

ACMA 2012

09-12 Mai, 2012

Fés, Maroc.

ÉTUDE ET INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTALLITES SUR LE COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DES ALLIAGES À BASE DE FER.

A.Haddad, S. Brick chaouche, M.Azzaz

Centre de Recherche Scientifique et Technique en soudage et Contrôle,

Route Dely- Ibrahim, BP 64, Chéraga, Algérie

Fax: ++ 213 21361850 E-mail: haddad_ah@hotmail.com

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux, U.S.T.H.B, Algérie

BP 32, Bab-Ezzouar, Algérie

Fax: ++ 213 21247169 E-mail: azzaz@wissal.dz

Résumé

Les propriétés d'un matériau sont fonction de ses éléments constitutifs, mais aussi de sa structure à l'échelle micro- et nano-métrique. Si la taille du cristal diminue, la taille des domaines diminue et la structure des domaines peut changer. Tout changement dans la structure du matériau engendre des modifications du comportement magnétique tel que le champ coercitif qui est fonction de la taille grains. Ce comportement reste il valable et a le même comportement à l'échelle nanostructure?

Une série d'échantillons a été élaborée par mécanosynthèse (le broyage à haute énergie), l'obtention d'un matériau bien défini nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres du broyage et aussi le bon conditionnement du matériau pour sa caractérisation.

La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la mesure magnétique a base et a haute fréquence ...) dont le choix repose tout d'abord sur leur faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité.

Une caractéristique importante des matériaux a été observée lors de l'utilisation des différentes techniques de caractérisation, c'est la variabilité des réponses obtenues selon la technique appliquée d'où la nécessité de cerner correctement le domaine et de préciser les conditions d'application de chaque matériau nanostructuré.

Mots clés : mécanosynthèse, nanostructure, ferromagnétique, champ coercitif, cristallite, hyperfréquence

Introduction

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

Les nanomatériaux recèlent une importante concentration de matière dans les surfaces (nanoparticules), dans les interfaces (multicouches, nanocristallins) et au sein des joints de grains (poudres nanostructurées); effet qui confère à ces matériaux des propriétés physico-chimiques particulières, très différentes de celles des matériaux microcristallins ou massifs. Leur élaboration repose sur des méthodes extrêmement variées telles que la méthode de chimie douce, la consolidation des clusters d'atomes, la dévitrification partielle d'une phase amorphe et le broyage à haute énergie. Cette dernière méthode permet la réalisation d'alliages par le mélange d'éléments chimiques à l'échelle atomique (mécanosynthèse ou « mechanical alloying ») et l'obtention de poudres nanostructurées hors équilibres par broyage de systèmes cristallins (broyage mécanique ou « mechanical milling »).

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

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

Élaboration des alliages par broyage

L'élaboration de nos alliages a été réalisée pour chaque échantillon, 12 g d'un mélange de poudres élémentaires (Fer, Cobalt, Nickel, Cuivre Aluminium) avec des pourcentages différents sont placées dans les jarres ainsi que 14 billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm. Le rapport de la masse des billes sur la masse de la poudre est alors de 32. Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement sous atmosphère contrôlée (argon). Une fois toutes ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur Broyeur planétaire, de marque commerciale Retsch PM 400 (modèle Pulvérisette 7). La vitesse de rotation du plateau lors des broyages est fixée à 250 tr/mn sur inspiration de travaux antérieurs, avec un cycle de 45minutes et la récupération des poudres broyées est effectuée dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée. La caractérisation des poudres nanostructurées fait appel à différentes techniques (la diffraction des rayons X, la microscopie à balayage électronique, la mesure magnétique...) dont le choix repose tout d'abord sur leur

faisabilité, leur sensibilité et leur complémentarité. Certaines techniques de caractérisation comme la caractérisation par procédés magnétiques nécessitent une mise en forme des poudres.

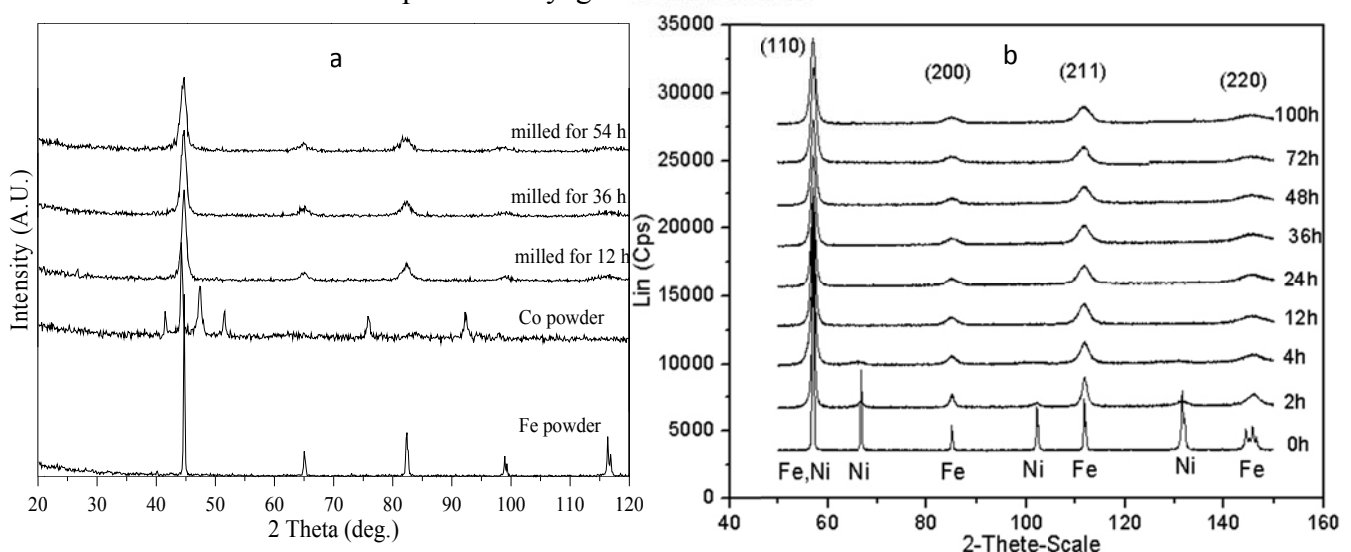
Diffraction de Rayons X

La diffraction des rayons X est une puissante et efficace méthode pour l'analyse des structures cristallines, elle est facile d'emploi, peu chère et non destructive. Grâce aux technologies modernes, elle permet d'identifier rapidement les phases cristallisées présentes dans l'échantillon[1].

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

Sur la figure 1. a, b et d, on constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation des pics Fe avant et après le broyage. Le diffractogramme peut être divisé en deux stades. Au cours du premier stade du temps de broyage aucune solution solide n'est formée et on remarque que les raies du diffractogramme de ce stade sont plus larges que celle du matériau pur; ceci aurait vraisemblablement pour cause la fracture et le soudage des particules.

L'augmentation du temps de broyage conduit à la dissolution des différents éléments du mélange initial et à la formation d'une solution solide caractérisée par la disparition totale des pics de diffraction des éléments Ni, Al et Co pur, par contre dans le cas de la figure 1.c la formation solide caractérisé par la substitution du Fe et Co dans la matrice du cuivre . Parallèlement, les pics de fer et du cuivre s'élargir et se déplacer vers une nouvelle position d'angles de Bragg. Une analyse des raies montre une diminution de l'intensité des différentes raies illustrant ainsi l'impact du broyage sur les poudres.



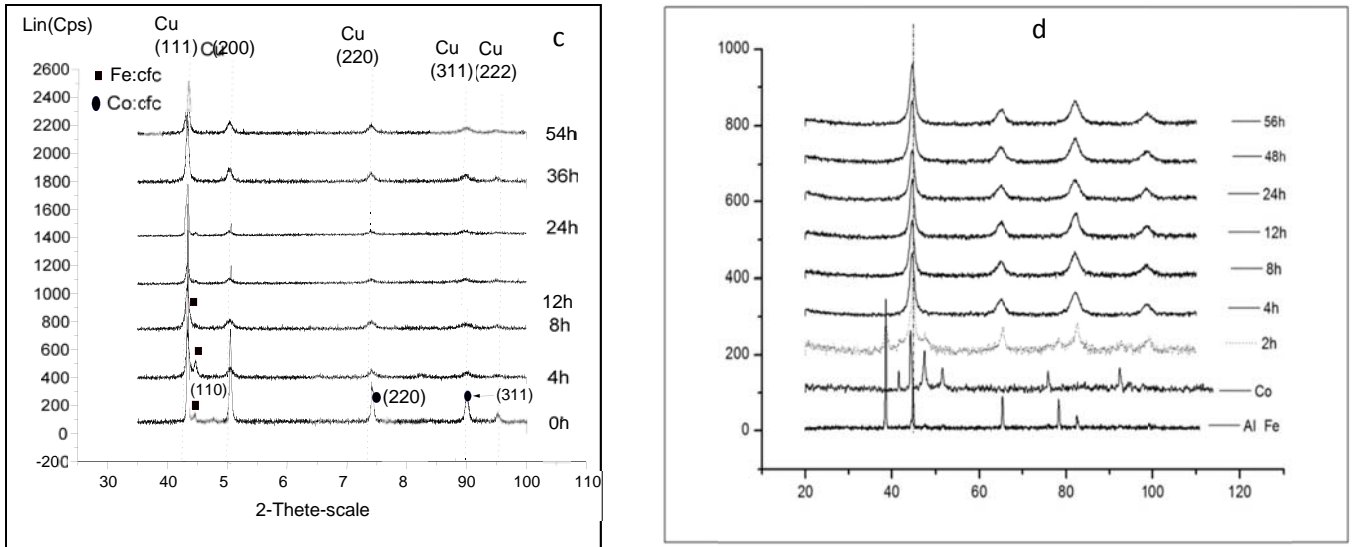


Figure 1 . Diffractogramme de la poudre de a= Fe₆₀Co₄₀, b= Fe₈₀Ni₂₀, c=Cu₇₀Fe₁₈Co₁₂, et d= (Fe₆₅Co₃₅)₉₀Al₁₀ broyées en fonction du temps de broyage.

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

L'effet de la taille des cristallites.

P. Sherrer fut le premier en 1926 à énoncer que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille des cristaux [2]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de Domaines Cohérents de Diffraction (DCD) [3,4] à l'intérieur des particules. En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de la formule de Sherrer.

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

Avec d : taille moyenne des cristallites

$$\lambda : \text{longueur d'ondes des rayons X} ; \theta : \text{angle de diffraction du pic} ; \quad \beta = \frac{K\lambda}{d \cdot \cos(\theta)}$$

β : largeur corrigée à mi-hauteur; K : constante de Scherrer.

La méthode de P. Scherrer et la théorie de F. Bertaut ont souvent été vérifiées sur des matériaux bien recristallisés dont la taille des cristaux ne dépassait pas quelques dizaines de nanomètres. La présence de défauts cristallins se traduit par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

Afin de séparer l'effet de la taille et de la microdéformation de l'élargissement de raie nous avons utilisé un programme conçu pour l'analyse des poudres et basé sur la méthode de Williamson-Hall [5] qui permet de séparer les effets liés aux micro-contraintes et à la taille des cristallites; ce programme est dénommé Xpowder.

Le tableau montre l'évolution de la taille des cristallites « d » en fonction de la durée de broyage. L'extension du temps de broyage donne des valeurs finales de l'ordre de nm ; un temps de broyage plus long ne produit pas une taille de cristallite inférieure à ces valeurs. Cette valeur semble donc être l'affinement maximum qu'on peut obtenir par cette méthode.

Milling Times (hours) h	crystallite size of alloy (nm)				
	Fe	Fe ₈₀ Ni ₂₀	Fe ₆₀ Co ₄₀	Cu ₇₀ Fe ₁₈ Co ₁₂	(Fe ₆₅ Co ₃₅) ₇₀ Al ₃₀
0	32.7	27	32.7	33.2	36
2	-	22.4	18.1	16.05	-
4	27.57	12.3	17.3	13.26	16.51
8	18.55	12.2	15.5	-	18.51
12	15.79	11.6	15.2	15.02	8.65
24	14.35	11.2	-	15.59	8.45
36	13.19	10.71	13.8	16.40	8.4
54	12.69		13.6	14.04	8.26
100	-	9.82	-	-	-

La diminution de la taille des cristallites par mécanosynthèse engendre l'augmentation de la fraction d'atomes associés à une zone interfaciale appelée joint de grain. Cette zone interfaciale est caractérisée par une diversité d'environnement.

Système de mesure d'hystérésis

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse, nous avons effectué des mesures magnétiques à basse fréquence avec un dispositif conçu et adapté spécialement pour nos échantillons, les mesures magnétiques des échantillons ont été effectuées à la température ambiante sous un champ variable. Des mesures magnétiques ont été effectuées sur plusieurs échantillons à base de fer (Fe, Fe₈₀Ni₂₀, Fe₆₀Co₄₀, Cu₇₀Fe₁₈Co₁₂, (Fe₆₅Co₃₅)₉₀Al₁₀) qui ont été élaborés par mécanosynthèse.

Alliage de fer

La caractéristique la plus connue du fer est son comportement magnétique d'où l'évidence d'une étude magnétique par hystérésis. Le champ coercitif et la rémanence déduits des courbes d'hystérésis sont présentés à la figure 2 en fonction du temps de broyage. La courbe du champ coercitif Hc présente la même allure que celle de la taille des cristallites. Il est connu qu'en dessous d'une certaine dimension critique, les caractéristiques d'une propriété (magnétique ou autres) dépendent de la dimension du grain. On parle d'effet dimensionnel ou d'effet de confinement.

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

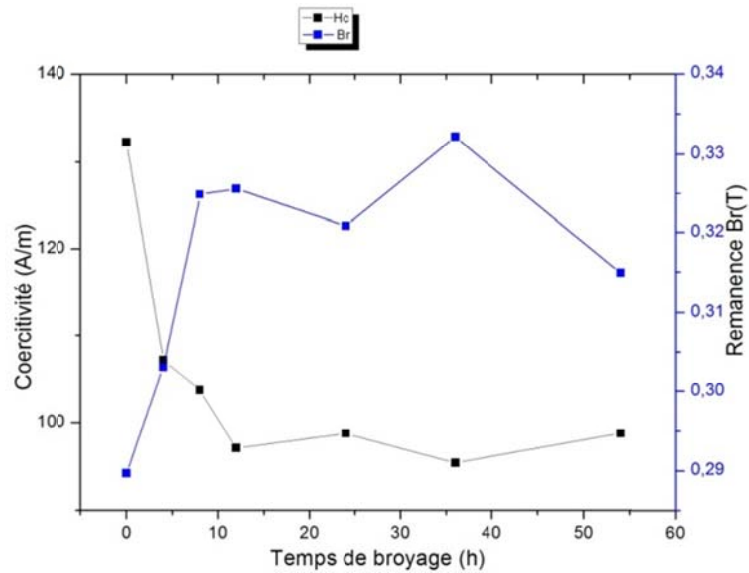


Figure 2 Évolution de B_r et du H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage Fe.

Alliage binaire

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

Les figures 3 montrent les courbes de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage pour les alliages $Fe_{80}Ni_{20}$ et $Fe_{60}Co_{40}$ nanocristallins.

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

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

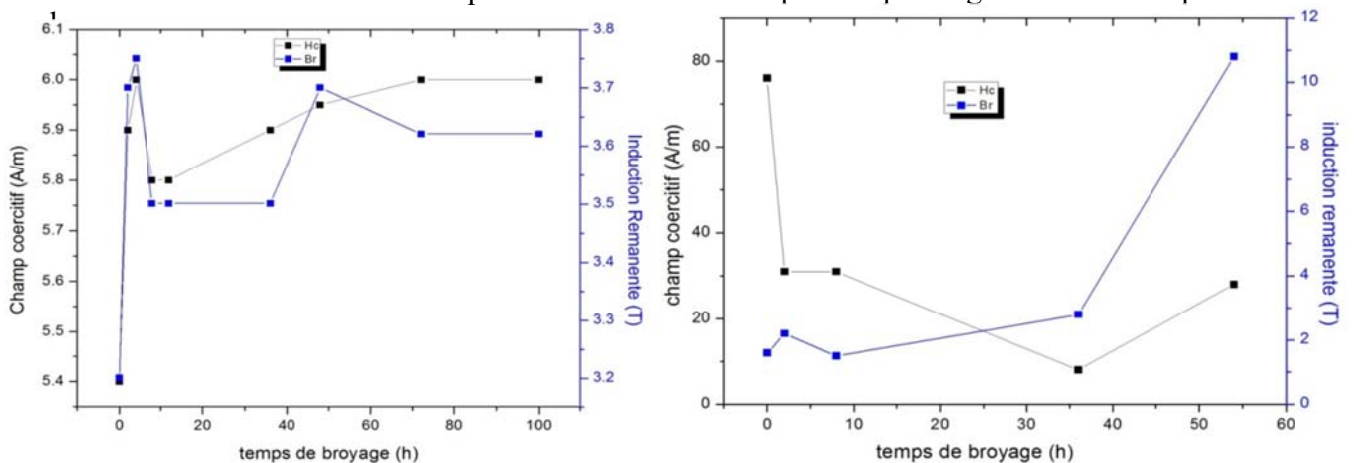


Figure3 Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction de la durée de broyage de l'alliage $a=Fe_{80}Ni_{20}$. $b= Fe_{60}Co_4$

Alliages ternaires

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

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

La figure 4a. montre le comportement de l'alliage ternaire Fe-Co-Ni, sachant que la formation des phases solides est obtenue après 12 heures de broyage. De par la formation de ces phases, l'alliage devient avec le temps de plus en plus doux magnétiquement.

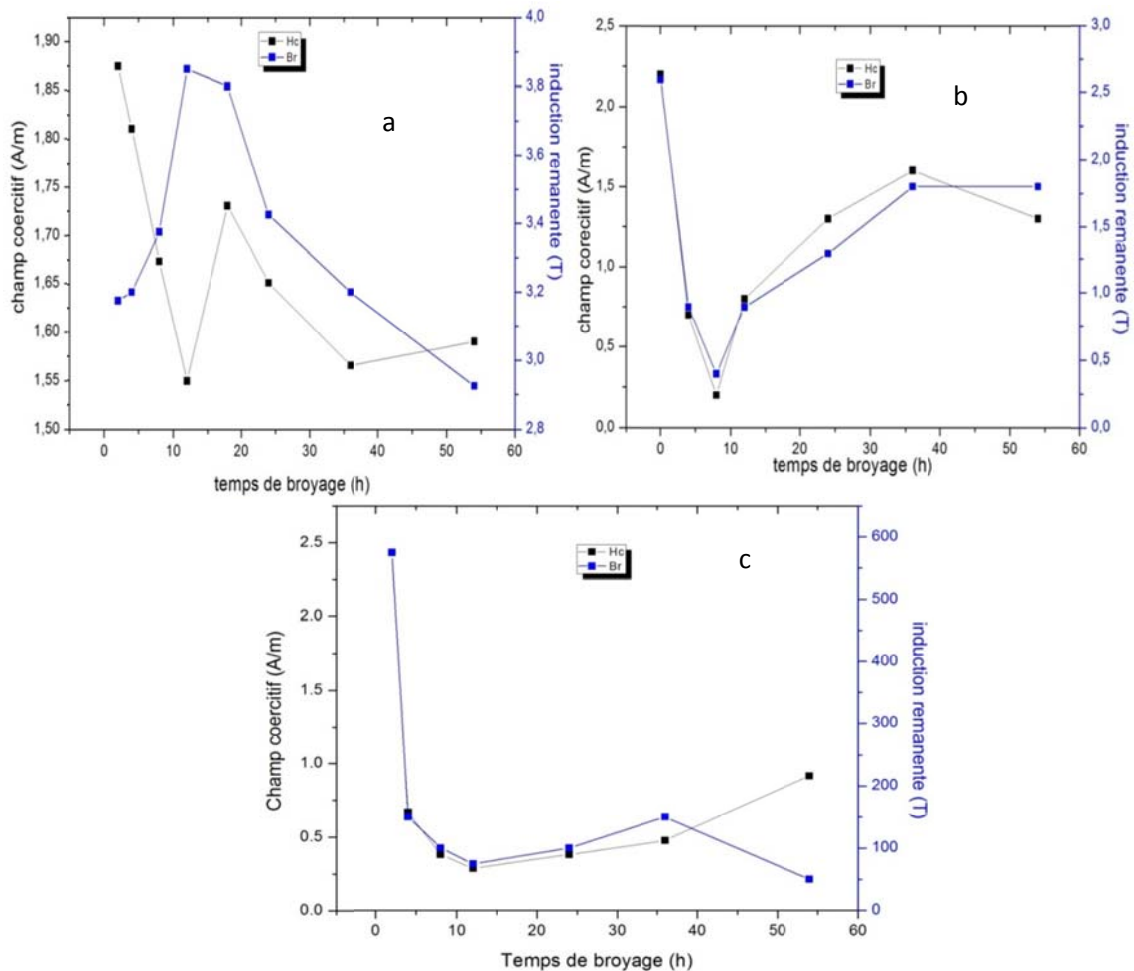


Figure 4. Évolution de l'induction rémanente B_r et du champ coercitif H_c en fonction du temps de broyage de l'alliage a) $Fe_{45}Ni_{35}Co_{20}$. b) c) $(Fe_{65}Co_{35})_{70}Al_{30}$

Les variations du champ coercitif H_c et de l'induction rémanente B_r en fonction du temps de broyage de l'alliage ternaire Fe-Co-Cu sont représentées sur la figure 4b.

Un minimum correspondant à la formation de la solution solide est observé à 8 heures de broyage; Monsieur **R. Lardé** l'attribue au comportement supraconducteur de cet alliage [7],

comportement qui pourrait être dû au passage d'une structure multidomaine à une structure monodomaine ou au blocage des particules magnétiques de cet alliage.

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

Analyse des résultats d'hystérésis

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

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

Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'aimantation spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie magnétocristalline. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou à l'interface affecte de manière de plus en plus importante les propriétés magnétiques. L'arrangement atomique désordonné et l'affaiblissement du nombre de voisins atomiques à la surface sont responsables de la décroissance de l'aimantation spontanée d'un matériau ferromagnétique. Les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules (taille de la poudre) d'où la variation de l'induction rémanente.

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

A ceci s'ajoute les modifications apportées par les changements subis par la poudre lors du broyage.

Conclusion générale

Les modalités de production des alliages magnétiques ont une influence sur leurs propriétés magnétiques. Il est possible donc d'élaborer des alliages nanostructurés et de faire varier leur énergie magnétique.

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

Les différentes techniques de caractérisation utilisées pour le contrôle ont permis de conclure très nettement que les alliages à base de fer (Fe , $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, $\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{35}\text{Co}_{20}$, $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{18}\text{Co}_{12}$, $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_{70}\text{Al}_{30}$) qui ont été élaborés par mécanosynthèse sont très doux magnétiquement.

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

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

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

Bibliographies

[1] H. Jagodzinski, The Role of Munich in X-Ray Crystallography and the Development of Powder Diffraction, Materials Science Forum V79-82, 1991

[2] W.I.F. David, K. Shankland, L.B. Mc.Cusker, Ch. Baerlocher, Structure Determination from Powder Diffraction Data, Oxford Uni Press Inc., New York 2002

[3] Vladimir Novikov, concise dictionary of materials science Structure and Characterization of Polycrystalline Materials, CRC Press LLC Washington.2003

[4] V. Hauk and Ch. Genzel, Structural and Residual Stress Analysis by Non destructive Methods, Elsevier, p435, 1997

[5] J. B. Hastings, W. Thomlinson and D. E. Cox, Synchrotron X-ray powder diffraction, Journal of Applied Crystallography, V17, pages 85-95, Part 2, 1984

[6] R. Lardé, J.M. Le Breton, X. Sauvage, Investigation of the chemical homogeneity of $\text{Cu}_{80}(\text{Fe},\text{Co})_{20}$ powders produced by mechanical milling, Journal of Alloys and compounds, V.474, Issues 1-2, pages 53-56, 2009.