



**HAL**  
open science

**Étude du mélange à l'état solide lors de la  
mécanosynthèse d'alliages Fe-X (X = CR, MN, V, MO)  
et étude de la mise en ordre d'alliages Fe-V élaborés par  
cette technique**

Tiffany Ziller

► **To cite this version:**

Tiffany Ziller. Étude du mélange à l'état solide lors de la mécanosynthèse d'alliages Fe-X (X = CR, MN, V, MO) et étude de la mise en ordre d'alliages Fe-V élaborés par cette technique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2000. Français. NNT : 2000INPL135N . tel-01749949

**HAL Id: tel-01749949**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749949v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**THÈSE***DISCIPLINE : SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX*

PRÉSENTÉE PAR

**TIFFANY ZILLER**POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'I.N.P.L.*Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois*

---

**ÉTUDE DU MÉLANGE À L'ÉTAT SOLIDE LORS DE LA  
MÉCANOSYNTHÈSE D'ALLIAGES FE-X (X=CR, MN, V, MO)  
ET ÉTUDE DE LA MISE EN ORDRE D'ALLIAGES FE-V  
ÉLABORÉS PAR CETTE TECHNIQUE**

---

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 22 DÉCEMBRE 2000, DEVANT LE JURY :

M. J. FOCT



D 136 025816 6

M. O. ISNARD

M. G. LE CAER

PRÉSIDENT

RAPPORTEUR

RAPPORTEUR



136025 8166

00INPL135N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[1] 2000 ZILLER, T.

# THÈSE

*DISCIPLINE : SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX*

PRÉSENTÉE PAR

**TIFFANY ZILLER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

---

**ÉTUDE DU MÉLANGE À L'ÉTAT SOLIDE LORS DE LA  
MÉCANOSYNTHÈSE D'ALLIAGES FE-X (X=CR,MN,V,MO)  
ET ÉTUDE DE LA MISE EN ORDRE D'ALLIAGES FE-V  
ÉLABORÉS PAR CETTE TECHNIQUE**

---

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 22 DÉCEMBRE 2000, DEVANT LE JURY :

M. J. FOCT

PRÉSIDENT

M. E. GAFFET

RAPPORTEUR

M. J.F. DINHUT

RAPPORTEUR

M. L. CHAFFRON

M. O. ISNARD

M. G. LE CAER

*À Mélo et Claire, mes deux sœurs*

## Remerciements

---

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques de l'École des Mines de Nancy au sein du groupe «synthèse, transformation de nanophases et propriété».

Je remercie Monsieur André Simon, directeur du LSG2M, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Éric Gaffet, Jean-François Dinhut, Jacques Foct et Laurent Chaffron qui ont accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à Olivier Isnard pour sa participation en tant que membre du jury mais également en tant que collaborateur.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse et "Maestro", Gérard Le Caër, pour m'avoir enseigné la rigueur et l'honnêteté scientifique.

Mes remerciements vont à tous ceux qui ont participé à cette étude :

- Pierre Delcroix, pour ses conseils de "Mössbaueriste" et ses leçons de maniement du chalumeau
- Christine Bellouard, pour sa disponibilité et ses compétences
- Jean-Pierre Heusler, et son successeur Jean-Bernard Ladeuil, pour les longues journées passées à mesurer la composition de particules de poudre dans les sous-sols de l'École des Mines

Mais également toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé par leurs conseils avisés.

À Valérie, Sam et Mohamed qui ont su être là dans les moments de doute.

À mes parents pour leurs encouragements et leur aide logistique

A Antonio per avere supportato i miei alti e bassi ...

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>5</b>
RÉFÉRENCES .....	8
<b>CHAPITRE I - GÉNÉRALITÉS</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1 - LA MÉCANOSYNTÈSE, BILAN</b> .....	<b>10</b>
I.1.1 - INTRODUCTION .....	10
I.1.2 - OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES .....	12
I.1.3 - MODÉLISATION .....	16
I.1.4 - CONCLUSION.....	26
<b>I.2 - LES SYSTÈMES BINAIRES ÉTUDIÉS</b> .....	<b>26</b>
I.2.1 - LES SYSTÈMES FE-MN, FE-MO, FE-V ET FE-CR.....	28
I.2.2 - CHOIX DES COMPOSITIONS.....	46
RÉFÉRENCES .....	48
<b>CHAPITRE II - LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DE LA PARTICULE À L'ÉCHELLE DU GRAIN</b> .....	<b>53</b>
<b>II.1 - INTRODUCTION</b> .....	<b>54</b>
<b>II.2 - GRANULOMÉTRIE</b> .....	<b>54</b>
II.2.1 - SYSTÈME FE-V .....	54
II.2.2 - SYSTÈME FE-CR .....	56
II.2.3 - SYSTÈME FE-MN.....	60
<b>II.3 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)</b> .....	<b>63</b>
II.3.1 - SYSTÈME FE-V .....	63
II.3.2 - SYSTÈME FE-CR .....	71
II.3.3 - SYSTÈME FE-MO.....	78
II.3.4 - SYSTÈME FE-MN.....	78
<b>II.4 - MICROSONDE</b> .....	<b>82</b>
<b>II.5 - DISCUSSION</b> .....	<b>89</b>
III.5.1 - SYSTÈMES LAMELLAIRES .....	89
III.5.2 - SYSTÈMES GLOBULAIRES.....	90
<b>II.6 - CONCLUSION</b> .....	<b>92</b>
RÉFÉRENCES .....	93
<b>CHAPITRE III - LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DU GRAIN À L'ÉCHELLE ATOMIQUE</b> .....	<b>94</b>
<b>III.1 - INTRODUCTION</b> .....	<b>95</b>
<b>III.2 - TENDANCE À LA DÉMIXTION : SYSTÈME FE-CR</b> .....	<b>95</b>



III.2.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	97
III.2.2 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	101
III.2.3 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE .....	114
III.2.4 - DISCUSSION.....	125
<b>III.3 - TENDANCE AU MÉLANGE : SYSTÈME Fe-MN .....</b>	<b>134</b>
III.3.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	134
III.3.2 - DIFFRACTION DES NEUTRONS .....	135
III.3.3 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	139
III.3.4 - DISCUSSION.....	145
<b>III.4 - TENDANCE À LA MISE EN ORDRE : SYSTÈME Fe-V .....</b>	<b>152</b>
III.4.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	152
III.4.2 - DIFFRACTION DES NEUTRONS .....	155
III.4.3 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	159
III.4.4 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE .....	165
III.4.5 - DISCUSSION.....	169
<b>III.5 - TENDANCE À L'AMORPHISATION : SYSTÈME Fe-Mo .....</b>	<b>173</b>
III.5.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	173
III.5.2 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER.....	180
III.5.3 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE.....	186
III.5.4 - DISCUSSION.....	190
<b>III.6 - CONCLUSION.....</b>	<b>195</b>
RÉFÉRENCES .....	197

## **CHAPITRE IV - TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE DANS DES ALLIAGES Fe-V ÉLABORÉS PAR MÉCANOSYNTÈSE ..... 200**

<b>IV.1 - INTRODUCTION.....</b>	<b>201</b>
<b>IV.2 - LA TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE.....</b>	<b>201</b>
IV.2.1 - GÉNÉRALITÉS.....	201
IV.2.2 - LA TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE DANS LE SYSTÈME Fe-V.....	205
IV.2.3 - DÉSORDRE INDUIT PAR BROUAGE .....	207
IV.2.4 - MISE EN ORDRE DE COMPOSÉS NANOCRISTALLINS.....	208
<b>IV.3 - ÉLABORATION.....</b>	<b>209</b>
<b>IV.4 - MISE EN ÉVIDENCE DE L'ORDRE PAR DIFFRACTION.....</b>	<b>210</b>
IV.4.1 - THÉORIE.....	210
IV.4.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X .....	212
IV.4.3 - DIFFRACTION DES NEUTRONS.....	216
<b>IV.5 - MISE EN ÉVIDENCE DE LA MISE EN ORDRE PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER....</b>	<b>224</b>
IV.5.1 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	225
IV.5.2 - SIMULATION DE DISTRIBUTIONS DE CHAMP HYPERFIN.....	231
<b>IV.6 - DISCUSSION.....</b>	<b>240</b>
IV.6.1 - DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE MÉTASTABLE Fe-V.....	240
IV.6.2 - LES MÉCANISMES DE MISE EN ORDRE .....	240

IV.7 - CONCLUSION .....	249
RÉFÉRENCES .....	251
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>253</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>257</b>
A.1 - ÉLABORATION.....	258
A.2 - TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	260
A.2.1 - GRANULOMÉTRIE.....	260
A.2.2 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....	262
A.2.3 - MICROSONDE DE CASTAING.....	262
A.2.4 - DIFFRACTION DES RAYONS X .....	263
A.2.5 - DIFFRACTION DES NEUTRONS.....	265
A.2.6 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER .....	267
A.2.7 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE.....	274
A.3 - ESTIMATION, PAR UN MODÈLE SIMPLIFIÉ, DE L'ÉCART-TYPE DE LA DISTRIBUTION DE COMPOSITION DES PARTICULES DE POUDRE D'UN MÉLANGE $A_xB_{1-x}$ EN FONCTION DU TEMPS DE BROUAGE.....	276
A.4 - LE SUPERPARAMAGNÉTISME.....	277
A.5 - CALCUL, PAR LE MODÈLE DE BRAGG-WILLIAMS, DE L'ÉVOLUTION DU DEGRÉ D'ORDRE À LONGUE DISTANCE AVEC LA TEMPÉRATURE POUR UNE SOLUTION SOLIDE $B_2$ .....	280
RÉFÉRENCES .....	283

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

Qui aurait pensé que par simple broyage, activité ancestrale de l'homme, il serait un jour possible d'obtenir, à température ambiante, des matériaux que l'on qualifie aujourd'hui de "nouveaux matériaux" : alliages amorphes<sup>1</sup>, ou nanocristallins<sup>2</sup>, d'éléments parfois immiscibles dans les conditions d'équilibre, composés possédant des structures stables seulement à haute pression et/ou à haute température<sup>3</sup> ... Les réactions conduisant à la formation de tels matériaux ne sont cependant possibles que dans des conditions suffisamment énergétiques. Néanmoins, les broyeurs donnant accès à ces gammes d'énergie restent des instruments de conception relativement simple<sup>4</sup>. Ils sont généralement formés de jarres étanches dans lesquelles sont introduites les poudres initiales et un certain nombre de billes. Le système est ensuite agité, de différentes manières suivant le type de broyeur, afin de produire des collisions entre billes, et entre bille et jarre, suffisamment énergétiques pour faire évoluer les microstructures des particules de poudre piégées lors de ces impacts. On discernera le broyage à haute énergie, dont le but est de transformer un composé ou d'activer sa réactivité, de la mécanosynthèse qui consiste à broyer un mélange de poudres élémentaires afin de combiner les éléments entre eux.

Que cette apparente simplicité ne soit pas un leurre, le broyage à haute énergie et la mécanosynthèse sont des procédés complexes qui dépendent de nombreux paramètres : la vitesse des billes, les composantes normales et tangentielles des forces lors des chocs<sup>5</sup>, la température, la nature des matériaux et de l'atmosphère de broyage ou encore la composition chimique du mélange de poudres initial. Malgré la constante progression des modélisations, décrivant la dynamique du broyeur<sup>6,7</sup> ou les mécanismes de transformation du matériau broyé<sup>8</sup>, un modèle « universel » prédisant l'évolution d'un système au cours du broyage est encore loin d'être atteint.

Un des problèmes fondamentaux, qui reste encore posé, est celui du mélange des éléments, jusqu'à l'échelle atomique, lors de la mécanosynthèse de systèmes présentant une enthalpie de mélange positive. Comment est-il possible de forcer à se mélanger, par une action mécanique, des atomes qui interagissent de manière répulsive? Différents mécanismes, thermodynamiques ou/et dynamiques, ont été proposés afin de répondre à cette question<sup>9</sup>, mais les observations expérimentales, qui permettraient de tester leur validité, restent encore peu nombreuses. L'une des raisons en est qu'il est difficile de caractériser le matériau broyé à l'échelle atomique.

Afin d'apporter une contribution à la compréhension de ces mécanismes de mélange « forcé », nous avons caractérisé, jusqu'à l'échelle la plus fine possible, le mélange des éléments dans un système présentant une lacune de miscibilité (Fe-Cr) mais également, pour

comparaison, dans un système présentant une tendance naturelle au mélange (Fe-Mn) et dans un système tendant à la mise en ordre (Fe-V).

La mécanosynthèse permet également l'obtention, dans certains systèmes, d'une phase amorphe. Cette forme particulière des alliages, caractérisée par un désordre topologique et chimique, est connue depuis de nombreuses années et peut s'obtenir par différents autres moyens d'élaboration (hyper-trempe depuis l'état liquide, évaporation-condensation, diffusion à l'état solide par recuit de multicouches, irradiation, mélange de multicouches par faisceau d'ions ...). Il est communément avancé qu'une enthalpie de mélange très négative favorise l'amorphisation en apportant la force motrice thermodynamique nécessaire à la transition cristal⇒amorphe<sup>10</sup>. Dans le cas de systèmes où l'enthalpie de mélange est positive ou faiblement négative, les mécanismes conduisant à cette transformation restent encore obscurs.

Nous avons donc choisi d'étudier le processus d'amorphisation, par mécanosynthèse, dans un système présentant une enthalpie de mélange faiblement négative : le système Fe-Mo.

L'une des particularités, et également l'un des intérêts, des alliages élaborés par mécanosynthèse, lorsqu'ils sont cristallins, est l'extrême finesse de leurs grains (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres). Cette « nanostructure » leur confère des propriétés différentes de celles des alliages à taille de grains classique et permet en outre, alliée à la grande densité de défauts hors équilibre engendrés par le broyage, une accélération de tous les processus de diffusion. Ceci rend possible l'observation de transformations de phase, à basse température, dont la caractérisation est généralement difficile dans des matériaux « classiques » en raison d'une diffusion très lente des éléments. Nous avons utilisé cet atout afin d'étudier la transition ordre-désordre dans le diagramme d'équilibre métastable du système Fe-V. Cette transformation est particulièrement intéressante à basse température car un domaine biphasé « phase ordonnée-phase désordonnée » est théoriquement prévu en dessous d'une certaine température (dépendant de la composition)<sup>11</sup> et peu de résultats expérimentaux confirment, jusqu'à présent, son existence.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux connaissances actuelles sur la mécanosynthèse ainsi qu'aux propriétés des quatre systèmes que nous avons choisi d'étudier (**CHAPITRE I**). Nous suivrons ensuite le mélange des éléments de l'échelle de la particule de poudre à l'échelle du grain (**CHAPITRE II**), puis de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle atomique (**CHAPITRE III**).

Le **CHAPITRE IV** est consacré à l'étude la transition ordre-désordre dans des alliages Fe-V élaborés par mécanosynthèse.

## RÉFÉRENCES

---

- 1** A.W. Weeber et H. Bakker, *Phys. B* **153** (1988) 93
- 2** C.C. Koch, *Nano. Mat.* **2** (1993) 109
- 3** H. Bakker, G.F. Zhou et H. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **39** (1995) 159
- 4** B.S. Murty et S. Ranganathan, *Inter. Mat. Rev.* **43** (1998) 101
- 5** Ch. Gras, *Thèse*, Université de Bourgogne (2000)
- 6** M. Abdellaoui et E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1087
- 7** T.H. Courtney et D. Maurice, *Scripta Mat.* **34** (1996) 5
- 8** G. Martin et P. Bellon, *Sol. Stat. Phys.* **50** (1997) 189
- 9** E. Ma, H.W. Sheng, J.H. He et P.J. Schilling, *Mater. Sci. Eng.* **A286** (2000) 48
- 10** R.B. Schwarz, R.R. Petrich et C.K. Saw, *J. Non-Crys. Sol.* **76** (1985) 281
- 11** J.M. Sanchez, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes et G. Inden, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 8958

# **CHAPITRE I**

---

## **GÉNÉRALITÉS**

La première partie de ce chapitre est consacrée à une étude bibliographique sur la mécanosynthèse, tant du point de vue des résultats expérimentaux que de celui des modélisations. Nous présentons dans une deuxième partie les caractéristiques des systèmes que nous avons choisi d'étudier : Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-V et Fe-Cr ainsi que les critères qui ont guidé ce choix et celui des compositions.

## **I.1 - LA MÉCANOSYNTHÈSE, BILAN**

### **I.1.1 - INTRODUCTION**

Cette technique fut initialement développée dans les années 60, par Benjamin, pour la synthèse d'alliages ODS (Oxyde Dispersion Strengthened) dans lesquels de fines particules d'oxydes sont dispersées dans une matrice métallique<sup>1</sup>. L'obtention, en 1981, de phases amorphes par broyage de divers composés Y-Co<sup>2</sup> puis d'un alliage amorphe, par mécanosynthèse de niobium et de nickel<sup>3</sup>, ouvrira la porte à une recherche intensive sur ce nouveau procédé et sur les matériaux qu'il permet d'obtenir.

La mécanosynthèse, partant de poudres élémentaires, n'est que l'une des applications du broyage à haute énergie. On la distinguera du broyage de composés déjà alliés, permettant, entre autres, des transformations polymorphiques vers des phases hautes pressions / hautes températures, comme celles observées dans certains oxydes<sup>4</sup>, des réactions chimiques entre les poudres, telles que des réactions rédox entre oxydes et métaux<sup>5</sup>, ou entre les poudres et l'atmosphère de broyage. Le broyage à haute énergie peut également conduire à une activation des poudres permettant ensuite, lors des recuits, des réactions auto-propagées (MASHS)<sup>6,7</sup>.

La bibliographie qui suit porte uniquement sur la mécanosynthèse proprement dite. Dans une première partie, nous nous intéresserons aux différentes caractérisations expérimentales du mélange des éléments de l'échelle de la particule de poudre à l'échelle du grain (au sens métallurgique du terme), puis de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle atomique. Le premier niveau de mélange est géré par les échanges de matière entre les particules de poudre alors que le second est lié aux échanges atomiques intraparticulaires. Dans le premier



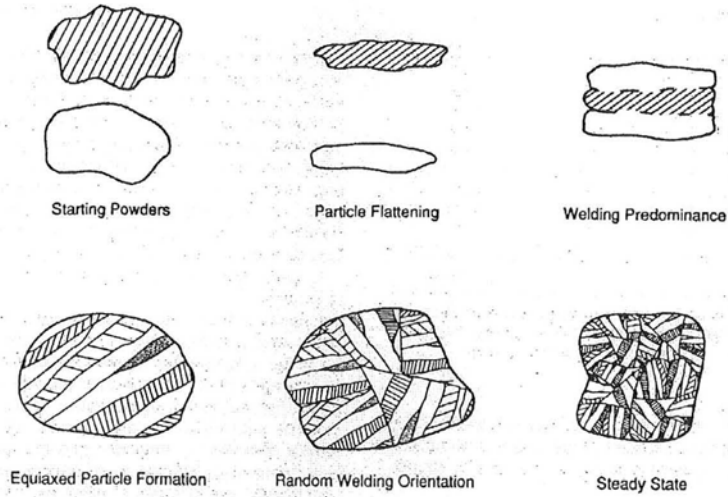


Figure I-1 Les cinq étapes du mélange d'après Benjamin et Volin<sup>9</sup>

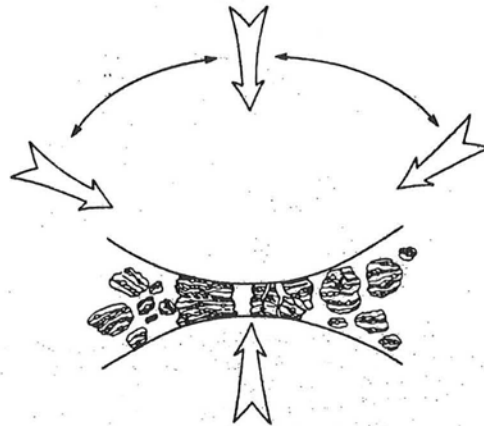


Figure I-2 Impact bille-poudre-bille<sup>41</sup>

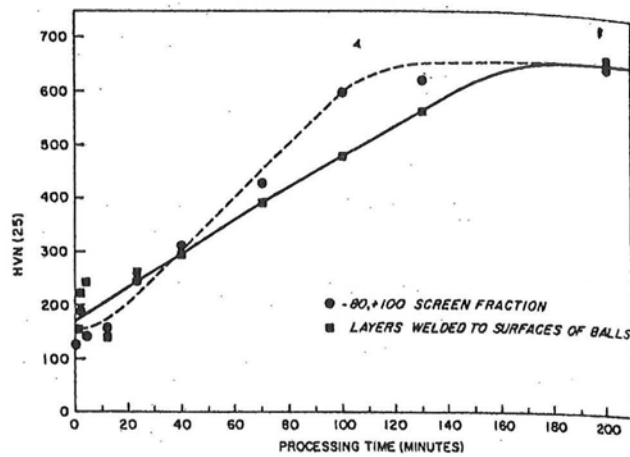


Figure I-3 Evolution de la microdureté des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.45}Cr_{0.55}$  et des couches collées à la surface des billes<sup>8</sup>

cas, le système considéré est la poudre dans son ensemble alors que dans le second cas, on s'intéressera plus particulièrement aux phénomènes se produisant au sein d'une particule, à l'échelle caractéristique d'un grain et de ses voisins. La seconde partie est consacrée à une présentation des modélisations de type globale (mouvement des billes dans le broyeur), locale (caractéristique d'un choc) et atomique (évolution du matériau broyé à l'échelle atomique).

## 1.1.2 - OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

### 1.1.2.1 - LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DE LA PARTICULE À L'ÉCHELLE DU GRAIN

Benjamin et Volin furent les premiers, dans les années 70, à caractériser, par microscopie optique et granulométrie, l'évolution de la morphologie et de la microstructure des particules de poudre lors de la mécanosynthèse<sup>8,9</sup>. Partant d'un mélange de poudres élémentaires de fer et de chrome broyées dans un broyeur vibrant, ils caractérisèrent les particules selon différents critères : leur taille, leur forme, leur structure interne et leur dureté. L'évolution de ces différents paramètres, en fonction du temps de broyage, les a amenés à décomposer le procédé en 5 étapes (Figure I-1) :

1/ une période initiale où apparaissent des particules en forme de plaquettes, la poudre restant encore relativement ductile. Ces particules sont formées par déformations plastiques des particules initiales lors des collisions entre billes ou entre bille et paroi de la jarre (Figure I-2).

2/ une période de prédominance des phénomènes de soudage entre particules, se produisant également lors des collisions, au cours de laquelle la fraction de grosses particules (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ), formées de lamelles parallèles des différents éléments, augmente. La dureté de la poudre augmente durant cette période (Figure I-3).

3/ une période où la fraction de grosses particules en plaquettes diminue au profit de particules plus petites aux dimensions plus equiaxes. Cette évolution est due au durcissement des particules entraînant leur fracture lors des collisions.

4/ une période de soudage selon des orientations aléatoires, au cours de laquelle la structure lamellaire s'affine et se convolue. La fraction de grosses particules diminue toujours et la dureté devient encore plus importante.

5/ une période d'équilibre entre fracture et soudage. La microstructure de toutes les particules s'homogénéise et les différents paramètres (taille, forme et dureté des particules) se stabilisent.

Cette évolution des particules de poudre lors du broyage a été observée depuis dans de nombreux systèmes ductiles, avec un découpage en "périodes" parfois un peu différent, mais toujours les mêmes mécanismes de fracture et soudage. Cependant, les processus opérant au cours de l'état stationnaire sont encore sujets à controverse.

Kuschke et al.<sup>10</sup>, en ajoutant à l'observation de la morphologie des particules de poudre des mesures de microdéformations et de tailles de cristallites, par diffraction des rayons X, ont divisé le procédé en trois étapes seulement :

Au cours de la période I, les particules sont déformées plastiquement puis fracturées. Au début de la période II, le soudage entre particules commence alors que les mécanismes de fracture et de déformations plastiques se poursuivent mais de façon moins fréquente. La période III est caractérisée par un équilibre entre fracture et soudage. Selon eux, au cours de cette dernière étape, la déformation plastique joue un rôle négligeable en raison de la grande dureté des particules.

Pour J. Guerrero-Paz et al.<sup>11</sup>, qui ont étudié l'évolution de la morphologie des particules de poudre d'un mélange Cu-15%Al broyé à basse énergie, c'est le processus de fracture des particules qui devient négligeable au cours de la dernière étape. En effet, la résistance à la fracture des particules a été fortement accrue par les déformations plastiques et il semble, d'après eux, que la déformation et le soudage soient les seuls mécanismes par lesquels le mélange se poursuit. Par la suite, la fréquence de soudage diminue également et l'on atteint un équilibre des différentes distributions de tailles de particules. Ces auteurs ont également observé, dès les premiers temps du broyage, la formation de particules submicroniques dont la déformation pourrait expliquer la formation de la nanostructure fréquemment obtenue dans les alliages élaborés par mécanosynthèse. Cependant, comme nous allons le voir au paragraphe suivant, cette dernière hypothèse est en désaccord avec des observations directes à l'échelle nanométrique.

### **1.1.2.2 - LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DU GRAIN À L'ÉCHELLE ATOMIQUE**

Des observations en microscopie électronique à haute résolution (MEHR)<sup>11,12</sup> montrent la perpétuation de la structure lamellaire, observée à l'échelle micronique, jusqu'à l'échelle nanométrique. Cowlam<sup>13</sup> a même mis en évidence, par diffusion des neutrons aux petits angles, l'aspect fractal des interfaces lié à la répétition d'une structure similaire à plusieurs échelles. Cependant, les processus conduisant à la formation d'une structure nanocristalline sont plus complexes qu'un simple affinement progressif par la répétition des phénomènes de fracture et soudage. À l'échelle nanométrique, d'autres mécanismes, encore mal connus aujourd'hui, entrent en jeu.

Des études effectuées sur différents métaux purs et mélanges binaires (Cu et Fe-Cu <sup>14,15</sup>, Ru et Al-Ru <sup>16</sup>, Al-Fe <sup>17</sup>) montrent qu'au début du broyage la déformation est localisée dans des bandes de cisaillement formées d'une grande densité de dislocations. Ce type de bandes de cisaillement, également observées dans des métaux laminés, est caractéristique d'un mécanisme de déformation à grande vitesse (Fecht <sup>16</sup> indique des vitesses de déformation, dans un broyeur haute énergie, de l'ordre de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ ). Ces dislocations s'organisent ensuite en sous-joints de grains conduisant à la formation de cristallites nanométriques faiblement désorientées les unes par rapport aux autres ( $< 20^\circ$  <sup>14,15</sup>). Ce mécanisme conduit à une diminution rapide de la taille des grains jusqu'à une valeur à peu près constante comprise entre un et quelques dizaines de nanomètres. La nanostructure observée communément dans les matériaux métalliques, élaborés par mécanosynthèse, provient donc d'une décomposition structurale plutôt que d'une agglomération de petites particules.

Par la suite, la contrainte nécessaire au mouvement des dislocations devient trop importante pour que ce mécanisme puisse agir ( $\sim 2 \text{ GPa}$  pour le cuivre pur d'après la loi de Hall et Petch  $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ ,  $d$  : diamètre des grains) et les déformations se produisent alors par mâclage ou/et glissements aux joints de grains. Ce mécanisme de glissement aux joints de grains est généralement observé à haute température et conduit à un comportement superplastique, mais il peut également se produire à basse température, pour des très petites tailles de grains, par flux diffusionnel d'atomes le long des interfaces intercrystallines. Quant aux mâcles fréquemment observées dans le système Fe-Cu <sup>14,15,18</sup>, aussi bien dans les gros grains que dans les petits, leurs origines sont encore débattues. Angiolini et al. <sup>18</sup> les attribuent à une recristallisation dynamique intervenant lors du procédé, alors que pour Huang et al. <sup>14</sup> il s'agit de mâcles mécaniques dues à la fois (i) à la petite taille de grains, rendant ce mécanisme de déformation préférable au glissement, (ii) aux pressions très élevées subies lors des chocs ( $>$  à la contrainte critique de maclage) (iii) à de très grandes vitesses de déformation. L'existence de nanovides aux joints de grains <sup>14,15,18</sup> a également été observée. Li et al. <sup>19</sup> ont comparé les microstructures d'alliages nanocristallins élaborés soit par mécanosynthèse, par condensation d'amas dans un gaz inerte suivi d'un compactage in situ (IGCC) ou par cristallisation d'amorphe (ACM). Leurs observations révèlent une structure des joints de grains plus désordonnée lorsque les matériaux sont élaborés par IGCC et mécanosynthèse que lorsqu'ils sont obtenus par ACM. L'intérieur des grains présente également de nombreux défauts (mâcles, dislocations) lorsque les matériaux sont préparés par ces deux techniques alors que l'ACM conduit à une structure cristalline quasiment parfaite.

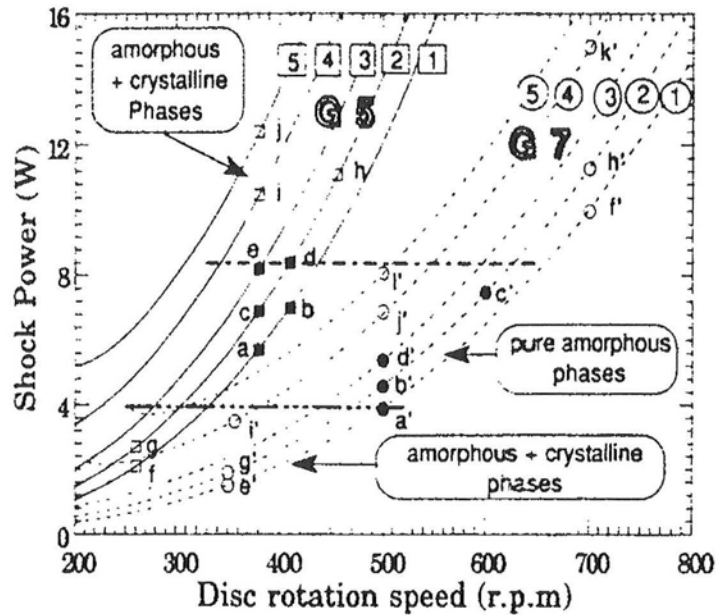


Figure I-4 Puissance d'impact en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres pour les broyeurs planétaires G5 (—) et G7 (- - -). Les vitesses de rotation des jarres sont notées 1,2,3,4 et 5 avec 1=150, 2=250, 3=350, 4=500 et 5=600 tr.min<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus lors du broyage du composé Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> sont reportés<sup>27</sup>.

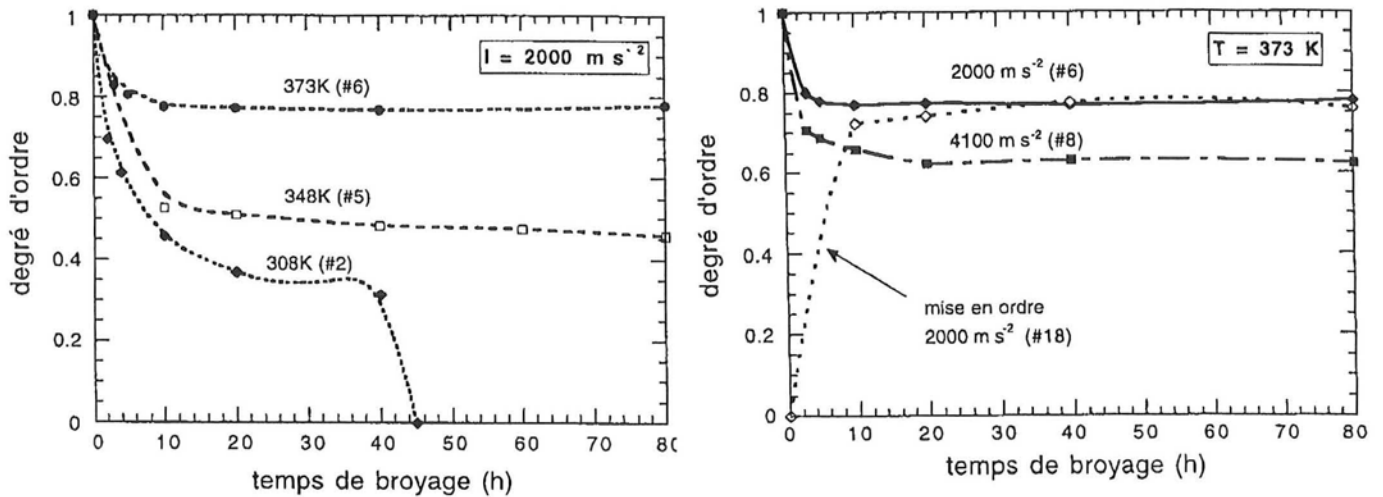


Figure I-5 Evolutions du degré d'ordre de FeAl en fonction du temps de broyage à intensité de broyage constante (gauche) et à température constante (droite). L'intensité de broyage est définie par  $I=(Mvf/m)$  où M est la masse de la bille, v sa vitesse, f la fréquence d'impact et m la masse de poudre.<sup>28</sup>

Benjamin, observant les propriétés magnétiques d'un mélange Ni-Cr élaboré par mécanosynthèse, en déduit qu'un véritable alliage s'est formé lors du broyage<sup>8</sup>. Par la suite, ce mélange des éléments, jusqu'à l'échelle atomique, a été observé dans de nombreux systèmes, même immiscibles ou présentant des solubilités mutuelles limitées : Ni-Ti<sup>20</sup>, Ti-Mg<sup>21</sup>, Fe-Cu<sup>22</sup>, Cu-Ag<sup>23</sup>, Cu-Co<sup>24</sup> ... . Dans de nombreux cas, on peut également observer la formation d'une phase amorphe, que ce soit par mécanosynthèse<sup>3,25</sup> ou par broyage de composés pré-alliés<sup>2,26,25</sup>.

Cependant, l'état stationnaire atteint par le système broyé ne dépend pas uniquement de sa composition. Il a été mis en évidence que l'intensité du broyage ainsi que la température jouaient un rôle important. Abdellaoui et Gaffet n'observent l'amorphisation du composé Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> par broyage que dans une certaine fenêtre d'intensité de broyage<sup>27</sup> (Figure I-4). Pochet et al. ont montré que le degré d'ordre stationnaire du composé FeAl, obtenu par mécanosynthèse ou par broyage du composé pré-allié, dépendait de l'intensité du broyage et de la température<sup>28</sup> et pas du degré d'ordre initial (Figure I-5).

De plus, l'utilisation de techniques de caractérisation plus fines, montre que le mélange n'est pas toujours aussi homogène qu'on pouvait le penser. Des analyses de composition par EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy), sur des mélanges Fe<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub><sup>14</sup> qui semblent totalement alliés, montrent que, bien que la composition moyenne à l'intérieur des grains et aux joints de grains soit proche de la composition globale, la teneur en fer est plus élevée dans les petits grains que dans les gros. Des observations en MEHR montrent l'existence de nanodomains de structure cubique centrée (c.c.), d'environ 1 nm, au sein de la solution solide cubique faces centrées (c.f.c.). Une étude par EXAFS du même type d'alliages<sup>29</sup> conclut à un mélange de petits amas de Fe et Cu, c.f.c. ou c.c. selon la composition, avec formation d'alliage uniquement aux interfaces, plutôt qu'à une véritable solution solide. De fines particules de Ti (< 20 nm) et de Pb (≈ 10 nm), ont également été observées par MEHR dans des mélanges Al<sub>0,9</sub>Ti<sub>0,1</sub><sup>30</sup> et Al<sub>0,5</sub>Pb<sub>0,5</sub><sup>31</sup> alors que les diffractogrammes de rayons X amenaient à conclure à la formation de solutions solides homogènes. Des mesures magnétiques par SQUID ont aussi révélé la présence de clusters nanométriques dans des alliages Co<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,8</sub><sup>32,33</sup> et Co<sub>0,1</sub>Cu<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,1</sub><sup>34,35</sup> élaborés par mécanosynthèse. La température de blocage de ces amas superparamagnétiques a permis d'évaluer leur taille à ≈ 5-6 nm.

### I. 1.3 - MODÉLISATION

Différents modèles ont été développés afin de décrire le mouvement des billes dans le broyeur (modèles globaux), les collisions billes-poudre (modèle locaux) (c.f. article de

Tableau I-1 Valeurs de l'énergie cinétique, de la fréquence de choc et de la puissance d'impact pour différents types de broyeurs à billes<sup>27</sup>

	Vibratory mills			Planetary ball mills		
	Attritor	Pulv. O	SPEX	Pulv. P5	G7	G5
Velocity of balls (m/s)	0-0.8	0.14-0.24	<3.9	2.5-4	0.24-6.58	0.28-11.24
Kinetic energy ( $10^{-3}$ J/hit)	<10	3-30	<120	10-400	0.4-303.2	0.53-884
Shock frequency (Hz)	>1000	15-50	200	~100	5.0-92.4	4.5-90.7
Power (W/g/ball)	<0.001	0.005-0.14	<0.24	0.01-0.8	0-0.56	0-1.604

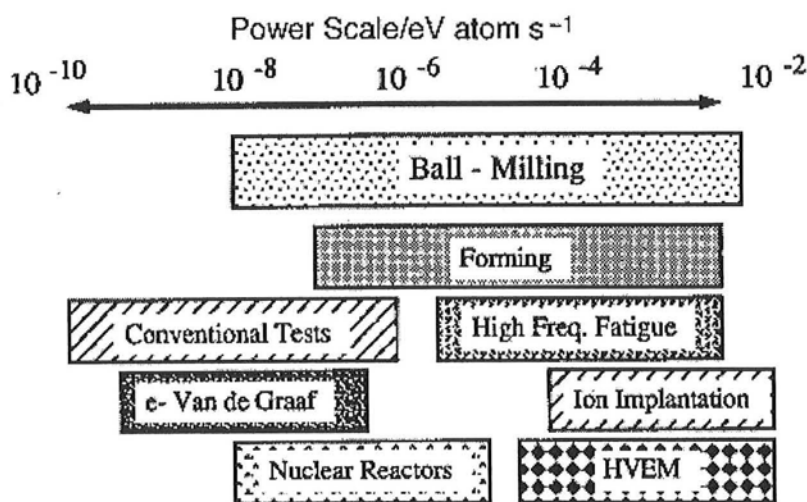


Figure I-6 Comparaison entre les gammes de puissance injectées dans des matériaux solides lors d'essais mécaniques, de divers procédés d'irradiation et de broyage<sup>37</sup>

revue<sup>36</sup>) mais aussi les mécanismes de mélange à l'échelle atomique. C'est à ce dernier type de modélisation que nous nous intéresserons plus particulièrement.

### I.1.3.1 - MODÈLES GLOBAUX

Ces modèles permettent de déterminer des paramètres comme la vitesse des billes, les énergies et les fréquences des chocs ainsi que les angles d'impact. Ils dépendent bien sûr du type de broyeur et, pour un même broyeur, dépendent de la vitesse de rotation, du taux de remplissage de la jarre et des matériaux de broyage utilisés.

En se basant sur une modélisation simplifiée du mouvement d'une bille dans un broyeur planétaire, Abdellaoui et Gaffet<sup>27</sup> ont déterminé les équations cinétiques donnant sa vitesse et son accélération en fonction de la vitesse de rotation du plateau et de la jarre. Ils en déduisent l'énergie, la fréquence et la puissance des collisions. Ils obtiennent ainsi des vitesses de bille de l'ordre de quelques m/s, des énergies de collision variant de quelques mJ à quasiment 1 J, des fréquences de choc entre quelques Hz et une centaine de Hz et des puissances d'impact pouvant aller jusqu'à environ 1,6 W/g/bille. Le tableau I-1<sup>27</sup> regroupe les valeurs de ces différents paramètres pour divers types de broyeurs.

La figure I-6 compare la gamme de puissance disponible par broyage à celles obtenues par divers tests mécaniques et par différents procédés d'irradiation<sup>37</sup>.

En combinant des méthodes empiriques et théoriques, Lebrun et al.<sup>38</sup> ont mis en évidence trois modes de broyages (chaotique, friction-impact et friction) dépendant du rapport des vitesses des jarres et du plateau ( $\omega/\Omega$ ). Dans un broyeur planétaire « classique », le broyage est plutôt de type friction. Les interactions billes-poudres se produiraient principalement lors du glissement des billes le long de la paroi de la jarre et non pas lors d'impacts au sens propre du terme.

Riffel et Schilz<sup>39</sup> observent que l'efficacité du broyage (*mesurée en suivant la réaction  $Mg+Si \Rightarrow Mg_2Si$* ) augmente avec le rapport des vitesses des jarres et du plateau. Pour des valeurs de  $\omega/\Omega$  suffisamment élevée, les billes se "détachent" de la paroi de la jarre et les chocs sont alors plus énergétiques.

Dallimore et McCormick<sup>40</sup> ont modélisé le mouvement des billes dans un broyeur planétaire, par une méthode numérique considérant des éléments distincts, en fonction du taux de remplissage (*par les billes*). Ils ont ainsi observé le passage d'un mouvement de roulement, pour des faibles remplissages, à un mouvement de chute pour des remplissages intermédiaires et élevés.



Tableau I-2 Estimations de l'élévation de température lors du broyage<sup>46</sup>

	Méthode	$\Delta T$ (°C)
Température macroscopique	•Broyeur Spex	50
	•Attriteur	100-215
	•Broyeur vibrant	120
Température microscopique	•Calcul dans un broyeur planétaire en considérant une collision hertzienne	400
	•Mesure par radiométrie (broyage de NaCl)	400
	•Mesure du taux de martensite dans un acier Fe-1,2 C	275
	•Broyage de Bi sans observation de fusion	<271

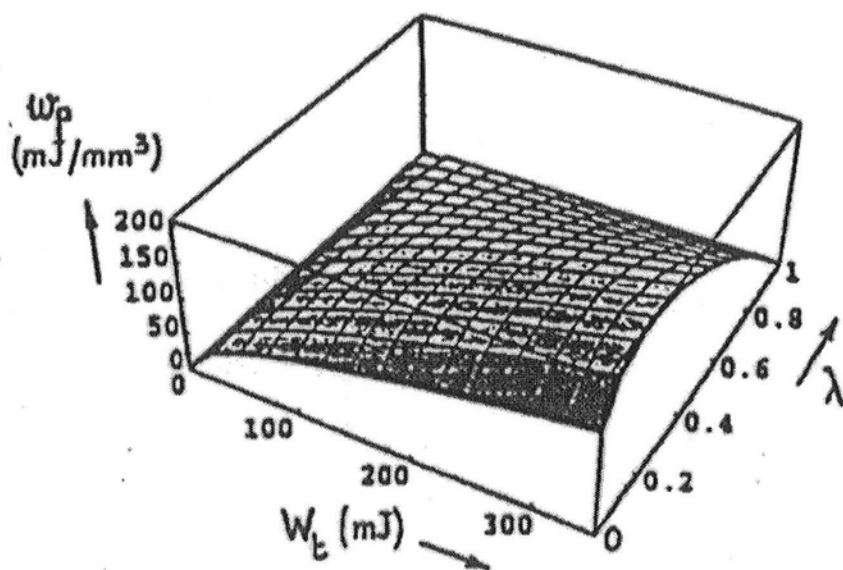


Figure I-7 Variation de l'énergie plastique volumique en fonction de l'énergie de choc et du paramètre rhéologique  $\lambda$  proportionnel à l'écrouissage du matériau ( $E=100$  GPa)<sup>45</sup>

### I.1.3.2 - MODÈLES LOCAUX

Les modèles locaux consistent à décrire une collision, en supposant connues les caractéristiques du broyeur, notamment la vitesse des billes.

Le premier modèle développé par Maurice et Courtney<sup>41</sup> néglige l'effet de la poudre sur l'impact et fait l'hypothèse d'une collision hertzienne entre deux billes ou bille et paroi. En considérant des vitesses d'impact de l'ordre de quelques mètres par seconde et des rayons de billes de quelques millimètres, ce modèle permet une estimation de différents paramètres comme la pression lors de la collision ( $\approx 1$  GPa), les dimensions du cylindre de poudre emprisonné entre les billes ( $r$  et  $h \approx 10^{-4}$  m) et la vitesse de déformation ( $\approx 10^4 \cdot s^{-1}$ ). Des études plus récentes prennent en compte l'influence de la poudre sur l'impact<sup>42</sup>. Le cylindre de poudre a un effet « tampon », dû à sa structure granulaire, qui tend à diminuer la force de l'impact et à augmenter sa durée, estimée ainsi à environ 1 ms.

Maurice et Courtney ont tenté de modéliser l'influence de la collision sur les particules de poudre : changement de forme, de dureté<sup>43</sup>. Ils ont simulé l'évolution de ces paramètres, ainsi que la variation de la taille des particules et de l'épaisseur des lamelles les composant, en fonction du temps de broyage<sup>44</sup>. Cependant, ce modèle traite le matériau broyé comme un continuum et ne considère pas la microstructure des particules. Plus récemment, Choulier et al<sup>45</sup> ont proposé une modélisation tenant compte de l'évolution des propriétés mécaniques de la poudre au cours des chocs. Ils montrent, entre autres, que l'énergie plastique emmagasinée par la poudre présente un maximum en fonction du taux d'écrasement de celle-ci (Figure I-7). La cinétique des transformations se produisant au cours du broyage est donc étroitement liée à l'histoire thermomécanique de la poudre et évolue pendant le broyage.

Les élévations de température lors du broyage ont été estimées, expérimentalement et théoriquement, par différents auteurs. Les résultats ont été reportés, dans un article de revue, par Murty et al.<sup>46</sup> (Tableau I-2). Les élévations maximales, observées et calculées, sont d'environ 400 °C. Dans des mélanges  $Cr_{1-x}Sn_x$  ( $x < 0,10$ ), De Araujo Pontes<sup>47</sup> observe une fusion de l'étain lors de la mécanosynthèse impliquant une élévation de température d'au moins 230°C.

### I.1.3.3 - MÉCANISMES DU MÉLANGE

Dans des systèmes présentant une enthalpie de mélange négative, le mélange des éléments à l'échelle atomique est expliqué par une interdiffusion des espèces facilitée par la grande densité de défauts et de joints de grains, les courtes distances interlamellaires et les

élevations locales de température. En revanche, il est plus difficile d'expliquer l'obtention de solutions solides sursaturées ou de phases amorphes. De nombreux mécanismes ont été proposés, deux types d'approches pouvant être distingués : les approches thermodynamiques et les approches dynamiques.

#### ◆ Solutions solides sursaturées

##### Approches thermodynamiques

Il a tout d'abord été suggéré que l'énergie emmagasinée dans les joints de grains pouvait servir de force motrice à la formation de solutions solides sursaturées<sup>48</sup>. L'influence de la contamination par l'oxygène sur l'enthalpie de mélange des éléments a également été considérée<sup>49</sup>. Yavari et al.<sup>50</sup> ont proposé un mécanisme de dissolution locale des atomes par capillarité lorsque, à la suite des déformations répétées subies par les particules de poudre, les rayons de courbure de certaines zones des grains deviennent suffisamment petits (quelques nm). Le rôle des nombreux défauts, que ce soient les dislocations (*présentes principalement en début de broyage, tant que les grains ne sont pas encore nanométriques, et qui peuvent entraîner des changements du potentiel chimique des atomes se trouvant dans leur champ de contrainte*)<sup>51</sup>, ou les lacunes et les vides (*qui modifient les énergies de liaison des atomes les environnant*)<sup>52</sup>, a aussi été mis en avant. Schwarz<sup>53</sup> a proposé un modèle également fondé sur les interactions dislocations-atomes de soluté. Il considère la diffusion des atomes au cœur des dislocations débouchant aux interfaces entre les lamelles d'éléments purs. Cette diffusion se produit entre deux impacts, le choc suivant entraînant un déplacement des dislocations laissant derrière elles un chapelet d'atomes en solution. Estrin et Rabkin<sup>54</sup> ont montré qu'une telle diffusion au cœur des dislocations était fortement accélérée si celles-ci étaient courbes au lieu d'être droites comme dans le modèle de Schwarz. Pour Gente et al.<sup>55</sup>, la force motrice permettant l'obtention de solutions solides homogènes pourrait provenir de la formation d'interfaces cohérentes entre les deux éléments si des tailles de domaines d'environ 1-2 nm sont atteintes.

##### Approches dynamiques

Tous ces mécanismes ne permettent cependant pas d'expliquer pourquoi, dans certains systèmes, l'état stationnaire dépend de la dynamique du broyage. Que l'on considère comme paramètre pertinent la puissance injectée spécifique (= *fréquence d'impact* × *énergie d'impact*) / *masse de poudre*), définie par Abdellaoui et Gaffet<sup>27</sup>, ou l'intensité de broyage spécifique (= *quantité de mouvement de la bille lors de l'impact* × *fréquence d'impact*) / *masse de poudre*), définie par Chen et al.<sup>56</sup>, la fréquence de choc intervient dans les deux cas sur l'état stationnaire obtenu. Un modèle prenant uniquement en compte l'accumulation d'énergie

dans le matériau lors du broyage ne peut donc expliquer à lui seul le mélange des éléments ou les transformations de phases observées. D'autres phénomènes, se produisant entre les collisions, sont à considérer.

Bellon et Averback<sup>57</sup> ont proposé un modèle atomistique inspiré de la théorie des "alliages forcés" initialement développée par G. Martin pour les matériaux sous irradiation<sup>58,59</sup>. Cette théorie considère une compétition entre des sauts atomiques forcés (*dus à des cisaillements dans le cas du modèle de Bellon et Averback*) et des sauts thermiquement activés. Une simulation de Monte Carlo des sauts atomiques dus aux deux mécanismes compétitifs, dans un cristal initialement formé d'une bicouche d'éléments purs A et B présentant une enthalpie de mélange positive, met en évidence une augmentation de la rugosité des interfaces pouvant conduire à un mélange homogène des éléments, ou à la stabilisation d'une microstructure plus ou moins fine, selon le paramètre forçant  $\gamma$  (*fréquence des sauts atomiques forcés/fréquence des sauts thermiquement activés*) (Figure I-8).

Plus récemment, Enrique et Bellon<sup>60,61</sup> ont calculé le diagramme d'état stationnaire sous irradiation d'un alliage AB, présentant une enthalpie de mélange positive, en fonction du paramètre forçant  $\gamma$  et de R, le rayon de la zone dans laquelle les sauts atomiques forcés se produisent. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence de trois domaines (Figure I-9):

- Pour des valeurs de  $\gamma$  et R supérieures à un certain seuil, le système se stabilise sous forme d'une solution solide où les atomes sont distribués de manière aléatoire
- Pour des valeurs de  $\gamma$  et R inférieures à un certain seuil, le système présente une séparation de phase à l'échelle macroscopique.
- Entre les deux domaines précédents, il existe une fenêtre de  $\gamma$  et R pour laquelle la solution solide n'est plus stable et se décompose. Comme au cours d'une démixtion spinodale, des zones chimiquement hétérogènes se forment et croissent. Cependant, cette croissance ne se poursuit pas jusqu'à conduire à une séparation de phase à l'échelle macroscopique, mais se sature à une échelle mésoscopique.

He et Ma<sup>62</sup> et Ma et al.<sup>63</sup>, ont ajouté à ces aspects dynamiques des effets thermodynamiques tels que ceux évoqués précédemment (*effet d'énergie d'interfaces, de contraintes ...*), mais aussi des effets liés à la grande densité de lacunes hors équilibre créées lors des déformations plastiques. Hong et Fultz<sup>64</sup> ont également combiné cette théorie des « alliages forcés » à des effets thermodynamiques afin d'expliquer la coexistence de deux phases (c.c. et c.f.c.) dans des alliages Fe-Cu élaborés par mécanosynthèse. Ils suggèrent que les déformations mécaniques dues au broyage entraînent une distribution hétérogène des mouvements atomiques forcés, les atomes se trouvant au sein des bandes de cisaillement étant probablement mélangés plus efficacement que les autres. On peut ainsi imaginer un matériau constitué de zones où les mouvements atomiques sont principalement forcés par le broyage et des zones où les mouvements thermiques prédominent.

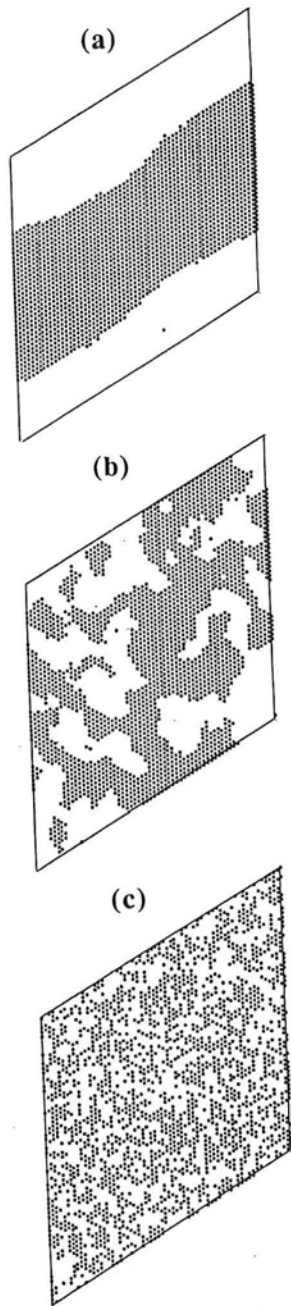


Figure I-8 Microstructures de l'état stationnaire, observées dans le plan (111), pour (a)  $\gamma_C=1 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $\gamma_C=10^3 \text{ s}^{-1}$  et (c)  $\gamma_C=10^5 \text{ s}^{-1}$  ( $T=400\text{K}$ ) où  $\gamma_C$  est la fréquence de cisaillement<sup>57</sup>

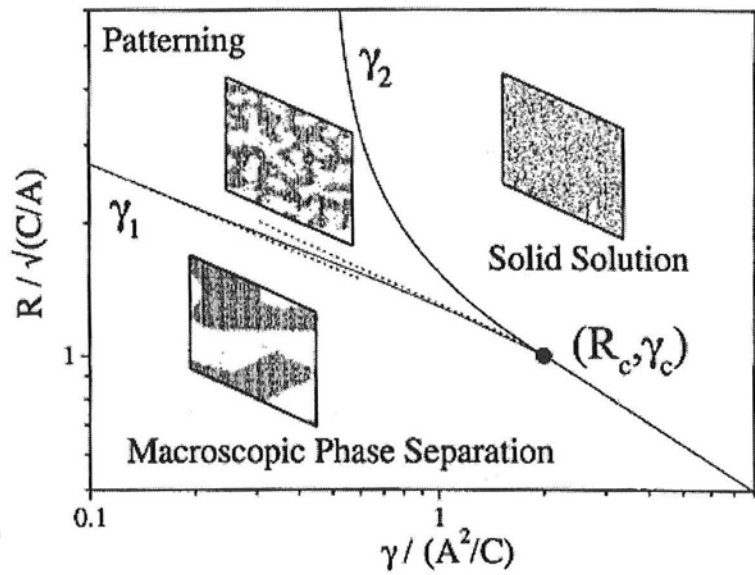


Figure I-9 Diagramme d'équilibre dynamique  $(R, \gamma)$ . Les schémas sont des coupes de simulations Monte Carlo en 3D d'un alliage  $A_{0.50}B_{0.50}$  c.f.c. avec  $R \approx 5/\sqrt{2} \times a$  ou  $a$  est le paramètre de maille<sup>60</sup>

### ◆ Amorphisation

La première hypothèse avancée pour la formation d'amorphe par broyage à haute énergie était celle de la trempe rapide de zones localement fondues au cours des impacts<sup>65</sup>. Il a ensuite été mis en évidence qu'il s'agissait plutôt d'une transformation à l'état solide<sup>20.66.67</sup>. Dans le cas du broyage de composés pré-alliés, il est généralement avancé que l'amorphisation est due à une accumulation de défauts et à la grande densité de joints de grains, produits par les fortes déformations plastiques, qui augmentent l'énergie libre du système au-delà de celle de la phase amorphe<sup>68</sup>. Dans le cas de la formation d'amorphe par mécanosynthèse proprement dite, i.e. à partir de poudres élémentaires, plusieurs mécanismes ont été proposés :

- un processus de germination-croissance sous équilibre métastable interfacial, similaire à celui observé lors du recuit de films minces multicouches<sup>69</sup>. En effet, dans des conditions " hors équilibre ", la sélection des phases n'est plus déterminée par l'énergie du système mais par les mobilités atomiques au sein des différentes phases en compétition. On peut ainsi déterminer des diagrammes de phases métastables en supprimant les composés intermédiaires dont la formation est, en général, cinétiquement défavorisée par rapport à celle de l'amorphe (Figure I-10 : cas du système Ti-Cr<sup>70</sup>).

- une transition polymorphe, due à une déstabilisation du réseau cristallin, semblable à la transition cristal  $\Rightarrow$  liquide. Pour Ma et Atzmon<sup>71</sup>, c'est la sursaturation de la solution solide qui conduit à cette déstabilisation dans le système Zr-Al. Zhao et al. expliquent l'amorphisation de Se par broyage par une déstabilisation des cristallites dont la taille est devient inférieure à une certaine taille critique<sup>72</sup>

- un mouillage de désordre topologique aux joints de grains, analogue au mouillage de désordre chimique aux parois d'antiphase, dans des composés intermétalliques, à une température proche de la température de transition ordre-désordre. En appliquant ce modèle thermodynamique au cas du système Zr-Ni, Desré<sup>73</sup> a établi un diagramme de phase isotherme donnant la stabilité des différentes phases (nanocristalline et amorphe) en fonction de la taille des grains et de la concentration (Figure I-11).

- une formation d'interfaces cohérentes entre des petits domaines (quelques nanomètres) intragranulaires formés des composants élémentaires. La force motrice conduisant à l'amorphisation provient alors de la contribution élastique, importante si les deux espèces ont des rayons atomiques très différents<sup>74</sup>.

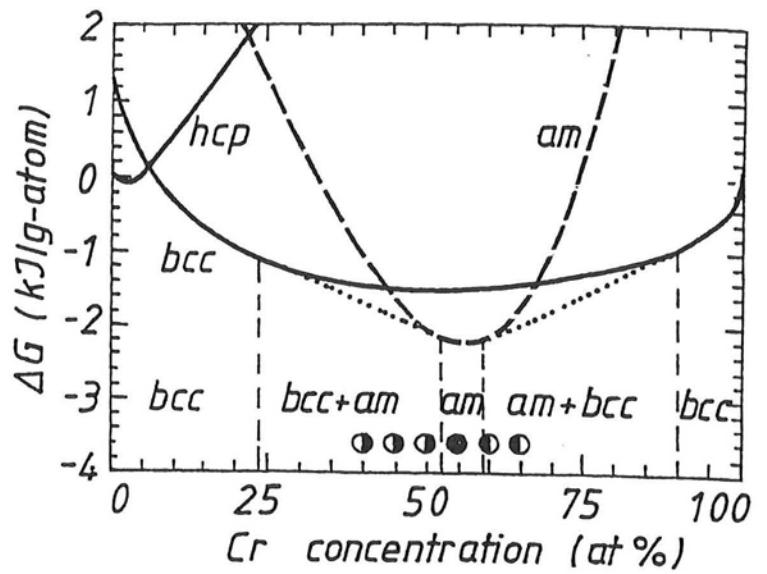
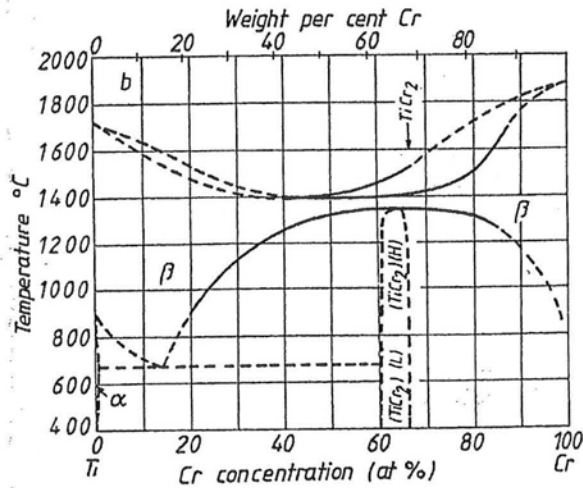
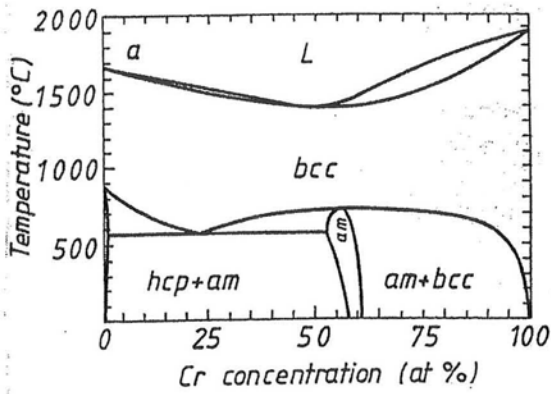


Figure I-10 Diagramme de phase métastable (en haut à gauche) et diagramme de phase à l'équilibre (en bas à gauche) du système Ti-Cr. Energies libres des solutions solides c.c. et h.c. et de la phase amorphe dans le système Ti-Cr à 600°C (droite)<sup>70</sup>

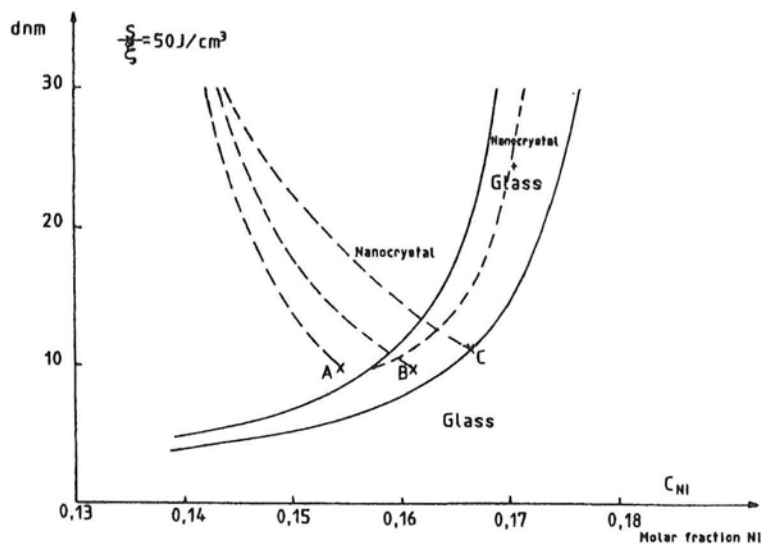


Figure I-11 Diagramme de phase isotherme  $d$  (*diamètre des grains*) en fonction de la fraction atomique de Ni dans une solution solide sursaturée Zr(Ni). Le rapport  $S/\xi$  représente l'enthalpie libre critique associée à la transition cristal  $\Rightarrow$  amorphe. Les trois lignes pointillées A, B et C correspondent à trois « chemins » expérimentaux possibles conduisant à trois états différents : nanocristallin, nanocristallin+amorphe et amorphe<sup>73</sup>

#### **I.1.4 - CONCLUSION**

Malgré sa mise en œuvre simple, la mécanosynthèse est un procédé qui n'a pas encore livré tous ses mystères. Si le premier niveau de mélange (*de l'échelle de la particule à l'échelle du grain*) est relativement bien décrit, certains phénomènes restent mal compris. En premier lieu, la façon dont les mécanismes de soudage, fracture et déformation plastique agissent lorsque le système a atteint l'état stationnaire (décrit par Benjamin) n'a pas été clairement mise en évidence. De même, le mélange qui se produit de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle atomique soulève encore de nombreuses questions. Par ailleurs, parmi les diverses théories qui se sont développées afin d'expliquer, entre autres, la formation de solutions solides sursaturées, celles du type "alliages forcés", éventuellement combinées à des théories thermodynamiques, semblent être, pour l'instant, les plus réalistes. Cependant, les observations expérimentales claires de ces états nanoscopiquement hétérogènes, prévus dans certaines conditions et stabilisés dynamiquement par broyage, font encore défaut.

### **I.2 - LES SYSTÈMES BINAIRES ÉTUDIÉS**

Comme nous l'avons évoqué en introduction, nous avons retenu, pour cette étude du mélange des éléments lors de la mécanosynthèse, quatre systèmes binaires choisis en raison des différents types de comportement qu'ils présentent : l'immiscibilité (Fe-Cr), la miscibilité (Fe-Mn), la tendance à l'ordre (Fe-V) et la tendance à l'amorphisation (Fe-Mo). Ce choix, ainsi que celui des compositions des mélanges, a de plus été fait en fonction des différentes techniques de caractérisation (diffraction des rayons X et des neutrons, spectrométrie Mössbauer et mesures d'aimantation et de susceptibilité).

Nous présenterons tout d'abord les données structurales et magnétiques, concernant chacun de ces systèmes, complétées par les résultats connus de spectrométrie Mössbauer. Nous expliciterons ensuite le choix des compositions des mélanges que nous avons décidé d'étudier.



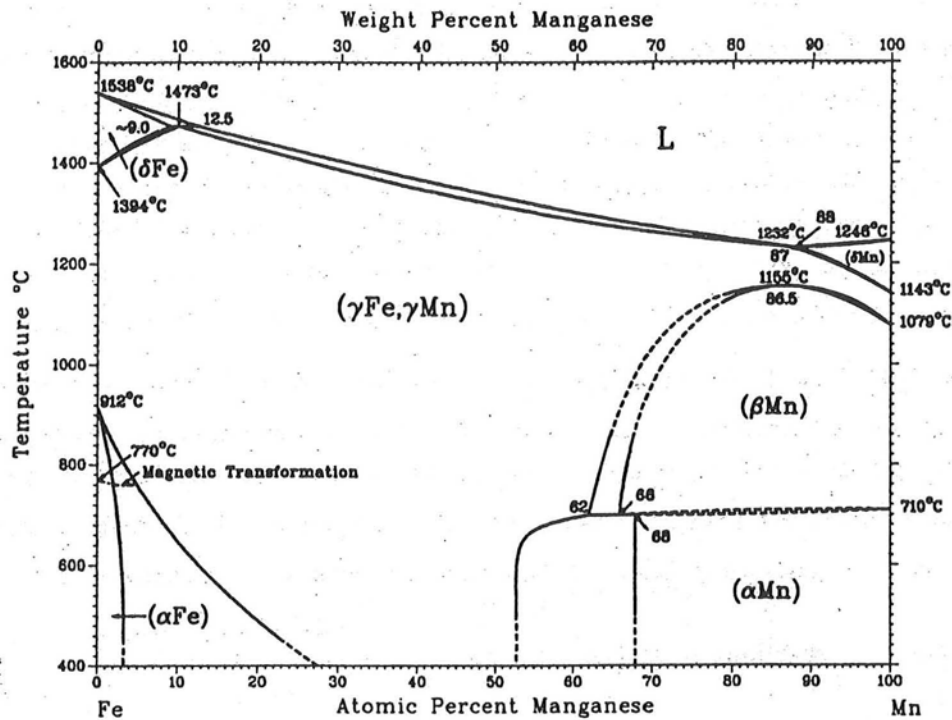


Figure I-12 Diagramme de phase du système Fe-Mn  
 (« Binary alloy phase diagrams », Ed. Thaddeus B. Massalski (1986))

Tableau I-3 Les différentes phases du système Fe-Mn (\* indique les phases métastables)

phase	Composition (%at.Mn)	type	groupe d'espace	paramètres de maille (nm) (corps pur)	positions atomiques		
$\alpha$ -Fe	0 à 5	W	Im(-3)m	0,28665	0	0	0
$\gamma$ -Fe	0 à 100	Cu	Fm(-3)m	0,36544	0	0	0
$\gamma$ -Mn				0,3862			
$\delta$ -Fe	0 à 9	W	Im(-3)m	0,29378	0	0	0
$\epsilon$ -Fe* (martensite)		Mg	P <sub>6</sub> <sub>3</sub> /mmc	0,253 0,4079	0,333	0,667	0,25
$\beta$ -Mn	34 à 100	Mn	P4 <sub>1</sub> 32	0,6315	0,0636 0,125	0,0636 0,2022	0,0636 0,4522
$\alpha$ -Mn	32 à 100	Mn	I(-4)3m	0,89125	0 0,316 0,356 0,089	0 0,316 0,356 0,089	0 0,316 0,034 0,282

## I.2.1 - LES SYSTÈMES FE-MN, FE-MO, FE-V ET FE-CR

### I.2.1.1 - LE SYSTÈME FER-MANGANÈSE

#### ♦ Propriétés structurales

##### Alliages classiques

Six solutions solides, dont les caractéristiques structurales sont représentées dans le Tableau I-3 (Figure I-12), ont été mises en évidence dans le système fer-manganèse.

La structure de  $\alpha$ -Mn est complexe, la maille élémentaire contenant 58 atomes répartis sur quatre sites cristallographiques. Les caractéristiques de ces quatre sites, multiplicité et coordination, sont présentées dans le Tableau I-4. Pour de faibles concentrations, le fer occupe principalement le site IV puis les sites IV et III quand la concentration augmente<sup>75,76,77</sup>.

Les paramètres de maille des solutions solides  $\alpha$ -Mn(Fe) et  $\alpha$ -Fe(Mn) évoluent linéairement avec les concentrations selon les relations suivantes :

$$a_{\alpha\text{-Mn}_{1-x}\text{(Fe)}_x} = 0,8916 - 1,65 \cdot 10^{-2} x \text{ nm (78) (jusqu'à } x=0,3)$$

$$a_{\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{(Mn)}_x} = 0,2868 + 1,45 \cdot 10^{-2} x \text{ nm (79) (jusqu'à } x=0,17)$$

(La solution solide  $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>(Mn)<sub>x</sub> est stabilisé par l'ajout de 3%at. de Ti à partir de x=0,05)

##### Alliages métastables

Les domaines de concentration des solutions solides ont été étendus par mécanosynthèse<sup>80</sup> et par évaporation-condensation<sup>81</sup> (Figure I-13).

Une phase  $\epsilon$  hexagonale est obtenue par transformation martensitique de la phase  $\gamma$  pour des concentrations en Mn comprises entre 10 et 30 at.%<sup>82</sup>. Cette phase  $\epsilon$  a également été observée lors du mélange par faisceau d'ions de multicouches Fe-Mn<sup>83</sup> pour des doses suffisamment importantes ( $> 10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>). Pour des doses plus faibles, seule la formation de solutions solides  $\alpha$ -Mn(Fe) et  $\alpha$ -Fe(Mn) est observée.

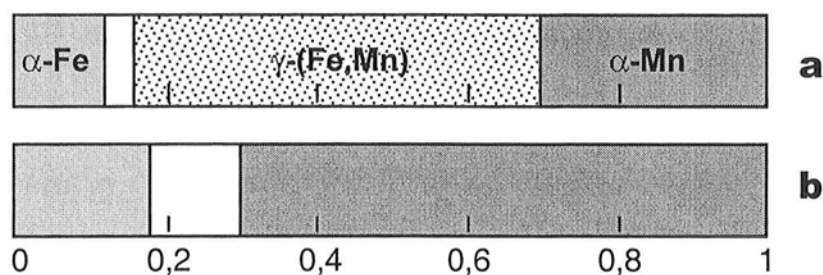


Figure I-13 Domaines de concentrations des solutions solides obtenues dans le système Fe-Mn par a) mécanosynthèse<sup>80</sup> et b) évaporation-condensation<sup>81</sup>

Tableau I-4 Multiplicités et coordinations des différents sites cristallographiques de la structure  $\alpha$ -Mn

site	multiplicité	coordination (distances interatomiques en nm)
I	2	12 IV 0,275 / 4 II 0,284
II	8	3 III 0,256 / 6 IV 0,272 / 1 I 0,284 / 3 IV 0,288 / 4 III 0,289 / 3 III 0,291
III	24	1 IV 0,235 / 2 IV 0,252 / 1 II 0,256 / 1 III 0,264 / 3 III 0,265 / 1 IV 0,269
IV	24	1 IV 0,224 / 1 III 0,235 / 2 IV 0,243 / 2 III 0,252 / 2 III 0,269 / 2 II 0,272

Tableau I-5 Les paramètres hyperfins d'alliages  $\alpha$ -Mn<sub>1-x</sub>(Fe<sub>x</sub>)

Paramètres hyperfins	Kimball et al. <sup>75</sup>		Sumiyama et al. <sup>94</sup>	
	A	B	III	IV
Eclatement quadripolaire QS (mm/s)	A	0,32~0,33	III	0,32
	B	0,24~0,27	IV	0,24
Déplacement isomérique IS (mm/s)	A	-0,24~-0,26	III	-0,23
	B	-0,08~-0,11	IV	-0,05
Largeur de pic $\Gamma$ (mm/s)	A	0,21~0,24	III	0,25
	B	0,31~0,35	IV	0,32
Fraction	B	0,46~0,56	IV	0,53→0,58 ( $\nearrow$ avec x)

### ◆ Propriétés magnétiques

#### $\alpha$ -Mn<sub>1-x</sub>(Fe<sub>x</sub>)

$\alpha$ -Mn est antiferromagnétique avec une température de Néel de 95 K<sup>84,85</sup>. Sa structure magnétique complexe est encore débattue<sup>86,87,88</sup>. L'ajout de Fe a pour effet d'augmenter la température de Néel jusqu'à 145 K pour 5 %at. de fer<sup>89,90</sup>.

#### $\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>(Mn<sub>x</sub>)

$\alpha$ -Fe est ferromagnétique avec une température de Curie ( $T_C$ ) de 1043 K. Jusqu'à environ Fe<sub>0,89</sub>Mn<sub>0,11</sub>, l'ajout de Mn diminue  $T_C$  suivant la relation<sup>79</sup>:

$$T_C = 1043 - 1025x$$

(Les alliages de composition supérieure à 5%at. Mn ont été stabilisés par l'ajout de 3%at. de Ti.)

L'aimantation diminue linéairement avec la concentration en Mn jusqu'à environ 11%at. Mn. Puis, au-delà de 11%, l'aimantation chute brutalement<sup>91,92</sup>. Le moment magnétique du fer est considéré constant (2,2  $\mu_B$ ) et indépendant de la concentration en Mn, le moment du manganèse étant estimé à 0,8  $\mu_B$ . (La structure  $\alpha$ -Fe(Mn) est stabilisée au-delà de 5%at. de Mn par déformation à froid)

Les calculs de Elzain et al.<sup>93</sup> montrent que, bien qu'en moyenne les moments magnétiques semblent constants, ils dépendent des configurations locales et du couplage Fe-Mn. Le moment magnétique local du fer diminue quand la concentration en Mn augmente. Le couplage Fe-Mn, ferromagnétique aux faibles concentrations de Mn, devient antiferromagnétique quand la teneur en Mn augmente.

### ◆ Spectrométrie Mössbauer

Si aucune indication de température n'est spécifiée, les paramètres hyperfins donnés sont déduits des spectres Mössbauer à la température ambiante. On se référera au chapitre II pour une définition de ces différents paramètres hyperfins.

#### $\alpha$ -Mn<sub>1-x</sub>(Fe<sub>x</sub>)

Kimball et al.<sup>75</sup> ont étudié, par spectrométrie Mössbauer du fer 57, des alliages  $\alpha$ -Mn<sub>1-x</sub>(Fe<sub>x</sub>) avec 0,05 < x < 0,3. Les spectres, paramagnétiques, résultent de la superposition de deux doublets attribués aux sites III et IV. Ils n'ont cependant pas déterminé quel doublet correspondait à quel site. Sumiyama et al.<sup>94</sup> observent également deux doublets dans des

Tableau I-6 Variations des champs hyperfins locaux dûs à la présence d'atomes de Mn dans les 4 premières couches de coordination des atomes de Fe

	$\Delta H_1$ (kG)	$\Delta H_2$ (kG)	$\Delta H_3$ (kG)	$\Delta H_4$ (kG)
Stearns et al. <sup>95</sup>	~-25	~-12	~5	~-1
Jung et al. <sup>96</sup>	~-27	~-12	~5	~-1
Kang et al. <sup>97</sup>	~-24	/	/	/
Paduani et al. <sup>79</sup>	~-24	~-4	/	/

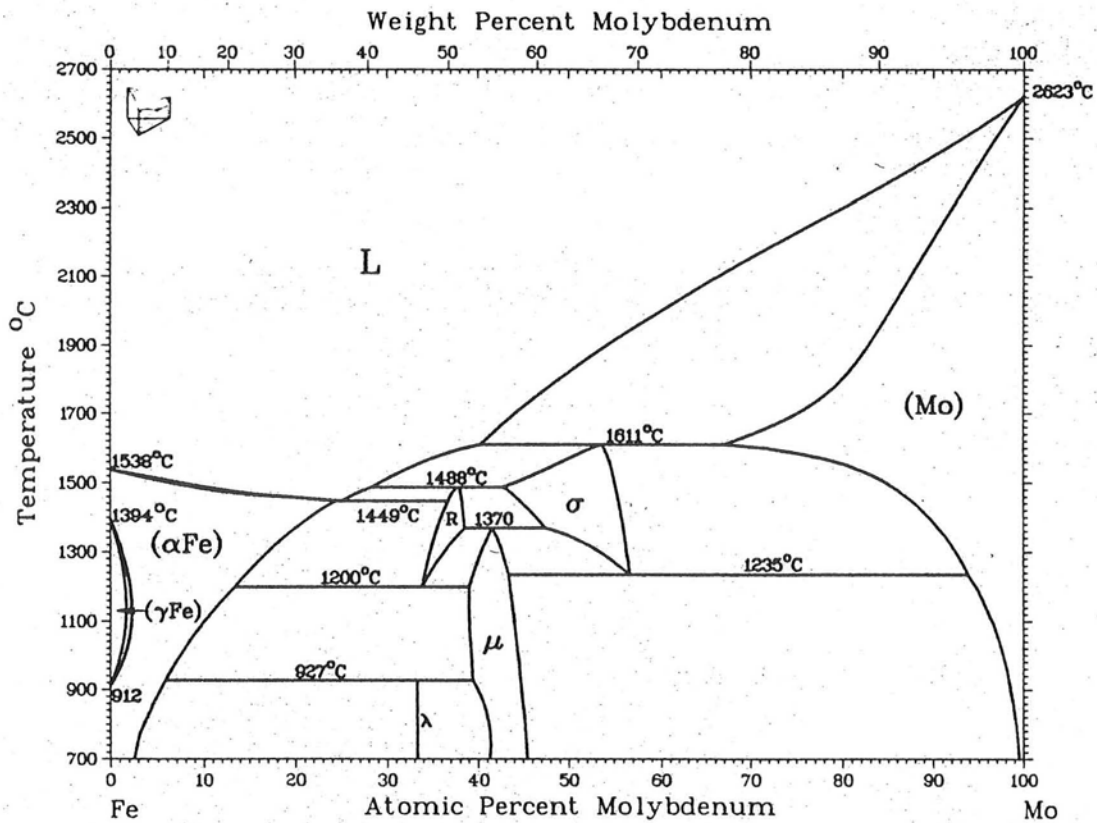


Figure I-14 Diagramme de phase du système Fe-Mo  
 (« Binary alloy phase diagrams », Ed. Thaddeus B. Massalski (1986))

alliages élaborés par évaporation-condensation. Ils ont attribué le doublet dont la fraction est la plus importante au site IV. Dans les deux cas, les paramètres hyperfins, ainsi que le poids de chaque doublet, sont à peu près indépendants de la composition (Tableau I-5).

### $\alpha$ -Fe(Mn)

De façon générale, le champ magnétique hyperfin,  $H(n_1, n_2, \dots, n_j)$ , d'un atome de fer ayant  $n_i$  atomes de soluté en  $i$ ème voisins peut être exprimé par la relation empirique suivante (modèle de perturbations additives) :

$$H(n_1, n_2, \dots, n_j) = H_0 + \sum_{i=1}^j n_i \Delta H_i$$

Les termes  $\Delta H_i$  représentent la variation de champ hyperfin apportée par 1 atome d'impureté en  $i$ ème voisin,  $n_i$  étant le nombre de  $i$ ème voisins.  $H_0$  est le champ hyperfin du fer pur (331 kG). On trouve généralement cette expression sous la forme :

$$H(n_1, n_2, x) = H(0, 0, x) + n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

Les effets des voisins au-delà de la deuxième couche de coordination sont contenus dans le terme  $H(0, 0, x)$ ,  $x$  étant la concentration en élément d'alliage. La probabilité d'une configuration donnée est proportionnelle à l'intensité du sextuplet correspondant.

Les termes  $\Delta H_i$  sont regroupés dans le Tableau I-6<sup>95.96.97.79</sup>.

## 1.2.1.2 - LE SYSTÈME FER-MOLYBDÈNE

### ◆ Propriétés structurales

#### Alliages classiques

Le système Fe-Mo présente trois solutions solides :  $\alpha$ -Fe(Mo),  $\eta$ -Mo(Fe) et  $\delta$ -Fe(Mo), et quatre composés définis :  $\sigma$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  et R (Figure I-14). Leurs caractéristiques structurales sont données dans le Tableau I-7.

Les paramètres de maille des solutions solides évoluent linéairement avec la composition selon les relations suivantes :

$$a_{\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{(Mo}_x)} = 0,2866 + 4,35 \cdot 10^{-2} x \text{ nm } (^{98}) \text{ (jusqu'à } x=0,08)$$

$$a_{\eta\text{-Mo}_{1-x}\text{(Fe}_x)} = 0,3147 - 2,59 \cdot 10^{-2} x \text{ nm } (^{99}) \text{ (jusqu'à } x=0,114)$$

Tableau I-7 Les différentes phases du système Fe-Mo

phase	composition (%at.Mo)	type	groupe d'espace	paramètres de maille (corps pur ou composition indiquée)(nm)	positions atomiques			
$\alpha$ -Fe	0 à 24,4	W	Im(-3)m	0,28665	0	0	0	
$\gamma$ -Fe	0 à 1,7	Cu	Fm(-3)m	0,36544	0	0	0	
$\lambda$	33,3	MgZn <sub>2</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	0,4745 0,7734	Mo Fe Fe	0,333 0 0,8305	0,6667 0 0,6611	0,0629 0 0,2500
R	33,9 à 38,5	R-(Co,Cr,Mo)	R(-3)	1,0903 1,9342				
$\mu$	39,0 à 44,0	Fe <sub>7</sub> W <sub>6</sub>	R(-3)m	0,4751 2,568	Fe Fe Mo Mo Mo	0 0,09 0,167 0,346 0,448	0 0,09 0,167 0,346 0,448	0 0,59 0,167 0,346 0,448
$\sigma$	42,9 à 56,7	$\sigma$ -CrFe	P4 <sub>2</sub> /mnm	0,9218 0,4818 (à 50%at. Mo)	Fe Fe Mo Mo Mo	0 0,7376 0,3981 0,4632 0,1823	0 0,0653 0,3981 0,1316 0,1823	0 0 0 0 0,2524
$\eta$ -Mo	68,7 à 100	W	Im3m	0,3147	0	0	0	

### Alliages métastables

Par évaporation-condensation, une phase amorphe est obtenue entre 30 et 60%at. de Mo<sup>100</sup>. Par pulvérisation, Huang et al. <sup>101</sup> forment une phase amorphe, à la composition Fe<sub>0,70</sub>Mo<sub>0,30</sub>, qui se transforme par recuit entre 600°C et 850°C en une phase icosaédrique. Hsu et al. <sup>102</sup> ont également synthétisé un alliage amorphe par pulvérisation, entre 20 et 60 %at. de Mo, et observent une température de cristallisation variant entre environ 725°C (30%at. Mo) et 825°C (60%at. Mo).

Le mélange de multicouches par faisceau d'ions peut aussi entraîner une amorphisation selon la dose d'irradiation, l'épaisseur du film et le nombre de couches dont il est formé<sup>103,104</sup>. De façon générale, la phase amorphe se forme dans un domaine de composition d'autant plus large que le film est mince, que la dose d'irradiation est élevée et que le nombre de couches, à épaisseur de film constante, est grand. Elle s'étend entre 23%at. et 77%at. de Mo pour une épaisseur de film de 40 nm formée de six couches. Si la dose d'irradiation est trop faible, il y a soit formation d'une solution solide, soit aucun mélange, selon la composition.

Une phase amorphe est également observée dans des multicouches Fe-Mo pour des épaisseurs de couche de 0,5 nm<sup>105</sup>. Elle est cristallisée après un recuit à 600°C.

### ◆ Propriétés magnétiques

#### Alliages cristallins

$\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> est ferromagnétique. À l'équilibre thermodynamique, les solubilités mutuelles de Fe et Mo étant très faibles, les propriétés magnétiques de ce système ont également été étudiées sur des alliages élaborés par pulvérisation. La variation de la température de Curie en fonction de la composition, pour  $x \leq 0,8$ , suit la relation (Figure I-15<sup>106</sup>):

$$T_{C(\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_x)} = 1,23(0,8 - x)^{0,75}$$

Pour  $x > 0,8$ ,  $T_C$  varie entre 0 et 40 K.

#### Alliages amorphes

Pour Fukamichi<sup>107</sup> et al. et Sumiyama et al.<sup>108</sup>, la phase amorphe est paramagnétique, au-dessus de 4,2 K. En revanche, Chien et al. ont déterminé la température de Curie de la phase amorphe entre  $\approx 10$  et 15 K pour une composition variant de 70 à 80%at. de Fe<sup>106</sup>.



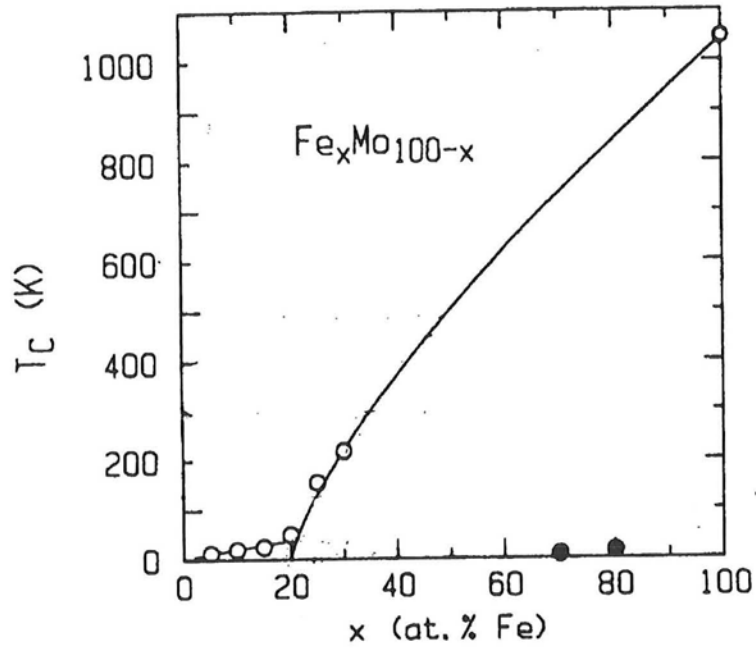


Figure I-15 Variation de la température de Curie d'un alliage  $Fe_xMo_{100-x}$  en fonction de la composition **106**

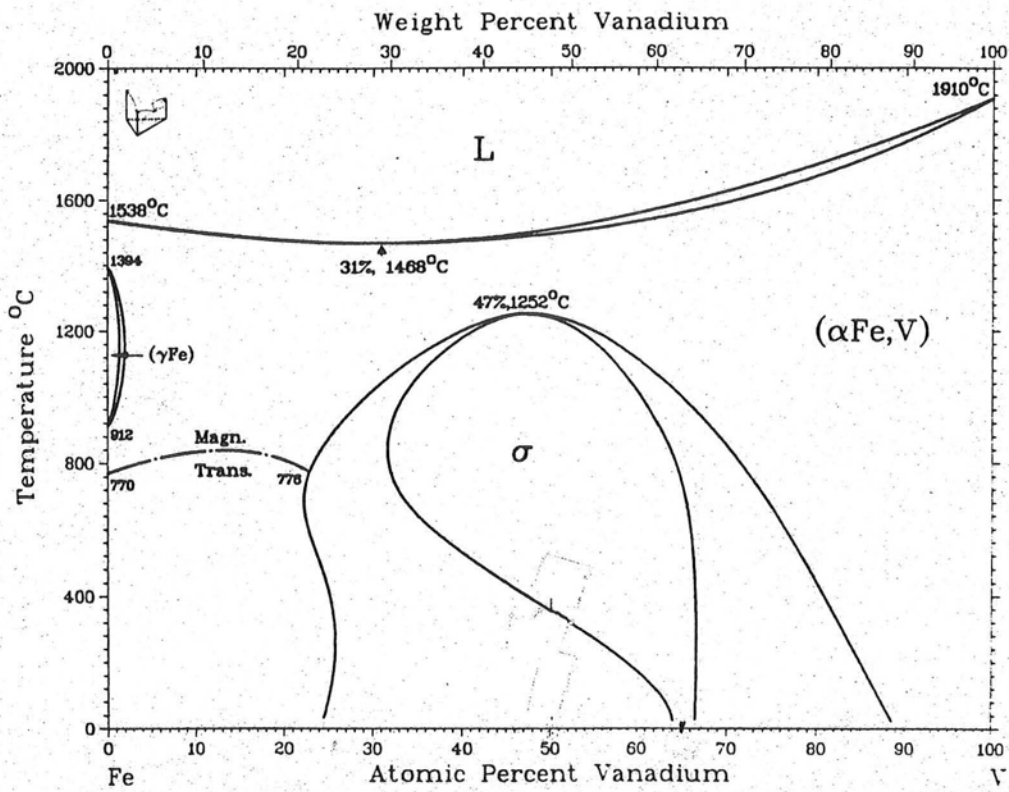


Figure I-16 Diagramme de phase du système Fe-V  
 (« Binary alloy phase diagrams », Ed. Thaddeus B. Massalski (1986))

### ◆ Spectrométrie Mössbauer

#### $\eta\text{-Mo}_{1-x}\text{Fe}_x$

À la température ambiante, le spectre Mössbauer d'un alliage  $\eta\text{-Mo}_{0.886}\text{Fe}_{0.114}$  présente un singulet avec un déplacement isomérique  $IS \approx 0$ <sup>99</sup>. Rixecker et al.<sup>109</sup> obtiennent, pour un alliage  $\text{Mo}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}$  élaboré par mécanosynthèse, un singulet de largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 0,5 \text{ mm.s}^{-1}$  avec un déplacement isomérique  $IS = -0,05 \text{ mm.s}^{-1}$ . Par évaporation-condensation, Sumiyama et al.<sup>100</sup> obtiennent une phase cristalline, pour des concentrations supérieures à 70%at. de Mo, avec un éclatement quadripolaire  $EQ = 0,2 \text{ mm.s}^{-1}$  et un déplacement isomérique  $IS = -0,05 \sim 0 \text{ mm.s}^{-1}$ . Les paramètres hyperfins de la phase amorphe, entre 30%at. et 60%at. de Mo, sont  $EQ \approx 0,3 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $IS \approx -0,2 \sim -0,15 \text{ mm.s}^{-1}$

#### $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Mo}_x$

Vincze et Campbell<sup>110</sup> donnent, pour un alliage  $\alpha\text{-Fe(Mo)}$ , les valeurs suivantes :  $\Delta H_1 = -39 \text{ kG}$ ,  $\Delta H_2 = -31,5 \text{ kG}$  et  $H(0,0,x) = (331 + 120x) \text{ kG}$ . Marcus et al.<sup>111</sup>, considérant  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ , obtiennent une valeur d'environ  $-39 \text{ kG}$ . Pour des alliages à 2,5%at. et 6%at. de Mo, ils observent des valeurs  $H(0,0,x)$  de respectivement de  $331 \text{ kG}$  et  $335 \text{ kG}$ . Sur des multicouches, de quelques nanomètres d'épaisseur, Ge et al.<sup>112</sup> obtiennent  $\Delta H_1 \approx -43 \text{ kG}$ . Cui et al.<sup>113</sup> observent, également sur des multicouches mais de quelques angströms d'épaisseur ( $\text{Fe } 2,5 \text{ nm} / \text{Mo } 3 \text{ nm}$ ), un champ hyperfin de  $339 \text{ kG}$ .

## 1.2.1.3 - LE SYSTÈME FER-VANADIUM

### ◆ Propriétés structurales

#### Alliages classiques

À l'équilibre thermodynamique, le système Fe-V présente trois phases (Tableau I-8, Figure I-16) :

- Une phase  $\alpha$  c.c. s'étendant à haute température ( $>1252^\circ\text{C}$ ) sur tout le domaine de composition
- Une phase  $\sigma$  complexe stable à basse température ( $<1252^\circ\text{C}$ ) autour de la composition équiatomique
- Une phase  $\gamma$  c.f.c. riche en fer et stable à haute température

Tableau I-8 Les différentes phases du système Fe-V

phase	Composition (%at.V)	type	groupe d'espace	paramètres de maille (corps pur ou composition indiquée) (nm)	positions atomiques			
$\alpha$ -Fe	0 à 100	W	Im(-3)m	0,28665	0	0	0	
$\alpha$ -V				0,30271				
FeV*	30 à 70	CsCl	Pm(-3)m	0,2910	Fe	0	0	0
					V	0,5	0,5	0,5
$\gamma$ -Fe	0 à 1,01	Cu	Fm(-3)m	0,36544		0	0	0
$\sigma$	29,6 à 60,1	$\sigma$ -CrFe	P4 <sub>2</sub> /mnm	0,8956	Fe	0	0	0
				0,4627	Fe	0,3981	0,6019	0
				(à 50%at. V)	V	0,5368	0,1316	0
					V	0,0653	0,2416	0
					V	0,3177	0,3177	0,2476

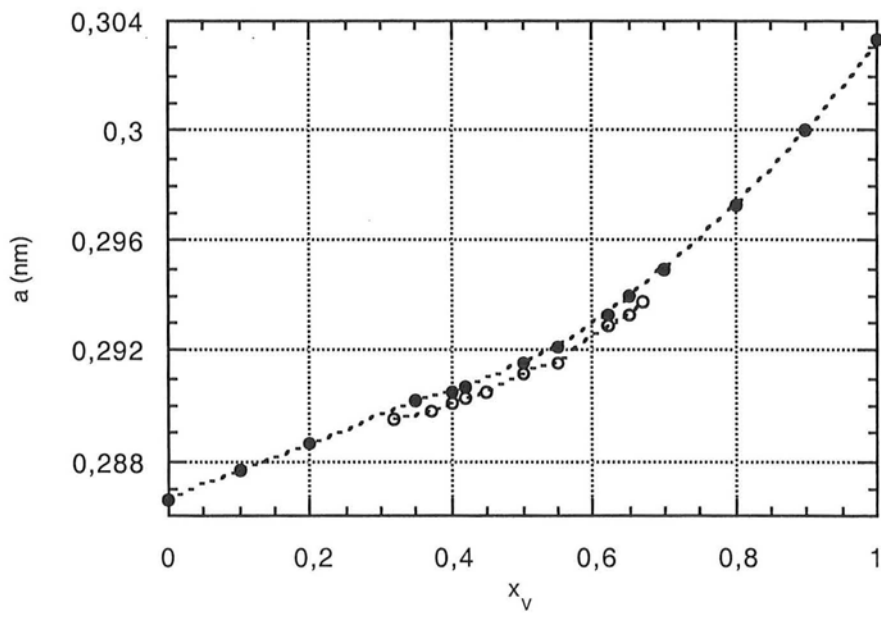


Figure I-17 Variations du paramètre de maille d'alliages Fe-V, ordonnés (cercles vides) et désordonnés (cercles pleins), en fonction de la teneur en vanadium **114**

La phase  $\sigma$  se forme difficilement et, pour des recuits à basse température, l'alliage s'ordonne en une phase métastable B2 (type CsCl) (cf. Chap. IV).

La figure I-17 présente les variations du paramètre de maille des phases ordonnées et désordonnées en fonction de la composition<sup>114</sup>.

### Alliages métastables

Une phase amorphe a été obtenue par évaporation-condensation pour des concentrations en vanadium comprises entre 45 et 55 %at.<sup>115</sup>

La formation d'amorphe a également été observée lors de la mécanosynthèse d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ <sup>116</sup> dans un broyeur vibrant. Cependant, elle n'a pas été observée dans un broyeur planétaire pour des compositions en vanadium variant de 11 à 74 %at.<sup>117</sup>. L'amorphisation dans ce système semble donc être très sensible aux conditions de synthèse.

### ◆ Propriétés magnétiques

#### $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{V}_x$

La plupart des résultats expérimentaux<sup>118,119,120</sup> montrent que  $\alpha\text{-Fe}_x\text{V}_{1-x}$  est ferromagnétique jusqu'à environ 75 % de V et que le vanadium dilué dans le fer porte un moment de  $0,9 \mu_B$ , couplé antiferromagnétiquement au moment du fer.

Il a également été observé que le moment du fer diminuait quand le nombre d'atomes de vanadium augmentait dans son environnement local. Cette diminution est d'environ  $0,1 \mu_B$  par atome de V. Mirbt et al. ont calculé cette évolution du moment du fer en fonction du nombre d'atomes de vanadium, et de chrome pour des alliages Fe-Cr, en premiers voisins (Figure I-18<sup>121</sup>).

Le moment magnétique du fer est donc très sensible au degré d'ordre de l'alliage, comme le montre la figure I-19<sup>122</sup> représentant la variation, en fonction de la concentration, du moment magnétique moyen par atome de fer d'alliages trempés (désordonnés) et d'alliages refroidis lentement (ordonnés).

La figure I-20 montre la variation de la température de Curie de l'alliage avec la composition<sup>123</sup>.

La phase amorphe obtenue dans le système Fe-V est paramagnétique<sup>124</sup>.

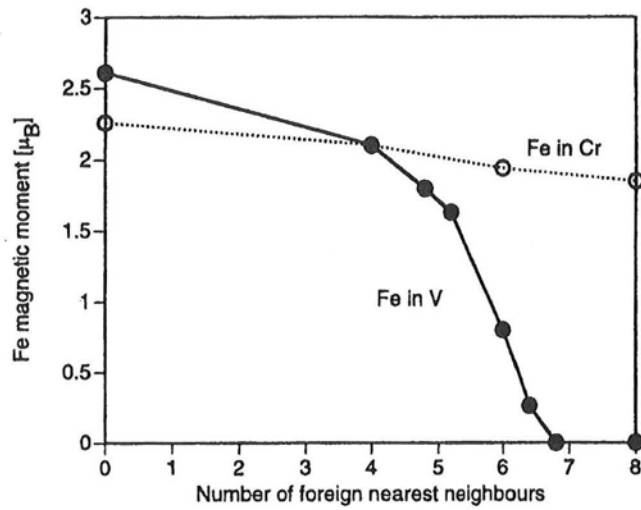


Figure I-18 Variations du moment magnétique du fer en fonction du nombre d'atomes de vanadium, et de chrome, en premiers voisins **121**

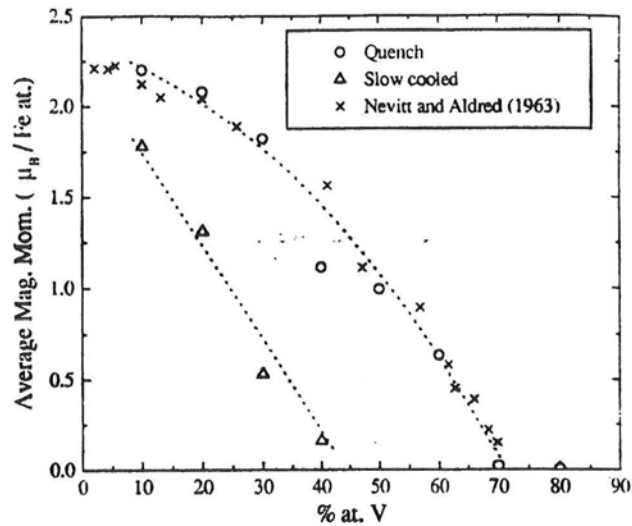


Figure I-19 Variations du moment magnétique moyen d'alliages Fe-V, trempés depuis l'état désordonné (cercles) et refroidis lentement (triangles), en fonction de la composition **122**

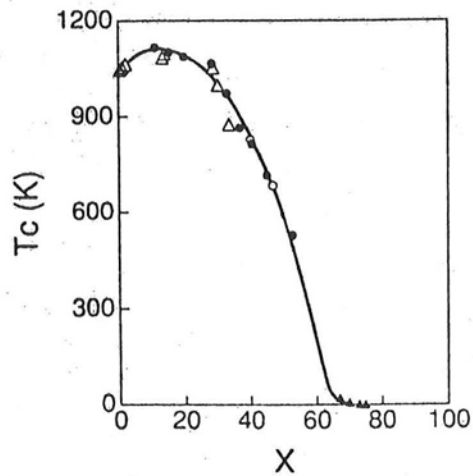


Figure I-20 Variation de la température de Curie d'un alliage  $Fe_{1-x}V_x$  en fonction de la composition **123**

$\sigma$ -Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>

Le composé  $\sigma$ -Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub> est ferromagnétique jusqu'à  $x=0,54$ <sup>118</sup>. avec un moment magnétique par atome  $\approx 0,5 \mu_B$ . Par spectrométrie Mössbauer, Van Der Kraan et al. ont déterminé un moment moyen par atome de fer variant entre  $0,18 \mu_B$  pour  $x=0,5$  et  $0,92 \mu_B$  pour  $x=0,36$ .

◆ Spectrométrie Mössbauer

$\alpha$ -Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>

Stearns et Wilson<sup>125</sup>, ont déterminé les paramètres suivants :  $\Delta H_1 \approx -28$  kG,  $\Delta H_2 \approx -23$  kG,  $\Delta H_3 \approx 3$  kG et  $\Delta H_4 \approx -2,5$  kG. Vincze et Campbell donnent les paramètres  $\Delta H_1 = \Delta H_2 = -28$  kG et  $dH_0/dx = 110$  kG<sup>126</sup>. Dubiel et Zinn ont déterminé  $\Delta H_1 \approx -30$  kG et  $\Delta H_2 \approx -20,2$  kG ainsi que la variation de H (0,0,x) avec la composition donnée figure I-21<sup>127</sup>.

Pour les alliages riches en vanadium, le spectre est paramagnétique avec un éclatement quadripolaire EQ d'environ  $0,15 \text{ mm.s}^{-1}$  et un déplacement isomérique IS de  $-0,15 \text{ mm.s}^{-1}$ <sup>128</sup>.

Les paramètres hyperfins moyens de la phase amorphe sont  $EQ \approx 0,22 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $IS \approx -0,17 \text{ mm.s}^{-1}$ <sup>128</sup>.

$\sigma$ -Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>

Le spectre Mössbauer à 4,2K de la phase  $\sigma$  présente un pic paramagnétique ou un sextuplet selon la composition. À la température ambiante, IS varie linéairement entre 0,01 et  $0,07 \text{ mm.s}^{-1}$  pour  $0,4 < 1-x < 0,64$ <sup>129</sup>.

#### I.2.1.4 - LE SYSTÈME FER-CHROME

◆ Propriétés structurales

Alliages classiques

À l'équilibre thermodynamique, il existe trois phases dans le système Fe-Cr (Tableau I-9, Figure I-22) :

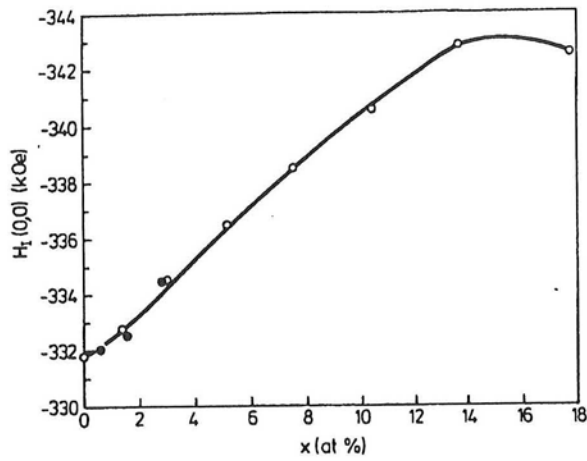


Figure I-21 Variation du champ hyperfin  $H_f(0,0,x)$  d'un alliage Fe-V riche en fer (ici x est la composition en vanadium), à la température ambiante, en fonction de la composition <sup>127</sup>

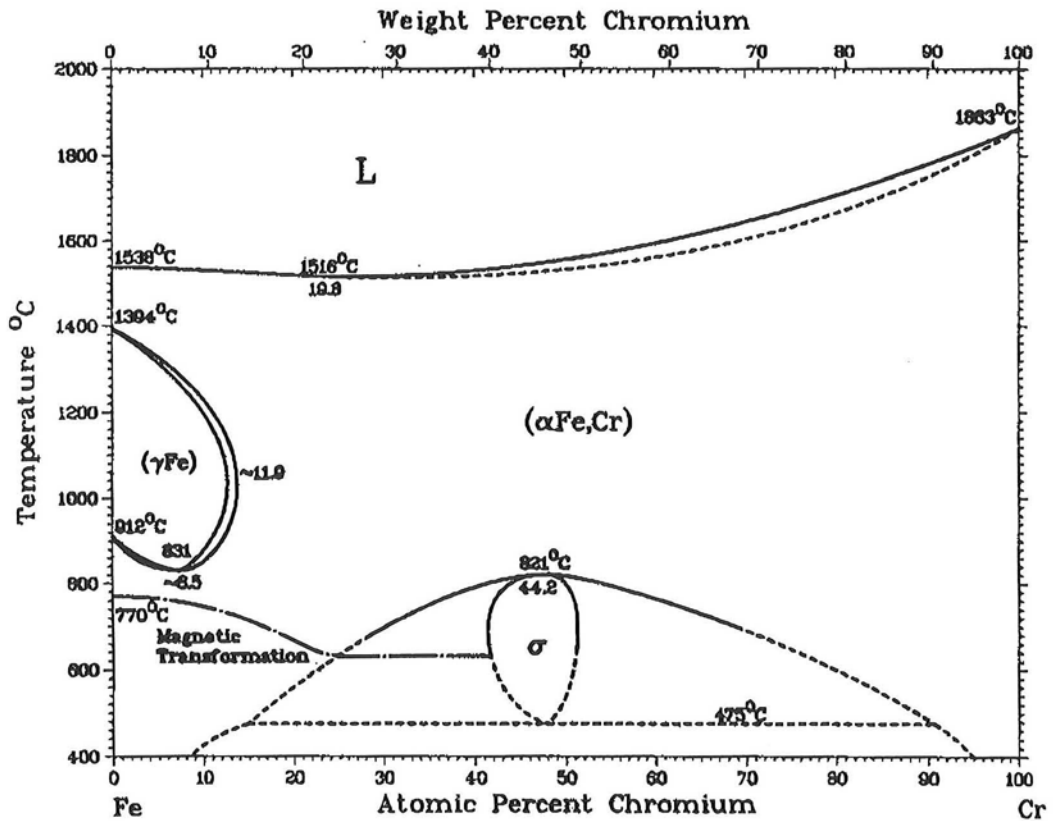


Figure I-22 Diagramme de phase du système Fe-Cr  
 (« Binary alloy phase diagrams », Ed. Thaddeus B. Massalski (1986))

Tableau I-9 Les différentes phases du système Fe-Cr

phase	Composition (%at.Cr)	type	groupe d'espace	paramètres de maille (corps pur ou composition indiquée) (nm)	positions atomiques		
$\alpha$ -Fe	0 à 100	W	Im(-3)m	0,28665	0	0	0
$\alpha$ -Cr				0,2884			
$\gamma$ -Fe	0 à 11,9	Cu	Fm(-3)m	0,36544	0	0	0
$\sigma$	41 à 52	$\sigma$ -CrFe	P4 <sub>2</sub> /mnm	0,87995 0,45442 (à 46,5 %at. Cr)	(0,6 Fe 0,4 Cr 0 0 0 0,3981 0,6019 0 0,5368 0,1316 0 0,0653 0,2476 0 0,3177 0,3177 0,2476 0,5 Fe 0,5 Cr		

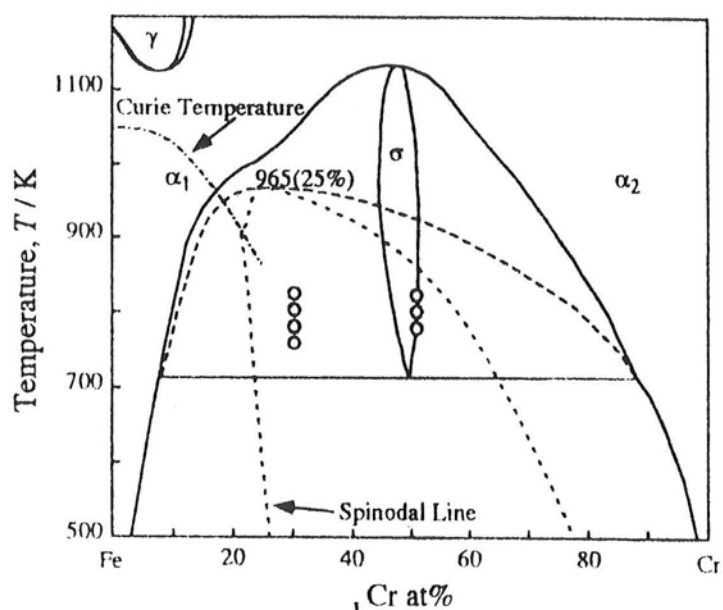


Figure I-23 Diagramme de phase du système Fe-Cr. La lacune de miscibilité et la ligne de démixtion spinodale sont en pointillés <sup>130</sup>.



- Une phase  $\alpha$  c.c. s'étendant, à haute température ( $>821^\circ\text{C}$ ) sur tout le domaine de composition
- Une phase  $\sigma$  stable à basse température ( $<821^\circ\text{C}$ ) au voisinage de la composition équiatomique
- Une phase  $\gamma$  c.f.c. riche en fer et stable à haute température

Le système présente une lacune de miscibilité à basse température. La démixtion, de type spinodale ou germination-croissance selon la composition et la température (Figure I-23<sup>130</sup>), a été largement étudiée, entre autres, par spectrométrie Mössbauer<sup>131.132.133</sup>, diffusion des neutrons aux petits angles<sup>134.130</sup> ou sonde atomique<sup>135.136</sup>. Cette décomposition est accélérée par des éléments d'addition comme V, Ni ou Cu<sup>137</sup>.

Nous avons reporté figure I-24 la variation du paramètre de maille d'un alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  en fonction de la composition<sup>78</sup>.

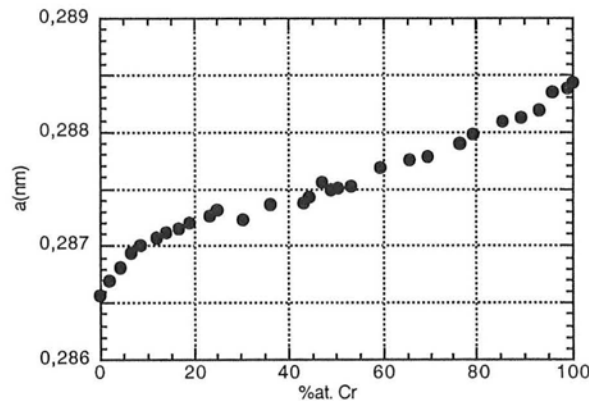


Figure I-24 Variation du paramètre de maille d'un alliage  $\text{Fe}_{100-x}\text{Cr}_x$  en fonction de la composition<sup>78</sup>

### Alliages métastables

Par mécanosynthèse dans un broyeur Spex 8000, Kuwano et al.<sup>138</sup> observent la formation d'alliages nanocristallins pour des concentrations en fer de 22 et 40%at.. Koyano et al.<sup>139</sup> forment également des alliages nanocristallins dans un broyeur planétaire P5, à 30%at., 50%at. et 80%at. de fer, mais observent une combinaison très lente des éléments jusqu'à l'échelle atomique pour la composition  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ . Bien que le spectre Mössbauer du mélange, à la température ambiante, soit entièrement paramagnétique et semble donc

indiquer un mélange homogène, des mesures d'aimantation suggèrent qu'un broyage d'au moins 400h est nécessaire à l'obtention d'une solution solide homogène.

Le broyage d'un alliage  $\text{Fe}_{0,28}\text{Cr}_{0,72}$  dans un broyeur vibrant conduit à une amorphisation partielle<sup>140</sup>. La formation d'amorphe est également observée par mécanosynthèse aux compositions  $\text{Fe}_{0,28}\text{Cr}_{0,72}$  et  $\text{Fe}_{0,45}\text{Cr}_{0,55}$ <sup>141</sup>. Ces broyages ont été réalisés sous argon, mais d'autres auteurs ont mis en évidence l'influence importante de l'azote<sup>139</sup> et de l'oxygène<sup>142</sup> sur l'amorphisation. Une phase amorphe est également obtenue par évaporation-condensation pour des teneurs en fer comprises entre 25 et 60%at<sup>143</sup>.

On n'observe pas la formation de la phase  $\sigma$  par mécanosynthèse et le broyage d'un alliage ayant cette structure conduit à une transformation en phase  $\alpha$  c.c.<sup>144</sup>.

### ◆ Propriétés magnétiques

Comme le montre le diagramme de phase magnétique (Figure I-25<sup>145</sup>), un alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  présente un comportement ferromagnétique pour  $x < 0,81$ . Pour  $0,81 < x < 0,84$ , l'alliage est un verre de spin avec  $T_G \approx 25$  K. Pour des teneurs en chrome supérieures à 0,84, l'alliage est antiferromagnétique avec une température de Néel augmentant quand  $x$  augmente jusqu'à environ 310 K pour  $x=1$ . Le chrome est un élément antiferromagnétique particulier puisqu'il s'agit de l'archétype des matériaux antiferromagnétiques à densité d'onde de spin<sup>146</sup>.

Un comportement magnétique réentrant (diminution ou disparition du ferromagnétisme en dessous d'une certaine température) est observé à basse température pour  $0,75 < x < 0,81$ .

Dans le domaine ferromagnétique, le moment magnétique moyen, déterminé par des mesures d'aimantation, présente une variation quasi-linéaire avec la concentration (Figure I-26)<sup>147</sup>. Le moment magnétique moyen du fer, déterminé par diffusion diffuse des neutrons, augmente avec la concentration en chrome jusqu'à environ 15%at. puis diminue (Figure I-27)<sup>148</sup>. Le moment du chrome est négatif et diminue quand la concentration en chrome augmente.

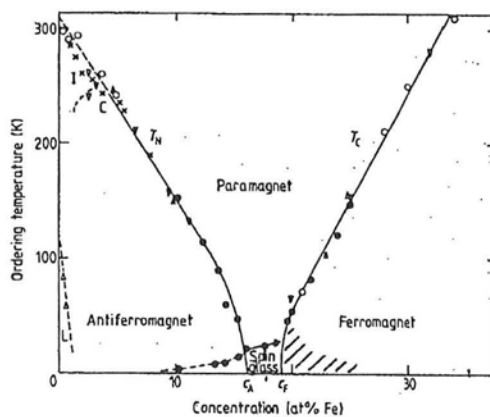


Figure I-25 Diagramme de phase magnétique du système Fe-Cr<sup>145</sup>

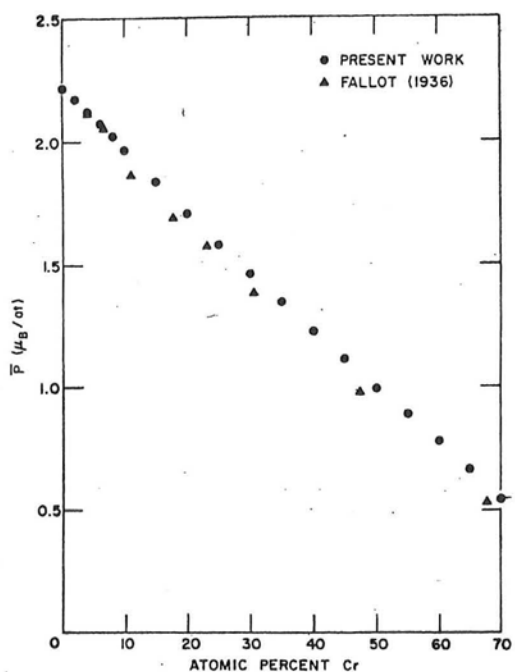


Figure I-26 Variation du moment magnétique moyen d'un alliage Fe-Cr en fonction de la composition <sup>147</sup>

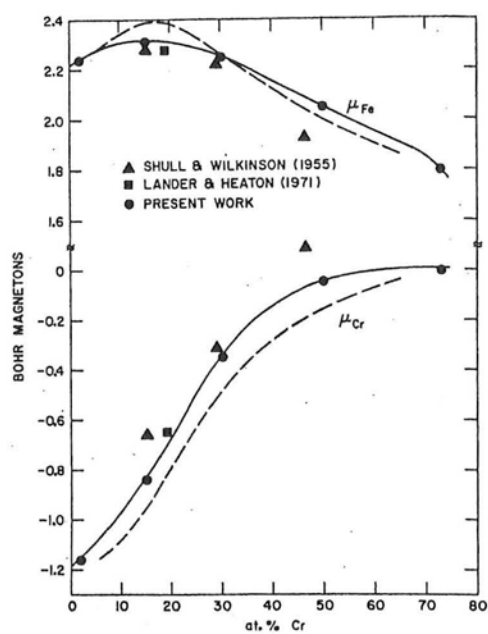


Figure I-27 Variation des moments atomiques moyens du fer et du chrome dans un alliage Fe-Cr, en fonction de la composition <sup>148</sup>

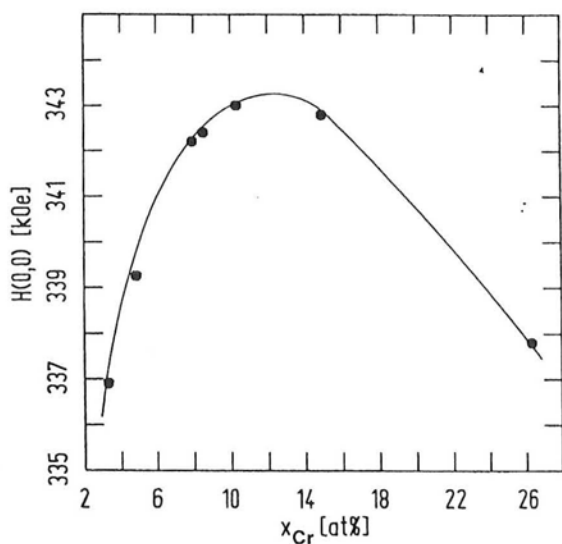


Figure I-28 Variation du champ hyperfin  $H(0,0,x)$  du fer en fonction de la composition, à la température ambiante, dans un alliage Fe-Cr riche en fer <sup>149</sup>

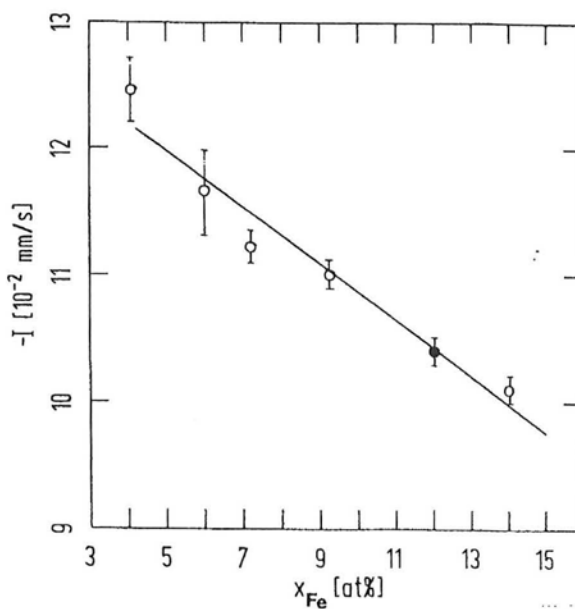


Figure I-29 Variation du déplacement isomérique du fer en fonction de la composition, à la température ambiante, dans un alliage Fe-Cr riche en chrome <sup>149</sup>

### ♦ Spectrométrie Mössbauer

Dubiel et Inden<sup>149</sup> ont déterminé les paramètres suivants :  $\Delta H_1 \approx -30,5 \pm 1$  kOe,  $\Delta H_2 \approx -19,5 \pm 1$  kOe. Le terme  $H(0,0,x)$  est reporté en fonction de la concentration figure I-28. Les alliages riches en chrome présentent, à la température ambiante, uniquement un singulet paramagnétique dont le déplacement isomérique en fonction de la concentration est reporté figure I-29.

À la température ambiante, le spectre Mössbauer de la phase amorphe présente une distribution d'effets quadripolaires et un déplacement isomérique moyen inférieur à celui de la phase cristalline<sup>143</sup>.

## 1.2.2 - CHOIX DES COMPOSITIONS

Les différents systèmes étudiés ainsi que les compositions choisies sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Systèmes	Compositions
Fe-Cr	$Fe_{0.30}Cr_{0.70}$
Fe-V	$Fe_{0.35}V_{0.65}$ et $Fe_{0.50}V_{0.50}$
Fe-Mo	$Fe_{0.30}Mo_{0.70}$ et $Fe_{0.67}Mo_{0.33}$
Fe-Mn	$Fe_{0.28}Mn_{0.72}$

L'étude du mélange des éléments nécessite de pouvoir suivre l'évolution des hétérogénéités chimiques de la poudre au cours du broyage. Lorsque ces hétérogénéités sont à une échelle micrométrique, cette caractérisation est relativement aisée et sa faisabilité dépend peu du système étudié et de la composition du mélange. En revanche, lorsque la taille de ces hétérogénéités est de l'ordre de quelques nanomètres, seules certaines combinaisons "système étudié/composition/technique de caractérisation" permettent de les mettre en évidence. Nous avons donc choisi des systèmes et des compositions par rapport à leurs propriétés face aux trois principales techniques de caractérisation utilisées : la

spectrométrie Mössbauer, la diffraction des neutrons et les mesures d'aimantation. Les quatre systèmes contiennent tous du fer afin de permettre leur caractérisation par spectrométrie Mössbauer du fer 57. Une des compositions choisie pour chaque système correspond à un alliage paramagnétique à température ambiante ( $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ ,  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$ ,  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  et  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$ ) afin de le discerner aisément de zones magnétiques plus riches en fer.

Les systèmes Fe-V et Fe-Mn ont été choisis en raison de leurs propriétés particulières de diffraction des neutrons. Le vanadium a une longueur de diffusion des neutrons pratiquement nulle ( $b_{\text{V}} = -0,038 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ ), seul le fer diffracte. On évite ainsi une superposition gênante des pics de diffraction correspondant aux différents éléments, d'où des diffractogrammes plus faciles à interpréter. Cette propriété nous a également permis d'étudier la transition ordre-désordre dans ce système (c.f. chapitre IV). Le manganèse a une longueur de diffusion des neutrons négative  $b_{\text{Mn}} = -0,373 \cdot 10^{-12} \text{cm}$  alors que celle du fer est positive,  $b_{\text{Fe}} = 0,945 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ . Un alliage de composition  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  aura donc une longueur de diffusion moyenne nulle et seules les zones hétérogènes participeront à la diffraction.

Rappelons que le système Fe-Mo a été choisi afin d'étudier l'amorphisation lors de la mécanosynthèse. Ce système est en effet connu pour former facilement une phase amorphe dans des conditions hors équilibre. Il a été observé que cette amorphisation se produisait dans des domaines de composition correspondant aux domaines de stabilité de composés définis ou de mélanges biphasés. Nous avons donc choisi la composition  $\text{Fe}_{0.67}\text{Mo}_{0.33}$  car elle correspond au composé défini  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ .

Comme l'ont montré les études de Benjamin et Volin (c.f. paragraphe I.1.2), les particules de poudre durcissent au cours du broyage en raison des fortes déformations plastiques qu'elles subissent. Afin de mettre en évidence l'effet de ce durcissement sur les phénomènes de mélange, nous avons également étudié la mécanosynthèse d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  formé de poudres élémentaires Fe et Cr pré-broyées individuellement pendant 8 heures.

Nous avons utilisé un broyeur de type planétaire. Les caractéristiques expérimentales du broyage, ainsi que la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées, ont été reportées en annexe (respectivement A.1 et A.2)

## RÉFÉRENCES

---

- 1** J.S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1** (1970) 2943
- 2** A.E. Yermakov, E.E. Yurchikov et V.A. Barinov, *Fiz. Met. Metall.* **52** (1981) 1184
- 3** C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mc Kamey et J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 1017
- 4** S. Begin-Colin, G. Le Caër, A. Mocellin et M. Zandonna, *Phil. Mag. Lett.* **69** (1994) 1
- 5** G.B. Schaffer, et P.G. McCormick, *Scri. Metal.* **23** (1989) 835
- 6** F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein et J.C. Niepce, *Acta. Mater.* **47** (1999) 619
- 7** Ch. Gras, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard et J.C. Niepce, *Acta. Mater.* **47** (1999) 2113
- 8** J.S. Benjamin et T.E. Volin, *Met. Trans.* **5** (1974) 1929
- 9** J.S. Benjamin, *Sci. Am.* **234** (1976) 40
- 10** W.M. Kuschke, R.M. Keller, P. Grahle, R. Mason et E. Arzt, *Z. Metallkd.* **86** (1995) 12
- 11** J. Guerrero-Paz et D. Jaramillo-Vigueras, *Nano. Struc. Mater.* **10** (1998) 1209
- 12** J.Y. Huang, A.Q. He, Y.K. Wu, H.Q. Ye and D.X. Li, *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 4165
- 13** N. Cowlam, *Solid State Phenomena* **56** (1997) 145
- 14** J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li et H.Q. Ye, *Acta Mater.* **45** (1997) 113
- 15** J.Y. Huang, Y.K. Wu et H.Q. Ye, *Micros. Res. Tech.* **40** (1998) 101
- 16** H.J. Fetch, *Nano. Struc. Mater.* **1** (1992) 125
- 17** G.Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, *Acta. Mater.* **47** (7) (1999) 2303
- 18** M. Angiolini, F. Cardellini, M. Krasnowski, G. Mazzone, A. Montone et M. Vittori-Antisari, *Microsc. Microanal. Microstruc.* **6** (1995) 601
- 19** D.X. Li, D.H. Ping, J.Y. Huang, Y.D. Yu et H.Q. Ye, *Micron* **31** (2000) 581
- 20** R.B. Schwarz, R.R. Petrich et C.K. Saw, *J. Non-Crys. Solids* **76** (1986) 281
- 21** D.M.J. Wilkes, P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close, K. Bagnall et J. Steeds, *Matter. Lett.* **27** (1996) 47
- 22** J. Eckert, J.C. Holzer et W.L. Johnson, *Scri. Met. Mater.* **27** (1992) 1105
- 23** K. Uenishi, K.F. Kobayashi, K.N. Ishihara et P.H. Shingu, *Mater. Sci. Eng. A* **134** (1991) 1342
- 24** C. Gente, M. Oehring et R. Bormann, *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 13244
- 25** A.W. Weeber et H. Bakker, *Physica B* **153** (1988) 93
- 26** C.C. Koch, *Scrip. Mater.* **34** (1996) 21
- 27** M. Abdellaoui et E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1087
- 28** P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron et G. Martin, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4006
- 29** S. Wei, H. Oyanagi, C. Wen, Y. Yang et W. Liu, *J. Phys. : Condens. Matter.* **9** (1997) 11077
- 30** H.S. Kim, H.G. Jeong, S. Hanada et D.W. Kim, *J. Japan Inst. Metals* **43** (1999) 938
- 31** M. Zhu, B.L. Li, Y. Gao, L. Li, K.C. Luo, H.X. Sui et Z.X. Li, *Scrip. Mater.* **36** (1997) 447
- 32** R. Elkalkouli, R. Morel et J.F. Dinhut, *Nano. Mater.* **8** (1997) 313
- 33** Y.G. Yoo, D.S. Yang, S.C. Yu, W.T. Kim et J.M. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 193

- 34 Y.G. Yoo et S.C. Yu, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5476
- 35 S.C. Yu, Y.Y. Song, L.F. Kiss et I. Vincze, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 316
- 36 T.H. Courtney et D. Maurice, *Scrip. Mater.* **34** (1996) 5
- 37 E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin et O. Tillement, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 305
- 38 P. Lebrun, L. Froyen et L. Delaey, *Mater. Sc. And Eng.* **A161** (1993) 75
- 39 M. Riffel et J. Schilz, *J. of Mater. Sci.* **33** (1998) 3427
- 40 M.P. Dallimore et P.G. McCormick, *Mater. Sci. For.* **235-238** (1997) 5
- 41 D.R. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. Trans. A* **21A** (1990) 285
- 42 H. Huang, M.P. Dallimore, J. Pan et P.G. McCormick, *Mater. Sci. Eng.* **A241** (1998) 38
- 43 D. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. and Mater. Trans. A* **25A** (1994) 147
- 44 D. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. and Mater. Trans A* **26A** (1995) 2437
- 45 D. Choulier, R. Rahouadj et E. Gaffet, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **22** (1997) 351
- 46 B.S. Murty et S. Ranganathan, *Inter. Nation. Rev.* **43** (1998) 101
- 47 R. De Araujo Pontes, *Thèse INPL* (1992) Nancy
- 48 G. Veltl, B. Scolz et H.D. Kunze, *Mater. Sci. Eng* **A134** (1991) 1410
- 49 A.R. Yavari et P.J. Desré, *Mater. Sci. Forum* **88-90** (1992) 43
- 50 A.R. Yavari, P.J. Desré et R. Benameur, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2235
- 51 J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill et W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2794
- 52 J. Foct et A. Mastorakis, *Sol. St. Phenom.* **25-26** (1992) 581
- 53 R.B. Schwarz, *Mater. Sci. Forum* **269-272** (1998) 665
- 54 Y. Estrin et E. Rabkin, *Scripta Mat.* **39** (1998) 1731
- 55 C. Gente, M. Oehring et R. Bormann, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13244
- 56 Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif et G. Martin, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 14
- 57 P. Bellon et R.S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1819
- 58 G. Martin, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1424
- 59 G. Martin et P. Bellon, *Sol. St. Phys.* **50** (1997) 189
- 60 A. Enrique et P. Bellon, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 14649
- 61 R. A. Enrique et P. Bellon, *Phys. Rev. Lett.* **54** (2000) 2885
- 62 J.H. He et E. Ma, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **481** (1998) 637
- 63 E. Ma, H.W. Sheng, J.H. He et P.J. Schilling, *Mater. Sci. Eng.* **A286** (2000) 48
- 64 L.B. Hong et B. Fultz, *Acta. Mater.* **46** (1998) 2937
- 65 A.E. Yermakov, E.E. Yurchikov et V.A. Barinov, *Fiz. Met. Metall.* **54** (1982) 935
- 66 J. Eckert, L. Schultz et K. Urban, *J. Less-Com. Met.* **145** (1988) 283
- 67 E. Hellstern et L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 124
- 68 R.B. Schwarz et C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **49** (1986) 146

- 69 R.B. Schwarz et W.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 415
- 70 R. Manaila, *Phys. Stat. Sol. (a)* **176** (1999) 801
- 71 E. Ma et M. Atzmon, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1126
- 72 Y.H. Zhao, Z.H. Jin et K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* **79** (1999) 747
- 73 P. Desré, *Phil. Mag. A* **74** (1996) 103
- 74 H.Y. Bai, C. Michaelsen, C. Gente et R. Bormann, *à paraître*
- 75 C.W. Kimbal, W.C. Phillips, H.M.V. Nevi et R.S. Preston, *Phys. Rev.* **146** (1966) 375
- 76 Y. Nakai, N. Yamamoto, N. Kunitomi et N. Achiwa, *J. Phys. Soc. Jpn* **55** (1986) 229
- 77 T. Kohara et K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn* **37** (1974) 393
- 78 Pearson « *Handbook of lattice spacings and structures of metals* » (1958)
- 79 C. Paduani, E. Galvao da Silva et G.A. Perez-Alcazar, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 7524
- 80 V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, E.V. Shelekhov et Y.V. Baldokhin, *Mat. Sci. For.* **269-272** (1998) 145
- 81 K. Sumiyama, N. Ohshima et Y. Nakamura, *Phys. Stat. Sol.* **98** (1986) 229
- 82 H. Schumann, *Z. Metallkde.* **58** (1967) 207
- 83 E. Carpena, F. Caccavale, L.M. Gratton, S. Lo Russo, A. Perrin, G. Principi, C. Tosello et S. Zandolin, *Hyp. Inter.* **113** (1998) 419
- 84 C.G. Shull et M.K. Wilkinson, *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 100
- 85 J.S. Kasper and B. W. Roberts, *Phys. Rev.* **101** (1956) 537
- 86 T. Kohara et K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn* **37** (1974) 393
- 87 F. Süß et U. Krey, *J. Magn. Magn. Mater.* **125** (1993) 351
- 88 A.C. Lawson, A. C. Larson, M.C. Aronson, S. Johnson, Z. Fisk, P.C. Canfield, J.D. Thompson et R.B. Von Dreele, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 7049
- 89 W. Williams Jr et J.L. Stanford, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3244
- 90 R.V. Bellau et B.R. Coles, *Proc. Phys. Soc.* **82** (1963) 121
- 91 H. Yamauchi, H. Watanabe, Y. Suzuki et H. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn* **36** (1974) 971
- 92 S. G. Kang, H. Onodera, H. Yamamoto et H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn* **36** (1974) 975
- 93 M.E. Elzain et A.A. Yousif, *Phys. Stat. Sol.* **178** (1993) 451
- 94 K. Sumiyama, N. Ohshima et Y. Nakamura, *Phys. Stat. Sol.* **98** (1986) 229
- 95 M.B. Stearns et S.S. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 313
- 96 J. Jung, M. Fricke, G. Hampel et J. Hesse, *Hyp. Inter.* **72** (1992) 375
- 97 S.G. Kang, H. Onodera, H. Yamamoto et H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn* **36** (1974) 975
- 98 S.U. Jen et S.A. Chang, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 6402
- 99 A. Amamou, R. Caudron, P. Costa, J. M. Friedt, F. Gautier et B. Loegel, *J. Phys. F : Metal. Phys.* **6** (1976) 2371
- 100 K. Sumiyama, H. Ezawa et Y. Nakamura, *Phys. Chem. Solids* **48** (1987) 255



- 101 L.J. Huang, Q.M. Chen, B.X. Liu, Y.D. Fan et H.D. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)* **116** (1989) K51
- 102 J.H. Hsu, S.T. Chou, Y.D. Yao, C.L. Chien et S.H. Liou, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) 265
- 103 Z. J. Zhang, *J. Phys. : Condens. Matter* **8** (1996) L759
- 104 Z. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2027
- 105 N. Sato, *IEEE Trans. Magn.* **26** (1990) 2736
- 106 C.L. Chien, S.H. Ge, S.H. Liou et G. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 291
- 107 K. Fukamichi et R.J. Gambino, *IEEE Trans. Mag.* **17** (1981) 3059
- 108 K. Sumiyama, H. Ezawa et Y. Nakamura, *Phys. Chem. Solids* **48** (1987) 255
- 109 G. Rixecker, R. Birringer, A. Hartenberger, A. Himbert, A. Ries et H. Gleiter, *Nano. Struc. Mater.* **6** (1995) 629
- 110 I. Vincze et I.A. Campbell, *J. Phys. F* **3** (1973) 647
- 111 H.L. Marcus, M.E. Fine et L.H. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 4750
- 112 S.H. Ge, C.X. Li, Z.Y. Wang, F.S. Li, J.C. Gao et B.N. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)* **127** (1991) 397
- 113 F.Z. Cui, Y Wang, H. Cui, W.Z. Li et Y.D. Fan, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **27** (1994) 2246
- 114 J.I. Seki, M. Hagiwara et T. Suzuki, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 2404
- 115 N. Kataoka, K. Sumiyama et Y. Nakamura, *Trans. Jap. Inst. Met.* **27** (1986) 823
- 116 B. Fultz, G. Le Caër et P. Matteazzi, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1450
- 117 T. Koyano, K. Chatani, T. Fukunaga et U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.* **A181/A182** (1994) 1277
- 118 M.V. Nevitt et A.T. Aldred, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 463
- 119 M.F. Collins et G.G. Low, *Proc. Phys. Soc.* **86** (1965) 535
- 120 I.A. Campbell, *Proc. Phys. Soc.* **89** (1966) 71
- 121 S. Mirbt, I.A. Abrokosov, B. Johansson et H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 67
- 122 J.C. Krause, J. Schaf, M.I. da Costa et C. Paduani, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6196
- 123 T. Koyano, K. Chatani, T. Fukunaga et U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.* **A181/A182** (1994) 1277
- 124 K. Fukamichi et R.J. Gambino, *IEEE Trans. Mag.* **17** (1981) 3059
- 125 M.B. Stearns et S.S. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 313
- 126 I.Vincze et I.A. Campbell, *J. Phys. F* **3** (1973) 647
- 127 S.M. Dubiel et W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* **37** (1983) 237
- 128 N. Kataoka, K. Sumiyama et Y. Nakamura, *Trans. Jap. Inst. Met.* **27** (1986) 823
- 129 A.M. Van der Kraan, D.B. de Mooij et K.H.J. Buschow, *Phys. Stat. Sol. (a)* **88** (1985) 231
- 130 T. Ujihara et K. Osamura, *Acta. Mater.* **48** (2000) 1629
- 131 T. De Nys et P. Gielen, *Metal. Trans.* **2** (1971) 1423
- 132 H. Kuwano, *Trans. Jap. Inst. Met.* **26** (1985) 473
- 133 H. Kuwano, *Trans. Jap. Inst. Met.* **26** (1985) 482

- 134** M. Furusaka, Y. Ishikawa et M. Mera, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 2611
- 135** M.K. Miller et M.G. Hetherington, *Scripta Met. Mater.* **24** (1990) 1375
- 136** M.K. Miller, J.M. Hyde, M.G. Hetherington, A. Cerezo, G.D.W. Smith et C.M. Elliot, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 3385
- 137** B. Trindade et R. Vilar, *Hyp. Inter.* **66** (1991) 351
- 138** H. Kuwano, H. Ouyang et B. Fultz, *Nano. Mater.* **1** (1992) 143
- 139** T. Koyano, T. Takizawa, T. Fukunaga et U. Mizutani, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 429
- 140** S.K. Xia, E. Baggio-Saitovich, F.C. Rizzo Assunção et V.A. Pena Rodriguez, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5** (1993) 2729
- 141** S.K. Xia, F.C. Rizzo Assunção et E. Baggio-Saitovich, *Mater. Sci. For.* **225-227** (1996) 459
- 142** C. Lemoine, Thèse de Doctorat en Physique *Sciences des Matériaux*, Université de Rouen (2000)
- 143** S.K. Xia, E. Baggio-Saitovich et C. Larica, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 927
- 144** H. Yang, L.M. Di et H. Bakker, *Intermetallics* **1** (1993) 29
- 145** S.K. Burke et B.D. Rainford, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13** (1983) 441
- 146** E. Fawcett, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 209
- 147** A.T. Aldred, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 219
- 148** A.T. Aldred, B.D. Rainford, J.S. Kouvel et T.J. Hicks, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 228
- 149** S.M. Dubiel et G. Inden, *Z. Metallkunde* **78** (1987) 544

## **CHAPITRE II**

---

# **LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DE LA PARTICULE À L'ÉCHELLE DU GRAIN**

## II.1 - INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, on peut définir deux niveaux de mélange lors de la mécanosynthèse. Le premier niveau est celui de l'échange de matière entre les particules de poudre qui conduit au mélange des éléments de l'échelle de la particule à l'échelle du grain. Les mécanismes permettant ces échanges de matière entraînent des modifications de la taille, de la morphologie, de la microstructure et de la composition chimique des particules. Nous avons donc suivi l'évolution de la distribution en taille des particules de poudre par granulométrie laser, de leur morphologie et de leur microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB) et de leur composition par analyse à la microsonde de Castaing. Ces différentes techniques nous ont permis de caractériser les premières étapes du mélange, jusqu'à l'obtention d'une microstructure homogène à l'échelle du MEB.

## II.2 - GRANULOMÉTRIE

### II.2.1 - SYSTÈME FE-V

Nous avons étudié un mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  broyé de 0 à 10 h.

On remarque, dès les premières minutes de broyage, l'apparition de grosses particules (50-2000  $\mu m$ ) (Figure II-1) qui progressivement disparaissent. À partir de 30 minutes de broyage, la distribution granulométrique évolue lentement et se stabilise entre 4 h et 6 h. Elle semble alors formée de deux populations respectivement autour de 15 et 40  $\mu m$ .

La distribution en nombre (Figure II-2) évolue peu lors des 2 premières minutes, elle reste centrée autour de 2,5  $\mu m$  et s'élargit un peu. Au bout de 5 minutes, des particules d'environ 1  $\mu m$  se forment. La distribution se stabilise autour d'environ 2,5  $\mu m$  entre 4h et 6h de broyage. Il faut cependant être prudent quant à l'interprétation des variations de ces distributions en nombre car elles sont représentatives d'une très petite fraction volumique de la poudre et leurs fluctuations ne sont donc pas toujours très significatives. On s'attachera plutôt aux ordres de grandeur qu'elles fournissent. Ce sont les distributions en volume qui donnent l'information la plus fiable.

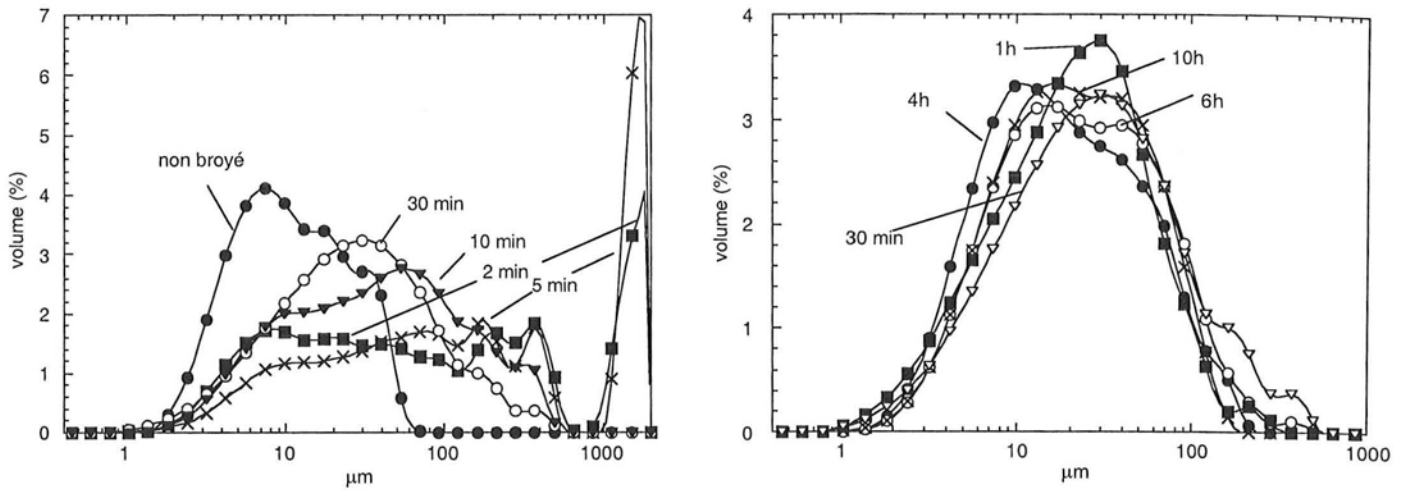


Figure II-1 Distributions granulométriques en volume d'un mélange  $Fe_{0.5}V_{0.5}$  broyé de 0 à 10h.

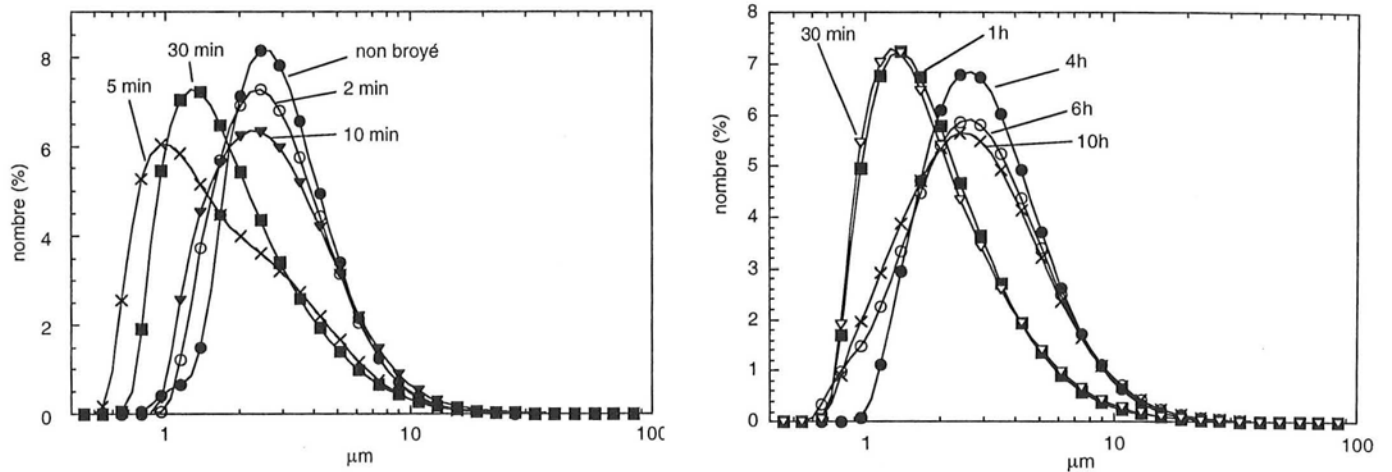


Figure II-2 Distributions granulométriques en nombre d'un mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  broyé de 0 à 10h

Le diamètre moyen en volume des particules de poudre (Figure II-3) augmente fortement durant les premières minutes du broyage (de 11 μm pour la poudre non broyée à 135 μm après 5 minutes de broyage). Il diminue ensuite rapidement puis très lentement jusqu'à 22 μm après 6 heures de broyage. Un broyage jusqu'à 10 heures ne modifie pas ce diamètre moyen. Le diamètre moyen en nombre n'évolue pas de façon significative

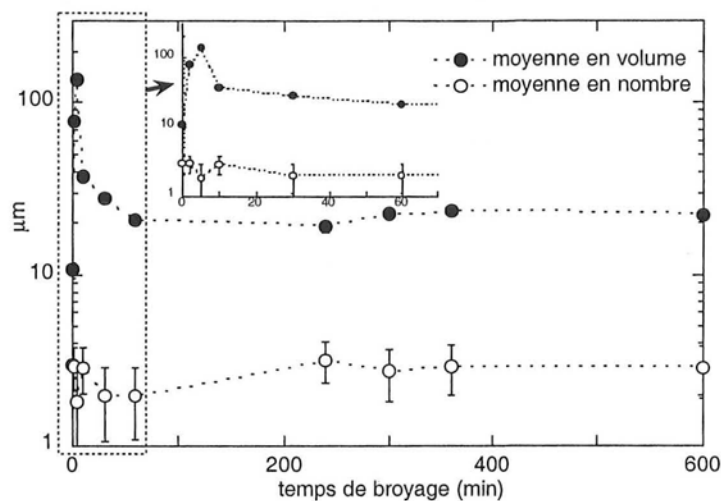


Figure II-3 Variation du diamètre moyen, en volume et en nombre, des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  en fonction du temps de broyage. Les barres représentent l'écart type de la distribution.

Ces résultats permettent de définir globalement 5 étapes :

- formation de grosses particules (jusqu'à 5 minutes)  
⇒ Les phénomènes de soudage prédominent
- disparition rapide des particules les plus grosses ( $> 500 \mu m$ ) (entre 5 et 10 minutes)  
⇒ Les phénomènes de fracture deviennent prépondérants
- disparition lente des particules supérieures à  $200 \mu m$  et uniformisation de la distribution en volume autour de  $30 \mu m$  (entre 10 minutes et 1 h)  
⇒ La fréquence de fracture diminue, mais reste importante
- évolution de la distribution en 2 populations autour de 15 et  $40 \mu m$  (entre 1h et 4h)  
⇒ Présence simultanée des phénomènes de fracture et de soudage mais l'équilibre n'est pas encore atteint
- stabilisation de la distribution (entre 4 et 6 heures)  
⇒ Equilibre entre fracture et soudage

## II.2.2 - SYSTÈME FE-CR

Nous avons suivi la granulométrie d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé de 0 à 12 heures ( $I-Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ ). Afin de mettre en évidence l'effet du durcissement des particules de poudre lors du broyage sur les phénomènes de mélange, nous avons également étudié la

mécanosynthèse d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  formé de poudres élémentaires Fe et Cr pré-broyées individuellement pendant 8 heures (II- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ ).

### II.2.2.1 - MÉLANGE I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$

Comme dans le cas du système Fe-V, de grosses particules (entre 200 et 2000  $\mu m$ ) se forment dans les premières minutes du broyage (Figure II-4) puis disparaissent progressivement. La distribution se stabilise autour de 30  $\mu m$  entre 6 h et 8 h de broyage.

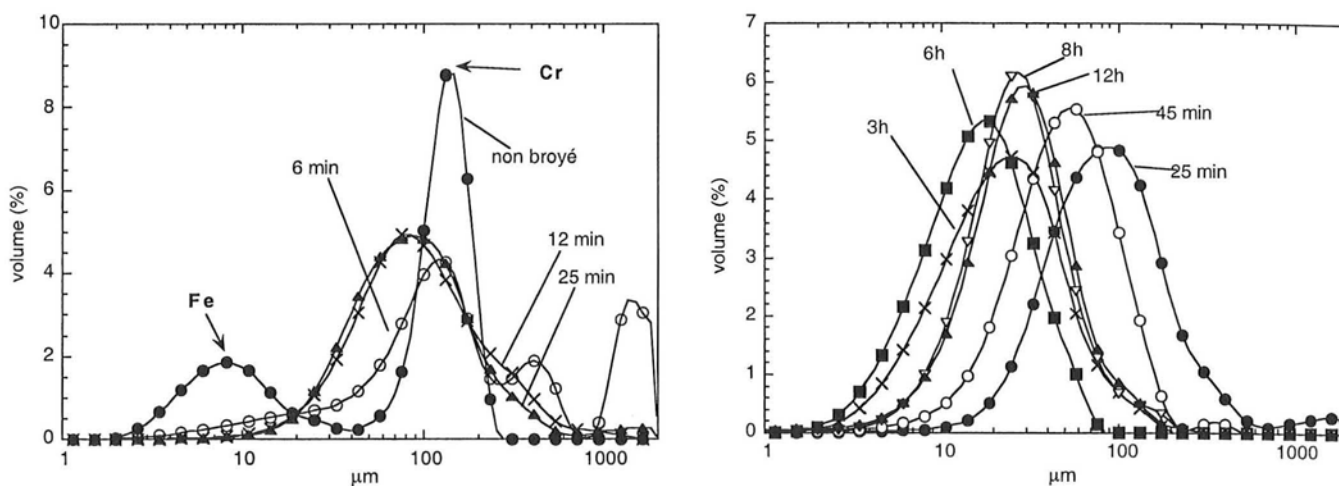


Figure II-4 Distributions granulométriques en volume d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé de 0 à 12h

La distribution en nombre montre la disparition des très petites particules de chrome ( $\approx 1 \mu m$ ) dès les 6 premières minutes mais également un déplacement progressif du pic principal d'environ 3  $\mu m$  à 2  $\mu m$  au bout de 45 min (Figure II-5). Elle se stabilise, autour de 0,7-0,9  $\mu m$ , entre 6 h et 8h de broyage.

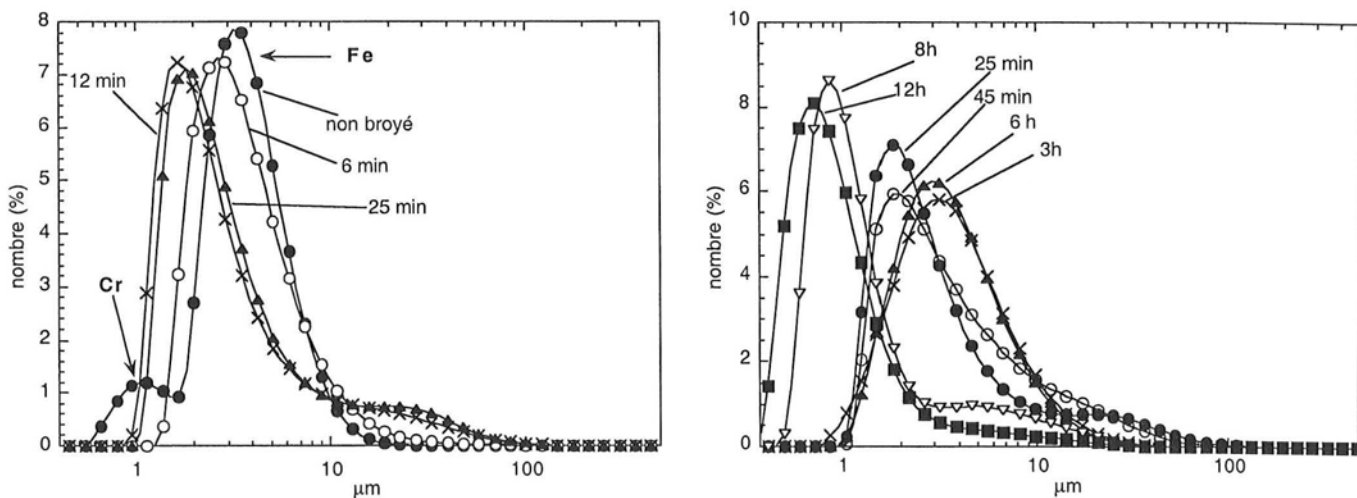


Figure II-5 Distributions granulométriques en nombre d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé de 0 à 12h

Le diamètre moyen en volume des particules de poudre augmente fortement entre 0 et 6 min de broyage (de 60 à 175  $\mu\text{m}$ ) puis diminue rapidement (100  $\mu\text{m}$  pour 12 min) (Figure II-6). Il se stabilise à environ 30  $\mu\text{m}$  à partir de 8 h de broyage. Le diamètre moyen en nombre évolue peu en début de broyage. Il diminue légèrement entre 6 h et 8 h et se stabilise autour de 0,9  $\mu\text{m}$ .

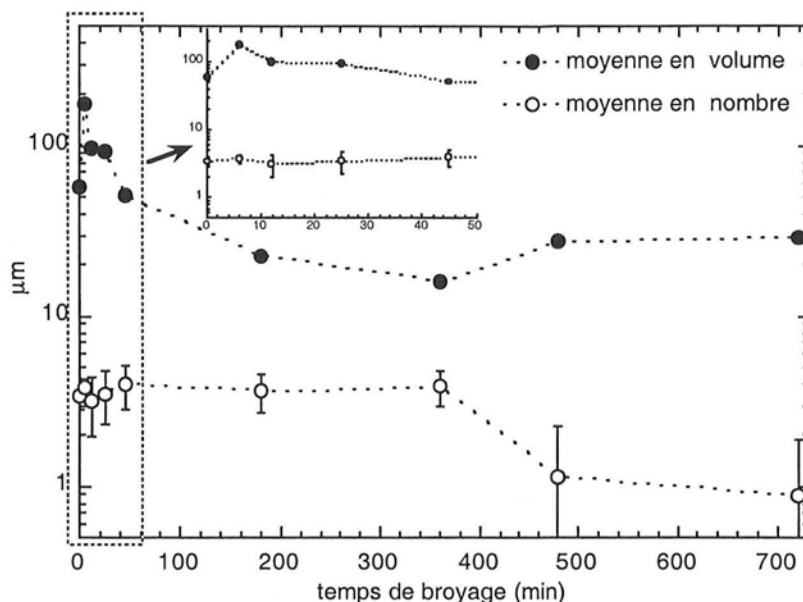


Figure II-6 Variation du diamètre moyen, en volume et en nombre, des particules de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  en fonction du temps de broyage. Les barres représentent l'écart-type de la distribution

On retrouve les deux premières étapes définies pour le système Fe-V :

- formation de très grosses particules (0-6 min)
- disparition des particules les plus grosses (<500  $\mu\text{m}$ ) (6-12 min)

On observe ensuite un déplacement de la distribution vers les petites tailles de particule, sans changement notable de forme, jusqu'à environ 20  $\mu\text{m}$  après 6h de broyage. La distribution se déplace ensuite vers les grandes tailles de particule (30  $\mu\text{m}$ ) et se stabilise entre 6h et 8h.

Bien que la forme des distributions granulométriques soit un peu différente de celle que l'on observe pour le système Fe-V, un état stationnaire (d'un point de vue granulométrique) est atteint dans les deux cas, après 6h de broyage pour Fe-V et 8h pour Fe-Cr. Il est caractérisé par une taille moyenne en volume d'environ 20-25  $\mu\text{m}$ .

#### II.2.2.2 - MÉLANGE II- $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$

Les poudres élémentaires de chrome et de fer sont préalablement broyées individuellement pendant 8 h.



Contrairement à ce qui est observé dans le cas de la mécanosynthèse à partir de poudres brutes, on n'observe pas la formation de très grosses particules dans les premières minutes du broyage de poudres pré-broyées (Figure II-7). La forme de la distribution en volume change au cours des 6 premières heures de broyage. Après 12 h de broyage, la distribution est formée d'une population avec un mode autour de 6  $\mu\text{m}$  et d'un ensemble centré autour d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Aucune évolution importante n'est observée entre 12h et 24h.

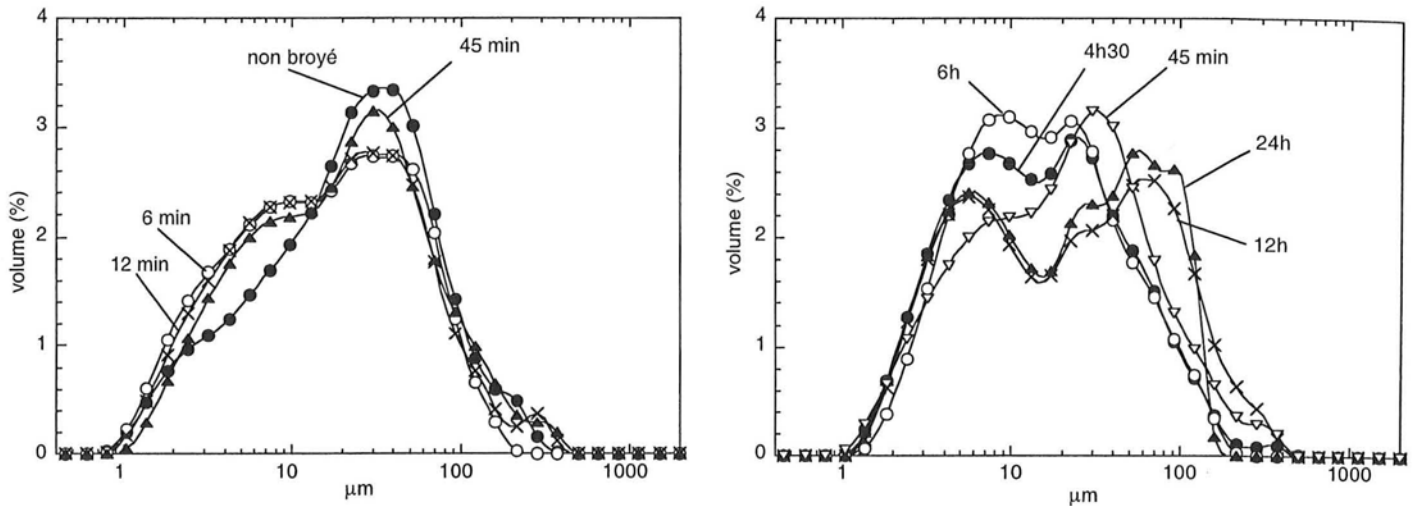


Figure II-7 Distributions granulométriques en volume d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres pré-broyées, broyé de 0 à 24 heures

La distribution en nombre évolue peu (Figure II-8). Entre 0 et 6 h de broyage, elle se déplace progressivement vers des tailles de particules plus importantes, mais cette variation est très faible (d'environ 1  $\mu\text{m}$  à 1,5  $\mu\text{m}$ ). Après 12 h, elle se stabilise autour de 1,3  $\mu\text{m}$ .

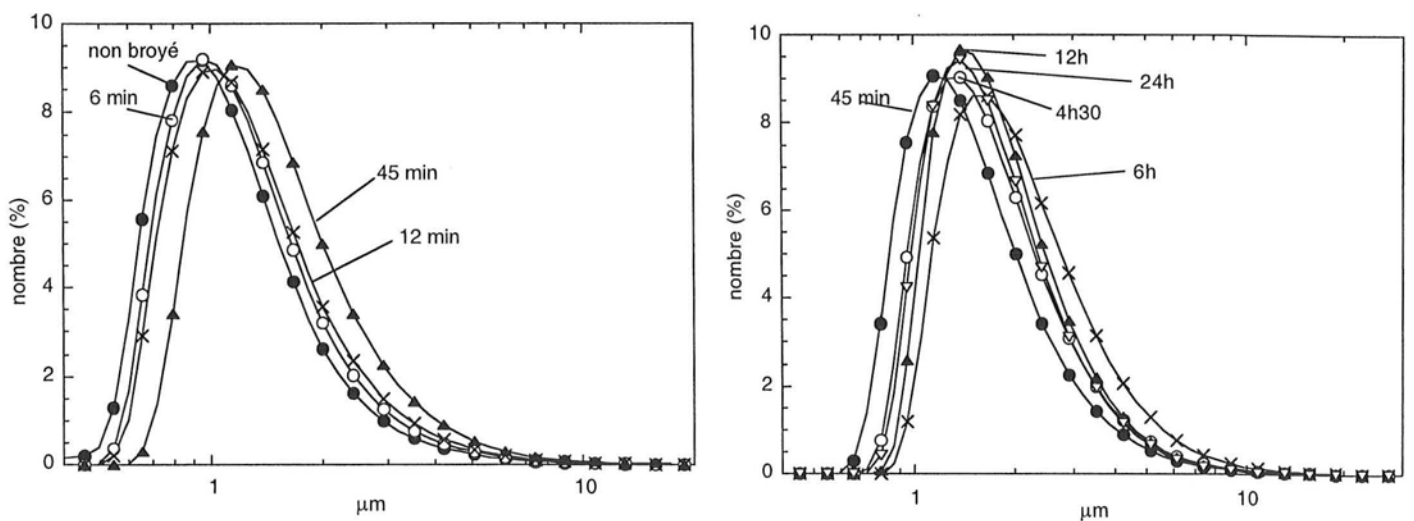


Figure II-8 Distributions granulométriques en nombre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres pré-broyées, broyé de 0 à 24 heures

Le diamètre moyen en volume des particules de poudre varie peu (Figure II-9). Il passe de 13  $\mu\text{m}$  pour la poudre de départ à 14,5  $\mu\text{m}$  au bout de 24 h de broyage avec des oscillations entre 11 et 16,5  $\mu\text{m}$ . Le diamètre moyen en nombre augmente lors de 45 premières minutes (de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ) puis évolue lentement jusqu'à 1,8  $\mu\text{m}$  après 24 h.

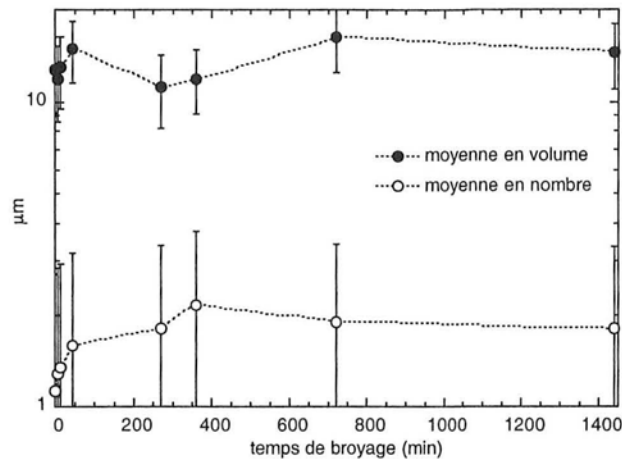


Figure II-9 Variation du diamètre moyen, en volume et en nombre, des particules de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres pré-broyées, broyé de 0 à 24 heures. Les barres indiquent l'écart-type de la distribution.

Les premières étapes de l'évolution de la granulométrie des poudres pré-broyées sont totalement différentes de celles qui ont été mises en évidence lors de la mécanosynthèse de poudres brutes. On n'observe ni la formation de grosses particules ni celle de petites particules, seulement une évolution assez lente de la forme de la distribution en volume, sa largeur et ses limites restant sensiblement inchangées.

### II.2.3 - SYSTÈME FE-MN

Le système Fe-Mn diffère des systèmes Fe-V et Fe-Cr car il ne s'agit plus de mélanger deux métaux ductiles mais un métal ductile (Fe) et un métal fragile (Mn).

On observe, dès les deux premières minutes de broyage, une évolution très importante de la distribution granulométrique en volume (Figure II-10). Le pic correspondant aux particules de Mn diminue fortement au profit d'une population autour de 8  $\mu\text{m}$ . On remarque également l'apparition de quelques grosses particules (entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ ). À partir de 30 minutes de broyage, la distribution granulométrique, formée de deux distributions d'importances approximativement égales centrées autour de 5 et 20  $\mu\text{m}$ , évolue peu.

La distribution en nombre évolue également rapidement dans les premières minutes du broyage (Figure II-11). La distribution initialement formée d'un pic autour de 0,7  $\mu\text{m}$  et d'un autre autour de 2,5  $\mu\text{m}$ , correspondant respectivement aux particules de Mn et de Fe, évolue vers un pic unique autour de 1,5  $\mu\text{m}$ . Après 30 min de broyage, la distribution n'évolue pratiquement plus.

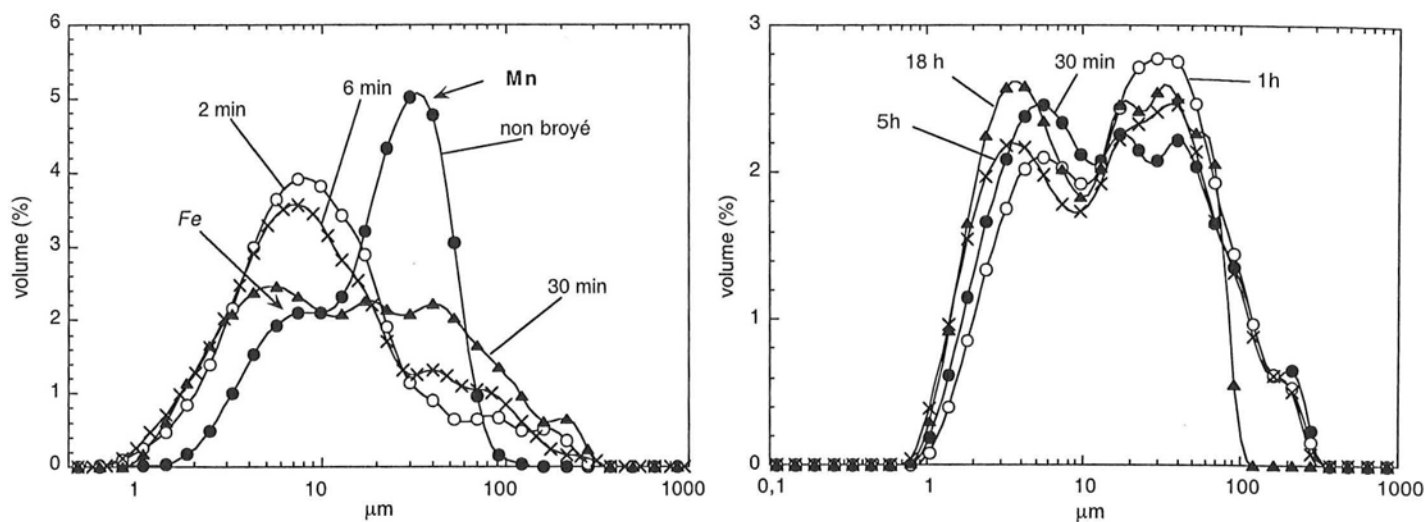


Figure II-10 Distributions granulométriques en volume d'un mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  broyé de 0 à 18h

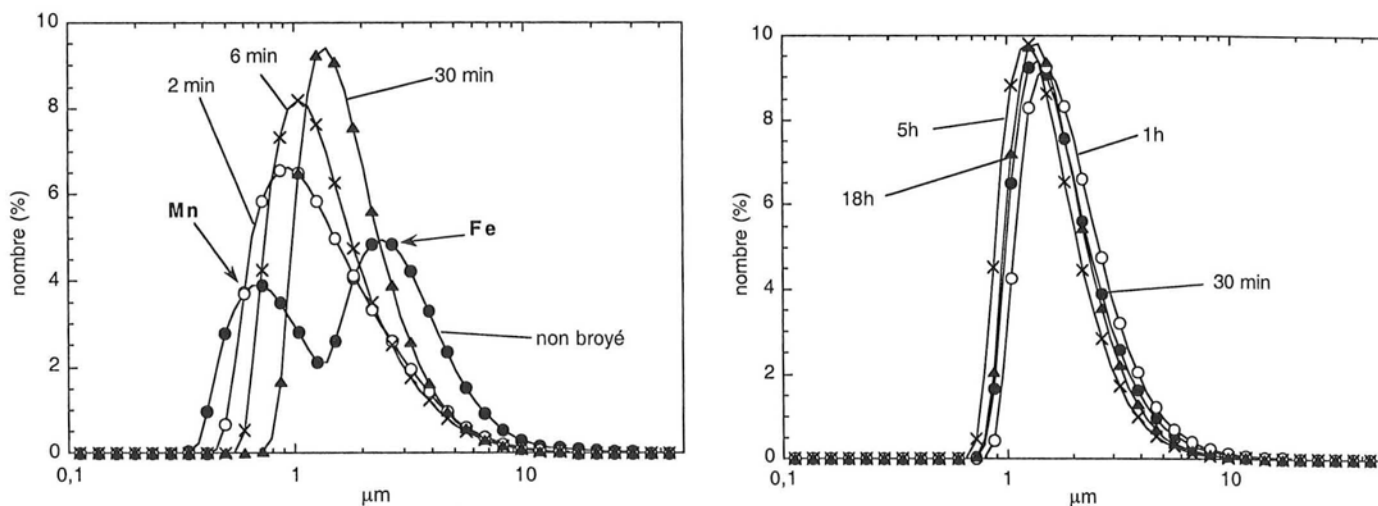


Figure II-11 Distributions granulométriques en nombre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  broyé de 0 à 18h

L'évolution des diamètres moyens, en volume et en nombre, fait apparaître 3 périodes (Figure II-12) : une diminution rapide du diamètre moyen dans les deux premières minutes puis une augmentation jusqu'à 1 h de broyage dans le cas du diamètre moyen en volume et 2

h dans le cas du diamètre moyen en nombre. Le diamètre moyen diminue ensuite à nouveau mais de façon très lente.

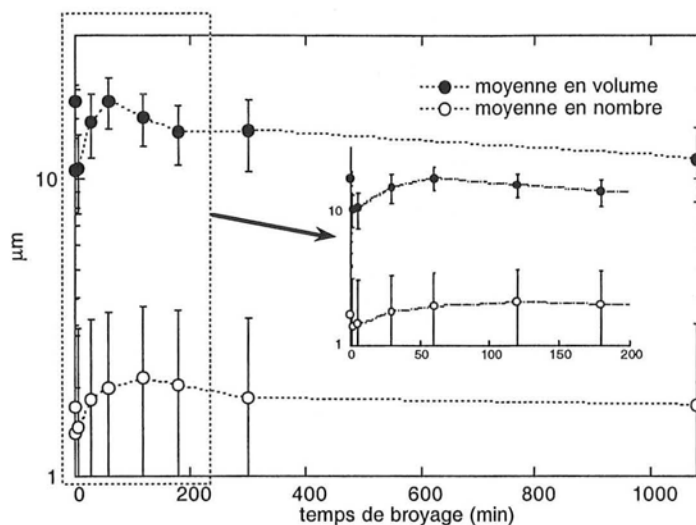


Figure II-12 Variation du diamètre moyen, en volume et en nombre, des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0,28}Mn_{0,72}$  broyé de 0 à 18h. Les barres représentent l'écart-type de la distribution.

Cette analyse granulométrique permet de discerner globalement 4 étapes :

- Diminution rapide de la fraction volumique des particules correspondant au Mn non broyé, accompagnée d'une forte augmentation de la fraction volumique et de la fraction en nombre de petites particules (respectivement autour de  $\approx 7 \mu\text{m}$  et  $\approx 0,8 \mu\text{m}$ ) et de l'apparition de quelques grosses particules (de 0 à 2 min).

⇒ fracture des particules de Mn mais aussi soudage

- Diminution de la fraction volumique de petites particules ( $\approx 7 \mu\text{m}$ ) au profit du reste de la distribution s'étendant jusqu'à environ  $200 \mu\text{m}$ . Les très petites particules ( $< 1 \mu\text{m}$ ) disparaissent progressivement (de 2 à 1 h).

⇒ prédominance des phénomènes de soudage

- Déplacement de la population de petites particules de  $5$  à  $3 \mu\text{m}$  et diminution de la fraction volumique de grosses particules (autour de  $30 \mu\text{m}$ ) (de 1 à 5 h).

⇒ prédominance des phénomènes de fracture

- Disparition des très grosses particules ( $> 100 \mu\text{m}$ ) au profit de la population autour de  $3 \mu\text{m}$  (5 à 18 h), la forme globale de la distribution restant inchangée.

⇒ fracture seulement des particules les plus grosses, un équilibre s'établit.

## II.3 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

### II.3.1 - SYSTÈME FE-V

La figure II-13 est une photo du mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  non broyé où l'on peut voir les particules de vanadium en gris foncé ( $\approx 10-50 \mu m$ ) et les particules de fer plus petites en gris clair ( $\approx 2-10 \mu m$ ).

Le mélange broyé 2 min est constitué de quelques très grosses particules ( $\approx 200-300 \mu m$ ), formées du soudage de nombreuses particules de Fe et de V, et d'un grand nombre de particules élémentaires n'ayant pas subi de déformation (Figure II-14 -a-). On remarque deux types de grosses particules : des particules de forme et de microstructure plus ou moins isotropes (-a-) et des particules en forme de bâtonnet, constituées de lamelles alternées de Fe et de V (-b-). De fait, il s'agit probablement dans les deux cas de "galettes" que l'on observe soit du dessus soit sur la tranche. On peut remarquer, au sein de ces grosses particules, des sphères de 2 à 3  $\mu m$  de diamètre (-c- et -d-). Elles semblent plus dures que les matériaux les entourant car les lamelles entre lesquelles elles sont insérées suivent leur contour. Des analyses chimiques ont montré qu'elles étaient composées de fer. Il pourrait s'agir de particules de la poudre initiale de fer. Les plus petites d'entre elles sont sphériques et sont d'un diamètre équivalent. Cependant, le fait qu'elles se retrouvent enrobées ainsi au sein des grosses particules lamellaires, sans subir de déformations, reste inexplicable.

Après 5 minutes de broyage, des particules encore plus grosses sont apparues ( $\approx 400 \mu m$ ) (Figure II-15 -a-). On remarque que les "galettes" formées précédemment ont tendance à se souder entre elles le long de leur grand axe, conservant ainsi une structure lamellaire uniaxiale (-b-). On observe beaucoup moins de particules de poudres élémentaires non déformées et beaucoup plus de particules aplaties.

Au bout de 10 minutes de broyage, il reste encore quelques grosses particules, mais elles semblent moins nombreuses (Figure II-16 -a-). La microstructure lamellaire s'affine toujours (-b-), mais les particules sont encore sous forme de "galettes" constituées de lamelles parallèles.

Après un broyage de 20 min, on observe encore quelques grosses particules, mais elles ont tendance à se fracturer (Figure II-17 -b-). La forme des particules devient plus isotrope. Malgré tout, elles présentent toujours cette microstructure en lamelles parallèles, bien que celles-ci deviennent de plus en plus diffuses (-d-). On note encore la présence de ces

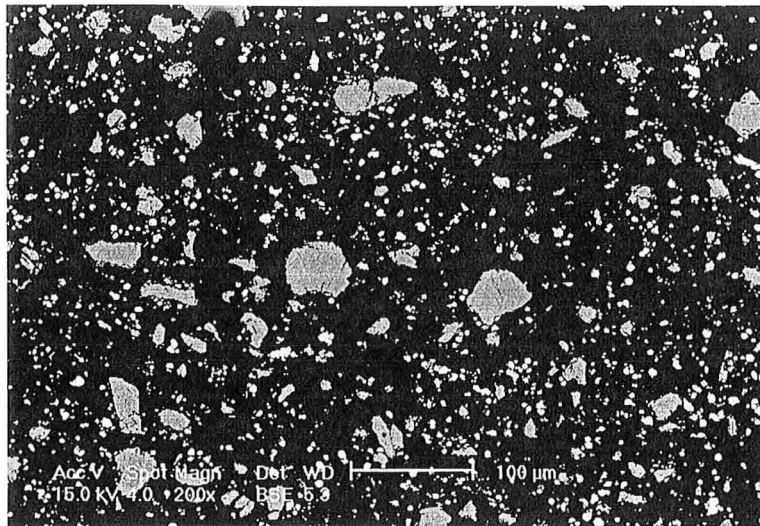
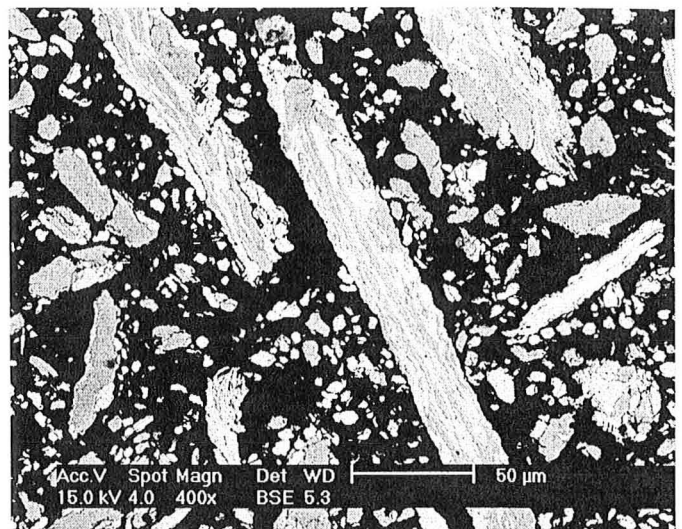


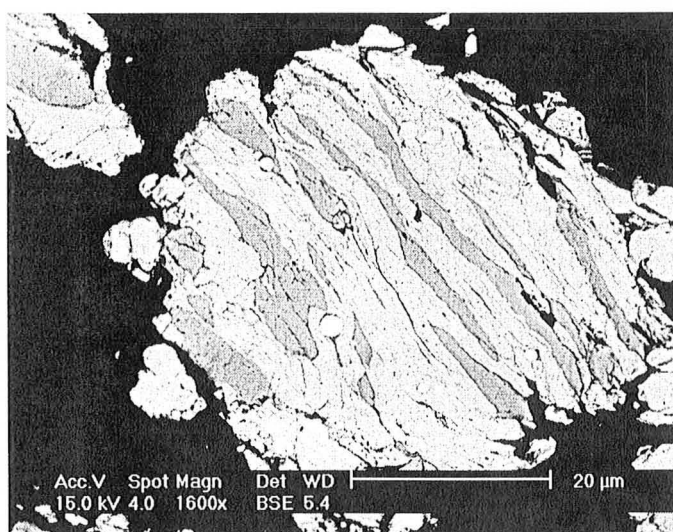
Figure II-13 photo MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  non broyé (Fe en gris clair et V en gris foncé)



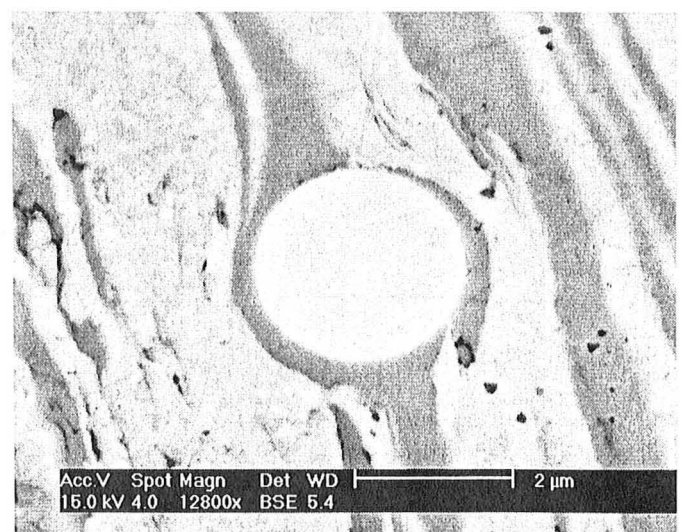
-a-



-b-

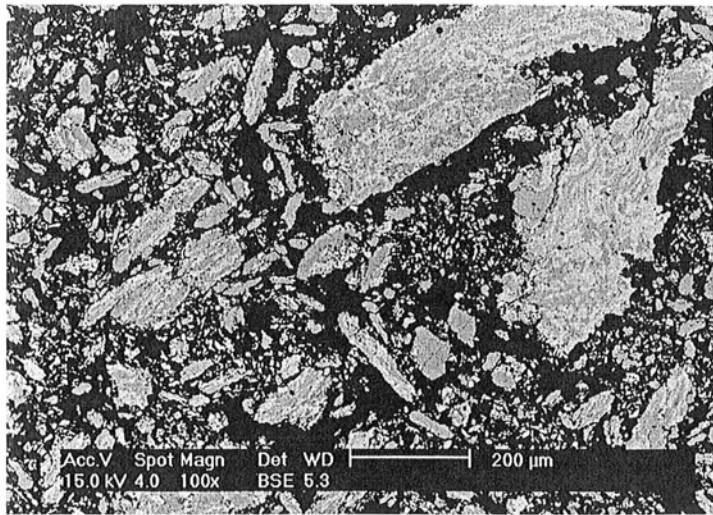


-c-

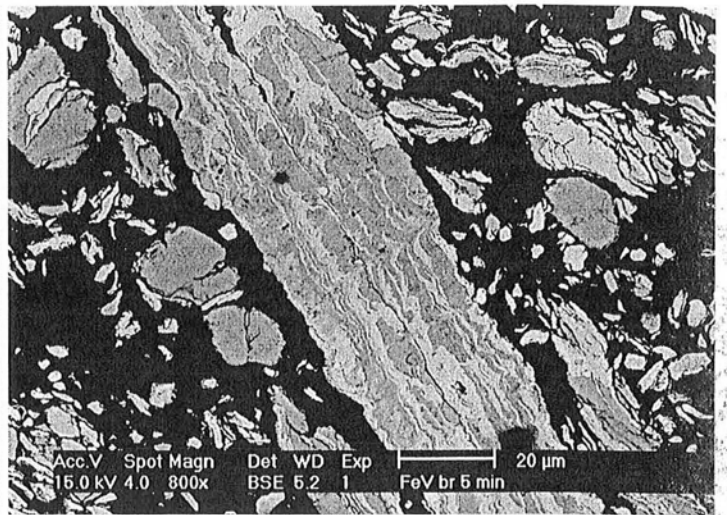


-d-

Figure II-14 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 2 minutes

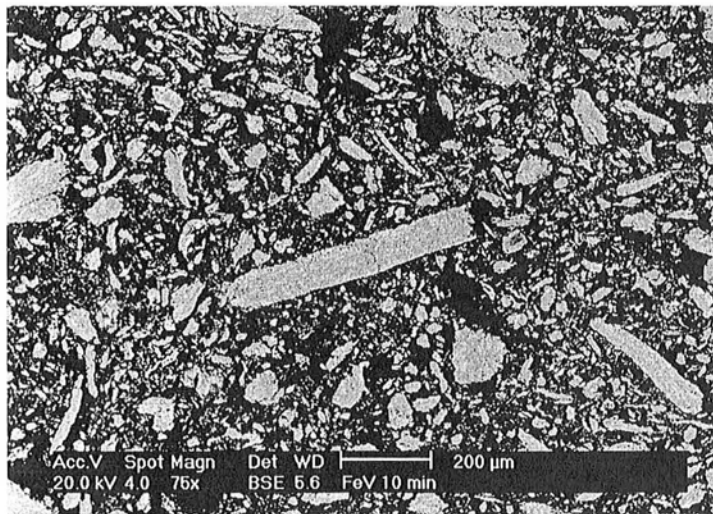


-a-

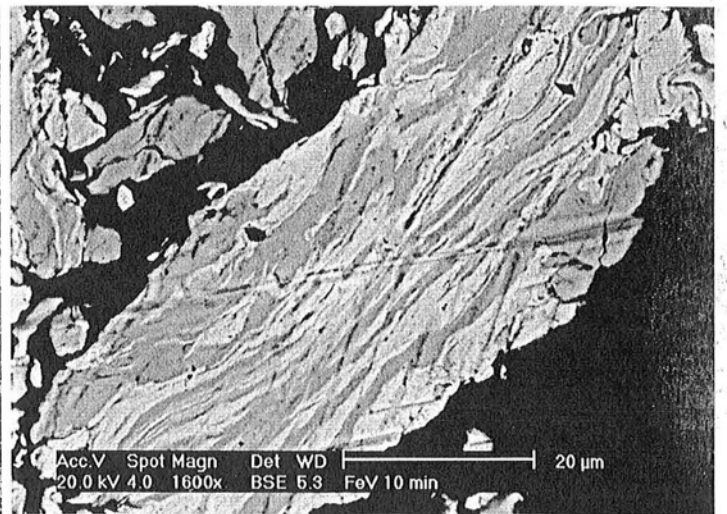


-b-

Figure II-15 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 5 minutes

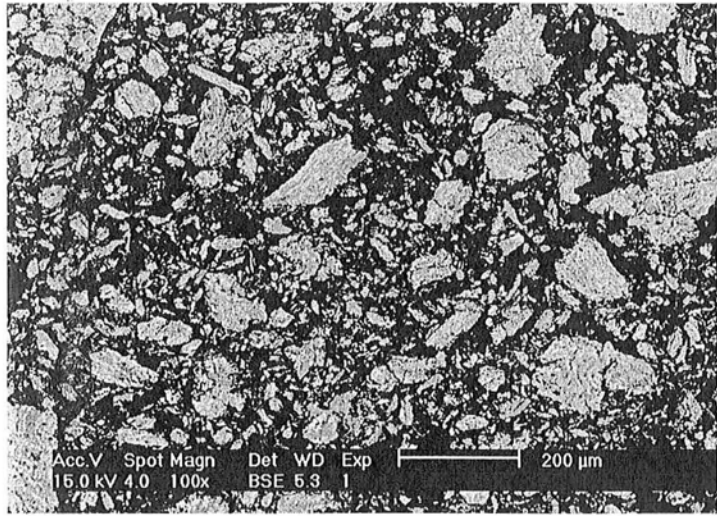


-a-

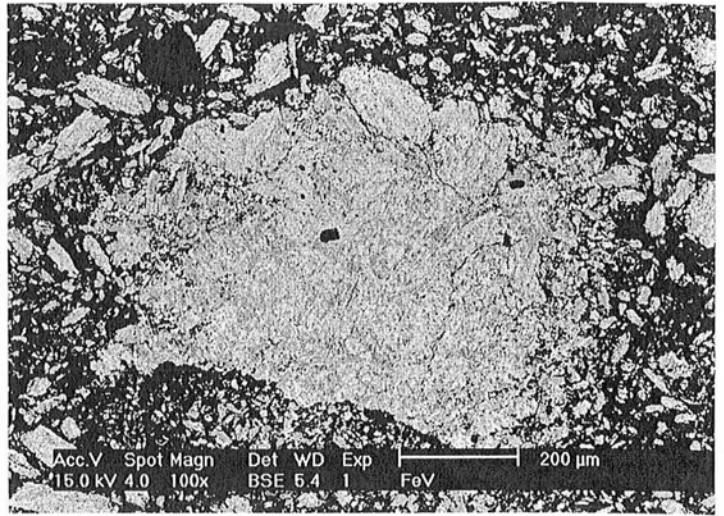


-b-

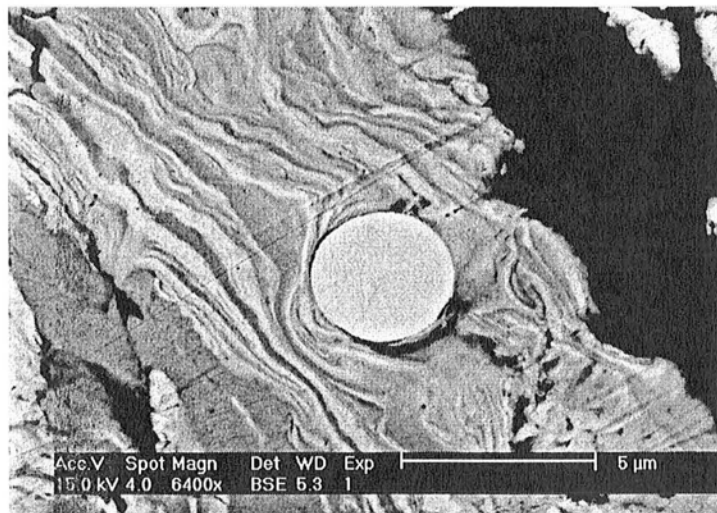
Figure II-16 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 10 minutes



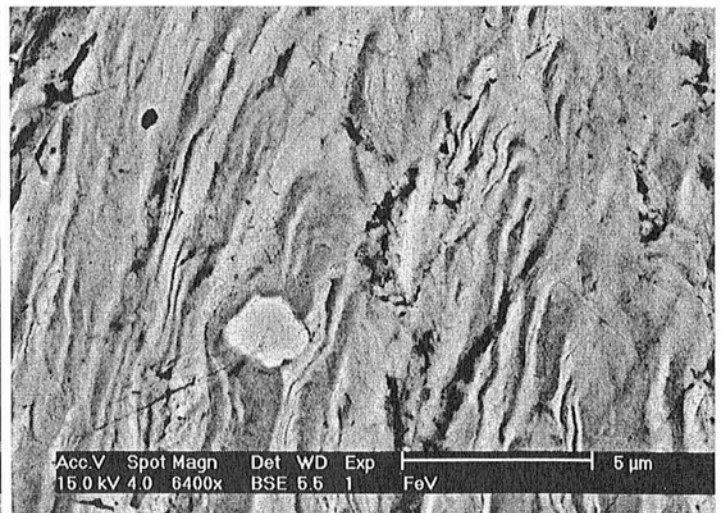
-a-



-b-



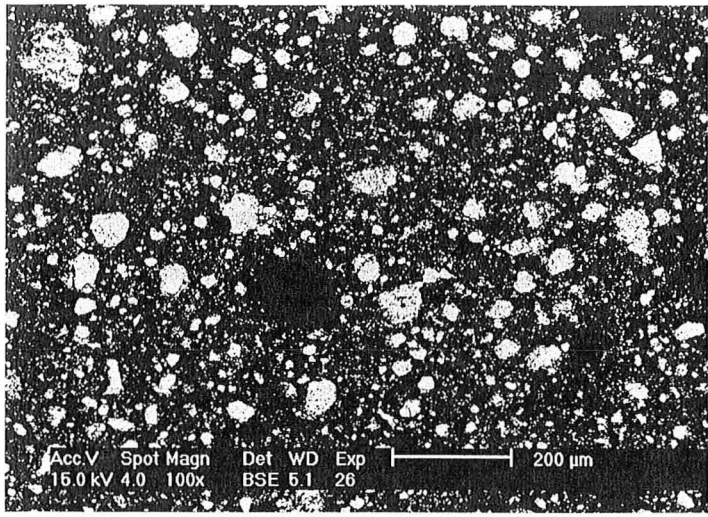
-c-



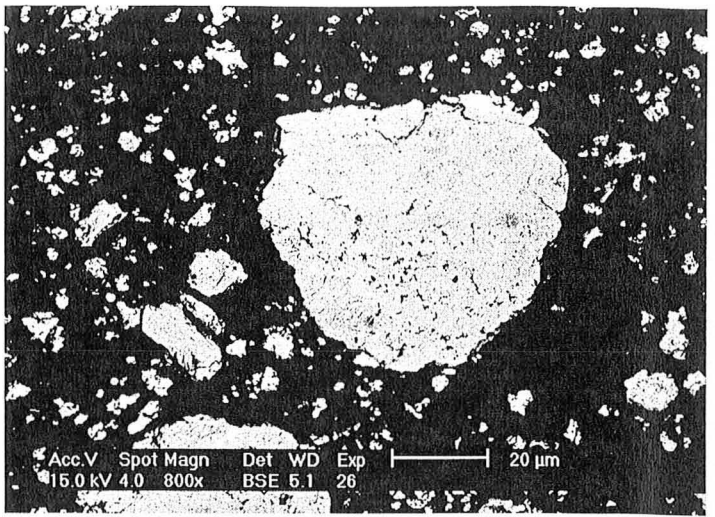
-d-

Figure II-17 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 20 minutes

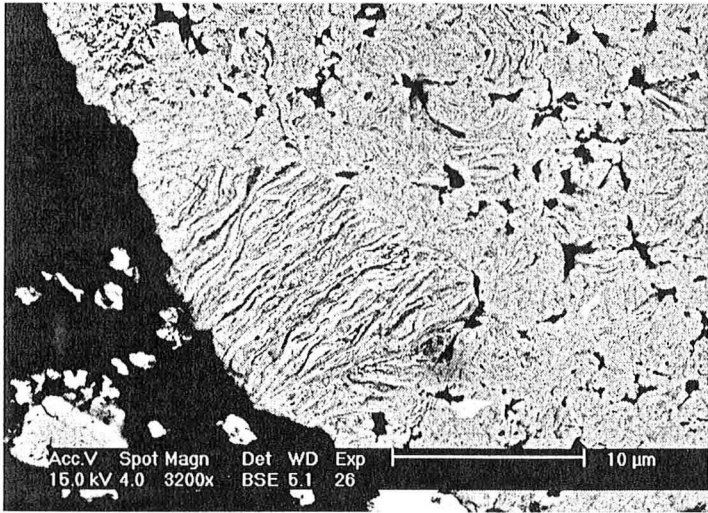




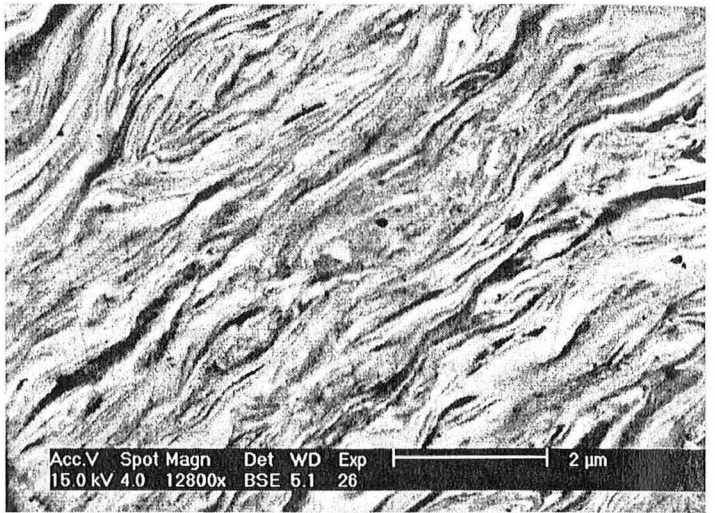
-a-



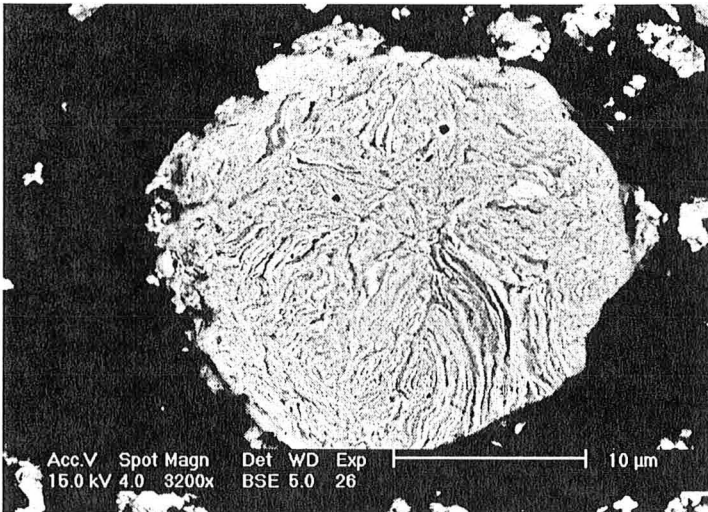
-b-



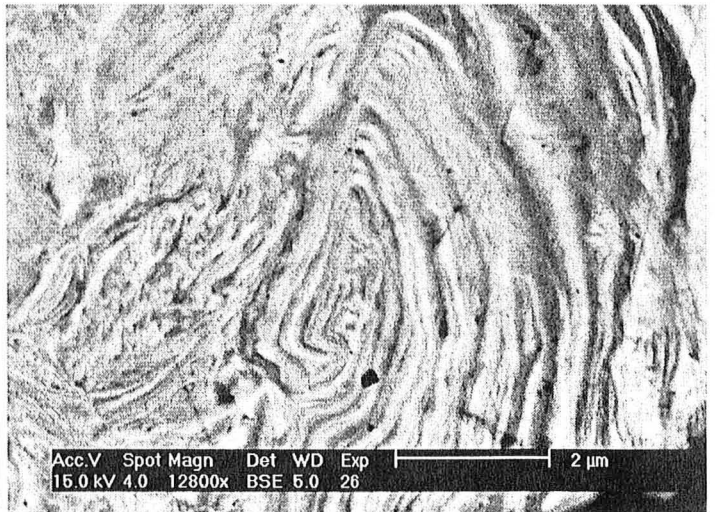
-c-



-d-



-e-



-f-

Figure II-18 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 30 minutes

particules sphériques, de 2-3  $\mu\text{m}$  de diamètre, enrobées entre les lamelles formant les grosses particules (-c-).

Au bout de 30 minutes de broyage, des changements importants se sont produits. Toutes les grosses particules ont disparu ( $> 100 \mu\text{m}$ ), la distribution en taille semble plus resserrée (Figure II-18 -a-). Les particules ont une forme isotrope, on n'observe plus ces "galettes" comme en début de broyage. Les plus grosses des particules sont formées par soudage de plus petites et présentent à la fois des zones denses et des zones poreuses où les petites particules ne semblent se souder qu'à certains endroits (-b- et -c-). On retrouve dans ces sous-particules la structure en lamelles parallèles observée précédemment (-c- et -d-). Les particules plus petites (-e-) sont moins poreuses et présentent une microstructure lamellaire très convoluée. Elles ne sont plus, comme précédemment, formées d'un faisceau unique de lamelles parallèles mais d'un ensemble de faisceaux présentant des orientations différentes et des sortes d'enroulements (-f-).

La microstructure des particules s'homogénéise ensuite progressivement. Au bout d'une heure de broyage, on observe encore une microstructure très fine (Figure II-19 -c-) et l'on identifie encore, par endroits, des faisceaux de lamelles parallèles (-d-).

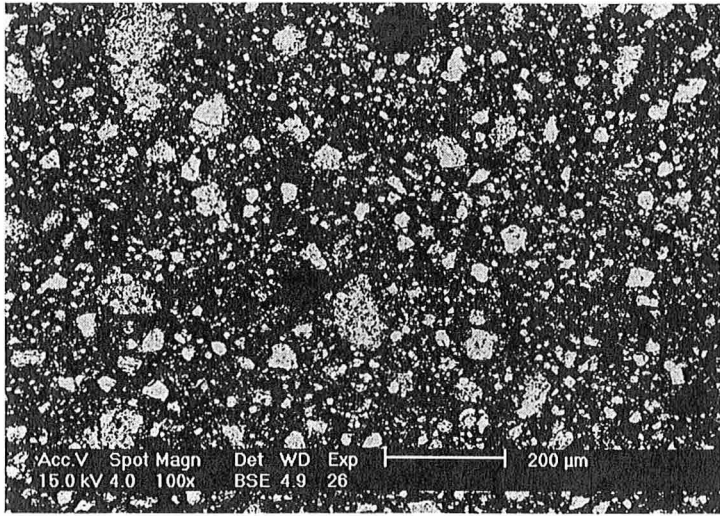
Après un broyage de 3 heures, on ne discerne plus aucune hétérogénéité de composition (Figure II-20). L'aspect des particules a beaucoup changé. Les particules les plus grosses ( $\approx 40\text{-}50 \mu\text{m}$ ) sont formées d'un assemblage plus ou moins compact de particules plus petites ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ), qui, comme on l'avait observé après 30 minutes de broyage, ne se soudent entre elles qu'en certains points et conservent une forme à peu près sphérique. Ces deux types de particules sont probablement les deux populations que l'on observe sur les distributions granulométriques au-delà d'une heure de broyage.

Le même type de morphologie est observé après 4 h de broyage. La morphologie de la particule, figure II-21 -b-, permet de se rendre compte du gradient de contraintes de compression qui s'applique sur l'amas de particules piégé lors d'un choc. Elle présente en effet une partie très dense, fissurée, devenant progressivement de moins en moins dense pour finir en amas de petites particules à peine soudées entre elles.

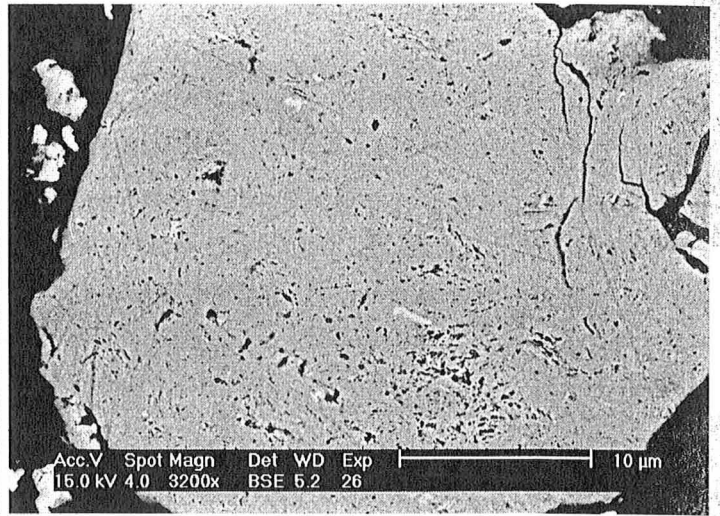
L'épaisseur moyenne des lamelles a été mesurée en fonction du temps de broyage et est reportée sur la figure II-22. Les rapports des épaisseurs  $e(t_b + \Delta t_b) / e(t_b)$  nous renseignent sur les déformations subies par les particules lors des chocs. Un calcul simple permet d'estimer la fréquence de choc subie par une particule donnée :

$$f_p = f \times \frac{V_T}{V_t} \quad \text{II-1}$$

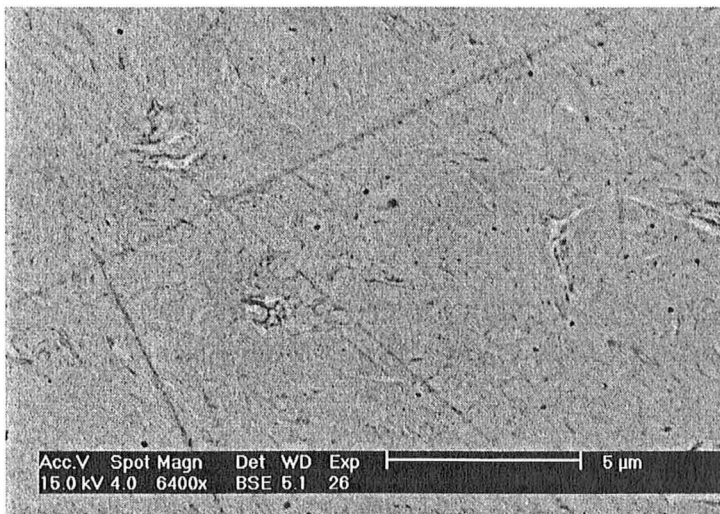
avec  $f$  la fréquence de choc,  $V_T$  le volume total de poudre et  $V_t$  le volume de poudre piégé lors d'un choc.  $V_t$  est estimé de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}^3$  en considérant un choc hertzien<sup>1</sup> et  $V_T \approx 10^{-6} \text{ m}^3$ . La fréquence de choc, dans nos conditions expérimentales, a été évaluée à 175



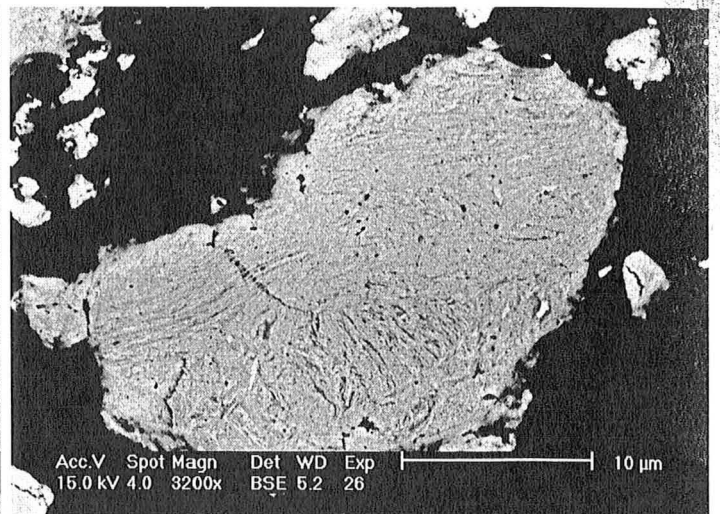
-a-



-b-

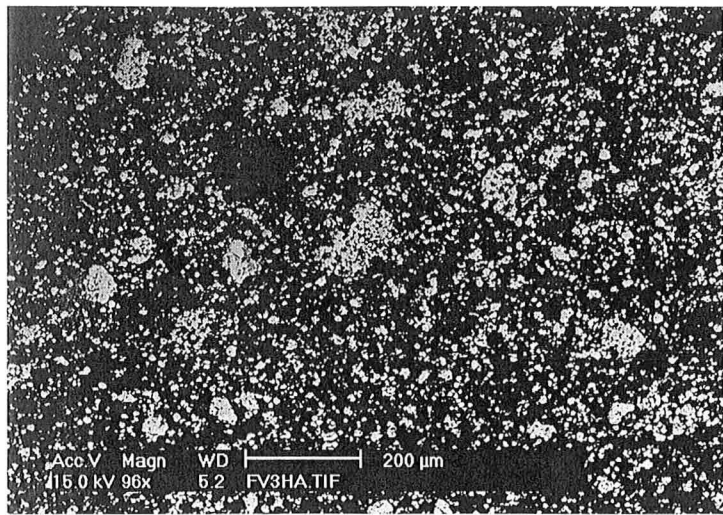


-c-

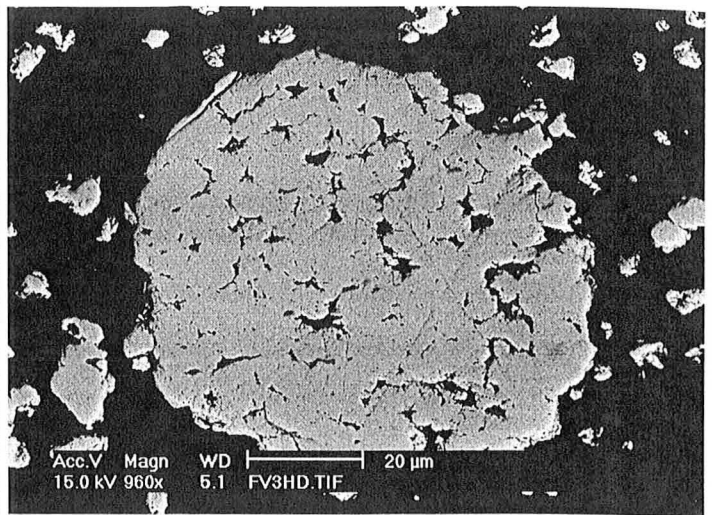


-d-

Figure II-19 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyé 1 heure

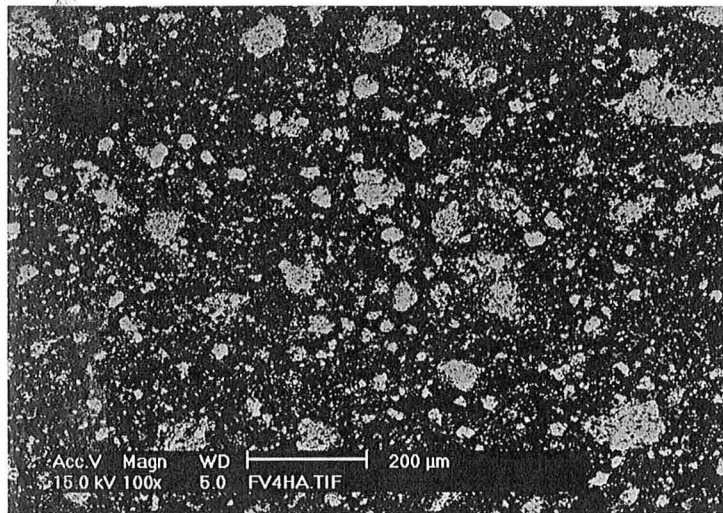


-a-

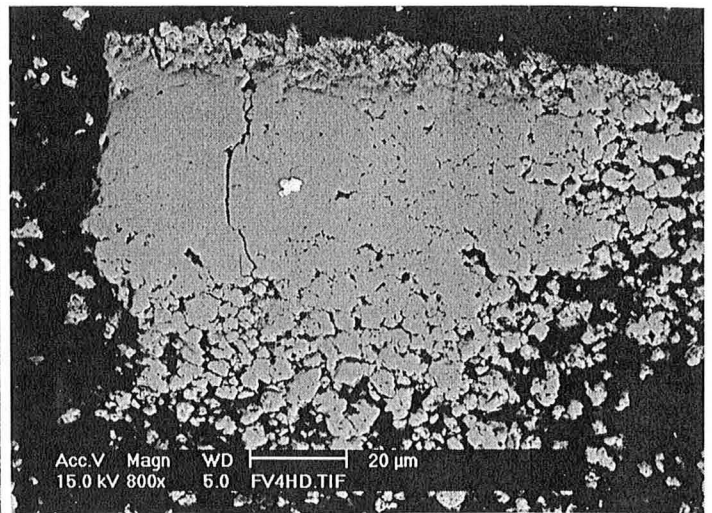


-b-

Figure II-20 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange de poudres  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  broyé 3h



-a-



-b-

Figure II-21 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange de poudres  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  broyé 4h

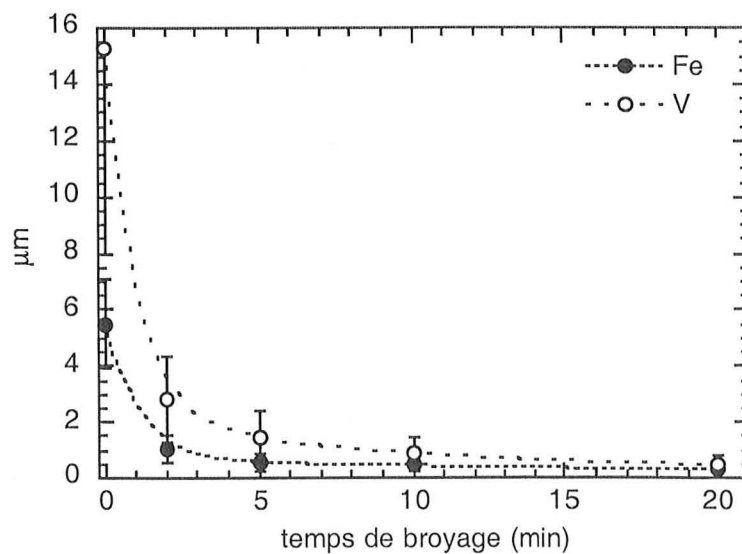


Figure II-22 évolution de l'épaisseur moyenne des lamelles en fonction du temps de broyage. Les barres représentent l'écart type de l'échantillon mesuré (environ 50 lamelles).

Hz<sup>2</sup>. Nous obtenons ainsi une fréquence de choc par particule  $f_p=1,75.10^{-2}$  Hz soit environ un choc par minute.

L'épaisseur des lamelles après n chocs peut s'exprimer de la manière suivante :

$$e(n) = e(0) \times \prod_{i=1}^n (1 - \varepsilon_i) \quad \text{II-2}$$

où  $\varepsilon_i$  est la déformation subie au  $i^{\text{ème}}$  choc. Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les rapports  $e(t_b+\Delta t_b)/e(t_b)$ , pour le fer et le vanadium, ainsi que la déformation moyenne par choc que l'on peut déduire de l'expression II-2 en considérant un choc par minute :

Fe			V		
$e(t_b+\Delta t_b)/e(t_b)$ ( $t_b$ en min)	$\langle \varepsilon \rangle$		$e(t_b+\Delta t_b)/e(t_b)$ ( $t_b$ en min)	$\langle \varepsilon \rangle$	
$e(2)/e(0)$ 0,2	0,55		$e(2)/e(0)$ 0,2	0,55	
$e(5)/e(2)$ 0,5	0,21		$e(5)/e(2)$ 0,5	0,21	
$e(10)/e(5)$ 0,8	0,05		$e(10)/e(5)$ 0,6	0,10	
$e(20)/e(10)$ 0,65	0,05		$e(20)/e(10)$ 0,5	0,07	

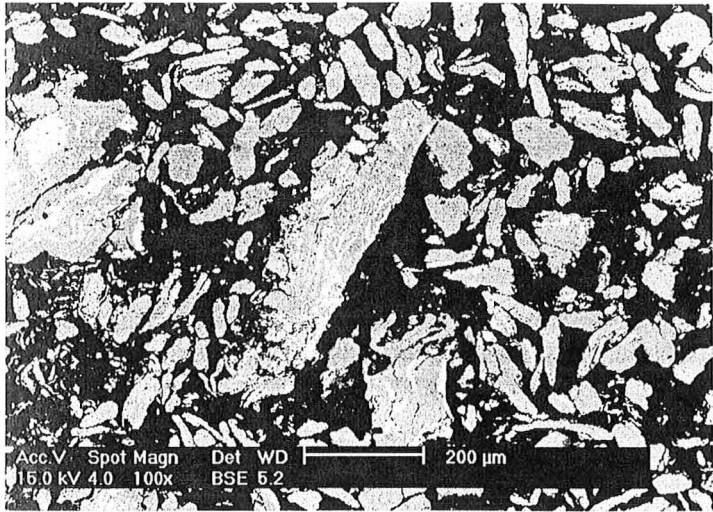
On note que la déformation subie par les particules de poudre lors des chocs diminue rapidement avec le nombre de chocs. Elle est de l'ordre de 50 % lors des deux premiers chocs, diminue à 20 % entre le 2<sup>ème</sup> et le 5<sup>ème</sup> choc et évolue lentement jusqu'à 5 % pour le fer et 7 % pour le vanadium après une dizaine de chocs. Au-delà de 20 minutes de broyage, il n'est plus possible de mesurer de façon correcte l'épaisseur des lamelles.

On peut en conclure que les déformations plastiques sévères subies lors des chocs entraînent un écrouissage du matériau qui se déforme de moins en moins facilement.

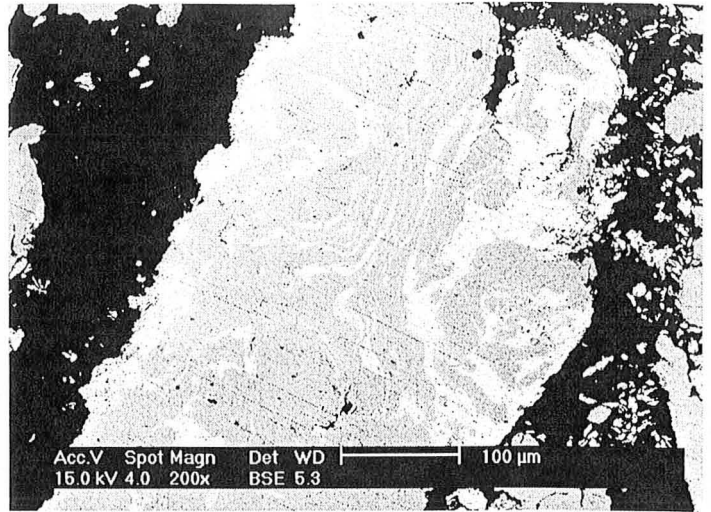
## II.3.2 - SYSTÈME FE-CR

### II.3.2.1 - MÉLANGE I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$

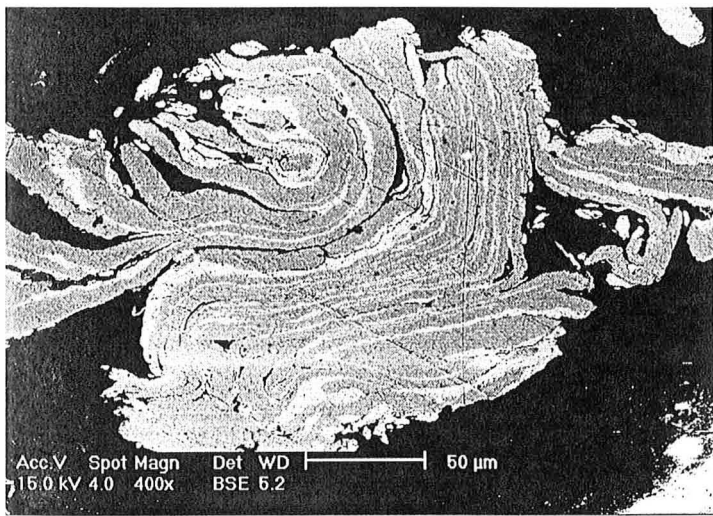
L'évolution de la morphologie et de la microstructure des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  est du même type que celle que l'on observe dans le cas du système Fe-V :



-a-

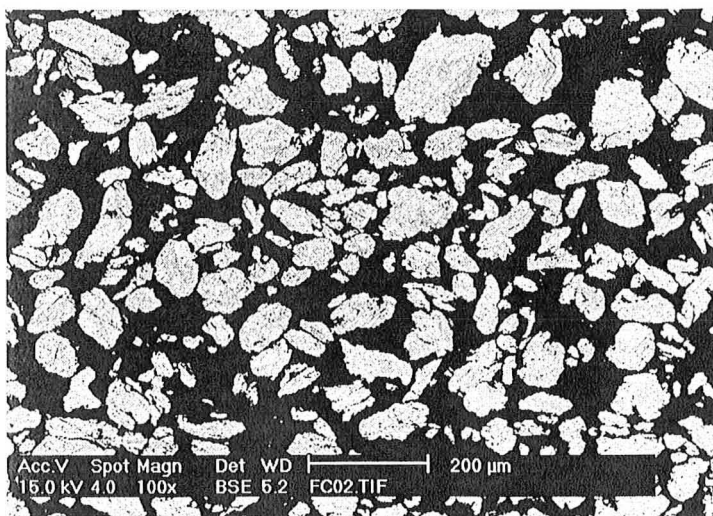


-b-

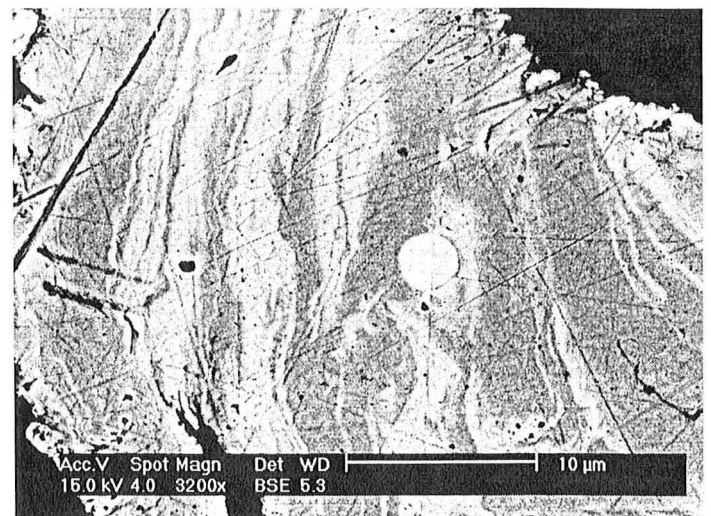


-c-

Figure II-23 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 6 minutes (Fe en gris clair et Cr en gris foncé)

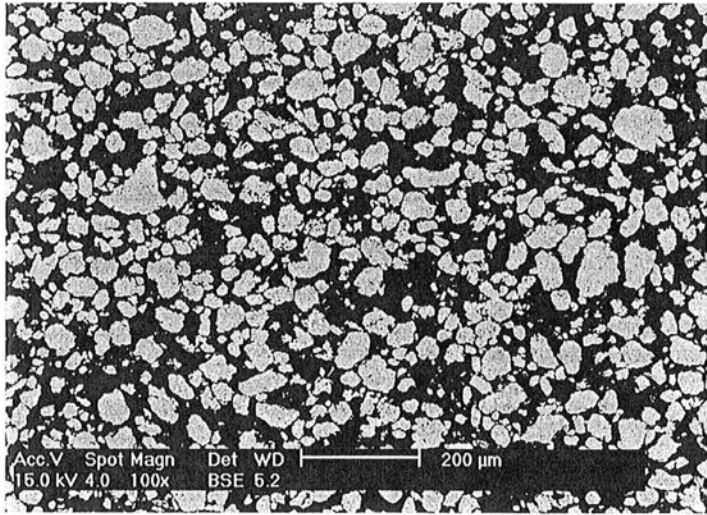


-a-

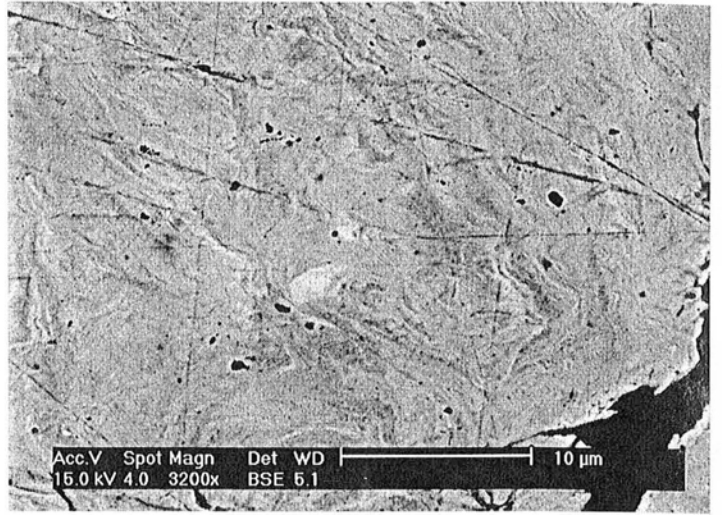


-b-

Figure II-24 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 25 minutes

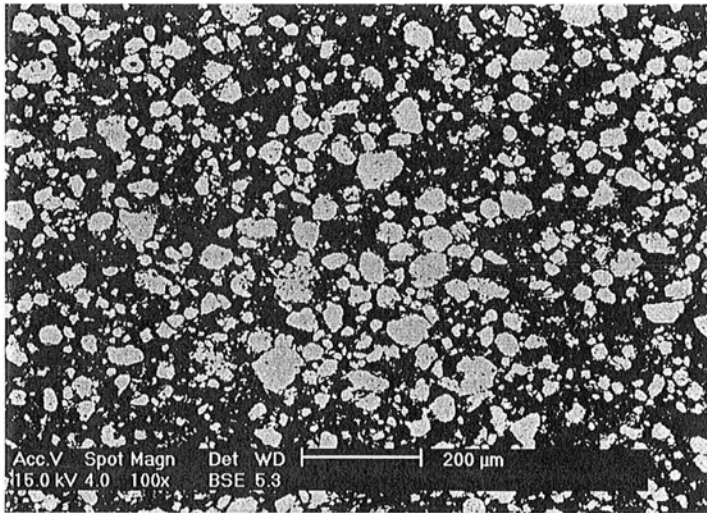


-a-

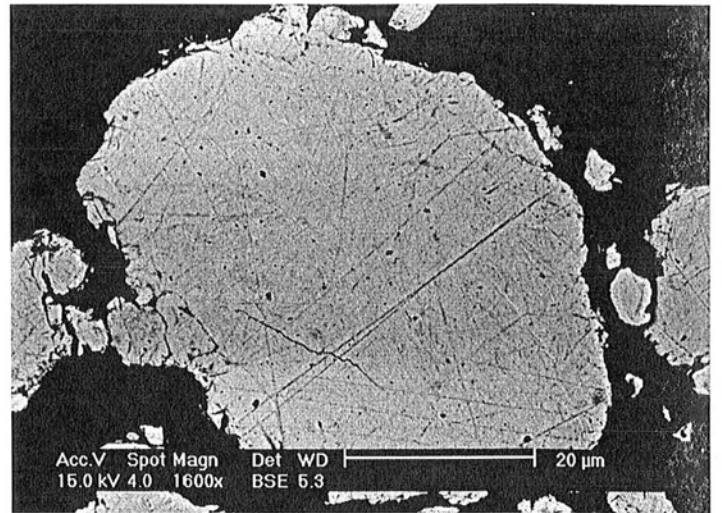


-b-

Figure II-25 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 1h30



-a-



-b-

Figure II-26 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 3h

- formation, dans les premières minutes du broyage, de très grosses particules en "galettes" (Figure II-23 -a- et -b-) présentant une microstructure lamellaire (-c-)
- disparition des très grosses particules et affinement de cette structure en lamelles parallèles (Figure II-24). On observe encore une fois ces particules parfaitement sphériques, de quelques micromètres de diamètre, au sein des grosses particules (-b-)
- évolution vers des particules de formes isotropes, de distribution de taille plus resserrée, et présentant une microstructure très convoluée (Figure II-25) qui progressivement devient homogène (Figure II-26).

### II.3.2.2 - MÉLANGE II- $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$

La morphologie des poudres élémentaires a énormément évolué durant les 8 h de pré-broyage. Le chrome présente une grande quantité de très petites particules provenant probablement de la fracture de particules plus grosses devenues fragiles après les fortes déformations plastiques subies lors des chocs. Le fer, quant à lui, a vu sa taille moyenne augmentée par les phénomènes de soudage (Figure II-27).

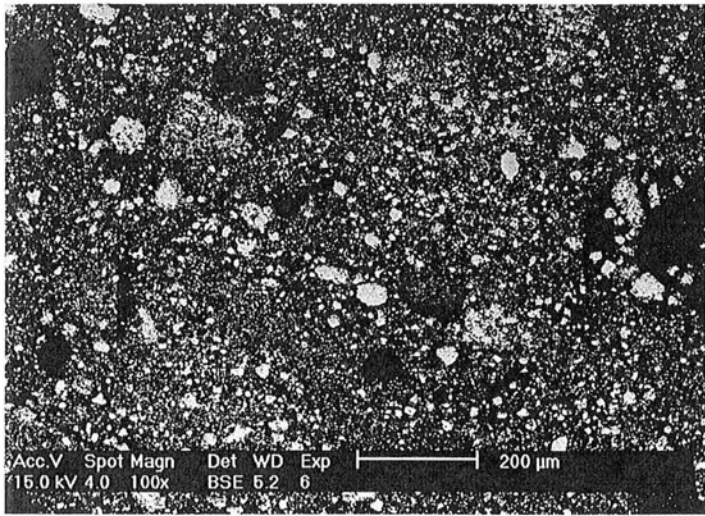
Après 6 min de broyage, on ne retrouve pas les très grosses particules observées dans les premières minutes du broyage "classique" (Figure II-28 -a-). Des particules se forment par soudage, mais elles sont plus petites ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) et présentent une microstructure globulaire, les particules de fer se retrouvant enrobées par une agglomération de particules de chrome plus petites (-b-). Ces particules de chrome ne semblent pas subir de déformations mais se souder seulement à certains endroits en gardant leur forme initiale (Figure II-29 -c-), comme dans le cas du système Fe-V après 30 minutes de broyage. On retrouve cependant la forme en "galette" observée précédemment (-b-). Progressivement, ces particules deviennent moins poreuses, le fer se déformant et remplissant les interstices entre les particules de chrome (Figure II-30 -b- et -c-). Au bout de 1h30, la microstructure des particules est encore très hétérogène (Figure II-31 -b-) et paraît homogène après 4h30 de broyage (Figure II-32 -b-).

En accord avec l'étude granulométrique, on observe peu de variation de la distribution en taille des particules. Même après un broyage de 4h30, il reste une grande quantité de très petites particules.

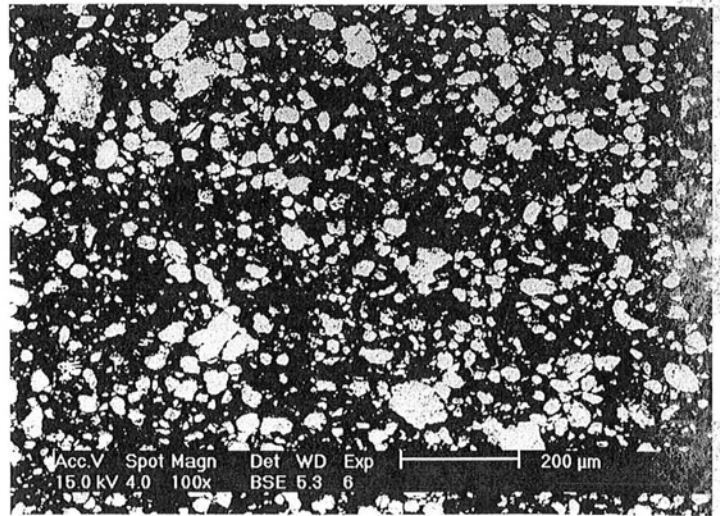
On ne retrouve pas les petites particules de fer sphériques que l'on observait dans les autres systèmes. Ceci confirme bien qu'elles proviennent probablement de la poudre de fer élémentaire et pas d'une pollution par la jarre.

Les rayures que l'on observe proviennent du polissage des échantillons.



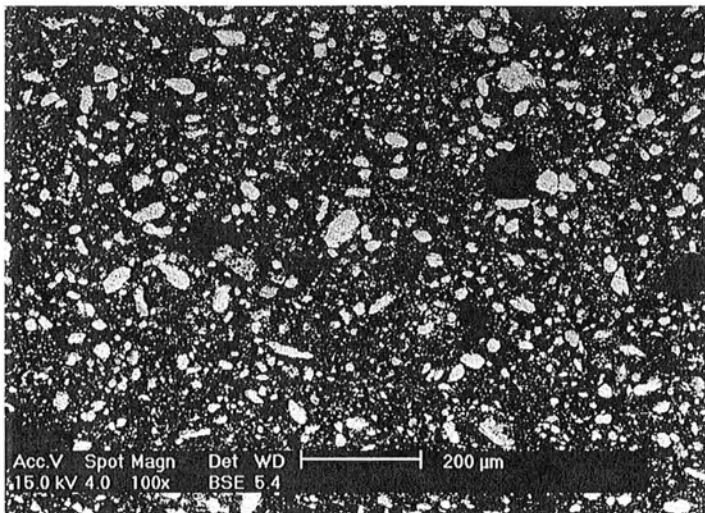


-a-

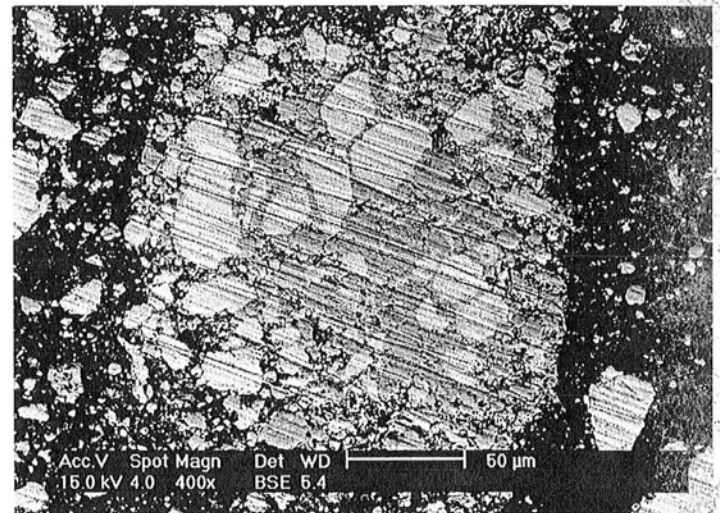


-b-

Figure II-27 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) des poudres élémentaires de chrome (a) et de fer (b) broyées 8 h

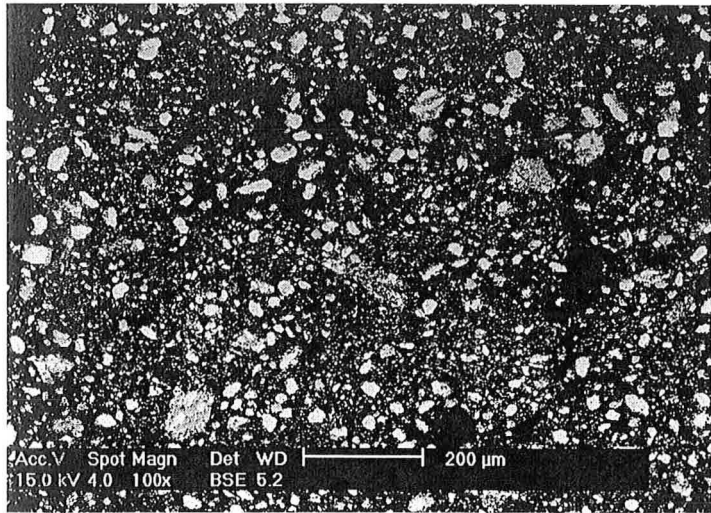


-a-

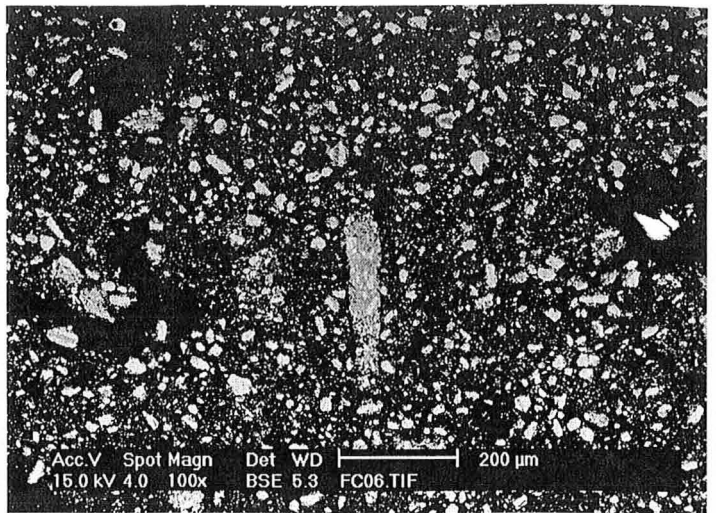


-b-

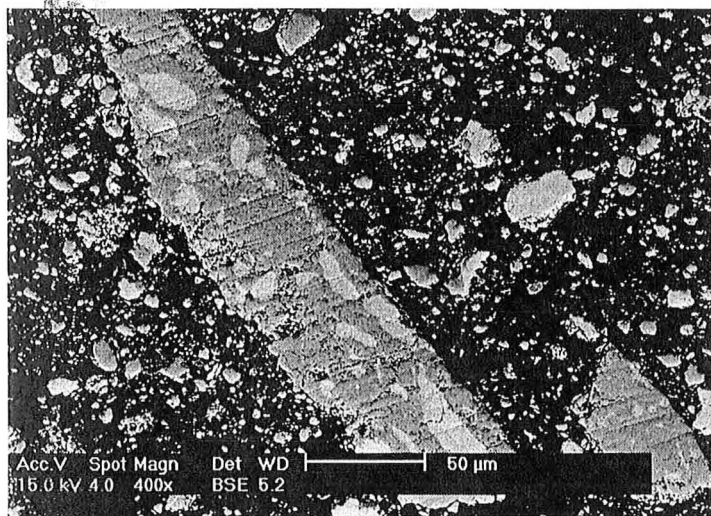
Figure II-28 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange, de poudres pré-broyées,  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 6 minutes



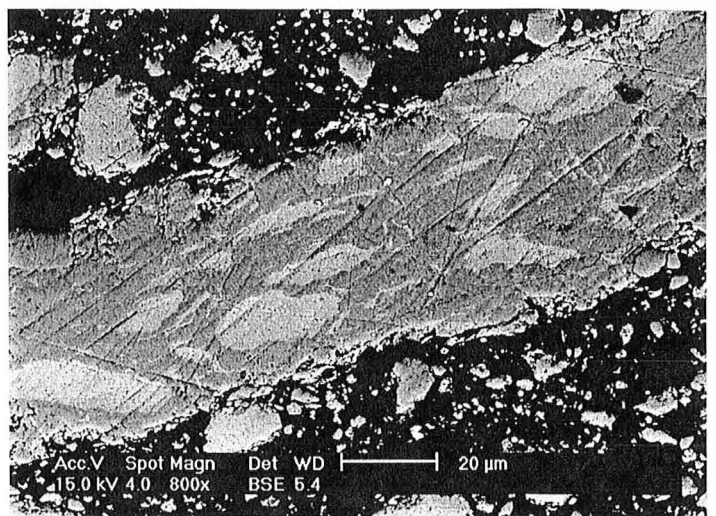
-a-



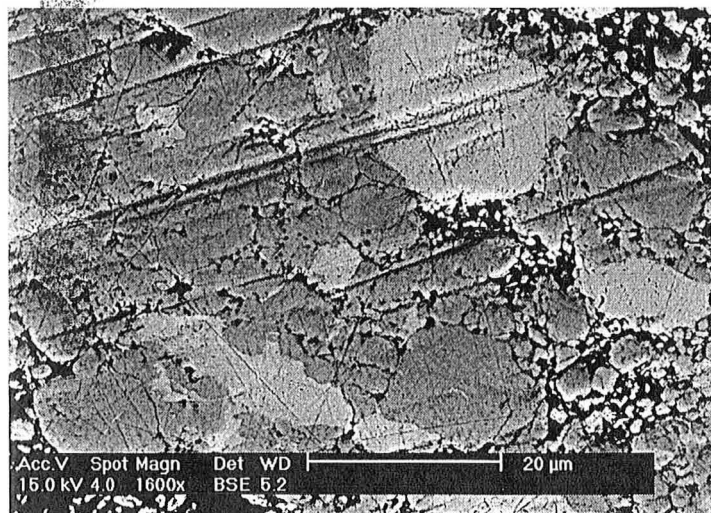
-a-



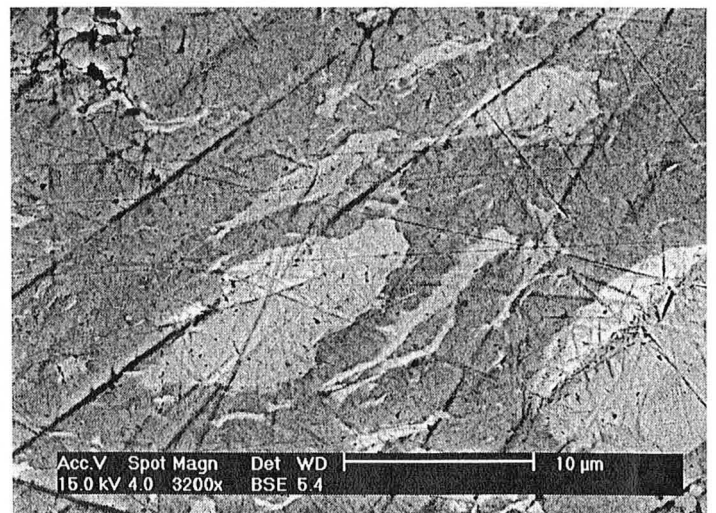
-b-



-b-



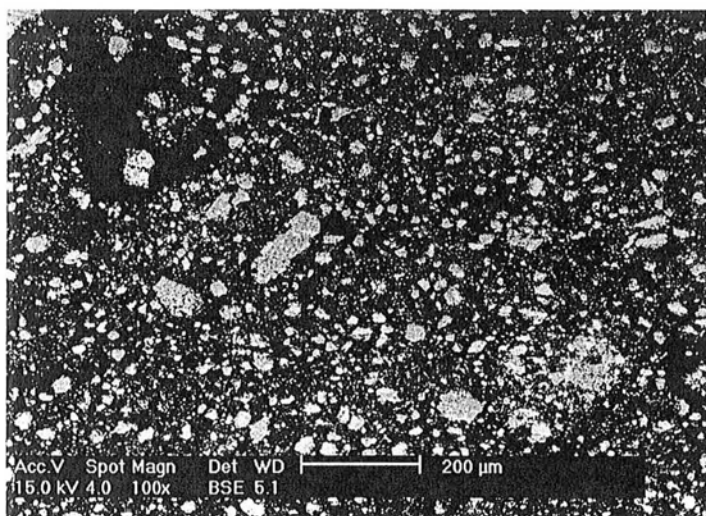
-c-



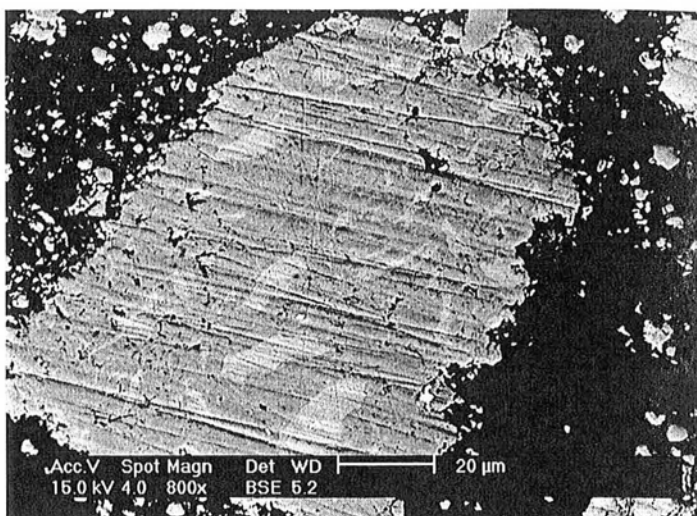
-c-

Figure II-29 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange, de poudres pré-broyées,  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 12 minutes

Figure II-30 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange, de poudres pré-broyées,  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 25 minutes

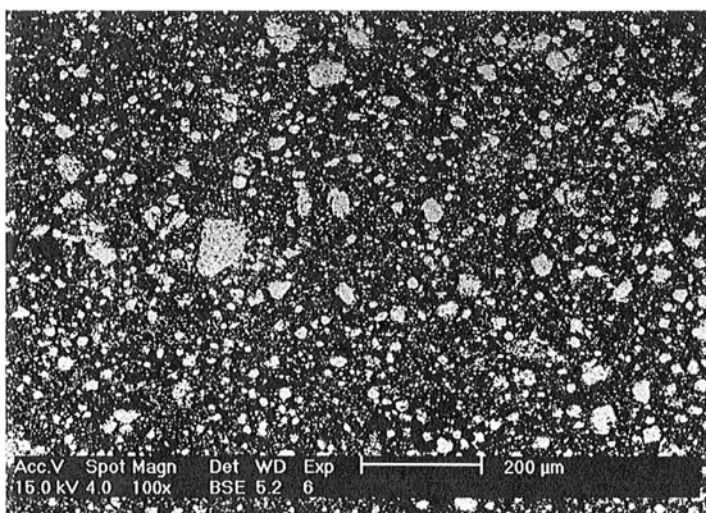


-a-

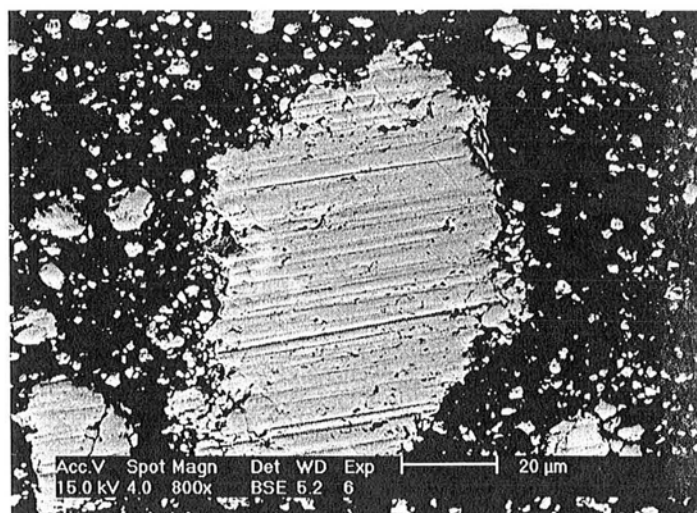


-b-

Figure II-31 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange, de poudres pré-broyées,  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 1 h 30



-a-



-b-

Figure II-32 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange, de poudres pré-broyées,  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 4 h 30

### II.3.3 - SYSTÈME FE-MO

Le système Fe-Mo est de type lamellaire (Figure II-33 -a-), comme Fe-V et Fe-Cr, et présente le même type d'évolution de la morphologie et de la microstructure au cours du broyage.

On retrouve encore les particules sphériques, observées précédemment, au sein des grosses particules (-a-). La photo -b- est particulièrement intéressante car elle nous montre ce qui semble être une partie d'un de ces cylindres de poudre, piégé lors d'un choc, décrit par Maurice et Courtney<sup>3</sup>. Les dimensions, environ 300  $\mu\text{m}$  de hauteur et 600  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont tout à fait compatibles avec l'ordre de grandeur,  $10^{-4}$  m, donné par leurs calculs.

On peut voir sur la figure II-34 -a- le caractère fragile des particules de poudre parcourues de fissures.

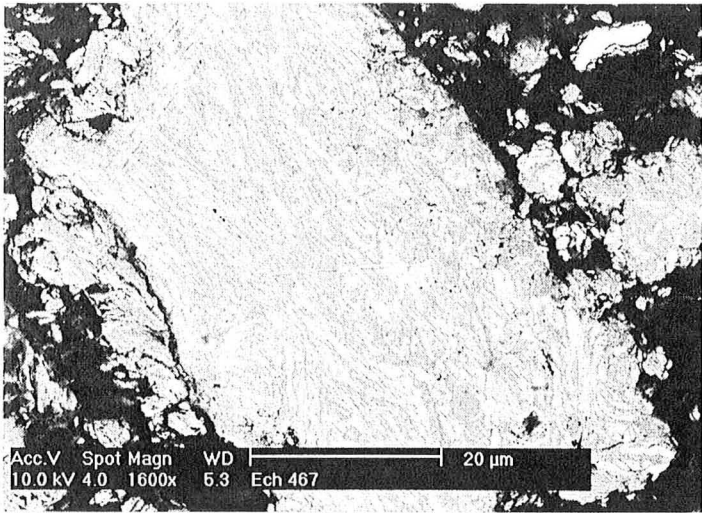
Comme dans le cas du système Fe-V, on identifie encore, à la périphérie des grosses particules présentant principalement une microstructure isotrope, des faisceaux de lamelles parallèles, vestiges des particules se formant en début de broyage (Figure II-35). Après 3 heures de broyage, la microstructure présente encore des hétérogénéités très fines, à la limite de résolution du microscope (Figure II-36).

### II.3.4 - SYSTÈME FE-MN

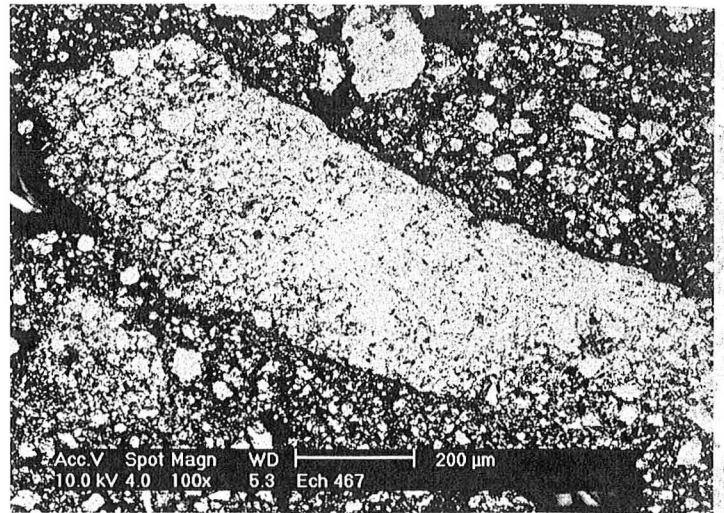
Dans le cas du système Fe-Mn, nous n'avons pas pu utiliser, comme pour les autres systèmes, l'imagerie par électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique, en raison du trop faible écart entre les numéros atomiques du fer et du manganèse. Nous avons donc couplé, à une image en électrons secondaires montrant la morphologie des particules, des images X du fer et du manganèse, afin de mettre en évidence la microstructure.

On remarque tout de suite que cette microstructure n'est pas de type lamellaire mais plutôt globulaire, les petites particules de Mn se retrouvant enrobées dans une matrice de Fe (Figure II-37 et Figure II-38). Ce comportement se comprend très bien par le caractère fragile du manganèse qui, par sa structure cristallographique, tient plus de l'intermétallique que du métal. Ce type de microstructure a déjà été observé dans d'autres systèmes, tel que Ge-Si<sup>4</sup>, présentant au moins un élément fragile,

La morphologie des particules est très semblable à celle des particules du mélange Fe-Cr de poudres pré-broyées. On retrouve de grosses particules poreuses formées du soudage plus ou moins dense de particules plus petites.

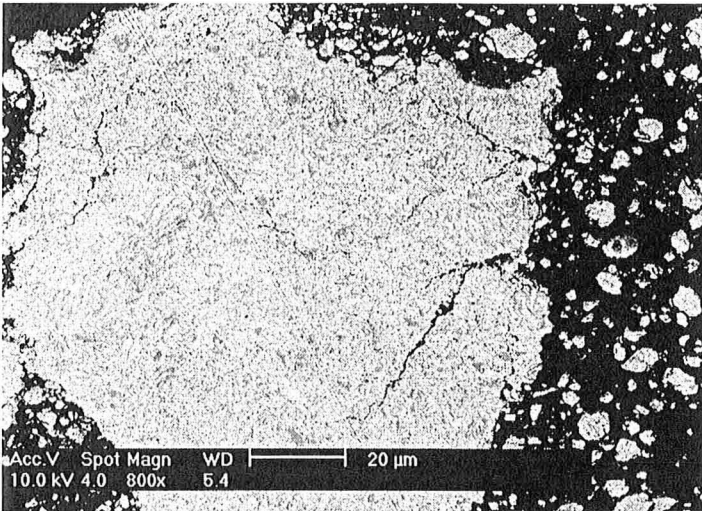


-a-

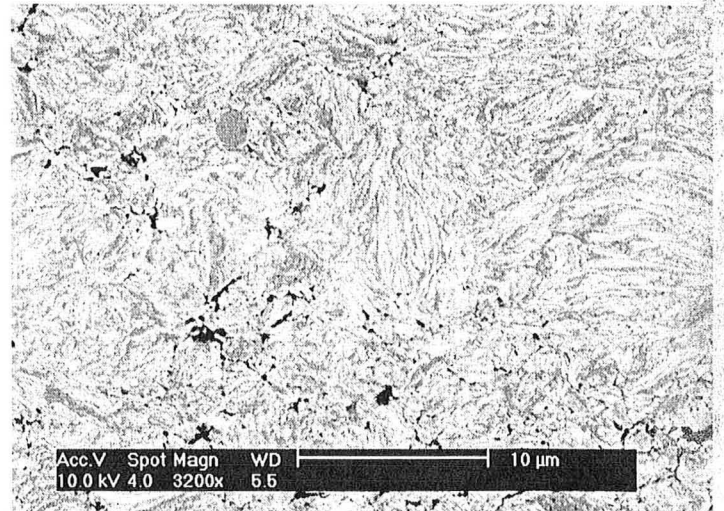


-b-

Figure II-33 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  broyé 30 minutes (Fe en gris foncé et Mo en gris clair)



-a-



-b-

Figure II-34 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  broyé 1 h

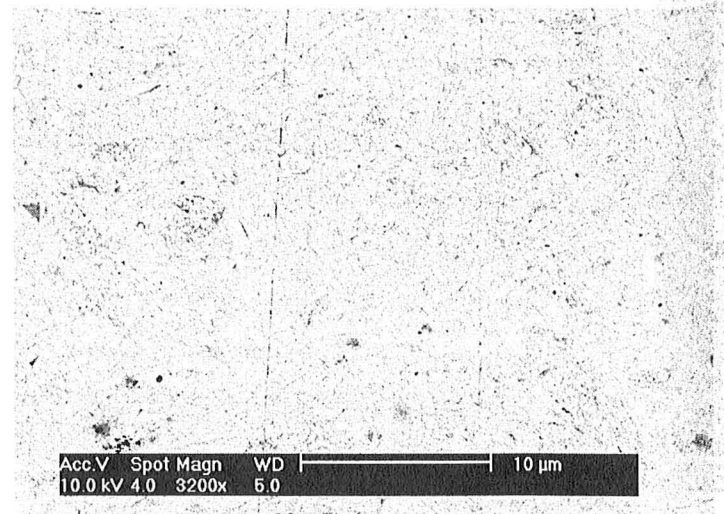
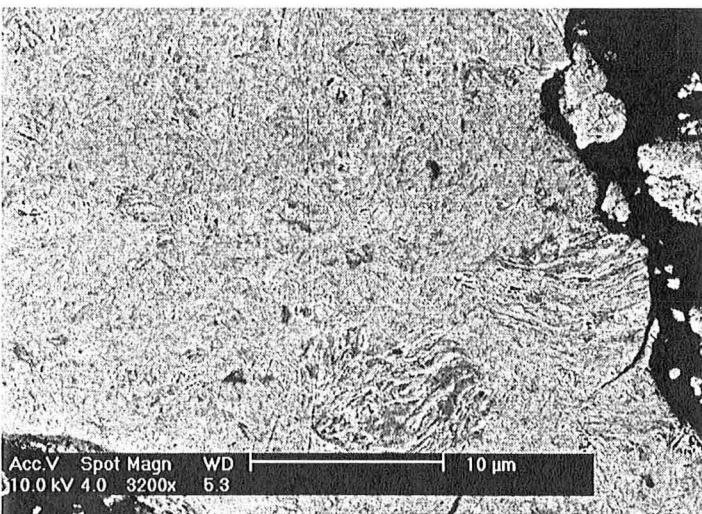
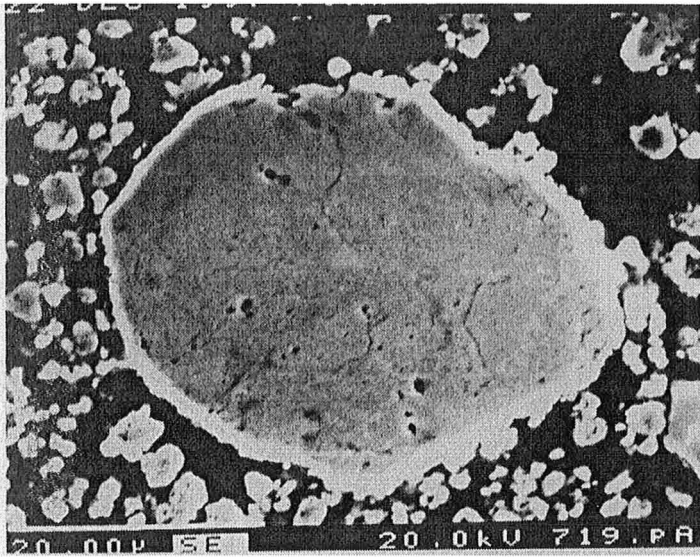
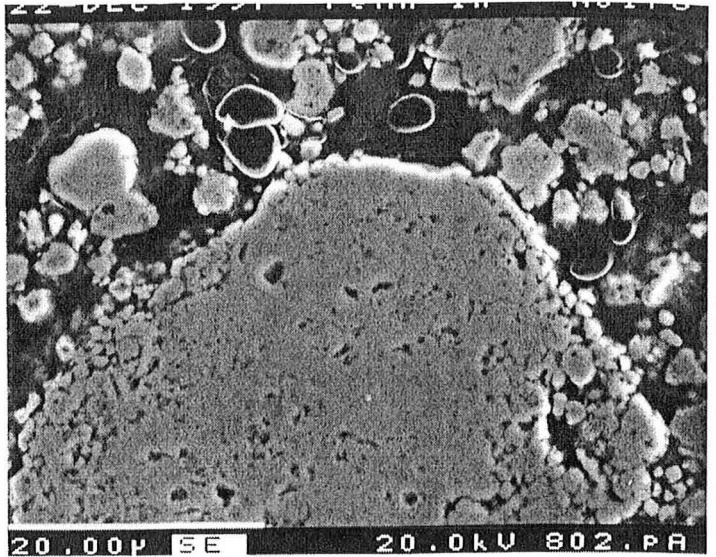


Figure II-35 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'une particule de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  broyé 2 h

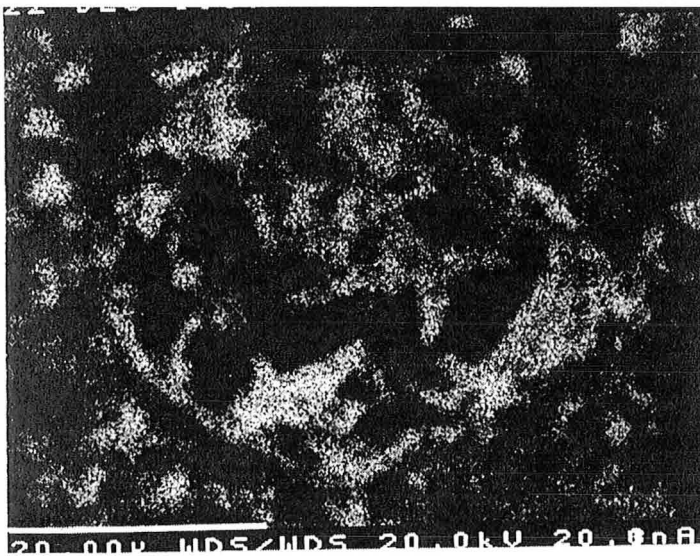
Figure II-36 photos MEB (*électrons rétrodiffusés avec contraste de numéro atomique*) d'une particule de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  broyé 3 h



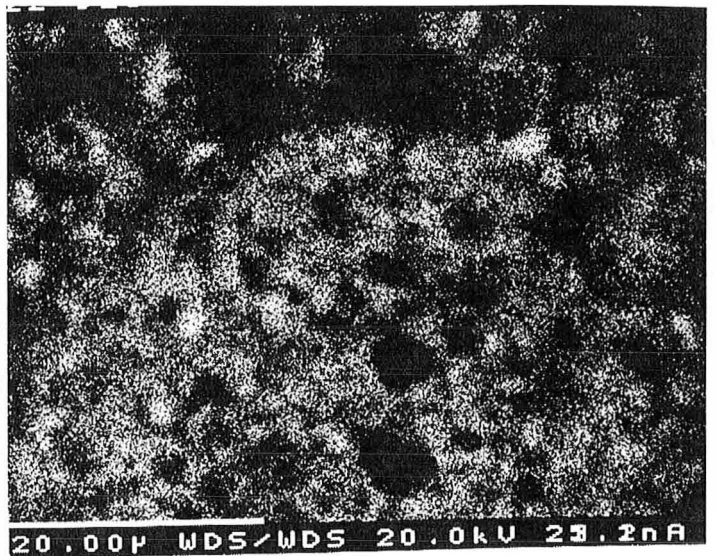
-a-



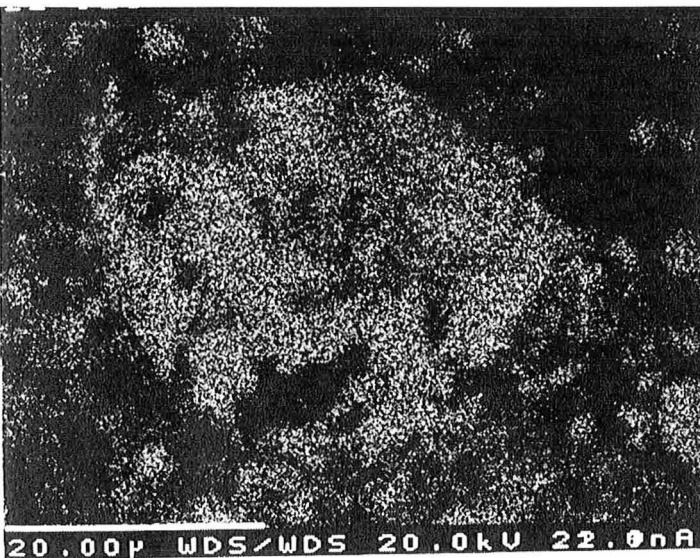
-a-



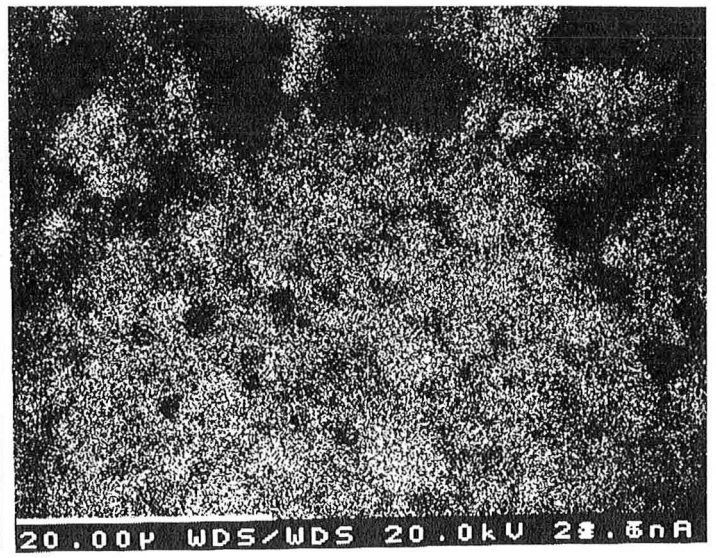
-b- Fe



-b- Fe



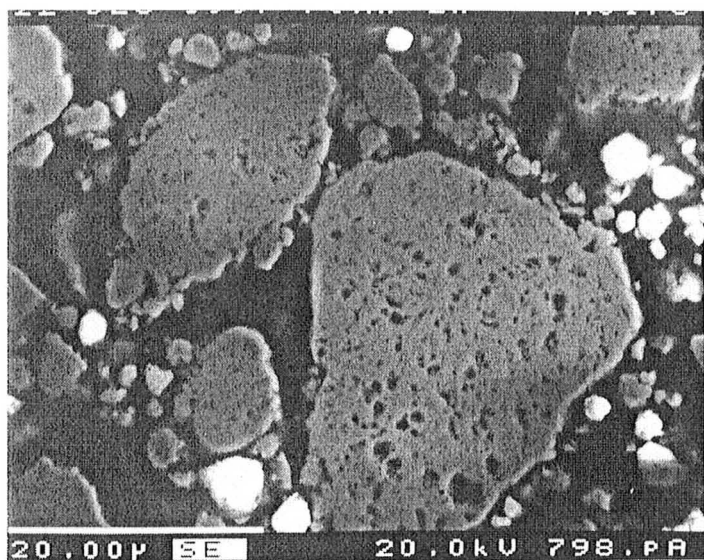
-c- Mn



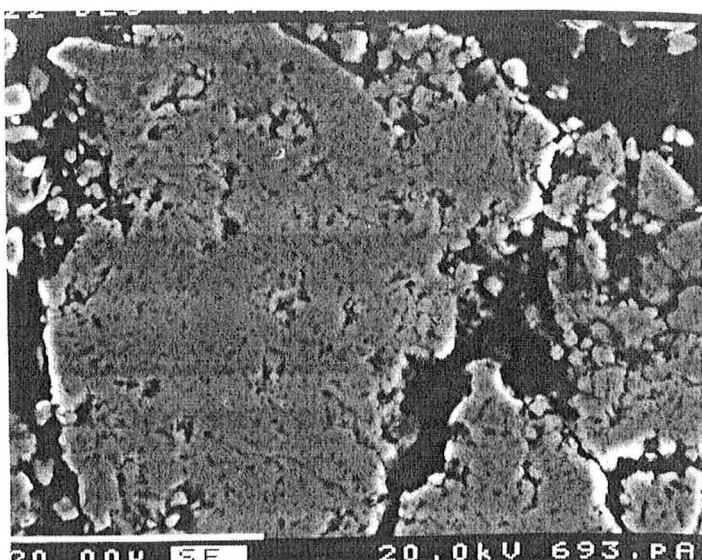
-c- Mn

Figure II-37 photos MEB (électrons secondaires -a-) et images X du fer (-b-) et du manganèse (-c-) de particules de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  broyé 30 minutes (La barre blanche en bas à gauche de chaque photo représente  $20\ \mu\text{m}$ ).

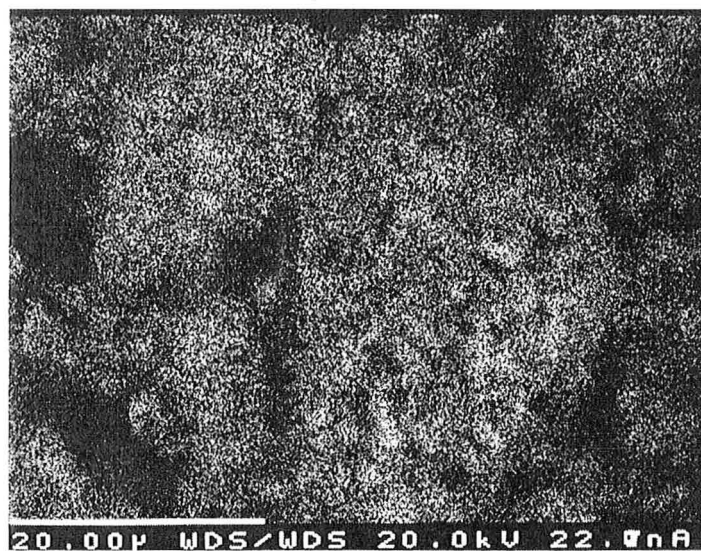
Figure II-38 photos MEB (électrons secondaires -a-) et images X du fer (-b-) et du manganèse (-c-) de particules de poudre d'un mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  broyé 1 h



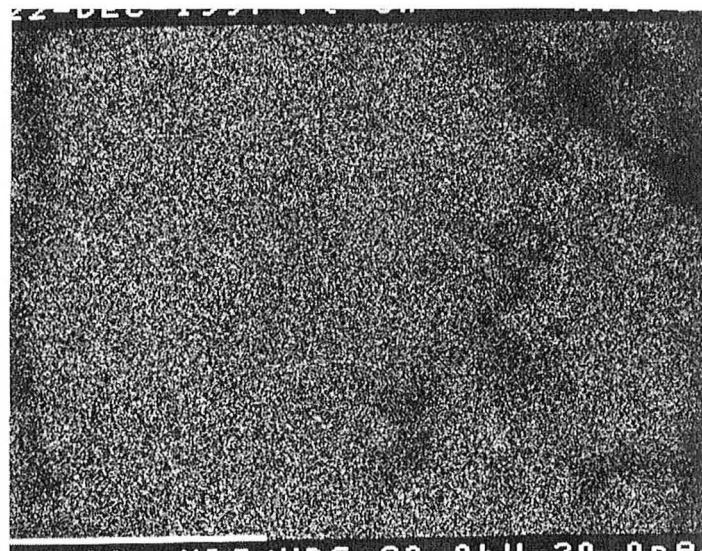
-a-



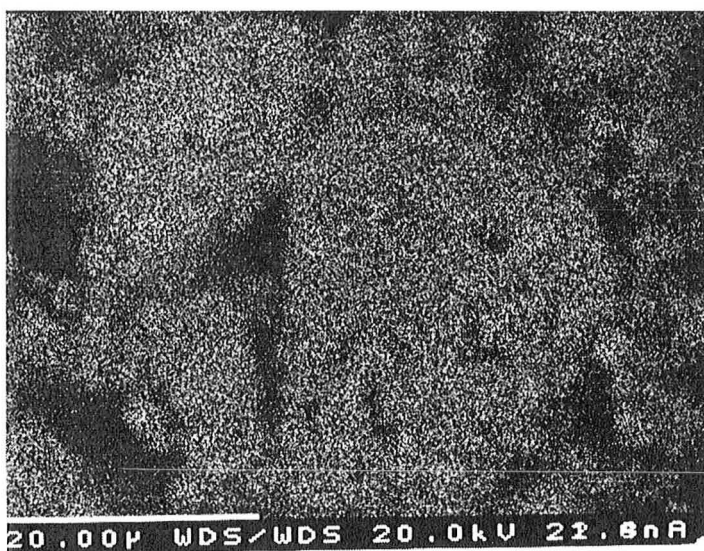
-a-



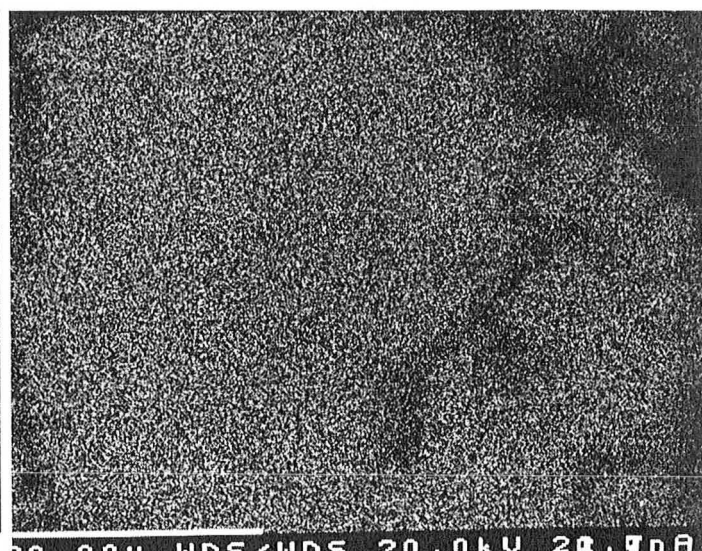
-b- Fe



-b- Fe



-c- Mn



-c- Mn

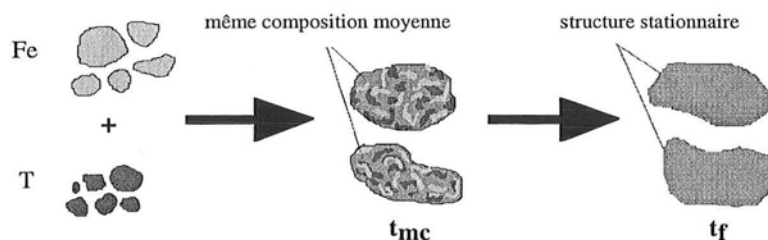
Figure II-39 photos MEB (électrons secondaires -a-) et images X du fer (-b-) et du manganèse (-c-) de particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  broyé 2h

Figure II-40 photos MEB (électrons secondaires -a-) et images X du fer (-b-) et du manganèse (-c-) de particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  broyé 3h

Au bout de 2 h de broyage (Figure II-39) on note encore des hétérogénéités de composition qui ne sont plus détectables après 3 h de broyage (Figure II-40).

## II.4 - MICROSONDE

Nous avons mesuré, pour chaque système, la composition moyenne d'une vingtaine de particules en fonction du temps de broyage. Nous avons ainsi pu mesurer ce que nous appellerons par la suite le "temps de mélange chimique" ( $t_{mc}$ ) défini comme étant le temps de broyage nécessaire pour que chaque particule de poudre atteigne une composition moyenne égale à la composition initiale du mélange.  $t_{mc}$  est le temps minimum nécessaire, mais pas forcément suffisant, pour atteindre un état stationnaire. Cela signifie que les particules de poudre peuvent avoir toutes la même composition moyenne mais présenter une microstructure, chimiquement et/ou structuralement hétérogène, qui continue à évoluer. Nous pouvons schématiser  $t_{mc}$  et  $t_f$ , le temps minimum pour atteindre cet état stationnaire, de la manière suivante :



Les figures II-41, II-42, II-43, II-44 et II-45 représentent respectivement les distributions de composition moyenne des particules de poudre des mélanges  $Fe_{0.50}V_{0.50}$ ,  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ ,  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  pré-broyé,  $Fe_{0.67}Mo_{0.33}$  et  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  pour différents temps de broyage. Dans tous les cas, on note un resserrement progressif de la distribution autour de la composition moyenne. Les vitesses de ce "mélange chimique" sont du même ordre de grandeur dans tous les systèmes à l'exception du mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  de poudres pré-broyées. Le pré-broyage des poudres initiales a eu pour effet de ralentir la cinétique d'échange de matière entre les particules.



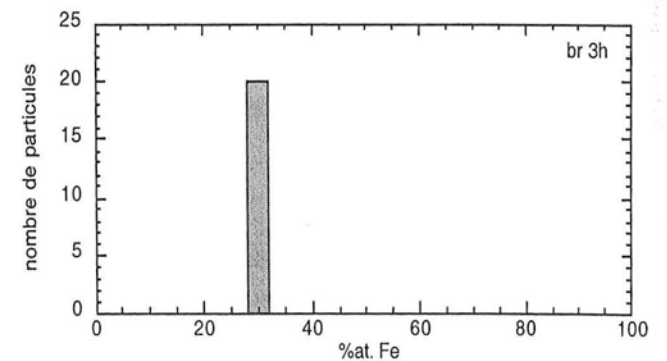
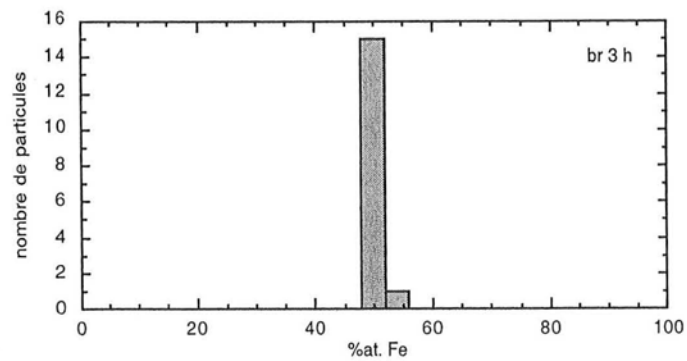
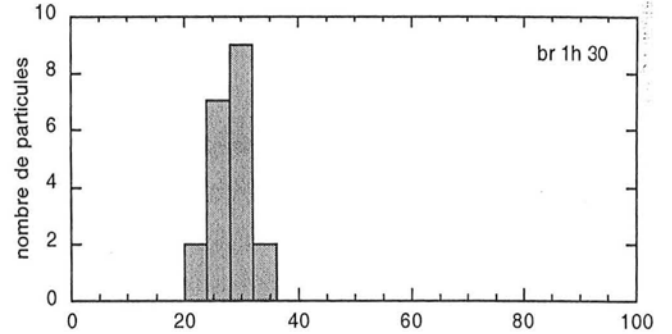
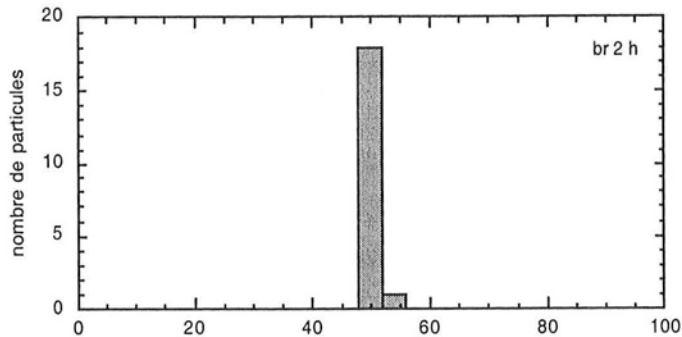
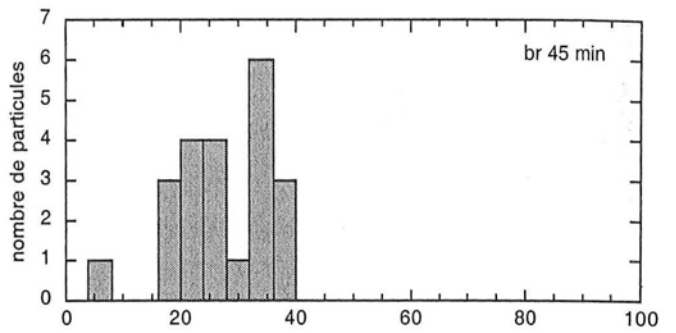
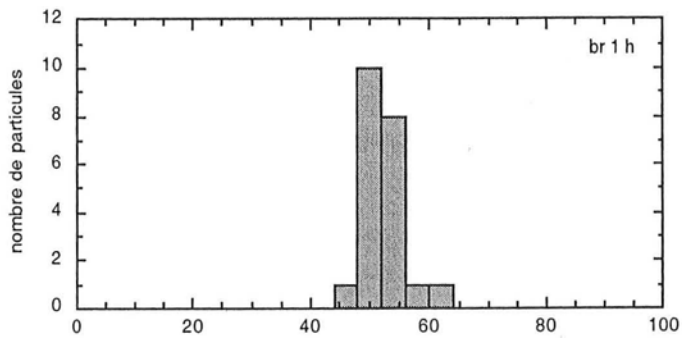
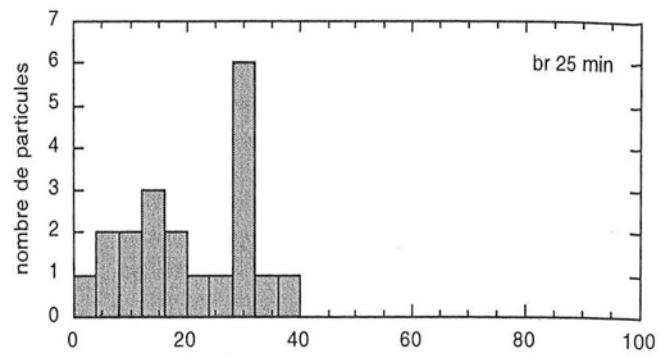
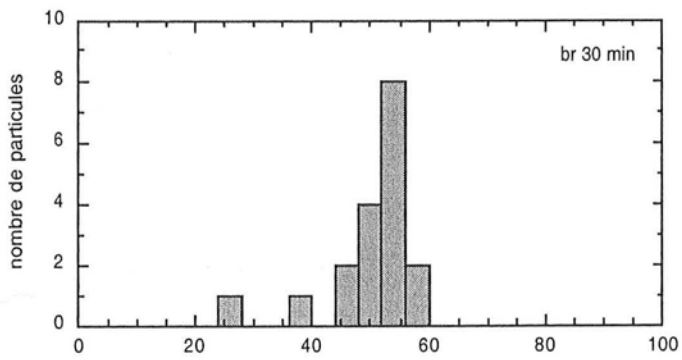


Figure II-41 distribution de composition moyenne des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  pour différents temps de broyage

Figure II-42 distribution de composition moyenne des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  pour différents temps de broyage

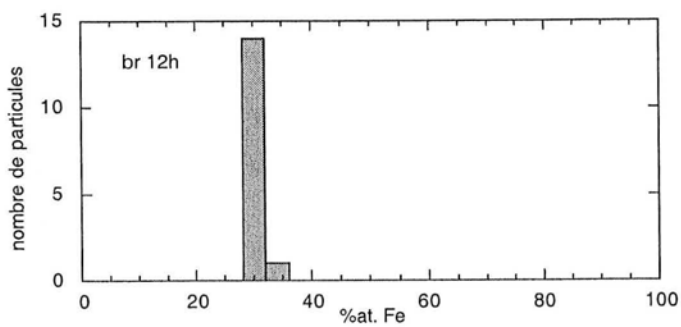
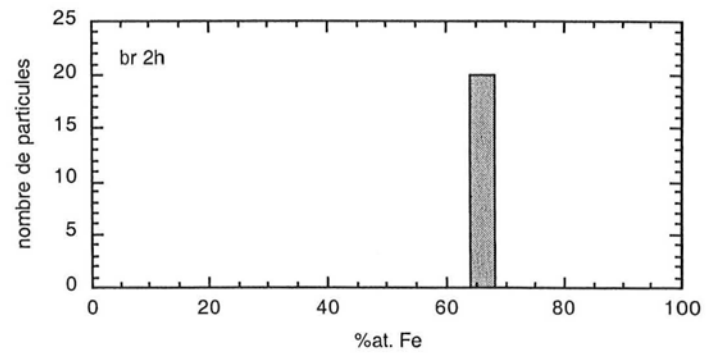
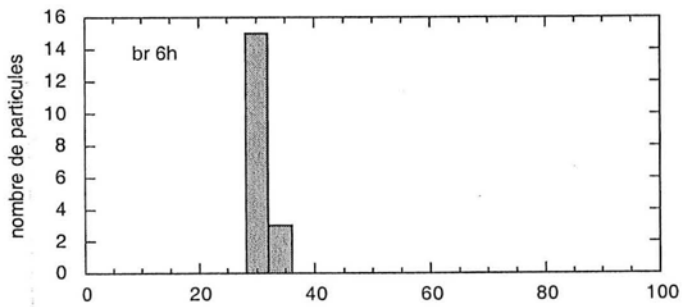
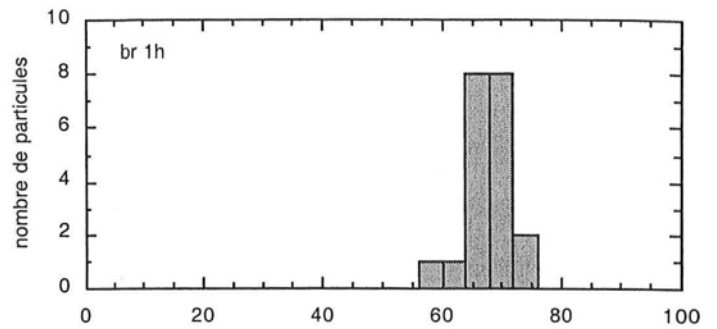
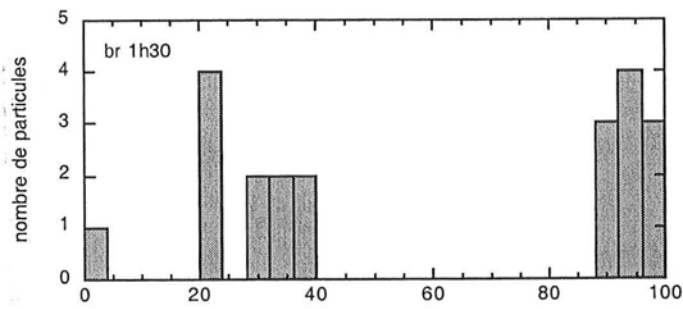
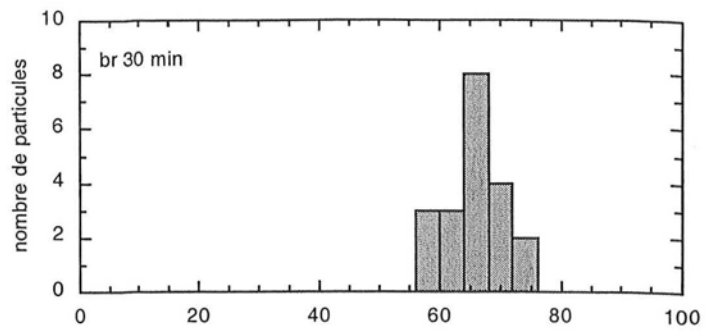
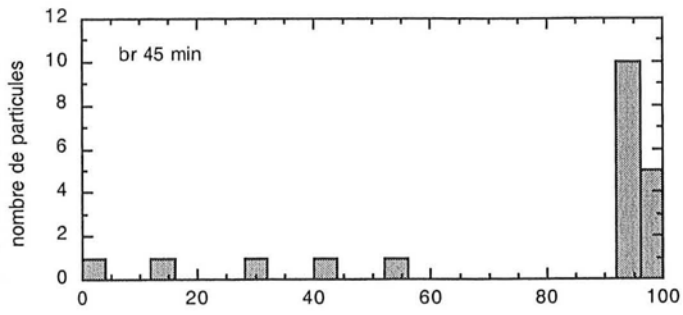


Figure II-44 distribution de composition moyenne des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.67}Mo_{0.73}$  pour différents temps de broyage

Figure II-43 distribution de composition moyenne des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ , de poudres pré-broyées, pour différents temps de broyage

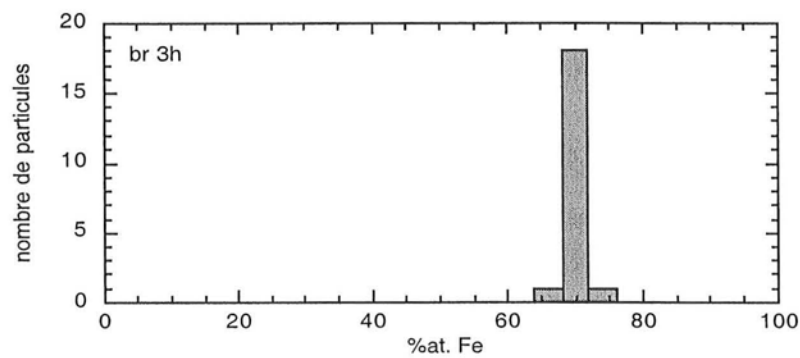
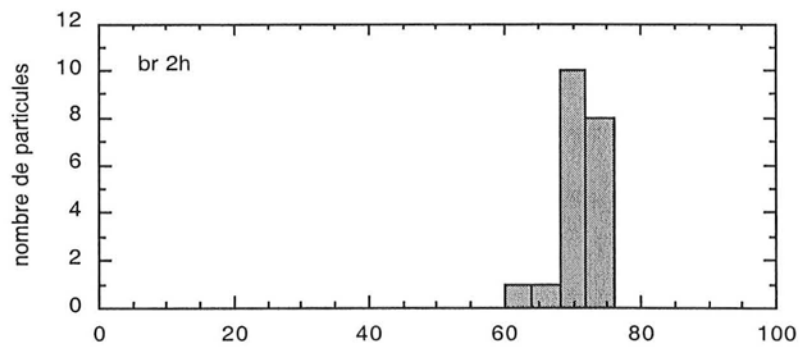
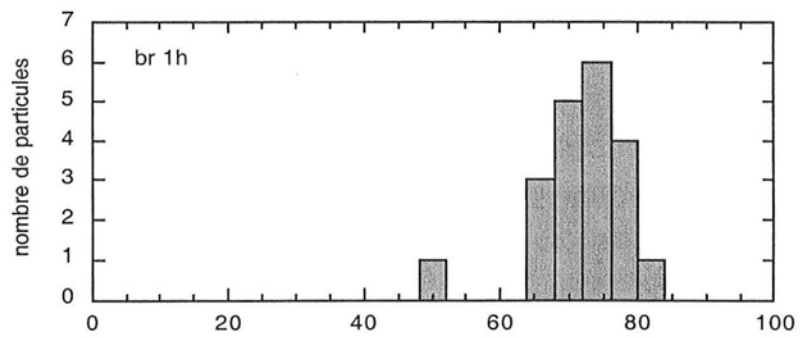
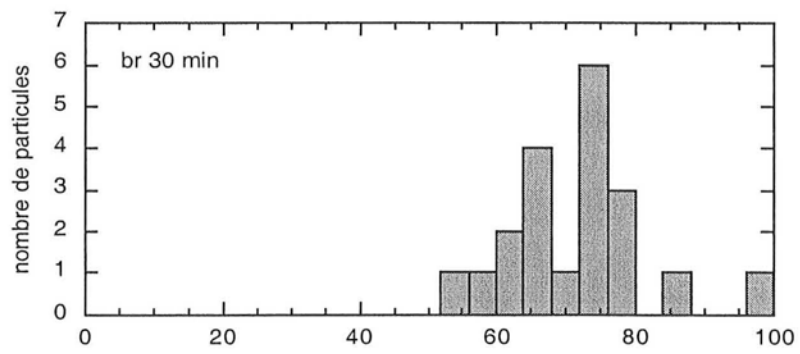


Figure II-45 distribution de composition moyenne des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  pour différents temps de broyage

Pour des broyages courts, surtout lorsque les poudres initiales sont pré-broyées, la distribution se déplace vers les fortes teneurs en fer. Cet écart est dû au fait que seules les particules au-dessus d'un  $\mu\text{m}$  peuvent être analysées. Il peut donc s'en suivre des écarts à la composition moyenne, surtout en début de broyage, si les très petites particules tendent à être plus riches en un des éléments. Or, comme le montrent les photos MEB et les mesures granulométriques, le chrome pré-broyé présente une grande proportion de très petites particules. Ce déséquilibre se rétablit cependant au cours du broyage, comme on peut le voir sur l'évolution de la composition moyenne globale (Figure II-46).

On a également reporté sur ces figures l'évolution des écart-types  $\sigma(t_b)$  ( $\sigma^2(t_b) = \sum_{i=1}^N (x(i, t_b) - x)^2 / N$  avec  $N$  le nombre total de particules,  $x(i, t_b)$  la composition moyenne de la particule  $i$  après un broyage de durée  $t_b$  et  $x$  la composition du mélange initial) des distributions de composition moyenne des particules en fonction du temps de broyage. Ces écart-types sont une mesure de l'homogénéité du mélange à l'échelle de l'ensemble de la poudre. Le temps de mélange chimique correspond au temps de broyage pour lequel  $\sigma(t_b \geq t_{mc}) = 0$  (notons que la détermination de  $t_{mc}$  est, pour l'essentiel, indépendante des biais de mesure de  $\sigma$ ). On peut estimer  $t_{mc} \approx 3-4$  h pour les broyages "classiques" et  $t_{mc} \approx 8-10$  h pour le mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  de poudres pré-broyées.

Une estimation de  $t_{mc}$  a pu être obtenue en modélisant de façon très simplifiée le processus de mélange chimique d'un mélange de poudres  $A_xB_{1-x}$  constitué d'un nombre  $N$  constant de particules de volumes similaires occupant au total un volume  $V_T$ . Au temps  $t_b - \Delta t$  ( $\Delta t = 1/f$  où  $f$  est la fréquence de choc),  $n$  particules de volume total  $V_t$  sont sélectionnées au hasard parmi les  $N$  particules et la teneur en  $A$ ,  $x(i, t_b - \Delta t)$  ( $i = 1 \dots n$ ), de chaque particule prise lors du choc est remplacée par la composition moyenne des  $n$  particules. On peut ainsi calculer l'écart-type de la distribution de composition après un temps de broyage  $t_b$  (le détail du calcul est reporté en annexe A.3) :

$$\sigma(t_b) = \sigma(0) e^{-\frac{t_b}{\tau_{mc}}} \quad (\text{II-3})$$

avec  $\tau_{mc} = 2/rf$  où  $r = V_t/V_T$  et  $f$  est la fréquence de choc. En utilisant l'estimation faite précédemment (§II.3.1) pour la fréquence de choc ( $f = 175$  Hz) et le calcul de Maurice et Courtney<sup>5</sup> pour le volume de poudre piégé lors d'un choc ( $0,1 \text{ mm}^3$ ;  $r = 10^{-4}$ ), on obtient  $\tau_{mc} \approx 100$  s, ce qui correspond à  $t_{mc} \approx 400$  s. La différence importante entre la valeur calculée et les valeurs mesurées provient du fait que seule une petite fraction des chocs est suffisamment énergétique pour produire une évolution notable de la poudre. De plus, l'homogénéisation de la concentration ne se fait pas dans tout le volume piégé comme le

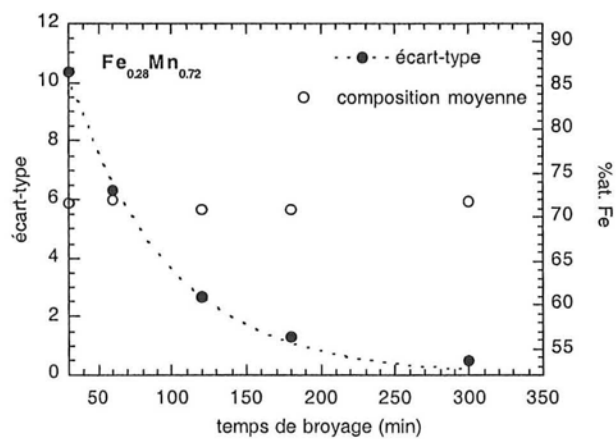
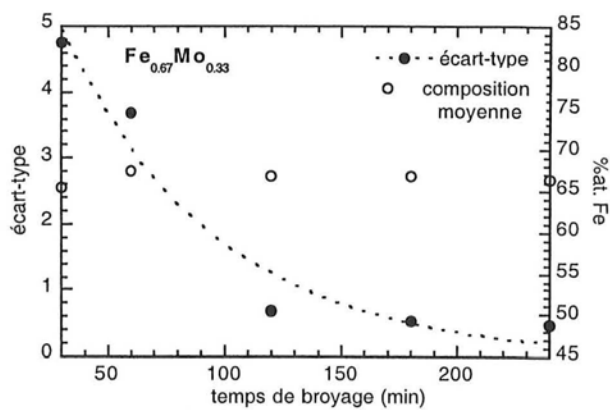
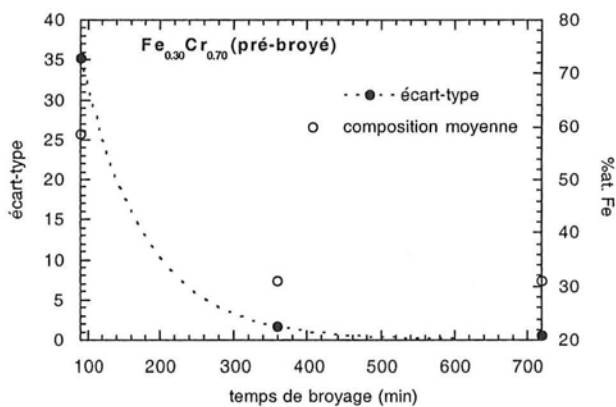
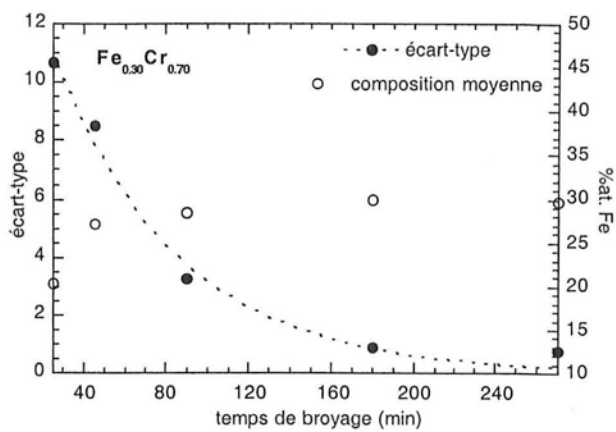
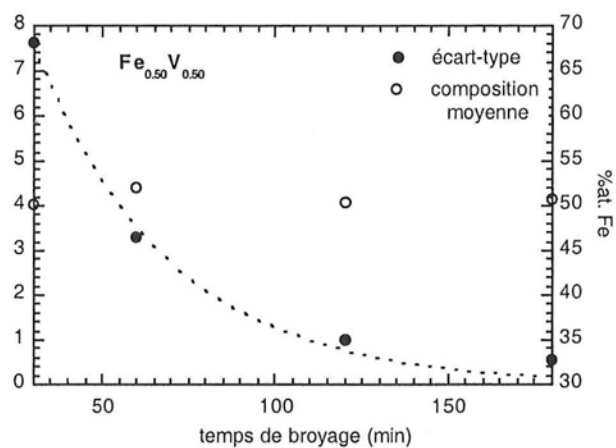


Figure II-46 écart-types des distributions de compositions moyennes des particules de poudre et compositions moyennes globales de mélanges Fe-X (X=V, Cr, Mo, Mn) en fonction du temps de broyage

modèle simplifié l'a supposé. La constante  $\tau_{mc}$  doit donc être pondérée d'un facteur  $k$ ,  $\tau_{mc}^{exp} = \tau_{mc}^{th}/k$  où  $k$  peut être de l'ordre de quelques pour cents<sup>6</sup>.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les valeurs de  $\tau_{mc}^{exp}$  obtenues à partir de l'ajustement des résultats expérimentaux par une exponentielle :

Système	$\tau_{mc}^{exp}$ (min)
Fe <sub>0.50</sub> V <sub>0.50</sub>	39
Fe <sub>0.30</sub> Cr <sub>0.70</sub>	61
Fe <sub>0.30</sub> Cr <sub>0.70</sub> pré-broyé	90
Fe <sub>0.67</sub> Mo <sub>0.33</sub>	66
Fe <sub>0.28</sub> Mn <sub>0.72</sub>	67

$k$  varie entre environ 2 et 4 %. Il est plus faible lorsque les poudres élémentaires sont pré-broyées que lorsqu'elles ne le sont pas. Ces résultats montrent bien que l'efficacité du mélange entre particules de poudre dépend du degré d'écroutissage de celles-ci. Ce sont principalement les propriétés mécaniques des poudres qui régissent la cinétique de cet échange de matière. Le soudage sera d'autant plus efficace que les surfaces de contact entre les particules seront grandes lors des chocs. Le soudage est donc favorisé lorsque les particules se déforment de façon importante et, comme l'ont montré Choulier et al.<sup>7</sup>, le transfert d'énergie à la poudre dépend du taux d'écroutissage de cette dernière.

Afin d'estimer cette variation d'énergie transférée à la poudre lors d'un choc en fonction du temps de broyage, nous avons réalisé une expérience de chute libre d'une bille sur un lit de poudre. La vitesse au moment de l'impact ( $\approx 6 \text{ m.s}^{-1}$ ) et l'épaisseur de la poudre ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) ont été fixées afin de reproduire au mieux les conditions au cours du broyage. La hauteur du rebond nous donne ainsi une estimation de l'énergie transmise à la poudre. Nous avons noté une différence importante entre une poudre non broyée ( $\approx 15 \text{ cm}$ ) et une poudre broyée ( $\approx 30 \text{ cm}$ ) mais pas d'évolution significative entre une poudre broyée 1h30 et une poudre broyée 24h.

L'échange de matière entre particules est rapide en tout début de broyage, alors que les phénomènes de soudage sont prépondérants, puis devient de plus en plus difficile, à mesure que les particules se durcissent sous l'effet des fortes déformations plastiques qu'elles subissent.

## II.5 - DISCUSSION

Les différents résultats obtenus nous permettent, à ce niveau du mélange, de séparer deux types de systèmes :

- Les systèmes lamellaires (Fe-V, Fe-Cr et Fe-Mo) formés de deux métaux ductiles.
- Les systèmes globulaires (Fe-Mn et Fe-Cr pré-broyé) pour lesquels au moins un des éléments a un comportement fragile.

### II.5.1 - SYSTÈMES LAMELLAIRES

Nous nous baserons essentiellement sur les résultats obtenus pour le système Fe-V qui est représentatif des comportements des systèmes Fe-Cr et Fe-Mo.

La mécanosynthèse débute par la formation de grosses particules en forme de "galette", de plusieurs centaines de micromètres de diamètre, résultant du soudage des particules de poudres élémentaires lors des chocs bille-poudre-bille ou bille-poudre-paroi (0-5min). Ces particules présentent une microstructure lamellaire uniaxiale. Leur forme aplatie fait qu'au choc suivant elles auront tendance à se souder en conservant leurs lamelles parallèles. Ce processus conduit à un affinement progressif des lamelles par des compressions répétées. Les déformations subies par les particules, lors des premiers chocs, sont de l'ordre de 50 %. Ces déformations diminuent à chaque choc, en raison de l'écrasement des particules.

Après environ 90 % de déformation, les particules sont devenues plus fragiles. Commencent alors une période de fracture, tout d'abord des plus grosses d'entre elles, plus exposées aux chocs, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de particules de taille supérieure à une centaine de micromètres (5-30 min). Des mesures de la microdureté des particules de poudre d'un mélange  $Fe_{0.45}Cr_{0.55}$  mettent clairement en évidence un durcissement important en début de broyage (Figure II-47<sup>B</sup>) semblable à celui qui a été observé par Benjamin et Volin dans un mélange  $Fe_{0.50}Cr_{0.50}$ <sup>9</sup>.

Après cette période, les particules ont une forme moins anisotrope et une distribution de taille plus resserrée. Leur microstructure a également changée : elles sont formées du soudage des morceaux provenant de la fracture des grosses particules lamellaires uniaxiales selon des orientations aléatoires. Les phénomènes de soudage sont différents de ceux qui se produisaient en début de broyage : les petites particules semblent se souder seulement en certains points, sans s'aplatir. Ce processus conduit à la formation de particules relativement poreuses mais présentant cependant des zones denses, signe de l'hétérogénéité des forces de compression subies lors des chocs. Ces particules sont fragiles, comme le montrent les

nombreuses fissures qui les parcourent et se fracturent en petits morceaux lors des chocs. Ces morceaux se soudent à nouveau, de manière aléatoire, et la microstructure continue à s'affiner progressivement grâce à ce mécanisme. Après quelques heures de broyage ( $\approx 3$  h), la microstructure des particules semble homogène. Leurs distributions granulométriques évoluent cependant encore et elles se stabilisent à partir d'environ 6h pour le système Fe-V et 8h pour le système Fe-Cr.

À ce stade du broyage, tout laisse croire qu'un équilibre est atteint, que le système n'évolue plus. D'autres techniques sont à ce moment nécessaires afin de caractériser la microstructure à une échelle plus fine.

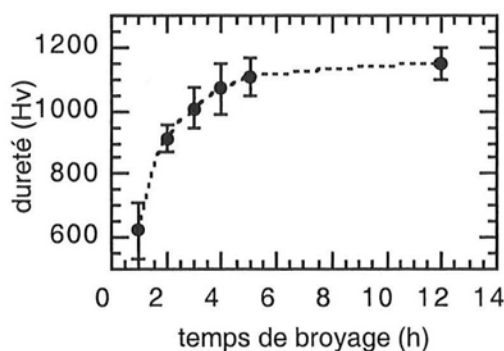


Figure II-47 Evolution de la microdureté d'un mélange de poudre  $Fe_{0.45}Cr_{0.55}$  en fonction du temps de broyage<sup>8</sup>

### II.5.2 - SYSTÈMES GLOBULAIRES

Les deux systèmes globulaires étudiés, Fe-Cr pré-broyé et Fe-Mn, sont très différents puisque dans le premier cas, les poudres initiales, après un pré-broyage de 8 heures, ont atteint un équilibre granulométrique, elles ne se fractureront pas plus lors des premiers chocs. De plus, les poudres pré-broyées sont déjà à grains nanométriques et possèdent donc des propriétés mécaniques différentes de celles du fer et du manganèse non pré-broyés même si, comme ce dernier, elles présentent un comportement fragile.

Dans les deux cas, le soudage entre particules se produit dès les premières minutes de broyage. Il conduit à la formation de particules pouvant atteindre 200-300  $\mu m$ . Ces amas sont cependant moins nombreux et moins gros que les "galettes" observées dans les systèmes lamellaires. Cette forme en "galette" se retrouve tout de même en début de broyage. Ces



agglomérats sont formés des particules d'un élément enrobées dans l'autre, le fer enrobant le manganèse et le chrome pré-broyé enrobant le fer. Lorsqu'il y a une grande différence de ductilité entre les deux éléments, le plus ductile semble donc englober le plus fragile, même si sa proportion est très inférieure à celle de l'élément fragile, comme c'est le cas pour le mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$ . Par contre, lorsque la ductilité des éléments est du même ordre, celui dont la fraction volumique est la plus importante enrobe l'autre.

Dans le cas du mélange Fe-Cr pré-broyé, les grosses particules se formant par soudage sont tout d'abord relativement poreuses puis le fer se déforme pour combler les interstices. Dans le cas du système Fe-Mn, la qualité des images X ne permet pas une description détaillée de la microstructure. On aboutit ainsi, au bout de quelques heures ( $\approx 3\text{h}$  pour Fe-Mn et  $4\text{h}30$  pour Fe-Cr pré-broyé) à une microstructure semblant homogène.

Dans les deux cas, les grosses particules disparaissent très progressivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de particules de taille supérieure à une centaine de micromètres (18-24h de broyage). Cependant, alors que pour le système Fe-Mn, la distribution granulométrique varie très peu après 5 heures de broyage, celle du mélange Fe-Cr pré-broyé évolue encore entre 6 et 12 heures de broyage.

Les cinétiques d'échange de matière entre particules, ce que nous avons appelé le mélange chimique, sont également différentes : le temps de mélange chimique est d'environ 3-4 heures pour le mélange Fe-Mn, comme pour les autres systèmes, alors qu'il est autour d'une dizaine d'heures pour le mélange Fe-Cr pré-broyé. Les phénomènes de soudage sont sans doute plus aisés lorsqu'un des deux éléments est très ductile que lorsque les deux éléments ont un comportement plutôt fragile. De plus, les poudres Fe-Cr pré-broyées sont fortement écrouies et le transfert d'énergie lors du choc est donc probablement réduit par cet écrouissage<sup>7</sup>. Cette différence de cinétique se retrouve également dans l'évolution de la distribution granulométrique des poudres puisqu'elle se stabilise autour d'environ 5h pour le mélange Fe-Mn alors qu'elle évolue jusqu'à 12h de broyage dans le cas du mélange Fe-Cr.

L'étude de la mécanosynthèse d'un mélange Fe-Cr de poudres pré-broyées séparément nous permet de clarifier les mécanismes opérant après plusieurs heures de broyage, lorsque les particules sont devenues relativement dures. Le pré-broyage des poudres élémentaires est un moyen de se placer directement dans la dernière étape du mélange, lorsqu'un équilibre entre fracture et soudage est atteint.

Comme nous l'avons mis en évidence, la fracture et le soudage agissent toujours, contrairement à ce qu'ont déduit J. Guerrero-Paz et al.<sup>10</sup> de leurs mesures granulométriques. La morphologie globulaire nous indique également que la déformation plastique joue un rôle relativement négligeable lorsque les particules de poudre ont déjà subi quelques heures de broyage, en accord avec les observations de Kuschke et al.<sup>11</sup>.

## II.6 - CONCLUSION

Deux types de microstructure ont été observées lors de la mécanosynthèse de mélanges de poudres Fe-T (T=V, Cr, Mo, Mn) : une microstructure lamellaire, lorsque les deux éléments sont ductiles (T=V, Cr et Mo) et une microstructure globulaire, lorsque au moins un des deux éléments est fragile (T=Mn, Cr pré-broyé). Nous observons, dans le cas des systèmes lamellaires, les étapes décrites par Benjamin et Volin<sup>9,12</sup>.

Un temps dit « temps de mélange chimique » (temps de broyage nécessaire pour que chaque particule de poudre atteigne une composition moyenne égale à la composition initiale) a été défini et déterminé autour de 3-4 heures pour tous les systèmes étudiés, sauf pour le mélange Fe-Cr de poudres pré-broyées pour lequel il est d'une dizaine d'heures. Ce temps correspond également au temps à partir duquel la microstructure des particules de poudre nous semble homogène à l'échelle du microscope électronique à balayage. S'il existe encore des hétérogénéités de composition, elles sont à une échelle caractéristique inférieure à 50 nm, limite de résolution de ce microscope, et/ou sont très faibles en amplitude. Ce temps de mélange chimique est important puisqu'il correspond au temps à partir duquel on pourra considérer que chaque particule est représentative de l'ensemble de la poudre. Les hétérogénéités que l'on peut alors mettre en évidence par d'autres techniques, comme la diffraction des rayonnements, la spectrométrie Mössbauer ou des mesures d'aimantation, sont intraparticulaires.

Les distributions granulométriques des poudres se stabilisent pour des temps un peu plus longs que le temps de mélange chimique, entre 5 et 8 h pour les mélanges Fe-Mn, Fe-V et I-Fe-Cr et autour d'une douzaine d'heures pour le mélange II-Fe-Cr.

## RÉFÉRENCES

---

- 1** D.R. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. Trans. A* 21A (1990) 285
- 2** M. Abdellaoui et E. Gaffet, communication privée
- 3** D.R. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. Trans. A* 21A (1990) 285
- 4** R.M. Davis, B. Mc Dermott et C.C. Koch, *Metall. Trans. A* 19A (1988) 2867
- 5** D.R. Maurice et T.H. Courtney, *Metal. Trans. A* 21A (1990) 285
- 6** R.M. Davis, B. McDermott et C.C. Koch, *Met. Trans. A* 19A (1998) 2867
- 7** D. Choulier, R. Rahouadj et E. Gaffet, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 22 (1997) 351
- 8** S. André, *stage E.E.I.G.M. 5<sup>ème</sup> année* (1996)
- 9** J.S. Benjamin et T.E. Volin, *Met. Trans.* 5 (1974) 1929
- 10** J. Guerrero-Paz et D. Jaramillo-Vigueras, *Nano. Struc. Mater.* 10 (1998) 1209
- 11** W.M. Kuschke, R.M. Keller, P. Grahle, R. Mason et E. Arzt, *Z. Metallkd.* 86 (1995) 12
- 12** J.S. Benjamin, *Sci. Am.* 234 (1976) 40

## **CHAPITRE III**

---

# **LE MÉLANGE DES ÉLÉMENTS DE L'ÉCHELLE DU GRAIN À L'ÉCHELLE ATOMIQUE**

### III.1 - INTRODUCTION

Nous avons décrit au chapitre précédent la manière dont se produisent les échanges de matière entre les particules de poudre, jusqu'à ce que chaque particule ait une composition moyenne égale à la composition globale du mélange. Dans ce chapitre, nous étudions la façon dont les éléments se mélangent jusqu'à l'échelle atomique. Les différents mélanges étudiés sont  $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$  (tendance à la démixtion),  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$  (tendance au mélange),  $\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50}$  et  $\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,65}$  (tendance à l'ordre),  $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_{0,34}$  et  $\text{Fe}_{0,30}\text{Mo}_{0,70}$  (tendance à l'amorphisation). Les différentes techniques de caractérisation utilisées nous permettent d'obtenir à la fois une information globale (diffraction des rayons X et des neutrons) et une information locale (spectrométrie Mössbauer, mesures d'aimantation et mesures de susceptibilité alternative).

Les compositions réelles des alliages ainsi que la teneur en oxygène ont été mesurées par analyse chimique. Les écarts de composition entre les mélanges de départ et les alliages formés après broyage proviennent de la contamination par les matériaux de broyage en acier, donc principalement composés de fer.

### III.2 - TENDANCE À LA DÉMIXTION : SYSTÈME FE-CR

L'étude de la mécanosynthèse des mélanges Fe-Cr a été commencée dans l'équipe par P. Delcroix et poursuivie en collaboration avec lui. Nous présentons ici l'ensemble des résultats obtenus.

Nous avons étudié, par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et mesures d'aimantation et de susceptibilité, l'évolution, au cours du broyage, d'un mélange  $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$  (noté I- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$ ). Différents recuits ont également été effectués sur un mélange partiellement broyé ( $t_b=4\text{h}30$ ), afin de caractériser l'évolution de la microstructure particulière se développant pendant la mécanosynthèse, et sur un mélange semblant homogène d'après son spectre Mössbauer ( $t_b=12\text{h}$ ), pour établir une comparaison entre ce dernier et un alliage « classique ».

Nous avons de même caractérisé l'évolution d'un mélange de même composition mais constitué de poudres élémentaires pré-broyées pendant 8h (noté II- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$ ) afin de mettre en évidence l'effet de l'écrouissage des particules de poudre sur les mécanismes de mélange.

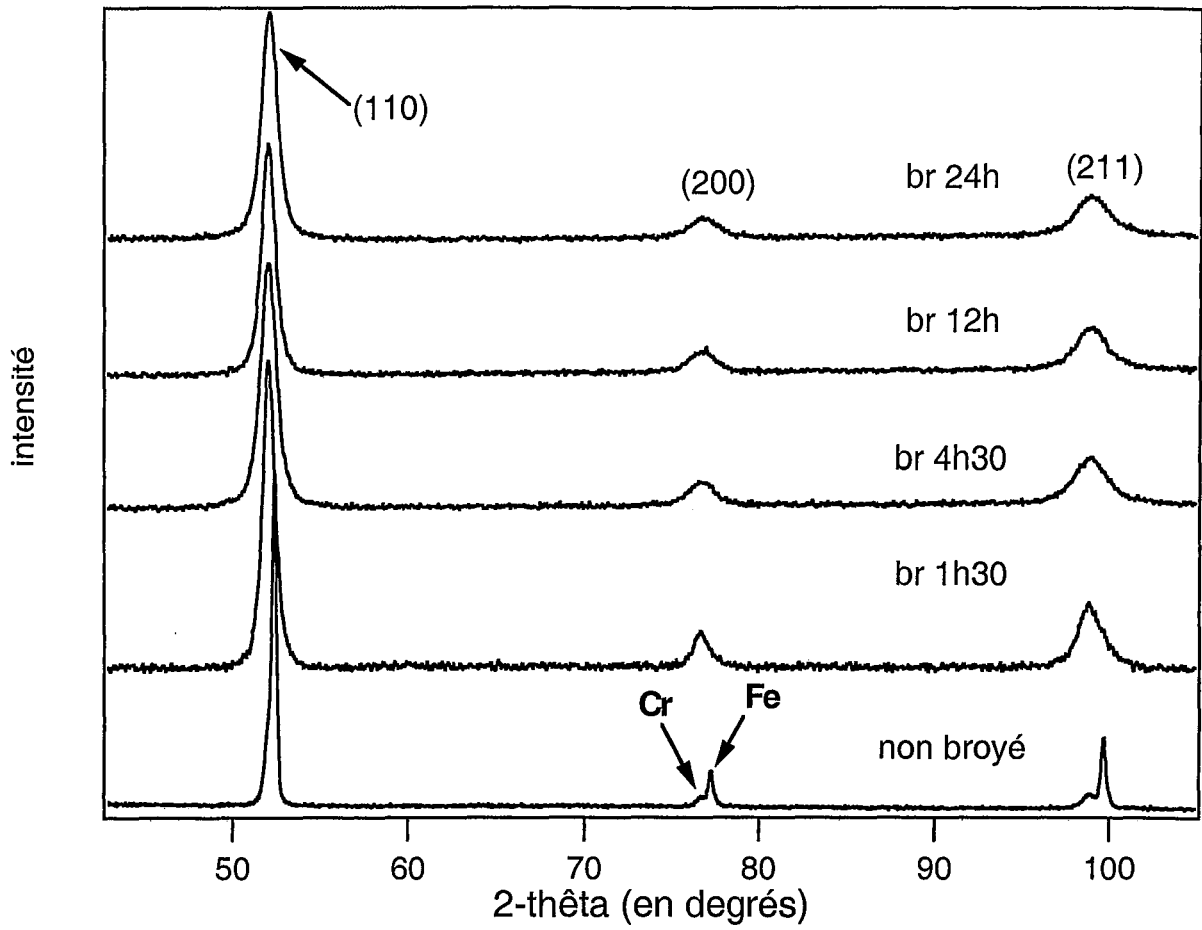


Figure III-1 Diffractogrammes de rayons X de mélanges I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyés de 0 à 24 h

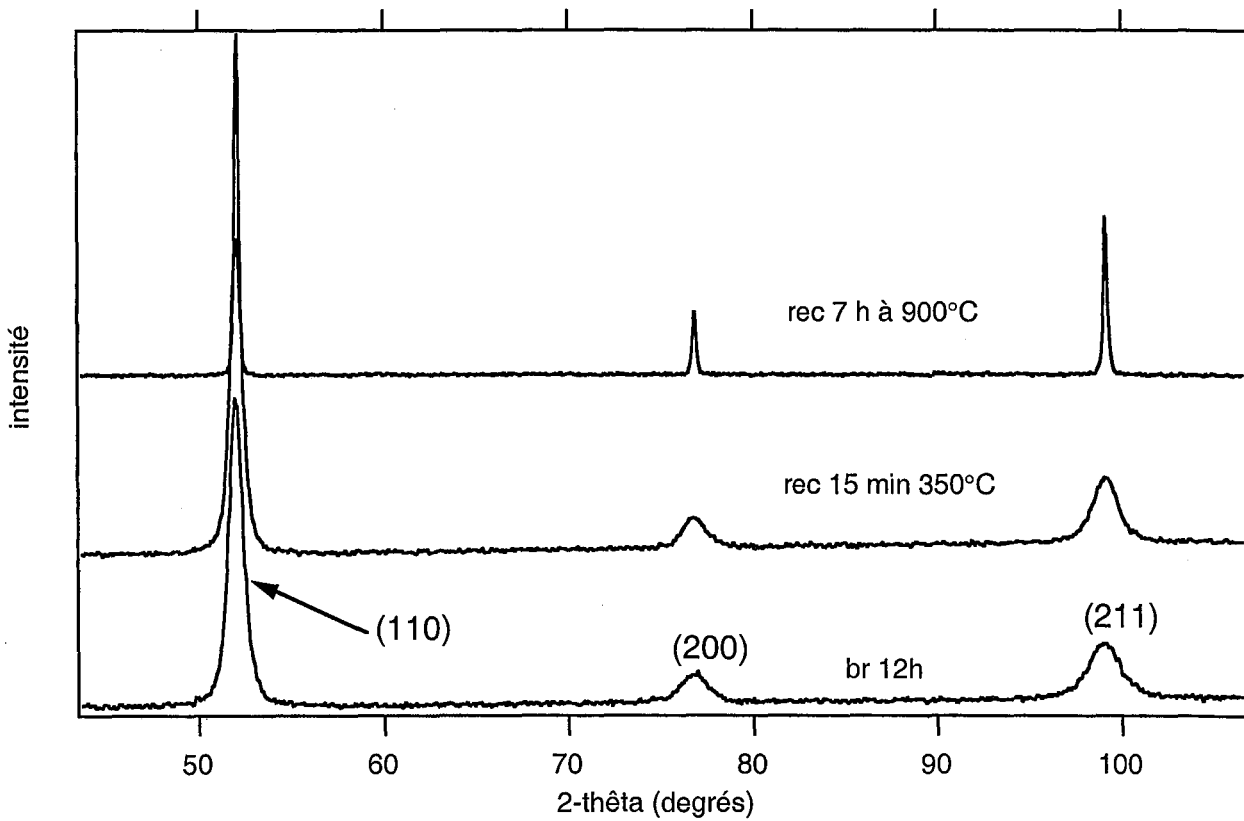


Figure III-2 Diffractogrammes de rayons X d'un mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h et recuit à 350°C et 900°C

## III.2.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

### III.2.1.1 - MÉLANGE I- $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$

À cette composition et entre 475°C et 700°C, le diagramme d'équilibre (Figure I-22) prévoit un alliage biphasé "phase  $\sigma$ -solution solide c.c.  $\alpha$ -(Fe,Cr)". Au-delà de 700°C, la phase stable est une solution solide  $\alpha$ -(Fe,Cr). En dessous de 475°C, l'alliage est un mélange de deux solutions solides  $\alpha$ -(Fe,Cr), l'une riche en chrome et l'autre riche en fer.

La phase  $\sigma$  a une structure complexe et des études précédentes ont montré qu'elle ne se formait pas par mécanosynthèse<sup>1</sup> et que le broyage de cette phase conduisait à sa transformation en phase c.c.<sup>2</sup>. Cette phase se forme également difficilement par recuit dans des alliages à taille de grain classique et le diagramme d'équilibre métastable prévoit l'existence d'une lacune de miscibilité (Figure I-23). Cependant, la précipitation est fortement accélérée dans les alliages équiatomiques Fe-Cr à grains nanométriques<sup>3,4</sup>

#### ♦ Évolution du mélange au cours du broyage

Les diffractogrammes de rayons X de mélanges broyés de 0 à 24 h sont présentés figure III-1. On observe un élargissement des pics de diffraction et la formation d'une solution solide c.c.. Cet élargissement est généralement attribué à la diminution de la taille des cristallites (domaines cohérents pour la diffraction) et aux déformations internes induites par la grande densité de dislocations créés lors des déformations plastiques subies par la poudre. Il ne faut pas oublier non plus l'effet des hétérogénéités chimiques. Si elles sont à une échelle suffisamment fine, elles entraînent des variations locales du paramètre de maille et contribuent à l'élargissement des pics de Bragg.

Pour l'estimation de la taille des cristallites et des déformations internes on supposera que l'effet des hétérogénéités chimiques est négligeable pour un temps de broyage suffisamment long.

Nous avons regroupé dans le tableau suivant les caractéristiques de l'alliage obtenu après 12 heures de broyage. La taille des cristallites et le taux de microdéformation ont été déterminés par la méthode de Warren-Averbach (c.f. A.2) à partir des pics de Bragg (110) et (220).

composition	Fe <sub>0.335</sub> Cr <sub>0.665</sub>
% massique d'oxygène	$\left. \begin{array}{l} +0,4 \\ 0,2 \\ -0,2 \end{array} \right\}$
a (nm)	0,2878 ( $\pm 0,0001$ )
a (nm) alliage "classique" <sup>5</sup>	0,2878
<d> (nm)	20
< $\epsilon$ > (%)	0,5

La teneur en oxygène ne varie pas de façon significative avec le temps de broyage (0,6% après 4h30 de broyage et 0,5% après 24h). Il est probable que cet oxygène provient des poudres initiales.

Aucune trace d'alliage amorphe n'est observée, en accord avec des observations de ces échantillons par microscopie électronique en transmission<sup>6</sup>.

#### ◆ Évolution du mélange au cours de recuits

Les diffractogrammes de rayons X de mélanges broyés 12 h et recuits à 350°C et 900°C sont présentés figure III-2.

Le recuit de 15 min à 350°C n'entraîne pas de modification significative du diffractogramme, le mélange est toujours nanocristallin avec une taille moyenne de cristallites de 27 nm et un taux de microdéformation moyen de 0,4%. Le mélange recuit 7 h à 900°C puis trempé à l'eau est caractéristique d'un alliage c.c. à taille de grain « classique ».

#### III.2.1.2 - MÉLANGE II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> (POUDRES ÉLÉMENTAIRES PRÉ-BROYÉES)

Comme le montrent les diffractogrammes (Figure III-3), les poudres élémentaires pré-broyées sont nanocristallines. La taille moyenne des cristallites est de 16 nm dans le cas du chrome et de 6 nm dans le cas du fer, les microdéformations moyennes étant dans les deux cas de 0,4%.

Les diffractogrammes mettent en évidence la formation d'une solution solide c.c. puis l'apparition d'une phase amorphe, se traduisant par une large bosse, nettement visible après 24 h de broyage. Les caractéristiques de l'alliage obtenu après 12h de broyage sont regroupées dans le tableau suivant.



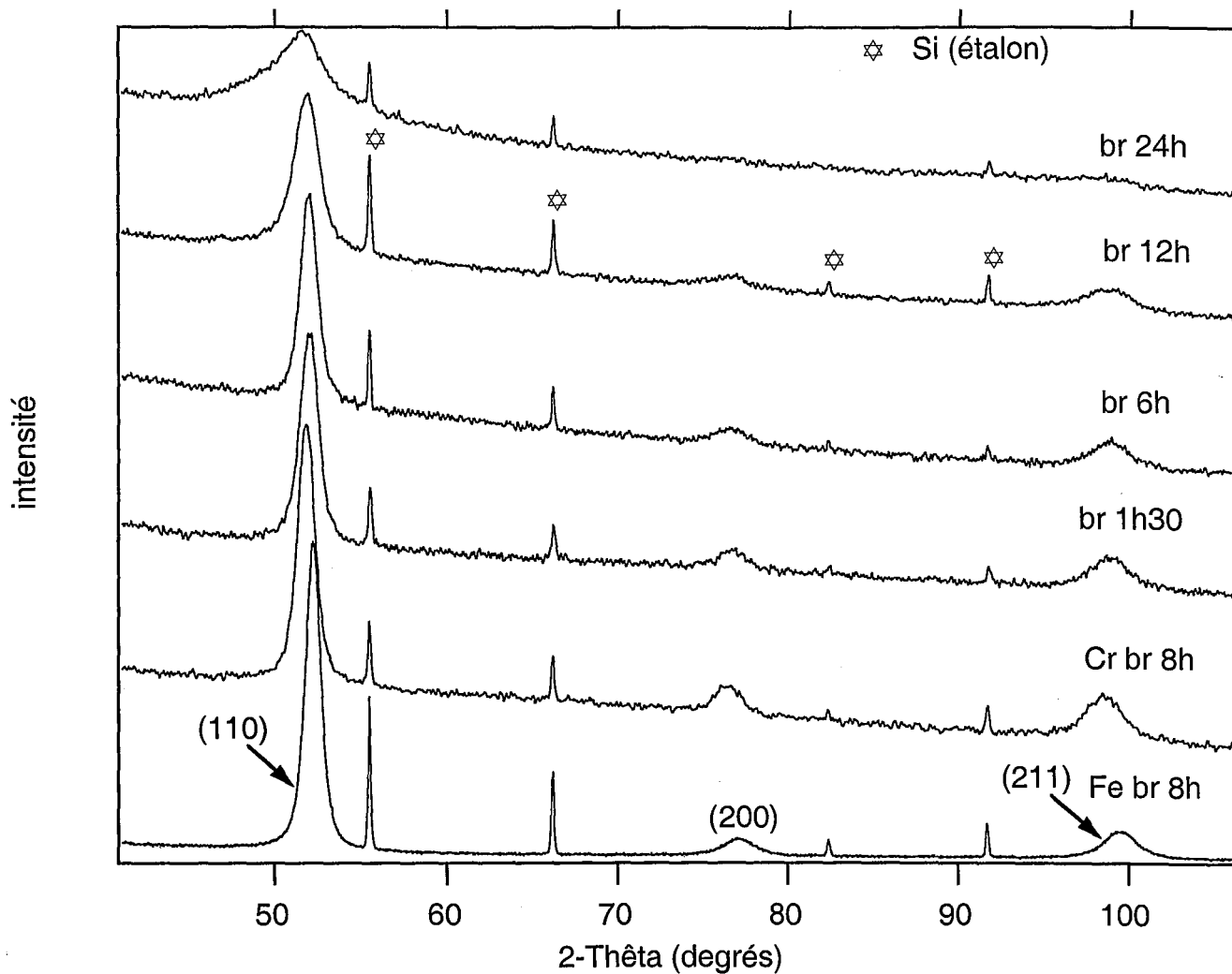


Figure III-3 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{II-Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  (poudres pré-broyées) broyées de 0 à 24 h

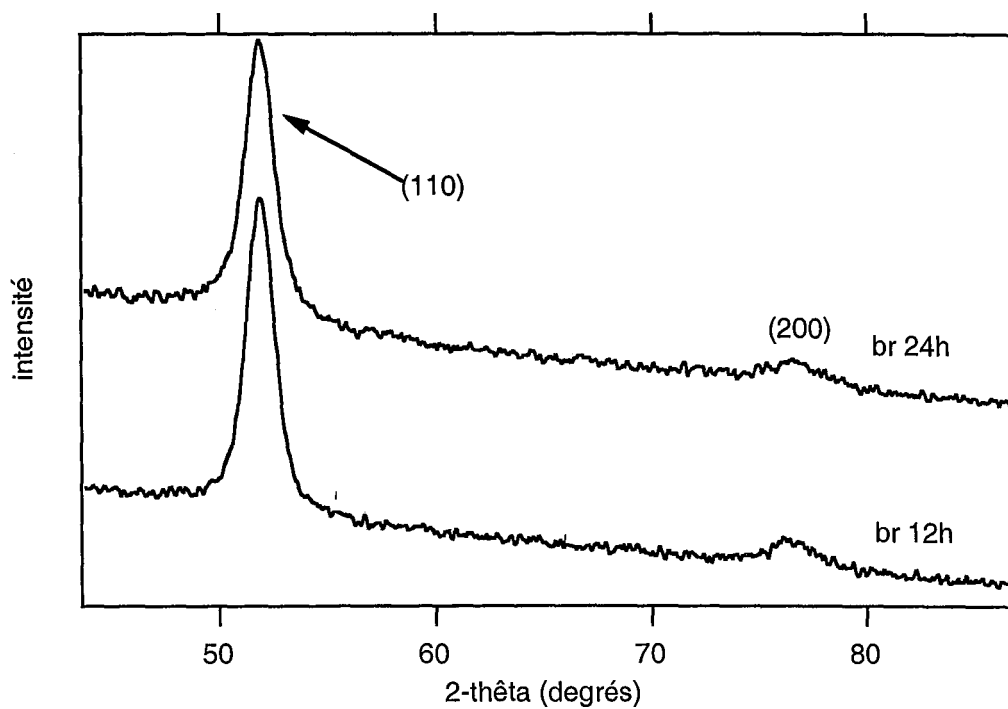


Figure III-4 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{II-Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  (poudres pré-broyées) broyés 12h et 24h avec  $\omega=633 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

composition	Fe <sub>0.32</sub> Cr <sub>0.68</sub>
% massique en oxygène	1,16±0,4
a (nm)	0,2887 (±0,0001)
a (nm) alliage "classique" <sup>5</sup>	0,2878
<d> (nm)	12
<ε> (%)	0,3

La formation d'une phase amorphe est sans nul doute favorisée par la présence d'oxygène. On note en effet une teneur en oxygène plus importante que dans le mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>. De plus, le paramètre de maille après 12 h de broyage est supérieur à celui du mélange Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> alors que la composition est sensiblement la même. C. Lemoine<sup>1</sup> a montré que l'oxygène et l'azote aux joints de grain et en insertion dans le réseau ont une forte influence sur l'amorphisation de mélanges Fe-Cr lors de la mécanosynthèse.

Cette différence de teneur en oxygène, par rapport à celle des mélanges I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>, peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique de la poudre de chrome due au pré-broyage. Les analyses granulométriques des poudres montrent en effet une diminution importante de la taille moyenne des particules de chrome lors du pré-broyage (c.f. chapitre II).

Nous ne pouvons cependant pas négliger l'influence de la vitesse de rotation (711 tr.min<sup>-1</sup>) qui est un peu plus élevée que celle utilisée lors du broyage du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> (640 tr.min<sup>-1</sup>). Des études ont montré que l'intensité du broyage, liée à la vitesse de rotation, pouvait influencer l'amorphisation<sup>7,8</sup>. Nous avons donc broyé des mélanges II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> avec une vitesse plus faible (633 tr.min<sup>-1</sup>) afin de vérifier que l'amorphisation observée était bien due à la présence d'oxygène et pas à une intensité de broyage plus élevée. Les diffractogrammes de rayons X (Figure III-4) des mélanges broyés 12 h et 24 h mettent en évidence les raies d'une solution solide cristalline. On n'observe pas de phase amorphe. Néanmoins, la vitesse de mélange variant souvent comme la vitesse de rotation du broyeur, il se peut que la réaction d'amorphisation soit simplement plus lente et que la fraction d'amorphe après 24 h de broyage soit encore trop faible pour être détectée par diffraction des rayons X.

### III.2.2 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

#### III.2.2.1 - MÉLANGE I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>

##### ♦ Évolution du mélange au cours du broyage

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés par une distribution de champ magnétique hyperfin, pour la partie magnétique, et par un singulet (IS=-0,12±0,02 mm/s) pour la partie paramagnétique (Figure III-5).

Nous avons décomposé les spectres en trois contributions schématisées figure III-6 :

- (I) un sextuplet correspondant au pic centré sur un champ hyperfin de 331 kG
- (II) une distribution de sextuplets correspondant à des champs hyperfins inférieurs à 310-320 kG
- (III) un singulet correspondant à un champ hyperfin nul

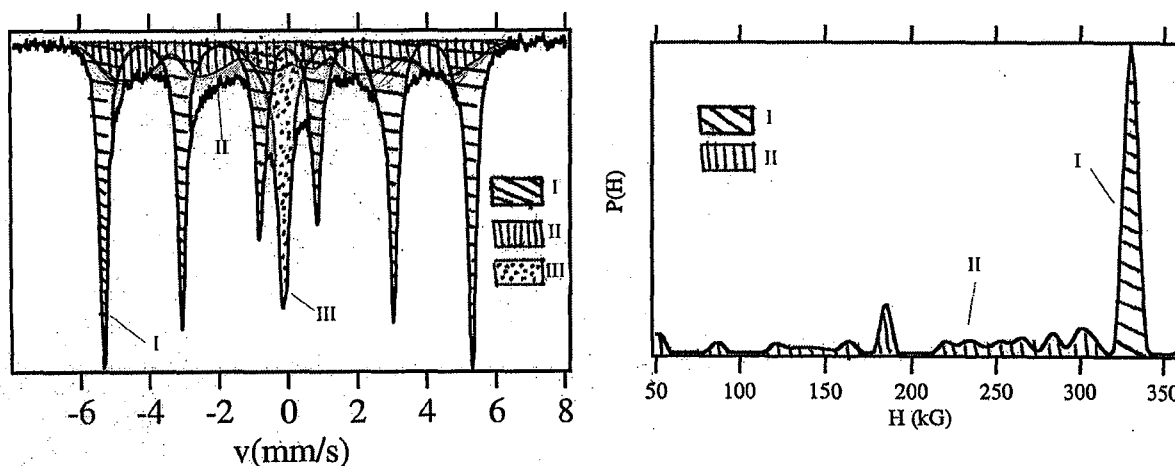


Figure III-6 Les trois composantes des spectres Mössbauer

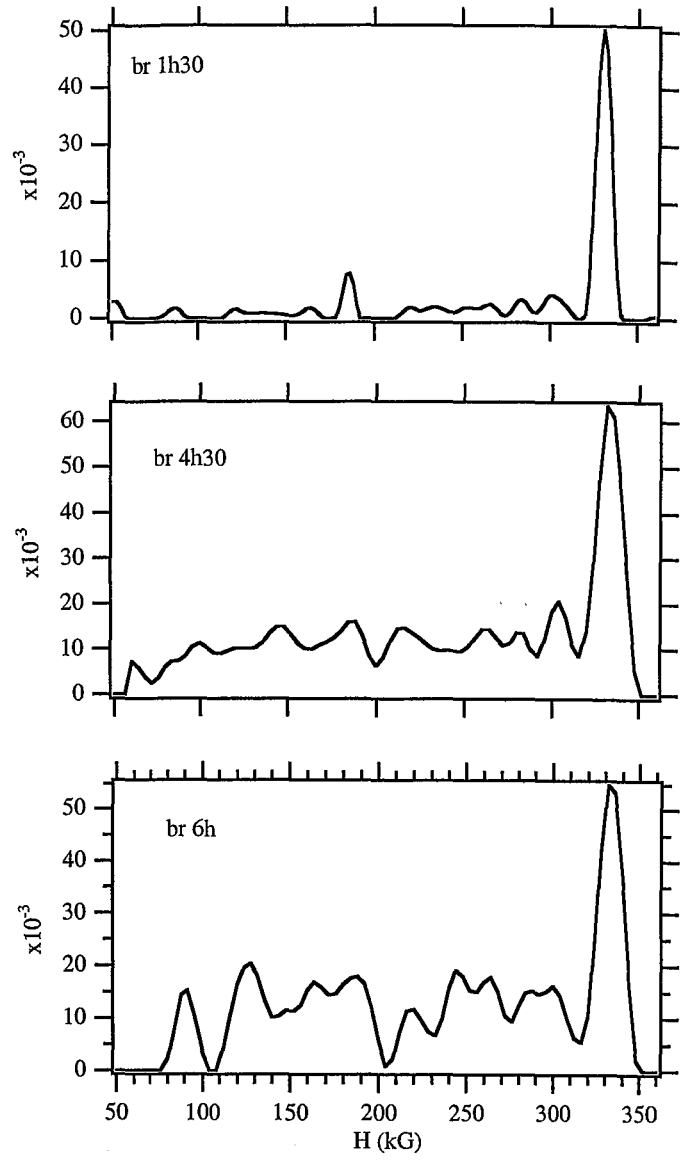
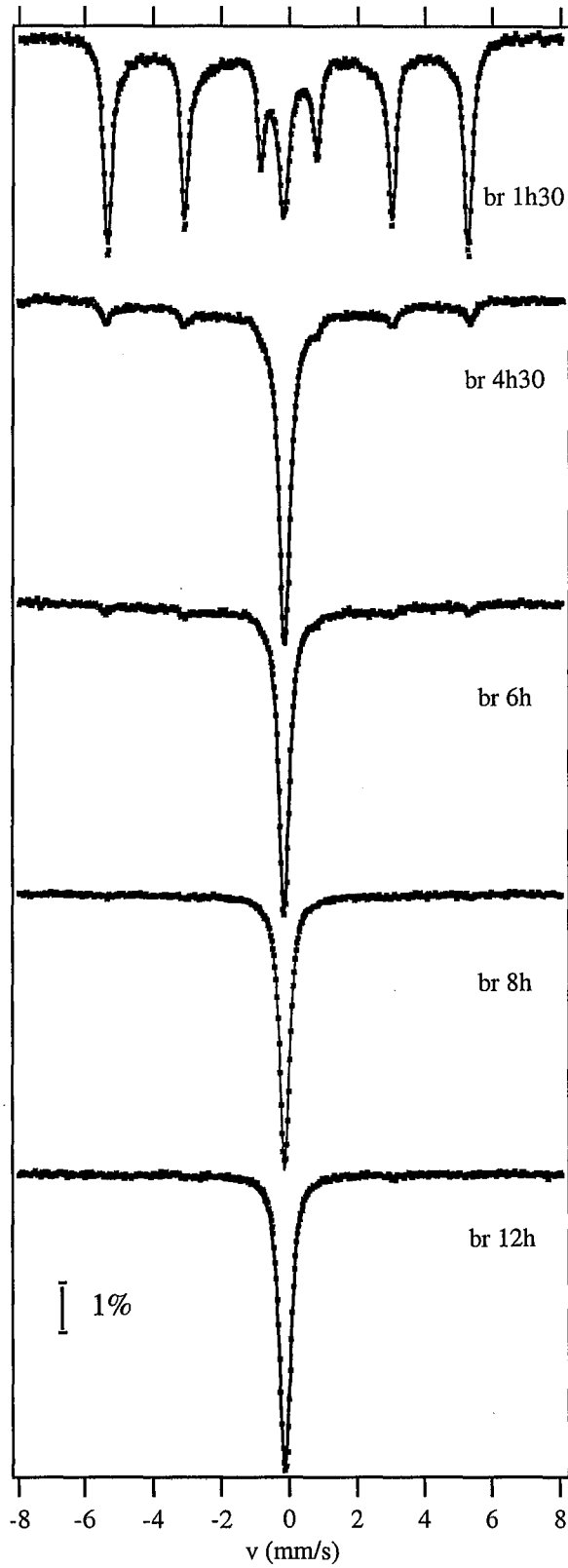
La composante (I) correspond aux atomes de fer au sein d'une matrice de fer  $\alpha$ .

La composante (II) correspond aux atomes de fer dont le champ magnétique hyperfin est perturbé par des atomes différents présents dans leur environnement local. Comme nous l'avons vu au chapitre I, le champ magnétique hyperfin d'un atome de fer, dans un alliage Fe<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub>, ayant  $n_1$  et  $n_2$  atomes T respectivement en premiers et seconds voisins, peut être exprimé par la relation semi-empirique suivante (modèle de perturbations additives) :

$$H(n_1, n_2, x) = H(0, 0, x) + n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

Les termes  $\Delta H_1$  et  $\Delta H_2$  représentent respectivement la variation de champ hyperfin apportée par un atome T en premier voisin et un atome de T en second voisin.  $H(0, 0, x)$  est le

a/



b/

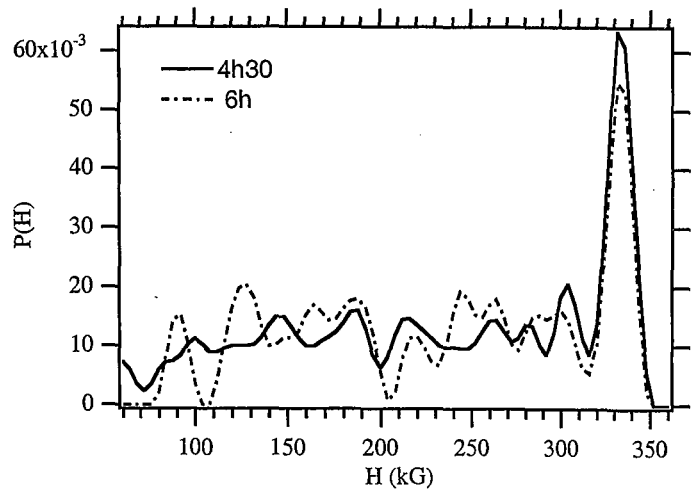


Figure III-5 (a) Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  pour différents temps de broyage. (b) Superposition des distributions de champ hyperfin des mélanges broyés 4h30 et 6h.

champ hyperfin d'un atome de fer n'ayant que des atomes de fer en premiers et seconds voisins.

L'intensité du sextuplet associé à une configuration donnée est proportionnelle à la probabilité de cette configuration dans l'alliage dans l'hypothèse de l'absorbateur mince. Pour obtenir les fractions de fer à partir des aires spectrales relatives, on suppose de plus que les facteurs de Lamb-Mössbauer des atomes de fer sont égaux pour les différentes configurations.

La composante (III) correspond aux atomes de fer dans un environnement non magnétique à la température d'étude. Cependant, si des atomes de fer se trouvent dans des zones normalement magnétiques mais de très petite taille (quelques nm), et isolées magnétiquement, une relaxation des moments se produit faisant apparaître ces domaines comme paramagnétiques. On appelle ce phénomène "superparamagnétisme". Une brève description en est donnée en annexe (A.4).

Les spectres sont une superposition de ces trois composantes dont les fractions varient en fonction du broyage (Figure III-7 (a)).

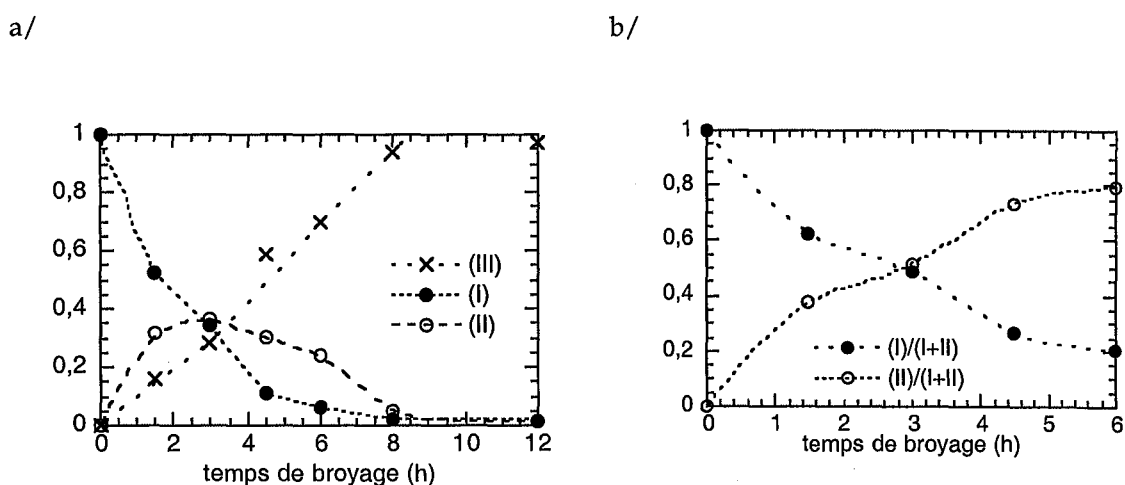


Figure III-7 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> en fonction du temps de broyage

La fraction de fer non combiné diminue progressivement alors qu'augmente la fraction de fer non magnétique. La composante (III), paramagnétique, est un singulet dont les paramètres hyperfins sont en accord avec ceux obtenus pour un alliage classique Fe-Cr riche en chrome<sup>9</sup>.

L'intensité de la composante (II) augmente en début de broyage, jusqu'à environ 3 h, puis diminue. La fraction II/(I+II), représentant le poids de cette composante au sein de la

fraction magnétique, augmente jusqu'à 4h30 de broyage puis se stabilise à une valeur d'environ 80% (Figure III-7 (b)). La superposition des distributions de champs hyperfins des mélanges broyés 4h30 et 6h (Figure III-5 (b)) met de plus en évidence la stationnarité de leur forme. La composante (II) correspond à des atomes de fer dont le champ magnétique hyperfin est perturbé par des atomes de chrome présents dans les premières couches de coordination. La forme particulière de la distribution de champ hyperfin, fluctuant peu autour d'une  $P(H)$  (probabilité du champ magnétique hyperfin  $H$ ) à peu près constante, indique qu'il ne s'agit pas d'une solution solide désordonnée. En effet, une solution solide désordonnée présente une distribution de champ hyperfin formée d'un ensemble de pics dont les intensités suivent une loi binomiale. Les atomes de fer aux joints de grains peuvent contribuer à cette composante, mais des études du fer nanocristallin préparé par broyage et de rubans amorphes Fe-Zr-B-Cu partiellement cristallisés montrent que les paramètres hyperfins des atomes de fer aux joints de grains sont sensiblement les mêmes que ceux des atomes au sein des grains<sup>10</sup>. Deux morphologies, schématisées figure III-8, peuvent expliquer ces distributions de champ hyperfin :

- une distribution de solutions solides
- des interfaces très rugueuses entre des zones chimiquement hétérogènes

ces deux hypothèses ne s'excluant pas mutuellement.

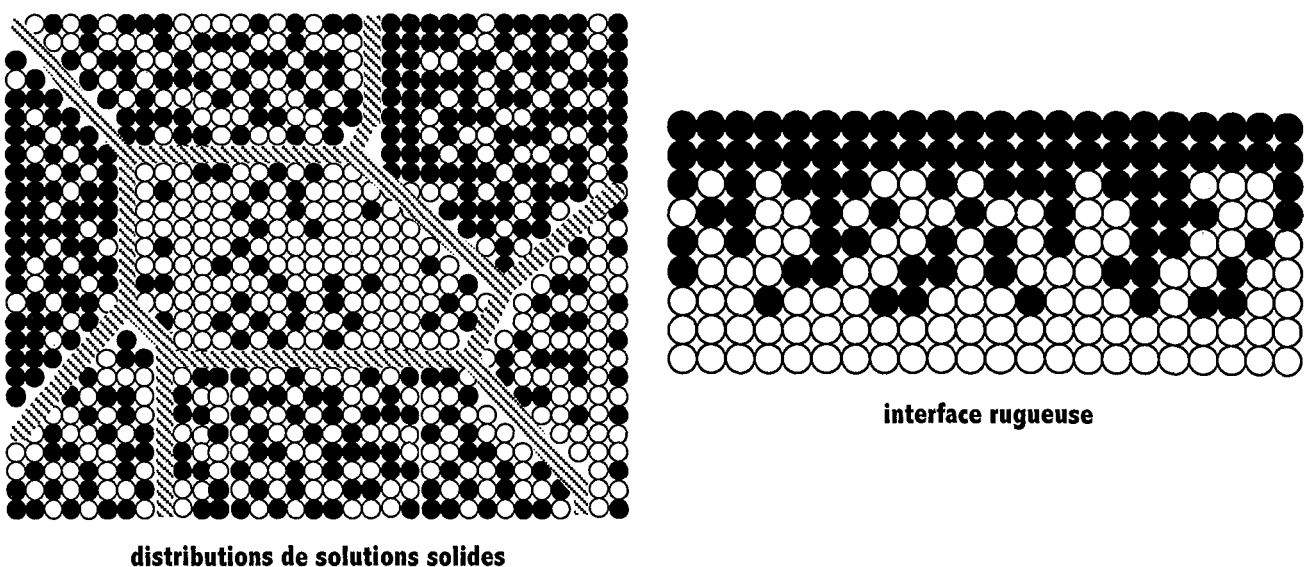


Figure III-8 Schémas d'une distribution de solutions solides et d'une interface rugueuse

Une contribution magnétique très faible, environ 3,5 %, est toujours observée après 12 h de broyage, comme elle l'est après un broyage de 24 h. Elle provient sans nul doute de la contamination par les matériaux de broyage qui progressivement s'incorpore à l'alliage.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous le champ hyperfin moyen, rapporté uniquement à la fraction magnétique, ainsi que les moments magnétiques moyens, dans la

composante (II) et dans la fraction magnétique totale, que l'on peut en déduire. Ces derniers sont calculés en considérant un moment de  $2,2 \mu_B/\text{at.}$  pour le fer dans la composante (I) et en utilisant le rapport semi-empirique classique  $120 \text{ kG}/\mu_B$  entre le champ hyperfin et le moment magnétique pour le fer dans la composante (II).

$t_p$ (h)	$\langle H \rangle$ (kG) $\pm 2$	$\langle \mu \rangle_{(II)}$ ( $\mu_B/\text{at. Fe}$ )	$\langle \mu \rangle_t$ ( $\mu_B/\text{at. Fe}$ )
0	331	-	2,2
1,5	287	1,8	2,0
4,5	238	1,7	1,8
6	239	1,7	1,8

#### ♦ Évolution du mélange au cours de recuits

Nous avons enregistré les spectres Mössbauer de mélanges broyés 12h et recuits à  $350^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  et du mélange broyé 4h30 et recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Les spectres, enregistrés à la température ambiante, ont été ajustés de la même façon que précédemment. Les spectres des mélanges recuits à  $350^\circ\text{C}$  ont également été enregistrés à 5K et ajustés entièrement par une distribution de champ hyperfin.

A  $500^\circ\text{C}$ , le diagramme d'équilibre thermodynamique prédit une démixtion en deux phases :  $\text{Fe}_{0,86}\text{Cr}_{0,14}$  (25,5%) et  $\text{Fe}_{0,11}\text{Cr}_{0,89}$  (74,5%).

#### Mélange broyé 4h30

Jusqu'à 3 h de recuit, l'intensité du pic à 331 kG diminue alors que la contribution magnétique pour les champs inférieurs à 150 kG augmente, sans qu'un alliage riche en fer ne se forme (Figure III-9). On sait en effet que, dans un alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  riche en fer ( $x \leq 0,16$ ), le champ magnétique hyperfin des atomes de fer n'ayant aucun atome de chrome dans les deux premières couches de coordination est supérieur à  $331 \text{ kG}^{\dagger\dagger}$  (Figure I-28). Or, jusqu'à 3 h de recuit, le champ hyperfin de ce pic ne change pas. Après 8 h de recuit, le pic s'est déplacé à environ 340 kG et progressivement, la distribution de champ hyperfin évolue vers la forme attendue pour une solution solide riche en fer. Le recuit conduit donc à des réarrangements atomiques locaux avant qu'un alliage ne commence à se former.

La composition de la phase riche en fer a été déterminée, après 290h de recuit, à partir de la distribution de champ hyperfin. Celle-ci est constituée d'une superposition de gaussiennes correspondant chacune à un environnement particulier des atomes de fer. La probabilité d'une configuration dans une solution solide désordonnée, donc le poids de la gaussienne correspondante, est donnée par une distribution binomiale dans un réseau cubique centré. Si l'on considère uniquement les premiers et deuxièmes voisins, on a :

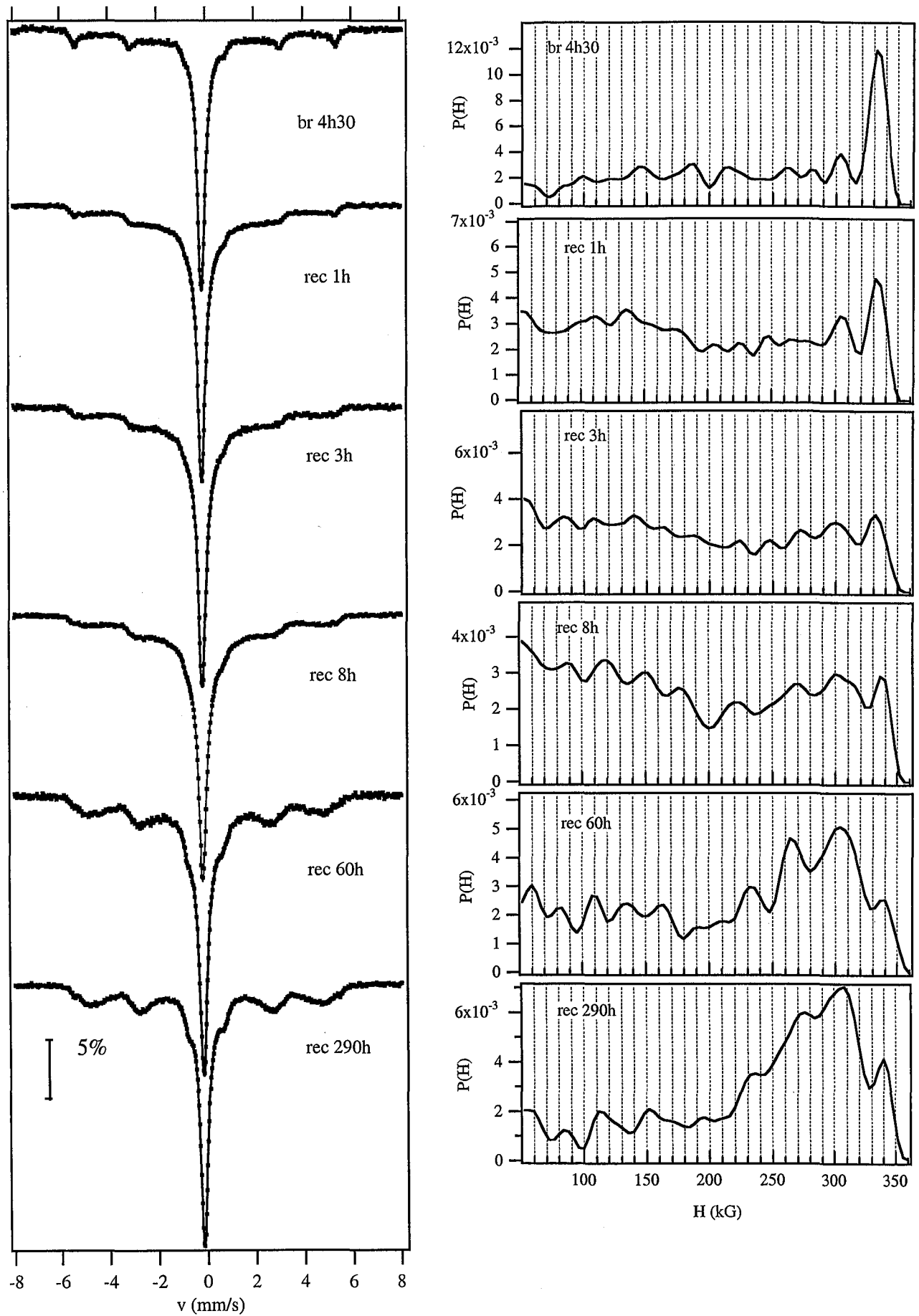


Figure III-9 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 4h30 et recuit à  $500^\circ\text{C}$ .



$$P(n_1, n_2) = \frac{8!}{(8-n_1)!n_1!} \frac{6!}{(6-n_2)!n_2!} x^{n_1+n_2} (1-x)^{14-n_1-n_2} \quad (0 \leq n_1 \leq 8, 0 \leq n_2 \leq 6)$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement le nombre d'atomes de chrome en premiers et seconds voisins d'un atome de fer et  $P(n_1, n_2)$  la probabilité de la configuration  $[\text{Fe}, n_1, n_2]$ . La contribution la plus facilement identifiable est celle à 340 kG qui correspond à la configuration  $[\text{Fe}, 0, 0]$ . Sa probabilité est simplement  $P(0,0) = (1-x)^{14}$ . On obtient ainsi la composition  $\text{Fe}_{0.86 \pm 0.01} \text{Cr}_{0.14 \pm 0.01}$  en accord avec le diagramme de phase. La valeur de  $H(0,0)$ , 340 kG, est également en accord avec cette composition<sup>11</sup>. On peut voir sur la figure III-10 qu'une distribution simulée en considérant une distribution binomiale dans le cas d'un alliage  $\text{Fe}_{0.86} \text{Cr}_{0.14}$  reproduit bien, aux champs élevés, la distribution de champ hyperfin du mélange recuit 290h.

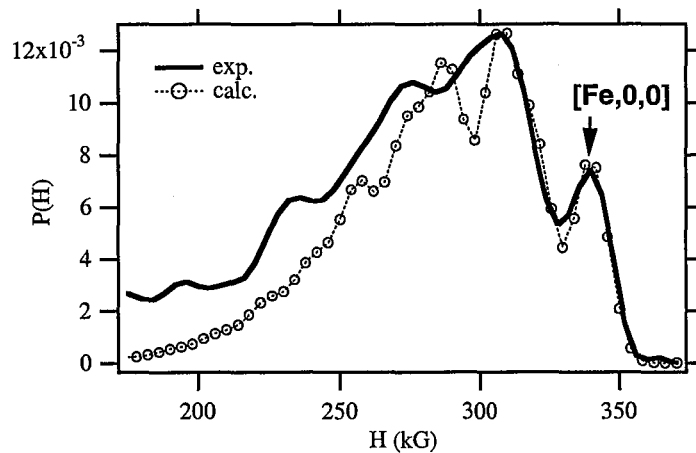


Figure III-10 Distributions de champ hyperfin, expérimentales et calculées, d'une solution solide  $\text{Fe}_{0.86} \text{Cr}_{0.14}$

Par contre, les fractions de chaque phase ne correspondent pas aux fractions prévues par le diagramme d'équilibre. La phase paramagnétique représente 93% du mélange alors que le diagramme de phase prévoit 74,5% de phase riche en chrome.

### Mélange broyé 12h

Le mélange broyé 12h ainsi que le mélange recuit à 350°C sont paramagnétiques à la température ambiante (Figure III-11). Par contre, le mélange broyé 12h et recuit à 900°C pendant 7h puis trempé est légèrement ferromagnétique à la température ambiante, comme on l'attend d'un alliage "classique" de composition  $\text{Fe}_{0.335} \text{Cr}_{0.665}$ <sup>12</sup> (composition réelle du mélange après 12h de broyage). Les recuits à 350°C ne provoquent pas, ou peu, de variation des spectres Mössbauer à la température ambiante. Par contre, à 5K, les trois mélanges sont ferromagnétiques, mais leurs distributions de champs hyperfins sont différentes. Les recuits entraînent un déplacement de la distribution de champ hyperfin vers les champs élevés ainsi qu'une diminution de la contribution entre 0 et 100 kG.

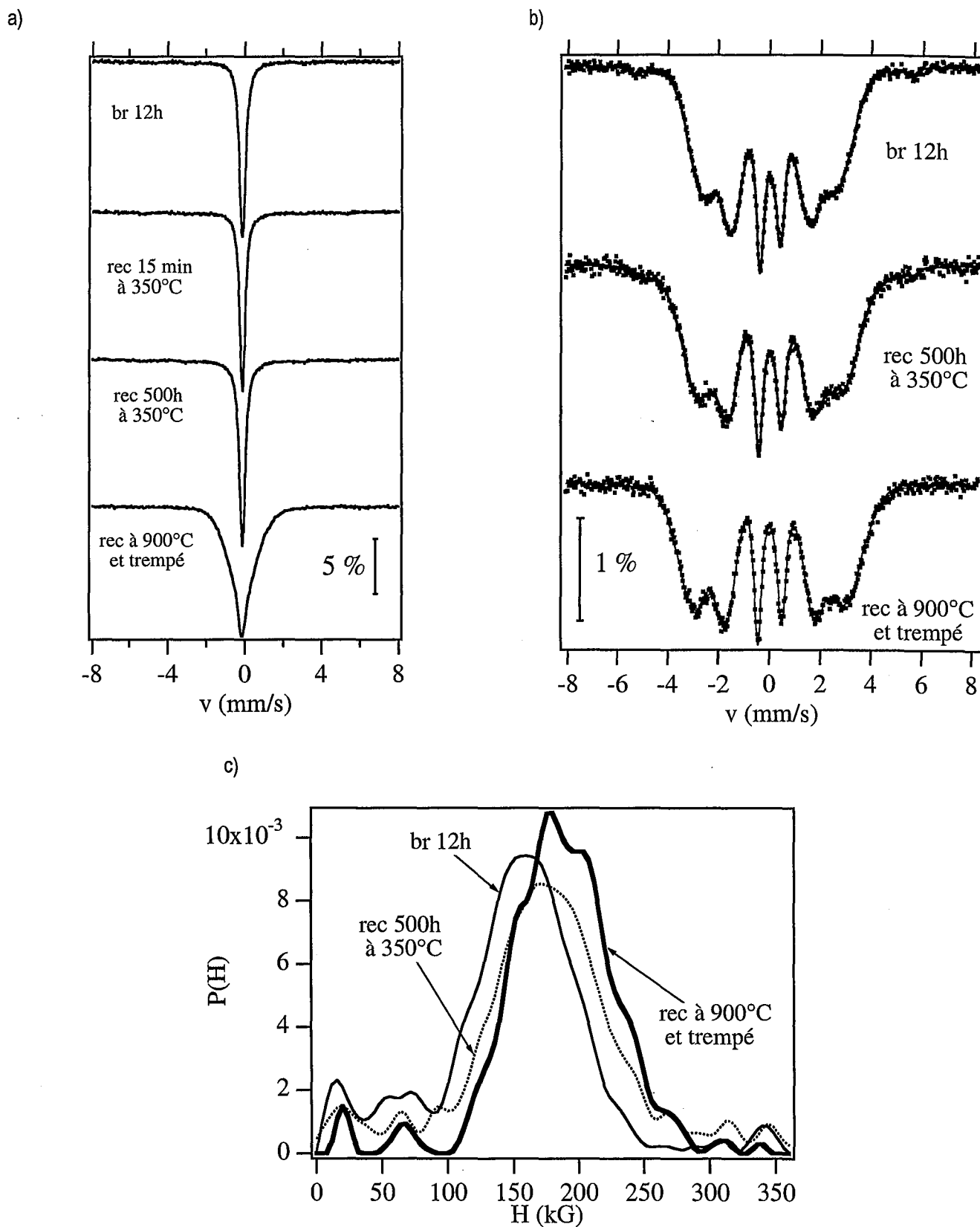


Figure III-11 spectres Mössbauer à température ambiante (a), à 5 K (b) et distributions de champ hyperfin à 5 K (c) d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 12h et recuit à 350°C et 900°C

Le mélange broyé 12h n'est donc pas équivalent à un alliage homogène de même composition.

Ce mélange a également été recuit 290 h à 500°C et son spectre Mössbauer est similaire à celui du mélange broyé 4h30 et recuit dans les mêmes conditions (Figure III-12).

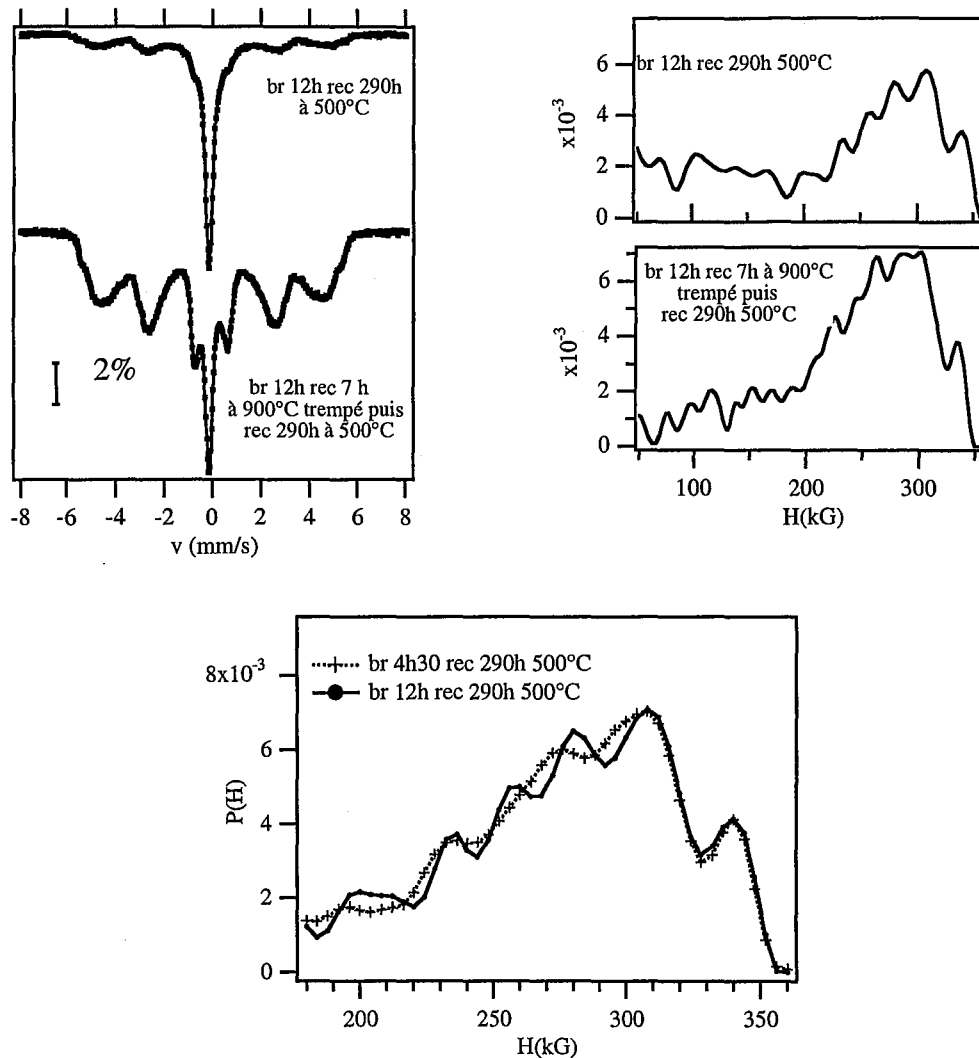


Figure III-12 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin d'un mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{Cr}_{0.70}$  broyé 12h et recuit

Ce résultat confirme l'existence d'un temps de mélange chimique, comme nous l'avons déterminé au chapitre précédent, à partir duquel toutes les particules de poudre ont comme composition moyenne la composition nominale. Ce temps est inférieur à 4h30, en accord avec la mesure qui en a été faite par analyse à la microsonde ( $t_{mc} \approx 3h$ ). Pour comparaison, l'alliage recuit à 900°C puis trempé a été recuit à 500°C, pendant 290h. On observe également une démixtion où la phase riche en fer a la composition  $\text{Fe}_{0.86}\text{Cr}_{0.14}$ , mais cette fois les fractions des deux phases sont en accord avec le diagramme d'équilibre thermodynamique ( $\approx 71\%$  de phase paramagnétique). Pour le mélange broyé 12 h et recuit 290h à 500°C, une contribution importante subsiste à des champs inférieurs à 150 kG alors qu'elle est beaucoup plus réduite dans le cas de l'alliage recuit préalablement à 900°C.

### III.2.2.2 -MÉLANGE II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>

Nous rappelons que la vitesse de rotation utilisée lors du broyage du mélange II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> (711 tr.min<sup>-1</sup>) est supérieure à celle qui avait été utilisée pour le mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> (640 tr.min<sup>-1</sup>).

Jusqu'à 6 h de broyage, les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés par une distribution de champ hyperfin, pour la partie magnétique, et par un singulet (IS=-0,14±0,02 mm/s) pour la partie paramagnétique. Pour le mélange broyé 12 h, un doublet est ajouté (IS=-0,15±0,02 mm.s<sup>-1</sup> et EQ=0,4±0,02 mm.s<sup>-1</sup>). Le mélange broyé 24 h est ajusté par une distribution d'éclatement quadripolaire avec une variation linéaire du déplacement isomérique (IS=(0,1.EQ-0,22)±0,02 mm.s<sup>-1</sup>) et un singulet (IS=-0,14±0,02 mm.s<sup>-1</sup>).

Les spectres (Figure III-13) peuvent être analysés comme une superposition des trois contributions décrites précédemment. La fraction de fer non combiné diminue progressivement tout au long du broyage tandis qu'augmente la fraction d'atomes de fer dans la composante paramagnétique (Figure III-14). La cinétique est un peu plus lente que dans le cas du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> bien que la vitesse de rotation du broyeur soit supérieure. Jusqu'à 6 h de broyage, la composante paramagnétique est uniquement constituée d'un singulet correspondant aux atomes de fer dans l'alliage final Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>. À partir de 12 h de broyage, une autre contribution, due aux atomes de fer dans la phase amorphe, vient s'ajouter à cette composante paramagnétique. On estime la fraction de fer dans la phase amorphe à environ 20% après 12 h de broyage et 80% après 24h. Cette estimation est relativement grossière car il est difficile de bien séparer les différentes contributions.

La fraction de la composante (II) est beaucoup moins importante que dans le cas du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>.

Les spectres des mélanges broyés à vitesse plus faible (633 tr.min<sup>-1</sup> au lieu de 711 tr.min<sup>-1</sup>) sont présentés figure III-15. La cinétique de combinaison des éléments est plus lente, un broyage de 12 h équivalant à peu près à un broyage de 6 heures à une vitesse de 711 tr.min<sup>-1</sup>.

Le spectre Mössbauer du mélange broyé 24h a également été enregistré à 5K. La composante paramagnétique ne peut être liée qu'au fer dans une phase amorphe, l'alliage cristallin étant ferromagnétique à 5K. La fraction de fer dans cette composante paramagnétique est d'environ 10%. Mise à part cette contribution paramagnétique plus importante que dans le cas du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h, les spectres Mössbauer des deux mélanges sont semblables.

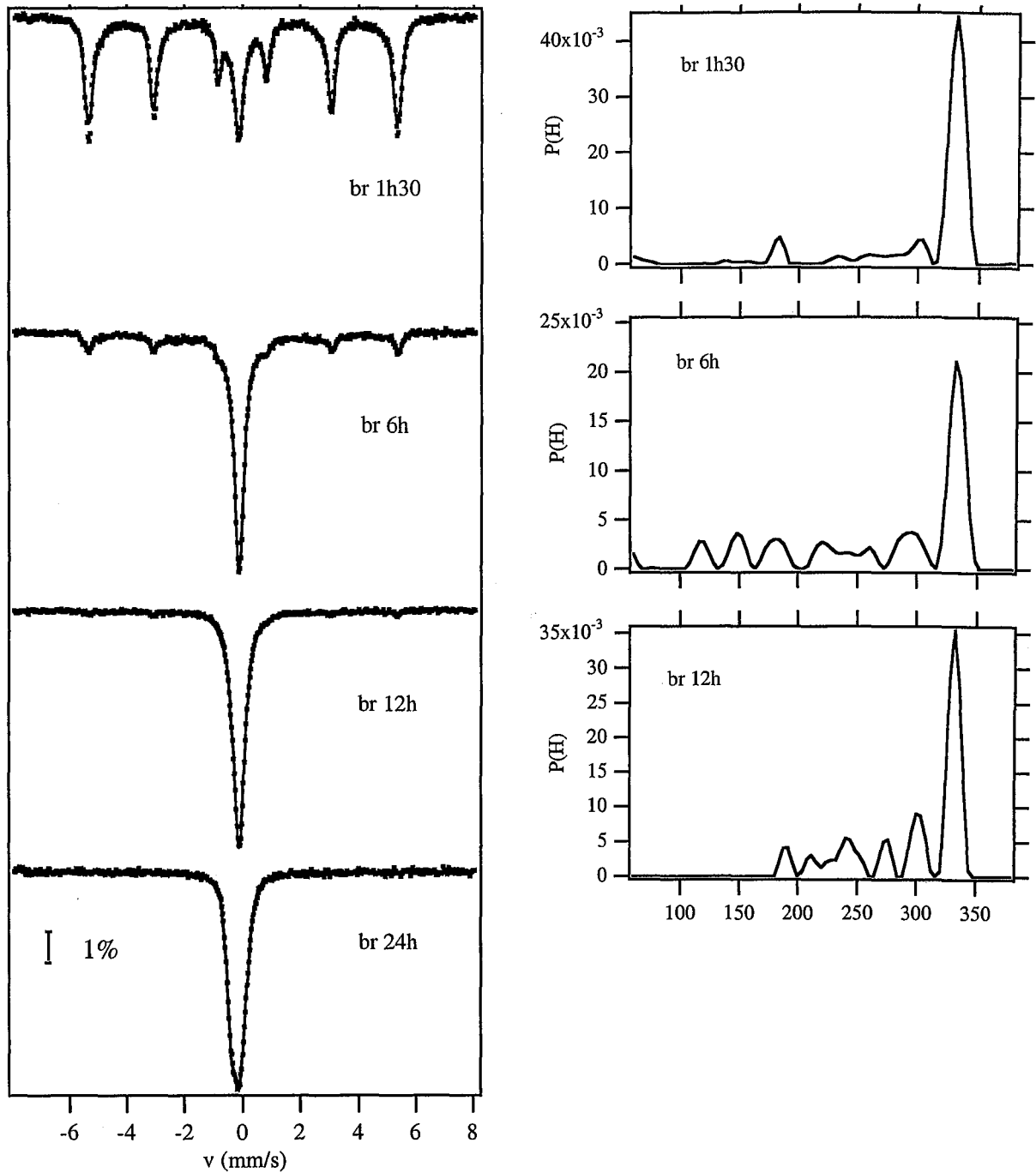


Figure III-13 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres élémentaires pré-broyées, pour différents temps de broyage

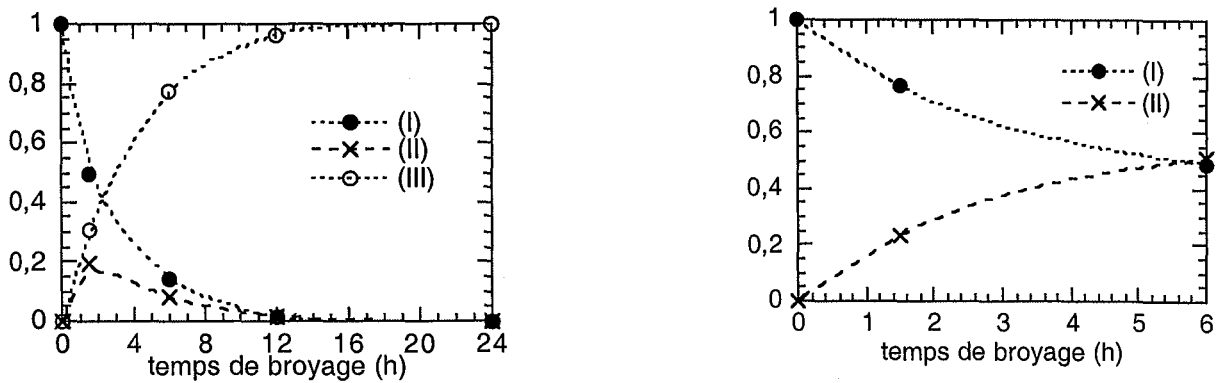


Figure III-14 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres pré-broyées, en fonction du temps de broyage

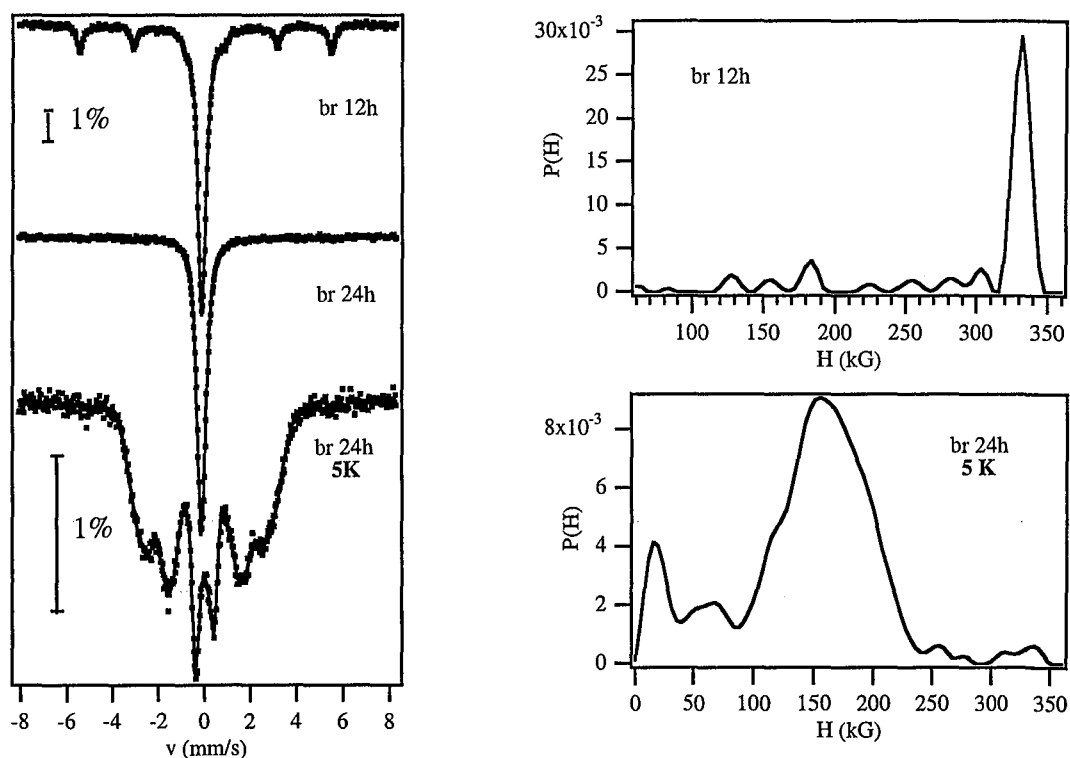


Figure III-15 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante et à 5K, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres élémentaires pré-broyées, pour différents temps de broyage à  $\omega=633 \text{ tr.min}^{-1}$

Afin de mieux visualiser les différentes contributions contenues dans le pic central paramagnétique, nous avons "aminci" les spectres Mössbauer des mélanges I- $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  et II- $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyés 24h. Cette technique d'amincissement consiste à ajuster les spectres avec une distribution de déplacement isomérique ce qui équivaut à une déconvolution d'une raie de Lorentz (ici de largeur à mi-hauteur  $\Gamma=0,24 \text{ mm.s}^{-1}$ )<sup>13</sup>. En théorie, les spectres ainsi traités devraient présenter un ensemble de pics de Dirac, mais ceci est numériquement impossible et l'on conserve en fait un léger élargissement gaussien. La figure III-16 représente le spectre Mössbauer du fer pur ajusté par une distribution de déplacement isomérique et le spectre aminci qui en résulte.

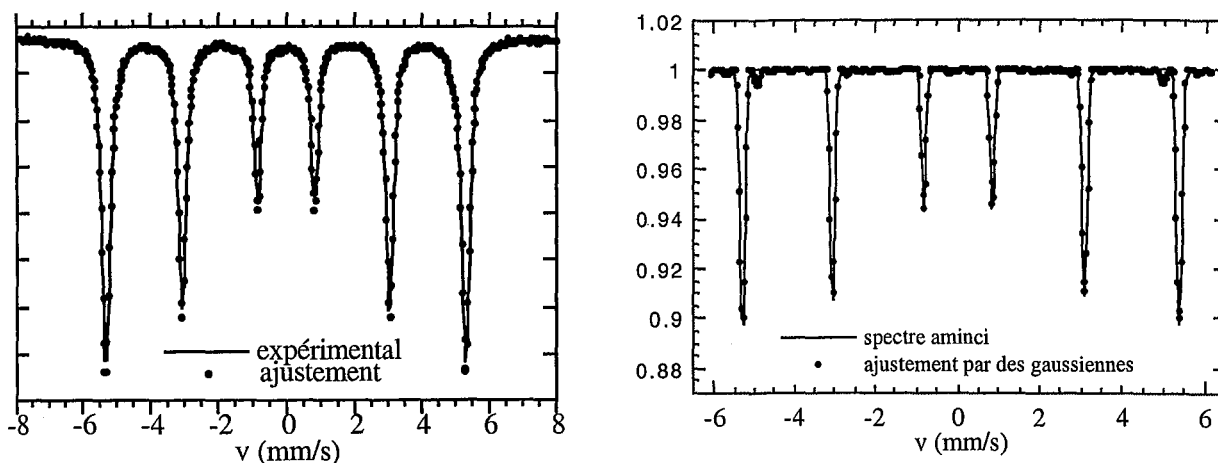


Figure III-16 Spectre Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, du fer  $\alpha$  ( $25\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) ajusté par une distribution de IS et spectre " aminci " ajusté par des gaussiennes.

Grâce à ce traitement, on discerne sur les spectres de nos mélanges le doublet correspondant aux atomes de fer dans la phase amorphe et le singulet correspondant aux atomes de fer dans la phase cristalline (Figure III-17). De plus les spectres amincis, présentés ici inversés par rapport aux spectres expérimentaux, sont normalisés : la surface totale sous chaque spectre vaut 1. Ceci permet une comparaison directe du poids de chaque composante.

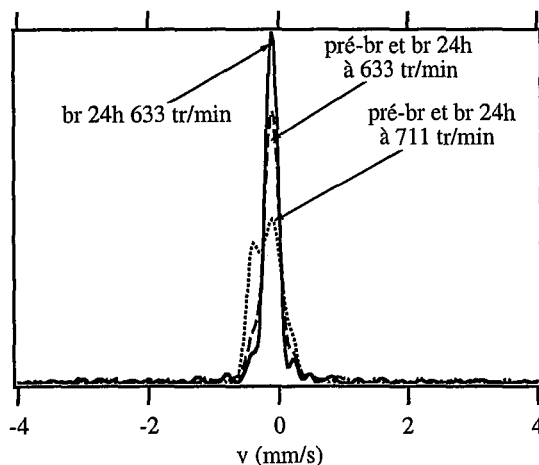


Figure III-17 Spectres Mössbauer "amincis" de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , de poudres pré-broyées et brutes, broyés 24h à  $633\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $711\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$

Comme précédemment, nous avons calculé le champ hyperfin moyen associé à la fraction magnétique ainsi que les moments magnétiques moyens dans la composante (II) et dans la fraction magnétique totale.

$t_b$ (h)	$\langle H \rangle$ (kG) $\pm 2$	$\langle \mu \rangle_{(II)}$ ( $\mu_B/at.Fe$ )	$\langle \mu \rangle_t$ ( $\mu_B/at.Fe$ )
0	331	-	2,2
1,5	306	1,9	2,1
6	274	1,8	2
12 (633 tr.min <sup>-1</sup> )	300	1,8	2,1

### III.2.3 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

Nous avons étudié, en collaboration avec Christine Bellouard (*Laboratoire de Physique des Matériaux - Université de Nancy I*), les propriétés magnétiques des mélanges partiellement broyés (I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 4h30 et II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h à 633 tr.min<sup>-1</sup>) et des mélanges apparaissant comme homogènes en spectrométrie Mössbauer (I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h et 24h et II-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 24h à 633 tr.min<sup>-1</sup>). Comme nous l'avons vu, ces derniers ont une composition réelle en fer de 33,5-34%at.Fe en raison de la contamination par les matériaux de broyage. La température de Curie ( $T_C$ ) d'un alliage homogène à cette composition est d'environ 310 K<sup>12</sup> (Figure I-25) et le moment magnétique moyen par atome de fer est de 1,85  $\mu_B/at.Fe$ <sup>14</sup> (Figure I-26).

#### III.2.3.1 - MÉLANGE I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>

##### ◆ Mesures d'aimantation

###### Mélanges bruts de broyage

Les courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué, de mélanges I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>, sont présentées figure III-18 pour différents temps de broyage et deux températures de mesure: 300 K et 400 K. La spectrométrie Mössbauer montre que les échantillons n'évoluent pas au cours de recuits à 400 K pour des temps de recuit bien plus longs que le temps nécessaire à la mesure de l'aimantation.

Les courbes d'aimantation des mélanges broyés 12 h et 24 h présentent l'allure caractéristique d'un comportement superparamagnétique, i.e. une variation quasi-linéaire pour les champs faibles avec une pente beaucoup plus importante que dans le cas d'un comportement paramagnétique (c.f. A.4). On note également une petite contribution



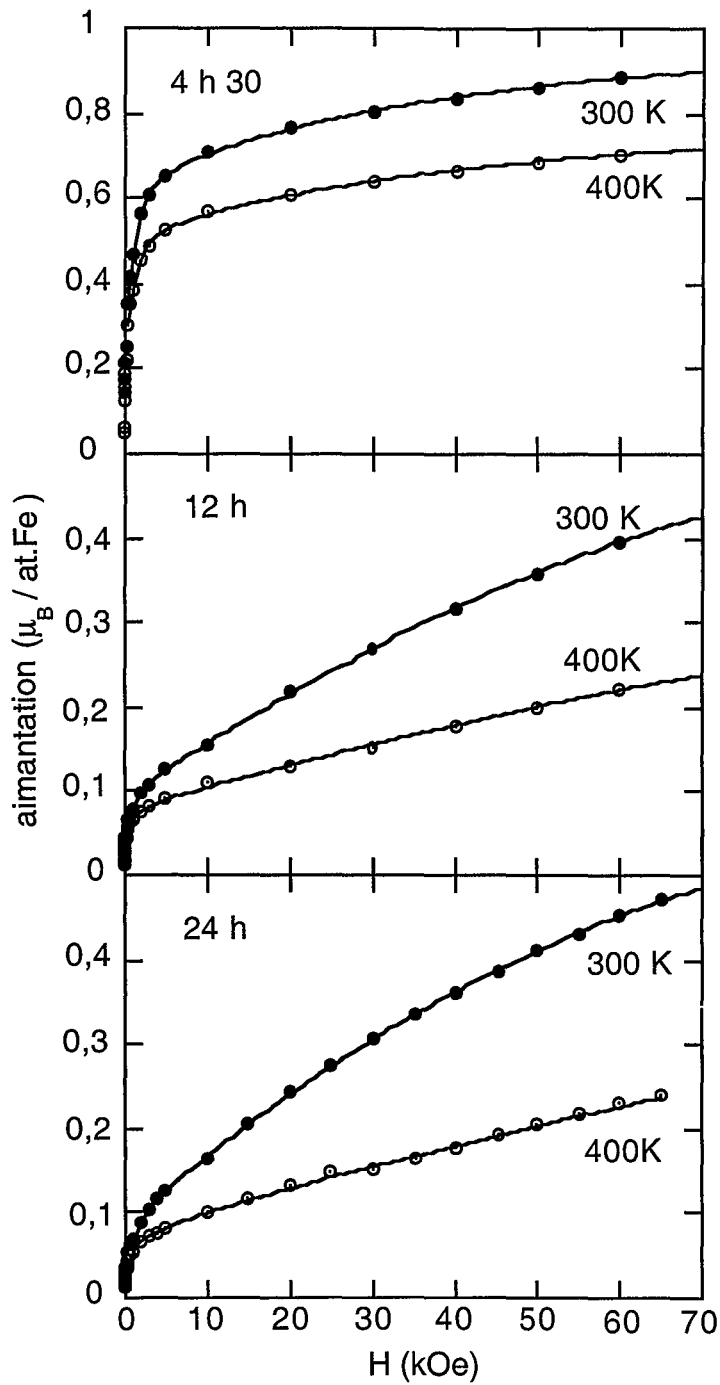


Figure III-18 Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué, à 300 K (ronds noirs) et 400 K (ronds blancs), de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  broyés de 4h30 à 24 h. Les courbes en trait plein représentent les ajustements.

ferromagnétique, également mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer, qui se sature pour les champs faibles. Le mélange broyé 4h30 présente une composante ferromagnétique beaucoup plus importante, mais on observe déjà une contribution superparamagnétique. Les zones donnant naissance à ce signal superparamagnétique ont une composition telle que leur  $T_C$  soit supérieure à la température de mesure. Elles sont donc nécessairement plus riches en fer que la composition moyenne.

Les courbes d'aimantation ont été ajustées en considérant ces deux contributions, ferromagnétique et superparamagnétique, la contribution paramagnétique pouvant être négligée devant ces dernières (en considérant un moment par atome de fer de  $1,7\mu_B$ , à 300K et pour  $H=70$  kOe, le signal paramagnétique est de  $0,015\mu_B/\text{at.Fe}$  donc négligeable devant les signaux superparamagnétiques et ferromagnétiques). Nous avons considéré que la composante ferromagnétique est saturée pour des champs supérieurs à 500 Oe. À des fins de simplification et pour obtenir une estimation des tailles des zones superparamagnétiques, nous avons associé la composante superparamagnétique à deux populations d'amas. L'aimantation totale en fonction du champ est alors donnée par l'équation suivante, pour des champs supérieurs à 500 Oe :

$$m(H) = m_F + m_1 L\left(\frac{M_1 H}{kT}\right) + m_2 L\left(\frac{M_2 H}{kT}\right)$$

$m_F$  est la contribution ferromagnétique par atome de fer. La contribution superparamagnétique est ajustée par deux fonctions de Langevin  $L$  ( $L(x)=\coth x - 1/x$ ),  $M_1$  et  $M_2$  étant les moments magnétiques "géants", somme des moments atomiques dans les deux types d'amas. Soient  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les fractions d'atomes de fer se trouvant dans les zones superparamagnétiques et  $\alpha_F$  la fraction se trouvant dans les zones ferromagnétiques. Une mesure, par diffusion diffuse des neutrons, des moments atomiques moyens du fer et du chrome dans des alliages Fe-Cr montre que le moment porté par le chrome est pratiquement nul au-delà de 60%at. de chrome<sup>15</sup> (Figure I-27). Nous pouvons donc considérer que seul le fer porte un moment. On a alors :

$$m_F = \alpha_F \mu_F$$

$$m_1 = \alpha_1 \mu_1$$

$$m_2 = \alpha_2 \mu_2$$

Soit  $n_1$  et  $n_2$  le nombre d'atomes de fer dans les amas superparamagnétiques, on a:

$$M_1 = n_1 \mu_1$$

$$M_2 = n_2 \mu_2$$

$\mu_F$ ,  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont respectivement les moments magnétiques des atomes de fer se trouvant dans les zones ferromagnétiques, dans les amas 1 et dans les amas 2. On considérera par la suite que  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ , le moment magnétique du fer variant peu avec la composition<sup>15</sup>.

L'aimantation à saturation est donc  $m_s = m_F + m_1 + m_2$ . Les résultats des ajustements des courbes d'aimantation à 300 K et 400K sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

T(K)	t <sub>b</sub> (h)	m <sub>s</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>F</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> )	m <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> )
300	4,5	0,99±0,13	0,23±0,03	0,32±0,05	230±50	0,44±0,05	8900±1000
	12	0,67±0,07	0,05±0,01	0,57±0,05	140±10	0,05±0,01	8000±2000
	24	0,74±0,07	0,04±0,01	0,64±0,05	155±5	0,06±0,01	5400±800
T(K)	t <sub>b</sub> (h)	m <sub>s</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>F</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> )	m <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> )
400	4,5	0,80±0,15	0,21±0,05	0,26±0,05	280±50	0,33±0,05	12000±1500
	12	0,49±0,12	0,05±0,01	0,35±0,1	110±50	0,03±0,01	8600±4000
	24	0,74±0,12	0,04±0,01	0,5±0,2	95±50	0,04±0,01	5300±2000

La faible variation de la contribution ferromagnétique ( $m_F$ ) entre 300 K et 400 K indique qu'elle provient de zones suffisamment grandes et/ou riches en fer pour ne pas être superparamagnétiques à 400 K. La contribution ferromagnétique pour  $t_b=4h30$  ( $0,23 \mu_B/at.Fe$ ) est en accord avec l'analyse du spectre Mössbauer si on considère qu'elle est principalement liée à la composante (I) (11 % des atomes de fer portant un moment de  $2,2 \mu_B = 0,24 \mu_B/at.Fe$ ). La variation de l'aimantation due aux zones superparamagnétiques ( $\Delta (m_1+m_2) \approx 20\%$ ) entre 300 K et 400 K est donc principalement liée à la variation du moment porté par le fer dans ces zones et non pas à la variation des fractions  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Cette variation nous permet de d'estimer la température de Curie des amas superparamagnétiques autour de 500 K. Ceci correspond à un alliage de composition moyenne  $Fe_{0,43}Cr_{0,57}$ .

Pour des broyages de 12h et 24h, la composante ferromagnétique, en accord avec le spectre Mössbauer, est principalement due à la contamination par les matériaux de broyage. La contribution des plus gros amas superparamagnétiques (amas 2) diminue fortement entre 4h30 et 12h de broyage et reste à peu près constante entre 12 et 24 h. La variation de l'aimantation due aux zones superparamagnétiques est d'environ 30-40 % entre 300 K et 400 K. On considère, comme dans le cas du mélange broyé 4h30, une composition moyenne  $Fe_{0,43}Cr_{0,57}$ .

Le moment  $\mu$  à 300 K est déduit des spectres Mössbauer en considérant qu'il est égal au moment moyen des atomes de fer qui donnent la composante (II), i.e.  $1,7 \mu_B$ . Nous pouvons ainsi déterminer  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  et estimer le diamètre des amas superparamagnétiques en considérant qu'ils sont sphériques. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

$t_b$ (h)	$n_1$	$n_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)
4,5	135	5200	0,19	0,26	2	7
12	80	4700	0,33	0,03	1,5-2	6-7
24	90	3200	0,38	0,03	1,5-2	5-6

Après 4h30 de broyage, 45 % des atomes de fer se trouvent dans des zones superparamagnétiques, dont une grande partie dans des zones de diamètre moyen 7 nm. Le spectre Mössbauer indique, lui, qu'environ 60 % des atomes de fer seraient dans des zones paramagnétiques (composante (III)) et 30 % dans des zones ferromagnétiques où le moment du fer est inférieur à  $2,2 \mu_B$  (composante (II)). Il est vraisemblable qu'une partie de la composante (II) des spectres Mössbauer est liée aux plus grosses des zones superparamagnétiques, le temps caractéristique en spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  étant inférieur à celui des mesures d'aimantation ( $\tau_{\text{Möss.}} \approx 10^{-8} \text{s}$ ,  $\tau_{\text{aim.}} \approx 10^{-1} \text{s}$ ). Mais même si on considère que toute la composante (II) est liée à des zones superparamagnétiques, il resterait 15 % des atomes de fer superparamagnétiques qui n'apparaissent pas ferromagnétiques en spectrométrie Mössbauer et sont donc contenus dans la composante paramagnétique. Après 12 h de broyage, la proportion totale d'atomes de fer dans les domaines superparamagnétiques a légèrement diminué, mais elle a fortement augmenté dans les plus petits amas, devenant très faible dans les gros. Cette fois la spectrométrie Mössbauer indique qu'environ 98 % des atomes de fer se trouvent dans des zones paramagnétiques. Il ne fait donc plus aucun doute que les plus petits amas superparamagnétiques en mesure d'aimantation le sont aussi en spectrométrie Mössbauer et apparaissent donc comme paramagnétiques.

Ces conclusions restent essentiellement inchangées après 24h de broyage.

#### Mélanges recuits

La figure III-19 représente les courbes d'aimantation à 300 K et 400 K du mélange I- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$  broyé 12 h et recuit 15 min et 500 h à 350°C. Elles ont été ajustées comme précédemment avec deux fonctions de Langevin et une composante ferromagnétique saturée à 500 Oe. Contrairement aux spectres Mössbauer à la température ambiante, et aux diffractogrammes de rayons X, qui ne montrent pratiquement aucune évolution avec le recuit, les courbes d'aimantation présentent des différences avec celles du mélange non recuit. Les résultats des ajustements sont regroupés ci-dessous :

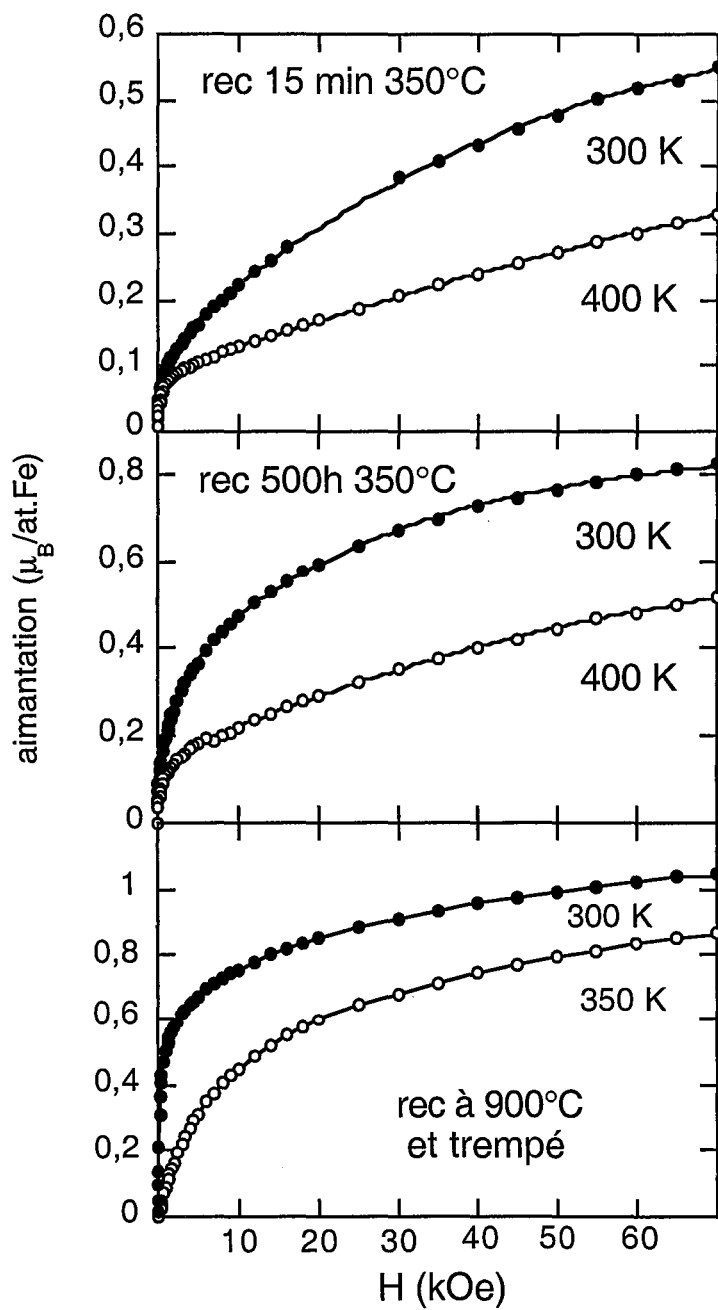


Figure III-19 Courbes d'aimantation d'un mélange  $\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}$ , broyé 12h et recuit à 350°C et 900°C, en fonction du champ appliqué

T(K)	t <sub>r</sub> (h)	m <sub>S</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>F</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> )	m <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> )
300	0,25	0,71±0,07	0,05±0,01	0,58±0,05	220±15	0,08±0,01	5700±1500
	500	0,91±0,11	0,05±0,01	0,59±0,05	320±15	0,27±0,05	5600±1000
T(K)	t <sub>r</sub> (h)	m <sub>S</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>F</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> )	m <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> )
400	0,25	0,52±0,12	0,05±0,01	0,43±0,1	165±15	0,04±0,01	6600±1200
	500	0,68±0,07	0,05±0,01	0,53±0,05	250±15	0,1±0,01	7000±1000

L'augmentation de l'aimantation superparamagnétique ( $m_1+m_2$ ), par rapport au mélange non recuit, peut être liée à un enrichissement en fer des zones superparamagnétiques ou/et à une augmentation de leur taille ou/et de leur nombre. On observe également une augmentation du moment magnétique "géant" porté par les plus petites des zones superparamagnétiques. Celui des plus grosses zones reste constant, compte tenu des barres d'erreur, mais leur poids dans le signal augmente.

L'aimantation superparamagnétique décroît moins vite entre 300 K et 400 K lorsque les échantillons sont recuits (décroissance de 40%, 30% et 26% pour les mélanges respectivement non recuit, recuit 15 min et 500 h). Ceci traduit une augmentation de la température de Curie de l'alliage composant les zones superparamagnétiques et donc un enrichissement en fer, mais qui ne doit cependant pas dépasser quelques pourcent. La large augmentation du moment magnétique "géant" des petits domaines superparamagnétiques ne peut donc pas s'expliquer uniquement par un enrichissement en fer. Elle est principalement due à une augmentation de la taille des particules par croissance ou coalescence.

Nous avons déterminé  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et la taille des zones superparamagnétiques en conservant les hypothèses faites précédemment sur la composition des zones et le moment porté par les atomes de fer ( $\text{Fe}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}$  et  $1,7 \mu_B/\text{at.Fe}$ ) :

t <sub>r</sub> (h)	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	d <sub>1</sub> (nm)	d <sub>2</sub> (nm)
0,25	130	3350	0,34	0,05	2	6
500	190	3300	0,35	0,16	2-2,5	6

Nous avons également reporté les courbes d'aimantation, à 300 K et 350 K, du mélange broyé 12h et recuit à 900°C puis trempé. On remarque que l'alliage subit une transition ferromagnétique entre ces deux températures. Cependant, la courbe d'aimantation à 350 K ne correspond pas à celle d'un alliage purement paramagnétique. Il subsiste un signal superparamagnétique que l'on peut ajuster avec une somme de deux fonctions de Langevin. On obtient des moments magnétiques "géants" de  $330 \mu_B$  et  $2900 \mu_B$  représentant respectivement un moment à saturation de 0,6 et  $0,4 \mu_B/\text{at.Fe}$ . Ce résultat est en accord avec

d'autres observations expérimentales<sup>16</sup> mettant en évidence la formation d'amas riches en fer d'environ 2 nm dans un alliage "classique" riche en chrome (75%at. Cr) recuit à 1200 K puis trempé à l'eau à la température ambiante.

La figure III-20 représente les courbes d'aimantation à 5K du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h et du même mélange recuit 7 h à 900°C puis trempé. L'aimantation du mélange non recuit ne se sature pas totalement même pour des champs élevés. Le moment maximum atteint (1,46  $\mu_B$ /at.Fe) est inférieur au moment du fer dans un alliage homogène de même composition. On peut voir que l'aimantation du mélange recuit à 900°C se sature bien et que le moment à saturation est cette fois plus élevé (1,81  $\mu_B$ /at.Fe).

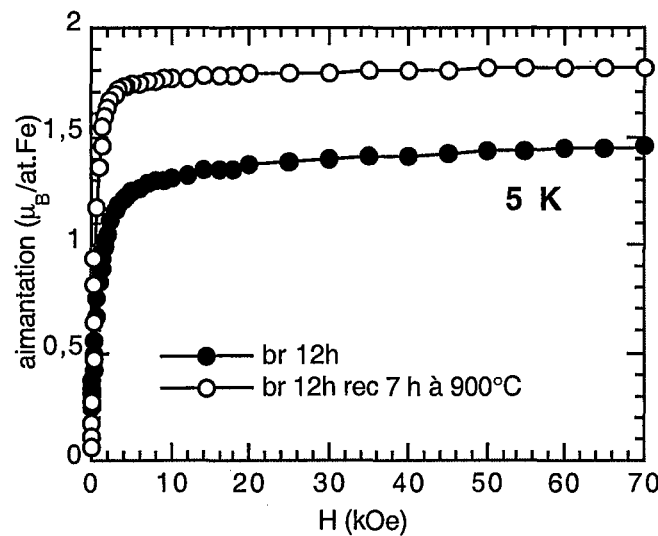


Figure III-20 Courbes d'aimantation en fonction du champ, à 5 K, d'un mélange Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12 h et du même mélange recuit à 900°C puis trempé

Le comportement du mélange non recuit est en accord avec l'existence de zones plus pauvres en fer que la composition globale. Le diagramme de phase magnétique du système Fe-Cr (c.f. chapitre I) fait effectivement apparaître des comportements magnétiques différents du ferromagnétisme du côté riche en chrome (ferromagnétisme réentrant entre 19 et 25%at. de Fe, verre de spin entre 16,5 et 19 %at. de Fe, antiferromagnétisme entre 0 et 16,5 %at. de Fe). La présence de telles phases magnétiques est responsable de l'absence de saturation de l'aimantation à 5K.

### ◆ Mesures de susceptibilité alternative

Les courbes de susceptibilité en fonction de la température des mélanges I-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> broyés 12h, broyé 12h et recuit 500h à 350°C et recuit à 900°C puis trempé, sont présentées figure III-21. La fréquence du champ alternatif est 10 Hz.

La susceptibilité du mélange broyé 12 h augmente fortement en dessous de 200 K. Une telle variation est caractéristique d'une transition ferromagnétique, la température de Curie (T<sub>C</sub>) étant donnée par le point d'inflexion de la courbe. Dans notre cas, T<sub>C</sub> est autour de 170 K, ce qui correspond à un alliage de composition Fe<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,75</sub>. La susceptibilité décroît ensuite faiblement quand la température diminue puis de façon plus importante en dessous de 50 K. Ce type d'évolution avec la température est caractéristique d'un matériau ferromagnétique réentrant (matériau dont le ferromagnétisme disparaît ou diminue en dessous d'une certaine température). Comme nous l'avons vu, c'est le comportement que l'on attend d'un alliage Fe<sub>0,25</sub>Cr<sub>0,75</sub>. De plus, la susceptibilité ne chute pas à 0 au-dessus de 200K mais diminue progressivement. Ceci est en accord avec l'existence de zones superparamagnétiques riches en fer.

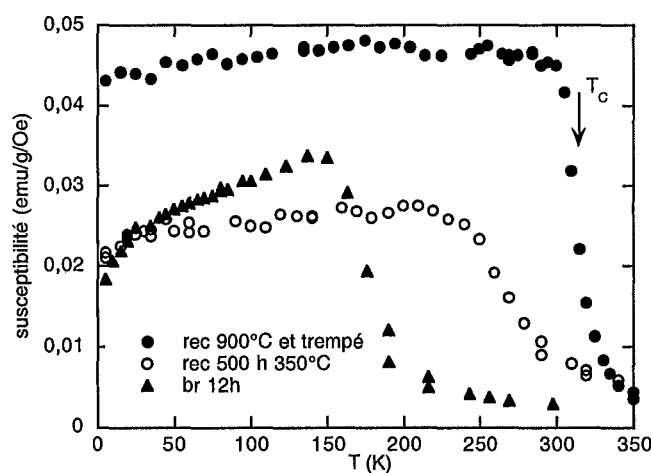


Figure III-21 Susceptibilité magnétique de mélanges Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> broyé 12h, broyé 12h et recuit 500h à 350°C et recuit 7 h à 900°C puis trempé.

Les mesures d'aimantation nous ont permis de mettre en évidence des amas superparamagnétiques plus riches en fer que la composition moyenne. Ces zones ne peuvent présenter un comportement superparamagnétique que si elles sont isolées magnétiquement par des zones paramagnétiques. Les mesures de susceptibilité confirment l'existence de zones plus pauvres en fer que la composition moyenne et paramagnétiques au-dessus de 170 K.



L'alliage broyé 12h et recuit 500h à 350 °C montre une transition vers 270 K et une petite décroissance de  $\chi'$  au-dessous de 50 K. L'alliage s'est donc homogénéisé en composition mais il reste des hétérogénéités puisque la température de Curie est encore inférieure à celle d'un alliage homogène. La décroissance de  $\chi$  au-dessous de 50 K indique de plus un comportement ferromagnétique réentrant que l'on n'observerait pas pour un alliage homogène à la composition  $\text{Fe}_{0,335}\text{Cr}_{0,665}$ .

La courbe de susceptibilité du mélange recuit à 900°C et trempé est caractéristique d'un alliage ferromagnétique. Sa température de Curie autour de 310 K est en accord avec la composition  $\text{Fe}_{0,335}\text{Cr}_{0,665}$ . La susceptibilité n'est cependant pas nulle aux hautes températures alors qu'elle devrait l'être pour un alliage homogène. Ceci confirme l'existence d'amas plus riches en fer déjà mis en évidence par les mesures d'aimantation.

Cette étude des propriétés magnétiques du mélange  $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$  broyé et recuit met en évidence, de façon indéniable, l'existence d'hétérogénéités de composition, à une échelle de quelques nanomètres, qui persistent après 24 h de broyage et n'évoluent pratiquement plus dès 12 h de broyage. Ces hétérogénéités sont associées à des fluctuations de composition de l'ordre de  $\pm 10\%$ at. autour de la composition moyenne dans des zones de quelques nanomètres de diamètre. Environ 40% des atomes de fer se trouvent dans ces zones superparamagnétiques riches en fer. Le mélange n'est donc pas homogène dans l'état stationnaire de l'alliage.

### III.2.3.2 -MÉLANGE II- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$

Pour cette étude, nous avons utilisé les mélanges de poudres pré-broyées broyées à  $\omega=633 \text{ tr.min}^{-1}$ . Les courbes d'aimantation à 300 K et 400 K, pour des mélanges broyés 12h et 24h, sont présentées figure III-22. Le pré-broyage ralentissant la cinétique de mélange, ces temps de broyage sont à peu près équivalents à 4h30 et 12h pour le mélange I- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$ .

Les courbes d'aimantation sont très proches de celles obtenues pour les mélanges I- $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$ . Nous les avons ajustées en utilisant les mêmes contributions : une composante ferromagnétique que l'on considère saturée à 500 Oe et deux contributions superparamagnétiques. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau ci-dessous :

T(K)	$t_b$ (h)	$m_s$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_F$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_1$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_1$ ( $\mu_B$ )	$m_2$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_2$ ( $\mu_B$ )
300	12	0,79±0,07	0,10±0,01	0,31±0,05	80±15	0,47±0,01	5000±100
	24	0,55±0,07	0,025±0,005	0,48±0,05	110±10	0,04±0,01	4200±500

T(K)	t <sub>b</sub> (h)	m <sub>s</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>F</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	m <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>1</sub> (μ <sub>B</sub> )	m <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> /at.Fe)	M <sub>2</sub> (μ <sub>B</sub> )
400	12	0,72±0,12	0,08±0,01	0,2±0,1	90±45	0,44±0,01	6900±150
	24	0,45±0,07	0,02±0,01	0,40±0,05	85±5	0,03±0,01	6300±300

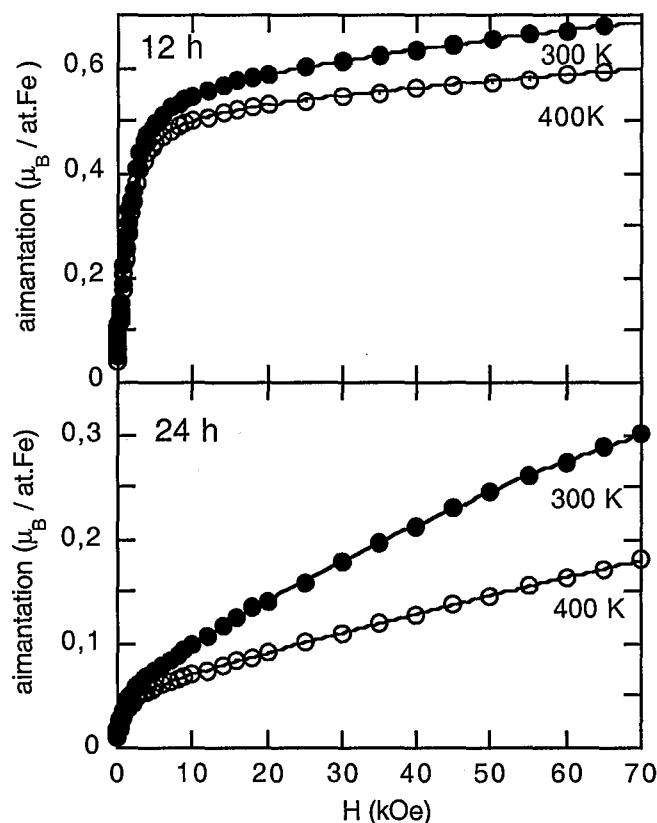


Figure III-22 Courbes d'aimantation en fonction du champ, à 300 K (ronds noirs) et 400 K (ronds blancs), de mélanges Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>, de poudres pré-broyées, broyées 12h et 24 h. Les courbes en trait plein représentent les ajustements.

La contribution ferromagnétique du mélange broyé 12 h (0,10 μ<sub>B</sub>/at.Fe) est moins importante que la contribution de la composante (I) du spectre Mössbauer (12,5 % des atomes de fer portant un moment de 2,2 μ<sub>B</sub> = 0,28 μ<sub>B</sub>/at.Fe). Une partie de ce fer non combiné se trouve donc sous forme de très petites zones superparamagnétiques. Nous ferons cependant l'hypothèse, comme précédemment, que le moment μ porté par le fer dans les domaines superparamagnétiques est égal au moment moyen des atomes de fer correspondant à la composante (II) du spectre Mössbauer, μ = ⟨μ⟩<sub>(II)</sub> = 1,8 μ<sub>B</sub>.

La variation de l'aimantation due aux zones superparamagnétiques ( $\Delta (m_1+m_2)$ ) entre 300 et 400 K est d'environ 16 % pour les deux temps de broyage. On considérera, comme précédemment, que la composition des zones superparamagnétiques est autour de  $Fe_{0.43}Cr_{0.57}$ .

On remarque une forte diminution de la contribution ferromagnétique et de la contribution des plus gros domaines superparamagnétiques entre 12 et 24 h de broyage. Nous avons estimé le nombre d'atomes de fer dans les amas superparamagnétiques ( $n_1$  et  $n_2$ ), la proportion d'atomes de fer dans ces amas ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ) et leur diamètre ( $d_1$  et  $d_2$ ) :

$t_b$ (h)	$n_1$	$n_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)
12	45	2800	0,17	0,26	1-1,5	5-6
24	60	2300	0,26	0,02	1-1,5	5

Pour un broyage de 12 h, environ 40 % des atomes de fer se trouvent dans les zones superparamagnétiques et environ 30 % pour un broyage de 24 h. La proportion d'atomes de fer dans les plus gros amas, majoritaire après 12 h de broyage, devient très faible après 24 h. Les mélanges II- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 12h et 24h sont très proches des mélanges I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyés 4h30 et 12 h. Cependant, quelques différences peuvent être notées : La proportion d'atomes de fer dans les plus gros amas du mélange II- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  après 12 h de broyage (26%) est supérieure à la fraction de fer dans la composante (II) du spectre Mössbauer (3%). D'après l'ajustement des courbes d'aimantation, ces zones sont plus petites ou/et moins riches en fer que dans le cas du mélange I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  broyé 4h30. Leur temps de relaxation est donc plus court et elles peuvent apparaître également superparamagnétiques en spectrométrie Mössbauer. L'aimantation totale ( $m_s$ ), pour les deux temps de broyage, est inférieure à celle des mélanges I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ . Cette différence provient probablement de l'amorphisation partielle mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer dans le mélange II- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ , l'alliage amorphe étant paramagnétique.

### III.2.4 - DISCUSSION

Cette étude de l'évolution d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  au cours de la mécanosynthèse nous a permis de mettre en évidence différentes caractéristiques que l'on n'attend pas si l'on considère simplement un mélange progressif des éléments par des sauts atomiques forcés par le broyage. Les distributions de champ hyperfin, déduites des spectres Mössbauer, ont une forme tout à fait particulière qui semble stationnaire à partir d'un temps de broyage correspondant au temps de mélange chimique déterminé au chapitre précédent. Un recuit à

basse température entraîne des modifications de cette distribution suggérant des réarrangements atomiques locaux avant que ne se forme l'alliage riche en fer prévu par le diagramme d'équilibre thermodynamique. De plus, la spectrométrie Mössbauer à 5K fait apparaître des différences entre un mélange broyé 12h (et apparaissant comme homogène d'après le diffractogramme de rayons X et le spectre Mössbauer à la température ambiante) et un alliage homogène « classique » de même composition. Enfin, des mesures d'aimantation et de susceptibilité mettent clairement en évidence la persistance d'hétérogénéités de composition, à une échelle de quelques nanomètres, dans des mélanges broyés jusqu'à 24 h.

Afin de comprendre l'origine de la forme particulière des distributions de champ hyperfin, nous avons essayé de les modéliser en supposant les contributions de solutions solides  $\text{Fe}_{x_{\text{Fe}}}\text{Cr}_{1-x_{\text{Fe}}}$  de compositions différentes et en ignorant les effets des interfaces et des joints de grains. Comme nous l'avons déjà souligné, le champ hyperfin des atomes de fer situés dans les joints de grains est très proche de celui des atomes au sein des grains<sup>10</sup>, leurs effets seront donc négligeables. Comme nous le verrons, il n'en est pas de même pour l'effet des interfaces entre des zones chimiquement hétérogènes.

Nous avons considéré la somme de trois contributions : du fer pur P(1), du chrome pur P(0), qui ne contribue pas au spectre Mössbauer, et une distribution de composition,  $P(x_{\text{Fe}})$ , de forme gaussienne tronquée centrée sur la composition moyenne :

$$P(x_{\text{Fe}}) = N e^{-\frac{(x_{\text{Fe}}-0,3)^2}{2\sigma_c^2}} \quad (N=\text{constante de normalisation, } 0 < x_{\text{Fe}} < 1)$$

avec  $P(0) + P(1) + P_a = 1$  où  $P_a$  est le poids de la contribution des solutions solides

$$\text{et } P(1) + P_a \int_0^1 x_{\text{Fe}} P(x_{\text{Fe}}) dx_{\text{Fe}} = 0,3$$

Les distributions de champ hyperfin associées à chaque composition ont été simulées en considérant des solutions solides dans lesquelles les atomes sont répartis de façon aléatoire. Nous avons calculé l'effet de l'environnement des atomes de fer sur leur champ hyperfin en considérant les deux premières couches de coordination. La probabilité  $P(n_1, n_2)$  d'une configuration dans laquelle un atome de Fe à  $n$  atomes de Cr en premiers voisins et  $m$  en seconds voisins est donnée, pour une solution solide de composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  par une distribution binomiale :

$$P(n_1, n_2) = \frac{8!}{(8-n_1)!n_1!} \frac{6!}{(6-n_2)!n_2!} x^{n_1+n_2} (1-x)^{14-n_1-n_2} \quad (0 \leq n_1 \leq 8, 0 \leq n_2 \leq 6)$$

Le champ hyperfin d'un atome de fer dans une telle configuration est calculé par le modèle de perturbation additive évoqué précédemment :

$$H(n_1, n_2) = H(0, 0, x) + n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2$$

Nous avons utilisé les valeurs  $\Delta H_1 = -30,5$  kG,  $\Delta H_2 = -19,5$  kG et  $H(0, 0, x) = 343 - 866(x - 0,12)^2$  pour  $x < 0,1$  et  $H(0, 0, x) = 343 - 294(x - 0,13)^2$  pour  $x \geq 0,1$  où  $x$  est la concentration en chrome<sup>11</sup>. Le champ est pris égal à 0 pour des compositions en chrome supérieures à 65%at.<sup>17</sup>. Pour une composition donnée, la distribution de champ hyperfin est simulée par une somme discrète de gaussiennes (pas de 1 kG, écart-type=5 kG) centrées sur les différentes valeurs  $H(n_1, n_2)$  et de poids proportionnel à  $P(n_1, n_2)$ . La distribution de champ hyperfin qui résulte de la distribution de composition est simulée en sommant les contributions d'alliages de composition  $Fe_{x_{Fe}}Cr_{1-x_{Fe}}$ , chaque contribution ayant un poids proportionnel au produit  $P(x_{Fe})x_{Fe}$ . La pondération de  $P(x_{Fe})$  par  $x_{Fe}$  s'explique par le fait que la spectrométrie Mössbauer est une technique sélective qui ne « voit » que les atomes de fer. Le paramètre  $\sigma_C$  ainsi que  $P_a$  et  $P(1)$  ont été ajustés pour reproduire au mieux la distribution de champ hyperfin expérimentale.

Les résultats obtenus sont présentés figure III-23. La distribution de champ hyperfin du mélange broyé 4h30 est assez bien reproduite. Néanmoins, un resserrement de la distribution de composition autour de la composition moyenne entraîne un changement de la forme de la distribution de champ hyperfin que l'on n'observe pas pour le mélange broyé 6h. Ce dernier présente une fraction magnétique totale (composante (I)+(II) des spectres Mössbauer) dont le poids a diminué, par rapport au mélange broyé 4h30, mais la forme de la distribution de champ hyperfin reste stationnaire. De plus, la fraction d'atomes de fer dans la phase paramagnétique, calculée à partir de la distribution de composition pour le mélange broyé 4h30 ( $f(III)_{calc.} = 0,19$ ), ne correspond pas du tout à la fraction déduite des spectres Mössbauer ( $f(III)_{exp.} = 0,59$ ). Ces différences peuvent être dues à la fois à la simplicité du modèle de la distribution de solutions solides, qui ne tient pas compte des atomes aux interfaces, mais également à la présence de zones superparamagnétiques mises en évidence par les mesures d'aimantation. La composante paramagnétique des spectres Mössbauer inclut la contribution de ces zones et est donc sous-estimée dans le modèle.

Il apparaît donc, au vu de cette simulation, que les effets des interfaces ne peuvent pas être négligés. Il n'est, en effet, pas possible de rendre compte des distributions de champ hyperfin observées uniquement à partir d'une distribution de solutions solides. En revanche, ces distributions sont proches de celles de multicouches Fe-Cr présentant des interfaces rugueuses (Figure III-24)<sup>18</sup>.

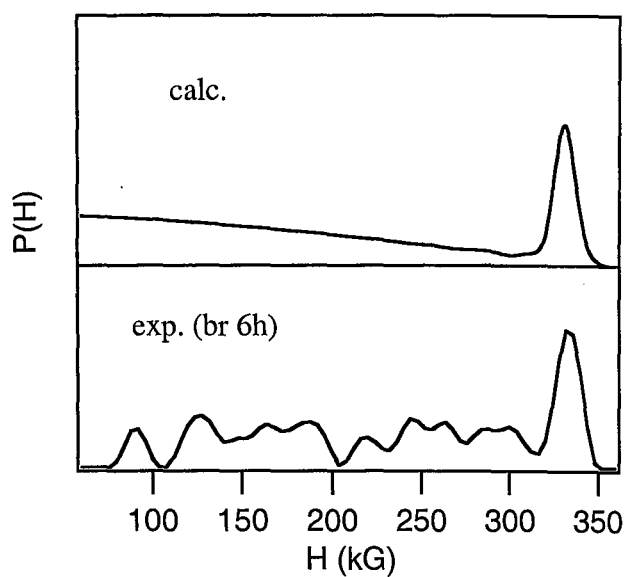
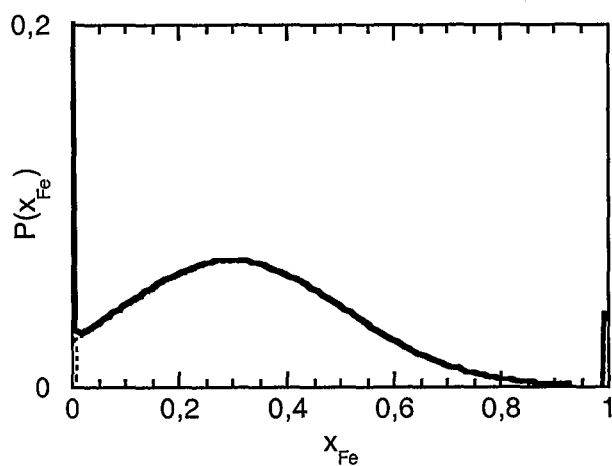
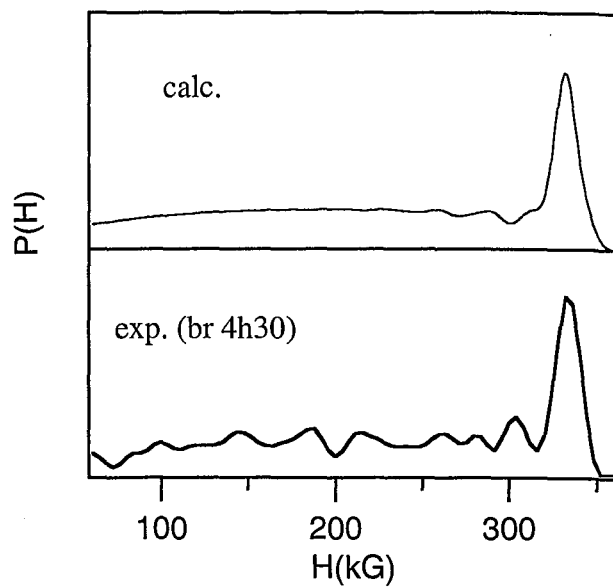
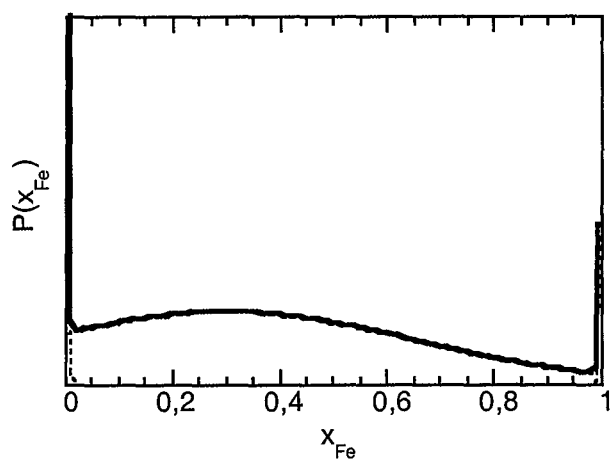


Figure III-23 Distributions de composition et distributions de champ hyperfin associées pour le mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$

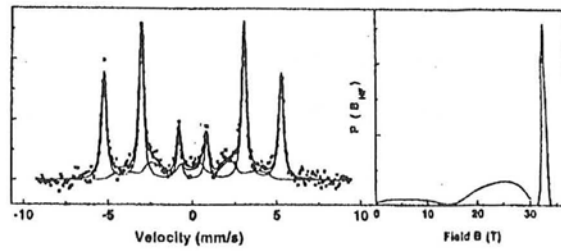


Figure III-24 Spectre Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  d'électron de conversion, à la température ambiante, de multicouches Fe-Cr de périodicité 4,2nm **18**.

La forte diminution du poids de la composante II (*atomes de fer dont le champ hyperfin est perturbé par des atomes de chrome en proches voisins*) lorsque les poudres élémentaires ont été pré-broyées (mélange II-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub>) suggère un lien avec les microstructures se développant au cours du broyage et/ou avec le mode de mélange. Comme on l'a vu au chapitre II, le pré-broyage entraîne un durcissement des particules de poudre et modifie ainsi le mode de mélange, les déformations plastiques devenant négligeables. Ceci entraîne également une modification de la morphologie interne des particules se formant par soudage des poudres élémentaires. La microstructure n'est plus lamellaire mais globulaire. Rappelons aussi la formation d'une phase amorphe, au cours du broyage du mélange II-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub>, alors qu'aucune amorphisation du mélange I-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> n'est observée. Les différences entre les distributions de champ hyperfin des mélanges I-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> et II-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> peuvent donc avoir trois origines :

- Le mode de mélange
- La microstructure
- La présence d'une phase amorphe

Le type de microstructure conditionne la fraction d'atomes se trouvant aux interfaces (Figure III-25). On imagine en effet que cette fraction sera beaucoup plus importante dans le cas d'une microstructure lamellaire que dans le cas d'une microstructure globulaire.

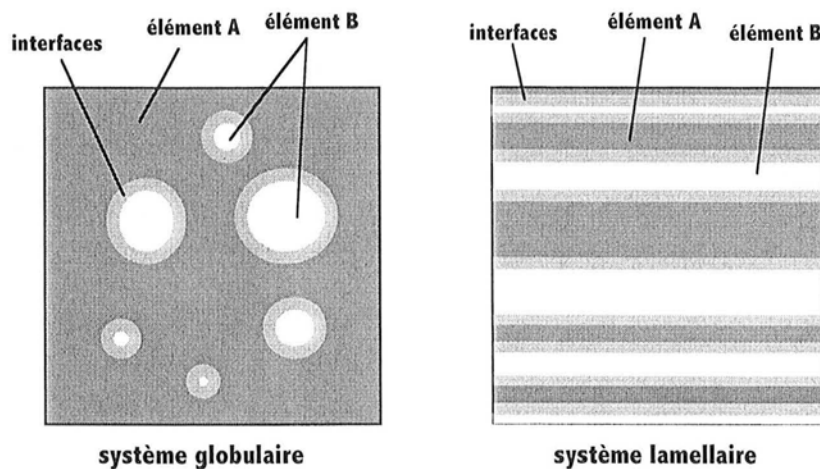


Figure III-25 Représentation schématique de la morphologie interne des particules de poudre dans un système AB de type globulaire et dans un système AB de type lamellaire

Cette différence peut expliquer le poids important de la composante II des distributions de champ hyperfin des mélange I-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> par rapport aux mélanges II-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub>. Cependant, elle n'explique pas la grande diversité des environnements des atomes de fer que l'on peut déduire du large domaine de H couvert par la distribution. Comme nous l'avons vu, cette diversité ne provient pas, ou pas exclusivement, d'une distribution de solutions solides. Elle implique donc l'existence d'interfaces rugueuses. Cette rugosité des interfaces peut être induite par le mode de mélange. Le modèle proposé par Schwarz<sup>19</sup> pourrait expliquer une telle morphologie. Il considère une diffusion des atomes au cœur des dislocations débouchant aux interfaces entre les lamelles d'éléments purs. Dès que la particule de poudre subit un choc, ces dislocations migrent et laissent derrière elles des chapelets d'atomes en solution. On obtient ainsi une interdiffusion des éléments au niveau des interfaces qui peut conduire à la grande rugosité observée. Ce mode de mélange est lié aux dislocations et sera donc plutôt effectif lorsque la poudre est ductile. Ceci expliquerait que l'on n'observe pas, ou peu, d'interfaces rugueuses lorsque les poudres initiales sont pré-broyées.

La phase amorphe, si elle se forme entre les zones riches en fer et les zones riches en chrome, peut également modifier la structure et/ou les propriétés magnétiques des interfaces.

Que ce soit la présence d'une phase amorphe aux interfaces, la différence de microstructure ou de mode de mélange, qui soit responsable de la différence entre les spectres Mössbauer des mélanges I et II, la contribution importante des interfaces à la large bande de la distribution de champ hyperfin ne fait aucun doute. La stationnarité de la forme de cette distribution, à partir de 4h30 de broyage, suggère de plus l'existence d'un mécanisme de restauration de ces interfaces rugueuses.

Malgré ces différences, de mode de mélange et de microstructure, les mélanges de poudres pré-broyées et de poudres brutes semblent évoluer vers le même état stationnaire. Cet état est caractérisé par des fluctuations de composition, d'une amplitude d'environ 10% autour de la composition moyenne, dans des zones dont la dimension caractéristique est de quelques nanomètres. La comparaison de cette taille à la taille moyenne des cristallites, déduite de la diffraction des rayons X ( $\approx 20$  nm), implique que ces hétérogénéités ne correspondent pas uniquement aux plus petites cristallites mais qu'elles résultent d'un processus de décomposition, peut être de type spinodal, au cœur des cristallites. Nous savons que la tendance à la ségrégation est forte dans le système Fe-Cr puisqu'une trempe à l'eau d'alliages Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> ( $51 \leq x \leq 89,3$ ) recuits à 1200 K ne permet pas de l'éliminer complètement<sup>16</sup>. Nous pouvons exclure l'hypothèse d'une démixtion liée à une contamination par l'oxygène ou l'azote puisque aucune trace d'oxyde ou de nitrure n'a été



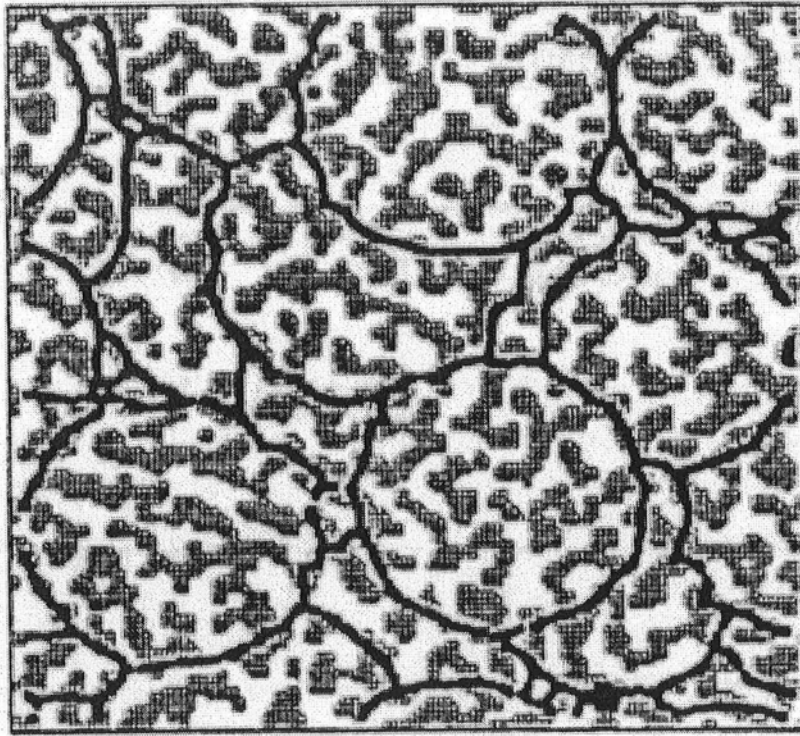
mise en évidence lors du recuit du mélange I-Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> broyé 12h. De plus, un recuit à 900°C conduit bien à la formation d'un alliage de composition Fe<sub>0.335</sub>Cr<sub>0.665</sub>.

Liu et al.<sup>20</sup> ont réalisé une simulation de Monte-Carlo de la décomposition spinodale d'alliages binaires nanocristallins et en ont déduit que les joints de grains étaient les chemins de diffusion préférentiels. La microstructure obtenue par leur simulation (Figure III-26) peut donner une idée de l'état stationnaire de notre système.

Un état stationnaire se rapprochant de ce que l'on observe est prédit, pour un alliage immiscible sous irradiation, par le modèle développé par Enrique et Bellon<sup>21</sup> (c.f. chapitre I). Ce modèle considère une compétition entre des sauts atomiques thermiquement activés et des sauts atomiques balistiques forcés par l'irradiation. Ils ont ainsi montré que si la taille caractéristique R de la zone dans laquelle les atomes sont redistribués par mélange balistique est supérieure à une certaine valeur critique, le système présente une séparation de phases. Il existe un domaine de fréquence de mélange imposé pour lequel l'échelle caractéristique des domaines des différentes phases ne croît pas indéfiniment, comme elle le ferait pour un alliage classique, mais sature à une échelle mésoscopique (Figure III-27). Ils suggèrent ainsi que des fluctuations de composition de l'ordre de 10 nm peuvent être stabilisées dynamiquement dans des alliages sous irradiation pour lesquels les valeurs typiques de R sont entre 0,2 et 1 nm. Ce modèle peut s'appliquer, en première approximation, à la mécanosynthèse d'un mélange Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub>. En effet, à cette composition, le système présente également une lacune de miscibilité et le mélange forcé des atomes lors des cisaillements provoqués par les impacts entre les billes et la poudre, peut être comparé au mélange forcé par irradiation. Dans notre cas, le processus de démixtion peut se produire à la fois au moment des chocs et dans l'intervalle de temps, estimé à quelques minutes, entre deux chocs successifs pour une même particule de poudre<sup>22,23</sup>. La diffusion est alors largement accélérée par les élévations locales de température et la grande densité de défauts hors équilibre produits lors des impacts.

Cependant, le mécanisme de mélange par mécanosynthèse diffère des mécanismes de mélange sous irradiation. Les propriétés mécaniques de la poudre, et donc l'énergie transférée au matériau, évoluent au cours du broyage<sup>24</sup>. Or, comme nous l'avons vu, les mécanismes de mélange peuvent également changer en fonction de cette évolution des propriétés mécaniques de la poudre. Lorsque les particules de poudre sont ductiles, les dislocations jouent sans nul doute un rôle important dans le(s) mécanisme(s) de mélange. Ça n'est probablement plus le cas lorsqu'elles deviennent fragiles, d'autres mécanismes prennent alors le relais (*glissements aux joints de grains, maclage, soudage-diffusion ...*).

La stabilité de ces hétérogénéités chimiques, entre 12h et 24h de broyage, pose donc la question de la nature de l'état final stationnaire d'un mélange Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> dans nos conditions de broyage. Est-ce un état chimiquement homogène où le mélange se produit jusqu'à



10 atoms

Figure III-26 Simulation de Monte-Carlo, à deux dimensions, d'une décomposition spinodale dans un alliage  $A_{0.55}B_{0.45}$  nanocristallin. Les atomes de A sont représentés en blanc et les atomes de B en gris. Les lignes noires représentent les joints de grains. Le réseau carré contient  $128 \times 128$  atomes<sup>20</sup>.

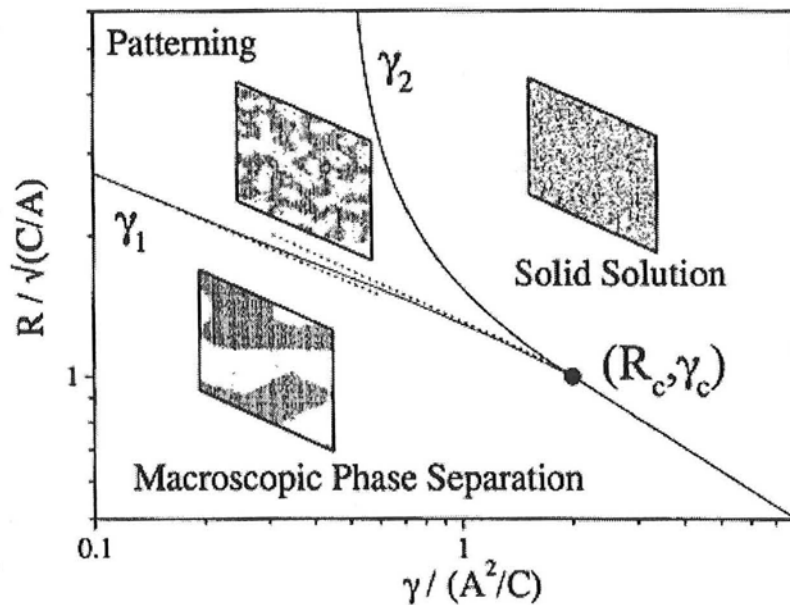


Figure III-27 Diagramme d'équilibre dynamique ( $R, \gamma$ ) où  $\gamma$  est le rapport des fréquences des sauts atomiques forcés et thermiquement activés et  $R$  la distance sur laquelle les atomes sont redistribués de façon balistique. Les schémas sont des coupes de simulations Monte Carlo en 3D d'un alliage  $A_{0.50}B_{0.50}$  c.f.c. avec  $R \approx 5/\sqrt{2} \times a$  ou  $a$  est le paramètre de maille<sup>21</sup>

l'échelle atomique ou est-ce un état caractérisé par des fluctuations de composition d'une amplitude de l'ordre de 10% à une échelle d'environ 2 nm ? La première hypothèse impliquerait une cinétique de mélange extrêmement lente alors que chaque particule de poudre a une composition moyenne égale à la composition globale après seulement 3-4h de broyage. Ce ralentissement de la cinétique pourrait être attribué à une diminution de l'énergie transférée au matériau lorsque son taux d'écroûissage augmente. Cependant, l'expérience de la chute d'une bille sur un lit de poudre, décrite au chapitre II, montre que, bien que les conditions de transfert d'énergie changent au cours du broyage, ces changements se produisent en début de broyage et des conditions stationnaires sont rapidement atteintes (entre 0 et 1h30 de broyage). Donc, bien que l'écroûissage des particules de poudre ralentisse la cinétique de mélange, comme nous l'avons vu pour le mélange de poudres pré-broyées, il n'explique pas le fait que la microstructure n'évolue plus entre 12 h et 24 h de broyage. Le broyage d'un alliage "classique"  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ , nous permettant de confirmer que l'état que nous obtenons est bien l'état stationnaire et qu'il ne dépend pas de l'état de mélange initial, est en prévision.

Nous n'avons pour l'instant aucune preuve qu'un état stationnaire chimiquement homogène à l'échelle atomique puisse être atteint dans nos conditions de broyage. Des broyages très longs posent le problème de la contamination par la jarre et les billes qui, modifiant la teneur en fer, peuvent modifier l'état stationnaire.

\*\*\*\*\*

La caractérisation, par spectrométrie Mössbauer, de l'évolution au cours du broyage d'un mélange  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  nous a permis de mettre en évidence des interfaces rugueuses, entre des zones riches en fer et des zones riches en chrome. Une comparaison avec les résultats obtenus lorsque les poudres élémentaires sont pré-broyées suggère un lien étroit entre la morphologie de ces interfaces et le mode de mélange.

L'état stationnaire, dans nos conditions de broyage, est indépendant du mode de mélange et est caractérisé par des fluctuations de composition d'une amplitude de  $\pm 10\%$ at. à une échelle d'environ 2 nm. Un modèle démontrant la possibilité de stabiliser une telle microstructure a été récemment proposé par Enrique et Bellon<sup>21</sup>. Ce modèle, basé sur la théorie des alliages forcés initialement développée pour les alliages sous irradiation, s'applique aux alliages immiscibles dans lesquels des mouvements atomiques forcés imposés à une échelle finie rivalisent avec une diffusion locale thermiquement activée. Ils ont ainsi montré que, dans certaines conditions, le système forcé pouvait présenter une démixtion conduisant à la formation d'hétérogénéités de composition à une échelle mésoscopique. Un tel modèle pourrait expliquer qualitativement nos observations. Cependant, une modélisation quantitative est hors de propos puisqu'elle nécessiterait une connaissance parfaite des conditions locales lors d'un impact et des propriétés mécaniques de la poudre au moment

précis de cet impact. Néanmoins, tout modèle quel qu'il soit doit nécessairement prendre en compte l'existence d'une compétition entre mécanismes antagonistes afin d'expliquer l'état stationnaire observé.

La distribution spatiale de ces hétérogénéités de composition est encore mal comprise. Des caractérisations par d'autres techniques comme la diffusion des neutrons aux petits angles, la microscopie électronique à haute résolution ou la sonde atomique seraient nécessaires pour approfondir la compréhension de ces morphologies particulières. Néanmoins, l'utilisation de ces techniques se heurte souvent à des problèmes de préparation d'échantillons et/ou d'interprétation des résultats obtenus.

Nos résultats expérimentaux sont les premiers à mettre en évidence un état stationnaire différent d'une solution solide lors du broyage de mélanges Fe-Cr. La stabilisation d'une telle microstructure sous broyage se retrouve probablement pour d'autres compositions plus riches en fer que celle étudiée, mais il serait difficile de la mettre en évidence par des mesures d'aimantation en raison des températures de Curie élevées, de la taille plus importante des zones riches en fer et de l'évolution rapide du mélange même à basse température.

\*\*\*\*\*

### III.3 - TENDANCE AU MÉLANGE : SYSTÈME FE-MN

Nous avons caractérisé l'évolution d'un mélange de poudres élémentaires  $\text{Fe}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}$  au cours de la mécanosynthèse, par diffraction des rayons X et des neutrons et spectrométrie Mössbauer. Nous avons également étudié le recuit d'un échantillon partiellement broyé ( $t_b=2\text{h}$ ) afin de mettre en évidence les différences entre le mélange tel qu'il se fait lorsqu'on laisse évoluer le système vers son état d'équilibre thermodynamique et le mélange obtenu par broyage.

#### III.3.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

À la composition étudiée,  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$ , le diagramme de phase (Figure I-12) prévoit l'existence d'une solution solide  $\alpha\text{-Mn(Fe)}$  jusqu'à 710 °C. Au-dessus de cette température, la phase stable est une solution solide  $\beta\text{-Mn(Fe)}$ .

Les diffractogrammes (Figure III-28) montrent un élargissement des pics de Bragg et une disparition progressive du pic correspondant au fer pur confirmant la formation d'une solution solide  $\alpha$ -Mn(Fe). À partir de 7 h de broyage, on n'observe plus de fer non combiné.

Les caractéristiques de la solution solide obtenue au bout de 7h de broyage sont regroupés dans le tableau ci-dessous. L' accès à deux ordres de diffraction n'étant pas possible, nous avons utilisé une méthode à un pic (méthode de Delez), disponible dans le programme Winfit<sup>25</sup>, afin de calculer la taille moyenne de cristallite et la microdéformation moyenne. Cette technique donne généralement un taux de déformation un peu plus élevé que la méthode Warren-Averbach mais des tailles de cristallite équivalentes.

Composition	Fe <sub>0.275</sub> Mn <sub>0.725</sub>
% massique en oxygène	1,7±0,4
a (nm)	0,8865 (±0,0001)
a (nm) alliage "classique" <sup>26</sup>	0,8870
<d> (nm)	15
<ε> (%)	1%

### III.3.2 - DIFFRACTION DES NEUTRONS

#### III.3.2.1 - ÉVOLUTION D'UN MÉLANGE Fe<sub>0.28</sub>Mn<sub>0.72</sub> AU COURS DU BROYAGE

Les diffractogrammes de neutrons de mélanges Fe<sub>0.28</sub>Mn<sub>0.72</sub> broyés de 0 à 7 h sont présentés figure III-29.

Les intensités des pics correspondant au fer et au manganèse diminuent tout au long du broyage jusqu'à devenir pratiquement nulles après 7 h de broyage. On note l'apparition d'oxyde de manganèse MnO, mais sa proportion, estimée à partir des diffractogrammes, n'excède pas 3-4 %mol. Une phase  $\gamma$  c.f.c. se forme également, l'intensité de ses pics de diffraction diminuant à partir de 3 h de broyage. La plupart des pics de cette phase se superposent à ceux du manganèse et le seul pic parfaitement visible est trop large pour permettre une mesure correcte du paramètre de maille et donc de la composition. Il est donc impossible d'évaluer la proportion de cette phase dans le mélange.

La diminution progressive de l'intensité des pics du manganèse confirme la formation d'une solution solide  $\alpha$ -Mn(Fe). En effet, le fer et le manganèse ayant respectivement une

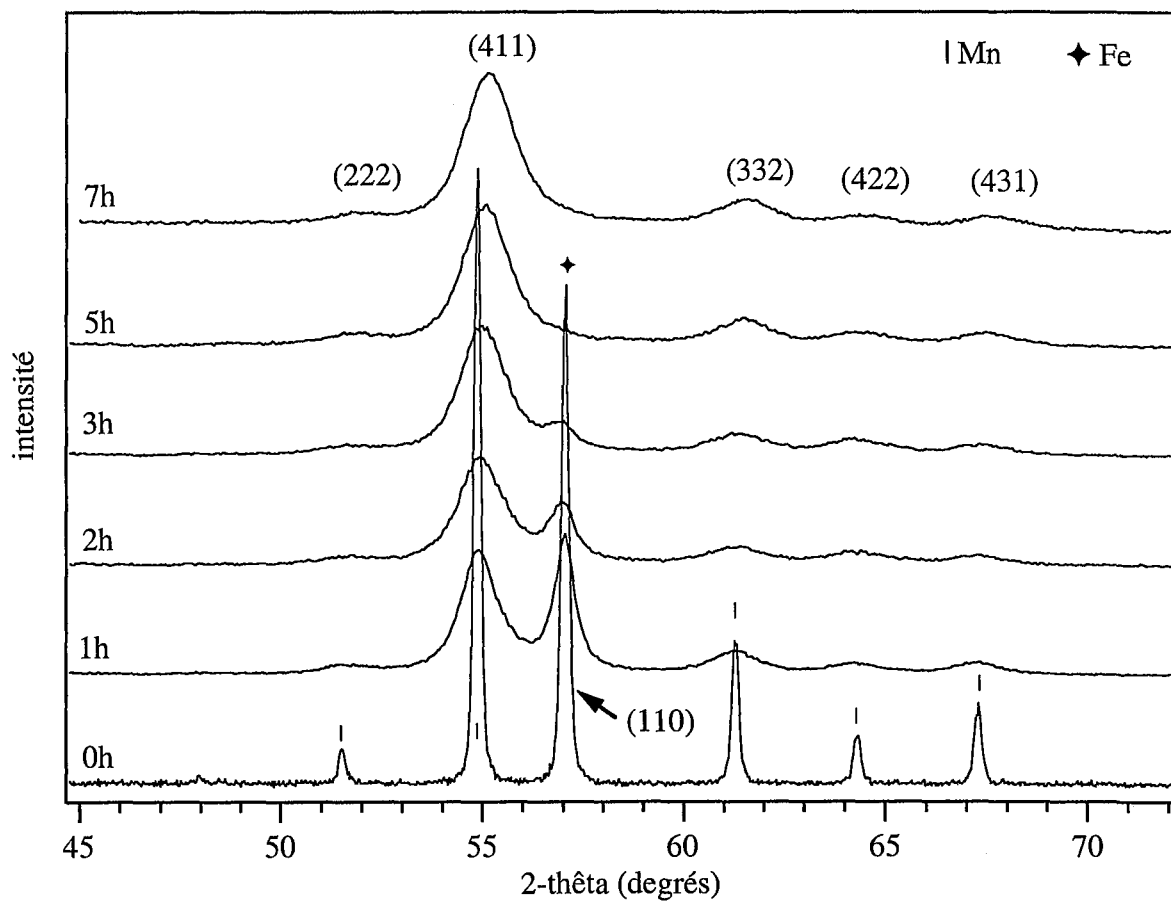


Figure III-28 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  pour différents temps de broyage

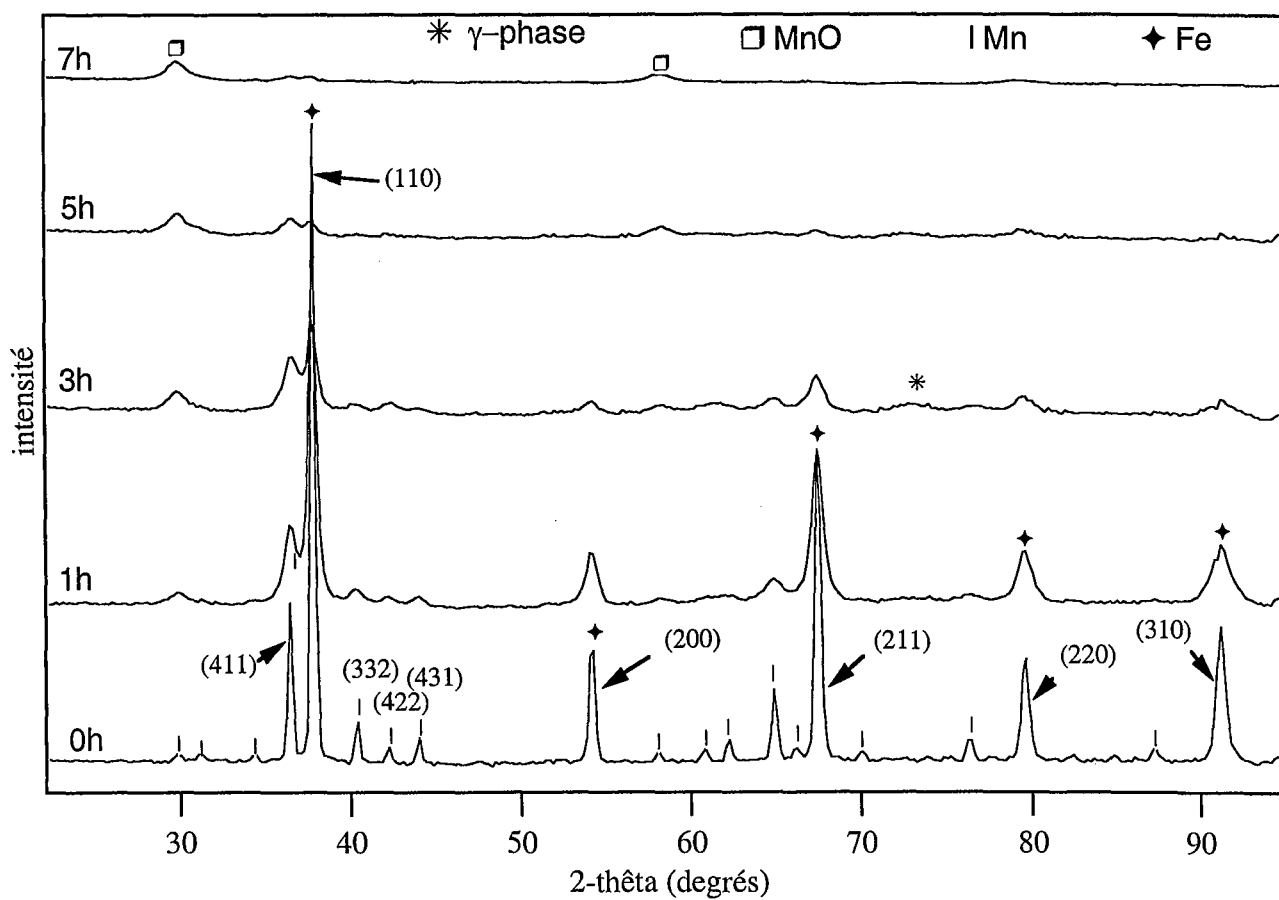


Figure III-29 Diffractogrammes de neutrons de mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  pour différents temps de broyage

longueur de diffusion des neutrons de  $0,945.10^{-12}$  cm et  $-0,373.10^{-12}$  cm, la dissolution du fer dans le manganèse entraîne une diminution de la longueur de diffusion moyenne de la solution solide. Pour la composition  $Fe_{0,28}Mn_{0,72}$ , l'alliage a normalement une longueur de diffusion moyenne nulle si le fer est réparti de façon aléatoire sur les sites cristallographiques. Après 7 h de broyage, l'alliage obtenu semble donc homogène avec une répartition aléatoire des atomes de fer sur les quatre sites de  $\alpha$ -Mn, contrairement aux alliages "classiques" où le fer n'occupe que deux des quatre sites<sup>27,28,29</sup>.

### III.3.2.2 - ÉVOLUTION AU COURS DE RECUITS D'UN MÉLANGE $Fe_{0,28}Mn_{0,72}$ PARTIELLEMENT BROYÉ

Le mélange broyé 2 h a été recuit à 400°C. Les diffractogrammes de neutrons (Figure III-30) mettent en évidence la dissolution du fer dans le manganèse ainsi que l'apparition de nouveaux pics de Bragg signe de sa réorganisation sur les différents sites de la structure. Les spectres ont été ajustés à l'aide du programme Fullprof<sup>36</sup> en considérant une solution solide  $\alpha$ -Mn(Fe), du fer et du manganèse pur, une phase  $\gamma$ -Mn(Fe) et une phase MnO. Nous avons ainsi déterminé le taux d'occupation des différents sites de la solution solide  $\alpha$ -Mn(Fe) ainsi que sa composition. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les chiffres en italique indiquent la répartition totale du fer tenant compte de la multiplicité de chaque site ( $m=2, 8, 24, 24$  pour les sites I à IV).

Conditions de recuit	site (I) (%Fe)	site (II) (%Fe)	site (III) (%Fe)	site (IV) (%Fe)	composition
30 min 400°C	0	5 2	41 47,3	44 50,7	$Fe_{0,36}Mn_{0,64}$
1h 400°C	0	6,5 2,3	42,5 45,9	48 51,8	$Fe_{0,38}Mn_{0,62}$
24 h 400°C	0	12,5 4,7	40 44,8	45 50,5	$Fe_{0,37}Mn_{0,63}$

Les compositions des solutions solides  $\alpha$ -Mn(Fe) correspondent à peu près à la solubilité maximale de Fe dans  $\alpha$ -Mn. Nous avons donc fixé comme composition de la solution solide  $\gamma$ -Mn(Fe), la solubilité maximale de Mn dans  $\gamma$ -Fe donnée par le diagramme de phase, soit  $Fe_{0,47}Mn_{0,53}$ . Nous avons ainsi pu déterminer la fraction de chaque phase et recalculer la composition globale en fer et en manganèse. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous :

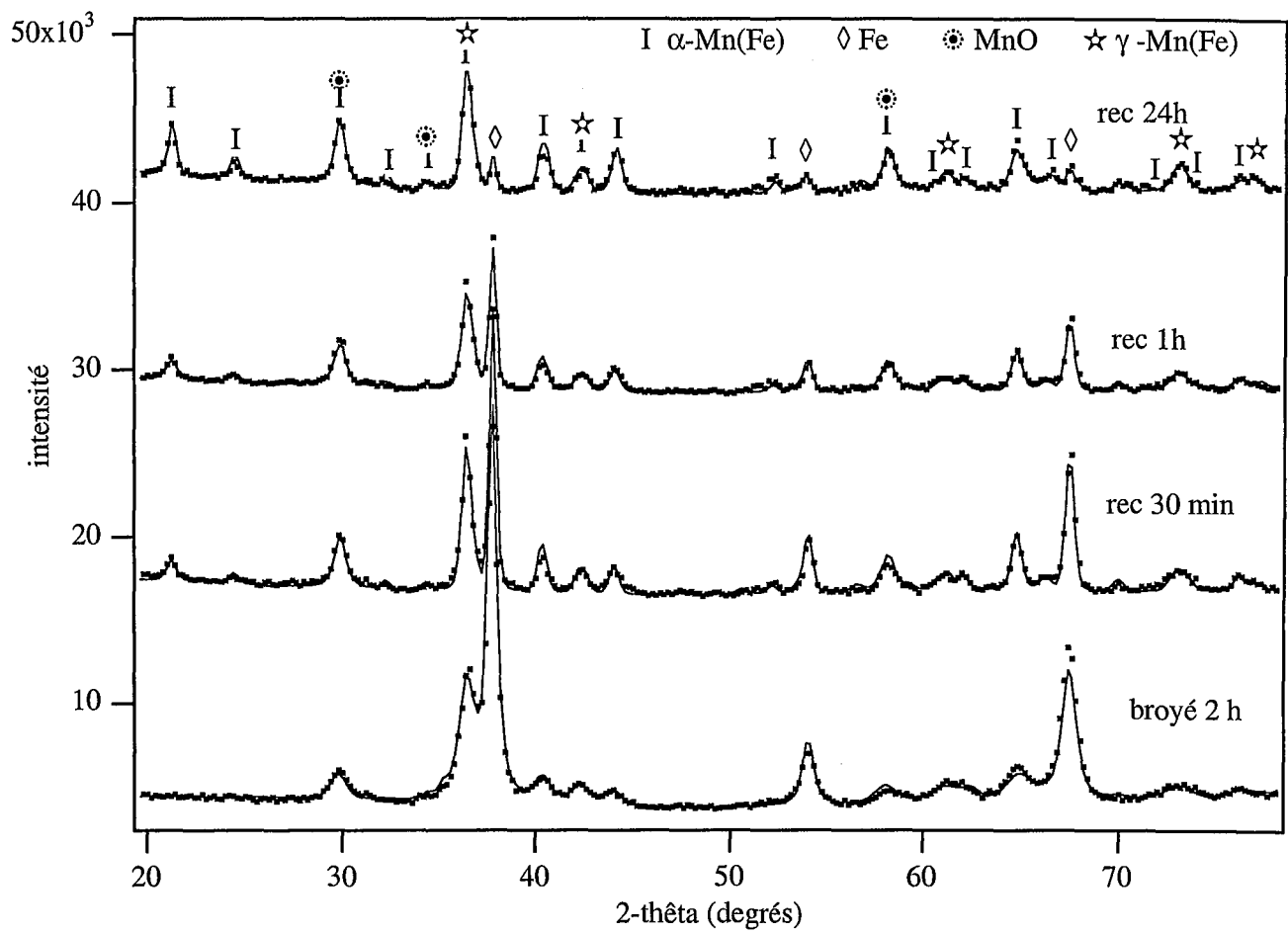


Figure III-30 Diffractogrammes de neutrons, observés et calculés, de mélanges  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  broyé 2 h et recuits de 30 min à 24 h à 400°C



Conditions de recuit	% $\alpha$ -Mn(Fe)	% $\gamma$ -Mn(Fe)	% Mn	% Fe	% MnO	Composition globale calculée
30 min 400°C	33	21	33,5	5,5	7	$\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$
1h30 400°C	36	24,5	27,5	4	8,5	$\text{Fe}_{0,30}\text{Mn}_{0,70}$
24 h 400°C	61	14,5	19	0,5	5,5	$\text{Fe}_{0,30}\text{Mn}_{0,70}$

Les compositions globales, calculées à partir des fractions et des compositions de chaque phase, sont bien en accord avec la composition initiale. La formation de l'oxyde MnO n'entraîne pas un écart suffisant de la composition du reste du mélange pour que le système thermodynamiquement stable soit un mélange biphasé  $\alpha$ -Mn(Fe) et  $\gamma$ -Mn(Fe). Par contre, une fraction importante de manganèse reste non combinée alors que le fer est presque totalement combiné. Ceci explique que le reste du mélange soit plus riche en fer que la composition initiale d'où résulte la formation d'un alliage biphasé au lieu de l'alliage monophasé attendu à la composition  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$ . Ce taux important de manganèse non combiné peut s'expliquer par le fait que le temps de broyage (2h) est inférieur au temps de mélange chimique déterminé au chapitre précédent ( $\approx 4$ h). Le manganèse ayant un comportement fragile, de très petites particules sont formées lors du broyage et il est probable qu'elles se soudent plus lentement que le fer qui présente un comportement ductile. Ceci pourrait expliquer la formation puis la disparition d'une phase  $\gamma$ -Mn(Fe) durant le broyage. Une étude d'alliage Fe-Mn élaborés par mécanosynthèse, dans tout le domaine de composition<sup>30</sup>, montre que la limite entre le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et celui de la phase  $\gamma$  se trouve entre 70 et 75 %at. de Mn (Figure I-13). Aucun domaine biphasé n'est observé. Le mélange se formant au cours des premières heures du broyage est, dans certaines particules, plus riche en fer que la composition initiale. Une phase  $\gamma$ -Mn(Fe) se forme alors lorsque la teneur en fer dépasse une certaine concentration. Le broyage se poursuivant, la composition se rapproche de la composition initiale et la solution solide  $\gamma$ -Mn(Fe) disparaît.

### III.3.3 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés par une distribution de champ hyperfin et trois doublets.

### III.3.3.1 LA COMPOSANTE PARAMAGNÉTIQUE

#### ◆ Évolution au cours du broyage

Afin de déterminer de façon plus précise les paramètres hyperfins de ces doublets, des spectres ont été enregistrés dans un domaine de vitesse de  $\pm 2\text{mm.s}^{-1}$  (figure III-31). Les paramètres hyperfins obtenus pour les différents temps de broyage sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les doublets sont notés en chiffres arabes par ordre de déplacement isomérique croissant. Nous discuterons ci-dessous leur attribution aux sites cristallographiques I à IV de  $\alpha\text{-Mn}$ .

$t_b$	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) $\pm 0,02$	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) $\pm 0,02$	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) $\pm 0,02$	fraction
1 h	1	-0,24	0,26	0,23	0,12
	2	-0,09	0,20	0,39	0,59
	3	-0,06	0,76	0,47	0,29
2 h	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	fraction
	1	-0,23	0,27	0,21	0,12
	2	-0,09	0,22	0,33	0,46
3 h	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	fraction
	1	-0,23	0,30	0,25	0,17
	2	-0,08	0,23	0,36	0,48
5 h	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	fraction
	1	-0,24	0,33	0,26	0,24
	2	-0,08	0,22	0,32	0,46
7 h	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	fraction
	1	-0,25	0,32	0,23	0,21
	2	-0,1	0,24	0,35	0,59
7 h	doublet	IS ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	EQ ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	Largeur ( $\text{mm.s}^{-1}$ )	fraction
	3	-0,08	0,65	0,30	0,20

Les doublets 1 et 2 correspondent aux doublets observés dans des alliages "classiques"<sup>31</sup>, et dans des alliages élaborés par évaporation-condensation<sup>32</sup>, et attribués aux sites III et IV de la structure  $\alpha\text{-Mn}$  (c.f. Tableau I-5). Le doublet 3 pourrait correspondre au site II. La multiplicité du site I ( $m=2$ ) est quant à elle très petite devant celle des autres sites ( $m=8$  pour II et  $m=24$  pour III et IV) et cela peut expliquer le fait qu'on n'observe pas de

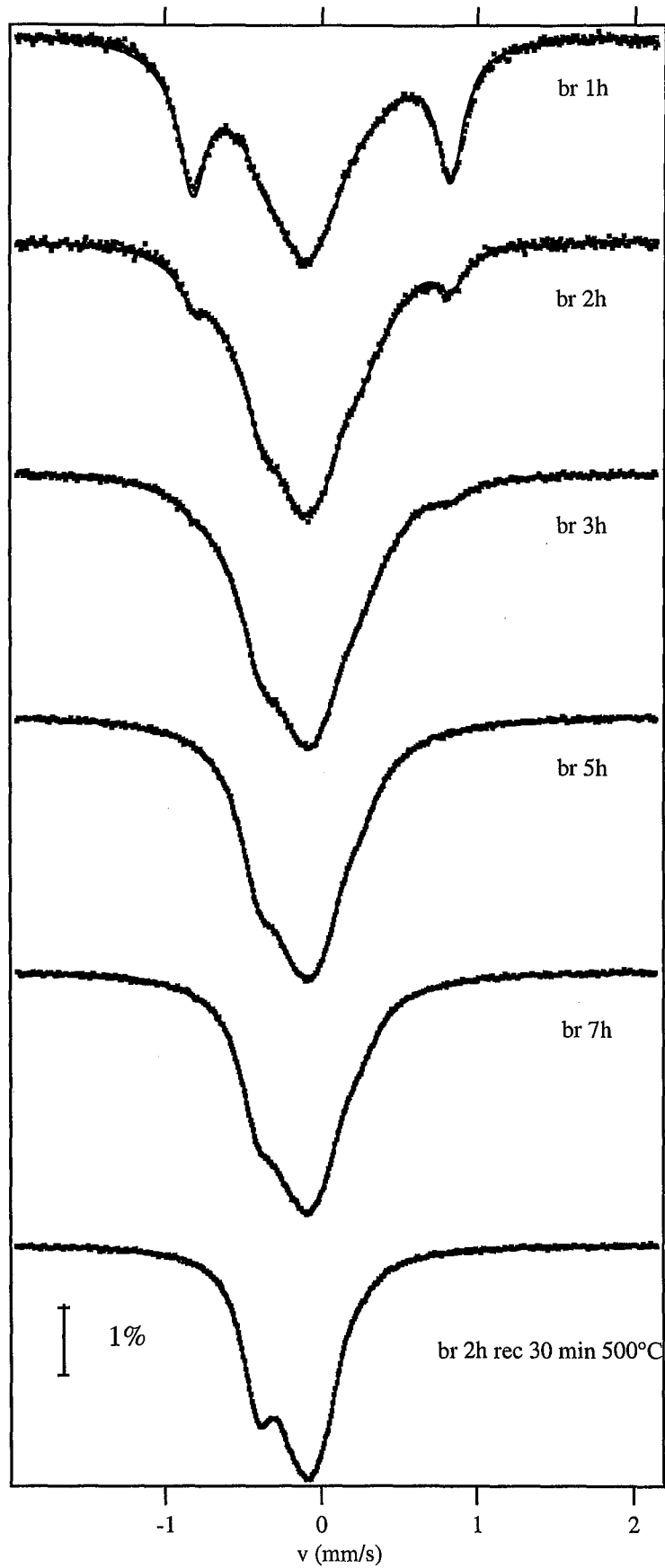


Figure III-31 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, à  $v=\pm 2 \text{ mm.s}^{-1}$  de mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  pour différents temps de broyage et d'un mélange broyé 2 h et recuit 30 min à  $500^\circ\text{C}$

quatrième doublet. Cependant, les fractions de chaque doublet ne sont pas en accord avec une occupation égale de tous les sites déduite de la diffraction des neutrons. Les fractions théoriques des doublets 1, 2 et 3, attendues pour un alliage aléatoire, sont respectivement de 0,43, 0,43 et 0,14. Les doublets 1 et 2 présentent une largeur importante par rapport à celle du doublet 1 et la fraction du doublet 3 augmente puis diminue au cours du broyage. Ces différentes observations peuvent s'expliquer par la contribution des atomes de fer dans la phase  $\gamma$ -(Fe,Mn) mise en évidence par la diffraction des neutrons. Cette phase, dont le comportement magnétique complexe est encore mal compris<sup>33</sup>, présente, entre environ 25%at. et 50%at. de Mn, une distribution de champ hyperfin autour de  $\approx 30$  kG avec  $IS \approx 0,1$  mm.s<sup>-1</sup> <sup>34</sup>. Le champ moyen étant faible, cette distribution de sextuplets est assimilable à la superposition d'un doublet très large ( $\approx 0,4$  mm.s<sup>-1</sup>) de  $EQ \approx 0,6 \sim 0,8$  mm.s<sup>-1</sup> et d'un doublet de poids moins important et de  $EQ \approx 0,2 \sim 0,3$  mm.s<sup>-1</sup>. Ces contributions vont donc s'ajouter aux doublets 2 et 3 du fer dans la phase  $\alpha$ -Mn(Fe).

#### ◆ Évolution au cours du recuit

Le spectre Mössbauer d'un mélange broyé 2 h et recuit 30 minutes à 500°C montre clairement qu'un réarrangement atomique s'est produit. Les paramètres hyperfins des différents doublets sont reportés dans le tableau ci-dessous :

doublet	IS (mm.s <sup>-1</sup> ) ±0,02	EQ (mm.s <sup>-1</sup> ) ±0,02	Largeur (mm.s <sup>-1</sup> ) ±0,02	fraction
1	-0,24	0,33	0,23	0,54
2	-0,1	0,24	0,24	0,37
3	-0,04	0,57	0,33	0,09

On note une diminution importante de la largeur et de l'intensité du doublet 2 ainsi qu'une diminution de l'éclatement quadripolaire et du déplacement isomérique du doublet 3. Les fractions des doublets 1 et 2 correspondent à peu près aux fractions de fer sur les sites IV et III données par la diffraction des neutrons. La fraction encore importante du doublet 3 indique qu'il correspond sans doute en partie au site II et en partie au fer dans la phase  $\gamma$ -(Fe,Mn) encore présente après le recuit, comme l'indiquait la diffraction des neutrons. La diminution de la largeur des doublets 2 et 3 confirme qu'ils sont bien la somme de plusieurs contributions avant le recuit du mélange.

#### III.3.3.2 -LA COMPOSANTE MAGNÉTIQUE

Les spectres ont également été enregistrés dans une gamme de vitesse de  $\pm 8$  mm.s<sup>-1</sup> (Figure III-32). La composante magnétique peut être considérée comme la somme des

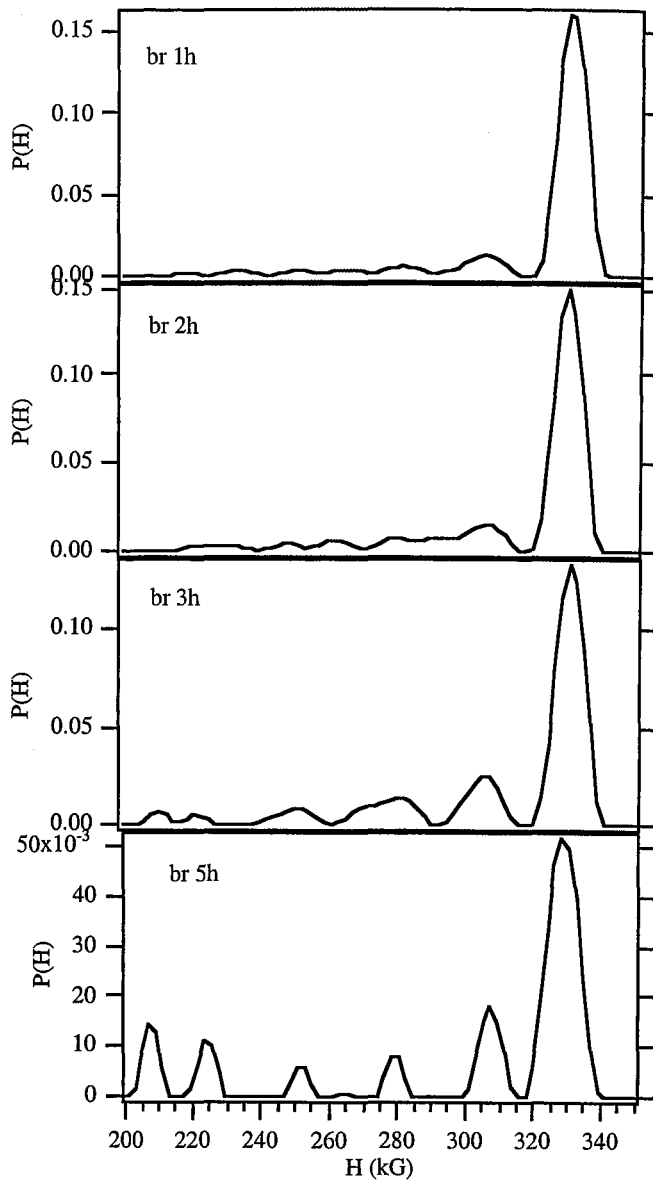
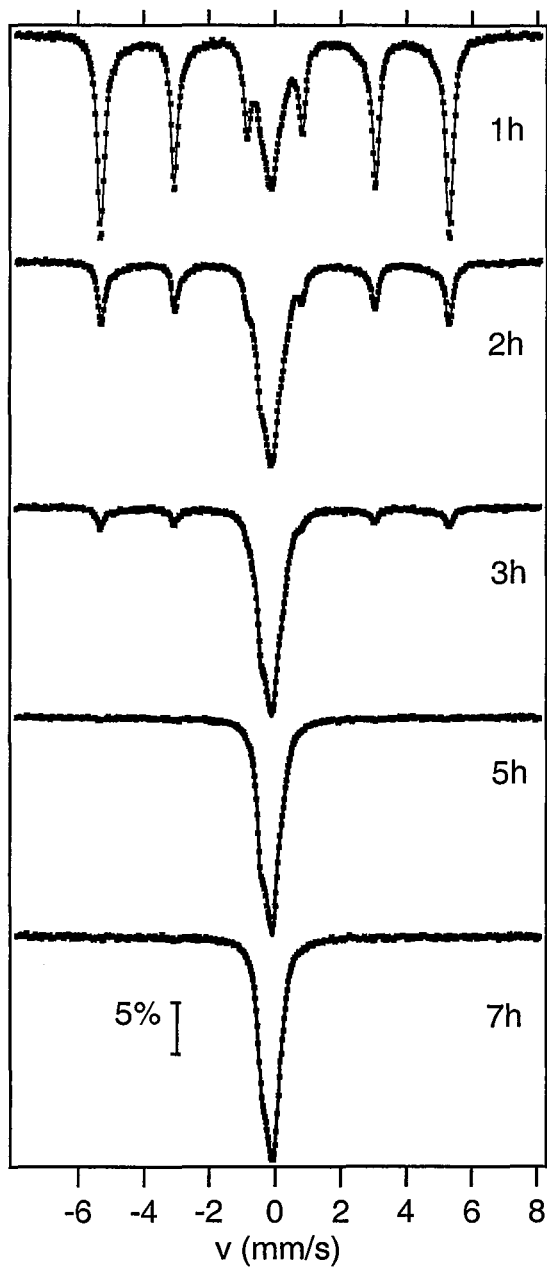


Figure III-32 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  pour différents temps broyage

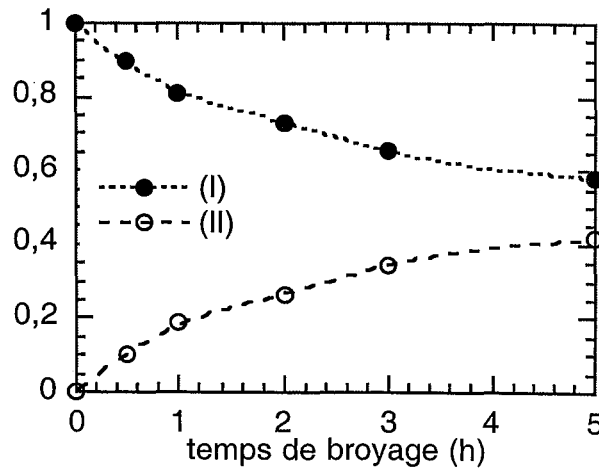
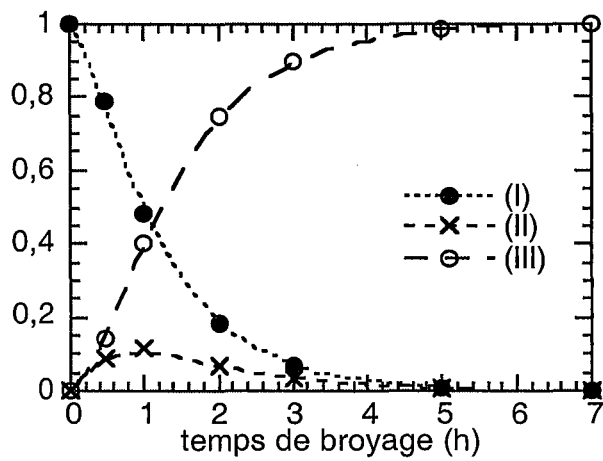


Figure III-33 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  en fonction du temps de broyage

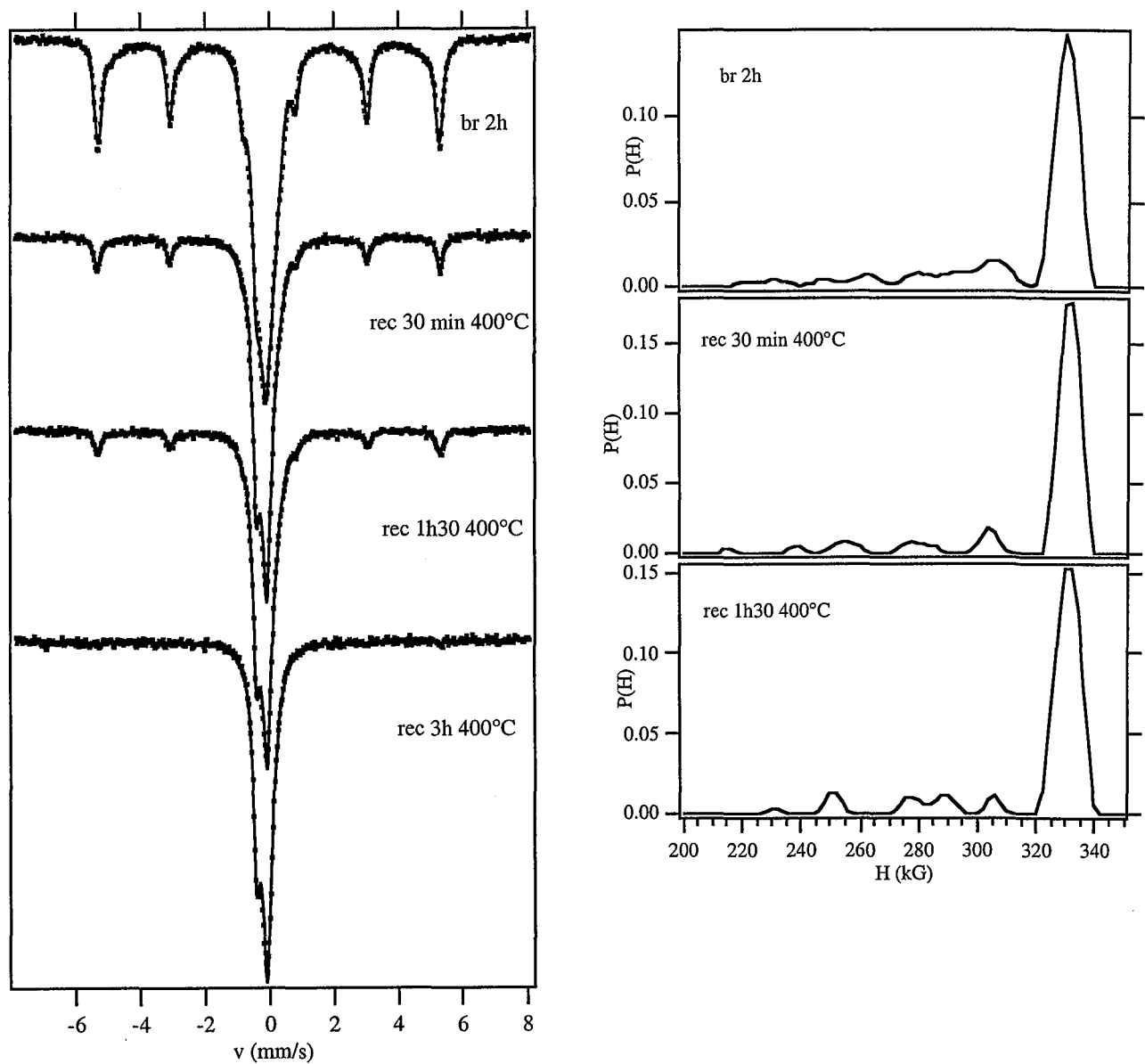


Figure III-34 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$  broyés 2h et recuits

composantes (I) et (II) définies au paragraphe précédent ((I) : $H=331\text{kG}$ , (II) : $0 < H < 320\text{kG}$ ). La somme des trois doublets correspond à la composante paramagnétique notée (III) au paragraphe précédent.

#### ◆ Évolution au cours du broyage

Les fractions de chaque composante ont été reportées en fonction du temps de broyage (Figure III-33). La composante (I) diminue tout au long du broyage alors qu'augmente la composante paramagnétique (III). La composante (II) augmente jusqu'à 1 h de broyage puis diminue et disparaît, en même temps que la composante (I), entre 5 et 7 h de broyage. À partir de 7h de broyage, le spectre Mössbauer suggère un mélange homogène des éléments.

#### ◆ Évolution au cours du recuit

Un recuit à  $400^\circ\text{C}$  du mélange broyé 2 h (Figure III-34) entraîne une disparition progressive des composantes (I) et (II) associée à la dissolution du fer non encore combiné dans le manganèse, en accord avec les diffractogrammes de neutrons. La fraction de la composante (II) au sein de la fraction magnétique diminue dès le début du recuit.

### III.3.4 - DISCUSSION

À la composition choisie,  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$ , le broyage et l'évolution thermodynamique du système conduisent tous deux à un mélange des éléments jusqu'à l'échelle atomique. Ce mélange est confirmé par les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Comme nous avons suivi la cinétique du mélange entre les particules de poudre par l'évolution de l'écart-type de la distribution de composition moyenne des particules, nous avons suivi la cinétique du mélange à l'échelle atomique par l'évolution de la fraction de fer "non combiné" déduite des spectres Mössbauer. Nous entendons par fer "non combiné" la fraction d'atomes de fer dont le champ hyperfin moyen est  $331\text{ kG}$ , comme dans le fer pur (composante (I) des spectres Mössbauer). Afin de comparer ces deux cinétiques de mélange, nous avons reporté, figure III-35, l'évolution de  $\sigma/\sigma(0)$  (*écart-type relatif des distributions de compositions moyennes des particules de poudre*) et de la composante (I) des spectres Mössbauer en fonction du temps de broyage.

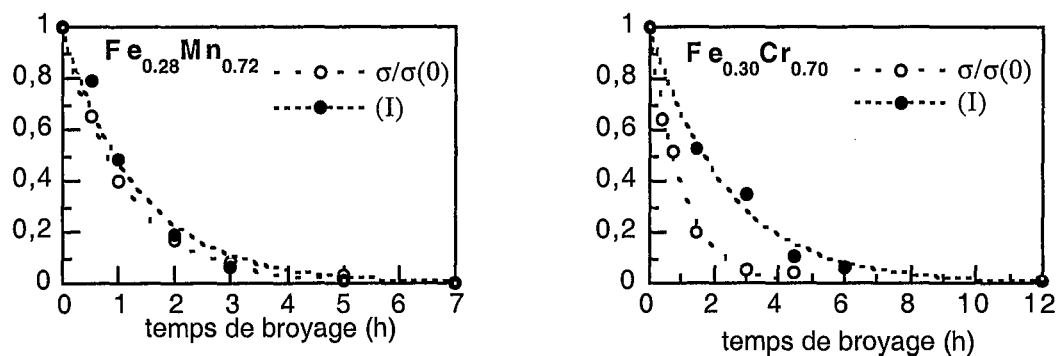


Figure III-35 Evolutions de l'écart-type relatif de la distribution de composition moyenne des particules de poudre et de la fraction du fer dans la composante magnétique ((I) et (I+II)) des spectres Mössbauer en fonction du temps de broyage

Les deux courbes sont pratiquement confondues indiquant une simultanéité des processus de mélange entre les particules de poudre et au sein des particules de poudre. Elles ont été ajustées par une fonction  $\exp(-t_b/\tau)$ . Comme nous l'avons vu au chapitre précédent en considérant un modèle simple de  $\sigma(t_b)/\sigma(0)$ , ce type d'évolution est une hypothèse raisonnable. En revanche, l'ajustement par une telle fonction n'a pas nécessairement de signification physique dans le cas du mélange à l'échelle atomique. Nous l'utiliserons uniquement à des fins de comparaison entre les deux cinétiques. Nous obtenons ainsi  $\tau_{mc}=67\pm 3$  min (*mélange chimique/microsonde*) et  $\tau_{ma}=81\pm 6$  min (*mélange atomique/spectrométrie Mössbauer*). Pour comparaison, nous avons reporté les mêmes courbes dans le cas du mélange I- $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$ . On remarque cette fois qu'elles diffèrent significativement et donnent  $\tau_{mc}=61\pm 3$  min et  $\tau_{ma}=144\pm 10$  min. Dans le cas de ce dernier système, le mélange atomique est, comme nous l'avons vu, bien plus lent que le mélange chimique. Cette différence entre le comportement des mélanges  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  et  $Fe_{0.30}Cr_{0.70}$  est bien en accord avec les conclusions obtenues par d'autres techniques sur l'existence d'un processus de démixtion pour ce dernier alliage.

Le mélange des éléments Fe et Mn peut cependant se produire par des voies différentes :

- formation d'une distribution de solutions solides qui progressivement se resserre autour de la composition moyenne.
- formation directe de l'alliage  $Fe_{0.28}Mn_{0.72}$  dont la fraction augmente au cours du temps de broyage.

La diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer ces deux hypothèses. Les pics de diffraction sont vite très élargis à la fois par l'effet de la petite taille des domaines cohérents et par celui des microdéformations. Bien qu'il soit possible de séparer ces deux



effets, il est impossible de distinguer entre l'élargissement dû aux microdéformations, engendrées par des défauts, et celui dû à des hétérogénéités chimiques, les deux ayant le même effet : la variation du paramètre de maille. En revanche, comme nous le montrons ci-dessous, la spectrométrie Mössbauer et la diffraction des neutrons nous ont apporté une information beaucoup plus riche, la première par sa sensibilité aux environnements locaux des atomes de fer et la seconde par sa sensibilité aux variations de composition des différentes phases du système Fe-Mn.

Comme nous l'avions fait pour le mélange Fe-Cr, nous avons modélisé les distributions de champ hyperfin associées à des distributions de composition (Figure III-36). Nous avons utilisé les valeurs  $\Delta H_1 = -24$  kG,  $\Delta H_2 = -4$  kG et  $H(0,0) = 331$  kG déterminées par Paduani et al.<sup>35</sup>. Leur modèle considère en réalité une variation de ces valeurs avec la concentration, mais elle est négligeable dans l'intervalle de composition qui nous intéresse. Le champ hyperfin est pris égal à zéro lorsque la concentration en manganèse dépasse 17%<sup>35</sup>.

Les distributions de champ hyperfin expérimentales sont relativement bien reproduites en considérant une distribution de composition qui se resserre autour de la composition moyenne. De plus, les fractions d'atomes de fer dans la phase paramagnétique, déduites de ces distributions de composition, sont en accord avec les fractions expérimentales déduites des spectres Mössbauer (*composante (III)*, c.f. tableau ci-dessous).

$t_b$	$f(\text{III})_{\text{calc.}}$	$f(\text{III})_{\text{exp.}}$
1	0,40	0,40
3	0,88	0,90

Cependant, l'existence de fluctuations de la distribution  $P(H)$  pour  $H < 320$  kG (*composante (II)* des spectres Mössbauer) ne sont pas nécessairement le signe d'une distribution de solutions solides, mais pourraient être attribués aux atomes de fer situés aux interfaces entre les zones riches en fer et les zones riches en manganèse. Néanmoins, la mise en évidence, par diffraction des neutrons, d'une phase transitoire  $\gamma\text{-Mn(Fe)}$  suggère plutôt le passage par une distribution de solutions solides. Nous avons donc testé la compatibilité de ces distributions de solutions solides avec les diffractogrammes de neutrons qui sont plus sensibles aux cœurs des grains qu'aux interfaces.

Les diffractogrammes ont été ajustés à l'aide du programme Fullprof<sup>36</sup> (c.f. A.2). L'intensité du pic de diffraction (hkl) pour une phase donnée est :

$$I(\text{hkl}) = S.m.L_p \cdot |F(\text{hkl})|^2$$

Le facteur d'échelle  $S$  est indépendant de l'angle de diffraction et dépend de la quantité

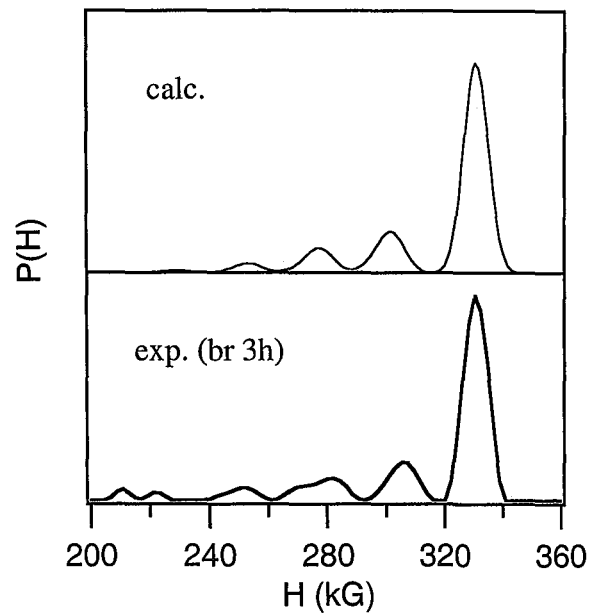
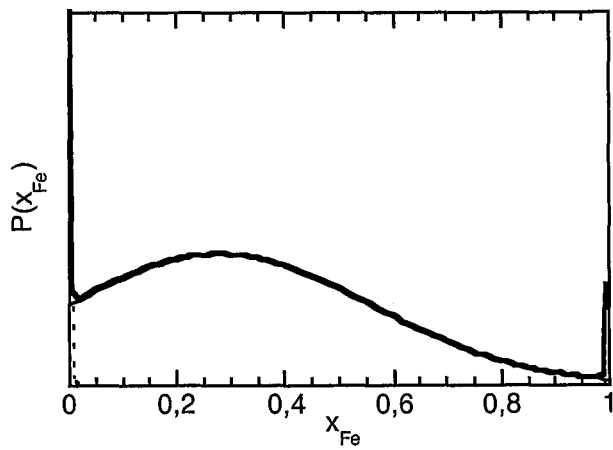
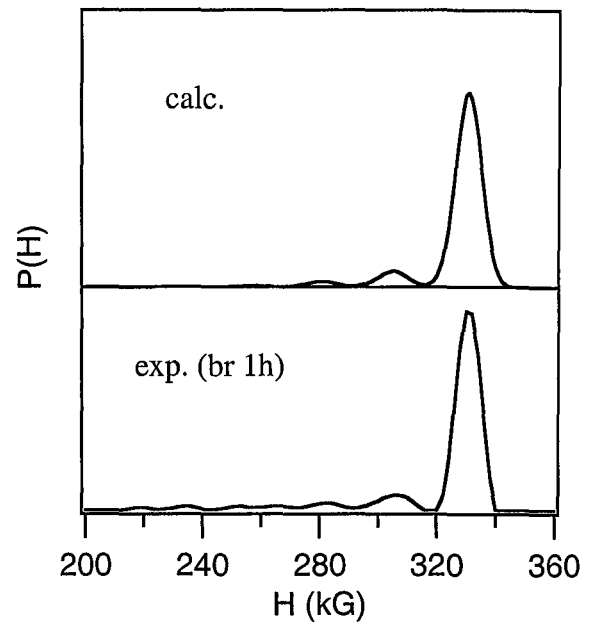
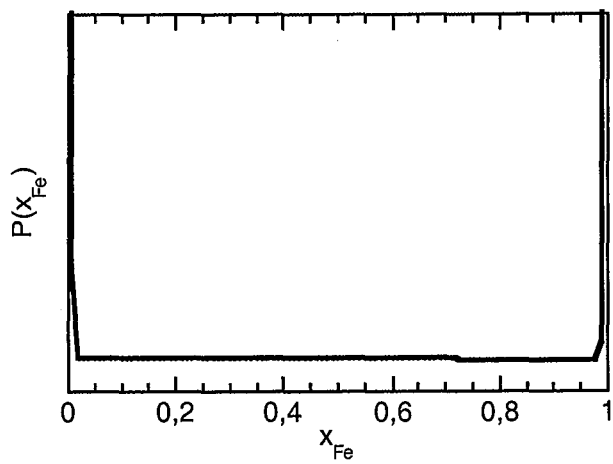
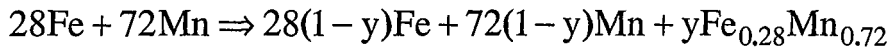


Figure III-36 Distributions de composition et distributions de champ hyperfin associées pour le mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$

de la phase considérée, du temps de comptage et de divers paramètres expérimentaux égaux pour toutes les phases.  $F(hkl)$ , le facteur de structure, dépend de la structure cristallographique, du facteur de Debye-Waller et des longueurs de diffusion atomiques. En considérant une solution solide aléatoire et des facteurs de Debye-Waller égaux pour Fe et Mn, l'intensité diffractée par une solution solide Fe(Mn) (ou Mn(Fe)) peut s'écrire :

$$I_{\text{Fe(Mn)}}(hkl) = C(\theta) S_{\text{Fe(Mn)}} (x_{\text{Fe}} b_{\text{Fe}} + (1 - x_{\text{Fe}}) b_{\text{Mn}})^2$$

où  $C(\theta)$  englobe toutes les contributions dépendant de  $\theta$  et  $(hkl)$ . Nous avons choisi la composition globale  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$  afin que l'alliage désordonné ait une longueur de diffusion moyenne nulle ( $b_{\text{Fe}}=0,945.10^{-12}$  cm et  $b_{\text{Mn}}=-0,373.10^{-12}$  cm). On peut exprimer l'hypothèse de la formation directe de l'alliage final  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$  par l'équation suivante :



Dans cette hypothèse, le rapport de l'intensité diffractée par le manganèse pour un temps de broyage nul et de l'intensité diffractée par le manganèse pour un temps de broyage  $t_b$  s'écrit :

$$\frac{I_{\text{Mn}}(t_b)}{I_{\text{Mn}}(0)} = \frac{S_{\text{Mn}}(t_b) b_{\text{Mn}}^2}{S_{\text{Mn}}(0) b_{\text{Mn}}^2} = \frac{S_{\text{Mn}}(t_b)}{S_{\text{Mn}}(0)}$$

Le facteur d'échelle et la fraction molaire d'une phase  $j$  sont liés par la relation suivante

:

$$f_j = \frac{S_j Z_j V_j / t_j}{\sum_i S_i Z_i V_i / t_i}$$

où  $Z_j$  est le nombre d'atomes dans la maille,  $V_j$  le volume de la maille et  $t_j$  un facteur lié à l'absorption par la phase  $j$ . Dans notre cas, ces facteurs d'absorption sont très proches pour les deux éléments. La quantité de poudre et le temps de comptage étant les mêmes pour tous les diffractogrammes, le rapport des facteurs d'échelle est égal au rapport des fractions molaires de chacune des phases. Le rapport des intensités peut donc s'écrire :

$$\frac{I_{\text{Mn}}(t_b)}{I_{\text{Mn}}(0)} = 1 - y$$

Nous pouvons écrire de même pour le fer :

$$\frac{I_{\text{Fe}}(t_b)}{I_{\text{Fe}}(0)} = 1 - y$$

Cette hypothèse implique que les intensités relatives des deux phases soient égales. Elle est donc infirmée par les valeurs des rapports expérimentaux données dans le tableau ci-dessous :

$t_b$ (h)	$I_{Mn}(t_b) / I_{Mn}(0)$	$I_{Fe}(t_b) / I_{Fe}(0)$
1	0,722	0,853
3	0,398	0,23
5	0,185	0,044
7	0,047	0,02

Considérons une distribution de solution solide telle que celle définie précédemment pour simuler les distributions de champ hyperfin :

$$P(x_{Fe}) = Ne^{-\frac{(x_{Fe}-0,28)^2}{2\sigma_c^2}} \quad (N=\text{constante de normalisation, } 0 < x_{Fe} < 1)$$

avec  $P(0) + P(1) + P_a = 1$  où  $P_a$  est le poids de la contribution des solutions solides

$$\text{et } P(1) + P_a \int_0^1 x_{Fe} P(x_{Fe}) dx_{Fe} = 0,28$$

où  $P(1)$  et  $P(0)$  sont respectivement les fractions de fer « pur » et de manganèse « pur ». L'intensité diffractée par la fraction de cette distribution de solutions solides ayant la structure du fer  $\alpha$  est donnée par:

$$I_{\Sigma Fe(Mn)} = C(\theta) S_{\Sigma Fe(Mn)} \left[ P_a \left( \sum_{x_{Fe}} P(x_{Fe}) \Delta x_{Fe} (x_{Fe} b_{Fe} + (1-x_{Fe}) b_{Mn})^2 \right) + P(1) b_{Fe}^2 \right]$$

Le rapport de l'intensité diffractée par le fer pour un temps de broyage nul et de l'intensité diffractée par cette distribution de solutions solides  $\alpha$ -Fe(Mn), incluant le fer non combiné, s'écrit :

$$\frac{I_{\Sigma Fe(Mn)}(t_b)}{I_{Fe}(0)} = \frac{S_{\Sigma Fe(Mn)}(t_b) \left[ P_a \left( \sum_{x_{Fe}} P(x_{Fe}) \Delta x_{Fe} (x_{Fe} b_{Fe} + (1-x_{Fe}) b_{Mn})^2 \right) + P(1) b_{Fe}^2 \right]}{S_{Fe}(0) b_{Fe}^2}$$

Nous pouvons écrire la même chose pour une distribution de solutions solides  $\alpha$ -Mn(Fe). Comme nous l'avons vu, une phase  $\gamma$ -Mn(Fe) se forme transitoirement au cours du broyage mais nous ne savons pas dans quel domaine de composition. Nous avons donc utilisé les rapports  $I(3h)/I(0)$  de  $\alpha$ -Mn(Fe) et  $\alpha$ -Fe(Mn) afin de déterminer ce domaine de composition dans le cas de la distribution de composition que nous avons fixée par rapport aux distributions de champ hyperfin, la fraction de phase  $\gamma$  étant trop faible après 1 h de broyage pour que le calcul soit précis. Ce calcul, dans l'hypothèse ou il n'y a pas de domaine biphasé (Figure III-37) conduit à un domaine de composition de la phase  $\gamma$  s'étendant environ entre 43 et 71 % de fer. Ce résultat est plausible puisque le diagramme de phase donne, à 400°C, les limites 47 et 72 % de fer pour le domaine monophasé  $\gamma$ -(Fe,Mn). Les fractions

molaires des différentes phases ainsi obtenues et celles déduites directement des diffractogrammes (italiques) sont données dans le tableau ci-dessous.

$t_b$ (h)	$f(\alpha\text{-Fe(Mn)})$ (%)	$f(\alpha\text{-Mn(Fe)})$ (%)	$f(\gamma\text{-(Fe,Mn)})$ (%)
1	68 69	22 25	10 6
3	71 72	8 10	21 18

Pour le mélange broyé 1h, nous avons conservé les limites de composition du domaine  $\gamma$  déterminées pour le broyage de 3h. Les intensités relatives calculées avec ces limites de composition, respectivement 0,82 et 0,73 pour le fer et le manganèse, sont en accord avec les intensités expérimentales.

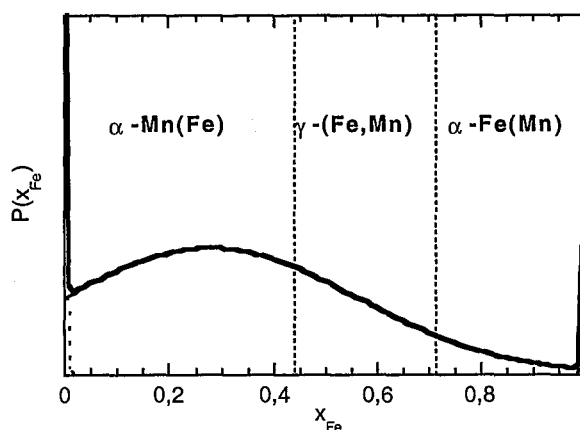


Figure III-37 Distribution de solutions solides et domaines de stabilité des différentes phases dans le mélange  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$  broyé 3h

L'hypothèse d'une distribution de solutions solides qui se resserre au cours du broyage est donc tout à fait compatible avec les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer et par diffraction des neutrons.

\*\*\*\*\*

Cette étude de la mécanosynthèse d'un alliage  $\text{Fe}_{0,28}\text{Mn}_{0,72}$  nous éclaire sur la façon dont se produit le mélange dans un système où la tendance thermodynamique et le broyage conduisent tous deux au mélange des éléments.

Nous avons montré que le mélange entre les particules de poudre (appelé mélange chimique) et le mélange à l'échelle atomique sont pratiquement simultanés alors que la cinétique du mélange atomique est beaucoup plus lente que celle du mélange chimique dans le cas du système  $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$  qui présente une tendance à la démixtion. Nous avons également mis en évidence la formation transitoire d'une distribution de solutions solides.

Enfin, nous avons confirmé que le broyage mélange les éléments sans tenir compte de la nature des atomes car l'évolution thermodynamique seule conduirait à une solution solide d'équilibre dans laquelle le fer ne devrait occuper que deux des quatre sites cristallographiques de la structure alors qu'il occupe les quatre sites quand le mélange est forcé par le broyage.

\*\*\*\*\*

### III.4 - TENDANCE À LA MISE EN ORDRE : SYSTÈME FE-V

Nous avons étudié, par diffraction des rayons X et des neutrons, spectrométrie Mössbauer et mesures d'aimantation et de susceptibilité, le mélange des éléments par broyage à partir de mélanges de poudres élémentaires  $Fe_{0,35}V_{0,65}$  et  $Fe_{0,50}V_{0,50}$ . Nous avons en particulier mis en évidence l'influence de l'oxygène et de l'azote sur les processus d'amorphisation.

Une étude de la mise en ordre par recuit d'alliages ainsi élaborés a également été effectuée et est reportée au chapitre suivant.

#### III.4.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

À la composition  $Fe_{0,50}V_{0,50}$ , et jusqu'à environ 350 °C, le diagramme d'équilibre (Figure I-16) prévoit la formation d'un mélange d'une solution solide c.c.  $\alpha$ -Fe(V) et d'une phase  $\sigma$  de type  $\sigma$ -FeCr. Un domaine monophasé  $\sigma$  s'étend entre 350°C et 1250 °C. Au-dessus de cette température, la phase stable est une solution solide c.c.  $\alpha$ -Fe(V).

Une phase  $\sigma$  se forme à la composition  $Fe_{0,35}V_{0,65}$  et jusqu'à environ 620°C. Un domaine biphasé "phase  $\sigma$  -solution solide  $\alpha$ -V(Fe)" existe entre 620°C et 1000°C. Au-dessus de 1000 °C la phase stable est une solution solide  $\alpha$ -V(Fe).

Comme dans le système Fe-Cr, la phase  $\sigma$  complexe ne se forme ni lors de la mécanosynthèse<sup>37,38</sup>, ni par d'autres techniques d'obtention de matériaux métastables telles que l'évaporation-condensation<sup>39</sup>. Même lors de recuits, cette phase se forme difficilement et un diagramme d'équilibre métastable<sup>40</sup> prévoit une mise en ordre de l'alliage (c.f. chapitre IV).

Les diffractogrammes de mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  broyés de 0 à 12 h sont présentés figure III-38 et figure III-39. On observe un élargissement des pics de Bragg et une évolution vers une solution solide c.c.. Jusqu'à 4 heures de broyage, on identifie encore, dans le pied du pic (110), un petit pic correspondant au pic (110) du vanadium pur, ou peu, allié. À partir de 5-6 heures de broyage, une solution solide homogène semble atteinte.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les caractéristiques des alliages obtenus après 12 heures de broyage.

composition	$\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$	$\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$
% massique en oxygène	2,1±0,4	2,0±0,4
% massique en azote	0,1±0,4	/
a (nm)	0,2929 (±0,0001)	0,2955 (±0,0001)
a (nm) alliage "classique" <sup>41</sup>	0,2905	0,2930
<d> (nm)	≈ 6	≈ 13
<ε> (%)	≈ 0,4%	≈ 0,4%

Les paramètres de maille sont supérieurs aux paramètres attendus pour des alliages "classiques" de même composition. Cette différence peut être due à des atomes en insertion, provenant de l'atmosphère de broyage ou adsorbée sur les poudres initiales (Ar, O, N ...). On sait que le vanadium a une très grande affinité pour l'azote. Des mesures du paramètre de maille du fer  $\alpha$  en fonction de la teneur en azote en insertion donnent une concentration massique de 0,3% pour une variation du paramètre de maille de 0,0024 nm<sup>42</sup>. Si l'on considère que la dilatation due à l'azote en insertion est du même ordre de grandeur dans un alliage Fe-V et compte-tenu de l'erreur sur la mesure, la teneur en azote que l'on mesure est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille que l'on observe. Les mélanges Fe-Cr ne montrant pas de dilatation sensible de la maille, la teneur d'argon en insertion doit être négligeable.

Les diffractogrammes ne mettent pas en évidence une amorphisation des mélanges. La formation d'alliage amorphe a été observée dans le système Fe-V, par mécanosynthèse dans un broyeur vibrant, à la composition  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ <sup>37</sup>, et par évaporation-condensation pour des compositions entre 45 et 55 %at. de vanadium<sup>39</sup>. L'amorphisation dans ce système semble être cependant très sensible aux conditions expérimentales puisque des alliages élaborés par

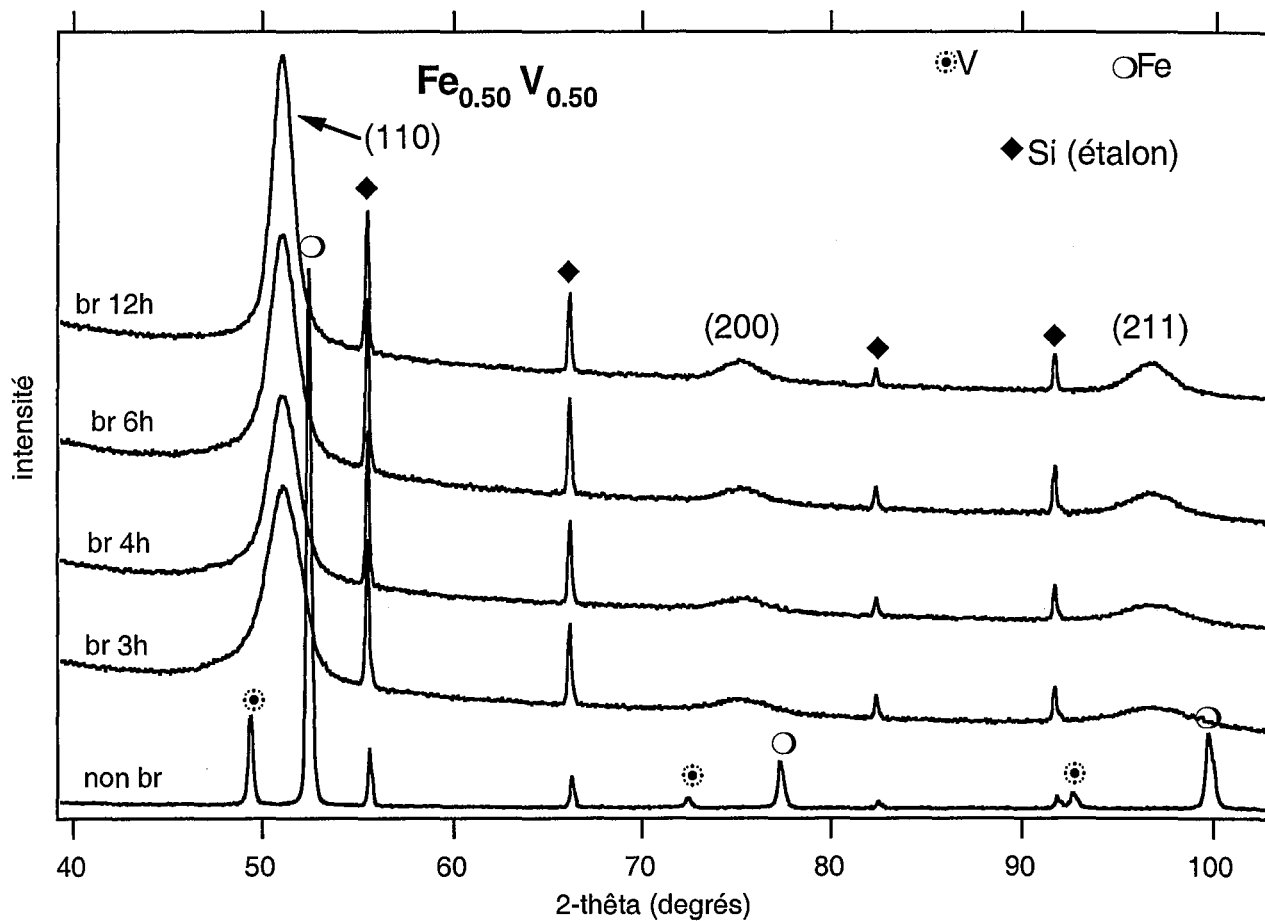


Figure III-38 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  pour différents temps de broyage

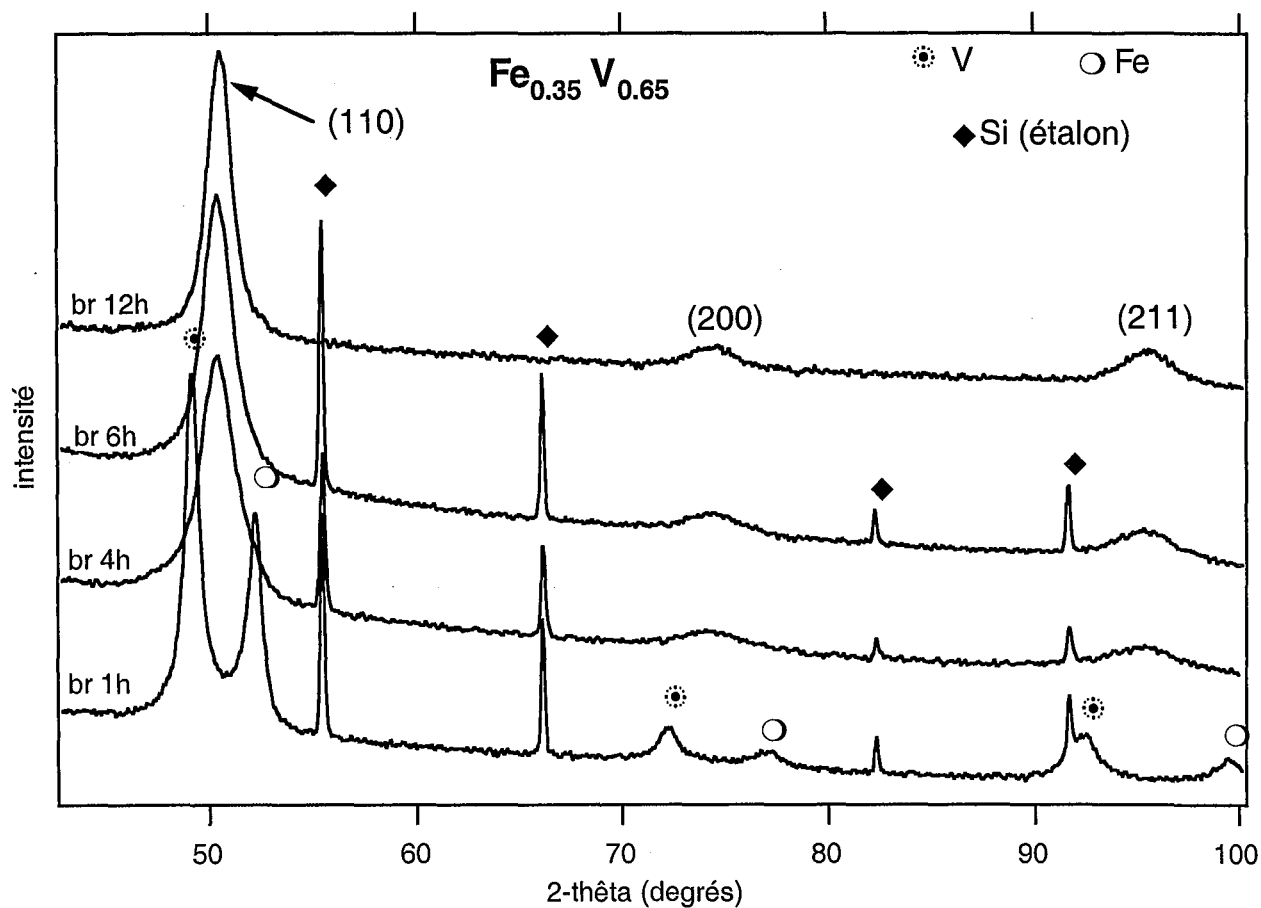


Figure III-39 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  pour différents temps de broyage



mécanosynthèse dans un broyeur planétaire, pour des compositions en vanadium variant de 11 à 74 %at. , ne montrent aucune trace d'une phase amorphe<sup>38</sup>.

Nous obtenons un mélange majoritairement amorphe, pour les deux compositions, en utilisant une poudre de vanadium conservée à l'air libre, sans précaution particulière (Figure III-40). Des analyses chimiques ont révélé la présence, dans ces alliages, d'une quantité d'oxygène (3,22 % en masse) supérieure à celles mesurées dans les alliages présentant peu de phase amorphe. Pour des temps de broyage plus longs, on observe une cristallisation parallèlement à la formation d'oxyde de vanadium « VO » (éventuellement non stœchiométrique). Comme pour le système Fe-Cr, l'amorphisation apparaît comme fortement liée à la présence d'oxygène. Nous noterons par la suite a-Fe<sub>0,5</sub>V<sub>0,5</sub> et a-Fe<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub> ces mélanges présentant une fraction amorphe importante.

### III.4.2 - DIFFRACTION DES NEUTRONS

La diffraction des neutrons nous permet de "visualiser" uniquement le fer, le vanadium ayant une longueur de diffusion pratiquement nulle. On a reporté sur la figure III-41 les diffractogrammes de neutrons des mélanges Fe<sub>0,50</sub>V<sub>0,50</sub> et Fe<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub> pour différents temps de broyage.

Comme dans le cas de la diffraction des rayons X, on remarque un élargissement important des pics de diffraction entre 0 et 4 h de broyage mais également un changement de leur forme entre 4 h et 5-6 h de broyage. Ce changement est particulièrement évident dans le cas du mélange Fe<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub>, en raison de l'écart plus important entre le paramètre de maille du fer pur et celui de la solution solide finale. Pour 4 h de broyage, les pics semblent formés d'une superposition de réflexions, d'intensités sensiblement égales, décalées de quelques dixièmes de degrés. Après 6 h de broyage, les pics évoluent vers une forme plus proche de celle d'une lorentzienne. Une telle évolution suggère que le fer se trouve dans différents environnements, correspondant à différents paramètres de mailles, avant que le mélange des éléments ne s'homogénéise. Il peut s'agir d'une distribution de solutions solides comme il peut s'agir d'interfaces diffuses entre des zones chimiquement hétérogènes.

Les diffractogrammes de neutrons font apparaître des raies diffuses, à bas angle par rapport au pic (110) et sous le pic (211), signes de la présence d'une phase amorphe.

Nous avons ajusté les diffractogrammes des mélanges Fe<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub>, à l'aide du programme Fullprof<sup>43</sup> (c.f. A.2), en considérant deux phases en accord avec les paramètres de maille obtenus: une phase Fe<sub>0,35</sub>V<sub>0,65</sub> et du fer pur :

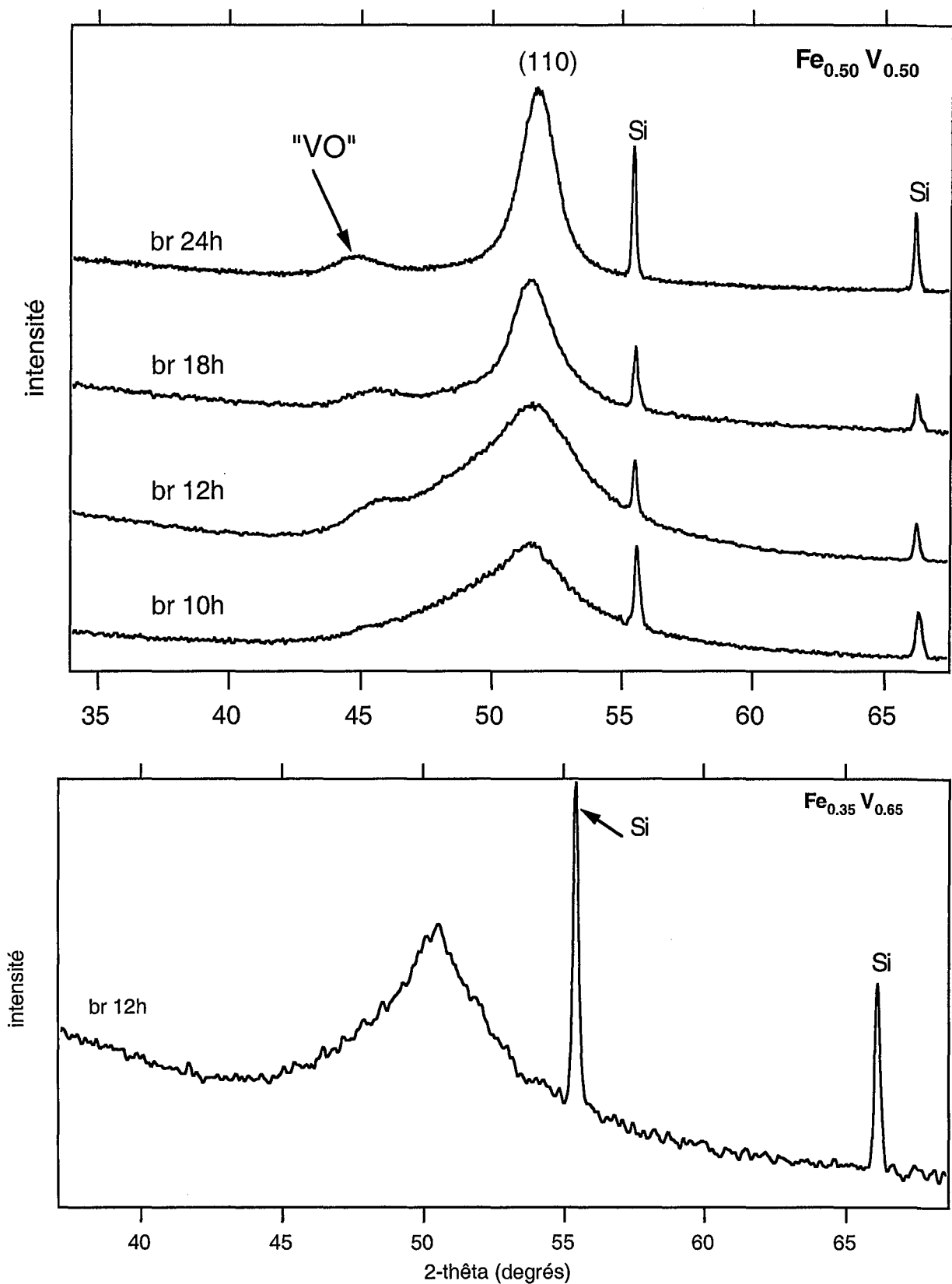


Figure III-40 Diffractogrammes de rayons X d'alliages  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  partiellement amorphes obtenus par mécanosynthèse de poudres conservées à l'air.

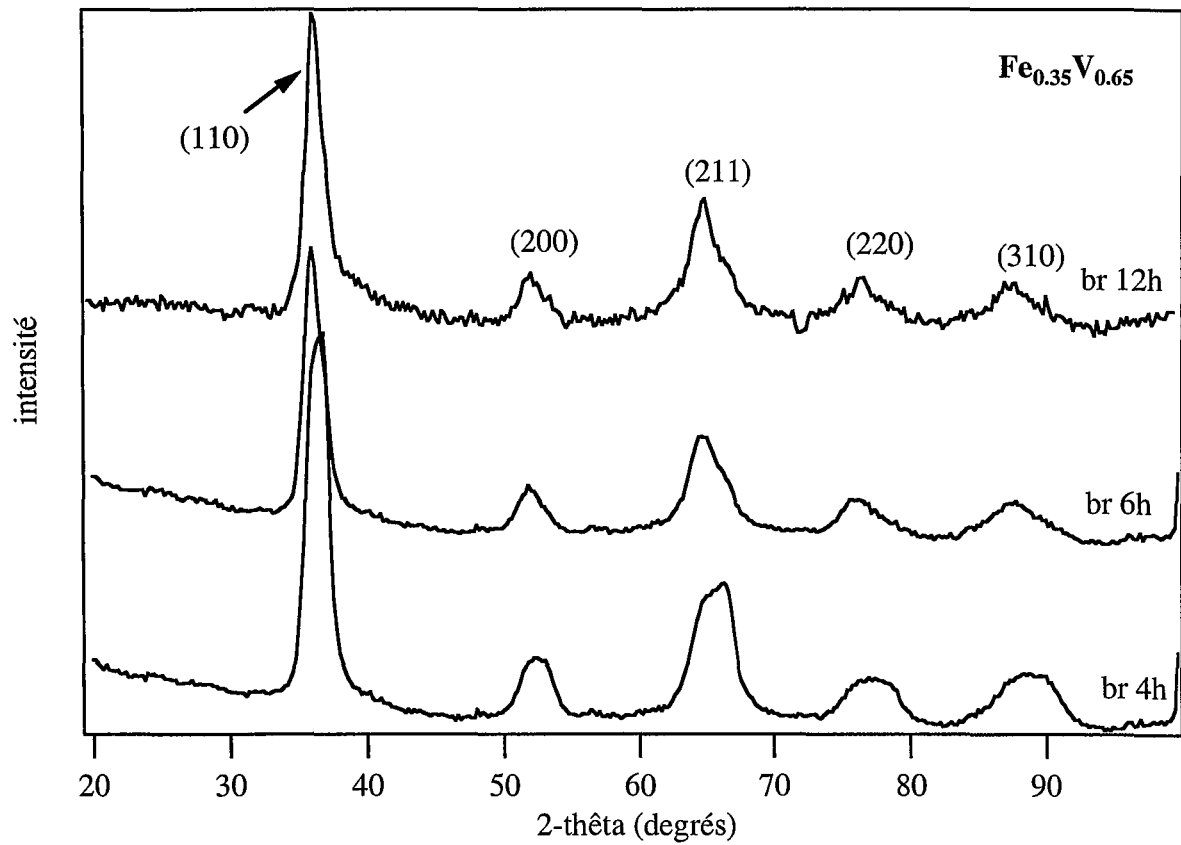
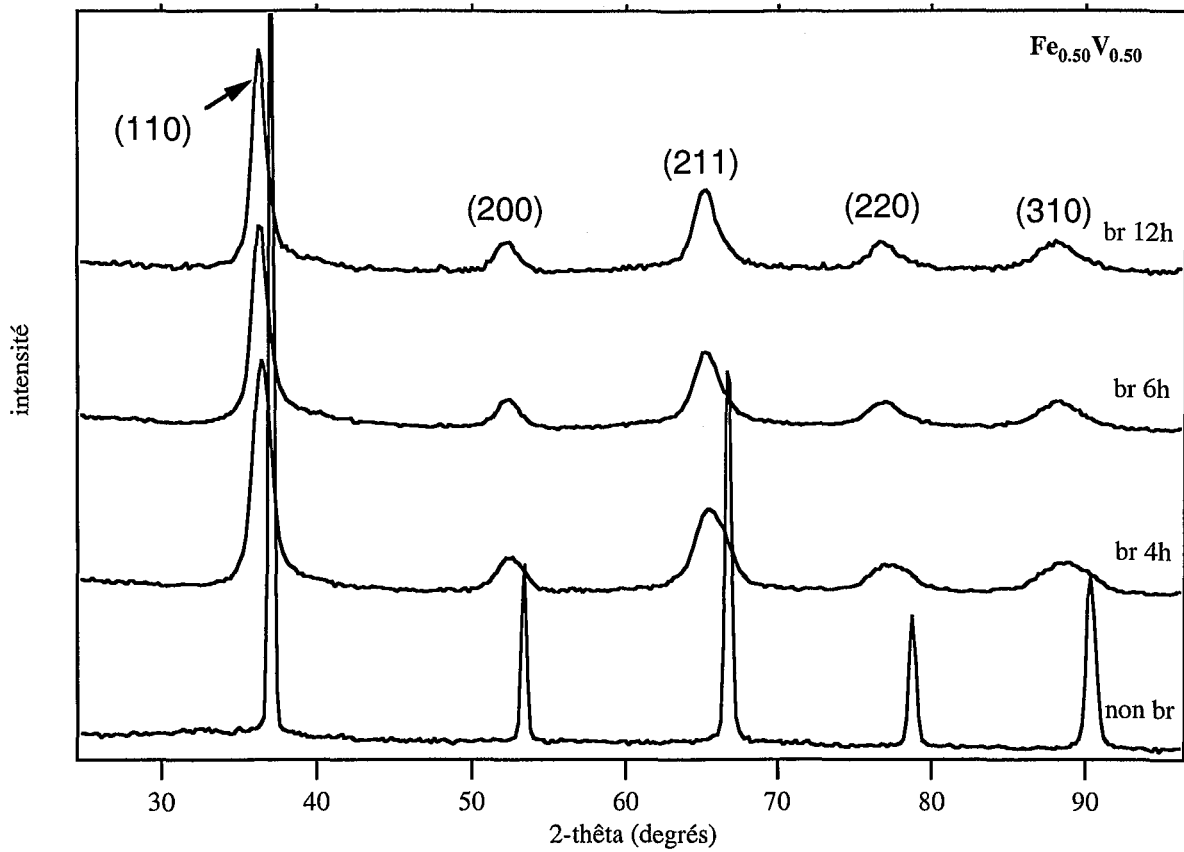


Figure III-41 Diffractogrammes de neutrons de mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  pour différents temps de broyage

	phase I ( $\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,65}$ )			phase II (Fe)		
	br 4h	br 6h	br 12h	br 4h	br 6h	br 12h
a (nm)	0,293	0,295	0,295	0,287	0,288	0,286
fraction molaire	0,956	0,968	0,971	0,044	0,032	0,029

Bien que sa fraction soit faible, on note la présence de fer non, ou peu, combiné. Ce fer peut provenir à la fois d'un mélange incomplet des éléments et d'une contamination continue par les matériaux de broyage. La mesure des paramètres de maille est beaucoup moins précise par diffraction des neutrons que par diffraction des rayons X en raison de l'imprécision sur la longueur d'onde.

Nous avons reporté, figure III-42, le diffractogramme de neutrons d'un mélange  $\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50}$  broyé 10 h.

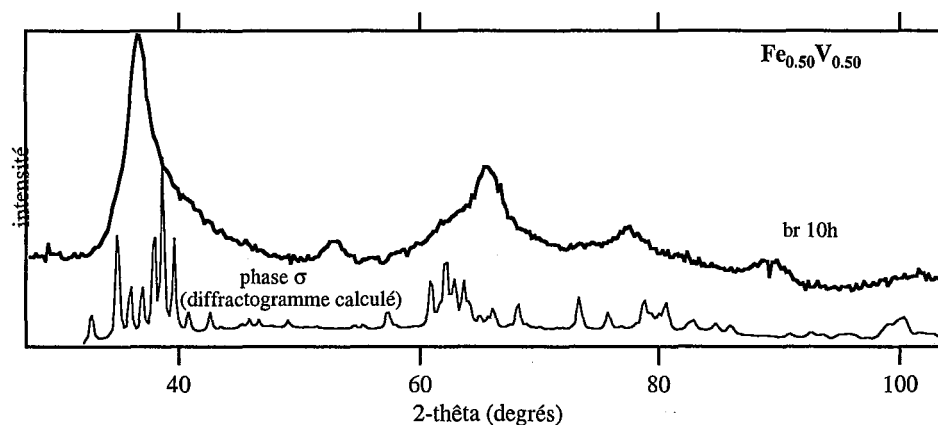


Figure III-42 Diffractogramme de neutrons d'un alliage  $\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50}$ , partiellement amorphe, obtenu par mécanosynthèse de poudres conservées à l'air

On retrouve cette phase amorphe déjà présente, mais en moindre proportion, dans le mélange  $\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50}$ . Le diffractogramme de cette phase amorphe présente des « bosses » très larges situées aux angles où la phase  $\sigma$ , la phase d'équilibre, présenterait les ensembles de pics de diffraction les plus intenses. Il semble donc que la phase amorphe obtenue présente un ordre local proche de celui de la phase  $\sigma$ . Cette similitude a déjà été observée par spectrométrie Mössbauer dans des alliages amorphes  $\text{Fe-V}^{39}$ , élaborés par évaporation-condensation, pour des compositions situées dans le domaine de stabilité de la phase  $\sigma$ .

### III.4.3 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

#### III.4.3.1 - $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés entièrement par une distribution de champ magnétique hyperfin. L'éclatement quadripolaire de la composante paramagnétique peut en effet être assimilé à un champ hyperfin faible. Nous avons considéré une variation linéaire du déplacement isomérique avec le champ hyperfin ( $IS=(0,00071.H-0,23)\text{mm.s}^{-1}$ ).

Les spectres Mössbauer (Figure III-43) peuvent être analysés comme une superposition des trois contributions définies précédemment. Nous avons mesuré les fractions de chacune de ces composantes en fonction du temps de broyage (Figure III-44).

La composante (I), attribuée au fer non combiné, diminue tout au long du broyage. Elle a pratiquement disparu après 12 h de broyage.

La composante (III), paramagnétique, peut correspondre à différents environnements des atomes de fer :

- une solution solide suffisamment riche en vanadium
- une phase amorphe

Les paramètres hyperfins correspondant à ces deux configurations sont proches<sup>39</sup> (c.f. chapitre I). Il serait donc difficile de les discerner.

L'alliage  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  est magnétique à la température ambiante, mais la température de Curie du système varie fortement autour de cette composition et est inférieure à la température ambiante à partir d'environ 58%at. de vanadium (Figure I-20). Comme nous l'avons montré pour le mélange  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$ , des hétérogénéités de composition en début de broyage, dues à la nature stochastique de la mécanosynthèse, peuvent entraîner la formation de solutions solides plus riches en vanadium que la composition nominale. Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la fraction de cette composante (III) en début de broyage puis sa diminution. La présence d'amorphe est cependant indéniable pour un broyage de 12 h, le temps de mélange chimique étant dépassé depuis plusieurs heures ( $t_{mc}\approx 3-4$  h). La diminution de la composante III peut donc également correspondre à une cristallisation de l'alliage amorphe.

Nous avons enregistré les spectres des mélanges  $\alpha\text{-Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ . Le spectre Mössbauer du mélange broyé 10 h (Figure III-45), celui qui contient la plus grande proportion de phase amorphe d'après la diffraction des rayons X, est majoritairement paramagnétique. Le spectre du mélange broyé 24 h confirme les observations faites par diffraction des rayons X : une cristallisation de l'amorphe en une phase plus riche en fer que la composition moyenne, en raison de la formation d'oxyde de vanadium, a eu lieu. Nous avons reporté figure III-46 les

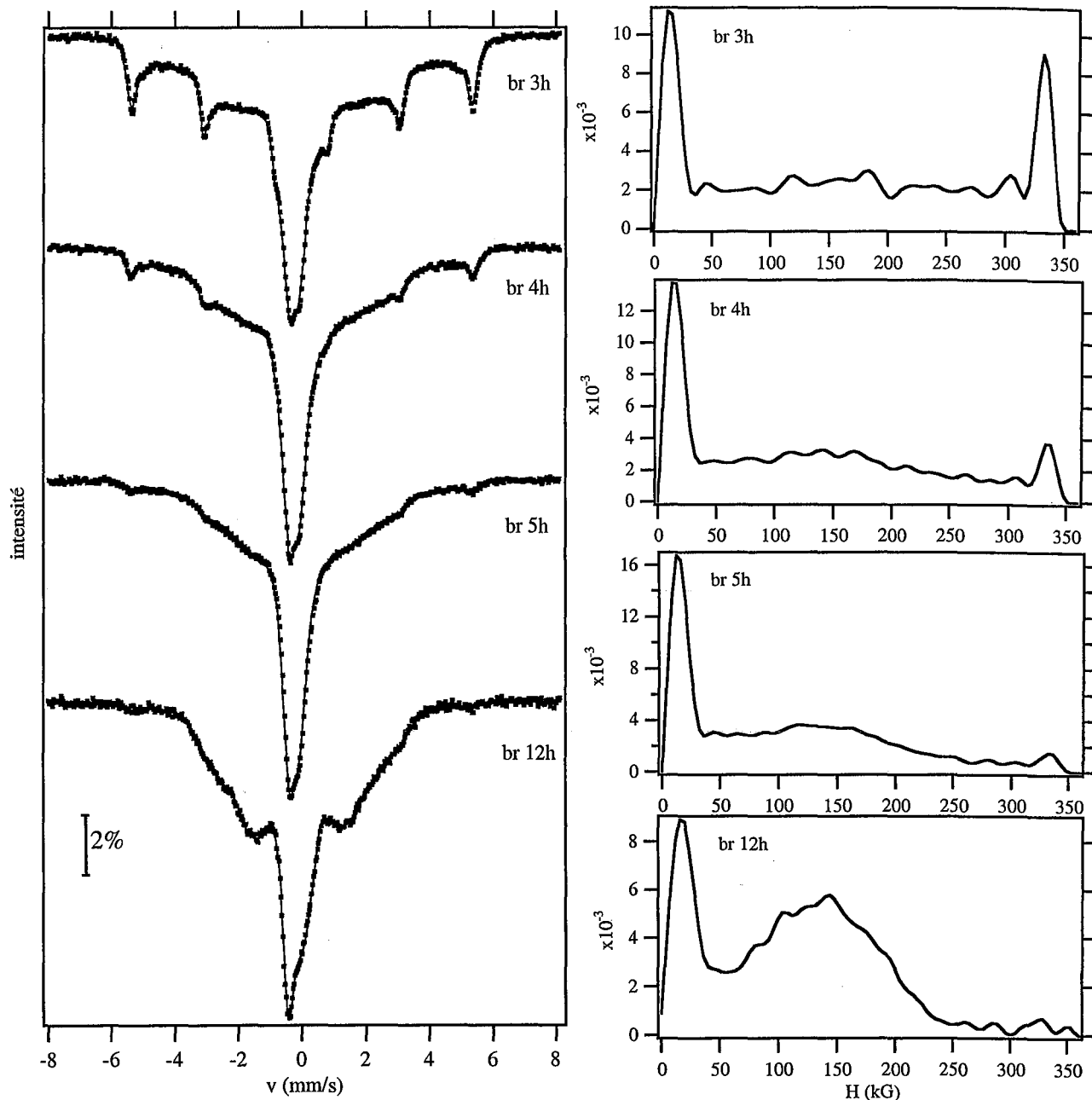


Figure III-43 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  pour différents temps de boyage

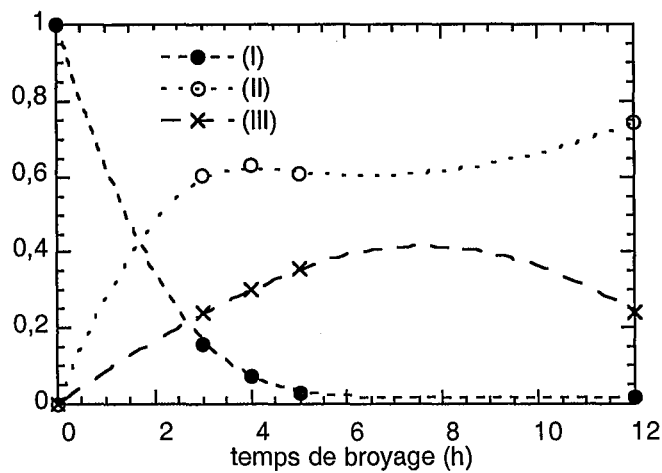


Figure III-44 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  en fonction du temps de boyage

spectres "amincis" des mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et  $\alpha\text{-Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyés respectivement 12h et 10 h. On retrouve le même doublet asymétrique (*c'est en fait la somme de plusieurs doublets de IS différents*) dans les deux cas mais avec un poids beaucoup plus important dans le mélange majoritairement amorphe. Cette contribution correspond sans nul doute aux atomes de fer dans une phase amorphe.

La composante (II), correspondant à des atomes de fer dont le champ magnétique hyperfin est perturbé par des atomes de vanadium, est constituée de deux parties. Une partie, pour des champs inférieurs à 250 kG, présente après 12 h de broyage une distribution de champ hyperfin caractéristique d'une solution solide désordonnée. On retrouve un écart à peu près constant entre les pics formant cette distribution,  $\Delta H \approx 23$  kG, en accord avec les  $\Delta H_i$  (variation du champ hyperfin d'un atome de fer dû à la présence d'un atome de vanadium dans les deux premières couches de coordination) obtenus dans le cas d'alliages "classiques"<sup>44,45</sup> (c.f. chapitre I). Les intensités des sextuplets de la seconde partie, entre 250 kG et 310 kG, sont trop importantes, relativement au reste de la distribution, pour que ces derniers puissent être attribués à la même solution solide. Il ne s'agit pas non plus d'une solution solide plus riche puisque les intensités relatives des sextuplets sont quasiment égales, alors qu'elles suivent une loi binomiale dans le cas d'une solution solide désordonnée. La forme de la distribution de champ hyperfin des mélanges broyés 3-4 heures suggère de plus que cette contribution s'étend en fait jusqu'à environ 50 kG, superposée à la contribution de la solution solide et que sa fraction diminue progressivement, parallèlement à celle du fer non combiné, au profit de la solution solide finale et de la composante paramagnétique. Cette forme de distribution est semblable à celle observée dans le système Fe-Cr.

#### III.4.3.2 - $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$

Les spectres Mössbauer (Figure III-47) ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés uniquement par une distribution de champ magnétique hyperfin. Nous avons défini des déplacements isomériques constants pour des domaines de champ hyperfin ( $IS = 0$  pour  $0 < H < 4$  kG,  $IS = -0,24$  mm.s<sup>-1</sup> pour  $4 < H < 28$  kG et  $IS = 0$  pour  $H > 28$  kG).

L'alliage final étant non magnétique, on observe cette fois de façon claire la composante (II) entre environ 50 kG et 310 kG. La forme de sa distribution de champ hyperfin ressemble à celle observée pour le mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ .

L'évolution de la fraction de chaque composante en fonction du temps de broyage est présentée figure III-48.

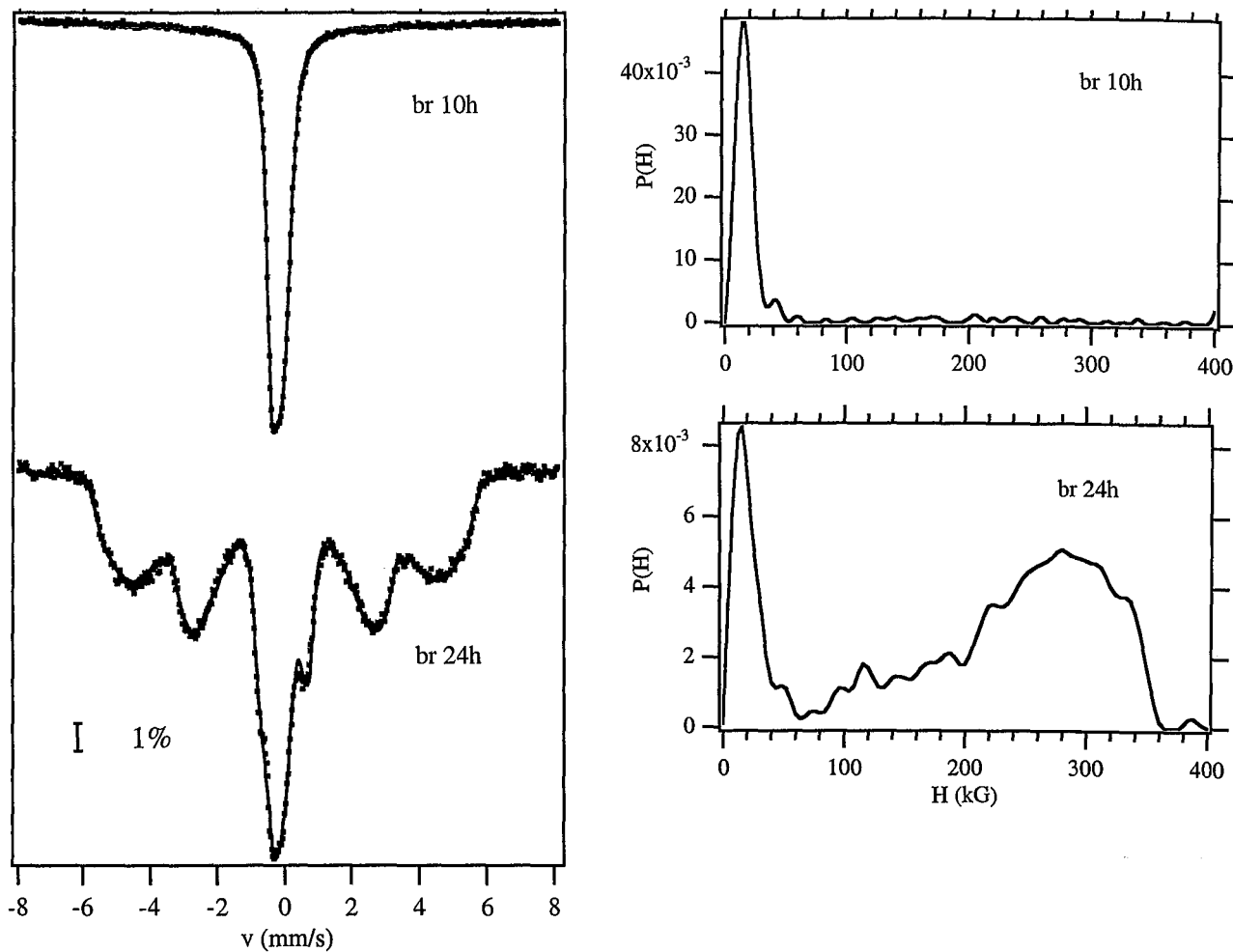


Figure III-45 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin d'alliages  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  obtenu par mécanosynthèse de poudres conservées à l'air.

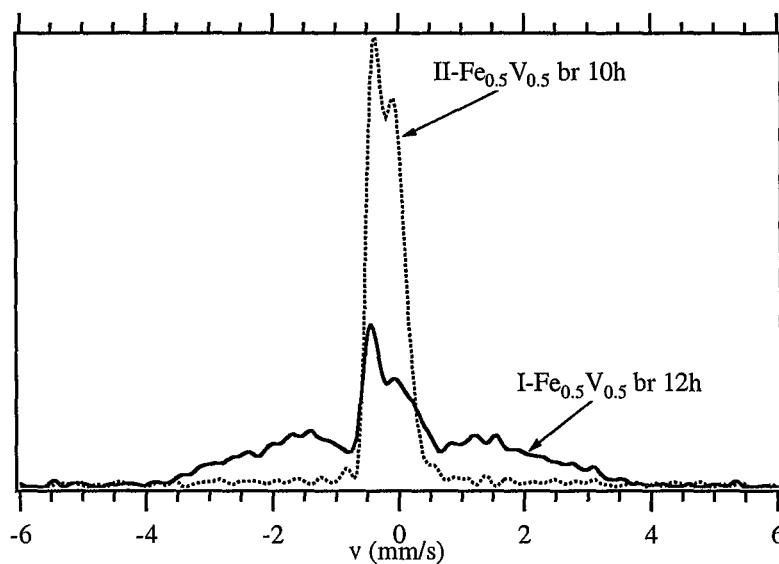


Figure III-46 Spectres Mössbauer "amincis" de mélanges I- $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et II- $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  broyés respectivement 12h et 10h



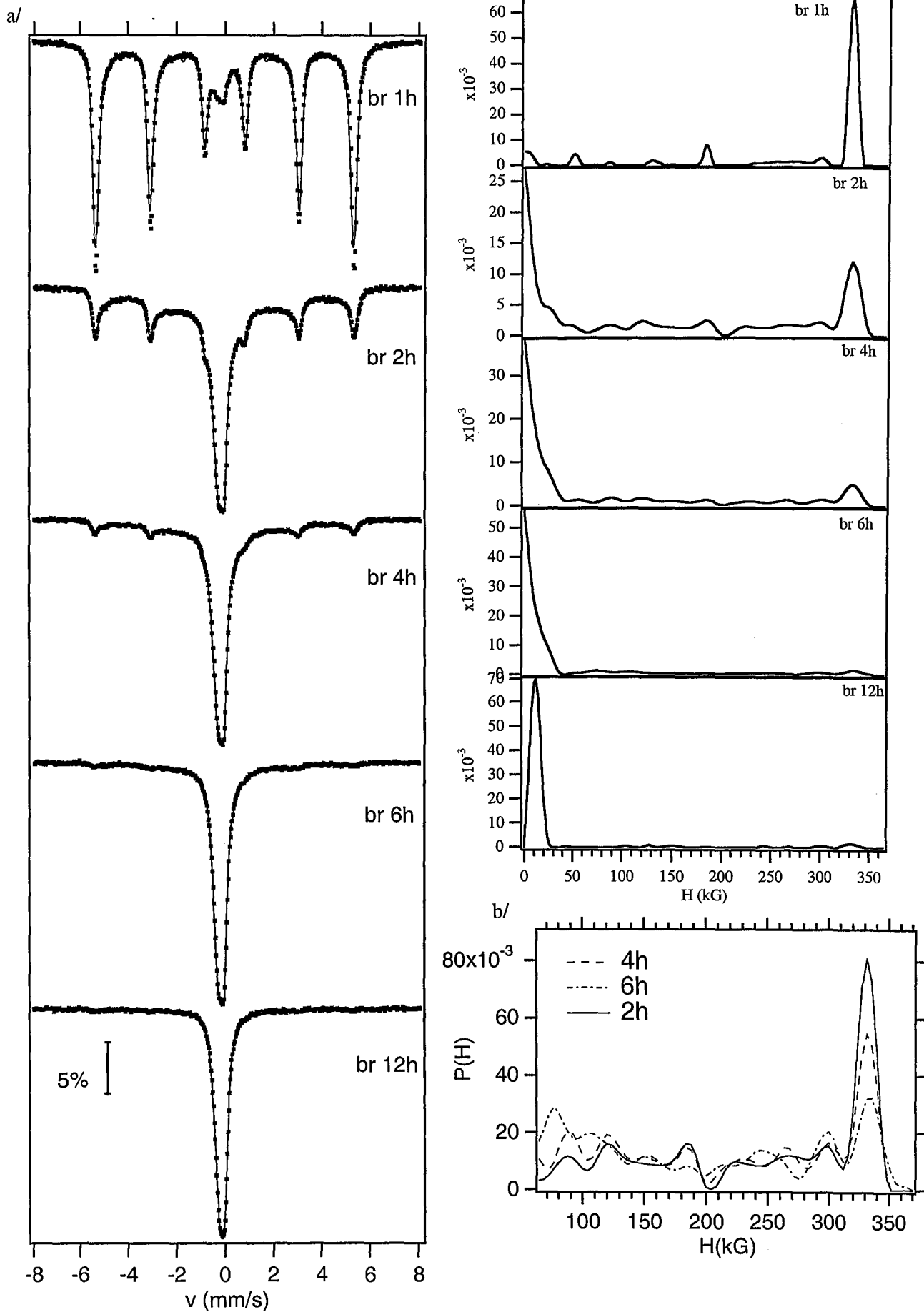


Figure III-47 (a) Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.95}\text{V}_{0.05}$  pour différents temps de broyage (b) Distributions de champ hyperfin, des mélanges broyés de 2 à 6 h, normalisées sans la composante paramagnétique

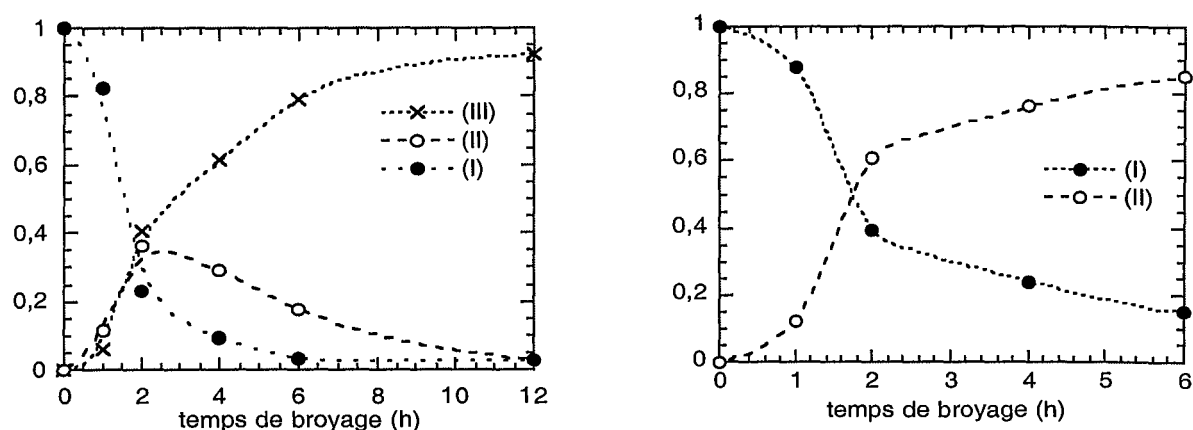


Figure III-48 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $Fe_{0.35}V_{0.65}$  en fonction du temps de broyage

La composante (I), correspondant au fer non combiné, diminue continuellement jusqu'à disparaître presque totalement après un broyage de 12 h. La composante (III), pouvant correspondre aussi bien à un alliage non magnétique qu'à une phase amorphe, augmente tout au long du broyage. La composante (II) augmente jusqu'à 2 h de broyage puis diminue. Elle représente 60 % de la fraction magnétique au bout de 2 h et jusqu'à 85 % après 6 h de broyage. Les distributions de champ hyperfin ont également été normalisées en considérant uniquement la fraction magnétique (Figure III-48 (b)). On peut voir que la forme de la composante (II) varie peu à partir de 2 h de broyage. On remarque cependant que le poids de la zone comprise entre 50 kG et 100 kG semble augmenter avec le temps de broyage.

Comme nous l'avons fait pour le système Fe-Cr, nous avons déterminé le champ hyperfin moyen, rapporté uniquement à la fraction magnétique, ainsi que les moments magnétiques moyens, dans la composante (II) et dans la fraction magnétique totale.

$t_b$ (h)	$\langle H \rangle$ (kG) $\pm 2$	$\langle \mu \rangle_{(II)}$ ( $\mu_B/at.Fe$ )	$\langle \mu \rangle_t$ ( $\mu_B/at.Fe$ )
0	331	—	2,2
2	247	1,6	1,8
4	212	1,4	1,6
6	198	1,4	1,5

### III.4.4 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

Des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative ont été effectuées sur un mélange  $\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,65}$  partiellement broyé ( $t_b=4\text{h}$ ) et sur un mélange semblant homogène en spectrométrie Mössbauer ( $t_b=15\text{h}$ ). Un alliage homogène  $\text{Fe}_{0,39}\text{V}_{0,61}$ , la composition réelle du mélange  $\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,65}$  après 15h de broyage, a une température de Curie d'environ 150 K. Cette température varie fortement avec la composition de l'alliage<sup>38</sup> (Figure I-20). En revanche, nous n'avons pas étudié le mélange  $\text{Fe}_{0,50}\text{V}_{0,50}$  qui présente une température de Curie ( $T_C$ ) trop élevée pour qu'il soit expérimentalement possible de se placer à des températures supérieures à  $T_C$  afin de mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités de composition.

#### III.4.4.1 - MESURES D'AIMANTATION

Les courbes d'aimantation à 300 K et 400 K, du mélange  $\text{Fe}_{0,35}\text{V}_{0,65}$  broyé 4h et 15h, sont présentées figure III-49.

Les courbes ont été ajustées en considérant une contribution ferromagnétique saturée à 500 Oe et trois contributions superparamagnétiques, l'ajustement avec deux contributions n'étant pas totalement satisfaisant. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau ci-dessous :

T (K)	br 4h		br 15h	
	300	350	300	400
$m_S (\mu_B/\text{at.Fe})$	0,74±0,04	0,7±0,04	0,49±0,04	0,42±0,16
$m_F (\mu_B/\text{at.Fe})$	0,19±0,01	0,15±0,01	0,075±0,005	0,03±0,01
$m_1 (\mu_B/\text{at.Fe})$	0,10±0,01	0,10±0,01	0,18±0,01	0,25±0,05
$M_1 (\mu_B)$	155±15	180±15	160±10	130±40
$m_2 (\mu_B/\text{at.Fe})$	0,12±0,01	0,13±0,01	0,10±0,01	0,05±0,01
$M_2 (\mu_B)$	2300±150	2900±150	1100±100	1200±300
$m_3 (\mu_B/\text{at.Fe})$	0,33±0,01	0,32±0,01	0,14±0,01	0,09±0,01
$M_3 (\mu_B)$	12400±600	16200±800	7400±400	19000±3500

Les contributions ferromagnétiques à 300 K ( $m_F$ ) sont en accord avec la spectrométrie Mössbauer si l'on considère qu'elles proviennent principalement de la composante (I) (9% et 4% des atomes de fer portant un moment de  $2,2 \mu_B = 0,2$  et  $0,09 \mu_B$ ). Cependant, la diminution

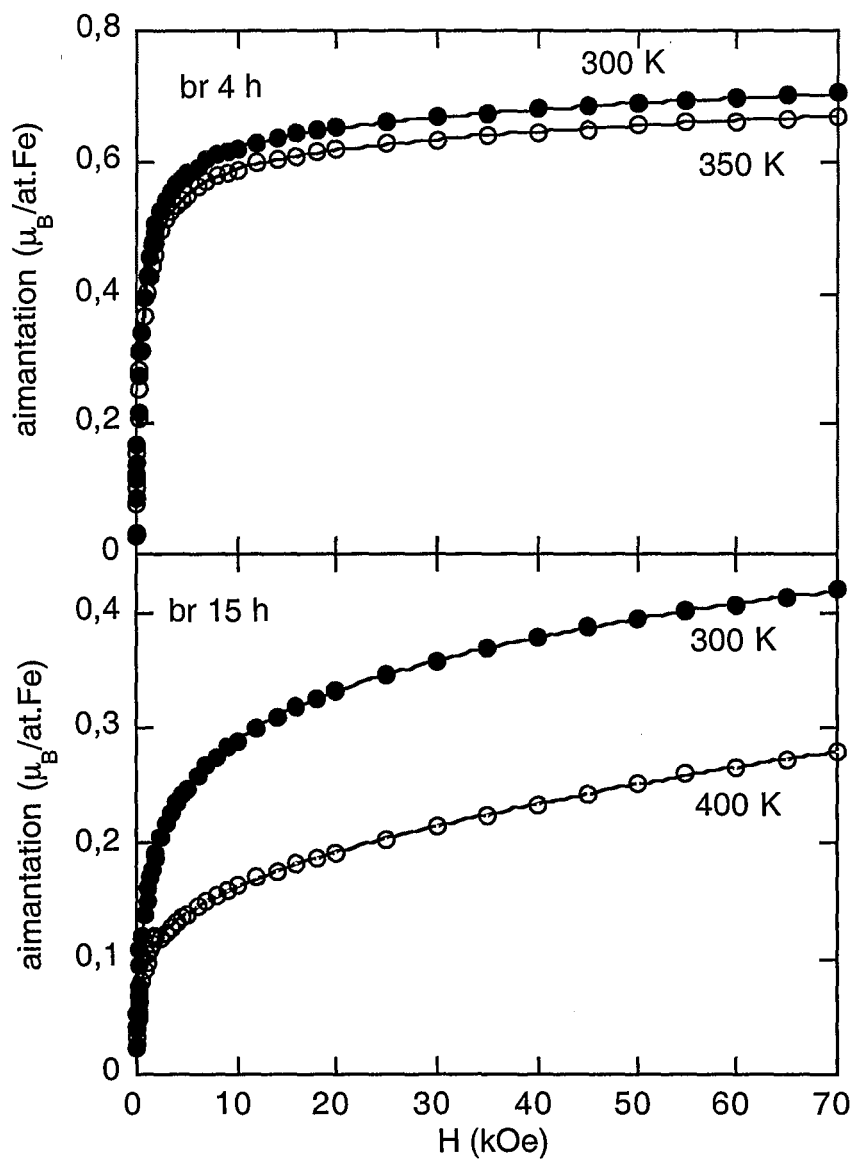


Figure III-49 Courbes d'aimantation en fonction du champ, à 300 K (ronds noirs) et 400 K (ronds blancs), d'un mélange  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$ , broyéd 4h et 15 h. Les courbes en trait plein représentent les ajustements.

importante de  $m_F$  entre 300K et 400 K, pour le mélange broyé 15h, laisse supposer que des zones ferromagnétiques à 300 K sont superparamagnétiques à 400 K. Il s'agit d'amas suffisamment gros ou/et riches en fer pour avoir une température de blocage entre 300K et 400 K. La forte diminution de  $M_3$  entre 300K et 400 K confirme cette hypothèse : Les amas les plus gros ou/et les plus riches en fer deviennent ferromagnétiques à 300 K et la taille moyenne des zones superparamagnétiques décroît. Nous ne pouvons donc plus faire l'hypothèse, comme précédemment, que la variation de l'aimantation superparamagnétique ( $\Delta(m_1+m_2+m_3)=7\%$ ) dépend uniquement de la variation du moment puisque la fraction d'atomes de fer dans ces zones varie. Nous ne pouvons donc pas estimer la température de Curie de ces zones et en déduire leur composition. Cependant, pour qu'elles apparaissent superparamagnétiques, et non pas paramagnétiques, à 400 K, leur teneur en fer doit être au minimum de 47%<sup>38</sup>. Afin d'estimer la taille de ces zones, nous ferons donc l'hypothèse d'une composition moyenne  $Fe_{0.50}V_{0.50}$ . En considérant, comme précédemment, le moment magnétique donné par la spectrométrie Mössbauer,  $\mu=\langle\mu\rangle_{(II)}=1,4 \mu_B$ , on peut estimer le nombre d'atomes de fer dans les amas superparamagnétiques, la proportion d'atomes de fer dans ces amas et leur diamètre :

	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	$d_3$ (nm)
br 4h	110	1640	5300	0,07	0,09	0,23	2	4	6
br 15h	110	800	8860	0,13	0,07	0,1	2	3-4	5-6

L'évolution entre 4h et 15h de broyage est en accord avec une diminution de la taille moyenne des zones superparamagnétiques et une augmentation de la proportion d'atomes de fer dans les plus petites zones. La proportion d'atomes de fer dans les plus grosses des zones correspond à peu près à la proportion d'atomes de fer dans la composante (II) des spectres Mössbauer (0,29 et 0,08 pour respectivement 4h et 15h de broyage).

La courbe d'aimantation à 5K du mélange broyé 15h (Figure III-50) est en accord avec un alliage ferromagnétique de composition  $Fe_{0.39}V_{0.61}$ <sup>46</sup>.

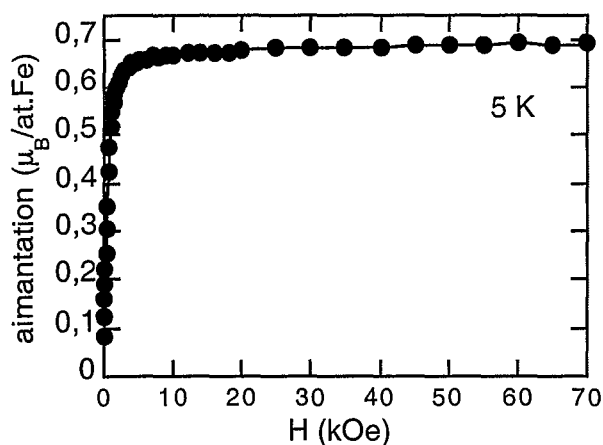


Figure III-50 Courbe d'aimantation en fonction du champ, à 5 K, d'un mélange  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  broyé 15h

#### III.4.4.2 -MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

La courbe de susceptibilité en fonction de la température du mélange broyé 15h est présentée figure III-51. La fréquence du champ alternatif varie entre 10 Hz et 10000 Hz.

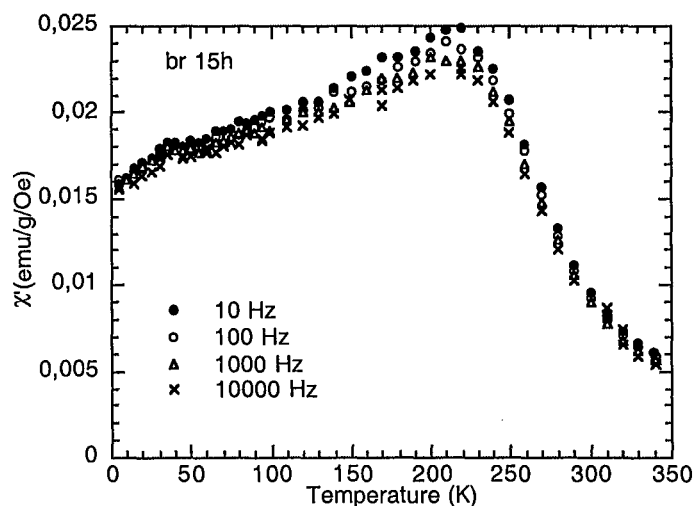


Figure III-51 Susceptibilité magnétique d'un mélange  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  broyé 15h

La susceptibilité augmente rapidement quand la température diminue jusqu'à environ 210 K. Cette augmentation correspond à une transition ferromagnétique. Le domaine de transition est cependant plus large que dans un alliage homogène. Il est probable que ceci soit dû à une distribution de transitions ferromagnétiques. La  $T_C$  moyenne est autour de 270

K, ce qui correspond à un alliage  $\text{Fe}_{0.60}\text{V}_{0.40}$ . L'allure de la courbe aux hautes températures indique que la large transition ferromagnétique commence au-dessus de 350 K.

La diminution plus rapide de la susceptibilité en dessous de 50 K suggère un comportement ferromagnétique réentrant. De telles propriétés magnétiques sont attendues dans des alliages riches en vanadium<sup>47</sup>. Elles dépendent cependant fortement du degré d'ordre à courte distance de l'alliage.

Cette étude des propriétés magnétiques de mélanges  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  met en évidence des hétérogénéités de composition qui subsistent après 15h de broyage. Ces hétérogénéités semblent avoir une distribution de taille et/ou de composition plutôt large. On sait cependant que, dans ce système, le moment des atomes de fer est très sensible à l'environnement local et va jusqu'à s'annuler lorsque le fer est entouré uniquement d'atomes de vanadium<sup>48</sup>. Or, comme nous l'avons vu, le système Fe-V présente une tendance à la mise en ordre (c.f. chapitre IV). Des fluctuations d'ordre peuvent donc s'ajouter aux fluctuations de composition et modifier les propriétés magnétiques. Il est donc difficile de se faire une représentation de la microstructure de ce mélange. On peut néanmoins conclure que ce n'est pas un alliage homogène et qu'il présente des hétérogénéités de composition et/ou d'ordre, à une échelle de quelques nanomètres.

### III.4.5 - DISCUSSION

Comme dans le cas du mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , les distributions de champ hyperfin des mélanges  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  et  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ , déterminées à partir des spectres Mössbauer, présentent une forme particulière que nous avons essayé de reproduire par une simulation en considérant une distribution de solutions solides. La méthode de simulation est la même que celle utilisée pour les systèmes Fe-Cr et Fe-Mn. Nous avons utilisé les valeurs  $\Delta H_1 = -30$  kG,  $\Delta H_2 = -20,2$  kG et  $H(0,0,x) = 346 - 230(x - 0,253)^2$  pour  $x < 0,14$  et  $H(0,0,x) = 344 - 7,3x$  pour  $x \geq 0,14$  où  $x$  est la concentration en vanadium<sup>49</sup>. Le champ est pris égal à zéro pour des compositions en vanadium supérieures à 60%at.<sup>38</sup>.

Comme on peut le voir (Figure III-52) la distribution de champ hyperfin du mélange  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  est assez bien reproduite sauf aux faibles champs. On peut néanmoins attribuer cette différence à une mauvaise estimation des valeurs  $H(0,0,x)$  pour des concentrations  $x$  élevées, les valeurs étant extrapolées à partir des basses concentrations. Comme dans le cas du mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , un resserrement de la distribution de concentration entraîne un changement de la forme de la distribution de champ hyperfin que l'on n'observe pas expérimentalement.

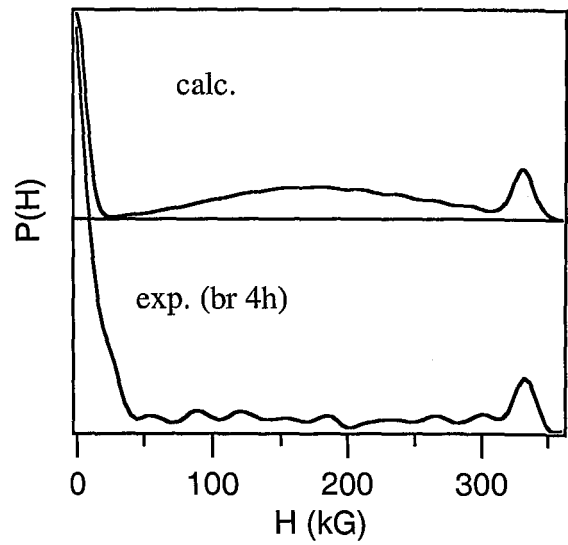
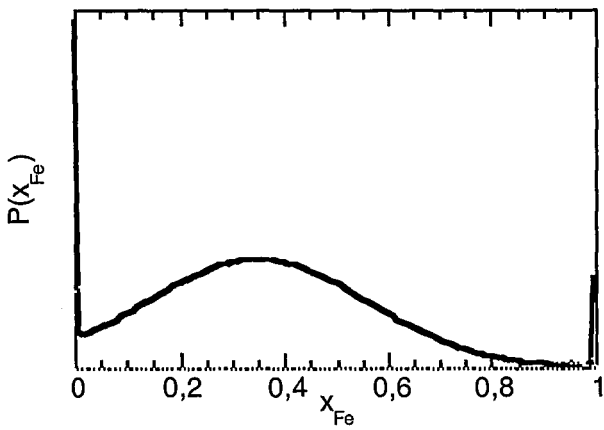
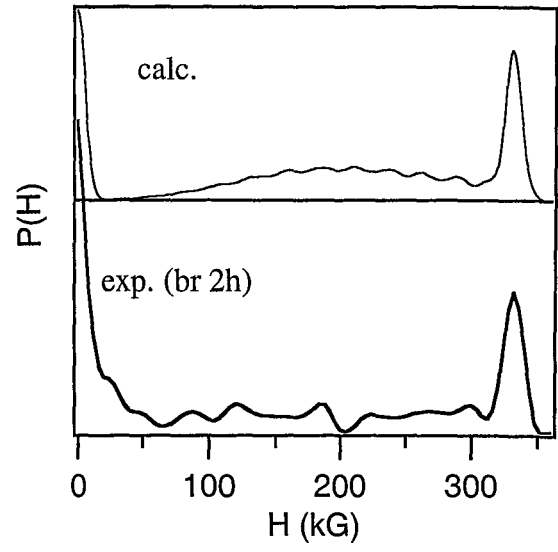
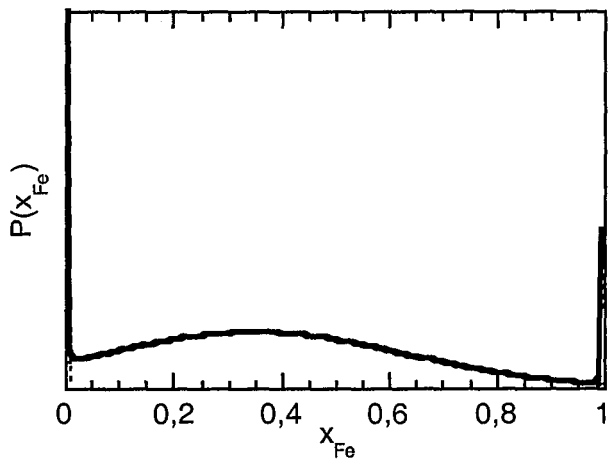


Figure III-52 Distributions de compositions et distributions de champ hyperfin associées pour le mélange  $Fe_{0.35}V_{0.65}$



La composante paramagnétique des spectres expérimentaux est également beaucoup plus intense que ce que prévoit la simulation. Une composante paramagnétique, où faiblement magnétique, non négligeable est observée pour le mélange  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  (Figure III-53) alors que la simulation ne prévoit aucune contribution à des champs aussi faibles. Cette composante peut avoir plusieurs origines : des zones superparamagnétiques et/ou une phase amorphe. Alors que dans le système Fe-Cr la phase amorphe et la phase cristalline paramagnétique sont facilement discernables en raison de leurs paramètres hyperfins très différents, il n'en va pas de même dans le système Fe-V<sup>50</sup>. Il est probable que les mélanges présentent à la fois une phase amorphe et des zones superparamagnétiques, la première ayant été mise en évidence par diffraction des neutrons et les secondes par les mesures d'aimantation.

Après 15 h de broyage, une grande partie des atomes de fer ( $\approx 30\%$ ) se trouvent dans ces zones superparamagnétiques alors que le spectre Mössbauer présente principalement une contribution paramagnétique. Ces zones présentent une distribution de taille et/ou de composition assez large (entre 2 et 6 nm). Il est difficile, dans ce système, de déterminer l'origine de ces amas superparamagnétiques. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

- un mélange incomplet des éléments
- un processus de démixtion lié à la formation de nitrures ou d'oxydes
- une nanocristallisation de la phase amorphe
- des fluctuations d'ordre et éventuellement de composition. On sait que le système Fe-V présente une tendance à la mise en ordre relativement forte puisqu'elle ne peut pas être totalement supprimée même par trempe à l'eau à partir d'un recuit dans le domaine désordonné à 1403 K ( $30\% < \%V < 40\%$ )<sup>40</sup>. Or, le moment magnétique des atomes de fer est très sensible à l'ordre local et il est donc difficile, dans ce système, de faire la part des choses entre des fluctuations de taille, de composition et d'ordre.

On peut cependant conclure que, alors que les spectres Mössbauer et les diffractogrammes de rayons X sont le plus souvent interprétés comme étant dus à une solution solide homogène, le mélange présente encore des hétérogénéités.

Malgré ces différences entre les états stationnaires des mélanges  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  et  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  (dans le cas du mélange  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  il ne s'agit peut être pas de l'état stationnaire), les distributions de champ hyperfin des mélanges au cours du broyage présentent dans les deux cas cette large bande s'étendant entre  $\approx 50$  kG et 320 kG. Les microstructures des particules de poudre sont également très semblables. On retrouve dans le cas du système Fe-V ces faisceaux de lamelles alternées des deux éléments, caractéristiques de poudres ductiles, encore visibles par endroits, en microscopie électronique à balayage, après 2 h de broyage. Cette similitude

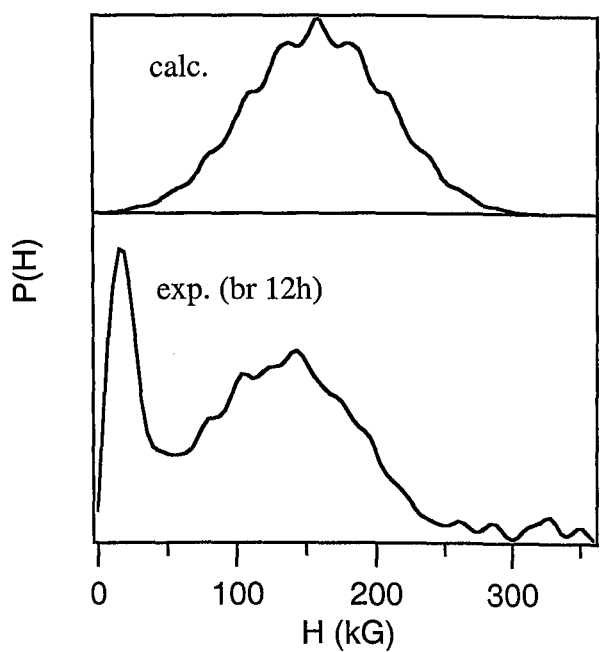
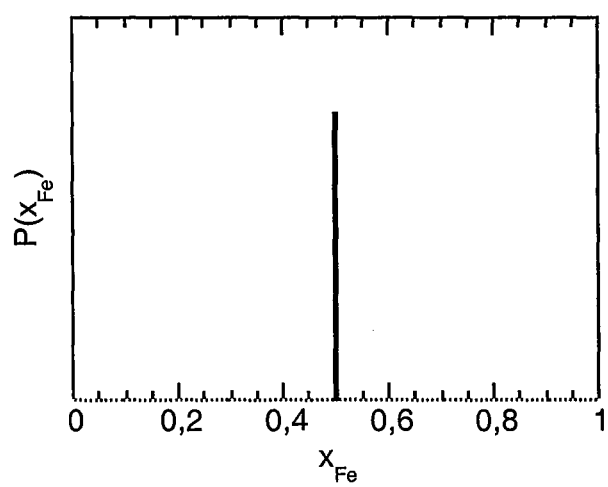
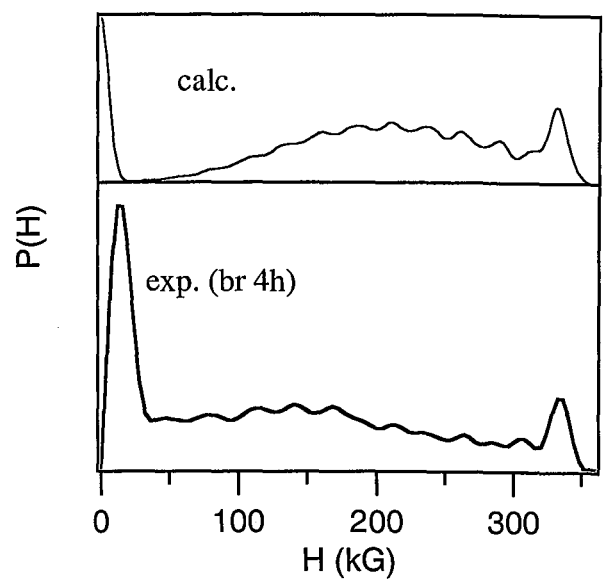
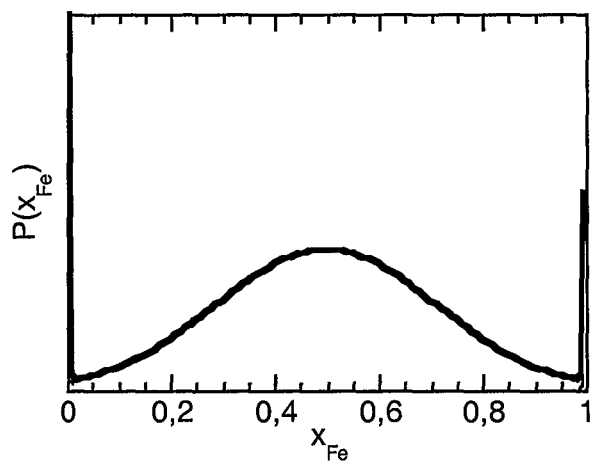
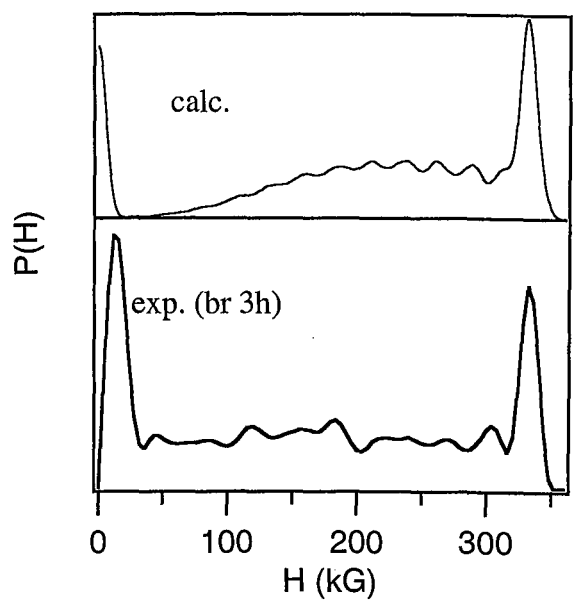
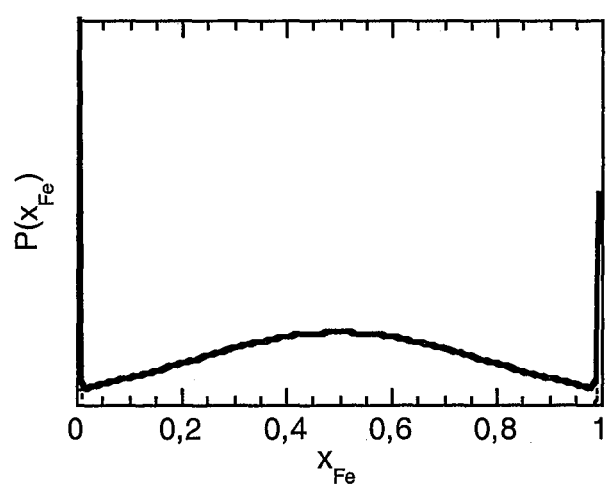


Figure III-53 Distributions de compositions et distributions de champ hyperfin associées pour le mélange  $Fe_{0.50}V_{0.50}$

confirme le lien entre cette caractéristique des distributions de champ hyperfin et la microstructure se développant au cours du broyage et/ou le mode de mélange, liés tous deux aux propriétés mécaniques des particules de poudre.

\*\*\*\*\*

Cette étude des mélanges  $\text{Fe}_{0.50}\text{V}_{0.50}$  et  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  au cours de la mécanosynthèse nous a permis de confirmer l'utilité des mesures d'aimantation et de susceptibilité pour la caractérisation du mélange. Comme dans le cas du mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ , ces techniques mettent en évidence des amas superparamagnétiques de quelques nanomètres alors que les diffractogrammes de rayons X et de neutrons et le spectre Mössbauer suggèrent un mélange homogène des éléments. Cependant, alors que pour le système Fe-Cr ces amas sont dus à un processus de démixtion intrinsèque, leur origine est plus incertaine dans le cas du système Fe-V. S'agit-il de fluctuations d'ordre liées à la tendance thermodynamique du système, d'hétérogénéités de composition engendrées par une démixtion par formation de nitrures ou d'oxydes ou dues à un mélange incomplet ou de nanocristallisation de la phase amorphe ? D'autres techniques de caractérisation, telles que la diffusion des neutrons aux petits angles et/ou la tomographie atomique, seraient nécessaire pour vérifier ces hypothèse.

\*\*\*\*\*

### III.5 - TENDANCE À L'AMORPHISATION : SYSTÈME FE-MO

Nous avons caractérisé la progression du mélange des éléments et de l'amorphisation lors de la mécanosynthèse de mélanges  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  et  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$ .

#### III.5.1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

##### III.5.1.1 - $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$

À cette composition, et jusqu'à 927°C, le diagramme d'équilibre thermodynamique (Figure I-14) prévoit une phase  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , de type  $\text{MgZn}_2$ .

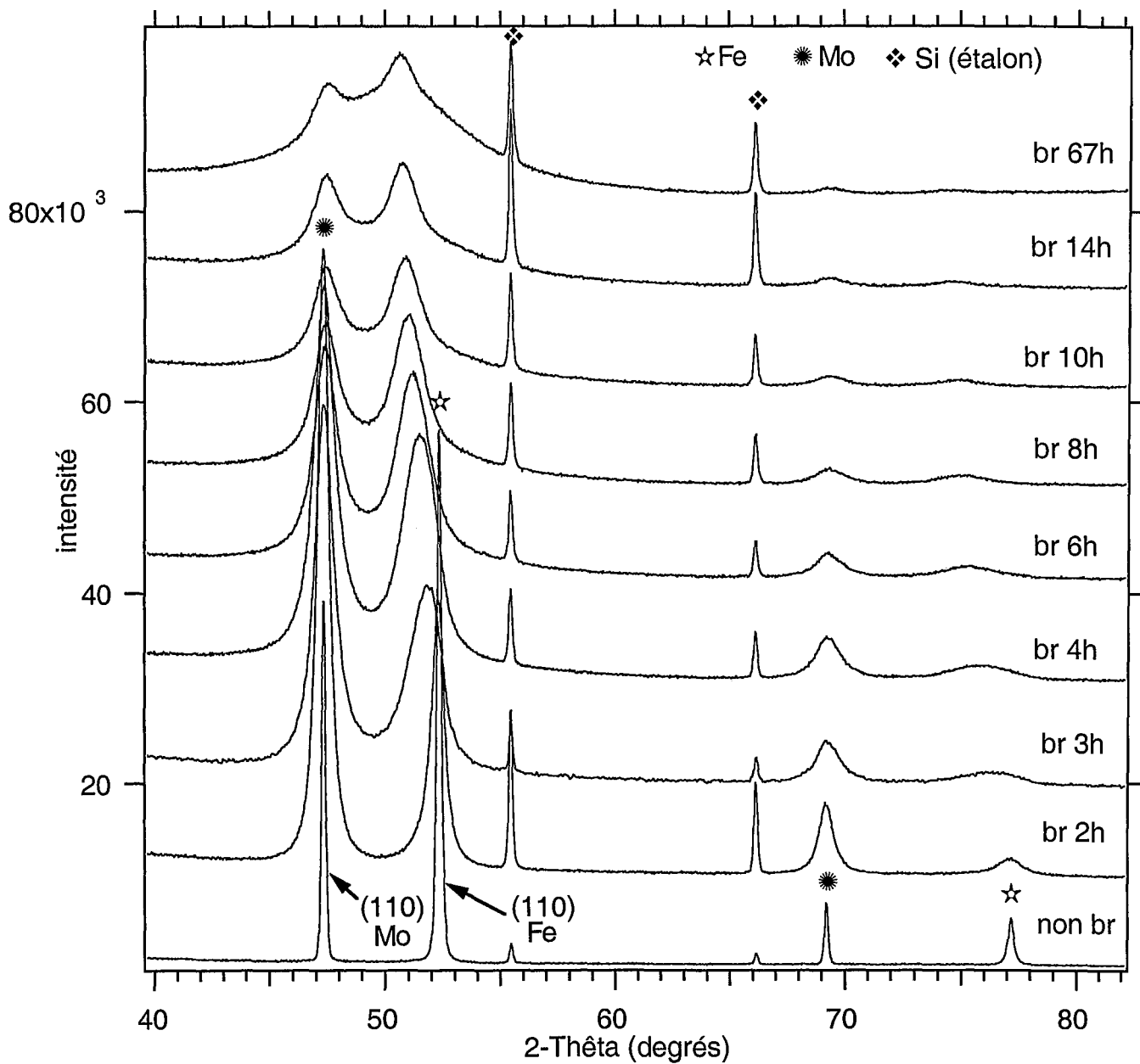


Figure III-54 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $Fe_{0.67}Mo_{0.33}$  pour différents temps de broyage

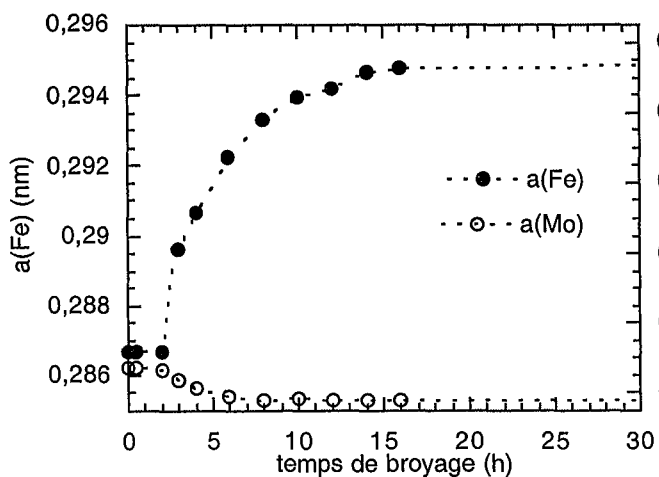


Figure III-55 Evolution des paramètres de maille du fer et du molybdène en fonction du temps de broyage

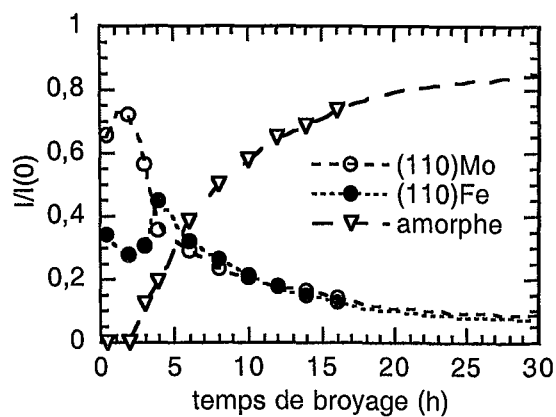


Figure III-56 Evolution des intensités normalisées des pics (110) des différentes phases

Cependant, diverses techniques d'élaboration de matériaux métastables, comme l'évaporation-condensation<sup>51-52</sup>, la pulvérisation<sup>53</sup> ou le mélange de multicouches par faisceau d'ions<sup>54,55</sup>, ne conduisent pas à la formation de cette phase mais à une amorphisation.

La présence de la phase Fe<sub>2</sub>Mo n'est pas détectée sur les diffractogrammes de mélanges broyés de 2 h à 67 h (Figure III-54). On observe tout d'abord, jusqu'à 2 h de broyage, un élargissement des pics de Bragg sans qu'une solution solide ne semble se former. Le molybdène se dissout ensuite partiellement dans le fer en même temps qu'apparaît une phase amorphe. Comme le montre l'évolution des paramètres de maille des deux phases cristallines (Figure III-55), le fer est peu soluble dans le molybdène. À partir d'environ 16 h de broyage, la solution solide  $\alpha$ -Fe(Mo) ne s'enrichit plus en molybdène et les deux phases cristallines se transforment progressivement en une phase amorphe.

Afin de suivre l'évolution des fractions des différentes phases, nous avons reporté (Figure III-56) les intensités normalisées des pics (110) des deux phases cristallines et du pic diffus associé à la phase amorphe. Les fractions restent constantes jusqu'à 2 h de broyage. L'intensité du pic du molybdène diminue ensuite tandis qu'augmente celle du pic du fer confirmant la dissolution du molybdène dans le fer. La phase amorphe commence déjà à apparaître après 3h de broyage. À partir de 4 h de broyage, les intensités des pics du fer et du molybdène diminuent de façon similaire au profit de la phase amorphe. Le système semble ensuite atteindre un état stationnaire, ou un état qui évolue très lentement, formé du mélange d'une phase amorphe et de solutions solides  $\alpha$ -Fe(Mo) et  $\eta$ -Mo(Fe).

Nous avons reporté, figure III-57, l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics (110) des deux phases cristallines. Elles augmentent de la même façon jusqu'à 2 h de broyage puis la largeur du pic  $\alpha$ -Fe(Mo) continue à augmenter significativement alors que celle du molybdène se stabilise progressivement. À partir de 4 h de broyage, la largeur du pic  $\alpha$ -Fe(Mo) diminue et rejoint celle du pic de molybdène après 10 h de broyage. Les largeurs des pics n'évoluent plus entre 16 h et 67 h de broyage. Ces résultats confirment la formation d'une solution solide  $\alpha$ -Fe(Mo) après 2 h de broyage alors que le molybdène dissout peu de fer. La forte augmentation de la largeur du pic (110) de  $\alpha$ -Fe(Mo) puis sa diminution peuvent en effet être attribuée à des hétérogénéités de composition qui disparaissent progressivement. L'évolution du paramètre de maille de la solution solide  $\alpha$ -Fe(Mo) ne correspond donc pas à l'enrichissement progressif d'une solution solide homogène mais plutôt à une distribution de solutions solides qui évoluent progressivement vers la même composition. La stabilisation du paramètre de maille et de la largeur à mi-hauteur du pic (110) de  $\alpha$ -Fe(Mo) pour le même temps de broyage (16 h) confirme cette hypothèse.

L'augmentation continue de la largeur du pic de molybdène indique qu'elle est due principalement à la réduction de la taille de grain. Une taille stationnaire semble atteinte après 10 h de broyage.

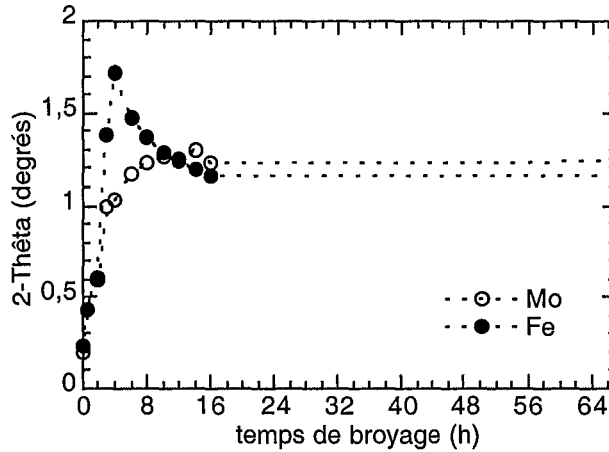


Figure III-57 Variations des largeurs à mi-hauteur des pics (110) d'un mélange  $Fe_{0,67}Mo_{0,33}$  en fonction du temps de broyage

Nous avons reporté dans le tableau suivant les compositions réelles ainsi que le taux d'oxygène des mélanges broyés 16 h et 67 h.

	16 h	67 h
<b>composition</b>	$Fe_{0,66}Mo_{0,34}$	$Fe_{0,675}Mo_{0,325}$
<b>% massique en oxygène</b>	$1,53 \pm 0,4$	$1,40 \pm 0,4$

Des broyages plus longs seraient nécessaires pour déterminer si un état stationnaire est réellement atteint ou si la présence simultanée de phases amorphes et cristallines est due à une cinétique très lente.

Nous avons reporté dans le tableau suivant les caractéristiques des deux solutions solides encore présentes après 67 h de broyage. La présence d'amorphe rendant difficile la mesure des largeurs des pics de Bragg autres que (110), nous avons utilisé la méthode de Scherrer afin de déterminer la taille des cristallites. Les compositions des deux phases ont été déterminées par rapport aux paramètres de mailles comparés à ceux d'alliages "classiques". Ces valeurs sont cependant à considérer avec prudence car, comme nous l'avons déjà vu, les paramètres de maille des alliages obtenus par mécanosynthèse sont parfois plus grands que ceux des alliages "classiques" de même composition.

	$\alpha$ -Fe(Mo)	$\eta$ -Mo(Fe)
a (nm)	0,2951( $\pm$ 0,0002)	0,3137( $\pm$ 0,0002)
Composition d'après le paramètre de maille	20 %at. Mo	4 %at. Fe
<d> (nm)	7	8

### III.5.1.2 $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$

À cette composition, et jusqu'à 1035°C, le diagramme d'équilibre prévoit un mélange de deux phases, un composé défini  $\mu$ , de type  $\text{Fe}_7\text{W}_6$  et une solution solide  $\eta$ -Mo(Fe).

Aucune trace du composé  $\mu$  n'est observée sur les diffractogrammes de rayons X (Figure III-58). On observe une dissolution progressive du fer dans le molybdène. Le diffractogramme du mélange broyé 4h présente un pic large que l'on peut séparer en deux contributions : un pic situé à un angle correspondant à peu près au molybdène pur et un pic plus large décalé vers les grands angles (Figure III-59). On observe également un pic très large et d'intensité beaucoup plus faible à plus grand angle. Après 6 h de broyage, le diffractogramme fait apparaître une solution solide  $\eta$ -Mo(Fe) et toujours un pic diffus, d'intensité faible, dans le pied de la raie, mais plus décalé vers les petits angles. Ce dernier est probablement dû à la présence d'une phase amorphe. Un broyage plus long (12 h) provoque une augmentation de l'intensité de ce pic diffus ainsi qu'un déplacement de son maximum vers les petits angles.

Par évaporation-condensation<sup>51,52</sup> ou pulvérisation<sup>53</sup> l'amorphisation dans le système Fe-Mo n'est obtenue que jusqu'à 60%at. de Mo, mais une phase amorphe a été observée par mélange de multicouches par faisceau d'ions<sup>54,55</sup> jusqu'à 77%at. de Mo lorsque les couches sont suffisamment fines et la dose d'irradiation suffisamment élevée.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous la composition réelle du mélange broyé 6h ainsi que sa teneur en oxygène, le paramètre de maille, la taille moyenne de cristallite et la microdéformation moyenne (déterminées par la méthode de Warren-Averbach à partir des pics (110) et (220)).

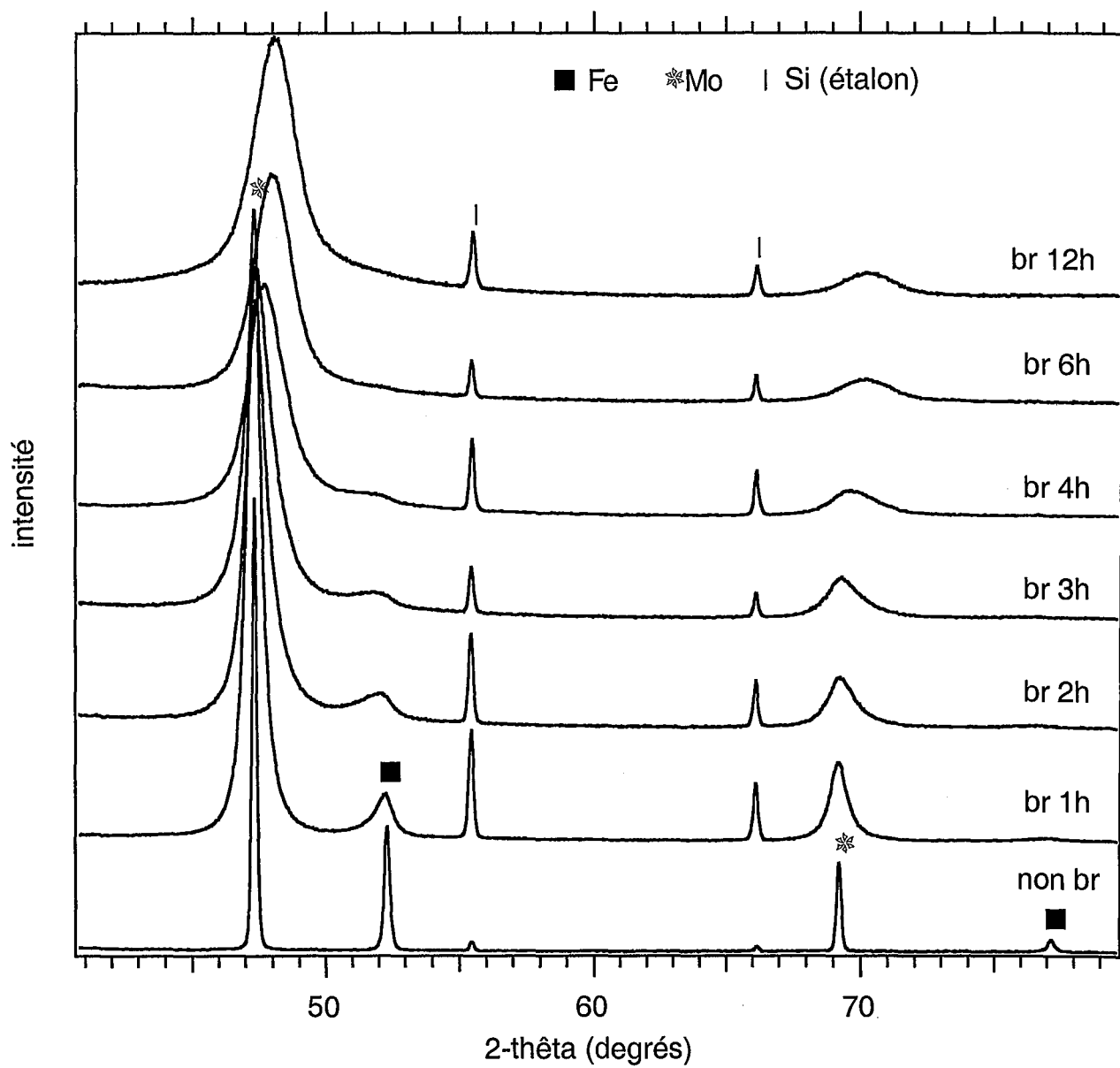
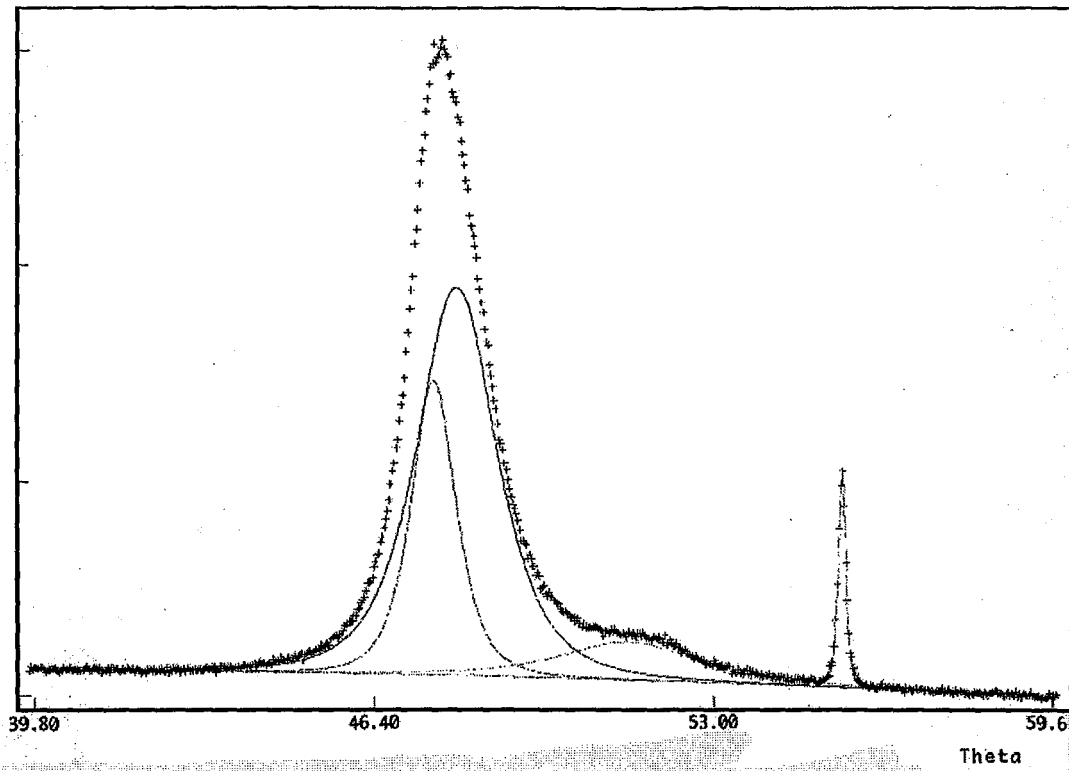


Figure III-58 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $Fe_{0.30}Mo_{0.70}$  pour différents temps de broyage



a/



b/

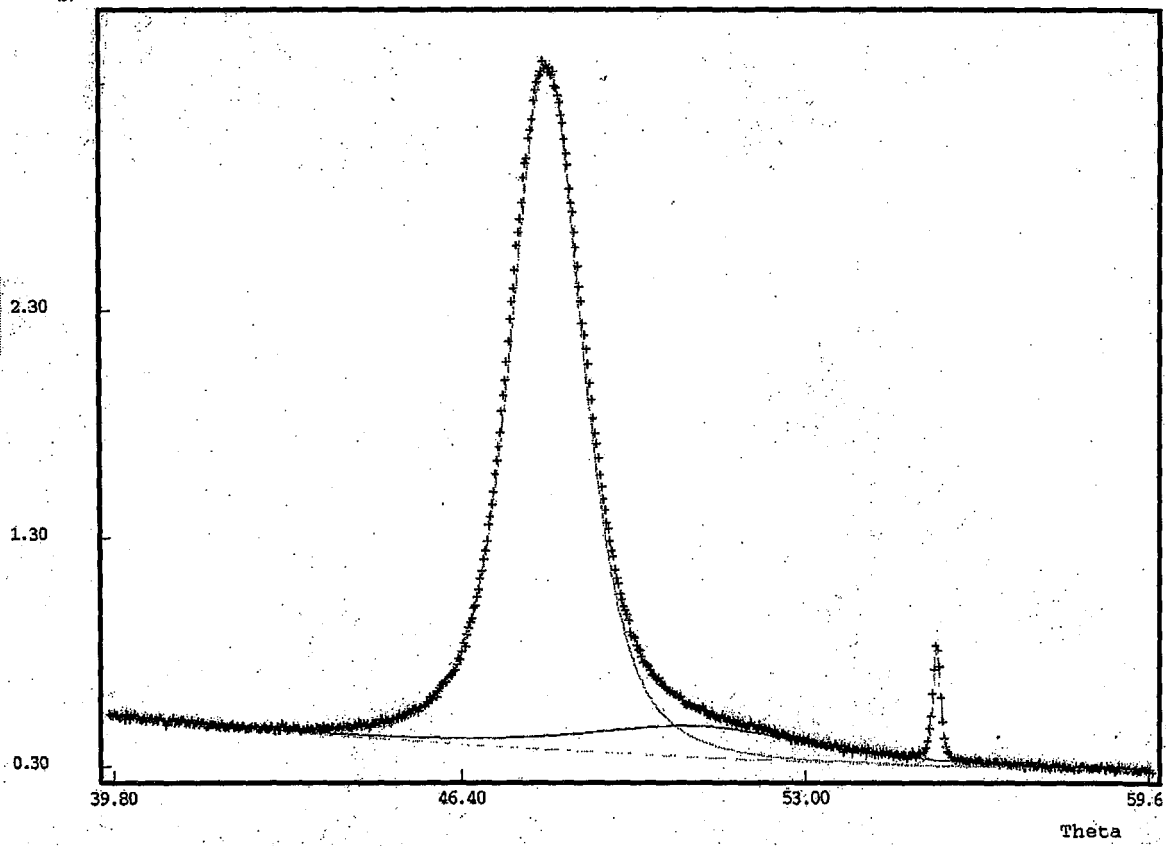


Figure III-59 Diffractogrammes de rayons X, de mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  broyé 4h (a) et 6h (b), ajustés par des courbes pseudo-Voigt à l'aide du programme ABffit

composition	Fe <sub>0.315</sub> Mo <sub>0.685</sub>
% massique en oxygène	0,43±0,4
a (nm)	0,3106 (±0,0001)
a (nm) alliage "classique" (extrapolation des valeurs obtenues entre 0 et 15% at. de fer) <sup>56</sup>	0,3069
<d> (nm)	6
<ε> (%)	0,3

### III.5.2 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

#### III.5.2.1 - Fe<sub>0.66</sub>Mo<sub>0.34</sub>

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à la température ambiante et ajustés par une distribution de champ magnétique hyperfin. Nous avons défini des déplacements isomériques constants dans trois domaines de champ hyperfin (IS=-0,145±0,02 mm.s<sup>-1</sup> pour H<18kG, IS=-0,08±0,02 mm.s<sup>-1</sup> pour 18<H<33 kG et IS=0 pour H>33 kG).

Les spectres (Figure III-60) peuvent être analysés comme une superposition des trois composantes définies au paragraphe IV.1.2 . L'évolution de la fraction de chaque composante en fonction du temps de broyage est reportée figure III-61.

L'intensité de la composante (I), correspondant au fer non combiné, diminue progressivement jusqu'à devenir pratiquement nulle après 10 h de broyage.

L'intensité de la composante (II) augmente jusqu'à 6 h de broyage puis diminue. La forme de sa distribution de champ hyperfin évolue tout au long du broyage. Dans les premières heures, elle est formée d'un ensemble de pics entre 200 kG et 310 kG. Elle s'étend progressivement vers les champs plus faibles. Après 8 h de broyage, la forme de la distribution de champ hyperfin rappelle tout à fait celle d'une solution solide, ou d'une distribution de solutions solides autour d'une composition prépondérante. La température de Curie d'un alliage α-Fe<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> étant supérieure à la température ambiante pour x<0,65<sup>57</sup>, ces solutions solides nous apparaissent comme ferromagnétiques.

Le poids de la composante (III), paramagnétique, augmente tout au long du broyage. Comme on peut le voir sur la figure III-62, sa proportion augmente de la même façon que celle de l'alliage amorphe déterminée par diffraction des rayons X. On peut en conclure qu'elle est principalement liée aux atomes de fer dans la phase amorphe.

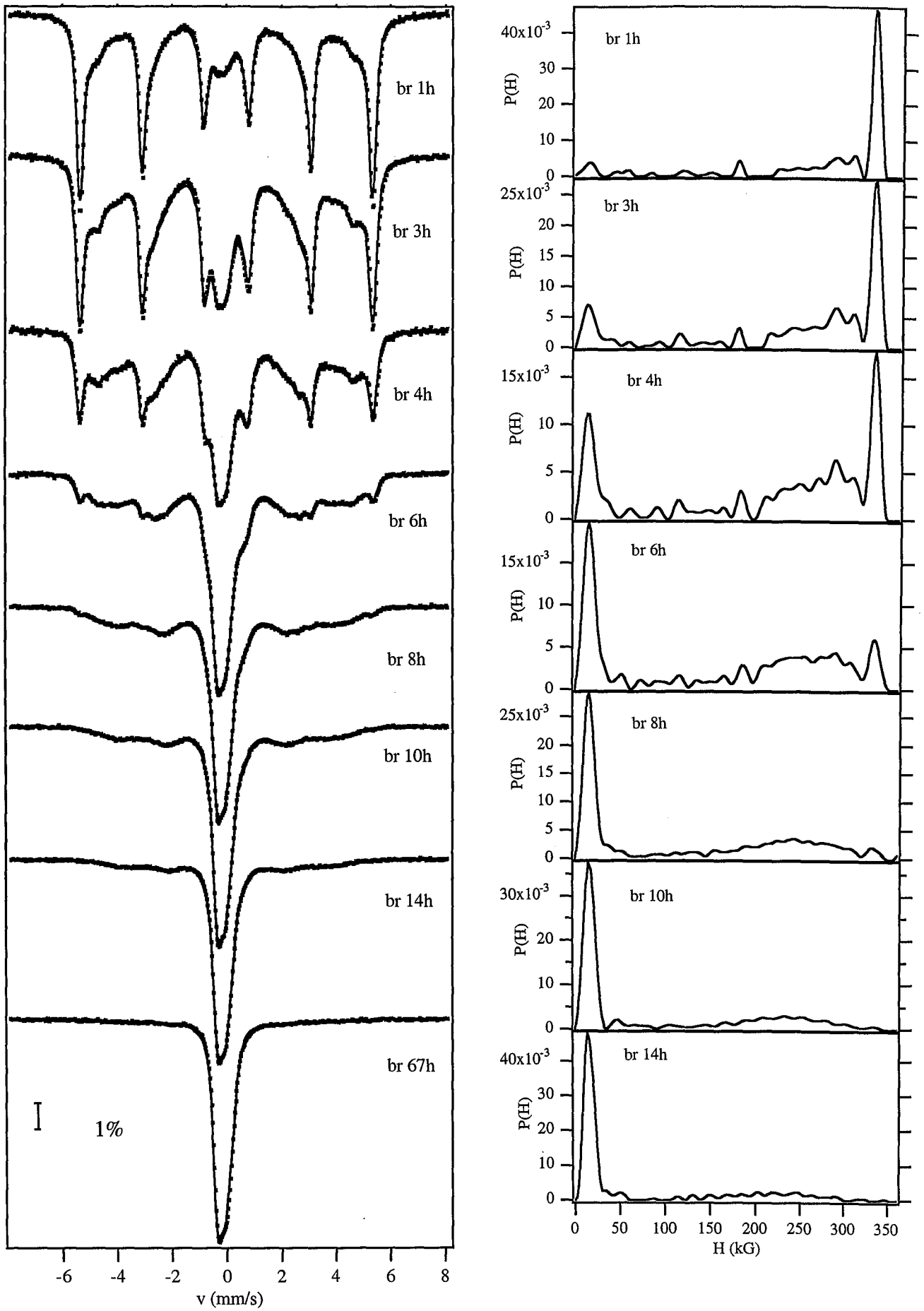


Figure III-60 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélanges  $\text{Fe}_{0.67}\text{Mo}_{0.33}$  pour différents temps de broyage

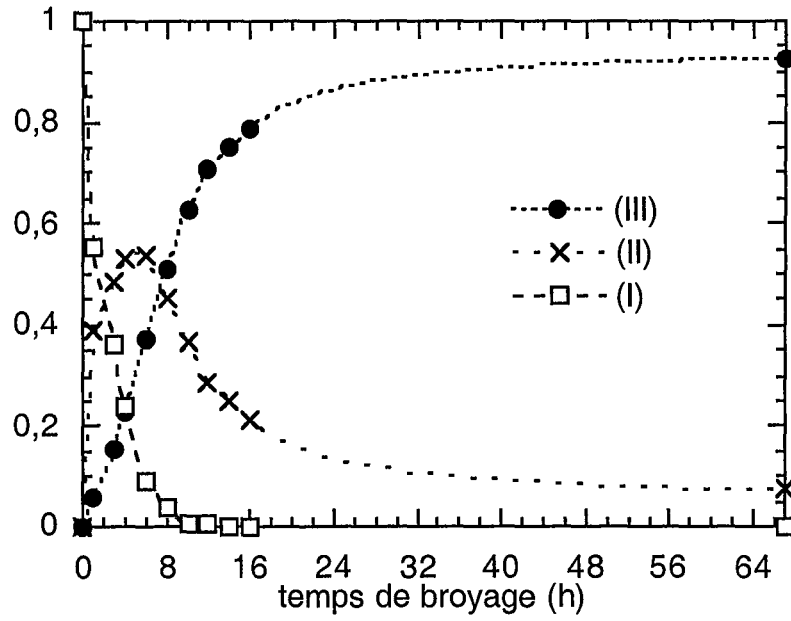


Figure III-61 Variation des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $Fe_{0.67}Mo_{0.33}$  en fonction du temps de broyage

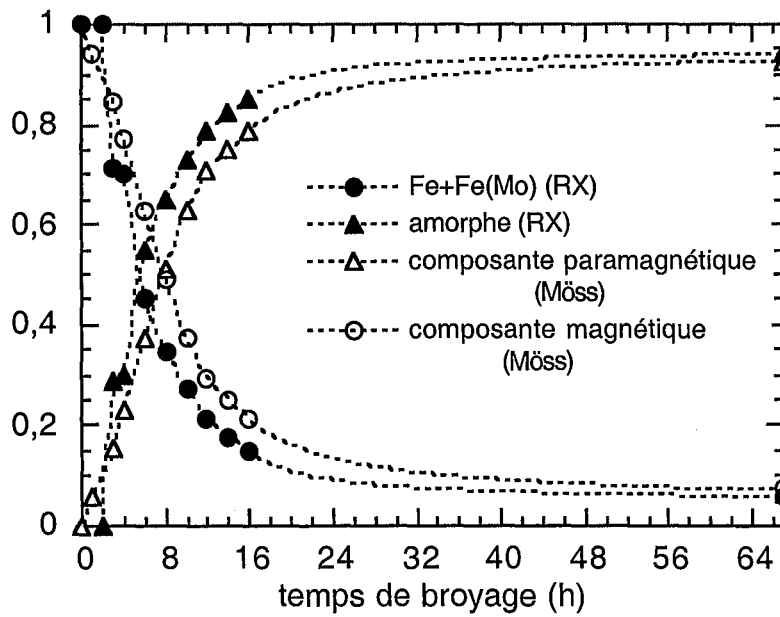


Figure III-62 Evolution des fractions d'amorphe et de solution solide  $\alpha$ -Fe(Mo), déduite des spectres Mössbauer et des diffractogrammes de rayons X, en fonction du temps de broyage

Le système semble tendre vers un état stationnaire, mélange d'une phase amorphe et de solutions solides. Après 67 h de broyage, 7 % du fer se trouve sous forme d'une solution solide Fe(Mo). Le reste se trouve principalement dans la phase amorphe, une petite partie se trouvant éventuellement dans une solution solide Mo(Fe). Cependant, d'après la diffraction des rayons X, la quantité de Mo(Fe) ne semble pas plus importante que celle de Fe(Mo) et sa teneur en fer est faible.

### III.5.2.2 - $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$

Comme précédemment, nous avons ajusté les spectres (Figure III-63) par une distribution de champ magnétique hyperfin, de pas 2 kG, en considérant des déplacements isomériques constants dans trois domaines de champ hyperfin ( $IS = -0,07 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$  pour  $H < 14 \text{ kG}$ ,  $IS = -0,17 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$  pour  $14 < H < 30 \text{ kG}$  et  $IS = 0$  pour  $H > 30 \text{ kG}$ ).

L'évolution, en fonction du temps de broyage, de la fraction des trois composantes I, II et III (c.f. § IV.1.2) est reportée sur la figure III-64.

La composante (I) (fer non combiné) voit son intensité diminuer tout au long du broyage jusqu'à pratiquement s'annuler après 6 h de broyage.

La distribution de champ hyperfin de la composante (II) est semblable, bien que de poids moins important, à celle observée dans les premières heures du broyage du mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  i.e. une distribution de pics entre 200 kG et 310 kG. Cependant, cette distribution n'évolue pas en une distribution caractéristique d'une solution solide comme pour  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  mais son intensité diminue progressivement jusqu'à devenir presque nulle après 6 h de broyage. Ces résultats sont en accord avec la diffraction des rayons X qui ne montre pas la formation d'une solution solide Fe(Mo).

L'intensité de la composante (III), paramagnétique, augmente tout au long du broyage. Elle semble formée de deux contributions alors que l'on n'attend uniquement qu'un singulet ( $IS \approx 0$ ) pour une solution solide  $\eta\text{-Mo(Fe)}$ <sup>58</sup>. Ce singulet est effectivement observable mais une autre contribution, décalée vers les vitesses négatives, s'y ajoute. Les spectres Mössbauer des mélanges broyés de 4 h à 12 h ont été « amincis » par la technique déjà utilisée dans le cas du système Fe-Cr (Figure III-65). On identifie alors aisément le singulet correspondant aux atomes de fer dans une solution solide  $\eta\text{-Mo(Fe)}$  mais on observe également une autre contribution, sous forme d'un doublet ou d'une distribution de doublets ( $IS \approx -0,13 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $EQ \approx 0,4 \text{ mm.s}^{-1}$ ), dont les paramètres hyperfins sont très proches de ceux d'une phase amorphe ( $IS = -0,2 \sim -0,15 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $EQ \approx 0,3 \text{ mm.s}^{-1}$ <sup>51</sup>). De plus, la fraction de cette composante augmente entre 6 h et 12 h de broyage alors que l'intensité de la « bosse » d'alliage amorphe des diffractogrammes de rayons X augmente également. Il ne fait donc aucun doute qu'elle

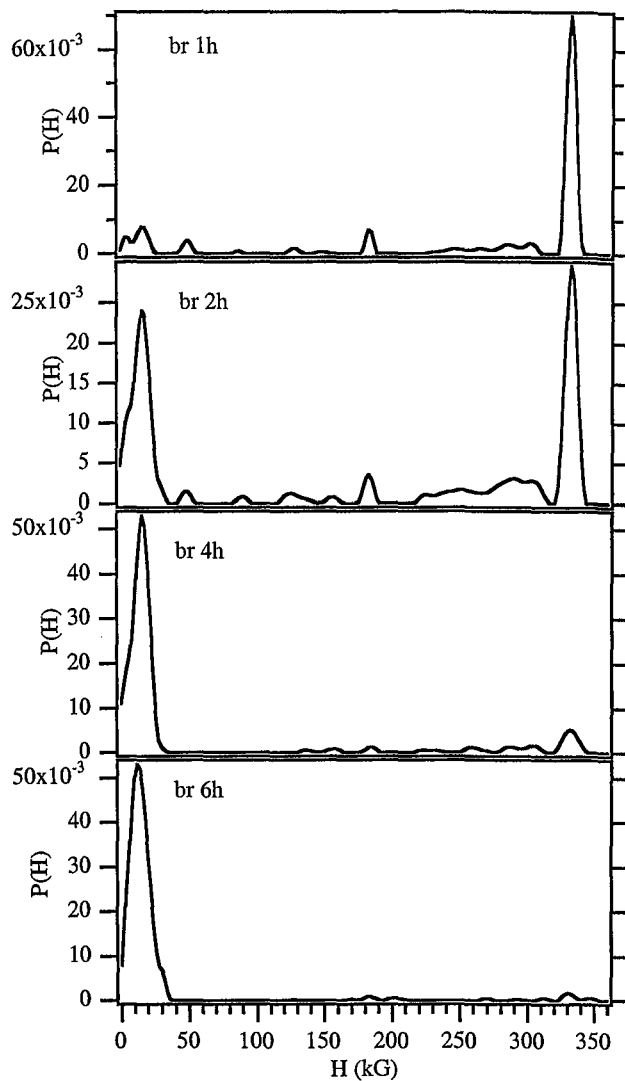
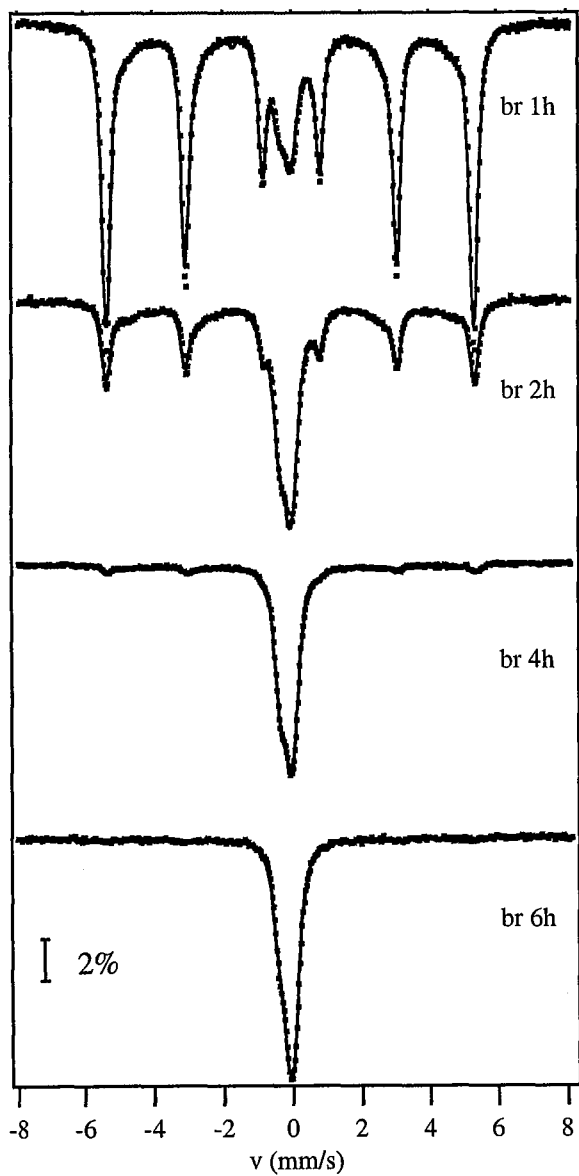


Figure III-63 Spectres Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ), à la température ambiante, et distributions de champ hyperfin de mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  pour différents temps de broyage

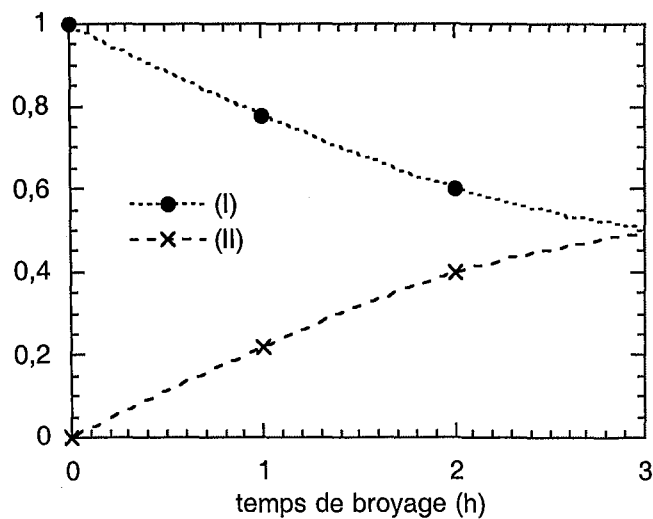
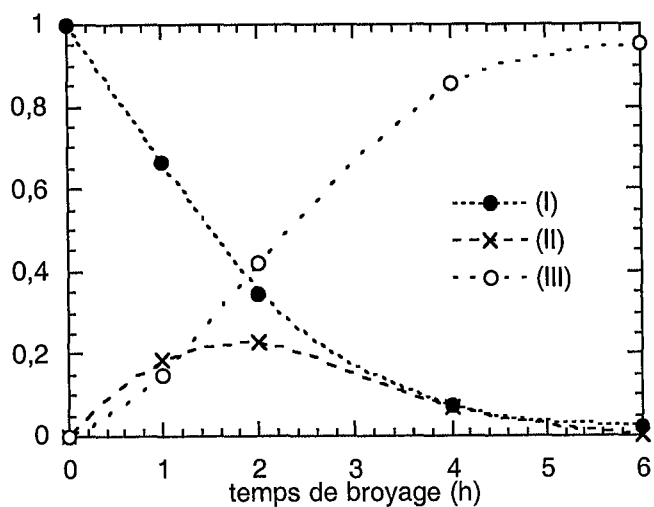


Figure III-64 Variations des fractions des différentes composantes des spectres Mössbauer des mélanges  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  en fonction du temps de broyage

est bien liée aux atomes de fer dans cette phase amorphe. La diminution de l'intensité de cette composante entre 4 h et 6 h n'indique pas nécessairement une diminution de la fraction d'amorphe mais une diminution de la fraction d'atomes de fer dans cette phase. Or, comme le montrent les diffractogrammes de rayons X, le pic diffus correspondant à la phase amorphe se déplace au cours du broyage vers les petits angles ce qui bien est compatible avec un enrichissement en molybdène.

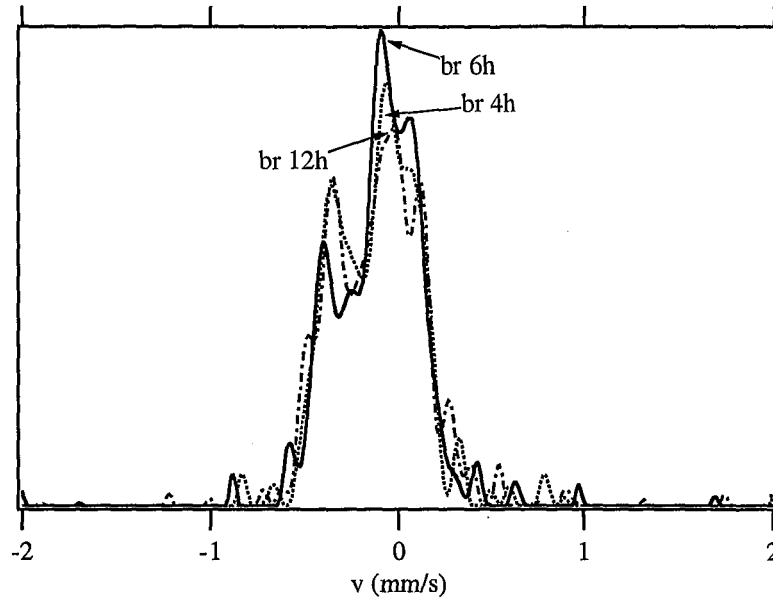


Figure III-65 Spectres Mössbauer "amincis" de mélanges  $Fe_{0.30}Mo_{0.70}$ , broyés de 4 à 12 h

Comme nous l'avons fait pour les systèmes Fe-Cr et Fe-V, nous avons déterminé le champ hyperfin moyen de la fraction magnétique, ainsi que les moments magnétiques moyens, dans la composante (II) et dans la fraction magnétique totale. Ces derniers sont calculés en considérant un moment de  $2,2 \mu_B/at.$  pour le fer dans la composante (I) et en utilisant le rapport semi-empirique  $120 \text{ kG}/\mu_B$  entre le champ hyperfin et le moment magnétique pour le fer dans la composante (II).

$t_b$ (h)	$\langle H \rangle$ (kG) $\pm 2$	$\langle \mu \rangle_{(II)}$ ( $\mu_B/at.Fe$ )	$\langle \mu \rangle_t$ ( $\mu_B/at.Fe$ )
0	331	—	2,2
1	311	2	2,15
2	296	2	2,1
4	287	2	2,1

### III.5.3 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE

Nous avons étudié les propriétés magnétiques d'un mélange  $\text{Fe}_{0,30}\text{Mo}_{0,70}$  partiellement broyé ( $t_b=4h$ ) et d'un mélange apparaissant comme homogène en spectrométrie Mössbauer ( $t_b=6h$ ). La température de Curie des alliages Fe-Mo varie fortement avec la composition (Figure I-15). Celle d'un alliage homogène  $\text{Fe}_{0,315}\text{Mo}_{0,685}$ , composition réelle du mélange, est d'environ 220 K<sup>59</sup>.

#### III.5.3.1 - MESURES D'AIMANTATION

Les courbes d'aimantation (Figure III-66), à 300K et 350K, ont été ajustées comme au paragraphe IV.1.3.1 en considérant une contribution ferromagnétique saturée à 500 Oe et deux contributions superparamagnétiques. Les résultats des ajustements sont présentés dans le tableau ci-dessous :

T(K)	$t_b$ (h)	$m_s$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_F$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_1$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_1$ ( $\mu_B$ )	$m_2$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_2$ ( $\mu_B$ )
300	4	0,49±0,03	0,12±0,01	0,18±0,01	185±20	0,20±0,01	6000±300
	6	0,39±0,03	0,04±0,01	0,28±0,01	165±10	0,075±0,01	4500±400
T(K)	$t_b$ (h)	$m_s$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_F$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$m_1$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_1$ ( $\mu_B$ )	$m_2$ ( $\mu_B/\text{at.Fe}$ )	$M_2$ ( $\mu_B$ )
350	4	0,47±0,03	0,12±0,01	0,15±0,1	200±45	0,20±0,01	7100±350
	6	0,34±0,03	0,03±0,01	0,24±0,01	165±10	0,07±0,01	6900±400

Le signal ferromagnétique ( $m_F$ ) à 300 K est en accord avec la spectrométrie Mössbauer si l'on considère qu'il provient principalement des atomes de fer de la composante (I) (7,5% et 2,5% des atomes de fer portant un moment de  $2,2 \mu_B = 0,16$  et  $0,05 \mu_B/\text{at.Fe}$ ). La composante ferromagnétique évoluant peu entre 300 K et 350 K, on peut considérer que la variation de l'aimantation superparamagnétique ( $\Delta(m_1+m_2) \approx 8$  et 13% pour respectivement 4h et 6h de broyage) est principalement due à la variation des moments avec la température. La température de Curie des zones superparamagnétiques est ainsi estimée autour de 450 K, ce qui correspond à une composition  $\text{Fe}_{0,45}\text{Mo}_{0,55}$ . Cette estimation est relativement grossière, compte tenu de la faible variation  $\Delta(m_1+m_2)$  entre 300 K et 350 K.

Nous avons calculé les fractions de fer dans les zones superparamagnétiques ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ ) ainsi que le nombre d'atomes de fer dans ces zones ( $n_1$  et  $n_2$ ) et leur diamètre ( $d_1$  et  $d_2$ ) en considérant que le fer porte un moment de  $2 \mu_B$  donné par la spectrométrie Mössbauer.



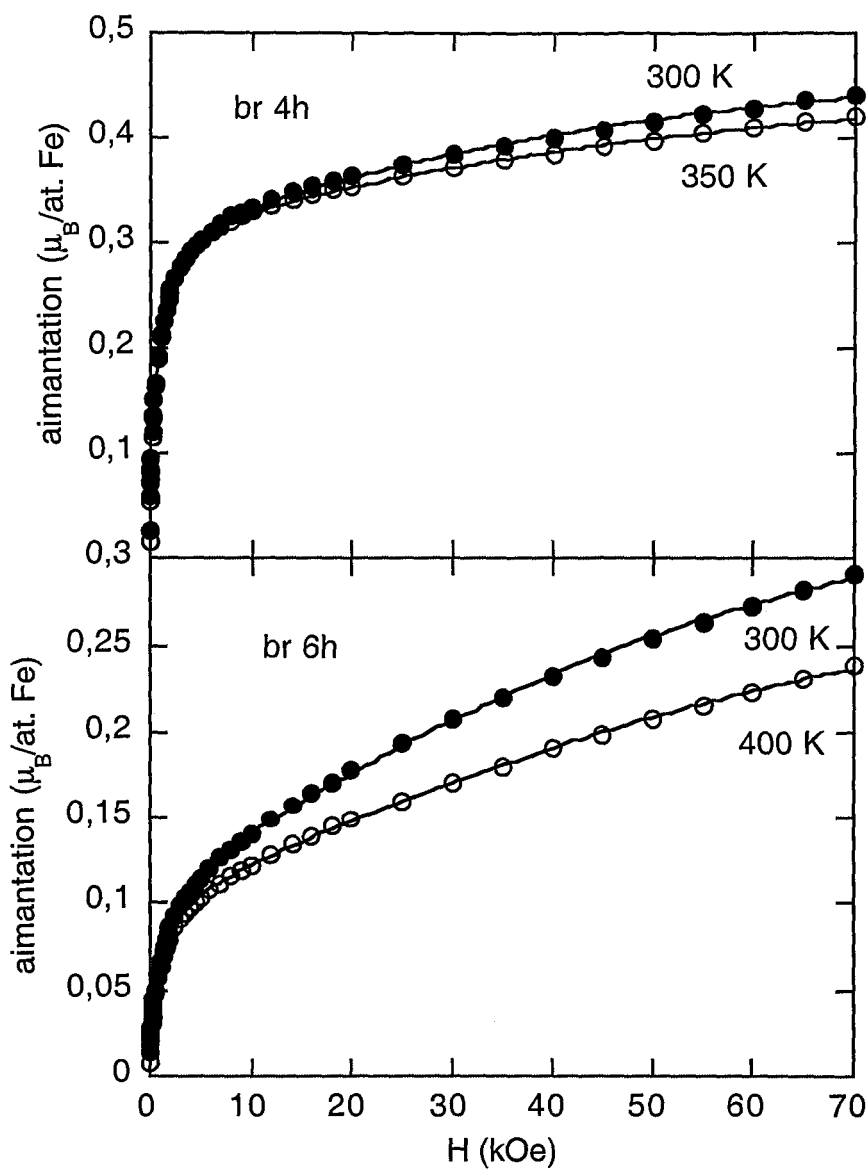


Figure III-66 Courbes d'aimantation en fonction du champ, à 300 K (ronds noirs) et 400 K (ronds blancs), d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$ , broyéd 4 h et 6 h. Les courbes en trait plein représentent les ajustements.

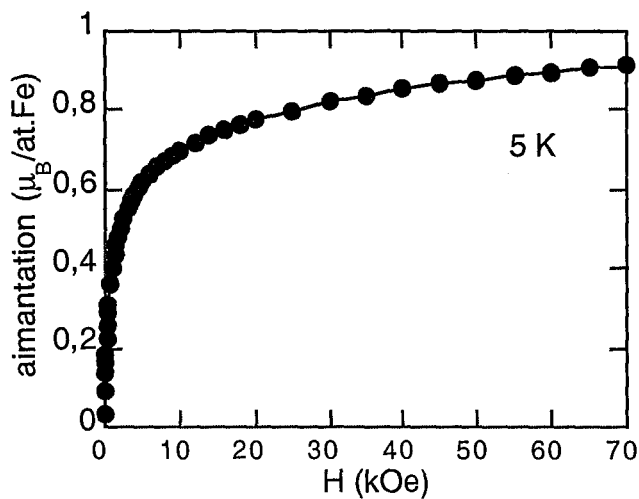


Figure III-67 Courbe d'aimantation en fonction du champ, à 5 K, d'un mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  broyéd 6 h

$t_b$ (h)	$n_1$	$n_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)
4	93	3000	0,09	0,1	1,5-2	5,5-6
6	83	2250	0,14	0,04	1,5-2	5

La fraction de fer dans les amas de la population n°2, après 4h de broyage, correspond à peu près à la fraction d'atomes de fer dans la composante (II) des spectres Mössbauer (7,7%). Les atomes de fer dans les amas de la population n°1 apparaissent donc également superparamagnétiques pour la spectrométrie Mössbauer. Après 6h de broyage, 18% des atomes de fer se trouvent dans des zones superparamagnétiques alors que la composante paramagnétique représente 95,5% des atomes de fer en spectrométrie Mössbauer. La proportion d'atomes dans les plus gros amas a diminué au profit des plus petits de diamètre 1,5-2 nm.

La courbe d'aimantation à 5K (Figure III-67) ne se sature pas comme on l'attendrait pour un alliage purement ferromagnétique. Ceci confirme la présence d'un alliage amorphe paramagnétique même à cette température.

### III.5.3.2 -MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

Les courbes de susceptibilité du mélange broyé 6h, en fonction de la température et de la fréquence du champ alternatif, sont présentées figure III-68. Elles présentent un pic caractéristique d'un comportement superparamagnétique.

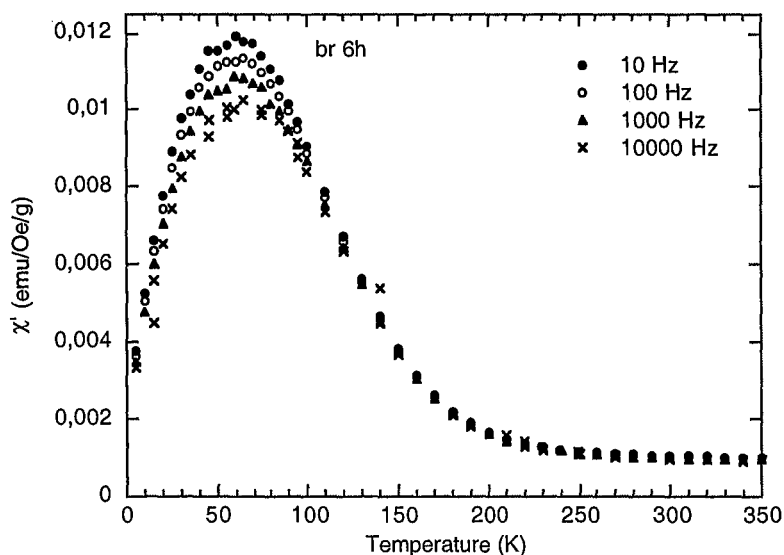


Figure III-68 Susceptibilité magnétique d'un mélange  $Fe_{0.30}Mo_{0.70}$  broyé 6h

La susceptibilité augmente au voisinage de la température de blocage des zones superparamagnétiques (donnée par le maximum de la courbe) puis elle diminue à plus basse

température car les moments des zones superparamagnétiques sont gelés et ne suivent plus l'excitation magnétique. Les courbes présentent un décalage en  $\chi'$  en fonction de la fréquence, au niveau du maximum, alors qu'elles sont confondues pour les plus hautes températures. Ce comportement est encore une fois typique de la présence de zones superparamagnétiques. À haute température, les zones sont toutes dans leur état superparamagnétique et la susceptibilité est indépendante de la fréquence. Quand la température diminue, les fluctuations des moments "géants" ralentissent et les zones dont la fréquence de fluctuation est inférieure à la fréquence du champ alternatif apparaissent bloquées. La susceptibilité devient donc dépendante de la fréquence. On remarquera, pour les mêmes raisons, un décalage du maximum des courbes, donc de la température de blocage, vers les températures plus élevées quand la fréquence augmente (58,5 K à 10 Hz et 65 K à 10000 Hz).

La persistance du superparamagnétisme même à basse température indique que ces zones sont toujours isolées magnétiquement. Si on considère des zones riches en fer, mises en évidence par les mesures d'aimantation, et des zones riches en Mo isolant magnétiquement ces zones riches en fer, la composition des zones riches en Mo est nécessairement inférieure à 4% de fer afin que leur  $T_C$  soit inférieure à 5K. L'autre hypothèse est qu'une phase amorphe, paramagnétique jusqu'à au moins 4,2K<sup>60.61</sup>, isole les zones superparamagnétiques cristallines.

L'augmentation de la susceptibilité, quand la température diminue, est trop abrupte pour correspondre uniquement au blocage de zones superparamagnétiques et il est probable qu'elle est également liée à une transition paramagnétique-ferromagnétique ou plutôt paramagnétique-superparamagnétique. Cette transition se produit autour de 120 K, elle correspond donc à des zones de composition moyenne 22-23 % de fer. Ces zones peuvent être intragranulaires ou peuvent correspondre à une "coquille" (et/ou un "cœur"), autour des zones riches en fer (au centre des zones riches en fer), liée à un gradient de composition entre le centre et la périphérie des grains (Figure III-69). Par la suite, nous noterons respectivement A et B ces deux types de microstructure.

L'étude des propriétés magnétiques de mélanges  $Fe_{0.30}Mo_{0.70}$  broyés fait apparaître, encore après 6h de broyage, des hétérogénéités de composition à une échelle de 1-2 nm. L'amorphe joue probablement un rôle "d'isolant magnétique" qui confère à ces mélanges des propriétés superparamagnétiques jusqu'aux basses températures.

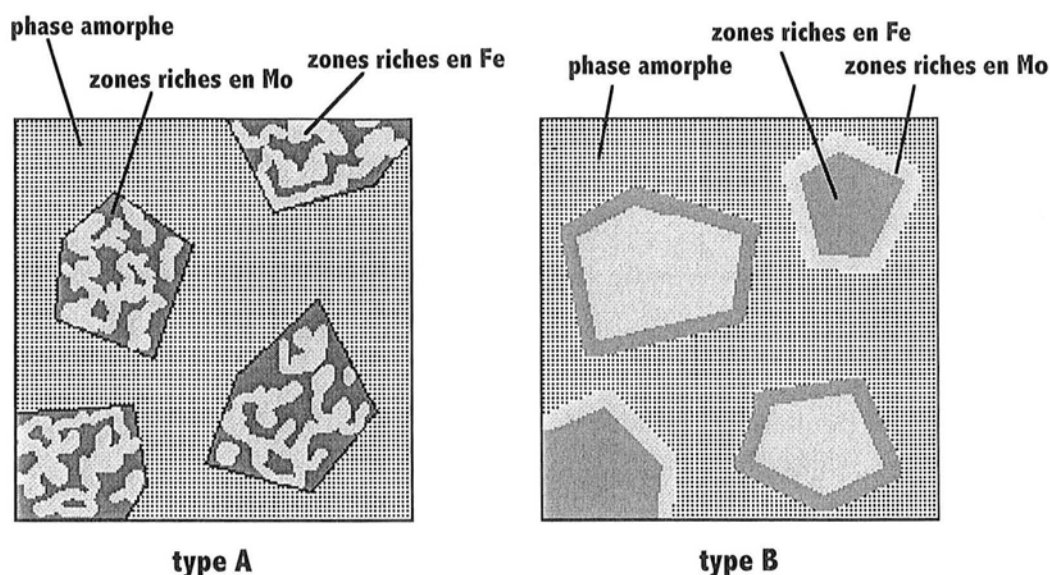


Figure III-69 Schémas de deux types de microstructures pouvant conduire aux propriétés magnétiques observées dans le mélange Fe<sub>0.30</sub>Mo<sub>0.70</sub> broyé 6 h.

### III.5.4 - DISCUSSION

Les différentes techniques de caractérisation utilisées font apparaître de façon claire la formation d'amorphe au cours du broyage de mélange Fe<sub>0.66</sub>Mo<sub>0.34</sub> et Fe<sub>0.30</sub>Mo<sub>0.70</sub>.

L'amorphisation dans le système Fe-Mo a été observée dans diverses conditions (c.f. chapitre I) et n'est à priori pas liée à la présence d'oxygène, mais semble bien être un phénomène intrinsèque.

Les diffractogrammes de rayons X du mélange Fe<sub>0.66</sub>Mo<sub>0.34</sub> font apparaître une diminution de l'intensité des pics de Bragg des phases cristallines tandis que l'intensité de la large « bosse » correspondant à la phase amorphe augmente. L'évolution des paramètres de maille du fer et du molybdène indique une dissolution de Mo dans  $\alpha$ -Fe, jusqu'à environ 20%at. de Mo, alors que la teneur en Fe dans  $\alpha$ -Mo reste très faible ( $\leq 4\%$ at.Fe). Ces différentes observations suggèrent une similitude avec les réactions d'amorphisation à l'état solide lors du recuit de films minces multicouches<sup>62</sup> : La phase amorphe se forme aux interfaces entre les couches par diffusion d'un seul des éléments. C'est cette asymétrie du processus de diffusion qui, rendant la formation de la phase cristalline cinétiquement défavorable, entraîne une amorphisation. Un tel mécanisme pourrait conduire à la microstructure type B décrite précédemment (Figure III-69). La grande différence entre le coefficient de diffusion de Fe dans  $\alpha$ -Mo ( $D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Mo}} = 1,06 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 1000°C<sup>63</sup>) et celui de Mo dans  $\alpha$ -Fe ( $D_{\text{Mo} \rightarrow \text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 900°C<sup>64</sup>) est en accord avec ce mécanisme et corrobore nos

observations par diffraction des rayons X. Les coefficients de diffusion réels sont sans doute plus élevés en raison de la diffusion aux joints de grains, majoritaire dans les matériaux nanocristallins. Cependant, les tailles de cristallites de Fe(Mo) et Mo(Fe) étant très proches (respectivement 7 et 8 nm après 67 h de broyage), le rapport  $D_{\text{Mo} \rightarrow \text{Fe}}/D_{\text{Fe} \rightarrow \text{Mo}}$  reste probablement très supérieur à 1.

Cette réaction n'est néanmoins thermodynamiquement favorable que pour des systèmes présentant une enthalpie de mélange très négative. Dans des systèmes à enthalpie de mélange faiblement négative, comme le système Fe-Mo ( $\Delta H \approx -3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), la force motrice thermodynamique n'est pas suffisante pour qu'une phase amorphe puisse se former par recuit de multicouches.

L'asymétrie des coefficients de diffusion n'est qu'un des facteurs favorisant l'amorphisation. Elle n'explique pas pourquoi le broyage conduit à une amorphisation plutôt qu'à une solution solide sursaturée comme c'est le cas dans d'autres systèmes. Comme nous le montrent les diffractogrammes de rayons X, le fer  $\alpha$  dissout, au cours du broyage, jusqu'à environ 20%at. de Mo (ce qui correspond à peu près à la limite maximale de solubilité de Mo dans Fe qui est de 24,4%at. à 1450°C) puis l'amorphisation se poursuit sans qu'un enrichissement supplémentaire de la solution solide  $\alpha$ -Fe(Mo) ne soit observé. Ce résultat est tout à fait en accord avec une transition polymorphe cristal  $\Rightarrow$  amorphe par instabilité du réseau<sup>65</sup>. Un des premiers et des plus simples modèles d'instabilité du réseau a été proposé par Lindemann pour le processus de fusion. Il considère qu'un cristal fond lorsque le terme  $\langle \mu_{\text{vib}}^2 \rangle$ , ou  $\mu_{\text{vib}}$  représente le déplacement thermique d'un atome autour de sa position d'équilibre, atteint une valeur critique  $\langle \mu_{\text{crit}}^2 \rangle$ . Ce modèle a été généralisé à des cristaux imparfaits en ajoutant au déplacement thermique un déplacement statique lié aux défauts présents dans le cristal (atomes en substitution, en insertion, défauts ponctuels, petite taille des grains...). La validité de cette théorie a été confirmée expérimentalement dans le cas de l'amorphisation à l'état solide que ce soit par irradiation de composés intermétalliques<sup>65</sup>, par implantation ionique<sup>65,66</sup> ou par mélange par faisceau d'ions<sup>65</sup>. Lors de l'irradiation de composés intermétalliques, ce sont les défauts engendrés par l'irradiation qui conduisent à la déstabilisation du réseau. Dans le cas de l'implantation ionique, du mélange par faisceau d'ions et de la mécanosynthèse, aux effets des défauts s'ajoutent des variations de compositions entraînant des déformations locales, autour des atomes de soluté, d'autant plus importantes que les rayons atomiques des deux espèces sont différents. Ainsi, Thomé et al.<sup>67</sup> observent une amorphisation, lors de l'implantation ionique de Zr dans Ni, dans des zones où la concentration en atomes implantés dépasse une certaine concentration critique. De même lors du mélange par faisceau d'ions de multicouches Ni-Zr, la formation d'alliage amorphe se produit aux interfaces dans la zone où la concentration du mélange se trouve entre deux concentrations critiques  $C_{\text{Ni}}^*$  et  $C_{\text{Zr}}^*$ <sup>67</sup> (Figure III-70). Comme nous l'avons évoqué lors de l'étude du mélange  $\text{Fe}_{0,30}\text{Cr}_{0,70}$ , un parallèle peut être fait entre ces techniques

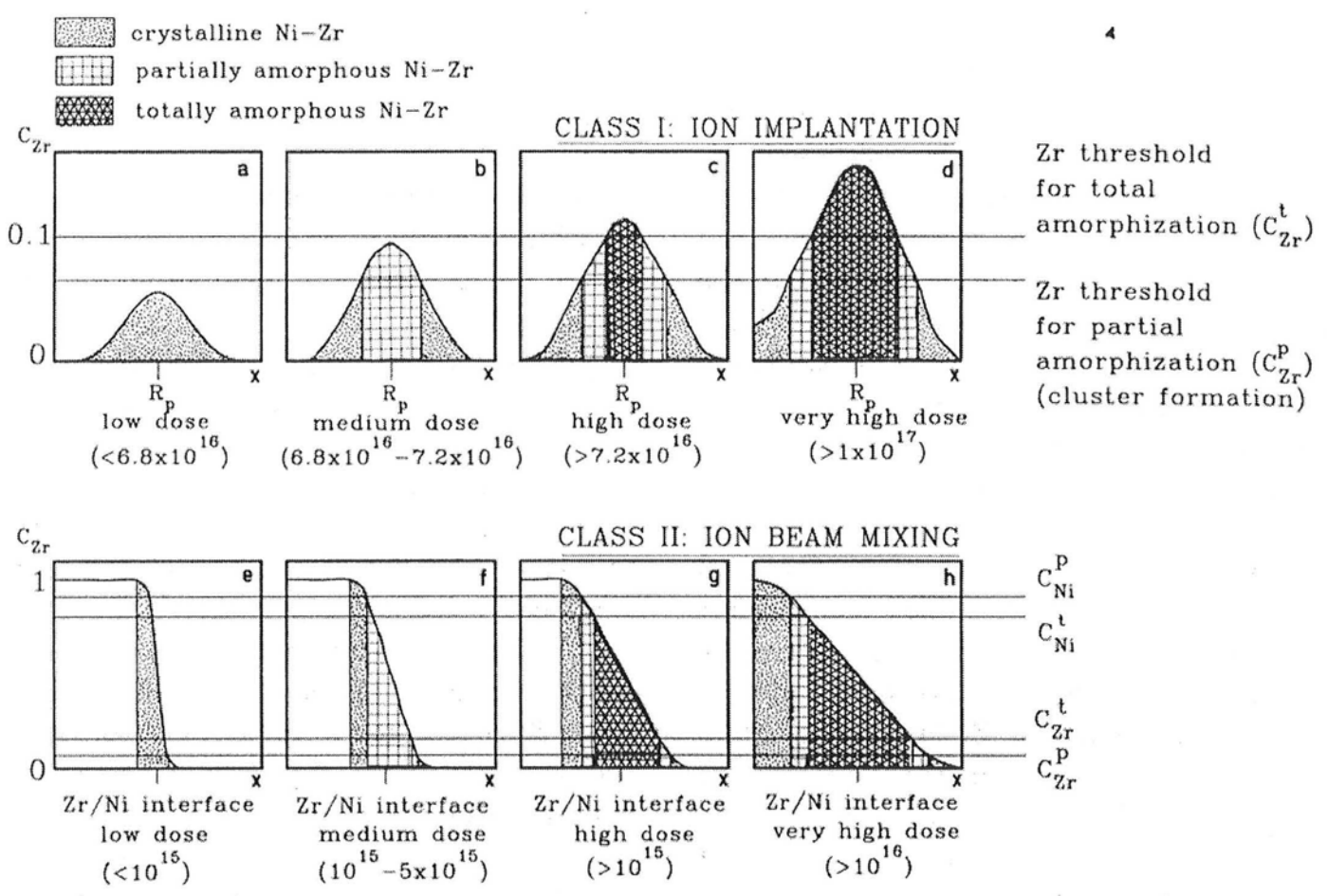


Figure III-70 Représentation schématique de l'évolution spatiale de la couche amorphe formée par implantation ionique et par mélange par faisceau d'ions à basse température dans le système Zr-Ni<sup>67</sup>.

et la mécanosynthèse. Au lieu d'être forcé par le bombardement ionique, le mélange des éléments est forcé lors des cisaillements provoqués par les impacts bille-poudre. Le temps de broyage peut alors être comparé à la dose ionique. Comme on peut le voir Figure III-71, l'évolution de la fraction d'amorphe en fonction de la dose, lors de l'implantation ionique, ressemble beaucoup à l'évolution de la fraction d'amorphe que nous mesurons en fonction du temps de broyage.

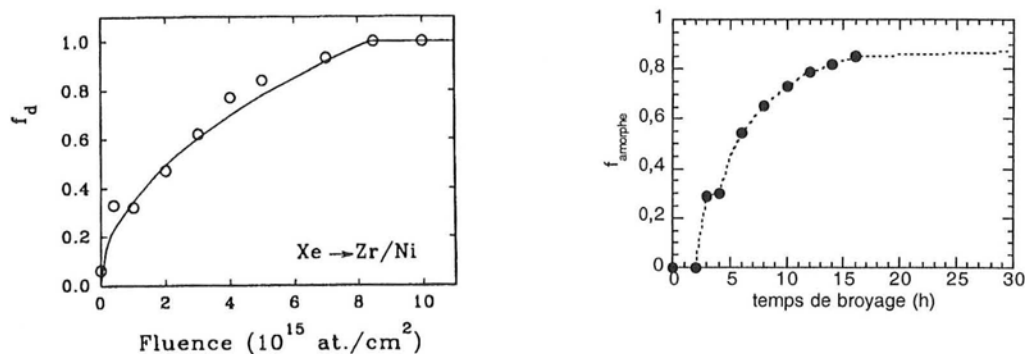


Figure III-71 Evolution de la fraction d'amorphe dans des multicouches Zr-Ni mélangées par faisceau ionique (gauche) et dans le mélange  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  lors de la mécanosynthèse (droite)<sup>67</sup>

On peut donc imaginer que, de la même façon, la formation d'une phase amorphe lors de la mécanosynthèse d'un mélange Fe-Mo se produit aux interfaces entre les lamelles de fer et de molybdène lorsque des solutions solides sursaturées, dont la composition se trouve dans une fenêtre  $[\text{C}_{\text{Fe}}^*, \text{C}_{\text{Mo}}^*]$ , sont formées par un mécanisme tel que celui proposé par Schwarz<sup>19</sup> (c.f. §III.1.4, diffusion au cœur des dislocations débouchant aux interfaces).

La diffraction des rayons X nous permet d'évaluer  $\text{C}_{\text{Mo}}^*$  autour de 20%at.. Il est plus difficile d'estimer  $\text{C}_{\text{Fe}}^*$  puisque les diffractogrammes du mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  ne font apparaître qu'une solution solide. Les mesures de susceptibilité, sur un mélange broyé 6h, suggèrent l'existence de zones de composition moyenne 22-23%at. de fer mais rien ne prouve que ces zones ne s'enrichissent pas en fer lorsque le broyage se poursuit. On peut néanmoins conclure de l'amorphisation progressive du mélange que  $\text{C}_{\text{Fe}}^*$  est inférieure à 31,5%at. (composition réelle après 6h de broyage). Egami et Waseda ont proposé un critère d'instabilité du réseau cristallin fondé sur une analyse des déformations locales induites par la différence entre les rayons atomiques du solvant et du soluté<sup>65</sup>. Egami a étendu ces calculs, initialement appliqués à l'amorphisation par trempe rapide depuis l'état liquide, à l'amorphisation à l'état solide<sup>68</sup>. Il en déduit que la concentration minimum en soluté nécessaire à l'amorphisation est donnée, à  $T=0\text{K}$ , par :

$$C_A^{\min} = 0,25 \frac{\Omega_B}{|\Omega_B - \Omega_A|} = 0,25 \frac{R_B^3}{|R_B^3 - R_A^3|}$$

Cette composition peut être estimée à une température T en considérant une relation linéaire entre T et  $C_A^{\min}$ . À  $T=T_f(B)$ , la température de fusion du corps pur B,  $C_A^{\min}=0$ . On obtient :

$$C_A^{\min}(T) = C_A^{\min}(0) \left( 1 - \frac{T}{T_f(B)} \right)$$

En considérant une température de 300°C et les rayons atomiques  $R_{Fe}=1,24\text{Å}$  et  $R_{Mo}=1,36\text{Å}$ , nous obtenons  $C_{Mo}^{\min}=0,53$  et  $C_{Fe}^{\min}=0,7$ . Ces compositions sont supérieures à ce que l'on observe expérimentalement, mais ce modèle ne tient pas compte des autres sources de déformations locales conduisant à une déstabilisation du réseau, telles que les défauts hors équilibres engendrés par le broyage et la petite taille de grain. Il a été montré, par diffraction des neutrons sur du chrome nanocristallin<sup>69</sup>, que le déplacement atomique quadratique moyen  $\langle \mu_{\text{stat}}^2 \rangle$  est proportionnel à 1/d (d : taille des cristallites). Zhao et al.<sup>70</sup> observent une amorphisation du sélénium par broyage lorsque la taille des cristallites est inférieure à une certaine taille critique. Les calculs de Desré<sup>71</sup> mettent également en évidence une influence importante de la taille des cristallites sur l'amorphisation (Figure I-11).

Ce modèle d'instabilité du réseau n'explique cependant pas la lenteur de la cinétique d'amorphisation, alors que chaque particule de poudre a une composition moyenne égale à la composition globale après seulement 3-4 heures de broyage.

Deux hypothèses peuvent être envisagées. La première implique un mécanisme de démixtion contrecarrant le mélange forcé par le broyage et ralentissant ainsi l'amorphisation qui ne se produit que si les concentrations critiques  $C_{Fe}^*$  et  $C_{Mo}^*$  sont atteintes. Le système Fe-Mo ne présente pas de tendance à la démixtion, néanmoins, lors du recuit à basse température de solutions solides sursaturées Fe(Mo), des amas riches en fer se forment avant que n'apparaisse le composé  $Fe_2Mo$ <sup>72</sup>. Ces amas initiaux ne présentent pas de différence notable avec des hétérogénéités de composition liées à un réel processus de démixtion. Le composé ne se forme au sein de ces amas que si la température est suffisamment élevée et/ou le temps de recuit suffisamment long. Ce mécanisme conduirait à une microstructure telle que la microstructure type A définie précédemment (Figure III-69).

La seconde hypothèse est un ralentissement de la cinétique de mélange dû à un transfert d'énergie à la poudre diminuant au cours du broyage. En effet, il a été montré que, passé un certain seuil d'écroutissage, le transfert d'énergie plastique diminuait avec



l'augmentation de la dureté<sup>24</sup>. Or, l'amorphisation de la poudre pourrait entraîner un durcissement conséquent.

Ces deux hypothèses ne sont bien sûr pas incompatibles.

\* \* \* \* \*

La diffraction des rayons X et les mesures d'aimantation et de susceptibilité mettent en évidence une amorphisation des mélanges  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  et  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  au cours de la mécanosynthèse. Cette phase amorphe se forme vraisemblablement aux interfaces entre les zones riches en fer et les zones riches en molybdène et tout porte à croire que cette transformation est due à une asymétrie des coefficients d'interdiffusion des deux espèces et à une instabilité du réseau cristallin engendrée par la sursaturation des solutions solides  $\alpha\text{-Fe}(\text{Mo})$  et  $\eta\text{-Mo}(\text{Fe})$ , les défauts générés par le broyage et la petite taille des grains.

\* \* \* \* \*

### III.6 - CONCLUSION

Nous nous sommes attaché à caractériser, à l'échelle la plus fine possible, des mélanges de poudres Fe-X (X=Cr, Mn, V et Mo), au cours de la mécanosynthèse. Comme nous l'avons vue, cette caractérisation n'est pas triviale et des conclusions hâtives peuvent être tirées quant à l'homogénéité d'un mélange si l'on se limite à une échelle trop grossière. Nous avons ainsi mis en évidence l'importance de l'utilisation combinée de différentes techniques de caractérisation (*diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, spectrométrie Mössbauer, mesures d'aimantation et mesures de susceptibilité*).

La spectrométrie Mössbauer, sonde locale sensible aux environnements des atomes de fer, nous a permis de conclure à l'existence d'interfaces rugueuses entre les zones riches en fer et les zones riches en élément X lorsque les particules de poudre initiales présentent un comportement ductile. Cette rugosité n'est pas observée lorsque les particules de poudre sont fragiles (mélange Fe-Mn) ou écrouies (mélange Fe-Cr de poudres élémentaires pré-broyées). Elle pourrait donc être liée à un mécanisme de mélange impliquant des dislocations.

Différents comportements ont été observés selon la tendance naturelle du système. Lors de la mécanosynthèse d'un mélange de poudres  $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$ , pour lequel la thermodynamique prévoit la formation d'une solution solide, le mélange des éléments jusqu'à l'échelle atomique suit de très près l'échange de matière entre les particules de poudre. En revanche, la cinétique du mélange à l'échelle atomique est bien plus lente que

celle de l'échange de matière entre les particules au cours de la mécanosynthèse d'un mélange de poudres  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  dont la tendance est à la démixtion. Les mesures d'aimantation et de susceptibilité nous indiquent de plus que l'état stationnaire du système n'est pas une solution solide homogène, mais présente des fluctuations de composition à une échelle d'environ 2 nm. Ces résultats impliquent l'existence d'un processus de restauration, thermiquement activé, entrant en compétition avec le mélange forcé par le broyage. Des hétérogénéités nanométriques se retrouvent également dans des mélanges  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$ , mais leurs origines sont plus incertaines (mélange incomplet, fluctuations d'ordre, formations de nitrures et/ou d'oxydes, nanocristallisation de l'amorphe ...?). De telles hétérogénéités, à une échelle caractéristique de quelques nanomètres, ont été mises en évidence dans d'autres alliages élaborés par mécanosynthèse ( $\text{Fe-Cu}^{73.74}$ ,  $\text{Co-Cu}^{75.76}$ ).

La mécanosynthèse de mélanges de poudres  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  et  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  conduit à une amorphisation progressive, aux interfaces entre les lamelles de Fe et Mo, due à une déstabilisation du réseau induite par la sursaturation des solutions solides « forcées » par le broyage et éventuellement les nombreux défauts et la petite taille des grains.

Une caractérisation plus directe des microstructures correspondant à l'état stationnaire des mélanges, par microscopie électronique à haute résolution et/ou sonde atomique, serait nécessaire afin de mieux comprendre les mécanismes conduisant à leur formation.

## RÉFÉRENCES

---

- 1 C. Lemoine, Thèse de Physique Sciences des Matériaux, Université de Rouen (2000)
- 2 H. Yang, L.M. Di et H. Bakker, *Intermetallics* 1 (1993) 29
- 3 B.F.O. Costa, Thèse, Université de Coimbra, Portugal (1998)
- 4 B.F.O. Costa, G. Le Caër et N. Ayres de Campos, *Phys. Stat. Sol. (a)* (2000), sous presse
- 5 Pearson « *Handbook of lattice spacings and structures of metals* » (1958)
- 6 Morniroli, non publié
- 7 M. Abdellaoui et E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1087
- 8 Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif et G. Martin, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 14
- 9 S.K. Xia, E. Baggio-Saitovich et C. Larica, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 927
- 10 J. Balogh, L. Bujdoso, D. Kaptas, T. Kemeny, I. Vincze, S. Szabo et D.L. Beke, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4109
- 11 S.M. Dubiel et G. Inden, *Z. Metallkunde* 78 (1987) 544
- 12 S.K. Burke et B.D. Rainford, *J. Phys. F : Met. Phys.* 13 (1983) 441
- 13 G. Le Caër et R.A. Brand, *J. Phys. : Condens. Matter.* 10 (1998) 10715
- 14 A.T. Aldred, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 219
- 15 A.T. Aldred, B.D. Rainford, J.S. Kouvel et T.J. Hicks, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 228
- 16 U. Brüx, T. Schneider, M. Acet et E.F. Wasserman, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 3042
- 17 S.K. Burke et B.D. Rainford, *J. Phys. F : Met. Phys.* 13 (1983) 441
- 18 A. Gupta, A. Paul, S.M. Chaudhari et D.M. Phase, *J. Phys. Soc. Jap.* 69 (2000) 2182
- 19 R.B. Schwarz, *Mater. Sci. Forum* 269-272 (1998) 665
- 20 J.M. Liu, L.C. Lim, Z.C. Wu, G.H. Cao, G. Chen et Z.G. Liu, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 2729
- 21 R. A. Enrique et P. Bellon, *Phys. Rev. Lett.* 54 (2000) 2885
- 22 J. Foct et R.S. de Figueiredo, *ISIJ International* 36 (1996) 962
- 23 J. Foct et G. Le Caër, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 22 (1997) 387
- 24 D. Choulier, R. Rahouadj et E. Gaffet, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 22 (1997) 351
- 25 S. Krumm, *Act. Univ. Carolinae Geo.* 38 (1994) 253
- 26 Pearson « *Handbook of lattice spacings and structures of metals* » (1958)
- 27 C.W. Kimbal, W.C. Phillips, H.M.V. Nevi et R.S. Preston, *Phys. Rev.* 146 (1966) 375
- 28 Y. Nakai, N. Yamamoto, N. Kunitomi et N. Achiwa, *J. Phys. Soc. Jpn* 55 (1986) 229
- 29 T. Kohara et K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn* 37 (1974) 393
- 30 V.V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, E.V. Shelekhov et Y.V. Baldokhin, *Mat. Sci. For.* 269-272 (1998) 145
- 31 C.W. Kimbal, W.C. Phillips, H.M.V. Nevi et R.S. Preston, *Phys. Rev.* 146 (1966) 375
- 32 K. Sumiyama, N. Ohshima et Y. Nakamura, *Phys. Stat. Sol.* 98 (1986) 229
- 33 S. Akbar, Y. Kakehashi et N. Kimura, *J. Phys. : Condens. Matter.* 10 (1998) 2081

- 34 C. Paduani, E. Galvao Da Silva et G.A. Perez-Alcazar, *Hyper. Inter.* **73** (1992) 233
- 35 C. Paduani, E. Galvao da Silva et G.A. Perez-Alcazar, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 7524
- 36 Fullprof, J.Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Grenoble*
- 37 B. Fultz, G. Le Caër et P. Matteazzi, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 1450
- 38 T. Koyano, K. Chatani, T. Fukunaga et U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.* **A181/A182** (1994) 1277
- 39 N. Kataoka, K. Sumiyama et Y. Nakamura, *Trans. Jap. Inst. Met.* **27** (1986) 823
- 40 J.M. Sanchez, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes et G. Inden, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 8958
- 41 J.I. Seki, M. Hagiwara, T. Suzuki, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 2404
- 42 E.J. Mittemeijer et M.A.J. Somers, *Surf. Eng.* **13** (1997) 483
- 43 Fullprof, J.Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Grenoble*
- 44 M.B. Stearns et S.S. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **13** (1964) 313
- 45 I.Vincze et I.A. Campbell, *J. Phys. F* **3** (1973) 647
- 46 M.V. Nevitt et A.T. Aldred, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 463
- 47 H. Claus, *Sol. St. Comm.* **24** (1978) 423
- 48 J.C. Krause, J. Schaf, M.I. da Costa Jr. Et C. Paduani, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6196
- 49 S.M. Dubiel and W. Zinn, *J. Mag. Mag. Mater.* **37** (1983) 237
- 50 N. Kataoka, K. Sumiyama et Y. Nakamura, *Trans. Jap. Inst. Met.* **27** (1986) 823
- 51 K. Sumiyama, H. Ezawa et Y. Nakamura, *Phys. Chem. Solids* **48** (1987) 255
- 52 L.J. Huang, Q.M. Chen, B.X. Liu, Y.D. Fan et H.D. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)* **116** (1989) K51
- 53 J.H. Hsu, S.T. Chou, Y.D. Yao, C.L. Chien et S.H. Liou, *Mater. Sci. Eng.* **97** (1988) 265
- 54 Z. J. Zhang, *J. Phys. : Condens. Matter* **8** (1996) L759
- 55 Z. J. Zhang, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2027
- 56 A. Amamou, R. Caudron, P. Costa, J. M. Friedt, F. Gautier et B. Loegel, *J. Phys. F : Metal. Phys.* **6** (1976) 2371
- 57 C.L. Chien, S.H. Ge, S.H. Liou et G. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 291
- 58 A. Amamou, R. Caudron, P. Costa, J. M. Friedt, F. Gautier et B. Loegel, *J. Phys. F : Metal. Phys.* **6** (1976) 2371
- 59 C.L. Chien, S.H. Ge, S.H. Liou et G. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 291
- 60 K. Fukamichi et R.J. Gambino, *IEEE Trans. Mag.* **17** (1981) 3059
- 61 K. Sumiyama, H. Ezawa et Y. Nakamura, *Phys. Chem. Solids* **48** (1987) 255
- 62 K. Samwer, *Phys. Rep.* **161** (1988) 3
- 63 K. Nohara et K. Hirano, *J. Jap. Inst. Met.* **37** (1973) 731
- 64 K. Nohara et K. Hirano, *J. Jap. Inst. Met.* **40** (1976) 1053
- 65 P.R. Okamoto, N.Q. Lam et L.E. Rehn, *Sol. Stat. Phys.* **52** (1999) 1
- 66 P.C. Liu, P.R. Okamoto, N.J. Zaluzec et M. Meshii, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 800
- 67 L. Thomé, T. Benkoulal et J. Jagielski, *Appl. Phys.* **75** (1994) 181

- 68 T. Egami, *Mater. Sci. Eng. A* **226-228** (1997) 261
- 69 J.A. Eastman et M.R. Fitzsimmons, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 522
- 70 Y.H. Zhao, Z.H. Jin et K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* **79** (1999) 747
- 71 P. Desré, *Phil. Mag. A* **74** (1996) 103
- 72 Y.I. Ustinovshikov, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 3993
- 73 J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li et H.Q. Ye, *Acta Mater.* **45** (1997) 113
- 74 S. Wei, H. Oyanagi, C. Wen, Y. Yang et W. Liu, *J. Phys. : Condens. Matter.* **9** (1997) 11077
- 75 R. Elkalkouli, R. Morel et J.F. Dinhut, *Nano. Mater.* **8** (1997) 313
- 76 Y.G. Yoo, D.S. Yang, S.C. Yu, W.T. Kim et J.M. Lee, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 193

## **CHAPITRE IV**

---

# **TRANSITION ORDRE- DÉSORDRE DANS DES ALLIAGES Fe-V ÉLABORÉS PAR MÉCANOSYNTHÈSE**

## IV.1 - INTRODUCTION

L'activation de réactions à l'état solide est aujourd'hui l'une des applications les plus prometteuses du broyage à haute énergie<sup>1,2,3</sup>. La grande densité de défauts, dus aux très fortes déformations plastiques subies par le matériau, ainsi que les joints de grains, conduisent à une accélération de la diffusion atomique. Cette particularité des matériaux broyés permet l'étude des transformations de phase à basse température, rendue difficile dans les alliages "classiques" en raison des cinétiques très lentes.

Nous avons ainsi étudié la transformation ordre-désordre dans des alliages Fe-V élaborés par mécanosynthèse puis recuits de façon isotherme à différentes températures entre 450°C et 700°C. La diffraction des neutrons et la spectrométrie Mössbauer du fer 57 ont été utilisées afin de caractériser aussi bien l'état d'équilibre des alliages que la cinétique de mise en ordre.

Dans une première partie, nous présentons la transition ordre-désordre d'un point de vue général et pour le cas particulier du système Fe-V. Nous évoquons également le désordre induit par broyage ainsi que la mise en ordre de matériaux nanocristallins. Les deuxième et troisième parties sont consacrées aux résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes techniques. Nous discutons ces résultats dans une quatrième et dernière partie.

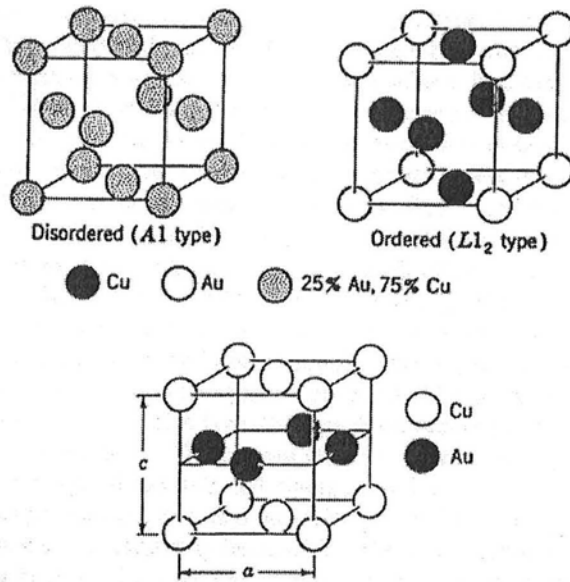
## IV.2 - LA TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE

### IV.2.1 - GÉNÉRALITÉS

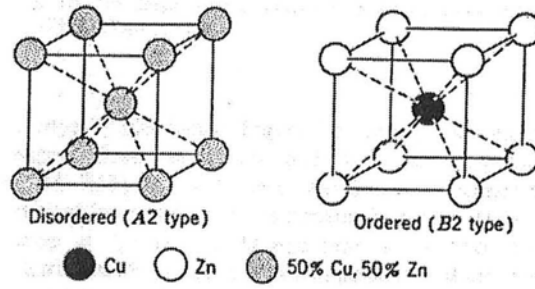
Depuis sa découverte en 1925 dans le système Cu-Au, la transition ordre-désordre fait l'objet d'une recherche intensive, tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique (c.f. articles de revue<sup>4,5</sup>).

De nombreux systèmes (Fe-Al, Fe-Co, Fe-V, Ni-Mn, Ni-Fe, Ni-Mo ...) présentent cette transformation d'une solution solide désordonnée, où les atomes sont répartis sur un réseau cristallin de manière aléatoire, vers un composé ordonné, où chaque espèce occupe un sous-réseau qui lui est propre. Elle se produit en dessous d'une certaine température, dépendant du système et de la composition, appelée température de transition ordre-désordre. Il existe plusieurs types d'arrangements ordonnés selon le système et selon la composition de la solution solide (exemples : Figure IV-1).

a/



b/



c/

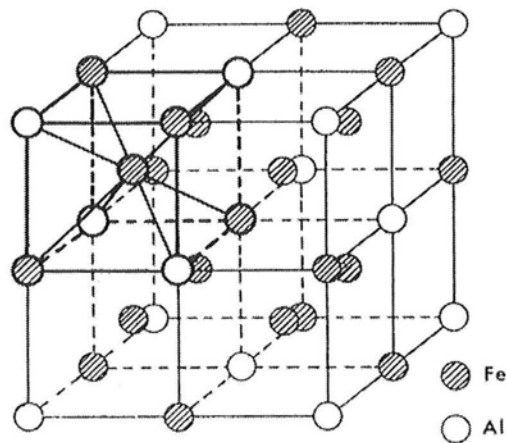


Figure IV-1 Différents types de structures cristallines ordonnées a/  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_2$ ) et  $\text{CuAu-I}$  ( $L1_0$ ) b/  $\text{CuZn}$  (B2) c/  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $\text{DO}_3$ )



Afin de décrire l'ordre, on considère généralement la structure cristalline comme constituée de plusieurs sous-réseaux. Dans le cas de la structure B2, ce sont deux sous-réseaux cubiques décalés de  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ . À l'état parfaitement ordonné, et dans le cas d'un alliage équiatomique AB, tous les atomes A occupent l'un des sous-réseaux et tous les atomes B occupent l'autre. L'ordre parfait n'est cependant atteint qu'au zéro absolu et l'alliage présente un certain désordre qui augmente quand la température augmente ou quand on s'écarte de la stoechiométrie.

Pour mesurer le degré d'ordre, Bragg a défini un paramètre d'ordre à longue distance. Soit  $A_\alpha$  la probabilité pour un atome A de se trouver sur son propre sous-réseau, le degré d'ordre à longue distance d'une solution solide B2  $A_xB_{1-x}$  peut être décrit par le paramètre suivant :

$$S = 2(A_\alpha - x)$$

Pour un alliage totalement désordonné  $S=0$ . Pour un alliage AB, de structure B2, totalement ordonné  $S=1$ . Si l'alliage n'est pas stœchiométrique, le paramètre d'ordre maximal est  $S=2x$  si  $x < 0,5$  et  $S=2(1-x)$  si  $x > 0,5$ .

La figure IV-2 montre l'évolution de  $S$  en fonction de la température pour un composé B2 (FeCo) et un composé  $L1_2$  ( $Cu_3Au$ ).

Durant de nombreuses années, la théorie de la mise en ordre, introduite par Bragg et Williams, a été fondée sur deux concepts : l'*approximation de paires* et l'*énergie de mise en ordre*. L'*approximation de paires* implique l'hypothèse simplificatrice que l'énergie libre d'une solution solide cristalline contient un terme pouvant s'exprimer comme la somme des énergies d'interaction des atomes pris deux par deux. Dans cette approximation, et en tenant compte uniquement des premiers voisins, l'énergie de mise en ordre est définie par :

$$V = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB}$$

où  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  et  $V_{AB}$  sont les énergies d'interaction associées respectivement aux paires d'atomes AA, BB et AB. Si  $V$  est négative, la mise en ordre entraîne une réduction de l'énergie interne du système. À partir de cette approche simple et de calculs d'entropie de configuration considérant une répartition aléatoire des atomes mal placés (approximation de Bragg-Williams), il est possible de calculer l'enthalpie libre de mélange d'une solution solide en fonction de son degré d'ordre et d'en déduire la variation de ce degré d'ordre avec la température (c.f. A.5).

Depuis quelques années, le modèle d'approximation de paires a cédé la place à la méthode de variation des amas (*cluster variation method*). Cette méthode consiste à calculer de façon exacte les interactions au sein d'un amas d'atomes (généralement un tétraèdre, un octaèdre ou un rhomboèdre) et à moyenniser les corrélations extérieures. L'entropie de configuration est calculée en termes de fréquences d'amas.

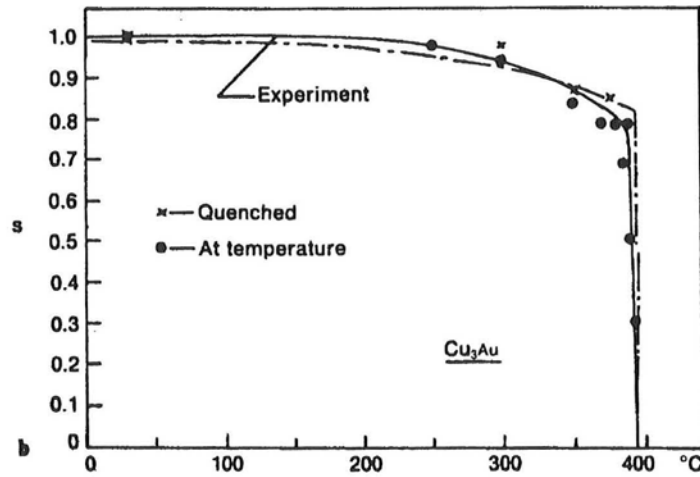
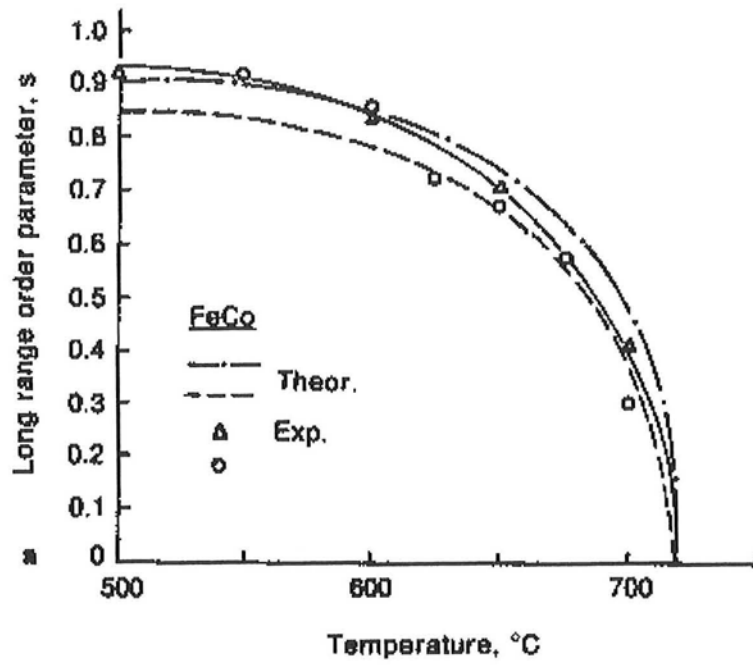


Figure IV-2 Paramètre d'ordre de Bragg, en fonction de la température, du composé FeCo de structure B2 (a) et  $\text{Cu}_3\text{Au}$  de structure  $\text{L1}_2$  (b)

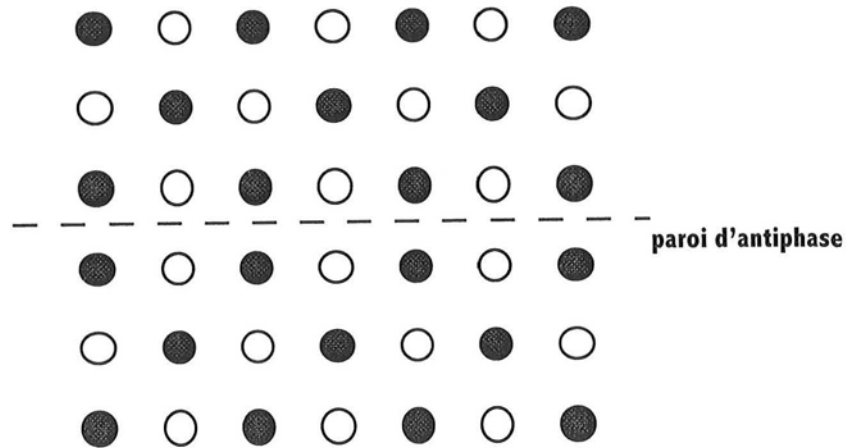


Figure IV-3 paroi d'antiphase

L'évolution de la structure entre l'état désordonné et l'état ordonné n'est pas un problème trivial. Deux types de transformations peuvent être envisagés :

- Une transformation dite « hétérogène » où des zones ordonnées se forment par un mécanisme de germination-croissance au sein d'une matrice désordonnée.
- Une transformation dite « homogène », ou « mise en ordre spinodale », où l'ordre à longue distance se développe de façon homogène dans toute la matrice.

Lorsque les domaines ordonnés croissent et entre en contact les uns avec les autres, ils coalescent si leurs structures sont en phase (les différentes espèces occupent les mêmes sous-réseaux dans les deux domaines) ou restent séparés par des *parois d'antiphase* si leurs structures sont déphasées (les différentes espèces occupent des sous-réseaux différents dans les deux domaines) (Figure IV-3).

Pour un système donné, la cinétique de mise en ordre peut être homogène ou hétérogène selon la température. Le système Fe-Co, par exemple, présente, à la composition équiatomique, une transition ordre-désordre de type  $A2 \Rightarrow B2$  homogène au-dessus de 500°C et hétérogène à 400°C et au-dessous<sup>6</sup>.

Au cours des vingt dernières années, les cinétiques de mise en ordre ont été particulièrement étudiées par des simulations<sup>7,8,9</sup>.

#### IV.2.2 - LA TRANSITION ORDRE-DÉSORDRE DANS LE SYSTÈME FE-V

Le fer et le vanadium sont miscibles en toute proportion, à haute température, et forment une phase  $\sigma$  autour de la composition équiatomique au-dessous d'environ 1500 K. Cependant, un alliage trempé depuis le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$ , puis recuit à plus basse température, s'ordonne en une phase B2 avant que la phase  $\sigma$  n'apparaisse<sup>10</sup>. Une étude de l'ordre à courte distance, par diffusion diffuse des neutrons et RMN du vanadium 51, dans des alliages  $Fe_{1-x}V_x$  ( $0,01 \leq x \leq 0,2$ ) trempés depuis 1200°C, a mis en évidence une forte tendance à la répulsion entre les atomes de vanadium sur les deux premières couches de coordination<sup>11</sup>.

Seki et al.<sup>12</sup> ont mesuré la température critique de la transition ordre-désordre ( $T_c$ ) en fonction de la composition pour des concentrations en vanadium comprises entre 30 et 70%at (Figure IV-4). Pour les compositions comprises entre 48 et 61,4%at. de vanadium, les valeurs de  $T_c$  ont été extrapolées à partir des résultats obtenus pour des alliages ternaires, la formation de la phase  $\sigma$  empêchant une détermination directe de  $T_c$  pour les alliages binaires. La variation de  $T_c$  avec la composition est bien représentée par une parabole centrée autour de la composition

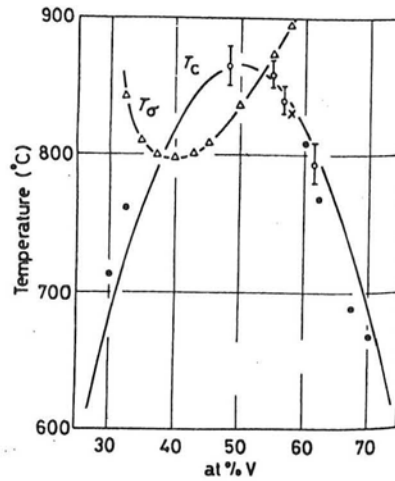


Figure IV-4 Evolution, avec la composition, de la température de formation de la phase  $\sigma$  ( $T_\sigma$  est en fait la température à laquelle la vitesse de formation de la phase  $\sigma$  devient maximale au cours d'une montée en température à vitesse constante de 13-14 °C.min<sup>-1</sup>. La phase  $\sigma$  commence à se former 60-70°C en dessous de  $T_\sigma$ ) et de la température de transition ordre-désordre ( $T_c$ ) dans le système Fe-V. Les ronds blancs correspondent aux valeurs extrapolées à partir d'alliages ternaires<sup>12</sup>.

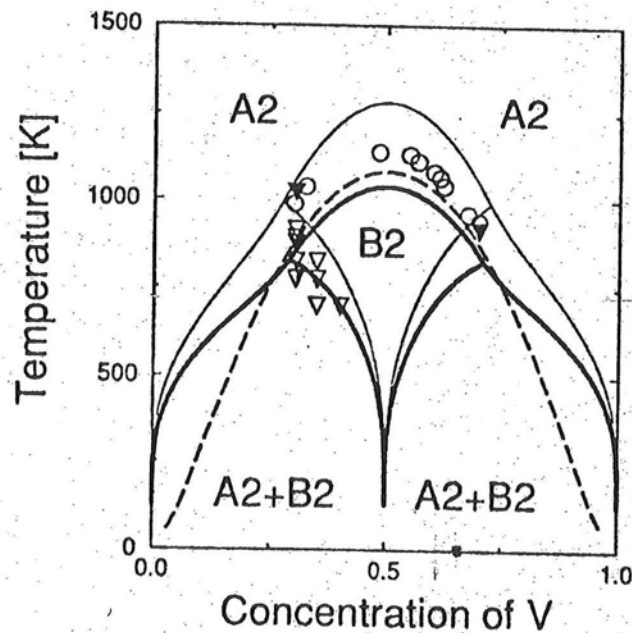


Figure IV-5 Diagramme métastable théorique Fe-V. Les signes  $\blacktriangledown$ ,  $\triangledown$  et  $\circ$  représentent différents résultats expérimentaux. Les traits fins et épais représentent les diagrammes calculés à partir des interactions effectives de paires déduites de mesures des paramètres d'ordre à courte distance à, respectivement, 860°C et 1200°C. La ligne pointillée représente le diagramme calculé à partir d'interactions théoriques effectives de paires<sup>13</sup>.

équiatomique. Ces résultats sont en accord avec un calcul simple à partir d'interactions de paires (modèle de Bragg-Williams). Récemment, Sanchez et al.<sup>13</sup> ont calculé théoriquement un diagramme de phase métastable par la méthode de variation des amas en utilisant des énergies de paires déduites de mesures de paramètres d'ordre à courte distance mesurés à 860°C et 1200 °C (Figure IV-5). Il prévoit l'existence, à basse température, d'un large domaine biphasé A2+B2 qu'ils observent expérimentalement, par microscopie électronique à transmission, dans un alliage Fe<sub>0,70</sub>V<sub>0,30</sub> recuit à 500°C. D'autres résultats expérimentaux, notamment aux basses températures, sont cependant encore nécessaires à la confirmation de ce diagramme.

La cinétique de la mise en ordre dans ce système n'a pas, à notre connaissance, été étudiée expérimentalement.

### IV.2.3 - DÉSORDRE INDUIT PAR BROYAGE

Le broyage à haute énergie est une des techniques permettant de désordonner des composés présentant un ordre à longue distance (AlRu, Nb<sub>3</sub>Au, CoGa ...<sup>14</sup>). Il a été mis en évidence, dans certains systèmes (Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub><sup>14</sup>, Ni<sub>2</sub>MnSn<sup>15</sup>), que le désordre induit par broyage différait du désordre thermique. Pochet et al.<sup>16</sup> observent que le degré d'ordre stationnaire du composé FeAl broyé dépend de la température et de l'intensité de broyage mais pas du degré d'ordre initial (Figure I-5). Ils ont utilisé la théorie des "alliages forcés", initialement développée par G. Martin pour les matériaux sous irradiation<sup>17,18</sup>, afin de modéliser l'évolution de ce degré d'ordre au cours du broyage. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cette théorie considère une compétition entre des sauts atomiques forcés (dus au cisaillement des plans atomiques au cours des déformations plastiques dans le cas du broyage) et des sauts thermiquement activés. Ils ont ainsi déterminé un diagramme d'équilibre dynamique (Figure IV-6) permettant de prédire la stabilité des phases et le chemin cinétique pour atteindre le degré d'ordre stationnaire en fonction du paramètre forçant  $\gamma$  (fréquence des sauts atomiques forcés/fréquence des sauts thermiquement activés) et de la température réduite  $\tau$  ( $T/T_c$ ). Le diagramme est en bon accord avec l'expérience sauf au voisinage de la courbe de transition entre la phase ordonnée et la phase désordonnée.

La mécanosynthèse peut également conduire à une extension du domaine désordonné comme c'est le cas pour le système Fe-Si<sup>19</sup> pour lequel une phase désordonnée est obtenue jusqu'à 27,5%at. de Si (au lieu de 9%at.). Néanmoins, bien que la diffraction des rayons X indique une phase désordonnée, la spectrométrie Mössbauer révèle que pour des teneurs en Si supérieures à 15%at. les atomes ne sont plus distribués de manière aléatoire.

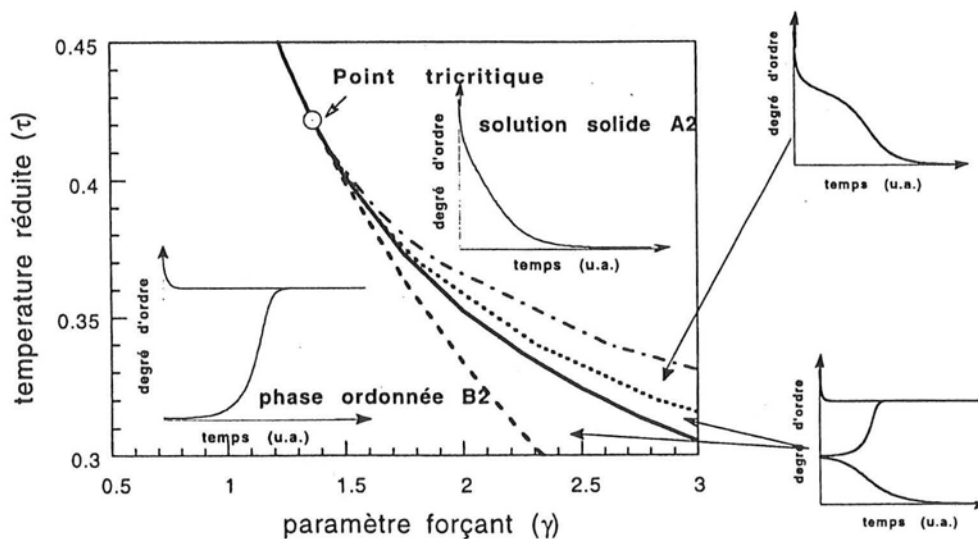


Figure IV-6 Diagramme d'équilibre dynamique ( $\tau, \gamma$ ). Visualisation des différents domaines d'existence des quatre types de cinétique<sup>16</sup>

#### IV.2.4 - MISE EN ORDRE DE COMPOSÉS NANOCRISTALLINS

L'influence de la petite taille des cristallites sur la mise en ordre a été étudiée dans différents matériaux, obtenus par broyage à haute énergie ou par d'autres techniques.

Après un recuit à 600°C d'un composé  $\text{Fe}_{0.55}\text{Al}_{0.45}$  désordonné préalablement par broyage, Varin et al.<sup>20</sup> observent une remise en ordre  $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$  partielle, le degré d'ordre relatif se stabilisant à 0,8-0,9 au lieu d'augmenter jusqu'à 1. Ils attribuent cette saturation du degré d'ordre, à une valeur inférieure à celle attendue, à la présence de défauts anti-sites résiduels (*atomes Fe et Al occupant les « mauvais » sous-réseaux*). Gialanella et al.<sup>21</sup> ont montré que le recuit d'un composé  $\text{Fe}_{0.60}\text{Al}_{0.40}$  désordonné par broyage ne conduisait à une remise en ordre complète que si la température était suffisamment élevée (>300°C). Reinmann et Schaefer<sup>22</sup> observent également un degré d'ordre qui augmente avec la température de recuit dans un composé nanocristallin  $\text{Fe}_{0.50}\text{Al}_{0.50}$  élaboré par pulvérisation, condensation et compaction in situ d'amas. La mise en ordre se produit, sans grossissement des grains, entre environ 130°C et 230°C. Néanmoins, les degrés d'ordre mesurés au cours de ces deux études ne correspondent pas forcément au degré d'ordre stationnaire puisque, dans les deux cas, les recuits sont de seulement 1 h. Cette augmentation de S avec la température pourrait simplement traduire une augmentation de la vitesse de mise en ordre quand la température augmente.

Le recuit de nanoparticules des composés  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , obtenues dans l'état désordonné par pulvérisation à haute pression, conduit à une mise en ordre de type  $\text{L1}_2$  avec un

degré d'ordre inférieur à celui obtenu, à la même température, dans les composés « classiques »<sup>23</sup>. Seules les particules d'un diamètre de 10-15 nm et plus ont un comportement qui se rapproche de celui du matériau massif. Les auteurs suggèrent que cette influence de la petite taille des particules sur le degré d'ordre est due à la fois à la formation d'une couche désordonnée à la surface des amas (*qui diminue le degré d'ordre moyen de la particule*) et à la réduction de la probabilité qu'une particule contienne un germe de phase ordonnée lorsque sa taille diminue. Ce dernier effet est cependant plutôt attendu pour des structures ordonnées telles que L1<sub>2</sub> qui se forment plus difficilement par un processus de mise en ordre homogène qu'une structure telle que B2. En étudiant la cinétique de remise en ordre de composés nanocristallins Ni<sub>3</sub>Al-Fe (structure L1<sub>2</sub>), obtenus par broyage, Yavari a montré que les joints de grains étaient des barrières à la propagation de la mise en ordre d'un grain à ses voisins et que chaque grain devait contenir son propre germe.

Borges et al.<sup>24</sup> remarquent que la mise en ordre par recuit dans le système Fe-V, et la formation de la phase  $\sigma$ , sont plus rapides à partir de multicouches alternées de Fe et V (3 nm d'épaisseur) qu'à partir d'un alliage "classique". La première transformation est observée, après 1 h de recuit, à partir de 610°C et la seconde au-delà de 640°C.

### IV.3 - ÉLABORATION

Nous avons étudié la mise en ordre d'alliages élaborés par mécanosynthèse pour trois compositions, Fe<sub>0.35</sub>V<sub>0.65</sub>, Fe<sub>0.50</sub>V<sub>0.50</sub> et Fe<sub>0.75</sub>V<sub>0.25</sub>, à des températures variant entre 450 °C et 700 °C.

Les conditions expérimentales du broyage sont décrites en annexe (A.1). Les mélanges de poudres élémentaires sont broyés pendant 12 h avant d'être recuits en ampoule scellées sous vide secondaire ( $\approx 10^{-5}$  atm). Les compositions réelles des alliages diffèrent un peu des compositions des mélanges initiaux en raison de la contamination, par les matériaux de broyage, déjà évoquée au chapitre précédent. Elles ont été déterminées par analyse chimique et sont respectivement Fe<sub>0.39</sub>V<sub>0.61</sub>, Fe<sub>0.53</sub>V<sub>0.47</sub> et Fe<sub>0.78</sub>V<sub>0.22</sub>. On estime l'erreur de mesure sur la composition à  $\pm 0,01$ . Nous avons également effectué des recuits, à 450°C, d'un mélange Fe<sub>0.35</sub>V<sub>0.65</sub> broyé 4h. Cette durée de broyage ( $t_b$ ) est supérieure au temps de mélange chimique ( $t_{mc}$ ) et, comme nous l'avons vu dans le cas d'un mélange Fe<sub>0.30</sub>Cr<sub>0.70</sub> (chapitre III), un recuit suffisamment long conduit au même état stationnaire que celui d'alliages broyés  $t_b \gg t_{mc}$  puis recuits à la même température. La composition de ce mélange, Fe<sub>0.37</sub>V<sub>0.63</sub>, est légèrement différente de celle du mélange broyé 12h.

## IV.4 - MISE EN ÉVIDENCE DE L'ORDRE PAR DIFFRACTION

### IV.4.1 - THÉORIE

#### IV.4.1.1 - PICS DE SURSTRUCTURE

La structure cristallographique d'un alliage Fe-V désordonné est cubique centrée. Ce mode de réseau entraîne des extinctions systématiques des pics de Bragg d'indices de Miller (hkl) tels que la somme h+k+l soit impaire. Ces extinctions sont dues à une annulation du facteur de structure, l'intensité des réflexions de Bragg étant proportionnelle au carré de ce facteur. L'expression générale du facteur de structure correspondant aux indices de Miller (hkl) est :

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp\left(\frac{-B_j \sin(\theta)^2}{\lambda^2}\right) \exp(2i\pi(hx + ky + lz))$$

où le terme  $f_j$  est le facteur de diffusion atomique (rayons X) ou la longueur de diffusion (neutrons) de l'atome  $j$ ,  $B_j$  son facteur de Debye-Waller (ou facteur d'agitation thermique),  $x, y, z$  ses coordonnées dans la maille cristalline et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement.

Dans une structure cubique centrée, les coordonnées atomiques sont (0,0,0) et  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ .

On considérera un facteur de Debye-Waller moyen pour les deux espèces<sup>25</sup>. Le facteur de structure d'un alliage  $Fe_{1-x}V_x$  désordonné est :

$$F(hkl) = \bar{u}(\theta) \left( x f_V + (1-x) f_{Fe} \right) \times \left( 1 + \exp(i\pi(h+k+l)) \right)$$

$$\text{avec } \bar{u}(\theta) = \exp\left(\frac{-\bar{B} \sin(\theta)^2}{\lambda^2}\right)$$

Si la somme h+k+l est impaire,  $F(hkl)=0$ .

Lorsque l'alliage s'ordonne, les atomes de fer occupent préférentiellement les positions (0,0,0) (ou  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ) et les atomes de vanadium les positions  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  (ou (0,0,0)). Le mode de réseau n'est donc plus cubique centré mais cubique simple. Le facteur de structure d'un alliage  $Fe_{0.5}V_{0.5}$  totalement ordonné s'écrit :

$$F(hkl) = \bar{u}(\theta) \left( f_{Fe} + f_V \exp(i\pi(h+k+l)) \right)$$



L'intensité des réflexions (hkl) telles que h+k+l soit impaire n'est plus nulle mais proportionnelle à  $(f_{Fe}-f_V)^2$ . La mise en ordre se caractérise donc par l'apparition de ces pics de Bragg, appelés pics de surstructure, sur les diffractogrammes. Les facteurs de diffusion du fer et du vanadium étant très proches, l'intensité de ces pics est quasiment nulle en diffraction des rayons X. Leurs longueurs de diffusions des neutrons sont en revanche très différentes ( $b_{Fe}=0,945.10^{-12}cm$  et  $b_V=-0,0382.10^{-12}cm$ ), ce qui permet une mise en évidence simple de la transformation ordre-désordre.

#### IV.4.1.2 - DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'ORDRE À LONGUE DISTANCE

Les techniques de diffraction permettent de mesurer le degré moyen d'ordre à longue distance.

Soit  $Fe_{Fe}$  la probabilité pour un atome de fer de se trouver sur son propre sous-réseau, le degré d'ordre à longue distance de Bragg-Williams, d'une solution solide  $Fe_{1-x}V_x$  s'écrit :

$$S = 2(Fe_{Fe} - 1 + x)$$

Pour un alliage totalement désordonné  $S=0$ . Pour un alliage  $Fe_{0,5}V_{0,5}$  totalement ordonné  $S=1$ . Si l'alliage n'est pas stœchiométrique, le paramètre d'ordre maximal est  $S=2(1-x)$  si  $x>0,5$  et  $S=2x$  si  $x<0,5$ .

Le facteur de structure d'un alliage partiellement ordonné est :

$$F(hkl) = \bar{u}(\theta) \left( \begin{aligned} & (Fe_{Fe} b_{Fe} + (1 - Fe_{Fe}) b_V) + \\ & \left( (2 - 2x - Fe_{Fe}) b_{Fe} + (2x - 1 + Fe_{Fe}) b_V \right) \exp(i\pi(h + k + l)) \end{aligned} \right)$$

Pour une réflexion de structure (h+k+l paire) on obtient :

$$F(hkl) = \bar{u}(\theta) 2\bar{b}$$

avec  $\bar{b} = (1 - x)b_{Fe} + xb_V$

et pour une réflexion de surstructure :

$$F(hkl) = \bar{u}(\theta) 2(Fe_{Fe} - 1 + x)(b_{Fe} - b_V)$$

L'intensité d'un pic de Bragg (hkl) est proportionnelle au produit suivant :

$$I(hkl) \propto m_{hkl} L_p(\theta) F(hkl)^2$$

où  $m_{hkl}$  est la multiplicité de la réflexion (hkl) et  $L_p(\theta)=1/(\sin 2\theta \sin \theta)$  le facteur de Lorentz à l'angle de Bragg  $\theta$ . Le degré d'ordre peut donc être obtenu à partir du rapport des intensités d'un pic de structure et d'un pic de surstructure par la relation suivante :

$$S^2 = \frac{4I\bar{u}(\theta)^2 \bar{b}^2 L_p \circ m^\circ}{I^\circ \bar{u}(\theta)^2 (b_{Fe} - b_V) L_p m}$$

où l'exposant  $^\circ$  correspond au pic de structure et les termes sans exposant au pic de surstructure.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, une diffraction magnétique s'ajoute à la diffraction nucléaire. La contribution magnétique au facteur de structure est proportionnelle au moment magnétique de l'atome. Nous avons calculé à l'aide du programme Fullprof<sup>26</sup> la contribution magnétique à l'intensité diffractée pour le pic de Bragg (110) en utilisant les moments magnétiques moyens par atome de fer mesurés par Nevitt et Aldred<sup>27</sup>. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Composition	$\langle \mu_{Fe} \rangle$ ( $\mu_B/at.Fe$ )	contribution magnétique à l'intensité diffractée (110)
Fe <sub>0.53</sub> V <sub>0.47</sub>	1,126	2%
Fe <sub>0.382</sub> V <sub>0.618</sub>	0,584	0,06%
Fe <sub>0.798</sub> V <sub>0.202</sub>	0,495	6%

Comme on peut le voir, la contribution magnétique est faible. De plus, comme l'ont montré Krause et al.<sup>28</sup>, le moment magnétique moyen diminue fortement avec la mise en ordre de l'alliage. Les contributions calculées précédemment sont donc surestimées. Nous pourrions donc négliger par la suite la contribution magnétique dans le calcul du degré d'ordre.

Nous avons déterminé le paramètre de Debye-Waller moyen,  $\bar{B}$ , à l'aide du programme Fullprof<sup>26</sup> et à partir du diffractogramme de neutrons d'un alliage Fe<sub>0.78</sub>V<sub>0.22</sub> recuit. La valeur obtenue est  $(2,8 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$ .

#### IV.4.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

Les mesures ont été réalisées au laboratoire avec un goniomètre  $\theta/2\theta$  D500 utilisant le rayonnement  $K_\alpha$  du cobalt ( $\lambda = 0,17889 \text{ nm}$ ). De la poudre de silicium est utilisée comme étalon interne.

Nous avons reporté respectivement figure IV-7, figure IV-8 et figure IV-9 les diffractogrammes de rayons X d'alliages Fe<sub>0.53</sub>V<sub>0.47</sub>, Fe<sub>0.39</sub>V<sub>0.61</sub> et Fe<sub>0.78</sub>V<sub>0.22</sub> pour différentes températures et durées de recuit.

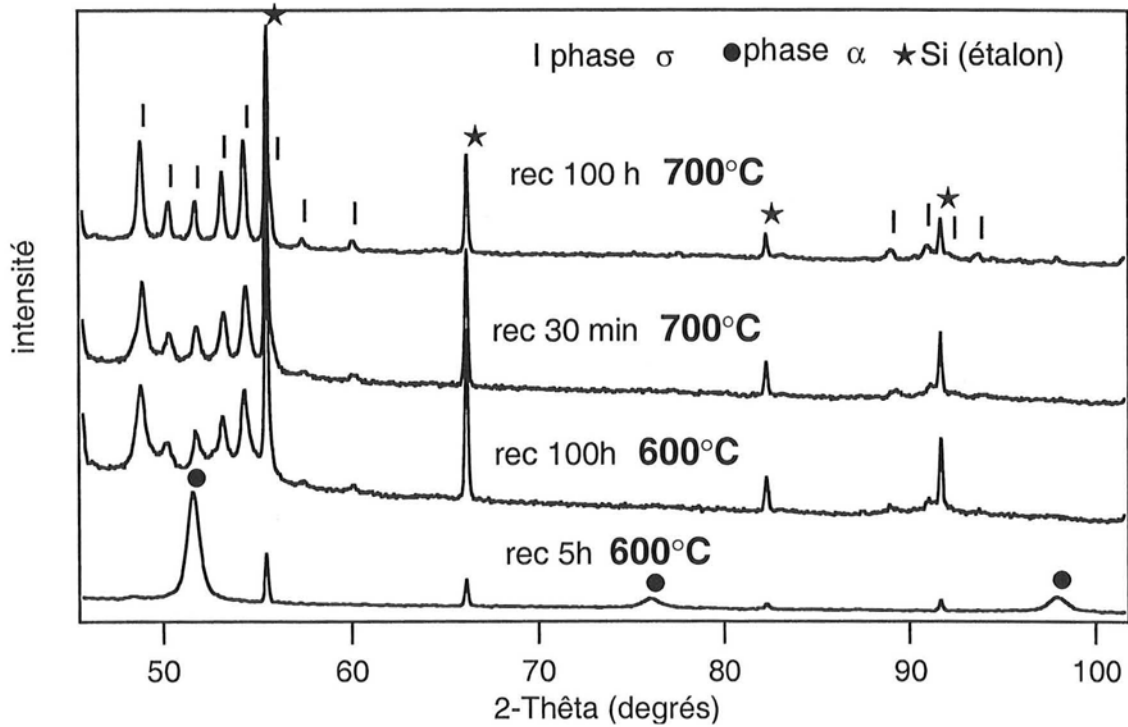
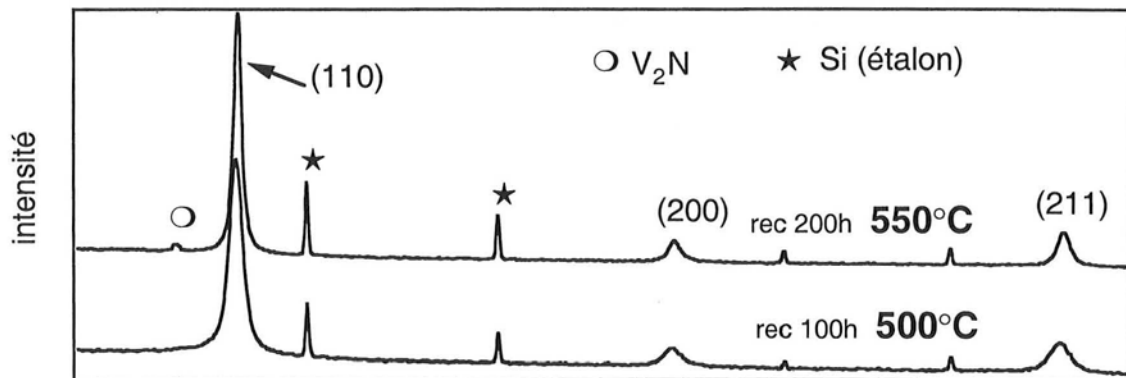
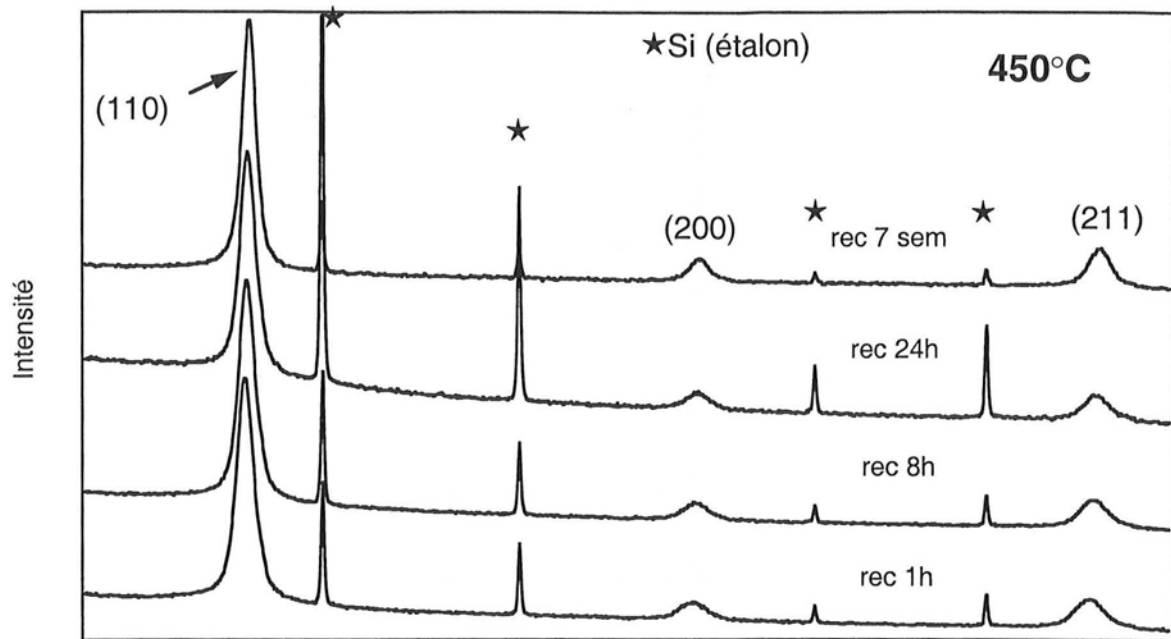


Figure IV-7 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  broyés 12 h et recuits à différentes températures

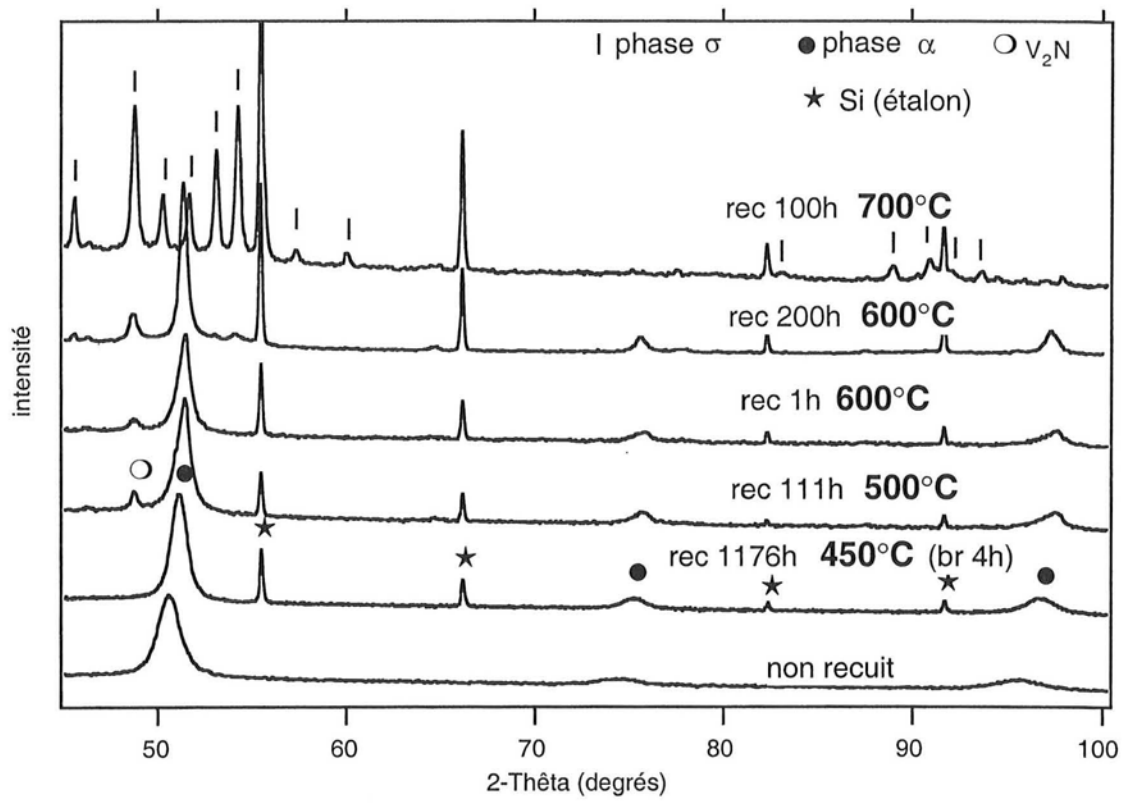


Figure IV-8 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$  broyés 12h (et  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  broyé 4h) recuits à différentes températures

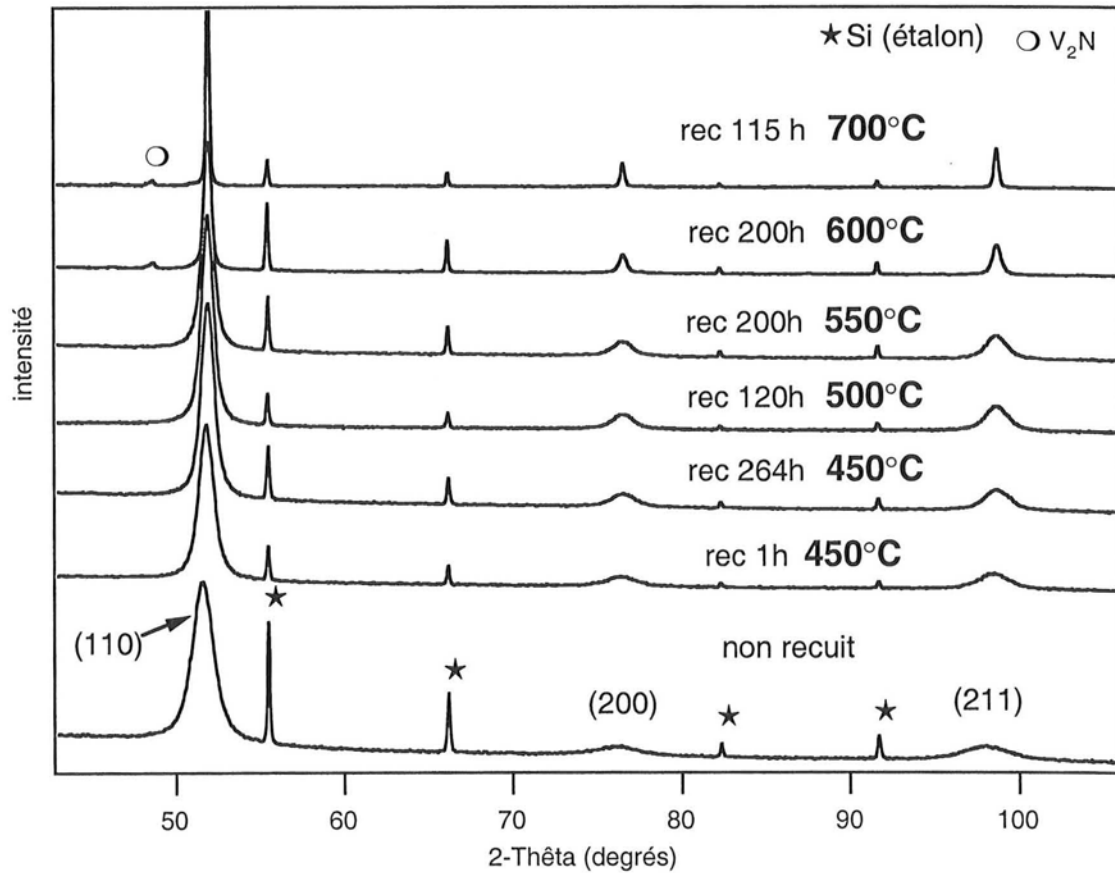


Figure IV-9 Diffractogrammes de rayons X de mélanges  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$  broyés 12h et recuits à différentes températures

Comme nous l'avons souligné précédemment, même si l'alliage présente un certain ordre à longue distance, l'intensité des pics de surstructure est tellement faible que ces derniers ne sont pas détectables sur les diffractogrammes de rayons X. On note cependant un déplacement des pics de Bragg vers les grands angles correspondant à une diminution du paramètre de maille. La figure IV-10 montre l'évolution des paramètres de maille des alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  et  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$  en fonction du temps de recuit à  $450^\circ\text{C}$ .

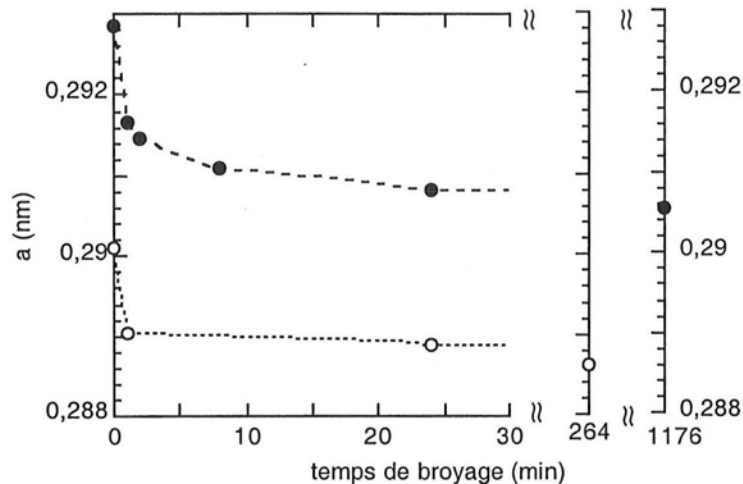


Figure IV-10 Variations des paramètres de maille des alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  (points noirs) et  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$  (points blancs) en fonction du temps de recuit à  $450^\circ\text{C}$  (les barres d'erreur sont de la taille des points)

Cette diminution du paramètre de maille peut avoir deux origines :

- la mise en ordre de l'alliage
- l'évaporation d'espèces en insertion dans le réseau (Ar, O, N ...) et/ou l'oxydation (ou la nitruration) d'une faible fraction de l'échantillon

La mise en ordre de l'alliage provoque une diminution du paramètre de maille<sup>12</sup> également observée dans d'autres systèmes<sup>29</sup>. Cahn a mis en évidence une relation linéaire entre le paramètre d'ordre  $S$ , d'un composé ordonné, et la variation de son paramètre de maille  $\Delta a$ <sup>29</sup>. Cependant, comme nous le verrons par la suite, aucune mise en ordre à longue distance n'est observée à la composition  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$ . Nous avons déjà signalé au chapitre III que le paramètre de maille des mélanges broyés et non recuits est supérieur au paramètre de maille d'alliages désordonnés classiques ( $\Delta a = +0,0024$  nm pour  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$ ,  $+0,0025$  nm pour  $\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$  et  $+0,0013$  nm  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$ ). Nous avons suggéré que des espèces gazeuses provenant de l'atmosphère de broyage et/ou adsorbées sur les poudres initiales entraînent en insertion dans le réseau de l'alliage. Au cours du recuit, ces atomes peuvent migrer aux joints de grains et éventuellement se recombinaient et s'évaporer ou former des oxydes et des nitrures.

On observe la formation de la phase  $\sigma$  pour les alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  et  $\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$  pour des recuits à 600°C à partir de 5h dans le premier cas et d'environ 200h dans le second cas. Lors d'un recuit très court à 700°C (30 min), la phase  $\sigma$  se forme à la composition  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  alors qu'elle ne se forme pas à la composition  $\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$ . Un recuit de 120h à 600°C d'un alliage FeV "classique" conduit également à la formation de la phase  $\sigma$  mais en faible quantité et uniquement au voisinage de la surface libre de l'échantillon<sup>30</sup>. Dans notre cas, la formation de la phase  $\sigma$  est probablement accélérée par la grande densité de défauts, de joints de grains et de porosités. Une telle accélération de la précipitation de la phase  $\sigma$  a également été observée dans des multicouches Fe-V<sup>24</sup> et dans des alliages Fe-Cr nanocristallins<sup>31</sup>. Aucune trace de phase  $\sigma$  n'est observée dans le cas de l'alliage  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$ , en accord avec le diagramme de phase.

On note la formation de nitrure de vanadium  $\text{V}_2\text{N}$  dans certains échantillons. Sa quantité a été évaluée, à partir du diffractogramme de rayons X, dans l'échantillon où elle est la plus importante ( $\text{Fe}_{0.39}\text{V}_{0.61}$  recuit 111h 500°C). Elle est de l'ordre de 3%mol. si on considère que le nitrure est stœchiométrique. Une analyse chimique du mélange  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  broyé 12h non recuit donne une teneur en azote de 0,4% mol. On fera l'hypothèse que la formation de nitrure ne change pas de manière importante la composition globale des alliages ni la cinétique de mise en ordre.

### IV.4.3 - DIFFRACTION DES NEUTRONS

Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, avec le diffractomètre sur poudre 2-axes D1B de l'Institut LAUE-LANGEVIN de Grenoble, en collaboration avec Olivier ISNARD. Nous avons utilisé soit une longueur d'onde de 0,128 nm, soit une longueur d'onde de 0,252 nm.

#### IV.4.3.1 - $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$

Nous avons enregistré les diffractogrammes de plusieurs échantillons recuits entre 1h et 1176h à 450°C afin de suivre la cinétique de mise en ordre à cette température. Pour les températures de recuit de 500°C et 550°C, nous avons uniquement caractérisé l'état final obtenu après un long recuit (100h-200h). À partir de 600°C, la cinétique de mise en ordre est très rapide et seuls des recuits in situ pourraient permettre de la suivre.

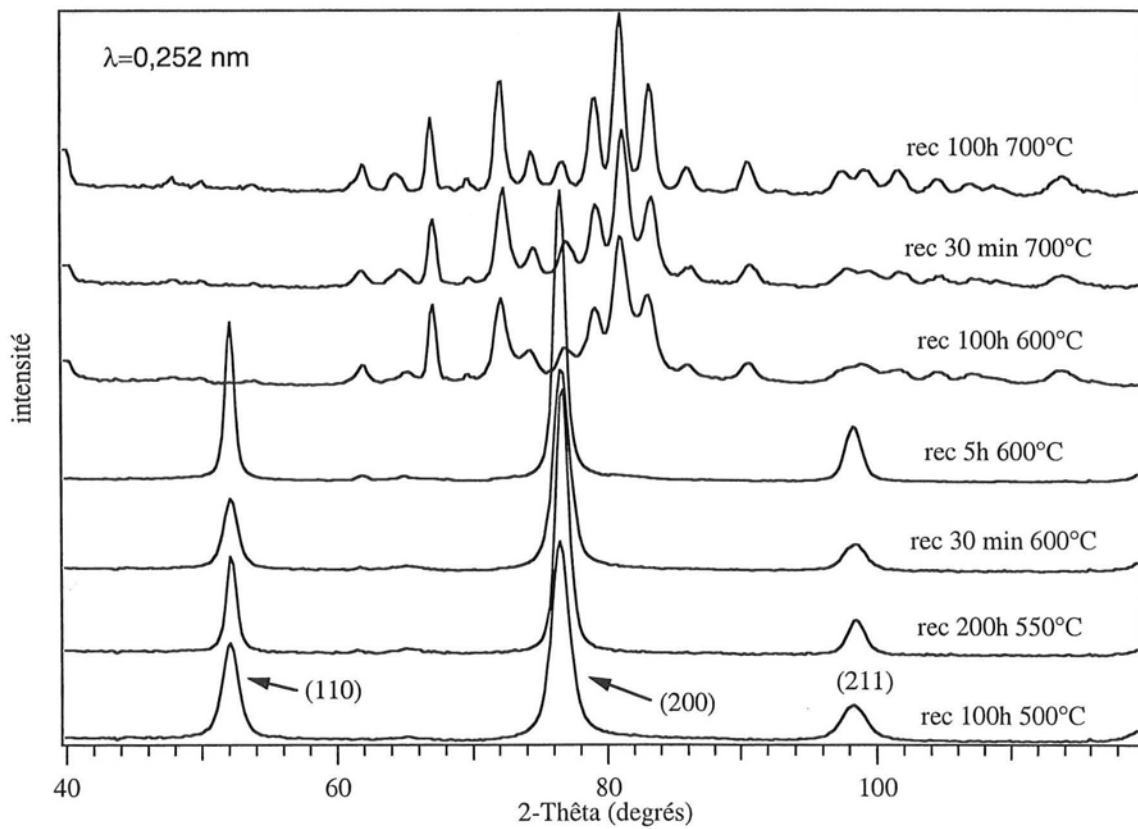
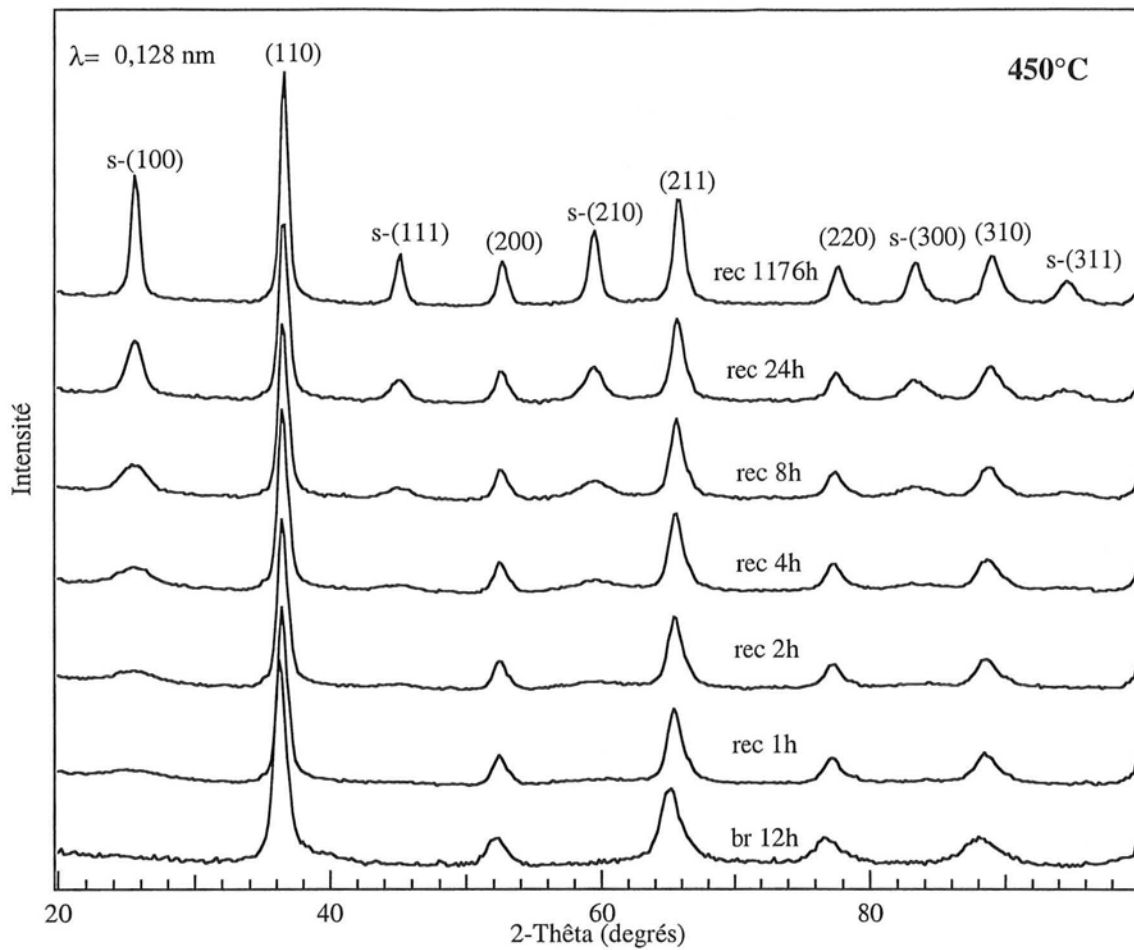


Figure IV-11 Diffractogrammes de neutrons d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits de 450°C à 700°C. Les pics de surstructure sont notés s-(hkl).

Les diffractogrammes correspondant aux recuits à 450°C (Figure IV-11) font apparaître de façon évidente des pics de surstructure indiquant une mise en ordre de l'alliage. Ces pics sont très larges en début de recuit puis s'affinent.

Une structure ordonnée est également mise en évidence à 500°C, 550°C et 600°C. Après un recuit de 5h à 600°C, on peut noter l'émergence, au-dessus du bruit de fond, de petits pics larges et de faible intensité correspondant à la phase  $\sigma$ . Un recuit de 100h à la même température conduit, en accord avec la diffraction des rayons X, à la transformation totale de la phase  $\alpha$  en phase  $\sigma$ . À 700°C, on n'observe plus de phase  $\alpha$  après seulement 30 minutes de recuit.

Nous avons déterminé les paramètres d'ordre correspondant aux différents recuits en utilisant la méthode détaillée précédemment. Le pic (110) a été utilisé comme pic de structure et le pic (100) comme pic de surstructure. Les paramètres d'ordre  $S$ , en fonction du temps et de la température de recuit, sont présentés figure IV-12. Le calcul de  $S$  à partir d'autres raies conduit sensiblement aux mêmes résultats. Pour le recuit à 450°C, on observe une augmentation rapide de  $S$  suivie d'une stabilisation entre 8 h et 24 h de recuit. On peut donc supposer que des recuits de 100 h à des températures plus élevées sont largement suffisants pour obtenir le degré d'ordre stationnaire ( $S_{\text{stat}}$ ).

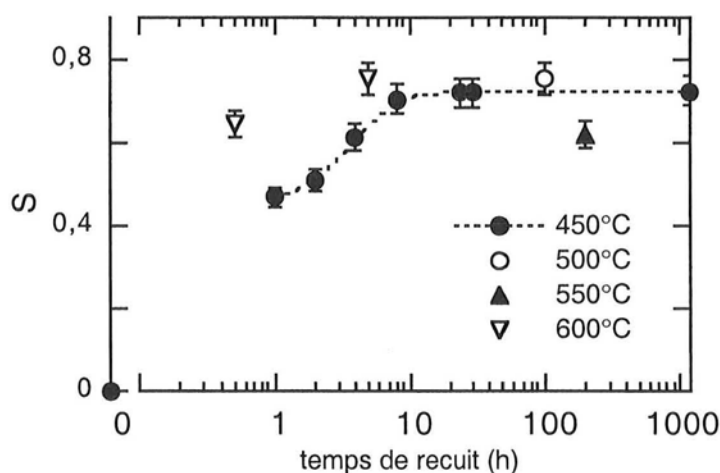


Figure IV-12 Paramètre d'ordre d'un alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  en fonction du temps de recuit de 450°C à 600°C ( $S_{\text{max}}(T=0\text{K})=0,94$ )

Nous avons reporté figure IV-13 la variation de l'écart relatif de paramètre de maille ( $(a-a_0)/a_0$  où  $a_0$  est le paramètre de maille de l'alliage recuit 1176h) en fonction du degré d'ordre relatif ( $S/S_0$  où  $S_0$  est le degré d'ordre de l'alliage recuit 1176h). Jusqu'à  $\Delta a/a_0 \approx 0,2\%$ , on observe une relation linéaire entre  $\Delta a/a_0$  et  $S/S_0$ , comme le prédit Cahn<sup>29</sup>. En revanche, au-delà de



$\Delta a/a_0 \approx 0,2\%$ , le paramètre d'ordre se stabilise alors que le paramètre de maille continue à diminuer. Cette diminution peut provenir de l'élimination d'atomes en insertion, comme nous l'avons déjà évoqué. Ce processus d'élimination se produit sans doute tout au long du recuit, son effet s'additionnant à celui de la mise en ordre, mais se poursuit ensuite alors que le degré d'ordre n'évolue plus.

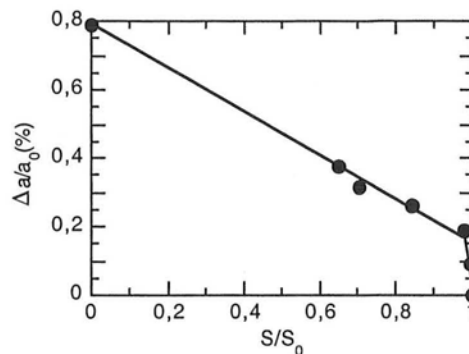


Figure IV-13 Variation de l'écart relatif de paramètre de maille (entre un alliage partiellement ordonné et l'alliage le plus ordonné dans nos conditions de recuit) de l'alliage  $\text{Fe}_{0,53}\text{V}_{0,47}$  en fonction du degré d'ordre relatif.

Nous avons également reporté l'évolution des paramètres de maille (Figure IV-14) calculés à partir des pics de structure et à partir des pics de surstructure des alliages recuits à  $450^\circ\text{C}$ . Lorsqu'il est déterminé en considérant les pics de structure, le paramètre de maille correspond au paramètre de maille moyen de l'alliage. Lorsque l'on considère les pics de surstructure, il correspond au paramètre de maille moyen des zones ordonnées. Lorsque l'état stationnaire de l'alliage, obtenu après un recuit suffisamment long, est monophasé, les paramètres de maille calculés à partir des pics de structure et de surstructure sont égaux.

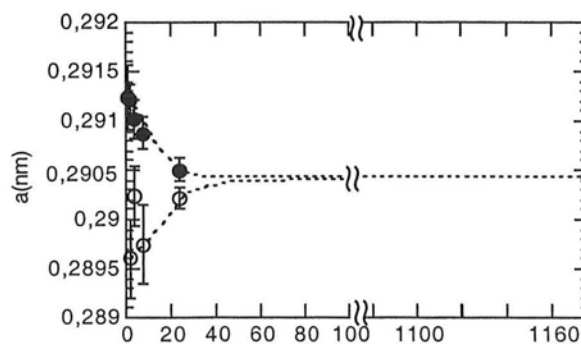


Figure IV-14 Evolution des paramètres de maille calculés à partir des pics de structure et à partir des pics de surstructure d'un alliage  $\text{Fe}_{0,53}\text{V}_{0,47}$  en fonction du temps de recuit à  $450^\circ\text{C}$

Le paramètre de maille lié aux pics de structure diminue progressivement, en accord avec la diffraction des rayons X, pour rejoindre, après environ 50h de recuit, celui lié aux pics de surstructure. Pour toutes les autres températures de recuits (500°C, 550°C et 600°C) les paramètres de maille liés aux pics de structure et de surstructure sont égaux pour les temps de recuit étudiés.

Nous avons estimé la taille des cristallites et des domaines ordonnés en utilisant la méthode de Scherrer sur les pics (100) et (110) (Figure IV-15). La taille des domaines ordonnés augmente au cours du recuit à 450°C et devient égale à la taille des cristallites après quelques centaines d'heures de recuit. Il est possible que l'affinement des pics de structure au cours du recuit n'indique pas une véritable croissance des cristallites mais qu'il soit lié à la diminution de l'écart entre les paramètres de maille de la phase ordonnée et de la phase désordonnée. Pour tous les autres recuits, la taille des domaines ordonnés est égale à la taille des cristallites pour les durées de recuit étudiées.

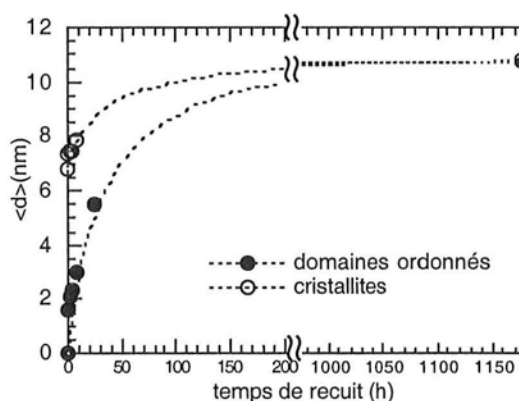


Figure IV-15 Evolution de la taille moyenne des cristallites et des domaines ordonnés d'un alliage  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  en fonction du temps de recuit à 450°C

Ces différentes observations nous permettent de conclure que, entre 450°C et 600°C, l'alliage  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  présente une structure monophasée B2. À 600°C, cette structure est métastable puisqu'elle évolue lors du recuit en une phase  $\sigma$ . Elle l'est sans doute également aux autres températures de recuit, mais la cinétique de formation de la phase  $\sigma$  est alors trop lente pour que l'on puisse l'observer avec les durées de recuit utilisées.

#### IV.4.3.2 - $Fe_{0.39}V_{0.61}$ ET $Fe_{0.37}V_{0.63}$

Nous avons enregistré les diffractogrammes d'échantillons recuits de 450°C à 700°C. Nous rappelons que le mélange recuit à 450°C a une teneur en fer légèrement inférieure aux autres alliages ( $Fe_{0.37}V_{0.63}$  au lieu de  $Fe_{0.39}V_{0.61}$ ).

L'alliage présente une mise en ordre à toutes les températures étudiées (Figure IV-16).

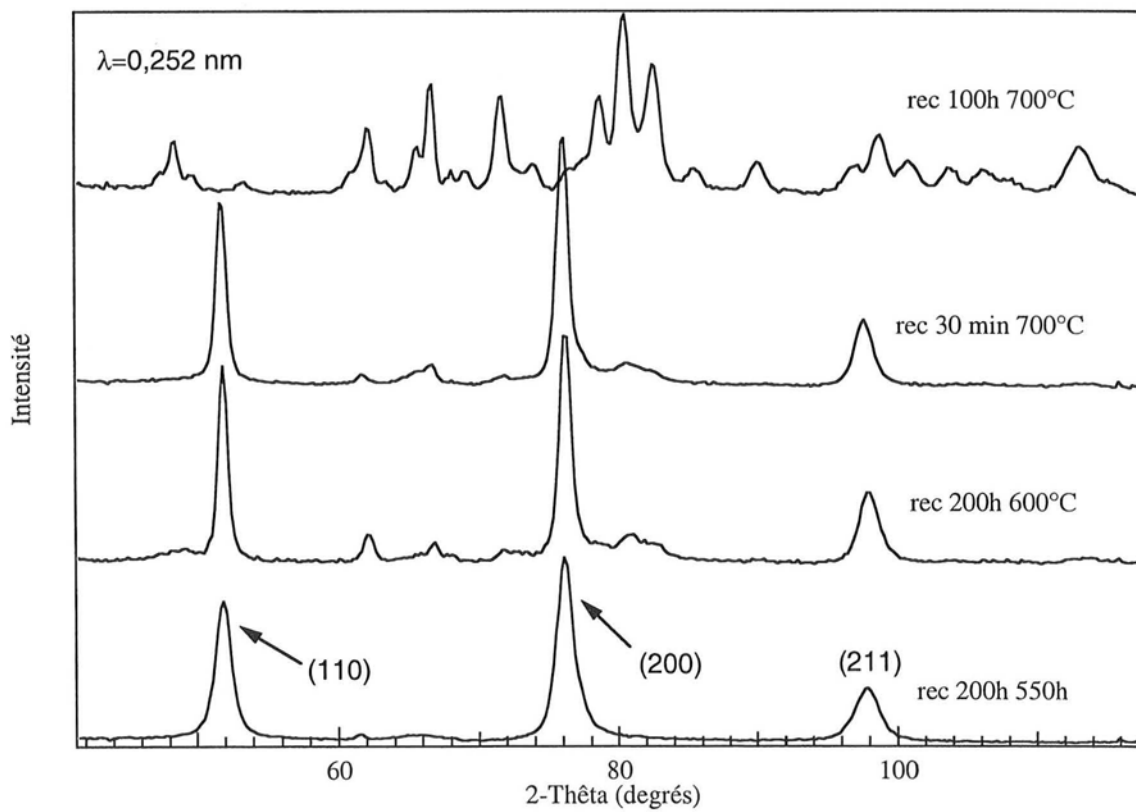
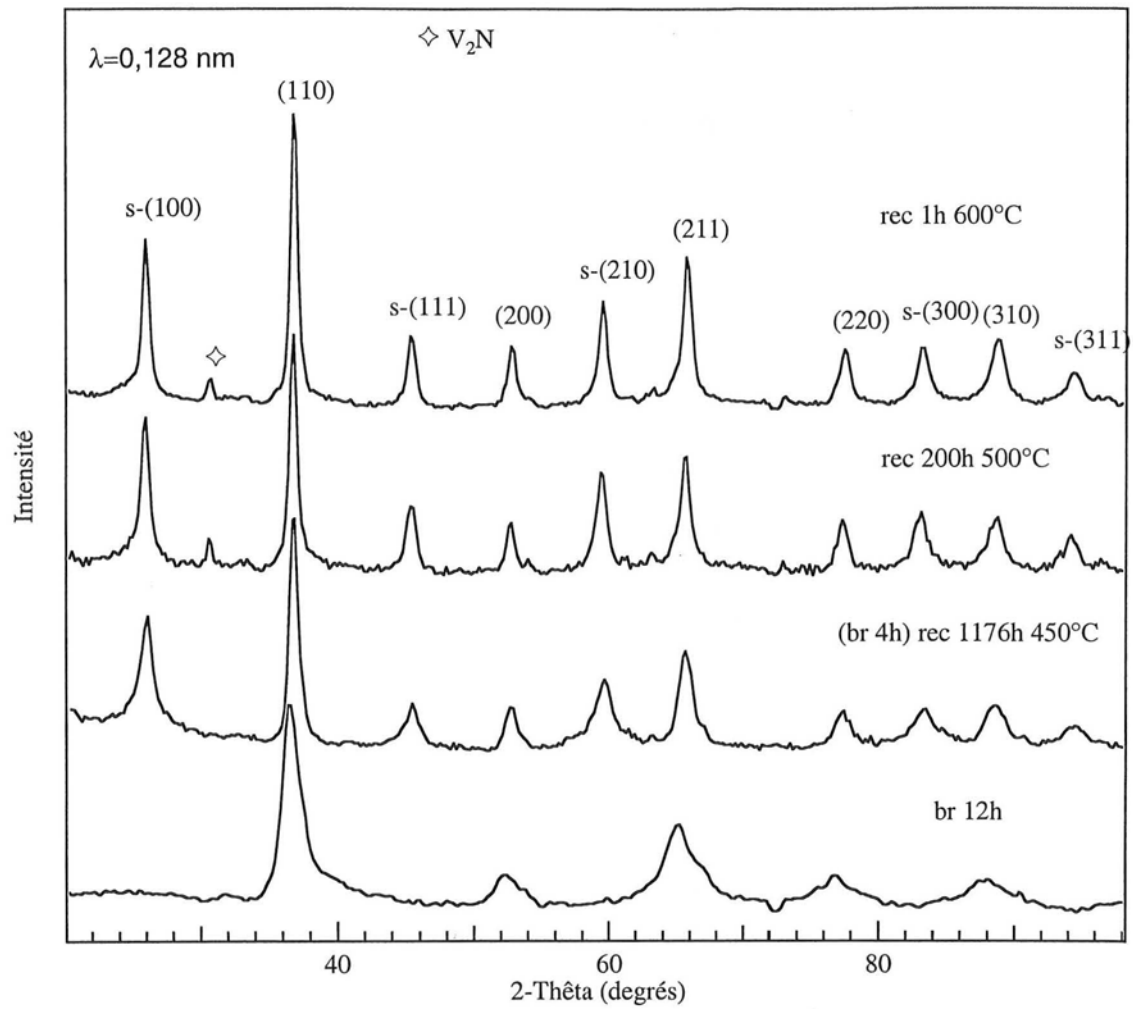


Figure IV-16 Diffractogrammes de neutrons d'alliages  $Fe_{0.39}V_{0.61}$  (et  $Fe_{0.37}V_{0.63}$  broyé pendant 4h) recuits de 450°C à 700°C. Les pics de surstructure sont notés s- (hkl).

La phase  $\sigma$  commence à apparaître à 600°C après 200h de recuit et à 700°C après 30 minutes de recuit. Après 100h de recuit à 700°C, la transformation en phase  $\sigma$  est totale.

Comme précédemment, nous avons déterminé le paramètre d'ordre correspondant aux différents temps et températures de recuit :

recuit	S	$S_{max}(T=0K)$
non recuit	0	0,78
1176h 450°C (Fe <sub>0,37</sub> V <sub>0,63</sub> )	0,61	0,74
200h 500°C	0,52	0,78
200h 550°C	0,70	0,78
30 min 600°C	0,50	0,78
1h 600°C	0,53	0,78
200h 600°C	0,67	0,78
30 min 700°C	0,66	0,78

Nous avons déterminé les paramètres de maille à partir des pics de structure et de surstructure de l'alliage Fe<sub>0,37</sub>V<sub>0,63</sub> recuit à 450°C (Figure IV-17). Le paramètre de maille lié aux pics de structure diminue avec le recuit, mais se stabilise à une valeur plus grande que celle du paramètre de maille lié aux pics de surstructure. Cette différence suggère l'existence de deux phases distinctes.

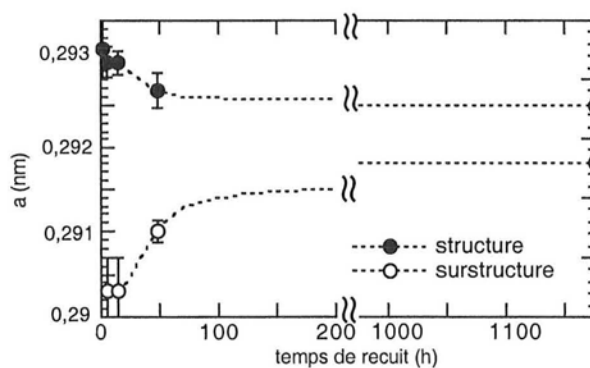


Figure IV-17 Evolution des paramètres de maille calculés à partir des pics de structure et de surstructure d'un mélange Fe<sub>0,37</sub>V<sub>0,63</sub> (broyé 4h) en fonction du temps de recuit à 450°C

Nous avons estimé les tailles des domaines ordonnés et des cristallites en utilisant la formule de Scherrer (Figure IV-18). Les domaines ordonnés croissent rapidement en début de recuit puis évoluent plus lentement. Après 1176 h de recuit, les domaines ordonnés sont toujours plus petits que les cristallites. Ce résultat confirme la présence de deux phases

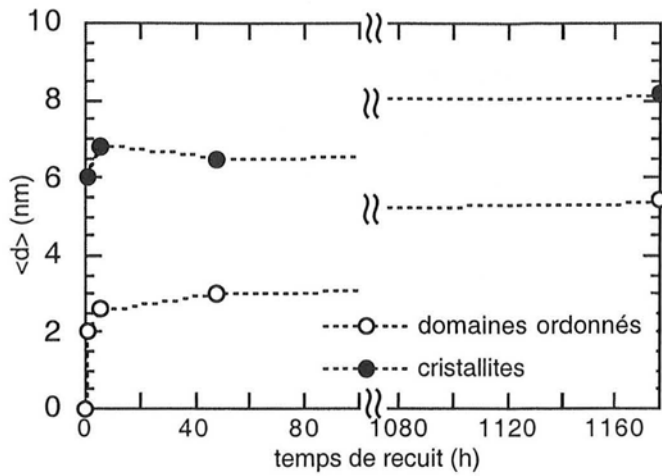


Figure IV-18 Evolution de la taille moyenne des cristallites et des domaines ordonnés d'un mélange  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  (broyé 4h) en fonction du temps de recuit à  $450^\circ\text{C}$

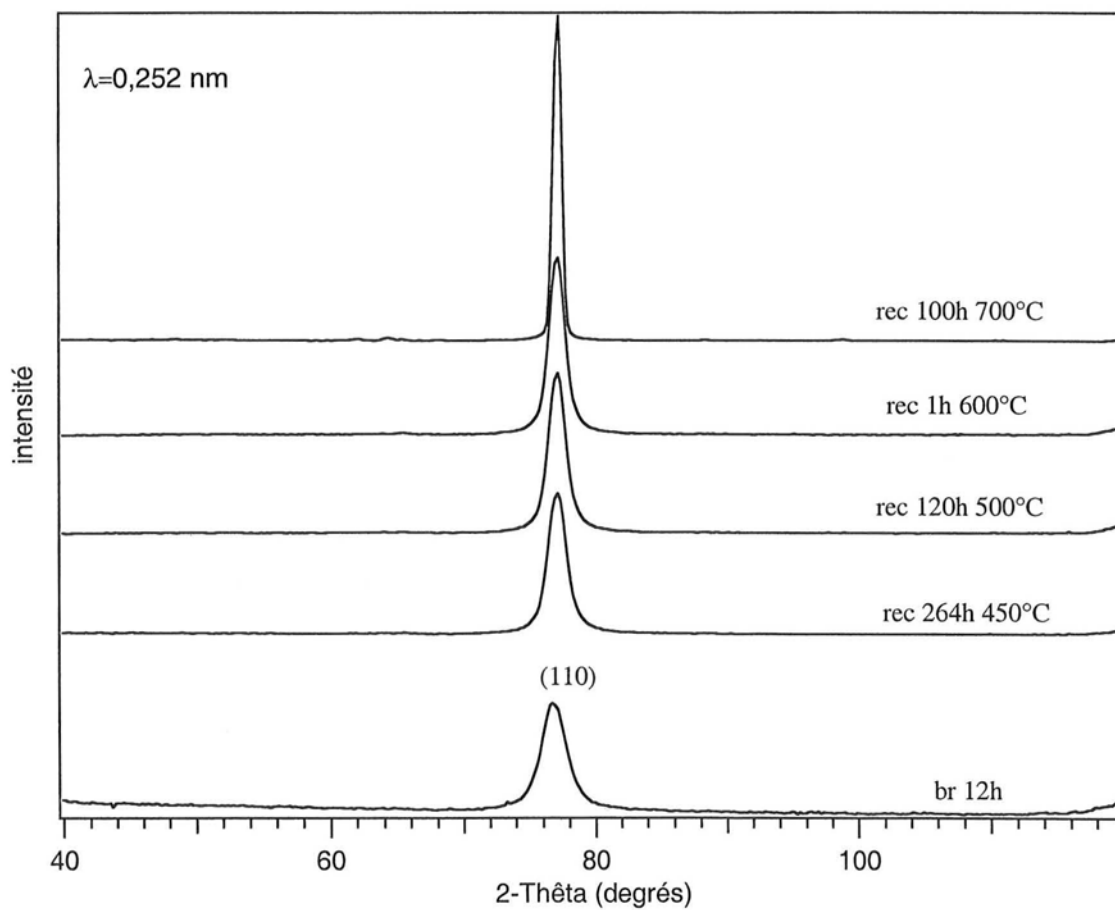


Figure IV-19 Diffractogrammes de neutrons d'alliages  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$  recuits de  $450^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$

différentes coexistant au sein des cristallites. Une telle microstructure est observée par microscopie électronique en transmission dans un alliage « classique »  $\text{Fe}_{0.70}\text{V}_{0.30}$  trempé depuis  $1130^\circ\text{C}$  puis recuit à  $500^\circ\text{C}$ <sup>13</sup>. Le diagramme de phase métastable Fe-V étant symétrique par rapport à la composition équiatomique, on attend à peu près le même comportement pour un alliage  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$ .

Le paramètre d'ordre que nous mesurons est donc un paramètre d'ordre moyen, le paramètre d'ordre réel de la phase ordonnée étant probablement supérieur à la valeur mesurée.

#### IV.4.3.3 - $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$

Aucune mise en ordre n'est observée pour cette composition, quelle que soit la température de recuit (Figure IV-19).

Comme le montre la diffraction des rayons X, nous n'observons pas non plus la formation de la phase  $\sigma$ .

### IV.5 - MISE EN ÉVIDENCE DE LA MISE EN ORDRE PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

Diverses études ont mis en évidence la forte influence du degré d'ordre d'un alliage Fe-V sur ces propriétés magnétiques<sup>27,32,33</sup>. La spectrométrie Mössbauer du fer 57, sensible aux moments magnétiques des atomes de fer, est donc une technique tout à fait adaptée à l'étude de la mise en ordre dans ce système. Néanmoins, l'information qu'elle fournit est locale et ne peut être comparée simplement à l'information sur le degré d'ordre apportée par la diffraction des neutrons que dans l'hypothèse où les atomes mal placés sont répartis de façon aléatoire. Une comparaison détaillée exigerait de simuler les distributions des atomes dans l'alliage à partir des paramètres d'ordre à courte distance et d'en déduire la distribution des paramètres hyperfins.

## IV.5.1 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### IV.5.1.1 - $Fe_{0.53}V_{0.47}$

Les spectres Mössbauer, à la température ambiante, des alliages recuits à 450°C, ainsi que leurs distributions de champ hyperfin, sont présentés figure IV-20.

La distribution de champ hyperfin, initialement formée d'un pic à 15 kG et d'une large contribution centrée autour de 120 kG, fait progressivement apparaître deux pics à 50 et 85 kG. Après 1176h de recuit, la distribution est formée de quatre pics dont l'intensité décroît avec l'augmentation du champ (à 15, 50, 85 et 130 kG, noté respectivement 1, 2, 3 et 4) et d'une bosse d'intensité faible autour de 190 kG (notée 5).

Les pics aux faibles champs sont liés au fer entouré d'une majorité d'atomes de vanadium en premiers voisins alors que la contribution autour de 190 kG est principalement liée aux atomes de fer en anti-site et donc majoritairement entourés d'atomes de fer en premiers voisins<sup>33</sup>.

L'intensité du pic 2 augmente tout au long du recuit alors que celle du pic 3 augmente en début de recuit puis n'évolue plus. L'intensité du pic 1 augmente également au cours du recuit et diminue légèrement entre 24 h et 1176 h de recuit. Comme nous l'avions déjà montré au chapitre III, le pic 1 correspond, en partie, aux atomes de fer dans une phase amorphe. Cependant, son augmentation au cours du recuit suggère qu'une autre contribution s'y ajoute. Sa diminution entre 24 h et 1176 h de recuit correspond probablement à une cristallisation de l'amorphe.

Les distributions de champ hyperfin des alliages recuits 100 h à 500°C, 200 h à 550°C et 35 min et 5 h à 600°C présentent le même type de distribution de champ hyperfin (Figure IV-21). Les alliages recuits 100 h à 600°C et 30 min et 100 h à 700°C présentent uniquement une composante paramagnétique correspondant à la phase  $\sigma$ <sup>34</sup>.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs du champ hyperfin moyen pour les différents recuits ( $\langle H \rangle$ ) ainsi que le champ hyperfin moyen sans la contribution du pic 1 ( $\langle H \rangle_{red}$ ):

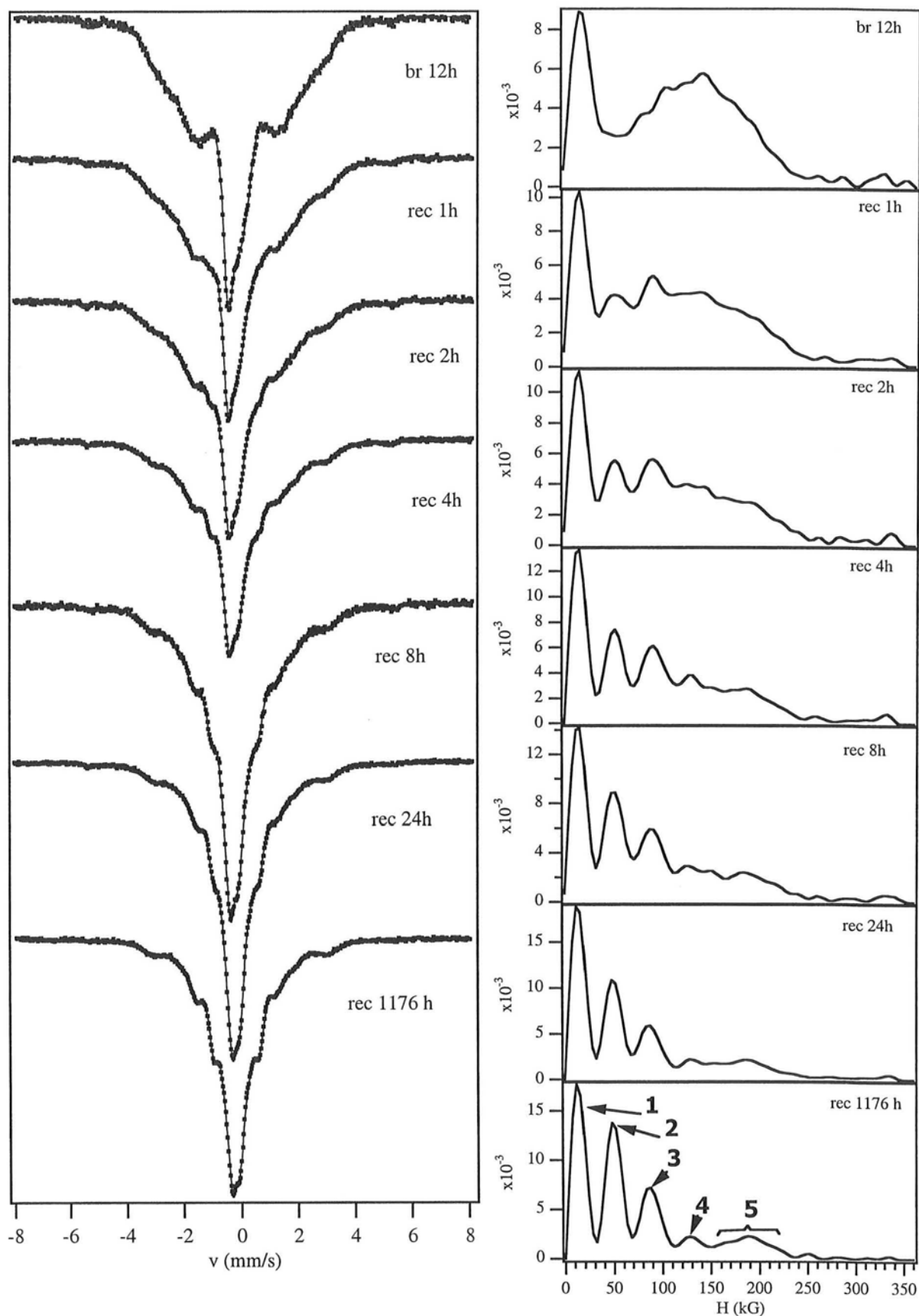


Figure IV-20 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à la température ambiante et distributions de champ hyperfin d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits de 0 à 1176h à  $450^\circ\text{C}$



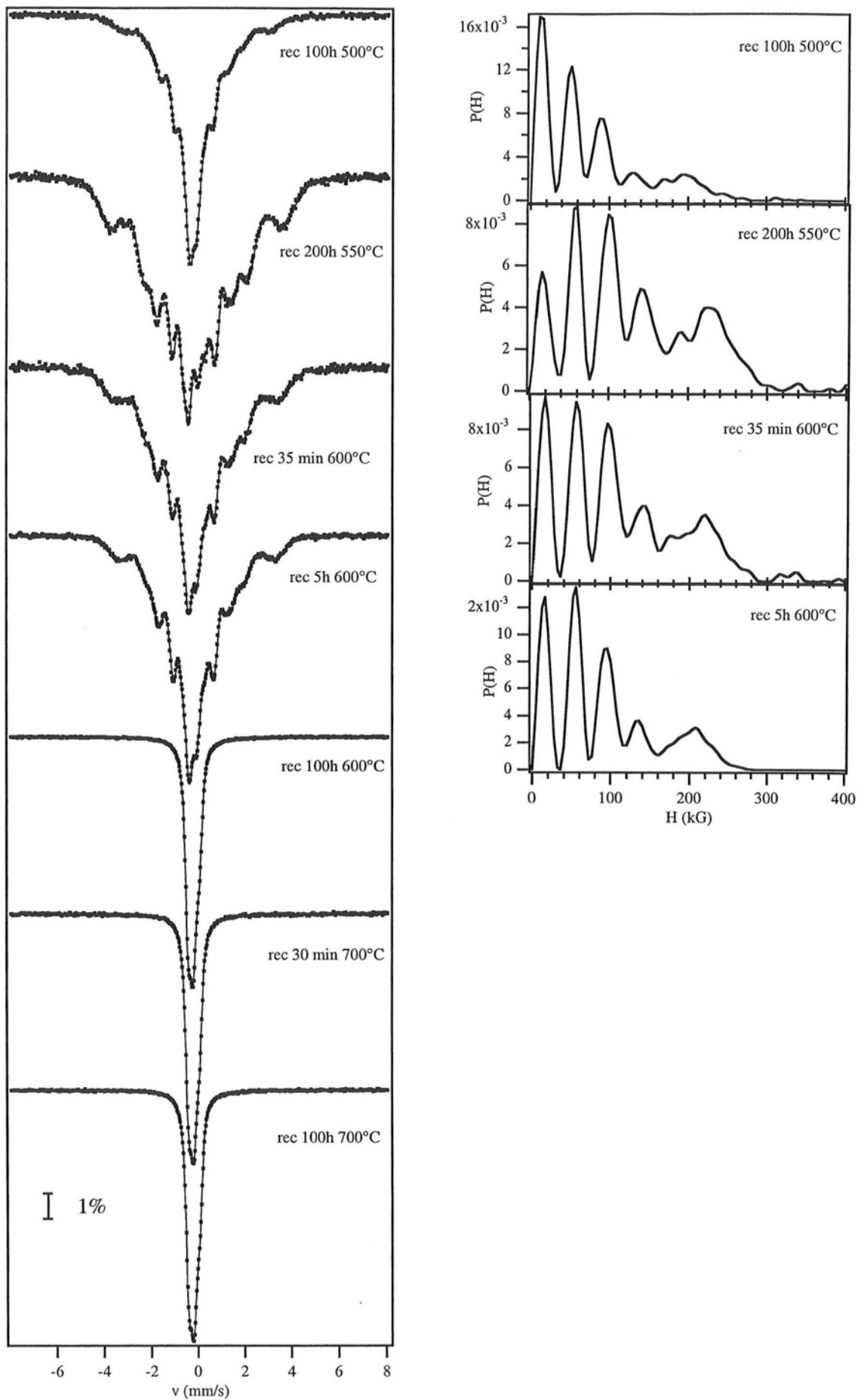


Figure IV-21 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à la température ambiante et distributions de champ hyperfin d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits de 500°C à 700°C

recuit	$\langle H \rangle$ (kG) $\pm 2$	$\langle H \rangle_{\text{red}}$ (kG) $\pm 2$
non recuit	113	143
1h 450°C	108	137
2h 450°C	102	131
4h 450°C	94	124
8h 450°C	86	116
24h 450°C	76	110
1176h 450°C	72	100
100h 500°C	78	108
200h 550°C	131	146
35 min 600°C	111	133
5 h 600°C	91	114

Au court du recuit à 450°C, le champ hyperfin moyen réduit ( $\langle H \rangle_{\text{red}}$ ) diminue en accord avec une mise en ordre de l'alliage<sup>33</sup>. Les  $\langle H \rangle_{\text{red}}$  des alliages recuits 1176h à 450°C, 100h à 500°C et 5h à 600°C sont à peu près égaux et les degrés d'ordre déduits de la diffraction des neutrons le sont également (respectivement 0,72, 0,755 et 0,75). En revanche,  $\langle H \rangle_{\text{red}}$  de l'alliage recuit à 550°C est de l'ordre de  $\langle H \rangle_{\text{red}}$  du mélange non recuit alors que le spectre Mössbauer fait clairement apparaître une mise en ordre. Ce champ hyperfin élevé est dû à une contribution importante autour de 215 kG. Cette composante est plus faible pour les autres alliages et plus décalée vers les petits champs. Il s'agit probablement, comme nous l'avons évoqué précédemment, de la contribution des atomes de fer en anti-site. Nous discuterons cette contribution au paragraphe V.6.2

#### IV.5.1.2 - Fe<sub>0.37</sub>V<sub>0.63</sub>

L'alliage est paramagnétique à la température ambiante, qu'il soit désordonné ou ordonné. Nous avons enregistré à 5K le spectre Mössbauer de l'alliage recuit 1176h à 450°C (Figure IV-22). La comparaison avec des spectres Mössbauer d'alliages Fe<sub>0.40</sub>V<sub>0.60</sub> et Fe<sub>0.35</sub>V<sub>0.65</sub> "classiques"<sup>33</sup> confirme la mise en ordre (Figure IV-23). Le spectre Mössbauer d'un alliage désordonné indique un champ magnétique hyperfin moyen plus important que celui d'un alliage ordonné.

#### IV.5.1.3 - Fe<sub>0.78</sub>V<sub>0.22</sub>

Les spectres Mössbauer à la température ambiante, ainsi que les distributions de champ hyperfin, des alliages non recuits et recuits de 450°C à 600°C sont présentés figure IV-24.

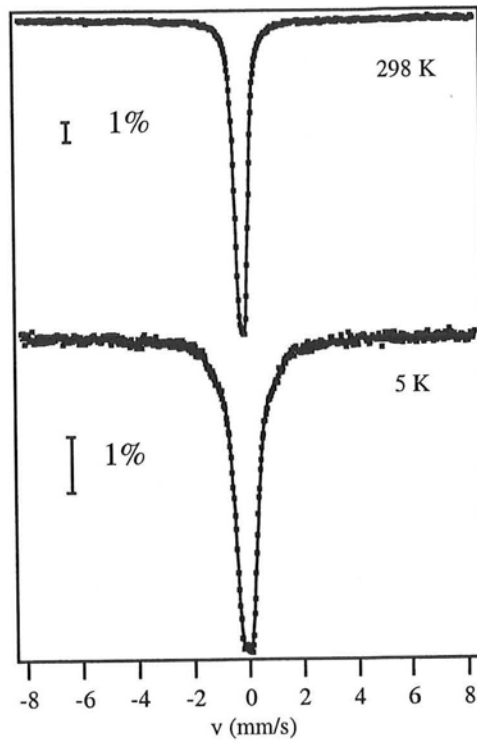


Figure IV-22 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ , à la température ambiante et à 5 K, d'un alliage  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  recuit 1176h 450°C

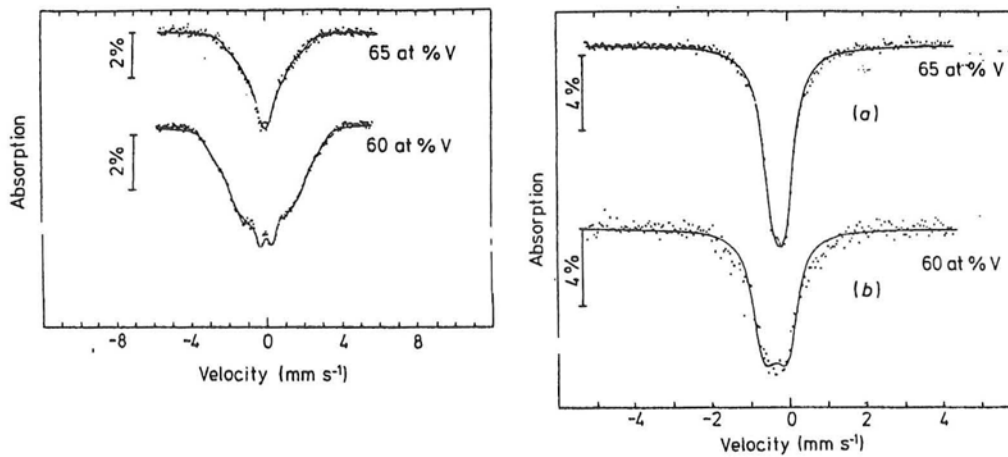


Figure IV-23 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ , à 5 K, d'alliages  $\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.65}$  et  $\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.60}$  « classiques » désordonnés (gauche) et ordonnés (droite)<sup>33</sup>

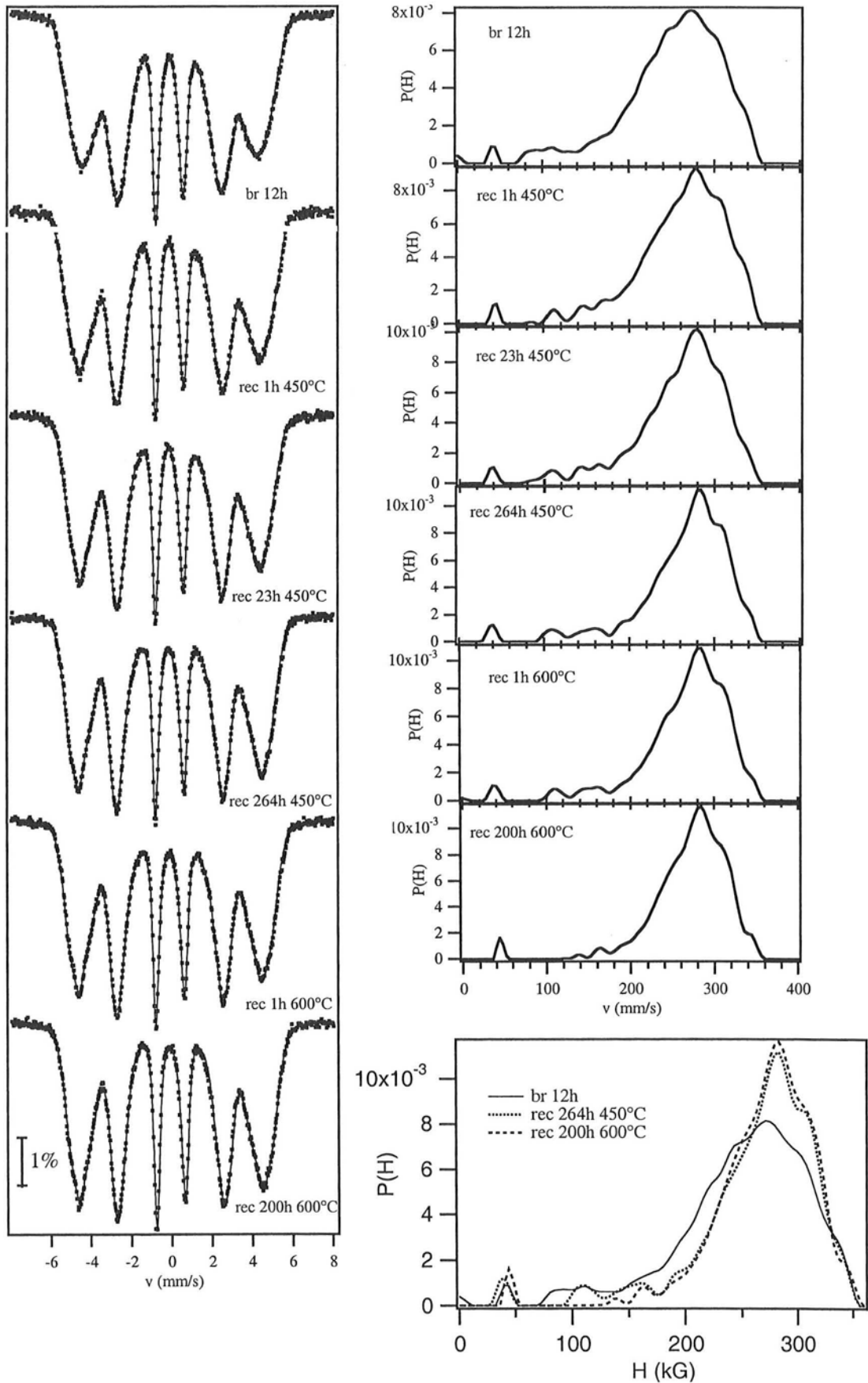


Figure IV-24 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à la température ambiante et distributions de champ hyperfin d'alliages  $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$  recuits de  $450^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$

Après un recuit de 264h à 450°C, la distribution de champ hyperfin s'est resserrée et légèrement décalée vers les champs élevés. Les distributions de champ hyperfin de l'alliage recuit à des températures plus élevées sont similaires à celle de l'alliage recuit 264h à 450°C.

Le grossissement des grains après un recuit de 264h à 450°C est faible (de 7 à 11 nm) et ne peut donc pas expliquer à lui seul la différence entre l'alliage non recuit et les alliages recuits. De plus, les distributions de champ hyperfin des alliages recuits à 450°C et 600°C sont semblables alors que le grossissement des grains est cette fois bien plus important (37,5 nm après 200h de recuit à 600°C).

La différence observée entre les alliages recuits et l'alliage non recuit pourrait être liée à des fluctuations d'ordre et de composition créées au cours de la mécanosynthèse. Les élévations de température locales mesurés lors du broyage sont au maximum de 400°C (c.f. chap.I). Or, à la composition  $Fe_{0,78}V_{0,22}$ , le diagramme d'équilibre métastable prévoit, à basse température, une démixtion en une phase désordonnée riche en fer et une phase ordonnée de composition proche de la composition équiatomique. Il se peut donc que le broyage stabilise des fluctuations d'ordre et de composition, comme nous l'avions suggéré au chapitre précédent.

## IV.5.2 - SIMULATION DE DISTRIBUTIONS DE CHAMP HYPERFIN

Afin de déterminer le degré d'ordre des alliages  $Fe_{0,53}V_{0,47}$  recuits à 450°C, nous avons simulé des distributions de champ hyperfin en faisant l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes mal placés. La première étape consiste à calculer les probabilités d'occupation des sites en fonction du degré d'ordre. Dans un second temps, nous avons calculé les champs hyperfins des atomes de fer en fonction de leur environnement local. Ces deux étapes sont réunies dans un même programme permettant ainsi la simulation de distributions de champ hyperfin en fonction du degré d'ordre et de la composition de l'alliage.

### IV.5.2.1 - PROBABILITÉS D'OCCUPATION DES SITES

Soit un alliage  $Fe_{0,5-\Delta x}V_{0,5+\Delta x}$  ( $-0,5 \leq \Delta x \leq 0,5$ ). On notera  $[ ]_{Fe}$  le sous-réseau du fer et  $[ ]_V$  le sous-réseau du vanadium. La concentration totale sur chaque sous-réseau est prise égale à 1 pour le calcul des probabilités des différents environnements.

Pour  $\Delta x < 0$ , on a :

$$[Fe_{1-t}V_t]_{Fe} [V_{1+2\Delta x-t}Fe_{t-2\Delta x}]_V$$

avec  $t=0$  lorsque l'ordre est parfait et  $t=0,5+\Delta x$  lorsque les atomes sont répartis de manière aléatoire.

Pour  $\Delta x > 0$ , on a :

$$[\text{Fe}_{1-2\Delta x-t} \text{V}_{2\Delta x+t}]_{\text{Fe}} [\text{V}_{1-t} \text{Fe}_t]_{\text{V}}$$

avec  $t=0$  lorsque l'ordre est parfait et  $t=0,5-\Delta x$  lorsque les atomes sont répartis de manière aléatoire.

Le paramètre d'ordre de Bragg est alors donné par :

$$S = 1 - 2|\Delta x| - 2t$$

Nous noterons par la suite  $\text{Fe}_{\text{Fe}}$  et  $\text{Fe}_{\text{V}}$  les concentrations en fer respectivement sur les sous-réseaux du fer et du vanadium. Les probabilités des configurations sont données par des distributions binomiales.

La probabilité qu'un atome de fer, sur le sous-réseau du fer, ait  $n_{\text{Fe}}$  atomes de fer en premiers voisins est donnée par :

$$P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, n_{\text{Fe}}\} = \frac{8!}{(8-n_{\text{Fe}})!n_{\text{Fe}}!} (\text{Fe}_{\text{V}})^{n_{\text{Fe}}} (1-\text{Fe}_{\text{V}})^{8-n_{\text{Fe}}}$$

La probabilité qu'un atome de fer, sur le sous-réseau du fer, ait  $m_{\text{Fe}}$  atomes de fer en seconds voisins est donnée par :

$$P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\} = \frac{6!}{(6-m_{\text{Fe}})!m_{\text{Fe}}!} (\text{Fe}_{\text{Fe}})^{m_{\text{Fe}}} (1-\text{Fe}_{\text{Fe}})^{6-m_{\text{Fe}}}$$

On aura, de la même façon, pour les atomes de fer sur le sous-réseau du vanadium :

$$P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, n_{\text{Fe}}\} = \frac{8!}{(8-n_{\text{Fe}})!n_{\text{Fe}}!} (\text{Fe}_{\text{Fe}})^{n_{\text{Fe}}} (1-\text{Fe}_{\text{Fe}})^{8-n_{\text{Fe}}}$$

$$P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, m_{\text{Fe}}\} = \frac{6!}{(6-m_{\text{Fe}})!m_{\text{Fe}}!} (\text{Fe}_{\text{V}})^{m_{\text{Fe}}} (1-\text{Fe}_{\text{V}})^{6-n_{\text{Fe}}}$$

La probabilité totale pour un atome de fer d'avoir  $n_{\text{Fe}}$  atomes de fer en premiers voisins et  $m_{\text{Fe}}$  atomes de fer en seconds voisins est donnée par :

$$P\{\text{Fe}, n_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\} = \frac{\text{Fe}_{\text{Fe}}}{1-2\Delta x} P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, n_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\} + \frac{\text{Fe}_{\text{V}}}{1-2\Delta x} P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, n_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\}$$

avec  $P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, n_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\} = P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, n_{\text{Fe}}\} P\{[\text{Fe}]_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\}$  et

$$P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, n_{\text{Fe}}, m_{\text{Fe}}\} = P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, n_{\text{Fe}}\} P\{[\text{Fe}]_{\text{V}}, m_{\text{Fe}}\}$$

#### IV.5.2.2 - CALCUL DE LA DISTRIBUTION DE CHAMP HYPERFIN

##### ♦ $Fe_{0.53}V_{0.47}$ ET $Fe_{0.37}V_{0.63}$

Afin de calculer le champ hyperfin des atomes de fer dans une configuration  $[Fe, n_{Fe}, m_{Fe}]$  donnée, nous avons utilisé un modèle proposé par Shiga et Nakamura<sup>33</sup>. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'amplitude du moment magnétique porté par un atome de fer est fonction du nombre d'atomes de fer en premiers voisins. Ils déterminent ainsi la relation suivante ( $0 \leq n_{Fe} \leq 8$ ) :

$$\mu_{Fe}(n_{Fe}) = \begin{cases} 0,233n_{Fe} & (n_{Fe} < 2,5) \\ 0,384 + 0,2597n_{Fe} & (n_{Fe} > 2,5) \end{cases}$$

Le champ magnétique hyperfin est calculé en considérant une relation empirique avec le moment magnétique du fer :

$$H(n_{Fe}, m_{Fe}) = 70\mu_{Fe}(n_{Fe}) + 6,3n_{Fe}\langle\mu_{Fe}\rangle + 5,3m_{Fe}\langle\mu_{Fe}\rangle$$

avec  $\langle\mu_{Fe}\rangle = \sum_{n_{Fe}} \mu_{Fe}(n_{Fe})P\{Fe, n_{Fe}\}$

$$\text{où } P\{Fe, n_{Fe}\} = \frac{Fe_{Fe}}{(1-2\Delta x)} P\{[Fe]_{Fe}, n_{Fe}\} + \frac{Fe_V}{(1-2\Delta x)} P\{[Fe]_V, n_{Fe}\}$$

La distribution de champ hyperfin est simulée par une somme de gaussiennes centrée sur les différentes valeurs  $H(n_{Fe}, m_{Fe})$ , de poids proportionnel à  $P(Fe, n_{Fe}, m_{Fe})$  et d'écart-type  $\sigma$  pris égal à 10 kG pour toutes les gaussiennes.

##### ♦ $Fe_{0.78}V_{0.22}$

Nous avons utilisé, pour le calcul du champ hyperfin, les données de Dubiel et Zinn<sup>35</sup> qui donnent de meilleurs résultats que celles de Shiga et Nakamura pour des alliages riches en fer. Le champ magnétique hyperfin d'un atome de fer dans une configuration  $[Fe, n_V, m_V]$  est donné par :

$$H(n_V, m_V) = H(0, 0, x) - 30,05n_V - 20,2m_V$$

où  $H(0, 0, x)$  est le champ hyperfin d'un atome de fer, dans un alliage  $Fe_{1-x}V_x$ , n'ayant pas d'atome de vanadium dans ses deux premières couches de coordination. La variation de  $H(0, 0, x)$  avec la composition est donnée au chapitre I (Figure I-21).

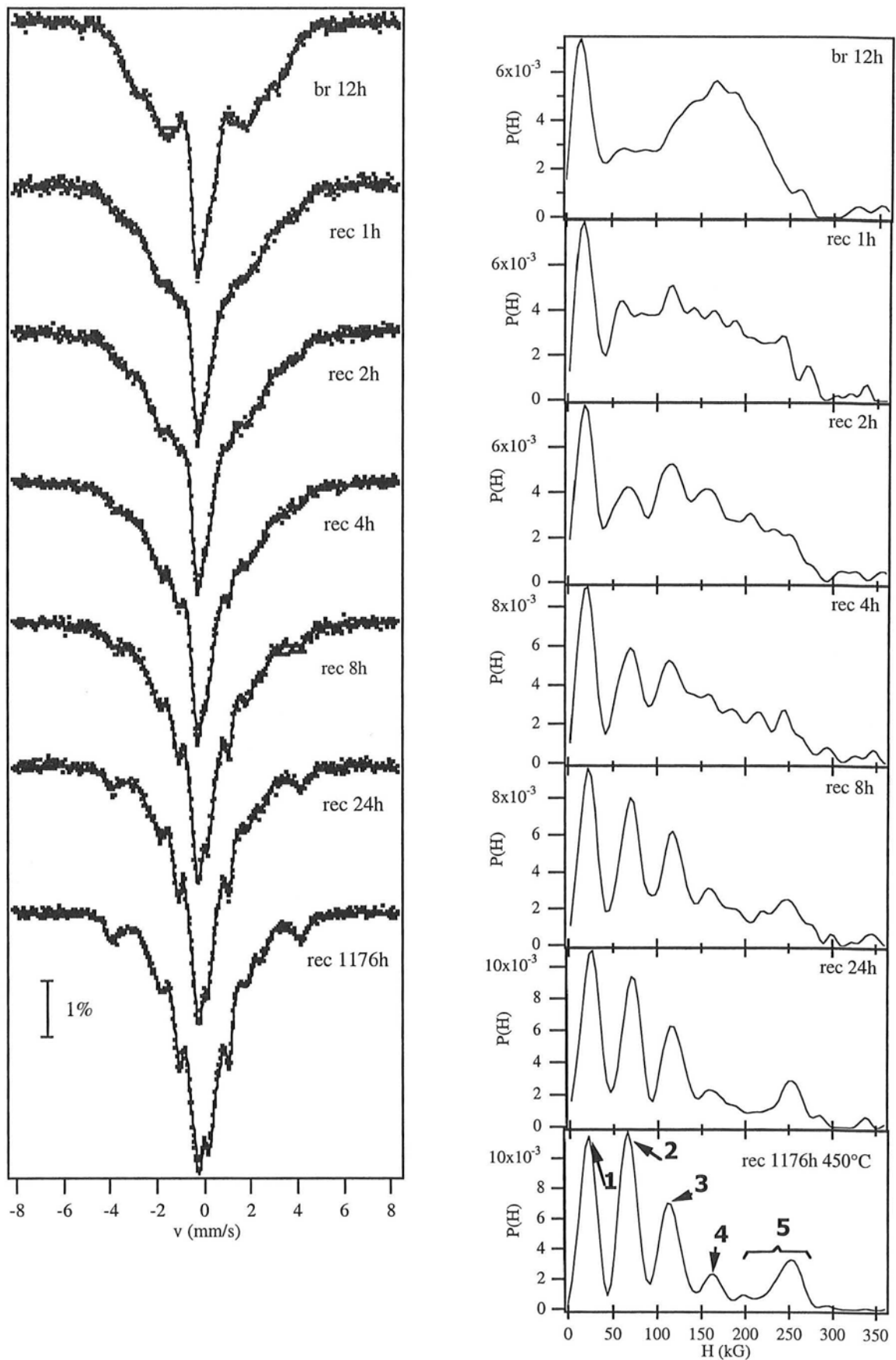


Figure IV-25 Spectres Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à 5K, et distributions de champ hyperfin, d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits à 450°C



### IV.5.2.3 - DÉTERMINATION DU DEGRÉ D'ORDRE

#### ◆ $Fe_{0.53}V_{0.47}$

Nous avons enregistré des spectres Mössbauer à 5 K afin d'améliorer la résolution des différentes contributions aux distributions de champ hyperfin (Figure IV-25). Nous avons reporté les spectres Mössbauer de Shiga et Nakamura pour des alliages à 40%at. et 50%at. de vanadium sur la figure IV-26. Le spectre du mélange  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  non recuit, montre une contribution paramagnétique que l'on ne retrouve pas sur leur spectre et que nous avons attribué à une phase amorphe. En revanche, le spectre du mélange recuit 1176h est semblable à celui de leur alliage  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  ordonné.

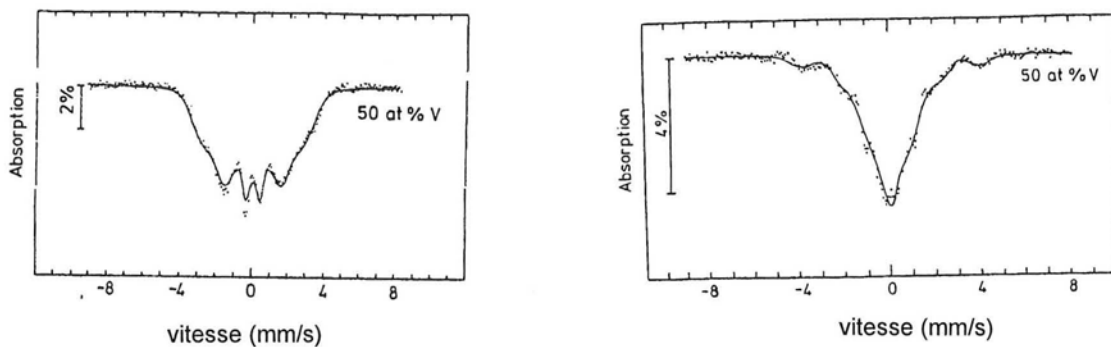


Figure IV-26 Spectres Mössbauer  $^{57}Fe$  à 5K d'un alliage « classique »  $Fe_{0.50}V_{0.50}$  désordonné (gauche) et ordonné (droite)<sup>33</sup>

Les distributions de champ hyperfin à 5 K présentent peu de différences avec les distributions à la température ambiante si ce n'est un décalage global vers les champs élevés et une diminution de l'intensité relative du pic 1. Cette diminution est probablement due à une surestimation de cette composante à la température ambiante en raison du recouvrement avec le pic 2.

Bien que la forme détaillée des distributions de champ hyperfin expérimentales ne soit pas très bien reproduite par la simulation, on peut identifier certaines contributions caractéristiques dont les positions relatives sont peu affectées par les imperfections du modèle (Figure IV-27). On retrouve les quatre pics, notés précédemment 1, 2, 3 et 4 et la large distribution (5), d'intensité plus faible, à champ plus élevé.

Une part des écarts observés provient du fait que cette simulation ne tient pas compte de la taille nanométrique des domaines ordonnés (pas de parois d'antiphase).

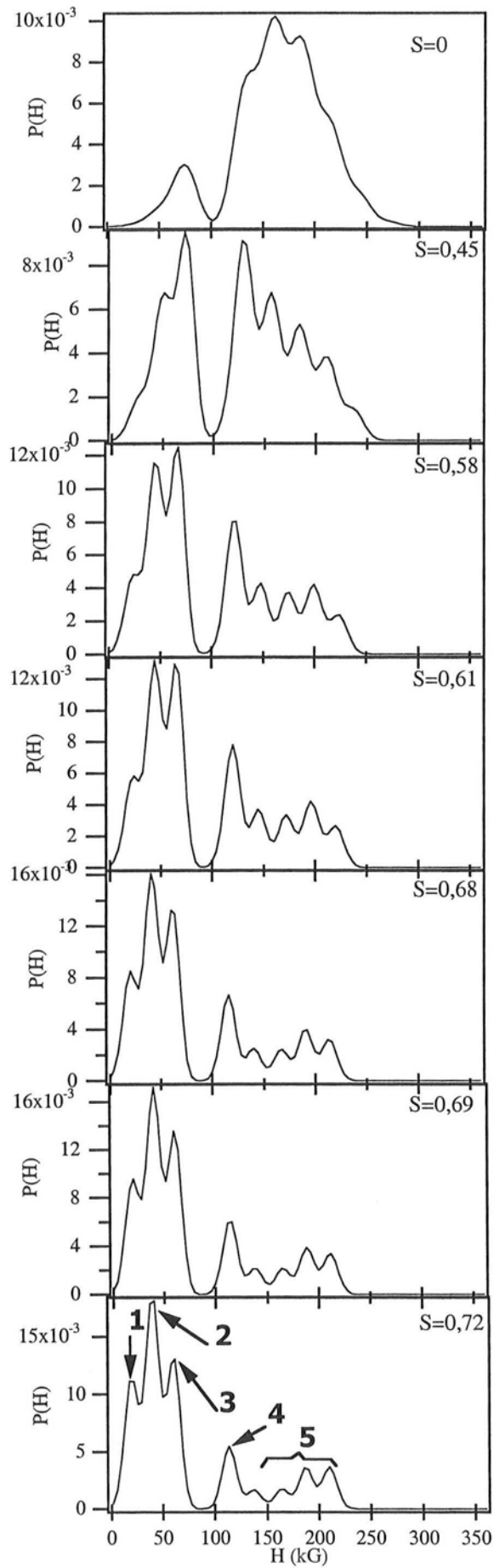


Figure IV-27 Distributions de champ hyperfin simulées d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits à  $450^\circ\text{C}$

Grâce à la simulation, nous avons pu déterminer l'origine de ces différents pics. Le plus facilement identifiable est le pic 2 dû majoritairement aux fer ayant 8 atomes de vanadium en premiers voisins et 0 ou 1 atomes de vanadium en second voisin (on notera ces environnements [Fe,8,0] et [Fe,8,1]). Il correspond donc au fer dans un environnement presque parfaitement ordonné jusqu'aux deuxièmes voisins. Ce résultat est tout à fait en accord avec l'augmentation de l'intensité de cette contribution avec le temps de recuit, et donc avec le degré d'ordre. Les autres composantes sont plus difficilement reconnaissables car elles sont la somme de plusieurs contributions. Néanmoins, nous pouvons confirmer que la composante 5 correspond bien aux atomes de fer entourés majoritairement d'atomes de fer et se trouvant donc en anti-site.

Afin de déterminer le paramètre d'ordre par comparaison entre les distributions simulées et expérimentales, nous avons utilisé l'intensité du pic 2, normalisée par rapport à la distribution de champ hyperfin moins le pic 1, ce dernier étant partiellement lié à l'amorphe. La figure IV-28 représente l'évolution, en fonction du degré d'ordre, de l'intensité normalisée de ce pic calculée à partir des simulations. Les intensités expérimentales permettent alors d'obtenir un degré d'ordre « Mössbauer ». Comme on peut le voir sur la figure IV-29, ce degré d'ordre est en bon accord avec le degré d'ordre déterminé par diffraction des neutrons

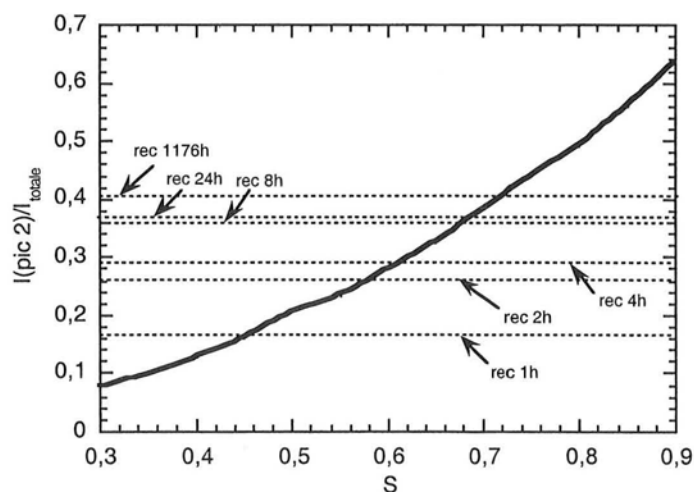


Figure IV-28 Variation de l'intensité normalisée du pic 2 de la distribution de champ hyperfin simulée en fonction du degré d'ordre (trait épais) et intensités normalisées expérimentales (traits pointillés)

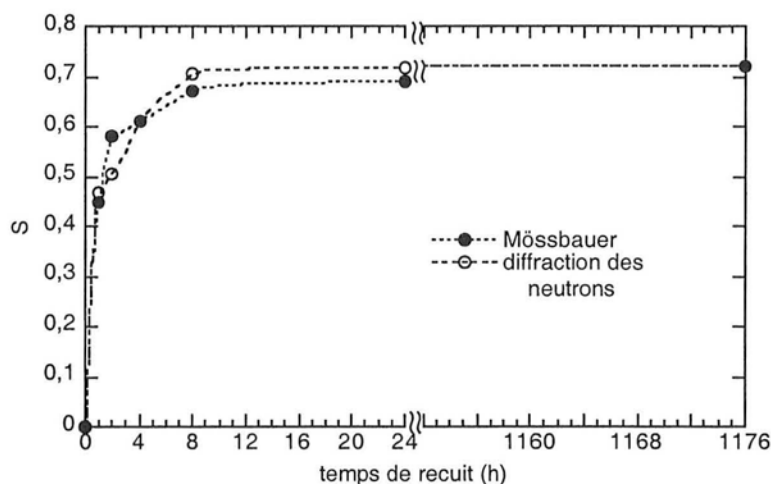


Figure IV-29 Evolution du degré d'ordre, déterminé à partir des spectres Mössbauer et à partir des diffractogrammes de neutrons, d'un alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  en fonction du temps de recuit à  $450^\circ\text{C}$

#### ◆ $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$

Nous avons reporté figure IV-30 la distribution de champ hyperfin à 5K de l'alliage  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  ainsi que les distributions simulées pour  $S=0$  et  $S=0,61$ , le paramètre d'ordre déterminé à partir de la diffraction des neutrons. La simulation pour  $S=0,61$  reproduit beaucoup mieux la distribution expérimentale que la simulation d'un alliage désordonné. Néanmoins, il n'est pas possible de déterminer le paramètre d'ordre à partir des distributions de champ hyperfin ni de mettre en évidence l'existence de deux phases. En effet, la composante à champ faible comprend probablement, comme pour l'alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$ , la contribution d'une phase amorphe. Si l'on ne considère pas ce pic à champ faible, l'intensité du reste de la distribution est alors trop faible pour pouvoir fournir une information sur le degré d'ordre.

#### ◆ $\text{Fe}_{0.78}\text{V}_{0.22}$

La forme générale des distributions de champ hyperfin des alliages recuits est assez bien reproduite par une simulation avec un degré d'ordre nul (Figure IV-31). Cependant, la distribution de champ hyperfin est peu perturbée par la mise en ordre jusqu'à  $S=0,22$ , la moitié du degré d'ordre maximum. Il serait donc difficile de détecter par spectrométrie Mössbauer, à cette composition, une mise en ordre dans le cas d'un alliage monophasé. Par contre, la démixtion en une phase A2 riche en fer et une phase B2 proche de la composition

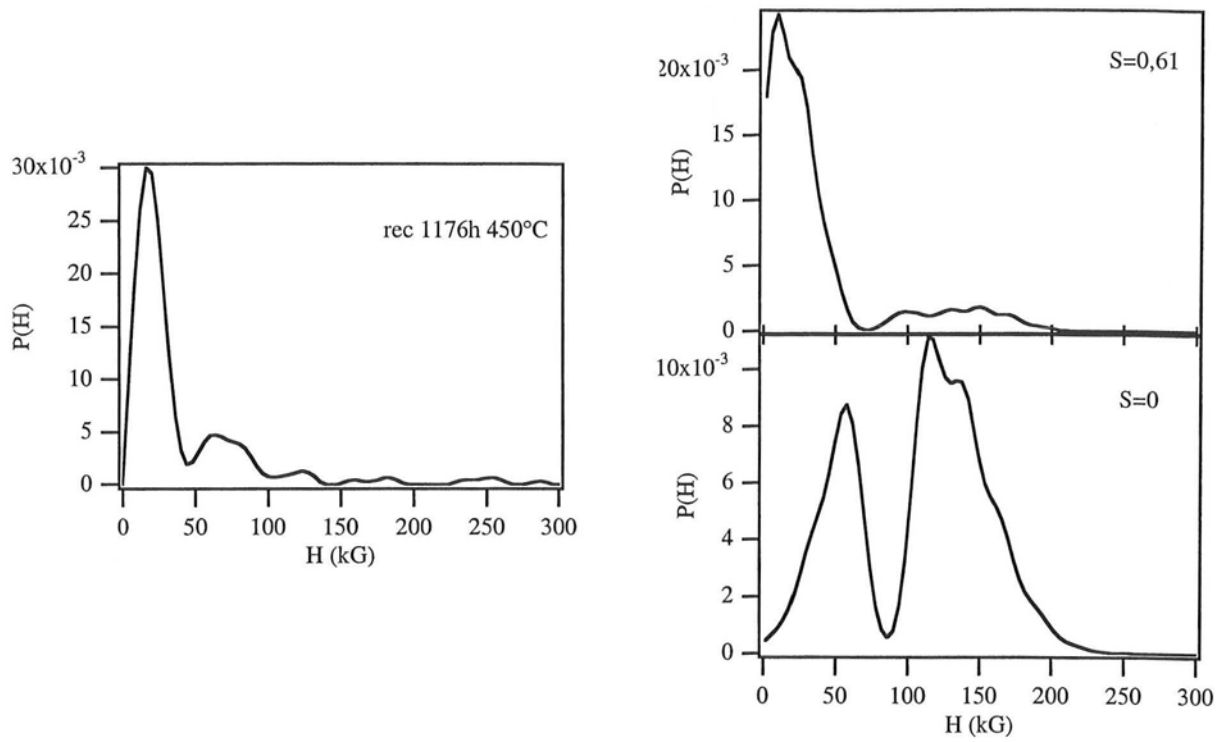


Figure IV-30 Distributions de champ hyperfin, expérimentale (gauche) et simulées (droite), d'alliages  $Fe_{0.37}V_{0.63}$

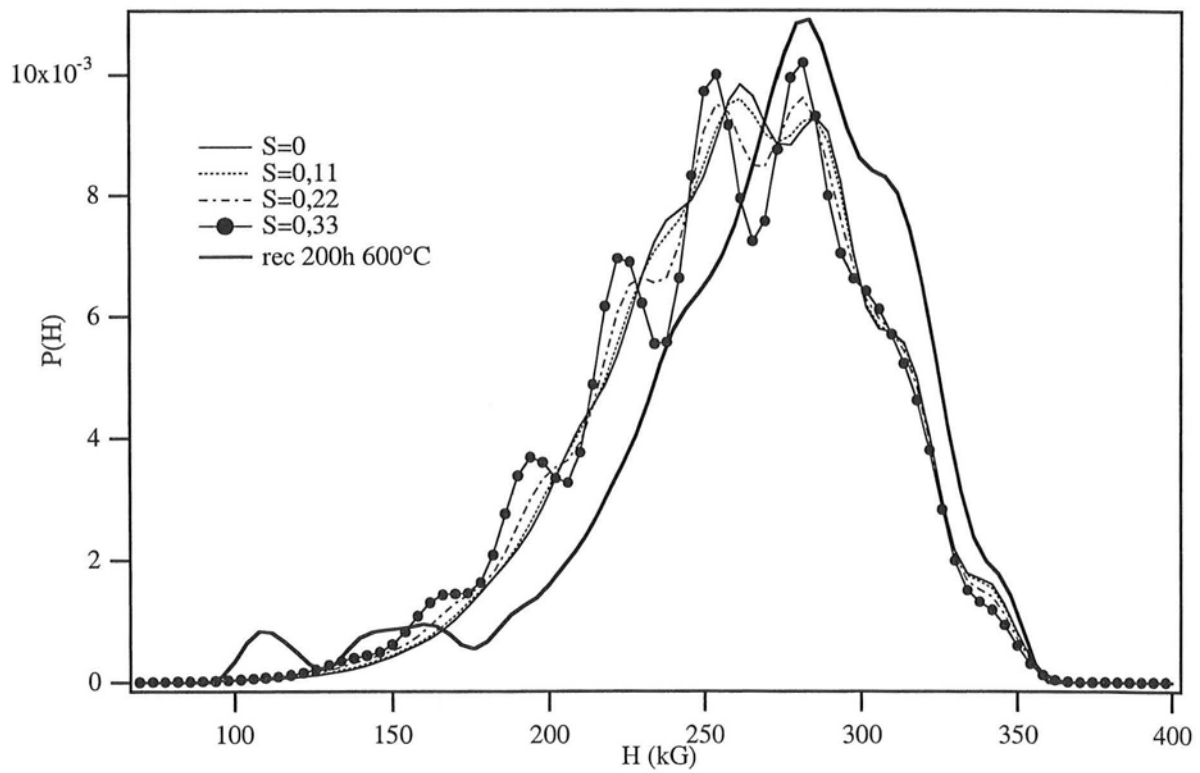


Figure IV-31 Distribution de champ hyperfin expérimentale (recuit 200h à 600°C) et simulées, d'un alliage  $Fe_{0.78}V_{0.22}$

équiatomique, comme prévu par le diagramme d'équilibre métastable, conduirait à une contribution aux champs faibles que l'on n'observe pas.

## IV.6 - DISCUSSION

### IV.6.1 - DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE MÉTASTABLE FE-V

Nous avons reporté sur le diagramme d'équilibre métastable calculé par Sanchez et al.<sup>13</sup> les résultats obtenus pour les quatre compositions  $Fe_{0.53}V_{0.47}$ ,  $Fe_{0.39}V_{0.61}$ ,  $Fe_{0.37}V_{0.63}$  et  $Fe_{0.78}V_{0.22}$  (Figure IV-32). Nos résultats, du côté riche en fer, sont en bon accord avec le diagramme en trait épais (calculé à partir des interactions de paires déduites du degré d'ordre à courte distance mesuré à 1200 °C) et avec le diagramme en trait fin (calculé à partir des interactions de paires déduites du degré d'ordre à courte distance mesuré à 860 °C), du côté riche vanadium.

Des recuits à des températures encore plus basses seraient nécessaires pour confirmer l'existence du domaine A2+B2 du côté riche en fer. Cependant, ces expériences sont difficilement réalisables en raison de la cinétique très lente à des températures inférieures à 450°C, même pour des alliages élaborés par mécanosynthèse.

### IV.6.2 - LES MÉCANISMES DE MISE EN ORDRE

#### IV.6.2.1 - $Fe_{0.53}V_{0.47}$

Nous avons reporté dans, le tableau ci-dessous, la température de recuit T, le rapport  $T/T_c$  (où  $T_c$  est la température de transition ordre-désordre déterminée par Seki et al.<sup>12</sup>), le degré d'ordre maximal de l'alliage à  $T=0K$  ( $S_{max}(0)$ ), le degré d'ordre maximal à  $T/T_c$  calculé à partir du modèle simple de Bragg-Williams (le détail du calcul est donné en annexe A.5) (Figure IV-33) et le degré d'ordre stationnaire que nous observons à  $T/T_c$ .

T (°C)	$T/T_c$	$S_{max}(0)$	$S_{calc}(T/T_c)$	$S_{exp}(T/T_c)$
450	0,52	0,94	0,92	0,72
500	0,58	"	0,89	0,755
550	0,63	"	0,865	0,62
600	0,69	"	0,82	0,75

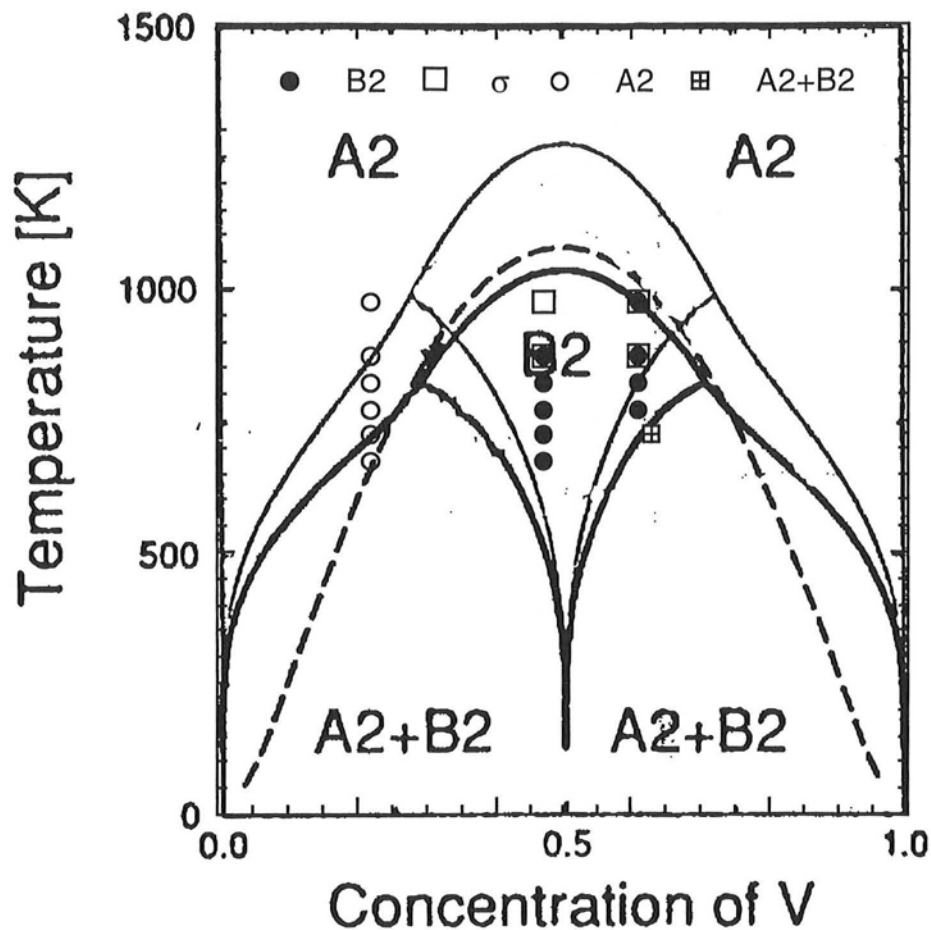


Figure IV-32 Diagramme de phase métastable Fe-V calculé<sup>12</sup> + résultats expérimentaux

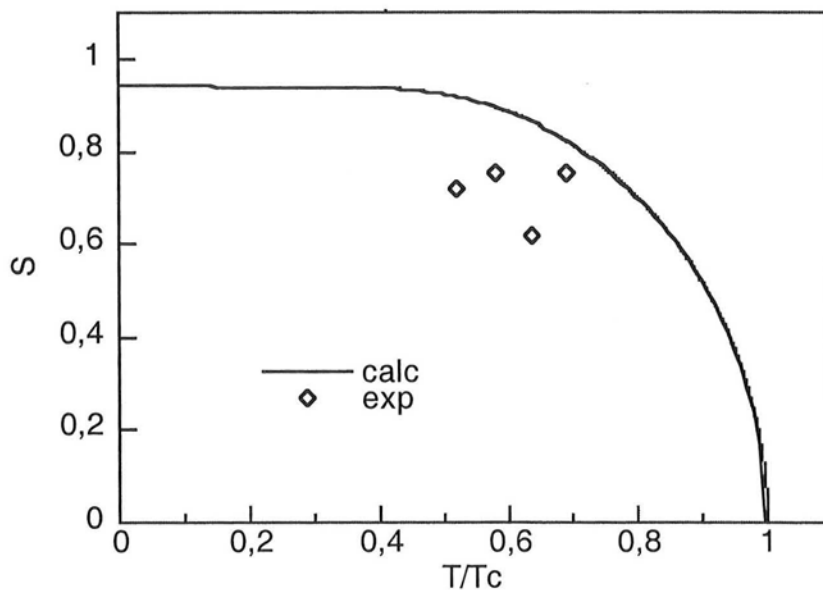


Figure IV-33 variation du paramètre d'ordre à longue distance d'un composé  $A_{0.53}B_{0.47}$  en fonction du rapport  $T/T_c$  (où  $T_c$  est la température de transition ordre-désordre) calculée par le modèle de Bragg-Williams. Les losanges représentent les paramètres d'ordre, expérimentaux, d'alliages  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  pour les durées de recuit les plus longues

La courbe de Bragg-Williams est prise ici comme une courbe donnant une variation typique de  $S(T)$  mais n'implique pas que nous supposons ce modèle valide dans notre cas. Il est seulement utilisé pour donner un ordre de grandeur raisonnable.

Les degrés d'ordre stationnaires que nous mesurons sont toujours inférieurs aux degrés d'ordre maximum calculés. De plus, on n'observe pas de diminution de  $S$  quand la température augmente.

Comme nous l'avons vu au paragraphe V.II, le recuit de composés à taille de grains nanométrique conduit fréquemment à une mise en ordre avec un degré d'ordre inférieur à celui d'un composé « classique » recuit dans les mêmes conditions. Dans le cas d'un composé  $\text{Fe}_{0.55}\text{V}_{0.45}$  présentant le même type de structure ordonnée que Fe-V (structure B2), Varin et al.<sup>20</sup> attribuent cette différence de degré d'ordre à la présence de défauts anti-site résiduels. Pour expliquer un tel comportement dans des nanoparticules  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (structure  $L1_2$ ), Herr et al.<sup>23</sup> suggèrent que la petite taille des particules peut entraîner une diminution de la probabilité qu'un germe de phase ordonnée ne se forme au sein de la particule. Cependant, il n'est pas dit que cet argument soit applicable au cas d'une mise en ordre  $A2 \rightarrow B2$  qui, contrairement à une mise en ordre  $A1 \rightarrow L1_2$ , peut se produire facilement de façon homogène.

Des simulations de Monte-Carlo de la mise en ordre de type  $A2 \rightarrow B2$  dans une solution solide AB équiatomique à taille de grain classique, font apparaître deux étapes (Figure IV-34)<sup>36</sup>:

- une étape de mise en ordre au cours de laquelle des petites régions ordonnées se forment dans une matrice désordonnée puis grossissent jusqu'à ce que la matrice désordonnée ait disparu laissant la place à des parois d'antiphase.

- une étape de coalescence des domaines ordonnés par migration des parois d'antiphase.

À la fin de la première étape, le degré d'ordre est inférieur au degré d'ordre maximum en raison de la grande densité de parois d'antiphase mais également en raison de la présence de défauts anti-sites en excès par rapport à la concentration d'équilibre. Ces défauts proviennent des débris laissés par la disparition de petits domaines ordonnés au sein de domaines plus gros en antiphase avec ces derniers (Figure IV-35). Ils sont ensuite éliminés par le passage de parois d'antiphase (mécanisme principal à basse température) et par diffusion de lacunes.

Cet excès de défauts peut expliquer que le degré d'ordre de notre alliage semble se stabiliser à une valeur inférieure à la valeur théorique et qu'il ne diminue pas avec la température. Les défauts sont tout d'abord éliminés principalement par la migration de parois antiphases, puis, lorsque les grains ne contiennent plus qu'un domaine ordonné, les défauts résiduels ne peuvent s'éliminer que par diffusion des lacunes. Cette diffusion est très lente à basse température, et particulièrement dans un composé ordonné où la migration d'une lacune



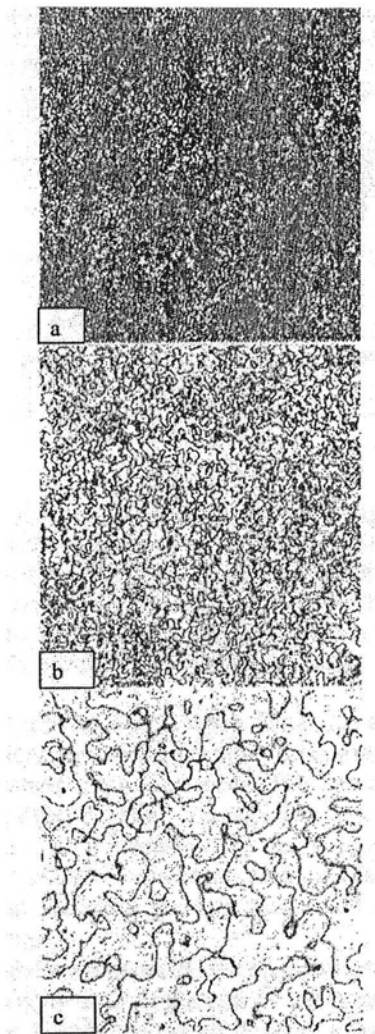


Figure IV-34 valeur absolue du degré d'ordre local d'un alliage B2  $A_{0.5}B_{0.5}$  pour  $T=0,362T_c$ . Les microstructures correspondent aux temps (a)  $t=3,3 \cdot 10^7$ , (b)  $t=3,1 \cdot 10^8$  et (c)  $t=6,9 \cdot 10^9$  (unité de temps arbitraire). Le carré du paramètre d'ordre local est représenté sur une échelle de gris de façon à ce que le noir et le blanc correspondent respectivement aux états totalement désordonné et totalement ordonné<sup>35</sup>

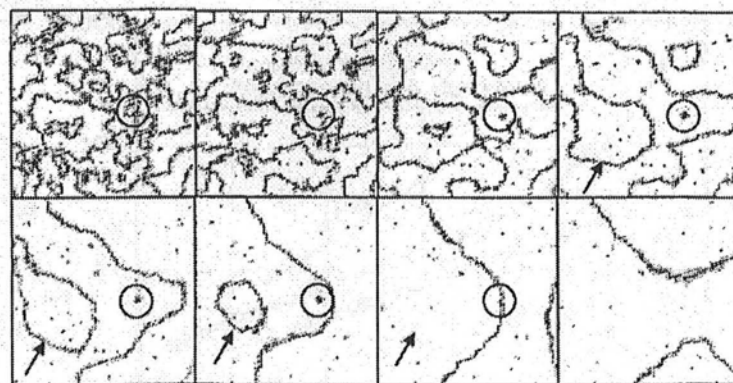


Figure IV-35 valeur absolue du degré d'ordre local d'un alliage B2  $A_{0.5}B_{0.5}$  pour  $T=0,362T_c$ . Le temps augmente de la gauche vers la droite et du haut vers le bas. On peut voir, dans la zone encadrée, la formation de désordre chimique, au sein d'un domaine ordonné, par disparition d'un domaine plus petit puis l'élimination partielle de ce désordre lorsqu'une paroi d'antiphase balaye la zone<sup>35</sup>.

nécessite le déplacement d'un atome sur le « mauvais » sous-réseau et est donc énergétiquement défavorable<sup>37</sup>. Le degré d'ordre semble alors se stabiliser à une valeur inférieure au degré d'ordre maximum. Lorsque l'on augmente la température de recuit, la concentration d'équilibre de défauts anti-sites augmente (effet thermodynamique) mais la mobilité atomique augmente également (effet cinétique). La combinaison de ces processus peut alors conduire, quand T augmente, soit à une augmentation de S, si la cinétique l'emporte, soit à une diminution de S, si la thermodynamique prédomine.

Nous avons reporté figure IV-36 l'évolution de la taille des domaines ordonnés, et des cristallites, de l'alliage recuit à 450°C et 600°C, en fonction du degré d'ordre.

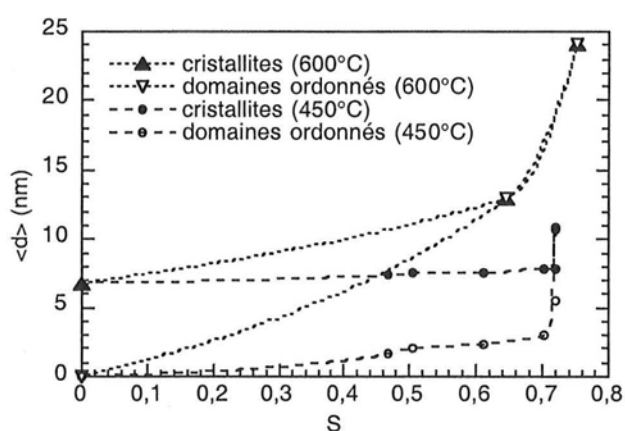


Figure IV-36 Variation, en fonction du degré d'ordre, de la taille des domaines ordonnés, et des cristallites, d'alliages  $\text{Fe}_{0,53}\text{V}_{0,47}$  recuits à 450°C et 600°C

À 450°C, la taille des domaines ordonnés augmente linéairement avec le paramètre d'ordre jusqu'à  $S \approx 0,7$  ( $\langle d \rangle \approx 4,1.S$ ). À partir de  $S \approx 0,7$ , la taille des domaines ordonnés rejoint celle des cristallites et le degré d'ordre se stabilise. En revanche, au cours du recuit à 600°C, le paramètre d'ordre continue à augmenter alors que les cristallites ne contiennent qu'un domaine ordonné. Ces deux comportements différents sont en accord avec les mécanismes mis en évidence par la modélisation. À 450°C, les défauts anti-sites résiduels sont éliminés principalement par la migration des parois d'antiphase. Lorsque les grains ne contiennent plus de parois d'antiphase (les grains sont entièrement ordonnés), une certaine concentration de défauts hors équilibre subsiste et conduit à un degré d'ordre inférieur au degré d'ordre maximum. Ces défauts sont sans doute progressivement éliminés par diffusion des lacunes, mais ce processus est extrêmement lent à basse température et l'on observe une stabilisation apparente de S. À 600°C, la mobilité atomique est beaucoup plus importante qu'à 450°C et l'élimination des défauts anti-sites résiduels par migration des lacunes est observable dans nos conditions de recuit et se traduit par une augmentation de S même lorsque les grains ne contiennent plus de parois d'antiphase.

La spectrométrie Mössbauer nous permet d'estimer la proportion d'atomes de fer « mal placés ». Comme nous l'avons vu, la contribution aux grands champs hyperfins, notée 5 sur les distributions, est directement liée à ces atomes mal placés. Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous l'intensité relative de cette composante prise entre  $H=160$  kG et  $H=300$  kG (à température ambiante et normalisée sans le pic 1) ainsi que son champ hyperfin moyen :

recuits	$f_5$	$\langle H \rangle_5$
non recuit	0,32	194
1h à 450°C	0,30	199
2h à 450°C	0,28	200
4h à 450°C	0,25	199
8 h 450°C	0,22	201
24 h 450°C	0,215	201
1176h à 450°C	0,19	196
100h à 500°C	0,215	199
200h à 550°C	0,37	219
35 min à 600°C	0,31	211
5 h 600°C	0,24	204

La fraction  $f_5$  diminue tout au long du recuit à 450°C sans évolution importante de  $\langle H \rangle_5$ . En revanche, après un recuit de 200h à 550°C et 35 min à 600°C, la fraction  $f_5$  est plus importante qu'après des recuit à 450°C et son champ moyen est plus élevé. Un recuit plus long à 600°C entraîne une diminution de  $f_5$  et de  $\langle H \rangle_5$ .

L'évolution de  $\langle H \rangle_5$  suggère que les environnements des atomes de fer en anti-sites, que l'on observe dans nos conditions de recuit, sont différents à 450 et 500°C et à 550 et 600°C. Aux températures plus élevées, les atomes de fer « mal placés » sont entourés de plus d'atomes de fer qu'aux basses températures.

On peut considérer de façon schématique plusieurs environnements pour ces atomes « mal placés » :

- (A) les parois d'antiphase, où les environnements locaux diffèrent selon la direction cristallographique de la paroi, mais le nombre d'atomes de vanadium en premier voisin est toujours supérieur à 0 et inférieur à 8.
- (B) les défauts anti-sites proprement dits où l'on a  $[Fe,0,8]$  dans un alliage de composition équiatomique parfaitement ordonné
- (C) une phase désordonnée où l'on a en moyenne  $[Fe,4,3]$

Les atomes en (B) auront un champ hyperfin plus élevé que les atomes en (A) et (C). Les atomes en (A) et (C) auront des champs hyperfins voisins.

La faible variation de  $\langle H \rangle_5$  au cours des recuit à 450°C et 500°C indique donc que les atomes encore mal placés après un long recuit sont probablement dans des vestiges de parois d'antiphase et pas véritablement en anti-site au sein d'une phase ordonnée. Un mécanisme tel que celui mis en évidence par la modélisation (*disparition de petits domaines au sein de domaines plus gros en antiphase*) peut conduire à la formation de ces résidus. La diminution de la fraction  $f_5$  au cours du recuit à 450°C indique, tout du moins en début de recuit, à la fois une mise en ordre de la phase désordonnée et l'élimination des parois d'antiphase.

La figure IV-37 représente l'évolution de  $f_5$  et de la taille des domaines ordonnés, des alliages recuits à 450°C, en fonction du degré d'ordre. Ces deux évolutions sont pratiquement linéaires jusqu'à  $S \approx 0,7$  (8 h de recuit), puis  $f_5$  et  $\langle d_o \rangle$  évoluent alors que  $S$  se stabilise. Nous pouvons donc en déduire que, à partir de 8h de recuit, la composante 5 est principalement liée aux atomes de fer dans les parois d'antiphase. La diffraction n'est pas, ou peu sensible, à ces parois et leur élimination n'entraîne donc pas d'évolution significative de  $S$ . En revanche, la spectrométrie Mössbauer apporte une information locale à laquelle les atomes aux parois contribuent autant que les atomes au sein des grains.

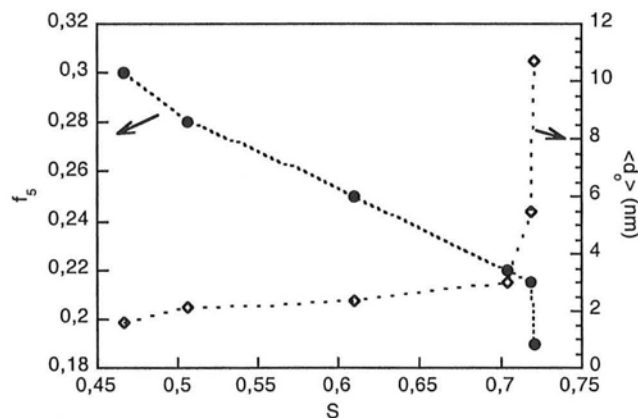


Figure IV-37 Evolution, en fonction du degré d'ordre, de la taille des domaines ordonnés et de la fraction  $f_5$  (atomes de fer « mal placés ») d'alliages  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuits à 450°C

Les atomes mal placés observés à 550°C et 600°C ont un champ moyen plus important que ceux à 450°C et 500°C et correspondent donc plutôt à des atomes en anti-site au sein d'une phase ordonnée. Leur concentration diminue entre 35 min et 5h de recuit à 600°C. Ces défauts anti-sites peuvent provenir du mécanisme de migration des lacunes évoqué précédemment. Une fois que les cristallites ne contiennent plus qu'un seul domaine ordonné, comme c'est le cas à 550°C et 600°C pour toutes les durées de recuit étudiées, les résidus de parois d'antiphase ne peuvent s'éliminer que par diffusion des lacunes à longue distance. Cette migration de lacune dans un composé ordonné conduit à la formation transitoire de défauts antisites. Ce mécanisme pourrait expliquer le degré d'ordre anormalement bas que l'on observe à 550°C. Des recuits plus longs

seraient nécessaires pour confirmer l'élimination progressive de ces défauts anti-sites telle qu'on l'observe à 600°C.

Nous avons vu, au paragraphe V.2, que la transition ordre-désordre pouvait être hétérogène (*transition du premier ordre : germination et croissance de la phase ordonnée*) ou homogène (*transition du second ordre*). Il est très difficile de discerner ces deux mécanismes car très rapidement (à la fin de l'étape de mise en ordre décrite précédemment), ils conduisent tous deux à la même microstructure : des petits domaines ordonnés séparés par des parois d'antiphase. De plus, comme le montre la simulation de Le Floc'h et al.<sup>36</sup> qui considère une mise en ordre du second ordre, la microstructure se développant initialement ne correspond pas à la microstructure théoriquement attendue pour une transformation homogène (*structure présentant des modulations d'ordre périodique à longue distance*) mais ressemble beaucoup à une microstructure créée par germination-croissance. La différence, en début de recuit, entre les paramètres de maille liés aux pics de structure et de surstructure suggère l'existence de deux phases. Néanmoins, l'erreur sur le paramètre de maille de la phase ordonnée est importante en début de recuit en raison de la largeur des pics et de leur faible intensité. Des observations en microscopie électronique à haute résolution et/ou des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles pourraient fournir des informations plus précises sur ce mécanisme de mise en ordre.

#### IV.6.2.2 - $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$

Lors du recuit à 450°C de cet alliage, on remarque une différence importante entre les paramètres de maille déduits des pics de structure et des pics de surstructure ainsi qu'entre la taille de cristallite et la taille des domaines ordonnés. Les paramètres de maille évoluent jusqu'à environ 100-200h de recuit puis se stabilisent et présentent encore une différence de 0,001 nm après 1176h de recuit. Les tailles des domaines ordonnés augmentent rapidement en début de recuit puis augmentent lentement, avec la taille des cristallites. Après 1176h de recuit, les domaines ordonnés sont toujours plus petits que les cristallites. Ces deux observations suggèrent l'existence de deux phases, une phase ordonnée et une phase désordonnée. La différence entre les paramètres de maille peut être due à la fois à la différence de degré d'ordre et à des compositions différentes. Le diagramme de phase métastable calculé par Sanchez et al.<sup>13</sup> prévoit l'existence d'un domaine biphasé avec une phase ordonnée plus riche en fer (57~60 %at.V) que la phase désordonnée (75~85%at.V). Une telle microstructure est également observée lors de simulations de Monte Carlo de mise en ordre de type  $A_2 \Rightarrow B_2$  dans des

solutions solides  $A_xB_{1-x}$  non stœchiométriques (Figure IV-38)<sup>38</sup>.

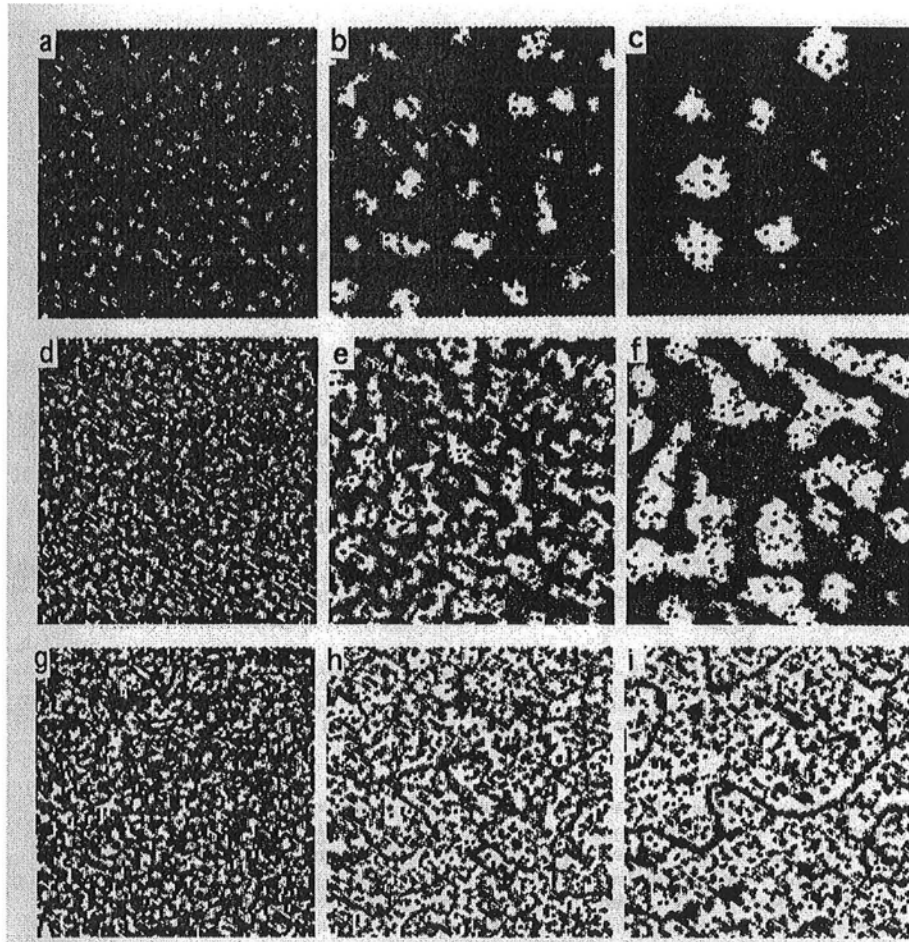


Figure IV-38 valeur absolue du degré d'ordre local d'alliages  $A_{1-x}B_x$  ( $T=348$  K). Les phases A2 et B2 apparaissent respectivement en foncé et blanc. Les microstructures correspondent à  $x=0,1$  (a)  $t=1,0 \cdot 10^8$ , (b)  $t=9,3 \cdot 10^9$ , (c)  $39,5 \cdot 10^9$ ;  $x=0,25$  (d)  $t=6,8 \cdot 10^8$ , (e)  $t=1,8 \cdot 10^9$ , (f)  $t=33 \cdot 10^9$ ;  $x=0,4$  (g)  $t=1,1 \cdot 10^6$ , (h)  $t=9,6 \cdot 10^8$ , (i)  $t=1,9 \cdot 10^9$  (unité de temps arbitraire)<sup>37</sup>

La tableau ci-dessous présente, comme pour l'alliage  $Fe_{0.53}V_{0.47}$ , les valeurs de  $T/T_c$ ,  $S$  (à  $T=0K$ ) et  $S(T/T_c)$  calculé et mesuré :

T (°C)	$T/T_c$	S(0)	$S_{calc}(T/T_c)$	$S_{exp}(T/T_c)$
450	0,57	0,74	0,715	0,61
500	0,61	0,78	0,74	0,52
600	0,73	0,78	0,675	0,67
700	0,86	0,78	0,53	0,665

À 450°C, l'alliage est biphasé et le degré d'ordre que l'on obtient est un degré d'ordre moyen que l'on ne peut pas comparer à celui d'un alliage monophasé.

En revanche, à 500°C l'alliage est monophasé et son degré d'ordre est inférieur au degré d'ordre calculé par la méthode de Bragg-Williams. La raison de cette différence peut être la même que dans le cas de l'alliage  $Fe_{0.53}V_{0.47}$  : la subsistance de débris de parois d'antiphase s'éliminant difficilement à cette température.

Le degré d'ordre de l'alliage recuit 200h à 600 °C est sensiblement le même que celui prédit par le calcul. Comme dans le cas de l'alliage  $Fe_{0.53}V_{0.47}$ , on observe une augmentation de ce degré d'ordre avec le temps de recuit alors que les domaines ordonnés sont de la taille des cristallites après seulement 30 minutes (Figure V-15). Cette évolution confirme l'hypothèse de l'élimination des défauts résiduels par migration de lacune lorsque la température est suffisamment élevée.

Le degré d'ordre de l'alliage recuit à 700°C est supérieur au degré d'ordre calculé. Cette différence exprime probablement la limitation du modèle de Bragg-Williams lorsque l'on s'éloigne de la composition équiatomique. Si la transition n'est pas du second ordre mais du premier ordre, comme le suggère l'alliage biphasé obtenu à 450°C, la variation de S avec T peut présenter une brusque discontinuité à  $T=T_c$  et pas une variation continue telle que nous l'avons calculée. Ce type d'évolution conduirait à un paramètre d'ordre à 700 °C supérieur à celui obtenu par notre calcul. Il est néanmoins difficile de déterminer expérimentalement la courbe  $S=f(T)$  lorsque T est proche de  $T_c$  en raison de la formation rapide de la phase  $\sigma$ .

## IV.7 - CONCLUSION

Grâce à l'accélération de la diffusion atomique dans des alliages élaborés par mécanosynthèse, par rapport aux alliages "classiques", nous avons pu étudier la transformation ordre-désordre dans le système Fe-V entre 450°C et 700°C.

Le degré d'ordre stationnaire, déterminé par diffraction des neutrons, d'un alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  recuit à 450°C est significativement inférieur au degré d'ordre prédit par le modèle de Bragg-Williams. Comme le suggèrent des simulations récentes<sup>36</sup>, cette mise en ordre incomplète peut être due à des débris de parois d'antiphase, laissés par la disparition de petits domaines ordonnés au sein de domaines plus gros, et dont l'élimination est difficile à basse température. À plus haute température (550°C et 600°C), la spectrométrie Mössbauer fait apparaître une concentration élevée d'atomes de fer en anti-sites qui diminue au cours du recuit (600°C). Ces défauts peuvent provenir de l'élimination des résidus de parois d'antiphase par migration de lacunes à longue distance. Ce mécanisme n'est pas effectif à basse température, car il nécessite une énergie d'activation importante dans une phase ordonnée, mais il peut l'être à plus haute température.

D'après nos observations par diffraction des neutrons, la mise en ordre de l'alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  à 450°C est plutôt de type hétérogène (*germination et croissance d'une phase ordonnée au sein d'une matrice désordonnée*). Néanmoins, des observations par d'autres techniques de caractérisation (microscopie électronique à haute résolution, diffusion des neutrons aux petits angles ...) seraient nécessaires à la confirmation de ce mécanisme.

Enfin, nous avons confirmé l'existence, à 450°C, d'un domaine biphasé A2+B2 prévu par la théorie<sup>13</sup> lorsque l'on s'éloigne de la composition équiatomique ( $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$ ). Le degré d'ordre élevé observé à 700°C, alors que l'on se trouve très près de la température de transition ordre-désordre ( $T/T_c=0,86$ ), suggère également que la transformation est du premier ordre à cette composition.



## RÉFÉRENCES

---

- 1** V.V. Boldyrev, *Mat. Sci. For.* **269-272** (1998) 227
- 2** F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein et J.C. Niepce, *Acta. Mater.* **47** (1999) 619
- 3** Ch. Gras, F. Charlot, E. Gaffet, F. Bernard et J.C. Niepce, *Acta. Mater.* **47** (1999) 2113
- 4** R.W. Cahn, « *Physics of new materials* » Ed. F.E. Fujita (1998) 182
- 5** O. Dimitrov, « *Intermetallic compounds. 1-Principles* » Ed. J.H. Westbrook et R.L. Fleischer (1995) 771
- 6** B. Fultz, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 9805
- 7** M. Athènes, P. Bellon, G. Martin et F. Haider, *Acta. Mater.* **44** (1996) 4739
- 8** M. Porta et T. Castan, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 166
- 9** D. Floc'h, P. Bellon et M. Athènes, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 3142
- 10** R.J. Chandross et D.P. Shoemaker, *J. Phys. Soc. Jap. Suppl. B-III* **17** (1962) 16
- 11** I. Mirebeau, M.C. Cadeville, G. Parette et I.A. Campbell, *J. Phys. F : Met. Phys.* **12** (1982) 25
- 12** J.I. Seki, M. Hagiwara et T. Suzuki, *J. Mater. Sci.* **14** (1979) 2404
- 13** J.M. Sanchez, M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes et G. Inden, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 8958
- 14** H. Bakker, G.F. Zhou et H. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **39** (1995) 159
- 15** G. Le Caër, P. Delcroix, B. Malaman, R. Welter, B. Fultz et E. Ressouche, *Mater. Sci. For.* **235-238** (1997) 583
- 16** P. Pochet, E. Tominez, L. Chaffron et G. Martin, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4006
- 17** G. Martin, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1424
- 18** G. Martin et P. Bellon, *Sol. St. Phys.* **50** (1997) 189
- 19** M. Abdellaoui, C. Djega-Mariadassou et E. Gaffet, *J. All. Comp.* **259** (1997) 241
- 20** R.A. Varin, J. Bystrzycki et A. Celka, *Intermet.* **7** (1999) 917
- 21** S. Gialanella, X. Amils, M.D. Barò, P. Delcroix, G. Le Caër, L. Lutteroti et S. Surinach, *Acta. Mater.* **46** (1998) 3305
- 22** K. Reinmann et H.E. Schaefer, *Nanostruc. Mater.* **12** (1999) 633
- 23** U. Herr, M. Pollack, D.L. Olynick, J.M. Gibson et R.S. Averback, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **398** (1996) 575
- 24** J.F.M. Borges, M.I. da Costa Jr et J.B.M. da Cunha, *J. Phys. : Condens. Matter* **12** (2000) 5617
- 25** V. Pierron-Bohnes, C. Leroux, J.P. Ambroise, A. Menelle et P. Bastie, *Phys. Stat. Sol. (a)* **116** (1989) 529
- 26** Fullprof, J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Grenoble*
- 27** M.V. Nevitt et T. Aldred, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 463
- 28** J.C. Krause, J. Schaf, M.I. da Costa Jr. et C. Paduani, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6196
- 29** R. Cahn, *Intermet.* **7** (1999) 1089
- 30** T. Naohara et K. Shinohara, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **28** (1987) 273

- 31** M.B.F. Costa, Thèse de Physique *Physique expérimentale*, Coimbra (1998)
- 32** J.C. Krause, J. Schaf, M.I. da Costa Jr. et C. Paduani, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 6196
- 33** M. Shiga et Y. Nakamura, *J. Phys. F : Metal. Phys.* **8** (1978) 177
- 34** Y. Sumitomo, T. Moriya, H. Ino et F.E. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn* **35** (1973) 461
- 35** S.M. Dubiel et W. Zinn, *J. Magn. Magn. Mater.* **37** (1983) 237
- 36** D. Le Floch, P. Bellon et M. Athènes, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 3142
- 37** R.W. Cahn, « *Diffusion in Ordered Alloys* », Ed. B. Fultz, R.W. Cahn et D. Gupta (1993) 125
- 38** M. Athènes, P. Bellon, G. Martin et F. Haider, *Acta. Mater.* **44** (1996) 4739

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

---

Le mélange des éléments lors de la mécanosynthèse est un processus complexe et encore mal compris, en particulier dans le cas de systèmes normalement immiscibles. Comment, par broyage, est-il possible de forcer la solubilité ? De nombreux mécanismes ont été proposés pour répondre à cette question, mais les confirmations expérimentales font encore défaut.

Afin d'améliorer la compréhension de ces mécanismes, nous avons caractérisé l'évolution tout au long du broyage de mélanges de poudres Fe-X (X=Cr,Mn,V,Mo) grâce à différentes techniques permettant une « vision » allant de l'échelle de la particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique. Les systèmes étudiés ont été choisis pour leurs différents comportements : tendance à la démixtion (Fe-Cr), tendance au mélange (Fe-Mn), tendance à la mise en ordre (Fe-V) et tendance à l'amorphisation (Fe-Mo). Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence de ces tendances « naturelles » sur le processus de mélange par mécanosynthèse. Ces systèmes, ainsi que les compositions des mélanges, ont également été sélectionnés afin de tirer le meilleur parti des techniques de caractérisation telles que la diffraction des neutrons, la spectrométrie Mössbauer et les mesures d'aimantation et de susceptibilité.

Nous avons défini un temps de « mélange chimique » ( $t_{mc}$ ) qui correspond au temps minimum nécessaire pour que chaque particule de poudre atteigne une composition moyenne égale à la composition nominale du mélange. Ce temps, déterminé par analyse à la microsonde sur un échantillonnage d'une vingtaine de particules, est autour de 3-4 heures (dans nos conditions de broyage) pour tous les systèmes étudiés. Un pré-broyage des poudres élémentaires de départ entraîne, dans le système Fe-Cr, un ralentissement de la cinétique de « mélange chimique » ( $t_{mc} \approx 8-10h$ ). Ce résultat confirme l'influence des propriétés mécaniques de la poudre sur le transfert d'énergie des billes aux particules de poudre (Choulier et al.) et surtout sur l'échange de matière entre les particules. Cet échange implique des mécanismes de fracture et soudage dont l'importance relative et la nature dépendent du taux d'écroutissage de la poudre et donc du temps de broyage. La différence entre les morphologies internes des particules de poudre, en début de broyage, lorsque les poudres initiales sont pré-broyées (morphologie globulaire) et lorsqu'elles ne le sont pas (morphologie lamellaire) souligne encore cette évolution du mode de mélange au cours du processus de mécanosynthèse.

Des interfaces rugueuses, entre des zones chimiquement hétérogènes, ont été mises en évidence, par spectrométrie Mössbauer, au cours du broyage des mélanges Fe-Cr et Fe-V. Elles n'apparaissent pas lorsque les poudres élémentaires sont pré-broyées, ou lorsqu'elles sont naturellement fragiles (système Fe-Mn), et présentent donc une microstructure

globulaire. Nous les avons attribuées à la microstructure lamellaire, qui se perpétue jusqu'à l'échelle nanométrique, et au mécanisme de mélange des éléments, impliquant éventuellement une diffusion atomique au cœur des dislocations selon le mécanisme de Schwarz.

Le temps de « mélange chimique » ( $t_{mc}$ ) ne correspond pas nécessairement au temps mis par le système pour atteindre son état stationnaire ( $t_f$ ). Dans le cas du mélange de poudres  $Fe_{0,28}Mn_{0,72}$ , pour lequel le broyage et l'évolution thermodynamique du système conduisent tous deux au mélange des éléments,  $t_{mc}$  et  $t_f$  sont très proches. En revanche, le mélange de poudres  $Fe_{0,30}Cr_{0,70}$ , qui présente une tendance à la démixtion, évolue jusqu'à une douzaine d'heures de broyage alors que chaque particule de poudre a comme composition la composition nominale après seulement 3-4 heures. Un tel comportement implique l'action de processus antagonistes : un processus de mélange forcé par le broyage et un processus thermodynamique de démixtion. Ces mécanismes doivent être pris en compte dans la modélisation de la mécanosynthèse dans des alliages, comme doit l'être la "relaxation" qui se produit dans les particules de poudre entre deux chocs (J. Foct). L'existence de cette compétition entre des sauts atomiques extérieurement forcés et des sauts thermiquement activés est confirmée par les états stationnaires des mélanges. Pour  $Fe_{0,28}Mn_{0,72}$ , il s'agit d'une solution solide, où les atomes sont répartis de manière aléatoire, alors que l'état stationnaire du mélange  $Fe_{0,30}Cr_{0,70}$  est caractérisé par des fluctuations de composition, détectées par des mesures d'aimantation et de susceptibilité, d'une amplitude d'environ 10%, à une échelle de 2 nm. Cette technique fait également apparaître des hétérogénéités de taille nanométrique dans un mélange  $Fe_{0,35}V_{0,65}$  broyé 15 h, mais leurs origines ne sont pas certaines (fluctuations d'ordre, démixtion par formation d'oxydes ou de nitrures, nanocristallisation d'amorphe ...). D'autres caractérisations de ces « nanostructures », par microscopie électronique à haute résolution, sonde atomique tomographique ou encore diffusion des neutrons aux petits angles, seraient nécessaires à une meilleure compréhension de leurs mécanismes de formation.

La mécanosynthèse de mélanges de poudres  $Fe_{0,30}Mo_{0,70}$  et  $Fe_{0,66}Mo_{0,34}$  conduit à la formation d'alliages amorphes. Cette amorphisation se produit vraisemblablement entre les zones riches en fer et les zones riches en molybdène par déstabilisation du réseau cristallin lorsque la solubilité de Mo dans Fe (ou Fe dans Mo) est forcée au-delà d'une certaine concentration (modèle d'Egami-Waseda). La formation des composés d'équilibre est rendue cinétiquement défavorable, par rapport à la formation d'une phase amorphe, en raison de l'asymétrie des facteurs de diffusion atomique des deux espèces. Les nombreux défauts, engendrés par le broyage, et la petite taille des grains peuvent également contribuer à favoriser l'amorphisation.

Comme nous l'avons vu au cours de cette étude, la mécanosynthèse permet l'obtention de matériaux nanocristallins. La grande densité de joints de grains et de défauts hors équilibre rend la diffusion des éléments beaucoup plus rapide dans ces structures que dans des matériaux « classiques ». Nous avons utilisé cet avantage afin d'étudier la transition ordre-désordre, entre 450°C et 700°C, dans des alliages Fe-V élaborés par mécanosynthèse.

Nos résultats font apparaître, dans le cas d'un alliage de composition  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$ , la stabilisation, à basse température, d'un degré d'ordre inférieur au degré d'ordre prédit par le modèle de Bragg-Williams. La persistance d'un désordre chimique hors équilibre, à 450°C, peut être expliquée par la présence de résidus de parois d'antiphase dont la formation a récemment été mise en évidence par une simulation de Monte-Carlo. Ces résidus s'éliminent difficilement à basse température car la mobilité atomique est faible. En revanche, à plus haute température, la mobilité atomique augmente et peut permettre l'élimination de ce désordre résiduel par migration de lacunes à longue distance. D'après nos observations par diffraction des neutrons, la mise en ordre de cet alliage à 450°C est plutôt de type hétérogène (*transition du premier ordre*). Une caractérisation par d'autres techniques serait cependant nécessaire à la confirmation de ce résultat.

Nous avons également mis en évidence, dans un alliage  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  recuit à 450°C, l'existence d'un domaine biphasé « phase ordonnée-phase désordonnée » prédit par le diagramme d'équilibre métastable théorique (Sanchez et al.) lorsque l'on s'éloigne de la composition équiatomique.

# **ANNEXES**

---

## A.1 - ÉLABORATION

La mécanosynthèse a été réalisée à partir de poudres d'éléments purs, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous, dans un broyeur planétaire Fritsch de type « Pulverisette 7 » (Figure A-1). Dans ce type de broyeur, les jarres tournent autour d'un axe vertical, en sens inverse du mouvement de rotation animant le plateau qui les porte. La vitesse de rotation des jarres est égale à deux fois la vitesse de rotation du plateau.

Élément	pureté	granulométrie
Fer	99,9+ %	< 10 $\mu\text{m}$
Vanadium	99,5 %	325 mesh (44 $\mu\text{m}$ )
Chrome	99+ %	200 mesh (74 $\mu\text{m}$ )
Manganèse	99+ %	325 mesh
Molybdène	99,95 %	< 10 $\mu\text{m}$

Une étude de la mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de fer et de chrome pré-broyées durant 8 h a également été réalisée. En raison de la contamination des poudres élémentaires par les matériaux de broyage (principalement du fer) lors du pré-broyage, la composition initiale du mélange a été fixée à 29%at. de fer au lieu de 30%at.. Nous noterons par la suite II-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub> le mélange de poudres pré-broyées alors que le mélange de poudres « brutes » sera noté I-Fe<sub>0,30</sub>Cr<sub>0,70</sub>.

Les conditions de broyage sont résumées dans le tableau ci-dessous. Afin de permettre le refroidissement de la jarre, le broyeur est programmé pour marquer une pause de 15 minutes toutes les 45 minutes.

jarres	matériau	acier X 155 Cr V Mo 12
	dureté	≈ 61 HB
	volume interne	45 cm <sup>3</sup>
billes (neuves)	matériau	Acier 100 C 6
	dureté	≈ 61 HB
	diamètre	14 mm
	masse	16,4 g
	nombre	7
R (masse poudre/masse bille)	1/20	
vitesse de rotation du plateau (tours/min)	711 (Systèmes Fe-V, Fe-Mo, Fe-Mn, II-Fe <sub>0,30</sub> Cr <sub>0,70</sub> ) 640 (Système I-Fe <sub>0,30</sub> Cr <sub>0,70</sub> )	
atmosphère de broyage	argon	



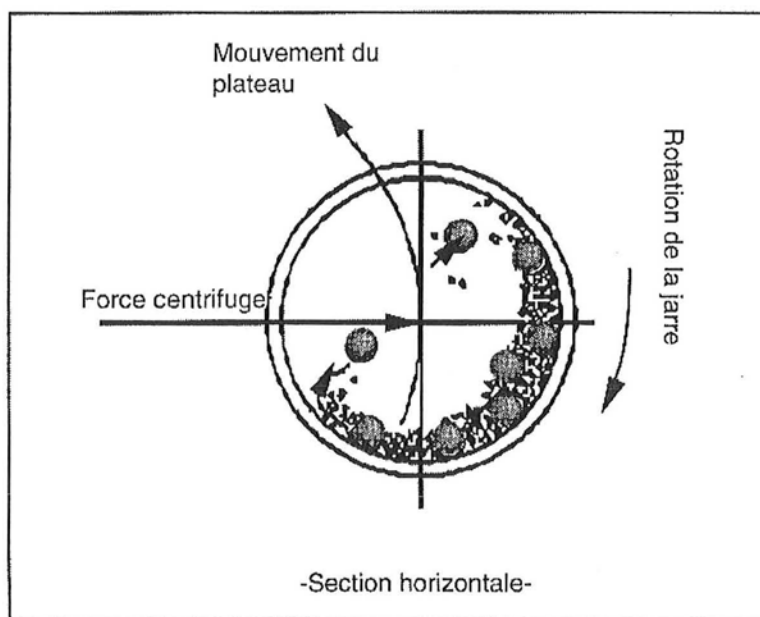
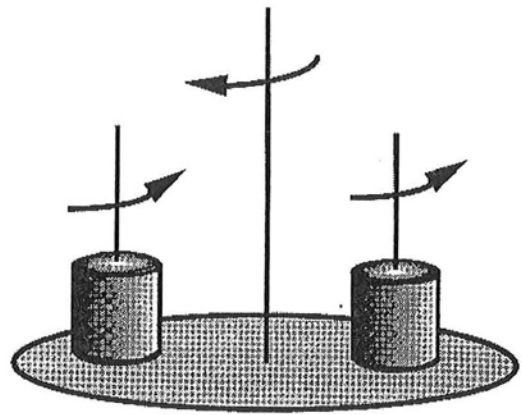
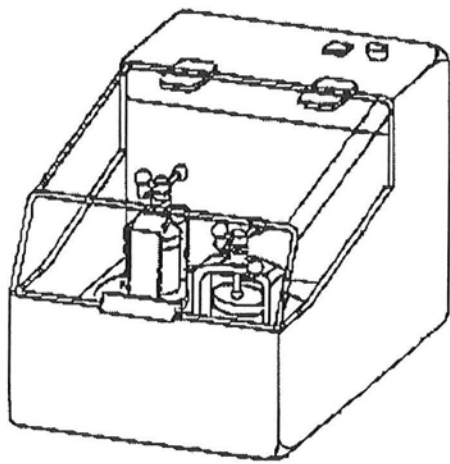


Figure A-1 Schéma du broyeur planétaire

Les poudres recuites sont placées dans des ampoules scellées sous vide secondaire ( $\approx 5 \cdot 10^{-6}$  atm). Elles sont préalablement chauffées légèrement sous vide afin d'éliminer le gaz adsorbé.

## A.2 - TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

### A.2.1 - GRANULOMÉTRIE

L'évolution de la granulométrie des poudres nous renseigne sur les phénomènes de soudage et de fracture et notamment sur les variations, au cours du broyage, de leurs importances relatives.

Les mesures de granulométrie des poudres ont été réalisées avec un granulomètre laser Coulter LS 230 dans une gamme de taille de 0,04 à 2000  $\mu\text{m}$ .

La mesure est fondée sur les phénomènes de diffusion de la lumière par des particules en suspension, l'angle de diffusion étant d'autant plus grand que l'objet diffusant est petit (Figure A-2 et Figure A-3). Des modèles mathématiques permettent de calculer la taille des particules en fonction de l'angle de diffusion. Pour des particules entre 0,4 et 2000  $\mu\text{m}$ , la courbe granulométrique est calculée à partir de la théorie de la diffraction de Fraunhofer. L'analyse des particules submicroniques utilise un second dispositif optique, le P.I.D.S. (Polarized Intensity Differential Scattering) et nécessite un calcul plus complet basé sur la théorie de la diffusion de Mie.

Les poudres à analyser (environ 0,5 g) sont dispersées dans de l'éthylène glycol et passées aux ultrasons avant la mesure.

Nous avons déterminé la distribution granulométrique de mélanges de poudres des différents systèmes en fonction du temps de broyage.

Les distributions sont données en pourcentage en volume ainsi qu'en pourcentage en nombre. Dans le premier cas, on considère la fraction volumique de particules de poudre dont la taille est comprise entre  $d/A$  et  $d \times A$  où  $d$  est le diamètre de la sphère équivalente (en volume) aux particules et  $A \approx 1,1$ . Dans le second cas, la distribution est calculée à partir de la distribution en volume que l'on divise par le volume de la sphère équivalente  $((4/3)\pi(d/2)^3)$ .

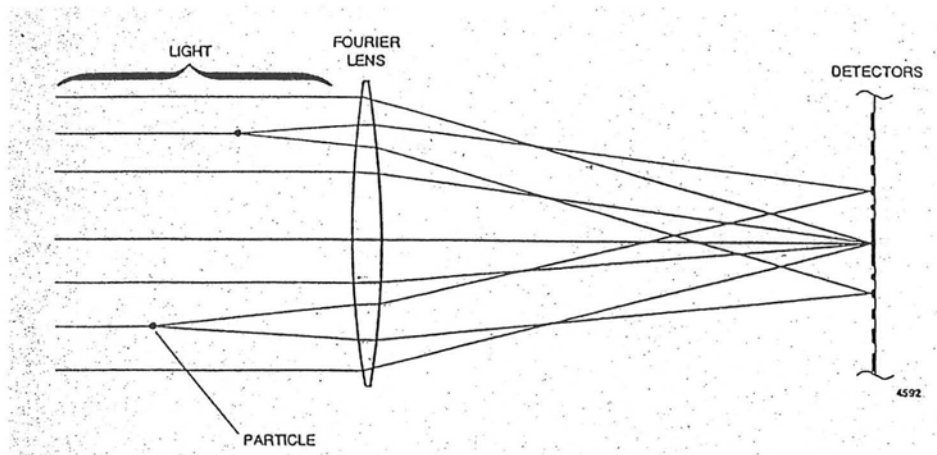


Figure A-2 Principe de la granulométrie laser

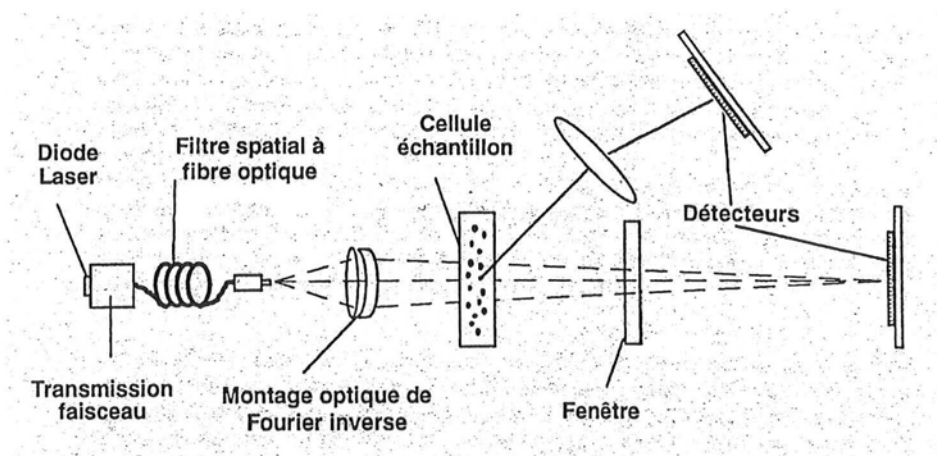


Figure A-3 Schéma du montage expérimental du granulomètre laser

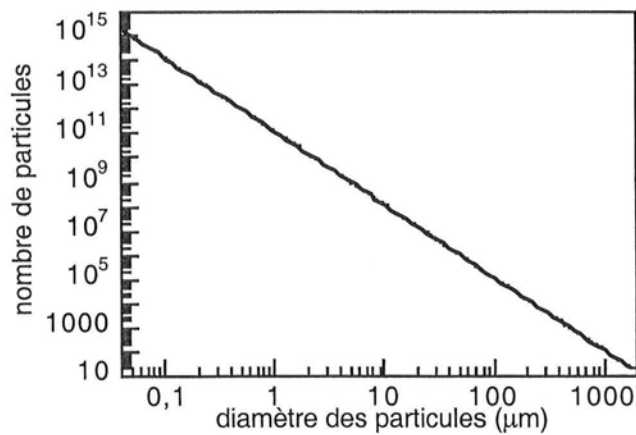


Figure A-4 Nombre de particules de poudre dans l'échantillon, utilisé pour la mesure de granulométrie, en fonction du diamètre des particules

Les distributions en volume seront donc plus sensibles aux grosses particules alors que ce seront les petites particules qui marqueront principalement les distributions en nombre.

Lorsque le diamètre des particules dépasse 1000  $\mu\text{m}$ , la mesure n'est plus vraiment représentative de l'ensemble de la poudre, car le nombre de particules contenues dans l'échantillon devient petit (Figure A-4).

### **A.2.2 -MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)**

Après cette première étape de caractérisation de la granulométrie des poudres, la microscopie électronique à balayage permet une observation directe, de la morphologie et de la microstructure des particules, nécessaire à une bonne compréhension des mécanismes d'échange de matière et d'affinement de la microstructure.

Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage XL30S.FEG (Field Emission Gun) situé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'École des Mines de Nancy.

Les poudres, tout d'abord enrobées dans une résine à froid, sont polies au papier abrasif de granulométrie décroissante puis à la pâte diamant de 6 à 1  $\mu\text{m}$ . Cette préparation permet d'obtenir une coupe parfaitement plane des particules de poudre et de visualiser ainsi, grâce aux électrons rétrodiffusés, les contrastes de numéro atomique, donc les différents éléments composant les particules. On a pu de cette manière observer l'évolution de la microstructure interne des particules, en fonction du temps de broyage, avec une limite de résolution d'environ 50 nm.

### **A.2.3 - MICROSONDE DE CASTAING**

L'analyse chimique, par microsonde, permet une étude semi-quantitative de l'échange de matière entre les particules de poudre.

Les analyses ont été réalisées sur une microsonde CAMEBAX au Laboratoire de Science et génie des Matériaux Métalliques.

Les échantillons sont préparés de la même manière que pour la microscopie électronique à balayage. Les concentrations des éléments dans les particules de poudre sont mesurées le long d'un axe traversant la particule avec un pas d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Le volume analysé étant de l'ordre d'un  $\mu\text{m}^3$ , les très petites particules ( $<1\mu\text{m}$ ) n'ont pas pu être analysées.

## A.2.4 - DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X est une méthode standard d'identification de phases<sup>1</sup>. Elle permet de plus de déterminer certaines caractéristiques comme les paramètres de maille, à partir des positions des pics de Bragg, ainsi que les tailles moyennes des cristallites et les microdéformations moyennes, à partir de leurs élargissements.

Cette technique ne fournit cependant qu'une information globale et ne permet pas d'être sûr de l'homogénéité d'une phase à l'échelle atomique. Comme l'ont montré Michaelsen<sup>2</sup> pour le système Co-Cu et Kiss et al.<sup>3</sup> pour le système Fe-Ag, il est très difficile, lorsque deux éléments ont la même structure cristalline et des paramètres de maille proches, de distinguer les diffractogrammes de multicouches de ceux d'une solution solide homogène si l'épaisseur des couches est de l'ordre de quelques nanomètres.

### A.2.4.1 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures ont été réalisées au laboratoire avec un goniomètre  $\theta/2\theta$  D500 utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  du fer ( $\lambda = 0,19373$  nm) pour les mélanges Fe-Mn et  $K_{\alpha}$  du cobalt ( $\lambda = 0,17889$  nm) pour les autres systèmes. Les paramètres de maille sont déterminés à l'aide du logiciel U-FIT<sup>4</sup> en corrigeant le décalage de zéro et l'erreur de positionnement par rapport à un étalon interne de silicium ( $a_{\text{Si}}=0,35709$  nm).

### A.2.4.2 - DÉTERMINATION DES TAILLES DE CRISTALLITE ET DES MICRODÉFORMATIONS

Différentes méthodes, selon les données disponibles, ont été utilisées pour la détermination des tailles de cristallites, et éventuellement des microdéformations, à partir de l'élargissement des pics de Bragg.

### ♦ Méthode de Scherrer

Si l'élargissement des pics de Bragg est uniquement dû à la petite taille des cristallites, la relation entre la taille moyenne des cristallites ( $\langle d \rangle$ ) et la largeur à mi-hauteur des pics ( $\delta 2\theta$  en radians) est donnée par<sup>5</sup> :

$$\langle d \rangle = \frac{0,9\lambda}{\delta 2\theta \cos \theta}$$

$\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X est  $\theta$  l'angle de Bragg. La largeur à mi-hauteur doit être corrigée de l'élargissement instrumental :

$$\delta 2\theta = \delta 2\theta_{\text{exp}} - \frac{\delta 2\theta_{\text{inst}}^2}{\delta 2\theta_{\text{exp}}}$$

La taille de cristallite ainsi obtenue est moyennée en volume dans la direction perpendiculaire au plan de diffraction correspondant au pic considéré.

Les largeurs et les angles de Bragg des pics sont déterminés à partir d'un ajustement par une fonction pseudo-Voigt à l'aide du programme ABFit<sup>6</sup>.

### ♦ Méthode de Warren-Averbach

La méthode de Warren-Averbach<sup>7</sup> est basée sur une analyse de Fourier des pics de diffraction. Cette analyse consiste tout d'abord à extraire les coefficients de Fourier  $A(L)$  ( $L = n d_{hkl}$  où  $n$  est le nombre harmonique de la série de Fourier et  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire) du profil (hkl) considéré. On peut montrer que  $A(L, h_0)$  est le produit d'un coefficient de taille  $A^t(L)$  dépendant uniquement de  $L$  et d'un coefficient de distorsion dépendant de  $L$ , de l'ordre de la réflexion et de la distorsion. Pour les petites valeurs de  $L$  et de l'ordre de la réflexion, les effets de taille et de déformation peuvent être séparés :

$$\ln A(L) = \ln A^t(L) - \frac{2\pi^2 L^2 (\langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2)}{d_{hkl}^2}$$

$$\text{avec } A_L^t(L) = \exp\left(\frac{-L}{\langle d \rangle}\right)$$

Le terme  $(\langle \varepsilon_L^2 \rangle - \langle \varepsilon_L \rangle^2)$  représente la variance de la distribution de déformation autour de la déformation moyenne  $\langle \varepsilon_L \rangle = \Delta L / L$  selon la direction [hkl]. On considère généralement  $\langle \varepsilon_L \rangle = 0$  lorsque les particules de poudre sont petites (microniques).  $A^t(L)$  et  $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$  sont déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite  $\ln A(L)$

$=f(d_{hkl}^2)$  obtenue pour un L donné en utilisant plusieurs ordres de réflexion.  $\langle d \rangle$  est obtenu à partir de la pente à l'origine de la courbe  $A_L^t(L)=f(L)$ .

Tous ces calculs sont réalisés à l'aide du programme Winfit1.0<sup>8</sup>.

## A.2.5 - DIFFRACTION DES NEUTRONS

La diffraction des neutrons, dont le principe est globalement similaire à celui de la diffraction des rayons X, peut, selon le système étudié, apporter une information complémentaire<sup>9</sup>. Contrairement aux rayons X, qui interagissent avec le nuage électronique, les neutrons interagissent avec le noyau des atomes. Les longueurs de diffusion des neutrons sont donc différentes des facteurs de diffusion atomiques des rayons X et ne dépendent pas du numéro atomique de l'élément. Elles sont relativement proches pour tous les éléments à quelques exceptions près. Le manganèse et le vanadium font partie de ces exceptions puisqu'ils ont respectivement des longueurs de diffusion négative ( $-0,373 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ ) et pratiquement nulle ( $-0,038 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ ), le fer ayant lui une longueur de diffusion positive ( $0,945 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ ).

De plus, les neutrons interagissent avec les moments magnétiques atomiques. Ainsi, lorsque le matériau est magnétiquement ordonné, il faut prendre en compte la diffraction magnétique et la diffraction nucléaire.

### A.2.5.1 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures ont été réalisées, à la température ambiante, avec le diffractomètre sur poudre 2-axes D1B de l'Institut LAUE-LANGEVIN de Grenoble (Figure A-5), en collaboration avec Olivier ISNARD (Laboratoire de cristallographie associé à l'Université J. Fourier-Grenoble). Cet appareil est équipé d'un détecteur <sup>3</sup>He/Xe composé d'un système de multi-électrodes de 400 cellules couvrant une fenêtre spectrale de 80 degrés 2-thêta. Nous avons travaillé avec une longueur d'onde de 0,128 nm (*monochromateur de germanium (311)/flux de  $0,4 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$* ) et une longueur d'onde de 0,252 nm (*monochromateur de graphite pyrolytique (002)/flux de  $6,5 \cdot 10^6 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$* ).

### A.2.5.2 - AFFINEMENTS

Certains diffractogrammes ont été analysés par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof<sup>10</sup>. Ce programme permet un affinement structural à partir des facteurs

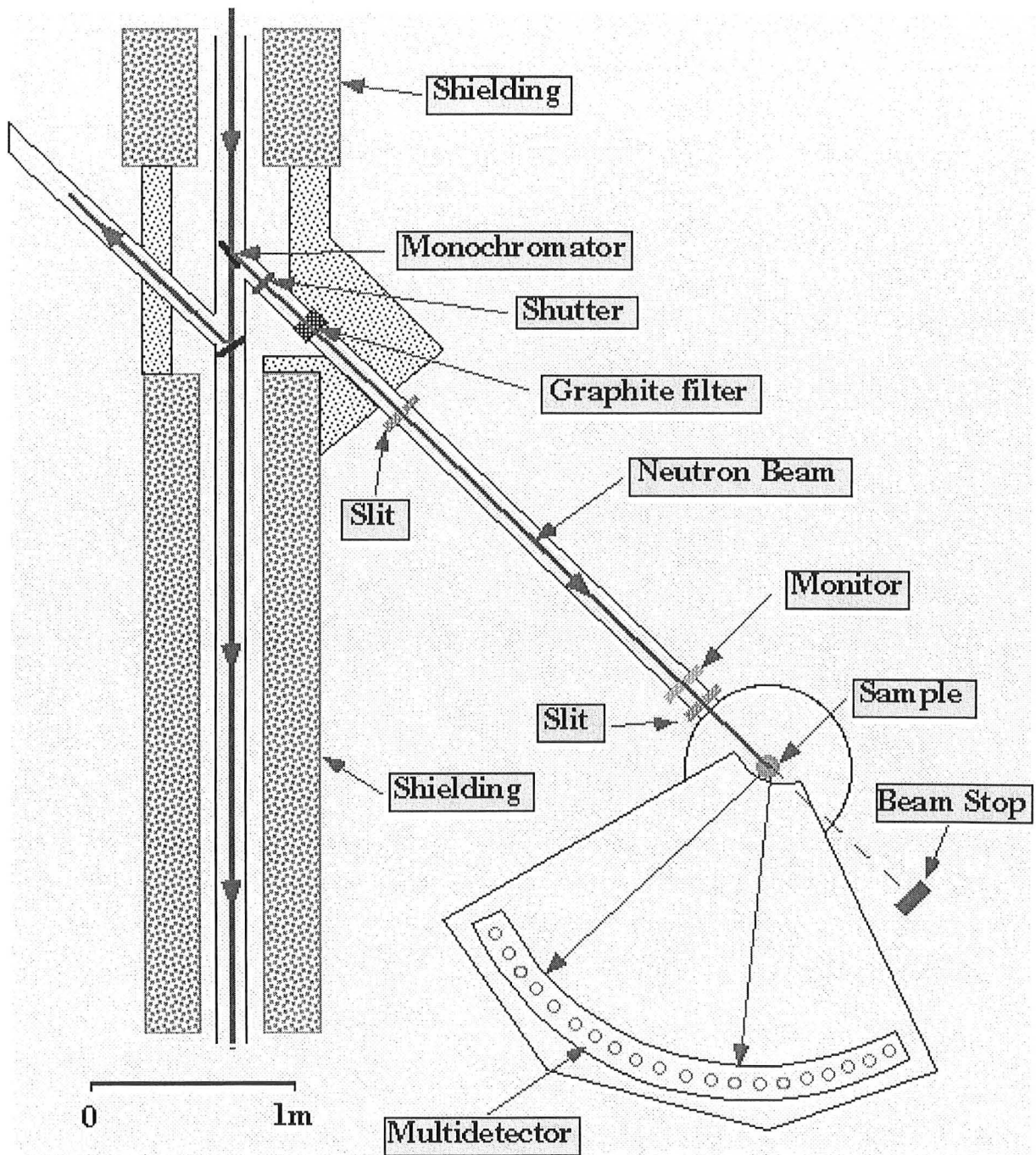


Figure A-5 Schéma du diffractomètre sur poudre D1B



de structure des phases présentes dans l'échantillon. Pour chaque phase, la contribution à l'intensité diffractée est donnée par :

$$I(hkl) = S.m.L_p \cdot |F(hkl)|^2$$

S : facteur d'échelle

h, k, l : indices de Miller définissant les plans atomiques

m : facteur de multiplicité

$L_p$  : facteur de Lorentz (neutrons) ou de Lorentz polarisation (RX)

$F(hkl)$  : facteur de structure

S dépend de la quantité de phase diffractante ainsi que de divers paramètres instrumentaux. Le facteur de Lorentz dépend de l'angle  $\theta$  ( $L_p=1/(\sin 2\theta \sin \theta)$  pour les neutrons et  $L_p = (1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$  pour les RX). Le facteur de structure dépend de l'arrangement atomique au sein de la maille :

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{\text{maille}} b_j \cdot \exp\left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cdot \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right]$$

$b_j$  : longueur de diffusion (neutrons) ou facteur de diffusion (RX) de l'atome j

$B_j$  : facteur de déplacement de Debye-Waller

$x_j, y_j, z_j$  : coordonnées de l'atome j dans la maille

Chaque valeur de  $I_{hkl}$  est convoluée avec une fonction pseudo-Voigt, somme d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne, afin de simuler l'élargissement des pics de Bragg dû aux facteurs instrumentaux, aux petites tailles de cristallites et aux déformations du réseau. Les paramètres affinés sont les facteurs d'échelles, les paramètres de maille, les largeurs de raies, les facteurs de Debye-Waller et, dans certains cas, les taux d'occupation des sites.

## A.2.6 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

La spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonnante sans recul de photons  $\gamma^{11}$ . Ce phénomène, appelé effet Mössbauer, fut découvert en 1957 par Rudolph Mössbauer. Comme les autres sondes nucléaires, cette technique donne des informations sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état

de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif. Ce type de données fournit des renseignements sur l'état de valence des atomes correspondants, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. C'est donc une sonde locale tout à fait adaptée à l'étude des matériaux élaborés par mécanosynthèse, ces derniers présentant généralement une structure nanocristalline ou amorphe.

### A.2.6.1 - PRINCIPE

#### ♦ Phénomène de résonance gamma nucléaire. Facteur de Lamb-Mössbauer

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon  $\gamma$  émis par un noyau émetteur S lors de la désexcitation de ce noyau est absorbé par un noyau absorbeur A identique, qui passe alors dans un état excité (Figure A-6). La distribution spectrale des photons émis et absorbés est une lorentzienne de largeur énergétique  $\Gamma$  appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité.

Pour des atomes libres ou faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou l'absorption d'un photon  $\gamma$  et l'élargissement par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement cette résonance. Cependant, à l'état solide, il existe une fraction  $f$  de noyaux pour lesquels ces perturbations sont négligeables, la transition nucléaire s'effectue sans modification de l'état vibratoire du réseau (processus à zéro phonon). Ce facteur  $f$ , appelé facteur de Lamb-Mössbauer, augmente quand la température diminue et n'est significatif que pour des noyaux présentant des transitions de l'état excité vers l'état fondamental d'énergie  $E_0 < 100\text{keV}$ . Les isotopes usuels sont  $^{57}\text{Fe}$  ( $f \approx 0,8$  à température ambiante),  $^{119}\text{Sn}$  et des isotopes de terre rares.

La variation d'énergie des photons  $\gamma$  émis par la source (source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité) est obtenue en déplaçant celle-ci à une vitesse relative  $v$  par rapport à l'absorbant. Par effet Doppler du premier ordre, le changement d'énergie du photon est  $\Delta E = (v/c)E_\gamma$  (où  $c$  est la vitesse de la lumière). Les vitesses requises par les isotopes Mössbauer usuels sont de l'ordre du  $\text{mm.s}^{-1}$ .

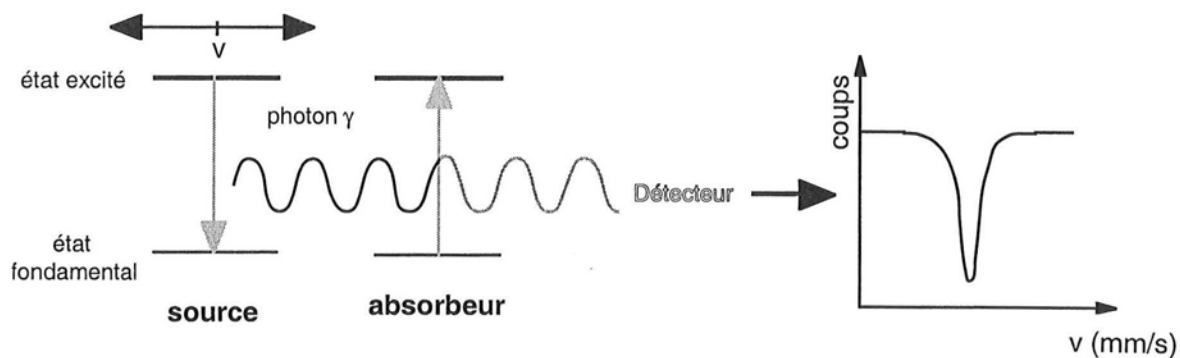


Figure A-6 Principe de la spectrométrie Mössbauer en transmission

Hyperfine interactions		
Isomer shift	Magnetic hyperfine splitting	Quadrupole splitting
<p>source absorber</p>	<p><math>\Delta E_m(e)</math> <math>\Delta E_m(g)</math></p>	<p><math>\Delta E_q</math></p>
<p><math>\delta</math></p>	<p><math>\Delta E_m(g)</math> <math>\Delta E_m(e)</math></p>	<p><math>\Delta E_q</math></p>

Figure A-7 Les différentes interactions hyperfines  
 (« Physics of new materials », F.E. Fujita (1998))

### ♦ Interactions hyperfines

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement, qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaire (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Les interactions observables par spectrométrie Mössbauer sont de trois types (Figure A-7):

#### L'interaction monopolaire électrique (paramètre déplacement isomérique)

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Elle translate les niveaux nucléaires fondamentaux et excités de  $\Delta E_f$  et  $\Delta E_e$ . La raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité  $\delta$  appelée *déplacement isomérique*. Ce paramètre nous renseigne sur l'état d'oxydation, la coordinence, la covalence des atomes absorbeurs.

#### L'interaction quadripolaire électrique (paramètre éclatement quadripolaire)

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entourent le noyau Mössbauer. Elle est caractérisée par la grandeur tensorielle  $[V_{ij}]$  gradient de champ électrique au noyau définie par :

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

avec  $V$  le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges et  $x_i, x_j$  les directions  $x, y$  ou  $z$ . Les noyaux dans des états de spin  $I > 1/2$  possèdent un moment quadripolaire électrique  $Q$ . L'interaction de  $Q$  avec le gradient de champ électrique, appelée *interaction quadripolaire électrique*, entraîne une levée partielle de dégénérescence d'un niveau de spin  $I > 1/2$ . On peut alors observer plusieurs raies de transition entre état excité et état fondamental. Cette interaction reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer.

#### L'interaction dipolaire magnétique (paramètre champ magnétique effectif)

Cette interaction est due au champ magnétique  $H$  créé au noyau par son environnement électronique (appelée *induction magnétique hyperfine*) auquel peut s'ajouter un champ magnétique extérieur. Le champ magnétique total est appelé *champ magnétique effectif*. L'interaction du moment magnétique nucléaire  $\mu$  avec ce champ magnétique  $H$ , appelée *interaction dipolaire magnétique*, lève complètement la dégénérescence des niveaux nucléaires par effet Zeeman et conduit à un spectre d'absorption à six pics (six transitions nucléaires possibles). Le champ magnétique hyperfin au noyau provient des spins non appariés de

l'atome et dépend donc de l'état d'oxydation et de l'état de spin de l'atome. Il est observé dans les spectres Mössbauer de systèmes magnétiquement ordonnés, ou de systèmes paramagnétiques quand les temps de relaxation des spins magnétiques sont suffisamment longs.

Lorsque la taille des cristallites de fer, dans une matrice non magnétique, est très petite ( $< \approx 2$  nm), la relaxation de l'état magnétique du fer (phénomène de superparamagnétisme) conduit à un singulet sur le spectre d'absorption.

#### A.2.6.2 - MONTAGE EXPÉRIMENTAL

L'installation expérimentale employée est schématisée sur la Figure A-8. Les conditions utilisées sont les suivantes :

- enregistrement des spectres en transmission
- température ambiante
- source radioactive de cobalt 57 (Fig. 4) d'activité 25 mCi se déplaçant à une vitesse  $v$  variant entre deux valeurs  $-v_{\max}$  et  $+v_{\max}$  (spectromètre à accélération constante)
- détection du signal : compteur à scintillation à cristal NaI(Tl)
- traitement du signal : préamplificateur et amplificateur de signaux, analyseur multicanaux (1024 canaux)
- calibration du déplacement isomérique par rapport à un absorbeur constitué d'une feuille de fer  $\alpha$  de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur

Le domaine de vitesse généralement utilisé est  $\pm 8 \text{mm.s}^{-1}$ . Cette fenêtre d'énergie permet de visualiser les six pics d'absorption du fer. Des enregistrements dans un domaine de vitesse plus réduit peuvent être réalisés si l'on veut augmenter la précision sur une zone particulière du spectre.

Les spectres à 5 K ont été enregistrés au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (Université de Nancy I – Henri Poincaré).

#### A.2.6.3 - DÉPOUILLEMENT DES SPECTRES MÖSSBAUER

Les relations suivantes permettent de déterminer les différents paramètres hyperfins en fonction des positions des pics d'absorption (dans le cas où l'interaction quadripolaire est une perturbation du premier ordre de l'interaction magnétique) :

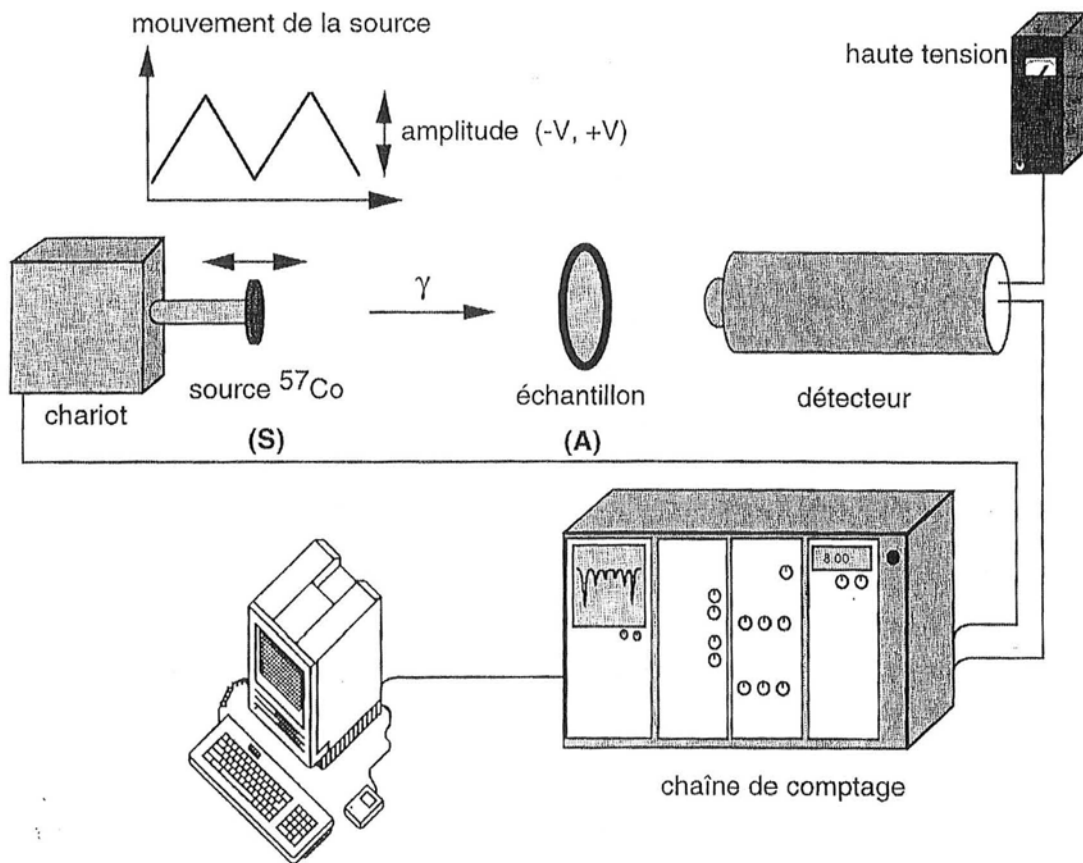


Figure A-8 Le montage expérimental de spectrométrie Mössbauer

• déplacement isomérique : 
$$IS = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4} \quad (\text{mm.s}^{-1})$$

• effet quadripolaire : 
$$EQ = \frac{[v_6 - v_5] - [v_2 - v_1]}{2} \quad (\text{mm.s}^{-1})$$

• champ magnétique effectif : 
$$H = 31,1332 \times (v_6 - v_1) \quad (\text{kG})$$

où les termes  $v_i$  ( $i=1, \dots, 6$ , des vitesses les plus faibles aux plus élevées) représentent les positions des pics en  $\text{mm.s}^{-1}$ .

(Dans notre cas, H est le champ magnétique hyperfin puisque aucun champ extérieur n'est appliqué)

Comme les spectres Mössbauer résultent, la plupart du temps, de la superposition de différentes contributions provenant de différents environnements des atomes de fer, ils nécessitent un dépouillement par ordinateur<sup>12</sup>.

Pour les échantillons cristallins, qui présentent un nombre défini de sites cristallographiques, une première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies lorentziennes. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont ainsi déterminées par une méthode de moindres carrés. Les paramètres hyperfins sont déduits de la position des raies des différents sites (singulets, doublets et sextuplets) à l'aide des formules (1), (2) et (3).

Les échantillons amorphes ou mal cristallisés présentent, eux, toute une distribution de sites conduisant à des spectres Mössbauer aux raies larges. Une seconde méthode de calcul permet de dépouiller ces spectres en termes de distributions de paramètres hyperfins (H ou EQ) par la méthode Hesse-Rubartsch<sup>13</sup> sous contraintes. Ce type d'ajustement permet de déterminer la probabilité qu'un atome de fer ait un champ hyperfin (ou un effet quadripolaire Q) compris entre  $H+\Delta H$  et  $H-\Delta H$  (entre  $Q+\Delta Q$  et  $Q-\Delta Q$ ). La densité de cette probabilité est appelée distribution de champs magnétiques hyperfins  $P(H)$  (ou distribution d'effet quadripolaire  $P(Q)$ ). C'est simplement la distribution des intensités relatives des différents sextuplets, ou doublets, élémentaires.

Le pas  $\Delta H$  de la distribution est généralement pris entre 2 kG et 4 kG selon la statistique de comptage du spectre.

## A.2.7 - MESURES D'AIMANTATION ET DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

Dans un alliage ferromagnétique  $A_xB_{1-x}$ , la température de Curie,  $T_C(x)$ , varie en général avec la composition. Si l'on se place dans un domaine de composition tel qu'elle évolue fortement pour de petites variations de composition, des mesures d'aimantation à différentes températures autour de  $T_C(x)$  permettent de mettre en évidence la présence d'hétérogénéités chimiques. Ces mesures sont complémentaires de la spectrométrie Mössbauer puisqu'elles permettent de distinguer des zones superparamagnétiques de zones paramagnétiques.

### A.2.7.1 - PRINCIPE DES MESURES D'AIMANTATION

En réponse à un champ magnétique, un matériau formé d'atomes portant un moment magnétique acquiert une aimantation. Cette aimantation résulte de l'alignement des moments magnétiques atomiques parallèlement au champ appliqué. Pour un même matériau, elle dépend du champ appliqué et de la température. Lorsque tous les moments sont alignés, l'aimantation reste constante avec le champ, c'est l'aimantation à saturation. Les mesures d'aimantation consistent à mesurer l'aimantation ( $M$ ) d'un matériau dans un champ donné ( $H$ ) à une température donnée. Les courbes  $M(H)$  sont caractéristiques des propriétés magnétiques du matériau. L'aimantation d'un matériau ferromagnétique se sature pour des champs appliqués faibles en raison du couplage entre les moments atomiques. L'aimantation d'un matériau paramagnétique en fonction du champ est donnée par :

$$M(H, T) = \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \text{ (emu ou } \mu_B/\text{at.)}$$

où  $\mu$  est le moment magnétique atomique,  $H$  le champ appliqué et  $L(x)$  la fonction de Langevin ( $L(x) = \coth x - 1/x$ ). Lorsque  $\mu H$  est petit devant  $kT$ , l'aimantation varie linéairement avec le champ selon l'équation :

$$M(H, T) = \frac{\mu^2 H}{3kT}$$

### A.2.7.2 - PRINCIPE DES MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ ALTERNATIVE

La susceptibilité d'un matériau est définie par :

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



Lorsque l'aimantation  $M$  n'est pas linéaire avec le champ magnétique  $H$ , comme c'est le cas pour les matériaux ferromagnétiques, la susceptibilité  $\chi$  dépend de  $H$ . La susceptibilité est alors définie par la pente de la courbe d'aimantation isotherme  $M(H)$  en  $H=H_0$  :

$$\chi(H_0) = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H_0}$$

Une mesure de susceptibilité alternative consiste à mesurer l'aimantation d'un matériau dans un champ appliqué alternatif de la forme :

$$H = H_0 + \Delta H(t)$$

$$\text{avec } \Delta H(t) = \Delta H_0 \cos 2\pi ft$$

$H_0$  est un champ statique et l'excitation  $\Delta H(t)$  d'amplitude  $\Delta H_0$  est parallèle à ce champ statique. La réponse magnétique mesurée  $\Delta M(t)$  est donnée par :

$$\Delta M(t) = \Delta M' \cos(2\pi ft) + \Delta M'' \sin(2\pi ft)$$

$\chi'$  et  $\chi''$ , données par  $\Delta M'/\Delta H$  et  $\Delta M''/\Delta H$  sont respectivement les réponses en phase et en quadrature à l'excitation magnétique externe.  $\chi'$  est une mesure de la pente moyenne de la courbe d'aimantation  $M(H_0)$ , en particulier la pente à l'origine ou susceptibilité initiale si  $H_0=0$ .

Les courbes  $\chi'(T)$  sont également caractéristiques des propriétés magnétiques du matériau. La susceptibilité d'un matériau ferromagnétique présente une augmentation abrupte, quand la température décroît, dont le point d'inflexion donne la température de Curie. Un matériau paramagnétique a une susceptibilité qui varie en  $1/T$ .

### A.2.7.3 - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures d'aimantation ont été réalisées par C. Bellouard (Laboratoire de Physique des Matériaux) à l'aide du magnétomètre à SQUID Quantum Design du service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1. Il s'agit d'un magnétomètre équipé d'une bobine supraconductrice pouvant développer un champ magnétique vertical de 70 kOe. Les mesures peuvent être faites en température variable entre 1,7K et 400K. Les mesures ont été effectuées avec environ 0,02 g de poudre placée dans une gélule diamagnétique. Ceci nous permet d'obtenir un signal de l'ordre de 0,1 emu pour lequel la correction du signal diamagnétique du porte-échantillon est négligeable. La sensibilité de l'instrument est de  $10^{-8}$  emu, cette sensibilité est très utile pour mesurer les couches minces, elle est superflue pour le signal qui nous intéresse ici.

La susceptibilité magnétique a été mesurée, avec un susceptomètre commercial, entre 5 et 350 K avec un champ alternatif de la forme :

$$H = H_0 + \Delta H(t)$$

avec  $\Delta H(t) = \Delta H_0 \cos 2\pi ft$

où  $\Delta H_0 = 2$  Oe,  $H_0 = 0$  et  $f = 10, 100, 1000$  et  $10000$  Hz.

### A.3-ESTIMATION, PAR UN MODÈLE SIMPLIFIÉ, DE L'ÉCART-TYPE DE LA DISTRIBUTION DE COMPOSITION DES PARTICULES DE POUDRE D'UN MÉLANGE $A_xB_{1-x}$ EN FONCTION DU TEMPS DE BROUAGE

Soit un mélange de poudres  $A_xB_{1-x}$  (avec A et B de même densité) formé de N particules de même volume V. La composition moyenne du mélange est donnée par :

$$\langle x_A(t_b) \rangle = x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x(i, t_b)$$

avec  $x(i, t_b)$  la concentration moyenne de la particule i après un broyage d'une durée  $t_b$ . D'où :

$$\langle x_A^2(t_b) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x^2(i, t_b)$$

On suppose que  $N_p$  particules de volume V sont piégées au cours d'un choc et que seule leur composition est modifiée ( $N_p$  et V restent inchangés). Après ce choc, les  $N_p$  particules piégées sont supposées avoir chacune comme composition la composition moyenne  $x_p$  de

l'ensemble de ces  $N_p$  particules ( $x_p = \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} x(i, t_b)$ ). Soit :

$$\langle x_A^2(t_b + \Delta t) \rangle = \langle x_A^2(t_b) \rangle - \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^{N_p} x^2(i, t_b) \right] + \frac{1}{N} \left[ \sum_{i=1}^{N_p} x_p^2 \right]$$

$$= \langle x_A^2(t_b) \rangle - \frac{N_p}{N} \left[ \frac{1}{N_p} \left( \sum_{i=1}^{N_p} x^2(i, t_b) \right) - x_p^2 \right]$$

Avec  $\Delta t = 1/f$  où  $f$  est la fréquence de choc. Le terme entre crochets n'est autre que la variance de la composition de l'échantillon de poudre piégé. Comme nous avons considéré que les particules de poudre avaient toutes le même volume, le rapport  $N_p/N$  est égal au rapport des volumes que nous noterons  $r = V_p/V$ . On obtient ainsi :

$$\langle x_A^2(t_b + \Delta t) \rangle = \langle x_A^2(t_b) \rangle - r \text{var}(\text{éch}(t_b))$$

où  $\text{éch}(t_b)$  représente la distribution de la composition moyenne des particules de l'échantillon de poudre piégé.  $N$  et  $N_p$  étant très grand, on peut considérer que la variance de la composition de l'échantillon de poudre piégé est égale à la variance de la composition de l'ensemble de la poudre. Soit :

$$\begin{aligned} \langle x_A^2(t_b + \Delta t) \rangle &= \langle x_A^2(t_b) \rangle - r\sigma^2(t_b) \\ \langle x_A^2(t_b + \Delta t) \rangle - x^2 &= \langle x_A^2(t_b) \rangle - x^2 - r\sigma^2(t_b) \\ \sigma^2(t_b + \Delta t) &= \sigma^2(t_b) - r\sigma^2(t_b) \\ \Delta t(\sigma^2(t_b))' &= -r\sigma^2(t_b) \\ \sigma(t_b) &= \sigma(0)e^{-\frac{rft_b}{2}} \end{aligned}$$

## A.4 - LE SUPERPARAMAGNÉTISME

Un corps ferromagnétique présente généralement une structure en multidomaines en champ nul, il est divisé en régions uniformément aimantées séparées par des parois de domaines (parois de Bloch) de façon à minimiser son énergie magnétostatique. L'énergie totale du système est la somme de plusieurs contributions : l'énergie magnétostatique, l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie. C'est donc l'équilibre global de ces différentes contributions qui détermine la taille et la forme des domaines. Lorsque la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue également et leur structure, ainsi que celle des parois, peut changer. Le coût en énergie dû à la formation des parois limite la subdivision en domaines à une taille optimale de domaine. Il existe donc une taille limite de cristal au-dessous de laquelle la structure sera mono-domaine. Pour des matériaux magnétiques

classiques, cette taille limite varie entre 20 et 800 nm selon l'aimantation spontanée et les énergies d'échange et d'anisotropie. Si on considère un cristal sphérique, le rayon limite dans le cas du fer est d'environ 15 nm.

On associe à ces particules mono-domaines un moment résultant qui est la somme des moments magnétiques atomiques. En milieu solide, la direction de facile aimantation de ce moment sera gouvernée par son énergie d'anisotropie. Celle-ci peut avoir diverses origines : couplage avec le réseau cristallin, forme du domaine, contraintes de surface entre le domaine et la matrice. L'existence de plusieurs directions équivalentes introduit plusieurs minima d'énergie équivalents pour le moment résultant du domaine. La barrière d'énergie existant entre ces minima est fonction de la densité d'énergie d'anisotropie  $K$  et du volume de la particule  $V$ :  $E_B=KV$ . Lorsque la taille de la particule diminue, l'énergie d'anisotropie diminue donc également et, pour une taille suffisamment petite, elle devient de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique  $kT$ . Le moment magnétique total de la particule subit alors des fluctuations thermiques (comme les moments magnétiques des atomes dans un matériau paramagnétique) alors que les moments magnétiques atomiques restent couplés entre eux. Le comportement magnétique d'un tel ensemble de petites particules, magnétiquement indépendantes les unes des autres, est appelé *superparamagnétisme*. Ce comportement dépend en fait du temps de mesure ( $\tau_m$ ) de la technique expérimentale utilisée par rapport au temps de relaxation ( $\tau$ ) des particules,  $\tau$  variant exponentiellement avec le rapport  $E_B/kT$ . Si  $\tau_m \gg \tau$ , la relaxation est tellement rapide que l'on observe expérimentalement une moyenne temporelle de l'orientation de l'aimantation et l'ensemble des petites particules se comportent comme un système paramagnétique (état superparamagnétique). Au contraire, si  $\tau_m \ll \tau$ , la relaxation apparaît tellement lente que des propriétés quasi-statiques sont observées (état bloqué), comme pour un cristal ferromagnétique massif. La température de blocage ( $T_B$ ), séparant ces deux états, est définie comme la température à laquelle  $\tau_m = \tau$ .  $T_B$ , ainsi que le diamètre critique de particule au-dessous duquel apparaît le superparamagnétisme ( $\Phi_c$ ), ne sont donc pas uniques, mais sont liés à l'échelle de temps de la technique expérimentale utilisée.  $T_B$  augmente lorsque la taille de la particule augmente et, pour une taille donnée, augmente lorsque  $\tau_m$  diminue. Elle peut atteindre au maximum la température de Curie (ou de Néel) à laquelle le système passe d'un état superparamagnétique à un état paramagnétique.

Si le champ d'anisotropie des particules est faible devant le champ appliqué, une particule superparamagnétique peut être considérée comme un atome paramagnétique portant un moment géant égal à la somme des moments atomiques constituant la particule. L'aimantation d'une particule superparamagnétique est donc donnée par :

$$M(H, T) = n\mu L\left(\frac{n\mu H}{kT}\right)$$

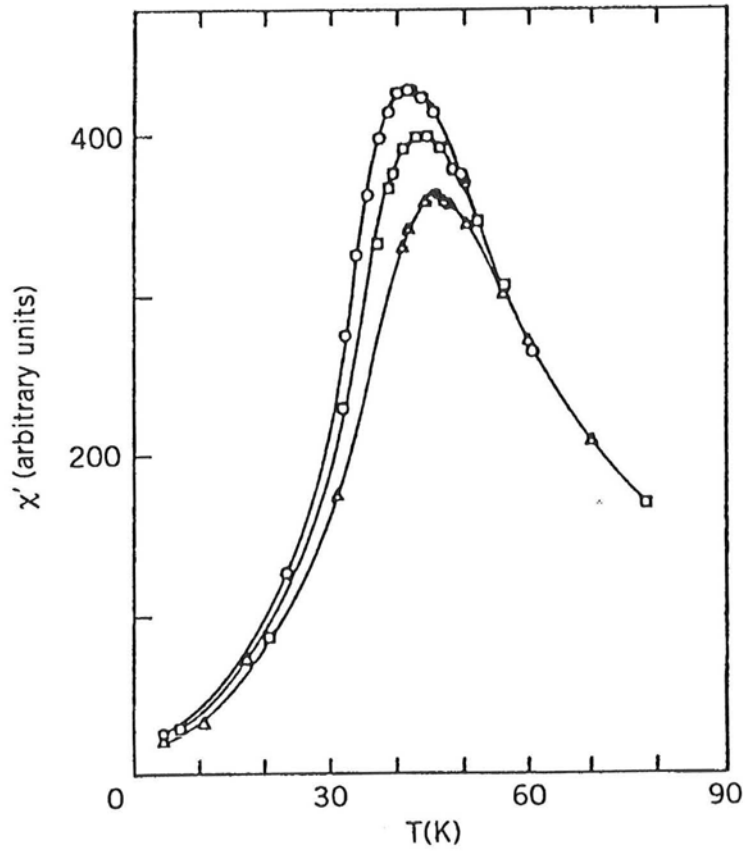


Figure A-9 Susceptibilité alternative, à différentes fréquences, d'un film granulaire formé de grains de fer dispersés dans une matrice d'alumine ( $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ )

où  $n$  est le nombre d'atomes constituant la particule et  $L(x)$  est la fonction de Langevin ( $L(x) = \coth x - 1/x$ ). En champ faible, on aura :

$$M(H, T) = \frac{(n\mu)^2 H}{3kT}$$

$$\text{et } \chi(T) = \frac{(n\mu)^2}{3kT} \text{ (loi de Curie)}$$

Une mesure de la susceptibilité dynamique correspond à un temps de mesure  $\tau_m$  compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-1}$  seconde. Pour  $\tau \ll \tau_m$ , la susceptibilité augmente quand la température diminue en suivant une loi de Curie. Cependant,  $\tau$  augmente également quand la température décroît et lorsqu'il devient plus grand que  $\tau_m$ , le moment total de la particule ne peut plus suivre l'excitation imposée et la susceptibilité décroît. La susceptibilité d'un matériau superparamagnétique présente donc un maximum pour  $T = T_B$  et  $T_B$  augmente avec la fréquence du champ alternatif appliqué lors des mesures (Figure A-9<sup>14</sup>).

## A.5 – CALCUL, PAR LE MODÈLE DE BRAGG-WILLIAMS, DE L'ÉVOLUTION DU DEGRÉ D'ORDRE À LONGUE DISTANCE AVEC LA TEMPÉRATURE POUR UNE SOLUTION SOLIDE B2<sup>15</sup>

Le paramètre d'ordre à longue distance de Bragg-Williams d'une solution solide  $A_x B_{1-x}$  est donné par :

$$S = 2(A_\alpha - x)$$

où  $A_\alpha$  est la probabilité qu'un atome A occupe son sous-réseau  $\alpha$ .

Le degré d'ordre en fonction de la température est donné par le minimum de l'enthalpie libre de la solution solide par rapport à  $S$  à une température  $T$  donnée, soit :

$$\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right|_T = T \left. \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial S} \right|_T$$

où  $\mathcal{H}$  et  $\mathcal{S}$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de la solution solide. On fera l'hypothèse que l'entropie de vibration est négligeable devant l'entropie de configuration et que les interactions atomiques se limitent à des interactions de paires.

Le tableau suivant donne le décompte des nombres d'atomes A et B sur les deux sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$  de la structure B2 en fonction de S pour un ensemble de 2n atomes (n atomes sur chaque sous-réseau) et pour  $x > 0,5$  :

	ordre total	ordre S	désordre total
nombre d'atomes A sur $\alpha$	n	$(n/2)(2x+S)$	nx
nombre d'atomes A sur $\beta$	$n(2x-1)$	$(n/2)(2x-S)$	nx
nombre d'atomes B sur $\alpha$	0	$(n/2)(2(1-x)-S)$	$n(1-x)$
nombre d'atomes B sur $\beta$	$2n(1-x)$	$(n/2)(2(1-x)+S)$	$n(1-x)$

### Calcul de l'enthalpie

Soit  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  et  $V_{AB}$  les énergies des paires AA, AB et AB. Le nombre de paires AA est égal à :

$$n_{AA} = \frac{8}{2}(2x-S)\frac{n}{2}(2x+S) = 2n(4x^2 - S^2)$$

et de même :

$$n_{BB} = 2n(4(1-x)^2 - S^2)$$

Le nombre de paires AB est la somme des paires  $A_\alpha B_\beta$  et des paires  $A_\beta B_\alpha$ , soit :

$$n_{AB} = 4n(S^2 + 4x(1-x))$$

L'enthalpie de la solution solide vaut donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= n_{AA}V_{AA} + n_{BB}V_{BB} + n_{AB}V_{AB} \\ \mathcal{H} &= 2n\left[\left(2S^2 - 8x^2\right)V + 8x(V_{AB} - V_{BB}) + 4V_{BB}\right] \end{aligned}$$

où V est l'énergie d'ordre définie par :

$$V = V_{AB} - \frac{(V_{AA} + V_{BB})}{2}$$

La dérivée de l'enthalpie par rapport au degré d'ordre est donc :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_T = 8nSV$$

### Calcul de l'entropie de configuration

Soit  $P_\alpha$  et  $P_\beta$  les nombres de complexions sur les sous-réseaux  $\alpha$  et  $\beta$ , l'entropie est donnée par :

$$S = k_B \ln P_\alpha P_\beta$$

avec :

$$P_\alpha = \frac{n!}{\left[ \frac{n}{2}(2X+S) \right]! \left[ \frac{n}{2}(2(1-x)-S) \right]!}$$

$$\text{et } P_\beta = \frac{n!}{\left[ \frac{n}{2}(2X-S) \right]! \left[ \frac{n}{2}(2(1-x)+S) \right]!}$$

On obtient finalement, à l'aide de la formule de Stirling (si  $n$  est grand,  $n! \cong \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n}$ ):

$$\frac{\partial S}{\partial S} = k_B \frac{n}{2} \ln \left[ \frac{(2(1-x)-S)(2x-S)}{(2x+S)(2(1-x)+S)} \right]$$

En notant  $\Omega$  le rapport entre crochets, on obtient :

$$T = \frac{16SV}{k_B \ln \Omega}$$

La température de transition ordre-désordre,  $T_c$ , correspond à la température à laquelle  $S$  est égal à zéro. Soit :

$$T_c = -\frac{16Vx(1-x)}{k_B}$$

D'où :

$$\boxed{\frac{T}{T_c} = -\frac{S}{x(1-x) \ln \Omega}}$$



**RÉFÉRENCES**

---

- 1** « *X-ray diffraction procedures* » H.P. Klug et L.E. Alexander, Ed. John Wiley and Sons (1954)
- 2** C. Michaelsen, *Phil. Mag.* **A 72**, 813 (1995)
- 3** L.F. Kiss, J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptas, T. Kemeny, T. Pusztai et I. Vincze, *J. Meta. Nano. Mater.* (sous presse)
- 4** U-FIT, M. Evain *Institut des Matériaux de Nantes* (1992)
- 5** H.P. Klug et L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures* (John Wiley & Sons, New York, 1974), 643
- 6** ABFFit, A. Antoniadis et J. Berruyer, *UR des Sciences St Etienne*, A. Filhol, *ILL Grenoble*
- 7** B.E. Warren et B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 595
- 8** S. Krumm, *Act. Univ. Carolinae Geo.* **38** (1994) 253
- 9** « *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies* » Ed. J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard et C. Schlenker (1993)
- 10** Fullprof, J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin CEA-CNRS, Grenoble*
- 11** « *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique* » C. Janot, Ed. Masson et Cie - Paris (1972)
- 12** G. Le Caër and J.M. Dubois, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **12** (1979) 1083
- 13** J. Hesse and A. Rubartsch, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **7** (1974) 526
- 14** J.L. Dormann, D. Fiorani et E. Tronc, *Advances in Chemical Physics* **XCVIII** (1997) 283
- 15** J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet et P. Combrade, « *Métallurgie, du minerai au matériau* » (1998) Ed. Masson

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

000

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur GAFFET Eric, Chargé de Recherche, Université de Technologie de Belfort  
Montbéliard, Belfort**

**Monsieur DINHUT Jean-François, Professeur, Université de la Rochelle Pôle Sciences, La  
Rochelle**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Mademoiselle ZILLER Tiffany**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

« Etude du mélange à l'état solide au cours de la mécanosynthèse d'alliages  $F_E-X$  ( $X = C_R, M_N, V, M_O$ ), et étude de la mise en ordre d'alliages  $F_E-V$  élaborés par cette technique »

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **SCIENCE & INGENIERIE DES MATERIAUX** »

Fait à Vandoeuvre, le 8 décembre 2000

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



## RÉSUMÉ

Les évolutions, au cours de la mécanosynthèse, de mélanges de poudres Fe-X (X=Cr,Mn,V,Mo) ont été caractérisées de l'échelle de la particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique par granulométrie laser, MEB, microsonde, diffraction des rayons X et des neutrons, spectrométrie Mössbauer et mesures d'aimantation et de susceptibilité. Nous avons mis en évidence une combinaison des éléments plus rapide lorsque l'évolution thermodynamique du système conduit au mélange ( $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$ ) que lorsqu'elle conduit à une démixtion ( $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ ). Dans nos conditions de broyage, l'état stationnaire du mélange  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  n'est pas une solution solide homogène mais est caractérisé par des fluctuations de composition à une échelle de quelques nanomètres. Ces différents résultats ne peuvent s'expliquer que par une compétition entre un mécanisme de mélange forcé par le broyage et un processus thermique de démixtion.

Une phase amorphe se forme, lors de la mécanosynthèses de mélanges de poudres  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  et  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$ , aux interfaces entre les lamelles de Fe et Mo. Cette amorphisation est probablement due à la fois à l'asymétrie des coefficients de diffusion des deux espèces et à une déstabilisation du réseau cristallin induite par le mélange forcé des éléments au-delà d'une certaine limite de concentration.

La mise en ordre (A2→B2), par recuit, d'alliages Fe-V élaborés par mécanosynthèse, a été étudiée par diffraction des neutrons et spectrométrie Mössbauer. À 450°C, le degré d'ordre d'un alliage  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  se stabilise à une valeur anormalement basse. Nous avons attribué ces caractéristiques à la subsistance de débris de parois d'antiphase ne pouvant s'éliminer que lorsque la température est assez élevée pour permettre une migration des lacunes à longue distance. Nous avons également confirmé l'existence d'un domaine biphasé A2+B2, prévu par la théorie, dans un alliage  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  recuit à 450°C.

**Mots-clés** : mécanosynthèse, Fer-Chrome, Fer-Manganèse, Fer-Vanadium, Fer-Molybdène, spectrométrie Mössbauer du fer 57, diffraction des neutrons, transition ordre-désordre

## ABSTRACT

The evolutions of Fe-X (X=Cr,Mn,V,Mo) elemental powders mixtures during mechanical alloying have been characterized from the scale of the powder particle down to the atomic scale by laser granulometry, scanning electron microscopy, microprobe analysis, X-ray and neutron diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetic and susceptibility measurements. When the thermodynamic evolution of the system leads to mixing ( $\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}$ ), the combination of the elements is faster than when it leads to unmixing ( $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$ ). In our milling conditions, the stationary state of  $\text{Fe}_{0.30}\text{Cr}_{0.70}$  powders mixture is not a homogeneous solid solution but presents nanosized composition fluctuations. These results can only be explained in the light of a competition between a driven mixing mechanism and a thermal unmixing process.

During mechanical alloying of  $\text{Fe}_{0.30}\text{Mo}_{0.70}$  and  $\text{Fe}_{0.66}\text{Mo}_{0.34}$  powder mixtures, an amorphous phase is formed at the interfaces between the Fe and Mo layers. This amorphisation seems to be due to the asymmetry of the diffusion coefficients of Fe and Mo added to a destabilization of the crystalline lattice linked to the driven mixing of the elements beyond a critical concentration.

The ordering (A2→B2) under annealing of Fe-V alloys synthesized by mechanical alloying has been studied by neutrons diffraction and Mössbauer spectroscopy. At 450°C, the order parameter of  $\text{Fe}_{0.53}\text{V}_{0.47}$  stabilizes at an unusual low value that can be attributed to residual fragments of antiphase boundaries. Only high enough temperatures can lead to the elimination of these defects thanks to long range migration of vacancies. An A2+B2 two-phase domain, predicted by the theory, has been observed in  $\text{Fe}_{0.37}\text{V}_{0.63}$  alloy annealed at 450°C.

**Key words** : mechanical alloying, Iron-Chromium, Iron-Manganese, Iron-Molybdenum, iron 57 Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction, order-disorder transition