الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE YAHIA FARES - MEDEA
YAHIA FARES – MEDEA UNIVERSITY

جامعة يحي فارس–المدية

Faculté : de Technologie
Département : Génie Mécanique
Spécialité : Ingénierie des Matériaux et des Surfaces

# Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème

# Etude structurale et magnétique des poudres broyées $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$

**Présenté par : HAMIDI Aymen**
**SADOUDI Elhadj**

**Encadrants : ELMOHRI Abdennour**
**DADDA Karima**

Année Universitaire : 2023/2024

# REMERCIEMENTS

Nous remercions Allah pour Sa générosité et exprimons notre reconnaissance pour nous avoir donné le courage et la force d'accomplir cette tâche.

Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude envers nos parents pour les sacrifices qu'ils ont consentis afin de nous permettre de poursuivre nos études.

En accomplissant humblement cette tâche, nous tenons à remercier nos superviseurs, **Dr. DADDA Karima** et **Dr. ELMOHRI Abdennour** pour ses encouragements à notre égard.

Nous demandons à tous nos enseignants en génie mécanique qui ont supervisé notre formation de trouver ici notre gratitude pour leur sérieux, la qualité de leurs cours et l'attention qu'ils ont portée à notre parcours à l'Université de "Yahia Farès" de Médéa : faculté de technologie.

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres du jury.

À tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail, nous vous remercions sincèrement.

# DIDICACE

*Loué soit Dieu en premier et en dernier*

*Ma réussite n'est due qu'à Allah*

*Grâce à Dieu Tout-Puissant, j'ai réalisé mon mémoire de fin d'études en MASTER 2*

***Je dédie ce travail :***

*A ceux qui sont partis trop tôt, laissant dans mon cœur une douleur qui ne disparaîtra jamais jusqu'à la fin de ma vie:*

***Mes chers parents, que Dieu leur fasse miséricorde*** ❤️**.**

*A tous ceux qui m'ont tendu la main, m'ont rendu toutes les difficultés possibles et m'ont pris la main lors de mes premiers pas dans ce domaine:*

***Mes chers enseignants*** ❤️**.**

*À ceux que Dieu a soumis pour être un refuge et un soutien sur lequel nous comptons chaque fois que la vie nous afflige:*

***Mes frères et sœurs*** ❤️**.**

*A ceux qui sont heureux de notre réussite et attristés par notre échec:*

***Ma famille et Mes proches*** ❤️**.**

*A* ***AYMEN*** *et tous mes amis et collègues:*

***Akrem*** *,* ***Wael****,* ***Abdelmalek****, et* ***younes*** ❤️**.**

*Et à* ***tous*** *ceux qui m'ont aidé directement ou indirectement, je prie pour que Allah vous garde et vous bénisse pour toujours, si Allah le veut* ❤️**.**

SADOUDI Elhadj

# DEDICACE

***Ma mère**. Ton cœur est l'endroit le plus doux sur Terre et le plus précieux pour moi. Tant que tu es en bonne santé, la vie continue. Tu n'es pas médecin, mais tu guéris toutes mes douleurs. Tu n'as jamais été ingénieure, mais tu répares tout ce qui est cassé.* ❤️

***Mon père**, tu es la beauté et nous sommes tes restes. On me dit que j'ai une image de ton sourire et c'est mon plus grand trésor. Paix remplie de nostalgie qui apaise ma douleur envers toi.* ❤️

*À mes frères*

***Younès**: Tu n'as pas été seulement mon frère, tu as été aussi la munition avec laquelle je fais face au malheur de ce monde. Tu es mon histoire rare et mon épaule sur laquelle je m'appuie.* ❤️

***Hamza**: Le mari de ma sœur est comme un grand frère, tu es entré dans la famille et es devenu un soutien dans les jours difficiles.* ❤️

***Iman**: Penses-tu que tu es juste une sœur ordinaire ? Ton cœur est élégant comme celui des mères.* ❤️

***Anfal**: La dernière grappe vient pour nous prouver que les fins sont toujours belles. Tu es le fruit de la vie et l'amour rempli de la belle agitation.* ❤️

*À mes petits*

***Rachid**: Tu es l'enfant le plus beau de tous. L'amour caché en moi pour toi me fait sentir que tu es un paradis.*

***Ghaith**: Le bonheur se trouve dans des choses simples comme contempler tes yeux.* ❤️

***Amer**: Mon cousin, je t'ai toujours considéré comme mon frère. Je suis reconnaissant de ta présence dans ma vie.* ❤️

*À tous mes amis et collègues, et surtout **Elhadj**, **Tahar**, **Youcef**, **Mounir**, **Zakaria**, **Oussama** et **ayoub** que Dieu vous protège et vous bénisse pour toujours, inchallah.*

HAMIDI Aymen

# *Table des matières*


## Résumé

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des symboles et abréviations**

***Introduction générale***

**Introduction générale** **1**

**Références** **2**

***Chapitre 1 : Synthèse bibliographique***

**Nanomatériaux** **3**

**Propriétés des nanomatériaux** **4**

**Technique d'élaboration des nanomatériaux** **5**

**Domaine d'application des nanomatériaux** **6**

**Alliages Ni-Co-Mn** **6**

**Différentes applications des poudres nanostructurées Ni-Co-Mn** **7**

**Références** **8**

***Chapitre 2 : Elaboration et techniques de caractérisation***

**Elaboration par broyage mécanique** **10**

**Principe du broyage mécanique** **10**

**Paramètres de broyage** **11**

**Nature des poudres** **11**

**Energie du broyeur** **12**

**Atmosphère interne des jarres** **12**

**Durée de broyage** **12**

**Rapport masse des billes/masse des poudres** **12**

**Contamination de la poudre** **12**

**Type de broyeur** **12**

**Température de broyage** **14**

**Techniques de caractérisation** **14**

**Diffraction des Rayons X** **14**

**Microscope Electronique à Balayage** **16**

**Magnétomètre à échantillon vibrant** **17**

**Références** **18**

*Chapitre 3 : Résultats et discussion*

**Description des poudres** **19**

**Préparation des échantillons par broyage mécanique** **19**

**Résultats et discussion** **21**

**Analyse par DRX** **21**

**Analyse par MEB** **26**

**Analyse magnétique par VSM** **27**

**Références** **30**

*Conclusion générale*

**Conclusion générale** **31**

**Résumé**

Actuellement, le monde est en train de basculer vers les nanotechnologies en utilisant des objets à taille réduite. De ce fait, la réduction de la taille des grains d'un matériau jusqu'à l'échellenanométriquepermetdemodifiersesdifférentespropriétéscequidonnelanaissance de nouvelles applications. En effet, les méthodes d'élaboration des nanomatériaux sont extrêmement variées.

Des poudres nanocristallines (Co2Mn)100-xNix(x = 0, 20, 40 et 60 % en poids) ont été élaborées par broyage haute énergie dans un broyeur planétaire Retsch PM400.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes X révèle qu'après 40h, la formation d'une seule phase stable, type solution solide notée FCC-SS. Les paramètres microstructurales sont fortement liés à la teneur de Ni.

Les observations morphologiques par MEB révèlent la présence de différents types d'agglomérats.

Les mesures magnétiques révèlent que les poudres broyées ont un caractère ferromagnétique doux à faibles valeurs de coercivité $H_c$et une aimantation à saturation $Ms$ de valeur considérable.

**Mots clés**: nanotechnologies , broyage haute énergie, diffractogrammes X, MEB, FCC-SS, $H_c$, $Ms$

**الملخص**

حاليا، العالم في طور التحول إلى تقنية النانو باستخدام جسيمات صغيرة الحجم .ونتيجة لذلك، فإن تقليص حجم حبيبات مادة ما إلى مقياس النانومتر يجعل من الممكن تعديل خصائصها المختلفة، مما يؤدي إلى ظهور تطبيقات جديدة في الواقع هناك طرق متنوعة للغاية لتطوير المواد النانوية.

تم إنتاج المركبات ذات البنية النانوية (Co2Mn)100-xNix (x = 0, 20, 40 et 60 %)النسبة % بالوزن عن طريق الطحن عالي الطاقة في مطحنة كوكبية Retsch PM400.

بتقنية ريتفيلد لأشعة X يكشف أنه بعد 40 ساعة عن تكون مركب وحيد مستقر، نوعه محلول صلب يسمى FCC-SS. كما ترتبط الخصائص المجهرية ارتباطا وثيقا بنسبة Ni.

تكشف الملاحظات المورفولوجية للمساحيق بتقنية MEB عن وجود أنواع مختلفة من التكتلات.

تكشف القياسات المغناطيسية أن المساحيق لها طابع مغناطيسي ناعم حيث أن قيم الحقل القسري، Hc ، منخفضة ومغنطة التشبع, Ms, ذات قيمة نوعا ما كبيرة.

**الكلمات المفتاحية :** النانو , الطحن عالي الطاقة, أشعة X, FCC-SS, MEB, Hc, Ms

**Summary**

Currently, the world is in the process of switching to nanotechnology using reduced- size objects. As a result, reducing the grain size of materials down to the nanometric scale modifies various properties that give rise to new applications. Thus, the methods of elaboration of nanomaterials are extremely varied.

Nanocrystalline (Co2Mn)100-xNix(x = 0, 20, 40, and 60 wt.%) were produced by high energy ball milling in a Retsch PM400 planetary mill.

Rietveld refinement of XRD diffractograms discloses the formation of a single stable phase, solid solution type that is noted FCC-SS. The microstructural parameters are strongly related to the Ni content.

Morphological observations by SEM show the presence of different types of agglomerates.

The magnetic measurements reveal that the produced powders have a soft magnetic character with low coercivity, $H_c$, and considerable value of magnetic saturation, $Ms$.

**Keywords**: nanotechnoloy, high energy ball milling, XRD, FCC-SS, SEM, $Ms$,

# *Liste des figures*


| N° | Titre | Page |
|---|---|---|
| | ***Chapitre 1*** | |
| **Figure I.1** | Matériaux nanostructurés. | 3 |
| **Figure I.2** | Différentes classes des nanomatériaux. | 4 |
| **Figure I.3** | Techniques de synthèse des nanomatériaux | 5 |
| | ***Chapitre 2*** | |
| **Figure II.1** | Jarres de broyeur. | 10 |
| **Figure II.2** | Mécanisme de broyage | 11 |
| **Figure II.3** | Broyeur planétaire. | 13 |
| **Figure II.4** | Broyeur attriteur. | 13 |
| **Figure II.5** | Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d | 15 |
| | ***Chapitre 3*** | |
| **Figure III.1** | Instruments utilisés dans l'élaboration. | 20 |
| **Figure III.2** | Evolution des diffractogrammes des rayons X des différents mélanges Ni-Mn-Co | 22 |
| **Figure III.3** | Affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X. | 23 |
| **Figure III.4** | Paramètre cristallin (a), taille des cristallites ($< L >$) et taux des microdéformations ($< \sigma^2 >^{1/2}$) en fonction du pourcentage de Ni. | 25 |
| **Figure III.5** | Morphologie des poudres Ni0 (a), Ni20 (b), Ni40 (c) et Ni60 (d). | 26 |
| **Figure III.6** | Cycles d'hystérésis des poudres broyées $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60%) (à gauche) et agrandissement de la partie centrale (à droite). | 27 |
| **Figure III.7** | Variation des paramètres magnétiques en fonction du pourcentage de Ni. | 28 |

# *Liste des tableaux*


| N° | Titre | Page |
|---|---|---|
| | ***Chapitre 1*** | |
| **Tableau I.1** | Différents domaines d'utilisations des nanomatériaux. | 6 |
| | ***Chapitre 2*** | |
| **Tableau II.1** | Comparaison entre les différents broyeurs | 14 |
| | ***Chapitre 3*** | |
| **Tableau III.1** | Poudres utilisées | 19 |
| **Tableau III.2** | Paramètre cristallin (a), taille des cristallites ($< L >$) et taux des microdéformations ($< \sigma^2 >^{1/2}$) des poudres broyées $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60%) | 24 |


N

# *Liste des symboles et abréviations*

$a$ : Paramètre cristallin.

$A_h$ : Fonction d'asymétrie.

$d_{hkl}$ : Distance inter-réticulaire.

$F_h$ : Facteur de structure.

$G$ : Fonction de profil.

$h$ : Multiplicité de réflexion.

$H_c$ : Champ coercitif.

$L_h$ : Facteur de Lorentz.

$Ms$ : Aimantation à saturation.

$n$ : Ordre de réflexion.

$Oe$ : Oersted ($1\ T = 10\ kOe$)

$P_h$ : Fonction l'orientation préférentielle des cristallites.

$R_{wp}$ : Facteur de profil pondéré.

$R_{exp}$ : Facteur de profil expérimental.

$s$ : Facteur d'échelle.

$w_i$ : Poids associé à l'intensité $y_i$.

$y_i$ : Valeur d'intensité mesurée.

$y_{ci}$ : Valeur d'intensité calculée.

$y_{iBF}$ : Intensité du fond continu.

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement.

$\langle L \rangle$ : Taille moyenne des cristallites.

$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ : Taux moyen des microdéformations.

$\theta$ : Angle de diffraction.

$w_i = 1/y_i$ : Poids associé à l'intensité $y_i$.

$\chi^2$ : Qualité d'affinement (*goodness of fit*).

# Introduction générale

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

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

Parmi les techniques d'élaboration utilisées pour synthétiser les nanomatériaux le broyage mécanique haute énergie reste la technique la plus utilisée, que ce soit à l'échelle industrielle ou dans le domaine de la recherche scientifique et ce, pour les nombreux avantages qu'offre cette méthode à savoir : la grande capacité de production, le faible coût et la simplicité de mise en œuvre. L'une des limitations de cette technique réside dans le risque de contamination associé à l'atmosphère et aux particules de matière qui peuvent être arrachées des outils de broyage (billes et jarres).

L'objectif de ce travail est d'élaborer par broyage mécanique des poudres nanocristallines $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60 % en poids) dont les propriétés seront favorables à la formation d'une solution solide puis affiner les diffractogrammes de rayons X obtenues en utilisant le programme MAUD [1] qui est basé sur la méthode de Rietveld [2] ainsi que l'étude morphologique par microscope électronique à balayage. En fin, une étude magnétique par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Le mémoire est structuré en une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale. Le premier chapitre présente une étude générale sur les nanomatériaux, leurs propriétés, et leurs méthodes d'élaboration, ainsi que la structure et les différentes applications du système Ni-Co-Mn. Le second chapitre est consacré aux conditions d'élaboration des poudres, le principe du broyage mécanique, la caractérisation des poudres par diffraction de rayons X et l'affinement des diffractogrammes. L'étude morphologique par

MEB et magnétique par VSM. Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation des résultats obtenus. La conclusion générale résume les principaux résultats.

## Références:

1- I. Lutterotti. MAUD. CSD Newletter (2000).

2- H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst*. **2** (1969), 65-71

# Chapitre 1

# Synthèse bibliographique

Ce chapitre résume quelques généralités sur les nanomatériaux, leurs propriétés, et leurs méthodes d'élaboration, une étude sur le système Ni-Co-Mn est présentée (leur structure et les différentes applications).

## Nanomatériaux

En 1959, le nommé du prix Nobel Richard Feynman a proposé pour la première fois l'idée fondatrice de la nanotechnologie en suggérant le développement de machines moléculaires. Depuis, la communauté scientifique a étudié le rôle que peut jouer la nanotechnologie dans tous les aspects de la société, et précisément sa capacité à améliorer les propriétés des matériaux, en assemblant ces matériaux à l'échelle nanométrique [1].

Les nanomatériaux sont des matériaux qui ont au moins une de leurs dimensions à l'échelle nanométrique comprise entre 1 et 100 nm (définition relative aux nano-objets sous le numéro ISO/TS80004-2 :2015 par l'Organisation internationale de normalisation) [2].

Ces matériaux nanométriques connaissent un grand intérêt à cause de leurs propriétés généralement plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition [3, 4]. Ils se présentent sous forme cristallines, quasi-cristallines ou amorphes. Ils peuvent aussi être des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites, dont leur structure atomique (Fig.I.1**)** est formée d'un grand nombre d'atomes dans les joints de grains [5, 6]. En général dans un matériau polycristallin, l'épaisseur du joint de grain est faible devant la dimension du grain. Par contre, dans les matériaux nanostructurés, elle est grande avec une importante fraction des atomes dans les joints de grains par rapport aux grains.

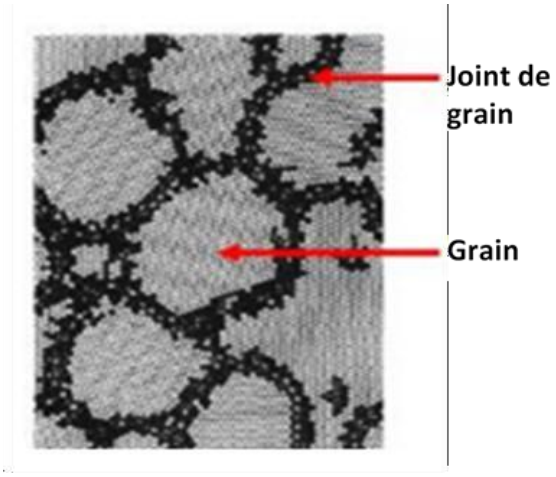



***Figure I.1** : Matériaux nanostructurés.*

Selon leur dimensionnalité, les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles (Fig.I.2**)** : matériaux de dimension 0 (clusters d'atomes), dimension 1 (nanofils, nanotubes..), dimension 2 (matériaux sous forme de couches minces), dimension 3 (matériaux sous forme compacte).

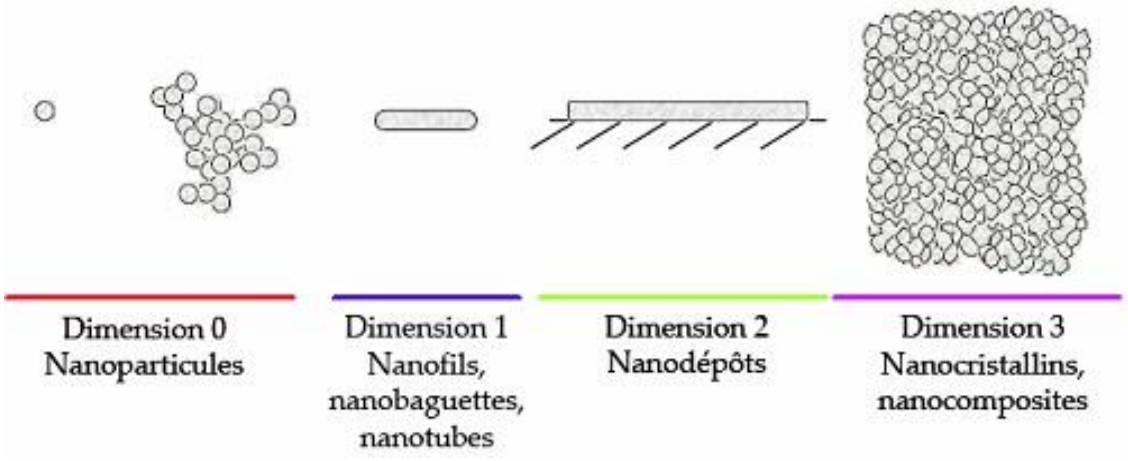



***Figure I.2** : Différentes classes des nanomatériaux [7, 8].*

**Propriétés des nanomatériaux**

Les structures nanométriques présentent des propriétés différentes de celles des matériaux polycristallins de même composition. Les nanomatériaux ont une taille extrêmement petite, ce qui leur confère une grande surface spécifique par unité de masse d'où la proportion d'atomes dans les interfaces et les joints de grains modifient les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux. Ils peuvent afficher une résistance mécanique exceptionnelle, une rigidité accrue et une ductilité améliorée par rapport à leurs homologues macroscopiques. En plus, l'ensemble des propriétés, liées à l'énergie du matériau, tels que la chaleur spécifique, le module d'élasticité et le coefficient de dilatation reflètent l'image d'une énergie plus réduite [5]. La distribution de la taille des grains, les défauts structuraux, les phases en présence et les impuretés [9, 10] conduisent à des modifications dans la structure électronique et un changement de la composition chimique, donc un changement de l'aimantation à saturation [11]. La diminution de la taille des cristallites conduit à une réduction de la coercivité. Lorsque la taille des cristallites des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique, la résistivité électrique devient très élevée par rapport à celle des matériaux micrométriques.

**Technique d'élaboration des nanomatériaux**

Les nanomatériaux produits peuvent être synthétisés selon deux approches différentes :

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

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

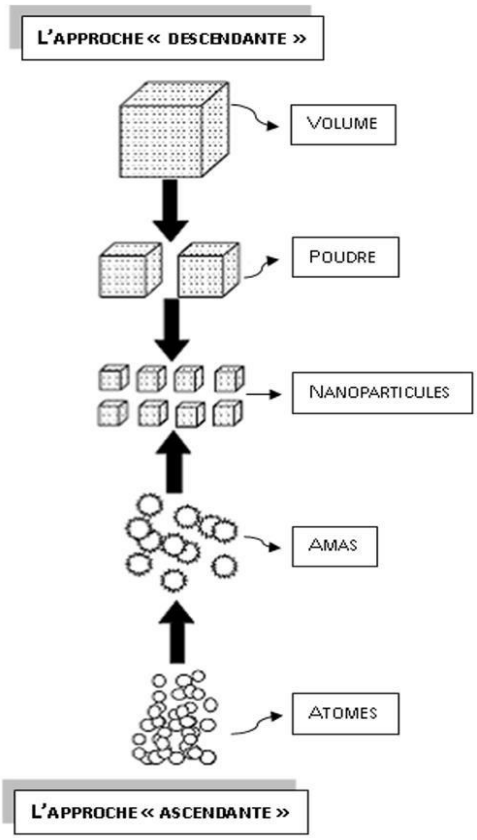



***Figure I.3*** *: Techniques de synthèse des nanomatériaux*

**Domaine d'application des nanomatériaux**

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

***Tableau I.1 :*** *Différents domaines d'utilisations des nanomatériaux [12]*

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

## Alliages Ni-Co-Mn

Depuis 1948, plusieurs travaux sur les binaires Ni-Mn, Co-Mn et Ni-Co ont été développés pour étudier le diagramme de phases et les propriétés magnétiques [13-18]. Quoi que le ternaire Co-Mn-Ni ni étudié qu'en 2019. Zhou *et al* [19] ont étudié la transformation de phases et les propriétés magnétiques de 22 compositions élaborés par fusion à arc suivie d'un traitement pendant 24 à 72h à 1000ºC. Depuis là, plusieurs études sur ce système ont été abordées [20-22] et différentes méthodes d'élaboration ont été utilisées tels que la fusion par arc et le broyage mécanique.

Les différentes combinaisons entre les métaux de transition Co, Mn et Ni conduisent aux différentes propriétés physico-chimiques intéressantes comme : les propriétés magnétiques douces, l'aimantation à saturation, l'effet mémoire de forme, etc. Qui ont pour application dans les amplificateurs, le stockage d'informations, matériaux à grande entropie (*high entropy alloys*), catalyseurs, etc.

**Différentes applications des poudres nanostructurées Ni-Co-Mn**

Les alliages métalliques ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs diverses propriétés magnétique et structurale. De ce fait, ces alliages trouvent des applications [20-22] dans l'effet magnétocalorique, l'effet magnétique doux, le caractère catalytique, et plus.

## Références:


1- Zhang, L, Thomas, J.W. "Nanotechnology and nanomaterials: promises for improved tissue regeneration." Nano today 4.1 (2009): 66-80.

2- https://www.iso.org/fr/standard/54440.html

3- Fecht, H.J. "Nanophase Materials, edited by GC Hadjipanayis and RW Siegel." (1994): 125.

4- Gleiter, H. "Nanotechnology Advantages Applied to Gas Sensor Development." Prog. Mater. Sci. 33 (1989): 223.

5- Costa, P. "Nanomatériaux-Structure et élaboration." (2001).

6- Siegel, R.W., Gretchen E.F. "Grain size dependent mechanical properties in nanophase materials." MRS Online Proceedings Library Archive 362 (1994).

7- Siegel, R.W. "Nanostructured materials." Advanced Topics in Materials Science and Engineering. Springer, Boston, MA, 1993. 273-288.

8- Tjong, S.C., Haydn, C. "Nanocrystalline materials and coatings." Materials Science and Engineering: R: Reports 45.1-2 (2004): 1-88.

9- Ibrir, M., *et al.* "Synthesis and crystallization of FeSiB nanocrystalline alloy prepared by mechanical alloying." (2011).

10- Alleg, S., *et al.* "Microstructure and magnetic properties of nip alloys." Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 29.4 (2016): 1001-1011.

11- Ahmmad, B., *et al.* "Large difference between the magnetic properties of Ba and Ti co-doped BiFeO3 bulk materials and their corresponding nanoparticles prepared by ultrasonication." Journal of Physics D: Applied Physics 49.26 (2016): 265003.

12- https://www.memoireonline.com/11/12/6461/Methodes-de-synthese-des-nanomateriaux.html

13- R. I. Jaffee. The Magnetic Properties of Ordered Nickel-Manganese Alloys. Journal of Applied Physics 1948;19:867-70.

14- Z. Zhu XL, D. Zhu, . Mechanical Electrodeposition of Ni-Mn Alloy. Materials and Manufacturing Processes 2013;28:1301-4.

15- M. Acet CJ, E. F. Wassermann,. Magnetism and structural stability in CoMn alloys. Journal of Applied Physics 1991;70:6556-8.

16- H. Iijima OT, K. Hirano, . Interdiffusion in Co-Mn alloys. Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science - A 1977;8:991-5

17- L. Yinong YH, T. Geraldine, M. Shuichi, J. Bohong, L. Yan. Stress-induced FCC ↔ HCP martensitic transformation in CoNi. Journal of Alloys and Compounds 2004;368:157-63.

18- N. Loudjani NB, L. Dekhil, S. Alleg, J. J. Suñol, . Structural and magnetic properties of Co50Ni50 powder mixtures. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2011;323:3063-70.

19- Y. Zhou PN, X. Dai, D. Li, A. Silva, G. Lopes Cardoso, . Phase equilibria in the Co-Mn-Ni system. Journal of Alloys and Compounds 2019;777:1274-85.

20- Dadda, N., Dadda, K., Bouchelaghem, W., Medjaldi, M., Alleg, S., Bououdina, M., Hlil E.K. Magnetic and Electronic Structure Studies of Nanocrystalline (Co2Mn)40Ni60 Alloy. Acta Physica Polonica A. 140 (2021) 153-60

21- Triki, M., Mechri, H., Azzaz, H., Azzaz, M. Characterization of nanostructured magnetic alloy based on Ni-Co-Mn produced by mechanical synthesis. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 541 (2022) 168514.

22- Ghasemi, A., Zamani, K., Tavoosi, M., Gordani, G.R. Enhanced Soft Magnetic Properties of CoNi-Based High Entropy Alloys. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 33 (2020) 3189-96.

# Chapitre 2

# Elaboration et techniques de caractérisation

Le second chapitre assemble la méthode d'élaboration du système étudié et les différentes techniques de caractérisation utilisées. Le programme d'affinement MAUD est employé pour étudier les diffractogrammes obtenus.

## Elaboration par broyage mécanique

Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux nanométriques qui sont difficiles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion et PVD (physical vapor deposition). Cette technique a été développée à la fin des années 1960 dans le but de produire des oxydes ($Al_2O_3$, $Y_2O_3$) dispersés dans une matrice de nickel, cet alliage est utilisé dans les turbines à gaz. Ce procédé a eu un véritable essor car il permet d'élaborer toutes sortes de matériaux surtout hors équilibre : alliages amorphes, solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles ou peu miscibles, composés quasi-cristallins, alliages métalliques désordonnés [1-3].

La mécano-synthèse, permet aussi le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle malgré le faible rendement énergétique de cette méthode. Les broyeurs de type laboratoire ou industriel utilisent des mélanges de poudre allant de quelques grammes (10g) jusqu'à 1 tonne.

### Principe du broyage mécanique

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre d'éléments purs ou de poudres d'un pré alliage et des billes contenues dans une enceinte étanche d'acier non oxydable (jarres) comme le montre la figure II.1. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants de particules de petite dimension [1, 3, 4].

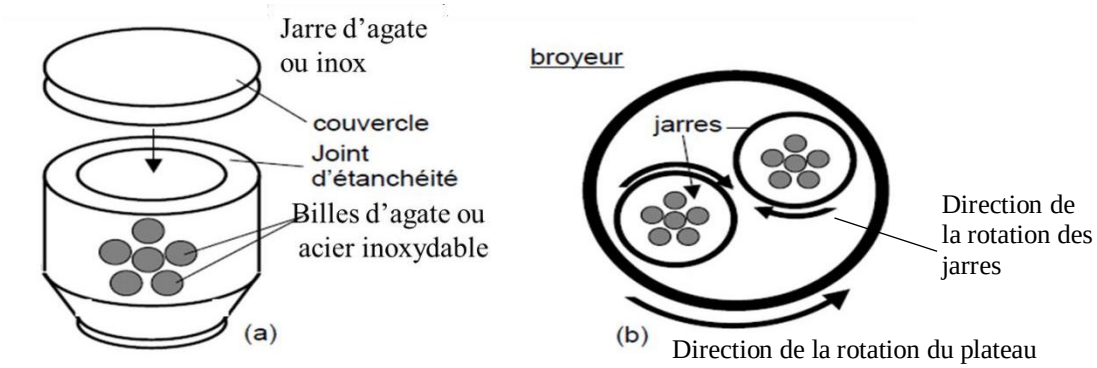



***Figure II.1** : Jarres de broyeur [5].*

A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 1000 particules) sont piégées entre les billes, emmagasinant de l'énergie élastique. La force de l'impact déforme les particules entrainant une fracture (Fig.II.2). La nouvelle surface ainsi créée est soumise à un re-soudage [6]. Ces deux processus fracture / soudage conduisent soit à une croissance ou à une diminution des particules en fonction de la nature ductile/fragile des poudres agglomérées.

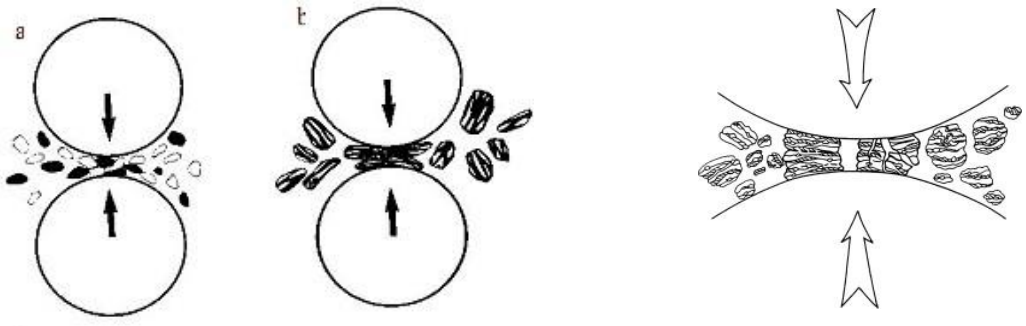



***Figure II.2 :*** *Mécanisme de broyage [4].*

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

**Paramètres de broyage**

**Nature des poudres**

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

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

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

**-fragile – fragile :** les particules fragiles sont fragmentées et leur taille diminue en fonction du temps de broyage. Quand la taille des particules atteint une valeur critique, les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules [6, 7].

**Energie du broyeur (cinétique)**

Cette énergie est liée à la vitesse de mouvements des jarres (rotation ou vibration), par exemple : une vitesse élevée conduit à l'obtention rapide du produit final.

**Atmosphère interne des jarres**

Généralement, l'utilisation des gaz inertes (Ar, He) est favorable pour éviter la contamination. Pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures, l'air, l'azote, ou l'hydrogène sont utilisés.

**Durée de broyage**

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements), de la nature de poudre et du contrôle de la température de broyage. Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [8].

**Rapport masse des billes / masse des poudres**

Le rapport massique des billes/poudres influence la formation des phases des poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [9]. Un grand rapport implique un grand nombre de collisions par unité de temps et donc un grand transfert d'énergie à la poudre et par conséquent une cinétique plus rapide lors de la formation des alliages [10].

**Contamination de la poudre**

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

**Type de broyeur**

Chaque broyeur se caractérise par son mode d'emploi, son énergie et sa capacité que ce soit planétaire, attriteur ou vibratoire :

- **Le broyeur planétaire** : dans lequel une dizaine de billes de 1 à 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte montée sur un disque qui tourne en sens

opposé (Fig.II.3). Les broyeurs planétaires de types Fritsch Pulverisette P0, P5, P7 ont une capacité allant de 10 à 250 $cm^3$.

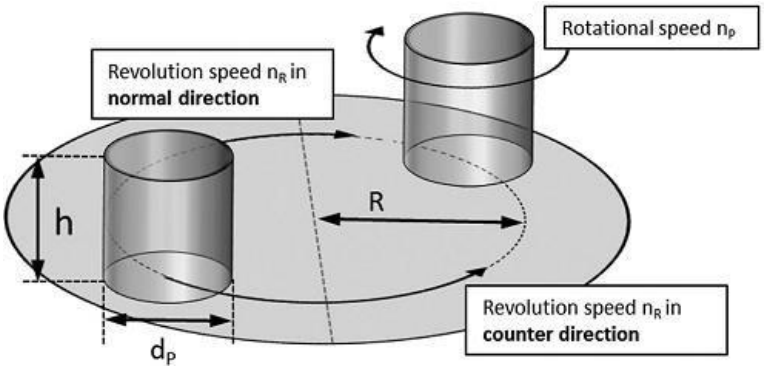



***Figure II.3 :*** *Broyeur planétaire.*

- **Le broyeur vibratoire :** Dans lequel les billes sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres. Le broyeur vibratoire SPEX 8000 est le plus utilisé. Il est plus énergétique que le broyeur planétaire mais de capacité relativement faible.
- **Le broyeur attriteur :** plus de 1000 billes de 0.2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe qui tourne, la capacité des broyeurs attriteurs va de 0.5 à 100 kg (Fig.II.4) ; le tableau II. 1 résume les différentes propriétés de ces broyeurs.




***Figure II.4 :*** *Broyeur attriteur.*

***Tableau II.1 :*** *Comparaison entre les différents broyeurs.*

| | **Attriteur** | **Planétaire** | **Vibrant** |
|---|---|---|---|
| Nombre de billes | < 1000 | 5-12 | 4-12 |
| Diamètre de bille (mm) | 2-10 | 10-20 | 10 |
| Mouvement de billes | Roulement | Roulement + choc | Choc |
| Vitesse de billes (m/s) | 0-0.8 | 2.5-4 | < 3.9 |
| Energie cinétique 102 J/bille | < 1 | 1-40 | < 12 |
| Fréquence de choc (Hz) | > 1000 | 100 | 200 |
| Puissance (W/g.bille) | < 0.001 | 0.01-0.8 | <0.24 |
| Température moyenne (°C) | 150 | 50-120 | 60 |

### Température de broyage

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

## Techniques de caractérisation

### Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X permet la connaissance de la structure cristalline, la taille des cristallites, le taux de microdéformation, les positions des atomes, etc. L'identification des phases est assurée par la mesure de l'intensité et la position des pics. La connaissance des positions permet la détermination des distances inter-réticulaire $d_{hkl}$ selon la loi de Bragg (Figure II.5) :

$$2d_{hkl}\, sin\theta = n\lambda \qquad \text{(II.1)}$$

où $\theta$ l'angle d'incidence de rayons X, $n$ l'ordre de réflexion et $\lambda$ la longueur d'onde des rayons X incidents.

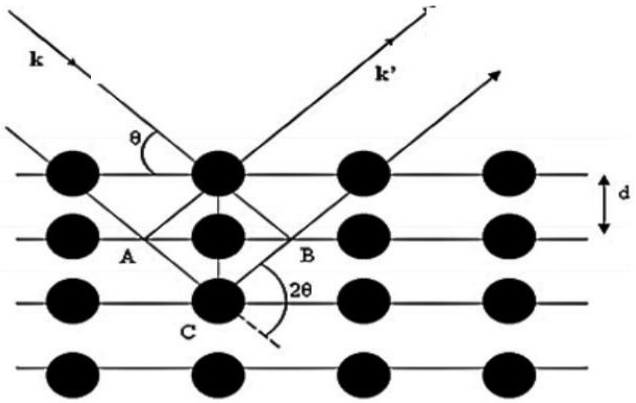



***Figure II.5 :*** *Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.*

Les diffractogrammes X ont été enregistrés sur le diffractomètre Brüker D8 advance en géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) dans la gamme angulaire $20 - 80°$ avec un pas de $0{,}01°$. Le rayonnement utilisé est celui du Cu de longueur d'onde $\lambda_{Cu}(K\alpha) = 1{,}54056$ Å. Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [11, 12] qui basé sur la méthode de Rietveld.

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de la structure qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle structural, et ajuster les paramètres jusqu'à la superposition des diffractogrammes simulé et mesuré, par la minimisation des moindres carrés de l'équation suivante :

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

où $y_i$ et $y_{ci}$ sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurées et calculées à l'étape $i$ et $w_i = {}^{1}/_{y_i}$ est le poids associé à l'intensité $y_i$ :

$$y_i = y_{iBF} + hs \sum_h L_h |F_h|^2 G(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h \qquad \text{(II.3)}$$

avec $y_{iBF}$ l'intensité du fond continu ; $h$ la multiplicité de réflexion ; $s$ le facteur d'échelle ; $L_h$ le facteur de Lorentz et de polarisation ; $F_h$ le facteur de structure ; $G$ la fonction de profil de la réflexion $h$ ; $2\theta_i$ l'angle de diffraction ; $2\theta_h$ l'angle de diffraction pour la réflexion $h$ ; $A_h$ la fonction d'asymétrie et $P_h$ la fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

La qualité de l'affinement est donnée par plusieurs facteurs dont le paramètre $\chi^2$ ou *goodness of fit* qui doit tendre vers 1 :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \qquad \text{(II.4)}$$

d'où les facteurs de profil pondéré ($R_{wp}$) et expérimental ($R_{exp}$) sont définis par :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum(y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2}\right]^{1/2} \qquad \text{(II.5)}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum w_i y_i^2}\right]^{1/2} \qquad \text{(II.6)}$$

avec $y_i$ est l'intensité mesurée au $i^{ème}$ pas et $y_{ci}$ l'intensité calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme ; $w_i = 1/y_i$ ; $N$ le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et $P$ le nombre de paramètres affinés.

La taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ est inversement proportionnelle à l'élargissement total du pic de Bragg et est donnée par la formule de Scherrer :

$$\langle L \rangle = \frac{\lambda}{f.cos\theta} \qquad \text{(II.7)}$$

**Microscope Electronique à Balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe de l'interaction électrons-matière permettant ainsi de produire des images haute résolution d'une surface conductrice d'un échantillon. Les électrons qui sont émis par un filament chauffé sous un effet thermoélectronique sont accélérés par une différence de potentiel puis balaye la surface observée suivant deux directions. Plusieurs détecteurs peuvent collectés les électrons émis et permettent de reconstruire une image à trois dimensions de la surface, d'où on peut avoir une image de contraste du numéro atomique produite par les électrons rétrodiffusés et une image de contraste topographique provenant des électrons secondaires.

La morphologie des poudres a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage modèle QUANTA 250 dont la résolution des images est de 3584 × 3094 pixels (16 bits), le grossissement jusqu'à 20000 fois, la profondeur d'analyse de l'ordre du μm et la taille minimale analysable de l'ordre du μm (École nationale supérieure des mines et de la métallurgie).

**Magnétomètre à échantillon vibrant**

Le cycle d'hystérésis magnétique est obtenu en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) duquel on peut déterminer l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif. Son principe de fonctionnement repose sur la méthode de flux ; l'échantillon vibre verticalement à une fréquence fixe et une amplitude constante générant une variation du flux magnétique dans les bobines de mesure, qui est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. Ce flux résulte en une force électromotrice. L'application d'un champ magnétique continu permet de calculer l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique appliqué qui est créé par un électro-aimant. De ce fait, une masse de poudre de l'ordre de 40 $mg$ est entassée dans une gélule diamagnétique en plastique transparent. Cette gélule est suspendue à une canne à l'intérieur du magnétomètre. Les mesures ont été faites à $T = 300\ K$ sous un champ magnétique de $2\ T$ ($20\ kOe$).

## Références :


1- Gaffet, Eric, and Gérard Le Caër. "Mechanical processing for nanomaterials." Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. Vol. 5. No. 129. Stevenson Ranch, calif, USA: American scientific publishers, 2004. 91-129.

2- Gaffet, Eric, and M. Harmelin. "Crystal-amorphous phase transition induced by ball-milling in silicon." Journal of the Less Common Metals 157.2 (1990): 201-222.

3- Suryanarayana, Challapalli. "Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials." Research 2019 (2019).

4- Galdeano, Sophie. « Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre ». Thèse de doctorat. Paris 7, (2001).

5- Grafoute, Moussa. « Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique ». thèse de doctorat. Le Mans, (2004).

6- Suryanarayana, Cury. "Mechanical alloying and milling." Progress in materials science 46.1-2 (2001): 1-184.

7- Alleg, Safia, Saida Souilah, and Joan Joseph Suñol. "Thermal stability of the nanostructured powder mixtures prepared by mechanical alloying." Applications of Calorimetry in a Wide Context-Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry. IntechOpen, 2013

8- Popa, Florin. « Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-XY) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie ». thèse de doctorat Université Joseph-Fourier-Grenoble I, (2008).

9- Suryanarayana, C., and Nasser Al-Aqeeli. "Mechanically alloyed nanocomposites." Progress in Materials Science 58.4 (2013): 383-502.

10- Suryanarayana, C. "Mechanical alloying and milling. Marcel Dekker Inc." (2004).

11- L. Lutterotti, S. Matthies, H-R. Wenk. *MAUD (material analysis using diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more*. in *Proceeding of the twelfth international conference on textures of materials (ICOTOM-12)* (1999) NRC Research Press Ottowa, Canada.

12- L. Lutterotti, *MAUD - Materials Analysis Using Diffraction* (1997).

# Chapitre 3

# Résultats et discussion

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du pourcentage du nickel sur les propriétés structurale et microstructurale, morphologique et magnétique des poudres de haute pureté élaborées par broyage mécanique. Ce chapitre est subdivisé en deux parties : la première présente les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées et la seconde les résultats d'analyse par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Le programme MAUD basé sur la méthode Rietveld est utilisé pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

## Description des poudres

Le tableau III.1 ci-dessous présente les poudres initiales utilisées dans la synthèse de mélanges Ni-Mn-Co.

***Tableau III.1 :*** *Poudres utilisées*

| **Poudres** | **Pureté** | **Origine** |
|---|---|---|
| Nickel | 99.9% | Sigma-Aldrich |
| Manganèse | 99.5% | Riedel-de Haen |
| Cobalt | 99.5% | Sigma-Aldrich |

## Préparation des échantillons par broyage mécanique

Les poudres élémentaires : nickel, manganèse et cobalt ont été pesé avec une balance électronique très sensible (METTLER TOLEDO), (précision de $10^4$) afin de donner des mélanges de composition nominale de $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60 % en poids), nommés, respectivement, Ni0, Ni20, Ni40 et Ni60. Les réactifs ainsi que les billes sont introduits dans une jarre en acier inoxydable de 60 ml, sous atmosphère inerte d'une boite à gant à circulation d'argon purifié. Le couvercle, muni d'un joint d'étanchéité est vissé sur le corps cylindrique de la jarre. Cette dernière est ensuite placée sur le plateau d'un broyeur du type planétaire type Retsch PM400. Le broyage a été réalisé à température ambiante pendant 40 heures, 6g du mélange de poudre (Ni, Mn et Co) avec les six billes de diamètre de 12 mm (soit un rapport masse des billes/ masse des poudres de 12/1). Une vitesse de rotation de 400

tr/minute a été choisie pour favoriser le mode "choc direct". Les vitesses de rotation du grand plateau et celle du conteneur sont réglés en utilisant un tachymètre.

Le broyage des poudres Ni-Mn-Co s'est effectué par des cycles de 30 minutes et 15 minutes de pause. Pour chaque broyage, les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement de 15 à 30 minutes. Le broyage du mélange conduit à des produits de couleur gris clair cristallisés. Après le broyage on remarque une diminution de la quantité de poudre par rapport à la quantité introduite au départ. Les différents instruments utilisés dans l'élaboration des poudres sont donnés par la figure III.1.

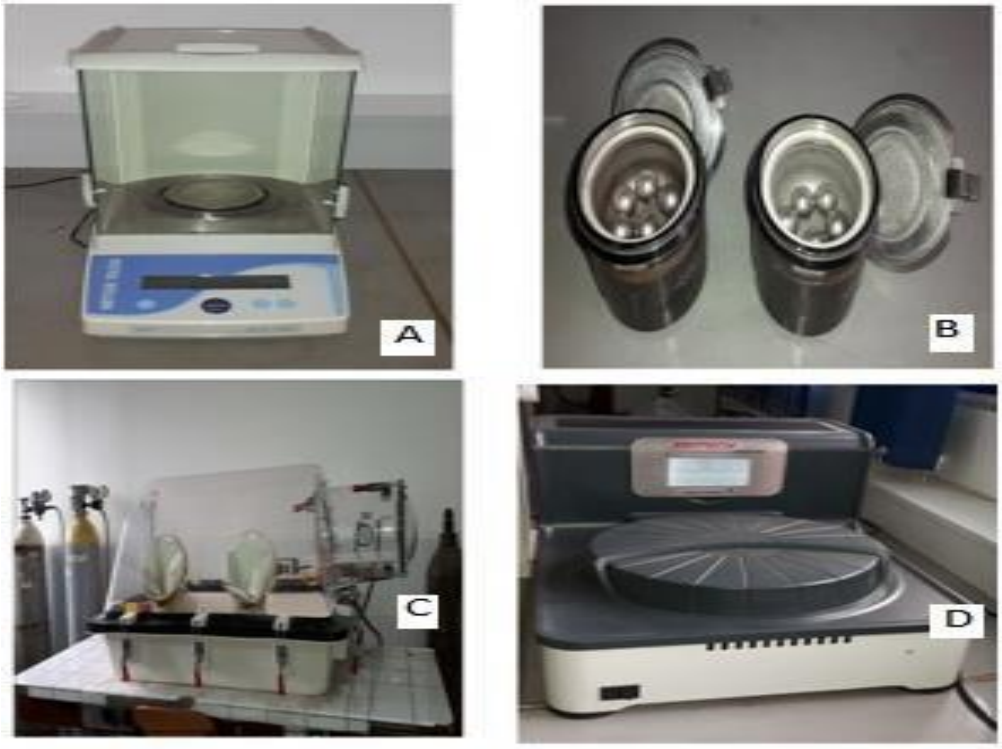



***Figure III.1 :*** *Instruments utilisés dans l'élaboration.*

A- Balance Analytique ;

B- Les jarres ;

C- Boite à gants ;

D- Broyeur.

# Résultats et discussion

## Analyse par DRX

La progression du mélangeage des poudres en fonction du pourcentage du nickel obtenue par diffraction des rayons X est montrée sur la figure III.2. D'après la superposition des diffractogrammes de rayons X, on remarque qu'ils ont la même allure qui consiste par la présence de trois pics presque asymétriques. L'intensité du pic principal ($2\theta \approx [42° - 45,5°]$) augmente et sa largeur à mi-hauteur diminue ainsi que sa position change avec l'augmentation du pourcentage du nickel. Ceci peut être attribué à la nature des éléments de départ ainsi que les phases formées durant le processus de broyage. Sachant que la poudre initiale est sujette de divers phénomènes de déformation plastique sévère, à savoir : (*i*) la dissolution d'un élément dans un autre réseau hôte, (*ii*) la formation des phases nanocristallines, amorphes ou quasi-cristallines, (*iii*) la réduction de la taille des particules jusqu'à l'échelle nanométrique, (*iv*) la formation des imperfections structurales telles que les défauts d'empilement, les dislocations, les lacunes ce qui entraîne une augmentation du taux des microdéformations.

En comparant la position du pic le plus intense des différentes compositions par rapport de celle de la composition mère (Ni0), on remarque qu'il y a un petit décalage vers les grands angles. Ceci traduit la diminution du paramètre cristallin avec l'augmentation du pourcentage du Ni, ce qui est consistent avec le rayon atomique des éléments Co (0.152 nm), Ni (0.149 nm) et Mn (0.161 nm). Pour Ni20, Ni40 et Ni60, on peut noter un faible décalage de la position des pics vers les faibles angles ainsi qu'une augmentation de leur intensité et largeur à mi-hauteur. Ceci est corrélé à l'augmentation du paramètre cristallin avec l'addition du Ni.

On croit bien que broyer les poudres $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ pendant ce temps de broyage, une solution solide est formée. De ce fait, l'affinement Rietveld des diffractogrammes X des quatre échantillons a été obtenu par l'introduction d'une seule phase, de structure cubique à face centrée (*cfc*), (Co,Mn) pour Ni0 et (Co,Mn,Ni) pour les autres compositions. Cette solution solide et notée FCC-SS (Fig.III.3). L'affinement Rietveld a été obtenu avec le modèle isotrope qui prend en considération le profil intégral des pics désignant l'isotropie de forme et de taille des cristallites. La solution solide est formée par l'interdiffusion des trois éléments suite aux processus répétés de soudage-fracture-ressoudage des particules de poudres depuis

les chocs bille-poudre-bille et/ou bille-poudre-paroi de la jarre. La présence d'une solution solide dans cette étude conforme plusieurs études du système Co-Mn-Ni [1-4].

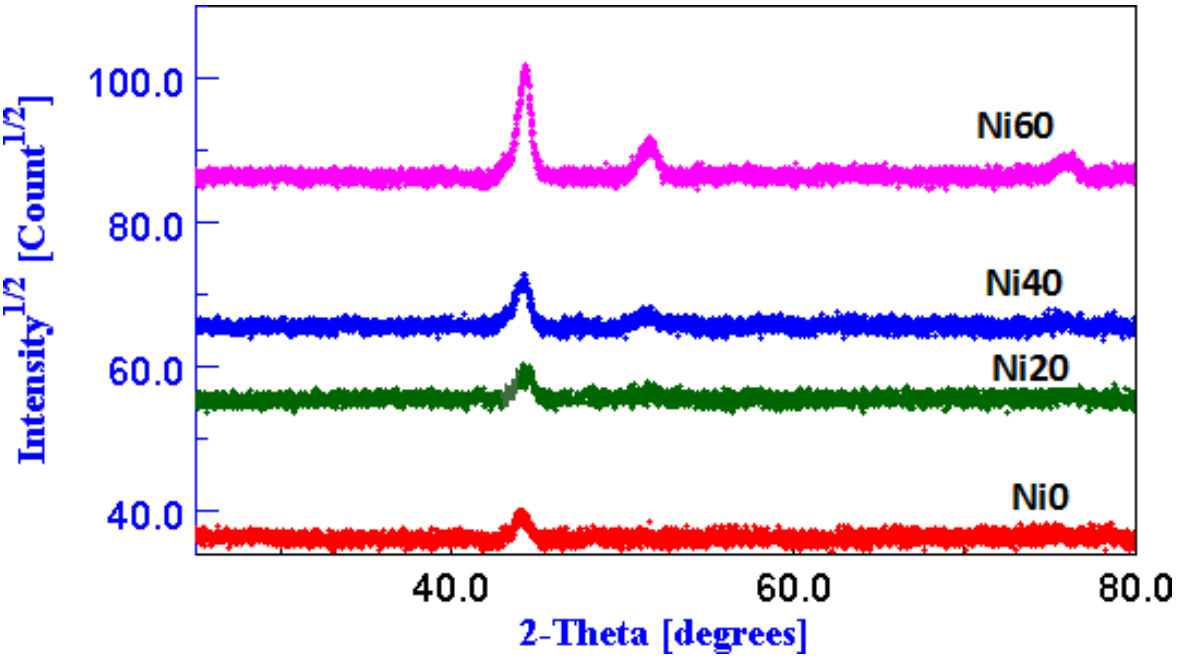



***Figure III.2 :*** *Evolution des diffractogrammes des rayons X des différents mélanges Ni-Mn-Co.*

Durant le broyage mécanique, les particules de poudres sont soumises à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau du point d'impact. L'élévation de la température locale peut être significative et favorise certaines transformations thermiquement activées garantie par l'inter-diffusion des atomes. Dans une structure nanocristalline, il y a une augmentation du volume des joints de grains. A cause de leurs structures inhabituelles, les joints de grains possèdent des propriétés spécifiques. La structure plus ouverte du joint favorise une diffusion plus rapide dans le plan du joint que dans le cristal. Aussi, l'espacement interatomique facilite la dissolution des atomes solutés de taille supérieure à celle des atomes solvants dans les joints ; ces atomes tendent à ségréger, parfois, fortement dans les joints de grains. La diffusion rapide des atomes d'un grain à l'autre favorise l'homogénéisation et la formation des solutions solides. L'énergie stockée dans les joints de grains des matériaux nanocristallins sert de force motrice pour la formation des solutions solides.

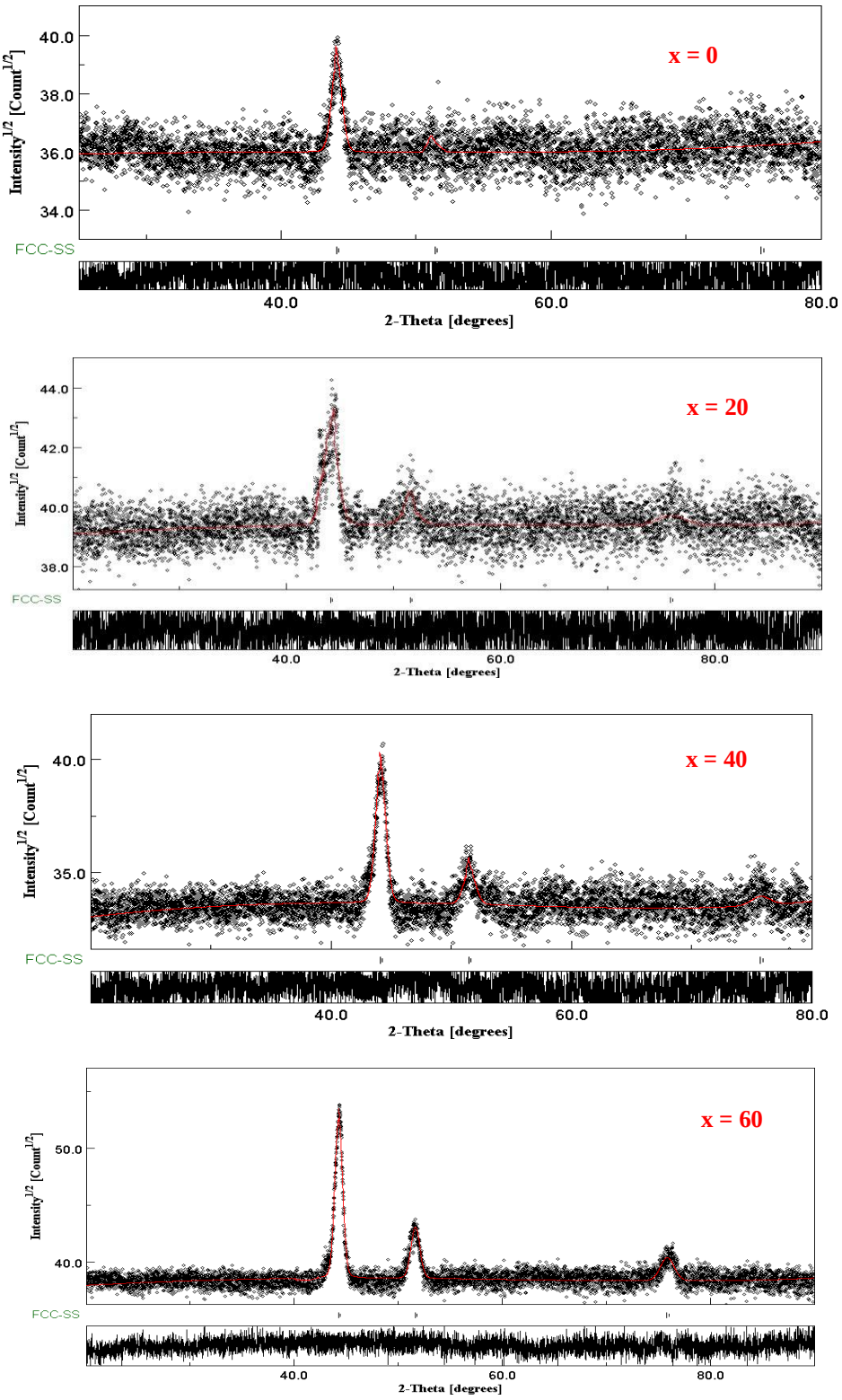



***Figure III.3 :*** *Affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X.*

***Tableau III.2:*** *Paramètre cristallin (a), taille des cristallites (< L >) et taux des microdéformations (< $\sigma^2$ >$^{1/2}$) des poudres* broyées $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60).

| **Ni [%]** | **a [nm]** | **< *L* > [nm]** | **< $\sigma^2$ >$^{1/2}$ [%]** |
|---|---|---|---|
| 0 | 0.3607±$10^{-4}$ | 79±2 | 0.788±3 $10^{-3}$ |
| 20 | 0.3516±$10^{-4}$ | 80±1 | 0.813±$10^{-3}$ |
| 40 | 0.3539±2 $10^{-4}$ | 85±2 | 0.753±2 $10^{-3}$ |
| 60 | 0.3556±2 $10^{-4}$ | 91±1 | 0.660±$10^{-3}$ |

Les données cristallographiques finales de l'affinement Rietveld des poudres Ni-Co-Mn sont collectées dans le tableau III.2 et leurs variations proportionnelles en fonction du pourcentage de Ni sont illustrées par la figure III.4.

On remarque qu'avec l'augmentation de la teneur de Ni (figure III.4 a), le paramètre cristallin de la solution solide formée montre deux stages : (*i*) une diminution pour une teneur de [0 – 20% en poids de Ni], (*ii*) une augmentation qui peut être liée à l'excès de proportion de Ni pour des pourcentages élevées.

La taille des cristallites $< L >$ des poudres augmente significativement (figure III.4 b). Cependant, le taux des microdéformations $< \sigma^2 >^{1/2}$ augmente d'abord (dans la plage [0 - 20% en poids de Ni]) puis diminue pour des teneurs élevés. En effet, l'ajout de Ni dans la matrice $Co_2Mn$ peut introduire de nombreux types de défauts structuraux en raison de l'inadéquation de la taille des trois atomes et de la densité de dislocation élevée générée par la déformation plastique sévère qui améliore le processus de diffusion [5].

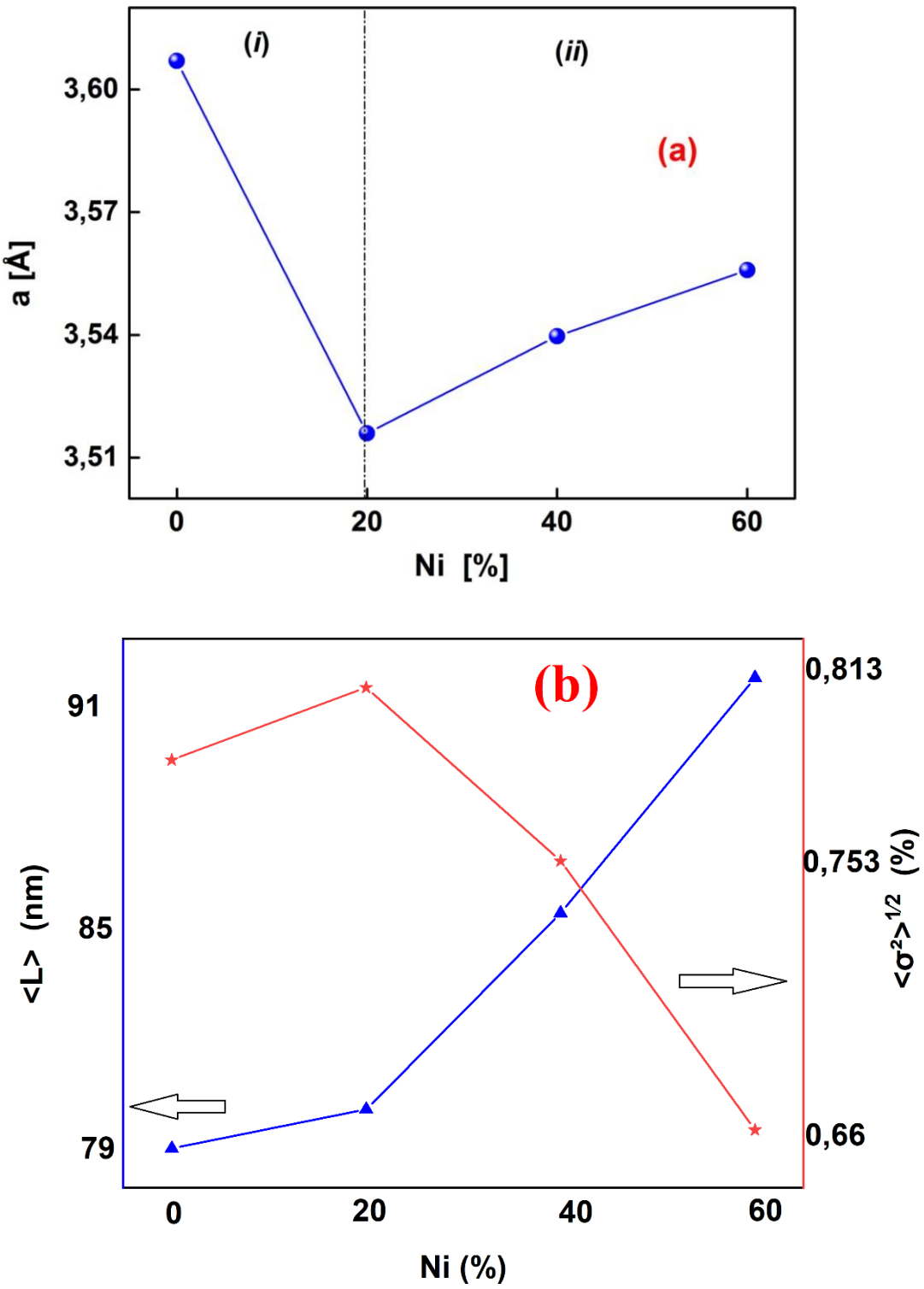



***Figure III.4 :*** *Paramètre cristallin (a), taille des cristallites (< L >) et taux des microdéformations (< σ² >^1/2) (b) en fonction du pourcentage de Ni.*

**Analyse par MEB**

La morphologie des poudres broyées à billes $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ est présentée par la figure III.5. Toutes les compositions présentent de grosses particules de forme et de taille irrégulières en raison du soudage à froid. En effet, pendant le processus de broyage, les forces dominantes de la soudure à froid répétée, de l'agglomération, de la désagglomération et de la fracturation à l'intérieur des jarres rendent la taille des particules petite et/ou grande. Par conséquent, la taille et les microdéformations ont changé en conséquence du fort impact bille-poudre-bille et/ou bille-poudre-paroi de la jarre.

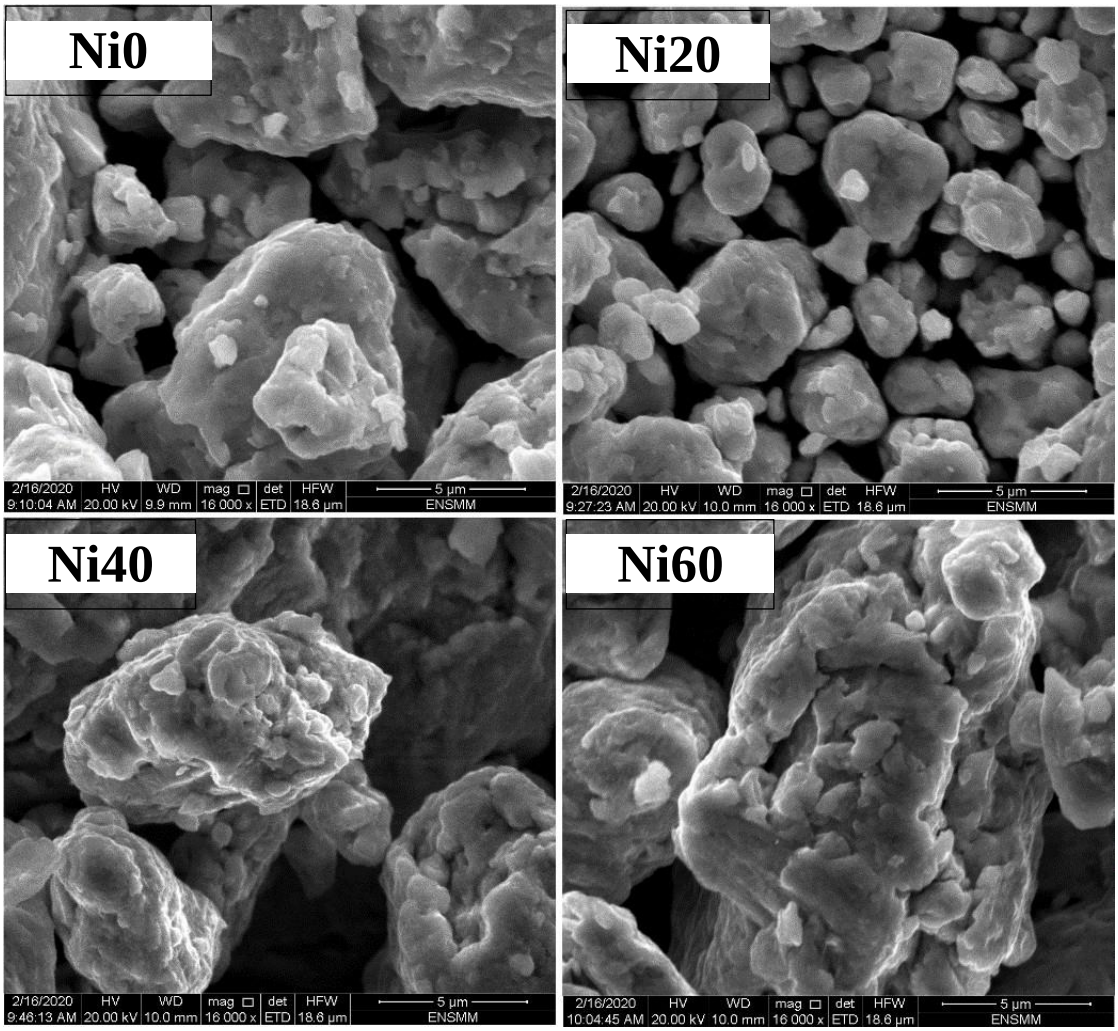



***Figure III.5 :*** *Morphologie des poudres Ni0 (a), Ni20 (b), Ni40 (c) et Ni60 (d).*

Les échantillons de Ni0, Ni20, Ni40 et Ni60 ont des formes homogènes presque granuleuses de taille comprise entre 0,3 et 40 µm. En fait, les particules de poudre ont une forte tendance à former des agglomérats puisque les éléments initiaux sont en majorité mous.

**Analyse magnétique par VSM**

La variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué (Fig.III.6) présente des cycles fermés, saturés, étroits et de forme sigmoïde typiques du comportement magnétique doux. Il est bien connu que les propriétés magnétiques dépendent de la morphologie, des défauts, de la microstructure, de la position atomique, de la surface, etc. Ainsi, lors du processus de broyage, le fort impact à l'intérieur des jarres entraîne des déformations plastiques qui provoquent des distorsions structurales responsables aux petits domaines magnétiques. La figure III.7 montre la variation des paramètres magnétiques en fonction du pourcentage de Ni.

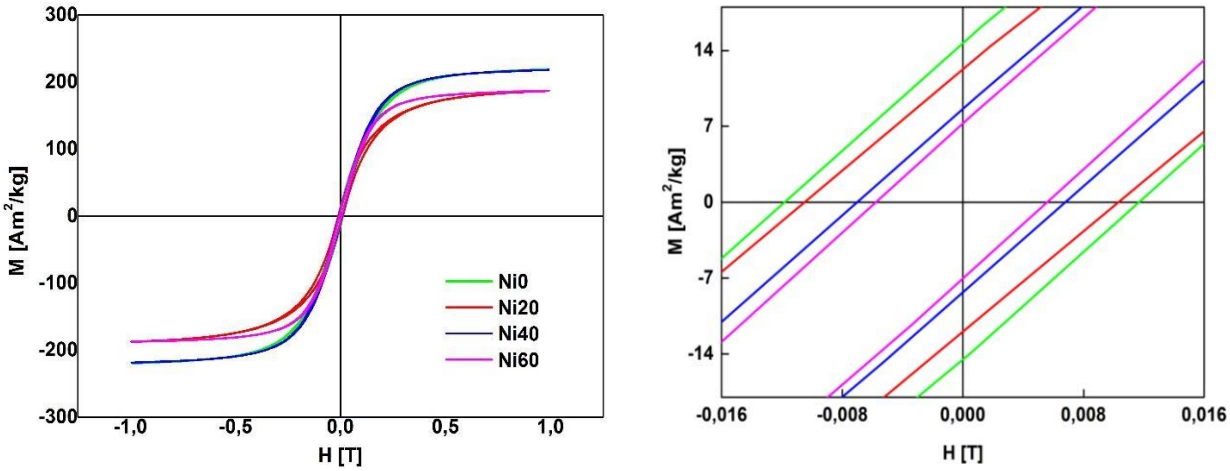



***Figure III.6 :*** *Cycles d'hystérésis des poudres broyées* $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ *(x = 0, 20, 40 et 60) (à gauche) et agrandissement de la partie centrale (à droite).*

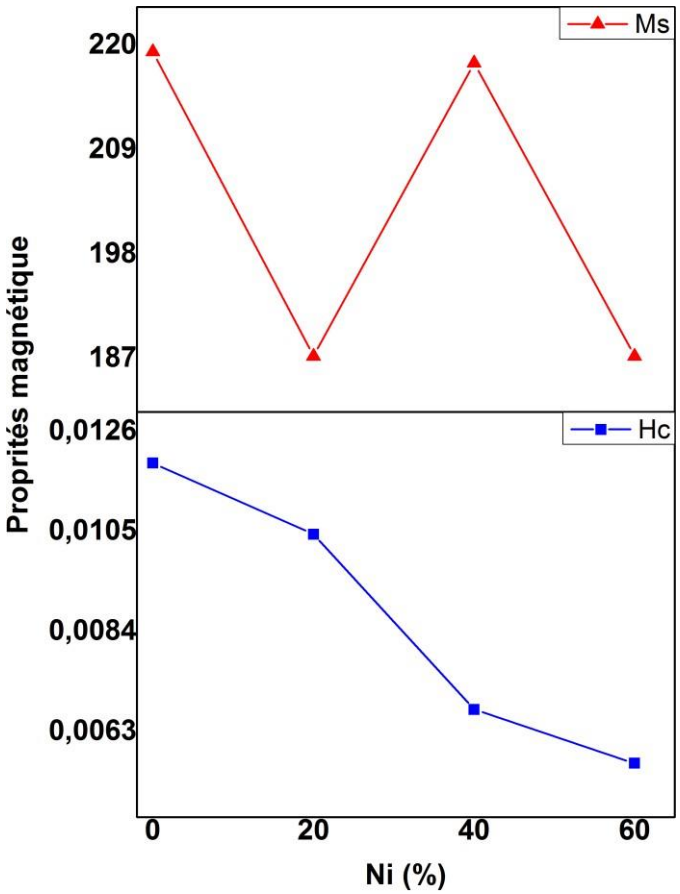



***Figure III.7 :*** *Variation des paramètres magnétiques en fonction du pourcentage de Ni.*

Le champ coercitif, $H_c$, correspond au point du cycle pour lequel l'induction s'annule et quantifie la « facilité » avec laquelle le matériau s'aimante ou se désaimante. Les matériaux qui s'aimantent facilement et qui ont un champ coercitif inférieur à 1000 A/m se rangent généralement dans la catégorie des matériaux doux et on peut considérer le fer pur comme référence avec un champ $H_c$ inférieur à 100 A/m. La coercitivité est une propriété magnétique qui dépend ainsi de la taille et forme des grains, des contraintes internes qui augmentent l'énergie interne et de la densité de dislocations. La coercitivité diminue de 0,011 T (Ni0) à 0,005 T (Ni60). Il est bien noté que la coercivité de l'échantillon Ni60 est inférieure de moitié à celle rapportée pour le composé CoNiMn [4], et presque 30 fois supérieure à celle trouvée dans l'alliage Heusler $Ni_2CoMn$ [3].

L'aimantation à saturation, $Ms$, à la température ambiante est la valeur maximale de l'induction, valeur obtenue quand tous les moments magnétiques sont orientés parallèlement

au champ d'excitation. $Ms$ varie entre 187 et 221 A.m$^2$/kg. Ces valeurs restent intéressantes par rapport à celles trouvées dans la littérature [3, 4]. Où, les échantillons Ni0 et Ni40 ont des valeurs d'aimantation à saturation presque identiques, qui sont supérieures à celles de Ni20 et Ni60. Cela peut être lié aux différentes compositions chimiques locales d'un échantillon à l'autre. Ainsi, les valeurs équivalentes de $Ms$ peuvent être liées aux positions atomiques similaires sur les différents sites.

## Références :

1- Zhou, Y., Nash, P., Dai, X., Li, D., Silva, A., Lopes Cardoso, G. Phase equilibria in the Co-Mn-Ni system. Journal of Alloys and Compounds. 777 (2019) 1274-85.

2- Dadda, N., Dadda, K., Bouchelaghem, W., Medjaldi, M., Alleg, S., Bououdina, M., Hlil E.K. Magnetic and Electronic Structure Studies of Nanocrystalline (Co2Mn)40Ni60 Alloy. Acta Physica Polonica A. 140 (2021) 153-60.

3- Triki, M., Mechri, H., Azzaz, H., Azzaz, M. Characterization of nanostructured magnetic alloy based on Ni-Co-Mn produced by mechanical synthesis. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 541 (2022) 168514.

4- Ghasemi, A., Zamani, K., Tavoosi, M., Gordani, G.R. Enhanced Soft Magnetic Properties of CoNi-Based High Entropy Alloys. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 33 (2020) 3189-96.

5- Sui, H.X., Zhu, M., Qi, M., Li, G.B., Yang, D.Z. The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling. Journal of Applied Physics. 73 (1993) 2038.

6- Yang, X., Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. Materials Chemistry and Physics. 132 (2012) 233-8.

7- Takeuchi, A., Inoue, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. Materials Transactions. 46 (2005) 2817-29.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de ce mémoire porte sur l'élaboration d'un mélange de poudre de composition $(Co_2Mn)_{100-x}Ni_x$ (x = 0, 20, 40 et 60 % en poids) par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures à base de métaux de transition Ni, Mn et Co dans un broyeur type planétaire type Retsch PM400.

L'évolution structurale, microstructurale, morphologique et magnétique ont été suivies par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et mesures magnétique par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les diffractogrammes de rayons X ont été affinés en utilisant un programme d'affinement structural (MAUD) basé sur la méthode de Rietveld, qui permet de déterminer les différents paramètres de maille des phases formées au cours du broyage ainsi que les pourcentages volumiques et leur taille des cristallites. L'analyse par DRX montre le caractère nanocristallin de l'ensemble des poudres broyées.

Les principaux résultats peuvent se réunir par différents points :

- L'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X des mélanges broyés montre la formation d'une seule phase stable, type solution solide de structure cubique à face centrée (*cfc*), notée FCC-SS.
- Avec l'augmentation de la teneur de Ni, la taille des cristallites $< L >$ des poudres augmente significativement.
- Le taux des microdéformations $< \sigma^2 >^{1/2}$ augmente d'abord (dans la plage [0 - 20% en poids de Ni]) puis diminue pour des teneurs élevés.
- La mise en évidence de l'influence de la nature des poudres élémentaires qui sont en majorité mous sur la morphologie des particules de la poudre broyée révèle différents types d'agglomérats ayant des formes irrégulières et non uniformes. L'étude morphologique montre les effets de fracture et soudure à froid au cours du broyage accompagné par un grossissement des particules de poudres.
- Les mesures magnétiques révèlent un comportement ferromagnétique doux et que le champ coercitif $H_c$ diminue avec l'augmentation de la teneur de Ni. L'aimantation à saturation $Ms$ varie entre 187 et 221 A.m$^2$/kg. Les valeurs identiques de $Ms$ peuvent être liée aux microstructures comparables et aux positions atomiques similaires sur les différents sites.

Des perspectives peuvent être envisagées pour compléter ce travail comme :

- Etude magnétique profonde pour chercher des applications magnétocaloriques possibles.
- Etude thermique par DSC.