette hypothèse est en bon accord avec le diagramme de phases Fe-Ni. Le Tableau 6.1 montre les alliages obtenus après les mesures thermomagnétiques, leurs températures de Curie et les correspondances dans le diagramme Fe-Ni.

Tableau 6.1. Correspondances entre la température de Curie obtenu après le chauffage à 900 °C des poudres broyées pendant 4 heures et le diagramme de phases Fe-Ni

Composite (%massique de Fe90Si10)	20	30	50
Alliage (%massique)	Ni60Fe38Si2	Ni52Fe45Si3	Ni38 Fe57Si5
Température de Curie (°C)	510	400	380
Correspondance dans le diagramme Fe-Ni	50%Ni	45%Ni	-

Pour confirmer les résultats obtenus par les analyses thermomagnétiques nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X sur les poudres après le chauffage à 900°C. Les diffractogrammes obtenus pour les poudres composites de Ni_3Fe + 30% Fe90Si10 broyées jusqu'à 4 heures et soumises au recuit à 900 °C sont montrés sur la Figure 6.11. Pour comparaison, la figure montre aussi le diffractogramme obtenu pour la poudre broyée pendant 4 heures sans recuit.

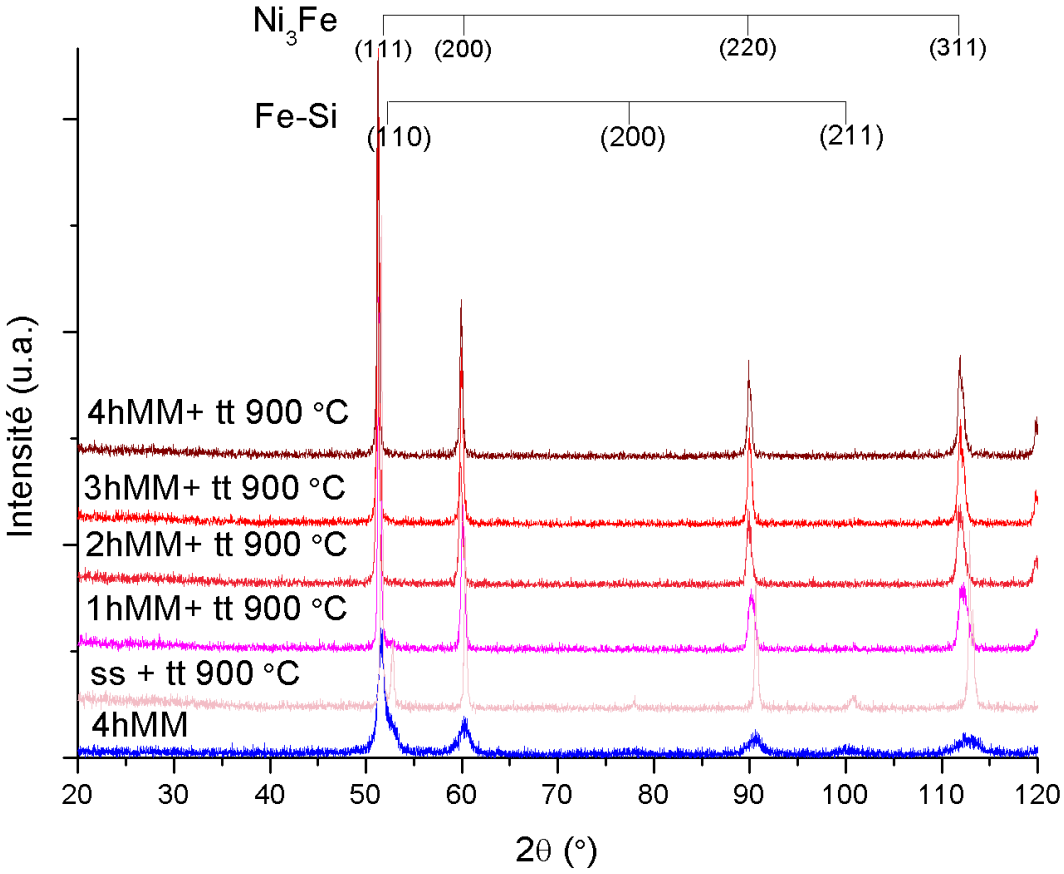


Figure 6.11. Diffractogrammes obtenus pour les poudres composites de départ et les poudres de type Ni3Fe/30% Fe90Si10 broyées mécaniquement pendant 1, 2, 3 et 4 heures et soumises au recuit à 900 °C. Pour comparaison, le diffractogramme de la poudre broyée mécaniquement pendant 4 heures est aussi présenté.

Nous pouvons observer qu'après le recuit à 900°C, pour la poudre de départ (mélange entre Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10) les pics correspondants à ces deux alliages sont encore présents dans le diffractogramme, ce qui indique que la diffusion n'apparait pas à ce stade. Après broyage mécanique, pour tous les temps de broyage, les pics correspondants à l'alliage de Fe-Si ont complétement disparus des diffractogrammes. Dans le diffractogramme obtenu après 1 heure de broyage, nous pouvons observer que les pics ne sont pas

symétriques, ce qui suggère que la poudre est formée de plusieurs phases. Cette tendance est moins marquée pour la poudre broyée pendant 2 et 3 heures, mais disparaît après 4 heures de broyage mécanique et recuit à 900 °C. Cela signifie qu'après recuit, la poudre broyée pendant 4 heures est formée d'une seule phase, ayant la structure du Permalloy. La Figure 6.12 montre en détail les pics obtenus à des petits angles pour la poudre de type Ni_3Fe +30% massique de Fe90Si10. Ici nous pouvons mieux voir la disparition des pics de Bragg correspondants à l'alliage Fe90Si10.

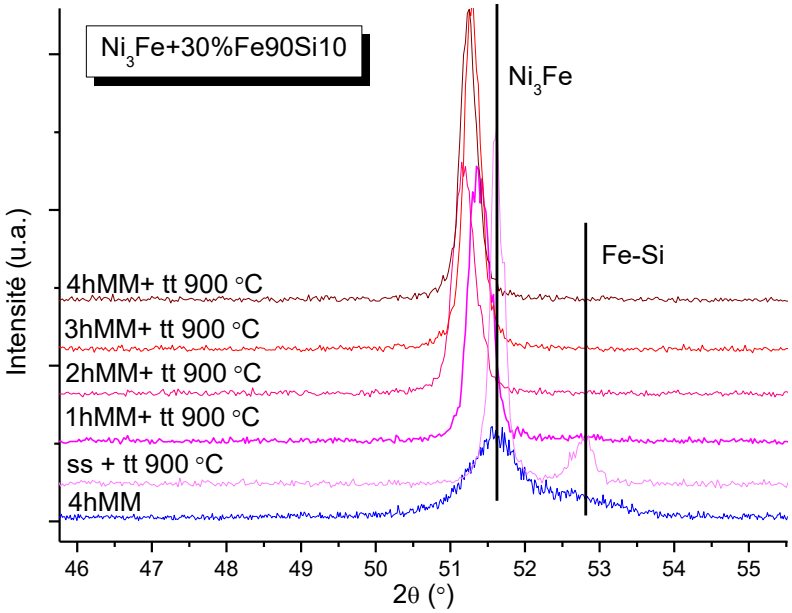


Figure 6.12. Détail sur les pics de Bragg (111) de Ni_3Fe et (110) de Fe90Si10 pour la poudre Ni_3Fe +30% massique de Fe90Si10 broyé mécaniquement jusqu'à 4 heures, après le chauffage à 900 °C pendant les analyses thermomagnétiques

Nous pouvons aussi observer le déplacement du pic (111) de Ni_3Fe vers des angles plus petits. Cela peut être dû à la formation d'un nouvel alliage pendant le chauffage à 900 °C. La même chose se passe pour les autres compositions, avec 20% et 50% massique de Fe90Si10. Ces résultats confirment l'hypothèse que le chauffage à 900 °C pendant la mesure thermomagnétique de la poudre composite de Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 conduit à la formation d'un alliage avec 52% massique de Ni, 45% massique de Fe et 3% massique de Si.

La Figure 6.13 montre les courbes d'aimantation obtenues pour le mélange de départ de poudres de Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10 et pour les poudres broyées jusqu`à 4 heures. Les courbes obtenues pour les deux autres compositions, avec 20% et 50% massique de Fe90Si10 sont similaires.

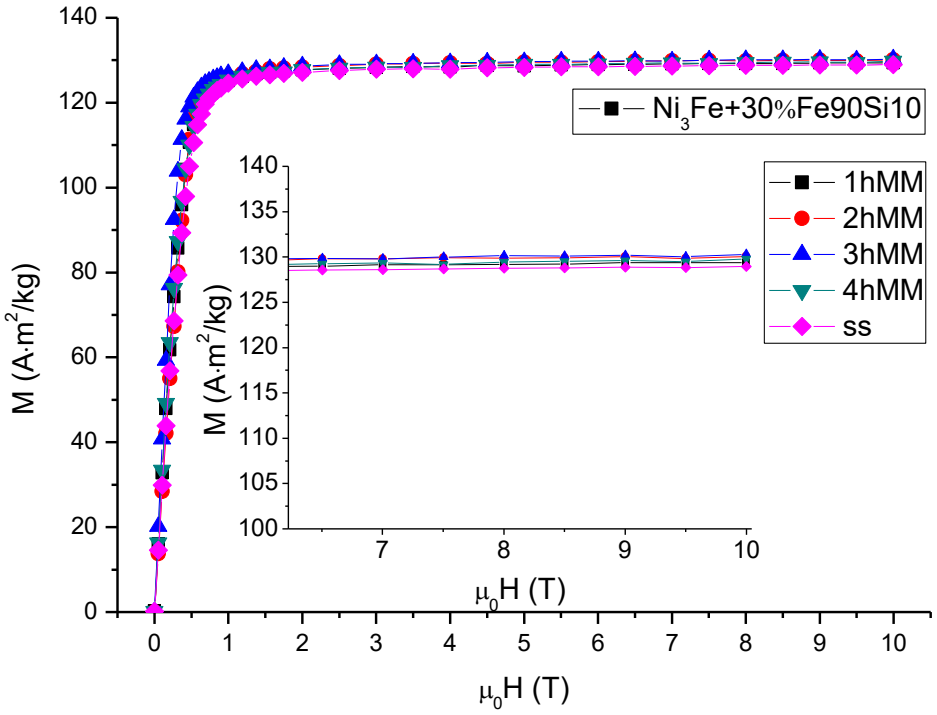


Figure 6.13. Aimantation spontanée en fonction du champ magnétique obtenu à 300 K pour le composite de type Permalloy/Fe90Si10 broyé mécaniquement jusqu'à 4 heures

A partir des courbes d'aimantation, l'aimantation à saturation est définie à des champs magnétiques de plus de 4 T. L'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage est présentée sur la Figure 6.14. Nous pouvons observer que l'aimantation à saturation des poudres composites augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10.

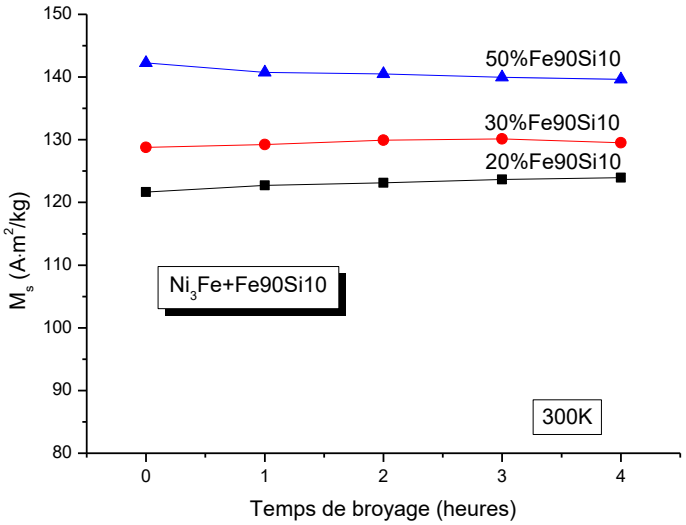


Figure 6.14. Aimantation à saturation en fonction du temps de broyage obtenu pour le composite de type Permalloy/Fe90Si10

L'aimantation à saturation obtenue pour les poudres de type Ni_3Fe/Fe90Si10 reste relativement constante pendant le broyage mécanique et sa valeur après 4 heures de broyage est 123 Am^2/kg pour la poudre de Ni_3Fe+20%Fe90Si10, 131 Am^2/kg pour la poudre avec une teneur en Fe90Si10 de 30% et 142 Am^2/kg avec la composition Ni_3Fe+50%Fe90Si10. Le fait que la valeur de l'aimantation à saturation ne présente pas de changements pendant le broyage mécanique confirme les résultats obtenus par les analyses de diffraction des rayons X et microanalyses chimiques (EDX) qui disent que le broyage du Ni_3Fe avec le Fe90Si10 pendant des durées allant jusqu'à 4 heures ne conduit pas à la diffusion des éléments de ces deux alliages, mais seulement à un matériau composite homogène.

6.5. Conclusions

L'étude menée dans ce chapitre indique que nous avons obtenu des poudres composites de type Permalloy/ Fe90Si10, avec une teneur de 20%, 30% et 50% massique de Fe90Si10 par broyage mécanique.

Les images MEB montrent que le broyage mécanique conduit à une forme et une distribution des particules plus homogènes. L'augmentation de la teneur en Fe90Si10 conduit à une diminution de la taille des particules après le broyage mécanique. Les analyses EDX montrent qu'après 4 heures de broyage mécanique, la poudre est homogène et formée de particules de Ni_3Fe avec des particules fines de Fe90Si10 incorporées. Les particules composites obtenues ont un aspect stratifié.

Les analyses de diffraction de rayons X confirment le fait que les éléments de ces deux phases ne s'allient pas après 4 heures de broyage mécanique par le fait que les pics de Bragg correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe et à la solution solide de αFe(Si) sont encore présents pour toutes les compositions.

Les analyses DSC relèvent un pic exothermique à environ 600 °C qui correspond à la température de recristallisation du composé intermétallique Ni_3Fe.

Les analyses thermomagnétiques ont montré que le chauffage à 900 °C des poudres composites broyées mécaniquement conduit à la formation des nouveaux alliages. La

température de Curie des alliages formés par chauffage diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10.

L'aimantation à saturation des composites augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10, mais reste constante pendant le broyage mécanique, confirmant que le broyage mécanique pendant 4 heures conduit à la formation d'une poudre composite homogène.

Bibliographie

[1] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, “Mechanically alloyed nanocomposites,” Prog. Mater. Sci., vol. 58, no. 4, pp. 383–502, 2013.

[2] W. Ding, L. Jiang, Y. Liao, J. Song, B. Li, G. Wu, “Effect of iron particle size and volume fraction on the magnetic properties of Fe/silicate glass soft magnetic composites,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 378, pp. 232–238, 2015.

[3] M. Abdellaoui, “Microstructural and thermal investigations of iron–silicon nanocomposite materials synthesised by rod milling,” J. Alloys Compd., vol. 264, no. 1–2, pp. 285–292, 1998.

[4] M. Anhalt, B. Weidenfeller, “Dynamic losses in FeSi filled polymer bonded soft magnetic composites,” Proc. 17th Int. Symp. Soft Magn. Mater. Proc. 17th Int. Symp. Soft Magn. Mater., vol. 304, no. 2, pp. e549–e551, 2006.

[5] X. A. Fan, Z. Y. Wu, G. Q. Li, J. Wang, Z. D. Xiang, Z. H. Gan, “High resistivity and low core loss of intergranular insulated Fe–6.5 wt.%Si/SiO2 composite compacts,” Mater. Des., vol. 89, pp.1251-1258, 2016.

[6] M. Zakeri, M. R. Rahimipour, S. K. Sadrnezhad, “In situ synthesis of FeSi–Al2O3 nanocomposite powder by mechanical alloying,” J. Alloys Compd., vol. 492, no. 1–2, pp. 226–230, 2010.

[7] S. Azadehranjbar, F. Karimzadeh, M. H. Enayati, “Development of NiFe-CNT and Ni3Fe-CNT nanocomposites by mechanical alloying,” Adv. Powder Technol., vol. 23, no. 3, pp. 338–342, 2012.

[8] I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop, “AC magnetic properties of the soft magnetic composites based on nanocrystalline Ni–Fe powders obtained by mechanical alloying,” Proc. 17th Int. Conf. Magn. Int. Conf. Magn., vol. 310, no. 2, Part 3, pp. 2474–2476, 2007.

[9] A. Hossein Taghvaei, A. Ebrahimi, M. Ghaffari, K. Janghorban, “Investigating the magnetic properties of soft magnetic composites based on mechanically alloyed nanocrystalline Fe–5 wt% Ni powders,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 323, no. 1, pp. 149–155, 2011.

[10] T.F. Marinca, B.V. Neamţu, F. Popa, V.F. Tarţa, P. Pascuta, A.F. Takacs, I. Chicinaş, “Synthesis and characterization of the NiFe2O4/Ni3Fe nanocomposite powder and compacts obtained by mechanical milling and spark plasma sintering,” 8th Int. Conf. Mater. Sci. Eng. - BRAMAT 2013 Transilv. Univ. Brasov - Rom., vol. 285, Part A, pp. 2–9, 2013.

[11] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” Prog. Mater. Sci., vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.

[12] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop, “Thermal evolution of the Ni_3Fe compound obtained by mechanical alloying as probed by differential scanning calorimetry,” J. Alloys Compd., vol. 554, pp. 39–44, 2013.

[13] C. D. Stanciu, T. F. Marinca, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, “Synthesis of the Fe-10%Si Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying,” Solid State Phenom., vol. 216, pp. 283–287, 2014.

[14] L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, C. B. Alcock, “The Fe-Ni (iron-nickel) system,” J. Phase Equilibria, vol. 12, no. 3, pp. 288–312, 1991.

[15] B. V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, I. Ciascai, H. Chiriac, M. Lostun, “Magnetic properties of nanocrystalline Ni_3Fe compacts prepared by spark plasma sintering,” Intermetallics, vol. 35, no. 0, pp. 98–103, 2013.

Chapitre 7. Etude préliminaire des compacts nanocristallins magnétiques doux de type Fe-Si/Ni_3Fe obtenus par frittage flash

Le septième chapitre présente nos résultats issus de l'élaboration par frittage flash et la caractérisation des compacts de type Permalloy/Fe-Si, avec différentes teneurs en Fe90Si10. L'évolution de la structure et des phases présentes dans les compacts composites en fonction du temps de frittage est étudiée par les analyses de diffraction des rayons X. L'influence du traitement thermique sur les propriétés des alliages et la stabilité thermique des poudres est aussi discutée. L'évolution des propriétés magnétiques des poudres en fonction du temps de broyage et l'évolution de l'aimantation en température sont également présentées.

Nous avons réalisé une étude préliminaire sur l'obtention des compacts nanocristallins de type Permalloy/Fe-Si par frittage plasma (SPS Spark Plasma Sintering) à partir des poudres de Ni_3Fe et Fe90Si10 mélangées ensemble en différentes proportions. Les paramètres de frittage utilisés sont présentés dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1. Température de frittage et palier à la température de frittage, utilisés pour le frittage flash de différentes compositions de composite Ni_3Fe/Fe90Si10

Composition (% massique)	Température de frittage (°C)	Palier à la température de frittage (minutes)
Ni_3Fe + 20% Fe90Si10	700	2
Ni_3Fe + 30% Fe90Si10	700	0
		2
		5
	750	0
	800	0
Ni_3Fe + 50% Fe90Si10	700	2

Pour éviter l'oxydation des compacts, le frittage a été réalisé sous une atmosphère d'argon. Le moule et les pistons utilisés sont en graphite, limitant la pression de compactage à 70 MPa [1]. Les compacts obtenus ont une forme de disque ayant un diamètre d'environ 20 mm et une hauteur comprise entre 4 et 5 mm. Les conditions expérimentales mises en œuvre lors du processus de frittage plasma sont schématisées sur la Figure 7.1.

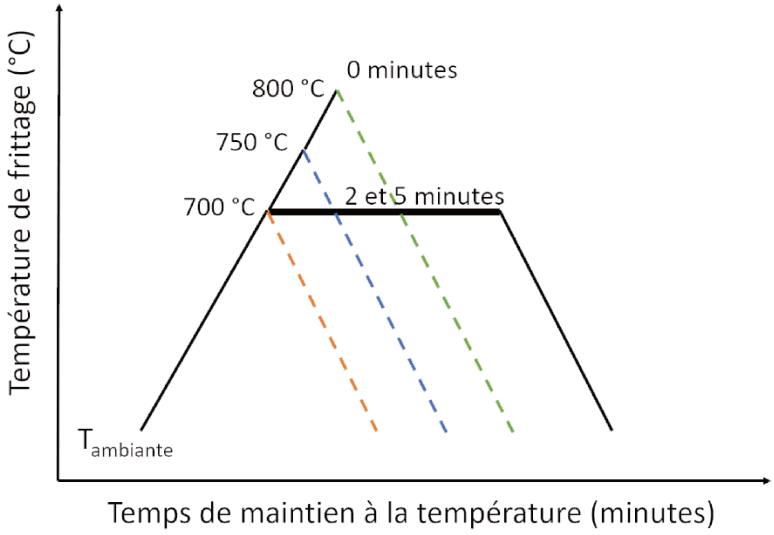


Figure 7.1. Paramètres de frittage utilisés pour l'obtention des compacts par frittage plasma

Nous présentons ensuite l'influence des températures de frittage durée, du palier à la température de frittage sur les propriétés non magnétiques (taille des cristallites, résistivité, densité) et magnétiques (perméabilité, pertes magnétiques) des compacts ainsi obtenus. Pour conserver l'état de cristallisation nanocristallin des poudres, la durée du palier à la température de frittage ne peut pas être trop longue puisque les températures de frittage sont supérieures à la température de recristallisation des poudres de Ni_3Fe (environ 590 °C) [2].

7.1. Nature des phases composant des compacts de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash

Nous avons effectué des analyses de diffraction de rayons X sur les compacts, ceci pour observer l'influence de paramètres comme la température de frittage, le temps de maintien à la température de frittage et la composition du mélange de poudres sur la structure des phases des compacts. La Figure 7.2 montre les diffractogrammes de rayons X pour les

compacts de Ni_3Fe avec une teneur en Fe90Si10 de 20, 30 et 50% massique. Ces compacts ont été obtenus par frittage flash à la température de 700 °C, avec un palier de 2 minutes. Les diffractogrammes de rayons X mesurés pour ces compacts présentent les pics de Bragg correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe et à la solution solide de Si dans le Feα pour toutes les teneurs en Fe90Si10.

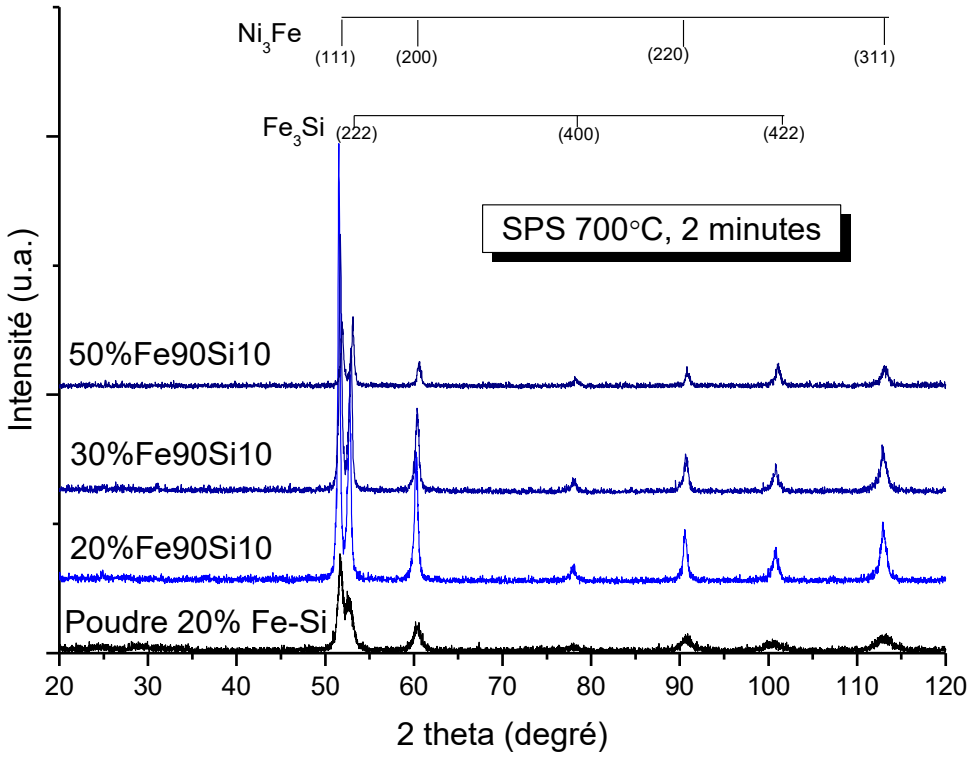


Figure 7.2. Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les compacts avec 20, 30 et 50 % massique de Fe90Si10 par frittage flash à 700° pendant 2 minutes. Le diffractogramme obtenu pour la poudre de départ (Ni_3Fe mélangé avec 20% massique de Fe90Si10) est aussi présenté pour comparaison.

Les diffractogrammes ne montrent pas l'apparition de nouveaux pics de Bragg, ce qui signifie qu'après le frittage à 700 °C pendant 2 minutes nous n'obtenons pas de nouvelles phases et il n'apparait pas une diffusion significative entre les éléments des deux alliages (le composé intermétallique Ni_3Fe et l'alliage de Fe-10% massique de silicium) et nous avons réussi à obtenir des compacts composites biphasés de type Permalloy/Fe90Si10.

L'influence de la température de frittage sur les phases constituant les compacts composites a aussi été étudiée par diffraction de rayons X. La Figure 7.3 présente les diffractogrammes de rayons X pour les compacts de Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10, qui ont été obtenus par frittage flash à 700, 750 et 800 °C pour un temps de maintien minimal à la température de frittage (0 minutes). Nous pouvons observer que jusqu'à la température

de 750 °C, les pics de Bragg correspondants à l'alliage Fe90Si10 sont encore présents dans le diffractogramme. Après le frittage à 800 °C, nous pouvons remarquer que les pics de Bragg (400) et (422) correspondants à l'alliage Fe90Si10 ont disparus, ce qui suggère que le frittage à cette température conduit à la diffusion des éléments de ces deux alliages, Ni_3Fe et Fe90Si10.

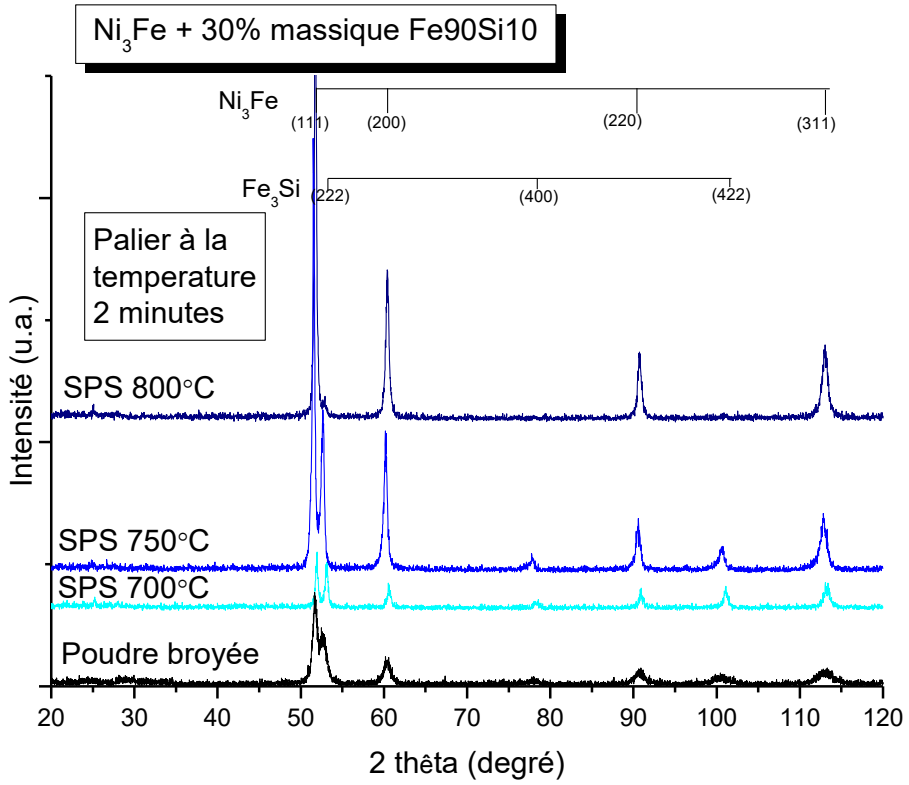


Figure 7.3. Diffractogrammes de rayons X pour les compacts de Ni_3Fe avec une teneur de 30% massique de Fe90Si10 obtenus par frittage plasma à 700, 750 et respectivement 800 °C un temps de maintien à la température de 0 minutes. Pour comparaison, le diffractogramme obtenu pour la poudre de Ni_3Fe avec 30% massique de Fe90Si10 est aussi présenté

La présence du pic (222) montre qu'il reste une faible quantité de l'alliage Fe90Si10 après le frittage. Signalons aussi que les pics correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe se déplacent vers les grands angles 2 theta, ce qui s'interprète comme un indice de la formation d'un nouvel alliage composé des éléments de ces deux composants (Ni_3Fe et Fe-Si). Cela est en bon accord avec les résultats des analyses de diffraction de rayons X effectuées sur les poudres composites soumises aux mesures thermomagnétiques (voir le paragraphe 6.4 a la page 117).

Nous avons aussi étudié l'influence du temps de maintien à la température de frittage sur la structure du compact. La Figure 7.4 nous montre les diffractogrammes de rayons X

obtenus pour les compacts de Ni_3Fe avec une teneur en Fe90Si10 de 30% massique, après frittage plasma à 700°C avec un temps de maintien de 0, 2 et 5 minutes. Les diffractogrammes de rayons X obtenus après frittage plasma à 700 °C pour 0 et 2 minutes nous montrent les pics de Bragg correspondants au composé intermétallique Ni_3Fe et ceux de l'alliage Fe90Si10. Un maintien à la température de 700 °C pendant 5 minutes conduit au même résultat que le frittage plasma à 800 °C avec un palier à la température de frittage de durée minimale (0 minute) et les pics de Bragg (400) et (422), correspondants à l'alliage Fe90Si10 ont alors disparus.

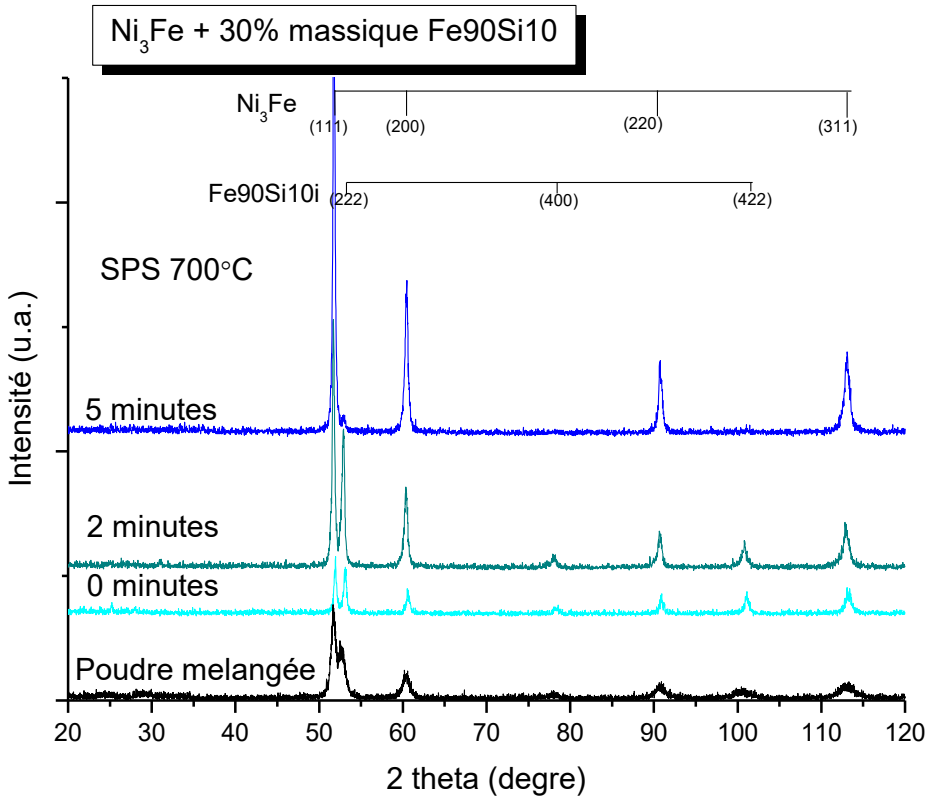


Figure 7.4. Diffractogrammes de rayons X obtenus par frittage flash pour les compacts avec Ni_3Fe et 30% massique de Fe90Si10 (à 700° pour 0, 2 et 5 minutes). Le diffractogramme obtenu pour la poudre de Ni_3Fe avec 20% massique de Fe90Si10 est aussi présenté pour comparaison.

Lorsque la durée de frittage augmente, les pics de Bragg correspondants au composite intermétallique Ni_3Fe se déplacent vers des angles 2 theta plus grands. Cela suggère que le frittage à 700 °C pendant 5 minutes conduit à la formation d'un nouvel alliage composé des éléments constituant les deux poudres mélangées.

La Figure 7.5 montre l'influence de la température de frittage et du temps de maintien à la température de frittage sur la taille des cristallites de Ni_3Fe et Fe90Si10.

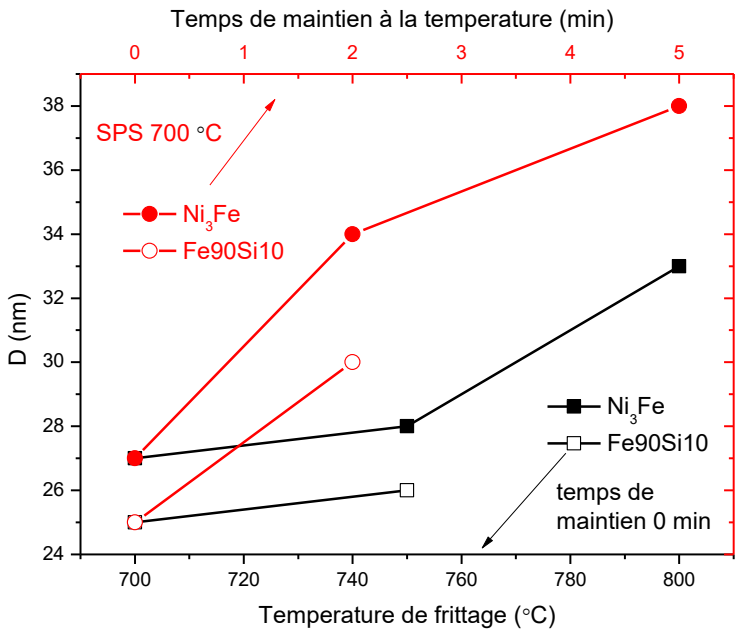


Figure 7.5. Evolution de la taille de cristallites de Ni_3Fe (carrés et cercles pleines) et Fe90Si10 (carrées et cercles vides) avec la température de frittage (axe en bas, courbes noires) et temps de maintien à la température maximale de frittage (axe en haut, courbes rouges).

La Figure 7.5 nous montre que la taille de cristallites de Ni_3Fe et Fe90Si10 augmente avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température maximale de frittage. Dans le domaine étudié, nous pouvons observer que le temps de maintien à la température de frittage a un effet plus grand sur la taille de cristallites que la température. Ainsi des tailles de 38 nm sont atteintes pour l'alliage Ni_3Fe après un frittage à 700 °C pendant 5 minutes. Pour le frittage à la température de 800 °C, sans temps de maintien la taille de cristallite est seulement de 33 nm ce qui atteste que la croissance cristalline est limitée et qu'elle nécessite un temps minimal pour être réalisée. La taille de cristallites de Fe90Si10 reste en dessous de 30 nm. Nous concluons que pour les conditions de frittage mises en œuvre ici, la taille de cristallites reste dans le domaine nanométrique, donc nous avons réussi à élaborer des compacts composites nanocristallins par frittage flash. Résultats qu'il aurait été difficile voire impossible d'obtenir par une technique classique de frittage qui mette en jeu des temps de frittage bien plus longs à haute température.

7.2. Densité et résistivité des compacts de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash

Nous avons déterminé la densité des compacts par la méthode d'Archimède par la pesée des compacts dans l'air et l'eau. Les densités théoriques des alliages Ni_3Fe, Fe90Si10 et des composites sont présentées dans le Tableau 7.2.

Tableau 7.2. Densités théoriques obtenues pour les alliages Fe90Si10 et Ni_3Fe et les compacts composites avec différents compositions

Matériau	Densité théorique
Ni_3Fe	8.63 g/cm^3
Fe90Si10	7.3 g/cm^3
Ni_3Fe + 20% massique de Fe90Si10	8.36 g/cm^3
Ni_3Fe+ 30% massique de Fe90Si10	8.23 g/cm^3
Ni_3Fe+ 50% massique de Fe90Si10	7.97 g/cm^3

La Figure 7.6 montre l'évolution de la densité relative obtenue pour les compacts de type Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 en fonction de la température de frittage ou du temps de maintien à la température de 700 °C.

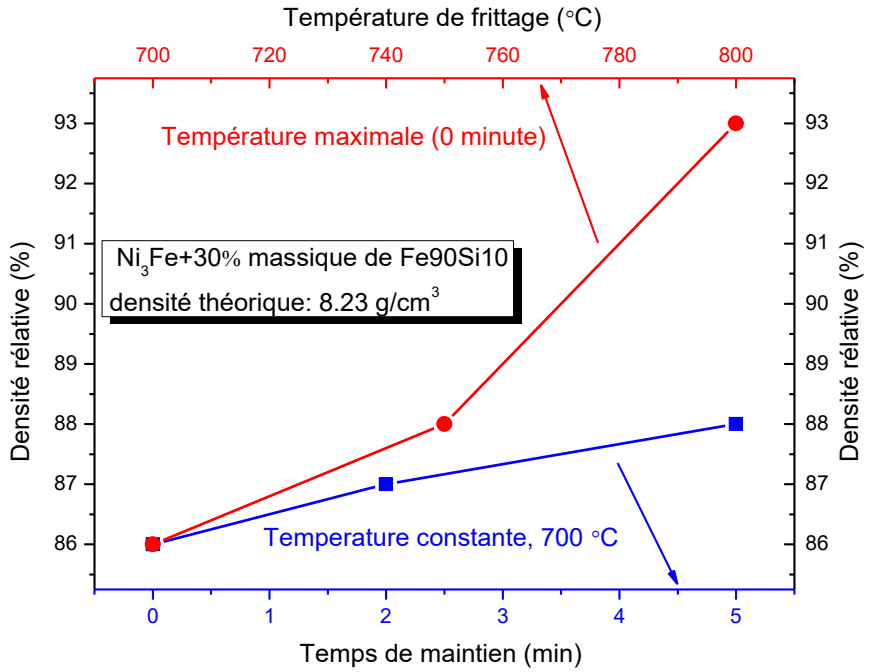


Figure 7.6. Densité relative en fonction de la température de frittage (ligne rouge corrélée avec l'axe en haut) et du temps de maintien à la température de 700 °C (courbe bleue corrélée avec l'axe en bas) pour les compacts Ni_3Fe + 30% massique de Fe90Si10 obtenues par frittage flash.

Sur la Figure 7.6, la courbe rouge nous montre la densité relative des compacts obtenus en fonction de la température de frittage, pour le temps de maintien minimal (de 0 minutes). Nous pouvons observer ici que la densité relative des compacts augmente avec la croissance de la température de frittage comme suit : une augmentation avec 2% à 750 °C et avec 7% à 800 °C par comparaison au frittage du composite à la température de 700 °C qui a une densité relative de 86%. Cela peut être dû à la diminution de la quantité des pores à températures supérieures, par la formation des cous de frittage. Par la courbe bleue tracée sur le Figure 7.6, nous avons montré l'évolution de la densité relative des compacts Ni_3Fe+30%Fe90Si10 en fonction du temps de maintien à la température constante de frittage de 700 °C. La densité relative présente une petite augmentation avec l'augmentation du temps de frittage, de 1% pour un temps de maintien de 2 minutes et de 2% pour un palier de 5 minutes à la température de 700 °C. Cette croissance de la densité des compacts avec l'augmentation de la température de frittage et de la durée du palier à la température peut être expliquée par l'augmentation du nombre de cous de frittage entre les particules. Cela conduit à la diminution de la porosité du compact [3-5].

La Figure 7.7 nous montre la densité relative des compacts de Ni_3Fe + Fe90Si10 en fonction de la teneur en Fe90Si10. La température de frittage utilisée est de 700 °C pour un temps de maintien à la température de 2 minutes.

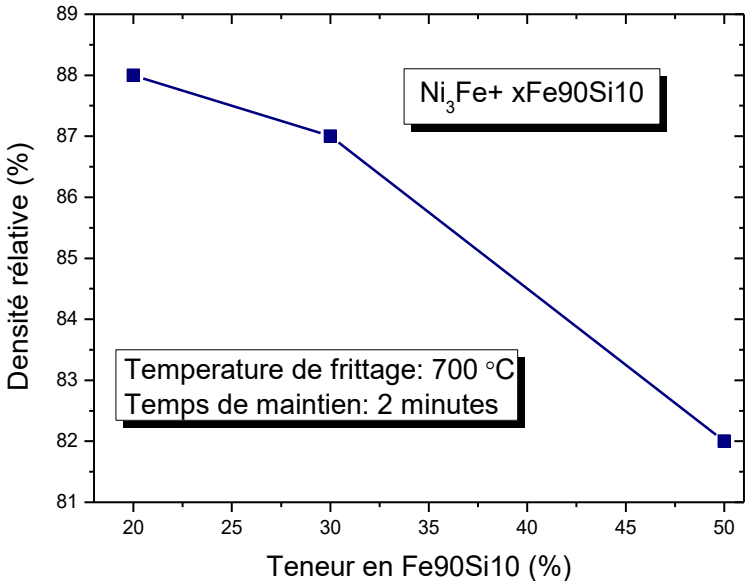


Figure 7.7. Densité relative des compacts obtenus par frittage plasma en fonction de la teneur en Fe90Si10

Nous pouvons observer sur la Figure 7.7 que la densité relative des compacts diminue avec la croissance de la teneur en Fe90Si10. Comme nous l'avons vu dans le Tableau 7.2, la densité du composé intermétallique Ni_3Fe est plus grande que la densité de l'alliage Fe90Si10, donc l'augmentation de la quantité d'alliage Fe-Si conduit naturellement à la diminution de la densité relative du composite.

Pour déterminer la résistivité électrique des compacts, nous avons utilisé la technique de mesure dite 4 pointes. La résistivité du Fe pur est de $9.61 \cdot 10^{-8}\ \Omega\cdot m$ et pour l'alliage Ni_3Fe elle est de $15.9 \cdot 10^{-8}\ \Omega\cdot m$ à la température ambiante [6].

Concernant la résistivité électrique des compacts, la Figure 7.8 montre qu'elle diminue avec l'augmentation de la température de frittage (courbe rouge) et avec la croissance du palier de maintien à la température (courbe bleue). Cela peut être lié au fait que les pores se comportent comme un matériau résistif [7]. La croissance de la densité des compacts conduit à la diminution de la quantité des pores, ce qui résulte en une réduction de la résistivité.

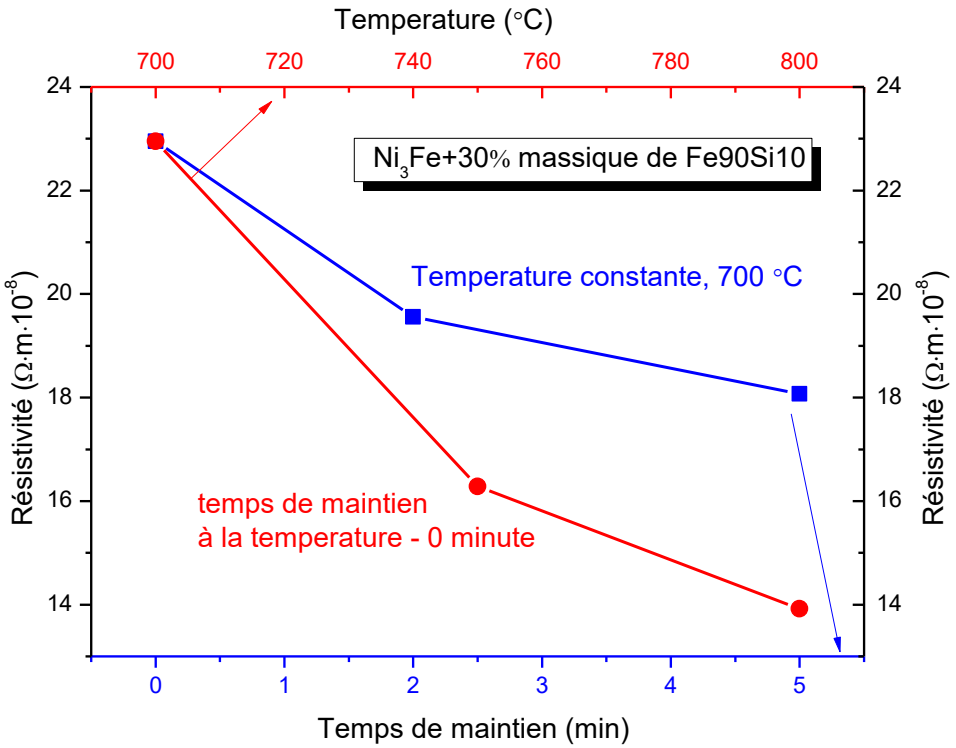


Figure 7.8. Résistivité électrique en fonction de la température de frittage (axe en haut, courbe rouge) et du temps de maintien à la température de 700 °C (courbe bleue, corrélée avec l'axe en bas) pour les compacts Ni_3Fe + 30% massique de Fe90Si10 obtenus par frittage flash.

La Figure 7.9 nous montre la résistivité électrique des compacts de Ni_3Fe + Fe90Si10 en fonction de la teneur en Fe90Si10. La température de frittage est de 700 °C pour un temps de maintien à la température de 2 minutes. La résistivité électrique des compacts augmente avec

la croissance de la teneur en Fe90Si10. Ceci est précisément le comportement que nous recherchions par la formation du composite.

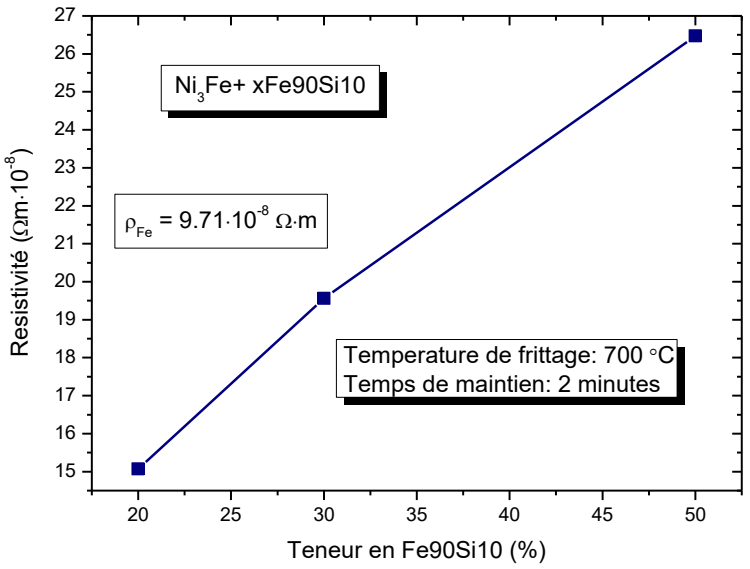


Figure 7.9. Résistivité électrique des compacts obtenus par frittage plasma en fonction de la teneur en Fe90Si10

Nous pouvons observer que pour une teneur en Fe90Si10 de 20% massique, la résistivité électrique est de 15 $\cdot 10^{-8}$ Ω·m et elle augmente à 18 $\cdot 10^{-8}$ Ω·m pour 30% de Fe90Si10 et à 26 $\cdot 10^{-8}$ Ω·m pour 50%. Ces valeurs sont 2 à 3 fois plus grandes par rapport au fer pur, qui a une résistivité électrique de 9.71 $\cdot 10^{-8}$ Ω·m et de 4 à 7 fois plus grands que la résistivité électrique de l'alliage Ni_3Fe qui a une valeur de 4.31 $\cdot 10^{-8}$ Ω·m à la température ambiante. Cette croissance de la résistivité électrique est due à l'augmentation de la teneur du composite en l'alliage Fe90Si10 et, donc, de la concentration en silicium, qui est plus résistif.

7.3. Caractérisations magnétiques des composites nanocristallins de type Permalloy/Fe90Si10 obtenus par frittage flash

Après le frittage, les compacts ont été mis en forme de tore par électroérosion à fil puis ils ont été bobinés et mesurés à l'aide d'un hystérésisgraphe en régime dynamique à un champ magnétique de 0.05 T et sur une gamme de fréquences allant jusqu'à 10 kHz.

La température de frittage, le temps de maintien à la température de frittage et la composition des tores ont une influence sur leurs propriétés magnétiques et sur leur comportement en fréquence [16]. Cela se traduit par une modification de la forme du cycle d'hystérésis, comme cela est montré sur la Figure 7.10.

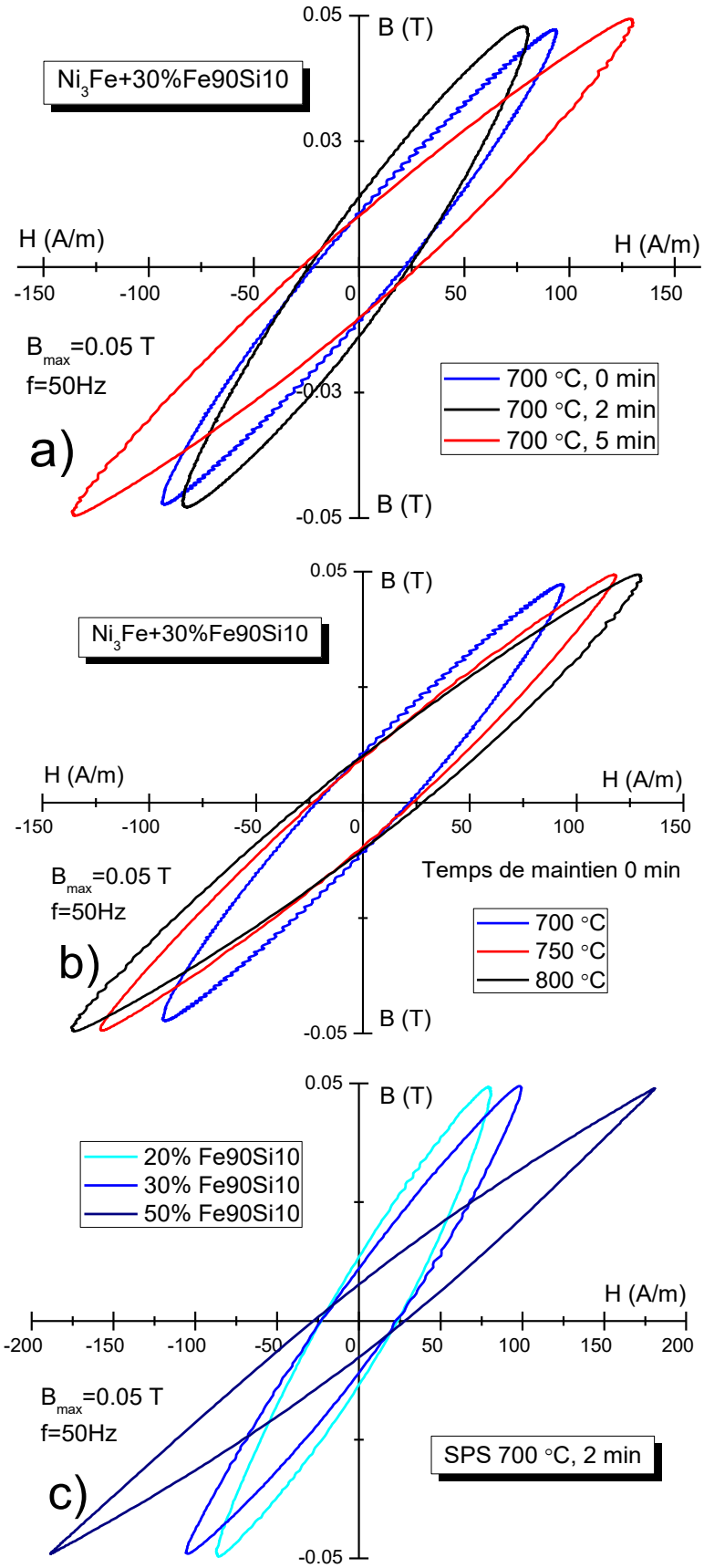


Figure 7.10. Influence de la température de frittage (a), du temps de maintien à la température (b) et de la composition (c) sur le cycle d'hystérésis de compacts $Ni_3Fe/Fe90Si10$

L'évolution de la perméabilité initiale relative des compacts avec la température de frittage (a) et le temps de maintien à la température de frittage (b) sont présentées sur la Figure 7.11.

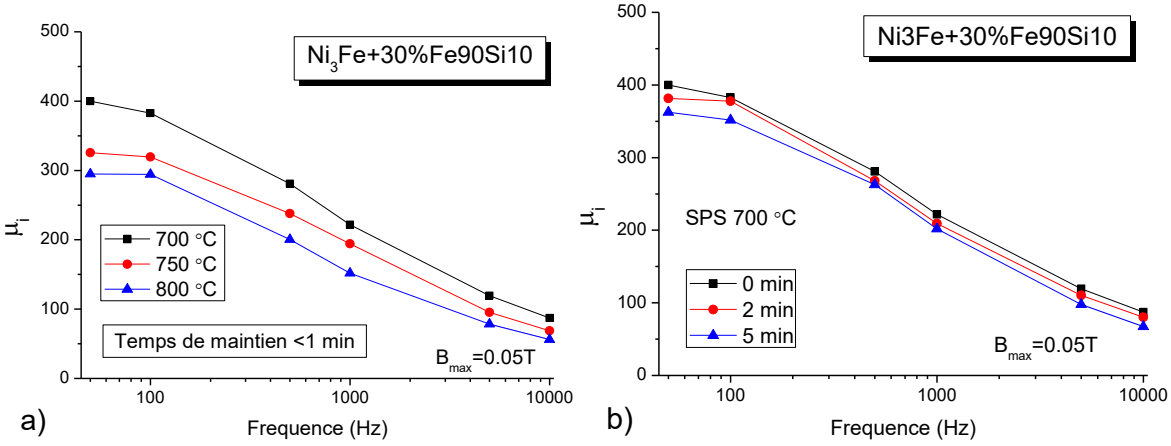


Figure 7.11. Influence de la température de frittage a) et du temps de maintien à la température maximale b) sur la perméabilité initiale du compact Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 obtenu par frittage plasma

Nous pouvons observer que l'augmentation de la température de frittage, ainsi que le l'allongement du temps de maintien à la température de frittage conduisent à une diminution de la perméabilité relative. En même temps, la Figure 7.11 nous indique que, pour les gammes que nous avons explorées, la température a une influence plus grande sur la perméabilité initiale des tores que le temps de maintien. Après le frittage à 800 ° C, le compact composite nanocristalline de type Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 à une perméabilité relative d'environ 300 a la fréquence de 50 Hz. A la même fréquence, le tore qui a été fritté à 700 °C pendant 5 minutes a une perméabilité d'environ 360. Cela peut être dû à la modification de la composition phasique qui se passe à cause du chauffage pendant le frittage plasma. La température plus haute et un temps plus grand de maintien à la température de frittage conduisent à une modification plus forte qui résulte dans une perméabilité initiale plus faible. Une autre explication pour ce comportement peut être par le modèle d'anisotropie aléatoire qui dit que pour des petites tailles de cristallites, la perméabilité initiale est inversement proportionnelle à D^6 (D - taille de cristallites) [7]. Comme nous avons expliqué au paragraphe 7.1, la taille de cristallites augmente avec l'augmentation de la température de frittage et du palier de maintien à la température, mais il reste dans le domaine nanométrique. Cela fait que la perméabilité initiale suit la loi de Herzer [8, 9] et elle va diminuer.

L'influence de la composition des tores sur la perméabilité relative est présentée sur la Figure 7.12, en fonction de la fréquence. Les tores ont été obtenus à la température de frittage de 700 °C, avec un temps de maintien à la température de frittage de 2 minutes. Les analyses ont été réalisées à une induction maximale, B_{max} =0.05 T. La Figure 7.12 montre que la composition des tores a un très grand effet sur la perméabilité magnétique relative aux fréquences allant jusqu'à quelques centaines de hertz. A 100 de Hz la perméabilité est 2 fois plus faible pour le compact ayant une teneur de 50% massique de Fe90Si10 que pour le tore avec 20% massique de l'alliage Fe-Si. Cela est dû à la diminution de la quantité de Permalloy, qui a une perméabilité magnétique plus grande que l'alliage Fe-Si.

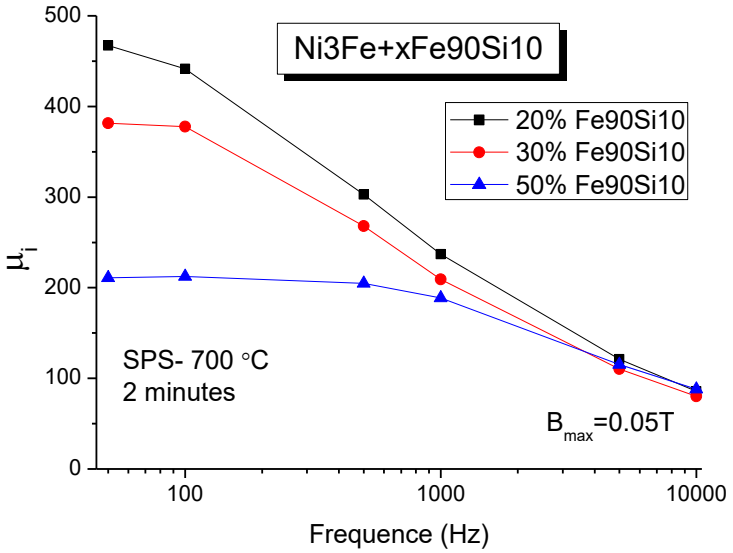


Figure 7.12. Influence de la teneur en Fe90Si10 sur la perméabilité initiale des compacts de type Ni_3Fe+xFe90Si10 obtenus par frittage flash

En même temps, la fréquence de coupure augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10. Pour les compacts avec 20 et 30% massique de Fe90Si10 cette fréquence de coupure est d'environ 100 Hz et elle augmente pour une quantité de 50%Fe90Si10 et passe à 1 kHz. Cela peut être dû à la croissance de la résistivité électrique avec l'augmentation de la quantité d'alliage Fe-Si.

La Figure 7.13 montre les pertes magnétiques en fonction de la température de frittage (a) et du temps de maintien à la température de frittage (b).

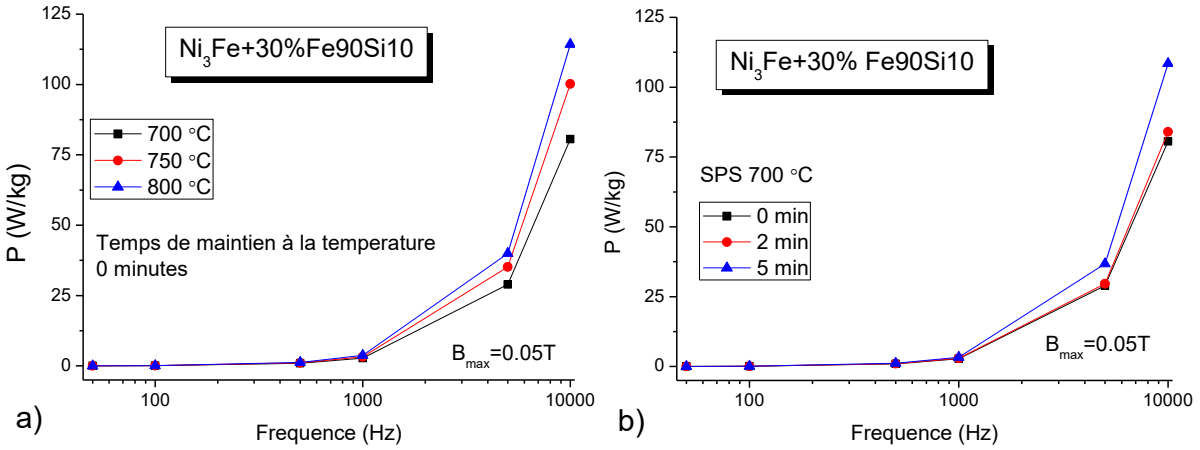


Figure 7.13. Influence de la température de frittage et du temps de maintien à la température maximale de frittage sur les pertes magnétiques du compact Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 obtenu par frittage flash à 700 °C

Il est à noter sur la Figure 7.13 que les pertes magnétiques sont à peu près les mêmes jusqu'à la fréquence de 1 kHz, elle ne dépasse pas 3 W/kg. Avec la croissance de la fréquence, la Figure 7.13 montre que l'augmentation de la température de frittage et du temps de maintien à la température conduit à des pertes magnétiques plus grandes. Cela peut être dû à l'augmentation de la densité du matériau et, en conséquence, la diminution de la quantité des pores qui se comportent comme des « particules » hautement résistives. L'augmentation de la résistivité électrique conduit à des pertes par courants de Foucault plus petites ce qui résulte dans des pertes magnétiques totales plus petites [7, 10, 11], selon la relation 1.3 présenté dans le paragraphe 1.3. Les résultats présentés sur la Figure 7.13 sont en bon accord avec les résultats obtenus sur la densité (Figure 7.7) et sur la résistivité (Figure 7.9) des compacts.

La Figure 7.14 montre l'influence de la composition sur les pertes, a des fréquences allant jusqu'à 10 kHz. Les analyses ont été réalisées à une induction maximale de B_{max}=0.05 T. Pour ces expériences, les compacts composites nanocristallins ont été frittés à la température de 700 °C, pendant 2 minutes.

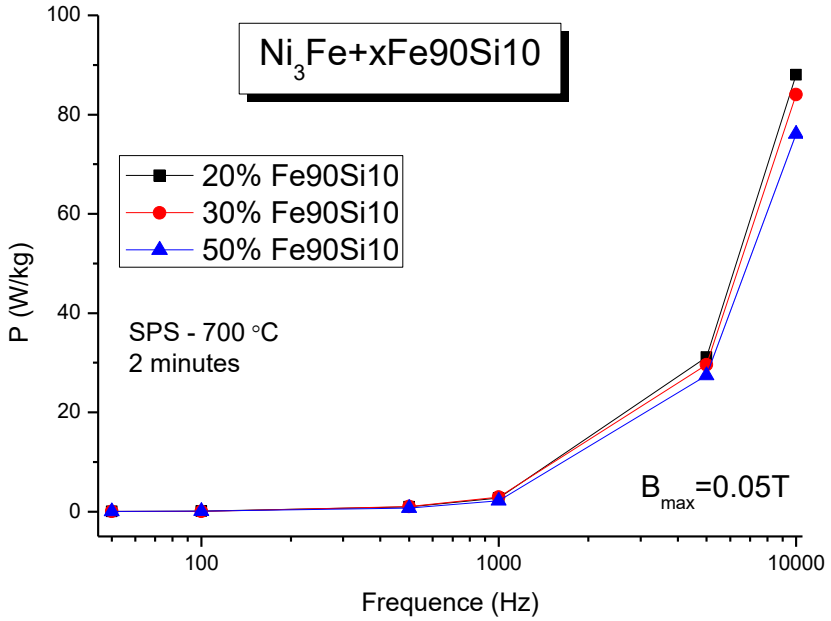


Figure 7.14. Influence de la teneur en Fe90Si10 sur les pertes magnétiques des compacts de type Ni_3Fe+x Fe90Si10 obtenus par frittage plasma à 700 °C, pendant 2 minutes.

Sur la Figure 7.14 nous remarquons que jusqu'à la fréquence de 1 kHz les pertes magnétiques sont semblables pour toutes les teneurs en Fe90Si10 et elles ne dépassent pas 2 W/kg. Si la fréquence augmente, il est à noter qu'il y a un écart entre les pertes obtenues pour les trois compositions, écart qui augmente avec l'augmentation de la fréquence. La figure montre que les pertes magnétiques diminuent avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10. Cela est dû au fait que l'alliage Fe-Si est plus résistif que l'alliage Ni_3Fe, donc l'augmentation de la quantité d'alliage Fe-Si conduit à l'augmentation de la résistivité électrique du compact (Figure 7.9). Cela résulte dans des pertes magnétiques plus petites.

Pour atteindre une saturation et en conséquence bien obtenir les valeurs du champ coercitif et perméabilité maximale de nos échantillons, nous avons ensuit réalisé des mesures magnétiques en statique. Un exemple d'une courbe d'hystérésis obtenu en statique est montré dans la Figure 7.15, pour le compact de Ni_3Fe +30% massique de Fe90Si10 obtenu par frittage plasma à la température maximale de 700 °C.

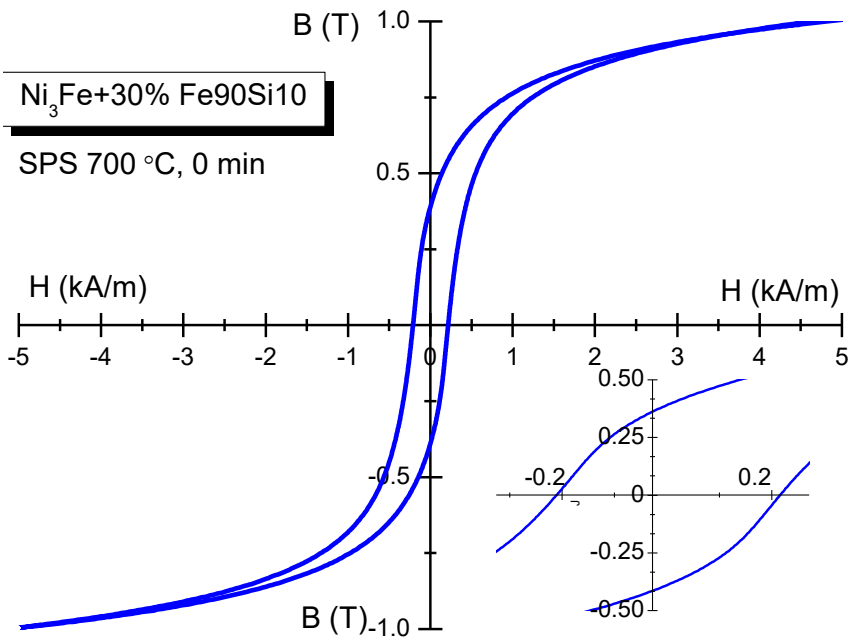


Figure 7.15. Cycle d'hystérésis obtenu en statique pour le compact de Ni_3Fe+30%Fe90Si10 après SPS à la température maximale de 700 °C

La Figure 7.16 nous indique l'évolution du champ coercitif des tores de Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10 obtenus par frittage plasma en fonction de la température de frittage (courbe bleue) et temps de maintien à la température (courbe rouge).

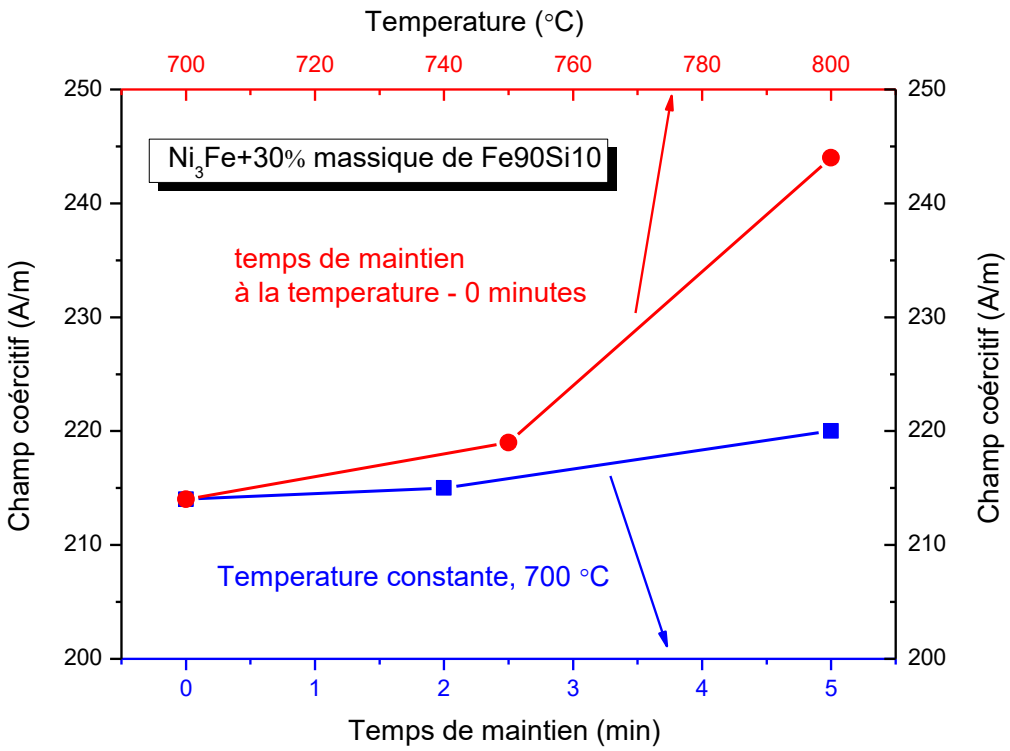


Figure 7.16. Influence de la température de frittage (courbe rouge corrélée avec l'axe en haut) et du temps de maintien à la température de frittage (axe en bas, courbe bleue) sur le champ coercitif du compact Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10

Signalons que le champ coercitif augmente avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température. Cela peut être dû à l'augmentation de la taille de cristallites, en tenant compte du modèle d'anisotropie aléatoire que nous avons expliqué au paragraphe 3.1 [7, 9].

Concernant l'influence de la teneur en Fe90Si10 sur le champ coercitif des tores, nous pouvons l'observer sur la Figure 7.17. Tous les tores ont été frittés à la température de 700 °C, pendant 2 minutes.

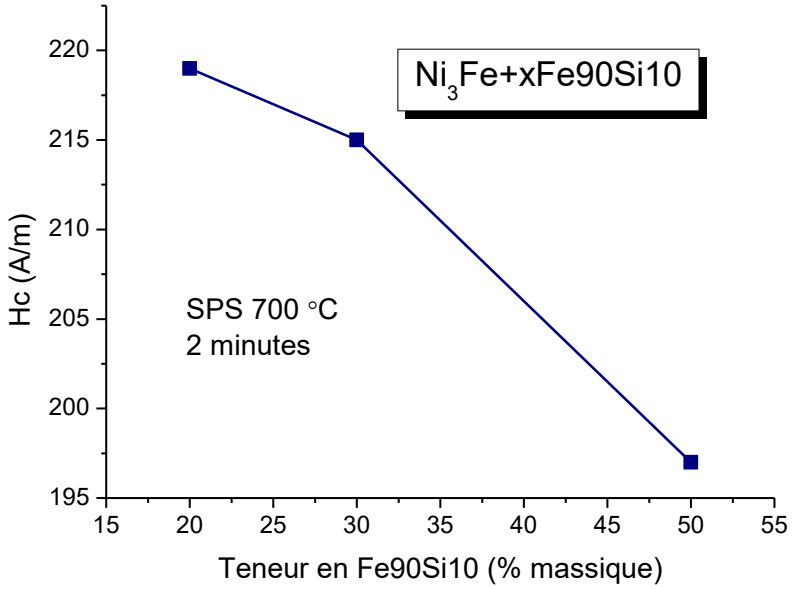


Figure 7.17. Influence de la teneur en Fe90Si10 sur le champ coercitif du compact de type Ni_3Fe+ xFe90Si10

Nous remarquons que les valeurs du champ coercitif obtenu pour les compacts composites nanocristallins ayant une teneur de 20% et 30% massique de Fe90Si10 sont semblables, mais pour le compact avec une teneur de 50% massique de Fe90Si10 le champ coercitif H_C est plus petit. Cela peut être dû à la diminution de la quantité de l'alliage Ni_3Fe qui a un champ coercitif plus grand que celui de l'alliage Fe-Si.

La Figure 7.18 montre la perméabilité relative maximale en fonction de la température de frittage (courbe bleue) et du temps de maintien à la température de frittage (courbe rouge).

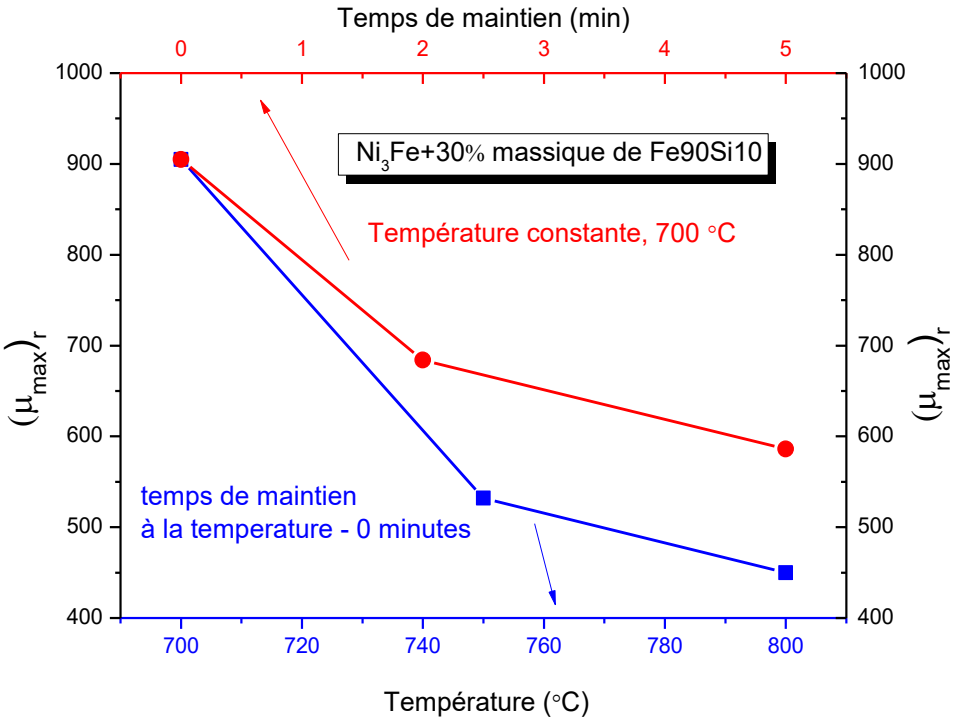


Figure 7.18. Influence de la température de frittage (courbe rouge corrélée avec l'axe en haut) et du temps de maintien à la température de frittage (axe en bas, courbe bleue) sur la perméabilité relative maximale du compact Ni_3Fe+30% massique de Fe90Si10

Il est à noter que la perméabilité relative maximale des tores diminue avec l'augmentation de la température de frittage et le palier de maintien à la température. Cela peut être à cause d'une modification de la composition des phases qui se produit à une température de frittage élevée ou pour une durée plus longue de maintien à la température.

La perméabilité maximale relative diminue aussi avec la diminution de la teneur en Ni_3Fe, comme montré sur la Figure 7.19.

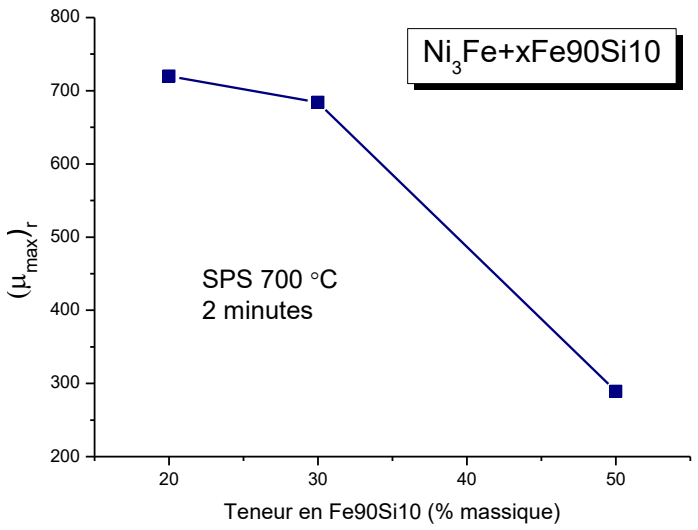


Figure 7.19. Influence de la teneur en Fe90Si10 sur la perméabilité relative maximale du compact de type Ni_3Fe+x Fe90Si10.

Cette diminution est due au fait que le Permalloy à une perméabilité magnétique plus grande que l'alliage Fe-Si, donc une quantité plus faible de permalloy conduit à une perméabilité maximale relative plus petite.

7.4. Conclusions

Nous avons obtenu des compacts composites de type Permalloy/Fe-Si en préservant leur état nanocristalline par la mise en œuvre successive de broyage mécanique et de frittage flash.

Les analyses de diffraction de rayons X ont montré que la température de frittage et le temps de maintien à la température de frittage ont une forte influence sur la structure et la composition des phases présentent dans les compacts. Pour une température de 700 et 750 °C, les analyses ont montré que les compacts restent composites la nature des phases en présence étant inchangée. Un temps de maintien à la température de frittage inférieur ou égal à 2 minutes conduit à la même conclusion. Mais le frittage à la température de 800 °C même pour une durée minimale et à 700 °C pendant 5 minutes conduisent au même effet, qui est une diffusion des éléments des deux alliages et la formation progressive d'un nouvel alliage ternaire Fe-Ni-Si. La taille des cristallites augmente avec la croissance de la température de frittage et le temps de maintien à la température de frittage, mais la composition initiale du mélange de phases n'a pas d'influence particulière sur la taille des cristallites.

La densité des compacts augmente avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température de frittage. La résistivité électrique des compacts diminue avec la croissance de la température de frittage ou le temps de maintien. Cela est dû à la diminution de la quantité des pores à des températures supérieures, pores qui se comportent comme des particules résistives. L'effet de la teneur en Fe90Si10 est de diminuer la densité des compacts, mais la résistivité électrique augmente, à cause de l'augmentation de la quantité de phase plus résistive (Fe90Si10).

Les perméabilités relative initiale et maximale diminuent avec l'augmentation de la température de frittage et du temps de maintien à la température, ceci à cause des modifications structurales qui se produisent pendant le frittage. La croissance de la teneur en Fe90Si10 conduit aussi à la diminution de la perméabilité initiale et de la perméabilité maximale relative. Cela est dû à la réduction de la quantité de Permalloy qui a une perméabilité plus grande que celle de l'alliage Fe-Si.

Les pertes magnétiques augmentent avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température de frittage, en raison de la diminution de la résistivité électrique à cause de la réduction de la quantité des pores. L'augmentation de la teneur en Fe90Si10 conduit à la croissance de la résistivité électrique des compacts qui se traduit par des pertes par des courants de Foucault plus petites, il en résulte des pertes totales faibles.

Le champ coercitif des compacts augmente avec l'augmentation de la température de frittage et du temps de de maintien à la température due de la croissance de la taille des cristallites. Il diminue avec la diminution de la quantité du Ni_3Fe qui a un champ coercitif plus grand que l'alliage Fe-10% massique de Si.

Nous avons identifié ici les effets principaux de la composition et des conditions de frittage sur les propriétés physiques (densité, résistivité perméabilité, coercitivité…). L'optimisation des compacts et de leur élaboration pourrait passer par une approche de type plan d'expérience afin d'ajuster ces multiples paramètres et d'obtenir des propriétés finales optimales.

Bibliographie

[1] B. V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, I. Ciascai, H. Chiriac, and M. Lostun, “Magnetic properties of nanocrystalline Ni_3Fe compacts prepared by spark plasma sintering,” Intermetallics, vol. 35, no. 0, pp. 98–103, 2013.

[2] B. V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, I. Ciascai, F. Popa, and T. F. Marinca, “Consolidation and DC magnetic properties of nanocrystalline Supermalloy/iron composite cores prepared by spark plasma sintering,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 353, no. 0, pp. 6–10, 2014.

[3] M. Tokita, “Chapter 11.2.3 - Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications A2 - Somiya, Shigeyuki,” in Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), Oxford: Academic Press, 2013, pp. 1149–1177.

[4] A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao, and Z. A. Munir, “Simultaneous Spark Plasma Synthesis and Densification of TiC–TiB2 Composites,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 89, no. 3, pp. 848–855, 2006.

[5] B. V. Neamţu, T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, F. Popa, and P. Păşcuţă, “Preparation and soft magnetic properties of spark plasma sintered compacts based on Fe–Si–B glassy powder,” J. Alloys Compd., vol. 600, no. 0, pp. 1–7, 2014.

[6] C. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, T. N. Havill, R. H. Bogaard, R. A. Matula, S. G. Oh, H. M. James, Electrical Resistivity of Ten Selected Binary Alloy Systems, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 2, pp. 183 – 322, 1983

[7] I. Chicinaş, Mărimi magnetice de material, Cluj-Napoca, Casa Cărţii de Ştiinţă, 2002

[8] G. Herzer, “Nanocrystalline soft magnetic materials,” Eur. Magn. Mater. Appl. Conf., vol. 157–158, no. 0, pp. 133–136, 1996.

[9] G. Herzer, “Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys,” NANO2004, vol. 294, no. 2, pp. 99–106, 2005.

[10] O. Geoffroy and J.-L. Porteseil, “Soft materials for electrical engineering and low frequency electronics,” in Magnetism, É. du T. de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker, Eds. Springer New York, 2005, pp. 89–154.

[11] V. Pop, I. Chicinaş, and N. Jumate, Fizica materialelor. Metode experimentale. Cluj-Napoca: Presa Universitară Clujeană, 2001.

Conclusion générale

Ce travail apporte une contribution scientifique expérimentale à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanocristallines magnétiquement douces de type Fe-Si, et poudres composites de type Permalloy/Fe-Si obtenus par broyage mécanique et à l'étude des compacts obtenus à partir des poudres composites.

La caractérisation des poudres obtenues par broyage mécanique a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques expérimentales, comme suit: diffraction de rayons X et diffraction neutronique, spectroscopie Mössbauer, microscopie électronique à balayage, analyse calorimétrique différentielle, analyses thermomagnétiques et mesures magnétiques variées.

Pour la caractérisation des compacts obtenus par frittage flash des poudres de Ni_3Fe et Fe90Si10 mélangées ensemble, nous avons utilisé l'analyse de diffraction de rayons X, les mesures de résistivité électrique, de densité et des mesures magnétiques en régime statique et en régime dynamique allant jusqu'à la fréquence de 10 kHz.

Notre activité de recherche a été réalisée dans trois directions principales :

1. L'élaboration et la caractérisation des poudres nanocristallines de type Fe-Si;
2. La synthèse et la caractérisation des poudres composites magnétiques douces de type Permalloy/Fe-Si;
3. Une étude préliminaire sur l'obtention et la caractérisation des compacts composites obtenus par frittage flash.

L'originalité de ces recherches réside dans :

- L'étude de l'influence de la composition, du temps de broyage mécanique et traitement thermique sur les propriétés structurales et magnétiques des alliages ;
- L'obtention des poudres composites de type Permalloy/Fe-Si par broyage mécanique et leur caractérisation structurale et magnétique ;
- L'étude préliminaire sur l'élaboration et la caractérisation des compacts composites nanocristallins de type Permalloy/Fe-Si.

Dans ce qui suit, nous rappelons les résultats les plus importants issus de nos recherches.

Alliages nanocristallins de type Fe-Si

- Les alliages nanocristallins de type Fe-Si, avec une teneur de 4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique de Si ont été obtenus par broyage mécanique, y compris pour les plus fortes teneurs en silicium qui sont difficiles à atteindre par des techniques classiques, ceci grâce aux spécificités de cette méthode de synthèse hors équilibre;
- Pour les poudres avec une teneur de 4,5%, 6,5% et 10% massique de Si broyées mécaniquement jusqu'à 4 heures, le traitement thermique à 400 °C, pendant 4 heures conduit à la formation du composé Fe_3Si. Notre conclusion est aussi confirmée par les résultats obtenus par l'analyse de calorimétrie différentielle. Pour l'alliage avec 15% massique de Si la formation de l'alliage Fe_3Si par le traitement thermique est observée jusqu'à 16 heures de broyage mécanique;
- Après la formation complète de la solution solide de Si dans le Feα par broyage mécanique (4 heures de broyage pour les alliages avec une teneur en Si de jusqu'à 10% massique), l'effet du traitement thermique post broyage est seulement de réduire les contraintes de second ordre introduites dans la poudre par la mecanosynthèse. Ceci sans changement de phase ;
- Pendant la formation de l'alliage, le paramètre de maille connait une diminution rapide, mais reste constante après. Les longs temps de broyage mécanique conduisent à la contamination de la poudre avec du Fe, ce qui est attestée par l'augmentation légère du paramètre de maille ;
- La taille de cristallites de la solution solide de Fe-Si diminue avec l'augmentation du temps de broyage, jusqu'à environ 14 ± 2 nm au bout de 8 h de broyage. Entre 8 et 20 heures de broyage mécanique, la taille des cristallites reste constante, ce qui indique qu'un régime stationnaire est atteint lorsque croissance cristalline et fragmentation se compensent ;
- Les analyses thermomagnétiques montrent la formation progressive de l'alliage Fe-Si par l'évolution de la température de Curie de l'alliage broyé à une valeur en accord avec la température de Curie (T_C) de l'échantillon fondu à l'arc électrique. Pour les échantillons broyés moins de 4 heures, une transition ferromagnétique -

paramagnétique peut être observée sur une large plage de températures avant et après recuit ce qui atteste du caractère inhomogène de l'alliage ;

- Pendant la formation de l'alliage par broyage mécanique, l'aimantation à saturation diminue rapidement. Le composé Fe_3Si qui est formé au cours du recuit conduit à une aimantation à saturation plus petite. Cela est due à l'atome de fer dans les positions A et C qui a seulement 4 atomes de Fe comme plus proches voisins, résultant dans un moment magnétique plus petit pour Fe_3Si. La différence entre les valeurs de l'aimantation à saturation avant est après traitement thermique diminue avec l'augmentation du temps de broyage, en raison de la diminution de la quantité de composé Fe_3Si qui est formé après recuit.

Poudres composites de type Permalloy/Fe-Si

- Les poudres composites de type Ni_3Fe/Fe90Si10, avec une teneur de 20%, 30% et 50% massique de Fe90Si10 ont été obtenues par broyage mécanique ;
- Le broyage mécanique conduit à une forme et une distribution des particules plus homogènes, ce qui est montré par les images obtenues à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'augmentation de la teneur en Fe90Si10 conduit à une diminution de la taille des particules pendant le broyage. Les analyses EDX montrent que 4 heures de broyage mécanique des alliages Fe90Si10 et Ni_3Fe conduit à des particules composites avec un aspect stratifié ;
- Les analyses de diffraction de rayons X confirment le fait que les poudres restent composites et les éléments de ces deux alliages ne s'allient pas pendant le broyage mécanique ;
- Le chauffage à 900 °C des poudres composites obtenus par broyage mécanique conduit à la formation de nouveaux alliages Fe-Ni-Si, ce qui est montré par les mesures thermomagnétiques. La température de Curie des nouveaux alliages formés par chauffage diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10 ;
- L'aimantation à saturation des poudres composites reste constante pendant le broyage mécanique, confirmant que le broyage mécanique pendant 4 heures conduit à la

formation d'une poudre composite homogène, mais l'aimantation augmente avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10 ;

Compacts composites nanocristallins de type Permalloy/Fe-Si

- Des compacts composites nanocristallins de type Ni_3Fe/Fe90Si10 ont été obtenus par broyage mécanique et frittage flash ;
- La température de frittage et le temps de maintien à la température ont une forte influence sur la structure et la composition des phases qui sont dans des compacts. Une température de frittage trop haute ou un temps de maintien à la température trop large peut conduire à la diffusion des éléments des deux alliages ;
- La taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température maximale, mais il reste dans le domaine nanométrique. La composition n'a pas une influence majeure sur la taille des cristallites ;
- La densité des compacts augmente avec l'augmentation de la température de frittage et temps de maintien à la température. Cela conduit à la diminution de la quantité de pores qui conduit à la diminution de la résistivité électrique des compacts. L'effet de la teneur en Fe90Si10 est de diminuer la densité des compacts, mais il est bénéfique sur la résistivité électrique qui augmente, grâce à l'augmentation de la quantité de phase plus résistive (Fe90Si10).
- La perméabilité initiale relative diminue avec l'augmentation de la température de frittage et du temps de maintien à la température, à cause de la croissance de la taille des cristallites et du changement de la composition phasique du composite. La perméabilité magnétique diminue avec l'augmentation de la teneur en Fe90Si10, à cause de la diminution de la quantité du composé intermétallique Ni_3Fe qui a une perméabilité plus élevée que celle de l'alliage Fe-Si
- Les pertes magnétiques augmentent avec l'augmentation de la température de frittage et le temps de maintien à la température de frittage à cause de la diminution de la quantité des pores qui se comportent comme un matériau résistif. L'augmentation de la teneur en Fe90Si10 conduit à la croissance de la résistivité électrique des compacts

qui se traduit par des pertes par des courants de Foucault plus petites, résultant en des pertes totales petites.

Une partie des résultats de cette thèse a été présentée à des conférences internationales et après publiées sous forme d'articles dans des revues internationales avec comité de lecture. Un article est soumis pour publication dans le journal « Journal of Magnetism and Magnetic Materials » et un autre est déjà rédigé pour soumission aussi à un journal international. Les références de ces publications et des présentations à des conférences internationales sont données dans l'annexe 1.

Les résultats de cette thèse ont été obtenus par une collaboration dans le cadre du Project de coopération bilatérale Hubert Curien (PHC) – Brancuși entre l'Université Joseph Fourier de Grenoble devenue Université Grenoble Alpes et l'Université Technique de Cluj-Napoca

Deux mots de perspectives :

L'étude préliminaire effectuée ici sur l'élaboration des compacts pourrait être poursuivie et étendue selon les axes suivants :

- Les paramètres d'obtention des compacts par frittage flash pourraient être optimisés ;
- L'élaboration des compacts de type Fe-Si/Permalloy avec des différent compositions de l'alliage Fe-Si peut être aussi étudiée ;
- Il serait intéressant aussi d'obtenir des compacts composites de type Fe-Si/Permalloy à partir des poudres composites broyés.

ANNEXE 1

Liste des publications:

Les résultats de cette étude ont fait l'objet de plusieurs articles publiés dans des revues internationales à comité de lecture :

[1] **C. D. Stanciu**, T. F. Marinca, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "*Synthesis of the Fe-10%Si Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying*", Solid State Phenom., vol. 216, pp. 283–287, 2014.

[2] **C. D. Stanciu**, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "Synthesis of the Fe-6.5% wt. Si Alloy by Mechanical Alloying", Adv. Eng. Forum, vol. 13, pp. 109–113, 2015.

[3] **C. D. Stanciu**, T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, "*Characterisation of the Fe-10 wt. % Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing*" – accepté à J. Magn. Magn. Mater. (2017).

[4] **C. D. Stanciu**, I. Chicinaş, J.B. Marimon da Cunha, O. Isnard, "*Structural, magnetic and Mössbauer spectroscopy characterisation of the Fe-15 wt. %Si nanocrystalline powder obtained by mechanical alloying and annealing*" – soumis pour publication.

[5] **C. D. Stanciu**, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "*Synthesis and characterisation of the Ni_3Fe/Fe-Si type composite powder obtained by mechanical milling*" – en cours de rédaction

Les résultats issus de cette thèse ont fait l'objet de plusieurs présentations à diverses conférences internationales:

[1] **C. D. Stanciu**, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "*L'obtention de l'alliage nanocristallin Fe – 15% massique Si par broyage mécanique",* Matériaux 2014, 24 – 28 Novembre 2014, Montpellier, France.

[2] **C. D. Stanciu**, F. Popa, I. Chicinaş, O. Isnard, "*Synthesis of the Fe-6.5% wt. Si alloy by mechanical alloying"*, The 3rd International Conference Advances in Engineering & Management, Drobeta Turnu-Severin, Roumanie, 11 – 12 Septembre 2014.

Abstract

Fe-Si alloys are known for combining excellent magnetic properties with good electric characteristics (high resistivity). In this context we sought to develop materials with a relatively high Si content, often difficult to obtain and shape industrially.

In this thesis, soft magnetic Fe-Si alloys with high Si content (4.5, 6.5, 10 and 15 wt. %) were successfully obtained in nanocrystalline state by mechanical alloying and annealing. The formation of the alloy was studied by X-ray and neutron diffraction, Mossbauer spectroscopy and thermomagnetic analysis. DSC technique was used in order to study the powder's thermal stability. Magnetisation measurements were also made in order to characterise their magnetic performances. The milling duration necessary for the formation of the alloy was determined for each Si content. For low milling times, annealing leads to the formation of the Fe_3Si compound. Once the alloy is formed by mechanical milling, the effect of the annealing is only to reduce the second order stress induced in the powder by the milling process. Si addition leads to the decrease of the alloy's Curie temperature from 770 °C for pure Fe to 725 °C for a 4.5 wt. % Si and down to 550 °C if the Si content increases to 15 wt. %. For low milling times, a gap between the magnetisation of the as-milled alloy and of the milled and subsequently annealed one is due to the formation of the Fe_3Si compound during annealing which has a lower magnetisation than that of the αFe (Si) solid solution. For longer milling durations, annealing at 400 °C for 4 hours has no effect on the saturation magnetisation value. By increasing the Si content, the Fe-Si alloy's saturation magnetisation decreases.

Fe-Ni alloys whose composition is close to Ni_3Fe (commonly known as Permalloys) have better magnetic properties, but a resistivity well inferior to that of Fe-Si alloys. Therefore, a combination of the properties of these 2 alloy classes of soft magnetic materials into a composite seems to be an attractive route. The previously obtained Fe-Si alloys were used for the preparation of Permalloy/Fe-Si composite powders by mechanical milling. Milling leads to the formation of composite powder particles with a stratified aspect. Milling of the Fe-Si and Ni_3Fe alloys for 4 hours does not lead to the formation of new phases, but a subsequent annealing at 900 °C results in the formation of a Ni-Fe-Si alloy. Saturation magnetisation of the composite increases with increasing of the Fe-Si content, but milling duration seems to have no effect on it.

A preliminary study was made on the elaboration of Ni_3Fe/Fe-Si composite compacts obtained by spark plasma sintering, aiming to preserve the nanocrystalline state by lower sintering temperatures. The influence of the sintering temperature and temperature holding duration on the structure, density, resistivity and magnetic properties of the compacts is discussed. Temperatures of up to 750 °C for minimal holding duration or a maintain at the temperature of 700 °C for a duration of up to 2 minutes does not lead to a diffusion of the alloys' elements. Increasing of the sintering temperature or duration leads to larger crystallite sizes, but they remain in the nano domain for the studied temperatures. The compacts' density increases with temperature and sintering duration. Resistivity, on the other hand decreases when increasing the aforementioned parameters. The effect of the Fe-Si content is to decrease the density and at the same time increase the compacts' resistivity. Magnetic permeability is reduced with increasing sintering temperature and duration, as well as when decreasing of the Ni_3Fe content. High temperature and long maintaining duration leads to an increase of magnetic losses. Coercive field is also influenced by sintering parameters by the effect they have on the crystallite size.

Résumé

Les alliages Fe-Si sont connus pour combiner d'excellentes propriétés magnétiques avec de bonnes propriétés électriques (forte résistivité électrique). Dans ce contexte nous avons recherché à élaborer des matériaux à forte teneur en Si, souvent difficiles à obtenir et mettre en forme industriellement. Des alliages magnétiques doux de type Fe-Si avec une teneur élevée en Si (4,5%, 6,5%, 10% et 15% massique) ont été obtenus avec succès à l'état nanocristallin par broyage mécanique et recuit. La formation des alliages a été étudiée par diffraction X, spectroscopie Mössbauer et analyses thermomagnétiques. La stabilité thermique de la poudre a été analysée par DSC. Des mesures d'aimantation ont été réalisées pour caractériser les performances magnétiques. La durée de broyage nécessaire pour la formation de l'alliage a été déterminée pour chaque teneur en Si. Pour les faibles temps de broyage, le recuit conduit à la formation du composé Fe_3Si. Après la formation de l'alliage par le broyage mécanique, l'effet du recuit est seulement de réduire les tensions internes du second ordre, induites dans la poudre par le broyage. L'addition de Si conduit à la diminution de la température de Curie de 770 °C pour le Fe pur, à 725 °C pour une teneur de 4,5% massique de Si et à 550 °C pour 15% massique de Si. Pour les temps faibles de broyage, l'écart entre l'aimantation de la poudre avant et après recuit est dû à la formation du composé Fe_3Si pendant le recuit, lequel a une aimantation plus faible que la solution solide de Feα(Si). Pour les longs temps de broyage, le recuit à 400 °C pour 4 heures n'a pas d'effet sur la valeur de l'aimantation à saturation. En augmentant la teneur en Si, l'aimantation à saturation de l'alliage Fe-Si décroit.

Les alliages Ni_3Fe (aussi connus comme Permalloys) présentent de meilleures propriétés magnétiques, mais ils ont une résistivité inférieure à celles des Fe-Si. Une voie attractive semble la combinaison des propriétés des 2 classes de matériaux doux en formant un composite. Les alliages Fe-Si précédemment obtenus ont été utilisés pour l'élaboration des poudres composites de type Permalloy/Fe-Si par la mécanosynthèse. Le broyage mécanique conduit à la formation des particules composites avec un aspect stratifié. Quatre heures de broyage de l'alliage Fe-Si avec du Ni_3Fe ne conduisent pas à la formation des nouvelles phases, mais la formation d'un alliage ternaire Ni-Fe-Si résulte d'un recuit ultérieur à 900 °C. L'aimantation à saturation du composite augmente avec la croissance de la teneur le d'alliage Fe-Si, mais le temps de broyage ne semble avoir aucun effet sur cela.

Une étude préliminaire a été réalisée sur l'élaboration des compacts composites de type Ni_3Fe/Fe-Si par frittage flash, dans le but de préserver l'état nanocristallin par de basses températures de frittage. L'influence de la température de frittage et de la durée de maintien sur la structure, et les propriétés physiques des compacts est discutée. Des températures allant jusqu'à 750 °C pour une durée de maintien minimale ou un palier de 2 minutes maximum à 700 °C ne conduisent pas à la diffusion des éléments des alliages. L'augmentation de la température ou de la durée de frittage conduit à des cristallites plus grandes, mais qui restent dans le domaine nano pour les températures étudiées. La densité des compactes augmente avec la température et le palier. En outre, la résistivité diminue en augmentant ces 2 paramètres. L'effet de la teneur en Fe-Si est de diminuer la densité et en même temps d'augmenter la résistivité des compacts. La perméabilité magnétique est réduite avec l'augmentation de la température et de la durée de frittage, ainsi que lors de la diminution du contenu de Ni_3Fe. Une température élevée et un long temps de maintien à la température de frittage conduisent à l'augmentation des pertes magnétiques. Le champ coercitif est également influencé par les paramètres de frittage, via l'effet qu'ils ont sur la taille des cristallites.