REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE YAHIA FARES MEDEA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



Présentée pour l'obtention du Diplôme de : Master

En: **Génie Mécanique**

Spécialité : **Ingénierie des Matériaux et des surfaces**

Thème :

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES MAGNETOCALORIQUE A BASE DE FER

Réalisé et présenté par : DJERRAI SOFIANE

Encadrant : R. BOUGHEDAOUI
Co-Encadrant :M. DJEGHDJOUGH

2022/2023

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements sincères pour la réalisation de ce mémoire de master, effectué au sein du Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (L.S.G.M) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), faculté de GM/GP.

Je souhaite commencer en exprimant ma gratitude à Allah le Tout-Puissant, qui m'a accordé le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens également à exprimer mes plus sincères remerciements à mon promoteur, Monsieur R. BOUGHEDAOUI, Maître de Conférences à l'Université de Médéa, qui m'a confié ce sujet de mémoire et qui m'a accompagné tout au long de ce parcours avec ses conseils précieux et ses encouragements.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. AZZAZ, Professeur à l'USTHB, et Directeur du Laboratoire des Sciences des Matériaux, pour son soutien et son aide précieuse en facilitant les manipulations nécessaires et en mettant à ma disposition les matériaux nécessaires à mon travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs M. Djerdjough et A. Mohri, enseignants à l'Université de Médéa, qui m'ont soutenu et guidé tout au long de ce parcours de recherche.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement tous les enseignants de l'Université de Médéa qui ont contribué, de près ou de loin, à ma formation. Leurs connaissances et leur expertise ont été d'une grande valeur pour mon développement académique.

Je suis profondément reconnaissant envers toutes ces personnes qui ont joué un rôle important dans la réussite de ce mémoire et qui ont contribué à mon cheminement académique. Leurs encouragements, leur soutien et leur expertise ont été inestimables.

Je vous Tous j'adresse mes plus sincères remerciements.

DEDICACE

Je dédie cet humble travail :

Pour la source éternelle de bénédiction et de motivation, ma mère, que Dieu la préserve dans son vaste paradis.

Pour le maître de la passion, de la patience et de la persévérance, mon père Que Dieu le protège dans son vaste paradis. A mes chers frères Fateh, Lakhdar et Sidali pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A toute ma famille.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos soi-disant désirs, et le résultat de votre soutien continu. Merci d'être toujours là pour moi.

A tous mes amis et collègues, en particulier mes chers amis Hamza, Yahia, Abderrahim, Lakhdar, Sebbah et Wahiba,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Que «Allah» me les garde pour toujours (inchallah).



Résumé:

Les poudres nanocristallines de composition $Fe_{76}Nd_{16-X}$ Gd_XB_8 (% atomique) ont été préparées en utilisant la méthode de broyage à haute énergie avec un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400. Des analyses morphologiques, microstructurales et structurales ont été réalisées sur ces poudres nanostructurées, respectivement par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (XRD) et la méthode de Williamson-Hall a été employée pour le raffinement des profils de pic de diffraction. Les propriétés magnétiques des poudres nanocristallines de l'alliage Nd-Gd-Fe-B ont été étudiées à température ambiante pour un temps de broyage de 30heures. Les résultats de ces différentes caractérisations ainsi que l'influence de la taille des particules sur les propriétés magnétocaloriques ont été discutés.

Mots-clés : Mécanosynthèse, Nanostructure, Aimant permanent, Nd-Gd-Fe-B.

Abstract :

The nanocrystalline powders of $Fe_{76}Nd_{16-X}Gd_XB_8$ (atomic %) composition were prepared using the high-energy ball milling method with a RETSCH PM 400 planetary mill. Morphological, microstructural, and structural analyses were performed on these nanostructured powders using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and the Williamson-Hall method was employed for the refinement of the diffraction peak profiles. The magnetic properties of the nanocrystalline powders of Nd-Gd-Fe-B alloy were studied at room temperature for a milling time of 30 hours. The results of these different characterizations, as well as the influence of particle size on the magnetocaloric properties, were discussed.

Keywords: Mechano-synthesis, Nanostructure, Permanent magnet, Nd-Gd-Fe-B.

Tables des Matières

1 Généralitésur Les nanomatériaux ____ *16*

1.1 Introduction ____ **16**

1.2 Définitions ____ **16**

1.2.1 Le Nanomètre ____ 16

1.2.2 Nanosciences et nanotechnologie ____ 17

1.2.3 Classification des nanomatériaux ____ 18

1.3 Propriétés des Nanomatériaux : ____ **20**

1.3.1 Propriétés chimiques ____ 20

1.3.2 Propriétés physiques ____ 20

1.3.3 Propriétés mécaniques ____ 21

1.3.4 Elaboration par méthode mécanique ____ 22

1.4 Domaines d'application des nanomatériaux ____ **22**

1.4.1 Energie ____ 22

1.4.2 Automobile ____ 23

1.4.3 Aéronautique et spatial ____ 23

1.4.4 Electronique et communication ____ 23

1.5 Synthèse des alliages en poudre par broyage à haute énergie ____ **24**

1.5.1 Introduction ____ 24

1.5.2 Différents types de broyeurs ____ 25

1.5.3 Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse ____ 27

1.5.4 Changement de la structure: ____ 28

1.6 Les alliages terres rares-métaux de transitions ____ **29**

2 Technique et moyens d'élaboration des poudres ____ *31*

2.1 Broyeur Utilisé : ____ **31**

2.2 La boite à gants ____ **32**

2.3 Préparation des échantillons ____ **32**

2.4 Matériels et techniques de caractérisation ____ **33**

2.4.1 Analyse par Diffraction des rayons X ____ 33

2.4.2 Microscopie électronique à balayage ____ 36

2.4.3 Le microscope électronique à balayage utilisé : ____ 39

3 Résultats et discussions ____ *41*

3.1 Introduction 41

3.2 Protocol d'élaboration des échantillons de poudres 41

3.2.1 Mode Opératoire 44

3.3 Etude des propriétés structurales de l'alliage $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ 47

3.3.1 Identification de phases 47

3.3.2 Evolution du paramètre de maille: 50

3.4 Etude de la morphologie des échantillons de poudres $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ 52

Listes des Figures

Figure 1-1: Représentation de l'échelle nanométrique 17
Figure 1-2: Classification des nanostructures selon Siegel [16] 18
Figure 1-3: Classification des nanostructures Selon Niihara [16] 19
Figure 1-4: Schéma d'élaboration des nanomatériaux par mécanosynthèse [82] 24
Figure 1-5: Schéma du broyeur attriteur [82] 25
Figure 1-6: Broyeur planétaire à billes. (a) : schéma du broyeur ; (b) : mouvement des billes et des particules de poudre [83] 26
Figure 1-7: Broyeur planétaire à billes. (a) : schéma du broyeur ; (b) : mouvement des billes et des particules de poudre [83] 27
Figure 2-1: Broyeur planétaire PM400 (LSGM- USTHB) 31
Figure 2-2: Boite à gants (LSGM-USTHB) 32
Figure 2-3: : Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance inter-réticulaire dhkl. [16] 35
Figure 2-4: Diffractomètre de type Panalytical. X'Pert Pro. 36
Figure 2-5: Représentation schématique du MEB [20] 37
Figure 2-6: Types d'interactions électron-matière, (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X. [22] 38
Figure 3-1: Le pesage du sable utilisé pour le nettoyage des jarres 44
Figure 3-2: les tubes à essai avec la poudre pure des éléments de l'alliage 45
Figure 3-3: Récupération des poudres des alliages élaborés 46
Figure 3-4: les tubes à essai des poudres récupérés 46
Figure 3-5: : Spectres de diffraction de rayons X des échantillons de poudre Nd(16-X)GdXFe76B8 relatives aux valeurs de X 48
Figure 3-6:Spectre 1 DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8 49
Figure 3-7: Spectre 2 DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8 49
Figure 3-8: Agrandissement du spectre DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8 50
Figure 3-9: Spectre des Résultats DRXdes alliages Nd(16-X)GdXFe76B8 50
Figure 3-10: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de Gd en % (2, 4, 8 et16%) 51
Figure 3-11: Evolution de la taille des grains et micro déformation en fonction du taux du Gd 52
Figure 3-12: Morphologie des poudres pures de Nd (a) et Fe(b) sans broyage 53

Figure 3-13: Morphologie de la poudre de Nd(14)Gd2Fe76B8 pour X=2 53
Figure 3-14: Morphologie de la poudre de Nd12Gd4Fe76B8 pour X=4.....54
Figure 3-15: Morphologie de la poudre de Nd(8)Gd8Fe76B8 pour X=8 54
Figure 3-16: Morphologie de la poudre de Gd16Fe76B8 pour X=16.....55

Liste des tableaux

Tableau 2-1:Paramètres de broyage des mélanges Fe76Nd16-xGdxB8.....33
Tableau 3-1: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=2.....42
Tableau 3-2: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=4.....42
Tableau 3-3: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=8.....42
Tableau 3-4:Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=16.....43
Tableau 3-5: calcul des masses de chaque éléments de chaque échantillon.....43
Tableau 3-6: Paramètres de broyage des mélanges Fe76Nd16B8.....44
Tableau 3-7: La masse de chaque éléments pour X=2.....45
Tableau 3-8: La masse de chaque éléments pour X=16.....45
Tableau 3-9: La masse de chaque éléments pour X=4.....47
Tableau 3-10: La masse de chaque éléments pour X=8.....47
Tableau 3-11: Paramètres de mailles Nd(16-X)GdXFe76B8.....51

Introduction Générale

Les nanotechnologies constituent un domaine de recherche et de développement technologique impliquant la fabrication de structures, de dispositifs et de systèmes à partir d'objets de taille nanométriques. Les nanomatériaux, aussi appelés matériaux «nanostructurés », ont connu un développement rapide au cours des dernières années. Selon Gleiter[1], ce développement revient à leurs applications potentielles dans une large variété de domaines technologiques tels que : l'électronique, les céramiques, le réfrigération magnétique, etc.

L'intérêt porté à ce sujet rejoint aussi les constatations considérables apportées par plusieurs chercheurs affirmant que la diminution de la taille des grains en dessous d'une certaine valeur seuil peut entraîner un grand changement des propriétés physiques, magnétiques et mécaniques[2, 3].

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux grandes manières bien différenciées, à savoir, l'approche top-down qui consiste à construire des nanostructures à partir du bas, c'est-à-dire : atome par atome, molécule par molécule ou cluster par cluster, et l'approche bottom-up qui repose sur les fractionnements successifs d'un matériau massif ou sur la miniaturisation des processus d'élaboration de ces matériaux pour produire la structure désirée.

La mécanosynthèse ou broyage mécanique à haute énergie est un procédé qui permet la synthèse à température ambiante de matériaux nanostructurés. Cette technique fut développée dans les années 60 par Benjamin[4]. A partir des années 80, la mécanosynthèse a connu un véritable essor. En effet, elle a permis l'élaboration d'une grande variété de nouveaux alliages incluant des alliages amorphes, des matériaux nanocristallins, des solutions solides étendues, alliages à partir d'éléments ayant des températures de fusion largement différentes et des alliages métalliques désordonnés.

Les matériaux magnétiques nanocristallins ont attiré l'attention ces dernières décennies en raison de leurs propriétés magnétiques, à savoir l'aimantation à saturation et le champ coercitif. En effet, plusieurs travaux de recherche[5-11] ont été consacrés pour expliquer la corrélation entre la structure et le comportement magnétique quand la taille des grains est réduite à l'échelle du nano.

Dans ce travail de recherche, le matériau objet de notre étude Fe-Nd-Gd-B a été choisi dans le but d'une éventuelle utilisation dans un autre projet de conception d'un système de réfrigération magnétique.

En effet, le monde de la réfrigération évolue en raison des règlementations sur la protection de l'environnement. Les fluides frigorigènes utilisés dans des équipements de réfrigération et climatisation sont de puissants gaz à effet de serre. A ce titre, certains de leurs usages sont encadrés par la règlementation internationale dont la convention de Montréal [1]. En partant de ce constat, deux voies se sont ouvertes pour pallier à ce problème. La première, qui rejoint la recherche sur l'amélioration de l'efficacité, consiste à remplacer les fluides frigorigènes actuels par du CO2, « R600a », moins polluant, en quantité abondante, ce gaz (CO2) présente des défauts, d'un point de vue technique ou sécuritaire (R600 hautement inflammable). La deuxième piste amène à utiliser une méthode non conventionnelle qui nous permet de produire du froid comme par exemple la réfrigération magnétique et en même temps préserve l'environnement. Le principe de la réfrigération magnétique est relativement proche de celui du cycle compression / détente. Il s'agit d'aimanter et de désaimanter un matériau à effet magnétocalorique. Aimanté, le matériau s'échauffe, désaimanté; il se refroidit. L'objectif de ce travail est l'élaboration des alliages Fe-Nd-B à grand effet magnétocalorique par une méthode non conventionnelle ; Il s'agit du broyage à haute énergie ou la mécanosynthèse. Cette technique permet de synthétiser des composés nano structurés massifs, au cours du broyage un état stationnaire est atteint résultant de la compétition de deux mécanismes :

- d'une part, le cisaillement des grains induit par les collisions des billes avec la poudre, l'énergie apportée par le broyage étant partiellement stockée sous forme de défauts cristallins (lacunes, dislocations) ;
- d'autre part, la restauration thermique entre deux chocs, d'autant plus efficace que la température de broyage est élevée. La mécanosynthèse nous permettra de forcer la mise en solution des éléments ajoutés dans le fer ou le néodyme (en fonction des proportions en Fe et Nd choisies) avec une réduction optimale de la taille des grains.

Ce travail vise à étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et dans la mesure du possible magnétique de l'alliage $Nd_{16-X}Gd_XFe_{76}B_8$ élaborés par mécanosynthèse au moyen du broyeur planétaire RETCH PM 400.

Afin de décrire l'évolution de ces propriétés, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation ont été utilisées tel que : la diffraction des rayons X, la Microscopie électroniques à balayage couplé à l'EDX, .

Ce manuscrit comporte trois chapitres avec une introduction générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les nanomatériaux en générale et un aperçu sur les travaux antérieurs concernant le système ternaire Fe-Nd-Gd-B en particulier. Il donner un aperçu les résultats obtenus par les chercheurs ayant travaillé sur ces alliages nanostructurés et identifient le besoin d'entreprendre d'autres travaux de recherche dans ce domaine. Le deuxième chapitre est consacré aux technique d'élaboration et méthodes de caractérisation des nanomatériaux. Le troisième chapitre est consacré à la description des conditions expérimentales d'élaboration des alliages Fe-Nd-Gd-B et aux différentes techniques de caractérisation , les résultats et discussions .

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats.

Chapitre 1 : Etat de l’art

1 Généralité sur Les nanomatériaux

1.1 Introduction

Les nanomatériaux sont ceux dans lesquelles au moins une de leurs dimensions est de l'échelle nanométrique, c'est-à-dire entre 1 et 100 nanomètres[12]. La qualité la plus importante et la plus surprenante de cette nouvelle famille de matériaux est le développement de propriétés dépendantes de la taille lorsque leurs dimensions atteignent la plage du nanomètre. Les classifications les plus précises pour les nanomatériaux sont divisées en fonction de leurs dimensions ou de celles de leurs composants. Dans un nanomatériau la proportion d'atomes à la surface par rapport à l'intérieur est beaucoup plus élevée pour les matériaux de plus grande taille. Par conséquent, si nous réduisons les dimensions d'un matériau, nous modifierons ses propriétés et nous pourrons concevoir des matériaux avec des propriétés à la carte. Ces dernières années, les progrès du développement scientifique au niveau atomique a permis de renforcer un nouveau savoir, la nanotechnologie, une science à caractère transdisciplinaire avec la possibilité de converger avec d'autres types de sciences.

La problématique des nanomatériaux repose initialement sur le principe selon lequel les propriétés électroniques, optiques, mécaniques ou magnétiques des nanoparticules sont sensibles à leur taille et peuvent être modifiées en modifiant leur forme et leurs dimensions, car à ce niveau de manipulation de l'élément apparaissent de nouveaux phénomènes physiques liés aux effets quantiques qui sont à l'origine de la variation des propriétés de la matière. C'est là que les nanosciences et les nanotechnologies prennent une grande importance, où l'étude des nanoparticules est très attrayante pour la fabrication de nouveaux dispositifs et matériaux pouvant être utilisés dans de nombreux domaines de l'ingénierie actuelle, avec des caractéristiques extrêmement supérieures à celles des dispositifs et des matériaux actuels. Les innovations basées sur la nanotechnologie répondront à un grand nombre de problèmes et de besoins de la société et constitueront un défi pour les activités industrielles et économiques, au point d'être considérée comme le moteur de la prochaine révolution industrielle.

1.2 Définitions

1.2.1 Le Nanomètre

Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre, et plus largement pour les dimensions nettement submicroniques. Aux très petites échelles, de nouveaux

phénomènes apparaissent (effets de taille, effets quantiques, etc.). Un nanomètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre (fig.1.1). C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, une orange est dans un même rapport de taille par rapport à la terre et par rapport à une nanoparticule de 1nm.

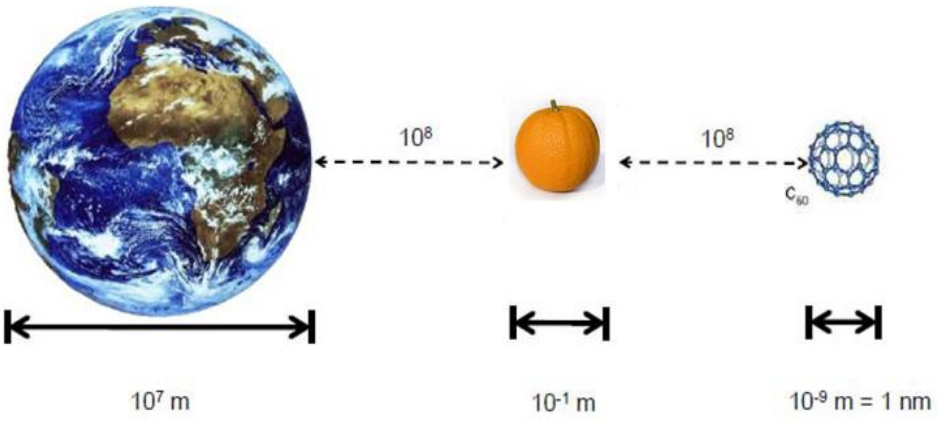


Figure 1-1: Représentation de l'échelle nanométrique13]

1.2.2 Nanosciences et nanotechnologie

Elles concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique [13, 14].La nanoscience est différente des autres sciences parce que les propriétés qui ne peuvent pas être vues à l'échelle macroscopique acquièrent une importance, telles que les propriétés de la mécanique quantique et de la thermodynamique. Les nanosciences s'intéressent d'une part, aux nouveaux phénomènes au niveau des nano-objets, et d'autre part, aux interactions entre objets nanométriques. Au lieu d'étudier les matériaux dans leur ensemble, les scientifiques étudient des atomes et des molécules individuels. En apprenant davantage sur les propriétés d'une molécule, il est possible de les associer de manière très précise pour créer de nouveaux matériaux dotés de caractéristiques nouvelles. Maintenant, suite aux hypothèses précédentes, nous pouvons définir que les nanosciences sont centrées sur l'étude des propriétés des atomes et des molécules, des propriétés physiques, biologiques et chimiques des nanoparticules, ainsi que sur la manière de les produire et de les assembler.

Les nanotechnologies sont un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de

fabriquer et de mesurer les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nano composants.

1.2.3 Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nanomatériaux selon Siegel sont classés en fonction de leurs dimensions géométriques [15-17] et sont divisés en quatre types distincts.

a. Structures à zéro dimension (0D): Une dimension zéro signifie que le matériau est nanométrique dans les trois directions de l'espace comme les clusters d'atomes (nanoparticules) (Fig.1.2(a)).
   a. Nanostructures unidimensionnelles (1D): dans ces nanomatériaux, l'une des dimensions est limitée à l'échelle nanométrique ; Comme les nanofils et les nanotubes(Fig.1.2(b)).
   b. Structures bidimensionnelles (2D): ces nanomatériaux bénéficient de deux dimensions supérieures à 100 nm. Les nano-revêtements sont l'exemple le plus significatif (Fig.1.2(c)).
   c. Nanostructures tridimensionnelles (3D): Ces matériaux ont trois dimensions supérieures à 100 nm, mais les composants de leurs microstructures sont à l'échelle nanométrique comme les matériaux nanocristallins ou nanoporeux (Fig.1.2(d)).

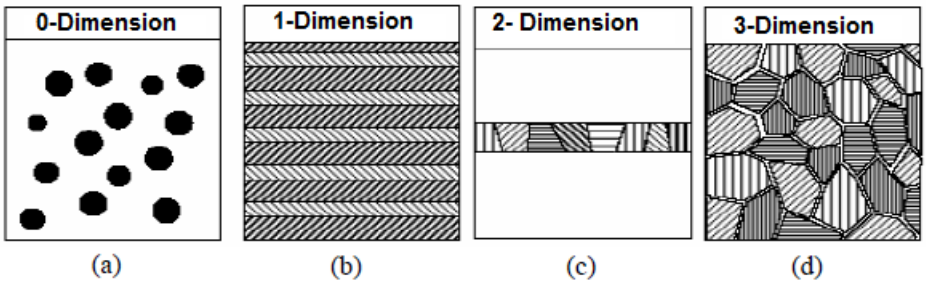


Figure 1-2: Classification des nanostructures selon Siegel [18,19]

D'un point de vue microstructural, les chercheurs ont classé les nanomatériaux selon qu'il s'agisse de systèmes monophasés ou de systèmes multiphasés (composites). Niihara [20] suggère des nano composites se répartissant en quatre sous classes. La matrice n'est pas

généralement à l'échelle nanométrique, elle contient des particules à l'intérieur e »t le composite est dit de type intra granulaire.

intergranulaires (réparties le longdes joints de grains de la matrice), Composites mixtes « intra-inter » et composites « nano-nano » dont lesquels les deux phases sont des dimensions nanométriques (Fig.1.3).

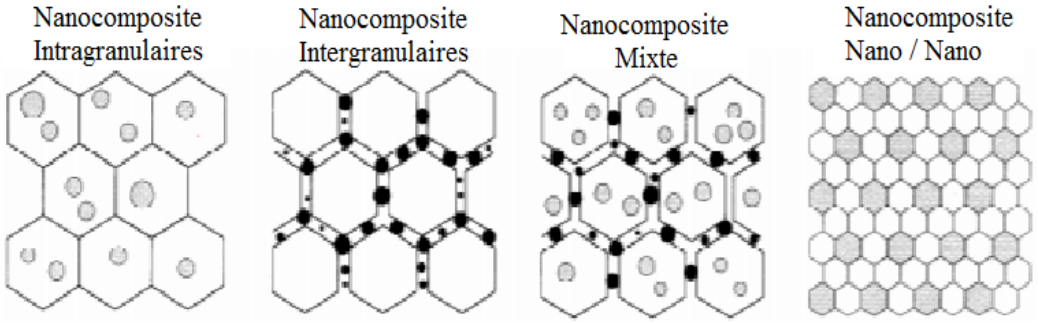


Figure 1-3: Classification des nanostructures Selon Niihara [20]

D'après Gleiter [1] La classification des nanomatériaux proposée par Siegel [18]et Niihara [20] s'avère incomplète, car elle ne distingue pas la dimension de l'objet et sa topologie. Ilproposa donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nano-objetpeut aussi avoir une ou deux dimensions 'non-nanométriques' tout en présentant unestructure typique des nanomatériaux. On parle alors de dimension d'ordre 2, d'ordre 1 oud'ordre 0 selon que l'objet comporte un, deux ou trois dimensions nanométriques.

Selon Gleiter [1] , un objet est dit nanométrique si au moins une des dimensions de ces constituants est inférieur à 50nm et environ 50% des atomes qui le composent se trouve dans les joints de grains.

1.2.3.1 Matériaux nanoporeux

Les matériaux nano poreux [21] sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes. Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitable en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire[22], mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaires ou magnétiques.

1.2.3.2 Nano-composite

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques et magnétiques.

1.2.3.3 Nano-systèmes

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets qui peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes, on parle alors de nano-systèmes.

1.2.3.4 Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre. Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions est de cet ordre. Comme beaucoup de chercheurs, nous adopterons la définition la plus large, à cause des nanotubes de carbone qui, bien qu'ayant un diamètre de quelques nanomètres, peuvent désormais atteindre une longueur de l'ordre du centimètre.

1.2.3.5 Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm.

1.3 Propriétés des Nanomatériaux :

Les structures nanométriques permettent d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, et magnétiques parfois différant des propriétés du même matériau à une plus grande échelle.

1.3.1 Propriétés chimiques

Les nanomatériaux ont des propriétés chimiques qui différent de celles des matériaux massifs: potentiel chimique et solubilité différente, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, induisant ainsi une modification du potentiel d'oxydo-réduction.

1.3.2 Propriétés physiques

La modulation de la résistivité des nanocomposites peut être réalisée en contrôlant la taille des particules métalliques et la distance entre elles [23]. Les propriétés physiques

remarquables des nanotubes de carbone ont été prédites théoriquement par plusieurs physiciens en même temps que leur découverte. En effet, L'article de Iijima dans la revue "Nature"[24] a nourri l'imagination de plusieurs chercheurs à une époque où les nanotechnologies étaient en plein essor. Beaucoup d'applications ont été alors imaginées dans différents domaines allant des pointes de microscope à force atomique au stockage d'hydrogène. Les propriétés du transport électronique des NTC (nanotubes au carbone) ont attiré beaucoup d'attention dans la communauté scientifique pour deux raisons :

- la première concerne les nombreuses applications possibles (transistors à effet de champ et nano capteurs par exemple) ;
- la deuxième, purement fondamentale, concerne la possibilité d'étude physique du transport électronique dans les systèmes à une dimension.

La mobilité des électrons à l'intérieur du nanotube est très importante car le libre parcours moyen qui caractérise la distance moyenne entre deux collisions élastiques d'électrons est supérieur à la longueur de nanotube [25,26]. Cette absence de collisions se traduit par une résistance intrinsèque quasi nulle.

1.3.3 Propriétés mécaniques

1.3.3.1 Les défauts des matériaux nanostructurées

Les propriétés des matériaux sont fortement influencées par la présence de défauts tels que les interstitiels, les impuretés, les précipités, les inclusions et les dislocations. Cependant, lorsque la taille des grains atteint l'échelle nanométrique, le type et l'importance relative de ces défauts changent par rapport aux matériaux à grains plus larges. En effet, la structure des joints de grains dans les nanomatériaux diffère considérablement de celle des matériaux à grains de taille ordinaire. Dans ces derniers, les atomes tendent à adopter des positions qui préservent au mieux l'organisation cristallographique de part et d'autre du joint. En revanche, pour les grains nanométriques, il devient extrêmement difficile de stocker des dislocations, qui sont des défauts linéaires de l'empilement cristallin responsables de la déformation plastique. Dans les nanocristaux en particulier, la dimension des empilements de dislocations par rapport à la taille des grains ne permet plus de les contenir efficacement. Par conséquent, on peut s'attendre à une diminution de l'écrouissage, qui résulte de l'accumulation progressive de dislocations lors d'une déformation croissante.

1.3.3.2 La dureté des matériaux nanostructurées

Plus les grains d'un matériau deviennent fins, moins les dislocations sont présentes, ce qui entraîne une augmentation de la dureté du matériau. Lorsqu'une contrainte est appliquée

sur le métal, les dislocations se déplacent et le métal se déforme en conséquence. Cependant, dans le cas des nanomatériaux, la proportion de dislocations est très faible par rapport aux joints de grains. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient significative, ce qui rend le nanomatériau plus dur qu'un métal polycristallin.

1.3.4 Elaboration par méthode mécanique

Ce sont des techniques basées sur la division d'un solide, soit par le choc ou bien par la coupe. Parmi les techniques développées et utilisées, la mécanosynthèse [27] qui a pris une place importante dans le domaine des nanomatériaux. Cette méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin [4]dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [4]. Le broyage à haute énergie [28] permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux à l'échelle nanométrique, difficiles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes [29], des composés quasi cristallins [30], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique [31],des alliages métalliques désordonnés [32].

1.4 Domaines d'application des nanomatériaux

La nanotechnologie est une science multidisciplinaire qui associe génie chimique et génie des matériaux, biotechnologie et technologies de traitement industriel[33]. Elle joue également un rôle actif dans la résolution de problèmes tels que la conservation et le conditionnement des aliments[34] . Cette technologie est largement utilisée à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs et faire partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production à une échelle industrielle[35].

1.4.1 Energie

Les enjeux liés à l'énergie se concentrent principalement sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie[1]. Dans cette optique, des recherches sont menées pour développer de nouveaux matériaux ayant diverses applications. Parmi celles-ci, on retrouve le stockage de l'hydrogène avec l'utilisation de matériaux tels que les nanotubes de carbone, la création de barrières thermiques nanostructurées comme les aérogels, l'élaboration de nouvelles générations de cellules photovoltaïques, l'optimisation de l'éclairage énergétiquement plus

efficace, la conception d'accumulateurs électriques et de cellules de combustion compactes avec de vastes surfaces internes, l'utilisation de lasers à puits quantique, le développement de fenêtres intelligentes, la création de matériaux isolants plus performants, etc. De plus, les nanoparticules sont employées comme supports de catalyse dans l'industrie automobile, les membranes céramiques, les piles à combustible, la photocatalyse, les propulseurs et les explosifs, les revêtements anti-rayures, les céramiques structurales et les revêtements par vaporisation thermique.

1.4.2 Automobile

On cherche à utiliser les nanomatériaux dans l'industrie automobile en vue de réduire le poids des véhicules, d'augmenter la résistance des pièces automobiles[39], notamment aux rayures, d'augmenter la tenue à la température de certaines pièces, de diminuer la consommation d'énergie, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la sécurité et le confort des passagers. Les recherches portent notamment sur les nanocomposites à matrice polymère permettant d'augmenter la résistance des matériaux tout en diminuant le poids des pièces. Les nanomatériaux pourraient aussi contribuer à augmenter le rendement de la combustion des carburants et à accroître le rendement thermique des moteurs. Des couches de polymères d'épaisseur nanométrique pourraient modifier les propriétés thermiques des vitrages et créer un habitacle athermique (ce qui existe déjà pour les pare-brises). D'autre part, du fait de l'importante surface d'échange des nanoparticules, une application intéressante serait leur utilisation dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz de combustion. Des peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles les salissures n'ont pas prise sont aussi envisagées.

1.4.3 Aéronautique

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique[36-38] afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

1.4.4 Electronique et communication

Dans l'industrie de l'électronique et de la communication, les nanomatériaux permettent de nombreuses applications telles que : des mémoires à haute densité et des processeurs

miniaturisés, de nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairement brillant, un couplage silice/substances organiques. Ils permettent d'atteindre des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement.

1.5 Synthèse des alliages en poudre par broyage à haute énergie

Dans cette partie, nous allons exposer et discuter de la synthèse des alliages en poudre par la mécanosynthèse. Dans ce qui suit, nous discuterons brièvement le contexte historique qui a conduit au développement de cette technique, suivi par une présentation des différentes méthodes de broyage mécanique explorées jusqu'ici, puis une description du processus de fabrication, équipement de traitement, et les variables du processus d'élaboration.

1.5.1 Introduction

La mécanosynthèse est un procédé de broyage à sec et à haute énergie, constituant une technique puissante pour le mélange de poudres d'éléments purs ou combinés atteignant l'échelle nanométrique[8].

Sous l'effet de collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes et les parois des jarres, les grains des poudres sont écrasés, ensuite alternativement aplatis (Figure 1.4.) (Déformés plastiquement), fracturés et enfin ressoudés. Le mécanisme de fracture et soudure des poudres constitue la caractéristique fondamentale du processus de la mécanosynthèse. Ceci permet la formation de structures de plus en plus fines, dans lesquelles prennent place des réactions à l'état solide jusqu'à l'obtention d'un produit final ayant la même composition que le mélange initial.

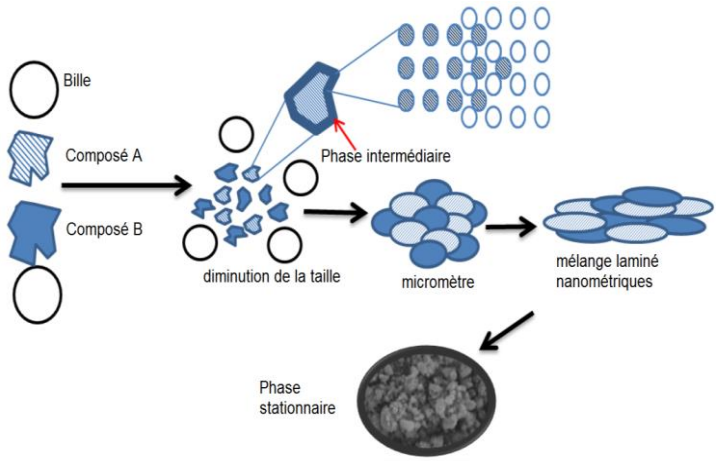


Figure 1-4: Schéma d'élaboration des nanomatériaux par mécanosynthèse [82]

Ce produit est constitué de particules avec des grains de taille nanométrique séparés par des joints de grains non négligeables et est indépendant de la structure et de la morphologie des poudres de départ.

Lors de la mécanosynthèse, les particules de poudre écrasées entre deux billes ou entre une bille et la paroi du broyeur sont déformées et fracturées, ce qui met à nu des surfaces métalliques propres favorisant le soudage des grains entre eux lors des chocs ultérieurs. Ceci entraîne l'apparition d'une structure très particulière constituée des lamelles successives des déférents éléments de départ (figure 1.8). Avec l'avancement du broyage (choc), cette structure lamellaire est progressivement affinée jusqu'à ne plus être discernable en microscope optique.

1.5.2 Différents types de broyeurs

Le broyage constitue l'étape la plus importante pour réaliser la mécanosynthèse. Les broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure afin d'éviter la contamination.

1.5.2.1 Broyeur attriteur

Les broyeurs de ce type sont constitués d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraînant des billes dans des mouvements aléatoires [39] (figure 2.9).

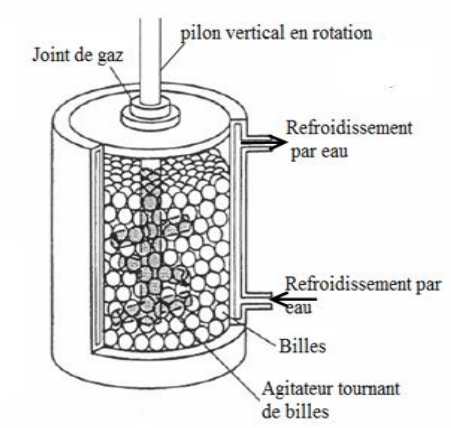


Figure 1-5: Schéma du broyeur attriteur [39]

Le broyage s'effectue par impact et par cisaillement. Dans un attriteur, des billes plus petites (quelques millimètres de diamètre) et des vitesses de rotation variant de 60 à 400 tr/min sont utilisés . Le broyeur attriteur est très apprécié pour le broyage des matériaux durs.

1.5.2.2 Broyeur planétaire à billes

Les broyeurs planétaires ont connu au cours des deux dernières décennies les développements les plus importants. Ces broyeurs sont constitués d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose de deux jarres symétriques par rapport au l'axe de rotation du plateau et tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau. L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres, toute cette opération se fait dans une atmosphère contrôlée.

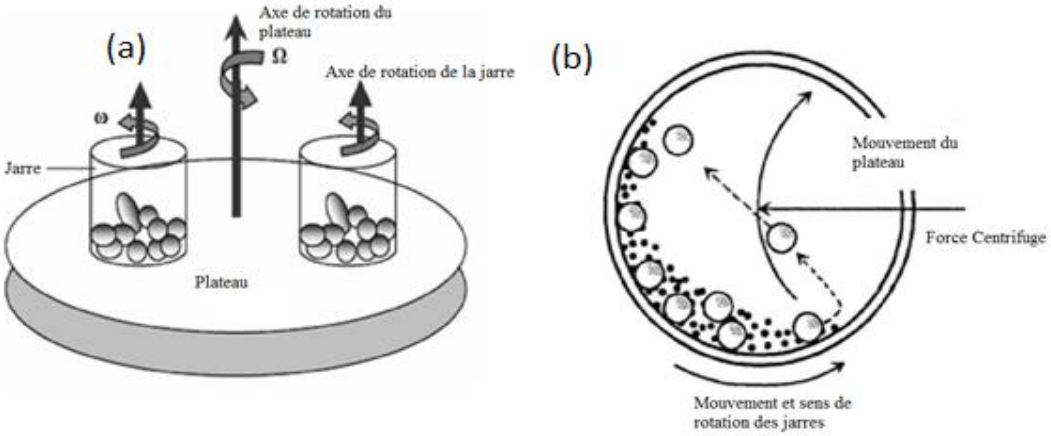


Figure 1-6: Broyeur planétaire à billes. (a) : schéma du broyeur ; (b) : mouvement des billes et des particules de poudre [40]

Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres (Fig.1.6). Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurés métastables.

L'avantage de ce type de broyeur n'est pas seulement l'énergie d'impacts élevés, la haute finesse mais aussi la fréquence d'impact élevée, ce qui permet de diminuer le temps de broyage. Cependant, il faut noter qu'à cause de la fréquence d'impact élevée la température des jarres peut atteindre 120°C en un temps court d'environ 30 à 60 min, ce qui pousse à

programmer des pauses entre les opérations. Dans certains cas, une température élevée est nécessaire pour promouvoir la vitesse de la réaction, dans ce cas, il faut éviter de programmer les arrêts de refroidissement. Généralement les jarres et les billes sont du même matériau (en acier dure ou en céramique).Les forces centrifuges créées par les rotations des jarres et du plateau sont appliquées au mélange de poudre et aux billes dans les jarres. Ainsi, les poudres sont fracturées et soudées sous une grande énergie d'impact.

Sur la photo de la figure 1.7 la bille dans son mouvement à l'intérieur de la jarre est soumise à trois forces, à savoir, la force centrifuge de la jarre , la force centrifuge du plateau et la force de Coriolis, sans comptabilisé les force de chocs avec les autres billes et avec la parois intérieur de la jarre.

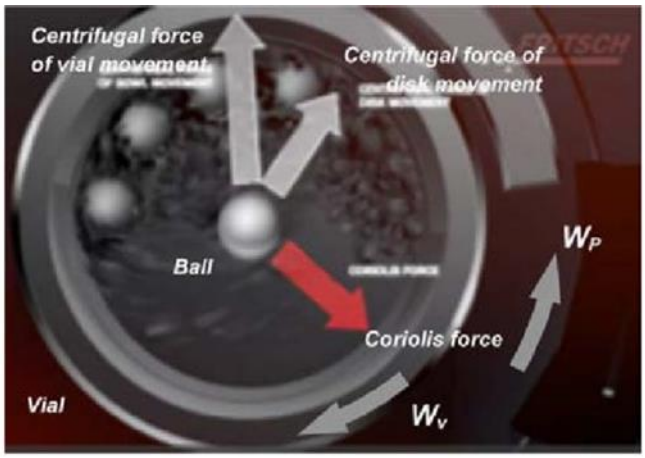


Figure 1-7: Broyeur planétaire à billes. (a) : schéma du broyeur ; (b) : mouvement des billes et des particules de poudre [40]

1.5.3 Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

1.5.3.1 L'énergie du broyeur

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

1.5.3.2 Le rapport masse billes/masse poudre

Influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [40].

1.5.3.3 Le taux de remplissage

Le taux de remplissage de la jarre est un autre facteur important dans le broyage mécanique à haute énergie. En effet, Un taux de remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; le taux optimal de remplissage est situé généralement à 50 – 60 % du volume du jarre [39,40].

1.5.3.4 Atmosphère contrôlée

Afin de limiter les contaminations dues au gaz présents dans les jarres, qui sous l'effet de l'augmentation de la température peut entraîner des réactions d'oxydation ou de nitruration. Le broyage se fait dans une atmosphère contrôlée, généralement sous gaz inerte (Argon, Hélium)[39].

1.5.3.5 Durée de broyage

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

1.5.4 Changement de la structure:

La structure et la taille des particules des poudres broyées dépendent des propriétés mécaniques des poudres initiales. On distingue trois types de mélanges de poudres :

1.5.4.1 Les mélanges ductiles-ductiles

Au début du broyage, sous l'effet des chocs entre les billes, la poudre et la paroi de la jarre les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées durant le broyage, et ce processus se répète à l'infini. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique.

1.5.4.2 Les mélanges ductiles-fragile

Durant le broyage, les particules fragiles sont fragmentées et les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile est obtenue si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice ductile.

1.5.4.3 Les mélanges fragile-fragile

Dans ce type de mélange, il est attendu à ce que le broyage ne conduise qu'à une réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant,sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre la moins fragile se comporte comme un matériau ductile (limite de fragmentation). Le processus se déroule comme un système fragile-ductile[39,40].

1.6 Les alliages terres rares-métaux de transitions

L'alliage Fe-Nd-B (fer-néodyme -bore) est souvent utilisé dans l'industrie grâce à ses propriétés magnétiques supérieures à celles des autres aimants dont les avantages [7] sont les suivants :

- Une plus grande énergie magnétique spécifique que les autres types d'aimants, qui garantit une taille plus petite.
- Un champ coercitif et une induction rémanente élevés.

Il y a en outre un certain nombre d'inconvénients à l'utilisation de ce type d'alliage, à savoir :

- L'alliage contenant du fer,les aimants terres rares Fe-Nd-B sont susceptibles de rouiller ou d'être oxydés en surface. Ainsi, un traitement de surface est nécessaire pour éviter la corrosion.
- Ils sont susceptibles d'être ébréchés pendant la manipulation.
- La température de Curie est assez basse, de l'ordre de 310 °C. En conséquence, la température de fonctionnement des aimants terres rares Fe-Nd-B est limitée à 200 °C environ et ils souffrent de pertes irréversibles de magnétisme à haute température.

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisations

Dans ce chapitre nous allons exposer les principales techniques adoptées pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons de poudres nanostructurés $Fe_{76}Nd_{16-x}Gd_xB8$ ainsi que la description des différents appareillages utilisés à cet effet.L'élaboration de cetalliage a été réalisée au moyen de la technique de mécanosynthèse, en faisant appel à un broyeur planétaire à haute énergie. La caractérisation structurale et microstructurale des échantillons a été faite par diffraction DRX et microscopie électronique à balayage MEB.

2 Technique et moyens d'élaboration des poudres

2.1 Broyeur Utilisé :

Les échantillons des mélanges de poudre Fe-Nd-Gd-B ont été élaborées par broyage à haute énergie. Ce procédé est réalisé à l'aide d'un broyeur planétaire de type RETSCH PM400, équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250ml chacune, avec 08 billes en acier inoxydable de 20 mm de diamètre. Le broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation, sur lequel est déposé deux jarres symétriques par rapport à l'axe de rotation du plateau et tournant autour de leurs axes avec une vitesse angulaire de 250tr/mn, dans les sens est opposée à celle du plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs ou de friction sur les parois des jarres.Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur les poudres dans ces jarres par des phénomènes répétés de soudage, de fracture et de dessoudage des particules par une succession de chocs entre bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre ce qui permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurés métastables.



Figure 2-1: Broyeur planétaire PM400 (LSGM- USTHB)

2.2 La boite à gants

Les pesés et la préparation de la charge (poudre et billes) ont été effectuées dans une boite à gants, sous atmosphère contrôlée (Argon) Afin d'éviter la contamination des échantillons de poudres par l'oxygène lors des manipulations.

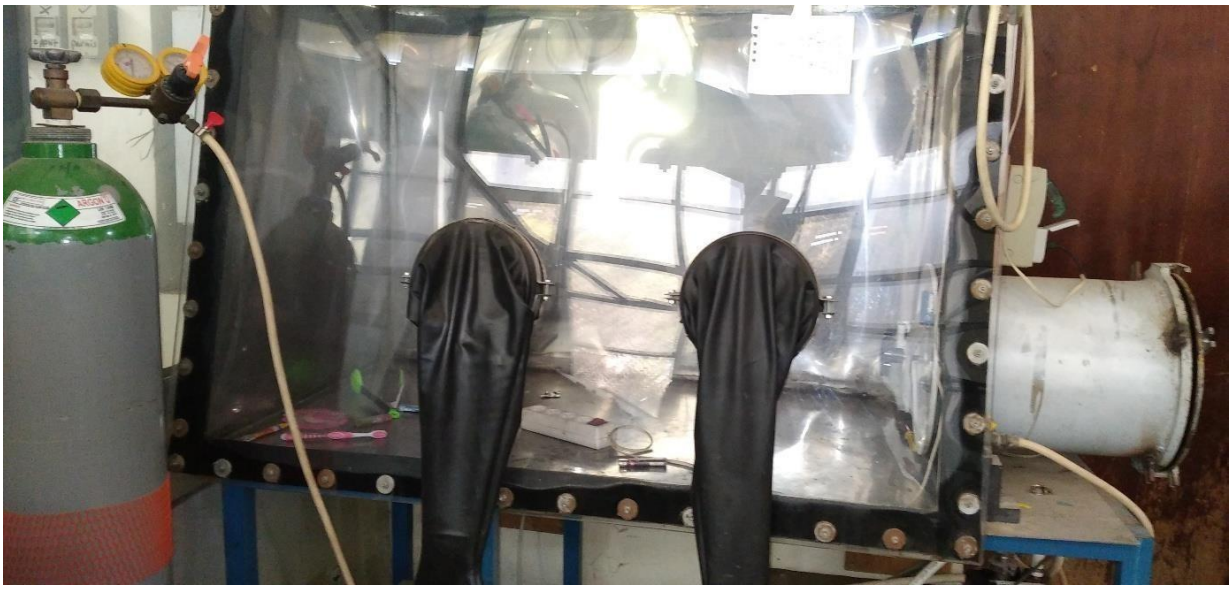


Figure 2-2: Boite à gants (LSGM-USTHB)

2.3 Préparation des échantillons

Afin d'élaborer les échantillons $Fe_{76}Nd_{16-x}Gd_xB_8$, nous avons utilisé des poudres commercialisées par Goodfelow dont la pureté est de 99 %. Nous avons fait le calcul du pourcentage massique de chaque élément du mélange. Le rapport massique RBP (rapport bille-poudre) choisie est 20/1. Le diamètre des billes est D=20mm et la masse de chaque bille est de 40g, ce qui donne M=16g la masse totale de l'échantillon. Le pourcentage massique des composantes Nd, Fe et B sont respectivement : 34.7, 63.9 et 1.3%. La vitesse de rotation du plateau choisie est de 250tr/mn. La durée de broyage choisi est 32h. Afin d'éviter l'élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyeur est programmé 30min de travail et 15 min de pause. Nous avons regroupé dans le tableau 3.1 les conditions de synthèse de l'alliage $Fe_{76}Nd_{16}B_8$.

Tableau 2-1:Paramètres de broyage des mélanges Fe76Nd16-xGdxB8

Matières jarres et billes	Nombre de billes	Atmosphère de protection	Rapport R.B.P M_{billes}/ M_{poudre}	Vitesse de broyage (tr/min)	Temps de broyage (h)
Aciers inoxydable	08	Argon	20 :1	250	32

2.4 Matériels et techniques de caractérisation

2.4.1 Analyse par Diffraction des rayons X

2.4.1.1 Introduction

Bien que les rayons X aient été découverts en 1895 par le physicien Allemand Wilhelm Conrad Röntgen[52], il fallait attendre l'expérience de Laue en 1912 pour voir apparaitre le premier cliché d'un petit cristal de Blende.

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constituedonc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

En 1913 William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg [53] utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X ».

Depuis, de nombreuses applications ont été développées dans les domaines de la cristallographie, de la physique, de la métallurgie, dans la numérisation des bagages dans les aéroports, dans les applications médicales et des essais non destructifs d'œuvres d'art.

2.4.1.2 Principe de la diffraction

La diffraction à l'échelle atomique des rayons X permet une exploration fine de la matière. L'ordre de grandeur des distances interatomique, de quelques dixièmes du nanomètre, est proche de la longueur d'onde des rayons X. l'arrangement des atomes dans un réseau cristallin se déduit des différentes figures de diffraction. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h k l) appelés

indices de Miller[58]. En éclairant une famille de plans réticulaires avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite on peut obtenir un phénomène de diffraction, de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau.

2.4.1.3 Caractérisation des matériaux broyés par analyse des profils des raies de diffraction des rayons X

La poudre se définit, en cristallographie, comme étant un échantillon polycristallin formé d'un très grand nombre de particules homogènes, non liées entre elles, qui forment des monocristaux élémentaires appelées cristallites qui sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Une des caractéristiques d'un monocristal, c'est qu'il peut diffracter les rayons X d'une manière cohérente.

2.4.1.4 Conditions géométrique de diffraction

a) Conditions de Von Laue [39-41]

Soit les vecteurs de maille$\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$d'un cristal, et un vecteur $\vec{H}$du réseau réciproque, les équations de Von Laue [61-65] stipulent que pour avoir une diffraction correspondant à la direction de$\vec{H}$, il faut que les produits scalaires$\vec{H}.\vec{a}$, $\vec{H}.\vec{b}$et $\vec{H}.\vec{c}$soient des nombres entiers.

Conditions de diffraction de Von Laue:$\vec{H}.\vec{a} = m,\ \ \vec{H}.\vec{b} = n$ et $\vec{H}.\vec{b} = l$ avec m, n et l des nombres entiers.

b) Diffraction et loi de Bragg

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des points colorés sur la figure 2.3. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d. L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut AC + CB = nλ. Ils interfèrent de manièreconstructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg:

$$2d_{hkl}\, sin\, \theta = n\lambda \qquad (2.1)$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl, (en nm) ;

θ: l'angle de Bragg (en rad) ;

n : l'ordre de diffraction (un nombre entier) ;

λ : La longueur d'onde du faisceau incident de rayons X (nm).

Les rapports d'intensité entre les pics caractéristiques d'une même phase sont bien connus et permettent d'identifier les phases présentes dans l'échantillon analysé.

En pratique, l'enregistrement à réaliser n'est autre que la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffusion 2θ. Cette courbe (ou diffractogramme) est formé de pics correspondant aux plans (hkl). La qualité du diffractogramme dépend, en plus de réglage de l'appareil (diffractomètre), du choix de leur paramètres opératoires d'acquisition tel que: la gamme de balayage en 2θ, le pas de balayage Δ (2θ) et le temps de comptage par pas.

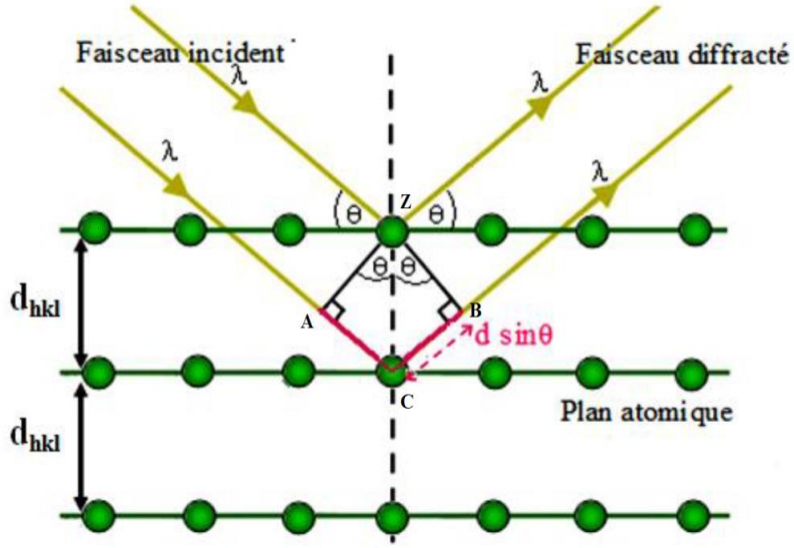


Figure 2-3: : Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distance inter-réticulaire dhkl. [41]

2.4.1.5 Equipements utilisés

Les analyse de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été réalisées avec un diffractomètrede type « X'PertPro » (figure 3.2) se trouve au niveau du laboratoire LSGM USTHB. Il dispose d'un goniomètre vertical en mode $\theta - \theta$ pouvant couvrir une gamme de 0° jusqu'à 140° avec une précision de 0.0013°.

Les RX produits par l'anticathode en cuivre sont soumis à un filtre monochromateur. Le rayonnement utilisé provient donc de l'émission de la raie Kα du cuivre (λ= 0.154nm).

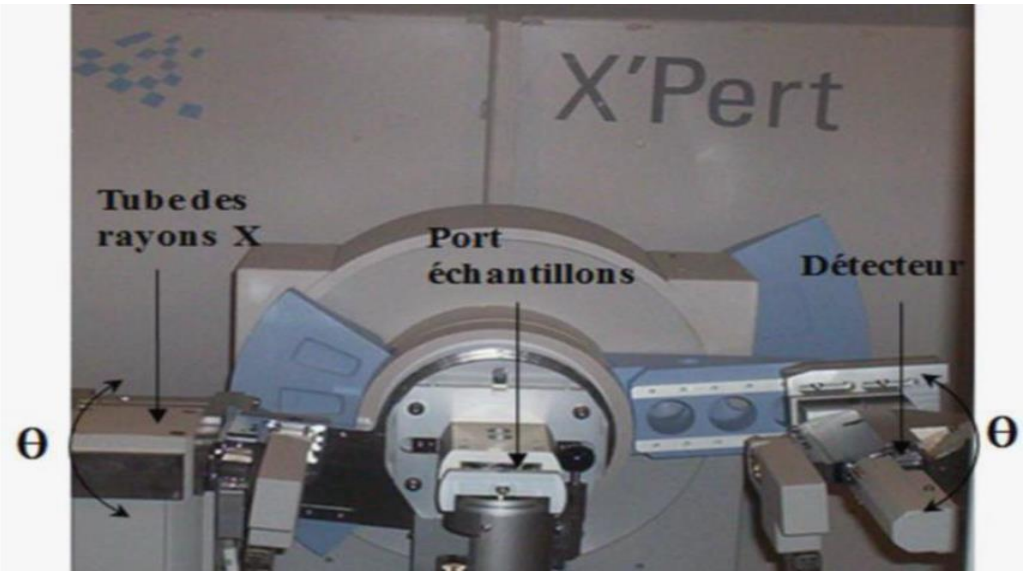


Figure 2-4: Diffractomètre de type Panalytical. X'Pert Pro.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un appareil d'observation et d'analyse, qui fournit des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet et repose sur le principe suivant : la surface d'un échantillon est balayée par un faisceau d'électrons finement focalisé et frappe l'échantillon pour produire une image de cette surface.

2.4.2.1 Principe du MEB

Un microscope électronique à balayage[66] se compose de:

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon
- Un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm (Fig.2.5).

- Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit les interactions suivantes:

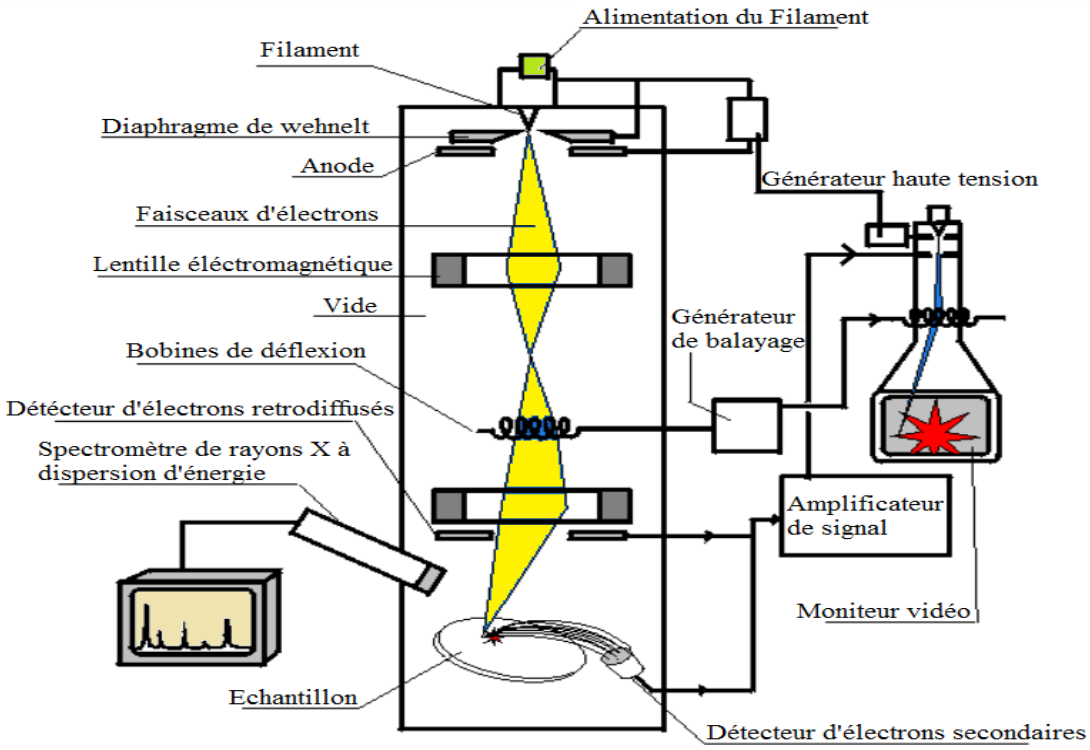


Figure 2-5: Représentation schématique du MEB [1]

2.4.2.1.1 Emission d'électrons secondaire :

Selon le concept moderne de la matière, l'atome se compose d'un noyau positif autour duquel gravite un cortège d'électrons. Un électron entrant peut interagir avec des électrons en orbite. Ils peuvent alors être éjectés hors de l'atome et constituent l'émission d'électrons secondaires (Fig.2.6.a). Seuls les électrons émis près de la surface seront détectés (zone d'épaisseur de 1 à 10 nm). Ceux provenant d'une plus grande profondeur seront presque tous absorbés compte tenu de leur faible énergie (moins de 50eV). Ces électrons arrachés sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites.

2.4.2.1.2 Emission d'électrons rétrodiffusés :

Les électrons primaires accélérés venant frapper l'échantillon et le pénétrant peuvent parcourir une trajectoire aléatoire dans la matière qui leur fera perdre une fraction de leur énergie. Après ce parcours au sein de la matière, ils peuvent resurgir à la surface de l'échantillon puis être détectés (Fig.2.6.b). Du fait de leur plus grande énergie (>>50 eV), les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante. La résolution de l'image en électrons rétrodiffusés sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste en fonction du relief) ou une image de composition (contraste en fonction du numéro atomique).

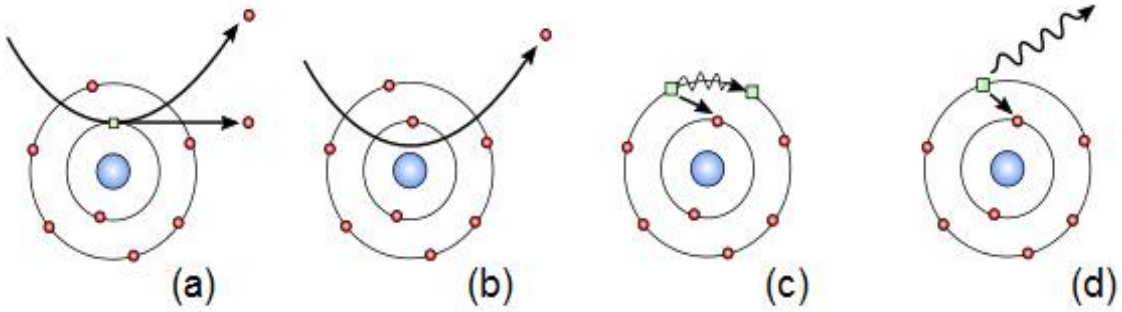


Figure 2-6: Types d'interactions électron-matière, (a) électron secondaire, (b) électron rétrodiffusé, (c) électron Auger, (d) rayon X. [22]

2.4.2.1.3 Les électrons Auger

Les électrons Auger [40] sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. La désexcitation peut se produire lorsqu'un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. L'énergie des électrons Auger (Fig.2.6.c) est utilisée pour faire des analyses chimiques présentes à l'extrême surface de l'échantillon. L'émission de ces électrons n'est pas utilisée dans les microscopes à balayage usuels.

2.4.2.1.4 Emission de rayons X (transition radiative) :

Les photons X (Fig.2.6 d) sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composés d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé dans le faisceau [39]. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1 µm. le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. L'image de cathodo-luminescence[40] est acquise selon le même principe de balayage synchrone que l'imagerie par électrons secondaires.

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique. Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui-même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point.

Autrement dit si le faisceau d'électron est en haut à gauche de la zone balayée sur l'échantillon le faisceau d'électron de l'écran vidéo sera en haut et à gauche de l'image et si cette zone produit beaucoup d'électrons secondaires, la brillance de l'image en haut et à gauche sera importante. Le grandissement obtenu est le rapport de la surface de l'image vidéo sur la surface balayée sur l'échantillon.

2.4.3 Le microscope électronique à balayage utilisé :

Le microscope électronique à balayage utilisé dans notre travail de thèse est un MEB de marque JEOL JSM-6300 équipé d'un spectromètre d'énergie (EDX) permettant l'analyse chimique des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons X. Ces analyses EDS permettent de contrôler la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon vérifiant ainsi leur état d'homogénéité. Ce MEB existe au laboratoire LSGM USTHB. Au moyen de cet équipement, nous avons étudié la morphologie et aussi effectuer la microanalyse de nos échantillons.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3 Résultats et discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'évolution des propriétés structurale, microstructurales et magnétiques des poudres $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ nanostructurées en fonction du temps de broyage.

Nous débuterons ce chapitre par exposer la méthode adoptée pour l'élaboration de nos échantillons de poudres. Nous présenterons ensuite les résultats de caractérisation par les différentes techniques exposées dans le chapitre 3, à savoir, la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage, les mesures magnétiques et courants de Foucault. Ces résultats seront interprétés et discutés.

3.2 Protocol d'élaboration des échantillons de poudres

Afin d'élaborer les échantillons $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$, nous avons utilisé des poudres élémentaires de Fe, Nd ,Gd et B commercialiser par Goodfelow dont la pureté est de 99.99%, avec une granulométrie moyenne de 100 μm.

Nous avons fait le calcul du pourcentage massique de chaque élément du mélange. Le rapport massique RBP (rapport bille-poudre) choisie est 20 :1. Le diamètre des billes est D=20mm et la masse de chaque bille est de 40g, ce qui donne M=24g la masse totale de l'échantillon.

La masse molaire de chaque composant est :

- Masse molaire de Nd = 144.24 g /mol
- Masse molaire de Gd = 157.25 g /mol
- Masse molaire de Fe = 55.845 g /mol
- Masse molaire de B = 10.811 g /mol

La masse atomique de l'alliage $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ est :

$$M_a = (16 - x) \times 144.24 + x \times 157.25 + 76 \times 55.84 + 8 \times 10.811$$

Le pourcentage massique de chaque composant est :

$$\%massique = \frac{masse\ du\ composant}{masse\ atomique\ de\ l'alliage} \times 100$$

1. **Echantillon X=2**

L'alliage élaboré est $Nd_{14}Gd_2Fe_{76}B_8$

Masse atomique = 6664.568 g /mol

Le % et la masse de chaque éléments sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3-1: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=2

Eléments	Nd	Gd	Fe	B
% massique	30.299	4.718	63.683	1.297
Masse (g/mol)	2019.36	314.5	4244.22	86.488

1. **Echantillon X=4**

L'alliage élaboré est $Nd_{12}Gd_4Fe_{76}B_8$

Masse atomique = 690.588 g /mol

Le % et la masse de chaque éléments sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3-2: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=4

Elements	Nd	Gd	Fe	B
% massique	25.870	9.401	63.435	1.292
Masse(g/mol)	1730.88	629	4244.22	86.488

1. **Echantillon X=8**

L'alliage élaboré est $Nd_8Gd_8Fe_{76}B_8$

Masse atomique = 6742.628 g /mol

Le % et la masse de chaque éléments sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3-3: Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=8

Elements	Nd	Gd	Fe	B
% massique	17.113	18.657	62.946	1.282
Masse(**g/mol)**	1153.92	1258	4244.22	86.488

2. Echantillon X=16

L'alliage élaboré est $Gd_{16}Fe_{76}B_8$

Masse atomique = 6846.707 g /mol

Le % et la masse de chaque éléments sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3-4:Pourcentage massique et masse molaire de chaque éléments X=16

Elements	Gd	Fe	B
% massique	36.747	61.989	1.263
Masse(**g/mol)**	2516	4244.22	86.488

Méthode de calcul :

Masse de chaque est calculé comme pour l'exemple X=2 :

30.299% en g ⟶ 100 g

M $_{Nd}$ ⟶ 24 g

On va regrouper les données des masses de chaque éléments dans tableau :

Tableau 3-5: calcul des masses de chaque éléments de chaque échantillon

Elements	Nd	Gd	Fe	B
m (x=2)**g**	7.271	1.132	15.283	0.311
m (x=4)**g**	6.208	2.256	15.224	0.310
m (x=8)**g**	4.107	4.477	15.107	0.307
m (x=16)**g**	0	8.819	14.877	0.303

La masse molaire de l'alliage étudié est : M $_{Nd16Fe76B}$=6638.548g/mol. Le pourcentage massique des composantes Nd, Fe et B sont respectivement : 34.764, 63.932 et 1.302%. La vitesse de rotation du plateau choisie est de 250 tr/mn. La durées de broyage choisi sont 32h. Afin d'éviter l'élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyeur est programmé 30min de travail et 15 min de pause.

Nous avons regroupé dans le tableau I.1 les conditions de synthèse de nos alliages quaternaire $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ en poudres.

Tableau 3-6: Paramètres de broyage des mélanges Fe76Nd16B8

Matières des jarres	Nombre de billes	Atmosphere de protection	Rapport R.B.P M_{billes}/ M_{poudre}	Vitesse de broyage (tr/min)	Temps de Broyage (h)
Zirconium	**24**	**Argon**	**20 :1**	**250**	**32**

3.2.1 Mode Opératoire

Les jarres et billes ont été soigneusement nettoyés avec du sable **20g** l'intérieur du broyeur PM 400 pendant **30 min**, chaque bille a une masse de **40g** et il y a **12** billes dans chaque jarre.

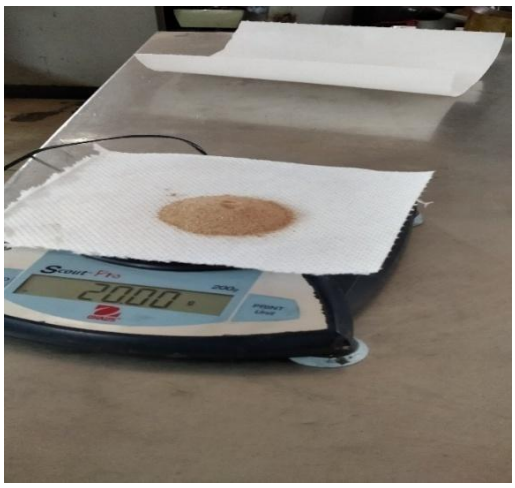


Figure 3-1: Le pesage du sable utilisé pour le nettoyage des jarres

Nous avons préparé les poudres pur nécessaires pour l'expérience NdGdFeB et nous avons rempli quatre tubes à essai par les elements Nd,Gd,Fe et B a l'intérieur de la Boite à gants.



Figure 3-2: les tubes à essai avec la poudre pure des éléments de l'alliage

Avant de lancer l'opération de broyage, le mélange de poudres initiales est homogénéisé dans un mortier pendant quelques minutes, afin d'obtenir une meilleure distribution des éléments de départ.

Lors du premier essai on a choisi d'utiliser deux jarres , dans lesquels on a mis les composés des mélénges pour X=2 et X+16

- X=2 l'alliage est Nd14Gd2Fe6B8

Tableau 3-7: La masse de chaque éléments pour X=2

Elements	Nd	Gd	Fe	B
La masse (g)	6.208	2.256	15.224	0.310

- X=16 l'alliage est Gd16Fe76B8
-

Tableau 3-8: La masse de chaque éléments pour X=16

Elements	Gd	Fe	B
La masse (g)	8.819	14.877	0.303

Après avoir placé les jarre et les avoir bien fermés, le mélange a été mis dans un le broyeur en réglant la durée de broyage à 48 h avec 30mn de broyage et 15mn de pause avec une vitesse de travail de 250 tr/min.

Une fois la durée de broyage est terminé , c'est-à-dire 48 heures, on a fait sortir

les jarres du broyeurs pour les mettre dans la boite à gants afin de récupérer les poudres des alliages élaborés.



Figure 3-3: Récupération des poudres des alliages élaborés

Les masses des poudres élaborés sont comme suite :

- X=2 17.2g de $Nd_{14}Gd_2Fe_{76}B_8$
- X=16 21.87 g de $Gd_{16}Fe_{76}B_8$



Figure 3-4: les tubes à essai des poudres récupérés

On a préparé la deuxième opération de broyage c'est-à-dire pour X=4 et X=8 et avec les même conditions on a lancé cette opération :

- X=4 l'alliage est Nd12Gd4Fe76B8:

Tableau 3-9: La masse de chaque éléments pour X=4

Elements	Nd	Gd	Fe	B
La masse (g)	6.208	2.256	15.224	0.310

- X=8 L'alliage est **$Nd_8Gd_8Fe_{76}B_8$**

Tableau 3-10: La masse de chaque éléments pour X=8

Elements	Nd	Gd	Fe	B
La masse (g)	4.107	4.477	15.107	0.307

Les jarres étant préparés il seront mis à l'intérieur du broyeur avec les mêmes paramètres, c'est-à-dire 48h de broyages , 30mn de marche et 15 mn de repos avec N= 250tr/mn,
Les alliages récupérés on les pèse à l'intérieur de la boite à gants, on a trouvé :

- X=4 la masse du mélange $Nd_{12}Gd_4Fe_{76}B_8$ récupéré est de 22**g.**
- X=8 la masse du mélange $Nd_8Gd_8Fe_{76}B_8$ récupéré est de 22**g.**

:

3.3 Etude des propriétés structurales de l'alliage $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$

3.3.1 Identification de phases

L'étude de l'évolution structurale des poudres $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ a été faite en fonction de la durée de broyage au moyen du diffractomètre Philips X'Pert pro fonctionnant en géométrie Θ-Θ avec une longueur d'onde CuKα (λ= 0.154056 nm). Le diffractogramme est enregistré dans la gamme $20°<2\Theta<120°$, avec un pas angulaire de 0.02° pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part aboutir aux informations contenues dans la forme, la largeur et le profil des raies.

Les spectres de diffraction des rayons X des alliage $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ élaboré à différents débits de solution sont présentés sur la figure III.10.

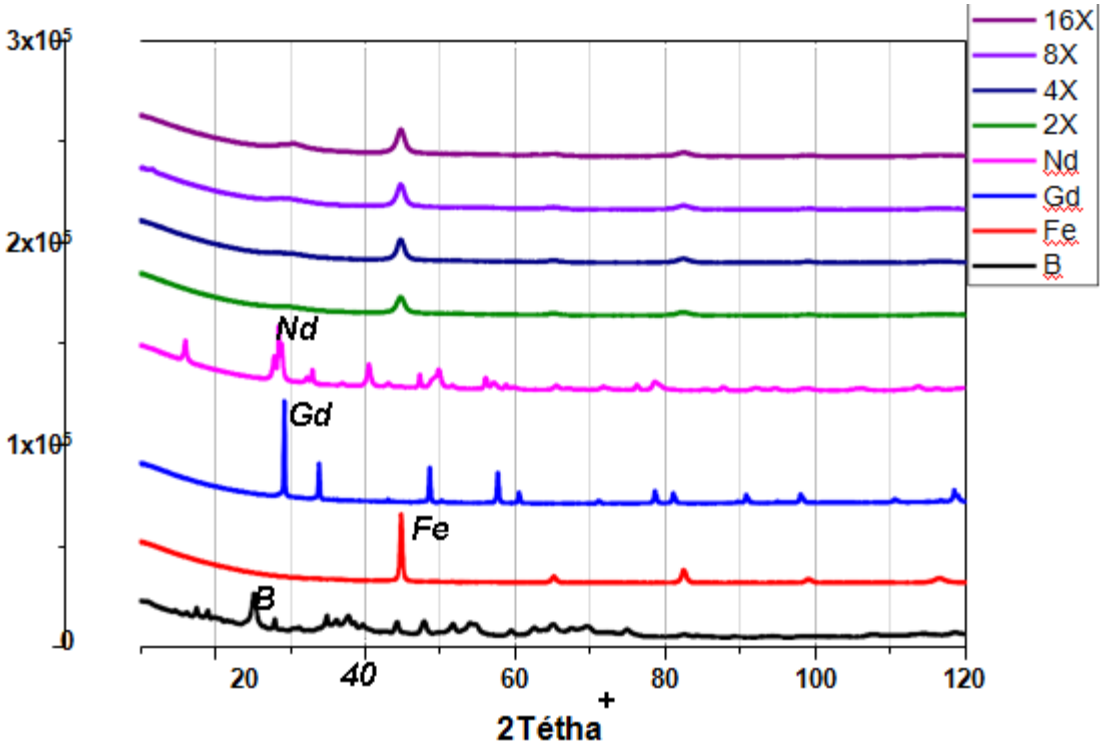


Figure 3-5: : Spectres de diffraction de rayons X des échantillons de poudre Nd(16-X)GdXFe76B8 relatives aux valeurs de X.

À partir de la courbe que nous avons, nous avons des matériaux purs de Nd, Gd, Fe et B, ainsi que des mélanges pour les valeurs X=2, 4, 8 et 16. Nous remarquons que la valeur maximale de l'angle correspondant au Nd est 28.30, est celui de Gd est 29.14, est celui de Gd est44.7, est celui de B est 15.

Pour la valeur X=2, nous constatons la présence de Fe et faire fondre les deux éléments Nd et Gd, ce qui entraîne un changement de courbe vers la gauche de l'angle correspondant 44.6 par rapport au fer pur.

Pour la valeur 4, nous constatons la présence de Fe et faire fondre les deux éléments Nd et Gd, ce qui entraîne un changement de courbe vers la gauche de l'angle correspondant 44.51 par rapport au fer pur.

Pour la valeur 8, nous constatons la présence de Fe et faire fondre de l'élément Nd, ainsi que le début de l'apparition de l'élément Gd, ce qui entraîne un changement de courbe vers la gauche de l'angle correspondant 44.5 par rapport au fer pur.

Pour la valeur 16, nous constatons la présence de Fe et Gd, la disparition de l'élément Nd, avec un déplacement la de courbe vers la droite de l'angle correspondant 44.6 et la formation de la phase intermétallique.

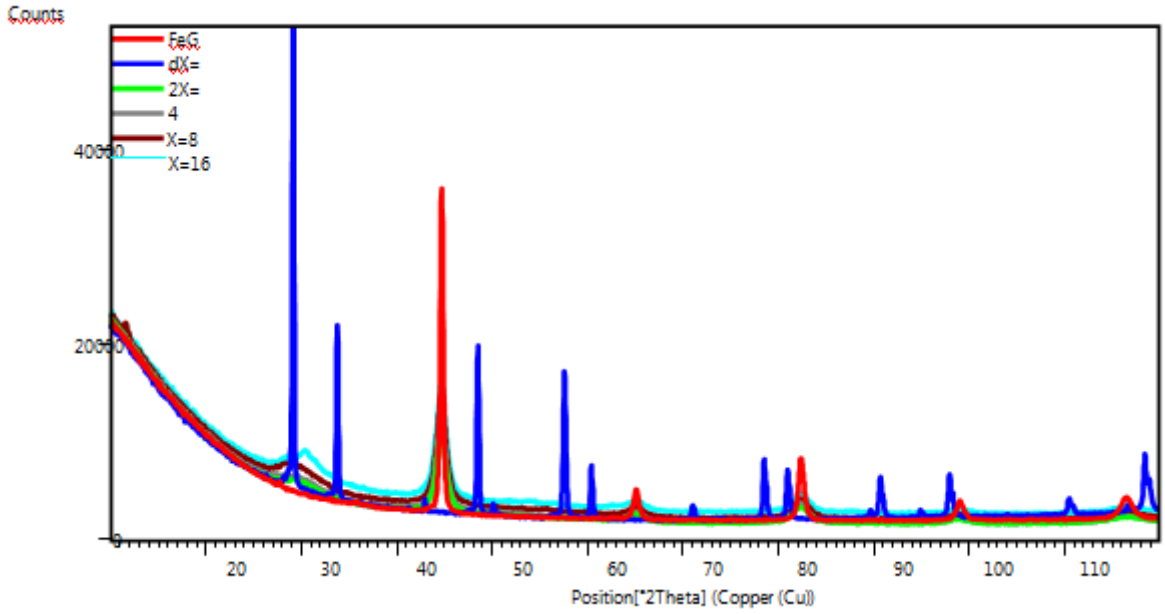


Figure 3-6:Spectre 1 DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8

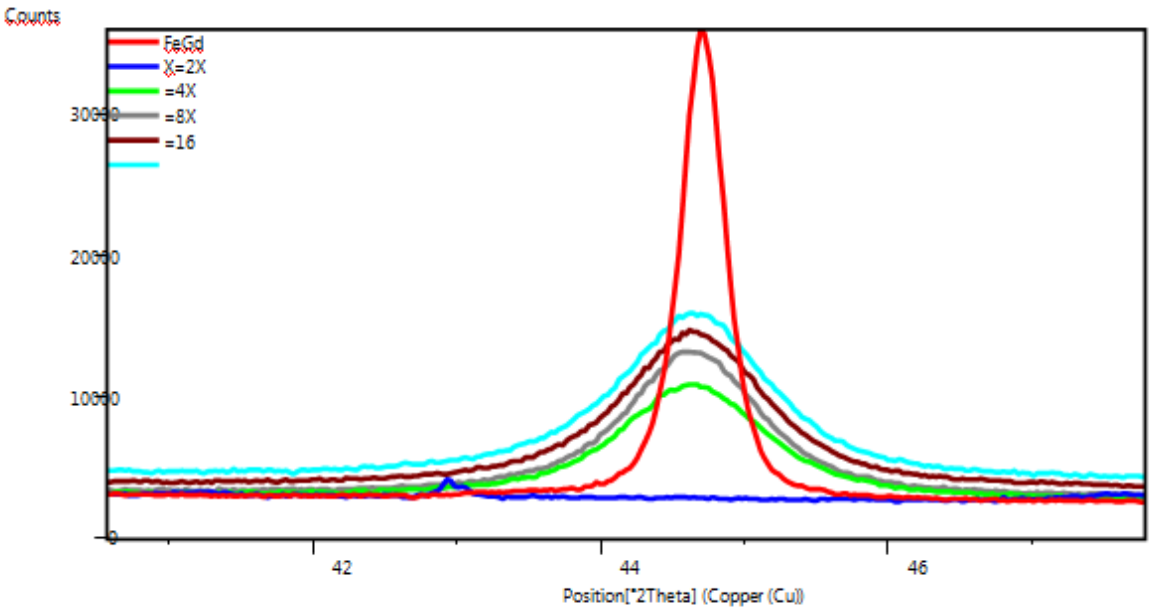


Figure 3-7: Spectre 2 DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8

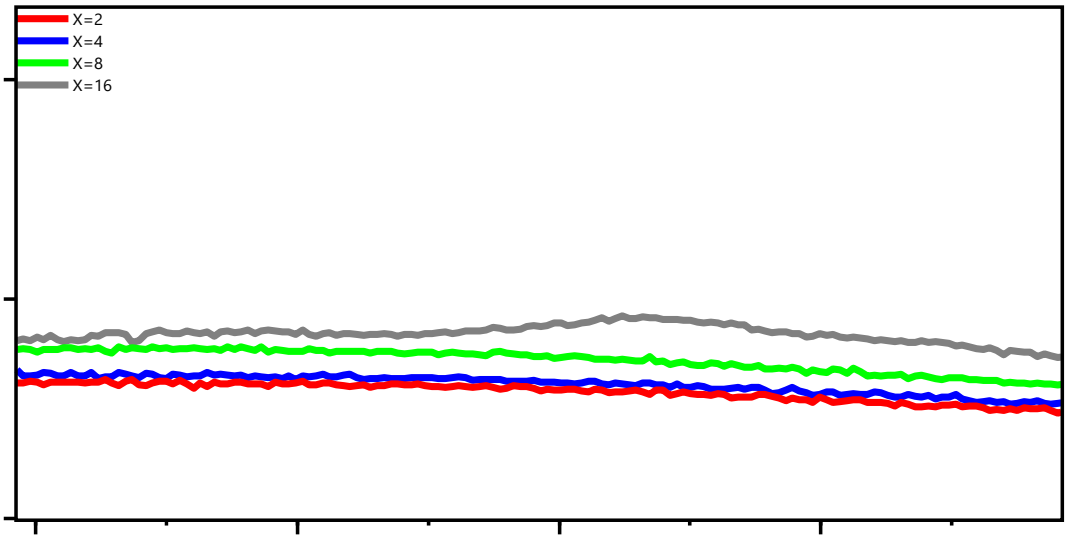


Figure 3-8: Agrandissement du spectre DRX des alliages Nd(16-X)GdXFe76B8

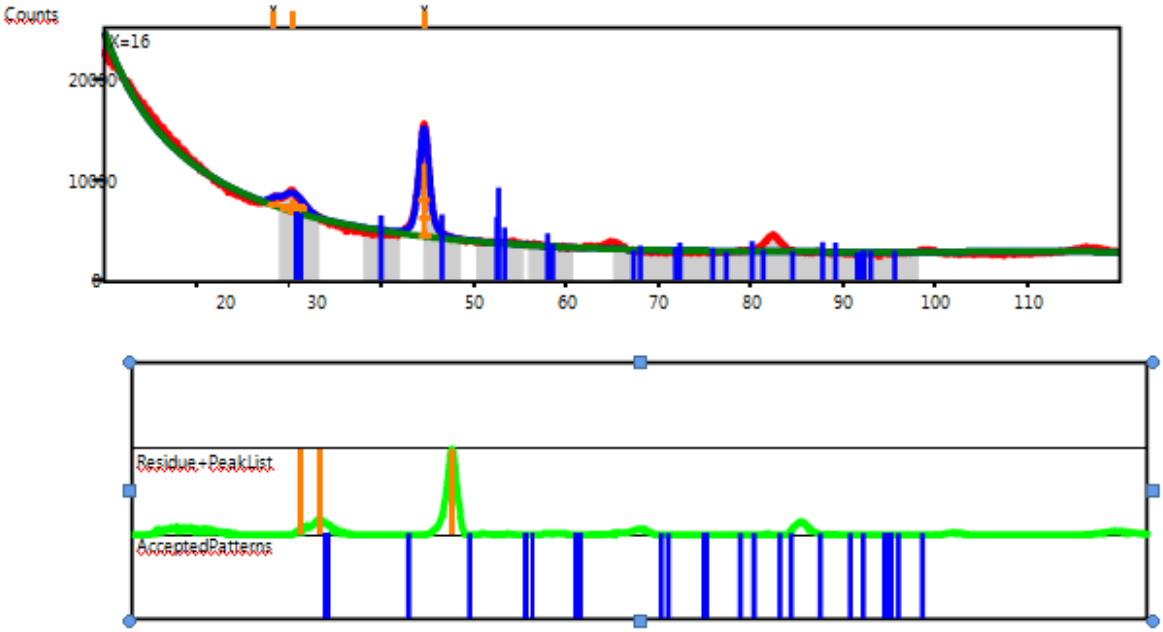


Figure 3-9: Spectre des Résultats DRXdes alliages Nd(16-X)GdXFe76B8

3.3.2 Evolution du paramètre de maille:

L'évolution de paramètres de maille, a (nm), en fonction du pourcentage de Gd pour les alliages $Nd_{16-x}Gd_xFe_{76}B_8$ (x=2, 4, 8 et 16 at. %) après 32 h de broyage est illustrée

dans lafigure 3.6, où la valeur de Fe (cc) est notée pour la comparaison.

Tableau 3-11: Paramètres de mailles Nd(16-X)GdXFe76B8

Alliage NdGdFeB	Paramètre de maille A (**nm**)	Taille des grains **nm**	Microdéformation **%**
GdX=2	0.287051	6.16	1.64
GdX=4	0.287629	6.60	1.54
GdX=8	0.287720	6.71	1.51
GdX=16	0.287034	5.59	1.81

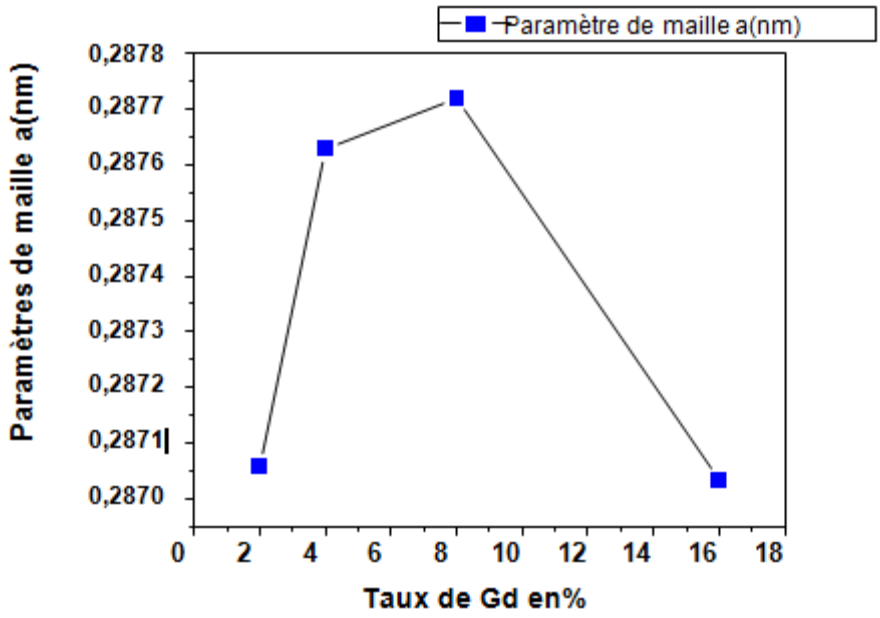


Figure 3-10: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de Gd en % (2, 4, 8 et16%)

Nous remarquons d'après la figure 3.9 que les paramètres de maille augmentent sur l pour X=2, 4 et X=8.Mais elle baisse pour X=16. Pour de pourcentages de Gd grand

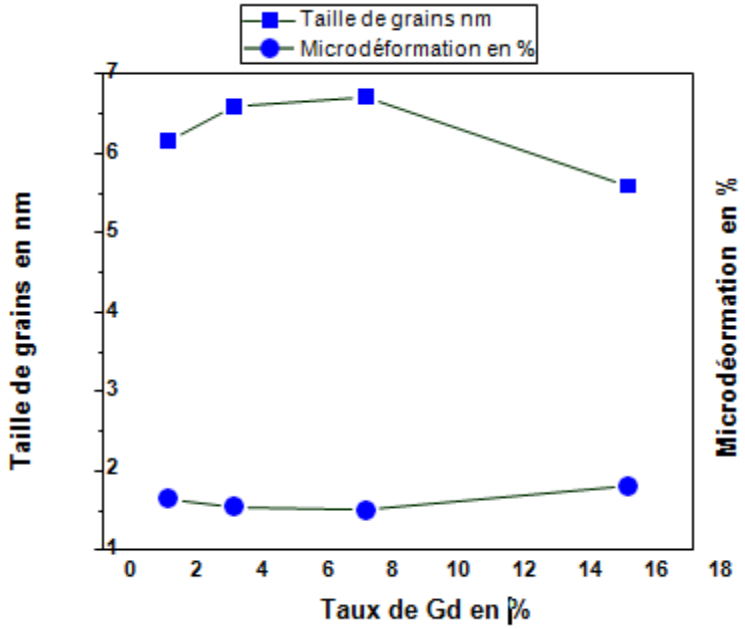


Figure 3-11: Evolution de la taille des grains et micro déformation en fonction du taux du Gd

Nous remarquons d'après la figure 3.10 que la taille des grains augmente pour x=2, x=4et x=8, Mais elle baisse pour X=16. Et la micro deformation baisse pour X=2, X=4 et X=8 augmentent pour X=16

3.4 Etude de la morphologie des échantillons de poudres $Nd_{16}Fe_{76}B_8$

Des observations au microscope électronique à balayage ont été faites sur échantillons de poudre broyée.

L'analyse de la morphologie des poudres pures de Fer et Néodyme et Gadolinium étudiés a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL (JSM 6360) doté d'un analyseur à rayons X.

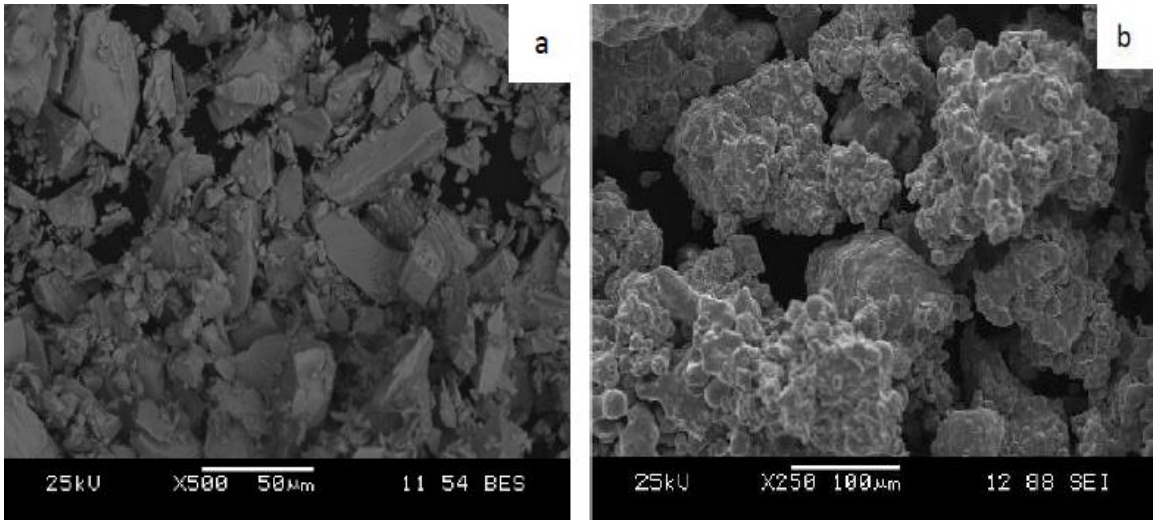


Figure 3-12: Morphologie des poudres pures de Nd (a) et Fe(b) sans broyage

La figure 3.12 (a) et (b) représente la morphologie du mélange de la poudre initiale (0h). On peut clairement observer sur ces micrographies que les particules de Fe possèdent une taille approximativement uniforme et se présentent sous forme d'agrégats dont certaines sont quasiment sphériques. Les particules de Nd se présentent sous forme prismatiques de tailles grossière.

Sachant que, la soudure à froid et les fractures sont les deux processus essentiels impliqués dans le procédé de mécanosynthèse [31, 73]. Par conséquent, les changements dans la morphologie sont le résultat des étapes suivantes : micro-forgeage, fracture, agglomération et dé-agglomération [74, 75]. A partir de la figure qui représente la morphologie des poudres pour les différents valeur de X, on remarque plusieurs étapes:

- Images de échantillons pour X=2

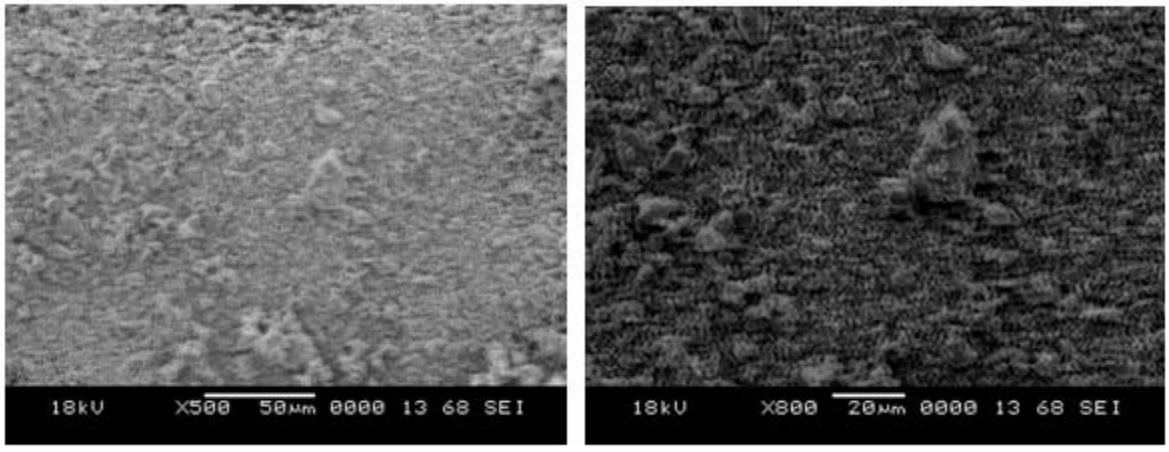


Figure 3-13: Morphologie de la poudre de Nd(14)Gd2Fe76B8 pour X=2

Pour X=2 (Fig.3.12), l'analyse montre une morphologie hétérogène

- Images de échantillons pour X=4

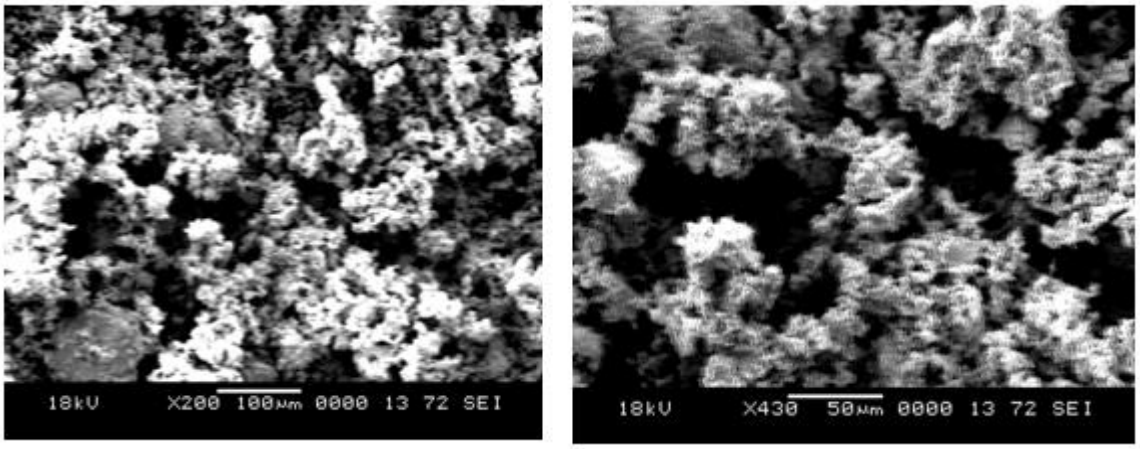


Figure 3-14: Morphologie de la poudre de Nd12Gd4Fe76B8 pour X=4

Pour X=4 on constate le debut de la formation des grumeaux de poudre avec un petit pourcentage.

- Images de échantillons pour X=8

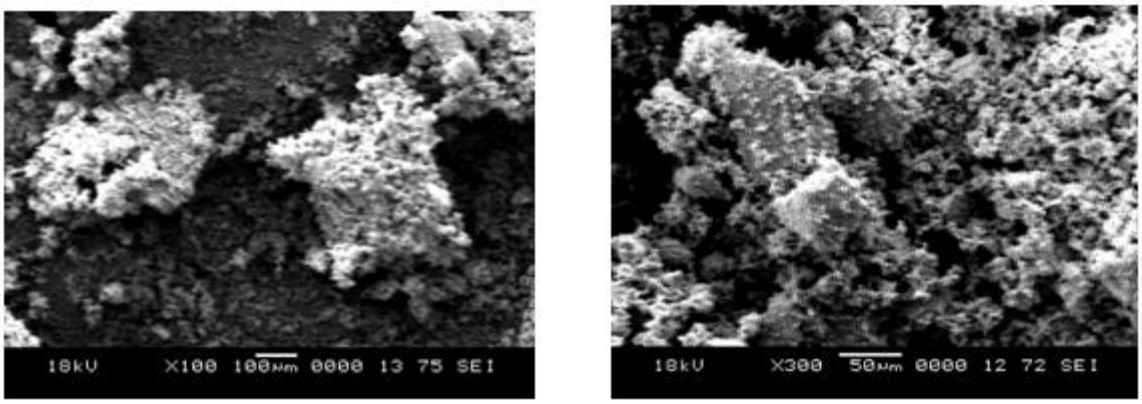


Figure 3-15: Morphologie de la poudre de Nd(8)Gd8Fe76B8 pour X=8

Nous remarquons d'après la figure 3.14, Des agglomérats ont été formés à partir de poudres avec un pourcentage légèrement supérieur à X=4.

- Images de échantillons pour X=16

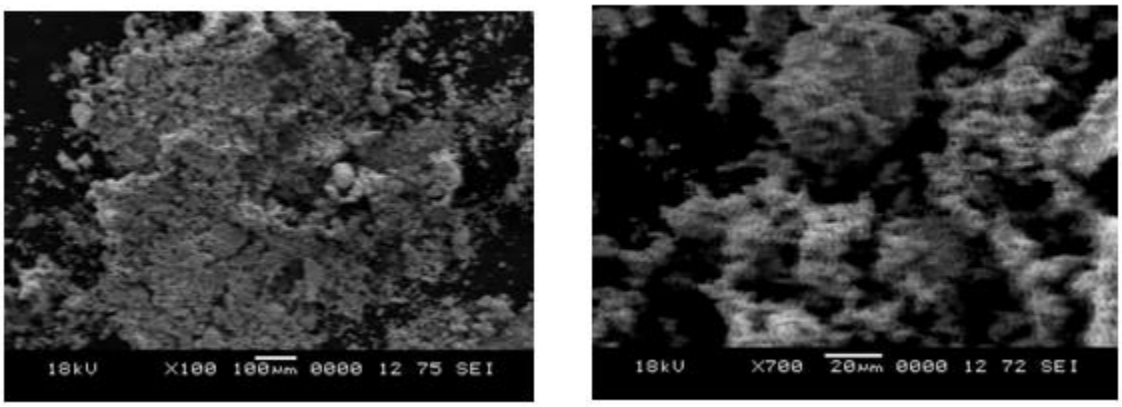


Figure 3-16: Morphologie de la poudre de Gd16Fe76B8 pour X=16

On remarquons d'après la figure 3.15 Les poudres se sont formées sous forme d'agglomérats.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, Nous avons étudié l'effet de la taille des grains sur les propriétés structurales, microstructurales des alliages de poudres nanostructurés Nd16-x GdxFe76B8 élaborées par broyage mécanique à haute énergie à partir de poudres élémentaires de Fer, Néodyme, Gadolinium et Bore ; pour une durées de broyagede 32heures .

Le processus de formation de l'alliage a été suivi par plusieurs techniques de caractérisations (DRX, MEB, EDX)en vue d'étudier l'évolution des propriétés structurales, microstructurales de la variation du pourcentage de Nd et Gd.

A partir des résultats de la DRX, nous avons observé que la formation de la solution solide commence pour X=8. En effet, on constate un élargissement des pics de fer correspondant à l'insertion des atomes de Néodyme et de Gadolinium dans le fer. Pour X=16 don constate une disparition Totale des pics de néodyme.

Pour le calcul de la taille des cristallites, on constate pour le cas ou X=2, 4, 8 la taille de cristallite augmente et la microdéformation diminue mais pour le cas de X=16 la taille des cristallite diminue et la microdéformation augmente

L'étude de la morphologie a montré que les particules deviennent plus larges suite au processus de fracture et soudure à froid. Avec un grossissement plus élevé, on observe que les particules forment une agglomération de plusieurs particules plus petites.

Ce travail a permis de répondre à un certain nombre d'interrogations et ouvre d'ores et déjà desperspectives d'optimisation des propriétés des aimants à base de terre rares. Des analyses complémentaires seraientnécessaires pour aller plus loin dans la compréhension de l'effet de la taille des cristallites sur les propriétés magnétiques du matériau élaboré par broyage à haute énergie.

Comme perspective on peut envisager :

- Une étude structurale plus fine par microscopie électronique à transmission (MET)
- Une augmentation du taux de Bore pour voir clairement son influence sur les propriétés magnétiques de l'alliage élaboré

References Bibliographiques

1. Gleiter, H. *Nanocrystalline materials*. in *Advanced Structural and Functional Materials: Proceedings of an International Seminar Organized by Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln, June 1991*. 1991. Springer.

2. Chihuaque, J., et al., *Microstructural evaluation during mechanical alloying and air consolidation of Fe3Al+(Li, Ni and C) intermetallic*. Vol. 19. 2010. 305-311.

3 Bonetti, E., et al., *A study of nanocrystalline iron and aluminium metals and Fe3Al intermetallic by mechanical alloying.* Journal of Materials Science, 1995. **30**(9): p. 2220-2226.

4. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying.* Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-2951.

5. Ahmed, H., *CARACTERISATION NON DESTRUCTIVE DES MATERIAUX NANOSTRUCTURES ÉLABORÉS PAR MECANOSYNTHESE.* THESE de de DOCTORAT, 2011.

6. EUROPÉEN, R.U.N.D.P., *relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) no 842/2006.* https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX%3A32014R0517&from=FR, 16 avril 2014

7. Lu, K., *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties.* Materials Science and Engineering: R: Reports, 1996. **16**(4): p. 161-221.

8. Fecht, H.J. and Y. Ivanisenko, *4 - Nanostructured Materials and Composites Prepared by Solid State Processing*, in *Nanostructured Materials (Second Edition)*, C.C. Koch, Editor 2007, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 119-172.

8. Coey, J.M.D., *Hard Magnetic Materials: A Perspective.* IEEE Transactions on Magnetics, 2011. **47**(12): p. 4671-4681.

9. Cui, W.B., et al., *Enhanced coercivity in Nd–Fe–C alloys prepared by a re-milling process.*Journal of alloys and compounds, 2007. **436**(1): p. 392-395.

10. Hamzaoui, R. and O. Elkedim, *Magnetic properties of nanocrystalline Fe–10% Ni alloy obtained by planetary ball mills.* Journal of alloys and compounds, 2013. **573**: p. 157-162.

11. Coey, J.M.D., *Hard Magnetic Materials: A Perspective.* IEEE Transactions on Magnetics, 2011. **47**(12): p. 4671-4681.

12. HUGONNET, B., *Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques.* Thèse de Doctorat en Science, 2016(Université de Grenoble Alpes).

.15. Zhang, B., *Chapter 6 - Mechanical Properties of Nanomaterials*, in *Physical Fundamentals of Nanomaterials*, B. Zhang, Editor 2018, William Andrew Publishing: Boston. p. 211-250.

16. Margadonna, S. and K. Prassides, *Fullerenes*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 3379-3383.

17. Thakur Prasad Yadav, R.M.Y., Dinesh Pratap Singh, *Mechanical Milling: a **Top Down Approach** for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites.* Nanoscience and Nanotechnology, 2012. **2(3)**(http://journal.sapub.org/nn): p. 22-48.

18. Siegel, R.W., *Nanostructured materials -mind over matter.* Nanostructured Materials, 1993. **3**(1): p. 1-18.

19. Siegel, R.W., *Nanostructured materials -mind over matter.* Nanostructured Materials, 1994. **4**(1): p. 121-138.
20. Niihara, K. and Y. Suzuki, *Strong monolithic and composite MoSi2 materials by nanostructure design.* Materials Science and Engineering: A, 1999. **261**(1): p. 6-15.
21. Zhou, Y., et al., *Chapter 9 - Nanoporous Materials Based Sensors for Pollutant Detection*, in *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control*, L. Tang, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 265-291.
22. Cay-Durgun, P. and M.L. Lind, *Nanoporous materials in polymeric membranes for desalination.* Current Opinion in Chemical Engineering, 2018. **20**: p. 19-27.
23. Khodabakhshi, F. and A. Simchi, *The role of microstructural features on the electrical resistivity and mechanical properties of powder metallurgy Al-SiC-Al2O3 nanocomposites.* Materials & Design, 2017. **130**: p. 26-36.
24. Klupp, G., S. Margadonna, and K. Prassides, *Fullerenes*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*2016, Elsevier.
25. Bandaru, P.R., *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007. **7**(4-5): p. 1239-1267.
26. Liu, J., et al., *Carbon nanotubes for electronics manufacturing and packaging: from growth to integration.* Advances in Manufacturing, 2013. **1**(1): p. 13-27.
27. Gaffet, E., et al., *Transitions de phases sous sollicitations mécaniques : élaboration par mécano-synthèse de matériaux à nanostructures (alliages métalliques, semi-conducteurs, céramiques).*Rev. Met. Paris, 1994. **91**(5): p. 757-770.
28. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling.* Progress in Materials Science, 2001. **46**(1–2): p. 1-184.
29. Koch, C.C., *Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying—a review.* Materials Science and Engineering: A, 1998. **244**(1): p. 39-48.
30. Shechtman, D., et al., *Microstructure and phase solubility extension in rapidly solidified NiAl-Cr quasibinary eutectic.* Acta Metallurgica, 1984. **32**(5): p. 749-756.
31. Schwarz, R.B. and J.B. Rubin, *Solid-state amorphizing transformations: thermodynamics and kinetics.* Journal of alloys and compounds, 1993. **194**(2): p. 189-197.
32. Buuron, A.J.M., et al., *Plasma deposited carbon films as a possible means for divertor repair.* Thin Solid Films, 1992. **212**(1): p. 282-296.
33. Ashby, M.F., P.J. Ferreira, and D.L. Schodek, *Chapter 1 - Nanomaterials and Nanotechnologies: An Overview*, in *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, M.F. Ashby, P.J. Ferreira, and D.L. Schodek, Editors. 2009, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 1-16.
34. Villena de Francisco, E. and R.M. García-Estepa, *Nanotechnology in the agrofood industry.* Journal of Food Engineering, 2018. **238**: p. 1-11.
35. Dolez, P.I., *Chapter 1.1 - Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications*, in *Nanoengineering*, P.I. Dolez, Editor 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 3-40.
36. Jadar, R., K.S. Shashishekar, and S.R. Manohara, *f-MWCNT Nanomaterial Integrated Automobile Radiator.* Materials Today: Proceedings, 2017. **4**(10): p. 11028-11033.
37. Meola, C., S. Boccardi, and G.m. Carlomagno, *Chapter 1 - Composite Materials in the Aeronautical Industry*, in *Infrared Thermography in the Evaluation of Aerospace Composite Materials*, C. Meola, S. Boccardi, and G.m. Carlomagno, Editors. 2017, Woodhead Publishing. p. 1-24.
38. Ferreira, M.G.S., M.L. Zheludkevich, and J. Tedim, *9 - Advanced protective coatings for aeronautical applications*, in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, A.S.H. Makhlouf and I. Tiginyanu, Editors. 2011, Woodhead Publishing. p. 235-279.
39. Salim, T., *Corrélation entre les propriétés physico-chimiqueset la microstructure dans les alliages Fe-Crnanostructurés.* Thèse de Doctorat en Science, 2014.

40. Rachid, B., *Elaboration et Caractérisation des alliages à base de Fe-Nd nanostructurés – Etude de l'influence de la réduction de la taille des cristallites sur les propriétés magnétocaloriques.* Thèse de Doctorat en Science, 2020.

41. Haddad, A., *Caracterisation Non Destructive Des Materiaux Nanostructures Élaborés Par Mecanosynthese.* Thèse De Doctorat En Science - Usthb, 2011.

ANNEXES

Annexe 2 : Résultats des mesures magnétiques

Liste des fiches d'identification des phases

Name and formula

Reference code: 03-065-4899

Compound name: Iron

Empirical formula: Fe

Chemical formula: Fe

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Im-3m
Space group number:	229
a (Å):	2,8670
b (Å):	2,8670
c (Å):	2,8670
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculateddensity (g/cm^3):	7,87
Volume of cell (10^6 pm^3):	23,57
Z:	2,00
RIR:	10,77

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic Inorganic NIST Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
L 27527 13520 0. Temperature Factor:	TF was not given, B set to 1.000 for calc
SamplePreparation:	The sample is buel electrolytic iron powder,hydrogen annealed at 465C
Calculated Pattern Original Remarks:	low-temperature phase stable below 1098 K
Temperature of Data Collection:	25. Thermal Expansion Coefficients for Iron and Its Oxides from X-Ray Diffraction Measurements at Elevated Temperatures
Additional Patterns:	See PDF 01-087-0721.

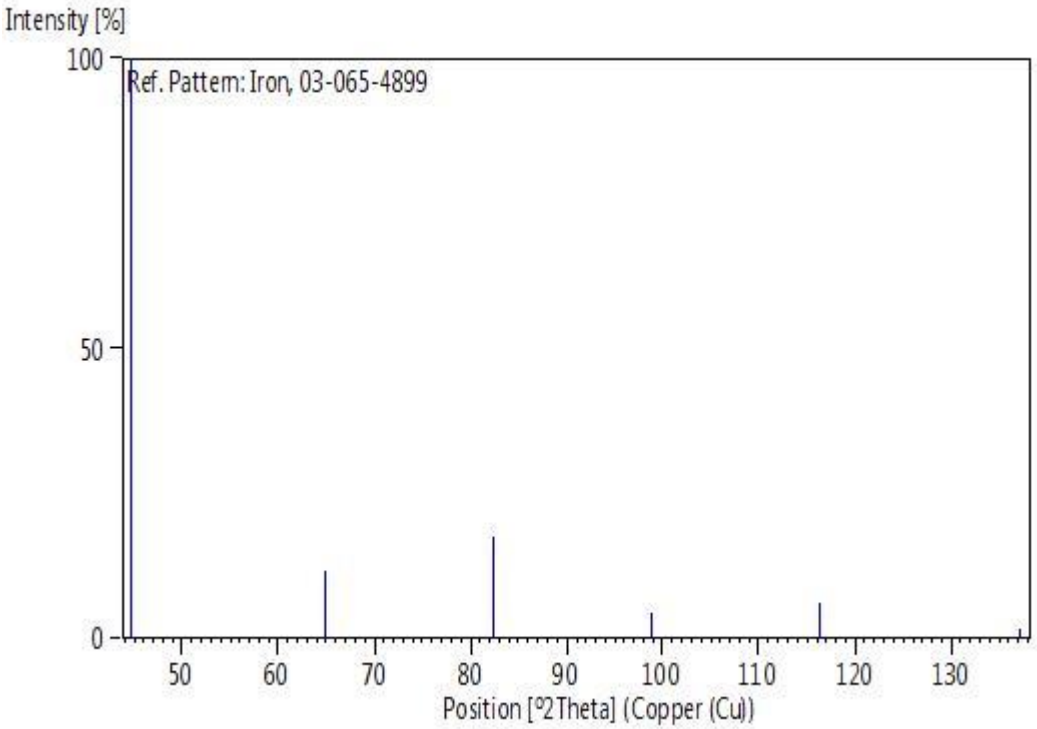
References

Structure: Gorton, A. T., Bitsianes, G., Joseph, T. L., **233**, 1519, (1965)

Peaklist

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2,02728	44,663	100,0
2	2	0	0	1,43350	65,008	11,6
3	2	1	1	1,17045	82,314	17,4
4	2	2	0	1,01364	98,917	4,5
5	3	1	0	0,90662	116,344	6,2
6	2	2	2	0,82763	137,097	1,7

Stick Pattern



Name and formula

Reference code:	01-089-5328
Compound name:	Neodymium
Common name:	Neodymium - HP
Empirical formula:	Nd
Chemical formula:	Nd

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4,8000
b (Å):	4,8000
c (Å):	4,8000
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculateddensity (g/cm^3):	8,66
Volume of cell (10^6 pm^3):	110,59
Z:	4,00
RIR:	18,90

Status, subfiles and quality

Status:	Diffraction data collectedat non ambient pressure
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	076591
Calculated Pattern Original Remarks:	REM PRE 5 GPa
Calculated Pattern Original Remarks:	REM M Cell from J. Less-Common Met., **60** 47-58 (1978) 4.917 at 573 K, 5.5 GPa
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing. Allotropy in same rare-earth metals at high pressure. a (FM3-M). N.

References

Primaryreference: Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure: Piermarini, G.J., Weier, C.E., Science, **144**, 69, (1964)

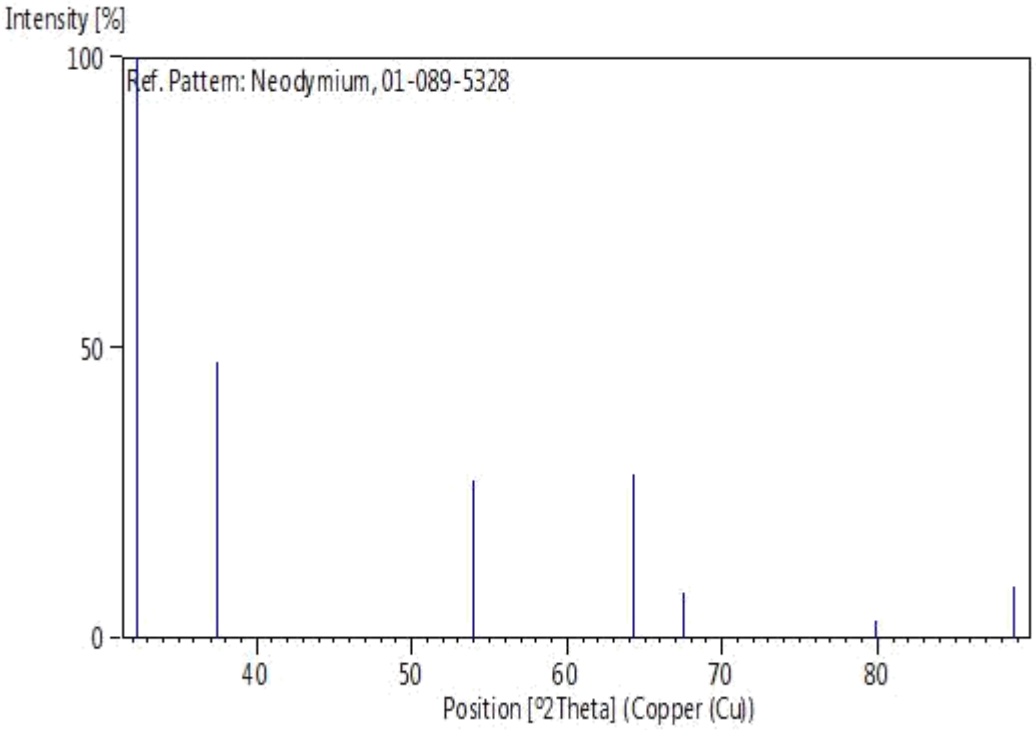
Peaklist

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,77128	32,277	100,0
2	2	0	0	2,40000	37,442	47,5
3	2	2	0	1,69706	53,989	27,3
4	3	1	1	1,44725	64,315	28,1
5	2	2	2	1,38564	67,548	7,8
6	4	0	0	1,20000	79,870	3,2
7	3	3	1	1,10120	88,775	8,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	ND1	Nd	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	1,0000	4a

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 98-000-0972

Compound name:
Common name:

Boron (314.7) - Beta
Boron (314.7) - Beta

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	R -3 m
Space group number:	166
a (Å):	10,9250
b (Å):	10,9250
c (Å):	23,8140
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculateddensity (g/cm^3):	2,29
Volume of cell (10^6 pm^3):	2461,53
Z:	1,00
RIR:	0,23

Subfiles and quality

Publication title: An accurate refinement of the beta-rhombohedral boron structure
ICSD collection code: 972
Structure: B
Chemical Name: Boron (314.7) - Beta
Second Chemical Formula: B314.7

References

Structure: Callmer, B., Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982), **33**, 1951 - 1954, (1977)

Peaklist

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	8,79278	10,052	1,4
2	0	0	3	7,93800	11,137	60,7
3	0	1	2	7,40752	11,938	10,8
4	1	1	0	5,46250	16,213	17,7
5	1	0	4	5,03892	17,587	100,0
6	0	2	1	4,64000	19,112	59,1
7	1	1	3	4,49997	19,713	26,2
8	2	0	2	4,39639	20,182	22,1
9	0	1	5	4,25418	20,864	24,6
10	0	0	6	3,96900	22,382	13,9
11	0	2	4	3,70376	24,008	22,7
12	2	1	1	3,53640	25,162	22,2
13	1	2	2	3,42492	25,995	13,1
14	2	0	5	3,35639	26,536	2,5
15	1	1	6	3,21092	27,761	0,8
16	1	0	7	3,20134	27,846	0,6
17	0	3	0	3,15378	28,275	0,1
18	2	1	4	3,06554	29,106	6,2

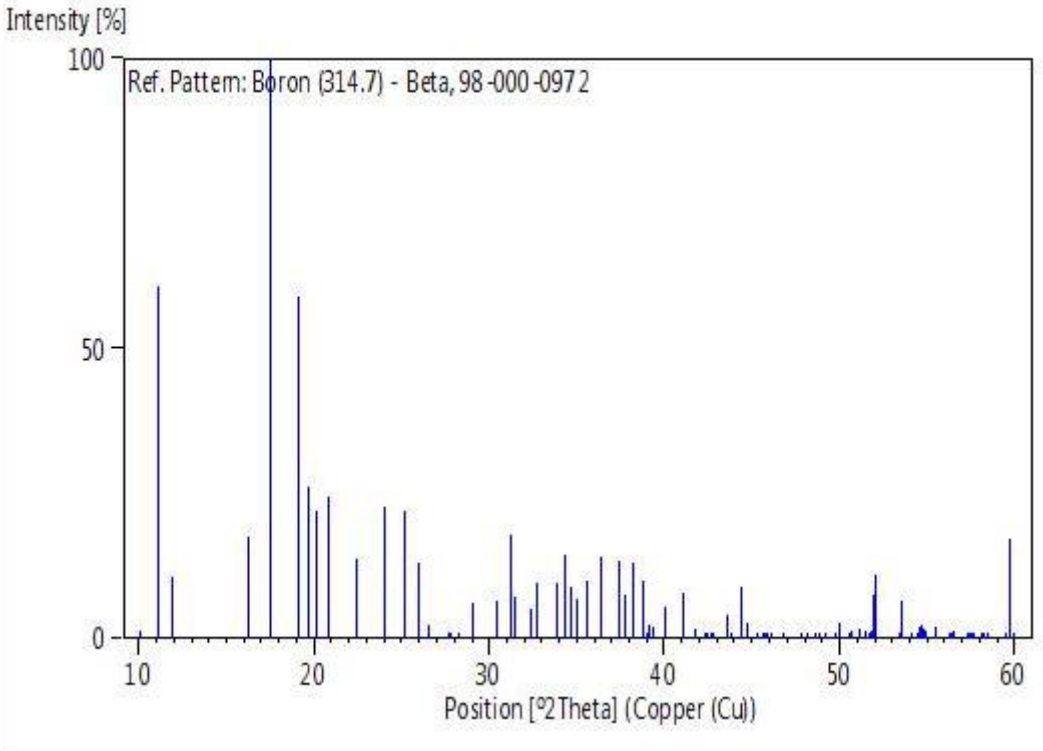
19	3	0	3	2,93093	30,475	6,4
20	1	2	5	2,85970	31,253	17,9
21	0	1	8	2,83953	31,481	7,1
22	0	2	7	2,76197	32,389	5,1
23	2	2	0	2,73125	32,763	9,6
24	0	0	9	2,64600	33,850	9,5
25	1	3	1	2,60831	34,354	14,6
26	2	2	3	2,58265	34,706	9,0
27	3	1	2	2,56261	34,986	6,9
28	2	0	8	2,51946	35,605	9,8
29	0	3	6	2,46917	36,356	10,1
30	2	1	7	2,46481	36,422	14,2
31	1	3	4	2,40120	37,422	13,5
32	1	1	9	2,38133	37,746	7,4
33	4	0	1	2,35375	38,206	13,1
34	0	4	2	2,32000	38,784	10,1
35	1	0	10	2,30937	38,969	0,8
36	3	1	5	2,29835	39,164	2,2
37	1	2	8	2,28784	39,351	2,1
38	2	2	6	2,24999	40,041	5,5
39	4	0	4	2,19820	41,026	7,9
40	3	2	1	2,16162	41,753	1,6
41	2	3	2	2,13539	42,290	0,6
42	0	2	10	2,12709	42,463	0,5
43	0	4	5	2,11847	42,644	0,8
44	0	1	11	2,11037	42,816	0,9
45	1	3	7	2,07780	43,521	4,2
46	1	4	0	2,06463	43,813	0,1
47	3	2	4	2,03927	44,387	9,0
48	0	3	9	2,02706	44,668	2,7
49	4	1	3	1,99815	45,350	0,3
50	0	0	12	1,98450	45,680	0,7
51	2	1	10	1,98212	45,738	0,0
52	2	3	5	1,97513	45,909	0,1
53	2	0	11	1,96856	46,071	0,2
54	4	0	7	1,94205	46,737	0,1
55	2	2	9	1,90043	47,824	0,1
56	0	5	1	1,88632	48,204	0,0
57	5	0	2	1,86881	48,685	0,4
58	1	1	12	1,86522	48,784	0,1
59	1	2	11	1,85197	49,156	0,0
60	1	4	6	1,83163	49,739	1,0
61	3	2	7	1,82985	49,791	0,0
62	3	3	0	1,82083	50,054	2,8
63	0	5	4	1,80337	50,573	0,0
64	1	0	13	1,79845	50,721	1,2
65	2	4	1	1,78300	51,192	1,5
66	3	3	3	1,77474	51,448	1,3
67	4	2	2	1,76820	51,652	0,7
68	1	3	10	1,76348	51,801	1,4
69	5	0	5	1,75856	51,956	7,7
70	2	3	8	1,75383	52,107	11,0
71	2	4	4	1,71246	53,464	0,3
72	0	2	13	1,70825	53,607	6,5
73	5	1	1	1,69499	54,060	0,9
74	1	5	2	1,68226	54,503	0,5
75	3	0	12	1,67964	54,595	1,9
76	4	0	10	1,67819	54,646	2,2
77	0	1	14	1,67416	54,789	1,5
78	4	2	5	1,67395	54,796	0,7
79	3	1	11	1,66994	54,939	1,3

80	3	3	6	1,65499	55,478	1,6
81	0	5	7	1,65367	55,526	2,1
82	5	1	4	1,63405	56,251	0,8
83	2	1	13	1,63038	56,389	0,0
84	1	4	9	1,62774	56,489	1,2
85	2	2	12	1,60546	57,345	1,0
86	3	2	10	1,60420	57,394	0,0
87	2	0	14	1,60067	57,532	0,8
88	1	5	5	1,60049	57,540	0,0
89	0	4	11	1,59698	57,678	0,1
90	0	0	15	1,58760	58,051	0,0
91	2	4	7	1,58273	58,246	0,1
92	0	6	0	1,57689	58,483	0,0
93	4	3	1	1,55213	59,509	0,6
94	0	6	3	1,54667	59,741	17,2
95	3	4	2	1,54233	59,926	0,0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	B1	B	0,53794	0,46206	0,06708	0,3970	1,0000	18h
2	B2	B	0,01446	0,37131	0,03732	0,4060	1,0000	36i
3	B3	B	0,04399	0,26165	0,08026	0,4500	1,0000	36i
4	B4	B	0,25151	0,01655	0,15311	0,4200	1,0000	36i
5	B5	B	0,38769	0,61231	0,11056	0,3920	1,0000	18h
6	B6	B	0,41973	0,58027	0,17976	0,3970	1,0000	18h
7	B7	B	0,17400	0,00098	0,32339	0,4880	1,0000	36i
8	B8	B	0,50350	0,49650	0,19445	0,4450	1,0000	18h
9	B9	B	0,27759	0,72241	0,04940	0,3300	0,2480	18h
10	B10	B	0,56456	0,43543	0,13482	0,3760	1,0000	18h
11	B11	B	0,72319	0,27681	0,15992	0,3950	1,0000	18h
12	B12	B	0,75629	0,24371	0,23235	0,4190	1,0000	18h
13	B13	B	0,60883	0,39117	0,27948	0,8300	0,7340	18h
14	B14	B	0,00000	0,00000	0,11465	0,3810	1,0000	6c
15	B15	B	0,00000	0,00000	0,00000	1,0200	1,0000	3a
16	B16	B	0,44314	0,55686	0,05284	0,3900	1,0000	18h

Stick Pattern


Intensity [%]
100
50
0
Ref. Pattern: Boron (314.7) - Beta, 98-000-0972
10
20
30
40
50
60
Position [°2Theta] (Copper (Cu))