

N°d'ORDRE : 03/2011-D/G.M

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCEDES



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT
EN : GENIE MECANIQUE
Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Par : HADDAD Ahmed

Sujet

**CARACTERISATION NON DESTRUCTIVE DES MATERIAUX
NANOSTRUCTURES ÉLABORÉS PAR MECANOSYNTHESE**

Soutenue le 10/07/2011, devant le jury composé de :

Mme. R.MAACHI
Mr. M. AZZAZ
Mr. M.BACOUCE
Mr. D. DAHMOUN
Mr. M.ZERGOUG

Prof USTHB / FGM
Prof USTHB / FGM
Prof Univ / ANNABA
MCA USTHB / FGM
DR au CSC/Alger

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

RESUME

La thèse traite d'un point de vue expérimental l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanostructurés. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à cerner les conditions d'élaboration des nanostructures par mécanosynthèse, technique de broyage à haute énergie qui consiste fondamentalement en des chocs répétés produisant des fractures et des soudures à froid des particules de poudre prises en étau entre les billes de broyage.

L'intérêt porté au système $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ est lié au fait que ce dernier possède un moment magnétique moyen, une température de curie et un champ magnétique hyperfin maximums ; l'amélioration des propriétés électriques et la protection contre la corrosion du composé Fe-Co a nécessité l'ajout d'Aluminium.

Nous avons ensuite étudié la caractérisation et l'évaluation non destructive par différents procédés magnétiques et l'influence des effets de la mécanosynthèse sur les propriétés magnétiques des alliages nanostructurés à base de fer.

Nous avons également exploré la technique de caractérisation par les courants de Foucault qui a permis la connaissance de l'instant de formation des alliages pendant l'opération de broyage.

Les matériaux nanostructurés obtenus sont caractérisés par un comportement spécifique différent selon la technique de caractérisation utilisée, d'où la nécessité de cerner correctement le domaine et de préciser les conditions d'application.

Mots clés : Evaluation non destructif, Mécanosynthèse, Taille des cristallites, Nanostructure, Mesures Magnétiques, Champ coercitif, Hystérésis, Courants de Foucault, Mössbauer, hyperfréquences.

ABSTRACT

This thesis, deals with an experimental point of view the development and characterization of nanostructured materials.

First, we were interested in identifying conditions for the preparation of nanostructures by mechanical alloying, milling technique with high energy which basically consists of repeated shocks in producing fractures and cold welding of powder particles trapped between the grinding balls.

Interest in $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ system is the fact that it has an average magnetic moment, a Curie temperature and hyperfine magnetic field maximum; the perfection of both the electrical properties and protection against corrosion of Fe-Co compound required the addition of aluminum.

Then, we studied the characterization and nondestructive evaluation by various methods and the influence of magnetic effects of mechanical alloying on the magnetic properties of iron based nanostructured alloys.

We also explored the technique of characterization by eddy currents which led to the knowledge of the time of alloy during the milling operation.

Nanostructured materials obtained are characterized by a specific behavior through different characterization techniques used, hence the need to correctly identify the field and clarify the application requirements.

Keywords: nondestructive evaluation, Mechanical alloying, Crystallite size, Nanostructure, coercive field, magnetic measurements, hysteresis, eddy currents, Mossbauer, microwave

REMERCIEMENTS

Une thèse est souvent le fruit de nombreuses collaborations. Ma thèse ne fait pas exception à cette règle, loin s'en faut ! J'aimerais donc par ces quelques lignes remercier toutes les personnes avec qui j'ai apprécié travailler, j'espère simplement ne pas en oublier.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur le professeur M.AZZAZ qui m'a accueillie et pour son constant support et aide dans la canalisation de mes travaux de recherche et qui a rendu possible la réalisation de cette thèse ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie également Madame le professeur R.MAACHI de l' USTHB qui m'a fait l'honneur d'accepté de présider le jury de cette thèse,

Je remercie vivement Monsieur M. Bacouche, Professeur à l'UBMA, qui a aimablement accepté d'être examinateur de thèse,

Je tiens également à remercier Monsieur Zergoug Mourad, directeur de recherche au C.S.C, qui a aimablement accepté d'être examinateur de thèse. Je le remercie chaleureusement de son aide pour la réalisation des mesures par courant de Foucault au sein de la DPEM-CSC,

Je remercie également Monsieur D. Dahmoun, maître de conférences à l'USTHB, qui a aimablement accepté d'être examinateur de thèse,

Je tiens à remercier le Prof Kamel Taibi, de l' USTHB pour toutes les innombrables micrographies qu'il a réalisés pour moi,

Pour messieurs Tafat Hamid et Faghui lotfi, les deux enseignants du Département de Science et Génie des Matériaux de l'USTHB, qui m'ont orienté dans l'utilisation d'équipement du laboratoire L.S.G.M.

Ce travail doit beaucoup à la collaboration entreprise avec l' Université de Laghouat en particulier avec Messieurs Benhourma et Melle Benarrache, qui ont permis de réaliser des mesures par X-rayon.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur T.Fahci, chercheur au Centre de recherche scientifique et technique en soudage et contrôle Chéraga, pour la précieuse aide qu'il m'a apporté dans la rédaction de cette thèse,

Mes remerciements vont enfin à ma famille pour tout le soutien apporté et je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Évolution de la densité de bits stockés sur les disques durs, en liaison avec les ruptures technologiques introduites.	6
Figure 1.2. Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.	7
Figure 1.3. Les approches «bottom-up» et «top-down»	8
Figure. 1.4. Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques suivant l'ordre de la dimensionnalité du nano-objet et de la topologie	9
Figure.1.5. Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule	10
Figure.1.6. Représentation schématique d'une nanostructure 3D	11
Figure 1.7. Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution nanométrique	14
Figure 1.8. Différents Mécanismes conduisant à la production de poudres nanocristallines	18
Figure 1.9. Schéma illustrant les transitions possibles par mécanosynthèse	19
Figure 1.10. Diagramme de phases du système Fe	22
Figure 1.11. Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et D03 (c).	23
Figure 1.12. diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Fe-Co	24
Figure 1.13. Variation du moment magnétique moyen du système $Fe_{1-x}Co_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la concentration de cobalt .	24
Figure 1.14. Évolution du champ hyperfin du fer dans les alliages $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction de la teneur en Co	25
Figure 2.1. Fragmentation d'un grain par a) frottement b) percussion	31
Figure 2.2. Mécanismes possibles dans un broyeur; la vitesse de rotation croît de (a) à (c)	32
Figure 2.3. Schéma représentant les deux forces centrifuges F_r et F_p , appliquées à une bille dans un broyeur planétaire [68]	33
Figure 2.4. Présentation schématique du mouvement du plateau et les jarres	35
Figure 2.5. Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400, utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.	37
Figure 2.6. Boîte à gants.	37
Figure 2.7. Adhérence du broyat sur les parois verticales d'un bol en acier (a) et sur les billes (b). Colmatage du fond du bol par le broyat (c).	38
Figure 2.8. Mise en forme des poudres broyées par compactage	40
Figure 2.9. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 4h de broyage	43
Figure 2.10. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 8h et 12h de broyage	43
Figure 2.11. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 24h de broyage	44
Figure 2.12. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 48	44
Figure 2.13. Schéma de la relation de Bragg	45
Figure 2.14. Diffractogramme X d'une poudre de fer utilisée; chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).	46
Figure 2.15. Cinétique de la mécanosynthèse en vue d'obtenir l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$	47
Figure 2.16. Diffractogramme X d'une poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$, après 2 heures de broyage	48
Figure 2.17. Evolution du diffractogramme du pic 110 du $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ en fonction du temps de broyage	48
Figure 2.18. Cinétique de la mécanosynthèse en vue d'obtenir l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$	49
Figure 2.19. Diffractogramme X d'une poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{1-x}Al_x$, $10 \leq x \leq 70$ élaborés par mécanosynthèse	50
Figure 2.20. Diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ broyée pendant 36h	51
Figure 2.21. diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{50}Al_{50}$ broyée pendant 36h	51
Figure 2.22. diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{40}Al_{60}$ broyée pendant 36h	52
Figure 2.23. diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{30}Al_{70}$ broyée pendant 36h	52
Figure 2.24. a) largeur à mi-hauteur et b) la largeur intégrale	53
Figure 2.25. diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ broyée pendant 54h obtenu sans traitement	53
Figure 2.26. diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ broyée pendant 54	54

Figure 2.27 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien (d'après	55
Figure 2.28 : largeur à mi-hauteur de la raie $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$ broyée pendant 54h	57
Figure 2.29 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la durée de broyage	58
Figure 2.30 : Evolution du paramètre de maille $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$ en fonction de la durée de broyage	58
Figure 2.31 : Evolution du paramètre de maille $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction de la durée de broyage	59
Figure 2.32 : Evolution du diffractogramme du pic 110 du $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction du temps de broyage	60
Figure 2.33: Emission et absorption pour la fraction f	60
Figure 2.34 : Illustration expérimental de spectrométrie Mössbauer	61
Figure 2.35. déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines et effets sur le spectre Mössbauer	65
Figure 2.36 : Spectres Mössbauer obtenus pour l'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$ (a) 300k, (b) 77k	66
Figure 2.37 : Spectres Mössbauer obtenus pour l'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{30}\text{Al}_{70}$ (a) 300k, (b) 77k (c) en présence d'un champs magnétique	67
Figure 2.38. Variation de la microdureté en fonction du temps de broyage.	72
Figure 3.1 : Paramagnétisme des atomes libres. (	73
Figure 3.2: Aimantation spontanée M_0 du Nickel et du Fer métal en fonction de la température.	73
Figure 3.3: Le ferromagnétisme,	74
Figure 3.4: Aimantation en fonction du champ appliqué pour des échantillons monocristallins de Cobalt (à gauche) et de Fer (à droite)	75
Figure 3.5 Aspect de la répartition des domaines dans un cristal.	77
Figure 3.6 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour un échantillon monocristallin de Cobalt.	80
Figure 3.7. Exemples de configurations en domaines magnétiques d'un monocristal de fer	81
Figure 3.8. Parois de Bloch.	82
Figure 3.9 Variation du champ coercitif, en fonction de la taille des grains D dans certain nombre d'alliages magnétique doux.	83
Figure 3.10. Variations : (a) de l'aimantation à saturation, (b) de la susceptibilité en champ faible et (c) de l'induction rémanente (du champ coercitif rémanent), en fonction du diamètre des particules ferromagnétiques	84
Figure 3.11: Schéma montrant l'influence de la perturbation du milieu sur l'aimantation rémanente macroscopique [7]	88
Figure 3.12 Mouvements des parois de block, Cycle d'hystérésis	89
Figure 3.13 : Mouvements de parois	95
Figure 4.1: système de mesure d'hystérésis des poudres broyées.	96
Figure 4.2 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage Fe	97
Figure 4.3 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$	97
Figure 4.4 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$	98
Figure 4.5 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$	99
Figure 4.6. Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{20}$	99
Figure 4.7 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du pourcentage de l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$	100
Figure 4.8 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$	103
Figure 4.9 Variation de la résistivité électrique en fonction de la température	103
Figure 4.10 Principe de mesure de la résistivité électrique avec la méthode des quatre pointes	104
Figure 4.11: Variation de la résistivité électrique en fonction de temps de broyage de l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$	104
Figure 4.12: Variation de la résistivité électrique en fonction de temps de broyage de l'alliage $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$	105

Figure 4.13 : Variation de la résistivité électrique en fonction du pourcentage d'Al	107
Figure 4.14: Evolution du coefficient de réflexion en fonction du pourcentage de cobalt	107
Figure 4.15: Evolution du module de coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage	110
Figure 5.1 : Principe du CND par courant de Foucault	114
Figure 5.2 : système de mesure par courants de Foucault.	115
Figure.5.3 : Distribution des courants de Foucault générés par une bobine excitatrice	116
Figure 5.4 : Distribution des courants de Foucault en fonction de la profondeur (cas d'une excitation en onde plane)	120
Figure 5.5 : Exemples de géométries de sonde	121
Figure 5.6 : bobine linéique simple couche	122
Figure 5.7 : bobine linéique multi couche	122
Figure 5.8 : Induction en fonction de la distance Z	122
Figure 5.9: Induction en fonction du rayon de la sonde	123
Figure 5.10: Induction des spires en fonction du rapport distance/rayon	124
Figure 5.11 : Plan complexe de l'impédance d'une bobine, effet combiné d'une variation de distance et d'un défaut	125
Figure 5.12 : Influence de μ , σ et h sur le diagramme d'impédance normalisée	127
Figure 5.13 : Diagramme d'impédance normalisée a) matériau non ferromagnétique b) matériau ferromagnétique	128
Figure 5.14 : Diagramme d'impédance normalisée	128
Figure 5.15 : Diagramme d'impédance normalisée	129
Figure 5.16: Variation de la partie réactive d'une sonde à CF en fonction de la fréquence	129
Figure 5.17: Variation de la partie active en fonction de la fréquence	130
Figure 5.18: Diagramme d'impédance d'un échantillon de poudre nanostructurée FeCoNi	131
Figure 5.19 : Diagramme d'impédance d'un échantillon de poudre nanostructurée FeCoAl	132
Figure 5.20 : Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$	133
Figure 5.21 : Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_{65}Co_{35})_{1-x}Al_x$ $40 \leq x \leq 80$	134
Figure 5.22: Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_xCo_{1-x})_{50 \leq x \leq 85}$	135
Figure 5.23: Variation de l'impédance Fe en fonction du temps de broyage	136
Figure 5.24: Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage a) $Fe_{60}Co_{40}$ b) $Cu_{70}Fe_{18}Co_{12}$ c) $Fe_{80}Ni_{20}$ d) $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ e) $Fe_{45}Ni_{35}Co_{20}$	137
Figure 5.25.b): Variation de l'impédance $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ en fonction du temps de broyage	137
Tableau 2-1 comparatif entre les caractéristiques de ces différents broyeurs	32
Tableau 2-2 Calcul d'un rapport critique.	34
Tableau 2.3: Observations du broyat.	38
Tableau 2.4: les cinq phénomènes qui influent sur les profils de diffraction des rayons X	46
Tableau 3.1: valeur du temps de mesure pour quelques techniques.	87
Tableau 5.1 Comparatif des principales techniques de CND.	111

Sommaire

Introduction Générale.....	1
I. Introduction.....	4
I.1. Domaines d'application des matériaux nanostructurés.....	4
I.1.1. Nanomagnétisme.....	4
I.2. Caractéristiques structurales	6
I.2.1. Classification	6
I.3. Origine de la différence de propriétés.....	9
I.4. Méthodes d'obtention des nanostructures.....	11
I.5. Matériaux élaborés par broyage à haute énergie	12
I.6. Broyeurs à haute Energie.....	13
I.6.1. Modélisation des transformations de phases induites par broyage	15
I.6.2. Limitation du procédé de Broyage	15
I.7. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés	17
I.7.1. Transformation de phase.....	19
I.7.2. Alliages intermétalliques.	20
I.7.3. Système Fe-Co	13
I.7.4 Mécanosynthèse des alliages Fe-Co et Fe-Al.....	25
Bibliographie	27

Chapitre II : Élaboration et Caractérisation Microstructurale

II.1. Élaboration des poudres par mécanosynthèse	31
II.1.1. Modes de broyage.....	31
II.1.2. Vitesse de broyage.....	32
II.1.3. Broyeur planétaire	35
II.1.3.1. Paramètres du broyage	35
II.1.4. Élaboration.....	39
II.1.4.1. Élaboration des alliages par broyage.....	39
II.1.4.2. Mise en forme des poudres par compactage	39
II. 2. Caractérisation Microstructurale.....	41
II.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	42
II.2.1.1. Evolution de la morphologie des poudres.....	42
II.2.2. Diffraction de Rayons X.....	45

II.2.2.1. Cinétique de formation.....	46
II.2.2. Influence de la teneur en Aluminium sur les phases formées	49
II.2.2.1. Détermination des phases formées.....	50
II.2.2.3. Raies de diffraction des rayons X.....	52
II.2.3. Spectrométrie Mössbauer	58
II.2.3.1. Interactions hyperfines.....	59
II.2.3.2. Influence de la taille des particules sur le facteur d'absorption.....	61
II.2.3.3. Phénomènes de relaxation	62
II.2.4. Analyse expérimentale	63
II.2.5. Essai mécanique	65
II.2.5.1. Dureté Vickers	65
Bibliographies.....	67

Chapitre III. Magnétisme

III. Introduction.....	69
III.1. Identification du domaine	69
III.1.1. Principaux types de comportement magnétique des matériaux.....	71
III.2. Organisation du magnétisme de la matière.....	75
III.2.1. Origine des domaines de Weiss	75
III.2.2. Energie d'Anisotropie magnétique.....	76
III.3. Propriétés magnétiques des nanoparticules	81
III.3.1. Domaine magnétique.....	82
III.3.2.1. Aimantation rémanente visqueuse	84
III.3.2.2. Aimantation thermorémanente.....	84
III.3.2.3. Aimantation rémanente cristalline	84
III.3.3. Disparition des domaines magnétiques, taille critique.....	85
III.3.4. Fluctuations d'aimantation	86
III.5. Hystérésis.....	87
Bibliographies	91

Chapitre IV: Caractérisation Électromagnétique

IV.1. Système de mesure d'hystérésis	94
IV.2. Caractérisation par hystérésis	95
IV.2.1. Alliage de fer.....	95
IV.2.2. Alliage binaire	96
IV.2.3. Alliages ternaires	98

IV.3. Analyse des résultats d'hystérésis.....	100
IV.4. Mesure des propriétés électriques des échantillons.....	101
IV.4.1 Mesure de la résistivité électrique	103
IV.5. Mesure par micro-ondes.....	106
Bibliographie.....	208

Chapitre V : Caractérisation Non Destructive par Courants de Foucault

V. Introduction.....	109
V.1. Objectifs du CND.....	109
V.1.2. Classement des défauts détectés en CND.....	109
V.2. Courants de Foucault.....	110
V.2.1. Types de palpeurs.....	111
V. 2.1.1. Capteur à double fonction.....	112
V. 2.1.2 . Capteur à fonctions séparées	112
V. 2.1.3. Sondes à mesure absolue ou différentielle	112
V.3. CND par courants de Foucault.....	113
V.3.1. Création d'un champ magnétique de réaction et de mesure	116
V.3.2. Perturbation des courants induits.....	117
V.3.3. Principaux paramètres influant sur la mesure	117
V.4. Conception du capteur à C.F	119
V.4.1. Paramètres influant sur la construction des capteurs inductifs	122
V4.1.1. Influence du diamètre de la bobine	122
V4.1.2. Influence de la hauteur de la bobine.....	123
V5. Diagrammes de fonctionnement.....	123
V.5.1. Coefficient de remplissage	126
V.6. Caractérisation de la sonde :	127
V7. Diagramme d'impédance des alliages nanostructurés	131
V.8. Relation entre la nanostructure et la variation d'impédance	134
Bibliographies	138
Conclusion	140
Annexe.....	143

Introduction Générale

Introduction

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux connaissent un intérêt grandissant dans beaucoup de domaines technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition et de leurs caractéristiques nanométriques et atomiques. Ces matériaux peuvent se présenter sous forme de nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins,...

Les nanomatériaux recèlent une importante concentration de matière dans les surfaces (nanoparticules), dans les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); effet qui confère à ces matériaux des propriétés physico-chimiques particulières, très différentes de celles des matériaux microcristallins ou massifs. Dans les années 90 leur étude a revêtu une importance grandissante et leur application a constitué un challenge technologique. Leur élaboration repose sur des méthodes extrêmement variées telles que la méthode de chimie douce, la consolidation des clusters d'atomes, la dévitrification partielle d'une phase amorphe et le broyage à haute énergie.

Cette dernière méthode permet la réalisation d'alliages par le mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique (mécanosynthèse ou « mechanical alloying ») et l'obtention de poudres nanostructurées hors équilibres par broyage de systèmes cristallins (broyage mécanique ou «mechanical milling»).

L'obtention d'un matériau bien défini nécessite, malgré les progrès scientifiques enregistrés, le contrôle d'un certain nombre de paramètres du broyage et aussi le bon conditionnement du matériau pour sa caractérisation. Le broyage à haute énergie entraîne l'introduction, par des déformations, d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins du matériau qui conduisent à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains; les défauts étant généralement localisés aux joints de grains.

La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la mesure magnétique...) dont le choix repose tout d'abord sur leur faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité. D'autres techniques non destructives permettent de caractériser l'état d'intégrité de structures ou de matériaux sans les dégrader en cours de production, d'utilisation ou dans le cadre de la

maintenance. Ces techniques sont très utilisées dans l'aéronautique, l'aérospatiale ou le nucléaire et en règle générale dans tous les secteurs produisant des pièces à coût de production élevé et nécessitant une fiabilité de fonctionnement sans failles.

L'objectif de cette thèse est la caractérisation magnétique et électromagnétique de quelques matériaux nanostructures à base de Fer élaborés par mécanosynthèse, par l'utilisation d'un ensemble de techniques dite non destructifs. Ces matériaux ferromagnétiques sont utilisés dans de nombreux secteurs d'activités industrielles, liés aux domaines des télécommunications et de l'enregistrement magnétique, car ils possèdent une caractéristique fondamentale qui est l'aimantation organisée (domaines de Weiss séparés par des parois de Bloch). Ils sont aussi utilisés dans le domaine radar pour leur caractère absorbant vis-à-vis des ondes électromagnétique.

Une nouvelle approche sur la caractérisation magnétique par courants de Foucault est tentée, car cette technique est simple et offre divers avantages dans la détermination des propriétés intrinsèques des matériaux, mais n'empêche pas la difficulté de développer une analyse approfondie pour expliquer les phénomènes physiques dans les matériaux nanostructurés aux fins d'une meilleure exploitation.

L'organisation générale du manuscrit est la suivante :

Le chapitre I, présente une revue bibliographique des connaissances actuelles sur les nanomatériaux et des différents travaux portant sur les domaines d'applications de la mécanosynthèse. La seconde partie du chapitre 1 porte sur les intérêts des alliages Fe-Co et Fe-Al, suivie d'une analyse des différents travaux sur les cinétiques et mécanismes de formation des composés.

Le chapitre II est consacré à l'élaboration des alliages Al-Fe-Co en tenant compte, en particulier du rapport masse de billes sur masse de poudre, taille des billes, vitesse de broyage et les précautions prises pour éviter la contamination des poudres. Nous exposons par la suite les résultats portant sur la caractérisation des poudres respectivement par microscopie électronique à balayage (morphologie), diffraction de rayon X avec un bref rappel sur l'analyse de Rietveld et les méthodes de calcul de la taille de grain ainsi que les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer.

Dans le chapitre III, nous rappelons d'abord les bases de la physique des matériaux magnétiques, en particulier leurs lois et leurs caractéristiques principales, puis la structure et

les propriétés spécifiques des matériaux ferromagnétiques. Cette étude est effectuée en vue de comprendre l'origine de leur comportement complexe non-linéarité, cycle d'hystérésis, anisotropie. Enfin, nous décrivons l'alliage ferromagnétique nanocristallin et le modèle qui décrit la réduction du champ coercitif et la variation de l'induction magnétique en fonction de la diminution de la taille de grains.

Le chapitre IV, présente dans un premier temps les résultats des travaux réalisés des tests expérimentaux sur divers échantillons nanocristallins réalisées au Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (L.S.G.M). A partir des courbes d'aimantation obtenues, nous déterminons les grandeurs magnétiques: champ coercitif H_c , induction rémanente B_r . Ces caractéristiques permettent d'évaluer le comportement magnétique des matériaux nanostructurés. On présente ensuite l'effet de l'addition de l'aluminium au Fe-Co sur les propriétés physiques des échantillons élaborés.

Dans le dernier chapitre, nous exposons la méthode de caractérisation non destructive par courants de Foucault et l'approche faite sur l'optimisation du dispositif de mesure (dimension de la bobine, position des éléments de mesure). Des analyses d'impédances ont été réalisées en fonction du temps de broyage dans le but de déterminer le temps de formation d'alliage ainsi que l'influence de la taille des cristallites sur ces propriétés électriques et magnétique.

Enfin, une conclusion générale portera sur la synthèse du travail mené.

Cela nous permettra de dégager quelques pistes de réflexion constituant les perspectives d'avenir.

Chapitre I

Matériaux Nanostructurés

I. Introduction

Le marché mondial des nanoparticules a été de l'ordre de 700 milliards de dollars pour 2008 par rapport aux 45.5 milliards investis en 2004 et la « National Science Foundation » table sur 1000 milliards vers 2010-2015. De ce fait, toutes les industries sont concernées par les nanoparticules qui présentent des propriétés magnétiques, électriques ou optiques spécifiques [1].

De nombreux procédés sont susceptibles de produire ces nanoparticules. On retrouve:

- les procédés de synthèse en phase gazeuse (la condensation, l'ablation par laser pulsé, la pyrolyse spray, la synthèse par plasma thermique, ...),
- les procédés de synthèse en phase liquide comme la précipitation ou la réaction en milieu confiné,
- les procédés de synthèse en phase solide comme la précipitation de métaux au sein d'un verre ou d'une matrice polymère.

Le broyage est apparu comme l'un des moyens le plus utilisé à l'échelle industrielle. La technologie des broyeurs à billes s'est avérée être plus intéressante pour la production des nanoparticules. Elle constitue une alternative possible aux procédés de précipitation dans le cas de produits naturels ou synthétiques peu solubles ou insolubles en solution aqueuse.

I.1. Domaines d'application des matériaux nanostructurés

Ces dernières années, grâce à leurs nouvelles propriétés physico-chimiques, les structures à taille nanométrique ont été intensivement explorées par les chercheurs dans différents domaines scientifiques (Nanobiologie, Nanosystèmes..). Ici nous présenterons un exemple de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important [2].

I.1.1. Nanomagnétisme

L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux. L'application des nanomatériaux dans le domaine du magnétisme a ainsi permis de développer de nouvelles gammes d'utilisation à champ coercitif et à champ à saturation variables, non réalisables avec les matériaux classiques.

I.1.1.1. Application des nanostructures magnétiques à la médecine

L'intérêt des nanoparticules magnétiques pour la médecine tient à la possibilité de leur utilisation comme outil de commande à distance par un champ magnétique, dont l'action sous conditions modérées est négligeable sur les milieux biologiques [3]. Les particules peuvent être supraparamagnétiques, ou ferro ou ferrimagnétiques.

I.1.1.2. Application des nanostructures magnétiques à l'enregistrement magnétique

L'utilisation des nanostructures magnétiques dans le domaine de l'enregistrement et du stockage d'informations constitue l'aspect le plus visible par le grand public des avantages de la nanotechnologie. La figure 1.1 donne par exemple la densité de bits stockés sur les disques durs en fonction des différentes étapes de développement technologiques.

Près de huit ordres de grandeur en densité d'information ont été gagnés depuis les premiers disques durs introduits par IBM en 1956.

Le porteur de charge électrique exploité dans les composants électroniques habituels est l'électron. Outre sa charge électrique, celui-ci possède aussi, associé à la masse d'inertie, un degré de liberté supplémentaire, qui est le spin. Il est donc possible de faire circuler dans les matériaux des courants électriques polarisés en spin et d'injecter des spins d'une couche magnétique à une autre. Cette propriété remarquable de cumuler charge électrique et spin sur le même objet, l'électron, n'a été exploitée que récemment sous la dénomination d'électronique de spin. Pour jouer sur la polarisation en spin du courant il est nécessaire de travailler avec des objets dont la structure est contrôlée à l'échelle nanométrique car la polarisation en spin diffuse sur une longueur typique de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Il est alors possible de contrôler les propriétés électriques avec un champ magnétique et inversement. On réalise ainsi des vannes de spin (fonctionnant à partir de l'effet de magnétorésistance géante ou magnétorésistance tunnel) avec des couches ferromagnétiques de quelques nanomètres. Les capteurs magnétiques à vanne de spin sont aujourd'hui intégrés dans toutes les têtes de lectures des disques durs d'ordinateurs.

Une extraordinaire propriété, basée sur l'effet inverse, c'est-à-dire la possibilité de commander l'état d'aimantation d'une couche magnétique avec un courant polarisé en spin, a été mise en évidence récemment. Cette propriété trouve une application immédiate dans les mémoires M-RAM pour permettre l'écriture dans une unité de mémoire magnétique nanoscopique, en l'absence de champ induit.

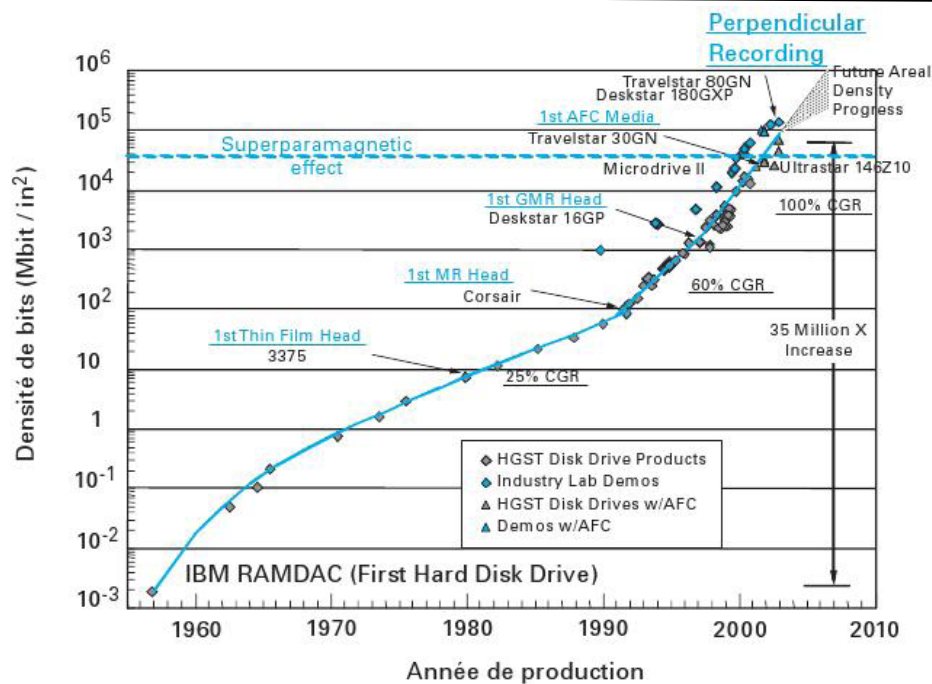


Figure. 1.1 – Évolution de la densité de bits stockés sur les disques durs, en liaison avec les ruptures technologiques introduites. L'AFC (Anti Ferromagnetically Coupled) [3].

I.2. Caractéristiques structurales

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins varie sur une échelle nanométrique : orientation du réseau cristallin, composition chimique ou densité atomique.

La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et sont souvent caractéristiques de la technique d'élaboration. Malgré cette diversité, tous ces matériaux partagent 3 caractéristiques fondamentales :

- des domaines atomiques confinés à moins de 100 nm dans au moins une dimension,
- une fraction significative d'atomes associés à un environnement inter-facial.
- des interactions entre ses différents constituants.

I.2.1. Classification

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes (voir Figure.1.2):

- Les matériaux de dimension 0 qui sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisés dans une matrice. On les retrouve par

exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques;

- les matériaux de dimension 1 qui sont sous forme de nanofils ou de nanotubes;
- les matériaux de dimension 2, élaborés en forme de couche ultrafine par dépôts d'agrégats ou d'atomes;
- les matériaux de dimension 3 qui se présentent sous une forme compacte et sont composés de grains mono ou polyphasés.

Notre travail portera sur la réalisation et la caractérisation non destructive des matériaux décrits dans la dernière famille décrite ci-dessus.

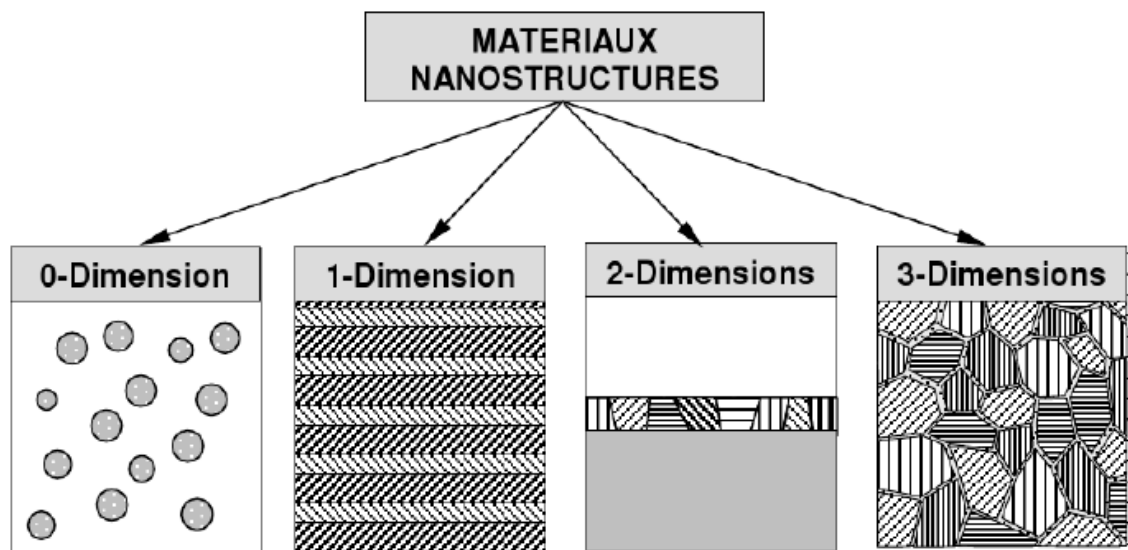


Figure 1.2 Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [4].

I.2.2.1. Nanostructures de dimension 3

Ce sont essentiellement les matériaux nanophasés constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. En général, ils sont constitués de deux grandes familles d'atomes: ceux appartenant aux grains cristallisés et ceux des interfaces présentant une distribution différente.

L'élaboration de tels matériaux repose sur plusieurs méthodes: la méthode de chimie douce, la méthode de consolidation des clusters d'atomes, le traitement thermique d'une phase métastable et la mécanosynthèse.

Les alliages nanocristallins obtenus par dévitrification partielle d'une phase amorphe sont constitués de grains cristallins de dimension nanométrique piégés dans la matrice amorphe résiduelle. Deux familles ont été largement étudiées ces dernières années: les Finemet (FeCuNbBSi) et les Nanoperm (FeZrB) caractérisés respectivement par l'apparition de grains de FeSi de phase cubique centrée (cc) et du Fe de phase

cubique à face centrée (cfc). L'échelle de taille nanométrique des grains confère à ces matériaux d'excellentes propriétés magnétiques (haute perméabilité magnétique, forte aimantation à saturation).

Deux approches complémentaires ont été développées pour synthétiser les matériaux nanostructurés (voir la figure 1.3) :

- Dans la première approche dite «bottom-up», les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou de blocs nanométriques tels que les nanoparticules [5]. Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanostructuration, on peut citer: le compactage de la poudre, la synthèse chimique et tous types de dépôts.
- La seconde approche est la démarche descendante dite «top-down» qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Cette approche est bien connue dans les domaines de la microélectronique et des microsystèmes.

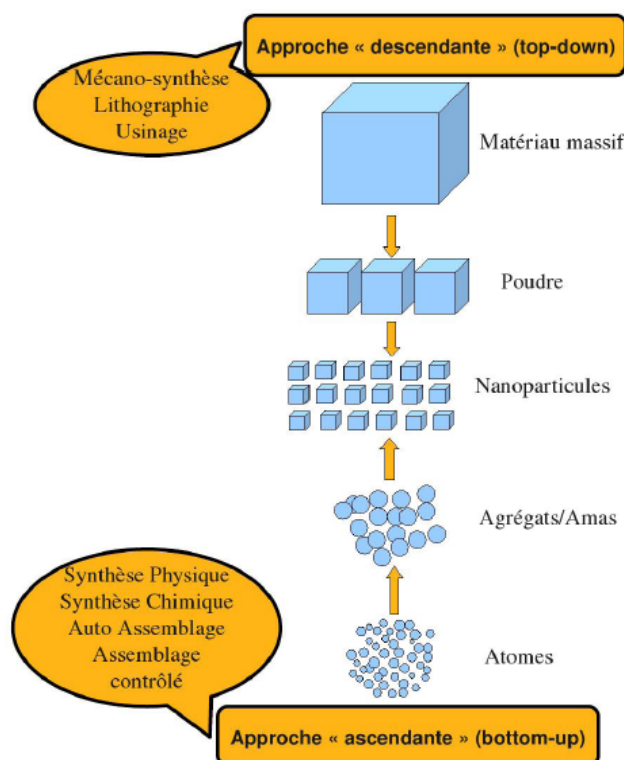


Figure 1.3 Approches «bottom-up» et «top-down» [5].

L'approche «top-down» a besoin de technologies de précision telle que la nanolithographie [2]. Cette technique qui utilise la lumière visible, permet de graver des motifs de 100 nm. En remplaçant la lumière visible par des rayonnements de longueur

d'onde plus courte comme les ultraviolets ou les rayons X, il est actuellement possible de graver des motifs encore plus petits ; de l'ordre de 10 à 20 nm.

Cependant, pour les nanostructures magnétiques, cette classification des nanomatériaux proposée par Seigel au début des années 90 s'avère incomplète. Selon Gleiter [6], elle ne distingue pas la dimension de l'objet et sa topologie.

Ce dernier propose donc une nouvelle classification tenant compte de tous ces critères. Un nano-objet peut aussi avoir une ou deux dimensions «non-nanométriques» tout en présentant une structure typique des nanomatériaux. On parle alors de dimension d'ordre 2, d'ordre 1 ou d'ordre 0 selon que l'objet comporte un, deux ou trois dimensions nanométriques.

L'organisation des nano-objets est aussi extrêmement importante car elle conditionne le comportement collectif. On parlera de topologie d'ordre 0, d'ordre 1, d'ordre 2 ou d'ordre 3 selon que les objets sont isolés, organisés en chaînes, en plan ou en réseau tridimensionnel (voir figure 1.4).

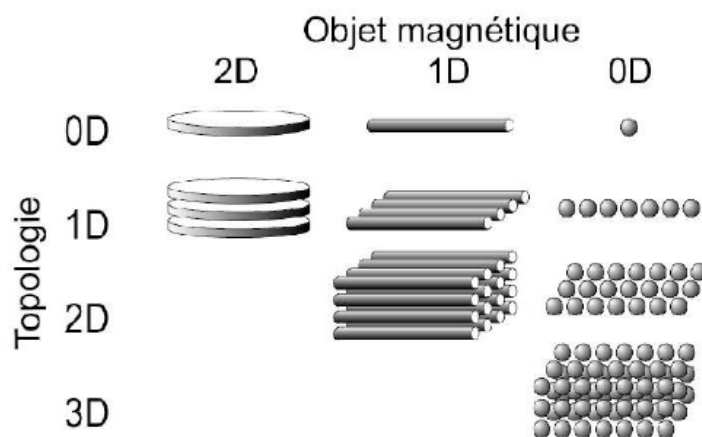


Figure. 1.4. Classification des architectures de nanomatériaux magnétiques selon l'ordre de la dimensionnalité du nano-objets et de la topologie [6].

I.3. Origine de la différence de propriétés

L'origine de la différence de propriétés entre les matériaux massifs et les nanomatériaux est liée au nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces et interfaces dans les matériaux de taille nanométrique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît: ce nombre croît 100 fois plus lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1nm [7].

D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5% des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface contre 20% pour une particule de 10 nm et 50% pour

une particule de 3 nm). La figure 1.5 donne un exemple de l'évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule. Pour certains nanomatériaux obtenus par les procédés "top-down", il existe en plus des atomes situés en surface, ceux appartenant aux interfaces et qui présentent une distribution atomique très différente de celle du grain cristallin [7].

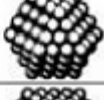
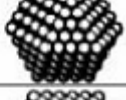
		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Figure.1.5. Évolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fonction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [7].

Les matériaux nanostructurés sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [8-9]. La diminution de la taille des grains fait qu'une large fraction d'atomes de ces matériaux est localisée à l'interface. La fraction volumique d'atomes (V_g) en question est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$ où :

e est l'épaisseur effective moyenne du joint de grain

$\langle d \rangle$ est la taille moyenne des grains.

Pour une épaisseur $e \approx 1$ nm et une taille de 10nm, V_g est ainsi d'environ 30% ; le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques par comparaison à celles du matériau massif. Gleiter et al, ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques

est d'environ 75% de la densité du matériau polycristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence de joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC) [10-11].

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains ; elles dépendent également du mode d'élaboration [12-13]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou de l'irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de déterminer la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain: nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs, l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre. Sur la figure 1.6 ci-dessous est présenté un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains [14].

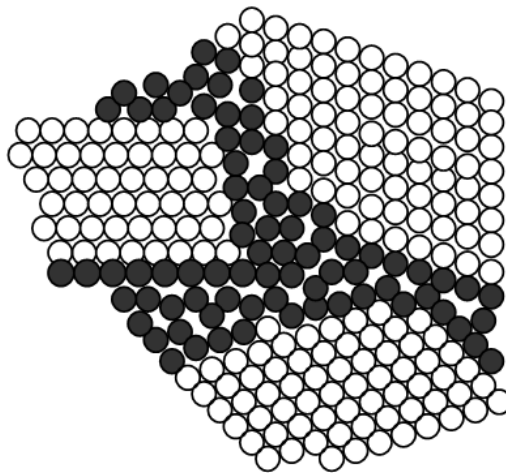


Figure.1.6. Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallins (en blanc) sont liés par des joints de grains (en noir) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent [14].

I.4. Méthodes d'obtention des nanostructures

Plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux. On peut classer les techniques en deux catégories [14]:

- Les méthodes à une étape qui produisent directement des matériaux solides à structure nanocristalline ; on peut citer en exemple la méthode d'électrodéposition, la recristallisation à partir de l'état amorphe ou la déformation plastique.
- Les méthodes à deux étapes consistent en la synthèse de poudres ultrafines, suivie de leur compactage pour constituer un matériau nanocristallin.

Parmi ces techniques à deux étapes on peut citer la méthode de condensation en gaz inerte. Cette méthode présente quelques inconvénients (fragilisation et corrosion), notamment l'introduction du gaz inerte et d'autres gaz résiduels tels que l'oxygène et l'hydrogène dans le matériau final.

Une autre méthode largement utilisée pour la production de poudres nanostructurées est la technique par mécanosynthèse; dans cette technique, les nanograins sont obtenus par décomposition d'une poudre composée de grains microcristallins.

En raison de la diversité des méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés, de l'existence d'une liaison étroite entre structure et mode d'élaboration et des caractéristiques communes (présence de grains parfaitement cristallisés, joints de grains, dislocation...), on se limitera dans le paragraphe suivant à la mécanosynthèse, appelée aussi broyage à haute énergie, afin de comprendre son rôle pendant la transformation de phase induite par ce broyage et de développer ainsi de nouveaux alliages à propriétés spécifiques.

I.5. Matériaux élaborés par broyage à haute énergie

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif à haute énergie:

« Mechanical alloying » qui est la mécanosynthèse proprement dite, puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires.

« Mechanical grinding » qui est la mécanosynthèse « directe », broyage mécanique qui consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, ou alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré non nécessairement homogène.

Cette technique a montré sa capacité à synthétiser une variété de phases d'alliage en équilibre ou hors équilibre à partir d'alliages parents ou de poudres élémentaires qui permettent de produire des alliages à dispersion d'oxyde et des alliages à base de fer

pour l'industrie aérospatiale, technique développée à la base par Benjamin et al [15]. La phase hors équilibre synthétisée peut être décrite par une nanostructure, une solution solide supersaturée ou une phase cristalline métastable.

Depuis les années 80 les travaux de Suryanarana al. [16] et de C.C. Koch et al. [17] ont montré les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide. On assiste à une profusion du nombre de publications relatives aux transitions de phases induites par mécanosynthèse.

L'élaboration de nouveaux matériaux (amorphes, alliages immiscibles, nanomatériaux, phases hautes températures, etc...) à une échelle industrielle tient à leur métastabilité qui impose des techniques de synthèse limitant les quantités produites ; la mécanosynthèse ne présente pas cet inconvénient, à titre d'exemple un broyeur de type laboratoire utilise jusqu'à 10 grammes et le broyeur de type industriel peut utiliser jusqu'à une tonne.

La mécanosynthèse, dont la mise en œuvre est aisée, devrait permettre le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle malgré le faible rendement énergétique de cette méthode. Pour les deux raisons, métastabilité et applications envisageables, la synthèse par voie mécanique a fait et fait l'objet de nombreux travaux destinés à caractériser ce procédé et à comprendre les mécanismes selon lesquels des matériaux aussi variés peuvent être produits. Elle permet de plus la préparation d'alliages qui ne peuvent pas être obtenus par des techniques conventionnelles.

I.6. Broyeurs à haute Energie

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés sont des broyeurs de type attriteur, de type Vibrant et de type Planétaire. Ils comportent un ou plusieurs conteneurs dans lesquels est placée la charge constituée de la poudre et de billes. Les différents broyeurs se distinguent par le mécanisme de mise en mouvement du conteneur, mouvement permettant aux billes d'être en mouvement relatif permanent. Les particules de poudre sont ainsi piégées entre billes ou entre bille et conteneur et soumises à des déformations plastiques qui sont accompagnées de phénomènes de durcissement et d'élévation locale de température. Elles sont fracturées et les fragments sont ensuite ressoudés entre eux (figure 1.7). Ces mécanismes répétés, conduisent à la formation de structures de plus en plus fines, passant par des stades bien définis jusqu'à l'obtention du produit final sous forme de poudre nanostructurée ayant une composition proche de celle du mélange initial [20].

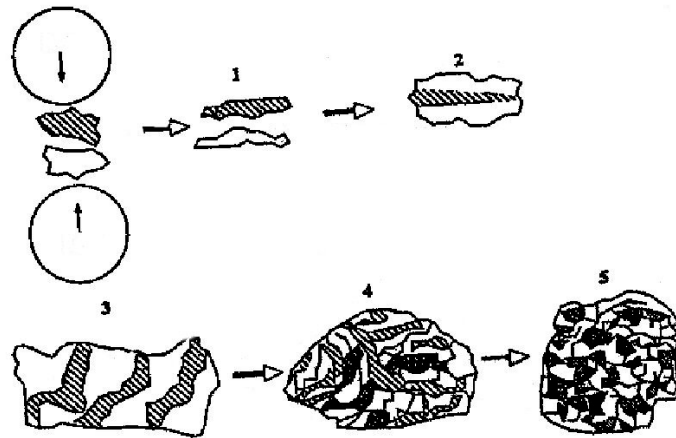


Figure 1.7 : Mécanismes de fracture et soudure conduisant à une distribution nanométrique [20].

- **Stade Initial**

Durant ce stade les particules des poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes. Le microforgeage entraîne un changement de la forme des particules, des clusters ou des agglomérats des particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage.

- **Stade intermédiaire**

A ce stade, le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade. Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade.

- **Stade final**

Un affinement considérable des particules et une diminution de la taille des grains sont évidentes à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celles des stades initial et intermédiaire. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier a une composition presque identique à celle du mélange initial est dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres. Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les deux processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaison des particules de poudres sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus

possibles car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules. Ce cas est décrit par la relation de Hall-Petch [20-21] :

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad 1.1$$

Où σ est la contrainte;
 σ_0 et k sont des constantes;
 d est la taille des grains.

A la fin du processus de mécanosynthèse, les particules de poudre présentent une structure extrêmement déformée et métastable ; la structure lamellaire peut être observée. Un alliage ayant une composition identique à celle de départ est formé.

I.6.1. Modélisation des transformations de phases induites par broyage

Les principales théories élaborées pour rendre compte des transformations induites par des sollicitations mécaniques sont l'effet Gibbs-Thomson, le critère de Lindemann généralisé et la théorie de Fecht. A ces théories basées sur l'équilibre thermodynamique, s'ajoute la théorie de Martin et Bellon qui suggère que les matériaux broyés se trouvent dans des états dynamiques stationnaires, hors équilibre. Une autre théorie, souvent invoquée pour expliquer l'amorphisation des composés sous broyage, stipule que celle-ci se produit à cause de l'élévation locale de la température lors des chocs ou des frottements de la substance broyée contre les différentes pièces du broyeur.

I.6.2. Limitation du procédé de Broyage

Le broyeur à billes affiche de très bonnes performances en terme de production de nanostructures qui s'avère encore difficile, du fait de l'effort énergétique considérable qu'il faut exercer, de l'usure importante des billes de broyage, de la contamination du produit qu'elle génère. Les limitations du procédé peuvent être classées en trois catégories: mécanique, physico-chimique et hydrodynamique.

I.6.2.1. Facteur mécanique

Le facteur mécanique intervient dans la capacité des particules à résister au broyage. Il apparait aussi dans la résistance à l'usure des billes de broyage soumises à

une agitation intense dans la chambre de broyage. Les propriétés mécaniques comme la dureté ou l'élasticité des particules et des billes influent sur le procédé de fragmentation. De nombreux travaux ont montré qu'il existait une taille minimale au-delà de laquelle il n'était plus possible de fragmenter les particules.

I.6.2.2. Taille limite théorique de rupture d'un matériau

Schönert [21] a prédit que l'on est confronté à une taille minimale de fragment comprise entre 10 et 100 nm pour des matériaux fragiles. Sa prédiction est fondée sur une estimation de la distance d_f entre deux fissures au sein du matériau :

$$d_f = 0.4 \frac{WE_b}{\sigma_y^2} \quad 1.2$$

Où W est l'énergie qu'il faut fournir pour qu'une fissure se propage, E_b est le module de Young du matériau et σ_y la contrainte de seuil.

A titre d'exemple, les particules d'alumine utilisées par Stenger et al.[22] se fissurent au delà de $5J/m^2$ et pour une contrainte de seuil de 9 GPa. Leur module de Young valant 400 GPa, on doit donc pouvoir obtenir des particules légèrement inférieures à 10 nm ; cette valeur n'est qu'une valeur théorique puisqu'une distance entre deux fissures n'est pas équivalente à une taille de fragment. Dans le cas des matériaux ductiles, la limite théorique de rupture est fortement relevée ; aux environs de $1\mu m$ d'après Schönert[21]. Walker et al. [23] ont explicité une "loi générale de broyage". Cette loi relie l'énergie spécifique nette E_s (kW.h/t), fournie par l'agitateur, à la taille caractéristique des particules broyées:

$$E_s = \frac{k}{n-1} \left(\left(\frac{1}{D_{m,p}^{n-1}} - \frac{1}{D_{m,b}^{n-1}} \right) \right) \quad 1.3$$

Où k est une constante dépendant du broyeur et du matériau à broyer et n un indice lié au régime de fragmentation.

$D_{m,p}$ et $D_{m,b}$ représentent respectivement le diamètre moyen des particules et le diamètre moyen des billes de broyage. En faisant l'hypothèse que la taille caractéristique des billes est bien supérieure à celle des particules, soit $D_b \gg D_p$, la taille moyenne finale des particules s'écrit :

$$D_{m,p} = \left(\frac{k}{(n-1)E_s} \right)^{1/(n-1)} \quad 1.4$$

Cette théorie, bien que simpliste en apparence, prédit assez bien la taille des particules en fin de broyage [24-25].

I.6.2.3. Usure des billes

L'usure des billes est un problème crucial. En effet, les billes de broyage subissent aussi les conséquences des collisions ; déformations, vibrations et échauffement se conjuguent pour les endommager. Des éclats de billes, créés par abrasion ou fragmentation peuvent se retrouver parmi les fragments de particules. Pour de nombreuses applications, la contamination par les billes peut avoir un effet très négatif sur la qualité du produit, en termes de pureté et/ou de propriétés fonctionnelles. Le choix du matériau constitutif des billes et de la jarre est ainsi parfois déterminant pour l'application.

Il suffit, pour quantifier l'usure, de peser la masse totale des billes avant et après broyage. Quelque soit la structure des billes, cette usure dépend avant tout de la viscosité de la poudre initiale.

I.6.2.4. Facteur hydrodynamique

Le facteur hydrodynamique intervient à deux niveaux, celui du broyeur et celui de la collision entre billes. En effet, de par son caractère multiphasique et tridimensionnel et de par la géométrie dans laquelle il évolue, l'écoulement dans le broyeur est extrêmement complexe. Or l'efficacité du procédé dépend de la quantité de particules qui traversent les zones où les mécanismes de réduction de taille sont les plus intenses. Il est donc important de connaître l'étendue spatiale de ces zones en fonction des paramètres du procédé.

I.7. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Lors du broyage à haute énergie, les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées (voir figure 1.7). A chaque collision, une certaine quantité de poudre est piégée entre les billes. La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter le soudage qui conduit à la croissance de la taille des particules.

En régime stationnaire, on obtient sans difficulté des poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et une forte proportion de joints de grains due à la taille fine des grains. Cette taille finale dépend des constantes mécaniques

caractéristiques du matériau et des conditions de broyage (énergie, rapport masse des billes/poudre,...). Ces derniers paramètres influent généralement sur la cinétique et éventuellement sur l'épaisseur des joints de grains.

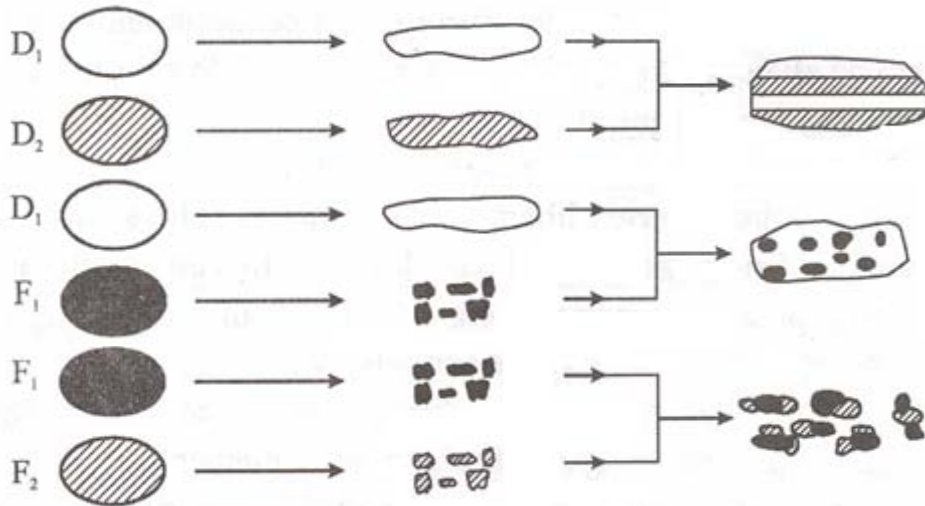


Figure 1.8. Différents Mécanismes conduisant à la production de poudres nanocristallines [15].

Il existe trois types de mélanges de départ (figure 1.8):

Système ductile – ductile

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

Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et le composé fragile est fragmenté dans une première étape, l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile se fait dans une seconde étape. La poursuite du broyage conduit à la fragmentation du mélange jusqu'à une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile. Il est alors possible d'obtenir, à la fin, un mélange à l'échelle atomique (composé intermétallique).

Système fragile – fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique, mais, 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.

I.7.1. Transformation de phase

Lors du broyage à haute énergie, des transformations de phases peuvent se produire [20]. Ces transformations proviennent en général des chocs mécaniques intervenant lors du broyage. Il est intéressant de souligner que, selon le choix des conditions expérimentales, une phase amorphe, quasi-cristalline ou cristalline peut se produire directement par réaction de l'état solide (figure 1.9). Cette phase formée dépend de l'intensité du broyage et de sa température (poudre – broyeur).

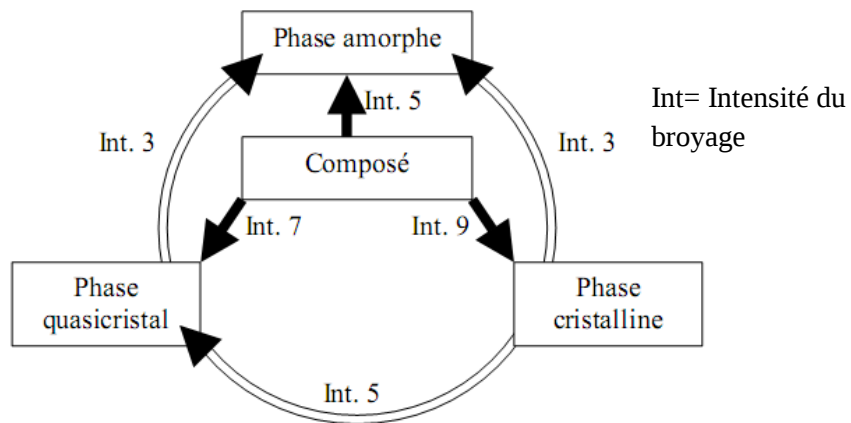


Figure 1.9. Schéma illustrant les transitions possibles par mécanosynthèse [26].

La plupart des études systématiques concernant les transformations structurales induites par broyage mécanique ont été menées sur des composés métalliques. En 1970, Benjamin [15] a montré que l'on pouvait synthétiser des alliages de composition et de microstructures inhabituelles. Il a été montré, ensuite, la possibilité de rendre amorphe un alliage $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ par broyage [25]. D'autres travaux ont eu pour objectif de déterminer la nature des états finaux obtenus en fonction des paramètres de la sollicitation mécanique (travaux de Chen et al [27] et de Gaffet et al [26], sur l'amorphisme des alliages Ni_xZr_y) et ceux de Pochet et al [28] sur la mise en désordre d'alliages intermétalliques FeAl.

Quelques rappels concernant les processus d'amorphisation à l'état solide sur des modèles simples sont présentés à l'annexe1.

I.7.2. Alliages intermétalliques.

Les composés intermétalliques sont constitués de deux ou plusieurs éléments métalliques et présentent une structure cristallographique différente de celle des éléments qui les composent. Dans ces composés, les forces de liaison entre atomes de

natures différentes (A-B) sont plus fortes que celles entre atomes similaires (A-A ou B-B), leur température de fusion est élevée et leur structure cristallographique ordonnée [29]. Il est habituel de différencier les composés intermétalliques qui présentent une composition stœchiométrique des alliages intermétalliques qui existent dans un simple domaine de composition pouvant être fonction de la température. En raison de la nature directionnelle de leur liaison, les composés intermétalliques possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des métaux et celles des céramiques ; ils ont une densité plus faible, une résistance mécanique et à la corrosion plus élevée que les alliages ordinaires. Leur application industrielle est limitée par leur fragilité à température ambiante qui rend plus délicats les procédés de fabrication. Depuis environ une quarantaine d'années de nombreuses recherches visent à l'amélioration des propriétés mécaniques via l'addition d'éléments d'alliage, le contrôle de la taille des grains ou les traitements thermomécaniques [30].

Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur des aluminures de métaux de transition comme le nickel, le fer ou le titane ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour leur application comme éléments structuraux aux hautes températures. Ces aluminures possèdent de bonnes propriétés mécaniques, des températures de fusion élevées ; ils sont relativement légers et présentent des concentrations en aluminium suffisantes pour former des couches d'alumine protectrices et adhérentes quand ils sont exposés à des atmosphères oxydantes [31].

Cette étude portera un intérêt particulier aux alliages intermétalliques à base des trois éléments que sont le fer, le cobalt et l'aluminium.

I.7.1.1 Caractéristiques des alliages intermétalliques fer-aluminium

Les alliages intermétalliques riches en fer du système fer-aluminium, Fe_3Al et FeAl , ont des caractéristiques très intéressantes pour des applications mécaniques à haute température et, à la différence d'autres aluminures, ils présentent l'intérêt supplémentaire d'être composés d'éléments non stratégiques. Les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et une forte diminution de leur résistance pour des températures supérieures à 600 °C [32]. Le comportement fragile à température ambiante de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes dont la fragilisation environnementale en présence de vapeur

d'eau ou d'une autre source d'hydrogène, la faiblesse des joints de grains, le durcissement et la fragilisation lacunaire. Les alliages du type FeAl sont affectés par ces trois phénomènes tandis que les alliages du type Fe₃Al sont affectés de manière plus importante par la fragilisation environnementale [33].

L'amélioration des propriétés mécaniques des composées fer-aluminium nécessite l'ajout d'éléments d'alliage et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration. Le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la ductilité des alliages Fe₃Al, tandis que le Mo augmente la résistance au fluage. L'addition de bore au FeAl améliore légèrement la ductilité en renforçant les joints de grains par ségrégation intergranulaire modifiant en conséquence le mode de rupture. Les éléments comme le Mo, le Ni et le Zr augmentent la ductilité à température ambiante et la résistance aux températures élevées. La réduction de la taille des grains (de l'ordre du micron) et la dispersion des particules comme l'yttrium contribuent aussi à l'amélioration des propriétés mécaniques du FeAl puisqu'elles augmentent la résistance au fluage [33].

1.7.1.2 Diagramme de phases et structure cristalline

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B₂ ou D0₃) ou désordonnée (A2); la structure cristallographique et la proportion entre les deux phases sont fonction de la composition des deux phases, de la température, et éventuellement des traitements thermiques. La figure II.1 présente le diagramme de phases Fe-Al. La phase ordonnée FeAl de structure B2 est présente pour un pourcentage de 23 à 52 % d'Al ; la phase ordonnée Fe₃Al de structure D0₃ apparaît pour un pourcentage d'Al compris entre 23 et 36 %. Le domaine de composition de la structure désordonnée -Fe correspond aux basses teneurs en aluminium. Les structures ordonnées peuvent être décrites par un paramètre d'ordre L qui varie de 1 à 0 en fonction de la température, des éléments d'addition et du traitement thermique de l'alliage ; L vaut 1 quand la structure est complètement ordonnée: dans un composé AB. En revanche, les atomes A et B présentent une distribution aléatoire sur les sites de la maille lorsque L vaut 0. Pour un alliage AB, L est défini par:

$$L = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A} \text{ ou } \frac{r_B - X_B}{1 - X_B} \quad 1.5$$

Où X_A (ou X_B) représente la fraction molaire de l'élément A (ou B) et r_A (ou r_B) est la probabilité qu'un site du sous réseau A (B) soit occupé par l'atome correct [36].

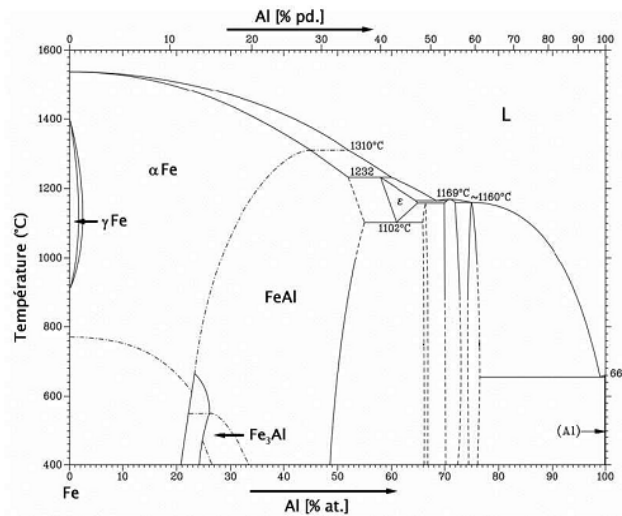


Figure 1.10 Diagramme de phases du système Fe-Al [34].

Le diagramme de phases Fe-Al présente, à basse teneur en aluminium (< 27 %), deux réactions de premier ordre:

- selon la composition la phase désordonnée αFe peut se transformer, selon la composition et de la température, en un mélange $\alpha\text{Fe} + \text{B}_2$ qui se transforme ensuite en $\alpha\text{Fe} + \text{D0}_3$, ou bien la phase αFe se transforme directement en $\alpha\text{Fe} + \text{D0}_3$,
- pour des teneurs variant de 27 % à 36 % en aluminium les transformations sont de deuxième ordre $\alpha\text{Fe} \rightarrow \text{B}_2$ et avec la diminution de la température on a la transformation $\text{B}_2 \rightarrow \text{D0}_3$.

Les structures cristallines A_2 , B_2 et D0_3 sont schématisées sur la figure 1.11 La structure désordonnée A_2 est une structure cubique centrée, les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau (figure 1.11.a). La structure ordonnée B_2 est aussi cubique centrée avec un paramètre de maille « a » identique à celui de la structure désordonnée sauf que les atomes de fer sont situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille (figure 1.11.b).

Enfin, la structure cristalline D0_3 possède un paramètre de maille $a_0 = 2a$. Dans l'alliage stoechiométrique Fe_3Al de structure D0_3 les sites α et β sont occupés par les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites γ (figure 1.11.c).

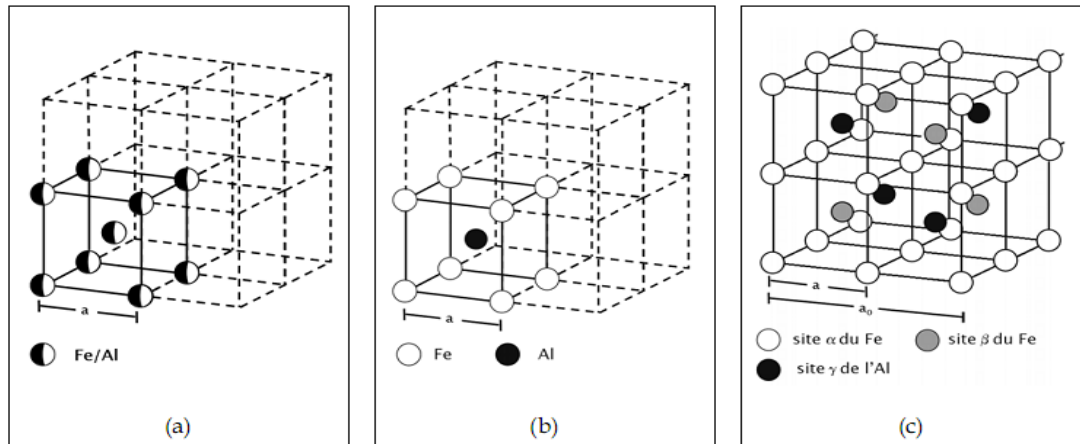


Figure 1.11 Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et D03 (c) [35].

I.7.2. Système Fe-Co

Le Fe et le Co forment une solution solide de substitution étendue $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$. Dans le domaine de concentration $(0 \leq x \leq 75)\%$ de Co à la température 730°C , le diagramme (figure 1.12) présente une transformation ordre $\rightarrow$ désordre ou la phase α' de structure cubique centrée est formée sur une grande plage de concentration. La transformation ordre-désordre dans le voisinage de la composition $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ rend le métal fragile et ses alliages très difficile à transformer à froid.

Pour une température comprise entre 900 et 1000°C , les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ dont la concentration en Co $\leq 80\%$ subissent une transformation de type $\alpha \rightarrow \gamma$.

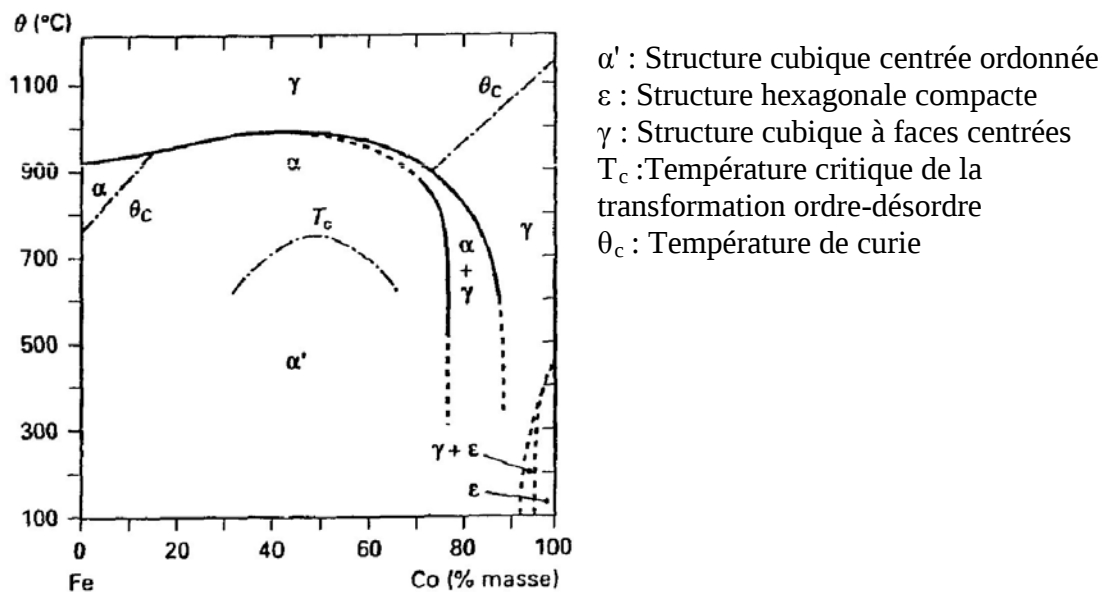


Figure 1.12 : diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique du système Fe-Co [36]

Le système Fe-Co de structure cc est ferromagnétique. La température de Curie (passage ferromagnétique-paramagnétique) varie avec la concentration comme le montre le diagramme de phase (figure 1.12). La figure 1.13 présente la variation du moment magnétique moyen du système $Fe_{1-x}Co_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la concentration de cobalt. On constate que le moment magnétique du cobalt en solution reste constant alors que celui du fer augmente avec la concentration en cobalt. Le moment magnétique moyen présente un maximum pour une concentration en cobalt voisine de 30%.

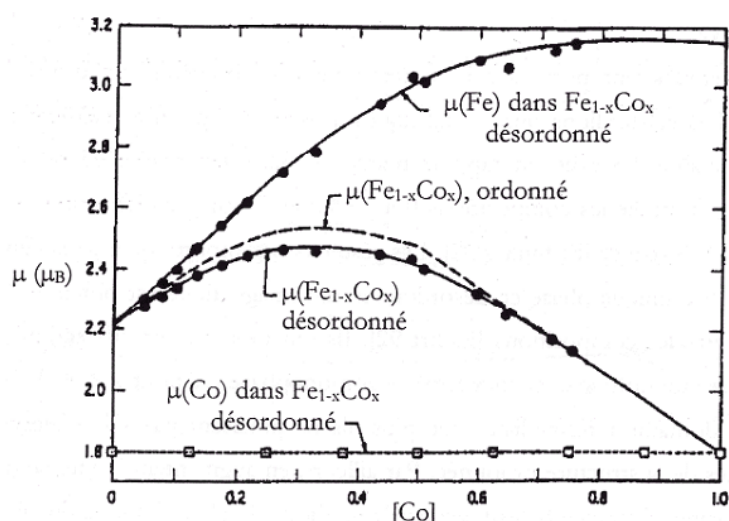


Figure 1.13 : Variation du moment magnétique moyen du système $Fe_{1-x}Co_x$ et du moment magnétique du fer et du cobalt dans $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la concentration de cobalt [37].

La variation du moment magnétique moyen du système Fe-Co est comparable à la variation du champ magnétique hyperfin de l'environnement des atomes de fer mesuré par spectrométrie Mössbauer (figure 1.14).

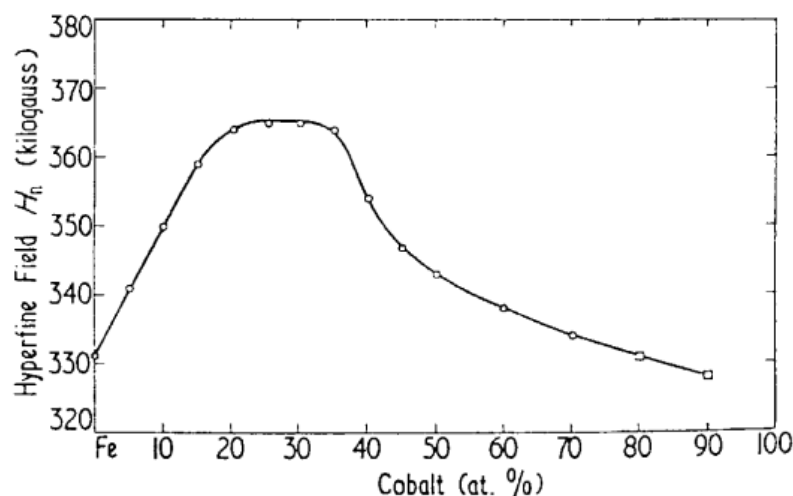


Figure 1.14: Evolution du champ hyperfin du fer dans les alliages $Fe_{100-x}Co_x$ en fonction de la teneur en Co [38].

I.7.3 Mécanosynthèse des alliages Fe-Co et Fe-Al

I.7.3.1 Alliage Fe-Co

Les alliages magnétiques nanostructurés doux à base de fer sont importants dans la pratique pour leurs qualités. Les conditions spécifiques d'un matériau magnétique doux sont une perméabilité magnétique élevée et un faible champ coercitif. De plus, cette perméabilité et la forme de leur cycle d'hystérésis peuvent être modifiées par texture, par déformation plastique ou par recuit [39].

Il faut rappeler que les modalités de production des alliages magnétiques doux ont une influence sur leurs propriétés magnétiques. Il est possible donc d'élaborer des alliages nanostructurés et de faire varier leur énergie magnétique (constante d'anisotropie magnétocristalline...). L'exploitation de ces deux phénomènes a conduit au développement d'alliages montrant des cycles d'hystérésis spéciaux (formes rectangulaire, oblique,...). Pour obtenir de tels matériaux la taille moyenne des cristallites doit être en dessous de 20 nm; la mécanosynthèse est l'une des techniques qui peut produire de tels matériaux. Bien que le procédé soit effectué à température ambiante, la chaleur générée localement par les collisions des billes avec les matériaux à allier peut élever leur température de plusieurs centaines de degrés. Cette montée de la température n'est encore pas suffisamment grande, dans la majorité des cas, pour causer la fusion du matériau, mais permet de déclencher l'interdiffusion des composants à travers les surfaces de fracture.

La mécanosynthèse est la technique d'élaboration des poudres fer-cobalt la plus simple et la plus économique des techniques mises au point à ce jour.

De nombreux travaux ont été réalisés sur différents paramètres (nature du milieu, conditions de broyage, cinétique de formation, processus de broyage, etc...). L'étude de la microstructure des poudres a permis de mettre en évidence les différentes étapes du mécanisme de formation des alliages Fe-Co. Au début, le cobalt s'agglomère dans les grains ductiles du fer, la structure s'affine ensuite par un phénomène de fractures et soudures pendant que la diffusion des éléments est favorisée jusqu'à l'obtention des alliages. La répartition des inclusions de cobalt est homogène. La formation des alliages binaires $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ est possible à partir de 12 heures de broyage. Le prolongement du temps de broyage jusqu'à 54 heures donne une taille de cristallite de 13 nm. Le coefficient de réflexion à haute fréquence des alliages nanostructurés Fe-Co diminue au fur et à mesure que le temps de broyage augmente [40].

L'inconvénient des alliages binaires est leur résistivité électrique élevée qui restreint le domaine du champ alternatif qui peut leur être appliqué. L'ajout du molybdène, du cuivre ou du chrome (seuls ou en combinaison) permet l'augmentation de la conductivité électrique, mais il a aussi comme effet la diminution de l'aimantation à saturation

I.7.3.2 Alliages FeAl

L'étude des propriétés structurales et magnétiques des alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ [61] a montré que dans les échantillons riches en Fe la formation de la phase Fe_3Al est favorisée sauf pour une concentration de Fe de 66 % qui donne la formation de la phase FeAl_2 .

Dans la partie riche en aluminium, P. Pochet, et al. [41] montrent qu'il est possible de synthétiser des alliages nanocristallins pour une concentration de 80% en aluminium. Une étude plus récente et plus approfondie du système FeAl [42] montre que pour des concentrations en aluminium comprises entre 50% et 80% at (pourcentage atomique), un alliage amorphe est stabilisé et pour des concentrations en aluminium supérieures, c'est une phase nanocristalline qui est stabilisée. Pour des concentrations inférieures à 50%, on obtient la stabilisation d'une solution solide de FeAl de structure cubique centrée [43].

L'élaboration du composé $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ a été étudiée en fonction de l'intensité dans un broyeur planétaire [65]. Pour les trois intensités étudiées, la même solution solide est formée au bout de 64 heures de broyage et les diffractogrammes de RX montrent qu'elle est désordonnée. Des mesures de magnétisation montrent cependant que le degré d'ordre local augmente légèrement avec l'intensité ; cette augmentation sensible est attribuée à l'échauffement qui est de 80°C pour la plus forte intensité, dans ce cas.

Deux études sur l'alliage $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$ montrent qu'il est possible de stabiliser la phase désordonnée A_2 à température ambiante sous broyage à haute énergie indépendamment de l'intensité ou de la température de broyage puisque ces deux paramètres ont été pris différents pour les deux travaux [44,45].

Bibliographie

- [1] Romain Gers, these doctorat de l'université de toulouse, Analyse locale de l'hydrodynamique d'un broyeur à billes agité pour le traitement de dispersions solide-liquide, 2009.
- [2] H.J.De Los Santos. Principles and applications of nano MEMS Physics (Micro-systems) Springer, XV,254p, ISBN 978-1-4020-3338-7, 2005.
- [3] K. Goser, P. Glosekotter, and J. Dienstuhl. Nano-and Micro-electromechanical Systems: Fundamentals of Nano and Micro engineering. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co.k 293p ISBN 3540-40-4430,2004.
- [4] R.W. Siegel, Nanostructured materials -mind over matter Nanostructured Materials V 4, Issue 1, Pages 121-138, 1994.
- [5] O.Fruchart. Technique de l'ingénieur, traité de magnétisme: Couches minces et nanostructures magnétiques 12.
- [6] H.Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Acta Materialia V 48, Issue 1, pages 1-29, January 2000
- [7] G.Schmidt. Nanoscale materials.Springer 2003, 512p, ISBN 978-1-4020-7366-3
- [8] G. Le Caër and P. Delcroix, Characterization of nanostructured materials by Mössbauer spectrometry, Nanostructured Materials, V7, Issues 1-2,pages 127-135 1996
- [9] H. Gleiter, Thermodynamic Criterion for the Stability of Amorphous Intergranular Films in Covalent Materials, APS Journal, Phys. Rev. Lett.V77, Issue 14, 2965–2968, 1996
- [10] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy APSJPhys. Rev. BV38 1988
- [11] S. J. Campbell, H. Gleiter, Mossbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science, V 1, Springer, 496 p, ISBN 978-0-306-44447-0, 1994.
- [12] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandreset D. Haskel, Are Nanophase Grain Boundaries Anomalous, APSJ. Phys. Rev. Lett.V75. Issue 21 3874–3877 (1995)
- [13] H. J. Flecht, Nanostructure formation by mechanical attrition, Nanostructured Materials, V 6, Issues 1-4,pages 33-42 1995.
- [14] M. Wautelet et coll, les Nanotechnologies, Editions Dunod, octobre 2003, ISBN 210-007954-9.

- [15] J. S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical and Materials Transactions BV1,N10*, pp 2943-2951, 1970
- [16] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* V46, Issues 1-2, p1-184, 2001
- [17] C.C. Koch, Mechanical milling and alloying of intermetallics, *Intermetallics* V4, Issues 5, p 339-355, 1996
- [18] NT.Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura and T. Nishida, Effect of milling temperature and additive elements on an Fe–C system alloy prepared by mechanical alloying, *J. Mater. Process. Technol.* V 89-90, p367–372 (1999)
- [19] J.S.G. Jang and C.C .Koch, The HALL-PETCH Relationship in Nanocrystalline Iron Produced by ball milling, *Scripta Metallurgica*, V. 24, n° 8, p1599-1604, 1990.
- [20] A.Rice, T.Volpp, E. Goring, W.M. Kuschke and E. Arzt, Grain Size Determination and Limits to HALL-PETCH Behavior in Nanocrystalline NiAl Powders, *NanoStructured Materials*, V. 8, n° 7, p855-865, 1997.
- [21] K. Schönert, Size reduction (Fundamentals) , Chap. 1, *Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry*, v1. B2, 1988
- [22] F.Stenger ,S.Mende, J. Schwedes,W.Peukert, The influence of suspension properties on the grinding behavior of alumina particles in the submicron range in a stirred media mill. *Powder Tech.*, V156, p103-110 2005
- [23] W.Walker, W.K.Lewis, W.H.Mc.Adams, E.R.Gillilad, *Principles of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New-York, p255, 1937.
- [24] A. Kwade, L.Blecher and J.Schwedes, Motion and stress intensity of grinding beads in a stirred media mill. Part 2: Stress intensity and its effect on comminution, *Powder Technology* V.86,N1, Pages 69-76, 1996.
- [25] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough, Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying, *J. Applied Physics Letters*. V 43, issue11, pages 1017-1019, 1983
- [26] E. Gaffet, Planetary ball-milling an experimental parameter phase diagram, *Materials Science and Engineering A*,V 132, pages 181-193, 1991
- [27] Y. Chen, M. Bibole, R. L. Hazif, and G. Martin, Ball-milling-induced amorphization in Nix Zry compounds, *Physical Review B*, V48, N1, pages 14-24, 1993
- [28] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, and G. Martin, Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling *APSJ.Phys. Rev. B*. V52, pages 4006–4016,1995

- [29] Russell, A. M. Ductility in Intermetallic Compounds, Advanced Engineering Materials, V5, pages 629–639, 2003
- [30] S. C. Deevi and V. K. Sikka. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications Intermetallics, V4, pages 357–375, 1996
- [31] Stott, F. H. The Oxidation of Alumina-Forming Alloys, Materials Science Forum V 251-254, pages 19–32, 1997
- [32] C. T. Liu*, E. P. George, P. J. Maziasz and J. H. Schneibel, Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy design, Materials Science and Engineering A, V258, pages 84–98, 1998
- [33] D. A. Eelman, J. R. Dahn, G. R. MacKay, R. A. Dunlap, An investigation of mechanically alloyed Fe–Al, Journal of Alloys and Compounds, Volume 266, Issues 1–2, pages 234–240, 1998.
- [34] Marian, K, Temperature dependence of the yield stress of an FeAl base alloy, Materials Science and Engineering A, Volume 336, Issues 1–2, Pages 320–322, 2002
- [35] D. Colas, thèse, renforcement d'alliages Fer-Aluminium ordonnés B2. influence d'additions (Ni, B) et de la microstructure, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004.
- [36] Villars P. and Calvert L.D, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for metals, V. 2, pages 851–854, (1990),
- [37] M. F. Collins and J. B. Forsyth. The magnetic moment distribution in some transition metal alloys. Phil. Mag. v8, pages 401–410, 1963.
- [38] B. Fultz, H. Hamdeh and J. Okamoto. Hyperfine magnetic fields in Fe-Co alloys and their temperature dependences. Hyperfine Interactions V54, pages 799–804, 1990.
- [39] J. Stöhr, H. C. Siegman, magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics springer Series in Solid-State Sciences, SBN 978-3-540-30282-7, Vol. 152 p 826, 2006
- [40] S. Bergheul, A. Haddad, A. Tafat and M. Azzaz, Magnetic microwave and absorbing properties of Fe-Co alloy synthesised by mechanical alloying process IJMMP, Vol. 1, n3-4, pp. 334–340. 2006
- [41] P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, and G. Martin, Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling, Phys. Rev. B 52, pages 4006–4016, 1995
- [42] Varkey S, N. Lakshmi, K. Venugopalan, Correlation between microstructure and magnetic properties in mechanically alloyed nanogranular $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$, 2007, Materials Letters, V61, Issues 23–24, pages 4635–4638, 2007.

- [43] M. Krasnowski, A. Grabias, T. Kulik, Phase Transformations during Mechanical Alloying of Fe-50%Al and Subsequent Heating of the Milling Product, *Journal of Alloys and Compounds* v 424, no. 1-2, pages 119–127, 2006.
- [44] Q. Zeng, I. Baker, Magnetic properties and thermal ordering of mechanically alloyed Fe-40at% Al, *Intermetallics*, V14, Issue 4, pages 396-405, 2006
- [45] M.L. Bhatiaa and R.W. Cahn, Lattice parameter and volume changes on disordering, *Intermetallics*, V13, Issue 5, pages 474-483, 2005.

Chapitre II

Élaboration et Caractérisation Microstructurale

II.1. Élaboration des poudres par mécanosynthèse

Les alliages obtenus par mécanosynthèse présentent beaucoup de propriétés très intéressantes, mais des études systématiques sur les conditions de broyage et sur la durée optimale d'obtention n'existent pas encore ou sont incomplètes. Dans cette partie on va définir les conditions optimales pour l'élaboration du composé intermétallique par mécanosynthèse, pour lui assurer les meilleures propriétés magnétiques, et on va tenter de minimiser le temps de broyage tout en gardant ou éventuellement améliorant les propriétés magnétiques.

II.1.1. Modes de broyage

Selon le type de broyeur utilisé, différents mécanismes de fragmentation sont mis en jeu (figure 2-1). Ces mécanismes sont liés à la façon dont un grain de poudre est sollicité dans le broyeur ; ce sont le frottement et la percussion [1]. Dans le mécanisme par frottement la poudre est piégée entre deux parois qui exercent sur elle des forces tangentielles et des forces normales induisant une réduction de cette poudre par érosion progressive de la surface de ses grains (figure 2.1-a). Pour le mécanisme par percussion, le grain entre en collision avec la paroi dont la cinétique est élevée et subit une fragmentation (Figure 2.1-b).

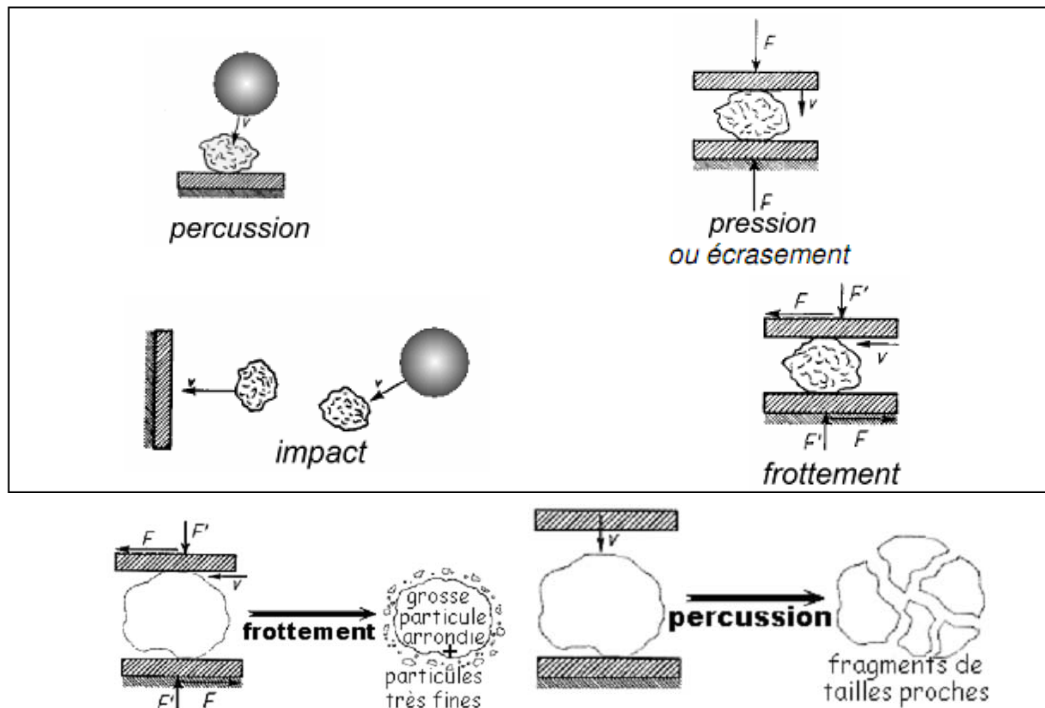


Figure 2.1: Fragmentation d'un grain par a) frottement b) percussion [2].

Pour les deux mécanismes, on trouve plusieurs types de broyeurs dont les plus utilisés ont leurs caractéristiques présentées dans le tableau 2.1 ci-dessous:

Type de broyeur	Attriteur	Planétaire	Vibrant
Mouvement des billes	Frottement	Frottement & Choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0.08	2.5-4	3.9
Energie cinétique ($10^{-2}j/bille$)	1	1-40	12
Fréquence des chocs (Hz)	1000	100	200
Puissance de choc (W/g/bille)	0.001	0.01-0.8	0.24
Température moyenne d'enceinte (c°)	150	50-120	60

Tableau 2-1 comparatif entre les caractéristiques de ces différents broyeurs [3].

Dans ce travail, c'est un broyeur planétaire, dont les conditions d'utilisation (index de rotation, matériau, atmosphère et temps de broyage) sont contrôlables, qui a été utilisé.

II.1.2. Vitesse de broyage

Dans un broyeur, trois mécanismes sont mis en jeu selon la vitesse de rotation utilisée ; ce sont la percussion, l'impact et le frottement. Si la vitesse est faible, le grain de poudre subit un glissement qui donne lieu à un broyage par frottement (figure 2.2-a). Lorsque la vitesse est très importante, toute la poudre est plaquée contre les parois du broyeur et ni la fragmentation ni le frottement ne peuvent se produire (figure 2.2-c). Aux vitesses intermédiaires, apparaît le régime de cascade (figure 2.2-b) où la zone A correspond à l'endroit privilégié pour les modes d'impact et de percussion, alors que la zone B est le lieu de prédilection du broyage par frottement.

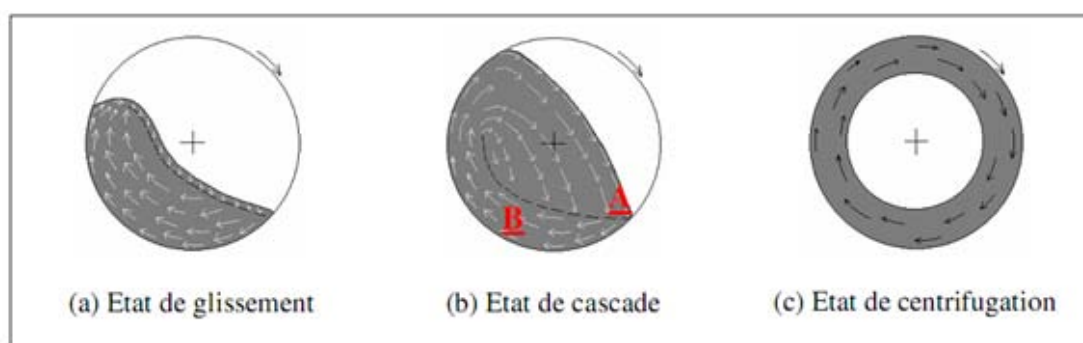


Figure 2.2; Mécanismes possibles dans un broyeur; la vitesse de rotation croît de (a) à (c) [4-5]

Il existe une vitesse, dite critique, à partir de laquelle l'état de centrifugation se produit. Les cimentiers qui utilisent des broyeurs industriels, travaillent habituellement avec des vitesses de rotation de l'ordre de 75% de la vitesse critique ; ceci permettant un mouvement de cascade plus efficace pour le broyage. L'équation (2.1) permet d'estimer cette vitesse critique [4]:

$$\Omega_c = \frac{32}{\sqrt{D_i}} \quad 2.1$$

avec:

Ω_c , vitesse critique de rotation du broyeur (tr/min)

D_i , diamètre intérieur du broyeur (m)

Un broyeur planétaire permet d'obtenir dans certaines conditions de fonctionnement le même mouvement des billes en cascade que dans les broyeurs à boulets industriels. Ces conditions sont liées aux dimensions des bols et du plateau, au rapport de la vitesse de rotation des bols par rapport à celle du plateau, à la quantité de billes dans le broyeur et au coefficient de frottement entre les billes et la paroi des bols. A l'instar du broyeur à boulets dont la vitesse de rotation prend une valeur critique définie par l'équation (2-1), il existe une valeur critique pour ω/Ω qui peut être estimée avec l'équation (2.2) ; le rapport ω/Ω est déterminé au moment où les deux forces centrifuges sont opposées (l'une due à la rotation du plateau et l'autre à la rotation du bol) et s'annulent (figure 2.3).

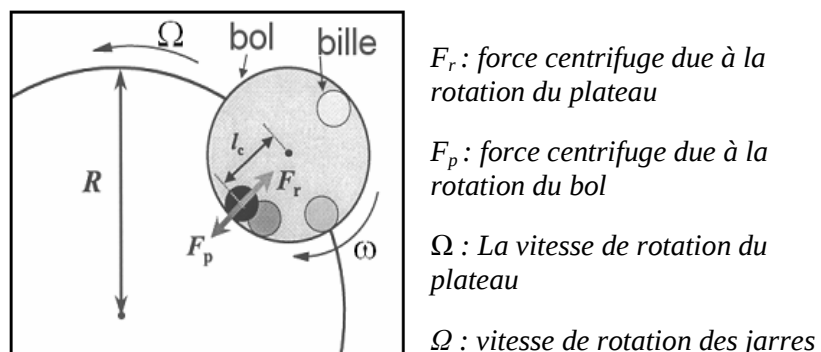


Figure 2.3 : Schéma représentant les deux forces centrifuges F_r et F_p , appliquées à une bille dans un broyeur planétaire [4-5].

$$r_c = \mp \sqrt{\frac{R}{l_c} - 1} \quad 2.2$$

$$l_c = \frac{d_M}{2} - \frac{d_B}{2} \text{ (mm)} \quad 2.3$$

r_c : rapport ω/Ω critique

R : rayon du plateau (mm)

d_M : diamètre du bol (mm)

d_B : diamètre d'une bille (mm)

Le mode de broyage dans le broyeur planétaire est donc en partie déterminé par la valeur du rapport ω/Ω .

Le broyeur planétaire utilisé pour cette étude est un broyeur de marque Retsch modèle PM400.

L'équation (2-2) est utilisée sur les broyeurs à rapport fixe pour déterminer le rapport de travail r par rapport au rapport critique r_c (tableau 2-2).

Paramètres	Retsch PM400
Rayon du plateau, R (mm)	150
Volume du bol (cm^3)	250
Diamètre interne du bol, d_M (mm)	75
Diamètre d'une bille, d_B (mm)	20
l_c (mm)	28
Rapport critique, r_c	-2.1
Rapport des vitesses de rotation absolues, $r = \omega/\Omega$	-1.0
Pourcentage du rapport critique utilisé	47%

Tableau 2-2 Calcul d'un rapport critique.

Les rapports ω/Ω employés par les broyeurs sont inférieurs aux rapports critiques, quelles que soient les conditions de broyage ; par conséquent, le mouvement des billes dans les jarres ne décrit jamais l'état de centrifugation qui est atteint à des rapports très supérieurs à r_c . Dans ces conditions les billes, ne subissant pas les forces centrifuges, assurent le broyage effectif de la poudre dans les jarres par percussion et frottement combinés. La vitesse du plateau est donc indépendante du mouvement des billes.

II.1.3. Broyeur planétaire

La caractéristique principale d'un broyeur planétaire est de présenter deux rotations combinées effectuées selon des axes verticaux; celle du plateau et celle des jarres de broyage excentrées par rapport au centre du plateau (figure 2.4).

Les vitesses de rotation considérées sont absolues, c'est-à-dire que leur référentiel est représenté par le bâti du broyeur.



Figure.2.4 Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

II.1.3.1. Paramètres du broyage

Le broyage planétaire à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation des variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions.

Parmi les paramètres pouvant influencer la performance du procédé, on trouve des paramètres relatifs :

- à la géométrie du broyeur (volume et géométrie des jarres)
- aux conditions de fonctionnement (vitesse de rotation, durée de l'opération ou temps de broyage)
- aux propriétés des billes de broyage (module de Young, masse volumique, taille, taux de remplissage des jarres),
- aux propriétés des poudres (module de Young, taille).

Des études expérimentales nous ont permis d'établir que trois grandeurs seulement suffisaient à appréhender l'efficacité du procédé: le nombre de collisions, l'énergie reçue par une particule piégée entre deux billes de broyage et l'énergie spécifique qui représente l'énergie totale servant à fracturer les particules.

Il est clair, quelque soit la méthode utilisée pour produire les nanostructures, que les poudres issues peuvent être contaminées à toutes les étapes du broyage. Les causes de ces contaminations peuvent être multiples :

- Effet du niveau de propreté du matériel
- Effet des billes et des jarres dues à la collision induisant des arrachements de matière ; ces arrachements dépendent de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre,
- Effet de l'atmosphère de broyage engendrant une réaction indésirable avec la poudre broyée,

On peut ainsi distinguer les contaminations relatives au milieu broyeur de celles relatives à la poudre.

II.1.3.1.1. Nature des équipements de broyage

La nature des matériaux utilisés pour les jarres et les billes est très importante lors du broyage car constituant une source de contamination si leur choix n'est pas adéquat (cas où les matériaux constituant les jarres, les billes et la poudre sont différents). Il est conseillé donc d'utiliser, autant que possible, des jarres et des billes de même nature que la poudre à broyer. Pour minimiser quand même la contamination, il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature.

Les jarres et les billes utilisées dans notre travail sont en acier inoxydable ; ce choix résulte du fait que ce matériau possède une grande dureté induisant une faible usure et contient une quantité élevée de fer, élément commun aux différents alliages mis en jeu.



Figure 2.5: Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages.

La mécanosynthèse est réalisée dans un broyeur planétaire de marque RETSCH PM 400 (figure 2.5), équipé de quatre jarres en acier inoxydable d'une capacité de 250 ml chacune.

II.1.3.1.2. Préparation des outils de broyage

Le degré de contamination étant lié au degré de propreté des composants utilisés lors du broyage entre chaque utilisation, pour s'en affranchir, les jarres sont d'abord été nettoyées minutieusement par sablage, suivi d'un rinçage à l'éthanol pour être ensuite placées dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

II.1.3.1.3. Atmosphère de broyage

En général le type d'atmosphère peut affecter la nature et la phase finale de la poudre. L'argon, gaz neutre, est le plus utilisé comme atmosphère, pour éviter la contamination par oxydation de la poudre.

De même, toutes les opérations de préparation de la poudre avant et après le broyage, telles que la pesée, le chargement et sa récupération à partir des jarres doivent être faites sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants (figure 2.6).



Figure 2.6: Boîte à gants.

II.1.2.1.4. Détermination du cycle de broyage

Il est possible d'évaluer les durées maximales de broyage par l'observation de visu de l'état d'agglomération de la poudre broyée. En effet, lorsque le temps de broyage est élevé, la fine poudre produite a tendance à adhérer sur le milieu de broyage, c'est à dire sur les parois des bols et la surface des billes (figure 2.7, a et b) ; cela est dû au tassement imposé à la poudre par le milieu de broyage, ce phénomène est appelé colmatage. La poudre restant alors agglomérée au fond des jarres (figure 2.7 c) empêche la poursuite du broyage.

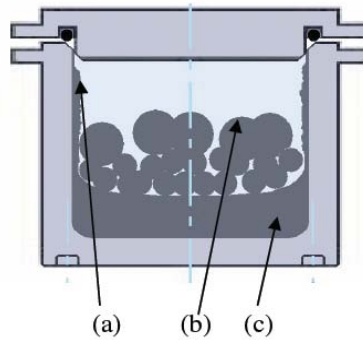


Figure 2.7: Adhérence au broyat sur les parois verticales d'un bol en acier (a) et sur les billes (b). Colmatage du fond du bol par le broyat (c)[6] .

Des travaux antérieurs faits au laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux de l'université USTHB nous ont permis de constater qu'un temps de broyage de 30mn donne de bons résultats (Voir tableau 2.3).

Temps	Adhérence poudre, billes et parois de la jarre	Colmatage au fond de la jarre
T=30 min de broyage	*	*
T=60 min de broyage	**	**

Tableau 2.3: Observations du broyat.

« * » = accrochage modéré,

« ** » = accrochage de toute la poudre

Des durées de broyage intermédiaires sont nécessaires pour suivre l'évolution de la finesse au cours de l'opération ; des essais préliminaires ont permis de fixer des durées de broyage adaptées.

II.1.3.1.5. Température

Lors du broyage, la poudre est soumise à d'importantes contraintes de cisaillement, il en résulte un pic de température au niveau de l'impact. A ce pic local vient s'ajouter une augmentation de la température moyenne des outils de broyage dépendant essentiellement des paramètres de broyage.

Afin donc d'éviter cet effet de température, le broyage a été effectué sur des cycles de 45 minutes constitués de 30 minutes de broyage suivies de 15 minutes de

pause pour éviter un échauffement trop important des jarres et le colmatage des poudres.

II.1.4. Élaboration

II.1.4.1. Élaboration des alliages par broyage

L'élaboration de nos alliages a été réalisée au L.S.G.M. Pour chaque échantillon, 12 g d'un mélange de poudres élémentaires (Fer, Cobalt Aluminium) sont placées dans les jarres ainsi que 14 billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm. Le rapport de la masse des billes sur la masse de la poudre est alors de 32. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement sous atmosphère contrôlée (argon) et des robinets se trouvant sur le couvercle de la boîte à gant permettent de faire un balayage à l'argon. Une fois toutes ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.

La vitesse de rotation du plateau lors des broyages est fixée à 250 tr/mn sur inspiration de travaux antérieurs, avec un cycle de 45 minutes et la récupération des poudres broyées est effectuée dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée.

Certaines techniques de caractérisation comme la caractérisation par procédés magnétiques nécessitent une mise en forme des poudres.

II.1.4.2. Mise en forme des poudres par compactage

Pour étudier les propriétés électromagnétiques des alliages granulaires élaborés, les poudres broyées ont été densifiées par compactage à froid à l'aide d'une presse hydraulique (Figure 2.8).

Les poudres sont introduites dans une matrice en acier inoxydable de 13 mm de diamètre pouvant supporter de grandes pressions et le compactage, exercé pendant 2 heures à une pression de 2 GPa, est accompagné de l'aspiration de l'air piégé entre la matrice circulaire et la poudre.

Les échantillons ainsi obtenus se présentent donc sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur et seront conservées dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée jusqu'à utilisation.

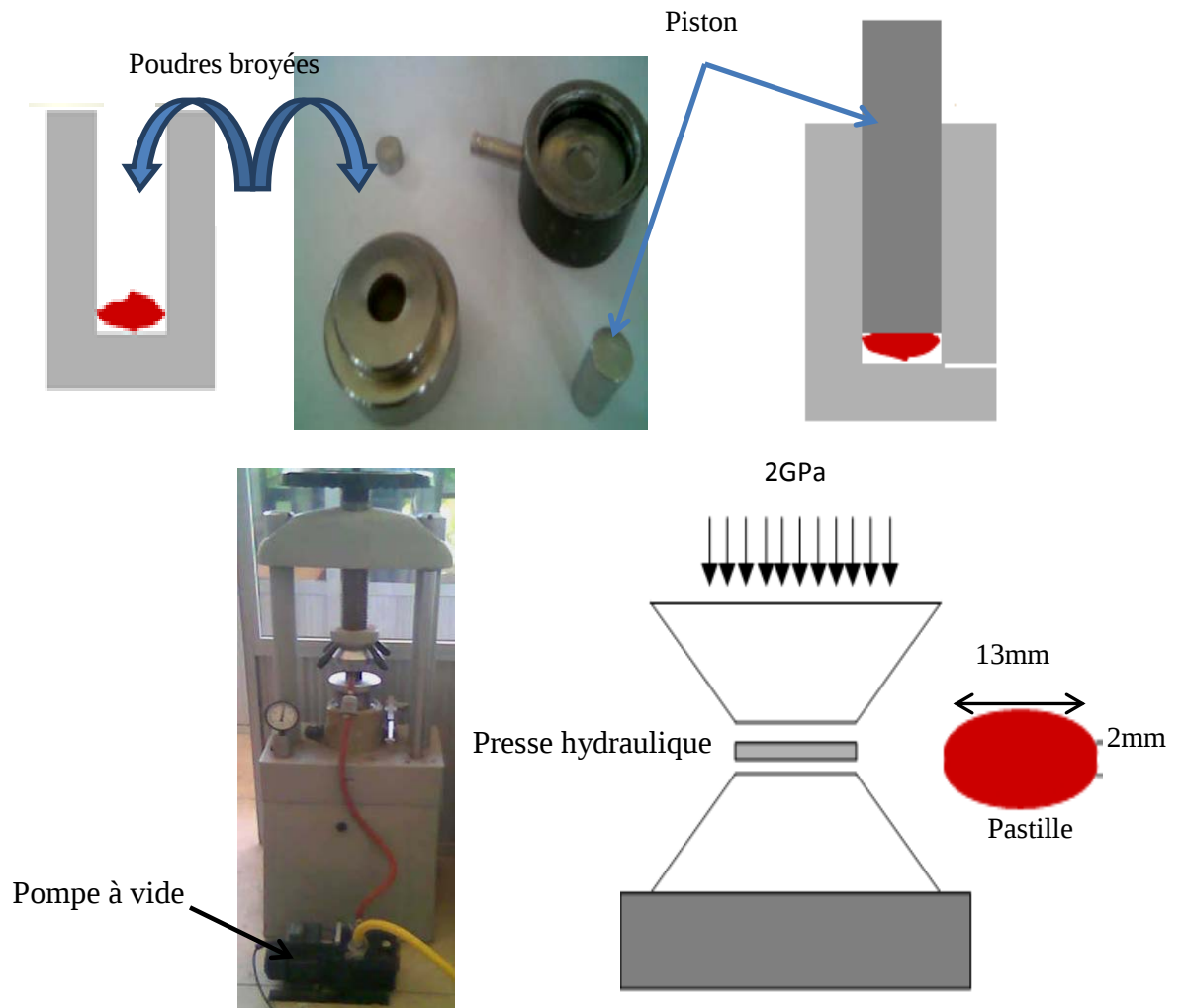


Figure 2.8 : Mise en forme des poudres broyées par compactage.

II. 2. Caractérisation Microstructurale

Dans cette partie nous identifions les différents mécanismes mis en jeu au cours de la formation des solutions solides par broyage mécanique, en tenant compte des diverses études mentionnées dans la littérature.

Nous avons procédé à la mécanosynthèse des alliages $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$ et $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction du temps de broyage et suite aux résultats obtenus pour ces deux alliages réalisés, nous avons choisi de faire varier le pourcentage d'Aluminium car il permet de passer en revue l'ensemble des points du diagramme d'équilibre Fe-Al.

Les morphologies des échantillons prélevés au cours du broyage ont été observées par microscopie électronique à balayage.

La cinétique de formation de ces alliages et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X.

Enfin nous avons fait une analyse Mössbauer des poudres afin d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leur environnement (grains, surfaces et joints de grains) pour obtenir des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde.

II.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope à balayage est un appareil d'observation et d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. La surface d'un échantillon est balayée avec un faisceau d'électrons finement focalisé pour produire une image de cette surface. Les électrons qui viennent frapper la surface sont réfléchis et sont détectés par un écran fluorescent ou un moniteur. L'agrandissement possible est d'environ quelques centaines de milliers, ce qui permet théoriquement la détection d'objets de la taille de quelques nanomètres.

Quand les électrons viennent frapper l'échantillon, une série de signaux sont produits et c'est la détection de ces signaux spécifiques qui produit une image ou qui donne une composition élémentaire de l'échantillon. Les trois signaux qui fournissent la plus grande quantité d'informations dans les MEB sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont émis par les atomes situés à la surface supérieure de l'échantillon et reproduisent une image aisément interprétable de la surface. Le

contraste dans l'image résulte d'une modification de la luminosité du tube cathodique en fonction de l'angle d'incidence des électrons, conduisant à l'obtention d'une image topographique de la surface. Une forte résolution de l'image peut être obtenue à l'aide d'un faisceau d'électrons primaires de petit diamètre.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau primaire qui sont réfléchis par les atomes dans le solide. Le contraste dans l'image produite est déterminé par la densité atomique des éléments dans l'échantillon. L'image montrera donc la distribution des différentes phases chimiques présentes dans l'échantillon. Comme ces électrons sont émis à partir d'une certaine profondeur de l'échantillon, la résolution de l'image n'est pas aussi bonne que pour les électrons secondaires.

L'interaction du faisceau primaire avec des atomes de l'échantillon crée aussi des transitions dans les couches atomiques qui ont pour conséquence l'émission de rayons X d'énergie caractéristique de l'élément parent.

Toutes les analyses ont été réalisées au L.S.G.M avec un MEB de marque JEOL type Xl30 S FEG équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) permettant des analyses élémentaires semi-quantitatives.

Les échantillons ont été collés sur un porte-échantillon à l'aide d'un adhésif double face (ne présentant pas de diffraction). Les images ont été faites soit avec les électrons secondaires pour le contraste topographique soit avec les électrons rétrodiffusés pour le contraste élémentaire.

II.2.1.1. Evolution de la morphologie des poudres

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

La Figure2.9, représentant la poudre broyée durant 4 heures, montre la présence d'agglomérats de petites particules et la présence aussi d'une particule de forme aplatie et anguleuse qui peut être due aux chocs des billes durant le broyage (Figure2.9-a). L'existence d'une différence de la taille des particules est liée aux deux mécanismes, fragmentation (percussion bille-poudre) et frottement. En effet, la percussion engendre des particules de grande taille tandis que le frottement des particules de taille plus petite.

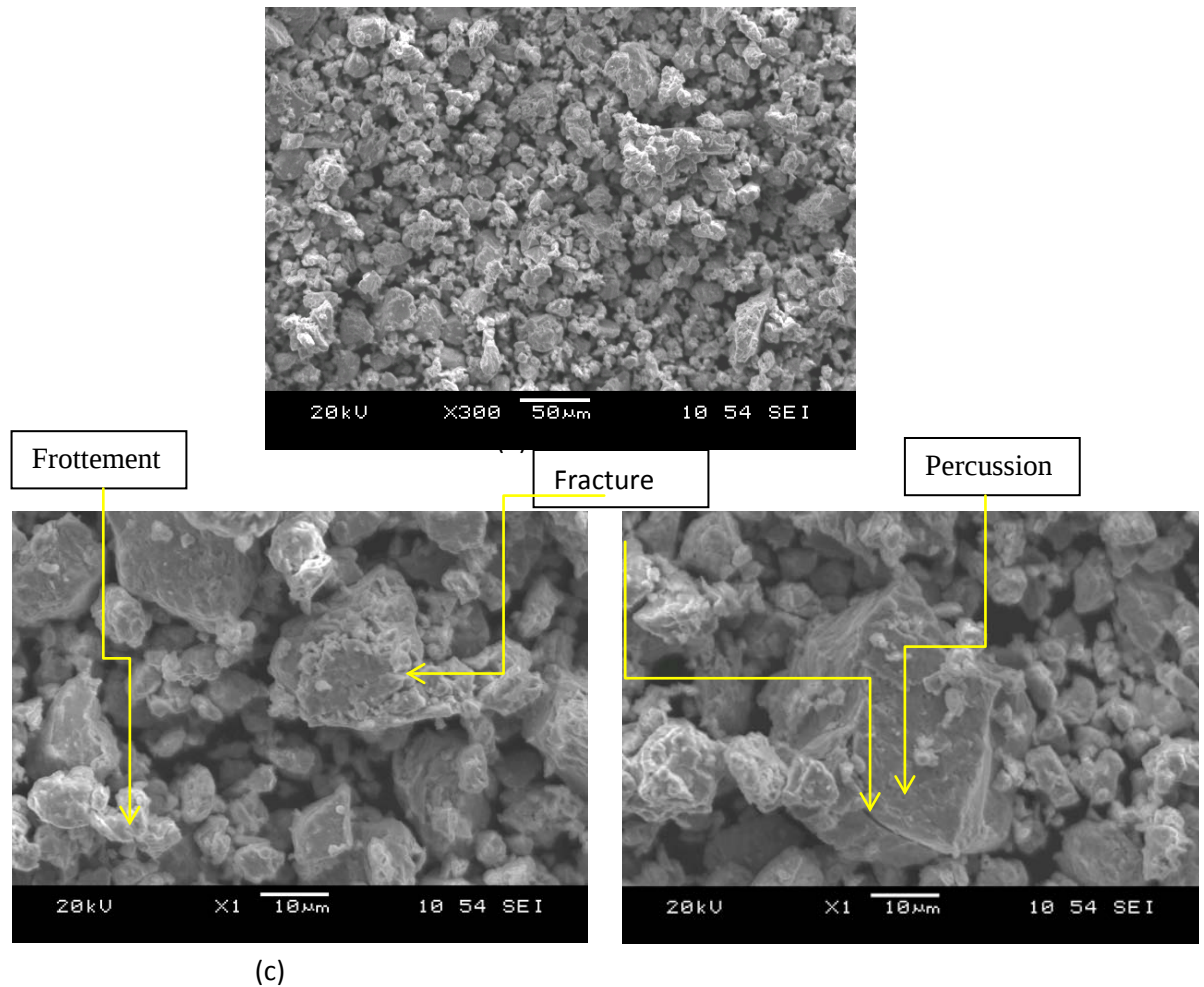


Figure 2.9. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 4h de broyage.

La Figure 2.10 montre la morphologie de la poudre après 12 heures de broyage. On y remarque la présence d'un nombre important de particules de forme plates. Ces particules sont produites par l'effet du choc entre les billes et les parois des jarres. Certaines particules restent parfois collées aux parois après les chocs et subissent des écrasements successifs.

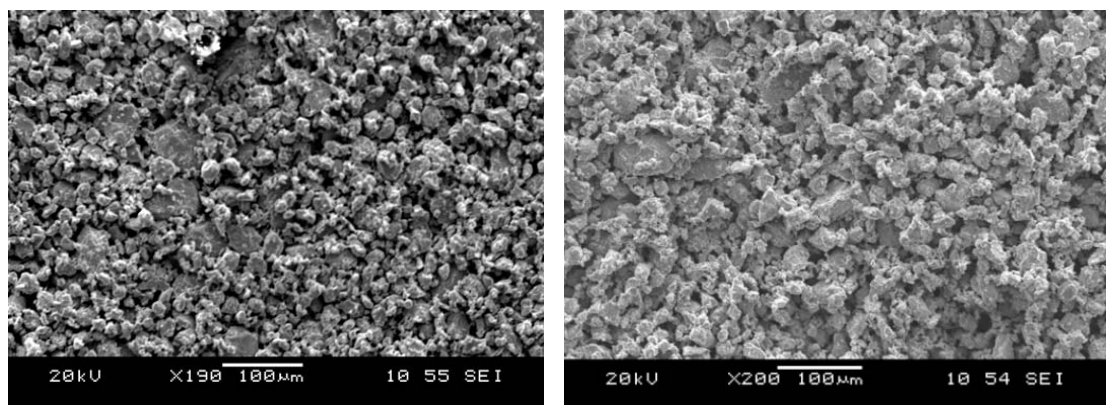


Figure 2.10. Morphologie de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ après 8h et 12h de broyage.

Le prolongement du temps de broyage à 24 heures engendre un affinement considérable de la taille des particules (Figure 2.11.), et la microstructure paraît plus homogène, mais un agrandissement plus important permet de constater la présence de particules de taille allant du micron à quelques dizaines de microns, ceci est dû à la défragmentation répétée de la poudre.

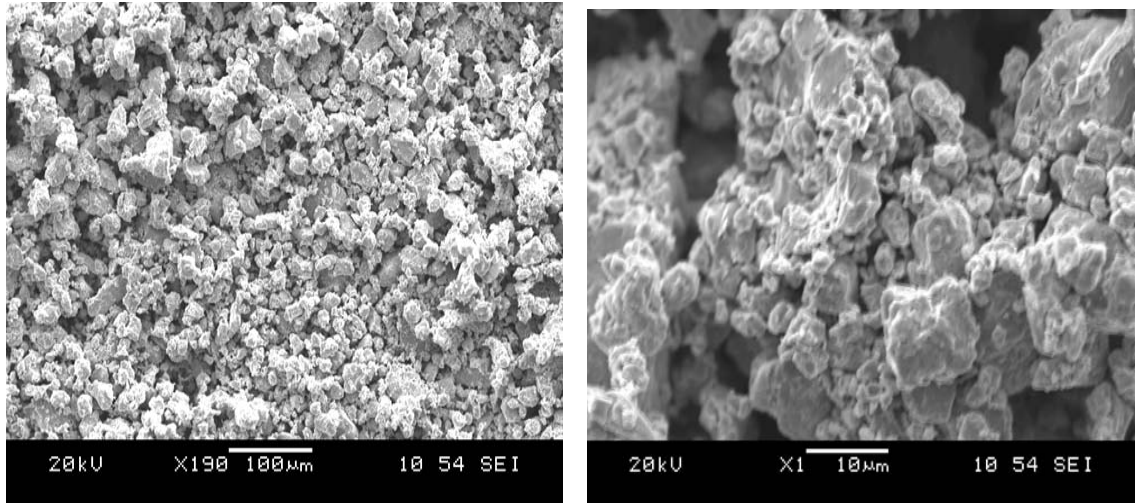


Figure 2.11. Morphologie de la poudre de $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ après 24 heures de broyage.

Au-delà de 24 heures de broyage on ne remarque plus de changement significatif de la morphologie de la poudre. Un agrandissement plus important permet de remarquer que les particules sont disposées en chaîne et s'alignent du fait de leur aimantation spontanée [7].

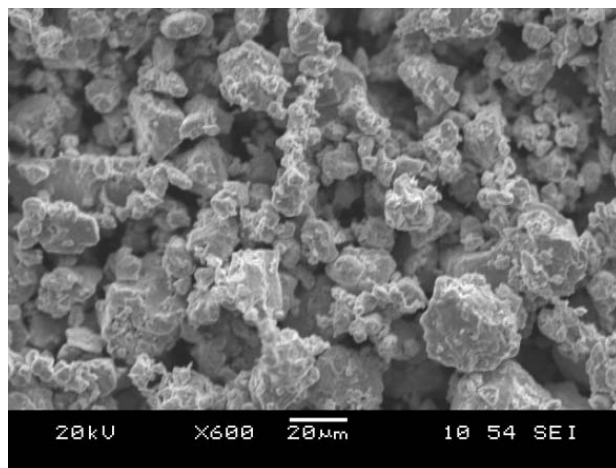


Figure 2.12. Morphologie de la poudre de $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ après 48 heures de broyage.

II.2.2. Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X est une puissante et efficace méthode pour l'analyse des structures cristallines, elle est facile d'emploi, peu chère et non destructive. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon [8] par la comparaison avec les diagrammes de référence de très nombreux composés présents dans les diverses banques de données. Elle permet également de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps, c'est à dire d'observer leur présence et leur proportion dans l'échantillon [9,10], en fonction des paramètres expérimentaux telles que la température, la pression,...

La connaissance des positions des pics conduit en général à la détermination des distances entre les plans réticulaires associés aux réflexions par l'application de la relation de Bragg.

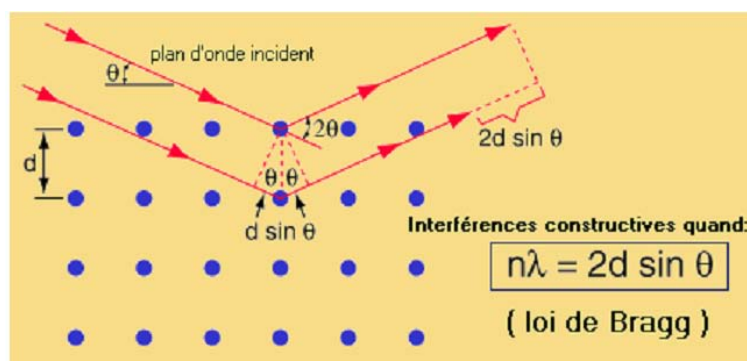


Figure 2.13 : Schéma de la relation de Bragg .

où d est la distance réticulaire des plans d'indices (h,k,l) et λ la longueur d'onde des rayons-X utilisés.

Dans le cas général, le balayage $\theta - 2\theta$ d'un matériau polycristallin est sensible aux variations de la distance inter-réticulaire. L'intensité diffractée peut être alors représentée en fonction de la position angulaire du détecteur 2θ par une série discrète de points.

Dans le cas d'une poudre, toutes les orientations cristallographiques sont statistiquement distribuées, c'est pourquoi toutes les familles de plans réticulaires sont diffractaires. Ainsi, contrairement aux échantillons massifs dont les diffractogrammes peuvent présenter des extinctions de pics liées à des effets de texture, les diffractogrammes de poudres présentent tous les pics de diffraction associés à chaque famille de plans réticulaires (Figure 2.14).

La distribution d'intensité autour de la position de Bragg permet la description du profil de raie ; divers effets physiques peuvent entraîner l'élargissement des raies. En

pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de cinq phénomènes [5,6] représentés sur le tableau.

Paramètre d'une raie de DRX	Facteurs explicatifs
Position de raie	• aberrations géométriques de l'appareillage • composition chimique moyenne du volume diffractant • contraintes macroscopiques du volume diffractant
Intensité de raie	• répartition des phases • distribution des orientations
Forme de raie	• élargissement instrumental • distribution des déformations élastiques microscopiques • distribution des compositions chimiques • tailles des domaines cohérents/cristallites • déformation interne aux domaines cohérents/cristallites

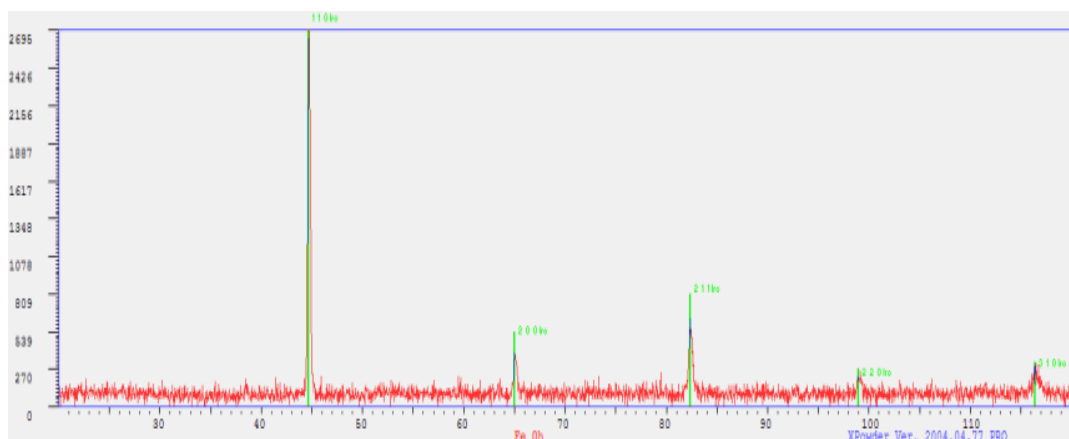


Figure 2.14: Diffractogramme X d'une poudre de fer utilisée; chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage goniométrique Siemens à axe vertical avec le rayonnement K_{α} du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm et nous nous intéressons à la cinétique de formation des différentes phases et aux divers changements structuraux tels que la taille des cristallites ou les paramètres de mailles.

II.2.2.1. Cinétique de formation

Le suivi du changement structural des particules de poudres FeCoAl broyées est représenté par différents diffractogrammes, chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation.

Sur la figure 1.1, on constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation des pics Fe avant et après le

broyage. Le diffractogramme peut être divisé en deux stades. Au cours du premier stade du temps de broyage (inférieur à 2 heures) aucune solution solide n'est formée (Figure 2.15) et on remarque que les raies du diffractogramme de ce stade sont plus larges que celle du matériau pur ; ceci aurait vraisemblablement pour cause la fracture et le soudage des particules.

L'augmentation du temps de broyage conduit à la dissolution des différents éléments du mélange initial et à la formation d'une solution solide caractérisée par la disparition totale des pics de diffraction des éléments Al et Co pur. Parallèlement, les pics de fer se déplacent vers une nouvelle position d'angles de Bragg.

Une analyse (Figure 2.16) des raies montre une diminution de l'intensité des différentes raies illustrant ainsi l'impact du broyage sur les poudres.

La solution solide est formée au bout de 4 heures de temps de broyage.

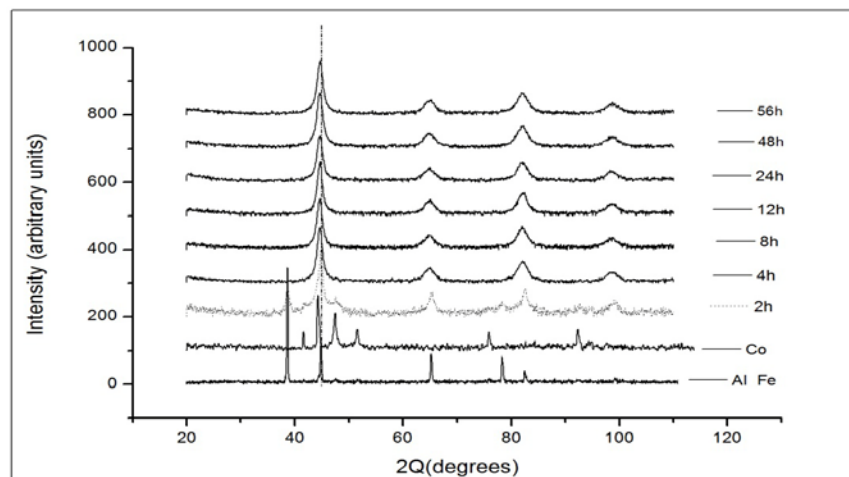


Figure 2.15. Cinétique de la mécanosynthèse en vue d'obtenir l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$.

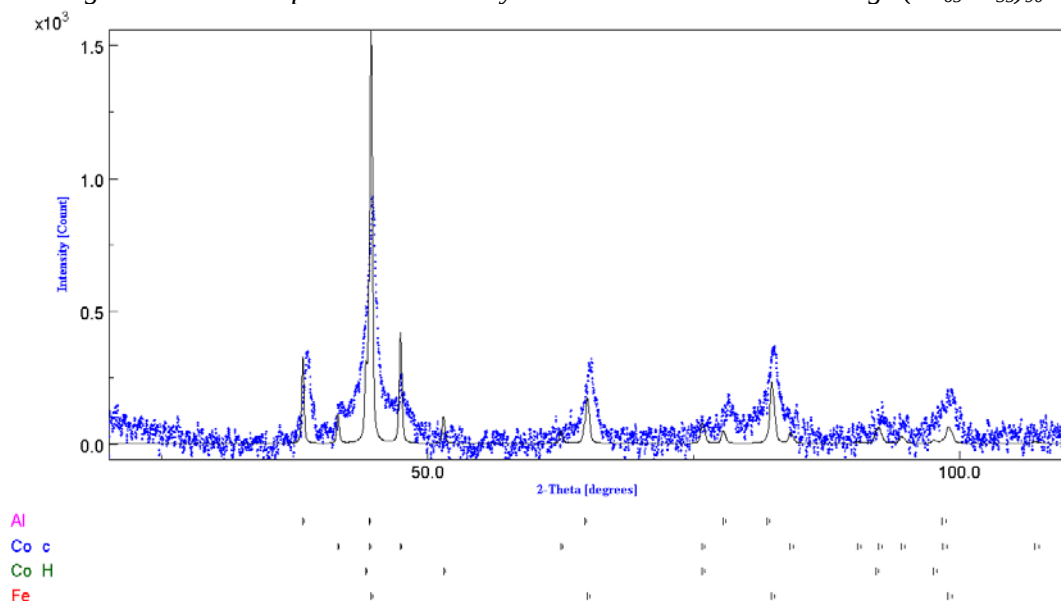


Figure 2.16: Diffractogramme X d'une poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$, après 2 heures de broyage.

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant aux pics du plan 110 à la Figure 2.17; elles montrent leur élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une augmentation des distances interatomiques (paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

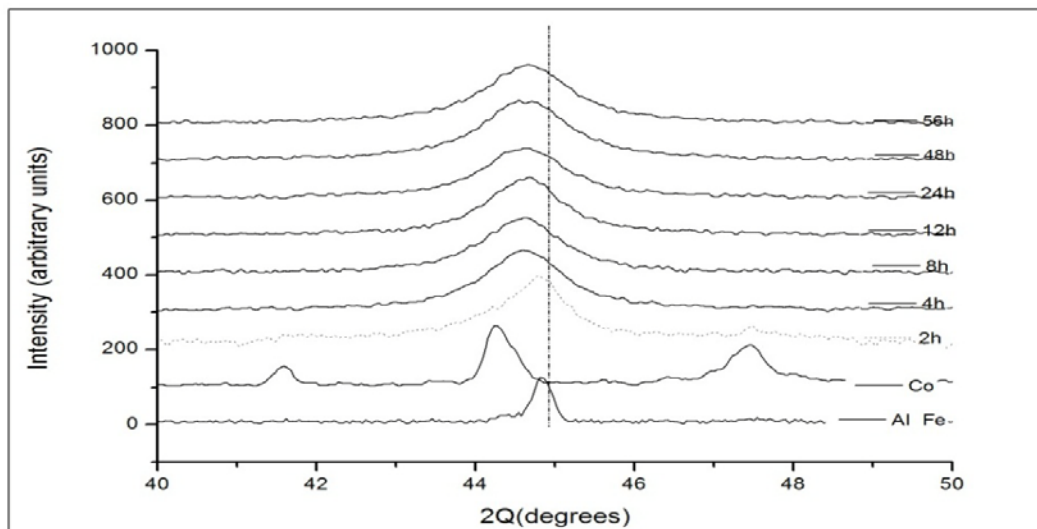


Figure 2.17. Evolution du diffractogramme du pic 110 du $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ en fonction du temps de broyage .

Nous basant sur les résultats obtenus de la formation solide $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ et en gardant les mêmes conditions, on a procédé à l'élaboration d'une deuxième série d'échantillons en augmentant le pourcentage d'aluminium à 30%Al.

La Figure 2.18 montre la cinétique de formation de l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$, on remarque que les pics correspondants au fer, cobalt, aluminium disparaissent en laissant place à l'apparition d'une nouvelle phase au bout de 4 heures de broyage.

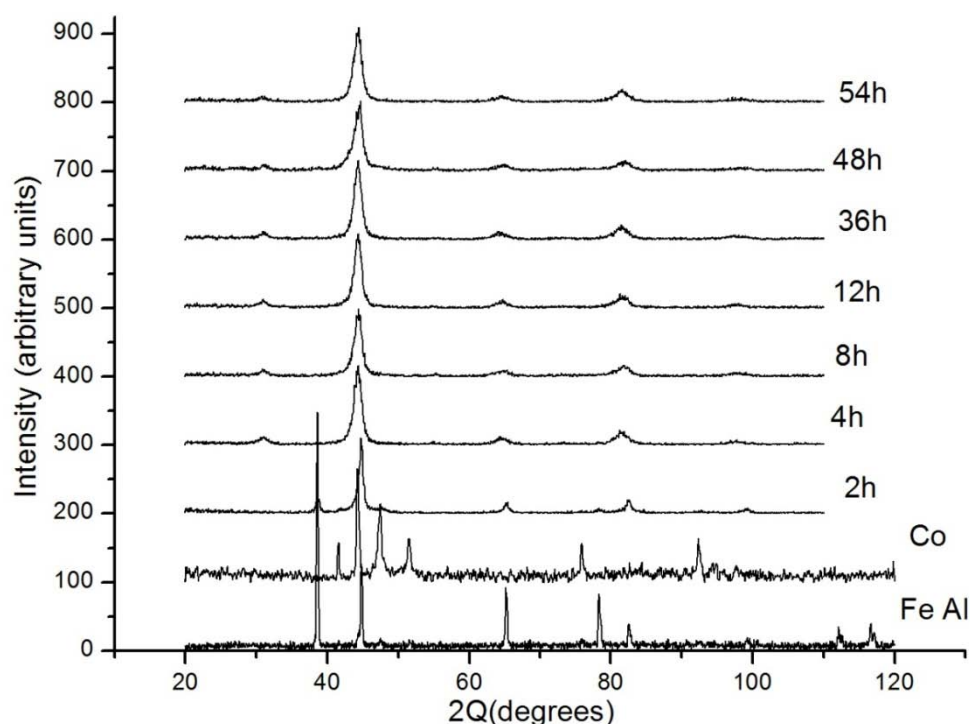


Figure 2.18. Cinétique de la mécanosynthèse en vue d'obtenir l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{70}$.

II.2.2. Influence de la teneur en Aluminium sur les phases formées

En faisant passer le pourcentage d'Al à 30%, l'apparition d'une nouvelle phase nous a poussé à étudier l'influence de la teneur de l'aluminium sur la formation des phases solides. On a préféré de ne décrire que les phases formées après 36h de broyage, en supposant que les conditions d'élaboration restent les mêmes.

Le suivi du changement structural des poudres en fonction du pourcentage d'aluminium représenté sur le diffractogramme Figure 2.19 est divisé en trois catégories comme il sera expliqué au paragraphe suivant. Une première catégorie à 10%Al, une seconde entre 30% et 40% et une troisième entre 50% et 70%.

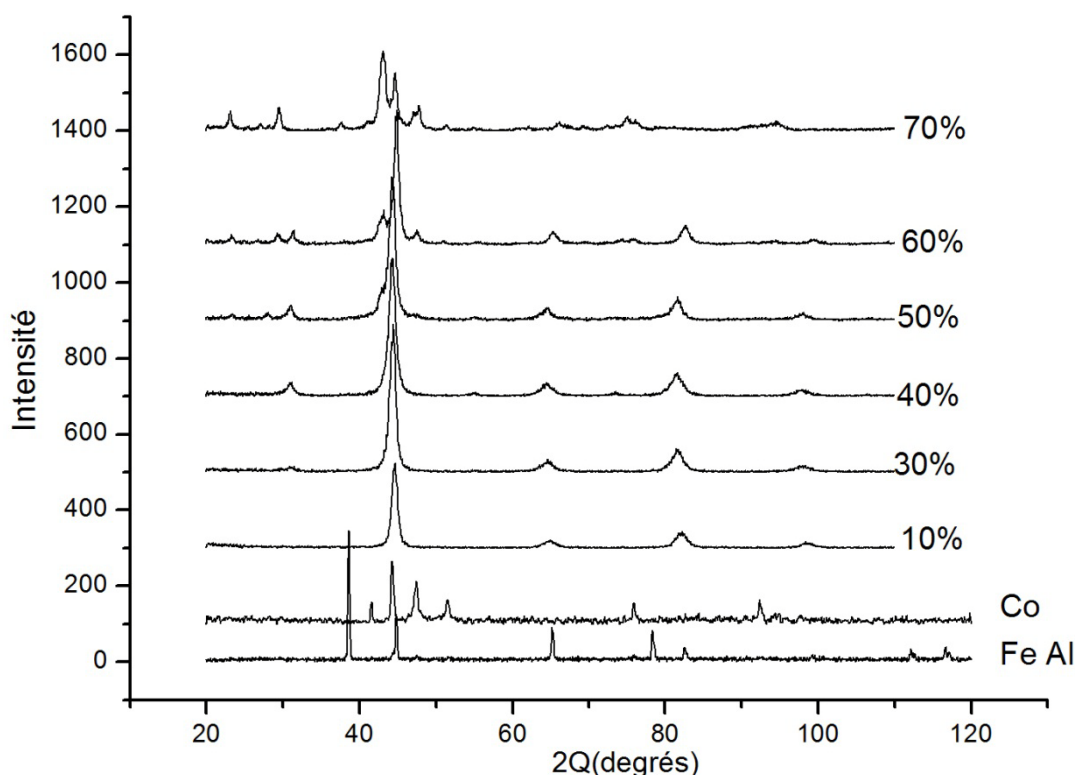


Figure 2.19: Diffractogramme X d'une poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{1-x}Al_x$, $10 \leq x \leq 70$ élaborés par mécanosynthèse.

II.2.2.1. Détermination des phases formées

Pour connaître les phases formées par mécanosynthèse on a utilisé le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) qui est un programme d'analyse de diffraction basé sur la méthode d'affinement Rietveld. Cette méthode est couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques ; elle fut proposée en 1969 par Rietveld et consiste à simuler un diffractogramme du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle cristallographique, par la technique de minimisation des moindres carrés [11], pour se rapprocher le plus possible du diffractogramme expérimental.

Il est important de noter ici que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg particulière [12-13]; elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu préalablement afin que l'affinement puisse se faire.

Les figures (3.11, 3.12, 3.13, et 3.14) donnent les diffractogrammes obtenus par le logiciel MAUD et la possibilité de déduire les différentes phases obtenues après le temps de broyage de 36 h pour différents pourcentages d'aluminium.

Sur les diffractogrammes obtenus et présentés ci-dessous, on remarque que différentes phases de solutions solides sont formées selon le pourcentage d'aluminium dans le mélange après les 36h de broyage; c'est ainsi qu' :

- à 10%Al la phase Fe-Co-Al fait son apparition
- entre 30% et 40%Al les phases Fe-Al et Co-Al apparaissent
- entre 50% à 70%Al les trois phases Al_5Co_2 , Al_5Fe_2 et AlFe se forment

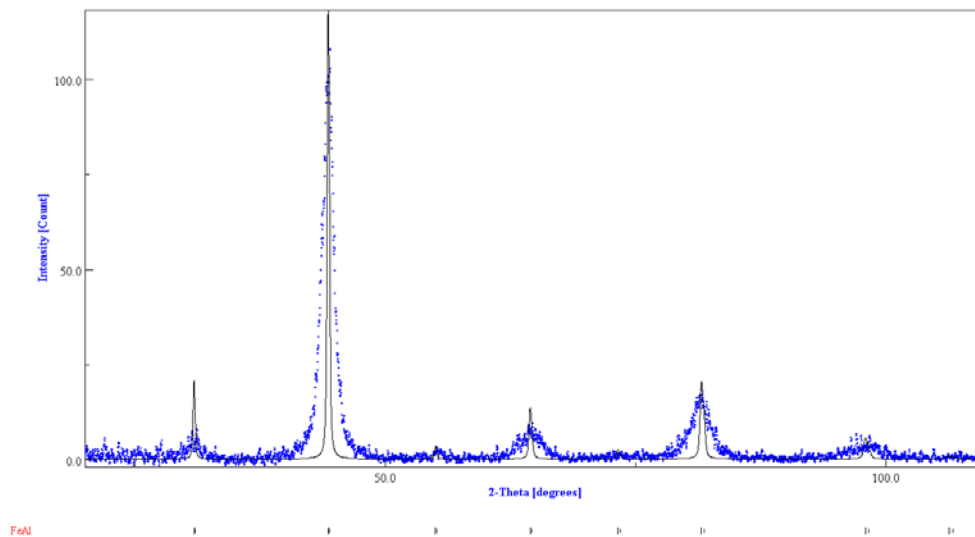


Figure 2.20 : Diffractogramme de la poudre de $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ broyée pendant 36h .

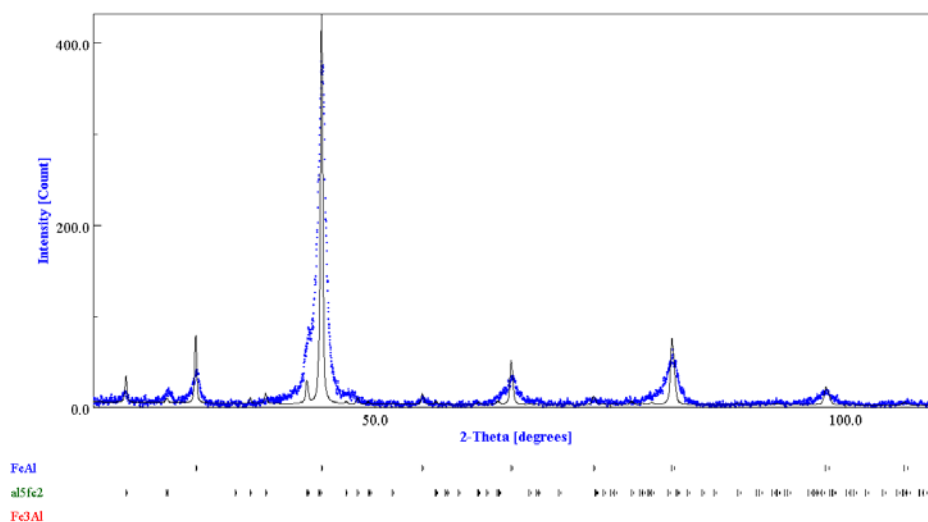


Figure 2.21 : Diffractogramme de la poudre de $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{50}\text{Al}_{50}$ broyée pendant 36h .

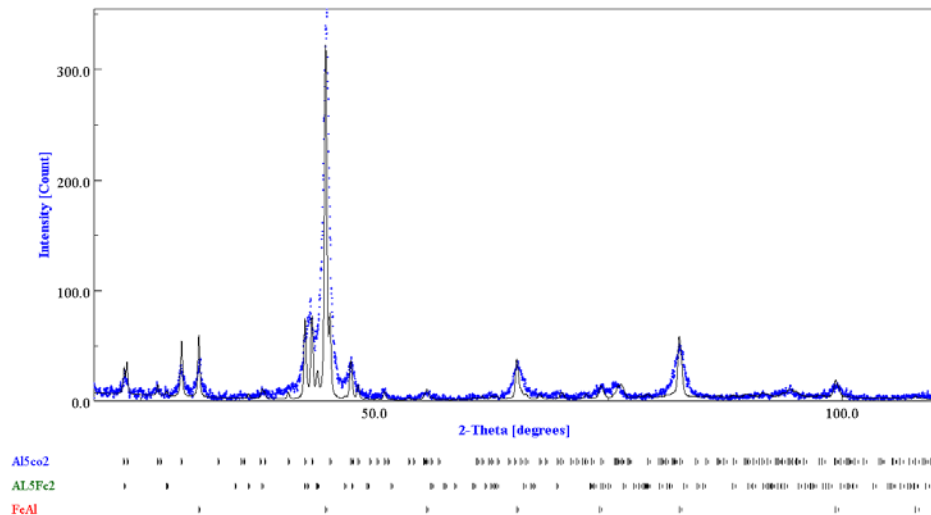


Figure2.22 : Diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{40}Al_{60}$ broyée pendant 36h .

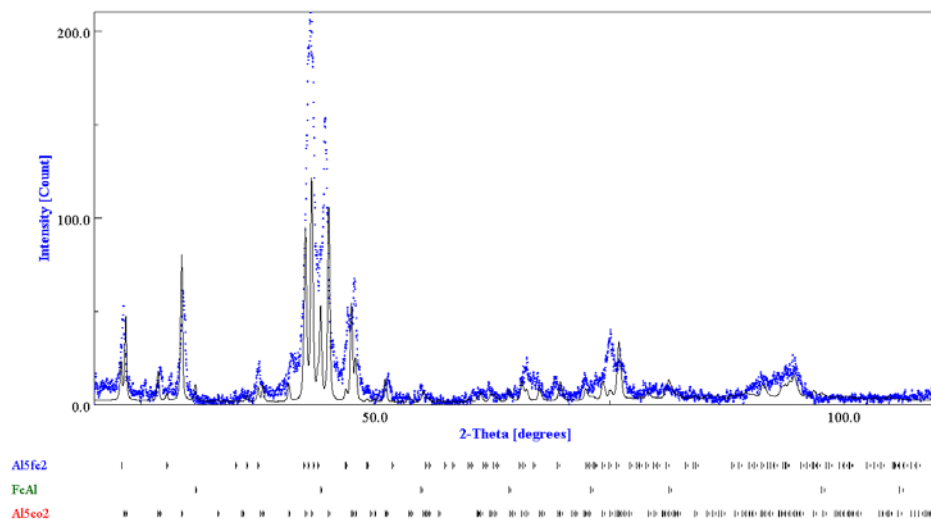


Figure2.23 : Diffractogramme de la poudre de $(Fe_{65}Co_{35})_{30}Al_{70}$ broyée pendant 36h .

II.2.2.3. Raies de diffraction des rayons X

Dans la diffraction des rayons X sur des matériaux polycristallins, les informations de base qu'on traite essentiellement sont les raies de diffraction. L'analyse fine des raies permet d'accéder à trois catégories d'informations: la position, l'intensité (aire de la raie de diffraction) et la forme des raies. Les différents facteurs qui influencent une raie de diffraction sont reportés dans le tableau I-2 précédemment présenté.

Afin de quantifier l'élargissement de la raie de diffraction, deux grandeurs sont communément utilisées, la largeur à mi-hauteur β (FWHM) et la largeur intégrale B. La largeur à mi-hauteur est déterminée en degrés à mi-hauteur nette (soustraction du bruit de fond) du profil de la raie.

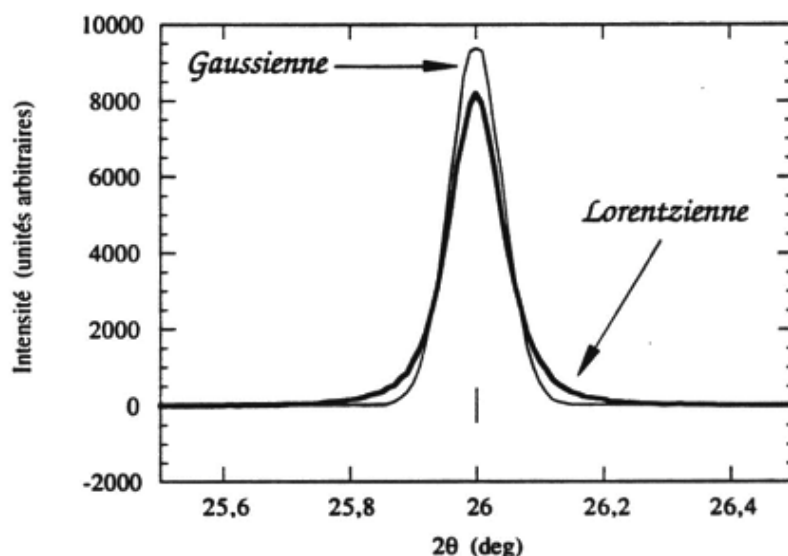


Figure 2.26 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien [13].

L'analyse de l'élargissement des raies de diffraction dû au changement structural du matériau (taille moyenne des domaines cohérents et leur distorsion) suppose que la composante instrumentale soit parfaitement définie.

II.2.2.4.1. L'effet de la taille des cristallites.

P. Sherrer fut le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [12]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) [14,15] à l'intérieur des particules.

En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de la formule de Sherrer.

Cette formule montre que l'élargissement est inversement proportionnel à la dimension apparente des Domaines Cohérents de Diffraction.

$$\beta = \frac{K\lambda}{d \cdot \cos(\theta)} \quad 2.5$$

Avec d : taille moyenne des cristallites

λ : longueur d'ondes des rayons X ;

θ : angle de diffraction du pic ;

β : largeur corrigée à mi-hauteur du pic de diffraction;

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

La méthode de P. Scherrer et la théorie de F. Bertaut ont souvent été vérifiées sur des matériaux bien recristallisés dont la taille des cristaux ne dépassait pas quelques dizaines de nanomètres.

La présence de défauts cristallins se traduit par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

Afin de les dissocier, de nombreux modèles ont été proposés, ils permettent de déduire la taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction ; parmi eux, on trouve :

- le modèle B.E. Warren et B.L. Averbach
- le modèle de Langford
- le modèle de Williamson et Hall

Afin de séparer l'effet de la taille et de la microdéformation de l'élargissement de raie nous avons utilisé un programme conçu pour l'analyse des poudres et basé sur la méthode de Williamson-Hall [11,16] qui permet de séparer les effets liés aux micro-contraintes et à la taille des cristallites; ce programme est dénommé Xpowder.

Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- La taille moyenne des cristallites d à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

La détermination des micro-contraintes et de la taille des cristallites nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale.

La Figure 2.27 montre l'évolution de la taille des cristallites « d » en fonction de la durée de broyage. La dimension moyenne de la taille des cristallites diminue de moitié environ après seulement 2 h. L'extension du temps de broyage jusqu'à 12 h donne une valeur finale de 8 nm ; un temps de broyage plus long ne produit pas une taille de cristallite inférieure à cette valeur. Cette valeur semble donc être l'affinement maximum qu'on peut obtenir par cette méthode.

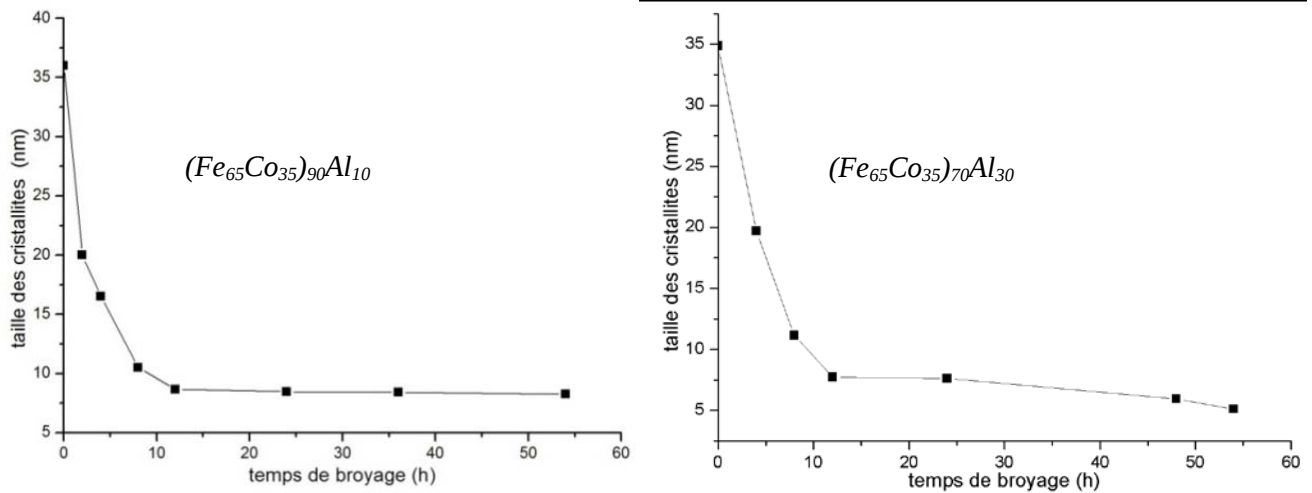


Figure 2.27 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la durée de broyage.

La diminution de la taille des cristallites par mécanosynthèse engendre l'augmentation de la fraction d'atomes associés à une zone interfaciale appelée joint de grain. Cette zone interfaciale est caractérisée par une diversité d'environnement. L'utilisation de la diffraction des rayons X pour l'analyse microstructurale des poudres a permis l'observation d'un important bruit de fond qui peut être attribué à l'augmentation du nombre de ces joints de grains, voir figure (2.25).

II.2.2.4.2. Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure cristalline la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h, k, l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante:

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 2.6$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant ; dans notre cas nous avons procédé au calcul correspondant au plan 110. Le processus de broyage produit soit une grande compression soit une dilatation de la maille ; ce qui fait que les atomes sont placés en dehors de leur position d'équilibre témoignant ainsi de la grande déformation des poudres au cours du broyage.

La Figure 2.28 montre l'évolution du paramètre cristallin de l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ en fonction du temps de broyage. On remarque une augmentation rapide du paramètre de maille en fonction du temps jusqu'à 8 heures de broyage et une

certaine saturation au-delà. Ce comportement s'explique, dans la partie ascendante, par la diffusion du cobalt et de l'aluminium dans la matrice du fer et aux déformations induites au cours du broyage. L'obtention de la saturation s'explique par un équilibre dynamique entre les effets du broyage (défauts, distorsion du réseau cristallin, réduction de taille des cristallites, etc...) et la restauration du matériau (élimination des défauts).

Par contre, le paramètre de maille d'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ représenté à la figure 2.29 a un comportement tout à fait différent caractérisé par une chute brutale pendant les douze premières heures de broyage puis une remontée qui coïncide avec un décalage des pics vers les angles les plus élevés comme le montre la figure.

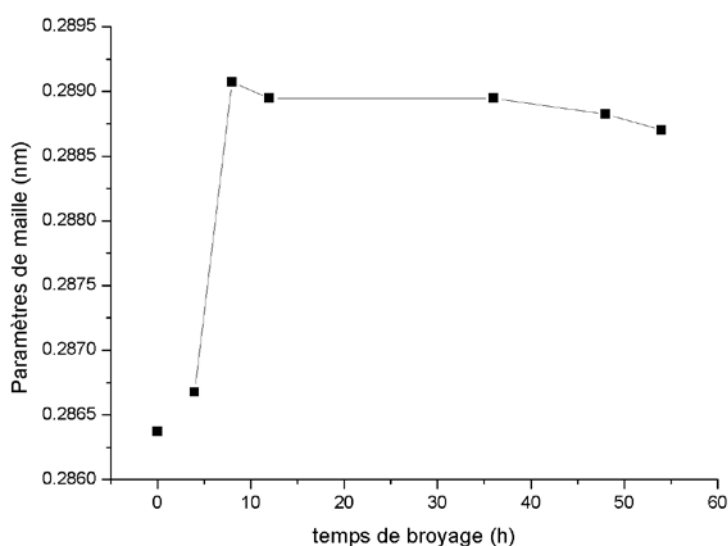


Figure 2.28 : Evolution du paramètre de maille $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$ en fonction de la durée de broyage.

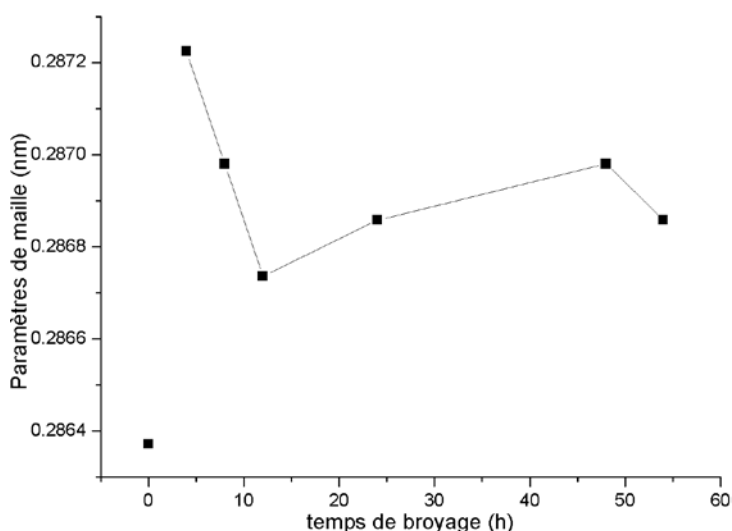


Figure 2.29 : Evolution du paramètre de maille $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction de la durée de broyage.

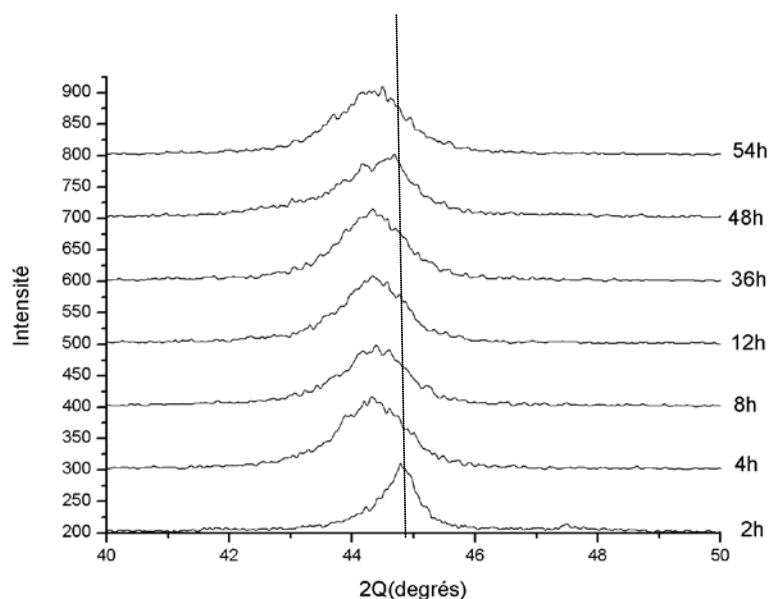


Figure 2.30 : Evolution du diffractogramme du pic 110 du $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ en fonction du temps de broyage.

II.2.3. Spectrométrie Mössbauer

La résonance gamma nucléaire, ou spectrométrie Mössbauer, fut découverte par R. Mössbauer lors de ses travaux sur des atomes d'Iridium en 1958. C'est une technique non destructive qui utilise le rayonnement nucléaire. Elle permet de connaître la structure cristallographique de l'échantillon ainsi que ses propriétés magnétiques et conduit à la mesure d'interactions hyperfines [17].

C'est une méthode analogue à la résonance atomique. Elle ne peut pas être utilisée avec n'importe quel matériau ; elle est limitée à quelques isotopes de composés solides comme le fer, l'étain, le nickel, le zinc.

Dans un solide, les noyaux sont liés au réseau. Par conséquent, l'énergie de recul et la quantité de mouvement de recul du noyau, au cours du processus d'émission ou d'absorption, sont transmises au réseau dont elles vont modifier l'énergie de vibration. Tout se passe comme si une fraction f des noyaux (appelée fraction résonante ou facteur de Lamb-Mössbauer) est liée rigidement au réseau.

La figure 2.31 montre comment se passe l'émission et l'absorption pour cette fraction f d'atomes donnée par l'expression :

$$f = e^{-K^2 \langle x^2 \rangle} \quad 2.7$$

où $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

L'isotope utilisé dans notre cas est le ^{57}Fe : seules les phases contenant l'élément Fe sont caractérisées.

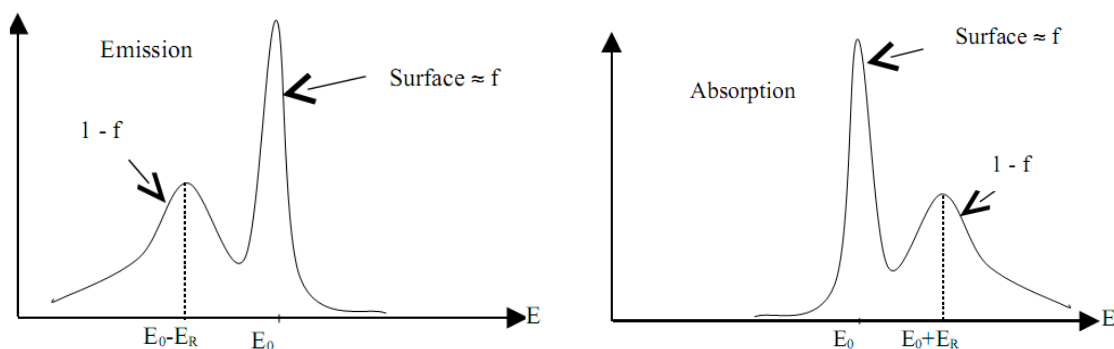


Figure 2.31: Emission et absorption pour la fraction f [18].

II.2.3.1. Interactions hyperfines

La spectrométrie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre un état fondamental et un état excité d'un atome absorbeur de rayonnement « Mössbauer » à partir d'un rayonnement émis par un noyau source.

Un échantillon est bombardé par un rayonnement γ ; pour cela, on dispose d'une source de ^{57}Fe (Rh) émettant un rayonnement continu, et on fait osciller la source par oscillations. Un détecteur se trouve derrière l'échantillon et enregistre les variations du flux de photons en fonction de la vitesse de la source (Figure 2.32). La courbe d'absorption est décrite par une Lorentzienne.

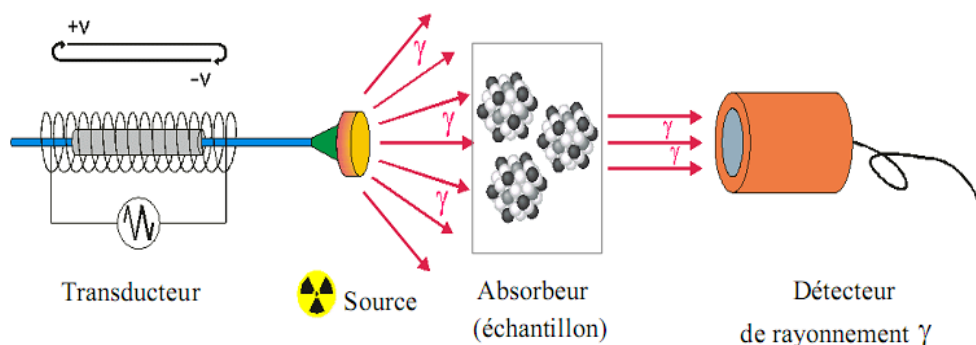


Figure 2.32 : Illustration expérimentale de spectrométrie Mössbauer [18].

Dans la matière, les atomes sont généralement soumis à des champs électriques et magnétiques, créés par leur environnement électronique et qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions nucléaires hyperfines. Dans la pratique «Mössbauer», les trois seules interactions prises en compte sont:

- l'interaction monopolaire électrique qui engendre le déplacement isomérique δ ;

- l'interaction dipolaire magnétique, qui dépend du champ interne hyperfin H . (effet Zeeman nucléaire);
- l'interaction quadripolaire électrique, qui engendre la séparation (ou écart) quadripolaire ΔE_Q ou le décalage quadripolaire 2ϵ .

Ces trois types d'interactions peuvent agir simultanément sur le noyau (Figure 2.33)

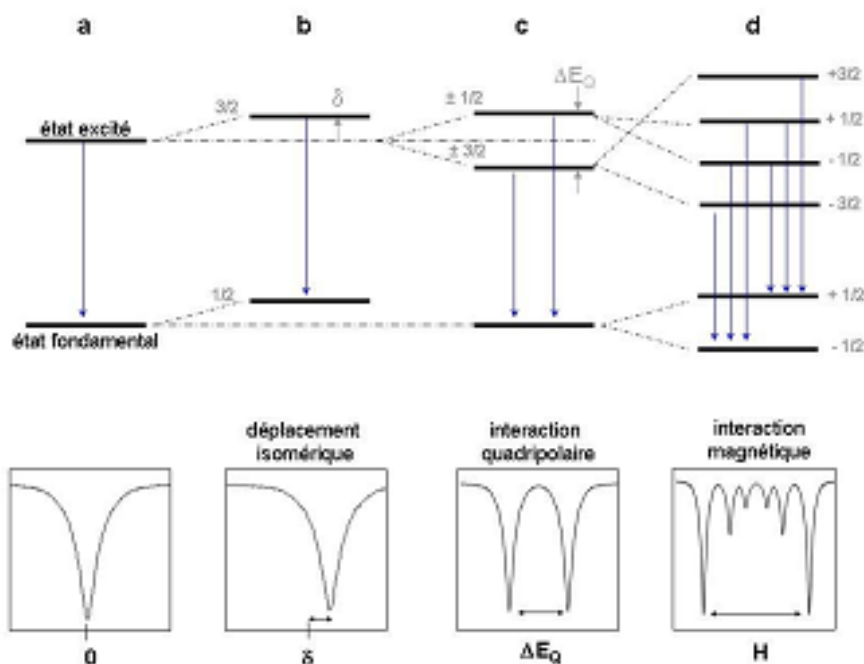


Figure 2.33 : déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines et effets sur le spectre Mössbauer dans le cas d'une transition entre états de spin $1/2$ et $3/2$ dans le fer; a) noyau, b) interaction mono polaire électrique, déplacement isomérique, c) interaction quadripolaire électrique, d) interaction dipolaire magnétique [18].

II.2.3.1.1. Déplacement Isométrique δ (mms⁻¹) ou effet de taille

Ce déplacement correspond à la différence d'énergie entre les noyaux émetteur et absorber résultant d'effets incluant des différences dans l'état de valence qui résulte lui-même de la pénétration des électrons S dans le noyau. Il est lié à la densité électronique dans le noyau et au rayon quadratique moyen. Les électrons internes au noyau sont soumis à un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui qui existerait si le noyau était ponctuel. La connaissance du déplacement δ fournit des informations sur la valence de l'élément considéré et la configuration électronique de l'atome résonnant.

Expérimentalement, une seule raie est observée et est décalée par rapport à l'origine du fait du déplacement isométrique. Ce déplacement global des raies Mössbauer est dépendant de la température.

Le déplacement isométrique est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour le fer.

II.2.3.1.2. Séparation quadripolaire ΔEQ (mms-1) ou effet de forme

L'effet de forme ou effet quadripolaire représente l'interaction entre le moment quadripolaire des noyaux et le gradient du champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. Il représente la dissymétrie de densité électronique autour du noyau et caractérise l'environnement de l'atome sondé.

L'effet quadripolaire est influencé par tout ce qui modifie le gradient du champ électrique au niveau du noyau. Ce paramètre permet donc la caractérisation de défauts, d'effets de déformation et d'anisotropie comme les orientations préférentielles. Le spectre expérimental présente un doublet [19].

II.2.3.1.3. Champ magnétique hyperfin: H (Tesla)

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'interaction du moment magnétique avec l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Six raies sont observées. L'éclatement de ces raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau [18].

L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin H_{hyp} qui a plusieurs origines (polarisation, contribution dipolaire, contribution orbitale et électrons de conduction). En suivant l'évolution du champ hyperfin en fonction de la température on peut rendre compte des transitions magnétiques [19]. Pour connaître l'arrangement magnétique des moments du fer, il est nécessaire de travailler en présence d'un champ magnétique extérieur H_{ext} et de la forme du spectre (champ magnétique effectif H_{eff} et intensités des raies intermédiaires) qui permettent alors de remonter à la configuration magnétique hors champ. Ainsi, le champ effectif s'écrit

$$H_{eff} = H_{ext} + H_{hyp} + H_d + H_l \quad 2.8$$

Où H_d et H_l représentent le champ démagnétisant et de Lorentz. Dans le cas des nanoparticules isolées, les deux termes H_d et H_l deviennent significatifs et la présence d'un champ extérieur permet généralement de s'affranchir des fluctuations superparamagnétiques.

II.2.3.2. Influence de la taille des particules sur le facteur d'absorption f

Dans le cas des petites particules, plusieurs phénomènes vont contribuer à une modification de la valeur du facteur f [18]. Du fait de la réduction de la taille, on observe tout d'abord une diminution de l'absorption au sein même de la particule, liée à

un affaiblissement du réseau (diminution de la cohésion structurale). De plus, les atomes de surface étant moins fortement liés que les atomes du centre (bulk), leur capacité à contrecarrer l'absorption du rayonnement s'en trouve fortement affectée. Ce phénomène peut plus être négligé dans le cas de particules nanométriques car la proportion d'atomes de surface devient comparable à celle des atomes du bulk.

L'effet Mössbauer n'apparaît que si f n'est pas trop petit. Pour cela, il faut une température de l'échantillon aussi basse que possible et un déplacement faible des atomes devant la longueur d'onde du rayonnement. Par conséquent, l'effet Mössbauer ne peut être observé dans les gaz et les liquides ; il est observable dans les solides cristallins et amorphes et les solutions gelées.

Dans le cas de petites particules, pour des tailles inférieures à un certain seuil on observe une diminution de l'absorption au sein même de la particule liée à la diminution de la cohésion structurale.

On peut ainsi définir, pour une particule isolée, une taille critique pour l'observation de l'effet Mössbauer. Toute fois, si les particules sont agglomérées, il est possible d'observer un effet pour des particules plus petites que cette taille critique, l'énergie étant ainsi répartie sur l'ensemble de l'agglomérat. De même, si ces particules sont dispersées dans une matrice solide, la diminution de leur mobilité permettra une meilleure observation du phénomène de résonance. La valeur du facteur f est ainsi fortement dépendante du mode d'élaboration des nanoparticules ainsi que de leur conditionnement (nanograins compactés, nanoparticules précipitées dans une matrice ou immobilisées dans une résine).

II.2.3.3. Phénomènes de relaxation

Lorsque le moment magnétique d'un atome fluctue librement, le champ hyperfin perçu par son noyau résulte de la moyenne temporelle de l'induction magnétique instantanée créée par la distribution des charges électroniques. Selon le temps caractéristique des fluctuations du moment magnétique atomique, la valeur moyenne du champ hyperfin peut être nulle.

II.2.3.3.1. Le paramagnétisme

Si on considère un échantillon de fer massif, à température ambiante cet échantillon est ferromagnétique. Les moments magnétiques associés à chaque atome de cet échantillon sont ordonnés et ne peuvent fluctuer. La valeur du champ hyperfin perçu par les noyaux de fer est de 33.0 Tesla.

Au-delà, de la température de Curie du Fer ($T_c = 770^\circ\text{C}$), l'échantillon devient paramagnétique ; les moments magnétiques sont désordonnés et fluctuent librement par agitation thermique. Dans ce cas le champ hyperfin moyen perçu par les noyaux de fer est nul. Le spectre est alors constitué d'un doublet paramagnétique.

II.2.3.3.2. Le superparamagnétisme

Lorsque la taille des grains d'un matériau magnétique devient inférieure à quelques dizaines de nanomètres l'énergie d'agitation thermique n'est plus négligeable devant l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. Le champ magnétique perçu par les noyaux de fer est le résultat d'une moyenne temporelle, et la valeur du champ hyperfin mesuré varie entre 0 et 33.0 T selon le temps caractéristique des fluctuations de l'aimantation. Si la fréquence de ces fluctuations est très élevée, le champ hyperfin mesuré est nul et le matériau apparaît globalement paramagnétique. C'est le phénomène de superparamagnétisme.

La forme du spectre Mössbauer pour de tels matériaux résulte donc de la compétition entre l'agitation thermique et l'énergie magnétocristalline, en relation avec le temps caractéristique de mesure (de l'ordre de 10^{-9}s). En dessous d'un certain seuil de température, lié au temps de mesure, l'anisotropie magnétocristalline domine l'agitation thermique et le spectre Mössbauer se présente sous la forme d'un sextuplet. Au-dessus de cette température, le spectre se compose d'un doublet ou d'un singulet, le champ hyperfin étant nul.

II.2.4. Analyse expérimentale

Des spectres à 300 K (température ambiante) et à 77 K (température minimale disponible) ont été réalisés pour chaque temps de broyage afin de voir l'effet de la température sur le spectre Mössbauer.

On présente ci-après les résultats de l'étude faite sur les échantillons $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{90}\text{Al}_{10}$, et $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{30}\text{Al}_{70}$ obtenus par mécanosynthèse correspondants à la formation des phases solides FeCoAl, Al_5Co_2 et Al_5Fe_2 ; la phase AlFe ayant un comportement paramagnétique [15] ne sera pas représentée.

On constate sur le spectre Mössbauer figure 2.34 que l'intensité du sextuplet magnétique est faible tandis que celle de la composante centrale est importante.

Les spectres montrent qu'une grande proportion d'atomes de fer de l'échantillon baigne dans un environnement paramagnétique en présence d'une phase magnétique.

On remarque également sur ce spectre la présence d'épaulements sur les deux raies externes du sextuplet. Ces épaulements sont dus à la présence d'une contribution magnétique dont le champ hyperfin est inférieur à celui du fer pur (33.0 T) et sont associés à la présence d'atomes d'aluminium dans l'environnement du fer.

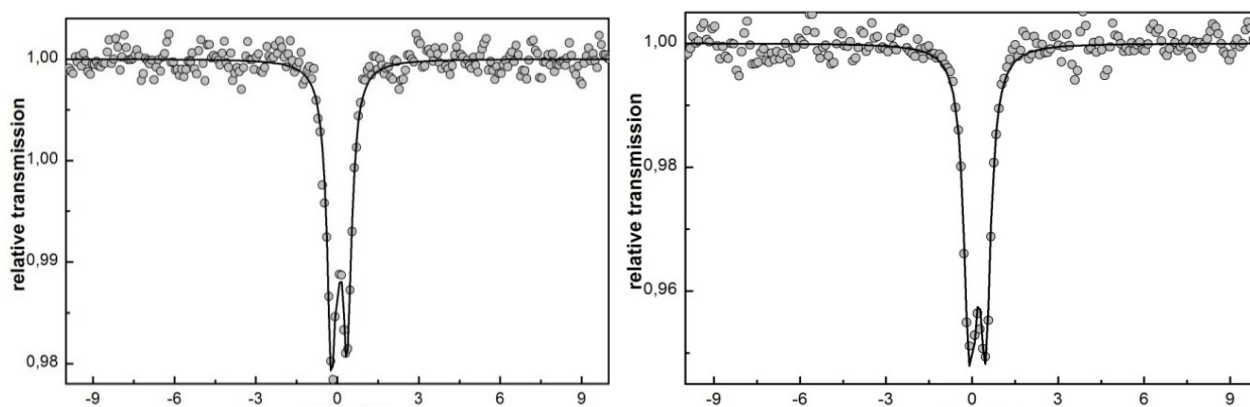


Figure 2.34 : Spectres Mössbauer obtenus pour l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ (a) 300K, (b) 77K.

Figure 2.35: Le spectre Mössbauer est constitué de la composante paramagnétique seulement ; la totalité des atomes de fer se trouve alors dans un environnement paramagnétique.

Le spectre obtenu correspond aux atomes de fer ayant un environnement important en atomes d'Al. L'état magnétique d'un atome de fer est déterminé par la nature des atomes les plus proches. L'état magnétique du Fe dépend de son voisinage en nature et en nombre.

Le singulet est attribué à la présence de la phase γ -Fe paramagnétique à température ambiante.

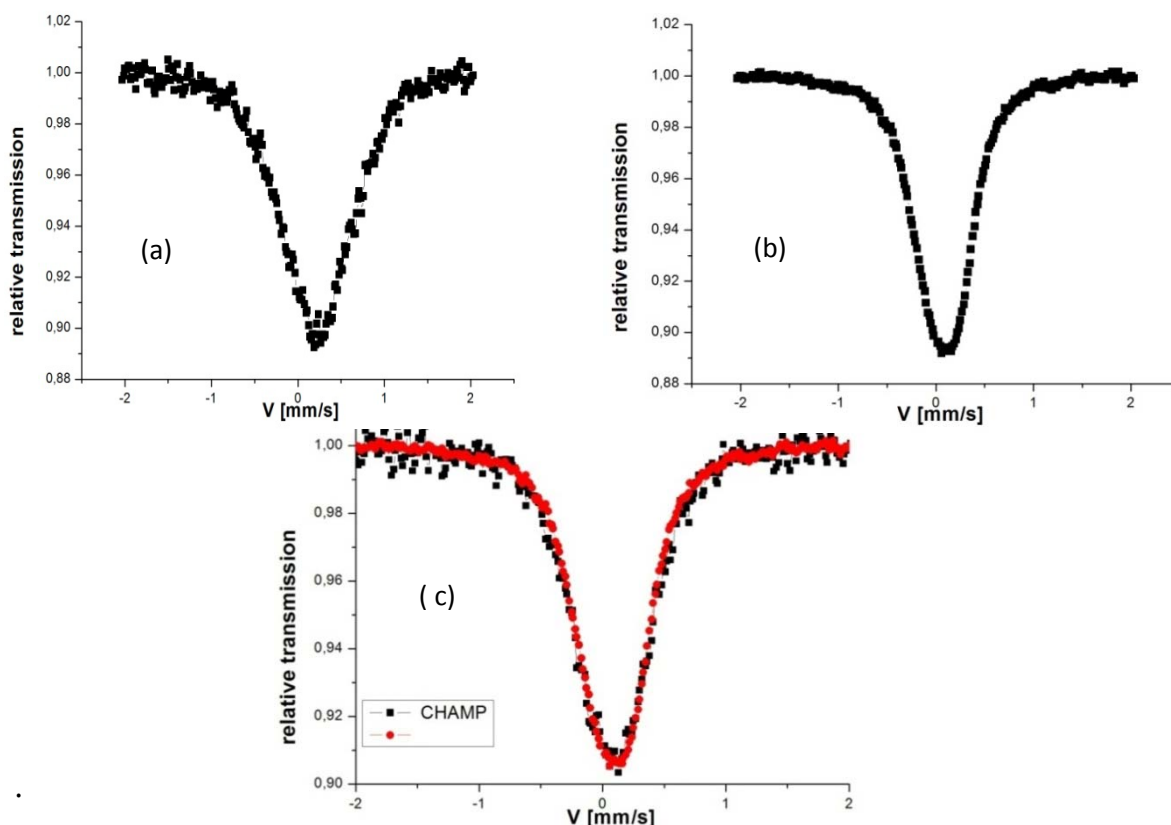


Figure 2.35 : Spectres Mössbauer obtenus pour l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{30}Al_{70}$ (a) 300K, (b) 77K (c) en présence d'un champ magnétique

II.2.5. Essai mécanique

II.2.5.1. Dureté Vickers

Les propriétés mécaniques des matériaux sont très importantes car elles conditionnent leur aptitude à de mise en forme et leur comportement en service dans des applications diverses. L'influence de la taille des cristallites sur les propriétés mécaniques des alliages $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ est analysée par la micro-dureté Vickers Hv.

Les résultats des mesures de micro-dureté Vickers présentées sur la figure 2.36 ont été effectuées sur des échantillons massifs, nous remarquons une augmentation de la micro-dureté Hv au fur et à mesure que la taille des cristallites diminue, phénomène qui confirme bien la relation de Hall-Petch dans un matériau polycristallin, la limite de rupture augmente quand la taille des grains diminue cette taille atteint son minima et se stabilise au bout de 24 heures de broyage.

Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible (quelques nanomètres ou amorphe), cette loi n'est plus vérifiée [20]. En effet, si la taille des grains

devient très petite, la densité des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes du même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes.

Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace intergranulaire (,) deviennent prédominants et régissent un comportement tribologique macroscopique de l'échantillon. La déformation plastique provient alors essentiellement d'un grand nombre de petits événements de glissement dans les joints de grains. Cet effet d'adoucissement des matériaux nanocristallins est aussi appelé (effet Hall-Petch inverse) qui explique la décroissance de la dureté au-delà de 24 heures de broyage.

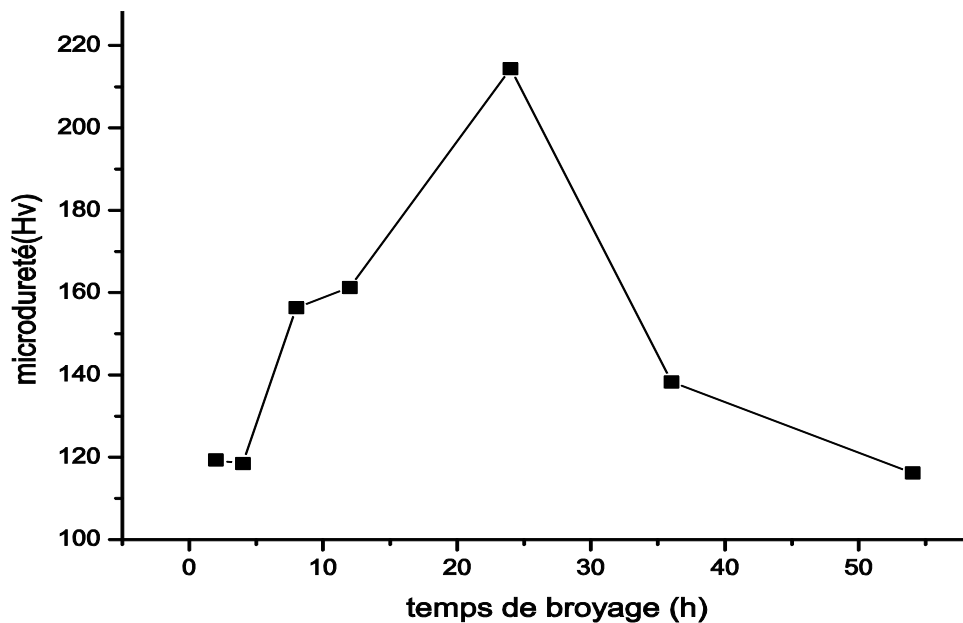


Figure2.36. Variation de la micro-dureté en fonction du temps de broyage.

Bibliographies

- [1] Rosemann, H., Ellerbrock, H.G., Grinding technology for cement production development, situation and outlook, ZKG International, V51, N2, pages 51,1998.
- [2] Dombrowe, H., Hoffman, B., Scheibe, W., Mode of action and possibilities for use of grinding aids, ZKG International, V35, N11, pages 571-580 (1982).
- [3] E.Romilliat, thèse, Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2006.
- [4] Mio, H., Kano, J., Saito, F., Kaneko, K., Effects of rotational direction and rotation-torevolution speed ratio in planetary ball milling, Materials science and engineering A Structural Materials Properties Microstructure and Processing, A332, pages 75-80 2002.
- [5] Opoczky, L, Milling of hard materials in ball mills, Keramishe Zeitschrift, V31, N7, pages 390-391, 1979 .
- [6] Beke, B., Difficultés et limites du broyage fin par voie sèche, Silikattechnik, V24, N4, pages 114-116, 1973.
- [7]] S.Bergheul, A.Haddad, A.Tafat and M.Azzaz , Magnetic microwave and absorbing properties of Fe-Co alloy synthesised by mechanical alloying process IJMMP, Vol1, n3-4, pp. 334-340.2006
- [8] H. Jagodzinski, The Role of Munich in X-Ray Crystallography and the Development of Powder Diffraction, Materials Science Forum V79-82, 1991
- [9] Klug H.P. & Alexander L.E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed (New York: Wiley) 1974.
- [10] Hill R.J. and Howard C.J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method, Journal of Applied Crystallography V20, pages 467-474, 1987.
- [11] W.I.F. David, K. Shankland, L.B. Mc.Cusker, Ch. Baerlocher, Structure Determination from Powder Diffraction Data, Oxford Uni Press Inc., New York 2002
- [12] Profile shape functions in Rietveld refinements, R. A. Young and D. B. Wiles Journal of Applied Crystallography V15, pages 430-438, Part 4, 1982
- [13] Wertheim, G. K.; Butler, M. A.; West, K. W.; Buchanan, D. N. E; Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, Review of Scientific Instruments, V45, pages 1369 – 1371, 1974
- [14] Vladimir Novikov, concise dictionary of materials science Structure and Characterization of Polycrystalline Materials, CRC Press LLC Washington.2003

- [15] V. Hauk and Ch. Genzel, Structural and Residual Stress Analysis by Non destructive Methods, Elsevier, p435, 1997
- [16] J. B. Hastings, W. Thomlinson and D. E. Cox, Synchrotron X-ray powder diffraction, Journal of Applied Crystallography, V17, pages 85-95, Part 2, 1984
- [17] JANOT.C, L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson,1972.
- [18]B. Fultz, H. Hamdeh and J. Okamoto. Hyperfine magnetic fields in Fe-Co alloys and their temperature dependences. Hyperfine Interactions V54, pages 799-804, 1990.
- [19]V.V. Ovchinnikov, Mössbauer analysis of the atomic and magnetique structure of alloys, Cambridge International Science Publishing, p 286, ISBN 10: 1-904602-13-4, 2006.
- [20] Les Nanotechnologies, M. Wautelet et coll., Editions Dunod, ISBN 2-10-007954-9,2003.

Chapitre III

Magnétisme

III. Introduction

Les plus anciens objets magnétiques (perles tubulaires) ont été retrouvés dans des tombes sumériennes et égyptiennes au quatrième millénaire avant Jésus-Christ. Les chinois et les grecs de l'antiquité ont été les premiers à constater les propriétés que possèdent certaines pierres à attirer des objets contenant du fer. Ces objets en fer une fois mis en contact avec ces pierres acquéraient à leur tour le pouvoir d'attirer d'autres objets en fer. Ces pierres appelées « magnétite » sont constituées d'oxyde de fer. Vers le 2^{ème} siècle, les chinois ont exploité la propriété qu'a une aiguille métallique aimantée de s'orienter constamment vers la même direction ; c'est la naissance de la boussole. Les premiers traités de magnétisme ont été rédigés vers 1600 par l'anglais William Gilbert. C. A. Coulomb a réalisé les premières mesures de forces magnétiques s'exerçant sur deux charges magnétiques, puis Hans Oersted a établi le lien entre l'électricité et le magnétisme en observant que l'aiguille magnétique est déviée par un courant parcourant un fil conducteur situé à proximité de cette aiguille. W. Thomson a découvert l'effet magnétorésistance qui consiste en la propriété qu'ont certains matériaux de présenter une résistance qui évolue lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Enfin S.A. Goudsmit et G. E. Uhlenbeck ont montré en 1925 que l'électron se comporte comme un aimant [1].

L'utilisation des matériaux magnétiques a permis de nombreuses applications parmi lesquelles le moteur électrique, le transformateur, les freins à lévitation, les outils de communication, les moyens de stockage de l'information (augmentation des capacités des disques durs et des mémoires de type flash).

Ce chapitre a pour objectif de fournir les éléments de base nécessaires pour comprendre le comportement des matériaux magnétiques et plus particulièrement les alliages magnétiques nanocristallins.

III.1. Identification du domaine

Le magnétisme de la matière est source de propriétés variées qui sont à la base d'utilisations diverses. Les propriétés intrinsèques d'un matériau sont la température d'ordre magnétique (température de Curie), l'aimantation spontanée et l'anisotropie

magnétique. Pour la grande majorité des applications, la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés doivent être à base des éléments de transition Fe, Co, Ni et Mn.

La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation spontanée tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co. La coercitivité est une autre propriété essentielle qui intervient dans la représentation de l'intensité du champ magnétique appliquée dans le but de renverser l'aimantation spontanée. Elle est liée à l'anisotropie magnétique et c'est une propriété extrinsèque du matériau dont la structure agit sur elle de façon critique [2].

Selon leur coercitivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux ; les doux, les durs et les matériaux pour l'enregistrement magnétique. Deux autres catégories de matériaux sont caractérisées par le fait que l'une de leurs propriétés physiques dépend de leur état magnétique ; les matériaux magnétorésistifs ont leur résistivité qui dépend de l'aimantation et les matériaux magnétostrictifs dont ce sont les dimensions qui en dépendent.

Afin de mieux connaître le matériau dont nous disposons, rappelons brièvement les propriétés du magnétisme qui nous intéressent dans le cas de matériaux massifs (diamagnétisme, paramagnétisme et ferromagnétisme) puis présentons quelques aspects du magnétisme des nanostructures utiles pour notre travail, notamment les différentes énergies d'anisotropie que l'on peut rencontrer dans le cas des nanomatériaux magnétiques et les problèmes d'interaction entre particules.

Les propriétés magnétiques d'un solide dérivent de sa structure cristallographique et du moment magnétique d'un atome libre qui a trois origines principales:

- Le spin de l'électron,
- Le moment cinétique orbital de l'électron par rapport au noyau,
- La variation du moment orbital créée par l'application d'un champ magnétique.

Les états électroniques d'énergie d'un atome peuplé par un nombre pair d'électrons ne contribuent pas au magnétisme car leurs spins s'annulent. Dans les métaux comme le Cobalt, le Nickel ou le Fer, l'origine du magnétisme est due en premier lieu à l'existence d'électrons célibataires sur la couche 3d des ions métalliques. Ces électrons induisent un moment porté par chaque atome

III.1.1. Principaux types de comportement magnétique des matériaux

Un atome libre est dit magnétique s'il porte un moment magnétique permanent avec un module constant. Un matériau est formé d'atomes magnétiques ou non magnétiques et son aimantation ou pas est la résultante des moments magnétiques des atomes. Le moment magnétique dépend de l'environnement magnétique de chaque atome à savoir la nature et la position des atomes voisins, et éventuellement de la température et du champ magnétique appliqué. Le diamagnétisme, le paramagnétisme, et le ferromagnétisme sont les principaux types de comportements.

III.1.2.1. Le diamagnétisme

Le diamagnétisme décrit le magnétisme d'un matériau formé d'atomes sans moment magnétique. L'aimantation M induite dans ce matériau par un champ magnétique H appliqué, est très faible et s'oppose à ce dernier. La susceptibilité magnétique χ_d est négative et est définie par la pente pratiquement constante de la courbe d'aimantation $M(H)$:

$$\chi_d = \frac{dM}{dH} \quad 3.1$$

Elle est indépendante de la température et du champ appliqué (voir annexe2). Le diamagnétisme a pour origine les modifications du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ magnétique. Le comportement diamagnétique est observé généralement pour les matières organiques, et pour certains métaux tels que l'argent, l'or, ou le cuivre [3].

III.1.2.2. Paramagnétisme

C'est un comportement classique des éléments de transition et des terres rares. Chaque ion ou atome possédant un ou plusieurs électrons célibataires est porteur d'un moment magnétique localisé sur cet atome. Dans un matériau paramagnétique, les moments sont désordonnés et sans corrélation entre eux. La susceptibilité paramagnétique χ , est faible et est toujours positive (Figure3.1). Cette susceptibilité est indépendante de la température dans la mesure où la bande de conduction est large.

Pour les métaux de transition, tels que ceux de la série 4d, les bandes sont

étroites et la densité d'état est plus élevée que celle des métaux nobles [4-5]. La susceptibilité résultante est positive et le matériau est paramagnétique. Les effets magnétiques les plus importants sont observés dans des solides qui comportent des ions dont les couches atomiques ne sont pas saturées, ils portent donc un moment magnétique. Dans ce cas, il est observé un paramagnétisme important qui augmente encore plus inversement à la température

$\chi = C/T$, c'est le paramagnétisme de Curie.

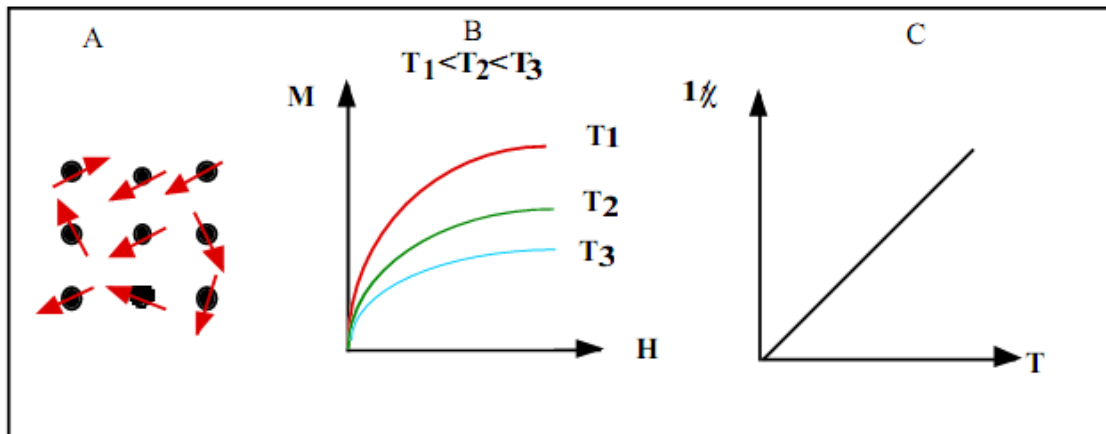


Figure 3.1 : Paramagnétisme des atomes libres. (a) Les moments magnétiques portés par les atomes sont orientés aléatoirement. (b) variation de l'aimantation M en fonction du champ magnétique H appliqué, à différentes températures. (c) variation de l'inverse de la susceptibilité χ en fonction de la température [4,6].

Un champ magnétique appliqué à un matériau paramagnétique induit une orientation moyenne des moments magnétiques selon la direction du champ et une aimantation résultante apparaît. Cette aimantation diminue lorsque la température augmente, c'est l'agitation thermique qui lutte contre l'orientation moyenne des moments magnétiques. Les variations de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué deviennent de plus en plus linéaires quand la température augmente. Dans le cas où le matériau est un paramagnétique idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie de manière proportionnelle à la température: c'est la loi de Curie. Dans le cas de matériaux réels et donc non idéaux, cette loi n'est pas toujours vérifiée, notamment à basse température.

III.1.2.3. Ferromagnétisme

Il existe d'autres matériaux pour lesquels expérimentalement le paramagnétisme dévie fortement de la loi de Curie à basse température, il existe parfois une aimantation spontanée (Figure 3.3): le solide garde un moment magnétique non-nul même si le

champ magnétique appliqué est coupé [7].

$$M(H) \rightarrow M_0 \neq 0 \quad 3.2$$

L'existence de cette aimantation spontanée M_0 peut être expliquée par la mise en ordre des moments magnétiques. Ces matériaux mettent en évidence un comportement collectif des moments magnétiques qui est induit par des interactions entre moments voisins, il correspond à un alignement parallèle de tous les spins, c'est le ferromagnétisme (voir annexe 2).

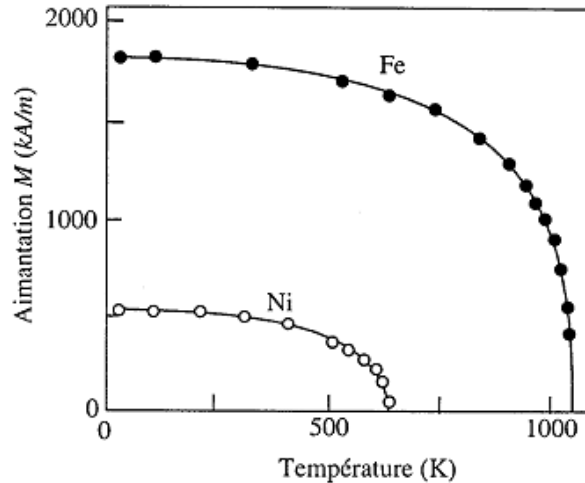


Figure 3.2: Aimantation spontanée M_0 du Nickel et du Fer métal en fonction de la température [5].

La Figure 3.2 présente l'évolution de l'aimantation spontanée en fonction de la température pour le Fer métal massif et le Nickel métal massif. La température pour laquelle cette aimantation spontanée s'annule est la température de Curie T_C . A haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité identique à celle d'un matériau paramagnétique. Cette variation est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la Figure 3.3.

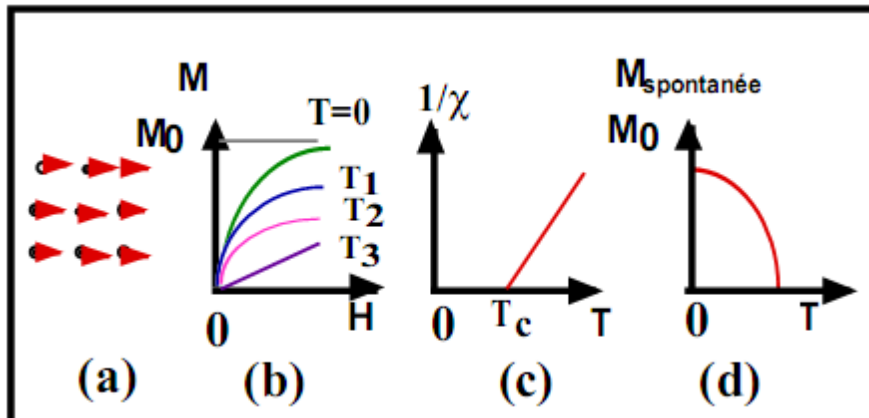


Figure 3.3: Le ferromagnétisme, (a) réseau de spins parallèles, (b) variation sous champ magnétique de l'aimantation M en fonction du champ appliqué pour $T_0 < T_1 < T_2 < T_3$, (c) variation thermique de l'inverse de la susceptibilité $1/\chi$, (d) variation thermique de l'aimantation spontanée M_0 [8].

En raison des interactions magnétiques, la susceptibilité χ d'un matériau ferromagnétique n'est pas infinie à $T=0K$ comme dans le cas d'un matériau paramagnétique, mais elle devient infinie à une température caractéristique T_C (température de Curie). En dessous de cette température, l'énergie liée aux interactions magnétiques domine l'agitation thermique et le matériau possède tout de même une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique M_r . Cette aimantation spontanée atteint une valeur maximale M_0 à $0 K$; cet état correspond au cas idéal où tous les moments magnétiques sont parallèles. Pour un corps ferromagnétique massif, bien qu'il existe une aimantation spontanée en dessous de T_c , le moment magnétique global peut être nul. Cela vient du fait de l'existence de domaines magnétiques de Weiss, chaque domaine possède un grand nombre d'atomes et une direction d'aimantation globale propre. Ces domaines sont spontanément aimantés, mais d'un domaine à l'autre la direction de l'aimantation spontanée locale varie, et l'aimantation résultante de tous les domaines est globalement nulle [4]. Mais si on y applique un champ magnétique, la répartition et l'orientation des domaines changent et la mesure de l'aimantation change en fonction du champ appliqué, la courbe obtenue est la courbe de première aimantation (figure.3.3.b). A titre d'illustration la Figure 3.4 donne l'aimantation en fonction du champ appliqué pour des échantillons monocristallins de Cobalt et de Fer pour diverses orientations du champ appliqué par rapport aux axes de facile aimantation.

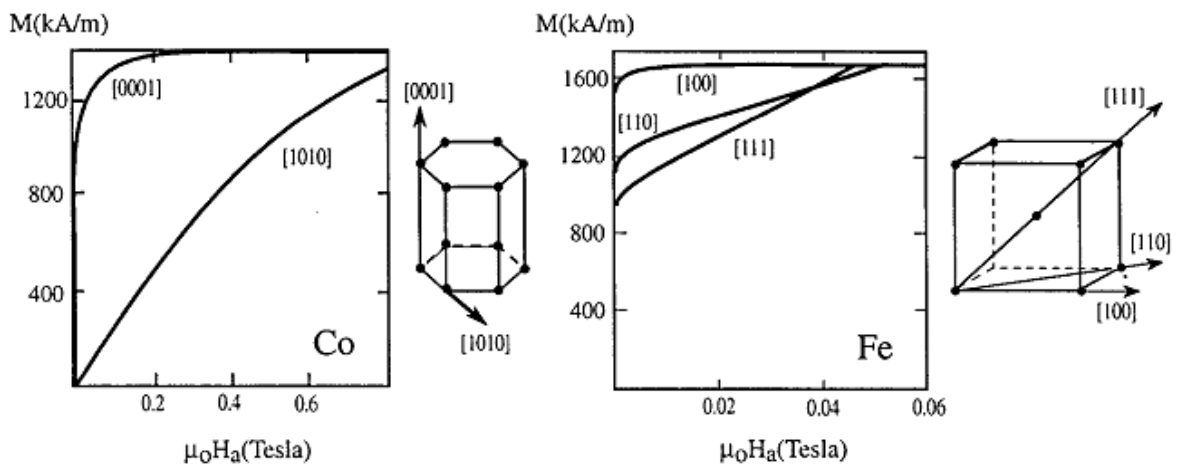


Figure 3.4: Aimantation en fonction du champ appliqué pour des échantillons monocristallins de Cobalt (à gauche) et de Fer (à droite) pour diverses orientations du champ magnétique appliqué par rapport aux axes du réseau cristallin. Ces mesures sont effectuées à $T=300 K$ [8-9].

On remarque que si le champ est bien orienté par rapport aux axes de facile aimantation (cas de matériau cubique) ou à l'axe de facile aimantation (cas de matériau uni-axial), alors l'aimantation à saturation M_S est atteinte pour un champ appliqué plus faible que dans le cas où le champ n'est pas aligné avec ces axes.

III.2. Organisation du magnétisme de la matière

Tous les matériaux présentant un magnétisme important, donc exploitables magnétiquement et particulièrement les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques, sont des matériaux hétérogènes d'un point de vue magnétique. Ils sont saturés localement, à l'échelle macroscopique ; en l'absence de champ magnétique extérieur ils présentent pratiquement une aimantation macroscopique nulle.

III.2.1. Origine des domaines de Weiss

Un matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté; il peut présenter un moment magnétique nul. Le matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss chacun regroupant 10^{17} à 10^{21} atomes qui sont aimantés à la saturation [8,10]. Historiquement, cette idée d'une structure en domaine a été introduite pour la première fois par *P. Weiss* en 1907 pour lever l'incompatibilité entre l'existence d'un arrangement ordonné des moments atomiques et la possibilité d'un état désaimanté. Les interfaces entre les domaines sont appelées « parois de Bloch » à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à l'autre (Figure 3.5).

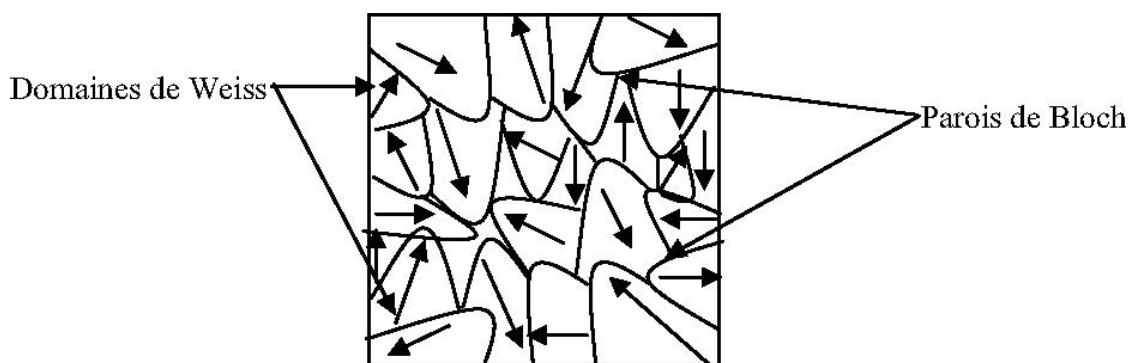


Figure 3.5 Aspect de la répartition des domaines dans un cristal [11].

L'existence des domaines de Weiss explique également pourquoi tous les corps ferromagnétiques ne sont pas des aimants. L'arrangement de ces domaines n'est en effet

pas aléatoire. Chaque corps cherche à organiser ses domaines dans le but de minimiser les énergies magnétiques:

- l'énergie magnétostatique (liée aux champs démagnétisants internes qui tendent à minimiser le parcours des lignes de champ dans l'air par la création de nouveaux domaines),
- l'énergie de paroi (stockée dans la paroi, elle tend à équilibrer la diminution de l'énergie magnétostatique),
- l'énergie magnétocristalline (liée au fait qu'il existe des axes de facile aimantation dans le réseau cristallin et que la rotation des moments magnétiques demande une importante mise en jeu d'énergie),
- l'énergie d'échange (qui résulte de l'interaction des moments et qui passe par un minimum lorsque les moments des domaines sont alignés),
- l'énergie magnétoélastique (qui résulte de l'orientation préférentielle de l'aimantation lorsque le cristal est sous contrainte mécanique).

III.2.2. Energie d'Anisotropie magnétique

Par anisotropie magnétique, on entend la dépendance de l'énergie interne d'un système vis-à-vis de la direction de son aimantation, relativement à ses axes de facile aimantation. Mais les origines de l'anisotropie magnétique peuvent être multiples, elles peuvent être d'origine cristalline, de forme, de surface ou de contrainte [10-12].

III.2.2.1. Anisotropie magnétocristalline

Pour des monocristaux de Fe ou de Co, pour lesquels $M = 0$ en l'absence de champ appliqué, l'aimantation est plus facile à saturer si on applique un champ magnétique le long de certaines directions cristallographiques (Figure3.6). Par exemple pour le Nickel massif, de structure cubique à face centrée, l'aimantation croît plus rapidement pour un champ appliqué selon l'axe 111, tandis que pour le Fer (structure cubique centrée) c'est dans la direction 100 que l'aimantation s'établit le plus aisément. Pour le Cobalt (hexagonal compact), l'axe de facile aimantation est l'axe c de la structure hexagonale (figure3.4).

Dans le cas du Cobalt (Figure3.6), si le champ appliqué est parallèle à l'axe sénaire du cristal, un champ inférieur à 100 Oe (0,01T) est suffisant pour atteindre

l'aimantation à saturation M_s , en revanche si le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe sénaire, il faut appliquer un champ de 2000 Oe (0,2T) pour atteindre l'aimantation à saturation. Cela prouve que, dans un cristal, l'aimantation est orientée de manière préférentielle selon certaines directions appelées directions de facile aimantation [12-13].

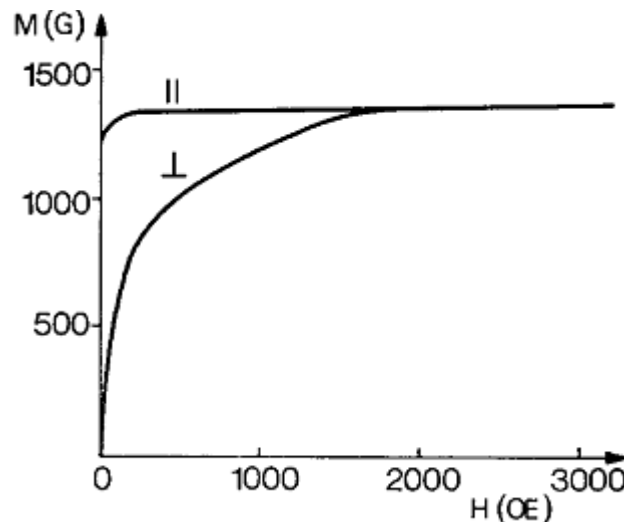


Figure 3.6 : Variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour un échantillon monocristallin de cobalt [14].

L'énergie magnétocristalline dépend de la symétrie cristallographique du système, en l'occurrence dans le cas des nanocristaux, elle dépend du type de structure cristalline des nanoparticules considérées. Elle s'exprime en fonction du volume V de la particule et d'une ou de plusieurs constantes d'anisotropie. Par exemple, dans le cas d'une symétrie uni axiale (cas du cobalt massif de structure hexagonale compacte hcp) l'énergie d'anisotropie dépend d'un seul axe de facile aimantation alors que dans le cas du Fer ou du Nickel il y a plusieurs axes de symétrie équivalents (symétrie cubique) et donc plusieurs axes de facile aimantation.

III.2.2.2. Anisotropie magnétostatique ou de forme

Une anisotropie magnétique de forme peut-être induite si la forme de la particule s'écarte de la forme sphérique [13]. C'est la discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule qui crée un champ démagnétisant H_d ; une énergie magnétostatique est associée à ce champ. Si la particule est de forme ellipsoïdale, l'énergie magnétostatique dépend de l'orientation du vecteur aimantation par rapport aux axes de l'ellipsoïde. L'énergie magnétostatique peut s'écrire:

$$E_{mf} = \frac{1}{2V} (N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \quad 3.2$$

Où V est le volume de la particule, $m_{x,y,z}$ sont les composantes du vecteur aimantation m et $N_{x,y,z}$ sont les composantes du champ démagnétisant qui dépendent de la forme de la particule. Ces paramètres sont calculables dans le cas d'un ellipsoïde mais, de manière générale, les calculs sont assez compliqués pour une forme quelconque. Les composantes du champ démagnétisant vérifient la relation.

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad 3.3$$

On trouve alors que l'énergie d'anisotropie de forme est nulle dans le cas d'une sphère mais prend des valeurs notables dès qu'il y a aplatissement de la particule. La contribution de l'énergie d'anisotropie de forme peut être, dans certains cas, d'un ordre de grandeur comparable ou supérieur à la contribution de l'anisotropie magnétocristalline, par exemple si une particule de Fer (symétrie cubique) a une forme ellipsoïdale allongée, l'énergie d'anisotropie de forme sera prédominante [13-14].

III.2.2.3. Anisotropie de surface

La surface joue un rôle primordial pour les propriétés des petites particules à cause du grand nombre d'atomes situés en surface [15]. Cette importance de la surface se retrouve dans le terme d'énergie d'anisotropie de surface qui intervient dans le bilan de l'énergie interne d'une particule. Le premier effet qui contribue à cette anisotropie vient du fait que la surface est une frontière séparant deux milieux, la particule et l'extérieur de la particule, il existe donc une discontinuité pour les interactions magnétiques. La forme de la surface participe à l'anisotropie de forme ou anisotropie magnétostatique. La surface intervient dans un terme d'énergie superficielle, qui prend une forme simple pour une symétrie cubique [16-17].

L'importance de l'énergie d'anisotropie de surface est principalement très significative dans les matériaux en couches minces multiples. L'anisotropie de surface peut être due à plusieurs effets locaux à la surface du matériau, notamment du désordre en surface dû à des défauts de position des atomes. Dans le cas des nanoparticules, l'anisotropie de surface peut aussi être due à l'environnement de la particule.

III.2.2.4. Anisotropie magnétoélastique

Une particule magnétique aimantée subit des contraintes dans la direction de l'aimantation due à la magnétostriction (appelée aussi piézo-magnétisme qui désigne la

propriété que possèdent les matériaux ferromagnétiques de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique). De manière générale, la présence d'une surface magnétique entraîne l'existence d'un autre type d'anisotropie dû à des effets de magnétostriction ; la surface subit des contraintes du fait même de l'existence de l'aimantation. Ces contraintes sont dirigées suivant le vecteur d'aimantation M . L'énergie intervenant dans ces phénomènes est généralement faible et peut être négligée ; cependant la surface peut subir des contraintes extérieures et l'énergie magnétoélastique peut alors être nettement plus grande et devenir significative par rapport à l'énergie magnétocristalline. Par exemple, dans le cas de nanoparticules de Fer incluses dans une matrice solide en couches minces sur un substrat, il peut apparaître des contraintes importantes perpendiculairement au plan de la couche [15-18]. L'énergie magnétoélastique peut alors être nettement plus grande que l'énergie magnétocristalline et être de l'ordre de grandeur de l'énergie magnétostatique si les particules ne sont pas sphériques. Pour une symétrie cristalline cubique, l'énergie magnétoélastique s'écrit :

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2 \varphi \quad 3.4$$

où λ est la constante magnéto élastique, σ la contrainte supposée unie axiale et φ , l'angle entre l'axe de la contrainte et l'aimantation. Il est en réalité assez difficile de donner une formulation générale pour les contraintes car cela dépend beaucoup du type de matériau et de son environnement.

III.2.2.5. Anisotropie résultante

L'énergie d'anisotropie résultante est la somme des différentes énergies d'anisotropie magnétocristalline, de forme, de surface et magnétoélastique. Elle est souvent assez délicate à calculer. Il est utile d'estimer les valeurs des différentes anisotropies afin de ne prendre en compte que les termes conséquents.

Par exemple, dès que la forme d'une particule s'éloigne de la sphéricité de 10 %, l'anisotropie de forme joue un rôle majeur puisqu'elle devient de l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnétocristalline. L'anisotropie de surface peut dominer les autres anisotropies jusqu'à des tailles de particules de l'ordre de 20 nm, par exemple, pour des particules de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 [15-17].

Pour ce qui est de l'anisotropie magnétoélastique, elle semble assez faible comparée à l'anisotropie magnétocristalline et de forme.

III.2.2.5. Énergie de paroi

Il existe une autre énergie, découlant des précédentes, qui contribue à la configuration de la structure en domaines, c'est l'énergie des parois. En effet, le passage d'un domaine de direction donnée à un autre domaine de direction différente ne peut pas se faire brutalement sans augmenter le terme d'énergie d'échange de manière importante.

Il se forme une zone entre ces deux domaines où les moments de spin des atomes ne sont pas parallèles et assurent une transition. Ces zones sont appelées des parois de Bloch ou parois de Néel. Une modification locale de l'énergie d'échange et de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline induit la notion d'épaisseur de la paroi. L'énergie stockée dans la paroi correspond à l'augmentation de l'énergie interne nécessaire pour « désaligner » les moments de spin (modification de l'énergie d'échange), et les éloigner de la direction de facile aimantation (modification de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline) [19].

À chaque fois qu'une paroi se crée, il se crée donc un équilibre qui limite le nombre de domaines (Figure 3.7).

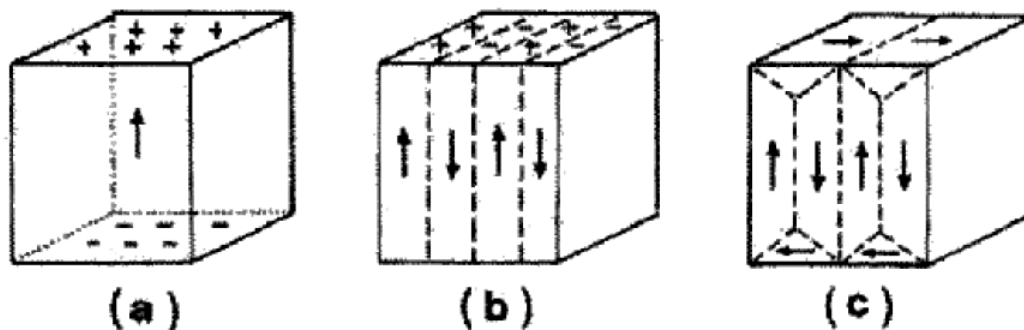


Figure 3.7. Exemples de configurations en domaines magnétiques d'un monocristal de fer (a) aimantation uniforme ; (b) aimantation en domaines antiparallèles ; (c) domaines antiparallèles accompagnés de domaines de fermeture [4].

La configuration (a) minimise les énergies d'échange et d'anisotropie mais l'énergie magnétostatique est alors importante car les « pôles » sont éloignés les uns des autres. Dans le cas (b), l'énergie magnétostatique est diminuée, en revanche l'énergie d'échange augmente. Dans la configuration (c), l'introduction de domaines de fermeture supprime les pôles et donc l'énergie magnétostatique.

En revanche, si le monocristal est magnétostrictif, les domaines à 90° , qui tendent à se déformer dans la direction de l'aimantation du domaine, font apparaître une énergie

magnétoélastique. Dans ce cas de figure, la largeur des parois résulte de la balance entre l'énergie magnétoélastique et l'énergie de paroi. Cette épaisseur dépend essentiellement du nombre d'atomes contenus dans cette paroi.

Le nombre d'atomes concernés par une paroi de Bloch peut varier de quelques dizaines à plusieurs centaines. Celui-ci est fonction de l'anisotropie cristalline du matériau. Une transition brutale entre deux domaines de Weiss implique une grosse dépense énergétique. Ainsi pour les aimants dont l'énergie d'anisotropie est élevée, seuls quelques atomes sont concernés par les parois de Bloch. Par contre pour des matériaux doux du type fer-nickel à anisotropie faible, la largeur des parois de Bloch est importante, celles-ci peuvent concerner un grand nombre d'atomes. Les moments magnétiques des atomes d'une paroi de Bloch se répartissent de la façon présentée à la Figure 3.8 [20-21].

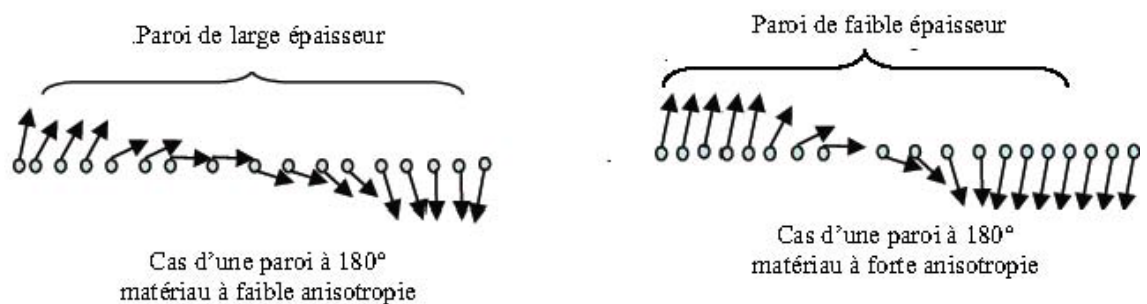


Figure 3.8. Parois de Bloch [21].

III.3. Propriétés magnétiques des nanoparticules

Un matériau magnétique massif a une structure en multi-domaines, c'est-à-dire qu'il possède différentes régions d'aimantation variant en direction et en intensité, séparées par des parois de Bloch. Le matériau s'organise tout en affectant les parois afin de minimiser l'énergie totale. C'est la balance entre ces différentes énergies qui détermine la structure en domaines et la forme de ces derniers. Si la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue et la structure des domaines peut changer. La largeur et la structure des parois peuvent aussi changer. Tout changement dans la structure du matériau engendre des modifications du comportement magnétique tel que le champ coercitif qui est fonction de la taille grains (figure.4.9).

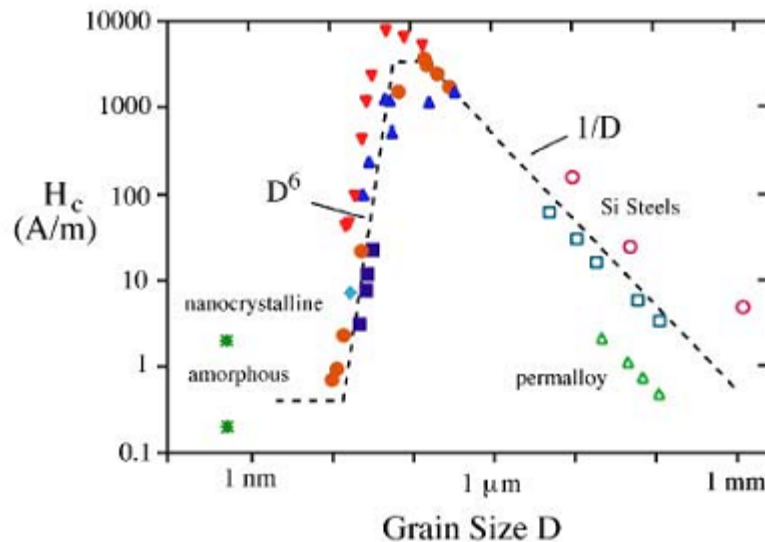


Figure 3.9 Variation du champ coercitif, en fonction de la taille des grains D dans un certain nombre d'alliages magnétiques doux [22-23].

Réduire la taille d'une particule jusqu'à l'échelle nanométrique implique des changements dans son comportement magnétique. En effet, cette échelle de taille nous amène à revoir des notions telles que les domaines magnétiques, la stabilité de la direction d'aimantation dans le temps, l'influence des moments en surface ou la part de certaines anisotropies magnétiques face à l'anisotropie magnétocristalline [17].

Le comportement magnétique d'une particule nanométrique apparaît ainsi plus sensible aux perturbations extérieures que celui d'une particule massive (influence magnétique des particules voisines, température, champ extérieur, phénomènes d'absorption).

III.3.1. Domaine magnétique

De nombreuses propriétés magnétiques montrent une forte dépendance de la taille de grain (figure 3.10). Elles sont en fait en partie contrôlées par l'état des domaines magnétiques, eux-mêmes fonctions de la taille de grain. Les grains sont divisés en domaines d'aimantation uniforme de manière à minimiser l'énergie magnétostatique. L'état des domaines magnétiques est classé selon la taille des grains, les grains superparamagnétiques SP (grains fins monodomaines dont le temps de relaxation est inférieur à la durée de l'expérimentation), les monodomaines SD (un seul domaine), les pseudo-monodomaines PSD (quelques domaines ; l'aimantation totale n'est pas nulle), et les polydomaines MD (de nombreux domaines ; l'aimantation totale est nulle) [24-25].

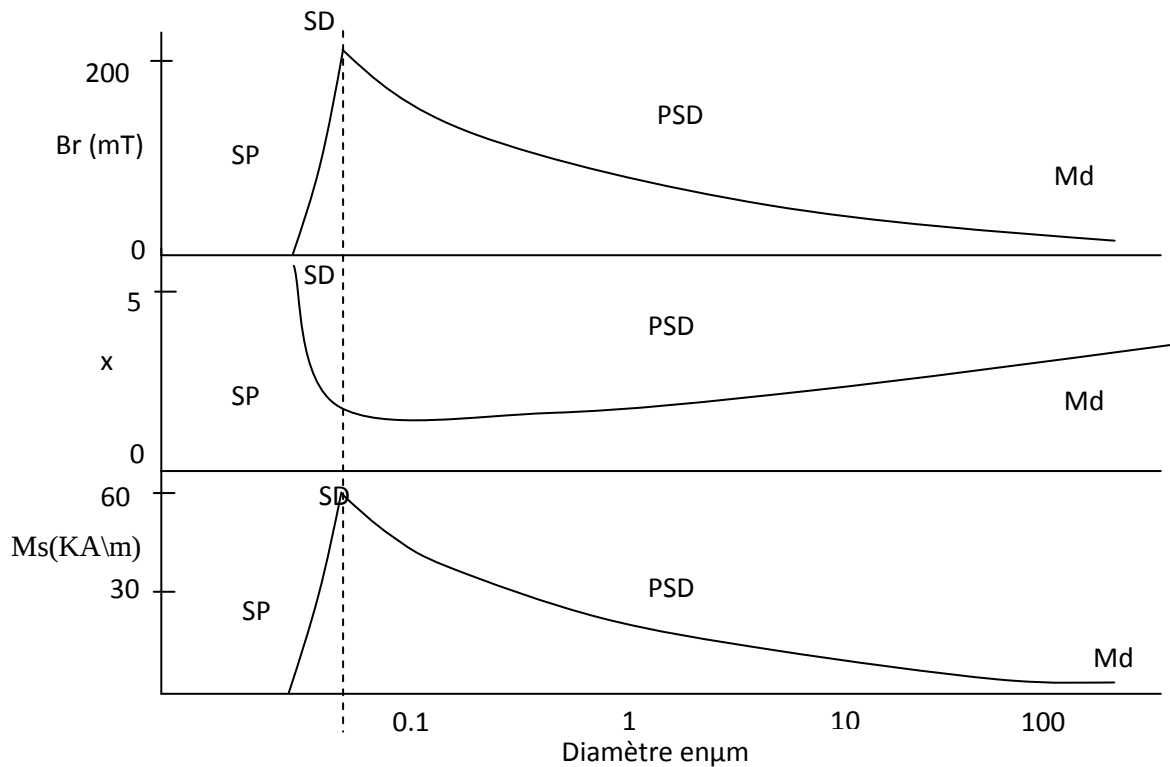


Figure. 3.10. Variations : (a) de l'aimantation à saturation, (b) de la susceptibilité en champ faible et (c) de l'induction rémanente (du champ coercitif rémanent), en fonction du diamètre des particules ferromagnétiques [25].

III.3.2. L'aimantation rémanente

L'aimantation rémanente est celle qui persiste après la coupure d'un champ appliqué. On classe les aimantations rémanentes selon leurs processus d'acquisition. Il est à noter que les aimantations rémanentes ne persistent dans le matériau au niveau macroscopique que tant que celui-ci n'a pas été perturbé. La mise en évidence d'une aimantation rémanente (quelle qu'elle soit) à l'échelle macroscopique est un indice d'une immobilité du milieu. Réciproquement, son absence indique un brassage des particules. La figure (Figure 3.11) montre les principaux mécanismes d'acquisition d'une aimantation rémanente [7].

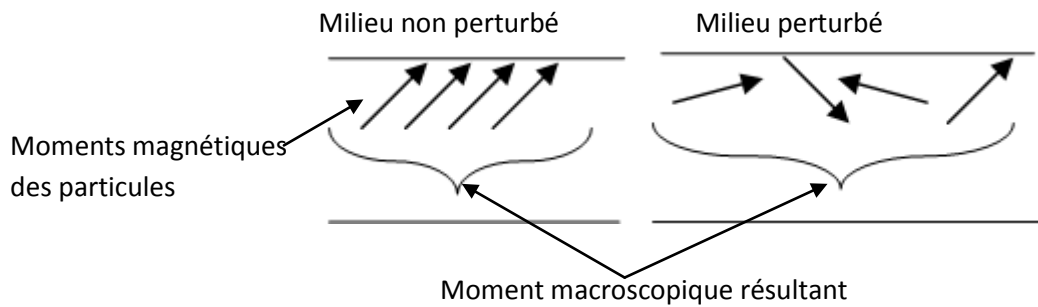


Figure 3.11: Schéma montrant l'influence de la perturbation du milieu sur l'aimantation rémanente macroscopique [7]

III.3.2.1. Aimantation rémanente visqueuse

Après la coupure du champ appliqué, l'aimantation ne disparaît pas complètement du fait de la viscosité magnétique. On parle alors d'aimantation rémanente visqueuse. Elle est en général proportionnelle au logarithme du temps. Si un échantillon présentant ce type d'aimantation reste plongé dans un champ magnétique de faible intensité (champ terrestre par exemple) orienté en permanence dans le même sens, alors son aimantation totale augmente avec le temps.

III.3.2.2. Aimantation thermorémanente

C'est l'aimantation acquise lorsqu'un matériau ferrimagnétique ou ferromagnétique chauffé au-dessus de sa température de Curie se refroidit dans un champ magnétique. En effet, les moments s'orientent préférentiellement dans la direction du champ, lorsque la température repasse en dessous de T_c , le matériau garde la mémoire du champ à cet instant. Cette aimantation est stable une fois acquise.

III.3.2.3. Aimantation rémanente cristalline

Quand un minéral cristallise en présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des atomes s'orientent préférentiellement sur ce champ. C'est un autre mécanisme de mémorisation du champ qui une fois acquise a les mêmes caractéristiques que l'aimantation thermorémanente.

III.3.3. Disparition des domaines magnétiques, taille critique

La configuration du matériau ferromagnétique massif en domaines magnétiques séparés par des parois de Bloch dépend des différents termes d'énergie qui déterminent la structure en domaines et la forme de ces derniers. Si la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue et la structure des domaines peut changer. La largeur et la structure des parois peuvent aussi changer.

En raison du coût en énergie de la formation des parois des domaines, l'équilibre énergétique, avec le terme magnétostatique, limite la subdivision du matériau en domaines d'une certaine taille optimale.

Pour des matériaux ordinaires, la dimension limite est de l'ordre de 20 à 800 nm, ces valeurs limites dépendent à la fois des aimantations spontanées M_s , des énergies d'anisotropie et des énergies d'échange [26].

Pour des nanocristaux sphériques, le rayon caractéristique des monodomains R_c est donné par :

$$R_c = \frac{9\sqrt{A.K}}{2\pi.M_s^2} \quad 3.5$$

Où K est la constante d'anisotropie et A un paramètre représentant la densité d'énergie d'échange. Pour le Fer R_c est de 15 nm, pour le Cobalt il est de 35 nm et environ de 20 nm pour le Nickel [27].

Le changement d'une structure multidomaines à une structure monodomaine s'accompagne d'une augmentation importante du champ coercitif ($H_c = \frac{K}{3M_s}$ pour une symétrie unie axiale).

En effet, pour des tailles de quelques dizaines de nanomètres, le champ coercitif de ces matériaux est beaucoup plus grand que celui des composés massifs correspondants. La raison en est que l'aimantation d'un corps ayant plusieurs domaines se produit essentiellement par déplacement des parois, d'une façon réversible ou non, et les champs nécessaires pour produire ces déplacements sont relativement petits. En revanche, dans le cas d'une particule monodomaine, l'aimantation ne peut se faire que par rotation des moments magnétiques hors de la direction de facile aimantation, exigeant ainsi des champs magnétiques beaucoup plus grands. Enfin, si on diminue

encore la taille des particules jusqu'à une taille de l'ordre de 10 nm, les forces d'échange ne suffisent plus face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément. Les particules qui ne présentent plus de coercivité sont dites superparamagnétiques [28].

III.3.4. Fluctuations d'aimantation

Du fait des interactions d'échange, les moments d'une particule magnétique nanométrique s'orientent dans une direction, il y a un état ferro, ferri ou antiferromagnétique. Si le milieu est anisotrope du point de vue de l'énergie magnétocristalline, tous les spins s'orientent suivant une direction de facile aimantation, la particule est donc monodomaine à cette dimension.

Pour passer d'une direction à une autre, une énergie appelée énergie de barrière doit être fournie. Dans ce cas, la probabilité de passage des spins d'une direction de facile aimantation à une autre n'est plus nulle, en d'autres termes, le système de spins va relaxer avec une certaine période entre les directions de facile aimantation. On définit $1/\tau$ comme fréquence à laquelle le vecteur d'aimantation traverse la barrière d'énergie. Néel fut le premier à introduire le temps de relaxation de l'aimantation (tableau)

Pour des particules monodomaines, l'énergie d'anisotropie est proportionnelle au volume de la particule. Cette énergie est associée à l'énergie de barrière qui indique la facilité avec laquelle le moment magnétique résultant de la particule va pouvoir basculer d'une direction de facile aimantation à une autre. Ainsi en diminuant la taille des grains par rapport au rayon caractéristique, l'anisotropie diminue et devient plus faible. Ceci implique que l'énergie de barrière pour l'aimantation réversible peut être surmontée; le moment magnétique total des particules peut alors fluctuer thermiquement comme un spin dans un matériau paramagnétique. Ce comportement est appelé superparamagnétisme ; Néel fut le premier à le décrire [29].

Type de mesure magnétique	τ_m
Susceptibilité continue	Plusieurs dizaines de secondes Variables suivant la procédure de mesure
Susceptibilité alternative	10^2 - 10^4 s expériences à basses fréquences
	10^{-1} - 10^{-5} s expériences classiques
	10^{-5} - 10^{-8} s expériences à hautes fréquences
Spectrométrie Mössbauer	10^{-8} - 10^{-9} s
Résonance ferromagnétique	10^{-9} s
Diffraction de neutrons	10^{-8} - 10^{-12} s

Tableau 3.1: valeur du temps de mesure pour quelques techniques [30].

III.5. Hystérésis

Le cycle d'hystérésis est la courbe de réponse des matériaux magnétiques, à travers laquelle ils gardent la mémoire de tous leurs états d'aimantation antérieurs par l'intermédiaire des domaines élémentaires. C'est J.A. Ewing qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du Fer et l'a appelé hystérésis ; signifiant retard de l'effet sur la cause (ici, l'aimantation sur le champ appliqué) [7, 31, 32]. Le cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique dépend de la mobilité des parois de Bloch, elles-mêmes fonction des énergies magnétiques et du champ appliqué. Le cycle d'hystérésis est le tracé de l'induction en fonction du champ H extérieur appliqué :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu H \quad 3.6$$

L'énergie fournie au matériau, lorsqu'on l'excite par un champ magnétique extérieur, vient perturber l'équilibre des parois. Les conséquences de cette perturbation sur les domaines magnétiques sont que les domaines, dont la direction et le sens privilégiés d'aimantation sont voisins de ceux de l'excitation, vont avoir tendance à

s'élargir dans un premier temps, aux dépens des autres domaines. Si l'excitation est très importante les domaines dont la direction et le sens sont contraires, disparaissent.

Si l'on continue à augmenter l'excitation, celle-ci va provoquer la rotation de l'aimantation des grands domaines résultants. Si on applique un champ à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois et il en résulte une variation de l'aimantation. Celle-ci est représentée en pointillés sur la Figure 3.12 et est appelée courbe de première aimantation. Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Si le champ appliqué H dépasse une certaine valeur critique H_c , les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué H est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s , où tous les spins sont parallèles.

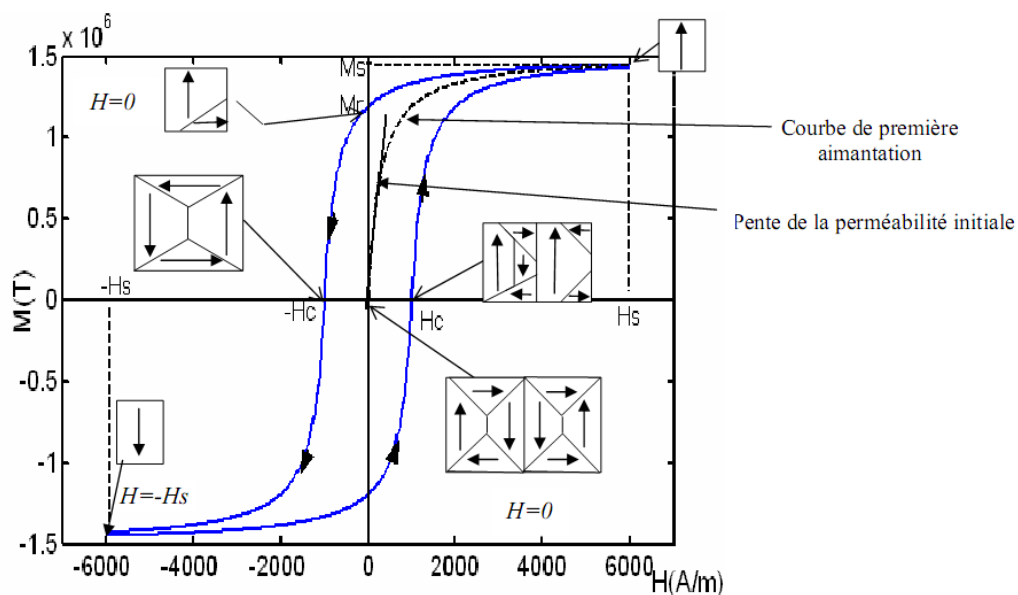


Figure 3.12 Mouvements des parois de block, Cycle d'hystérésis [33].

La taille des domaines varie en fonction de l'énergie fournie au matériau par l'intermédiaire d'un champ magnétique extérieur à celui-ci.

Les parois possèdent donc la possibilité de se déplacer et de changer de taille.

Le mouvement des parois est fonction de nombreux paramètres [34]. On distingue entre autres la conductivité du matériau, l'intensité et la vitesse de l'excitation, et le nombre d'obstacles (joints de grains) présents dans le matériau.

Domaine avec une direction et un sens d'aimantation proche de celui de l'excitation



Figure 3.13 Mouvements de parois [34-35].

- a) La paroi se déplace, le domaine s'élargit
- b) La paroi vient s'ancrer à un obstacle
- c) L'augmentation de l'excitation déforme la paroi qui reste bloquée aux obstacles
- d) L'excitation augmente encore, la paroi qui a emmagasiné beaucoup d'énergie s'échappe alors avec une grande vitesse jusqu'à rencontrer un autre défaut.

Lorsque la paroi s'ancré à un défaut ou bien lorsqu'elle en réchappe, son mouvement est la conséquence d'échanges énergétiques importants. Ainsi les fluctuations locales de vitesse (accélération, freinage) sont importantes.

Ces variations de vitesse, donnent naissance à des variations de champ magnétique localisées à l'intérieur du matériau appelé « bruit de Barkhausen » (Heinrich Barkhausen est un physicien allemand et fut le premier à mettre en évidence la discontinuité que présente l'aimantation d'une substance ferromagnétique soumise à un champ magnétique) [21-35].

L'allure de la courbe d'hystérésis dépend du matériau utilisé, des dimensions de l'échantillon et des caractéristiques du signal employé. En général pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques on utilise en général deux grandeurs physiques : l'aimantation rémanente B_r et le champ coercitif H_c .

L'aimantation rémanente B_r est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation. Dans cette configuration, les parois sont bloquées et de plus une partie des spins reste orientée dans la direction du champ appliqué initialement. Le champ coercitif H_c correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau ait été saturé.

Dans le cas d'un système constitué de particules monodomaines en interaction, le cycle d'hystérésis ne peut pas être décrit de la même manière. Les différentes

contributions de l'anisotropie magnétocristalline diffèrent fortement de ceux du système microcristallin. En plus, le concept de paroi de domaine disparaît parce que les grains deviennent monodomaines. Cependant l'anisotropie magnétocristalline d'une assemblée de nanograins cristallins est distribuée aléatoirement.

Pour ces systèmes, l'interaction d'échange impose le parallélisme des moments magnétiques dans une échelle de longueur. Cette longueur appelée longueur de corrélation d'échange, va favoriser la formation de domaine magnétique. L'application d'un champ entraîne l'orientation progressive des moments dans la direction du champ.

Dans la partie consacrée aux propriétés magnétiques, on s'intéressera principalement au changement d'allure de la courbe d'hystérésis en fonction du temps de broyage.

Bibliographies

- [1] K.H.J. Buschow, Consice Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Material, ISBN-13: 978-0-08-044586-1, p 1351, Elsevier 2005.
- [2] Paul. L, Dale. C, François. L, les phénomènes électromagnétiques, Collection: Sciences Sup, Dunod EAN13 : 9782100543007, p544, 2002.
- [3] P.Brissonneau, magnétisme et matériaux magnétique pour électrotechnique, ISBN 2-86601-579-7, hernes, 1997.
- [4] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, Second Edition, ISBN 9780470386316 0470386312, IEEE and Wiley, 2009.
- [5] D.Gignoux, M.schlenker, Magnetism materials applications, ISBN: 978-0-387-23000-9, p517.springer, 2005.
- [6] Herbert P.Neff,Jr, Introductory Electromagnetics, ISBN 0471605506, Wiley,1991.
- [7] Giorgio B, Hysteresis in Magnetism For Physicists, Materials Scientists, and Engineers, **ISBN 10:** 0-12-093270-9, Academic press. Inc, 1998.
- [8] A.Hubert, R. Schäfer, Magnetic Domains the Analysis of Magnetic Microstructures, ISBN-13: 978-3540641087, p714, Springer, 2009.
- [9] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandiana, R. Justin Joseyphusa, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Chattopadhyay, Grain size effect on the Neel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 238 pages 281–287, 2002.
- [10] J. S. Miller and M. Drillon, Magnetism: Molecules to Materials III Nanosized Magnetic Materials, ISBN: 9783527303021, Wiley-VCH, 2002.
- [11] K.Hoselitz, Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys, Oxford Clarendon Press, p 317, 1952.
- [6] J. Stöhr H.C. Siegmann, Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics ISBN:9783540302827,p152,springer 2006.
- [12] B. Aktas, L. Tagirov, F. Mikailov, Magnetic Nanostructures, ISBN 9783540493365, springer 2007.
- [13] J. S. Miller and M. Drillon Magnetism: Molecules to Materials III Models and Experiments, ISBN 3-527-29772-3. p. 453 Wiley-VCH , 2001.
- [14] D. Sellmyer, Ralph Skomski, Advanced magnetics nanostructures, ISBN 978-0-387-23309-3, p 514, springer, 2006.

- [15] D Fiorani, Surface Effects in Magnetic Nanoparticles, SBN 978-0-387-23279-9, p300 springer 2005.
- [16] Winberger.P, Magnetic Anisotropies in Nanostructured Matter, ISBN 13: 978-1-4200-7265-5, p 303, Taylor & Francis Group, LLC, 2009.
- [17] L. Berger, Y. Labaye, and M. Tamine, Ferromagnetic nanoparticles with strong surface anisotropy: Spin structures and magnetization processes, APS Journals Phys. Rev. B V77. Issue 10, pages 104431-104441,2008.
- [18] A.V. Narlikar, Frontiers in Magnetic Materials, SBN 978-3-540-24513-1, p800, Springer, 2005.
- [19] F.Ikhouane, J.Rodellar, Systems with Hysteresis Analysis, Identification and Control sing the Bouc–Wen Model, ISBN: 0470032367, p222, Wiley-Interscience 2007.
- [20] K.H.J. BUSCHOW, handbook of magnetic materials , ISBN: 13:9780444530226, V18 Elsevier ,2009.
- [21] Zergoug M, Boucherrou N, Haddad A, Benchaala A, Moulti B, Tahraoui H, Sellidj F, Hammouda A. Thermally affected characterization region by Barkhausen noise. Ultrasonics, 37(10):703-7.2000.
- [22] D. L. Bourell, and , J. R., Groza, Consolidation of Ultrafine and Nanocrystalline Powder, in: Powder Metal Technologies and Fabrication, ASM Handbook, pages 583-589, ASM International, Metals Park, OH ,1998.
- [23] Serhan O. Isikman and Hakan Urey, Dynamic Modeling of Soft Magnetic Film Actuated Scanners, IEEE Transactions on magnetic, V45, N7, pages 2912-2919JULY 2009
- [24] D.J. Sellmyer, Y.F. Xu, Y.C. Sui, and R. Skomski, Advanced Magnetic Materials Nanostructures, ISBN 10: 0-387-23309-1,p514, springer,2005
- [25] L.Patrick Levy, Magnetisme et supraconductivite, 2111100442831, p480 EDP Sciences 1997.
- [26] F. Fiorillo, Measurement and Characterization of Magnetic Materials, ISBN 0122572513,p666, Elsevier 2004
- [27] S.C. Tjong, Nanocrystalline materials their synthesis-structure-property relationships and applications, ISBN: 978-0-08-044697-4,p368, Elsevier Science;1 edition , 2006.
- [28] K.H.J. Buschow, Concise encyclopedie of Magnetic & Superconducting materials, ISBN 10: 0-08-044586-1, p1360, Elsevier Science; 2 edition, 2006.

- [29] Carl C. Koch, Nanostructured materials: processing, properties, and application, ISBN 978-0-8155-1842-6, p860, William andrew 2007.
- [30] M. Grafoote, étude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostrurés de fer obtenues par broyage mécanique, Université du Maine, 2004.
- [31] T. Chevalier, A. Kedous-Lebouc, B. Cornut, C. Cester. Anew dynamic hysteresis model for electrical sheet. Physica B 274. p. 197-201, 2000.
- [32] S.Allano, A.Lebouc, R.Perret. Pertes dans les circuits magnétiques, une modélisation complexe. RGE, n°3, 1987.
- [33] A.Kedous, D.Lebouc, P.Brissonneau. Etude des pertes dans les tôles soumises à des variations d'induction $B(t)$ de forme trapézoïdale. Revue de Physique appliquée, n°21, 1986.
- [34] J. Au Kong, Scattering of electromagnetic waves Theories and Applications, ISBN: 978-0-471-38799-2 p 445, WILEY, 2000.
- [35] L.Priester, Les joints de grains de la théorie à l'ingénierie, ISBN: 2868838723, p484, EDP Sciences 2006.

Chapitre IV

Caractérisation Électromagnétique

IV. Introduction

La différence entre les propriétés des matériaux microstructuraux et les nanomatériaux est liée au nombre très important d'atomes appartenant aux surfaces et interfaces dans les matériaux de taille nanométrique. Dans le domaine électromagnétique, lorsqu'on parle de taille c'est la longueur d'onde qu'on a à l'esprit. Cette longueur d'onde qui est inversement proportionnelle à la fréquence nous a amené à distinguer trois gammes de fréquence pour notre étude.

- Une gamme de $3.33 \cdot 10^{-10}$ à $3.33 \cdot 10^{-12}$ s, domaine de la micro-onde ou hyperfréquence.
- Une gamme de 10^{-8} à 10^{-9} s où la spectrométrie Mössbauer, qui est sensible à un effet local au niveau du noyau sonde, s'avère être une technique adaptée à l'étude des phénomènes dynamiques.
- Une gamme étendue de 10^{-4} à 10^2 s qui peut être explorée par les mesures magnétiques par hystérésis qui apportent une information unique sur l'ensemble de l'échantillon, moyennant les effets liés aux distributions de temps de relaxation (dus aux tailles de particules et aux interactions interparticulaires).

IV.1. Système de mesure d'hystérésis

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse, nous avons effectué des mesures magnétiques à basse fréquence avec un dispositif conçu et adapté spécialement pour nos échantillons; ce dispositif est représenté figure 4.1.

Les mesures magnétiques des échantillons ont été effectuées à la température ambiante sous un champ variable créé par deux bobines à vide, l'échantillon est placé au centre de deux bobines reliées à un mesureur d'induction magnétique (tesla-mètre). Un courant électrique sinusoïdal de fréquence variable est appliqué aux bornes de ces bobines.

Des mesures magnétiques ont été effectuées sur plusieurs échantillons à base de fer (Fe , $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{20}$, $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$, $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{1-x}\text{Al}_x$), qui ont été élaborés par mécanosynthèse au L.S.G.M; le résultat de ces travaux ont fait l'objet de plusieurs publications.

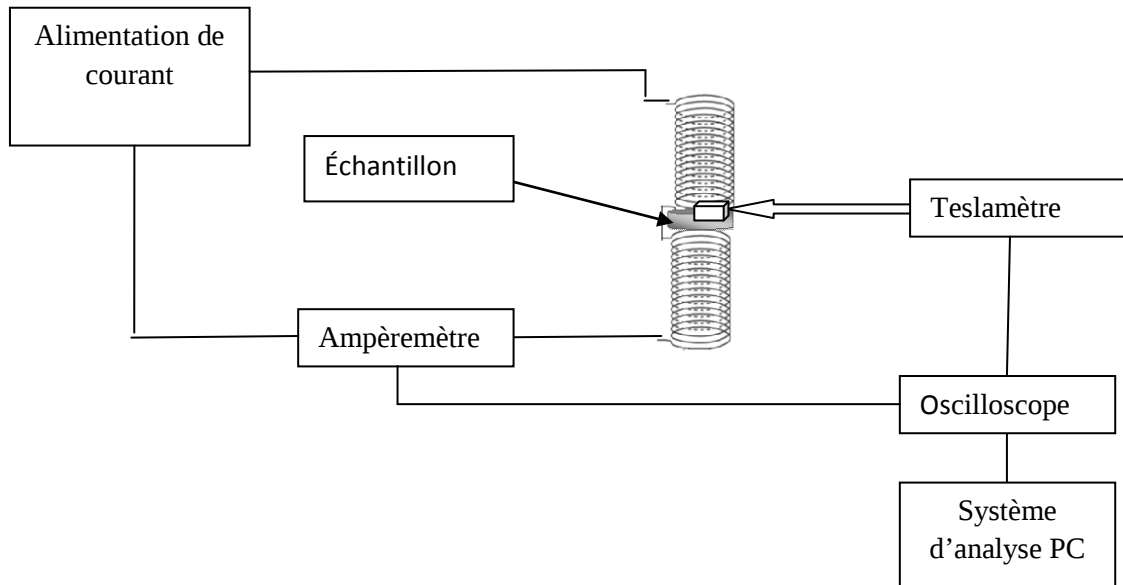


Figure 4.1 Système de mesure d'hystérésis des poudres broyées.

IV.2. Caractérisation par hystérésis

IV.2.1. Alliage de fer

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la planète et l'un des plus importants car il est largement utilisé comparativement aux autres métaux. Il intervient dans des domaines d'applications très diverses dont les plus importants sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques et les systèmes pour l'enregistrement magnétique. La caractéristique la plus connue du fer est son comportement magnétique d'où l'évidence d'une étude magnétique par hystérésis.

Le champ coercitif et la rémanence déduits des courbes d'hystérésis sont présentés à la figure 4.2 en fonction du temps de broyage. La courbe du champ coercitif présente la même allure que celle de la taille des cristallites. Il est connu qu'en dessous d'une certaine dimension critique, les caractéristiques d'une propriété (magnétique ou autres) dépendent de la dimension du grain. On parle d'effet dimensionnel ou d'effet de confinement.

Par contre l'induction rémanente évolue à l'inverse de la taille des cristallites, ceci est dû à l'agglomération des particules.

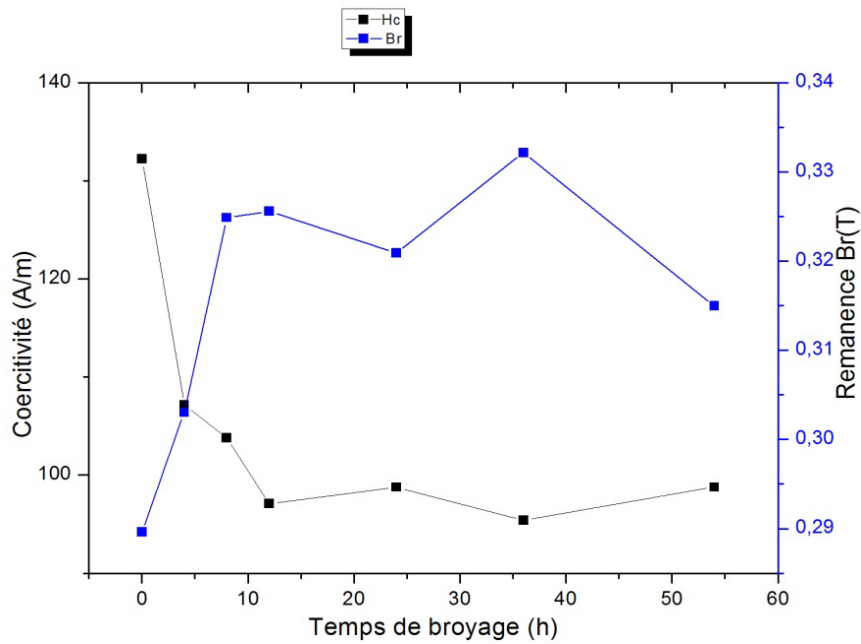


Figure 4.2 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage Fe.

IV.2.2. Alliage binaire

L'évolution des caractéristiques magnétiques en fonction des dimensions des cristallites n'est pas souvent monotone et présente un extremum. Lors du broyage, les éléments subissent plusieurs sortes de modifications, taille, paramètres de maille, changement de phase ou formation de nouvelle phase.

Les figures (4.3, 4.4) montrent les courbes de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage pour les alliages $Fe_{80}Ni_{20}$ et $Fe_{60}Co_{40}$ nanocristallins.

Nous constatons, que les courbes sont composées de trois parties, la première partie est celle d'avant la formation d'une phase solide (temps compris entre 0 et 8 heures de broyage) dans le cas des composés $Fe_{80}Ni_{20}$ et $Fe_{60}Co_{40}$, la seconde partie va de 8 heures à 36 heures de temps de broyage et enfin la troisième partie dont ce temps commence à 36 heures dans le cas de ces mêmes composés et à 44 heures pour le composé $Fe_{10}Ni_{90}$. Nous remarquons que dans les deux premières parties, l'induction rémanente B_r et le champ coercitif H_c sont relativement faibles, caractéristique des matériaux magnétiquement doux.

Dans la troisième partie, H_c et B_r croissent progressivement avec l'augmentation du temps de broyage. Cette croissance est directement liée au changement de phase et aux différentes contraintes mécaniques internes induites par le prolongement du temps de broyage.

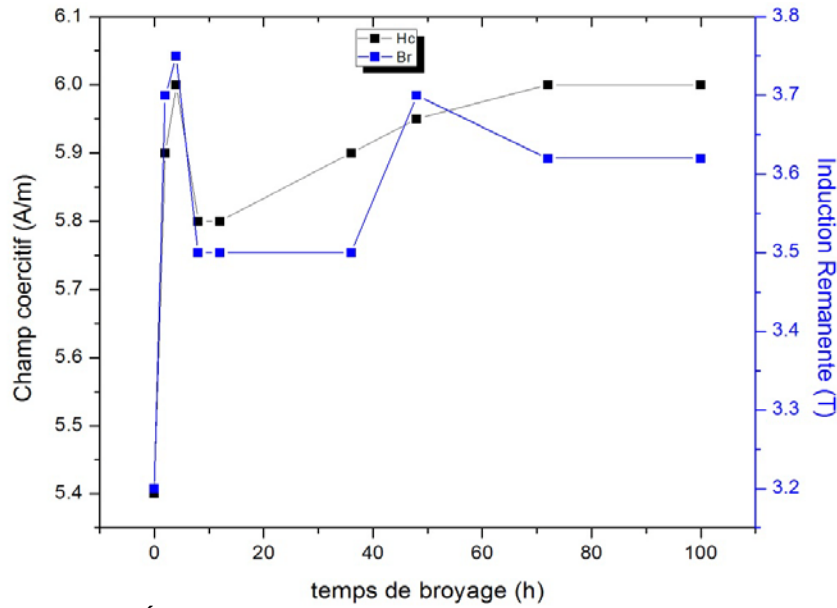


Figure 4.3 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $Fe_{80}Ni_{20}$ [1].

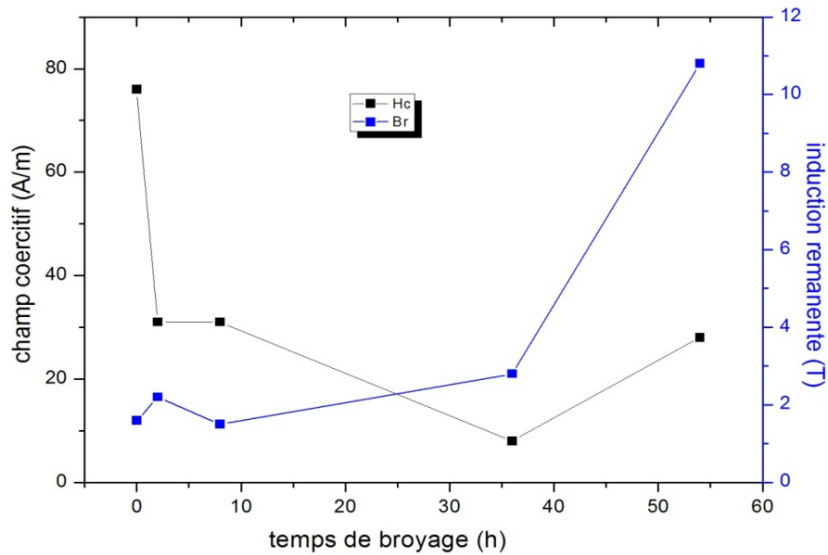


Figure 4.4 Evolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $Fe_{60}Co_{40}$ [2].

Le temps de broyage pour l'alliage $Fe_{10}Ni_{90}$ a été choisi au-delà du temps nécessaire à la formation solide et sachant que la taille des cristallites ne diminue plus au-delà d'un certain temps; la variation de H_c et B_r ne dépend alors pas seulement de la taille des cristallites ou de la phase formée mais aussi des contraintes induites par broyage.

Les propriétés magnétiques des matériaux nanostructurés à base de fer varient avec le pourcentage de la composition des éléments ajoutés.

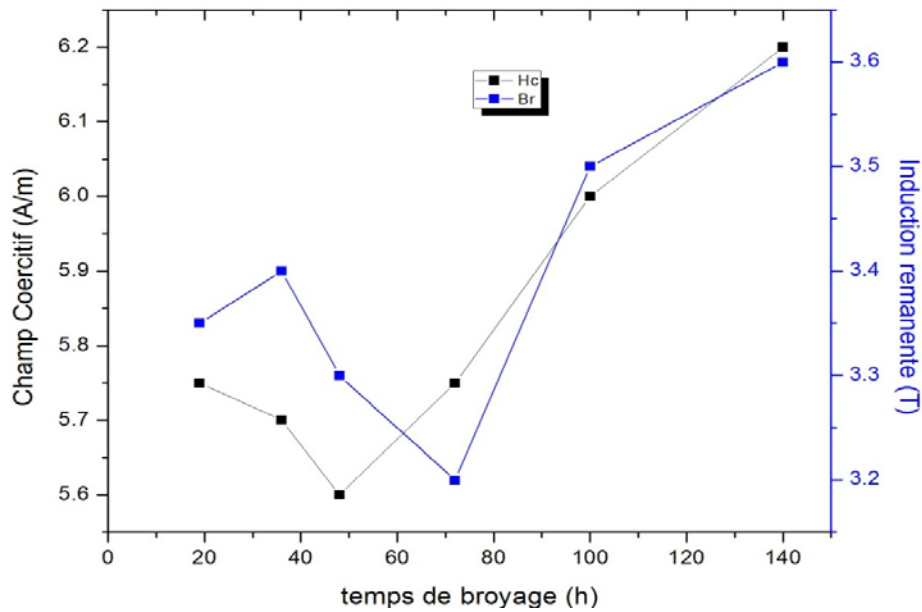


Figure 4.5 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $Fe_{10}Ni_{90}$ [3].

IV.2.3. Alliages ternaires

Pour améliorer les propriétés des alliages (en particulier la diminution de l'anisotropie, de la magnétostriction, du champ coercitif et de la résistivité), d'autres éléments sont ajoutés aux alliages. L'exemple type est l'alliage supermalloy obtenu par le rajout du molybdène dans le permalloy. Le nouvel alliage obtenu a des propriétés magnétiques spécifiques.

La même chose est aussi possible pour les alliages nanocristallins obtenus par mécanosynthèse. Pour l'alliage Fe-Co on a opté pour l'ajout de ces trois éléments de manière séparée, Cuivre (diamagnétique), Aluminium (paramagnétique) et Nickel (ferromagnétique) qui nous donnerons chacun un alliage ternaire. L'action de l'ajout de cet élément dans l'alliage est étudiée ci-dessous.

La figure 4.6 montre le comportement de l'alliage ternaire Fe-Co-Ni, sachant que la formation des phases solides est obtenue après 12 heures de broyage [3]. De par la formation de ces phases, l'alliage devient avec le temps de plus en plus doux magnétiquement.

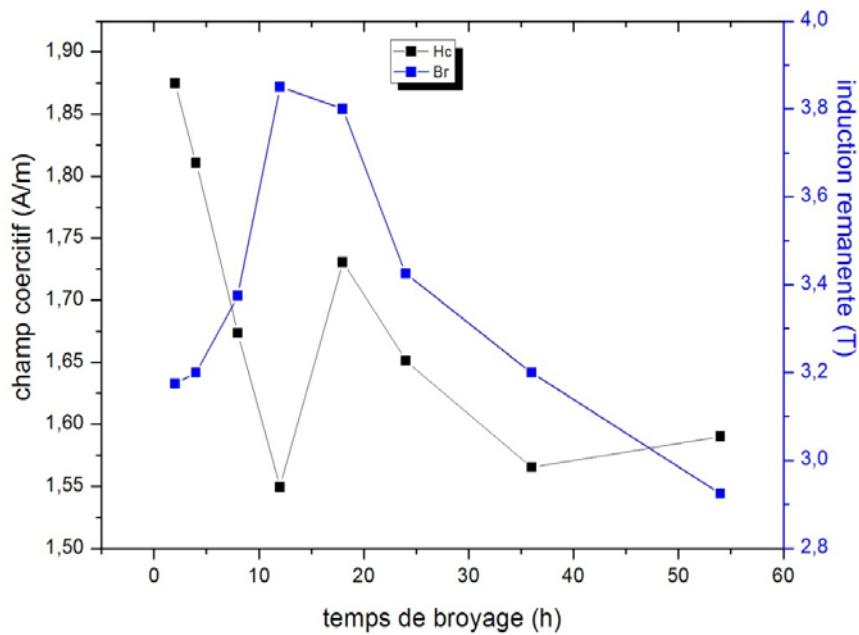


Figure.4.6. Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage $Fe_{45}Ni_{35}Co_{20}$ [3].

Les variations du champ coercitif H_c et de l'induction rémanente B_r en fonction du temps de broyage de l'alliage ternaire Fe-Co-Cu sont représentées sur la figure 4.7. Un minimum correspondant à la formation de la solution solide est observé à 8 heures de broyage; Monsieur R. Lardé l'attribue au comportement supraconducteur de cet alliage [7], comportement qui pourrait être dû au passage d'une structure multidomaine à une structure monodomaine ou au blocage des particules magnétiques de cet alliage.

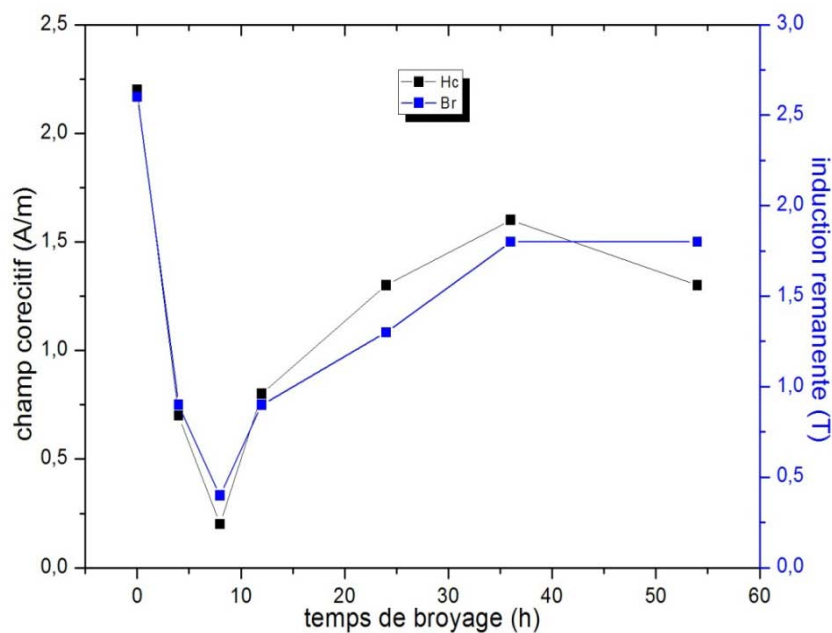


Figure 4.7. Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du pourcentage de l'alliage $Cu_{70}Fe_{18}Co_{12}$ [5].

La figure 4.8 représente les variations de H_c et B_r en fonction du temps de broyage pour l'alliage Fe-Co-Al. La constatation la plus frappante est la chute rapide du champ coercitif et de l'induction rémanente dès les 4 premières heures de broyage signifiant que l'échantillon devient très doux magnétiquement suite à l'affinement des grains et à la formation d'un alliage riche en Aluminium.

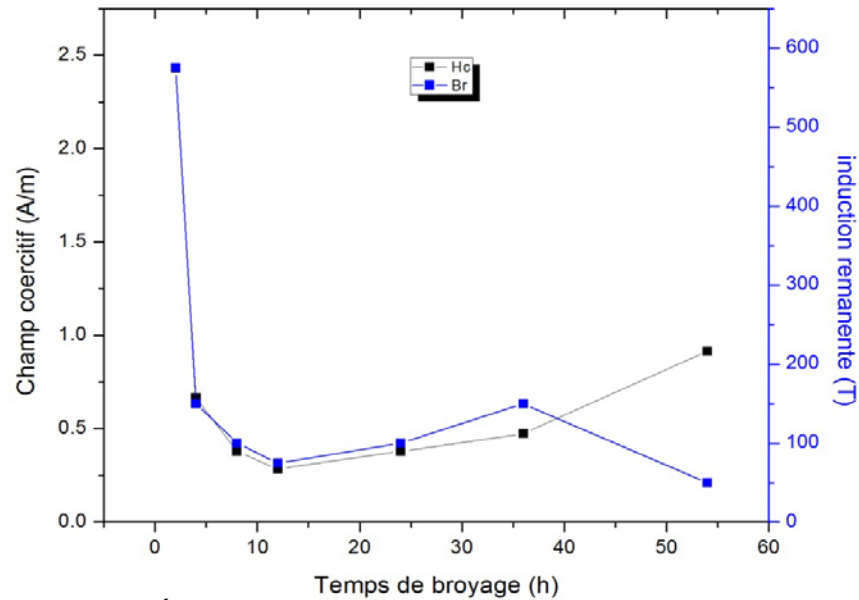


Figure 4.8 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ [6].

IV.3. Analyse des résultats d'hystérésis

La caractéristique commune aux matériaux nanostructurés élaborés est l'affinement structural (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm) d'au moins un des paramètres microstructuraux (taille des grains, densité atomique, orientation cristallographique).

Dans les alliages élaborés toutes les cristallites ont des dimensions inférieures à 20 nm, car c'est dans cette gamme de dimensions que diverses propriétés commencent à apparaître ou à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement. La diminution de la taille des cristallites entraîne la réduction du domaine magnétique et celle-ci peut aussi changer la largeur de la paroi de Bloch. Du fait de la valeur de l'énergie de formation des domaines de paroi, l'équilibre avec l'énergie magnétostatique limite la subdivision en domaines ; par conséquent, les cristallites atteignent une valeur limite en dessous de laquelle on a un système monodomaine.

Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'aimantation spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie magnétocristalline.

En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou à l'interface affecte de manière de plus en plus importante les propriétés magnétiques. L'arrangement atomique désordonné et l'affaiblissement du nombre de voisins atomiques à la surface sont responsables de la décroissance de l'aimantation spontanée d'un matériau ferromagnétique.

Les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules (taille de la poudre) d'où la variation de l'induction rémanente.

Dans le cas des nanostructures binaires ou ternaires, les allures des courbes de tous les alliages élaborés présentent l'apparition d'un premier pic attestant de la formation de la solution solide qui déclenche l'affinement de la poudre. Lors du broyage, les éléments d'alliages subissent plusieurs sortes de modifications, taille, paramètres de maille, changement de phase ou formation de nouvelle phase ainsi que des modifications de contraintes induites par broyage. Toutes ces modifications structurales affectent les propriétés magnétiques de manière séparée et indépendante. A ceci s'ajoute les modifications apportées par les changements subis par la poudre lors du broyage.

IV.4. Mesure des propriétés électriques des échantillons

La conductivité électrique d'un matériau est due, sous l'influence d'un champ électrique, à la variation de vitesse des électrons libres de plus grande énergie situés dans la première zone de Brillouin [8]. Dans les conditions théoriques idéales (cristal parfait à 0K), ces électrons ne trouvent pas de résistance à leurs mouvements; leur vitesse ne peut cependant pas augmenter indéfiniment [8]. En pratique, le potentiel périodique correspondant à la structure cristalline est désorganisé par des imperfections du réseau et la propagation des électrons est perturbée, elle aussi, par différents types de défauts.

Les électrons subissent également des collisions avec les phonons provenant de l'agitation thermique du réseau. Ces considérations conduisent à définir un intervalle de temps τ séparant deux collisions successives appelé aussi temps de relaxation.

La densité de courant J dans un métal s'écrit :

$$J = N e v \quad 4.1$$

Dans laquelle N est le nombre d'électrons libres par unité de volume.

La vitesse moyenne v acquise par un électron pendant le temps τ est proportionnelle au champ électrique E

$$v = \frac{e\tau}{m} E \quad 4.2$$

$$J = \sigma E = \frac{Ne^2\tau}{m} E \quad 4.3$$

(où m est la masse de l'électron et σ la conductibilité du métal)

Le libre parcours moyen L (distance moyenne entre deux collisions) des électrons en fonction du temps de relaxation est:

$L = V_f \cdot \tau$, avec V_f = vitesse à la surface de Fermi.

On obtient en définitive la conductibilité du métal:

$$\sigma = \frac{Ne^2L}{mV_f} \quad 4.4$$

Cette expression montre que la conductibilité électrique est d'autant plus élevée que le nombre de porteurs par unité de volume est grand et que le libre parcours moyen L est grand. Ce dernier paramètre est fonction de certaines particularités du réseau qui sont de deux types:

- L'agitation thermique qui agit sur la composante ρ_T de la résistivité électrique (les électrons sont diffusés par les vibrations thermiques du réseau et cela de plus en plus lorsque la température T augmente).
- La modification structurale qui influe sur la diffusion des électrons par tous les défauts atomiques que peut comporter un métal tels que les lacunes, les atomes étrangers, les joints de grains ou les dislocations. Tous ces obstacles sont à l'origine d'une deuxième composante ρ_D de la résistivité électrique.

Selon la loi empirique de Matthiessen, ces deux types de diffusion opèrent indépendamment (c'est-à-dire, si la diffusion par les impuretés ne dépend pas de la température et que le nombre de ces impuretés reste faible), alors la résistivité d'un métal peut s'écrire comme la somme de deux contributions $\rho = \rho_T + \rho_D$ qui se traduit par le diagramme de la figure (4.8)

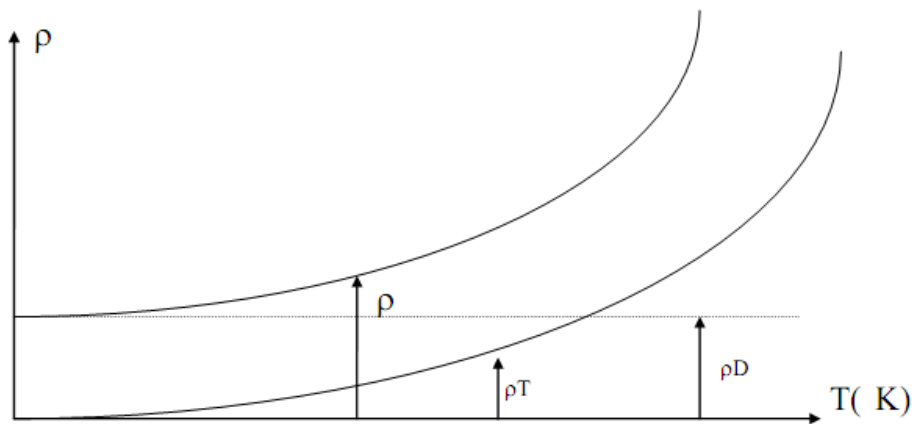


Figure 4.9 Variation de la résistivité électrique en fonction de la température [8].

IV.4.1 Mesure de la résistivité électrique

Pour la mesure de la conductivité électrique, nous avons utilisé la méthode à quatre points. La méthode consiste à fixer quatre pointes en carbure de silicium positionnées et réparties de manière équidistante sur l'échantillon à mesurer (Figure 4.10). La distance entre deux pointes, S , est de 1 mm.

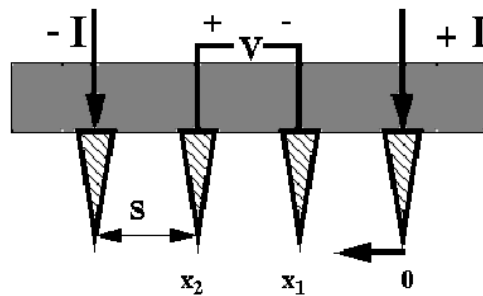


Figure 4.10 Principe de mesure de la résistivité électrique avec la méthode des quatre pointes.

Une source de courant I à forte impédance est utilisée pour alimenter les deux sondes placées aux extrémités. Un voltmètre mesure la tension, V , aux bornes des deux sondes internes (Figure 4.10), ce qui permet de mesurer la résistivité. L'épaisseur de l'échantillon doit être très grande par rapport à l'écart entre les pointes.

La résistivité est alors donnée par;

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I} \right) \quad 4.5$$

Pour chaque échantillon, nous avons fait trois mesures aléatoires.

Nous avons choisi de ne présenter que les échantillons à base des éléments paramagnétique et diamagnétique que sont l'Al et le Cu.

La figure 4.11 présente la variation de la résistivité électrique de l'alliage très riche en cuivre ($\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$) en fonction du temps de broyage.

La faible valeur de résistivité initiale observée est due au taux élevé du cuivre.

Le broyage permet la répartition homogène des éléments ferromagnétique dans la matrice cuivre qui ralenties le déplacement du courant, et l'affinement de la taille des cristallites qui induit une augmentation du nombre de joints de grains. Ceci a un effet néfaste sur la résistivité. Le prolongement du temps de broyage génère des défauts structuraux qui ont un effet proportionnel sur la résistivité électrique.

Dans le cas de l'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ figure 4.12, le broyage permet la répartition de l'aluminium dans la matrice ferromagnétique qui favorise le déplacement du courant.

Des observations au microscope électronique à balayage ont été faites sur des échantillons de poudre broyée à un temps inférieur à 24 heures (chapitre 2, paragraphe II.2.1.1) montrent la présence d'agglomérats de petites particules et la présence aussi d'une particule de forme aplatie et anguleuse de taille importantes, sachant que le passage du courant est favorisé dans le milieu continu et uniforme; dans le cas de ces alliages les particules de taille importante assure le passage du courant ce qui explique la diminution de la résistivité.

Le prolongement du temps de broyage au-delà de 24 heures engendre un affinement considérable de la taille des particules, une poudre plus homogène, et génère des défauts structuraux qui ont un effet proportionnel sur la résistivité électrique.

La résistivité d'un matériau présente sa capacité à s'opposer au passage du courant électrique. Elle dépend non seulement de la composition de la poudre mais aussi de sa morphologie.

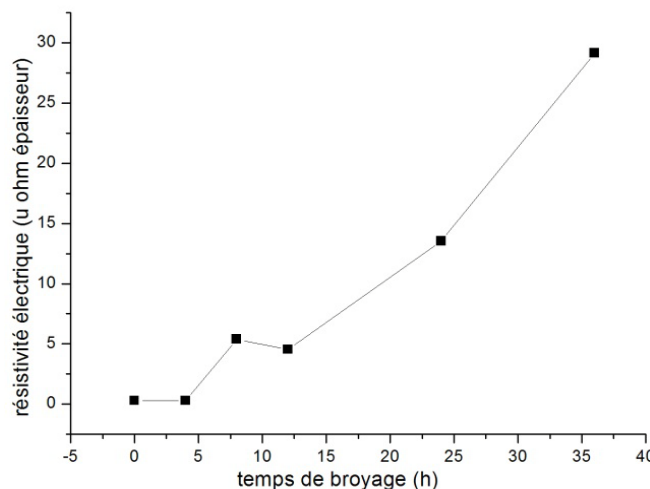


Figure 4.11: variation de la resistivite electrique en fonction de temps de broyage de l'alliage $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$ [5].

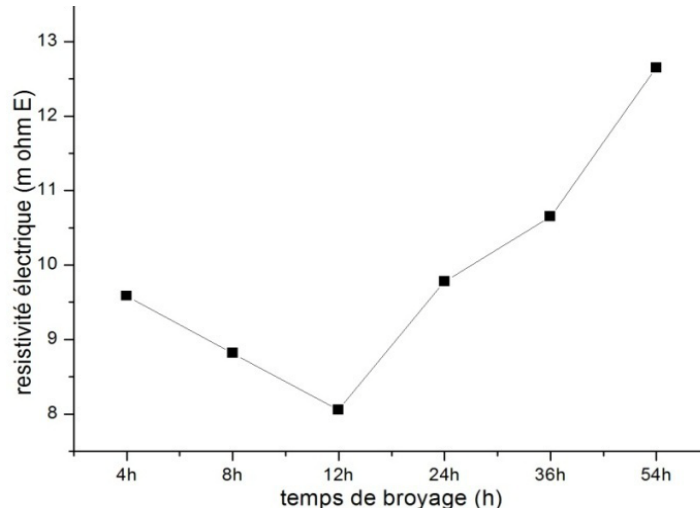


Figure 4.11: Variation de la résistivité électrique en fonction de temps de broyage de l'alliage $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$ [6].

L'effet de la teneur en Aluminium sur la résistivité électrique des échantillons est représenté sur la figure.4.13. Une diminution rapide de la valeur de la résistivité est observée entre 40% et 50% d'Al. Cette zone est une zone de transition entre les alliages ternaires ferromagnétiques et les alliages binaires paramagnétiques.

Le palier entre 50 et 60 % d'Al correspond à une stabilisation des phases des composés obtenus.

L'allure de la résistivité atteint une valeur minimale qui est de l'ordre de la résistivité de l'aluminium pur, cette valeur de résistivité est due à l'enrichissement en aluminium des composés élaborés qui aboutir à des phases très riches en aluminium.

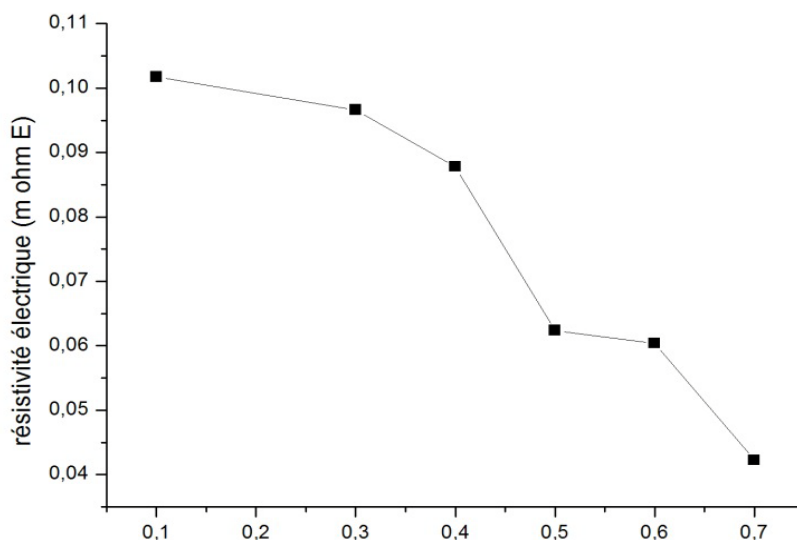


Figure 4.12: Variation de la résistivité électrique en fonction du pourcentage d'Al.

IV.5. Mesure par micro-ondes

Le terme micro-onde désigne conventionnellement un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est comprise entre 0,3 GHz et 300 GHz.

Les principales applications des micro-ondes sont: les radars, les télécommunications, le chauffage, et la médecine.

La caractérisation par micro-ondes n'exige ni le contact ni le couplage du milieu et celles-ci peuvent potentiellement fournir une résolution élevée avec une pénétration plus profonde (diélectrique) ou surfacique (conducteur) dans le cas des matériaux microstructuraux.

Il est possible d'utiliser l'interaction ondes-matière pour déterminer certaines caractéristiques des matériaux. L'interaction dépend directement de la permittivité diélectrique ou conductivité électrique et de la perméabilité magnétique, qui sont elles-mêmes fonction des paramètres physico-chimiques intrinsèques du matériau [9].

Pour les applications en haute fréquence, le principal intérêt est de pouvoir mesurer la réponse d'un échantillon ferromagnétique à une excitation électromagnétique qui dépend directement de différentes énergies d'anisotropie magnétique.

La figure 4.13 montre l'évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. On constate que le coefficient de réflexion diminue avec l'augmentation du temps de broyage. Pour les échantillons à 30% d'Al le coefficient de réflexion est plus grand que celui des échantillons à 10% d'Al à égale durée de broyage. La variation de l'écart entre les coefficients de réflexion (à égal temps de broyage) de ces deux alliages est due au fait que cette variation ne dépend pas uniquement de la taille des cristallites mais aussi de la nature de l'alliage solide formé ; dans notre cas l'un est riche en Al (donc coefficient de réflexion plus important), l'autre est riche en Fe-Co (donc avec un coefficient de réflexion plus faible).

Le coefficient de réflexion, pour ces deux séries d'échantillons, reste toujours supérieur au coefficient de réflexion de l'alliage $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ indépendamment du temps de broyage et de la concentration du Co (figure 4.14).

La propagation des ondes dépend de la profondeur de pénétration (effet de peau), qui elle-même est liée aux propriétés électrique et magnétique, elle est inversement proportionnelle à la perméabilité et à la résistivité du milieu.

Les alliages élaborés par mécanosynthèse sont caractérisés par la formation d'une structure nanocomposite [2] qui peut être assimilée à des couches minces nanométriques (couches de dimension inférieure à la profondeur de pénétration) car elle provoque le même effet d'atténuation du coefficient de réflexion que ces couches.

L'addition d'aluminium au Fe-Co à un effet néfaste sur la résistivité électrique, elle provoque la diminution de cette résistivité qui engendre une diminution de la profondeur de pénétration des ondes électriques d'où une augmentation du coefficient de réflexion.

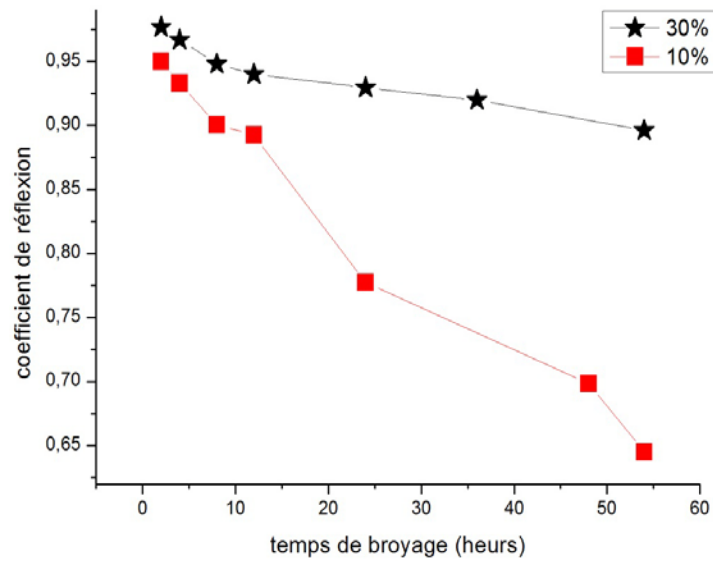


Figure 4.14: Evolution du module de coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage.

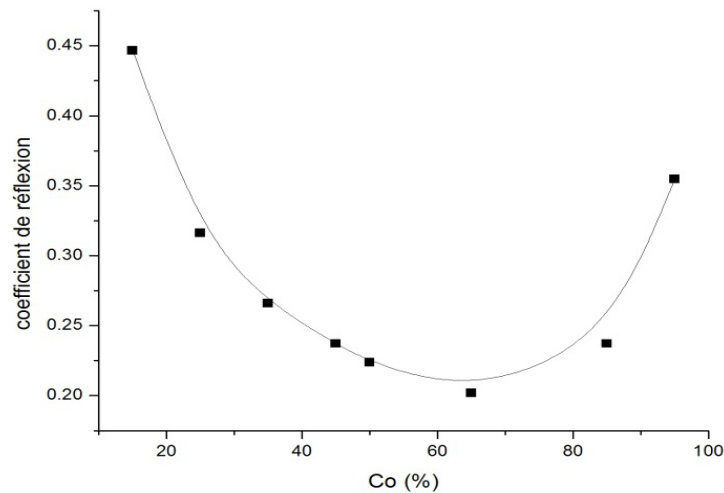


Figure 4.14: Evolution du coefficient de réflexion en fonction du pourcentage de cobalt[4].

Bibliographie

- [1] A. Tafat, A.Haddad, S.Bergheul, and M.Azzaz Structural and magnetic studies of nanocrystalline Fe₈₀Ni₂₀ alloy prepared by high-energy ball milling, Int.J. Microstructure and Materials Properties, Vol. 3, No. 6, 2008,
- [2] S. Bergheul, A. Haddad, A.Tafat and M.Azzaz , Magnetic microwave and absorbing properties of Fe-Co alloy synthesised by mechanical alloying process IJMMP, Vol. 1, 2006
- [3] W.Laslouni, K. Taibi, D.Dahmoun and Mohamed AZZAZ, Structure and properties of nanocrystalline Cu₇₀ Fe₁₈ Co₁₂ obtained by mechanical alloying, Journal of Non-Crystalline Solids, 353; pp 2090-2093,2007
- [4] A. Haddad, S. Bergheul, H. Tafat, M. Azzaz, magnetic, microwave and absorbing properties Fe-Co of alloy synthesized by mechanical alloying process, Published in NDT.net Issue Sep 2006, The e-Journal & Database of Non-destructive Testing - ISSN 1435-4934
- [5]A. TAFAT, A. HADDAD, S. BERGHEUL and M. AZZAZ, Structural and magnetic studies of nanocrystallin Fe-Ni alloys prepared by high energy ball milling, The fourth African regional conference and the first exhibition on nondestructive testing. Cairo-Egypt, 11-13Feb, 2006.
- [6] A.Haddad, M. Zergoug, S. Bergheul, M. Azzaz, Eddy current and Microwave Characterization of (Fe₆₅Co₃₅)₇₀Al₃₀ nanocrystalline alloy synthesized by mechanical alloying process, Published in NDT.net Issue Sep 2009, The e-Journal & Database of Non-destructive Testing - ISSN 1435-4934
- [7] R. Lardé, J.M. Le Breton, X. Sauvage, Investigation of the chemical homogeneity of Cu₈₀(Fe,Co)₂₀ powders produced by mechanical milling, Journal of Alloys and compounds, V.474, Issues 1-2, pages 53-56, 2009.
- [8]Edward M. Purcell, Electricité et magnétisme, BERKELY cours de physique, V. 2, library Armand colin, paris, 1973.
- [9] L. F. Chen, C. K. Ong and C. P. Neo, Microwave Electronics Measurement and Materials Characterization, ISBN 0-470-84492-2, John Wiley & Sons Ltd, p553, 2004

Chapitre V

Caractérisation Non
Destructive par Courants
de Foucault

V. Introduction

Le Contrôle Non Destructif (C.N.D.) est un ensemble de méthodes qui permettent de caractériser l'état d'intégrité de structures ou de matériaux, sans les dégrader, soit au cours de la production, soit en cours d'utilisation, soit dans le cadre de maintenances. On parle aussi d'«Essais Non Destructifs» (END) ou d'«Examens Non Destructifs»

A l'heure où la qualité est devenue un impératif difficilement contournable, le champ d'application du CND ne cesse de s'étendre au-delà de son domaine d'emploi traditionnel constitué par les industries métallurgiques et les activités où la sécurité est primordiale, telles que le nucléaire et l'aéronautique.

Ses méthodes sont très utilisées en règle générale dans tous les secteurs produisant des pièces à coût de production élevé en quantité faible (nucléaire, pétrochimique...) ou dont la fiabilité de fonctionnement est critique (nucléaire, aéronautique...) et dans le milieu médical pour différents examens (effet doppler, échographie, radiographie...).

Les méthodes de CND sont pour la plupart fondées sur l'observation et l'exploitation d'un phénomène physique dépendant des propriétés constitutives et géométriques du matériau et éventuellement perturbé par la présence d'une anomalie ou d'une hétérogénéité [1].

V.1. Objectifs du CND

Le contrôle non destructif a pour objectif de contrôler l'état des pièces industrielles sans pour autant que les examens correspondants ne puissent nuire à leur utilisation future. Ceci peut correspondre à deux types de contrôles:

- l'estimation d'un paramètre constitutif de la pièce comme par exemple l'épaisseur d'un revêtement, la distance à un objet, les propriétés électromagnétiques constitutives du matériau; la recherche d'une rupture de ces paramètres [2,3, 4,5].
- il s'agit en général de la détection de défauts, qui peuvent être par exemple des fissures, des inclusions, des porosités ou de la fatigue mécanique.

V.1.2. Classement des défauts détectés en CND

Le terme défaut est complexe, relatif et peu précis, mais sa notion négative évoque bien le rôle que joue le contrôle non destructif dans la recherche de la qualité.

En fait, physiquement la détection de défauts dans une pièce permet de mettre en évidence une hétérogénéité de matière, une variation locale de propriété physique ou chimique préjudiciable au bon emploi de celle-ci.

Les méthodes de contrôle non destructif sont fondées sur le principe du changement ou de la déformation d'une grandeur physique du matériau.

On exploite donc un phénomène physique pour caractériser ou détecter une hétérogénéité dans un matériau.

Les paramètres physiques tels que: l'atténuation, la réflexion ou la diffraction des ultrasons, l'atténuation ou la diffraction des rayons X ou γ , la perturbation des courants de Foucault... sont à la base des essais non destructifs ;ces paramètres physiques sont à la base de la caractérisation des matériaux ou de la détection des défauts (grosseur de grain, anisotropie, dureté, état de contraintes, fissures surfaciques ou en profondeur...).

Les techniques de CND sont nombreuses et peuvent être classées en plusieurs classes de procédés [6]; dans cette étude nous nous intéressons à la technique des courants de Foucault qui est une technique magnétique.

V.2. Courants de Foucault

Cette technique utilise des courants induits à l'intérieur de la pièce, appelés courants de Foucault. Pour ce faire, un excitateur externe, souvent constitué d'une bobine parcourue par un courant alternatif, est employé. Les courants induits forment des boucles de même fréquence que le courant d'excitation et engendrent un champ magnétique alternatif de réaction qui s'oppose au champ d'excitation (phénomène d'action réaction). Les défauts superficiels influent sur les lignes de courant et ont pour conséquence la modification du champ magnétique résultant [6,7]. La variation de ce champ magnétique est mesurée au moyen d'un élément sensible au champ magnétique alternatif (une bobine ou un capteur de champ magnétique).

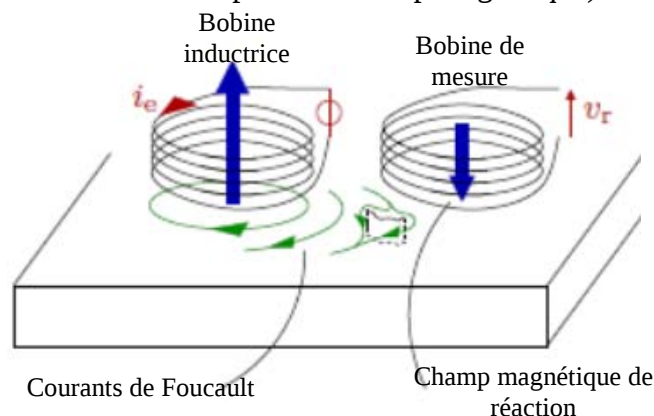


Figure 5.1 Principe du CND par courant de Foucault [7].

L'utilisation des courants de Foucault dans les applications de CND est limitée aux pièces conductrices. Elle s'étend de l'inspection des tubes (échangeurs, générateurs de vapeur de centrales nucléaires [7]) à la recherche des défauts débouchant [8] sur des surfaces plus ou moins planes. Il est aussi possible de mesurer des épaisseurs de revêtement [9], la perméabilité magnétique du matériau ou la conductivité électrique [10]

Les techniques magnétiques sont caractérisées par leur propagation dans différents milieux même dans le vide d'où leurs application sans la nécessité du contact ou à différents milieux de propagation (en multicouches stratifiées : domaine aéronautique).

Le tableau 5.1 présente une vue d'ensemble des avantages (+) et inconvénients(-) de chacune des techniques de CND.

	Rapidité	Coût	Reproductibilité	Fiabilité	Sensibilité	Résolution
Optique automatisé	--	+	-	--	--	-
Optique non automatisé	++	-	+	-	-	+
Ressuage	++	++	-	-	--	-
Radiographie	++	-	+	+	-	-
Ultrasons	+	+	-	-	++	+
Flux magnétique de fuite	+	+	-	-	++	+
Courant de Foucault	+	+	++	+	+	-

Tableau 5.1 Comparatif des principales techniques de CND [11].

V.2.1. Types de palpeurs

La plupart des techniques de CND utilisent des sondes comme moyen de mesure. Pour la technique des courants de Foucault comme pour d'autres techniques, la réalisation de sondes ou palpeurs est très importante, elle est le lien entre le système d'analyse et le matériau ; elle représente le succès d'une recherche. Les études les plus récentes montrent que pour chaque application, l'élaboration du palpeur doit être étudiée et optimisée [12]. Il apparaît nécessaire de souligner, après étude de différents types de sondes (en ferrite, en acier doux, ou en isolant) avec différentes géométries (plate, conique,...), que le succès d'une recherche de faisabilité dépend en grande partie

de la maîtrise des paramètres du capteur de mesure, de telle sorte que celui-ci soit adapté au mieux au problème considéré.

Il existe un grand nombre de façons de mettre en œuvre des bobinages pour réaliser un contrôle par courants de Foucault, ces bobinages peuvent être envisagés selon la nature du produit à contrôler ou selon leurs fonctions. Il existe deux types de capteurs :

- les capteurs à double fonction,
- les capteurs à fonctions séparées.

V. 2.1.1. Capteur à double fonction

Il est connu aussi sous le nom de système à bobinage simple dans lequel les fonctions d'excitation et de réception sont assurées par le ou les mêmes enroulements. C'est le montage le plus simple, il est constitué d'une seule bobine émettrice réceptrice qui crée le flux alternatif grâce au courant qui la parcourt et subit des variations d'impédance que l'on peut détecter en mesurant très finement sa tension complexe.

V. 2.1.2 . Capteur à fonctions séparées

Il est aussi appelé système à bobinage double, dans lequel les fonctions d'excitation et de réception sont assurées par des enroulements distincts. A l'inverse du capteur à double fonction, il est constitué de 2 bobines, une pour créer le flux, l'autre pour recueillir les variations de couplage liées aux modifications dues au matériau servant donc uniquement pour la mesure [13].

V. 2.1.3. Sondes à mesure absolue ou différentielle

Indépendamment de la séparation des fonctions, le type de mesure doit être déterminé. Deux types de mesures existent, le mode absolu et le mode différentiel.

V. 2.1.3.1. Mode absolu

Un capteur en mode absolu permet d'accéder à toutes les grandeurs utiles et également perturbatrices (par exemple la température qui fait varier la perméabilité magnétique μ et la conductivité électrique σ du matériau) [14].

V. 2.1.3.2. Mode différentiel

Un capteur en mode différentiel est un capteur destiné à accéder aux seules variations locales des caractéristiques du produit examiné, par différence permanente de deux mesures simultanées en deux zones voisines [15]. La bobine de réception

comporte deux enroulements montés en opposition. Dans de nombreux cas de contrôle il est très difficile de neutraliser les effets perturbateurs qui brouillent les signaux de défauts, tels que les variations locales du lift-off ou de la perméabilité magnétique par exemple. Une solution adaptée pour contourner la difficulté inhérente à l'emploi d'une bobine unique est d'utiliser un capteur constitué de deux bobines identiques placées côte à côte et montées en différentiel électrique. De cette façon, les variations locales des propriétés électromagnétiques ont tendance à affecter les deux sondes et ne créent pas de déséquilibre, alors qu'un défaut unitaire affectera une bobine à la fois et pourra être détecté grâce au double signal de déséquilibre ainsi engendré (détection de défauts par asymétrie).

Les caractéristiques principales des sondes en mode différentiel sont :

- leur constitution par deux bobines côte à côte ou concentriques,
- leur moindre sensibilité au lift off,
- leur détection de défauts par asymétrie,
- leur application à la recherche de défauts courts.

V.3. CND par courants de Foucault

Dans le domaine du contrôle de pièces métalliques, la technique des courants de Foucault est l'une des plus anciennes. Dès 1926 les premiers appareils de mesure d'épaisseur apparaissent [4].

Le principe repose sur le phénomène de l'induction électromagnétique (découvert par Faraday en 1831). Tout matériau conducteur placé dans un champ magnétique variable est le siège d'une Force Électromotrice d'induction Magnétique. Cette F.E.M donne naissance à des courants induits appelés courants de Foucault. Deux propriétés caractérisent ces courants:

- Leur intensité qui dépend de la variation du flux magnétique.
- Leur aptitude à s'opposer au champ magnétique induit.

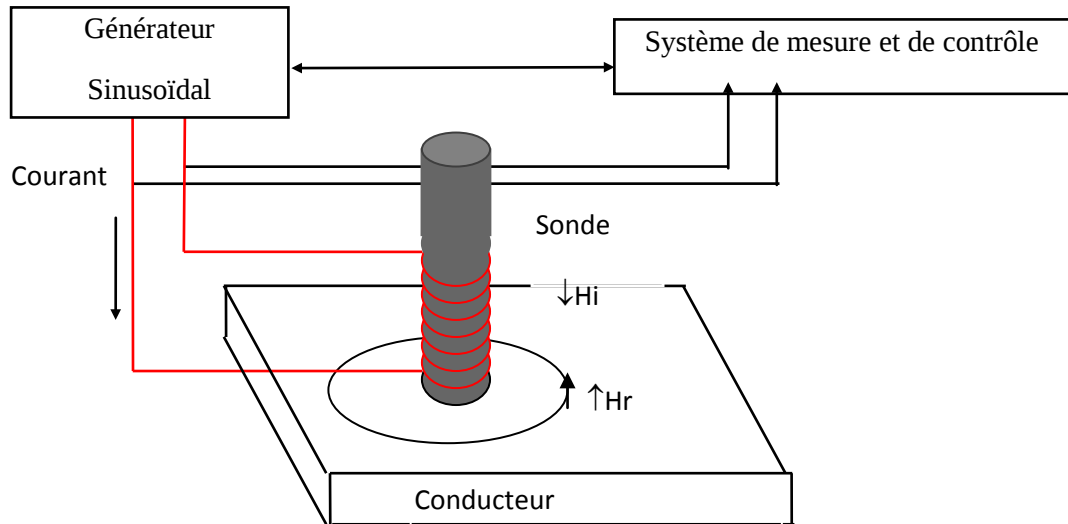


Figure 5.2. Système de mesure par courants de Foucault [20].

Le comportement des différents paramètres influant sur la répartition des courants induits peut être analysé par la résolution des équations de Maxwell. Cette résolution étant assez complexe, la résolution analytique a été envisagée moyennant des hypothèses très restrictives et a permis l'apparition de la notion de profondeur de pénétration standard (ou effet de peau). Même avec le développement des méthodes numériques, cette notion est encore largement utilisée sans toutefois tenir compte des conditions de sa validité.

Le phénomène d'effet de peau est régi par la propagation du champ magnétique dans la pièce (courants induits) qui est inversement proportionnelle aux propriétés électriques et magnétiques du milieu de propagation (perméabilité magnétique et résistivité électrique). Ces propriétés jouent un rôle d'atténuateur de la propagation. De cette manière, on peut injecter de l'énergie électromagnétique dans un dispositif sans qu'il y ait contact. L'évolution de cette énergie va permettre, par l'intermédiaire de mesures, d'accéder à des informations concernant la zone de propagation.

Il est possible de négliger le temps de propagation des ondes électromagnétiques si les dimensions des cibles sont faibles devant la longueur d'onde. Les fréquences utilisées généralement pour le CND par courants de Foucault et plus particulièrement dans ces travaux ne dépassent pas 2 MHz,

$$\text{Ce qui correspond à une longueur d'onde } \lambda = \frac{c}{f} = 150 \text{ m} \quad 5.1$$

Où f est la fréquence du signal d'excitation et c la vitesse de la lumière dans le vide

La propagation des ondes électromagnétiques est régie par les équations de Maxwell (annexe III) qui permettent de décrire le comportement de ces ondes dans un milieu spécifique ; la figure 5.3 montre la création ainsi que le mode de propagation des courants de Foucault.

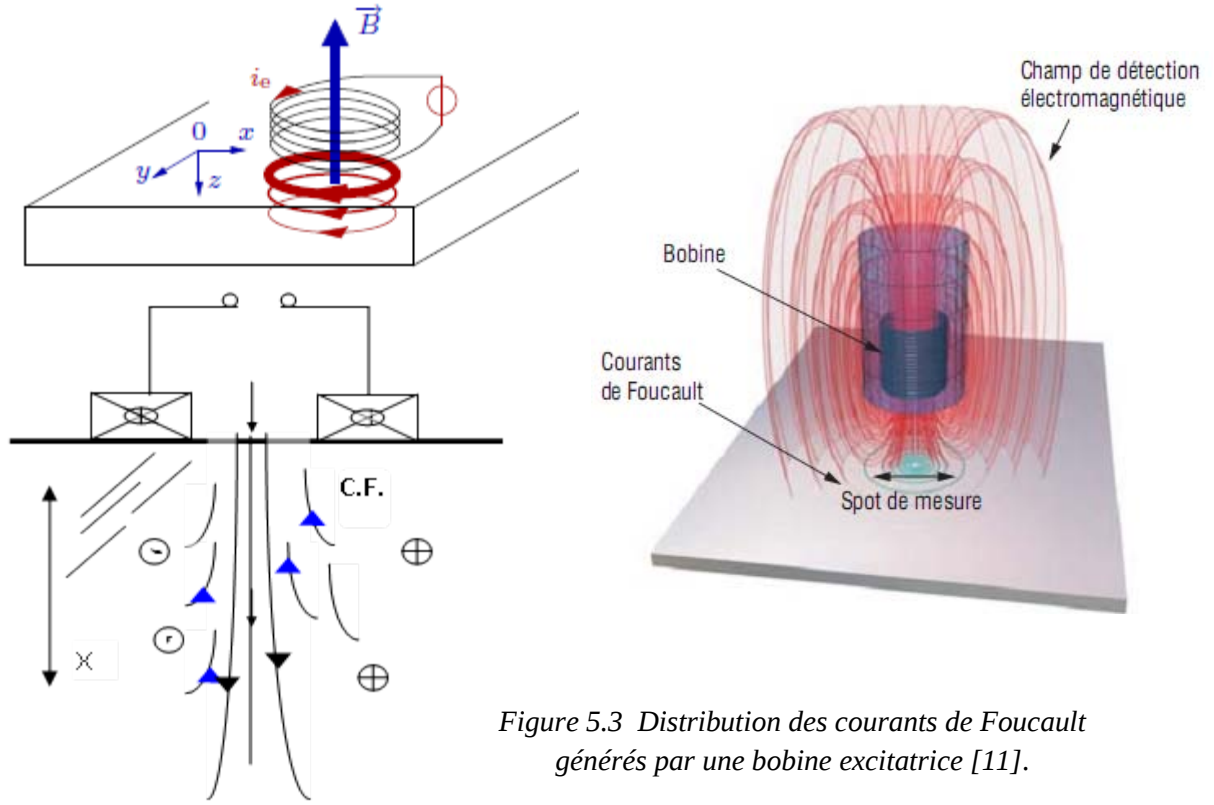


Figure 5.3 Distribution des courants de Foucault générés par une bobine excitatrice [11].

Dans le cas d'une pièce conductrice à surface plane, où l'induction est induite par un champ d'excitation variable orienté perpendiculairement à la surface de la pièce à contrôler, la résolution de ces équations est possible [16]. Elle indique que les lignes de courants sont situées dans des plans parallèles à la surface de la pièce. La densité de ces courants varie en fonction de la profondeur z à laquelle ils se trouvent. Si la pièce est suffisamment épaisse (semi-infinie), cette densité est donnée par :

$$J(z, t) = J_s \exp(-z \sqrt{\frac{\omega \sigma \mu}{2}}) \cos(\omega t + \frac{\pi}{4} - z \sqrt{\frac{\omega \sigma \mu}{2}}) \quad 5.2$$

Où J_s est l'amplitude de la densité des courants induits au niveau de la surface de la pièce et ω la pulsation associée au courant d'excitation (figure 5.4). Cette équation montre que l'amplitude de la densité des courants induits varie de façon exponentielle en fonction de la profondeur.

La grandeur caractéristique correspondant à la distance au-delà de laquelle les courants induits ont perdu 63% de leur amplitude initiale est déterminée par:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \sigma \mu}} \quad 5.3$$

et est appelée « profondeur de pénétration » ou « épaisseur de peau » ; elle est essentielle dans la compréhension du fonctionnement de cette méthode de contrôle.

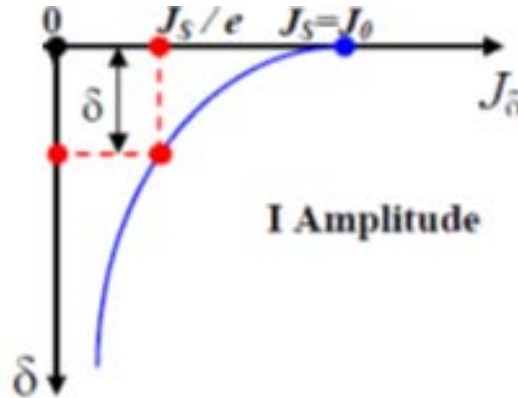


Figure 5.4 Distribution des courants de Foucault en fonction de la profondeur (cas d'une excitation en onde plane)[11].

Pour la plupart des autres configurations, calculer la densité $J(z,t)$ des courants de Foucault demande des développements analytiques[17] ou numériques conséquents, comme par exemple le calcul par éléments finis[18] ou par intégrales de volume[19]. Dans le cas de courants créés par un solénoïde, les courants induits sont des boucles qui peuvent être au mieux situées dans des plans parallèles à la surface de la pièce (cf. figure 5.3).

V.3.1. Création d'un champ magnétique de réaction et de mesure

Les courants ainsi créés suivent des chemins à l'image de spires virtuelles situées à l'intérieur du matériau conducteur (figure 5.3). Ils engendrent donc à leur tour un champ électromagnétique de réaction, qui s'oppose au champ d'excitation. Ce champ créé on amplitude dépend des paramètres électrique et magnétique du matériau.

Dans le cas d'une sonde à fonction double, l'impédance de la bobine est perturbée dès que celle-ci est traversée par ce champ électromagnétique de réaction (annexe III). Il existe alors une valeur d'impédance sans défaut, autour de laquelle sont mesurées les variations.

Dans le cas d'une sonde à fonctions séparées où l'élément récepteur est une bobine, le champ magnétique total crée une différence de potentiel entre les bornes de cette bobine ; il s'agit de la force électromotrice définie par la loi de Lenz-Faraday, qui s'écrit pour une spire :

$$E = - \frac{d\phi}{dt} \quad 5.4$$

Où ϕ est le flux de l'induction magnétique B à travers la surface de la spire.

Il est alors possible de mesurer l'impédance de la sonde qui est le rapport de la tension de réception sur le courant d'excitation.

V.3.2. Perturbation des courants induits

Les courants induits sont régis par les équations de Maxwell simplifiées selon des hypothèses d'homogénéité de la conductivité, la perméabilité et la permittivité du matériau. La conductivité électrique et la perméabilité magnétique sont modifiées par une inhomogénéité structurale ou une modification de forme qui selon les équations de Maxwell entraînent un changement des lignes de courants faisant ainsi subir des modifications au champ électromagnétique de réaction.

V.3.3. Principaux paramètres influant sur la mesure

Les principaux paramètres de la méthode de contrôle par courants de Foucault sont répartis en quatre catégories :

V.3.3.1 Paramètres liés au matériau

La caractérisation du matériau dépend directement de la conductivité électrique σ et la perméabilité magnétique μ dont il faut tenir compte. Toute variation d'un de ces deux paramètres est liée à diverses causes: présence de contraintes résiduelles, variation de dureté mécanique, modification thermique, etc... [20].

V.3.3.2. Paramètres liés au montage:

Ils gouvernent le couplage entre la bobine et le matériau ; il s'agit soit du coefficient de remplissage (rapport entre la section de la barre et celle de la bobine dans le cas des bobines encerclantes), soit du lift-off (terme désignant la distance entre le palpeur et la surface de la pièce).

Les variations de la distance capteur-cible (entrefer) sont dues à l'inhomogénéité de la géométrie de surface (aspects liés à la rugosité) et les variations du coefficient de

couplage sont dues aux variations des diamètres externes ou internes des cibles à contrôler [10, 20].

Les variations de position du capteur par rapport à la surface de la pièce provoquent des fluctuations d'impédance. Ces fluctuations peuvent prendre une amplitude telle qu'elles masqueraient des indications caractéristiques de défauts [10,21].

V.3.3.3. Paramètres d'excitation

C'est essentiellement la fréquence d'excitation de la bobine, paramètre contrôlé qui sera choisi en fonction des considérations précédentes, à savoir l'obtention d'un effet de peau adéquat, particulièrement en ce qui concerne la profondeur des défauts. Le point de fonctionnement sur le diagramme d'impédance permet une bonne discrimination des différents paramètres perturbateurs de l'impédance Z . L'intensité de magnétisation alternative, liée à l'intensité électrique envoyée dans la bobine, n'est pas un facteur déterminant du contrôle dans la mesure où elle est choisie suffisamment faible pour travailler dans le domaine de Weiss et éviter ainsi les zones magnétiques qui introduiraient des non linéarités rendant l'exploitation des signaux très compliquée [1,2,3].

V.3.3.4. Conception du palpeur

Historiquement, les capteurs inductifs ont été les premiers éléments sensibles au champ magnétique connus. Ces capteurs sont des bobines pouvant être de différentes géométries (plates ou solénoïdes) et éventuellement contenir un noyau ferromagnétique [19].

Un capteur inductif transforme un champ magnétique qui le traverse en tension grâce au phénomène d'induction par la loi de Lenz-Faraday (équation 3.5). Cette loi montre que la force électromotrice créée est proportionnelle à la dérivée temporelle de l'induction: la composante continue du champ magnétique est rejetée. Pour la même raison, la sensibilité à hautes fréquences est relativement grande.

Les capteurs inductifs ont été les premiers utilisés et restent quand même encore intéressants grâce à leur précision et leur robustesse. Ils sont de plus bon marché et faciles à réaliser industriellement, du moins à des dimensions raisonnables. L'inductance d'une bobine est directement fonction du nombre de spires [20,21] et donc de sa taille.

L'enroulement de la bobine est conçu à partir d'un fil conducteur enroulé autour d'un support. Afin de canaliser les lignes du champ magnétique du capteur et augmenter la valeur de son inductance (susceptibilité) on utilise un noyau ferromagnétique ou ferrimagnétique.

Lors de la conception il faut tenir compte de deux facteurs principaux:

- l'inductance (L) d'un enroulement qui, à fréquence donnée, est proportionnelle à la sensibilité de la mesure.
- le courant circulant dans le capteur qui lui est inversement proportionnel à la sensibilité, ce qui se traduit par:
 - o des pertes par hystérésis (fourniture d'énergie aux matériaux magnétiques pour changer leur sens d'aimantation),
 - o des pertes par courants de Foucault (les variations du champ magnétique produisent une tension induite dans le noyau générant des courants, donc des pertes par effet Joule).

V.4. Conception du capteur à C.F

La caractérisation des matériaux par les procédés électrique et magnétique est basée principalement sur le mode d'émission et de réception du signal électromagnétique, la méthode des courants de Foucault est une méthode magnétique. La réalisation des palpeurs est la phase la plus importante ; même les études les plus récentes montrent que pour toute application le palpeur doit être optimisé et conçu spécialement [20]. Il est nécessaire de souligner que le succès d'une recherche de faisabilité dépend en grande partie de la maîtrise de l'usage du capteur de mesure.

L'interprétation des résultats du contrôle par courants de Foucault peut être faite indirectement en fonction de l'impédance du capteur à tout moment du contrôle.

La sensibilité aux changements cristallin et structural et aux autres paramètres d'échantillons peut être modifiée par la conception du palpeur. Ce dernier permet d'effectuer des mesures ponctuelles quand il épouse le mieux possible la surface de l'échantillon.

Afin d'optimiser la sensibilité du capteur, on a opté pour deux formes géométriques à noyau ferritique [20].

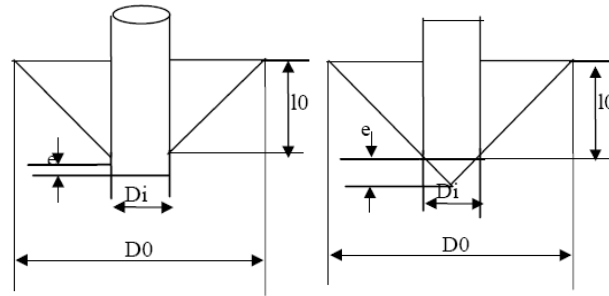


Figure 5.5 Exemples de géométries de sonde [21]

L'utilisation de la ferrite comme noyau pour la bobine permet:

- d'augmenter l'induction magnétique (importante perméabilité)
- d'augmenter le flux magnétique (faible réluctance)
- de diminuer la surface de contact (forme conique du noyau) par la focalisation du champ magnétique.

La réalisation d'un capteur est conditionnée par l'inductance de sa bobine, sa résistance électrique, la distribution du champ à son voisinage et sa réponse en présence de l'échantillon.

L'impédance d'une sonde à Courants de Foucault est donnée par la formule générale:

$$Z = R + jL\omega \quad 5.6$$

La partie réelle R de la bobine à vide est donnée par la loi d'ohm :

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad \text{avec } \begin{array}{l} \rho \text{ Résistivité électrique} \\ l \text{ Longueur du fil} \\ S \text{ section du fil} \end{array} \quad 5.7$$

Le diamètre de la sonde est un paramètre important:

$$R = \frac{\rho \pi d_i N}{S} \quad \text{avec } \begin{array}{l} d_i \text{ Diametre de la sonde} \\ N \text{ Nombre de spires} \end{array} \quad 5.8$$

La partie réactive est calculée à vide en ne tenant compte que de l'effet inductif tout en négligeant la mutuelle dans le cas des sondes à double bobinage.

Il n'existe pas de formule analytique donnant la valeur exacte de l'inductance ; au début du 20ème siècle, les premiers outils de calculs basés sur des tables ou des formules empiriques ont vu le jour.

La formule analytique de calcul de l'inductance d'une bobine n'existe que pour le cas d'un solénoïde de longueur l quasi-infinie, de diamètre D et de densité linéique de spires n (voir fig.1). Elle sous forme [23]:

$$L = \frac{(\pi n D)^2}{1000} l \quad 5.9$$

Les spires peuvent être jointives ou non. La relation (5.9) donne L en micro-Henrys (μH). Si la longueur de la bobine n'est pas grande devant son diamètre, le paramètre correcteur K , dépendant de la « géométrie » de la bobine et appelé coefficient de « Nagaoka », est introduit :

$$L = K \frac{(\pi n D)^2}{1000} l \quad 5.10$$

Hontaro Nagaoka a publié au début du XXème siècle une table permettant de déterminer K en fonction du rapport D/l (voir annexe).

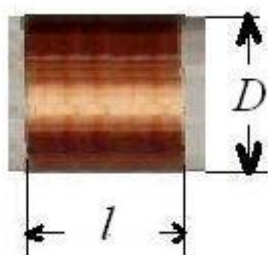
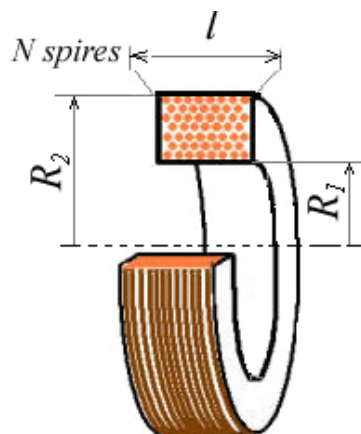


Figure 5.6 .bobine linéique simple couche

La formule de calcul approché dans le cas d'une bobine massée ou multicouche est:

$$L = \frac{10\pi N^2 R_1^2}{6R_1 + 9l + 10(R_2 - R_1)} \quad 5.11$$



- L : Induction en μ Henrys
- N : nombre total de spire
- R_1 :Diametre intérieur du bobinage
- R_2 :Diametre extérieur du bobinage
- l : longueur du bobinage

Figure 5.7 .bobine linéique multicouche

V.4.1. Paramètres influant sur la construction des capteurs inductifs

Les modèles analytiques (voir annexe III) permettent de montrer les différents facteurs qui influent sur la conception des sondes.

V4.1.1. Influence du diamètre de la bobine

Lors de l'élaboration des sondes, un choix optimal de leurs paramètres permet d'améliorer leur sensibilité.

L'étude du champ magnétique créé au voisinage d'une sonde (voir annexe) permet de montrer l'action de son champ et les diverses zones caractérisant la propagation [20].

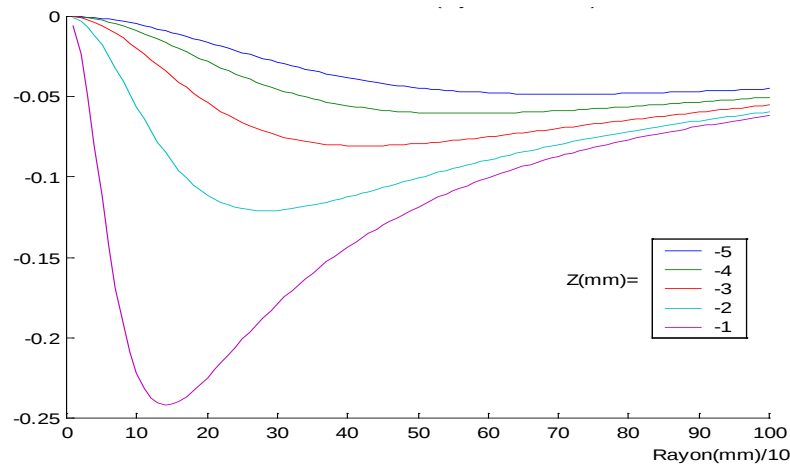


Figure 5.8: Induction en fonction de la distance Z [10].

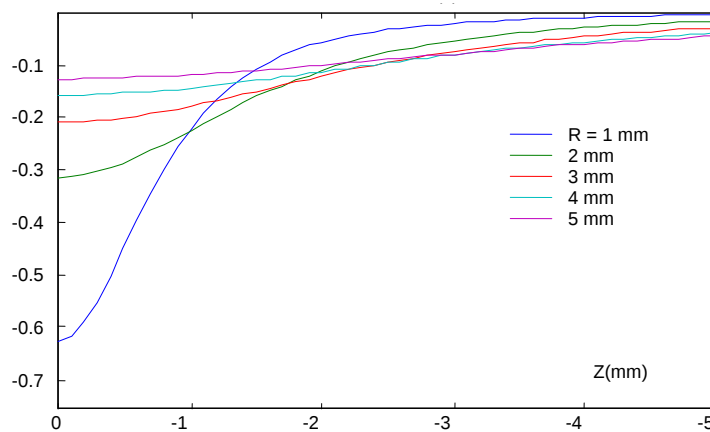


Figure 5.9: Induction en fonction du rayon de la sonde

L'étude de la variation du diamètre de la sonde figure 5.9 montre que:

- pour les petits diamètres, le champ d'action de la bobine est petit mais l'induction est plus importante.
- pour les grands diamètres, le champ d'action est large et l'induction est approximativement constante.

- L'atténuation de l'induction magnétique (figure 5.8), due à l'effet de décollement (lift off), est beaucoup plus accentuée pour des sondes de petit diamètre.

V4.1.2. Influence de la hauteur de la bobine

Elle est fonction du nombre de spires et du choix du fil de bobinage. Le champ à obtenir est fonction de cette hauteur.

Le choix du fil est fait au regard de la géométrie et de la puissance du capteur car il faut tenir compte du facteur d'échauffement et donc du risque de dérive.

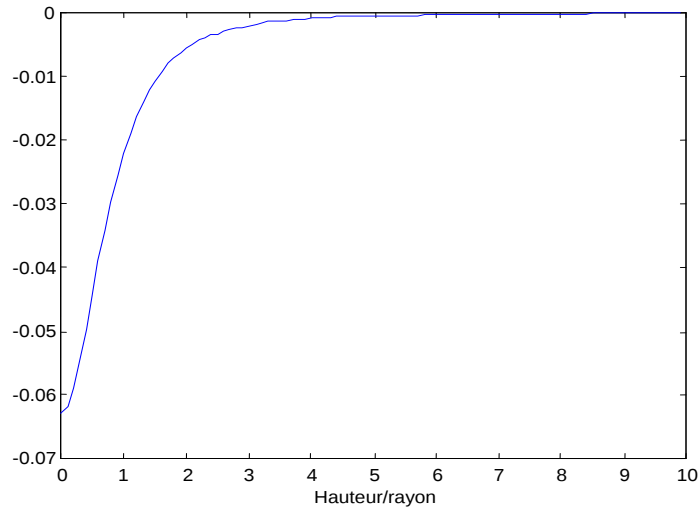


Figure.5.10. Induction des spires en fonction du rapport distance/rayon.

L'induction créée par les spires d'une bobine est représentée figurei 5.10; on remarque qu'elle s'atténue au fur et à mesure que la hauteur de la bobine augmente jusqu'à s'annuler lorsque la hauteur atteint la valeur de deux fois le diamètre conformément aux lois de l'électromagnétisme.

V5. Diagrammes de fonctionnement

L'interaction capteur/cible est étudiée par l'examen de l'impédance du capteur. Pour un bobinage parcouru par un courant alternatif sinusoïdal i_{exc} , cette impédance est définie par :

$$Z = \frac{\vec{V}}{\vec{i}_{exc}} \quad 5.10$$

Où $\vec{V}$ et $\vec{i}_{exc}$ sont les vecteurs complexes de la tension et du courant d'excitation. La grandeur V est mesurée à l'aide d'un voltmètre et se décompose en une partie active et une autre réactive, en quadrature et en phase avec i_{exc} :

$$\vec{V} = DS0^\circ + JDS90^\circ \quad 5.11$$

Sachant que la tension V et le courant i_{exc} s'expriment en fonction de la réluctance du circuit magnétique et du flux magnétique de la bobine, l'impédance Z s'écrit donc:

$$\vec{Z} = R + jX \quad 5.12$$

Un capteur inductif est caractérisé par deux grandeurs, d'une part la composante résistive R qui englobe les pertes par courants de Foucault dues à la pénétration du champ dans la cible et les pertes internes du bobinage d'excitation, et d'autre part le terme inductif X qui représente la réactance du bobinage d'excitation, liée à la topologie des lignes de champ magnétique émises par la cible.

Pour ne faire ressortir dans l'expression de l'impédance que les variations dues à la présence de la cible, on introduit traditionnellement la notion d'impédance normalisée [19,20]. Cette impédance normalisée Z_n est déduite de Z à l'aide de l'expression :

$$Z_n = R_n + jX_n = \frac{\vec{Z} - R_0}{X_0} \quad 5.13$$

Il est donc possible de représenter le fonctionnement d'une sonde à courants de Foucault par un point du plan complexe (R, X) , appelé plan d'impédance, (figure 5.11)

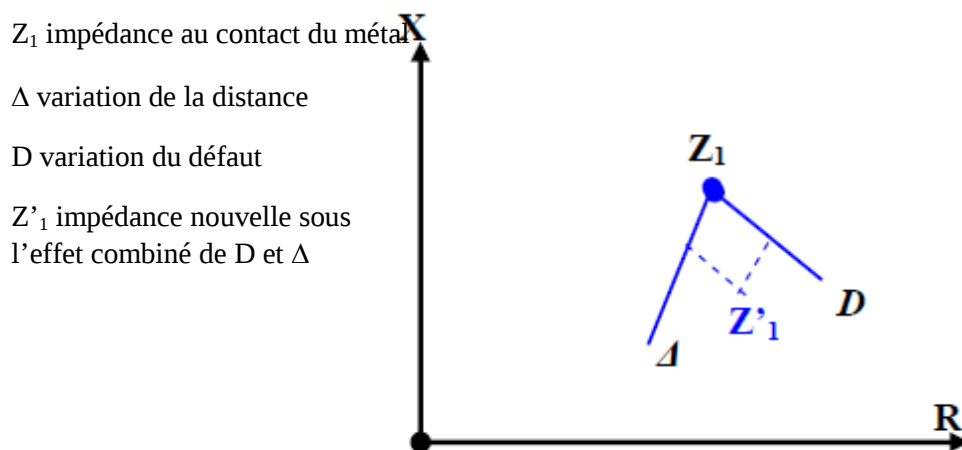


Figure.5.11 Plan complexe de l'impédance d'une bobine, effet combiné d'une variation de distance et d'un défaut [10]

En procédant à cette normalisation, la mesure devient indépendante des caractéristiques propres de la bobine excitatrice (nombre de spires, pertes à vide) et de la croissance de la réactance en fonction de la fréquence. Elle dépend uniquement des paramètres de la fréquence d'excitation f , de la géométrie du capteur, et des paramètres de la cible à savoir sa géométrie, sa conductivité électrique σ , sa perméabilité magnétique μ et la distance capteur/cible (lift-off). L'étude des variations de Z_n s'effectue dans le plan d'impédance normalisée en traçant R_n en fonction de X_n .

Pour un capteur donné, toute variation de l'un de ces paramètres induit un déplacement du point représentatif de Z_n dans le plan d'impédance normalisée. La figure 5.12 illustre l'allure des trajectoires que décrit le point d'impédance du capteur pour des variations de conductivité électrique, de perméabilité magnétique ou de distance de mesure.

La prédétermination de ces trajectoires pour une cible quelconque est un problème relativement complexe qui nécessite une modélisation complète du dispositif. Un modèle externe de type transformateur [24] a, par exemple, permis d'identifier, à partir des deux mesures (R_n, X_n) , la conductivité locale de la cible et la distance séparant le capteur de la cible.

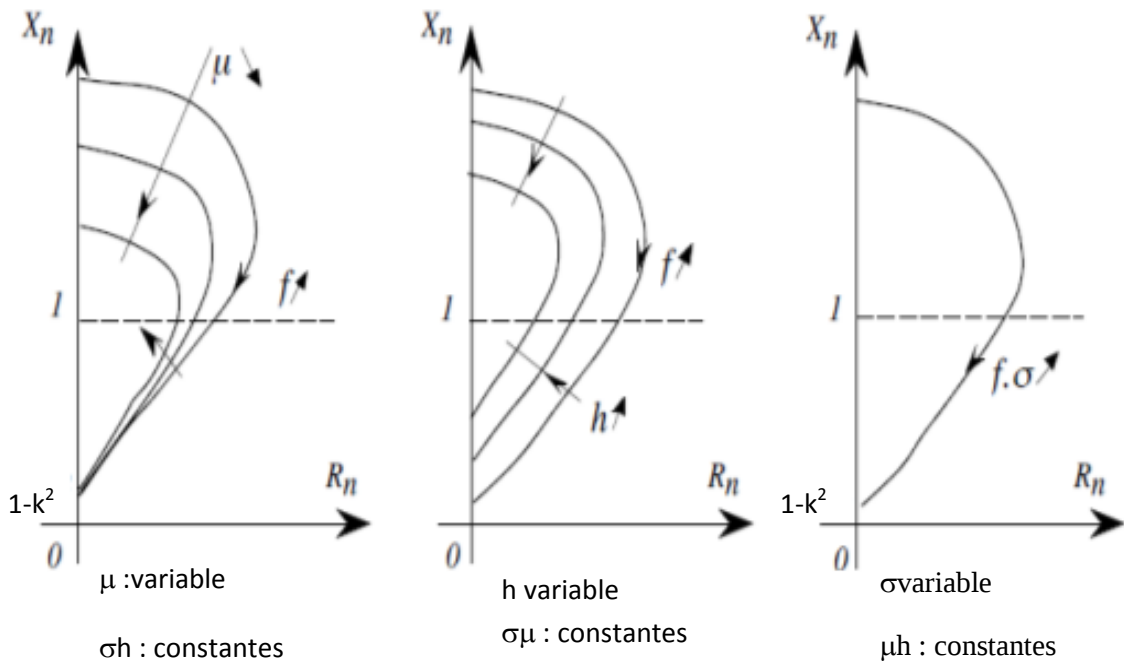


Figure 5.12 Influence de μ , σ et h sur le diagramme d'impédance normalisée [11]

La présence de défauts ou d'inhomogénéités de la cible induit une modification de l'un ou de plusieurs de ces trois paramètres (σ, μ, h), qui se traduit dans le plan d'impédance complexe (Rn, Xn), par un déplacement du point représentatif du capteur. Selon le type de défauts considéré, les directions de ces déplacements sont celles correspondant aux variations locales de σ , μ ou h , ou bien une combinaison des trois directions s'il s'agit d'une variation simultanée des trois propriétés.

Du fait de la décroissance rapide du champ électromagnétique, la notion de couplage capteur/cible est extrêmement importante dans l'E.N.D par courants de Foucault. Elle permet d'évaluer la partie des ondes électromagnétiques atteignant la cible dont dépendra directement l'excursion des signaux de détection. Le plan d'impédance normalisée permet de caractériser le coefficient de couplage k entre le capteur et la cible (voir annexe III). On montre en particulier qu'à fréquence infinie, le point limite a pour coordonnées $(0, 1-k^2)$.

V.5.1. Coefficient de remplissage

Il ne faut pas confondre le coefficient de remplissage avec le coefficient de couplage; le coefficient de couplage caractérise une interaction électromagnétique entre la pièce et le capteur et le coefficient de remplissage caractérise l'adaptation du capteur à la pièce à examiner. Ce dernier est le rapport entre la section délimitée par la surface externe du produit et la section du bobinage de mesure :

$$\frac{R_b^2}{R_c^2} \quad 5.14$$

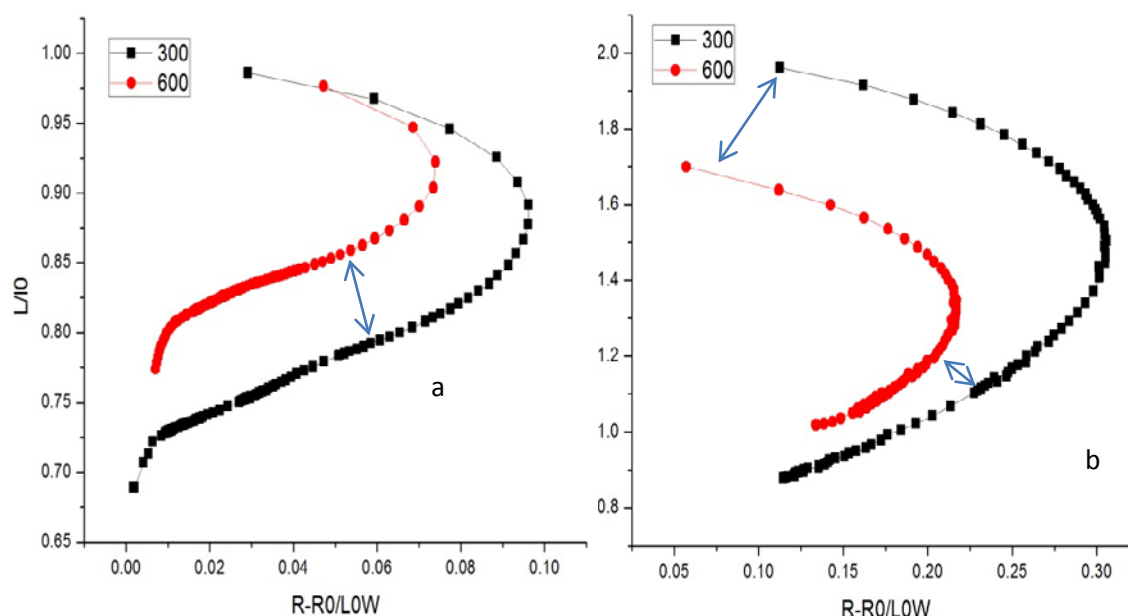
Où R_b rayon externe du bobinage

R_c rayon moyen du bobinage

Le coefficient de remplissage [24] représente une grandeur sans dimension dépendant exclusivement de la géométrie. La figure 5.13 représente les diagrammes d'impédance normalisée pour des bobines à noyau de ferrite à 300 et 600 spires.

La figure 5.13.a illustre le comportement de l'effet de couplage dû à la variation du nombre de spires du capteur ; la présence d'une cible ferromagnétique (figure 5.13.b) induit un effet supplémentaire qui se manifeste par un phénomène d'étirement du diagramme d'impédance dû à l'effet de la perméabilité et à l'influence de l'induction

rémanente magnétique. De ces deux derniers effets découle la nécessité de travailler dans des zones bien déterminées ; soit dans la zone réversible appelée zone de Weiss soit à la saturation magnétique (aimant permanent). Dans notre cas on a choisi la zone de Weiss.



V.6. Caractérisation de la sonde :

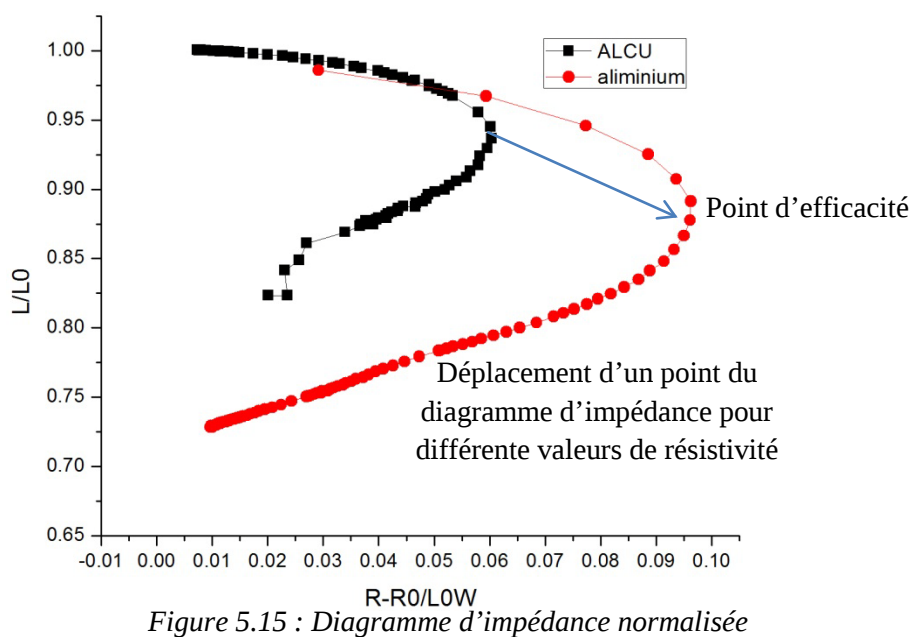
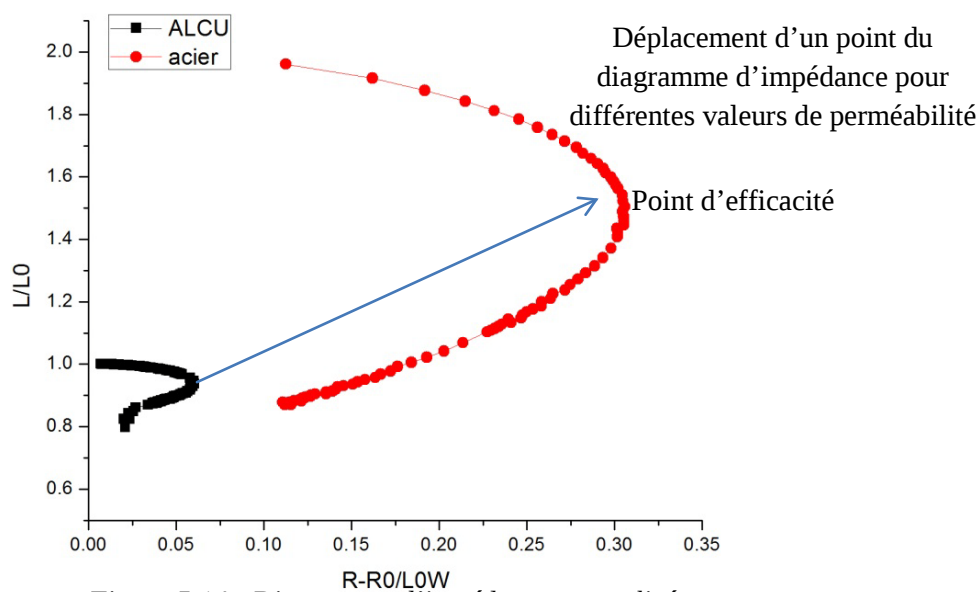
La caractérisation des sondes par courants de Foucault est effectuée à l'aide du tracé du diagramme d'impédance normalisée obtenu par un balayage de fréquences.

Les fréquences choisies pour le tracé du diagramme d'impédance varient de 100 Hz à 100 KHz.

Le diagramme d'impédance permet alors de distinguer :

La meilleure gamme de fréquences où l'interaction bobine matériau est optimale.

La sensibilité de la bobine



Pour choisir le palpeur adéquat, des tests seront faits tout en tenant compte des résultats magnétiques obtenus à basse fréquence (voir chapitre résultats magnétiques) ; ainsi les échantillons élaborés sont caractérisés par un comportement magnétique très doux à une faible induction rémanente. Afin de satisfaire la condition de Weiss, le champ d'excitation doit être du même ordre de grandeur que le champ qui caractérise le domaine de Weiss (nombres de spires de l'ordre de 150 en multi couches avec un courant de l'ordre de 1 mA).

Avec les figures 5.8, 5.9 et 5.10 on constate qu'une bonne uniformité du champ magnétique est obtenue au centre de la bobine (forme conique du noyau) et afin d'avoir

une réponse fiable et maximale, le bobinage du capteur doit être en multi couches et satisfaire la condition de répétitivité des mesures ; on doit donc travailler à une distance proche et constante du matériau

La réponse de la variation de la partie résistive et de la partie réactive en fonction de la fréquence donnent le domaine fonctionnement ou la gamme de fréquence de travail de la bobine.

La stabilité et la sensibilité de la bobine est obtenu a base fréquence inférieur a 20KHz donnée par le diagramme fréquentiel appliqué pour la partie réactive (figure 5-16) et la partie active (figure 5.17),

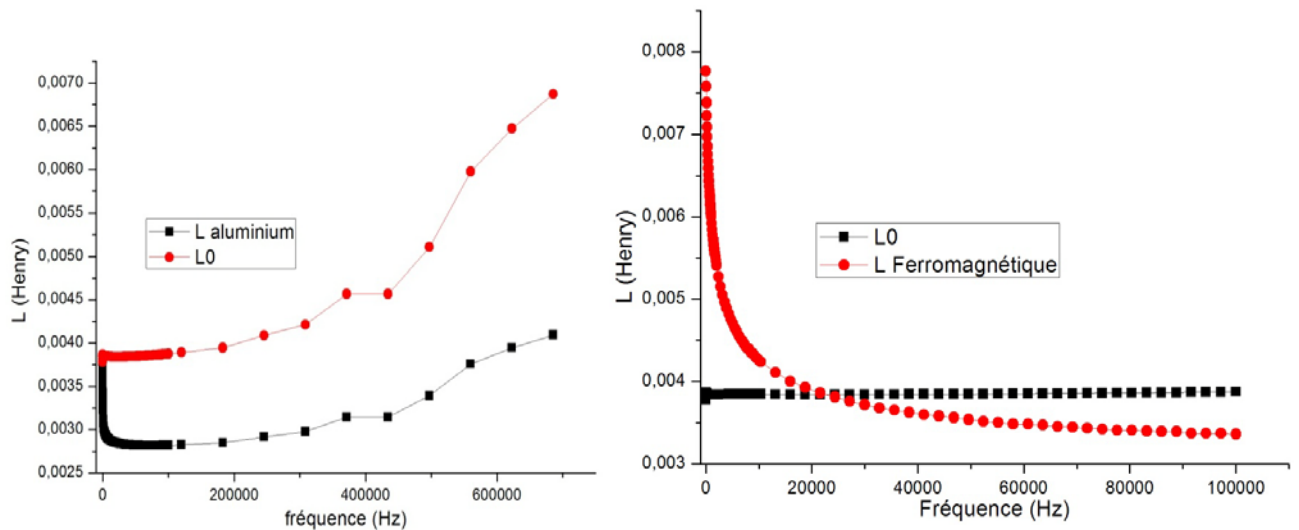


Figure 5.16: Variation de la partie réactive d'une sonde à CF en fonction de la fréquence

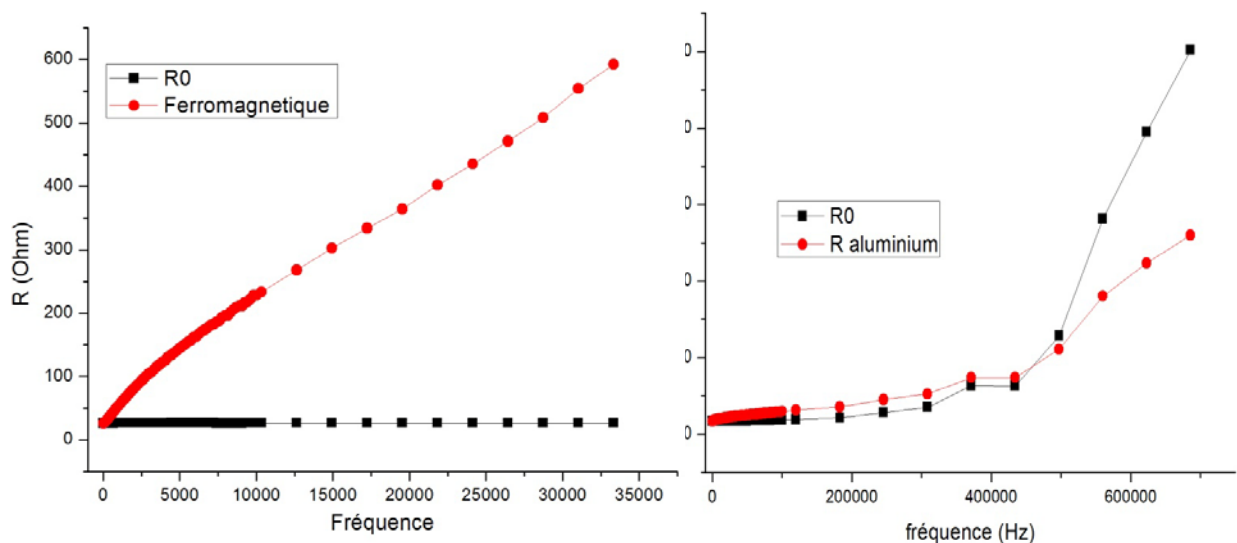


Figure 5.17: Variation de la partie active en fonction de la fréquence

Ou

Le choix de la fréquence dépend non seulement de la stabilité et la sensibilité mais aussi:

- De la profondeur de pénétration,
- Du déphasage,
- De la position du point d'efficacité,
- De la résonance de la bobine.

Le contrôle par courants de Foucault peut fournir la résistivité électrique et la perméabilité magnétique (détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon). Ces paramètres peuvent, dans certains cas, être mis en corrélation avec la composition chimique, la dureté, le traitement thermique, etc... d'un matériau.

La perméabilité magnétique et la conductivité électrique influent sur les facteurs suivants:

- La profondeur de pénétration,
- La position du point d'efficacité sur le diagramme d'impédance,
- Le rapport signal/bruit.

De plus, la perméabilité magnétique influe sur l'inductance ou la partie réactive de la bobine ; par contre la conductivité électrique influe sur la résistance ou partie active de la sonde.

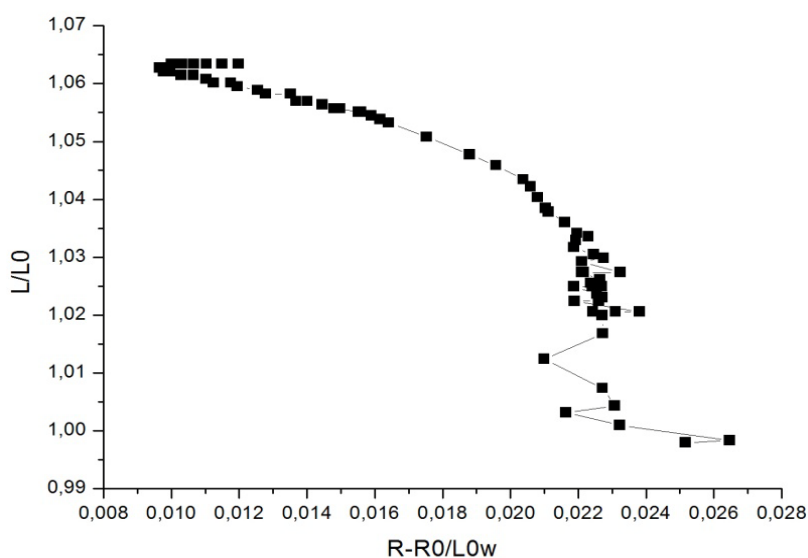


Figure 5.18: Diagramme d'impédance d'un échantillon de poudre nanostructurée FeCoNi

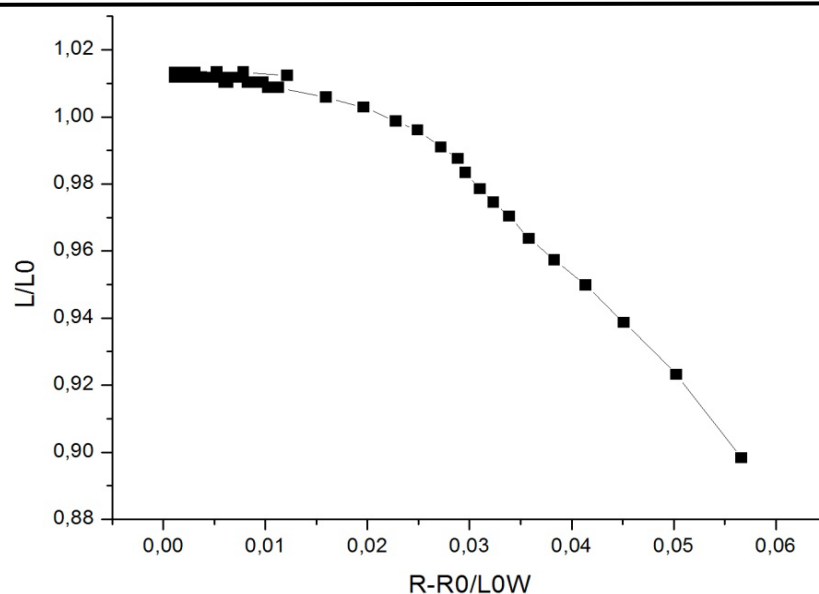


Figure 5.19 : Diagramme d'impédance d'un échantillon de poudre nanostructurée Fe-Co-Al.

Les figures (5-18 et 19) représentent les diagrammes d'impédance d'un palpeur (palpeur à noyaux de ferrite 150 spires) obtenu pour une gamme de fréquences allant de 100Hz à 65kHz. Ces diagrammes permettent de constater que :

Pour ces matériaux, le diagramme d'impédance a une allure très différente de ceux des matériaux microstructuraux (figure 5.13); la courbe d'impédance ne se referme à cause de l'augmentation de la partie résistive qui est due à la diminution de la taille de cristallites accompagnée de l'augmentation des joints de grain,

Au vu de ces courbes, le choix de la fréquence optimale de contrôle ne peut plus être basé sur le point d'efficacité du diagramme d'impédance (échange d'énergie maximale).

Ceci nous conduit à travailler sur la sensibilité de la mesure qui correspond à des points de mesure qui sont éloignés les uns des autres sur le diagramme d'impédance tout en respectant les conditions imposées à l'inductance et à la résistance de la bobine.

V7. Diagramme d'impédance des alliages nanostructurés

On va tracer les diagrammes d'impédance des matériaux nanostructurés élaborés par mécanosynthèse afin de pouvoir les caractériser. On procède en deux étapes, la première consiste à étudier la réponse des CF en fonction de l'influence du temps de broyage (figure 5.20) et la deuxième, l'influence de la variation du pourcentage des éléments d'alliage sur les réponses des CF (cas ferromagnétique figure 5.22 et paramagnétique figure 5.21).

Les propriétés électromagnétiques des matériaux dépendent de leur composition, de leurs structures et de leur procédure d'élaboration ; il est donc naturel d'utiliser ces propriétés pour évaluer leurs structures.

La nature du matériau, les phases en présence et la taille des grains sont des paramètres qui donnent la forme au repos de la microstructure magnétique. Pendant le processus d'aimantation, les micro-hétérogénéités du matériau affectent les déplacements de l'onde électromagnétique, la microstructure influence donc de manière significative la réponse magnétique.

On constate, à travers les résultats obtenus, que les diagrammes d'impédance sont différents. En effet, la courbe figure 5.20 donne deux types de diagrammes, un premier (pour un temps de broyage compris entre 0 et 2 heures) et un autre (au-delà 4 heures de broyage) aux allures différentes; changement d'allure attribué à la formation de la solution solide dès 4 heures de broyage.

Aux basses fréquences, la partie inductive (L/L_0) diminue en tendant vers 1 quand le temps de broyage augmente, ce qui donne un matériau de plus en plus magnétiquement doux. On rappelle aussi (figure 5.20) que la plage de variation de L/L_0 se rétrécit du côté de ces mêmes fréquences lorsque la perméabilité diminue.

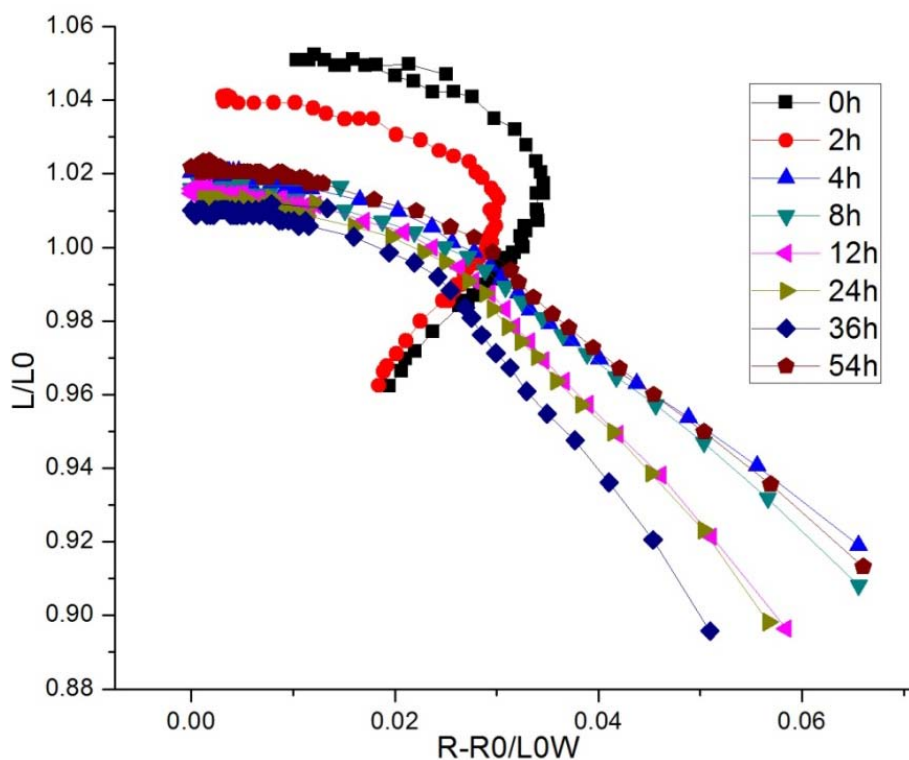


Figure 5.20 : Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$

La figure 5.22 donne les diagrammes d'impédance en fonction de la variation du pourcentage d'Aluminium élaborés par mécanosynthèse à 36 heures ; mis à part l'alliage à 40% d'Al qui a un comportement ferromagnétique, plus on augmente le pourcentage d'aluminium plus la partie active $R-R_0/L_0$ diminue, on a une affaiblissement des pertes par effet joule (augmentation de la conductivité électrique, voir Figure 4.28).

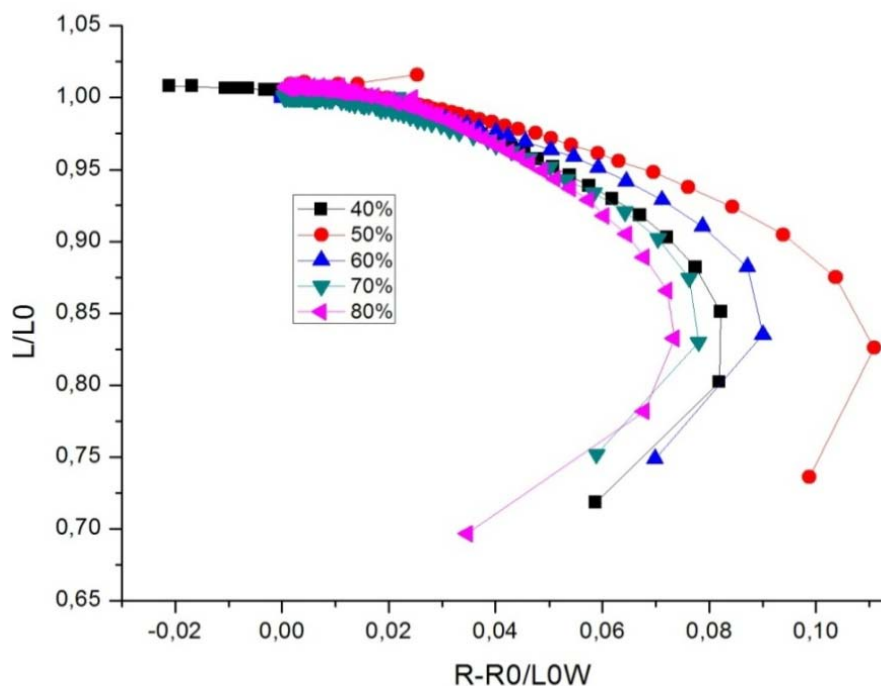


Figure 5.21 : Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_{65}Co_{35})_{1-x}Al_x$ $40 \leq x \leq 80$

Les pertes par effet Joule sont plus importantes pour les échantillons ferromagnétiques (figures 5.20 et 22) comparativement aux échantillons paramagnétiques (figure 5.21).

La figure.5.22 donne les diagrammes d'impédance pour l'alliage Fe_xCo_{1-x} en fonction du pourcentage du Fer. A la fréquence initiale, la partie inductive L/L_0 est proportionnelle au pourcentage du fer ; correspondant à une augmentation de la perméabilité.

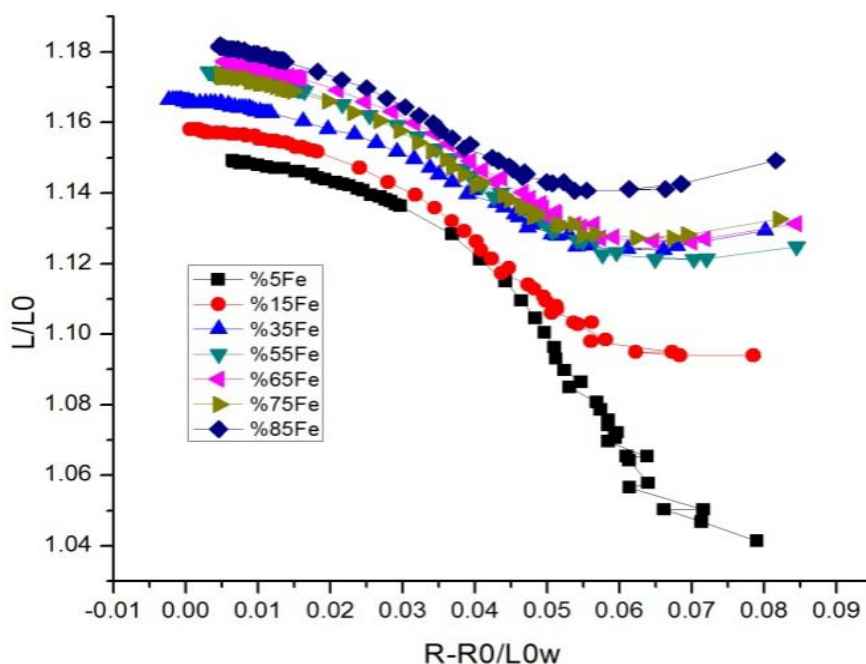


Figure 5.22 : Diagramme d'impédance d'un échantillon $(Fe_xCo_{1-x})_{50 \leq x \leq 85}$

V.8. Relation entre la nanostructure et la variation d'impédance

Le diagramme d'impédance permet de décrire quantitativement la structure obtenue; le matériau est inspecté sur une large gamme de fréquence qui a une relation directe avec le temps de relaxation magnétique, cette bande de fréquence permet de caractériser les échantillons à partir d'une pénétration des courants de Foucault ;la partie résistive est proportionnelle au temps de broyage (taille des grains) et le diagramme d'impédance diverge.

La profondeur de pénétration est un paramètre important présentant un grand intérêt dans le sens où elle permet de caractériser les échantillons à des fréquences bien déterminées. Une analyse plus approfondie des diagrammes d'impédance à des fréquences bien déterminées permet d'avoir des réponses stables du matériau.

Le principe de la mesure est basé sur le choix de la fréquence appropriée en veillant à ce que toutes les conditions de contrôle soient constantes (température de la bobine, lift-off). La figure 5.23 donne l'impédance (propriétés électromagnétiques) pour différents temps de broyage de la poudre Fe. Les variations de l'impédance sont généralement dues à la variation de la taille des particules et aux différentes étapes de la mécanosynthèse.

En général, plus la taille des particules ferromagnétiques est petite plus elle entraîne une augmentation de l'impédance. Or, on remarque (figure 5.23) que la variation de l'impédance n'est pas proportionnelle au temps de broyage car il y a plusieurs paramètres de structure qui varient (joints de grains, paramètres de maille, anisotropie ...) et qui sont liés à la réduction de la taille des grains, au prolongement du temps de broyage et aux différentes étapes de la mécanosynthèse (forme de la poudre) [25].

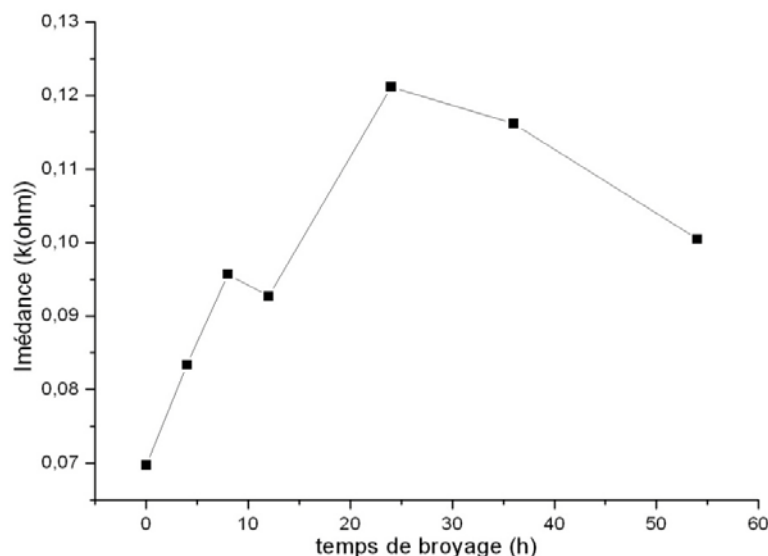


Figure 5.23: Variation de l'impédance Fe en fonction du temps de broyage [24]

La génération des courants de Foucault en présence d'un conducteur produisent un champ magnétique proportionnel aux paramètres électrique et magnétique de ce dernier; dans le cas d'un matériau ferromagnétique la perméabilité magnétique est dominante et a un effet d'amplification du champ magnétique qui se manifeste par une augmentation d'impédance résultante de la bobine.

La microstructure influe sur le comportement magnétique des alliages. En effet, on remarque que les courbes d'impédance présentent un maximum pour des temps de broyage différents selon les éléments mis en mélange et l'énergie utilisée; ce maximum correspond à la formation de la phase solide des alliages nanocristallins et leur perméabilité est plus élevée que celle des éléments initiaux.

Le prolongement du temps de broyage après formation de la phase solide conduit à une atténuation de l'impédance et à une diminution de la perméabilité magnétique qui peuvent être attribuées aux différents changements de dus au broyage mécanique (agglomération, morphologie des particules, défauts interne...). [25]

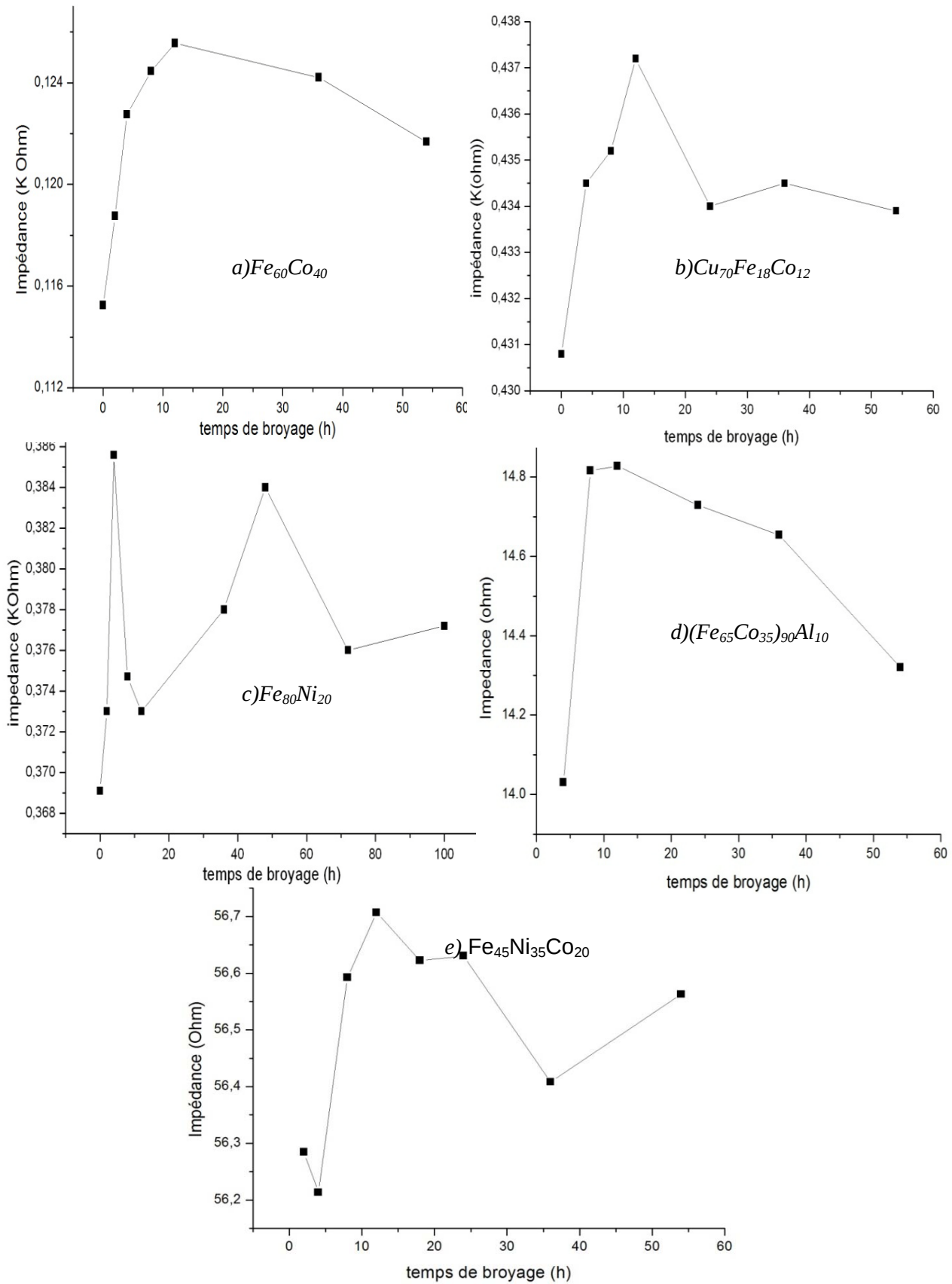


Figure 5.24: Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage

a) $Fe_{60}Co_{40}$ b) $Cu_{70}Fe_{18}Co_{12}$ c) $Fe_{80}Ni_{20}$ d) $(Fe_{65}Co_{35})_{90}Al_{10}$ e) $Fe_{45}Ni_{35}Co_{20}$ [25]

Un matériau ferromagnétique est caractérisé par sa perméabilité magnétique dominante qui est un amplificateur magnétique se traduisant par une augmentation de l'impédance de la bobine et une très faible conductivité électrique. L'absence ou la diminution de la perméabilité magnétique conduit à une diminution de l'induction de réaction créée par le matériau qui se traduit au niveau du capteur par une diminution de l'impédance; dans le cas des matériaux non ferromagnétiques la conductivité électrique est le paramètre dominant de l'impédance. L'augmentation de la résistivité électrique dépend du nombre d'obstacles au déplacement des courants de Foucault (joint de grains, contraintes internes, lacunes...). L'alliage $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ est composé des éléments ferromagnétiques Fe, Co et paramagnétique Al.

L'étude du diagramme d'impédance (Figure 5.25) fait remarquer un affaiblissement de l'impédance au fur et à mesure que le temps de broyage augmente ; ce phénomène est dû au comportement magnétique très doux de cet alliage, à sa forte résistivité électrique et au fait que cet alliage est riche en aluminium.

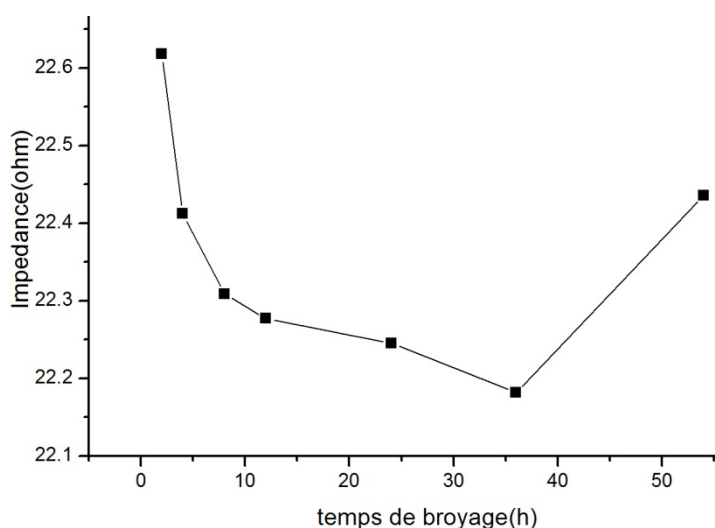


Figure 5.26.b): Variation de l'impédance $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ en fonction du temps de broyage [26].

Bibliographies

- [1] P. Mix, Introduction to nondestructive testing, A Training Guide, Second Edition, ISBN-13: 978-0471420293, p 712, Wiley Interscience, 2005.
- [2] T. Uchimoto, T. Takagi, S. Konoplyuk, T. Abe, H. Huang and M. Kurosawa, Eddy current evaluation of cast irons for material characterization, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V 258-259, pages 493-496, 2003.
- [3] T. Ding, X. Chen et Y. Huang : Ultra-thin flexible eddy current sensor array for gap measurements. Tsinghua Science and Technology, 9, pages 667–671, 2004.
- [4] A. Le Blanc, J.-L. Le Chien, M. Talvard, G. Delsarte et M. Piriou: Subsurface cracks detection in Inconel using pulsed eddy currents technique. In 14th International Conference on NDE in the nuclear and pressure vessel industries, pages 347–349. ASM International, 1996.
- [5] K.D. Donohue, J. Hannemann et H.G. Dietz : Performance of phase transform for detecting sound sources with microphone arrays in reverberant and noisy environments. Signal Processing, 87: pages 1677–1691, 2007.
- [6] H.L. Libby, Introduction to electromagnetic non-destructive methods, ISBN 0882759647, p365, Wiley-Interscience, 1979.
- [7] N. Yusa, Z. Chen et K. Miya: Quantitative profile evaluation of natural cracks in a steam generator tube from eddy current signals. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 12(3-4): pages 139–150, 2000.
- [8] B. Helifa, A. Oulhadj, A. Benbelghit, I.K. Lefkaier, F. Boubenider et D. Boutassouna : Detection and measurement of surface cracks in ferromagnetic materials using eddy current testing. NDT & E International, 39(5): pages 384–390, 2006.
- [9] D. Prémel and A. Baussard, Eddy-current evaluation of three-dimensional flaws in flat conductive materials using a Bayesian approach, Inverse Problems, V18, N6, 2002
- [10] A. Hammouda, M. Zergoug, A. Haddad, A. Benchaala, Detection of Defect Applying conductivity measured by Eddy Current, 11th International Symposium on Non destructive Characterization of Materials, pages 399-406, Springer 2002
- [11]
- [12] D. Placko, H. Clergeot et E. Santander : Physical modeling of an eddy current sensor designed for real time distance and thickness measurement in galvanization industry. IEEE Transactions on Magnetics, 25(4), pages 2861–2863, juin 1989.
- [13] C.V. Dodd et W.E. Deeds : Analytical solutions to eddy-current probe-coil problems. Journal of Applied Physics, 39, pages 2829–2838, mai 1968
- [14] H. Hoshikawa, K. Koyama; A new eddy current probe using uniform rotating eddy currents, Materials evaluation vol. 56, n°1, pages. 85-89, 1998

- [15] S. Mahaut, O. Roya, C. Beronib et B. Rotterb : Development of phased array techniques to improve characterization of defect located in a component of complex geometry. *Ultrasonics*, 40(1-8), pages 165–169, 2002.
- [16] Z. Mottl : The quantitative relations between true and standard depth of penetration for air-cored probe coils in eddy current testing. *NDT International*, 23(1): pages 11–18, 1990.
- [17] B. A. Auld and J. C. Moulder, Review of Advances in Quantitative Eddy Current Nondestructive Evaluation *Journal of Nondestructive Evaluation*, V18, N1, pages 3-36, 1999
- [18] Y. Choua, L. Santandrea, Y. Le Bihanet C. Marchand, Modelling of a thin crack in ECT using a-psi formulation with Whitney elements. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 25(1-4): pages185–188, 2007.
- [19] T. Chady, M. Enokizono, T. Todaka, Y. Tsuchida et R. Sikora : A family of matrix type sensors for detection of slight flaws in conducting plates. *IEEE Transactions on Magnetics*, 35(5): pages 3655–3657, 1999
- [20] M. Zergoug, A. Haddad, A. Hammouda, S. Lebaili, A. Benchaala, Optimisation a digital methods processing of pulsed eddy current, 11th International Symposium on Non destructive Characterization of Materials, pages 417-424, Springer 2002
- [21] R. Grimberg, L. Udpa, A. Savin, R. Steigmann, V. Palihovici and Satish S. Udpa, 2D Eddy current sensor array, *NDT & E International*, V 39, Issue 4, pages 264-271, 2006.
- [22] T. Uchimoto, T. Takagi, S. Konoplyuk, T. Abeb, H. Huang, M. Kurosawa, Eddy current evaluation of cast irons for material characterization, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 258–259 pages 493–496, 2003
- [23] H. Nagaoka, et al, the inductance coefficients of solenoids, *journal of the college of science, imperial university Tokyo, Japan* Vol. XXVII, Article 6 1909.
- [24] Y. Le Bihan, P. Y. Joubert et D. Placko : Wall thickness evaluation of single-crystal hollow blades by eddy current sensor. *NDT & E International*, 34(5) pages: 363–368, 2001.
- [25] A. Haddad, M. Zergoug, S. Bergheul, M. Azzaz, Monitoring of metal powder by eddy current, *International journal of microstructure and materials properties*, v5, n1, pages. 3-14, 2010
- [26] A. Haddad, M. Zergoug, S. Bergheul, M. Azzaz, Eddy current and Microwave Characterization of $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$ nanocrystalline alloy synthesized by mechanical alloying process, Published in *NDT.net*, The e-Journal & Database of Non-destructive Testing - ISSN 1435-4934, 2009

Conclusion Générale

Conclusion générale

La caractérisation et l'évaluation non destructive par procédé magnétique des matériaux sont très demandées dans l'industrie en raison de leur faible coût de revient, et de la simplicité que ce procédé offre pour la détermination des propriétés intrinsèques des matériaux ; matériaux qui ont, pour certains, subi des développements bouleversants par l'avancée technologique dans le domaine des TIC et qui ont abouti à la création des matériaux nanostructurés (à base de Fer, Cobalt ou Nickel).

Ces derniers sont, par définition, des solides dans lesquels la taille des domaines cristallins est à l'échelle nanométrique. Cette dimension des domaines a un effet très important sur le comportement magnétique des matériaux permettant ainsi leur développement dans de nouveaux domaines d'utilisation.

Les modalités de production des alliages magnétiques ont une influence sur leurs propriétés magnétiques. Il est possible donc d'élaborer des alliages nanostructurés et de faire varier leur énergie magnétique. Dans notre cas l'optimisation du moment magnétique moyen, de la température de curie et du champ magnétique hyperfin des matériaux étudiés a conduit à faire le choix sur les éléments Fe et Co et fixer le pourcentage du cobalt au voisinage de 30% ; l'amélioration, des propriétés électriques et la protection contre la corrosion du composé Fe-Co a nécessité l'ajout d'Aluminium comme élément paramagnétique et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration.

De nombreuses méthodes d'élaboration de ces matériaux ont été développées et parmi celles-ci la mécanosynthèse. Cette méthode permet d'envisager une production à l'échelle industrielle en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux.

Au cours de ce travail, en premier, nous avons cerné les conditions d'élaboration des matériaux $(\text{Fe}_{65} \text{Co}_{35})_{1-x}\text{-Al}_x$ et procédé à leur élaboration par mécanosynthèse à différents pourcentage d'Aluminium. L'obtention des alliages ternaires nanostructurés est possible après seulement 4 heures de broyage pour des concentrations d'Al de 10% et 30%; l'extension du temps de broyage jusqu'à 24 heures fait diminuer la taille des cristallites à 8 nm, et il n'influe plus sur celle-ci au delà de ce temps. La formation d'alliages ternaires n'est plus possible à partir de 50% d'Al ; on obtient alors différents alliages binaires, La résistivité électrique est inversement proportionnelle au pourcentage d'Al. L'élaboration a nécessité de nombreuses précautions dans les conditions de broyage

(contamination, colmatage...) ainsi que dans le conditionnement des échantillons afin de les caractériser.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour le contrôle ont permis de conclure très nettement que les alliages à base de fer (Fe , $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{20}$, $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$, $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{1-x}\text{Al}_x$) qui ont été élaborés par mécanosynthèse sont très doux magnétiquement.

Dans l'étude des propriétés magnétiques, le champ coercitif H_c et l'induction rémanente B_r présentent un minimum en fonction du temps de broyage. Cette étude permet de déduire que la formation du composé par broyage s'effectue avant que ces paramètres n'atteignent ce minimum et que le prolongement du broyage provoque l'agglomération des particules accompagnée par l'introduction de défauts et contraintes.

Dans le cas des alliages ternaires, le champ coercitif et l'induction rémanente demeurent inférieurs à ceux de l'échantillon initial et les alliages obtenus sont plus doux magnétiquement que l'alliage nanocristallin Fe-Co.

L'addition d'élément non magnétique au Fe-Co entraîne, par la diminution de la résistivité électrique, l'obtention d'alliages de bonnes propriétés électriques et magnétiques ; ce qui n'était pas possible dans le cas des matériaux microcristallins classiques. L'ajout d'Aluminium a, de plus, un effet de protection anticorrosion pour ces matériaux naturellement très corrosifs.

Les matériaux magnétiques conducteurs à haute fréquence jouent le rôle d'un amplificateur magnétique d'où un coefficient de réflexion supérieure à l'unité (effet de peau et de perméabilité magnétique). La diminution de la taille des cristallites des alliages Fe-Co-Al nanostructurés par l'effet du broyage fait baisser le coefficient de réflexion permettant ainsi au matériau de devenir magnétiquement absorbant et influe sur les énergies d'anisotropie qui proviennent principalement de la compétition entre les différentes énergies internes du matériau.

Cette diminution du coefficient de réflexion peut être attribuée non seulement à l'affinement de la taille des particules mais aussi aux effets de surface ; surface qui se comporte comme une multicouche (les atomes de surface pouvant représenter jusqu'à 70 % des atomes). Ce coefficient de réflexion reste malgré tout supérieur de 30% à celui de

l'alliage Fe-Co du fait de la diminution de la perméabilité magnétique et de l'augmentation de conductivité électrique.

Le prolongement du temps de broyage augmente les contraintes internes qui font apparaître l'énergie magnétoélastique; celle-ci peut être nettement plus grande que l'énergie magnétocristalline. Il augmente malheureusement aussi la dureté magnétique de manière assez sensible.

Dans le contrôle par courants de Foucault, après étude de différents types de sondes il est apparu que le choix de la sonde est un élément très important dans la qualité des résultats, il est donc nécessaire que la conception de la sonde soit la mieux adaptée au problème considéré pour l'aboutissement d'une recherche ou de la faisabilité d'une application donnée.

Cette démarche a permis de réaliser des sondes satisfaisantes au vu des résultats de test et de contrôle obtenus sur des échantillons microstructuraux et nanostructuraux.

Les critères essentiels dont il faut tenir compte pour la construction d'une sonde sont donc la réduction de la réluctance du circuit de mesure (augmentation de l'inductance magnétique) et l'augmentation de la sensibilité de la mesure et la possibilité d'un échange d'énergie optimal entre la sonde et le matériau à tester par le choix de sa géométrie.

L'évaluation par les courants de Foucault permet la connaissance de l'instant de formation des alliages par la mesure de l'impédance, des changements de structure dans les alliages et de l'influence de la taille des cristallites. On constate, par ailleurs, que les propriétés métallurgiques des alliages peuvent être corrélées aux résultats obtenus par les courants de Foucault (toute modification métallurgique de la structure entraîne des variations simultanées de la conductivité électrique et de la perméabilité magnétique).

Une caractéristique importante des matériaux nanostructurés a été observée lors de l'utilisation des différentes techniques de caractérisation, c'est la variabilité des réponses obtenues selon la technique appliquée (par exemple le Fe-Co-Al est conducteur à basse fréquence, supraparamagnétique aux fréquences moyennes et absorbant à haute fréquence) d'où la nécessité de cerner correctement le domaine et de préciser les conditions d'application de chaque matériau nanostructuré.

Annexe

1. Transformation de phase

La plupart des études systématiques concernant les transformations structurales induites par broyage mécanique ont été menées sur des composés métalliques. En 1970, Benjamin a montré que l'on pouvait, par broyage, synthétiser des alliages aux compositions et aux microstructures inhabituelles. Par la suite, il a été montré la possibilité d'amorphiser un alliage par broyage. D'autres travaux ont eu pour objectif de déterminer la nature des états finaux obtenus en fonction des paramètres de la sollicitation mécanique.

Nous présentons quelques rappels sur des modèles simples concernant les processus d'amorphisation à l'état solide.

1.2. Modélisations des transformations de phases induites par broyage

Les principales théories élaborées pour rendre compte des transformations induites par des sollicitations mécaniques sont: l'effet Gibbs-Thomson, le critère de Lindemann généralisé et la théorie de Fecht. A ces théories basées sur l'équilibre thermodynamique s'ajoute la théorie de Martin et Bellon qui suggère que les matériaux broyés se trouvent dans des états dynamiques stationnaires, hors équilibre. Une autre théorie, souvent invoquée pour expliquer l'amorphisation des composés sous broyage, stipule que l'amorphisation se produit à cause d'élévations locales de température lors des chocs ou des frottements de la substance broyée contre les différentes pièces du broyeur. Les températures atteintes seraient supérieures à la température de fusion du composé broyé et causeraient l'amorphisation de la substance par une suite de fusions locales suivies de trempes thermiques.

1.2.1. Effet Gibbs-Thomson

L'effet Gibbs-Thomson est dû à la réduction de taille des grains causée par le broyage. Cette réduction de taille provoque une surpression ΔP dans le grain donnée par la relation :

$$\Delta P = 2 \frac{\gamma}{r} \quad 1.1$$

Où r est le rayon de l'agrégat microscopique et l'énergie d'interface. Cette surpression augmente l'enthalpie libre et, par conséquent, diminue la température de fusion comme illustrée sur le schéma ci-dessous:

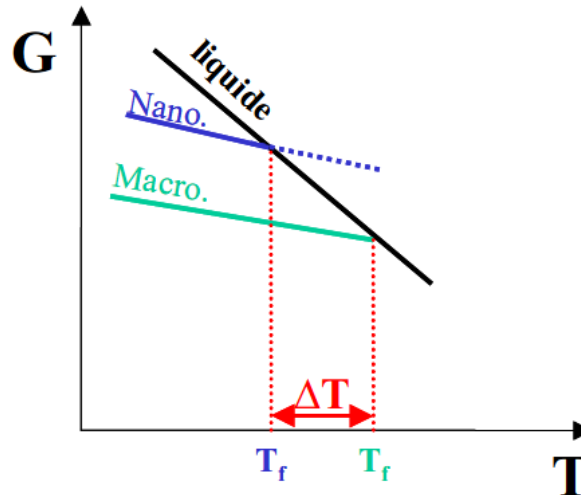


Figure 1 Diagramme de Gibbs représentant $G(T)$ pour un cristal non broyé macroscopique et pour un agrégat microscopique. L'interface plus importante dans le cas de l'agrégat perturbe l'enthalpie libre et décale la fusion vers des températures

Cet effet rend compte de l'évolution des températures de fusion des composés en fonction de certains paramètres de broyage (durée du broyage, fréquence des chocs...). Par contre, il ne fournit aucune explication relative aux transitions de phases qui se produisent dans certains cas.

1.2.2 CRITERE DE LINDEMANN GENERALISE

Dans un cristal, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Lorsque la température augmente, l'amplitude μ_{vib} de ces vibrations augmente. D'après le critère initialement proposé par Lindemann, un cristal fond lorsque l'amplitude quadratique moyenne des vibrations atomiques est supérieure à la moitié de la distance entre deux atomes proches voisins. Ce modèle a été généralisé par la suite pour tenir compte du désordre « statique » dû à l'introduction de défauts dans le réseau cristallin, notamment sous l'effet d'un processus de broyage. Dans ce cas, le déplacement quadratique moyen des atomes s'écrit:

$$\mu_{vib}^2 + \mu_{sta}^2 = \mu_{cri}^2 \quad 1.2$$

Où μ_{sta}^2 est le déplacement atomique dû au désordre statique et μ_{cri}^2 le déplacement atomique critique au-delà duquel le réseau cristallin ne peut plus exister.

Ce modèle prévoit donc que la fusion peut se produire de deux manières fondamentalement différentes. Elle peut être provoquée, classiquement, par le réchauffage du cristal au-dessus de son point de fusion T_m où $\mu_{vib}^2 = \mu_{cri}^2$. Elle peut également être induite, à une température

inférieure à T_m , en augmentant le terme $\mu_{sta}^2 c$ c'est à dire en introduisant une quantité suffisante de défauts dans le cristal.

Ce critère est compatible avec les modèles microscopiques qui expliquent la formation des défauts dans les cristaux.

1.2.3 APPROCHE THERMODYNAMIQUE – MODELE DE FECHT

Le modèle de Fecht permet de rationaliser le phénomène de fusion induit par l'introduction de défauts dans le cristal. Ce modèle, basé sur la thermodynamique d'équilibre, suppose que les défauts (trous, dislocations...) font partie intégrantes de la structure cristalline. Ces défauts peuvent être introduits par des sollicitations externes telles que l'irradiation ou le broyage.

Habituellement, le critère thermodynamique traduisant la fusion s'écrit :

$$\Delta G = G_{liq} - G_{sol} = 0 \quad 1.3$$

Avec :

G_{liq} : enthalpie libre de la phase liquide

G_{sol} : enthalpie libre de la phase solide

La présence des défauts modifie cette équation qui devient :

$$\Delta G^* = \Delta G - \Delta G^d = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad 1.4$$

Avec :

ΔG^d : terme rendant compte de la présence de défauts.

$$\Delta G^d = C[\Delta H^d - T\Delta S^d] + kT[C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)] \quad 1.5$$

C : concentration de défauts.

ΔH^d : variation d'enthalpie associée aux défauts.

ΔS^d : variation d'entropie associée aux défauts.

Le point de fusion virtuel du cristal défectif est tel que $\Delta G^* = 0$. Il peut ainsi être déterminé en fonction de la concentration des défauts à partir des relations 1.4 et 1.5.

La figure 1.2 : illustre cette condition. Elle montre que plus la concentration de défauts est grande, plus la température de transition cristal $\rightarrow$ liquide est basse. Pour une concentration limite de défauts (C_2), l'enthalpie libre du cristal défectif devient tangente à celle du liquide. Le cristal fortement défectif se trouve alors dans une situation thermodynamique qui le pousse à basculer vers la phase liquide. En ce point, la transition est sans chaleur latente et

isentropique (transition du second ordre). Si la température du système est inférieure à la température de transition vitreuse, on assiste à une transition directe cristal $\rightarrow$ verre.

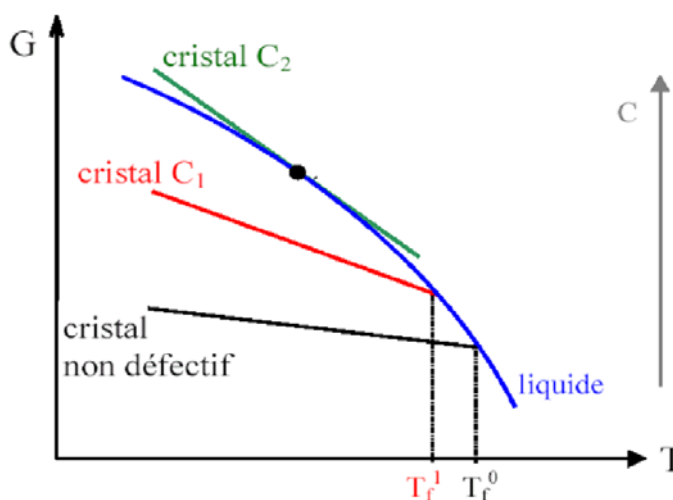


Figure 1.2. Représentation schématique du diagramme de Gibbs pour un cristal parfait ($C=0$), un cristal contenant une concentration C_1 de défauts, et un cristal contenant une concentration C_2 ($C_2 > C_1$) de défauts selon la théorie de Fecht

1.2.4 APPROCHE HORS EQUILIBRE – THEORIE DES ALLIAGES FORCES

La théorie des alliages forcés de Martin et Bellon a d'abord été développée pour l'étude des transformations de phases d'alliages métalliques sous irradiation. Elle a par la suite été étendue aux transitions de phases d'alliages induites par sollicitations mécaniques. Dans des conditions thermodynamiques standards, un alliage explore son espace des configurations de sorte que la configuration la plus stable soit la plus fréquemment visitée. Cette configuration est telle que l'énergie libre du système soit minimale. Dans le cas simple de transformations contrôlées par la diffusion, cette exploration se fait au moyen de sauts thermiquement activés des atomes. La fréquence de ces sauts dépend de l'environnement atomique qui est lui-même influencé par les mouvements des atomes. Dans ce cas, la configuration d'équilibre du système est décrite par un profil de concentration qui est une solution stationnaire de l'équation de diffusion appropriée.

Sous irradiation ou sous broyage, l'environnement des atomes est influencé non seulement par les sauts thermiquement activés mais aussi par le forçage externe dû à l'irradiation ou au broyage: collisions nucléaires sous irradiations, glissements des dislocations induites par des déformations plastiques, fracture sous broyage intense... Les déplacements atomiques causés par ce forçage, nommés « sauts balistiques », ne dépendent pas de la température mais de l'intensité du forçage externe. Par exemple, dans le cas d'un broyeur vertical à une bille, cette

intensité est définie comme la quantité de mouvement cédée à la poudre par unité de masse et de temps. Cette intensité s'écrit:

$$I = \frac{M_b V_b f}{M_p} \quad 1.6$$

Avec :

I : intensité

M_b : masse de la bille

V_b : vitesse de la bille lors de l'impact

f : fréquence des impacts

M_p : masse de la poudre

Les effets du broyage peuvent être décrits en fonction de 2 paramètres: I et T (températures à laquelle le broyage est réalisé

La théorie des alliages forcés ne fait aucune hypothèse quant à la nature des états stationnaires atteints. Elle peut donc aussi bien s'appliquer à l'amorphisation qu'aux transformations polymorphiques. Cependant, certaines difficultés apparaissent dans le cas du broyeur planétaire, l'intensité de la sollicitation est plus délicate à définir que celle définie pour un broyeur vertical à une bille. Selon Gaffet et Abdellaoui, le paramètre pertinent est la « puissance de choc injectée » qui est définie comme étant le produit de l'énergie cinétique des billes par la fréquence des chocs.

1. Domaines Magnétiques

L'une des caractéristiques des matériaux magnétiques est l'alignement des moments magnétiques. Le moment magnétique résulte des mouvements des électrons qui tournent sur eux-mêmes. On appelle domaine magnétique ou domaine de Weiss chaque région où les moments magnétiques sont alignés parallèlement les uns aux autres. Les domaines magnétiques ont des formes très variables, ils peuvent mesurer jusqu'à 1 mm.

1.2. Théorie de Weiss

La théorie quantique fait appel aux notions d'énergies d'échange entre moments magnétiques voisins. La théorie de Weiss donne une première approximation de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température. Weiss attribue l'alignement des moments magnétiques à l'existence d'un champ H_m , appelé champ moléculaire, ce champ est très intense.

Les domaines de WEISS dont le moment magnétique résultant qui ont la même direction que le champ magnétique appliqué et s'agrandissent par déplacements des parois de BLOCH au dépend des domaines magnétisés où les directions sont différentes. Cet effet est réversible et se produit pour les faibles valeurs du champ magnétique. Cette région située près de l'origine de la courbe d'hystérésis est appelé aussi la région de Reyleigh, la mobilité des parois intervenants dès qu'un faible champ magnétique est appliqué.

Vecteur polarisation magnétique

L'induction magnétique dans la matière peut être exprimée par l'équation :

$$B = \mu_0 H + J \quad 2.1$$

Cette équation définit le vecteur polarisation magnétique J . Elle mesure la densité volumique du moment magnétique dipolaire. L'unité de J est le Tesla.

Définition de la perméabilité magnétique relative des matériaux

La perméabilité magnétique traduit la liaison entre l'induction magnétique $\vec{B}$ et le champ magnétique $\vec{H}$.

Une substance ferromagnétique soumise à un champ magnétique $\vec{H}$ s'aimante d'une intensité M . L'aimantation induite $\vec{B}$ est donnée par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{J}) \quad 2.2$$

avec : $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m perméabilité magnétique du vide,

$$\text{et} \quad \vec{J} = \chi \cdot \vec{H} \quad 2.3$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du matériau pour une valeur H bien déterminé.

$$\begin{aligned} \text{D'où : } \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) \end{aligned} \quad 2.4$$

$$\text{D'où, la perméabilité magnétique relative:} \quad \mu_r = 1 + \chi \quad 2.5$$

$$\text{La perméabilité magnétique absolue :} \quad \mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad 2.6$$

$$\text{On aura alors:} \quad \vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \quad 2.7$$

3 Grandeurs et unités magnétiques

Les grandeurs magnétiques fondamentales sont le champ appliqué H ($A.m^{-1}$), l'induction magnétique B (T), le moment magnétique m ($A.m^2$). Par définition, l'aimantation M ($A.m^{-1}$) est le moment magnétique par unité de volume.

Dans le système international, ces grandeurs vectorielles sont reliées par la relation:

$$B = \mu_0 (H + M), \text{ avec } \mu_0 = 4\pi 10^{-7}$$

Le vecteur aimantation M s'exprime en fonction du champ appliqué par la relation:

$$\chi = M/H \text{ s'exprime en } m^3.kg^{-1}$$

Où χ , nombre sans dimension, est la susceptibilité magnétique volumique du matériau considéré. La susceptibilité peut également être spécifiée en fonction de la masse.

La susceptibilité est généralement mesurée en champ faible, c'est à dire d'intensité de l'ordre de celle du champ magnétique terrestre

4 Désaimantation AF

Elle est obtenue par l'application d'un champ alternatif dont l'amplitude décroît jusqu'à zéro (champ alternatif évanescent). L'amplitude initiale du champ nécessaire pour désaimanter complètement un matériau doit être supérieur à celle du champ coercitif de ce dernier.

5 Désaimantation thermique

A température et champ magnétique donnés, la probabilité que les moments magnétiques soient bloqués dans une position d'équilibre est régit par le facteur de Boltzmann $e^{-\Delta E/(kT)}$.

L'apport d'énergie thermique mène donc au franchissement de la barrière d'énergie conduisant à une transition de phase. Pour chaque corps ferromagnétique, il existe une

température de transition, appelée T_c ou T_n pour laquelle il subit une transition de la phase ferromagnétique ($T < T_c$) à la phase paramagnétique ($T > T_c$). Le refroidissement en champ nul d'un corps ayant subit une telle transition permet de le désaimanter.

Valeurs magnétiques numériques et conversion des unités de mesures

Le tableau suivant donne les valeurs et les expressions de différentes grandeurs pour le Cobalt ainsi que pour le Nickel et le Fer.

Substance	Nickel	Cobalt	Fer
Masse molaire en g	58.70	58.933	55.847
Structure	CFC	HCP ou CFC	FCC
Configuration électronique	$3d^8 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^5 4s^2$
Paramètre de maille en nm	0.352	0.251	0.287
Densité g/cm^3	8.90	8.84	7.85
μ_B par atome	0.614	1.715	2.218
$T_c(K)$	631	1388	1043
M_s en emu/g à $20^\circ C$	54.4	162	218
M_s en emu/ cm^3 à $20^\circ C$	484	1422	1714

Calcul du moment magnétique par formule :

$$\mu = \frac{JA}{N_A \mu_B}$$

Où : μ le moment magnétique ;

J aimantation en emu/g

N_A nombre d'Avogadro ($N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

A masse molaire ;

μ_B le magnéton de Bohr ($9.2742 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$) ;

II Description des modèles théoriques

II-1 Modèle Mathématique.

Par définition, un modèle est la conception d'un système mathématique qui obéit à certaines conditions de base qui découlent des lois de la physique afin d'expliquer et de comprendre les systèmes physiques analogues.

La valeur du modèle établi dépend de son habilité à reproduire les mêmes réponses du système réel. Les phénomènes électromagnétiques et celles relatés au contrôle non destructif par courants de Foucault sont décrites par les équations de Maxwell.

La conception de modèles mathématiques n'est pas possible avant d'avoir pu expliquer l'interaction du champ électromagnétique avec le matériau dans tous ses aspects.

Le cœur de la caractérisation des matériaux par ces procédés électromagnétiques revient à notre habilité à résoudre ces équations de Maxwell. La résolution de ces équations a intéressé beaucoup de scientifiques, la complexité de l'interaction du champ électromagnétique avec la matière a limité les modèles capables de décrire ces phénomènes électromagnétiques à des cas bien spécifiques.

En effet, le manque de modèle capable de décrire tout les phénomènes électromagnétiques est du à la nature des problèmes de champ, en particulier les applications NDT à trois dimensions, aux équations différentielles partielles non linéaires avec des conditions limites assez complexes. Toutes ces complications ont fait apparaître différents types de modèles.

II-2 Modèle Analytique

Les modèles analytiques sont issus des principes de bases de la théorie du champ et essayent de résoudre directement les équations de Maxwell.

Ces modèles offrent des solutions à ces équations différentielles non linéaires à trois dimensions, pour des cas de géométrie spécifiques et des conditions d'excitations simples.

Le premier modèle élaboré est celui du Dr Forster, pour le cas des bobines encerclantes ou il introduit le plan d'impédance complexe comme méthode de représentation des données issues du contrôle.

Forster et Stumbke utilisèrent les fonctions de Bessel pour résoudre ces équations et arrivèrent à mesurer l'impédance de la sonde en fonction des différents paramètres influents.

Hochschild utilisa une sonde concentrique pour le cas cylindrique et les fonctions de Bessel d'ordre zéro en coordonnées cylindriques pour résoudre l'expression (1)

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial r^2} + \frac{\partial B_z}{r \partial r} - \gamma^2 B_z = 0 \quad \text{avec} \quad \gamma^2 = j\omega\sigma\mu \quad \text{et} \quad \delta = \sqrt{2/\omega\sigma\mu} \quad 3.1$$

Il mesure la densité du flux magnétique dans un conducteur cylindrique et la tension induite selon les expressions suivantes :

$$\phi = \iint_S B \, dA \quad 3.2$$

$$V = -n \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{ou} \quad n : \text{nombre de spires}$$

En divisant sur le courant et en normalisant par division sur la réactance de la bobine à vide (X_0), Il a pu décrire la conductivité électrique et la fréquence selon des représentations de (X/X_0) par rapport à (R/X_0).

L'utilisation du modèle analytique pour obtenir une forme approchée des solutions pour une géométrie simple demande quelque fois des solutions en formes intégrales.

De ce fait, la méthode intégrale reste une solution hybride entre le modèle analytique et numérique du fait que dans certains cas complexes on a recourt à des intégrales numériques qui sont souvent plus intéressantes.

II-3 Modèle Numérique

L'aspect le plus important de la modélisation numérique est que les conditions initiales établies dans le modèle analytique ne sont pas nécessaires pour avoir une solution approchée. De même que le modèle analytique, les équations du système découlent des équations de Maxwell.

Il y a différentes manières de procéder et chacune demande une formulation des équations d'origines selon une forme particulière pour obtenir une formulation simple mais pas nécessairement résoluble. Une formulation linéaire devra être établie en premier lieu comme première approximation.

Les modèles numériques sont plus puissants que les modèles analytiques et ils s'attaquent à des problèmes plus complexes. Les solutions approchées sont obtenues comme des données numériques où il n'est pas possible de déduire les paramètres tels que le permet le modèle analytique. Les modèles numériques les plus réputés à ce jour utilisent la méthode des éléments finis et des différences finis.

II.4 Développement de Certains Modèles

II.4.1. Etude théorique :

Pour déterminer la variation d'impédance d'une bobine magnétique par C-F, on doit connaître le champ magnétique, leur propagation et la répartition des courants de Foucault dans le matériau.

L'équation de MAXWELL permet la détermination des équations de propagation des ondes magnétiques et leurs variations en fonction des paramètres caractérisant la structure métallurgique du matériau.

II.4.2. Equations de MAXWELL :

Des physiciens ont établi que le champ électrique et l'induction magnétique sont liés l'un à l'autre et que quatre équations permettent d'exprimer complètement les interactions électromagnétiques, ce sont les équations de MAXWELL :

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \qquad B = \mu \cdot H \qquad 3.3$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \qquad \text{avec} \qquad \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \qquad 3.4$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \vec{j} = \sigma \vec{E} \qquad 3.5$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{B} = \mu_0 \overrightarrow{j} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \quad 3.6$$

$$\text{div} \overrightarrow{D} = \rho \quad 3.7$$

$$\text{div} \overrightarrow{B} = 0 \quad 3.8$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{E} = - \frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \quad 3.9$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{H} = \overrightarrow{j} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \quad 3.10$$

Ou

$\overrightarrow{E} \overrightarrow{D}$: champ et induction électrique.

$\overrightarrow{H} \overrightarrow{B}$: champ et induction magnétique.

μ, ε : permittivité électrique, perméabilité magnétique.

σ : conductivité électrique.

ρ, j : charge volumique, courant volumique.

Le matériau étant parfait, alors μ, ε, σ sont des constantes, le milieu étant conducteur, la charge volumique est nulle et le courant de déplacement est très petit devant le courant de conduction.

- 3.6 : cette loi exprime que le flux d'induction électrique à travers une surface fermée est proportionnel à la charge contenue à l'intérieur de la surface.
- 3.7: cette loi exprime que le flux d'induction magnétique à travers une surface fermée est toujours nul. La raison en est qu'expérimentalement, on n'a jamais découvert de charge magnétique isolée. Il n'existe pas de 'monopole' mais seulement de paires de pôles inséparables, les lignes de forces se renferment toujours sur elles-mêmes.
- 3.8: c'est la loi de l'induction, elle exprime que la différence de potentiel aux bornes d'un circuit vaut les opposés de la variation de l'induction magnétique qui traverse le circuit et elle lie la circulation du champ électrique le long d'un circuit fermé à la variation de flux magnétique qui traverse ce circuit.
- 3.9: cette loi dépend de M_3 , elle lie la circulation du champ magnétique le long d'un circuit fermé à la variation de flux du courant de déplacement et au courant de conduction.

$$\rho = 0 \text{ et } \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \ll \overrightarrow{j} \quad 3.11$$

Donc

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{H} = \overrightarrow{j} \quad 3.12$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \Rightarrow \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} \quad 3.13$$

$$\Rightarrow \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu \vec{j} \quad 3.14$$

Or

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}$$

$$\text{Donc } \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \mu \sigma \vec{E} \quad 3.15$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = -\mu \sigma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 3.16$$

$$\text{Sachant que : } \overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} \vec{B} - \Delta \vec{B} \text{ avec } \text{div} \vec{B} = 0$$

$$\Delta \vec{B} = \mu \sigma \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad 3.17$$

On peut avoir maintenant la densité de courant J :

$$\vec{j} = \overrightarrow{\text{rot}} \frac{\vec{B}}{\mu} \quad 3.18$$

II.3. Conducteur plan :

Considérons un conducteur plan excité par une nappe de courant plane sinusoïdale de pulsation ω , uniforme perpendiculaire à (OZ) en un point de coté Z négative, de densité surfacique K parallèle à la direction OX, créant un champ magnétique sinusoïdale H_0 uniforme et parallèle à (OY).

Etant donnée, la symétrie du système, l'induction magnétique B orienté selon (OY), dépend uniquement de la distance du point considéré à la nappe de courant.

Posant $B_y = B$, l'équation de propagation de l'induction dans le matériau est :

$$\frac{\partial^2 B}{\partial Z^2} - jK^2 B = 0 \quad 3.19$$

La résolution de cette équation différentielle est :

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{2}} z\right) \exp\left\{j\left(\omega t - \frac{k}{\sqrt{2}} z\right)\right\} \quad 3.20$$

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{2}} z\right) \cos\left(\omega t - \frac{k}{\sqrt{2}} z\right)$$

La densité de courant J est donnée par la relation

$$\begin{aligned}\vec{J} &= \frac{1}{\mu} \text{rot } \vec{B} \\ \vec{J} &= -\frac{1}{\mu} \frac{\partial B}{\partial z} \vec{i} \\ J &= \frac{k B_0}{\mu} \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{2}} z\right) \cos\left(\omega t - \frac{k}{\sqrt{2}} z + \frac{\pi}{4}\right)\end{aligned}$$

Soit J_0 l'amplitude du courant à la surface correspondant à $z=0$

$$\text{on trouve alors } J = J_0 \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{2}} z\right) \cos\left(\omega t - \frac{k}{\sqrt{2}} z + \frac{\pi}{4}\right) \quad 3.21$$

On appelle profondeur de pénétration standard la profondeur (δ) pour laquelle l'amplitude du courant à la profondeur (δ) est égale à $1/e$ de l'amplitude du courant à la surface.

$$\begin{aligned}J(\delta) &= J_0 \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{2}} \delta\right) = \frac{J_0}{e} \\ \frac{k}{\sqrt{2}} \delta &= 1 \quad \text{d'où } \delta = \frac{\sqrt{2}}{k} \\ \delta &= \sqrt{\frac{2}{\mu \rho \omega}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu \rho f}}\end{aligned} \quad 3.22$$

Donc elle est inversement proportionnelle la racine carrée de la fréquence, ce qui explique la circulation surfacique des C.F quand la fréquence augmente, ce phénomène est connu sous le nom de l'effet de peau ou pelliculaire.

II.4. Etude du champ magnétique créé par deux spires identiques:

Soit deux spires supposées idéales et semblables parcourues dans le même sens par le même courant d'intensité I

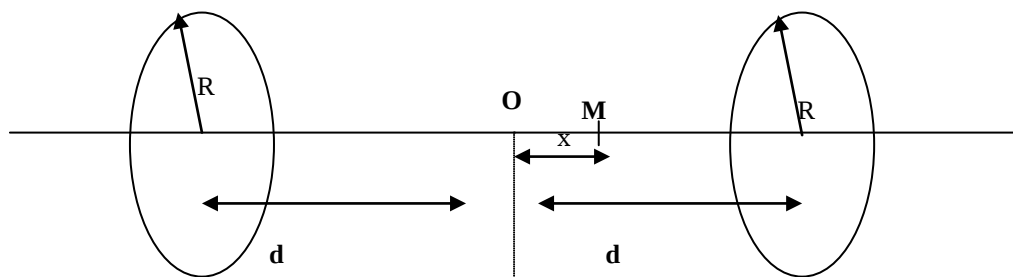


Figure2-1 : Induction créée par deux spires idéales

Calculant le champ magnétique **B** créée par les deux bobines au point **M** repéré par rapport au centre des spires par la coordonnée « x » on obtient:

$$B = \frac{\mu_0 NI}{2} \left[\frac{R^2}{(R^2 + (d+x)^2)^{3/2}} + \frac{R^2}{(R^2 + (d-x)^2)^{3/2}} \right] \quad 3.23$$

et en posant

$$f(y) = \frac{\mu_0 NI R^2}{(R^2 + y^2)^{3/2}} \quad 3.24$$

On peut écrire $B = f(d+x) + f(d-x)$

Nous supposons que le champ d'excitation résultant est au centre de la sonde au point « O » et que la propagation se fait seulement suivant l'axe Z. Afin de satisfaire ces suppositions nous avons établie certaines conditions sur la sonde d'excitation.

Les conditions sur le champ magnétique au voisinage du centre O pour qu'il soit uniforme.

En supposant la distance x très petite devant d, effectuons un développement limité d'ordre 3

Au voisinage de zéro :

$$F(d+x) = f(d) + x f'(d) + \frac{1}{2} x^2 f''(d) + \frac{1}{6} x^3 f'''(d) \quad 3.25$$

$$F(d-x) = f(d) - x f'(d) + \frac{1}{2} x^2 f''(d) - \frac{1}{6} x^3 f'''(d) \quad 3.26$$

D'où

$$B = f(d+x) + f(d-x) = 2f(d) + x^2 f''(d) \quad 3.27$$

Pour que **B** varie le moins possible en fonction de x au voisinage de **O** l'équation (22) montre qu'il faut annuler $f''(d)$, soit:

$$f(y) = \frac{\mu_0 NI R^2}{(R^2 + y^2)^{3/2}} \quad 3.28$$

le champ magnétique B(y) créé sur l'axe par la bobine et donc une fonction paire. B(z) tend vers zéro quand y tend vers plus ou moins l'infini, est maximal lorsque =0, c'est-à-dire au centre de la bobine.

$$f''(x) = -3\mu_0 NI R^2 (R^2 - 4d^2)(R^2 - x^2)^{-7/2} \quad 3.29$$

Pour annuler $f''(d)$ de façon à ce que le champ magnétique soit le plus uniforme possible, il suffit donc que :

$$d = R/2 \quad 2.30$$

Pour que l'équation (25) soit vérifiée, les bobines doivent se situer l'une par rapport à l'autre à une distance **R**. Alors le champ obtenu sur l'axe de révolution est alors le plus uniforme

possible. L'augmentation du champ magnétique avec la condition d'uniformité se fait par l'utilisation des multicouche contrairement au cas classique où la bobine est supposée infiniment et longue.

II.5 Induction magnétique créée en un point quelconque de l'espace :

L'induction $\mathbf{B}$ est calculée suivant les trois axes x , y , et z . Nous essaierons plus loin de négliger l'influence du champ suivant x , y , en respectant certaines conditions comme l'uniformité du champ suivant l'axe perpendiculaire à l'échantillon (z).

II.5.1 Expression du champ magnétique produit par une spire:

Considérons une spire circulaire de rayon R , parcourue par un courant d'intensité I_0 , et cherchons l'induction en un point M_0 .

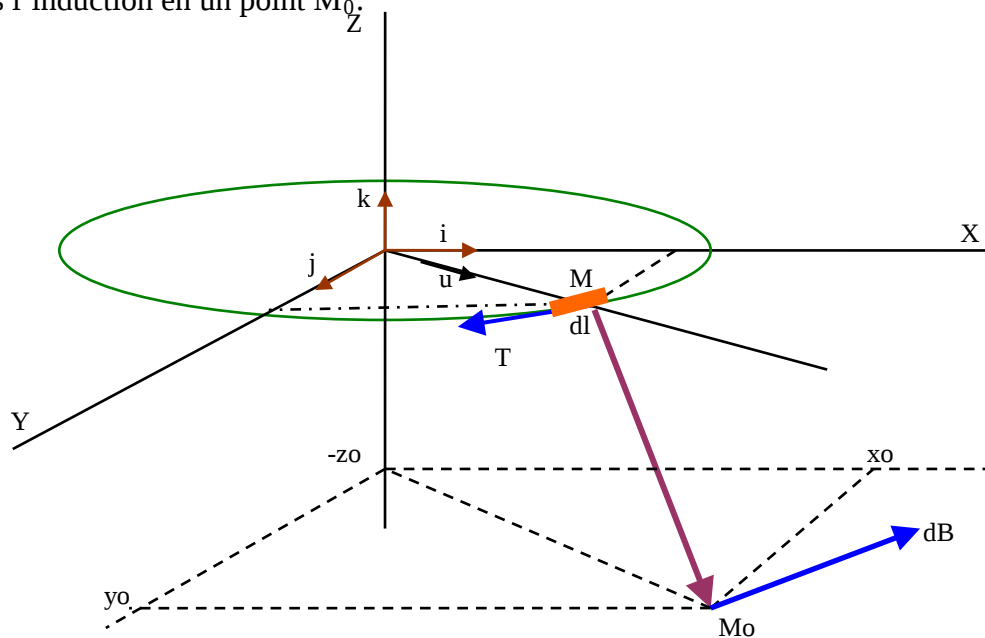


Figure (2-2) : Induction d'un point de l'espace par rapport à une spire

$$\vec{OM} = x \vec{i} + y \vec{j} = R[\cos\theta \vec{i} + \sin\theta \vec{j}]$$

$$\vec{OM_0} = x_0 \vec{i} + y_0 \vec{j} - z_0 \vec{k}$$

$$MM_0^2 = (x_0 - R\cos\theta)^2 + (y_0 - R\sin\theta)^2 + z_0^2$$

$$MM_0^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta)$$

$$dl = R d\theta$$

$$\vec{dl} = R d\theta \vec{T} \quad \text{avec} \quad \vec{T} = x_t \vec{i} + y_t \vec{j}$$

$$\vec{u} = \cos\theta \vec{i} + \sin\theta \vec{j}$$

$$\vec{T} \cdot \vec{u} = 0 \quad \text{dou} \quad \vec{T} = \sin\theta \vec{i} - \cos\theta \vec{j}$$

$$\vec{dl} = (R \sin\theta d\theta) \vec{i} - (R \cos\theta d\theta) \vec{j}$$

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0 I_0}{4\pi MM_0^3} \vec{dl} \wedge \vec{MM}_0$$

Sachant que $\vec{i} \wedge \vec{j} = \vec{k}$, $\vec{j} \wedge \vec{k} = \vec{i}$ et $\vec{k} \wedge \vec{i} = \vec{j}$

$$\begin{aligned} d\vec{l} \wedge \vec{MM}_0 &= \left[(R \sin\theta d\theta) \vec{i} - (R \cos\theta d\theta) \vec{j} \right] \wedge \left[(x_0 - R \cos\theta) \vec{i} + (y_0 - R \sin\theta) \vec{j} - z_0 \vec{k} \right] \\ &= (R \sin\theta d\theta)(y_0 - R \sin\theta) \vec{k} + z_0 (R \sin\theta d\theta) \vec{j} + \\ &\quad (R \cos\theta d\theta)(x_0 - R \cos\theta) \vec{k} + z_0 (R \cos\theta d\theta) \vec{i} \\ &= R d\theta \left[(z_0 \cos\theta) \vec{i} + (z_0 \sin\theta) \vec{j} + (\sin\theta y_0 + x_0 \cos\theta - R) \vec{k} \right] \end{aligned}$$

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} I_0 R d\theta \frac{\left[(z_0 \cos\theta) \vec{i} + (z_0 \sin\theta) \vec{j} + (\sin\theta y_0 + x_0 \cos\theta - R) \vec{k} \right]}{\left[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta) \right]^{3/2}}$$

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} I_0 R \int_0^{2\pi} \frac{\left[(z_0 \cos\theta) \vec{i} + (z_0 \sin\theta) \vec{j} + (\sin\theta y_0 + x_0 \cos\theta - R) \vec{k} \right]}{\left[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta) \right]^{3/2}} d\theta \quad 3.30$$

$$\vec{B} = B_x \vec{i} + B_y \vec{j} + B_z \vec{k}$$

$$B_x = \frac{\mu_0}{4\pi} I_0 R \int_0^{2\pi} \frac{[(z_0 \cos\theta)]}{\left[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta) \right]^{3/2}} d\theta \quad 3.31$$

$$B_y = \frac{\mu_0}{4\pi} I_0 R \int_0^{2\pi} \frac{[z_0 \sin\theta]}{\left[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta) \right]^{3/2}} d\theta \quad 3.32$$

$$\vec{B}_z = \frac{\mu_0}{4\pi} I_0 R \int_0^{2\pi} \frac{[(\sin\theta y_0 + x_0 \cos\theta - R)]}{[x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 + R^2 - 2R(x_0 \cos\theta + y_0 \sin\theta)]^{3/2}} d\theta \quad 3.33$$

Cette étude constitue une approche théorique qui permette de construire une sonde tout en satisfaisant les conditions d'optimisation optées.

Le calcul et l'étudier de la variation du champ magnétique en fonction de la variation du diamètre, et de la hauteur du capteur se fait grâce à un programme réalisé avec le logiciel MATLAB.

D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K
0.00	1.00000	0.27	0.89444	0.54	0.80605	0.84	0.72524	1.70	0.56490	4.40	0.34550
0.01	0.99577	0.28	0.89087	0.55	0.80308	0.85	0.72282	1.75	0.55788	4.50	0.34090
0.02	0.99156	0.29	0.88732	0.56	0.80012	0.86	0.72042	1.80	0.55106	4.60	0.33643
0.03	0.98738	0.30	0.88380	0.60	0.78852	0.90	0.71097	2.00	0.52551	5.00	0.31983
0.04	0.98322	0.31	0.88030	0.61	0.78567	0.91	0.70865	2.10	0.51370	5.50	0.30150
0.05	0.97909	0.32	0.87683	0.62	0.78284	0.92	0.70634	2.20	0.50247	6.00	0.28541
0.06	0.97499	0.33	0.87338	0.63	0.78003	0.93	0.70405	2.30	0.49178	6.50	0.27115
0.07	0.97090	0.34	0.86995	0.64	0.77724	0.94	0.70177	2.40	0.48159	7.00	0.25841
0.08	0.96685	0.35	0.86654	0.65	0.77447	0.95	0.69951	2.50	0.47186	7.50	0.24695
0.09	0.96281	0.36	0.86316	0.66	0.77171	0.96	0.69726	2.60	0.46257	8.00	0.23658
0.10	0.95881	0.37	0.85980	0.67	0.76898	0.97	0.69503	2.70	0.45369	8.50	0.22715
0.11	0.95482	0.38	0.85646	0.68	0.76626	0.98	0.69281	2.80	0.44518	9.00	0.21853
0.12	0.95087	0.39	0.85315	0.69	0.76356	0.99	0.69061	2.90	0.43702	9.50	0.21062
0.13	0.94693	0.40	0.84985	0.70	0.76089	1.00	0.68842	3.00	0.42920	10.0	0.20332
0.14	0.94303	0.41	0.84658	0.71	0.75822	1.05	0.67770	3.10	0.42169	10.5	0.19658
0.15	0.93914	0.42	0.84334	0.72	0.75558	1.10	0.66731	3.20	0.41447	11.0	0.19031
0.16	0.93528	0.43	0.84011	0.73	0.75296	1.15	0.65726	3.30	0.40752	11.5	0.18448
0.17	0.93145	0.44	0.83691	0.74	0.75035	1.20	0.64753	3.40	0.40084	12.0	0.17904
0.18	0.92764	0.45	0.83372	0.75	0.74776	1.25	0.63809	3.50	0.39440	12.5	0.17394
0.19	0.92385	0.46	0.83056	0.76	0.74519	1.30	0.62895	3.60	0.38819	13.0	0.16916
0.20	0.92009	0.47	0.82742	0.77	0.74264	1.35	0.62009	3.70	0.38220	13.5	0.16467
0.21	0.91636	0.48	0.82431	0.78	0.74010	1.40	0.61149	3.80	0.37642	14.0	0.16043
0.22	0.91264	0.49	0.82121	0.79	0.73758	1.45	0.60314	3.90	0.37083	14.5	0.15643
0.23	0.90895	0.50	0.81814	0.80	0.73508	1.50	0.59505	4.00	0.36543	15.0	0.15265
0.24	0.90529	0.51	0.81508	0.81	0.73259	1.55	0.58718	4.10	0.36021	15.5	0.14907
0.25	0.90165	0.52	0.81205	0.82	0.73013	1.60	0.57954	4.20	0.35515	16.0	0.14567
0.26	0.89803	0.53	0.80904	0.83	0.72767	1.65	0.57212	4.30	0.35025	16.5	0.14244