

50376
1995
113

N° d'ordre: 1540

THESE

Présentée à



L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole Doctorale Sciences de la Matière et du Rayonnement
UFR de Physique

Pour obtenir le Titre de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Reginaldo SOUZA DE FIGUEIREDO

MECANOSYNTHESE D'ALLIAGES BINAIRES ET
TERNAIRES Fe-Me-N CARACTERISEE ET DISCUTEE A
PARTIR DES RESULTATS DE SPECTROMETRIE
MÖSSBAUER

Soutenu le 17 Juillet 1995

Commission d'examen :

J. FOCT	Professeur, Université de Lille I, Directeur du Travail
E. GAFFET	Chargé de Recherches, Inst. Polytec. Sévenans, Rapporteur
J. P. GANNE	Dir. de Recherches, Thomson CSF, LCR
G. Le CAER	Dir. de Recherches, Ecole des Mines de Nancy, Rapporteur
J. P. MORNIROLI	Professeur, Université de Lille I

"Aritmo de te pant epeoiken"
Ireos Logos de Pythagore rapporté par Jamblique

A mon épouse Mariane.



"I think I'm on to something:
By just banging two stones together
I'm able to make lots of little stones".

Le travail faisant objet de ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. Foct.

Que Monsieur le Professeur J. Foct trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a accordé en présidant mon jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour m'avoir accueilli et soutenu dans le laboratoire et pour ses conseils importants à la rédaction de la thèse. Nos discussions quotidiennes, son attention constante à ma formation scientifique m'ont beaucoup encouragé et ses critiques constructives m'ont aidé à élaborer ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur Le Caër, Directeur de recherches à l'Ecole des Mines de Nancy et Monsieur E. Gaffet, Chargé de recherches à l'Institut Polytechnique de Sévenans en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Je dois à Monsieur J.P. Ganne, Directeur de recherches au Laboratoire Central de Recherches de Thomson CSF, ainsi qu'à Monsieur J.P. Morniroli, Professeur à l'ENSCL une sincère gratitude pour avoir accepté d'être membres du jury.

Monsieur R. Seguela, Maître de Conférences à l'USTL m'a permis d'effectuer les caractérisations DSC; qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.M.D. Coey, Professeur à l'University of Dublin pour avoir effectué dans son laboratoire les mesures d'aimantation à la saturation.

Je tiens à remercier Monsieur J.B. Vogt, Professeur à l'ENSCL pour l'aide qu'il m'a fournie en microscopie électronique à balayage.

Je témoigne toute ma reconnaissance à Monsieur P. Perrot, Professeur à l'USTL pour son accueil lors de mon arrivée et pour sa contribution dans les démarches administratives.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à Messieurs V. Drago, A.R. de Souza et J.L.R. Muzart, Professeurs à l'UFSC au Brésil qui m'ont incité et aidé à poursuivre ma formation en France.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le Conseil National pour le Développement Scientifique et Technologique (CNPq-Brésil) dont je suis boursier (201130/91-2) pour m'avoir apporté le soutien financier nécessaire pour l'accomplissement de ce travail.

Que les enseignants et les chercheurs ainsi que tout le personnel du laboratoire trouvent dans ce travail le témoignage de ma sincère amitié. Tout particulièrement je prie Mademoiselle A. Olivier d'accepter ma reconnaissance pour son aide administrative.

Je remercie avec une pensée amicale tous mes camarades de ces quatre dernières années et en particulier Monsieur A. Mastorakis pour son accueil chaleureux et Monsieur O. Richard pour son aide dans la correction du manuscrit.

J'adresse également tous mes remerciements aux personnes qui à un moment ou à un autre m'ont accordé une partie de leur temps et de leur savoir faire pour l'accomplissement de ce travail. Si je commets des omissions, je prie ceux qui méritent ma reconnaissance de m'excuser.

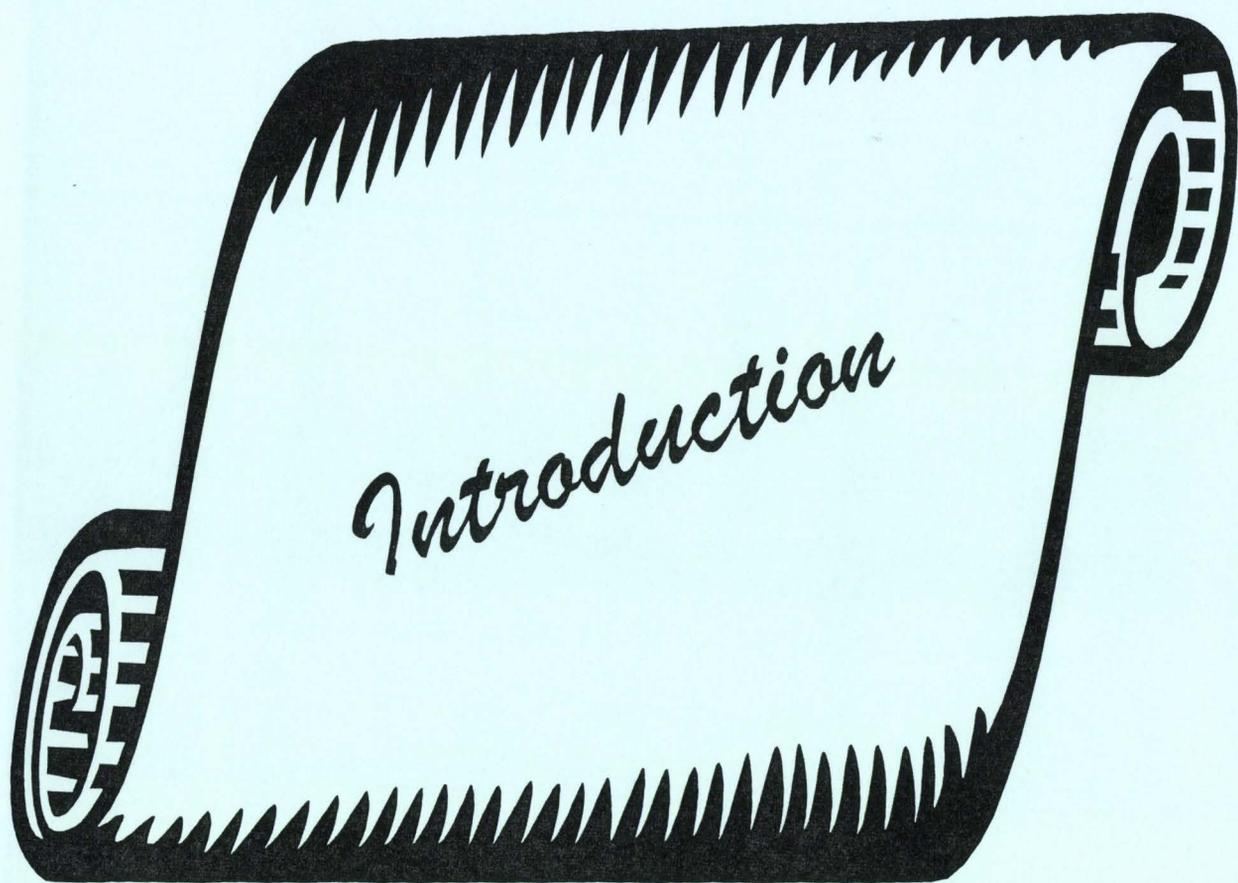
TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
1. LA MECANOSYNTHESE	15
1.1 Les Modèles	16
1.1.1 Modélisation Macroscopique.	18
1.1.2 Modélisation Thermodynamique.	21
1.1.3 Modélisation Paramétrique.	21
1.2 Bibliographie	23
2. BROYAGE DES NITRURES DE FER (Fe_xN).	27
2.1 Rappels.	27
2.2 Présentation des Résultats.	29
2.2.1 Fe ₂ N.	29
2.2.2 Fe ₄ N et Fe ₂ N+2Fe.	30
2.2.3 Fe ₄ N à Fe ₁₂ N	38
2.3 Discussion des Résultats.	42
2.3.1 Fe ₂ N.	42
2.3.2 Fe ₄ N.	44
2.3.3 Fe ₄ N à Fe ₁₂ N.	49
2.4 Conclusions du Chapitre.	55
2.5 Bibliographie.	56
3. BROYAGE DE COMPOSES RELATIFS AUX SYSTEMES FER-METAL-AZOTE	61
3.1 Broyage d'Alliages (Fe _{1-x} M _x) ₈ N	61
3.1.1 Introduction	61
3.1.2 Substitution par Cu	62
3.1.3 Substitution par Ag	70
3.1.4 Substitution par Au	72
3.1.5 Substitution par Mn	74
3.1.6 Substitution par Ni et Co	76
3.2 Broyage d'Alliages (Fe _{1-x} M) ₄ N	85
3.2.1 Introduction	85
3.2.2 Substitution par Cu	85
3.2.3 Substitution par Ag	88
3.2.4 Substitution par Au	88
3.2.5 Substitutions par Sn et In	90
3.2.6 Résultats de Vieillissement	92
3.3 Conclusion du Chapitre	106
3.4 Bibliographie	107

4. DISCUSSION GENERALE.	111
4.1 Les Phases Créées lors de la Mécanosynthèse	111
4.1.1 Les Vieillissements.	113
4.2 La Cinétique de Réaction.	115
4.3 Les Mécanismes de la Mécanosynthèse.	119
4.3.1 La Transformation $\gamma' \rightarrow \epsilon$.	120
4.3.2 La Transformation $\gamma' + \alpha$ (ou $\zeta + \alpha$) $\rightarrow \alpha'''$.	122
4.3.3 Relaxation des distributions d'atomes obtenues lors des chocs mécaniques.	123
4.4 Bibliographie.	128
 CONCLUSIONS	 131
 ANNEXE A - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	 135
 ANNEXE B - METHODES EXPERIMENTALES	 147
 ANNEXE C - SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	 155

Glossaire

bcc	=	Cubique à corps centré.
bct	=	Tetragonale à corps centré.
DSC	=	Calorimétrie différentielle.
fcc	=	Cubique à faces centrées.
H _C	=	Champ magnétique coercitif.
H _i , BHF	=	Champ magnétique hyperfin.
IS	=	Déplacement isomérique.
MA	=	Mécanosynthèse (Mechanical Alloying).
MBE	=	Epitaxie par jet moléculaire.
M _S	=	Champ magnétique à la saturation.
QS	=	Effet quadropolaire.
S(%)	=	Surface en % ou relative à 1 si rien n'est indiqué.
T _B	=	Température de blocage des spins (ex: transition superparamagnétique / ferromagnétique).
T _C	=	Température de Curie.
TEM	=	Microscopie électronique à transmission.
UFS	=	Structure ultrafine.
XRD	=	Diffraction des rayons-X.



Introduction

Introduction

Les matériaux à structure ultrafine sont des solides qui contiennent une densité de défaut telle que la distance moyenne entre deux défauts voisins est de l'ordre des distances interatomiques. Ces structures ultrafines sont caractérisées par la présence de propriétés remarquables et attractives d'un point de vue technologique. Depuis les années 1970, l'intérêt des solides à structure ultrafine a été ranimé sur les matériaux pour lesquels l'affinement permet l'obtention de nouvelles caractéristiques électroniques et atomiques. Ainsi, actuellement on ajoute à la notion d'amorphes et de cristallins deux nouveaux types de solide, les nanocristallins et les micro- ou sousmicrocristallins. L'appellation nanocristallin est plutôt attribuée aux matériaux pour lesquels le rapport « nombre d'atomes sur la surface » / « nombre d'atomes dans le volume » avoisine l'unité ($< 10\text{nm}$), et l'appellation micro- ou sousmicrocristallin aux matériaux composés de grains plus petits que $1\mu\text{m}$. Les matériaux nano- ou microcristallins présentent des propriétés différentes de celles des amorphes et des cristaux parce que l'arrangement atomique aux joints des interphases et ou interfaces est différent selon qu'il s'agisse de cristallins ou d'amorphes. Les différences entre les propriétés des nanocristallins et celles des cristallins ou encore celles des amorphes ayant la même composition chimique sont dues au fait que les nanocristallins possèdent un rapport surface/volume très important et que ces interfaces sont soumises aux potentiels périodiques des cristaux qui les encerclent. Les interfaces représentent donc un état particulier de la matière solide où la densité atomique est réduite typiquement de 10 à 30%. De cette réduction dans la densité atomique par rapport au coeur du cristal résulte un spectre des distances interatomiques élargi $/^{1...3}/$.

Parmi les différents changements dus à la réduction de la taille des grains nous pouvons citer $/^{1...3}/$:

-Une réduction de la température de Debye de l'ordre de 100K pour le fer nanocristallin et de 210K pour le FeF_2 .

-Une réduction de la température de Curie de 40K pour le Ni avec une taille de grain de 70nm et une augmentation de la diffusivité d'un facteur 10^3 .

-Une augmentation de la ductilité des céramiques fragiles permettant des déformations plastiques assez importantes (ex. 100%). Le même phénomène est espéré pour les intermétalliques fragiles.

-Une réduction de la magnétisation de saturation (M_s) de 40% pour le Fe à 6nm. Pour le Fe amorphe cette même réduction est seulement de 2%.

Les phénomènes de superplasticité observés sur les matériaux nanocristallins ouvrent une large plage d'applications technologiques comme par exemple la mise en forme des céramiques par extrusion. Une fois la mise en forme faite, un traitement thermique peut restituer toutes les propriétés originelles de la céramique.

Il est clair que ces matériaux sont métastables, et Turnbull ⁴/ met en évidence qu' « Energie et Trempe » (Energize and Quenching) sont les principes de la production de phases métastables. La trempe est donc, en principe, la clé pour l'obtention des phases stables ou métastables, ce qui peut être réfuté ⁴/ ou accepté, selon une interprétation sémiotique de la syntaxe « énergie et trempe ». Ainsi, la technique utilisée pour obtenir ces matériaux doit fournir l'énergie et la trempe nécessaires pour l'obtention des conditions de métastabilité et de morphologie adéquates.

Ces structures ultrafines (UFS) peuvent être obtenues par différentes méthodes. La technique de MBE a été utilisée pour construire des super-réseaux de semi-conducteurs à deux dimensions. La PVD, la CVD, le LASER, l'électrodéposition, ainsi que d'autres méthodes sont également utilisées pour l'obtention de matériaux nanocristallins. Pourtant, le problème fondamental à résoudre pour permettre l'application technologique des matériaux nanocristallins demeure le caractère économiquement viable de la production de grandes quantités de ces matériaux. Parmi ces techniques, la mécanosynthèse (mechanical alloying) apparaît comme très prometteuse. La mécanosynthèse permet, en plus du contrôle fin des structures obtenues, l'obtention de quantités appréciables de poudres nanocristallines susceptibles d'être utilisées pour la fabrication d'échantillons massifs.

La mécanosynthèse (MA) est apparue il y a environ 30 ans comme méthode d'obtention de superalliages à dispersion d'oxydes (ODS). Il s'agit d'une méthode capable de produire des composés métalliques sous forme de poudre ayant une microstructure fine contrôlée. Les phénomènes de fracturation et de ressoudage répétitifs occasionnés par les collisions des billes hautement énergétiques sont responsables du produit final ⁵/.

Si la mécanosynthèse promet de devenir une technique industrielle pour la production massive des matériaux UFS, les phénomènes et les mécanismes intervenant lors de la mécanosynthèse (mécanochimie) quant à eux ne sont pas triviaux.

Ce travail est consacré à l'étude des alliages obtenus par mécanosynthèse. Nous avons choisi de travailler avec le système fer-azote non seulement à cause de ses propriétés mécanomagnétiques, mais aussi parce que l'azote étant un élément très mobile, peut servir de « thermomètre » de la réaction mécano-chimique.

Dans un premier temps, il est question de présenter de manière synthétique les notions relatives à la mécanosynthèse avec un bref résumé des modèles développés. Ensuite, sont présentés les résultats concernant la mécanosynthèse du système Fe-N avec une discussion à propos de l'influence du traitement mécanique sur l'ordre interstitiel et sur les phases obtenues. Quelques conclusions à propos des mécanismes de la mécanosynthèse viennent clore cette partie. Dans une troisième partie, l'influence d'un tiers métal sur le système Fe-N est étudiée. Plusieurs aspects tels l'influence du métal en substitution sur l'ordre interstitiel, les changements de phases dus au même métal et le retour à l'équilibre y sont abordés. Dans la discussion générale les résultats contenus dans le chapitre 2 et 3 sont repris afin d'essayer d'éclaircir quelques points de la mécanosynthèse. Les résultats des analyses et discussions sont reprises dans le dernier chapitre de « Conclusions ». Trois annexes présentent des rappels bibliographiques du système fer-azote, les méthodes expérimentales et des notions de spectroscopie Mössbauer.

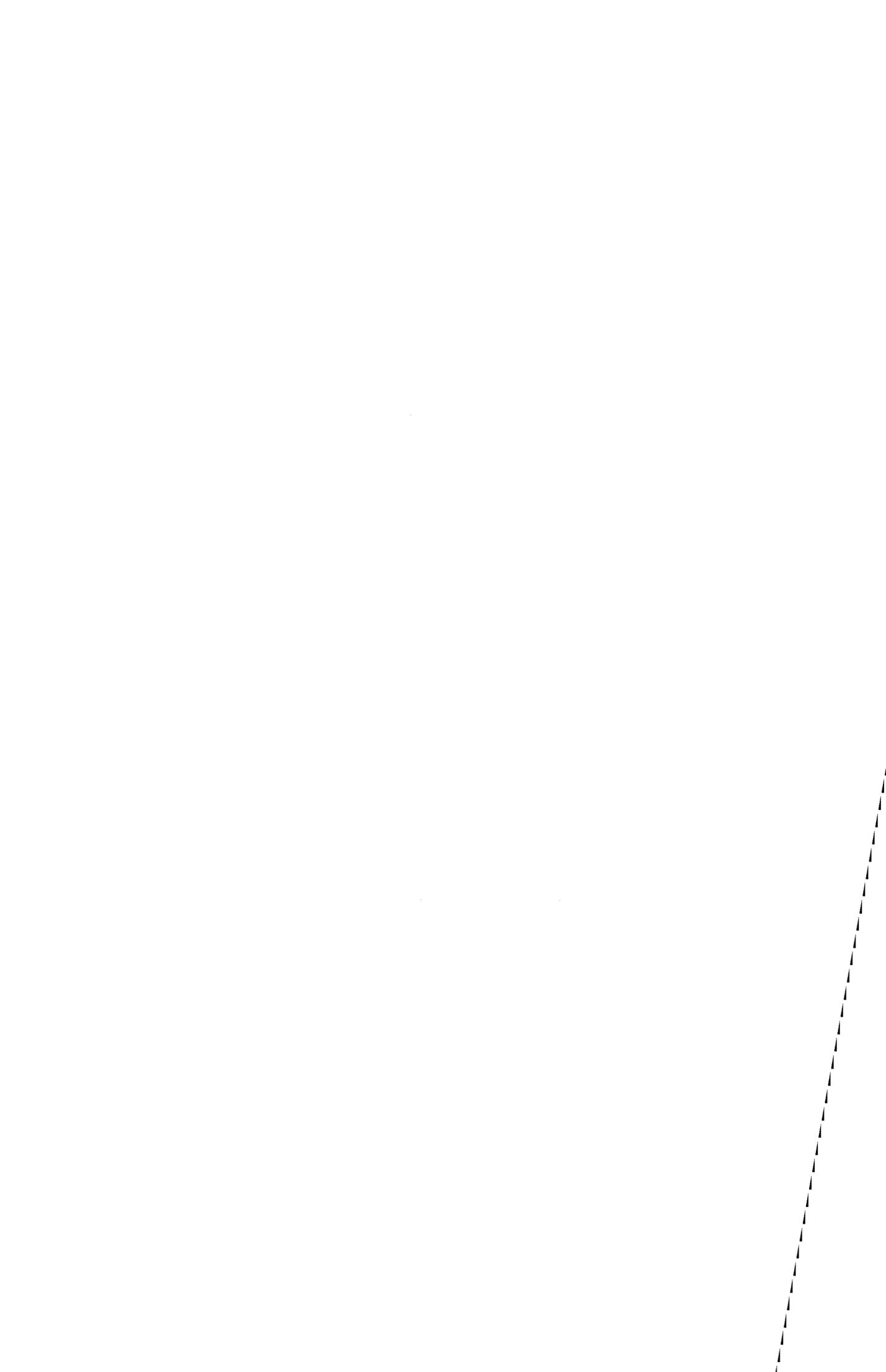
¹ H. Gleiter; Materials with Ultrafine Microstructures: Retrospectives and Perspectives; *NanoStructured Materials*, 1, 1-19, 1992.

² H. Gleiter; Nanocrystalline Solids; *Journal of Applied Crystallography*, 24, 79-90, 1991.

³ H. Gleiter; Nanostructured Materials; *Advanced Materials*, 7/8, 474-81, 1992.

⁴ P. H. Shingu; Thermodynamic Principles of Metastable Phase Formation; *1st International Conference on Processing Materials for Properties*, 1275-80, 1993.

⁵ J. S. Benjamin; Fundamentals of Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18, 1992.





Chapitre 1

1. La Mécanosynthèse

La mécanosynthèse (MA) est apparue, il y a environ 30 ans, comme méthode d'obtention de superalliages à dispersion d'oxydes (ODS). Cette méthode (MA) est capable de produire des composites métalliques sous forme de poudre avec une microstructure fine contrôlée. Les phénomènes de fracturation et de ressoudage répétitifs occasionnés par les collisions des billes hautement énergétiques sont responsables du produit final [1]. Les considérations géométriques suggèrent qu'environ un millier de particules participent à l'action pendant chaque choc. A chaque nouvelle fracture des surfaces du composite sont créées augmentant ainsi l'énergie totale du système. Il devient alors facile de comprendre que ce type de mécanisme mène à une taille critique des grains (t_c), les grains plus petits que t_c auront plutôt tendance à augmenter leur taille par ressoudage, tandis que les grains plus grands que t_c auront une plus grande probabilité d'être fracturés (voir Fig. 1.1).

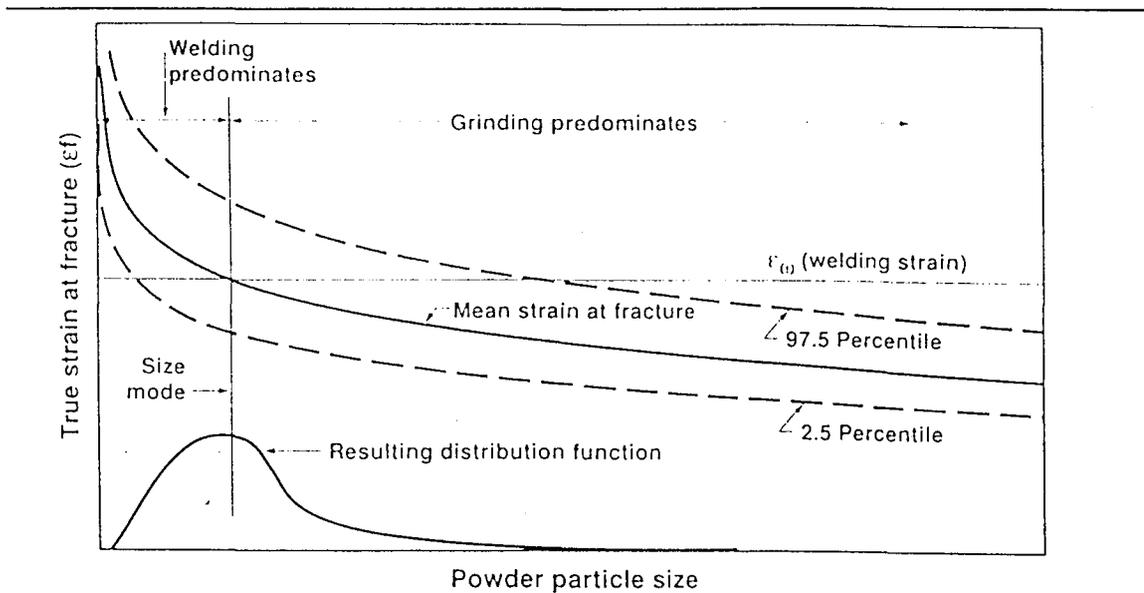


Fig. 1.1 - Représentation schématique de la stabilisation de la taille des grains. La déformation nécessaire pour fracturer une particule augmente avec la réduction de la taille de cette particule, par contre la déformation nécessaire pour le soudage reste relativement constante. Cela implique que lorsque la déformation de fracture est supérieure (petites particules) les phénomènes de soudage sont prédominants, cependant si la déformation de soudage est supérieure (grandes particules) les phénomènes de fracture sont prédominants. *Schematic representation of grain size stabilization. The fracture strain increases with the particle size reductions, furthermore the welding strain remains constant. This leads to welding predominates if the fracture strain is larger, but this leads to grinding predominates if the welding strain is larger than fracture strain. [1]*

Les phénomènes et les mécanismes intervenant lors de la mécanosynthèse (mécanochimie) relèvent d'une grande complexité. Une synthèse des publications concernant la modélisation de la mécanosynthèse, les divergences mises à part, peut être divisée en deux groupes. Dans le premier groupe, on trouvera les recherches concernant les paramètres opératoires qui peuvent piloter la mécanochimie /^{2,3,4,5,6}/ et dans le second, les recherches qui essaient de prendre en compte les interactions locales tribochimiques /^{7,8}/.

D'une manière générale, la littérature reconnaît que l'obtention des matériaux par mécanosynthèse n'est pas le simple résultat d'une augmentation de la diffusion. De même, elle n'est pas non plus contrôlée par un simple potentiel thermodynamique.

1.1 Les Modèles

La mécanosynthèse (MA) est un procédé complexe de fragmentation, déformation, soudage à froid et diffusion à courte distance d'une couche de poudre soumise à une collision bille-bille ou bille-mortier /¹/ . Le produit final de la mécanosynthèse est fonction de plusieurs facteurs comme la vitesse des billes, le rapport massique bille/poudre, le diamètre des billes et la chaleur de mélange /^{6,4,9,10}/ . Le concept de « Triboplasma » est utilisé pour caractériser l'état du système pendant la mécanochimie (radicaux libres, liaisons déformées, ions et électrons libres)/¹¹/ . L'influence du traitement mécanique lors de la mécanosynthèse a été étudiée par K. B. Gerasimov, A. A. Gusev, E. Y. Ivanov et V. V. Boldyrev /¹²/ qui introduisent le concept d'équilibre tribochimique, soit l'existence d'un équilibre dans le broyeur, conditionné par des phénomènes tribologiques.

Plusieurs études à propos des mécanismes pertinents ont été menées sur des systèmes susceptibles d'être amorphisés. En conséquence, quelques modèles ont été bâtis pour expliquer l'amorphisation lors du broyage, comme le désordre chimique /^{13,14}/, l'augmentation de la densité de défauts et de la diffusion par les joints de grains /^{15,16}/ et par interpénétration des éléments /¹⁷/ . La dynamique moléculaire a été elle aussi utilisée pour étudier la mécanochimie. Pourtant les modèles ainsi présentés n'ont pas trop de prétention certainement à cause des limitations informatiques que présente cette méthode /⁸/ .

D'une façon plus générale:

i) Pour une constitution chimique donnée, le produit final ne dépend que du broyeur et de la composition chimique moyenne du mélange, le produit final ne dépend ni de la structure ni de la morphologie initiale /¹²/ .

ii) Si les composants de départ sont suffisamment plastiques le composite présentera une structure lamellaire ¹/. Pendant la mécanosynthèse de composants ductiles la structure lamellaire formée présente une épaisseur donnée par A. W. Weeber et H. Bakker ¹⁰/:

$$\ln \frac{L_0}{L_t} = \frac{K}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{A} t \right), \quad (1.1)$$

$$A + Bt = H$$

où H représente la dureté Vickers, L_0 et L_t l'épaisseur initiale et à l'instant t respectivement. La structure lamellaire ainsi obtenue peut posséder une taille critique au-dessous de laquelle le système évolue rapidement. Ce phénomène est observé de façon similaire sur les échantillons obtenus par laminage et par application répétitive de pression ^{18,19}/.

iii) Plusieurs études ont démontré l'existence de deux seuils énergétiques lors des chocs bille-bille ou bille-paroi. Le premier se présente comme le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme un maximum au-delà duquel le système recristallise partiellement ^{2,4,5}/.

iv) Aucun modèle actuel ne permet de prévoir la structure d'un système inconnu après broyage: tous les modèles sont d'ordre phénoménologique ou semi-phénoménologique. Des équations phénoménologiques ont été développées ^{11,20,21}/, P. Matteazzi, F. Miani et G. Le Caër ²⁰/ ont écrit que le rapport massique bille/poudre est lié linéairement au temps ou à la vitesse de réaction. La quantité de poudre non altérée par le MA est donnée par:

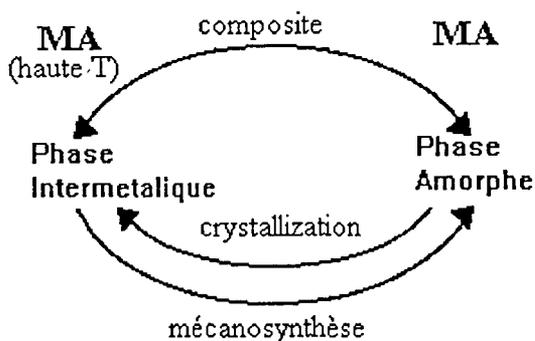
$$PNR = K \cdot \exp(-bt^n) \quad (1.2)$$

PNR représente la fraction de poudre non réagie, K , b et n sont des valeurs empiriques.

v) Lors des chocs, le temps d'impact est estimé à 10^{-5} s, la masse totale de la poudre à ≈ 0.4 mg et le temps du transfert thermique à 10^{-2} s ¹/, La pression estimée lors des impacts est de l'ordre de 5GPa pour un broyeur SPEX du type de celui utilisé ici (D. R. Maurice et T. H. Courtney⁶/).

vi) Plusieurs études utilisent la quantité de mouvement de la bille comme paramètre susceptible de piloter la réaction (vitesse et/ou produit final). Si on peut penser que ce paramètre joue un rôle important lors de la mécanosynthèse, il ne permet pourtant pas de tout expliquer. La description d'un choc bille-poudre-bille ne peut pas être complète si nous ne prenons pas en compte tous les facteurs comme le diamètre de la bille, la taille et la masse de la poudre, l'angle de choc etc...

Pendant les chocs, une partie de l'énergie mécanique des billes est convertie en énergie thermique. P. J. Miller, C. S. Coffey et V. F. DeVost ^{/22/} ont démontré par émission infrarouge que l'augmentation de température résultant des chocs est retardée de quelques microsecondes après l'impact. Benjamin ^{/1/} a estimé que la température lors des chocs atteint 973K pour une déformation de 1.6% (673K pour une déformation de 0.9%). J. Eckert et al ^{/9/} ont interprété l'existence de phases cristallines dans le système Ni-Zr broyé à haute énergie (voir iii) comme étant un excès de température et ont dessiné le schéma ci-dessous:



La Mécanosynthèse conduit à la formation d'une phase amorphe si la température n'est pas trop élevée. A haute température une recristallisation peut engendrer la formation d'une phase intermétallique. ^{/9/}

Abdellaoui ^{/4/} et Gaffet ^{/6,5,21/} ont introduit la notion de puissance de choc injectée démontrant qu'au moment de l'amorphisation du système Ni-Zr par mécanosynthèse le paramètre qui pilote la réaction n'est pas l'énergie cinétique des billes, mais le couple « choc-fréquence ».

Des analogies ont été établies entre la mécanosynthèse et les transformations à l'état solide des systèmes multicouches minces ^{/12,23/}. Les mécanismes pour ces deux procédés sont considérés comme essentiellement identiques, donc le seul rôle du traitement mécanique (chocs, etc...) est d'augmenter la diffusion des composantes par génération de défauts et de réduire la formation de composites à partir des constituants initiaux.

1.1.1 Modélisation Macroscopique.

Selon D. Maurice et T. H. Courtney ^{/24/}: « Nous ne devons pas espérer que des modèles développés pour des procédés très complexes puissent être absolument précis. Par contre, ils peuvent identifier d'importants paramètres, définissant le produit final. »

Lors de phénomènes de fracture et de soudage la poudre change de morphologie. L'évolution de la distribution des tailles de grains et ou des particules peut être écrite comme^{/25/}:

$$\tau_p \frac{dn(v)}{dt} = -\alpha_f n(v) - \alpha_s n(v) \int_0^\infty f(v') dv' + 2\alpha_f \int_v^\infty \frac{1}{v'} n(v') dv' + \frac{\alpha_s}{2} \int_0^v n(v') f(v-v') dv' \quad (1.3)$$

où τ_p représente le temps entre deux impacts consécutifs, $n(v)$ la densité de particules ou de grains avec un volume v , les α_f et α_s les probabilités de fracture et de soudage respectivement. Le premier terme du côté droit de l'équation ($-\alpha_f n(v)$) représente la quantité de particules qui sortent du domaine v par fracture et le deuxième ($-\alpha_s n(v) \int_0^\infty f(v') dv'$) celles qui sortent par soudage; le troisième terme ($+2\alpha_f \int_v^\infty \frac{1}{v'} n(v') dv'$) représente les particules qui rentrent dans le domaine v par fracture, et le quatrième terme ($+\frac{\alpha_s}{2} \int_0^v n(v') f(v-v') dv'$) celles qui rentrent par soudage. Ce type de modélisation permet la description morphologique de la poudre, mais ne tient pas compte des changements de phases, une représentation graphique de 1.3 mènerait sans doute à une courbe comme celle représentée sur la Fig. 1.1.

De façon générale, la déformation subie par la poudre pendant l'impact dépend de la dureté de cette poudre. Celle-ci doit être piégée soit entre deux billes, soit entre une bille et le mortier constituant un film poudreux. La littérature indique que l'épaisseur de ce film est de l'ordre de $100\mu\text{m}$ ^{/24/}. La Fig. 1.2 représente un choc bille-poudre-bille.

D. Maurice et T.H. Courtney^{/24/}, par leur modélisation, ont proposé que deux grains de poudre ne peuvent se souder que s'ils ont été déformés (tous les deux) plastiquement auparavant, soit si les poudres ont une dureté différente le soudage est retardé jusqu'à ce que les deux poudres aient la même dureté. Suivant ces auteurs, la déformation subie par la poudre peut être écrite comme:

$$\alpha(r) = RV \left(\frac{\rho_b}{H_v} \right)^{1/2} - \frac{r^2}{R} \quad (1.4)$$

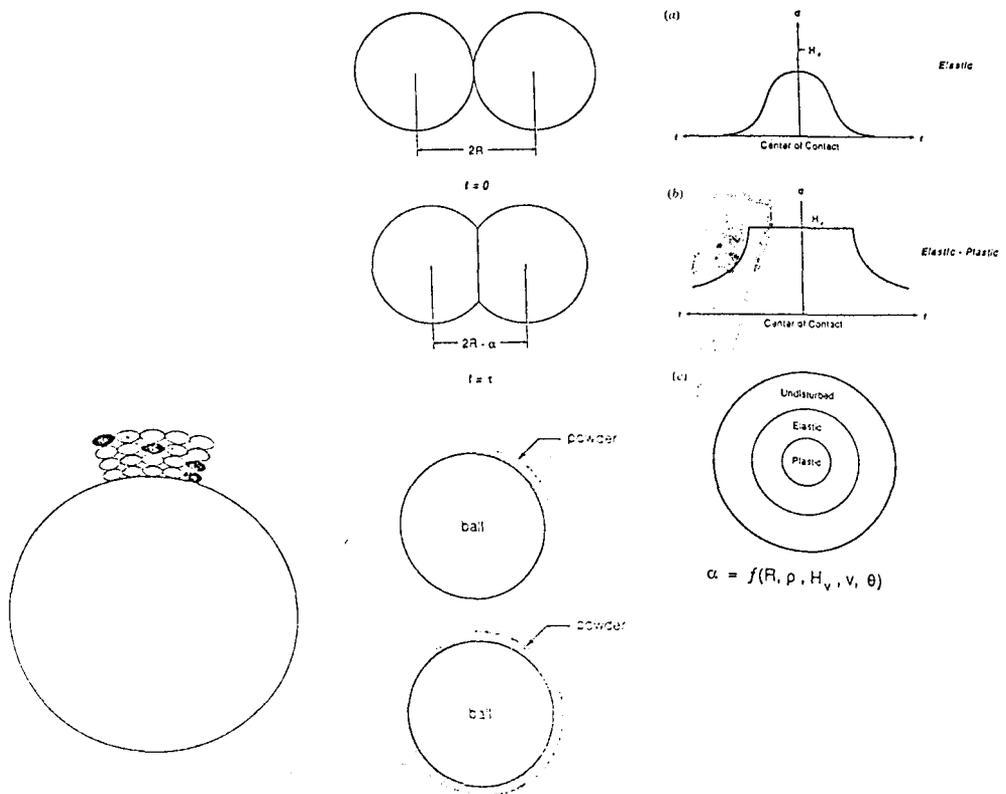


Fig. 1.2 - Représentation schématique d'un choc bille-poudre-bille avec les domaines de déformation en fonction de r. Il est possible d'observer trois domaines de déformation en fonction de la distance du centre de contact: plastique, élastique et non déformé. *Schematic representation of ball-powder-ball chock and deformation domains as a function of r. It is possible to observe tree differents kinds of deformation as a function of center of contact distance: plastic, elastic and undisturbed.*^[24]

où $V=V_0$ est la vitesse de la bille qui à l'instant t est donnée par $V(t) = V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)$, ρ_b est la densité de la bille, H_v la dureté de la poudre et, r et R sont indiqués sur la Fig. 1.2. Observons que cette expression ne tient pas compte des différents angles de choc. H_v peut être approchée par:

$$\begin{aligned}
 H_v &= H_{v_0} + 3K\varepsilon^n \\
 \varepsilon &= -\ln\left(\frac{h_0 - \alpha(r)}{h_0}\right)
 \end{aligned}
 \tag{1.5}$$

où h_0 est une épaisseur et $\alpha(r)$ est donnée par 1.4.

1.1.2 Modélisation Thermodynamique.

Un certain nombre de travaux ont été menés sur la description thermodynamique du système. Le traitement thermodynamique ne pose pas de problème si la chaleur de mélange est nulle /²⁶/ ou négative /²⁷/ . Dans le cas de la mécanosynthèse d'éléments immiscibles tels Fe-Cu l'incrément d'énergie apporté au système par réduction des tailles de grains n'est pas suffisamment grand pour expliquer la formation d'une solution solide.

Lors de la mécanosynthèse les processus de concassage et de soudage répétitifs conduisent à une distribution très élargie des tailles de constituants, certains avec une taille de l'ordre du nanomètre. A. R. Yavari a proposé que ces toutes petites particules seraient les responsables du mélange /^{27,28}/ . En effet leur énergie interfaciale est suffisamment grande pour que le mélange puisse s'effectuer, soit:

$$\Delta G_{chem} = \frac{6V_m \gamma_{chem}}{D} \quad (1.6)$$

où D est le diamètre de la particule, γ_{chem} est la contribution chimique à l'énergie d'interface et V_m le volume de la particule.

1.1.3 Modélisation Paramétrique.

Des nombreuses études ont été faites à propos des paramètres pilotant la réaction lors de la mécanosynthèse. Cette famille d'études permet en effet la liaison entre l'action et le produit final, d'où nous pouvons comprendre son importance.

P. Pochet, L. Chaffron et G. Martin /²¹/ ont analysé l'effet de la mécanosynthèse sur les alliages Fe-Al établissant un parallèle entre cette dernière et l'irradiation par des éléments lourds. Selon ces auteurs le taux de désordre serait proportionnel à l'intensité de broyage. Ils ont défini le moment transféré par unité de masse par unité de temps comme:

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M} \quad (\text{mm} / \text{s}^2) \quad (1.7)$$

où M_b/M_p est le rapport entre la masse des billes et de la poudre, V_{max} la vitesse maximale des billes et f la fréquence de choc.

Déjà M. Magini /⁵/ introduit la notion d'une énergie d'impact minimale nécessaire pour mettre les atomes à un état suffisamment élevé pour que la réaction puisse avoir lieu. L'équation

présentée par l'auteur diverge de la précédente dans le sens qu'elle fait intervenir le diamètre des billes, mais reste conditionnée à la machine utilisée. Ainsi, l'énergie transférée serait:

$$\Delta E = -M_b \left[W_v^3 \frac{\left(R_v - \frac{d_b}{2} \right)}{W_p} + W_p W_v R_p \right] \left(R_v - \frac{d_b}{2} \right) \quad (1.8)$$

où R_v et R_p sont les rayons du mortier et du plateau respectivement, W dans la même logique représente les vitesses angulaires et d_b le diamètre de la bille. Les équations 1.7 et 1.8 sont dans leurs principes très voisines et diffèrent l'une de l'autre surtout par des transformations de variables.

E. Gaffet introduit la notion d'un diagramme de phases E-v-T (Energie des chocs - Fréquence des chocs - Température du mortier) pour la mécanosynthèse ^{/2/}. Etudiant le système Zr-Ni M. Abdellaoui et E. Gaffet ^{/2,4,29,30/} montrent que ni l'énergie du choc ni sa fréquence ne peuvent être pris indépendamment, en effet, le produit dépend du couple « énergie-fréquence du choc » soit de la puissance du choc.

D'autre part, les auteurs mettent en évidence, comme nous l'avons déjà commenté, l'existence d'un seuil d'énergie au dessus duquel le système Zr-Ni recristallise. La figure ci-contre, Fig. 1.3, montre un diagramme de phase en fonction de la puissance de choc reproduit de ^{/29/} pour l'alliage Ni₁₀Zr₇ (pour lequel nous avons conservé la légende d'origine).

Il est clair que la modélisation de la mécanosynthèse est encore dans un état embryonnaire. Mise à part la grande importance des paramètres tels la vitesse, le diamètre et la masse de la bille, nous constatons le besoin scientifique d'une investigation des phénomènes ayant lieu

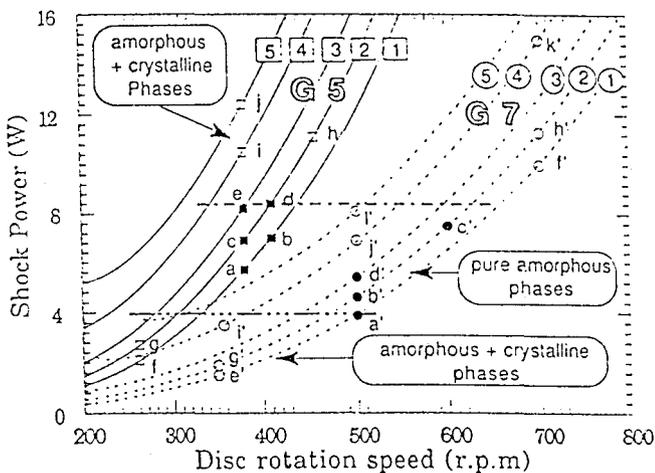


Fig. 3. Shock power as a function of disc and vial rotation speeds for G5 (full curves) and G7 (dashed curves) planetary ball mills. The vial rotation speed values are indicated by the numbers 1-5 written near each corresponding curve: 1, 150 rev min⁻¹; 2, 250 rev min⁻¹; 3, 350 rev min⁻¹; 4, 500 rev min⁻¹; 5, 600 rev min⁻¹. The shock powers corresponding to the experimental ball-milling conditions, illustrated in Fig. 4 by the data points a, b, c, d and e for the G5 device and a', b', c' and d' for the G7 device, leading to the same pure amorphous phase formation as well as the shock power values corresponding to the experimental ball-milling conditions, illustrated in Fig. 4 by the data points f, g, h, i and j for the G5 device and e', f', g', h', i', j', k' and l' for the G7 device, leading to the formation of a mixture of crystalline and amorphous phases are reported.

Fig. 1.3 - Diagramme de phases, reproduit de ^{/29/}.

lors des chocs. Vu que plusieurs transformations observées par mécanosynthèse ont besoin d'énergies comparables à la chaleur de fusion des éléments, un mécanisme d'emmagasinement et de conversion d'énergie est nécessaire ¹/ . Dans la littérature, les notions de triboplasma et d'équilibre tribochimique ont été introduites, mais n'ont sans doute pas été suffisamment développées.

En outre, nous observons une lacune en ce qui concerne la mécanosynthèse de systèmes métastables difficilement amorphisables comme le Fe-N. L'avantage que peut apporter une telle étude est centrée sur la chimie de l'azote qui peut servir de thermomètre au sens large du terme. L'étude d'un tel système est de nature à aider la compréhension des mécanismes concernés lors des chocs pendant la mécanosynthèse.

1.2 Bibliographie

- ¹ J. S. Benjamin; Fundamentals of Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18, 1992.
- ² E. Gaffet; Ball milling: an E-v-T parameter phase diagram; *Materials Science and Engineering*, A135, 291-3, 1991.
- ³ P. Le Brun, E. Gaffet, L. Froyen and L. Delaey; Structure and Properties of Cu, Ni and Fe Powders Milled in a Planetary Ball Mill; *Scripta Metallurgica et Materialia*, 26, 1743-8, 1992.
- ⁴ M. Abdellaoui; Transitions de Phases Sous Chocs Mécaniques: Mécanosynthèse du Systeme Magnétique Fe-Si; Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, 4 Juillet 1994.
- ⁵ M. Magini; The Role of Energy Transfer in Mechanical Alloying Powder Processing; *Materials Science Forum*, 88-90, 121-8, 1992.
- ⁶ D. R. Maurice and T. H. Courtney; The Physics of Mechanical Alloying: A First Report; *Metallurgical Transactions*, 21A, 289-303, 1990.
- ⁷ V. Boldyrev and E. Boldyreva; Mechanochemistry of Interfaces; *Materials Science Forum*, 88-90, 711-4, 1992.
- ⁸ P. Ju. Butyagin; The Chemical Forces in Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 695-702, 1992.
- ⁹ J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern and K. Urban; Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity; *Journal of Applied Physics*, 64(6), 3224-8, 1988.
- ¹⁰ A. W. Weeber and H. Bakker; Amorphization by Ball Milling, A Review; *Physica B*, 153, 93-135, 1988.
- ¹¹ P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani and G. Le Caër; Mechanosynthesis of Nanophase Materials; *NanoStructured Materials*, 2(3), 217-29, 1993.

- ¹² K. B. Gerasimov, A. A. Gusev, E. Y. Ivanov and V. V. Boldyrev; Tribochemical Equilibrium in Mechanical Alloying of Metals; *Journal of Materials Science*, 26, 2495-500, 1991.
- ¹³ D. E. Luzzi and M. Meshii; Criteria for the Amorphization of Intermetallic Compounds under Electron Irradiation; *Scripta Metallurgica et Materialia*, 20, 943-8, 1986.
- ¹⁴ C. Massobrio, V. Pontikis and G. Martin; Amorphization Induced by Chemical Disorder in Crystalline NiZr₂: A Molecular-Dynamics Study Based on an n-Body Potential; *Physical Review Letters*, 62(10), 1142-5, 1989.
- ¹⁵ I. A. Ovid'ko j. phys D appl phys 1991
- ¹⁶ A. V. Osipov and I. A. Ovid'ko; Diffusion-Induced Decay of Disclinations and Solid State Amorphization in Mechanically Alloyed Materials; *Applied Physics*, A54, 517-9, 1992.
- ¹⁷ Y. Chakk, S. Berger, B. Z. Weiss and E. Brook-Levinson; Solid State Amorphization by Mechanical Alloying - An Atomistic Model; *Acta Metallurgica et Materialia*, 42, 11, 3679-85, 1994.
- ¹⁸ P. H. Shingu, K. N. Ishihara, N. Yamamoto and K. Yasuna; Nano-Structure Formation by Repeated Compressive Plastic Deformation; *Annales de Chimie Fr.*, 18, 387-94, 1993.
- ¹⁹ W. L. Johnson; Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Crystal to Glass Transformation in Metallic Materials; *Progress in Materials Science*, 30, 81-134, 1986.
- ²⁰ P. Matteazzi, F. Miani and G. Le Caër; Kinetic Aspects in the Mechanosynthesis of Iron Carbides by Room Temperature Grinding of Elemental Powders; *Journal of Hard Materials*, 2(3-4), 171-82, 1991.
- ²¹ P. Pochet, L. Chaffron and G. Martin; Kinetics of the Ball-Milling Induced Order-Disorder Transformation in Fe-Al; ISMANAM-94, Grenoble-France, 1994.
- ²² P. J. Miller, C. S. Coffey and V. F. DeVost; Heating in Crystalline Solids due to Rapid Deformation; *Journal of Applied Physics*, 59(3), 913-6, 1986.
- ²³ M. Oehring, Z. H. Yan, T. Klassen and R. Bormann; Competition between Stable and Metastable Phases during Mechanical Alloying and Ball Milling; *Physica Status Solidi*, 131(A), 671-89, 1992.
- ²⁴ D. Maurice and T. H. Courtney; Modeling of Mechanical Alloying: Part I. Deformation, Coalescence, and Fragmentation Mechanisms; *Metallurgical and Materials Transactions*, 25A, 147-58, 1994.
- ²⁵ B.J.M. Aikin and T. H. Courtney; Modeling of Particle Size Evolution during Mechanical Milling; *Metallurgical and Materials Transactions*, 24A, 2465-71, 1993.
- ²⁶ A. R. Yavari and P. J. Desré; Thermodynamic and Kinetic Justification for Amorphization by Mechanical Alloying of A-B Metal Couples with Zero Heat of Mixing; *Physical Review Letters*, 65(20), 2571-4, 1990.
- ²⁷ A. R. Yavari, P. J. Desré and T. Benameur; Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements; *Physical Review Letters*, 68(14), 2235-8, 1992.
- ²⁸ A. R. Yavari; Phase Transformations in Nanocrystalline Alloys; *Materials Science and Engineering*, A179/A180, 20-6, 1994.
- ²⁹ M. Abdellaoui and E. Gaffet; A mathematical and Experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇; *Journal of Alloys and Compounds*, 209, 351-61, 1994.
- ³⁰ M. Abdellaoui and E. Gaffet; The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary ball Mill: Mathematical Treatment; *Acta Metallurgica et Materialia*, in press, 1995.
- ³¹ E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson; Structural and Thermodynamic Properties of Heavily Mechanically Deformed Ru and AlRu; *Journal of Applied Physics*, 65(1), 305-10, 1989.



Chapitre 2

2. Broyage des Nitrures de Fer (Fe_xN).

Dans ce chapitre nous avons étudié le comportement de l'azote lors de la mise en alliage mécanique dans le système Fe-N. Plutôt que la notation de concentration atomique $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$ nous utilisons la notation FeN_x qui indique un taux d'occupation des sites interstitiels. Sept concentrations différentes en azote ont été choisies, à savoir:

- $\text{FeN}_{0.500}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ (Fe_2N).
- $\text{FeN}_{0.250}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+2\alpha\text{-Fe}$ et de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (Fe_4N).
- $\text{FeN}_{0.200}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+3\alpha\text{-Fe}$ (Fe_5N).
- $\text{FeN}_{0.167}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+4\alpha\text{-Fe}$ (Fe_6N).
- $\text{FeN}_{0.143}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+5\alpha\text{-Fe}$ (Fe_7N).
- $\text{FeN}_{0.125}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+6\alpha\text{-Fe}$ (Fe_8N).
- $\text{FeN}_{0.083}$ à partir de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}+10\alpha\text{-Fe}$ (Fe_{12}N).

Comme mentionné dans l'annexe B, ces broyages ont été effectués pendant 16 heures avec un broyeur SPEX 8000 sous atmosphère d'azote.

2.1 Rappels.

Nous nous proposons de faire une petite révision des résultats déjà obtenus à propos du broyage des nitrures de fer.

La transformation $\gamma' \Rightarrow \varepsilon$ lors du broyage de la poudre de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ a été observée pour la première fois par ^{1/}. Quelques travaux ont été réalisés pour comprendre le mécanisme de cette transformation ^{1,2,3,4,5/}. En particulier nous pouvons observer les premières expériences sur le comportement de l'azote lors de la mise en alliage mécanique en ^{3,6/} qui met en évidence la formation d'une phase, baptisée δ par analogie avec la phase δ du fer ^{3/}, lors de la mise en alliage du $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}+4\alpha\text{-Fe}$. La structure de la phase δ est analysée dans différentes publications ^{6,7,8/} et en particulier par diffraction électronique ^{7/} laquelle a révélé qu'en effet cette phase est bien bcc. En raison des concentrations en azote le caractère spécifique de cette phase cubique centrée nous a conduit à la baptiser α'' pour la distinguer de la martensite α' et de la martensite ordonnée $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

Dans les travaux précédents, les auteurs ont suggéré une certaine neutralité chimique de l'atmosphère d'azote dans le broyeur vis-à-vis de la poudre de fer, cela en raison de la faible affinité chimique entre ces deux éléments. Cependant, plusieurs études ^{/10,11,12,13/} ont montré l'existence de réactions entre l'azote et la poudre, avec, il est vrai une échelle des temps beaucoup plus importante. Cette réaction, pendant le broyage, de la poudre avec l'atmosphère ne peut donc être négligée. Dans le cas présent, les résultats ^{/1,2,3,4,5/} ne sont pas trop erronés parce que le faible volume du récipient ne permet pas un changement important de la concentration en azote en l'absence d'un flux de gaz. Ainsi, la constance de la teneur en azote ^{/1,2,3,4,5/} dépend du temps de broyage et n'est peut-être pas vérifiée si l'atmosphère est renouvelée ou si la nature du gaz est changée (Ar, H₂, CO₂, NH₃, etc...).

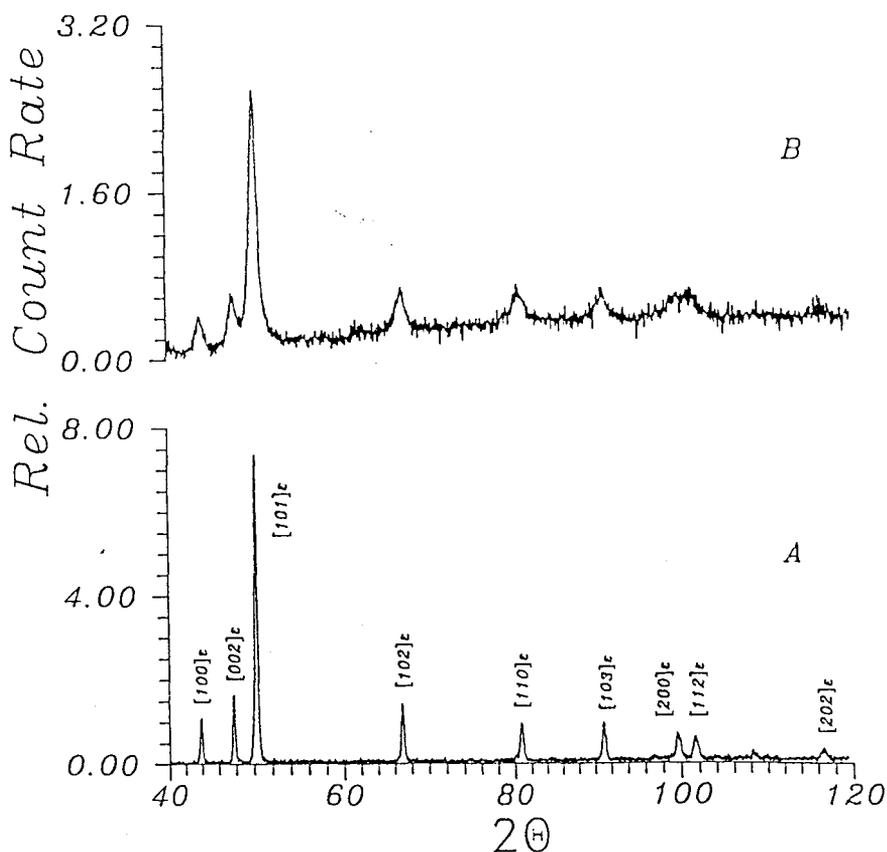


Fig. 2.1 - Diffractogrammes des rayons-X de la poudre ϵ -Fe₂N A) et broyée 8h B).
X-ray diffraction of ϵ -Fe₂N powder A) and milled 8h B).

2.2 Présentation des Résultats.

2.2.1 Broyage de Fe_2N .

La Fig. 2.1 présente les diffractogrammes de rayons-X de la poudre $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ avant et après 8 heures de broyage. Nous n'observons ni changement de structure ni évolution du paramètre de maille, ce qui prouve qu'il n'y a pas de changement important de la teneur globale en azote. L'élargissement et l'affaiblissement des pics sont dus à la décroissance de la taille des grains[†]. De même, la Fig. 2.2 présente les spectres Mössbauer respectifs sur lesquels nous pouvons observer un élargissement des pics.

Les intensités des pics $[103]\epsilon$ $[112]\epsilon$ et $[202]\epsilon$ sur la Fig. 2.1A) semblent indiquer que

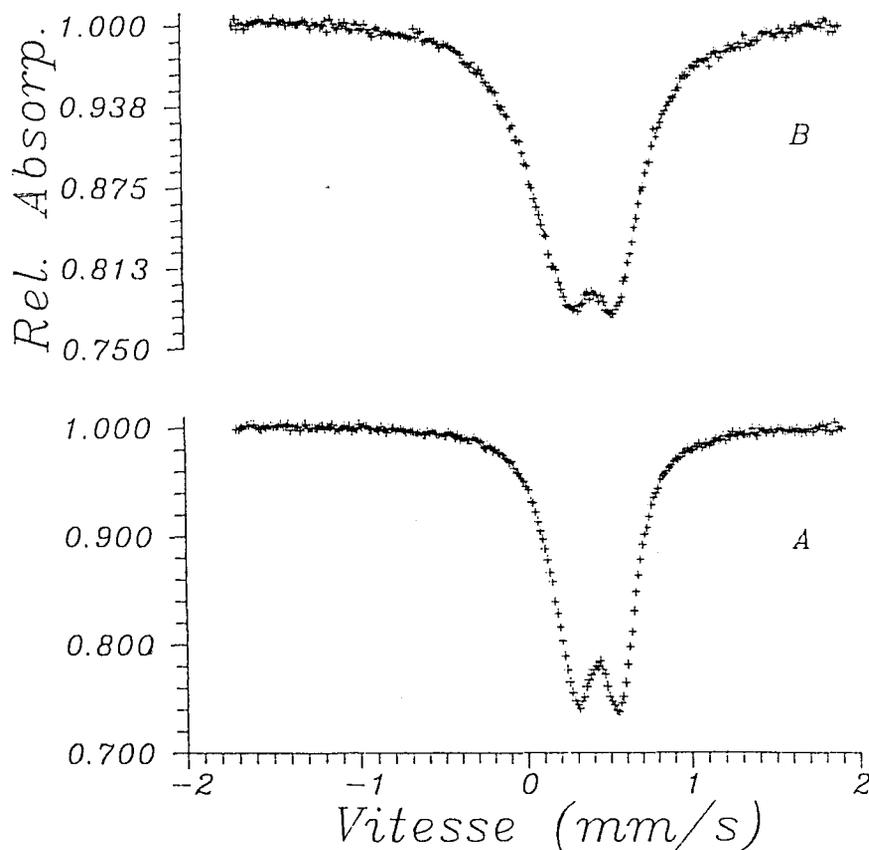


Fig. 2.2 - Spectres Mössbauer de la poudre $\zeta/\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ a); broyé 2h b) et 8h c).
Mössbauer Spectra of $\zeta/\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ powder a); milled 2h b) and 8h c).

[†]Nous attirons l'attention à ne pas confondre les notions de grains et de particules, ces dernières étant généralement composées d'un ensemble de grains.

l'échantillon n'est pas complètement hexagonal, mais biphasé et composé des phases ϵ -Fe₂N et ζ -Fe₂N. La quantité de ζ -Fe₂N apparaît cependant comme minoritaire.

Nous avons également observé qu'après broyage, même pour des temps très courts, l'échantillon devient magnétique (attiré par l'aimant). Il est difficile de déterminer la valeur du champ magnétique hyperfin de ces échantillons broyés car elle n'est pas suffisamment grande pour lever la dégénérescence des niveaux nucléaires. Même si l'on pousse la résolution de l'Hamiltonien au 3^{ème} degré les résultats seront médiocres, voir annexe C.

2.2.2 Broyage de Fe₄N et de Fe₂N+2Fe.

Comme décrit au début du chapitre, la poudre broyée Fe₄N a été obtenue par deux

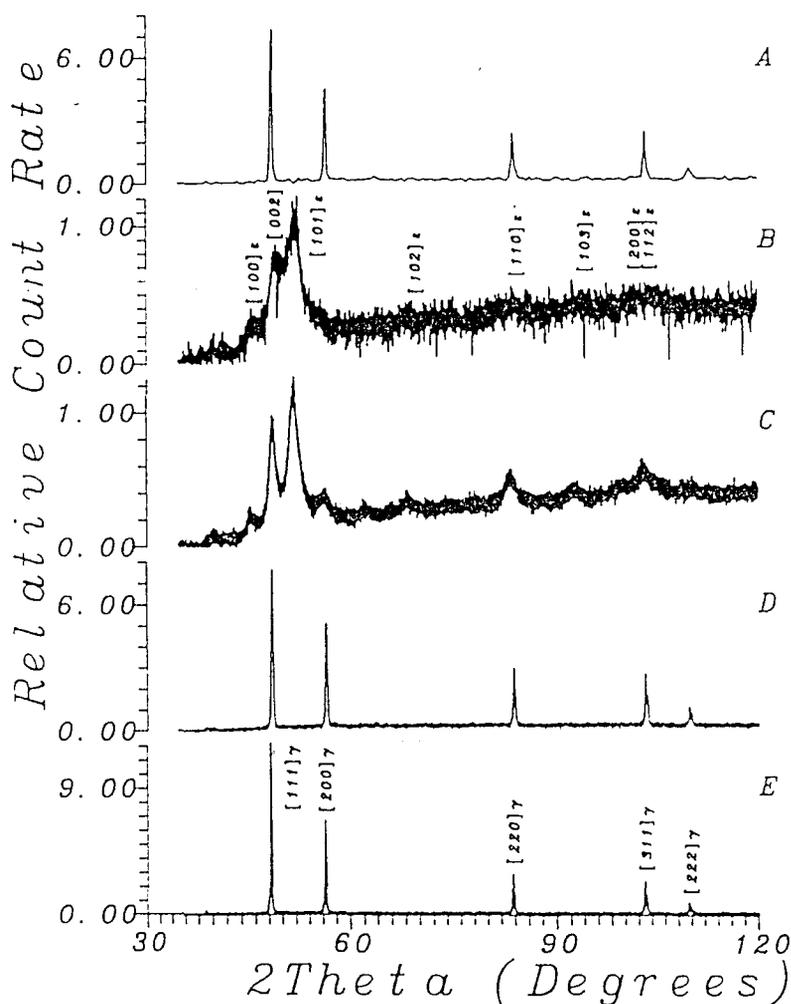


Fig. 2.3 - Diffraction des rayons-X pour γ' -Fe₄N a); broyé 2h Fe₄N b); broyé et vieilli 2h à 463K c); vieilli 380h à 463K d); et sous-stoechiométrique γ' -Fe₄N e). *X-ray diffraction pattern for γ' -Fe₄N a); milled 2h Fe₄N b); milled and aged 2h at 463K c); aged 380h at 463K d); and sub-stoichiometric γ' -Fe₄N e).* [5]

mélanges de départ. D'une part nous avons broyé la poudre de γ' -Fe₄N obtenue par nitruration gazeuse comme décrit dans la littérature [1,2,3,4,5], et d'autre part nous avons procédé à la mécano-synthèse du mélange Fe₂N + 2 α -Fe. Une synthèse des résultats obtenus pour Fe₄N peut être obtenue en [5]. Les Figs. 2.3 et 2.4 présentent respectivement les diffractogrammes des rayons-X et les spectres Mössbauer obtenus à partir de la phase γ' -Fe₄N a); Fe₄N broyé 2 heures b); Fe₄N broyé 2 h et vieilli 2 h à 463K c); Fe₄N broyé 2 h et vieilli 380 h à 463K d) et

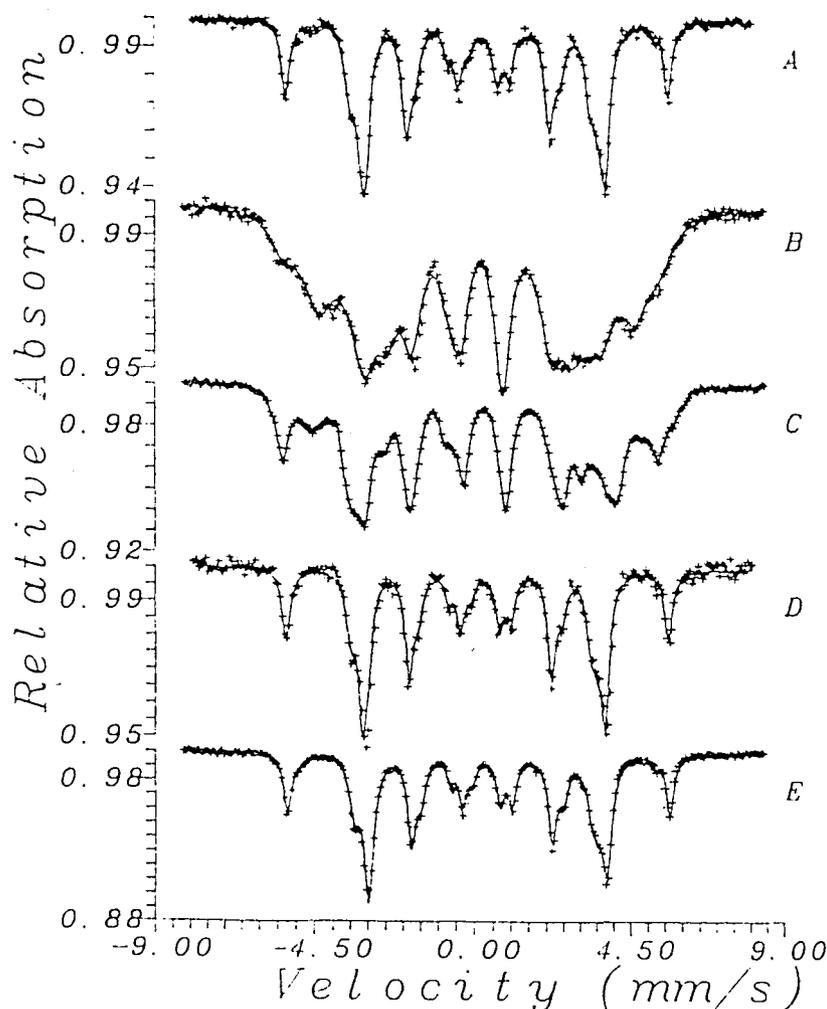


Fig. 2.4 - Spectres Mössbauer pour γ' -Fe₄N a); broyé 2h Fe₄N b); broyé et vieilli 2h à 463K c); vieilli 380h à 463K d); et sous-stoechiométrique γ' -Fe₄N e). Mössbauer Spectra for γ' -Fe₄N a); milled 2h Fe₄N b); milled and aged 2h at 463K c); aged 380h at 463K d); and sub-stoichiometric γ' -Fe₄N e).⁵¹

γ' -Fe₄N sous-stoechiométrique e). Les Figs. 2.5 et 2.6 présentent respectivement les diffractogrammes et les spectres Mössbauer en fonction du temps de broyage du mélange ϵ -Fe₂N + 2 α -Fe comme suit: 5 min. a); 20 min. b); 1 h c); 2 h d); 4 h e) et 16 h e). Le Tab. 2.I présente un sommaire des données Mössbauer relatives aux Figs. 2.4 et 2.6. La Fig. 2.7 présente le déplacement des pics du diffractogramme de rayons-X et les abondances Mössbauer relatives en fonction du temps de broyage du mélange ϵ -Fe₂N + 2 α -Fe.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'addition d'un lubrifiant solide (BN) lors du broyage de la poudre de γ' -Fe₄N. Le nitrure de bore est a priori suffisamment stable pour ne pas réagir avec le nitrure de fer pendant la mécanosynthèse. Nous avons vérifié cette propriété par des broyages Fe+BN pendant une vingtaine d'heures. La Fig. 2.8 présente une comparaison entre les spectres Mössbauer à température ambiante et à température de l'azote liquide de la poudre de γ' -Fe₄N broyée 2 h et du mélange BN(0.5g)+ γ' -Fe₄N(1.5g) broyé 8 h. Le Tab. 2.II présente les résultats des dépouillements des spectres Mössbauer de la Fig. 2.8. Nous pouvons observer (Tab. 2.II et Fig. 2.8) l'existence d'environnements dus à des atomes superficiels sur les spectres Mössbauer à basse température (80K), nous observons aussi que ces environnements sont différents suivant la

présence ou l'absence de nitrure de bore. L'interprétation des environnements superficiels est traitée dans l'Annexe C. Les analyses aux rayons-X indiquent qu'il n'y a pas de changement structural lors du mélange avec BN par rapport à l'alliage obtenue sans BN. Après 16 heures de broyage l'échantillon mélangé avec BN présente le même paramètre de maille et la même taille de grains que sans l'addition de BN. Cependant la déformation est réduite par l'addition de BN ($\approx 2\%$ sans BN, $\approx 1.5\%$ avec BN).

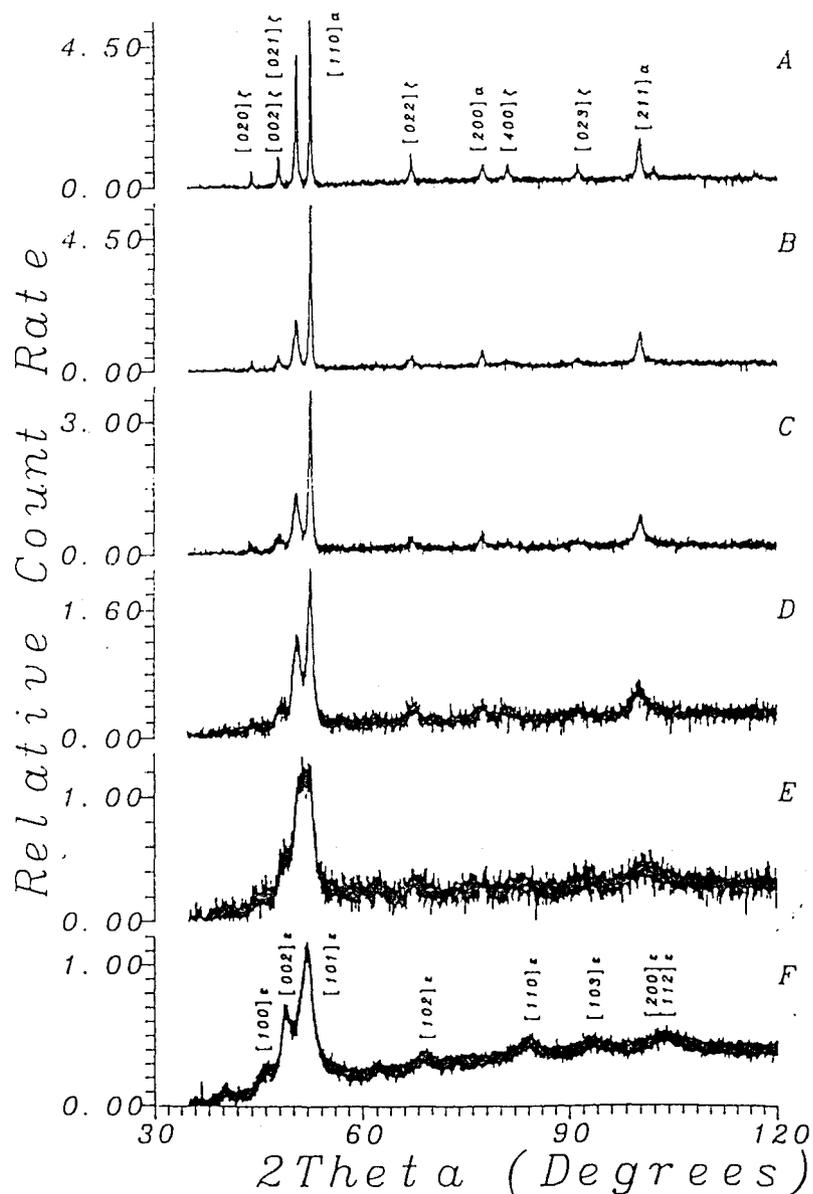


Fig. 2.5 - Diffraction des rayons-X pour $Fe_2N+2\alpha-Fe$ broyé jusqu'à 5min a); 20min b); 1h c); 2h d); 4h e) et 16 f). X-ray diffraction pattern for milled $Fe_2N+2\alpha-Fe$ up to 5min a); 20min b); 1h c); 2h d); 4h e) et 16 f).¹⁵

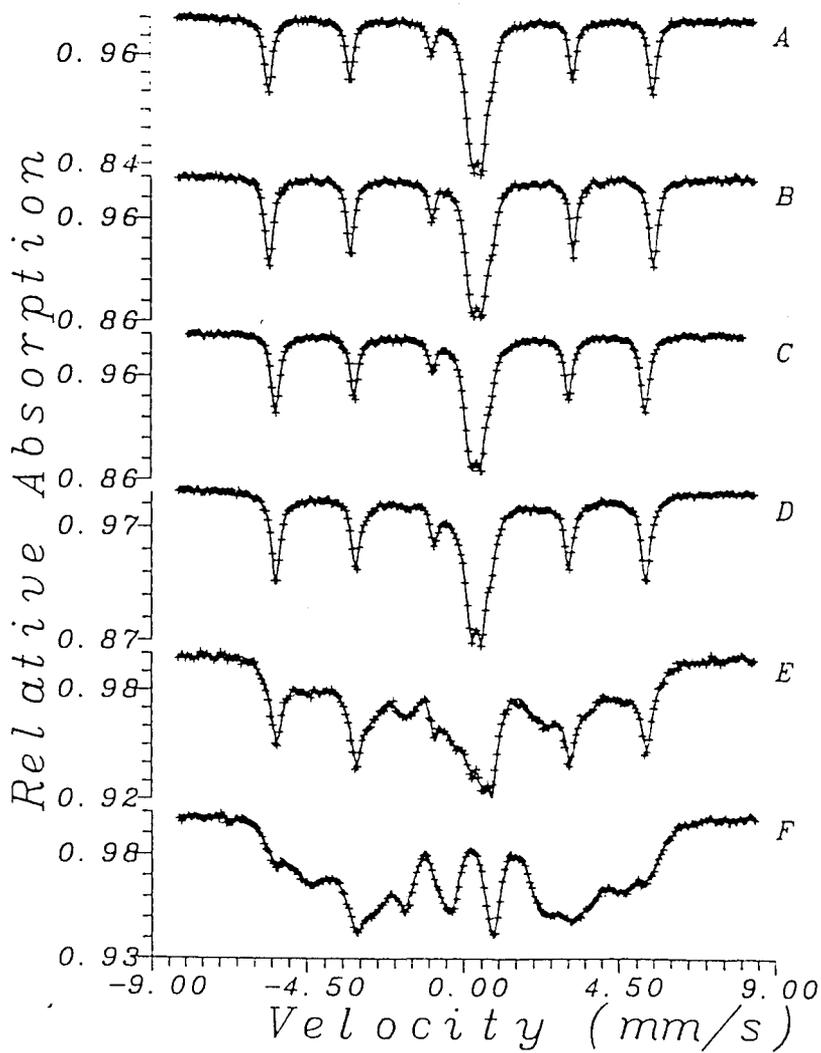


Fig. 2.6 - Spectres Mössbauer pour $\text{Fe}_2\text{N}+2\alpha\text{-Fe}$ broyé jusqu'à 5min a); 20min b); 1h c); 2h d); 4h e) et 16 f). *Mössbauer spectra for milled $\text{Fe}_2\text{N}+2\alpha\text{-Fe}$ up to 5min a); 20min b); 1h c); 2h d); 4h e) et 16 f).⁵*

Figure	IS (mm/s)	W (mm/s)	QS (mm/s)	Hi (T)	S (%)
2.4 b) O ϵ	0.070 \pm 0.005	0.359 \pm 0.008	-0.028 \pm 0.007	33.04 \pm 0.02	19.3 \pm 2
I ϵ	0.185 \pm 0.008	0.447 \pm 0.010	-0.016 \pm 0.006	27.98 \pm 0.02	34.8 \pm 2
II ϵ	0.267 \pm 0.008	0.448 \pm 0.010	-0.020 \pm 0.010	21.09 \pm 0.04	42.4 \pm 2
III ϵ	0.581 \pm 0.012	0.451 \pm 0.012	-0.595 \pm 0.100	12.28 \pm 0.05	3.5 \pm 2
2.4 c) O γ'	0.201 \pm 0.010	0.280 \pm 0.008	0.000 \pm 0.010	34.45 \pm 0.02	4.2 \pm 2
O ϵ	0.021 \pm 0.004	0.251 \pm 0.010	-0.046 \pm 0.008	33.17 \pm 0.02	17.8 \pm 2
I ϵ	0.178 \pm 0.008	0.323 \pm 0.008	-0.018 \pm 0.006	29.10 \pm 0.03	14.7 \pm 2
II ϵ +II γ' //	0.314 \pm 0.008	0.371 \pm 0.010	0.083 \pm 0.010	22.62 \pm 0.03	54.9 \pm 2
II γ' \perp	0.264 \pm 0.010	0.201 \pm 0.012	-0.391 \pm 0.100	22.63 \pm 0.04	8.4 \pm 2
2.4 d) O γ'	0.263 \pm 0.004	0.326 \pm 0.004	0.002 \pm 0.003	34.08 \pm 0.02	24.6 \pm 1
II γ' //	0.314 \pm 0.005	0.341 \pm 0.006	0.160 \pm 0.006	21.68 \pm 0.02	23.2 \pm 1
II γ' \perp	0.302 \pm 0.005	0.342 \pm 0.005	-0.264 \pm 0.005	21.71 \pm 0.02	52.4 \pm 1
2.4 e) O γ'	0.199 \pm 0.004	0.560 \pm 0.100	0.028 \pm 0.010	33.77 \pm 0.02	19.2 \pm 2
I γ'	0.204 \pm 0.004	0.288 \pm 0.022	0.275 \pm 0.012	32.62 \pm 0.51	6.9 \pm 2
II γ' \perp	0.279 \pm 0.005	0.263 \pm 0.010	-0.413 \pm 0.020	21.47 \pm 0.02	46.7 \pm 2
II γ' //	0.298 \pm 0.005	0.300 \pm 0.013	0.210 \pm 0.020	21.10 \pm 0.02	27.2 \pm 2
2.6 a) $\zeta + \epsilon$	0.395 \pm 0.003	0.361 \pm 0.009	0.287 \pm 0.004		50.3 \pm 2
α	-0.001 \pm 0.002	0.222 \pm 0.007	0.000 \pm 0.005	33.02 \pm 0.02	49.7 \pm 2
2.6 b) ϵ	0.390 \pm 0.003	0.375 \pm 0.011	0.303 \pm 0.004		43.2
α	0.000 \pm 0.002	0.222 \pm 0.008	-0.023 \pm 0.005	33.05 \pm 0.02	56.8 \pm 2
2.6 c) ϵ	0.388 \pm 0.004	0.391 \pm 0.007	0.302 \pm 0.006		44.6 \pm 2
α	-0.001 \pm 0.002	0.231 \pm 0.006	0.001 \pm 0.005	33.05 \pm 0.02	55.4 \pm 2
2.6 d) ϵ	0.388 \pm 0.005	0.411 \pm 0.007	0.349 \pm 0.008		35.8 \pm 2
O	0.008 \pm 0.002	0.268 \pm 0.008	-0.021 \pm 0.005	33.00 \pm 0.02	47.5 \pm 2
II	0.239 \pm 0.026	0.420 \pm 0.010	0.212 \pm 0.041	21.34 \pm 0.22	7.4 \pm 2
III	0.396 \pm 0.012	0.422 \pm 0.010	0.150 \pm 0.056	16.50 \pm 0.20	9.3 \pm 2
2.6 e)	non	caractérisé	(not	characterized)	
2.6 f)	voir	(see)	Figure 2.4 b)		

Tab. 2.I - Données Mössbauer des Figs. 2.4(γ') et 2.6($\epsilon+\alpha$). W est la largeur du pic, QS est l'effet quadrupolaire, Hi est le champ magnétique hyperfin et S l'abondance relative. Tous les déplacements isomériques (IS) sont relatifs au fer alpha. *Mössbauer data of Figs. 2.4(γ') and 2.6($\epsilon+\alpha$). W is the line width, QS the quadrupole effects, Hi the hyperfine magnetic field and S the abundance. All isomer shifts (IS) are referred to alpha-iron.*

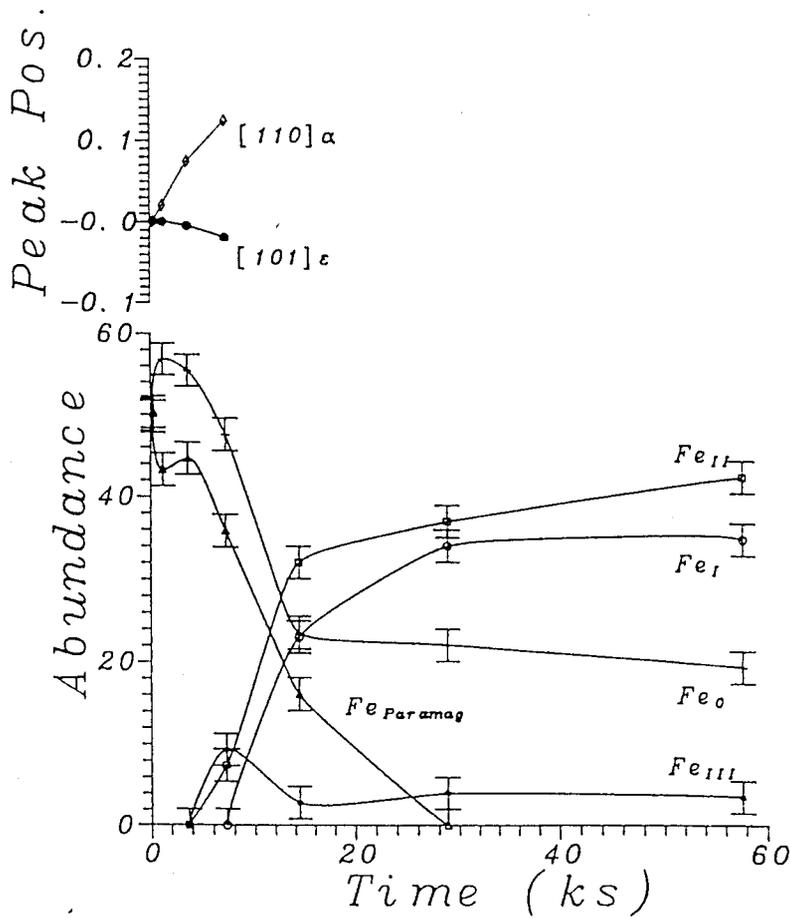


Fig. 2.7 - Abondances relatives mesurées par Mössbauer, voir Fig. 2.6 (Fe_2N+2Fe), les \diamond et \bullet sont les positions des pics définies par $100(d-d_0)/d_0$. Mössbauer abundance, see Fig. 2.6 (Fe_2N+2Fe), \diamond et \bullet are the peak positions defined as $100(d-d_0)/d_0$.

Figure 2.8	Hi (T)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	S (%)
a) O	33.19±0.02	0.020±0.06	-0.005±0.008	6.2±2
I	27.85±0.02	0.187±0.05	0.007±0.010	33.9±2
II	20.71±0.02	0.289±0.05	-0.007±0.006	55.9±2
BN interface	0.00	0.291±0.07	0.980±0.015	4.0±2
b) O	33.04±0.02	0.070±0.005	-0.028±0.007	19.3±2
I	27.98±0.02	0.185±0.008	-0.016±0.006	34.8±2
II	21.09±0.02	0.267±0.008	-0.020±0.010	42.4±2
III	12.28±0.02	0.581±0.012	-0.595±0.100	3.5±2
c) O	36.26±0.04	0.214±0.018	0.000±0.050	4.2±2
I*+O*	32.57±0.03	0.242±0.014	-0.014±0.018	21.2±3
I	30.10±0.03	0.317±0.009	0.013±0.017	24.1±3
II*	24.94±0.04	0.443±0.008	-0.043±0.018	12.5±2
II	22.41±0.02	0.352±0.008	-0.008±0.010	33.3±2
BN interface	0.00	0.361±0.016	0.843±0.018	4.7±2
d) O*	40.1±0.06	0.184±0.020	0.000±0.025	1.1±2
O	36.3±0.05	0.214±0.015	0.000±0.025	8.0±2
I*+O*	31.9±0.02	0.265±0.009	-0.021±0.018	32.8±2
I	29.1±0.03	0.254±0.010	-0.028±0.025	10.7±2
II*	25.1±0.03	0.393±0.009	-0.030±0.020	16.1±2
II	22.8±0.02	0.347±0.008	-0.019±0.018	27.2±2
III	13.8±0.04	0.626±0.012	0.521±0.120	4.1±2

Tab. 2.II - Sommaire des données Mössbauer des spectres présentés sur la Fig. 2.8.* indique les nouveaux environnements apparus lors des mesures à 80K. *Mössbauer data of Mössbauer spectra presented in Fig. 2.8.* Denotes new environments appearing during 80K measurements*

2.2.3 Broyage de Fe₄N à Fe₁₂N

La Fig. 2.9 présente les diffractogrammes des poudres broyées avec différentes teneurs en azote, les spectres Mössbauer respectifs sont présentés sur la Fig. 2.10. Les différentes valeurs de concentration en azote ont été obtenues par la mise en alliage mécanique des mélanges ϵ -Fe₂N+X α -Fe après 16 heures de broyage. Les concentrations présentées Figs. 2.9 et 2.10 sont: Fe₁₂N A); Fe₈N B); Fe₇N C); Fe₆N D); Fe₅N E) et Fe₄N F). Les diffractogrammes de rayon X indiquent la formation d'une phase hexagonale pour les concentrations en azote égales ou supérieures à 20 at% (FeN_{0.25}) (Figs. 2.9 F et 2.1 A), la formation d'une phase cubique (bcc) si la concentration en azote est inférieure à 7.7 at% (FeN_{0.083}) (Fig. 2.9 A).

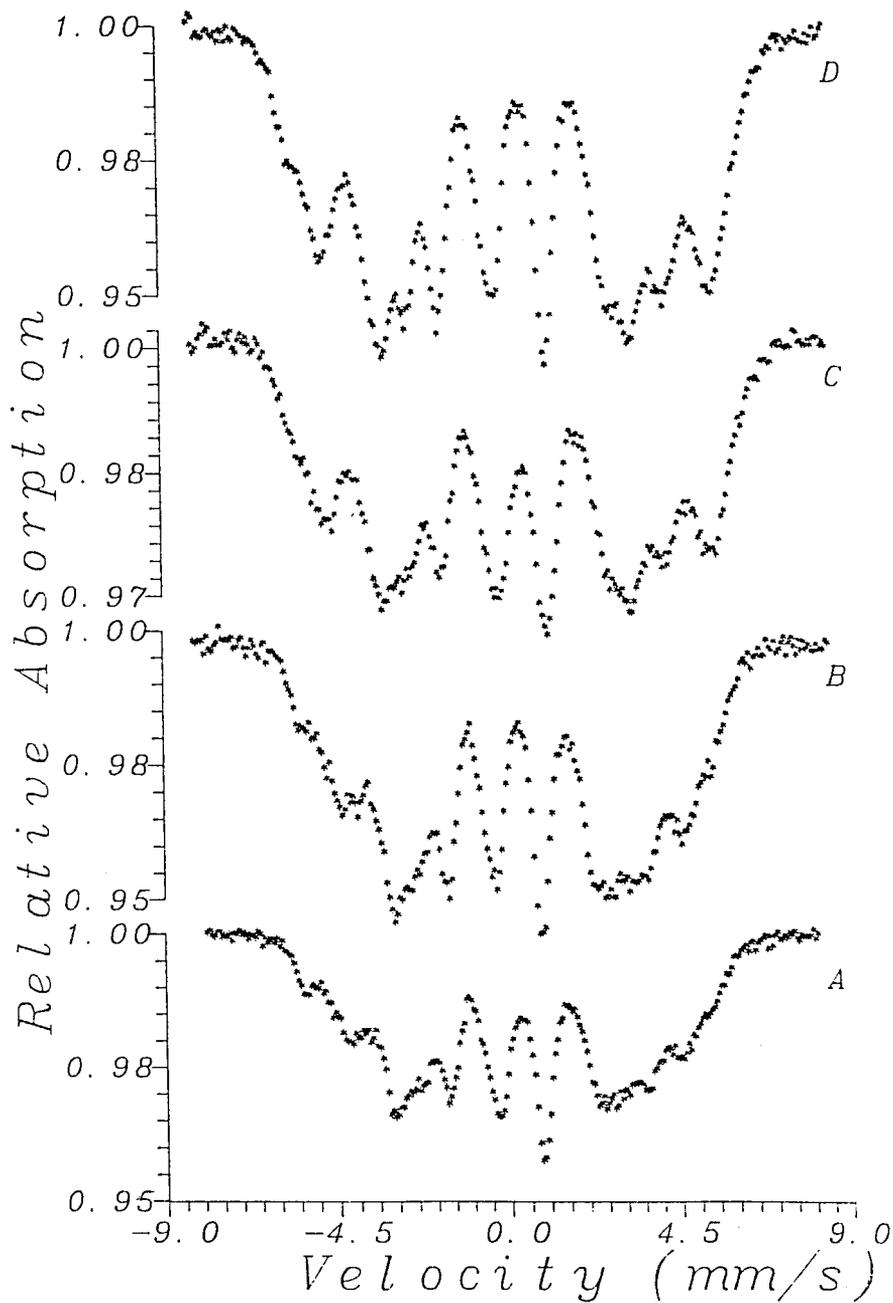


Fig. 2.8 - Spectres Mössbauer de la poudre broyée: 1.5g (Fe_4N)+0.5g (BN) 8h A); et Fe_4N 2h B) à température ambiante; 1.5g (Fe_4N)+0.5g (BN) C); et Fe_4N D) à 80K. *Mössbauer spectra of milled powders: 1.5g (Fe_4N) + 0.5g (BN) 8h A) and Fe_4N 2h B) at room temperature; 1.5g (Fe_4N) + 0.5g (BN) C) and Fe_4N D) at liquid-nitrogen temperature.*

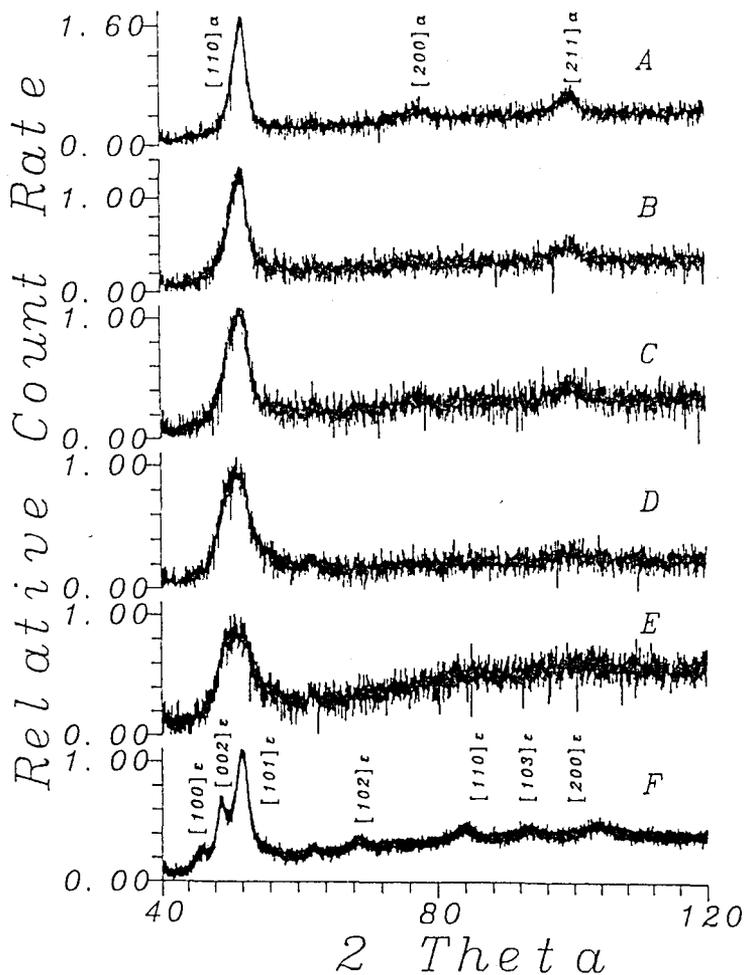


Fig. 2.9 - Diffractogrammes des rayons-X de la poudre broyée 16h $Fe_{12}N$ A); Fe_8N B); Fe_7N C); Fe_6N D); Fe_5N E) et Fe_4N F). X-ray diffraction of $Fe_{12}N$ A); Fe_8N B); Fe_7N C); Fe_6N D); Fe_5N E) et Fe_4N F) powders milled 16h.

Pour les concentrations intermédiaires il est difficile de déterminer les structures cristallographiques par diffraction des rayons X en raison de la petite taille des grains. Pour les stoechiométries comprises entre Fe_5N et Fe_6N un seul pic ($d \approx 0.21nm$) de diffraction des rayons-X est visible.

Le Tab. 2.III présente le sommaire des données Mössbauer des spectres présentés sur la Fig. 2.10. L'observation de la Fig. 2.10 et du Tab. 2.III révèle l'apparition d'une phase austénitique lorsque la teneur en azote est inférieure à 16.7 at% ($FeN_{0.20}$). En effet, des mesures Mössbauer à basse température (80K), Fig. 2.11, confirment que le pic central du spectre de l'échantillon Fe_8N ne correspond pas à un phénomène de superparamagnétisme, mais à une phase paramagnétique comme

indique la valeur du IS (-0.1mm/s). La petite réduction d'amplitude du pic paramagnétique observée après trempe à l'azote liquide correspond à une transformation partielle de l'austénite en martensite. Après retour à la température ambiante, l'intensité du pic paramagnétique reste inaltérée. Nous remarquons en outre, que le spectre de la phase Fe_8N à l'azote liquide ne présente guère d'environnements dus à des atomes aux interfaces comme c'est le cas des matériaux composés des couches minces ou des nanocristaux (voir 2.2.2 et annexe C).

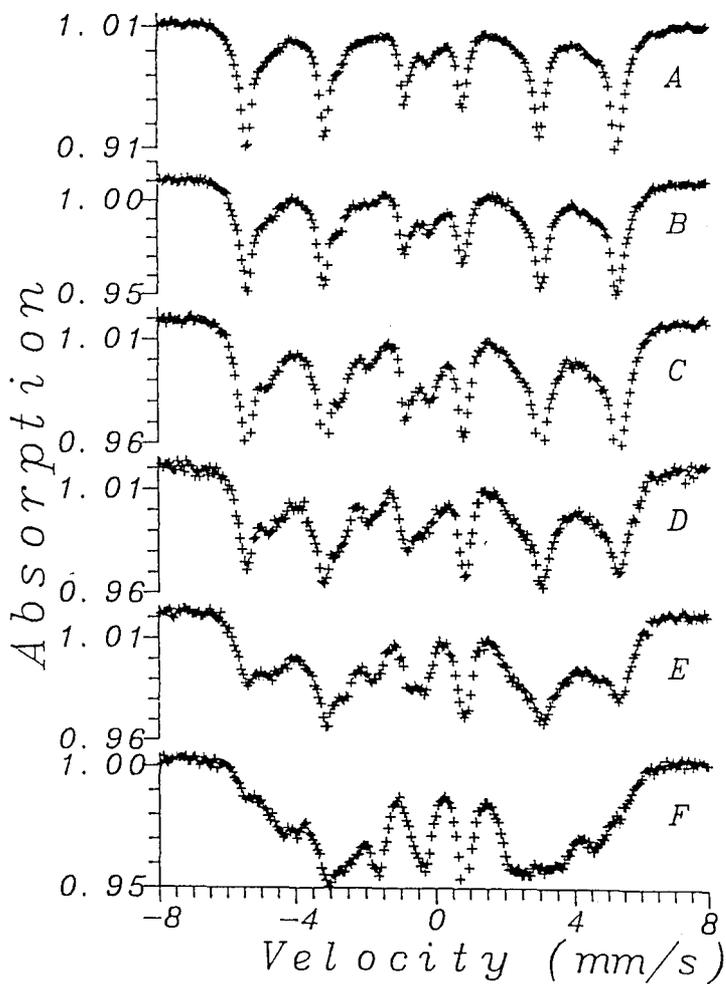


Fig. 2.10 - Spectres Mössbauer de la poudre broyée 16h $Fe_{12}N$ A); Fe_8N B); Fe_7N C); Fe_6N D); Fe_5N E) et Fe_4N F). *Mössbauer spectra of $Fe_{12}N$ A); Fe_8N B); Fe_7N C); Fe_6N D); Fe_5N E) et Fe_4N F) powders milled 16h.*

La Fig. 2.12 présente les courbes DSC pour une martensite α' - $Fe_{100}N_5$, pour la phase ε - Fe_4N obtenue par nitruration gazeuse à haute température, et pour les poudres $Fe_{12}N$, Fe_7N , Fe_6N et Fe_4N broyées (Fig. 2.10 A), C), D) et F)). Ces courbes de DSC ont été obtenues avec $\partial T/\partial t = 40 \text{ Kmin}^{-1}$ et avec une masse de 10 à 20 mg de poudre.

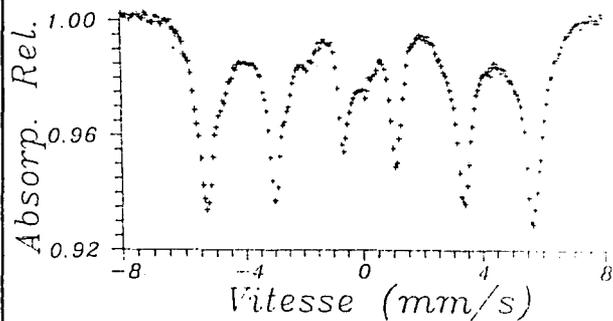


Fig. 2.11 - Spectre Mössbauer à 80K de la poudre broyée Fe_8N . *Mössbauer Spectrum at 80K of milled Fe_8N powder.*

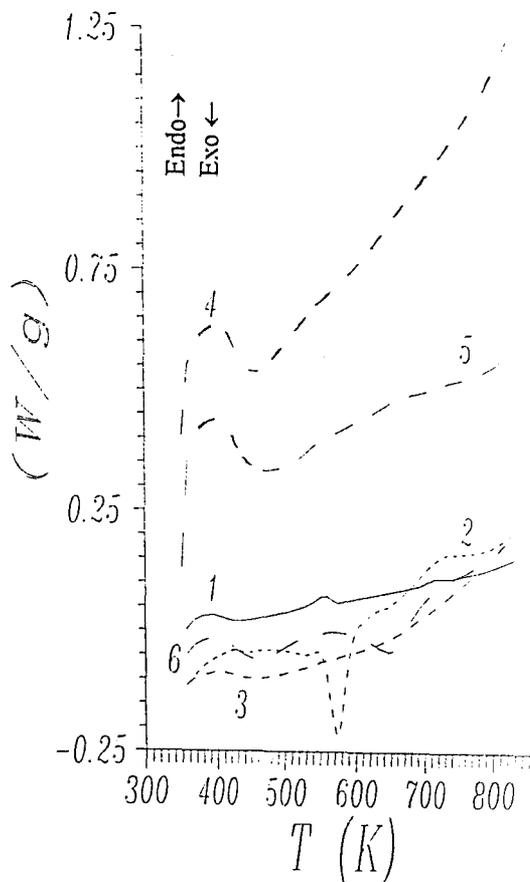


Fig. 2.12 - Courbes de DSC pour α' - $Fe_{100}N_5$ 1); ε - Fe_4N 2); $Fe_{12}N$ 3); Fe_7N 4); Fe_6N 5) et Fe_4N 6) broyées. *DSC curves of α' - $Fe_{100}N_5$ 1); ε - Fe_4N 2); $Fe_{12}N$ 3); Fe_7N 4); Fe_6N 5) et Fe_4N 6) milled.*

Fig. 2.4	IS (mm/s)	W (mm/s)	QS (mm/s)	Hi ($\pm 0.2T$)	S ($\pm 1\%$)	
A) Fe ₁₂ N O	-0.027	0.360	-0.012	33.22	71.5	
	I	0.010	0.420	28.78	15.8	
	II	0.048	0.420	-0.115	23.88	6.4
	p	-0.109	0.798	---	---	6.3
B) Fe ₈ N O	0.005	0.332	0.001	33.38	58.8	
	I	0.115	0.418	-0.087	29.31	18.1
	II	0.249	0.730	0.082	22.24	17.2
	III	0.538	0.298	-0.342	13.22	2.4
	p	-0.010	0.383	0.254	---	5.5
C) Fe ₇ N O	0.023	0.358	-0.006	33.44	49.7	
	I	0.134	0.469	-0.059	29.30	25.6
	II	0.288	0.482	0.083	22.27	16.3
	III	0.474	0.361	-0.303	13.22	2.7
	p	-0.010	0.385	0.255	---	5.7
D) Fe ₆ N O	0.035	0.425	-0.008	33.46	46.0	
	I	0.098	0.475	-0.028	28.58	27.4
	II	0.290	0.464	-0.163	21.72	15.9
	II'	0.321	0.432	0.082	23.31	3.1
	III	0.340	0.438	-0.508	11.88	5.4
	p	-0.195	0.262	0.207	---	2.2
E) Fe ₅ N O	0.035	0.357	-0.028	33.19	35.8	
	I	0.115	0.462	-0.047	28.38	29.6
	II	0.209	0.462	-0.012	21.53	30.7
	III	0.632	0.464	-0.552	12.69	2.9
	p	-0.195	0.202	0.207	---	1.0
F) Fe ₄ N O	0.035	0.357	-0.028	33.04	19.3	
	I	0.149	0.447	-0.016	27.98	34.8
	II	0.231	0.448	0.000	21.09	42.4
	III	0.585	0.446	-0.605	12.28	3.5

Tab. 2.III - Données Mössbauer du Fe₁₂N au Fe₄N (voir Fig. 2.10). W est la largeur du pic, QS est l'effet quadrupolaire, Hi est le champ magnétique hyperfin et S l'abondance relative. Tous les déplacements isomériques (IS) sont relatifs au fer alpha. *Mössbauer data of Fe₁₂N to Fe₄N (see Fig. 2.10). W is the line width, QS the quadrupole effects, Hi the hyperfine magnetic field and S the abundance. All isomer shifts (IS) are referred to alpha-iron.*

La Fig. 2.13 présente la variation du paramètre cristallin en fonction de la teneur en azote pour les échantillons broyés 16 h de composition comprise entre Fe₁₂N et Fe₅N. A partir de ce graphique nous pouvons obtenir une relation entre le paramètre cristallin (a) et la teneur en azote (x_N):

$$a = 0.0341 \cdot x_N + 0.2866 \text{ nm} \quad (2.1a)$$

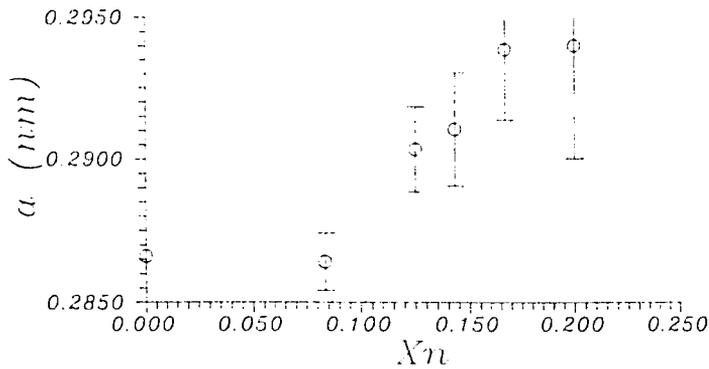


Fig. 2.13 - Variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration en azote donné par FeN_{X_n} après 16h de broyage. *Lattice parameter of FeN_{X_n} after 16h milling as a function of nitrogen contents.*

Cette équation a été obtenue avec la contrainte que a soit égale au paramètre du fer pur si $x_N = 0$. Si cette contrainte est levée l'équation 2.1b est obtenue.

$$a = 0.0429 \cdot x_N + 0.2850 \text{ nm} \quad (2.1b)$$

Ces deux équations diffèrent de celle correspondant à la martensite.

La Fig. 2.14 présente la variation des champs magnétiques hyperfins (H_i) en fonction de la concentration en azote, et démontre le caractère invariable de ce paramètre. Seul le

champ appelé II diminue légèrement quand la teneur en azote augmente. La Fig. 2.15 compare les abondances relatives mesurées par Mössbauer et les abondances calculées dans une distribution aléatoire pour les mêmes concentrations en azote. Il faut observer que la concentration en azote déterminée par spectrométrie Mössbauer diffère de la concentration nominale (mélange initial).

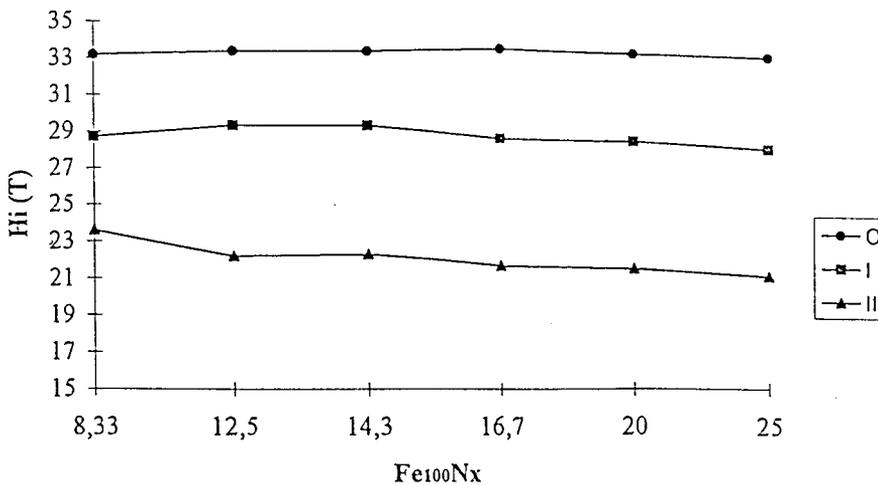


Fig. 2.14 - Variation du champ magnétique hyperfin (H_i) en fonction de la concentration en azote de $Fe_{100}N_x$ broyé 16h. *Magnetic hyperfine field (H_i) as a function of nitrogen concentration in $Fe_{100}N_x$ after 16h milling.*^{8/}

2.3 Discussion des Résultats.

2.3.1 Broyage de Fe₂N.

Le diffractogramme présenté sur la Fig. 2.1 A) indique que lors de la nitruration sous ammoniac pur la phase obtenue n'est pas toujours ζ-Fe₂N pur, mais un mélange ζ/ε résultant sans doute du refroidissement de l'échantillon. La distorsion sur le réseau hexagonal causée par le phénomène d'ordre des atomes interstitiels d'azote est faible, la distinction entre la structure hexagonale et orthorhombique est plutôt visible sur l'intensité des pic les moins importants. Pour le problème présent de mécanosynthèse de nitrures ce qui est déterminant est moins la structure du nitrure de départ ε ou ζ-Fe₂N que la stoechiométrie. La spectrométrie Mössbauer fournit la

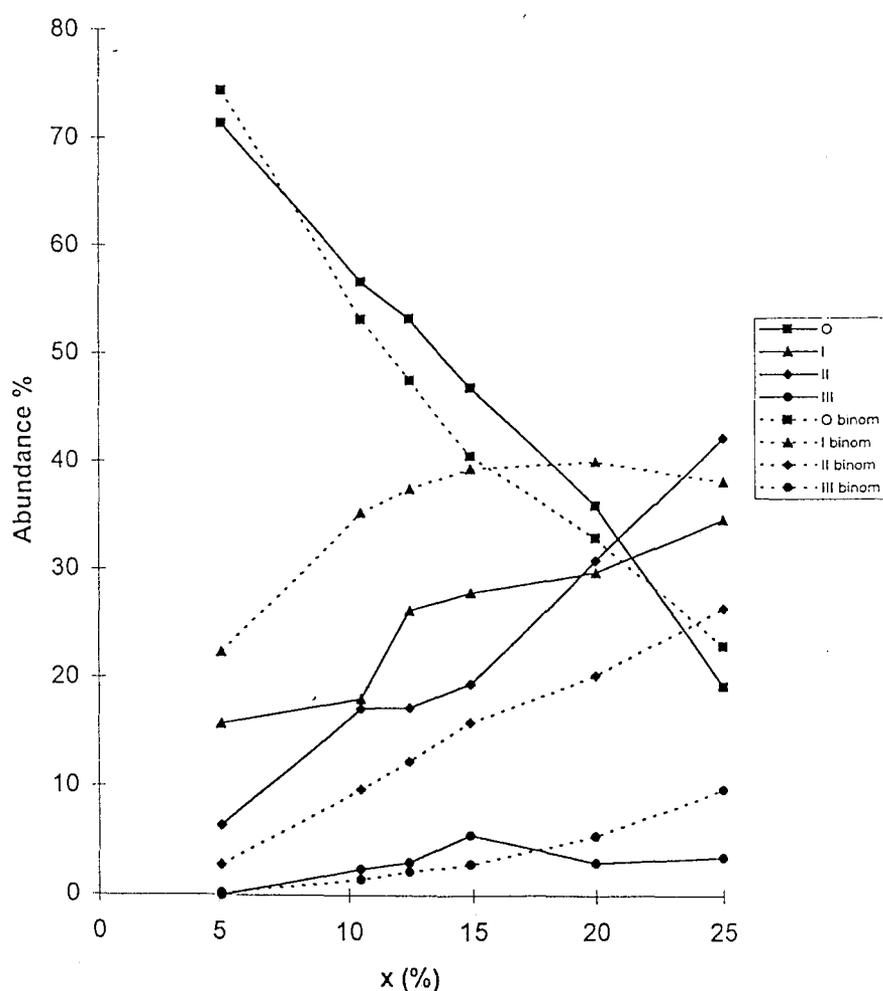


Fig. 2.15 - Variation des abondances relatives après broyage de 16h mesurées par Mössbauer et calculées par distribution binomial (voir texte). *Mössbauer measured and calculated relative abundance of iron environments after 16h milling (see text).*^{8/}

preuve irréfutable que le taux d'occupation des sites interstitiels est de 50% quand le spectre Mössbauer ne présente qu'un seul environnement caractéristique de l'atome de fer avec 3 premiers voisins azote, comme nous pouvons observer sur la Fig. 2.2 A).

La phase Fe₂N, qu'elle soit hexagonale ou orthorhombique, est paramagnétique et caractérisée par une distribution ordonnée des atomes d'azote qui occupent 50% des sites octaédriques. Après broyage, nous observons que cette phase

devient magnétique (attirée par l'aimant). Malgré cela la spectrométrie Mössbauer ne permet pas la détermination de la valeur du champ magnétique hyperfin en raison de son caractère trop faible. Il serait nécessaire de procéder à des mesures Mössbauer à basse température pour essayer d'augmenter la valeur des champs. Cette transformation serait bien d'ordre magnétique liée à la création de défauts de réseau et à une distribution des atomes interstitiels et ne correspondrait pas à une perte d'azote comme l'indiquent les diffractogrammes de rayons-X. Chen et al ^{/14/} ont mesuré la variation de la aimantation en fonction de la température et ont démontré qu'en effet la phase ζ -Fe₂N est un ferromagnétique faible pour lequel les fluctuations des spins jouent un rôle déterminant sur les propriétés thermomagnétiques principalement sur la température de aimantation spontanée. Dans ce cas le ferromagnétisme présenté par les échantillons broyés de Fe₂N peut être expliqué par un simple phénomène de changement d'ordre local des atomes

d'azote ou par des fluctuations locales de la teneur en azote.

En effet, un dépouillement possible pour le spectre de Fe₂N broyé, Fig. 2.2, consiste à supposer l'existence de deux sous-spectres, un paramagnétique composé d'un doublet symétrique avec un effet quadrupolaire proche de celui de la phase Fe₂N non broyé, et un ferromagnétique composé d'une distribution de sextuplés avec des valeurs de champs faibles. Un tel dépouillement a révélé un rapport d'abondance égal à 4 entre l'aire paramagnétique et ferromagnétique des sous-spectres. Cela est cohérent avec une distribution aléatoire entre les environnements III du type ϵ ou ζ -Fe₂N et du type C6 (W₂C), Fig. 2.16. Mais ces hypothèses ne peuvent pas être

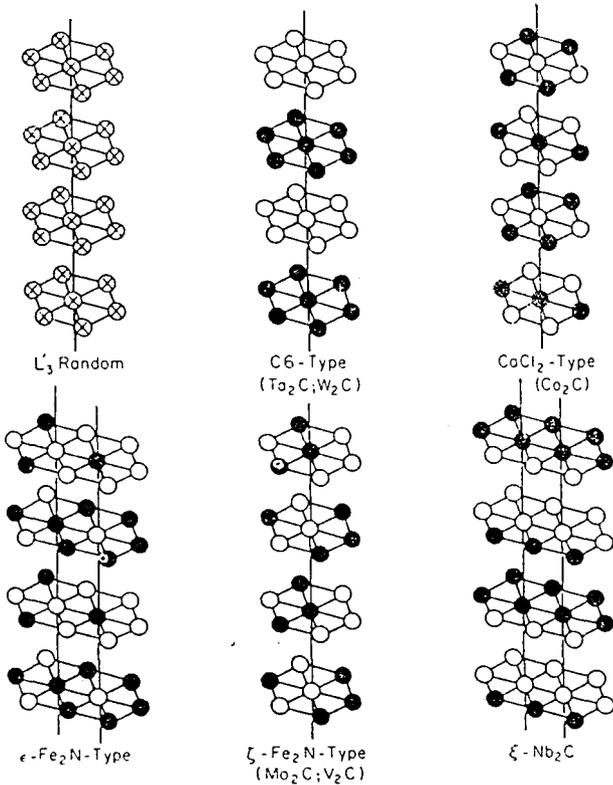


Fig. 2.16 - Dispositions possibles pour les interstitiels dans les structures du type Me₂N, • site occupé, 0 site vacant ⊗ site ½ occupé. *Ordering of interstitial atoms in the Me₂N structures, • site occupied, 0 site vacant, ⊗ site ½ occupied.*



A)



B)

Fig. 2.17 - Images obtenues par SEM de la poudre Fe_4N A) et Fe_8N B) broyées. *SEM images of Fe_4N A) and Fe_8N B) milled powders.*

vérifiées sans l'utilisation de techniques complémentaires.

L'hypothèse d'une dénitruration locale sans altération de la concentration totale en azote ne semble cependant pas la plus probable, car cela correspond à la création d'environnements IV (fer avec 4 premiers voisins d'azote) ce qui n'a jamais été observée sur ces alliages parce que la distance N-N le long de l'axe C ne serait que $c/2$ (~ 0.22 nm).

2.3.2 Broyage de Fe_4N .

La transformation $\gamma'-Fe_4N \rightarrow \epsilon-Fe_4N$ par mécanosynthèse s'effectue sans perte d'azote comme décrit en /⁵/. Nous observons qu'après broyage la poudre de Fe_4N est constituée de particules de taille relativement grande comparée aux poudres broyées avec une teneur en azote moins importante. La Fig. 2.17 présente deux images obtenues

en microscopie électronique à balayage avec des poudres broyées de stoechiométries Fe_4N A), et Fe_8N B). Les grains de poudre Fe_4N broyés présentent souvent des facettes planes qui pourraient révéler une rupture fragile (clivage ou cisaillement).

Une brève remarque à propos des interfaces: D'une manière très générale les interfaces peuvent se classer en trois grands groupes à savoir: i) métalliques; ii) ioniques ou céramiques ou

iii) mixtes (métallique/céramique). Il faut remarquer que la frontière entre « métallique » et « céramique » n'est pas toujours tranchée. Le schéma ci dessous illustre la notion (Fig. 2.18).

Par diffraction des rayons-X, nous avons estimé une taille apparente des grains d'approximativement 23nm (méthode de Rietveld, voir Fig. 2.5 F). La même étude par TEM révèle une taille apparente de grains de 10nm ^{/1/}. Ainsi, vu l'importance des aires planes, nous avons l'impression que les différents grains d'une même particule sont cassés selon le même plan

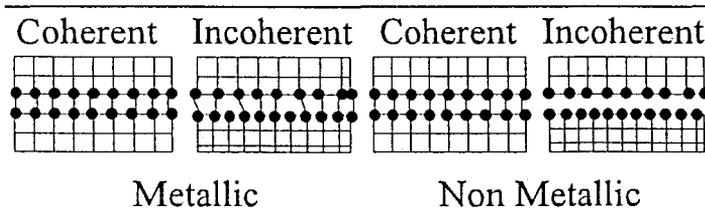


Fig. 2.18 - Différence entre des interfaces métalliques et céramiques. *Differences between metallic and ceramics interfaces.*

et que la particule est texturée. Les analyses par TEM ^{/1/} ont révélé une texture cristallographique dans les particules, ce qui est en accord avec les analyses ci-dessus. L'existence d'une texture d'orientation indique que le soudage des grains ne peut pas se faire avec un *misfit* trop important. La cohérence entre les grains soudés a été modélisée par J. Foct et A. Mastorakis ^{/2/} qui ont prévu la nécessité d'une cohérence géométrique et chimique permettant le soudage (alliage). Cette cohérence ne semble pas jouer un rôle très important pour les alliages purement métalliques (ex: Hellstern et al ^{/15/}). La grandeur qui contrôle ce phénomène est sans doute liée à la « rigidité » et au caractère directionnel des liaisons chimiques qui déterminent en partie les caractéristiques thermodynamiques et structurales des interfaces. Ces notions de cohérence n'ont pas reçu de support à partir de la microscopie en haute résolution ^{/15/} mais ces observations n'ont été effectuées que pour des solutions solides métalliques. Par ailleurs des mécanismes de relaxation et reconstruction ^{/16/} permettent d'accommoder des géométries a priori défavorables.

Expérimentalement, nous avons observé que la taille des particules dans les alliages FeN obtenus par MA commence par décroître avec la teneur en azote voisine de celle de Fe₅N pour croître à nouveau. Cette décroissance s'explique bien par le caractère du composé interstitiel créé par l'azote, la croissance ultérieure pourrait s'interpréter par la réduction de la période spatiale due à l'ordre induit par l'azote, la distance <Fe-N> moyenne diminue, il est donc plus facile d'assurer la cohérence.

La simulation du spectre de diffraction des rayons-X (Fig. 2.5 F) par la méthode de Rietveld nous indique que la structure obtenue par broyage de la phase γ' -Fe₄N (ou Fe₂N+2Fe) est hexagonale avec $a=0.267\text{nm}$, $c=0.438\text{nm}$, $c/a=1.63$, $d=23\text{nm}$ (taille apparente) et $\varepsilon =2\%$ (déformation).

Les intensités des pics diffractés sont en accord avec une structure hexagonale compacte et les abondances mesurées par spectroscopie Mössbauer (Fig. 2.15 et Tab. 2.II) avec une distribution des atomes d'azote très proche de la distribution binomiale.

La transformation $\gamma' \rightarrow \varepsilon$ offre un éclairage intéressant sur l'étude des mécanismes de la mécanosynthèse. A la différence d'autres transformations par MA celle-ci se présente comme une transformation en volume ne dépendant a priori pas, de l'état superficiel des grains. En plus, ce passage $\gamma' \rightarrow \varepsilon$ comporte à la fois des phénomènes de mise en ordre et de changement de structure qui la distinguent des simples transformations du type ordre désordre.

Deux types de questions se posent à propos de la transformation $\gamma' \rightarrow \varepsilon$: les premières portent sur les variables de la mécanosynthèse qui pilotent la transformation (Chocs, Température, Pression, etc.); les secondes s'adressent à la transformation proprement dite. Est-elle un phénomène de reconstruction cristallographique dépourvu de « mémoire »? Ou serait-elle un phénomène de réorganisation atomique conduisant à une distribution « héritée » de la phase mère γ' ?

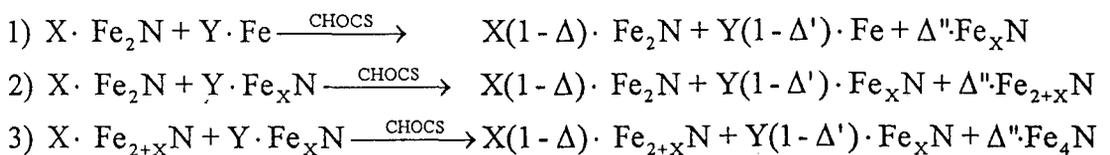
Bien que les pressions atteintes lors des chocs soient « respectables » (5 GPa), il semblerait que ces valeurs ne soient pas suffisantes pour produire des changements cristallographiques. Par des calculs sur la structure électronique du nitrure γ' -Fe₄N en fonction du paramètre de réseau Kuhn et al /¹⁷/ ont trouvé des pressions critiques de l'ordre de 200 GPa. Si lors des chocs la température s'élève à des niveaux voisins à ceux estimés par Benjamin /¹⁸/ ($\approx 1\text{kK}$) la transformation $\gamma' \rightarrow \varepsilon$ serait tout simplement de caractère thermique (voir diagramme des phases Annexe A). Or, une telle transformation mènerait à une distribution des atomes d'azote ordonnée basée sur la loi d'éloignement maximal, ce qui est contradictoire avec les résultats obtenus. Trois arguments militent en faveur d'un changement de phase fondé sur la création de fautes d'empilement /⁵/: i) La transformation $\gamma' \rightarrow \varepsilon$ est rapide comparée aux transitions usuelles lors du MA; ii) L'équilibre congruent $\gamma' \leftrightarrow \varepsilon$ autour de 950K montre que la différence d'enthalpie libre entre γ' et ε , $\Delta G_{\gamma' \rightarrow \varepsilon}$ s'annule à cette température et que donc, l'énergie des fautes d'empilement (SFE) est très réduite; iii) L'azote réduit l'énergie de faute d'empilement dans l'austénite.

Cette transformation ($\gamma' \rightarrow \epsilon$) a été observée également lors du bombardement ionique de la phase γ' -Fe₄N /¹⁹/, pourtant elle a été interprétée de façon complètement différente. L de Wit et al /¹⁹/ ont affirmé qu'à température ambiante la phase hexagonale serait plus stable que la phase cubique, la transformation ne serait masquée que par la faible diffusion de l'azote, cela basé sur des calculs thermodynamiques, bien que la référence citée pour le calcul ne nous semble pas indiquer ce comportement[‡].

La formation de la phase ϵ -Fe₄N basée sur un mécanisme du type $ABCA \xrightarrow{\text{Faute}} ABAB$ conduit à un arrangement des atomes interstitiels (N) suivant un ordre « hérité » de la phase γ' . Cette disposition des atomes d'azote engendre des environnements du type O, I et II ce qui diffère de l'ordre trouvé dans la phase ϵ -Fe₄N obtenue par nitruration gazeuse, où seulement les environnements du type I et II sont présents. Nous ne pouvons cependant pas négliger l'apparition d'une petite quantité d'environnements III. Ces environnements (III) semblent créés par des phénomènes de soudage: en effet, lors de l'addition de BN (nitrure de bore) avant le broyage, l'environnement III est absent. Le BN agit comme lubrifiant pendant le MA, diminuant les phénomènes de soudage. Les diffractogrammes de rayons-X révèlent une structure tout à fait semblable à celle obtenue sans lubrifiant, par contre la spectroscopie Mössbauer nous montre l'existence d'un environnement paramagnétique avec un effet quadropolaire important (Fig. 2.8 et Tab. 2.II). Cet environnement paramagnétique a été interprété comme caractéristique des atomes de fer aux interfaces Fe₄N/BN. Le spectre Mössbauer de la phase Fe₄N broyée avec BN révèle l'existence d'une quantité plus importante d'environnements II ce qui est tout à fait cohérent avec l'ordre hérité de la phase mère γ' -Fe₄N. Les spectres Mössbauer à basse température (80K, voir Fig. 2.8 et Tab. 2.II) révèlent l'existence d'environnements superficiels ou interfaciaux, les nouveaux environnements ont été notés par le symbole « * ». Nous remarquons que pour certains sous-spectres augmentent de manière exagérée la valeur du champ magnétique hyperfin, cela pourrait être dû aux champ magnétique dipolaire (voir Annexe C) et/ou à l'augmentation des distances interatomiques (voir Introduction) des atomes aux régions frontières. D'autres sous-spectres semblent ne pas être sensibles à la variation avec T ou même avoir une petite diminution de la valeur du champ magnétique lorsque T diminue, cela peut s'expliquer comme l'effet de relaxation magnétique des atomes de fer situés au coeur du grain et aux régions frontières (diminution de T_B, Annexe C).

[‡] H. A. Wriedt, N. A. Gocken, and R. H. Nafziger, Bull Alloys Phase Diagrams, 8, 355 (1987).

Un autre moyen d'obtenir la phase ϵ -Fe₄N consiste à effectuer la mécanosynthèse d'un mélange binaire ζ -Fe₂N+2 α -Fe ou ϵ -Fe₂N+2 α -Fe. Comme le résultat final ne dépend pas de la morphologie initiale, la phase obtenue est la même que celle décrite plus haut (voir Chapitre 1). L'étude de la cinétique $\text{Fe}_2\text{N} + 2\text{Fe} \xrightarrow{\text{TEMPS}} \text{Fe}_4\text{N}$ nous donnera des informations à propos des réactions aux interfaces Fe₂N/Fe. La stoechiométrie très étroite de la phase paramagnétique Fe₂N (voir Annexe A) se présente comme un point positif pour l'étude par spectrométrie Mössbauer des processus de mécanosynthèse, en effet dès qu'un départ d'azote s'effectue de nouveaux environnements apparaissent. Les diffractogrammes des rayons-X montrent l'évolution du mélange, Fig. 2.5, mais entre 2 et 16 heures de broyage l'interprétation des diffractogrammes devient difficile. Après 16 heures de broyage nous pouvons observer la formation d'une phase hexagonale identique à celle obtenue par broyage de la phase Fe₄N. Ainsi, l'analyse par spectroscopie Mössbauer présente des avantages par rapport à la diffraction X. La spectroscopie Mössbauer permet le suivi continu de la cinétique et la mesure de l'évolution des abondances relatives pour chaque environnement (Fig. 2.7). Rappelons que la spectrométrie Mössbauer donne accès à l'environnement local, donc aux différentes configurations fer-azote (0, 1, 2 et 3 voisins d'azote et au caractère magnétique): la reconnaissance de la structure cristallographique, elle, n'est pas possible. L'expansion du réseau cubique centré (bcc) du fer augmente considérablement au début de la réaction (Fig. 2.5 et 2.7) ce qui suggère l'apparition de α''' -Fe_xN comme produit intermédiaire (voir 2.3.3). L'évolution des abondances en fonction du temps de broyage montre que la phase paramagnétique Fe₂N est progressivement détruite par le transfert de l'azote vers la matrice ferritique. Nous pouvons résumer cette évolution par:



La phase ϵ -Fe₄N ainsi obtenue évolue vers la phase γ' -Fe₄N par vieillissement thermique (Figs. 2.3 et 2.4). Les vieillissements thermiques à basses températures (<500K) ont l'avantage de limiter la perte d'azote pour des temps caractéristiques des conditions expérimentales. Les courbes de DSC font un parallèle entre le comportement thermique de la phase ϵ -Fe₄N obtenue par nitruration en atmosphère de NH₃/H₂ à 1000K et la phase ϵ -Fe₄N obtenue par broyage, Fig. 2.12 (courbes 2 et 6). Notons que par les deux procédés de fabrication de la phase ϵ -Fe₄N, deux

pics sont visibles représentant deux maxima de vitesse de réaction ($\partial v/\partial t = \text{maximum}$), une troisième bosse peut être observée aux environs de 800K et cela a été interprété comme correspondant à une perte en azote. La phase obtenue au four présente un pic très élargi et asymétrique où nous pouvons observer un dégagement d'énergie à partir de faibles températures. L'autre pic très élargi et de faible intensité se trouve à 650K. La bosse trouvée pour les températures inférieures à 500K est interprétée comme correspondant à la transformation spinodale $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_P + \varepsilon_R$ et $\varepsilon_P \rightarrow \alpha'$ où ε_P ε_R représentent les phases hexagonales pauvres et riches en azote respectivement ^{20,21}. Ensuite, les maxima trouvés à 580K et 650K représentent respectivement les transformations $\varepsilon \rightarrow \gamma'$ et des phénomènes de pertes d'azote. Déjà pour la poudre broyée $\varepsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ nous retrouvons un maximum à 460K et un autre à 650K, notons que ces pics sont très élargis.

Par spectroscopie Mössbauer nous avons suivi le vieillissement de la phase broyée $\varepsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ à 463K (Fig. 2.4). Aucun environnement à haut champ (40T) n'a pu être observé: si la décomposition spinodale $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_P + \varepsilon_R$ n'est pas mise en cause par ce résultat la transformation $\varepsilon_P \rightarrow \alpha'$, elle, n'est pas confirmée. Les différences entre les distributions des interstitiels dans les deux phases ε pourraient être à l'origine de ce phénomène. En effet l'existence des environnements à haut champs caractéristiques des phase du type $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ semble être liée à l'ordre de départ de façon étroite. Ceci pourrait suggérer que seules les phases Fe-N possédant un paramètre d'ordre important (basé sur l'éloignement maximal) peuvent donner naissance à la phase de Jack ($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$).

Les échantillons de Fe_4N (soit à partir de $\text{Fe}_2\text{N} + 2\text{Fe}$ ou de γ') broyés plus de 16 heures se présentent après traitement thermique à 463K sous forme biphasée $\gamma' + \varepsilon$. La partie de l'échantillon sous forme hexagonale ε indiquant qu'une prise d'azote a eu lieu. La quantité de phase hexagonale après vieillissement est faible, le rapport γ'/ε a été évalué à ~ 15 par diffraction des rayons-X, la teneur en azote dans ε a été déterminée par spectroscopie Mössbauer et correspond pratiquement à $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$.

2.3.3 Broyage de Fe_4N à Fe_{12}N .

Pour les concentrations en azote entre Fe_3N et Fe_{12}N la diffraction de rayons-X donne peu de résultats exploitables et cela en raison de la petite taille des grains. On remarque cependant que

(Fig. 2.9 A à E) le pic situé entre 48 et 52° se présente asymétrique identifié comme (110) α . Au fur et à mesure que la concentration en azote augmente ce pic se déplace vers les petits angles, ce qui correspond à une augmentation de la distance moyenne entre les atomes de fer voisins. On note également une légère diminution de son intensité. Cette dilatation du réseau occasionnée par l'azote est représentée par la Fig. 2.13. En revanche, la détermination de la taille apparente des grains n'est pas possible par diffraction de rayons-X à cause du nombre trop faible de pics de diffraction observés.

Rawers et al ^{/11,12,13/} ont interprété l'asymétrie sur le pic de diffraction de rayons-X comme étant la preuve que la structure en question est de la martensite Fe-N (tétragonale). Cependant le dépouillement ^{/11,12,13/} n'est pas convaincant puisque dans une structure martensitique le pic le plus intense relatif à (101) et (011) correspond à une distance interréticulaire supérieure à celle de (110) celui-ci correspondant à des angles 2 θ plus grands. Il n'y faut pas oublier également que les pics de diffraction de rayons-X obtenus dans une géométrie du type Bragg-Bretano sont normalement asymétriques à cause de facteurs tels que la divergence axiale et la transparence de l'échantillon. Mis à part le caractère asymétrique naturel des pics de diffraction, d'autres facteurs peuvent induire des asymétries supplémentaires tels la distribution de déformation non Gaussienne, les gradients de concentration, etc. Donc, la simple analyse de l'asymétrie des pics obtenus par diffraction de rayons-X est loin de fournir la preuve absolue de l'existence d'une tétragonalité.

Koyano et al ^{/7/} ont pour leur part proposé une structure cubique centrée (bcc) et non tétragonale (bct). Cette proposition était fondée sur des données de variation de volume de la phase bcc (α''').

A partir de l'équation 2.1b nous pouvons établir la variation de volume de la phase α''' en fonction de la teneur en azote:

$$v(\text{nm}^3) = 0.1287 \cdot X_N + 0.0231 \quad (2.2)$$

ce qui est tout à fait comparable avec la variation en volume trouvée pour la martensite fer-azote (Annexe A):

$$v(\text{nm}^3) = 0.1405 \cdot X_N + 0.0235 \quad (2.3)$$

Etant donné que la diffraction des rayons-X n'est pas capable de fournir une preuve claire et irréfutable de l'existence ou de l'absence d'une tétragonalité sur ces phases, nous allons examiner ce que la spectroscopie Mössbauer peut nous fournir.

La structure bct de la martensite Fe-N vient de la déformation du réseau bcc du fer lors de la distribution ordonnée des atomes d'azote sur des sites octaédriques appelés O_z . En réalité la structure bcc possède trois familles de sites octaédriques identiques si aucune déformation n'est présente. La Fig. 2.19 présente la structure bcc du fer où nous avons différencié les sites octaédriques pour une question de clarté.

La structure bcc présente 3 types des sites interstitiels octaédriques O_x , O_y et O_z c'est à dire 3 fois plus de sites interstitiels octaédriques que de sites métalliques. En raison du caractère irrégulier de l'octaèdre (la distance entre l'atome d'azote et les différents sommets de l'octaèdre) les paramètres hyperfins des atomes de fer diffèrent suivant leur positions relatives ce qui donne lieu à deux sites distincts. En l'absence de distorsion les distances entre les sommets du octaèdre et le centre sont $a/2$ et $a\sqrt{2}/2$, le remplissage du site octaédrique par l'azote rend l'octaèdre pratiquement régulier. La distinction entre les différents sous-spectres s'effectue donc principalement à partir des interactions champ magnétique - gradient de champs électrique. C'est à dire en considérant les différents valeurs de θ (l'angle entre le champ magnétique (H_i) et la direction du gradient du champ électrique (EFG), Annexe C).

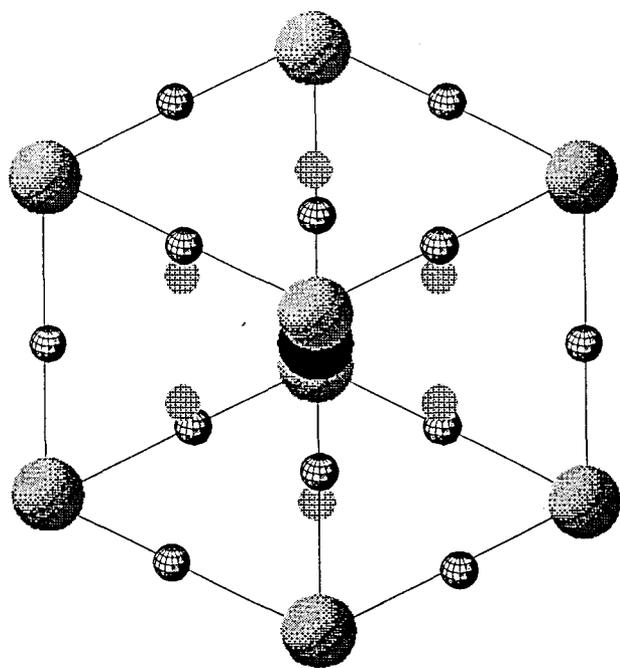


Fig. 2.19 - Structure bcc avec les sites octaédriques.
Bcc structure with octahedral sites.

Comme nous pouvons observer sur la Fig. 2.14 les valeurs des champs magnétiques pour ces échantillons présentent un caractère discret: chaque sous-spectre peut être attribué sans ambiguïté à un type d'environnement. Les champs magnétiques internes sont en première approximation des fonctions linéaires décroissantes du nombre d'interstitiels premier voisins $^{1/2}$. La concentration en azote est fournie par l'expression $^{1/2}$:

$$X_N = \sum_Z \frac{Z}{6} S_Z \quad (2.4)$$

où S_Z représente l'abondance relative du site avec Z premier voisin d'azote, et X_N la concentration en N donné par $Fe_1N_{X_N}$.

Les concentrations en azote déterminées par spectroscopie Mössbauer sont légèrement supérieures à la composition de départ, cela peut être interprété de trois façons:

i) Le temps de broyage (16h) est suffisamment long pour que la concentration en azote augmente légèrement (réaction de nitruration avec la phase gazeuse).

ii) Cette différence est simplement due aux erreurs expérimentales et aux différences entre les facteurs f des différents environnements.

iii) Une fraction indéterminée d'atomes d'azote n'occupe plus les sites octaédriques, mais les sites tétraédriques.

La dernière hypothèse semble peu probable car l'azote occupant les sites tétraédriques devrait donner naissance à des environnements très caractéristiques, en outre le nombre d'atomes de fer affecté par l'azote en premier voisin serait réduit de 6 à 4. La première et la deuxième hypothèse impliquent une erreur systématique sur la composition chimique. La spectroscopie Mössbauer fournit cependant une estimation intéressante de la concentration en azote qui a ensuite été utilisée pour calculer les abondances relatives à une distribution complètement désordonnée. Ces données ont été rapportées sur la Fig. 2.15 en fonction de la concentration nominale (celle de départ) en azote. Nous pouvons observer que la mécanosynthèse induit la formation d'une structure qui n'est pas complètement désordonnée, puisqu'elle favorise la formation des environnements II (2 nn N) au détriment des environnements I. Or, la martensite est caractérisée par une distribution ordonnée des atomes d'azote (O_z^1) relativement éloignés qui au contraire favorise les environnements O et I.

Revenons à la Fig. 2.19, 10 types d'environnements II maintiennent la déformation tétragonale du type martensitique ($O_i^a - O_j^b$, $i=j$, $\forall a$ et b) les autres types d'environnements II occasionnent des déformations suivant de différents axes. Les environnements avec la liaison N-Fe-N à 45° ($d_{NN}=a/2$ direction $\langle 100 \rangle$) sont à négliger dû au caractère répulsif des atomes d'azote. La Fig. 2.20 présente les différentes configurations pour obtenir un environnement du type II, nous observons que la configuration du type $O_z^1 - O_z^1$ ne donne qu'un seul environnement II (10 type I), par contre les dispositions du type $O_z^1 - O_x^1$ conduisent à trois types d'environnements II (6

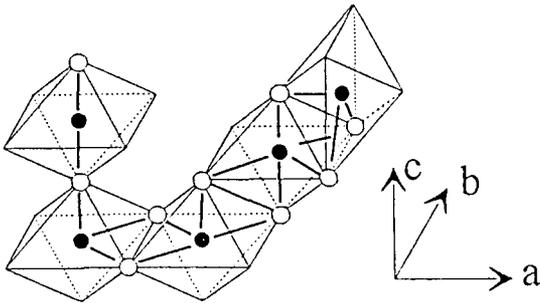


Fig. 2.20 - Les différentes configurations d'environnements II. 0 = Fer II et • = Azote.
Different configurations of environments II.. 0 = Iron II et • = Nitrogen.

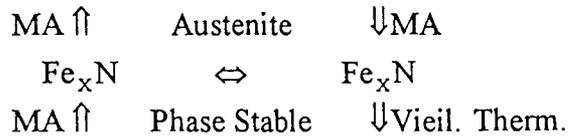
type I). Donc, en l'absence d'un ordre à longue distance le seul moyen de disposer les atomes d'azote de façon à maximiser les environnements II est de créer des liaisons N-Fe-N du type $O_i^a-O_j^b$, $i \neq j$, $a=b$. La grande largeur des pics présentés par Mössbauer confirme l'existence de plusieurs configurations correspondant à de interactions quadrupolaires (EFG) ou quadrupolaire-magnétiques (EFG-Hi) ce qui rend apparemment impossible la détermination des effets quadrupolaires. Malgré ces difficultés à déterminer la valeur exacte des

effets quadrupolaires, la spectroscopie Mössbauer indique que l'ordre imposé aux atomes d'azote lors de la mécanosynthèse est incompatible avec une structure du type martensitique. Des calculs statistiques viennent à renforcer l'incompatibilité entre la distribution des atomes d'azote trouvés dans la phase α''' et la distribution nécessaire dans le cas d'une martensite. Les probabilités d'une distribution binomiale du type martensitique donnent:

$$P_{II} = C_6^2 \cdot \left(\frac{X_N}{3}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{X_N}{3}\right)^4 \quad (2.5)$$

Ainsi, nous avons une probabilité de 2% pour les environnements du type II pour le cas où la teneur en azote atteint 1/8 soit α''' -Fe₈N, ce qui est très éloigné des 18% trouvés expérimentalement. Seule une distribution prenant en compte de différentes familles de site octaédriques peut contenir autant d'environnements II, voir Fig. 2.15.

L'identification d'une phase austénitique lors de la mécanosynthèse de phases Fe_xN ($12 \geq x \geq 5$) semble indiquer qu'un mécanisme de relaxation des structures s'effectue au cours du broyage. En effet la quantité d'austenite est maximale pour Fe₈N, ce qui correspond à une température MS élevée. Il est difficile d'obtenir les données Mössbauer (IS, QS etc.) pour cette phase. Nous pouvons mettre en évidence un caractère dynamique de la mécanosynthèse comme suit:



Les courbes de DSC révèlent, elles aussi, le caractère différent entre la martensite α' (obtenue par trempe de l'austenite) et la ferrite α''' obtenue par mécanosynthèse, Fig. 2.12. Deux petits pics exothermiques très élargis apparaissent pour la martensite (α') obtenue par nitruration gazeuse et trempe (Fig. 2.12.1), le premier centré sur 480K et le deuxième centré sur 650K. Par contre la ferrite (α''') obtenue par mécanosynthèse présente un seul pic exothermique très élargi, nous remarquons aussi que la chaleur libérée est d'autant plus importante que la concentration en azote augmente (Fig. 2.12.3 à 2.12.5). Ce pic très élargi correspond à une passage continu de la phase bcc- Fe_xN au mélange $\alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

Pendant le passage continu vers le mélange d'équilibre ($\alpha'''\text{-Fe}_x\text{N} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ n'a pas pu être observée. Pour des températures de vieillissement entre 373 et 523K, la phase $\alpha'''\text{-Fe}_x\text{N}$ évolue très lentement vers le mélange $\alpha + \gamma'$. La croissance prématurée de la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ peut être liée à la haute densité des environnements du type II qui servent de germe pour la croissance directe de la phase γ' .

L'influence de la taille des grains est loin d'être négligeable: le champ magnétique important (40T) présenté par la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ est dû à un phénomène d'ordre à longue distance, la question se pose alors de savoir si dans le cas où cet ordre pourrait être obtenu dans des nanocristaux il conduirait effectivement aux valeurs des champs observées dans $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

2.4 Conclusions du Chapitre.

Nous avons démontré que la mécanosynthèse des phases Fe_2N s'effectue pratiquement sans perte d'azote appréciable. La spectrométrie Mössbauer a révélé que le broyage de Fe_2N s'accompagne d'une transformation paramagnétique→ferromagnétique. La différence des spectres avant et après broyage suggère plutôt une modification de la distribution des atomes d'azote qu'un appauvrissement en azote. La création de désordre dans les nitrures de types (Fe_2N) implique, soit la création des environnements IV, soit la formation d'environnements contenant trois atomes d'azote sur un même plan perpendiculaire à c ou à des atomes d'azote distants de $c/2$.

La mécanosynthèse de la phase γ' - Fe_4N ou du mélange $2\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{N}$ conduit à la formation d'une phase hexagonale ε - Fe_4N . Il a été prouvé que l'ordre interstitiel dans la phase ainsi obtenue est différent de ce qui est obtenu par nitruration gazeuse et trempe.

L'addition du nitrure de bore démontre que l'existence des environnements III dans la phase ε - Fe_4N est due à des phénomènes de soudage.

Le vieillissement des phases ε - Fe_4N (sans et avec BN) n'a pas conduit à des environnements à haut champs magnétique caractéristiques des phases α'' - Fe_{16}N_2 , cela a été attribué à la distribution des interstitiels d'azote.

La mécanosynthèse des alliages fer-azote avec une concentration d'azote jusqu'à 17% (Fe_3N) conduit à la formation d'une superferrite (α''' - Fe_xN) et non d'une martensite comme cela a été annoncé ailleurs. Le caractère cubique centré de la phase s'accompagne d'une quantité raisonnable d'atomes de fer avec deux premier voisins d'azote. L'analyse des abondances relatives obtenue par spectroscopie Mössbauer nous indique qu'au moins une partie de ces environnements correspond à des configurations de liaisons $\text{O}_i\text{-Fe-O}_j$ (O =site octaédrique occupé par l'azote, $i \neq j$). Dans le domaine de α''' au fur et à mesure que la teneur en azote augmente la taille apparente des grains diminue et/ou la déformation augmente de façon monotone. La phase α''' - Fe_xN apparaît aussi comme une phase intermédiaire lors de la mécanosynthèse du mélange $\text{Fe}_2\text{N}+2\text{Fe}$.

Le vieillissement thermique de la phase α''' - Fe_xN conduit directement au mélange $\text{Fe} + \gamma'$ - Fe_4N , la présence importante d'environnements II peut être à l'origine de la germination de γ' lors des vieillissements à basse température ce qui interdit l'apparition de α'' - Fe_{16}N_2 .

Il nous paraît clair que pour obtenir des alliages avec des caractéristiques magnétiques exceptionnelles, tel $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$, il faut « maîtriser » l'ordre des d'atomes d'azote dans ces alliages. L'alliage Fe-N qui présente beaucoup d'environnements II (N-Fe-N) offre des caractéristiques magnétiques médiocres^{7/} comparées avec celles des alliages de même composition ordonnés suivant des lois d'éloignement maximal.

Des changements d'ordre dans les alliages Fe-N broyés peuvent s'obtenir de trois façons distinctes:

i) Traitement thermique à basse température (<500K), ces traitements conduisent à une configuration plus stable tout en gardant le caractère nanocristalin de l'échantillon. Ils présentent l'inconvénient que les environnements II sont conservés par ce type de traitement.

ii) Traitement thermique à haute température (>600K), ces traitements conduisent à une redistribution des atomes d'azote. Ils ont pour inconvénient la perte possible d'azote et ils peuvent détruire le caractère nanocristallin des échantillons.

iii) Introduction d'atomes de substitution (donc peu mobiles) avec une faible interaction chimique avec l'azote (répulsive), disposés au hasard dans le réseau du fer pourra conduire à une distribution plus homogène des atomes d'azote (minimisation des environnements II).

Nous avons opté pour une recherche plus approfondie de l'item iii), ce qui sera le sujet du prochain chapitre.

2.5 Bibliographie.

- ¹ P. Rochegude et J. Foct; Comportement de l'azote lors de la mise en alliage par broyage mécanique de solutions solides et de nitrures de fer et d'éléments de transition voisins; C. R. Acad. Sci. Paris, t309, Série II, 1545-9, 1989.
- ² J. Foct and A. Mastorakis; High Nitrogen Steels and Nitrides Obtained by Mechanical Alloying; *Solid State Phenomena*, Vol 25&26, 581-8, 1992.
- ³ A. Mastorakis; *Mise en Alliage Mécanique de Nitrures et de Solutions Solides à l'Azote*; Thèse de Doctorat, USTL Lille, 3 Juillet 1992.
- ⁴ J. Foct, R. S. de Figueiredo, O. Richard and J. P. Morniroli; Phase Transformation in Fe-N Solid Solutions Induced by Grinding; *Ist International Conference on Mechanochemistry (INCOME)*, March 23-26, Kosice-Slovakia, 1993.
- ⁵ J. Foct and R. S. de Figueiredo; Mössbauer Study of Phase Transformation Induced by Mechanochemistry in Fe₄N Nitrides; *Nanostructured Materials*, 4(6), 685-97, 1994.

- ⁶ J. M. D. Coey and K. O'Donnell; Metastable Iron Nitrides; *ISMANAM-94*, Grenoble-France, July, 1994.
- ⁷ T. Koyano, C. H. Lee, T. Kusunaga and U. Mizutani; Formation of Iron-Nitrides by Mechanical Alloying in NH₃ Atmosphere; *Materials Science Forum*, 88-90, 809-16, 1992.
- ⁸ R. S. de Figueiredo and J. Foct; Hyperfine Interactions and Microstructure of Some Iron Nitrides Obtained by Mechano-synthesis; *ISMANAM-94*, Grenoble-France, July, 1994.
- ⁹ O. Richard; Thèse de Doctorat; USTL Lille, 1995 (prévu).
- ¹⁰ M.S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki and K. Suzuki; Reactive Ball Mill For Solid State Synthesis of Metal Nitrides Powders; *Materials Science Forum*, 88-90, 801-8, 1992.
- ¹¹ J. C. Rawers, R. C. Doan, G. Slavens, D. Govier and J. Siple; Effects of Mechanical Alloying of Iron Alloys in a Gaseous Nitrogen Atmosphere; *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1(2), 75-84, 1993.
- ¹² J. C. Rawers and R. C. Doan; Mechanical Processing of Iron Powders in Reactive and Nonreactive Gas Atmospheres; *Metallurgical and Materials Transactions*, 25A, 381-8, 1994.
- ¹³ J. C. Rawers, R. D. Govier and G. Korth; Characterization of Mechanically Processed, Compacted and Heat Treated Nitrogenated bcc-Iron Powder; *ISMANAM-94*, Grenoble-France, July, 1994.
- ¹⁴ G. Chen, M. Lin and J. Ling; Spin fluctuation effect in the ordered Fe₂N alloy; *Journal of Applied Physics*, 75(10), 6293-5, 1994.
- ¹⁵ E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu and W. L. Johnson; Structural and Thermodynamic Properties of Heavily Mechanically Deformed Ru and AlRu; *Journal of Applied Physics*, 65(1), 305-10, 1989.
- ¹⁶ H. Lüth; *Surfaces and Interfaces of Solids*, 2nd Edition, Springer-Verlag, 1993.
- ¹⁷ C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago and E. Z. da Silva; Mössbauer Studies and Electronic Structure of γ' -Fe₄N; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 111, 95-104, 1992.
- ¹⁸ J. S. Benjamin; Fundamentals of Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18, 1992.
- ¹⁹ L. de Wit, T. Weber, J. S. Custer and F. W. Saris; Thermodynamic Stability of Iron Nitrides at Temperatures below 350C; *Physical Review Letters*, 72(24), 3835-8, 1994.
- ²⁰ P. Roehgude et J. Foct; Passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique à faces centrées dans les solutions solides fer-azote au voisinage de 25N pour 100Fe; *Compte Rendus Academie Sciences Paris*, 298, serie II, 14, 583-6, 1984.
- ²¹ P. Roehgude and J. Foct; The Transformation $\epsilon \rightarrow \alpha''$ in Iron-Nitrogen Solid Solutions Studied by Mössbauer Spectrometry; *Physica Status Solidi*, A88, 137-42, 1985.
- ²² J. Foct, J. P. Senateur, J. M. Dubois and G. Le Caer; Mössbauer Spectroscopy of Different Interstitial Compounds and Solid Solutions Containing ⁵⁷Fe; *Journal de Physique Colloque C2*, 40(3), 647-9, 1979.



Chapitre 3

3. Broyage de Composés Relatifs aux Systèmes Fer-Métal-Azote

Comme il a été démontré dans le chapitre 2, la mécanosynthèse d'alliages Fe-N conduit à la formation préférentielle d'environnements à deux premiers voisins azote (appelés II). Ces environnements pourraient être l'origine des qualités magnétiques médiocres présentées par ces alliages. A la fin du chapitre 2 quelques méthodes susceptibles de changer l'ordre des interstitiels dans ces alliages ont été proposés. Ce chapitre est donc consacré à l'étude de l'addition des éléments substitutionnels à faible interaction avec l'azote. Avec la finalité de ne pas trop disperser l'étude les expérimentations ont été restreintes à deux stoechiométries bien définies à savoir: $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_8\text{N}$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{N}$. D'autre part l'addition d'éléments substitutionnels capables de changer l'ordre interstitiel peut contribuer à comprendre les mécanismes complexes de la mécanosynthèse. Jusqu'à présent nous avons travaillé avec un élément très mobile qui était l'azote, l'addition d'un élément moins mobile (métal) nous aidera à élucider le rôle des affinités chimiques et leur influence sur l'ordre interstitiel.

La première partie du chapitre présente l'étude des substitutions dans la superferrite α''' (M_8N) par les éléments: Cu, Ag, Au, Mn, Ni et Co. La deuxième partie traite des substitutions avec le Cu, Ag, Au, Sn, In dans les alliages M_4N . Ce choix de présenter d'abord les plus faibles teneurs en azote correspond à une complexité croissante de la structure des alliages obtenus avec la teneur en azote. Nous procédons aussi à quelques vieillissements et analyses DSC. La spectroscopie Mössbauer et la diffraction des rayons-X restent les techniques principales de l'étude.

3.1 Broyage d'Alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_8\text{N}$

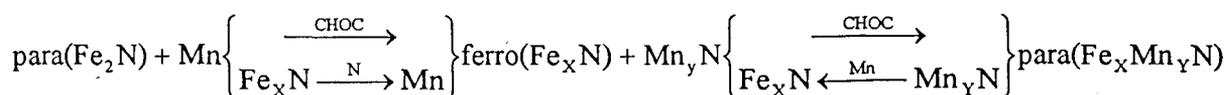
3.1.1 Introduction

Comme le chapitre 2 l'a montré, la formation de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ est intimement liée à l'ordre des interstitiels. La formation de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ est fondée sur le vieillissement des martensites conduisant à une distribution des interstitiels obéissant à une loi d'éloignement maximal. Or

l'ordre des atomes d'azote obtenu par mécanosynthèse semble relever d'une maximisation des environnements II. L'addition d'un élément métallique pourrait changer cette distribution, l'introduction d'un substitutionnel disposé au hasard dans la matrice ferritique pourrait imposer cette distribution à l'azote.

Nous allons donc étudier l'influence de l'addition d'autres éléments métalliques pouvant être à l'origine de la transformation $\alpha''' \rightarrow \alpha'$.

Précédemment, l'influence des éléments d'alliage a été étudiée par Mastorakis^{1/}, à côté des réactions $\text{Fe}_4\text{N} + 4\text{Al} \rightarrow 4\text{Fe} + 4\text{AlN}$, ou encore $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + 2\text{CO}_2$, le résultat le plus intéressant peut être la réaction $\text{Fe}_2\text{N} + 2\text{Mn} \rightarrow \text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{N}$. Ce résultat a donné lieu à un diagramme magnétique, la différence de mobilité entre l'azote et le manganèse a conduit à:



Il est clair que les éléments à forte interaction chimique avec l'azote sont à éviter, ces éléments mèneraient à la formation d'un mélange biphasé formé d'un nitrure et d'une phase riche en fer ou dans le meilleur des cas à une concentration des atomes d'azote autour des atomes nitrurigènes. Ainsi, nous nous trouvons restreints aux éléments des groupes VIIB, VIIIB, IB, IIB et IVA, les autres groupes présentent soit une trop forte interaction avec l'azote soit un faible attrait du point de vue technologique. Nous allons nous concentrer sur les éléments de la colonne IB ainsi que sur les éléments tels: Co, Ni et Mn.

3.1.2 Substitution par Cu

Le cuivre est un élément dont l'affinité pour l'azote est plus petite que celle du fer. Les composés cuivre-azote sont les azotures CuN_3 et CuN_6 instables et le nitrure $\text{Cu}_3\text{N}^{2/}$:

CuN_3	I4 ₁ /a	(a=0.8653, c=0.5594nm)
CuN_6	Pnma	(a=1.3481, b=0.3084, c=0.9076nm)
Cu_3N	Pm-3m	(a=0.3813nm).

Par ailleurs, les interactions fer-cuivre sont plutôt répulsives à tel point que ces deux éléments sont immiscibles (voir diagramme des phases Fig. 3.1). Par refroidissement rapide la solubilité du cuivre dans fer et vice-versa peut être augmentée. Il a été prouvé qu'un laminage

postérieur à cette trempe peut conduire à la démixtion^{3/}, et cela bien que le laminage puisse aussi être utilisée comme moyen d'obtention d'un alliage Fe-Cu supersaturée^{4/}.

La mécanosynthèse a été utilisée avec succès dans le but d'augmenter la solubilité d'un des éléments dans l'autre^{5,6,7,8/}. Les alliages Fe-Cu obtenus par MA sont essentiellement bcc jusqu'à 40 at% Cu et fcc au-delà de cette limite^{6/}, bien que le produit final semble dépendre du broyeur puisqu'il^{7/} présente les structures suivantes; 60-80 at% Fe → fcc+bcc; >80 at% Fe → bcc. Telle différence peut être due à une raison similaire à celle observée lors de l'amorphisation (voir Chapitre 1), soit l'existence d'une dépendance entre la structure du produit final et l'énergie ou puissance des impacts bille-poudre-mortier ou bille-poudre-bille.

3.1.2.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.2 présente les diffractogrammes de rayons-X pour les échantillons broyés pendant 64 h (voir Annexe B). Nous avons choisi six concentrations en cuivre différentes à savoir: X = 0 A); 5 B); 12.5 C); 25 D); 50 E); et 75 F), dans $(Fe_{100-X}Cu_X)_8N$. Les spectres Mössbauer respectifs

sont présentés dans la Fig. 3.3. Les diffractogrammes de rayons-X (XRD) montrent que pour les concentrations en cuivre plus grandes que 5% une deuxième phase apparaît. Nous pouvons encore observer à partir des échantillons riches en Cu que cette phase est cubique à faces centrées (γ) et que l'autre phase devient hexagonale (ϵ). La Fig. 3.3 montre que le champ magnétique hyperfin moyen diminue au fur et à mesure que la teneur en cuivre augmente. Pour les fortes teneurs en cuivre (75%) la spectroscopie Mössbauer révèle un spectre typique d'une phase para ou diamagnétique.

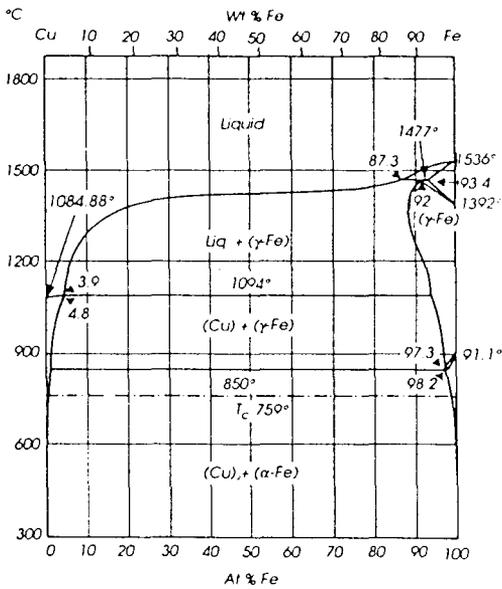


Fig. 3.1 - Diagramme de phases Fe-Cu.
Fe-Cu phases diagram.

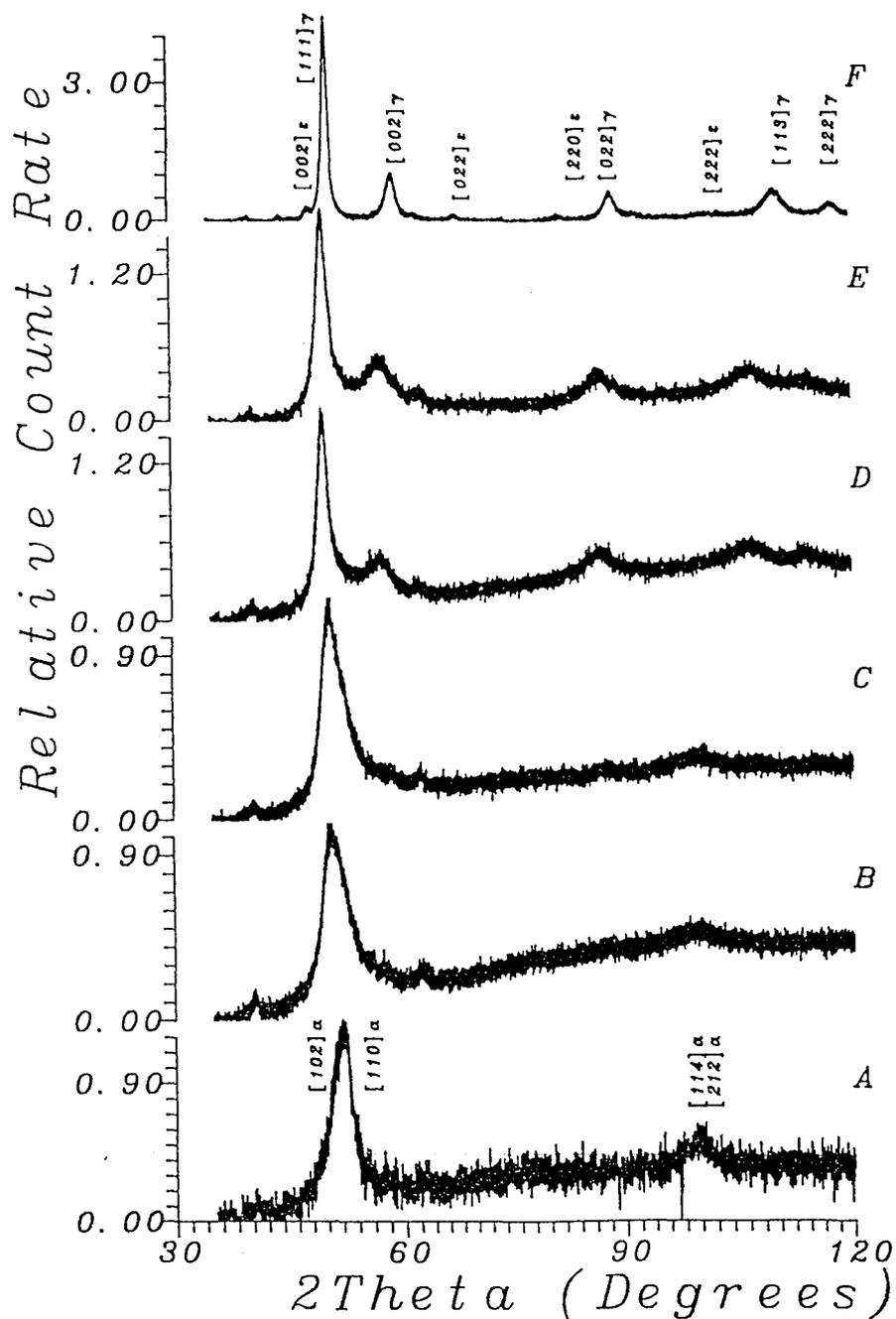


Fig. 3.2 - Diffraction de rayons-X des poudres broyées 64h: 0 A); 5 B); 12.5 C); 25 D); 50 E); et 75 F) dans $(\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x)_8\text{N}$. XRD pattern of 0 A); 5 B); 12.5 C); 25 D); 50 E); and 75 F) in $(\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x)_8\text{N}$ milled 64h.

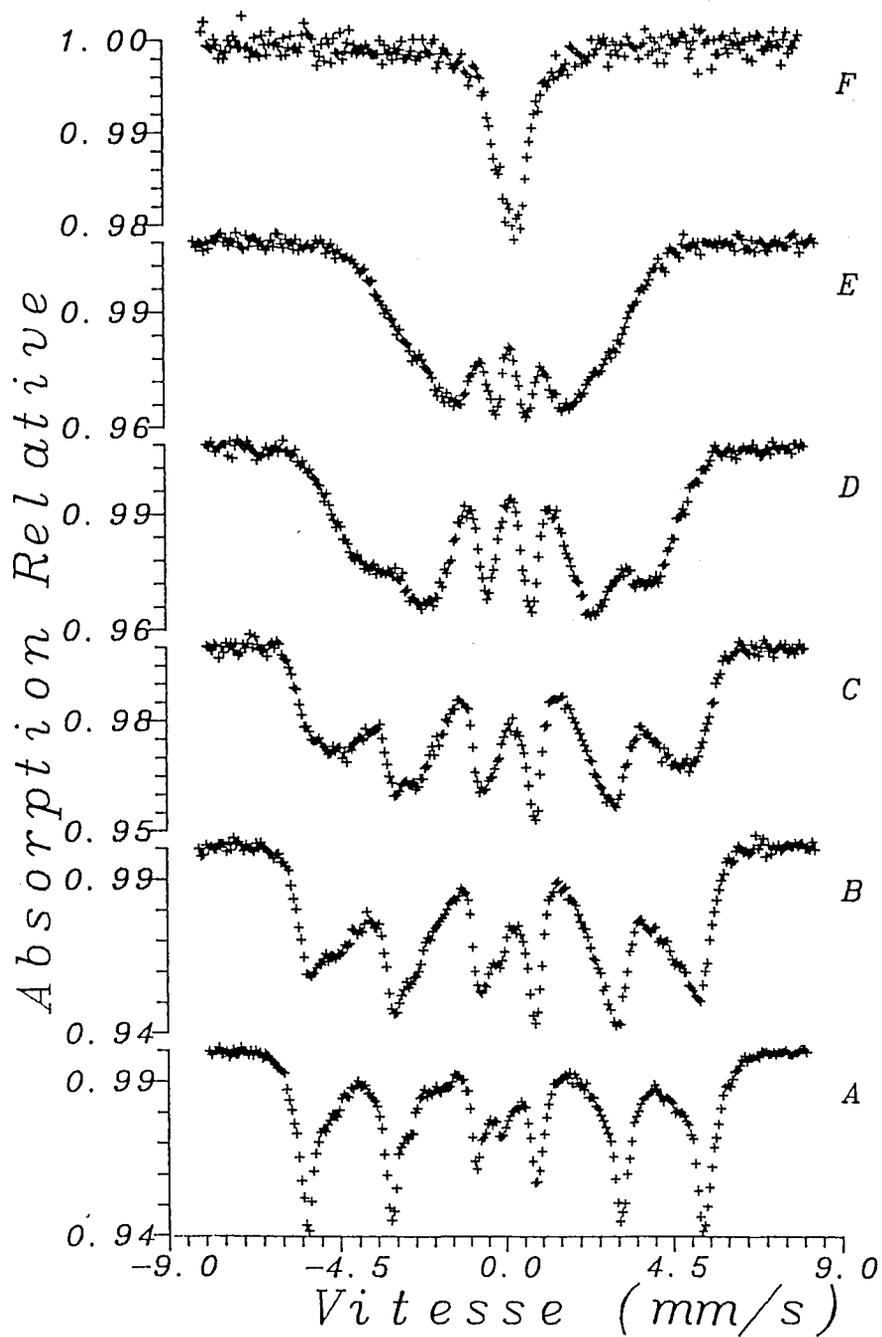


Fig. 3.3 - Spectres Mössbauer des poudres broyées 64h: 0 A); 5 B); 12.5 C); 25 D); 50 E); et 75 F) dans $(\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x)_8\text{N}$. Mössbauer spectra of 0 A); 5 B); 12.5 C); 25 D); 50 E); and 75 F) in $(\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x)_8\text{N}$ milled 64h.

3.1.2.2 Discussion des Résultats

Les résultats obtenus par la mécanosynthèse du système Fe-Cu, avec et sans addition d'azote, indiquent que l'azote réduit la solubilité du cuivre dans le fer. Alors que le broyage du binaire $Fe_{80}Cu_{20}$ conduit à une seule solution solide cubique centrée β' pour $Fe_{95}Cu_5N_{12.5}$ on observe un mélange $\alpha+\gamma$. L'augmentation de la teneur en cuivre induit la transformation cristallographique $\alpha'''-(Fe_{100-x}Cu_x)_8N \xrightarrow{x>5} \alpha$ ou $\alpha'''+\gamma \xrightarrow{x>50} \varepsilon+\gamma$. L'étude conjuguée des spectres Mössbauer et de XRD démontre que la phase γ est enrichie en cuivre donc, appauvrie en fer et probablement aussi en azote. L'étude des abondances relatives par Mössbauer et par XRD démontre que d'une manière générale nous avons deux phases, une riche en fer et en azote et l'autre riche en cuivre. La Fig. 3.2 montre que la taille des grains de la phase γ riche en Cu augmente avec la teneur en cuivre.

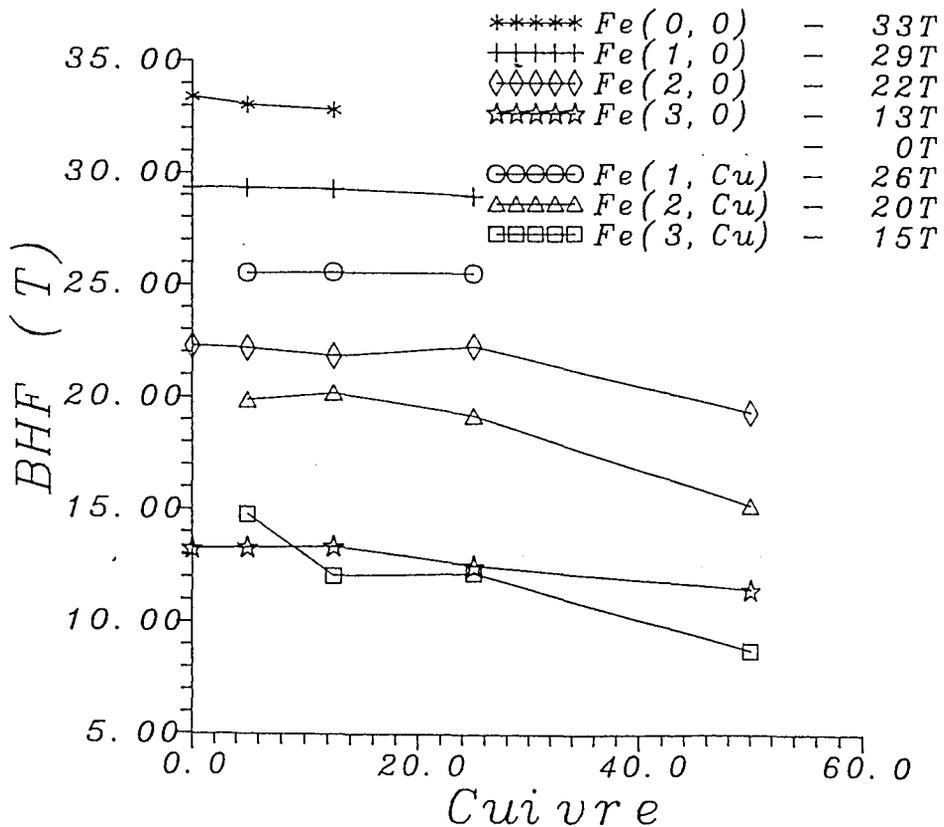


Fig. 3.4 - Champ magnétique nucléaire (BHF) en fonction de la concentration en cuivre $(Fe_{100-x}Cu_x)_8N$. Magnetic hyperfine field (BHF) as a function of copper concentration $(Fe_{100-x}Cu_x)_8N$.

Les spectres Mössbauer ont pu être dépouillés avec huit sous-spectres différents au lieu de quatre lorsque la teneur en cuivre était nulle (voir Chap. 2). Les sous-spectres ayant une valeur de champ magnétique hyperfin la plus proche de celle obtenue sans le cuivre ont été appelés par une nomenclature modifiée par l'indice zéro: l'environnement précédemment appelé FeII est dorénavant Fe(2,0). Les environnements nouveaux apparus sur le spectre ont été baptisés suivant leur proximité avec les valeurs sans cuivre, ainsi un nouveau sous-spectre avec un champ magnétique proche de celui du Fe(2,0) a été appelé Fe(2,Cu) pour dénoter l'influence du cuivre. La variation des ces champs magnétiques hyperfins en fonction de la teneur en cuivre a été rapportée sur la Fig. 3.4.

Les abondances relatives mesurées par spectroscopie Mössbauer sont présentées par la Fig. 3.5. Si nous supposons que l'attribution des valeurs des champs magnétiques peut être faite encore de la même façon qu'au Chapitre 2, c'est à dire que le plus grand changement apporté au

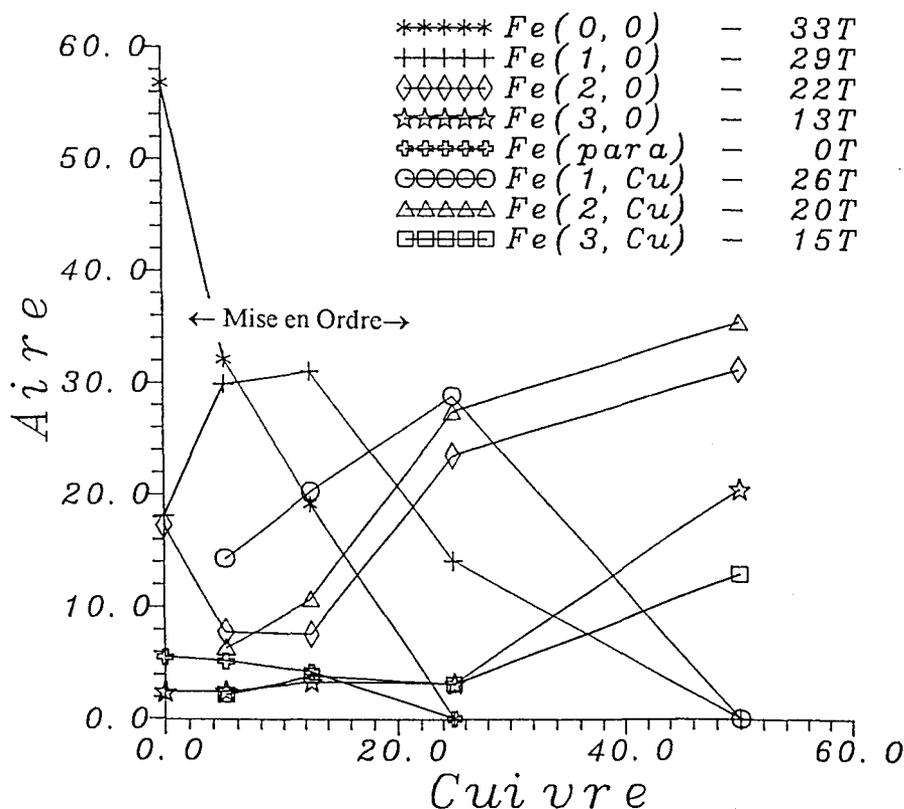


Fig.3.5 - Variation des abondances relatives obtenues par Mössbauer en fonction de la concentration en cuivre $(Fe_{100-x}Cu_x)_8N$. Mössbauer relative abundance's as a function of copper contents $(Fe_{100-x}Cu_x)_8N$.

champ magnétique est dû à l'azote et non au cuivre, dans ce cas, et seulement dans ce cas la Fig. 3.5 représente l'évolution de l'ordre de dans les alliages $(\text{FeCu})_8\text{N}$ lorsque la teneur en cuivre passe de 0 à 50 at%.

Ainsi, il apparaît que dès les faibles concentrations, le cuivre diminue la stabilité des environnements II ($\text{Fe}(2,0)$), et augmente donc, l'abondance des environnements I ($\text{Fe}(1,0)$ et $\text{Fe}(1,\text{Cu})$). Nous pouvons aussi remarquer la décroissance monotone de l'aire relative à l'environnement O ($\text{Fe}(0,0)$), cela est certainement dû à un remplacement continu des atomes de fer par des atomes de cuivre dans ces environnements, ce qui est cohérent avec la plus faible affinité chimique entre cuivre et azote plutôt qu'entre fer et azote. Cette augmentation de la densité d'environnements du type I observée jusqu'à des concentrations de l'ordre de 12.5 at% Cu, s'inverse ensuite. Au-delà de 25 at% Cu la densité d'environnements riches en azote (type II et III) augmente rapidement au détriment des environnements O et I. Le point d'inversion à 25 at% Cu est cohérent avec un enrichissement en azote de la phase ferritique. Celle-ci ne s'enrichit que très peu en cuivre au profit de la phase fcc (γ) ce qui entraîne une réduction importante des pics de résonance de la phase austénitique.

3.1.2.3 Résultats de Vieillissement

Avec la description précédente des environnements (Fig. 3.5) on remarque que des concentrations en cuivre comprises entre 5 et 12.5% induisent une distribution très proche de la distribution binomiale pour les atomes d'azote. Soit une phase alpha du type α''' désordonnée, la question qui se pose alors c'est la suivante: Est-ce que le vieillissement de cette superferrite désordonnée peut conduire à la formation d'une phase du type α'' ?

La Fig. 3.6 permet de comparer les pics (110) des alliages $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$ et CuFe_7N avant et après vieillissement à 463K. A partir de cette figure nous pouvons observer que deux modifications importantes sont apportées à l'échantillon par vieillissement:

a) Pour les temps de vieillissement les plus longs (25 h, Fig. 3.6 D) nous pouvons observer l'apparition nette des pics (200) et (111) due au réseau fcc du cuivre. Cela peut être dû soit à une démixtion du système ou soit simplement à une augmentation de la taille des grains de cuivre.

b) Le pic (110) de la ferrite se trouve élargi et déformé après le vieillissement. Ceci traduit une redistribution des atomes interstitiels qui peut correspondre soit à une transformation de type spinodale $\alpha''' \rightarrow \alpha'''_r + \alpha'''_p$, où r et p dénotent les phases riches et pauvres en azote; ou bien une mise en ordre.

La Fig. 3.7 présente les spectres Mössbauer des échantillons $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$ vieilli 1 h à 463K (Fig. 3.7 A) et CuFe_7N vieilli 25 h à 463K (Fig. 3.7 B). Nous remarquons qu'après les vieillissements les spectres Mössbauer présentent deux types d'environnements interprétés comme $\text{Fe}(0,0)$ ou $\text{Fe}(1,0)$ (zéro ou un premier voisin interstitiel d'azote et zéro premier voisin substitutionnel cuivre).

Dans le cas d'une mise en ordre préférentielle sur une ou deux des trois familles des sites interstitiels O_X , O_Y et O_Z on peut observer l'apparition d'une tétragonalité avec $c/a > 1$ ou $c/a < 1$ si les sites O_Z ou O_X et O_Y respectivement sont occupés de façon préférentielle. Dans le cas présent

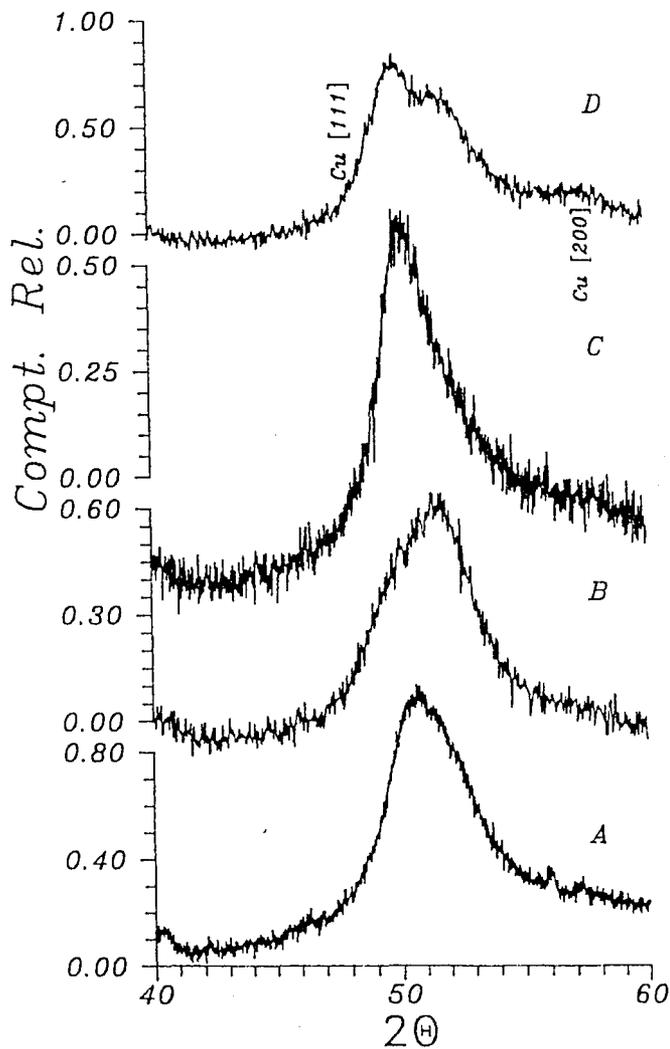


Fig. 3.6 - Voisinage du pic de diffraction (110) des alliages: $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$ broyé A); vieilli 1h à 463K B); CuFe_7N broyé C) et vieilli 25h à 463K D). XRD of (110) peak of $\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$ milled A); aged 1h at 463K B); CuFe_7N milled C) and aged 25h at 463K D) alloys.

les résultats expérimentaux sont plutôt favorables à la deuxième hypothèse avec un rapport de tétragonalité inférieur à l'unité. Cette description est compatible avec les résultats de spectroscopie Mössbauer qui présentent une redistribution des atomes interstitiels (l'aire des pics change, les environnements III disparaissent) et la mise en ordre (les effets quadrupolaires relatifs aux angles « Direction facile de magnétisation » - « Axe du gradient de champ électrique » 0 et $\pi/2$ sont distingués), Fig. 3.7. Malgré cela, l'attribution des paramètres de maille (a , c) à partir de ce pic serait trop osée cela ayant été même cause de confusion sur certaines publications (voir Rawers chap. 2). Cette interprétation se révélera renforcée par les résultats obtenus avec le cobalt et le nickel (voir 3.1.6.3).

Comme le montre la Fig. 3.7, aucun environnement à haut champs magnétique

($\sim 40T$) ne peut être observé ce qui indique que la transition vers α'' - $(FeCu)_{16}N_2$ n'a pas eu lieu.

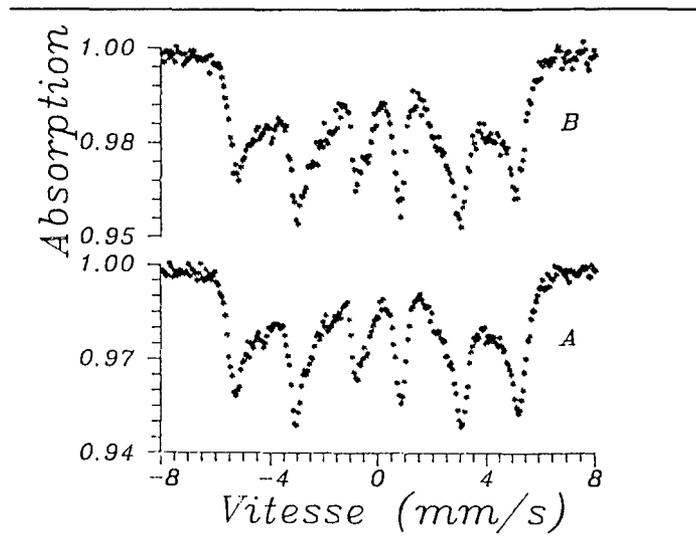


Fig. 3.7 - Spectres Mössbauer de: $Cu_{0.4}Fe_{7.6}N$ broyé et vieilli 1h à 463K A) et $CuFe_7N$ broyé et vieilli 25h à 463K B). *Mössbauer spectra of $Cu_{0.4}Fe_{7.6}N$ milled and aged 1h at 463K A) and $CuFe_7N$ milled and aged 25h at 463K B).*

3.1.3 Substitution par Ag

A cause de la valeur largement positive de l'enthalpie de mélange du système Fe-Ag, très peu d'argent peut être mis en solution dans les alliages du type $(Ag_xFe_{1-x})_8N$. Dès les concentrations très faibles en Ag (5 at%) le produit se présente biphasé de façon plus marquée que pour le cas précédent du cuivre. Les spectres Mössbauer sont beaucoup moins faciles à interpréter, en effet, comme le réseau de l'argent métallique est plus grand que celui de la phase γ -Fe, les atomes de fer en substitution se présentent sous forme magnétique ce qui complique énormément l'interprétation des spectres ρ . Ces résultats se sont donc révélés inexploitable.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)	
3.3B	Fe(0,0)	33.04	0.033	-0.004	0.365	32.06
	Fe(1,0)	29.32	0.126	-0.025	0.411	29.90
	Fe(2,0)	22.16	0.270	0.093	0.481	7.70
	Fe(3,0)	13.29	0.527	-0.458	0.355	2.43
	Fe(1,Cu)	25.54	0.133	-0.034	0.498	14.27
	Fe(2,Cu)	19.86	0.182	0.018	0.356	6.35
	Fe(3,Cu)	14.75	-0.208	0.134	0.338	2.14
	Fe(para)	---	0.038	0.351	0.411	5.13
3.3C	Fe(0,0)	32.83	0.039	0.007	0.368	19.15
	Fe(1,0)	29.28	0.120	-0.017	0.432	31.04
	Fe(2,0)	21.82	0.288	-0.111	0.477	7.51
	Fe(3,0)	13.33	0.453	-0.513	0.406	3.32
	Fe(1,Cu)	25.58	0.145	0.010	0.514	20.28
	Fe(2,Cu)	20.19	0.189	0.107	0.387	10.67
	Fe(3,Cu)	12.01	-0.311	0.251	0.353	3.86
	Fe(para)	---	0.063	0.431	0.489	4.16
3.3D	Fe(1,0)	29.00	0.107	-0.059	0.484	14.06
	Fe(2,0)	22.28	0.210	-0.075	0.440	23.48
	Fe(3,0)	12.48	0.421	-0.462	0.390	3.14
	Fe(1,Cu)	25.57	0.120	0.000	0.558	28.86
	Fe(2,Cu)	19.19	0.177	0.033	0.417	27.38
	Fe(3,Cu)	12.15	-0.204	0.213	0.220	3.08
3.3E	Fe(2,0)	19.34	0.199	-0.249	0.554	31.2
	Fe(3,0)	11.44	0.292	-0.566	0.675	20.48
	Fe(2,Cu)	15.18	0.175	0.041	0.428	35.42
	Fe(3,Cu)	8.72	-0.168	0.064	0.396	12.90
3.3F « n'a pas été caractérisé »						
3.7A	Fe(0,0)	32.96	0.003	-0.021	0.359	39.9
	Fe(0/1,0)	30.16	0.109	-0.008	0.435	19.0
	Fe(1,?)	27.08	0.113	-0.018	0.379	12.6
	Fe(1,Cu)	24.59	0.169	-0.039	0.366	7.3
	Fe(2,0)	21.19	0.217	0.040	0.427	13.6
	Fe(2,Cu)	17.42	0.179	0.019	0.354	3.6
	Fe(3,?)	10.64	0.238	0.111	0.331	2.5
	Fe(para)	---	0.017	0.361	0.381	1.5
3.7B	Fe(0,0)	32.70	0.013	-0.029	0.369	29.5
	Fe(0/1,0)	30.21	0.077	0.024	0.458	21.3
	Fe(1,?)	27.13	0.112	-0.051	0.353	9.9
	Fe(1,Cu)	25.02	0.155	-0.044	0.318	8.9
	Fe(2,0)	21.38	0.199	0.024	0.468	15.8
	Fe(2,Cu)	18.09	0.209	-0.121	0.388	7.3
	Fe(3,?)	12.28	0.224	-0.293	0.385	5.6
Fe(para)	---	0.017	0.361	0.381	1.8	

Tab. 3.I - Données Mössbauer référents aux alliages $(\text{FeCu})_8\text{N}$ présentés sur les Figs. 3.3 et 3.7. Les IS sont relatifs au $\alpha\text{-Fe}$.

3.1.4 Substitution par Au

Comparée à Cu-Fe et à Ag-Fe, les miscibilités dans Au-Fe sont beaucoup plus grandes, voir Fig. 3.8. On peut donc s'attendre à ce que le système Au-Fe-N présente des alliages monophasés où des quantités importantes de fer peuvent être remplacées par de l'or.

3.1.4.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.9 présente les diffractogrammes des rayons-X pour deux concentrations en or différentes: Au_{0,4}Fe_{7,6}N A) et AuFe₇N B) broyées 64 heures sous N₂. Nous observons les pics relatifs à une structure du type ferritique indexés sur la figure (les deux pics « P », à droite et à gauche du pic 110, sont relatifs au porte-échantillons en polymère). Les spectres Mössbauer pour les mêmes concentrations en or, sont présentés sur la Fig. 3.10. Les résultats du dépouillement numérique des spectres Mössbauer sont rassemblés au Tab. 3.II.

3.1.4.2 Discussion des Résultats

A la différence du cuivre l'addition d'or conserve le caractère monophasé des échantillons. Les analyses Mössbauer (Fig. 3.10 et Tab. 3.II) démontrent que l'influence des atomes d'or sur les paramètres hyperfins du fer est plus complexe que celle du cuivre:

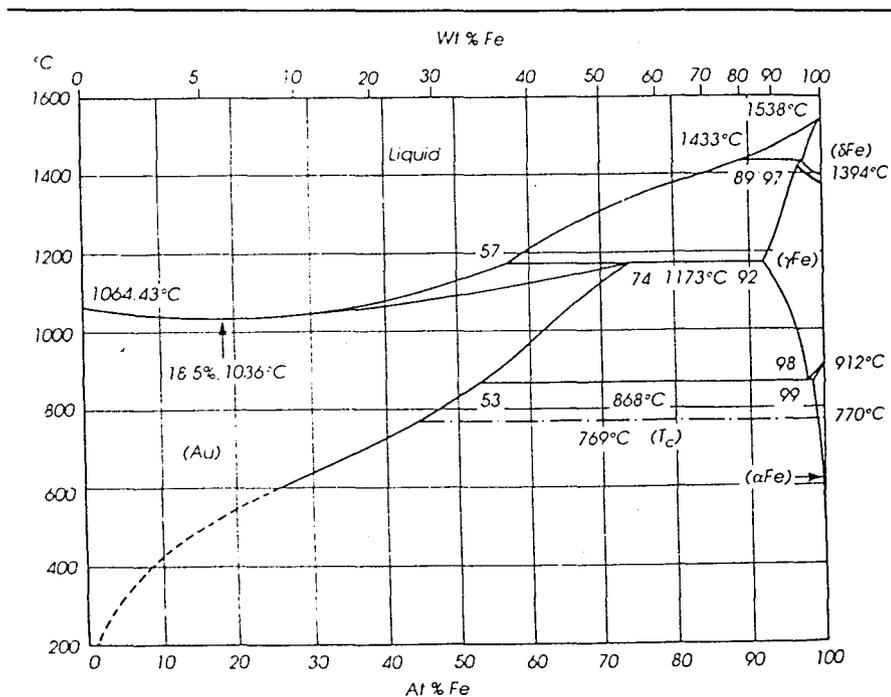


Fig. 3.8 - Diagramme de phases Fe-Au. *Fe-Au Phases Diagram.*

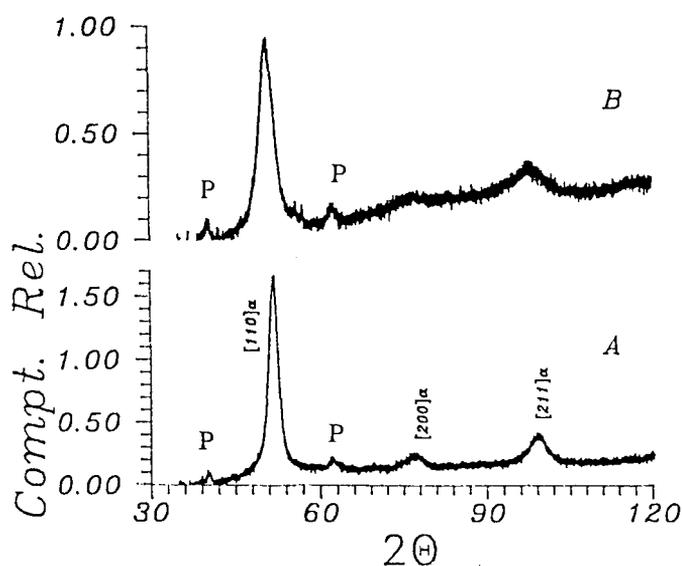


Fig. 3.9 - XRD des phases: Au_{0.4}Fe_{7.6}N A) et AuFe₇N B) broyées 64h. XRD of Au_{0.4}Fe_{7.6}N A) et AuFe₇N B) milled 64h.

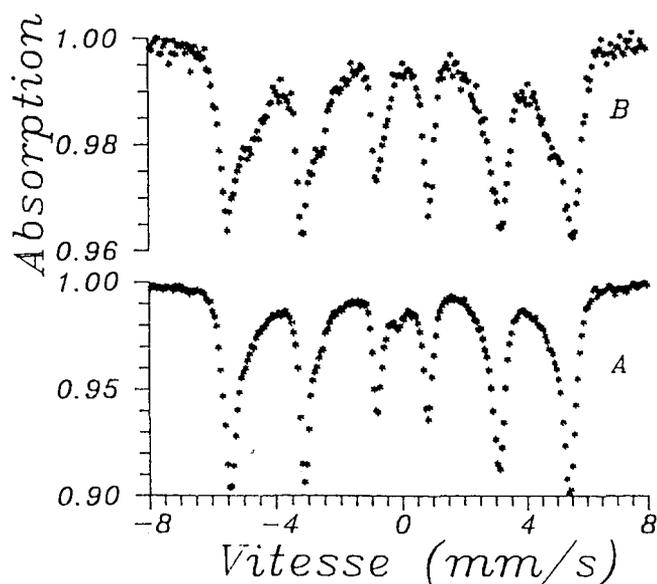


Fig. 3.10 - Spectres Mössbauer des phases: Au_{0.4}Fe_{7.6}N A) et AuFe₇N B) broyées 64h. Mössbauer spectra of Au_{0.4}Fe_{7.6}N A) et AuFe₇N B) milled 64h.

En particulier la distinction entre les fers dont le nombre de premiers voisins or diffère ne peut pas être faite. Un seul environnement très élargi correspond à une gamme de différentes configurations avec la même quantité de 1^{er} voisins N et des nombres différents de 1^{er} voisins Au. Nous remarquons aussi une augmentation de la valeur du champ magnétique hyperfin qui passe de ~33T à ~34T ce qui est attribué à une dilatation du réseau occasionnée par la grande taille des atomes de Au ($a=0.2954\text{nm}$ pour AuFe₇N). Par ailleurs la détermination de la teneur en azote par l'abondance des environnements Mössbauer (Chap. 2, équation 2.2) s'avère fort erronée pour l'échantillon Au_{0.4}Fe_{7.6}N, ce qui peut mettre en cause soit l'attribution des environnements soit la constance de la teneur en azote ainsi que des modifications du facteur Lamb-Mössbauer (f) induites par l'or.

Comme pour le cas de l'addition de cuivre, l'or augmente lui aussi l'abondance des environnements à ~30T. Si nous supposons que des tels environnements sont dus aux atomes de Fe avec 1 voisin N et que les sous-

spectres avec ~27T sont dus aux atomes de Fe avec 2 voisins N, l'or présenterait un comportement semblable à celui du Cu (distribution binomiale des N). Il est donc intéressant de regarder les résultats de vieillissement.

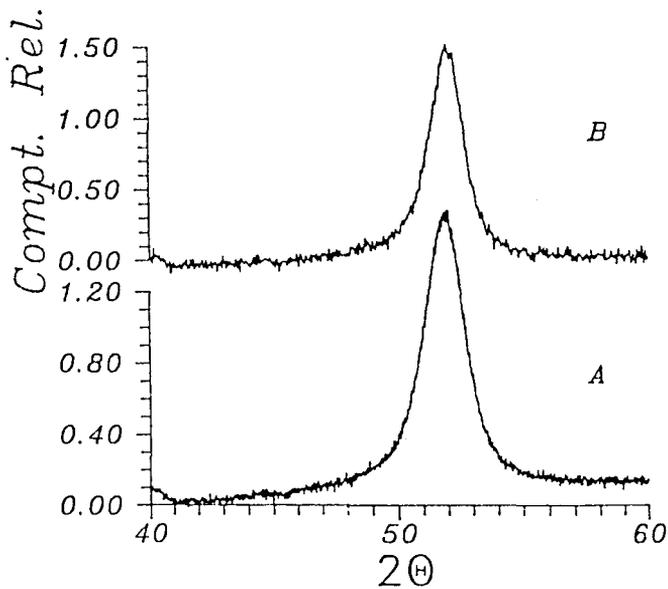


Fig. 3.11 - Pic (110) de l'échantillon $Au_{0.4}Fe_{7.6}N$ avant (A) et après vieillissement de 4h à 460K (B). (110) peak of sample $Au_{0.4}Fe_{7.6}N$ before (A) and after 4h at 460K ageing (B).

3.1.4.3 Résultats de Vieillessement

A la différence des alliages $Cu_xFe_{8-x}N$ le vieillissement des échantillons $Au_xFe_{8-x}N$ ($X=0.4..1$) ne conduit à aucune tétragonalité visible. La Fig. 3.11 présente la comparaison des pics (110) avant et après vieillissement de l'échantillon $Au_{0.4}Fe_{7.6}N$. Mis à part une augmentation du pic de diffraction indiquant une croissance des grains, les deux pics avant et après vieillissement restent semblables. Hormis un très léger raffinement des pics les études Mössbauer pour des temps différents de

vieillessement à 460K n'ont pas permis de mettre en évidence une redistribution nette des atomes d'azote interstitiels. On peut donc penser qu'en raison de sa taille ($R_{Au}=1.46 > R_{Cu}=1.28 > R_{Fe}=1.26$) l'or crée une distribution de déformations des sites interstitiels incompatible avec une mise en ordre simple sur les sous réseaux O_x , O_y et O_z .

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.10A Fe(0)	33.62	-0.016	-0.007	0.307	62.0
Fe(1)	30.55	0.037	0.004	0.388	24.4
Fe(2)	27.18	0.022	-0.038	0.388	10.4
Fe(para)	---	-0.0129	0.010	0.683	3.2
3.10B Fe(0)	34.30	0.024	0.003	0.337	48.7
Fe(1)	30.50	0.092	-0.025	0.473	30.9
Fe(2)	26.83	0.095	-0.024	0.575	20.4

Tab. 3.II - Données Mössbauer référents aux alliages $(FeAu)_8N$ présentés sur les Fig. 3.10. Les IS sont relatifs au α -Fe.

3.1.5 Substitution par Mn

Les interactions Mn-N sont légèrement plus fortes que celles Fe-N, la différence n'est cependant pas suffisamment importante pour que la démixture « $Fe_xN+Mn \rightarrow FeMn+Mn_yN$ » soit

présente ¹/1. Le manganèse se présente ainsi comme élément d'alliage « limite » pour la fabrication des matériaux qui nous intéressent.

Le diagramme des phases Fe-Mn, Fig. 3.12, montre l'existence de nombreuses phases et composés Fe-Mn. Des résultats précédents¹/ nous permettent de prévoir que seules les faibles concentrations en Mn sont intéressantes, en raison du caractère gammagène du manganèse qui s'ajoute à celui de l'azote.

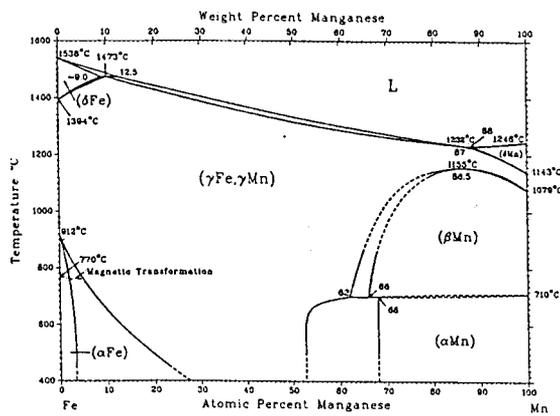


Fig. 3.12 - Diagramme des Phases Fe-Mn. Phases diagram of Fe-Mn.

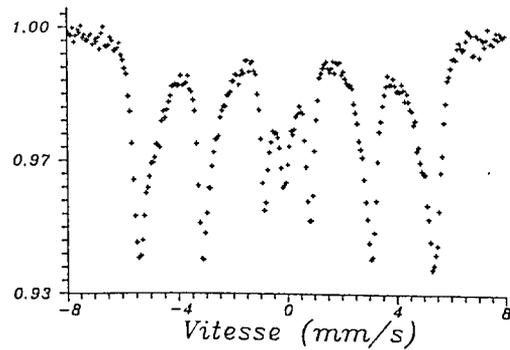


Fig. 3.13 - Spectre Mössbauer du Mn_{0.4}Fe_{7.6}N broyé 64h. Mössbauer spectrum of milled 64h Mn_{0.4}Fe_{7.6}N.

3.1.5.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.13 présente le spectre Mössbauer de l'échantillon Mn_{0.4}Fe_{7.6}N. La présence d'austenite s'explique par le caractère gammagène du Mn. C'est la raison pour laquelle nous ne présentons pas les résultats relatifs aux plus fortes teneurs en Mn. Les diffractogrammes des rayons-X ne sont pas présentés à cause des phénomènes de fluorescence dus à la radiation K α -Co. Les données des dépouillements numériques du spectre Mössbauer sont résumées dans le Tab. 3.III.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.13 Fe(0)	33.58	-0.026	0.012	0.326	44.6
Fe(?)	30.55	0.027	0.009	0.461	28.8
Fe(1)	27.24	0.100	-0.092	0.437	8.0
Fe(2)	21.71	0.284	0.182	0.713	10.1
Fe(para)	---	0.080	0.399	0.547	8.5

Tab. 3.III - Données Mössbauer référents aux alliages (FeMn)₈N présentés sur les Fig. 3.13. Les IS sont relatifs au α -Fe.

3.1.5.2 Discussion des Résultats

Comme nous ne disposons que d'une cathode de Co pour la diffraction des rayons-X, l'investigation des structures cristallographiques est pratiquement impossible par cette technique. Les abondances relatives des environnements des atomes de fer fournies par la spectroscopie Mössbauer présentent le même type de tendance que celle observée avec les additions de Cu et Au, soit, une réduction de l'abondance des environnements à $\sim 21T$ (II). Dans le cas présent l'interprétation peut différer de celle proposée pour l'effet des additions de Cu et Au: le manganèse attire les atomes d'azote et la majorité des environnements métalliques à deux ou trois N voisins est constituée d'atomes de Mn « invisibles » par spectrométrie Mössbauer.

Il est possible que des régions riches en Mn et en N soient la cause de la stabilisation de l'austenite.

Il est vraisemblable que le vieillissement de ces échantillons mènera à une concentration d'azote encore plus forte autour du Mn, ce qui ne correspond pas à l'objectif de ce travail.

3.1.6 Substitution par Ni et Co

En raison des similitudes entre les résultats obtenus avec les additions de Ni et de Co, nous allons présenter cette partie de l'étude de façon groupée. L'étude de l'addition de Ni et de Co dans les superferrites Fe_8N se justifie par leur caractère peu nitrurigène et aussi par des propriétés magnétiques a priori plus intéressantes qu'en présence de cuivre. Très peu de nitrures de nickel sont connus, et le diagramme des phases Co-N n'est guère plus riche. Dans le cadre des nitrures ternaires, l'étude la plus répandue est relative à l'addition de Ni dans la phase γ' - $Ni_xFe_{4-x}N$ /¹⁰/.

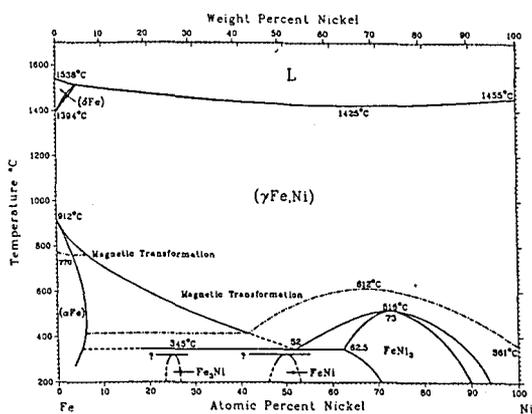


Fig. 3.14 - Diagramme des Phases Fe-Ni.
Phases diagram of Fe-Ni.

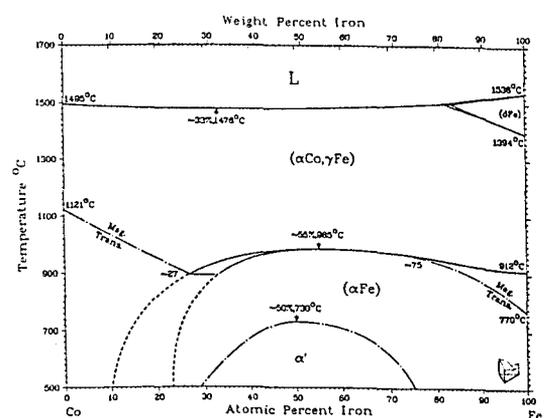


Fig. 3.15 - Diagramme des Phases Fe-Co.
Phases diagram of Fe-Co.

Il nous semble clair que pour les faibles teneurs en azote une forte concentration en nickel conduira à la formation d'une phase fcc (austénitique), ce que nous conduit à limiter la teneur en Ni X en dessous de 2 ($X=0.4, 1, 2$) dans $Ni_XFe_{8-X}N$. Nous avons procédé de la même façon pour les additions de Co. Bien que le Ni et Co soient tous les deux des éléments voisins les diagrammes des phases Fe-Ni et Fe-Co se présentent de manière sensiblement différente (voir Fig. 3.14 et Fig. 3.15). Cette référence aux diagrammes de phases n'est qu'indicative vu le caractère hors-équilibre des alliages obtenus par mécanosynthèse.

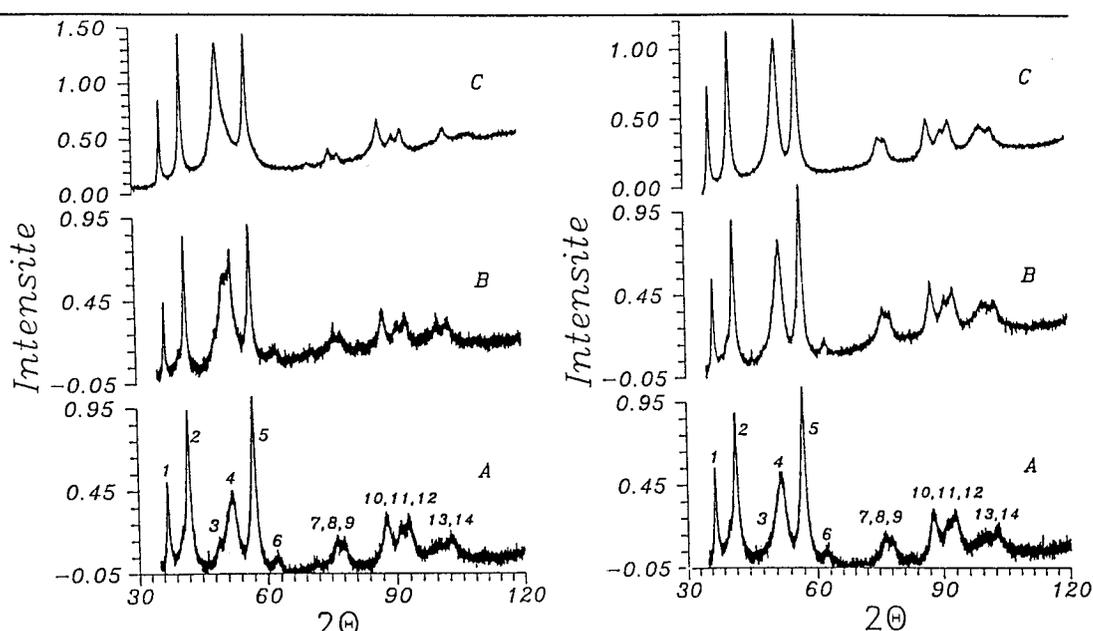


Fig. 3.16 - XRD des phases $Ni_XFe_{8-X}N$ (gauche) et $Co_XFe_{8-X}N$ (droite) broyées 64h. X = 0.4 A; 1 B; et 2 C. XRD of $Ni_XFe_{8-X}N$ (left) et $Co_XFe_{8-X}N$ (right) phases. X = 0.4 A; 1 B; et 2 C milled 64h.

3.1.6.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.16 présente les diffractogrammes des rayons-X en fonction de la teneur de Ni (gauche) et Co (droite), comme suit: X= 0.4 A); 1 B); et 2 C) dans $M_XFe_{8-X}N$.

Nous observons dès les faibles concentrations en Ni ou Co que la diffraction des rayons-X révèle l'apparition d'une structure cristallographique très différente de celle observée lors des substitutions par Cu ou par Au. Les valeurs de d pour le $Co_{0.4}Fe_{7.6}N$ sont présentée dans le Tab. 3.IV. Une indexation simple de ces suites de d s'est révélée délicate (3.1.6.2 et 3.1.6.3)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
nm	.2825	.2515	.204	.2031	.1878	.167	.1452	.1436	.1413	.1291	.1257	.1232	.1015	.1012

Tab. 3.IV - Relevé des distances interreticulaires de l'alliage $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$.

La Fig. 3.17 présente les spectres Mössbauer en fonction de la teneur de Ni (gauche) et Co (droite), comme suit: X= 0.4 A); 1 B); et 2 C) dans $\text{M}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$. Les données Mössbauer sont résumées dans le Tab. 3.V. Si l'allure des diffractogrammes (XRD) présente un « isomorphisme » entre les systèmes Fe-Ni-N et Fe-Co-N, la spectrométrie Mössbauer, elle, montre des différences nettes entre les substitutions au Ni et au Co. Nous pouvons observer une réduction significative du champs magnétique moyen quand la teneur en Ni atteint 25%, par contre cette tendance est légèrement inversée pour le cas du $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$. En raison de la difficulté d'identification des environnements du spectre du $\text{Ni}_2\text{Fe}_6\text{N}$ (Fig. 3.17C gauche) nous avons utilisé une distribution des champs magnétiques. Pour cela nous avons utilisé une méthode d'histogrammes, imposant une loi linéaire entre le déplacement isomérique et la valeur du champs magnétique et un effet quadrupolaire (QS) moyen constant. Les résultats ainsi obtenus se révèlent médiocres, certainement à cause des hypothèses trop simplificatrices faites pour QS (Fig.3.18).

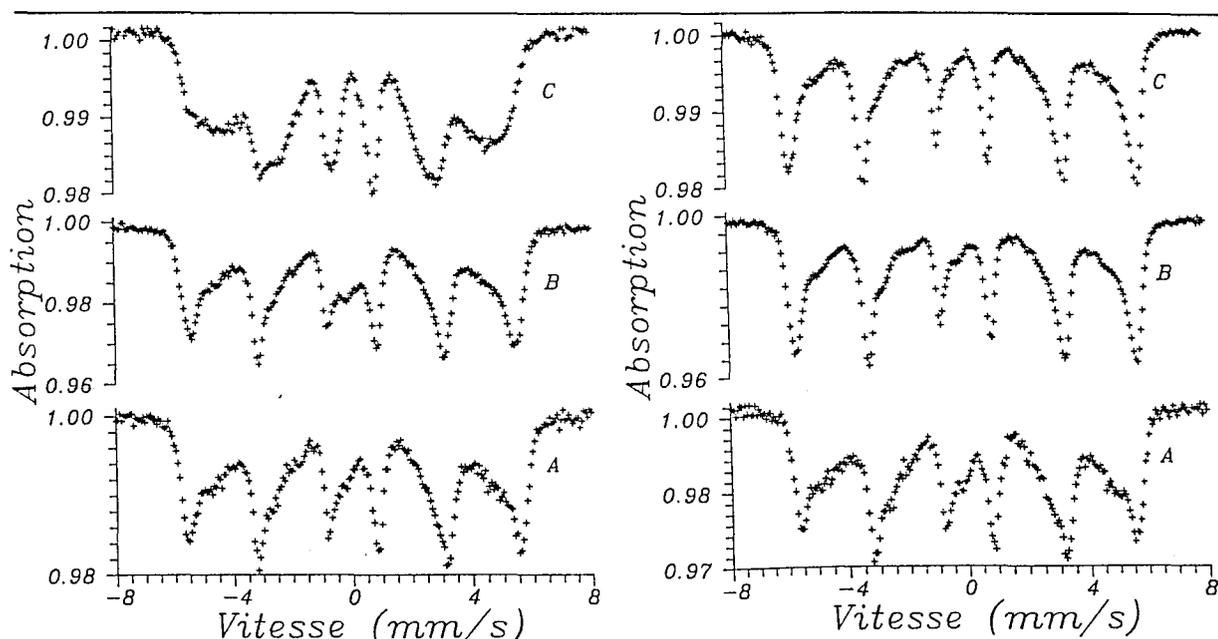


Fig. 3.17 - Spectre Mössbauer des phases $\text{Ni}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ (gauche) et $\text{Co}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ (droite) broyées 64h. X = 0.4 A; 1 B; et 2 C. Mössbauer spectra of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ (left) et $\text{Co}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ (right) phases milled 64h. X = 0.4 A; 1 B; et 2 C.

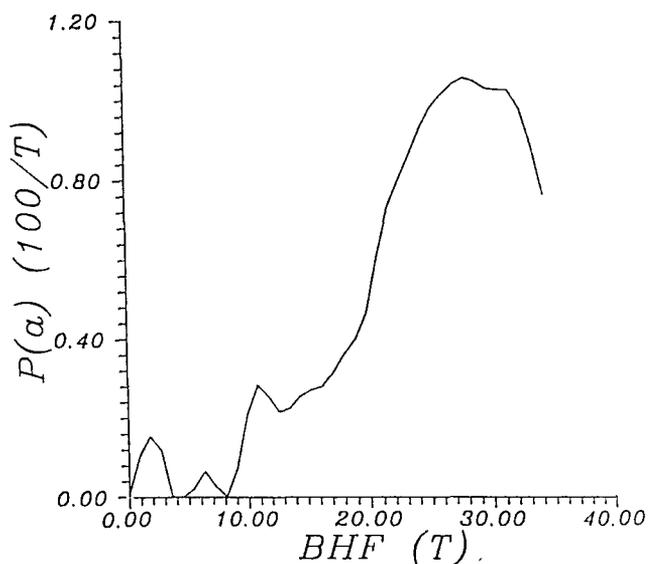


Fig. 3.18 - Distribution des champs magnétique hyperfin pour Ni_2Fe_6N . *Magnetic hyperfine field distribution of Ni_2Fe_6N .*

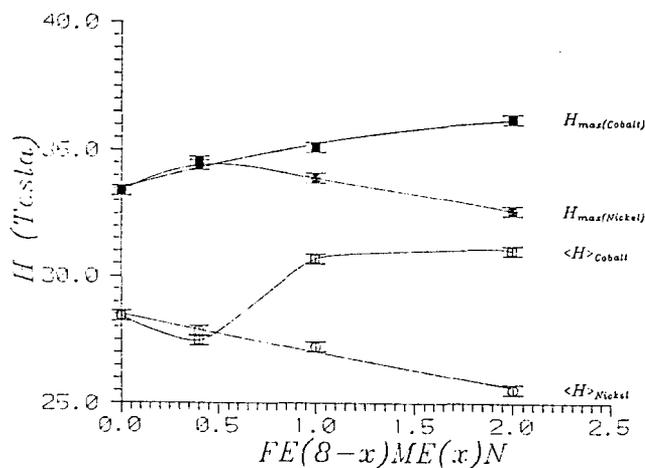


Fig. 3.19 - Valeur de H_i en fonction de la teneur de Co et Ni. *H_i value as a function of Ni and Co contents.*

3.1.6.2 Discussion des Résultats

A cause de la petite taille des grains la détermination de la structure cristallographique est très difficile. L'application des méthodes ab-initio (voir Annexe B) pour la détermination de la structure nous fourni une infinité de phases orthorhombiques et tetragonales possibles. Le fait que nous ne sachions pas si l'alliage est mono ou polyphasé ajoute un degré de difficulté voire d'impossibilité au problème. Pour l'instant abandonnons la détermination de la structure cristallographique, ce point sera repris plus tard lors de l'examen des données de vieillissement.

La spectroscopie Mössbauer montre que l'addition de Ni ou Co, de la même façon que pour l'addition de Cu, induit une augmentation de l'abondance des environnements à $\sim 29T$, réduisant les environnements à $\sim 12T$, $\sim 21T$ et $\sim 33T$.

L'importance des changements des valeurs hyperfines rend l'identification des environnements délicate et par là la détermination de la teneur en azote osée. Il est connu que des petites additions de Co augmentent la valeur du champ magnétique

hyperfin 10 , par contre une réduction de ce paramètre est attendue pour les concentrations importantes (Co_2Fe_6N). L'évolution des champs magnétiques hyperfins est présentée sur la Fig. 3.19, H_{MAX} indique la valeur maximale obtenue par dépouillement des spectres et $\langle H \rangle$ indique la valeur moyenne pour les additions de Co et Ni. Le champs magnétique hyperfin moyen diminue de façon linéaire au fur et à mesure que la concentration en Ni augmente. Un comportement

analogue est observé pour H_{MAX} , après une légère augmentation quand la teneur en Ni passe de 0 à 0.4. Pour le cas des additions de Co, le champs magnétique hyperfin moyen diminue d'abord et semble augmenter ensuite, la valeur maximale H_{MAX} augmente elle de façon monotone.

Cependant, il serait intéressant de savoir si l'augmentation (Co) et la diminution (Ni) de la valeur de H_i ont une incidence sur la aimantation macroscopique. Comme nous ne disposons pas des équipement nécessaires aux études magnétiques, seul un nombre très limité d'échantillons a pu être analysé. La Fig. 3.20 compare les courbes de aimantation de l'alliage $M_{0.4}Fe_{7.6}N$ (à gauche le Ni et à droite le Co). Pour les échantillons plus chargés en atomes substitutionnels, ces courbes sont présentées sur la Fig. 3.21 (MFe_7N ; Ni à gauche et Co à droite). Nous remarquons que pour les faibles concentrations, Fig. 3.20, la aimantation à saturation de $Ni_{0.4}Fe_{7.6}N$ est légèrement

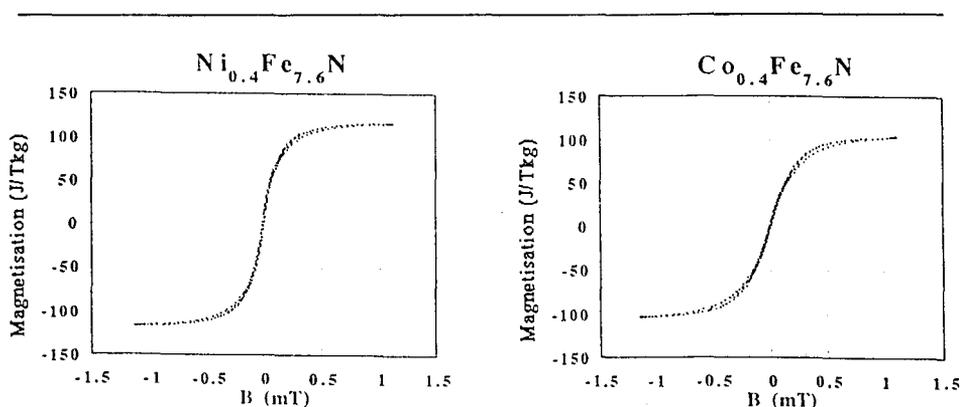


Fig. 3.20 - Courbes de aimantation pour Ni (gauche) et Co (droite).
Magnetization curves to Ni (left) and Co (right).*

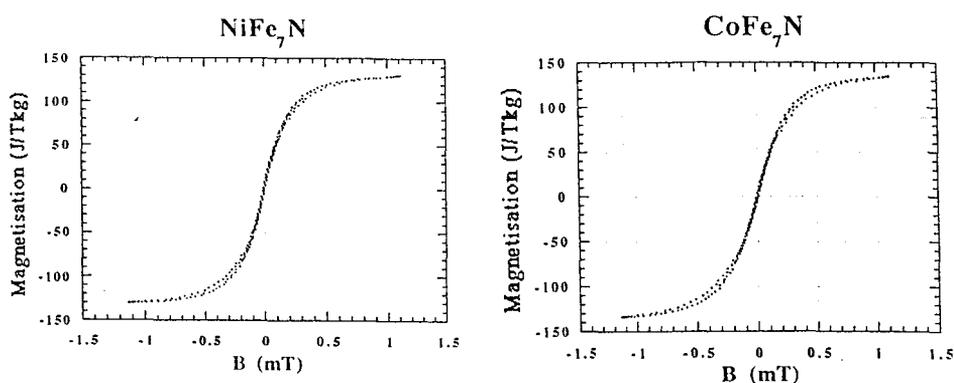


Fig. 3.21 - Courbes de aimantation pour Ni (gauche) et Co (droite).
Magnetization curves to Ni (left) and Co (right).*

* Mesure faite par Prof. J. M. D. Coey à Trinity College, University of Dublin, Dublin 2, Ireland

supérieure à celle de $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{7.6}\text{N}$. Pour les plus fortes teneurs en Co et Ni (Fig. 3.21) en revanche c'est le CoFe_7N qui présente une aimantation à saturation légèrement supérieure. Les valeurs de saturation pour la aimantation présentées sur les Figs. 3.20 et 3.21 semblent médiocres comparées à celles présentées par le fer pur massif (non nanocrystallin, 220 J/Tkg). Il faut rappeler que les structures nanocrystallines (UFS) présentent une forte réduction de la valeur de aimantation à saturation (voir Introduction). Cette réduction peut être interprétée à partir des phénomènes suivantes (voir Annexe C):

- i) Fluctuations de spins.
- ii) Couplages magnétiques entre les grains et particules.
- ii) Réduction de la densité atomique par unité de volume.

Les effets des ces trois phénomènes se traduisent très souvent par des réductions de M_s et de T_C (T_B pour les superparamagnétiques), et par des augmentations de H_C ^{11/}. Ainsi, une comparaison entre de différents alliages ne peut s'effectuer qu'avec des tailles de grains et de particules les plus proches possibles. La variation de M_s^* ($M_s(\text{nanograin})/M_s(\text{gros-grain})$) en fonction de la taille des particules est présentée par la Fig. 3.22. Nous observons que pour un ordre de tailles présenté par notre système ($\sim 5 \dots 10\text{nm}$) ^{12/} la valeur de M_s pour le fer métallique est réduite de plus de 50%. Il faut encore souligner que les valeurs de M_s présentées par la Fig. 3.22 ont été obtenues à 10K. Ces remarques montrent que les valeurs de M_s obtenues pour les alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ sont comparables ou même supérieures à celles présentées par le fer pur.

Vu les résultats obtenus et l'indétermination du réseau cristallographique de ces mélanges nous allons procéder comme précédemment à des vieillissements.

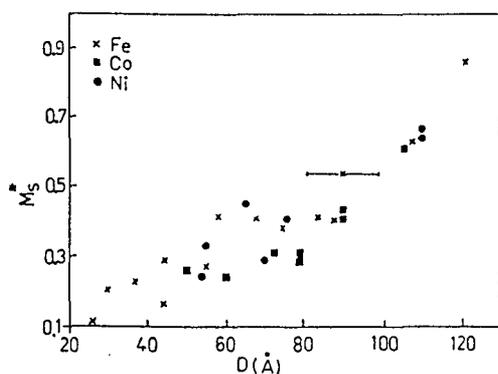


Fig. 3.22 - M_s^* en fonction de la taille des particules ^{11/}. M_s^* versus particle size ^{11/}.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.17A «Co» Fe(0)	34.56	-0.017	0.001	0.359	35.6
Fe(1)	30.45	0.040	-0.028	0.417	24.7
Fe(? ,Co)	26.68	0.094	0.014	0.417	15.8
Fe(2)	20.92	0.144	0.053	0.472	16.8
Fe(para)	---	0.100	0.316	0.80	7.4
3.17A «Ni» Fe(0)	34.42	-0.017	0.006	0.358	33.8
Fe(1)	30.36	-0.029	0.026	0.454	24.9
Fe(? ,Ni)	26.61	0.054	-0.034	0.443	16.1
Fe(2)	20.32	0.091	-0.005	0.792	21.4
Fe(para)	---	-0.012	0.316	0.315	3.8
3.17B «Co» Fe(0)	35.12	-0.012	-0.004	0.354	54.2
Fe(1)	29.69	0.052	-0.066	0.627	31.0
Fe(2)	18.94	0.077	-0.198	0.730	12.9
Fe(para)	---	-0.189	0.000	0.697	1.9
3.17B «Ni» Fe(0)	33.91	-0.010	-0.002	0.360	35.9
Fe(1)	30.58	0.054	0.026	0.521	25.8
Fe(? ,Ni)	26.46	0.089	-0.040	0.418	11.9
Fe(2)	20.61	0.157	0.092	0.870	19.4
Fe(para)	---	0.271	0.744	0.650	7.0
3.17C «Co» Fe(0)	36.24	-0.008	-0.018	0.266	33.0
Fe(0,Co)	34.40	-0.005	0.021	0.339	23.7
Fe(1)	29.50	0.054	-0.047	0.620	27.7
Fe(2)	19.45	0.093	-0.113	0.704	14.0
Fe(para)	---	-0.195	0.000	0.671	1.6
3.17C « Ni » voir graphique de distribution Fig. 3.18					
3.25 Fe(0,Co)	36.87	-0.011	-0.008	0.275	38.8
Fe(0)	35.43	-0.006	0.001	0.255	25.5
Fe(1)	31.39	0.109	0.080	0.482	9.2
Fe(2)	21.52	0.290	0.030	0.529	26.4

Tab. 3.V - Données Mössbauer référents aux alliages $(\text{FeNi})_8\text{N}$ et $(\text{FeCo})_8\text{N}$ présentés sur les Figs. 3.17 et 3.25. Les IS sont relatifs au $\alpha\text{-Fe}$.

3.1.6.3 Résultats de Vieillessement

Les vieillissements des alliages $\text{Ni}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ et $\text{Co}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ à basse température ($T < 473\text{K}$) ne conduisent à aucun changement visible, du moins pour des temps inférieurs à 15 jours, un tel comportement a été déjà observé pour les alliages du type $\text{Au}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$. Ainsi, nous avons procédé à des analyses DSC. Etant donné que l'appareil DSC n'est équipé que de cellules porte échantillon d'Al, la température finale d'analyse a été limitée à 843K. La Fig. 3.23 présente les courbes de DSC pour l'alliage $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$ pendant la première montée en température (continu) et la seconde montée (pointillé) respectivement. L'aire délimitée entre les deux courbes avoisine

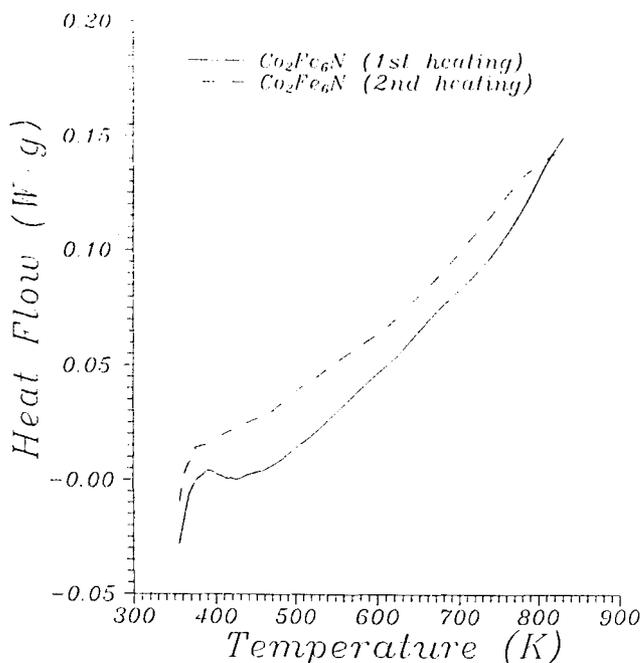


Fig. 3.23 - Courbe de DSC de l'alliage $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$, en pointillé le 2^{ème} cycle de chauffage. DSC curves of $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$ alloy.

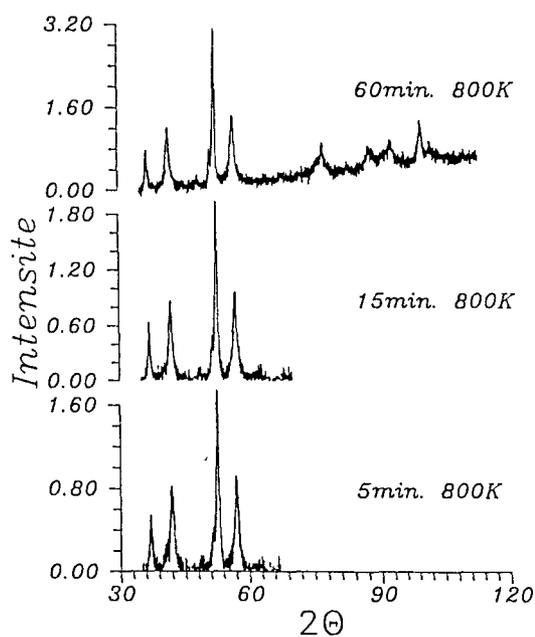


Fig. 3.24 - Evolution de l'alliage $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$ par XRD. XRD evolution of $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$ alloy.

6kJ/mol, ce qui est inférieur à celle mesurée lors des transitions de phases ($\sim 10\text{kJ/mol}$, voir 3.2.2). En plus, aucun pic, ni exothermique ni endothermique n'apparaît clairement. L'aire contenue entre les deux courbes pourrait donc être due tout simplement à la libération d'énergie emmagasinée sous forme de défauts.

Ainsi, nous allons procéder à des vieillissements à 800K dans le but d'accélérer le processus de retour à l'équilibre. Il est très important de souligner que des vieillissements dans cette gamme de température peuvent provoquer des pertes d'azote, ce qui conduit à une incertitude sur la concentration en N après ces traitements thermiques.

La Fig. 3.24 présente l'évolution du diffractogrammes de rayons-X en fonction du temps à 800K pour l'alliage $\text{Co}_2\text{Fe}_6\text{N}$. Nous pouvons comparer ces diffractogrammes avec ceux présentés par la Fig. 3.16C (à droite). Cette comparaison indique qu'un ensemble de pics (n° 4, 8, 13) a augmenté d'intensité après vieillissement en détriment d'un autre ensemble (n° 1, 2, 5, 7, 9 à 12, 14). Une analyse plus approfondie nous permet de conclure que l'ensemble de pics qui augmente correspond à une phase quadratique (bct) avec $a=0.2890$ et

$c=0.2859\text{nm}$ (nous pouvons observer que le pic numéroté 3 (110) sur la Fig. 3.16 apparaît dédoublé sur la Fig. 3.24). Des calculs ab-initio avec l'autre ensemble de pics (restant) donnent une structure cristallographique hexagonale de paramètres $a=0.2909$ et $c=0.2844\text{nm}$. Les calculs

de la fonction de Patterson et la simulation Rietveld de la position des atomes fournissent: Fe(0,0,0) 100% occupé et N(1/2,1/2,1/2) 25% occupé ou Fe(1/2,1/2,1/2) 3% occupé. Le caractère très peu dense de cette phase nous semble irréaliste. La spectroscopie Mössbauer indique une possible perte d'azote, nous remarquons que l'allure du spectre ressemble à celle d'une ferrite très peu chargée en azote, Fig. 3.25. Il nous semble qu'une majorité d'environnements de type I soit ont disparu soit ont vu leurs champs magnétiques hyperfins augmentés sensiblement (voir Tab. IV). Par contre les environnements du type II (Fe(2)=fer avec 2 premier voisins de N) semblent ne pas être sensibles à ce traitement thermique.

En conclusion l'addition d'éléments substitutionnels, tels Co et Ni, a conduit à un changement de la distribution des atomes d'azote. Par vieillissement ces alliages conduisent à la formation d'une phase tetragonale avec un rapport $c/a < 1$. Des analyses géométriques relativement simples permettent de conclure que tel rapport ne peut être dû qu'à des occupations privilégiées des sites octaédriques O_X et O_Y par les atomes d'azote. Part ailleurs, la transition « phase hexagonale » → « phase tetragonale » lors du vieillissement à 800K des alliages $M_xFe_{8-x}N$ ($M=Co,Ni$) n'est pas claire. Bien que la simulation Rietveld nous donne des résultats satisfaisants du point de vu numérique, il nous est difficile d'imaginer la construction d'une telle phase. En effet les distances interatomique sont trop importantes ($Fe-Fe = 0.28nm$) et la transition se produit de façon très lente et avec très peu de libération d'énergie. Une hypothèse possible serrait qu'à la suite de termes de cohérence géométriques et/ou chimiques assez importants, une phase (région) métastable se forme à l'interface des grains. Jusqu'à ce jour nous n'avons pas connaissance d'un autre système ayant ce comportement, et la seule référence à propos des joints des grains sur les diffractogrammes de XRD est relative à l'élargissement des pics par une distribution des distances interatomiques (voir Introduction).

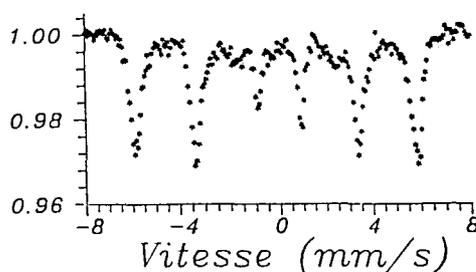


Fig. 3.25-Spectre Mössbauer de Co_2Fe_6N
Mössbauer spectrum of Co_2Fe_6N

3.2 Broyage d'Alliages (Fe_{1-x}M)₄N

3.2.1 Introduction

Outre la simplicité présentée par la structure type Perovskite (γ'), l'étude de l'addition de substitutionnels dans ces structures est importante dans le cas de ce travail en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes qui pilotent la mécanosynthèse. Des considérations géométriques contribuent à faciliter l'interprétation des diffractogrammes de rayons-X (XRD) et des spectres Mössbauer des phases γ' qui ont souvent une signature caractéristique. Ainsi, bien que les propriétés magnétiques ne soient pas aussi intéressantes que celles présentées par α'' -Fe₁₆N₂, l'étude des phases γ' peut aider à élucider les problèmes rencontrés lors du broyage du système M₈N. Comme pour les cas précédents nous allons nous concentrer sur les substitutions par des atomes peu nitrurigènes pour des raisons déjà discutées. Dans ce paragraphe certains éléments d'alliage ont été changés par d'autres. Par exemple: Les substitutions par Mn sont difficiles à réaliser pour des raisons thermodynamiques /¹³/. D'autres substitutions sont plus facilement réalisables, c'est le cas de l'étain. Une attention particulière est portée aux éléments pour lesquels la structure γ' -MFe₃N peut être obtenue directement par broyage (ex: Sn et In).

3.2.2 Substitution par Cu

Nous allons procéder à l'étude des alliages Cu_xFe_{4-x}N obtenus par mécanosynthèse, comme cela a été fait pour les alliages Cu_xFe_{3-x}N. Le parallèle entre ces deux études nous permettra d'observer l'influence d'une augmentation de la concentration d'atomes d'azote sur les interactions Cu-Fe-N. L'existence d'un nitrure de cuivre (Cu₃N) ayant le même groupe spatial que le γ' -Fe₄N et des paramètres comparables, pose la question suivante: « Est-il possible de créer un alliage γ' -Cu_xFe_{4-x}N? Et l'azote sera-t-il en position substitutionnelle comme dans le cas du Cu₃N, ou sera-t-il interstitiel comme pour le cas du Fe₄N? »

3.2.2.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.26 présente les diffractogrammes des rayons-X pour les alliages broyés 64 heures en fonction de la teneur en Cu. Nous nous sommes limités à une teneur maximale en Cu de 50 at% substitutionnel (soit, Cu₂Fe₂N). Le choix des échantillons a été fait de façon à respecter la même concentration partielle de substitutionnel Cu que pour le cas donné en 3.1.2 soit, Cu_{0.2}Fe_{3.8}N Fig. 3.26 A; Cu_{0.5}Fe_{3.5}N Fig. 3.26 B; CuFe₃N Fig. 3.26 C et Cu₂Fe₂N Fig. 3.26 D. Les

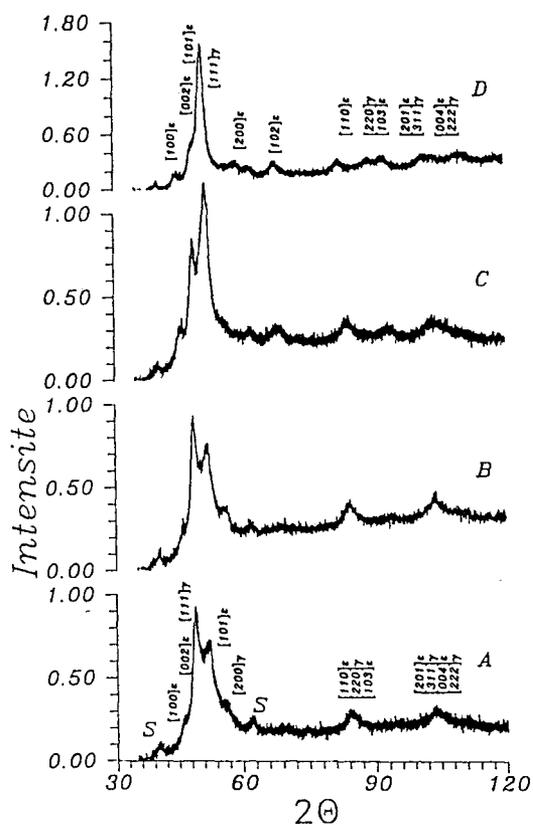


Fig. 3.26 - XRD des alliages $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, $X=0.2$ A; 0.5 B; 1 C; et 2 D. *XRD of $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ alloys, $X=0.2$ A; 0.5 B; 1 C; and 2 D.*

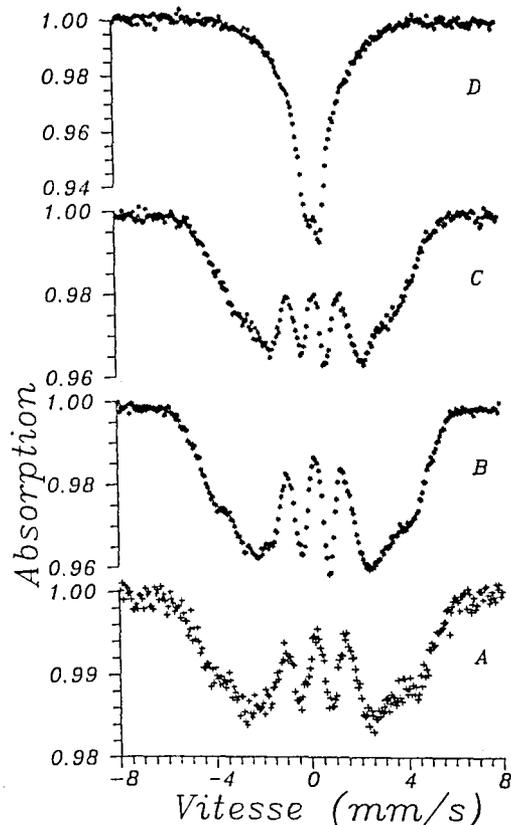


Fig. 3.27 - Spectres Mössbauer des alliages $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, $X=0.2$ A; 0.5 B; 1 C; et 2 D. *Mössbauer spectra of $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ alloys, $X=0.2$ A; 0.5 B; 1 C; and 2 D.*

spectres Mössbauer respectifs sont présentés par la Fig. 3.27, où nous pouvons observer une réduction du champ magnétique nucléaire moyen avec la teneur en cuivre. Les données Mössbauer sont résumées dans le Tab. 3.VI, et la Fig. 3.28 représente la variation des abondances relatives de chaque sous-spectre en fonction de la teneur en cuivre. Les sous-spectres ont été identifiés à partir de leur parenté avec les sous-spectres trouvés lors de la mécanosynthèse du système $\text{Cu}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$.

3.2.2.2 Discussion des Résultats

Les diffractogrammes des rayons-X démontrent que dans les deux cas la mécanosynthèse des alliages $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, et $\text{Cu}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ conduisent à un l'alliage final biphasé, comportant une phases fcc riche en cuivre et une autre riche en fer et en azote. Un parallèle entre ces résultats permet de déduire que:

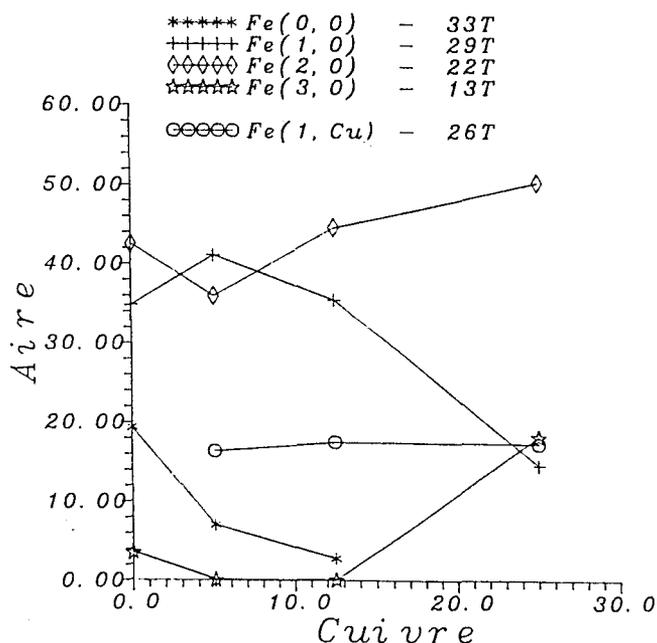


Fig. 3.28 - Variation des abondances relatives mesurées par Mössbauer en fonction de la concentration partielle en Cu dans $Fe_{100-x}Cu_xN_{25}$.
 Mössbauer relative abundance versus Cu concentration in $Fe_{100-x}Cu_xN_{25}$.

i) L'azote réduit la limite de solubilité du Cu dans le Fe par mécanosynthèse, l'addition d'azote conduit à une démixtion de l'alliage en deux phases, une riche en fer et en azote et une autre riche en cuivre. Cela est cohérent avec une diminution avec la teneur en Cu du paramètre de réseau de la phase riche en Cu et avec la légère augmentation du paramètre de réseau de la phase riche en fer.

ii) La phase riche en cuivre (fcc) reste très pauvre en fer puisque la spectroscopie Mössbauer ne révèle aucun environnement paramagnétique que puisse être associé à la phase austénitique Fe-Cu.

iii) La teneur en azote dans la phase riche en fer augmente au fur et à mesure que la teneur en Cu augmente. Cette phase se présente

sous une forme cubique à corps centrés (bcc α) si la concentration partielle en azote est inférieure à 25 at%, après cette limite la phase ferritique devient hexagonale compacte (hcp).

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.27A Fe(0,0)	30.95	0.157	0.142	0.305	6.9
Fe(1,0)	26.58	0.110	-0.035	0.462	41.0
Fe(2,0)	19.13	0.200	-0.015	0.472	35.8
Fe(1 ou 2,Cu)	22.72	0.222	-0.007	0.378	16.3
3.27B Fe(0,0)	31.79	0.028	0.142	0.305	2.7
Fe(1,0)	26.38	0.157	-0.035	0.462	35.4
Fe(2,0)	18.55	0.230	-0.015	0.472	44.5
Fe(2 ou 1, Cu)	22.72	0.222	-0.007	0.378	17.4
3.27C Fe(1,0)	25.68	0.028	-0.059	0.462	14.5
Fe(2,0)	18.36	0.249	0.037	0.472	50.2
Fe(3,0)	10.51	0.555	-0.179	0.447	18.1
Fe(1 ou 2,Cu)	23.92	0.327	0.057	0.378	17.2
Fig. 3.27D « n'a pas été caractérisé »					

Tab. 3.VI - Données Mössbauer référentes aux alliages $Cu_xFe_{4-x}N$ présentés sur la Fig. 3.27. Les IS sont relatifs au α -Fe. W est la largeur des pics internes (3 et 4) pour le cas des sextuplés.

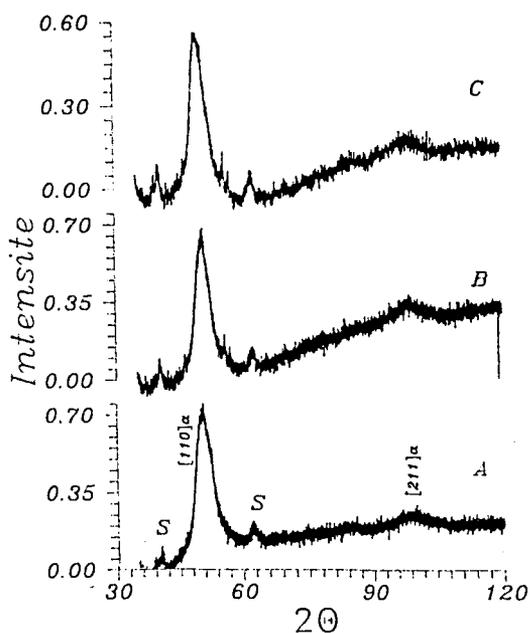


Fig. 3.29 - XRD des poudres $Au_{0.2}Fe_{3.8}N$ A) $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ B) et $AuFe_3N$ D). XRD of $Au_{0.2}Fe_{3.8}N$ A) $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ B) et $AuFe_3N$ D) powders.

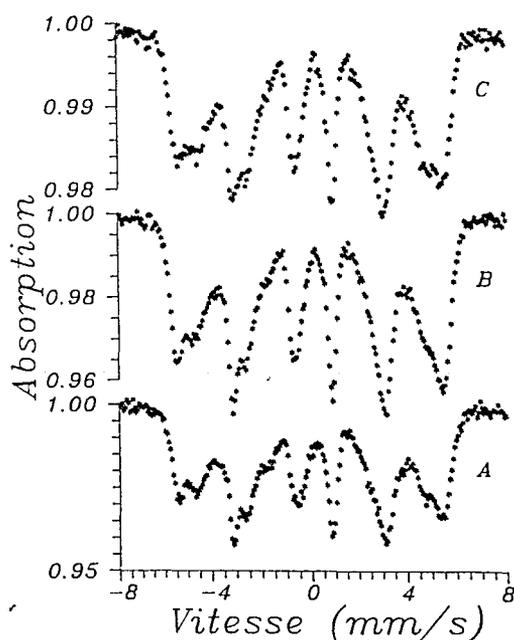


Fig. 3.30 - Spectres Mössbauer des poudres $Au_{0.2}Fe_{3.8}N$ A) $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ B) et $AuFe_3N$ D). Mössbauer spectra of $Au_{0.2}Fe_{3.8}N$ A) $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ B) and $AuFe_3N$ D) powders.

Bien qu'elle soit partiellement masquée par la forte concentration en azote une réduction de la stabilité des environnements du type II est aussi présente pour les alliages $Cu_xFe_{4-x}N$ (Fig. 3.28).

3.2.3 Substitution par Ag

Tout comme pour le cas $Ag_xFe_{8-x}N$ les résultats avec le système $Ag_xFe_{4-x}N$ ont conduit à un système biphasé composé pratiquement d'une phase Fe_xN et d'une autre phase composée de Ag. La difficulté d'identifier les environnements par spectrométrie Mössbauer et la forte différence des facteurs atomiques entre l'argent et le fer qui masque la phase riche en fer au rayon-X nous ont conduit à abandonner cette étude.

3.2.4 Substitution par Au

Lors de l'addition de petites quantités d'or dans les alliages M_8N la mécanosynthèse a conduit à un alliage monophasé. D'autre part la spectroscopie Mössbauer a montré que l'influence de l'or sur les paramètres hyperfins du fer était mineure, mis à part une légère augmentation du champ magnétique hyperfin attribuée à une augmentation du réseau de fer. Dans les paragraphes qui suivent nous allons discuter si ces mêmes additions d'or ont un effet comparable sur des alliages plus fortement chargés en azote tels le système M_4N .

3.2.4.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.29 présente les diffractogrammes

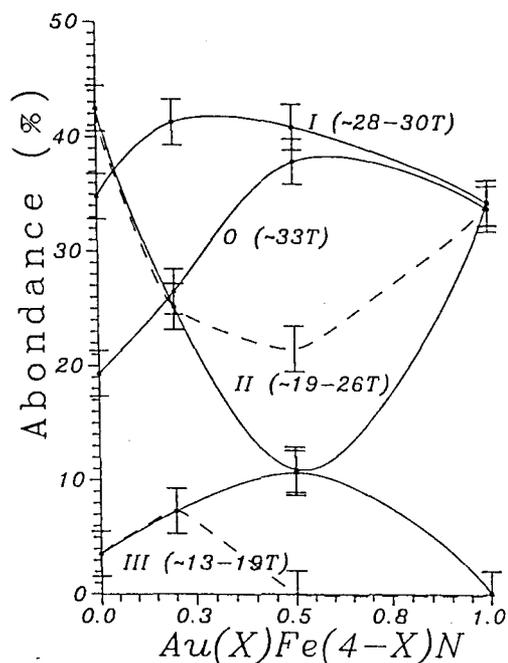


Fig. 3.31 - Variation des abondances relatives mesurées par Mössbauer pour l'alliage $Au_xFe_{4-x}N$. La courbe en continu correspond à l'hypothèse où l'environnement à 19T correspond aux atomes de fer ayant 3 N voisins. Pour la courbe pointillée l'environnement à 19T a été identifié aux Fe ayant 2 N voisins. *Variation of Mössbauer abundance in $Au_xFe_{4-x}N$ alloy. The solid and dashed curves correspond to an identification of 19T environment with iron atoms with 3 or 2 N near neighbor respectively.*

des rayons-X (XRD) des alliages $Au_{0.2}Fe_{3.8}N$ A); $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ B); et $AuFe_3N$ C) obtenus par mécanosynthèse. Les diffractogrammes ont été interprétés comme caractéristiques d'une phase bcc ou bct, les pics indexés avec un « S » sont dus au support d'échantillon. La Fig. 3.30 présente les spectres Mössbauer correspondants.

3.2.4.2 Discussion des Résultats

Comme nous pouvons l'observer sur la Fig. 3.29 dès les faibles teneurs en Au le système M_4N ne se présente plus sous une structure hexagonale. Les diffractogrammes sont caractéristiques d'une phase bcc ou bct car l'existence d'une tétragonalité n'a pu être vérifiée. Si nous supposons que le réseau est cubique à corps centré nous trouvons $a=0.309nm$ avec une certaine marge d'erreur comme paramètre du réseau. Cela explique l'augmentation sensible des champs hyperfins mesurés par Mössbauer (voir Tab. 3.VII). Les changements apportés au spectre Mössbauer par l'addition des atomes d'or est visible à l'oeil, Fig.

3.30 (voir spectre de la phase Fe_4N broyée). Le dépouillement (Tab. 3.VII) des spectres est sans ambiguïté mis à part l'identification de l'environnement avec $H_i=19T$ (2 ou 3 N voisins). D'une part l'addition des atomes d'Or augmente la valeur du champ magnétique mesurée par éloignement des atomes, d'autre part nous nous attendons à ce que les atomes de Fe se trouvant juste à côté des atomes d'Or aient leurs champs magnétiques réduits par remplissage de la bande d. Ceci conduit à deux mécanismes compétitifs. Nous avons observé que dès les faibles concentrations en or l'environnement III passe de 13T à 16T, cela induit un doute quant à la détermination du nombre d'azote 1^{er} voisin pour l'environnement à 19T si la teneur en Au dépasse 0.5. Ces données sont rassemblées sur la Fig. 3.31. Nous avons procédé à deux types d'hypothèses, pour la première nous avons supposé que l'environnement à 19T est dû aux atomes

de fer ayant 3 premiers voisins d'azote; pour la deuxième, nous avons supposé que ce même environnement est dû aux atomes de fer ayant 2 premiers voisins d'azote (trait continu et pointillé respectivement).

Avec les deux hypothèses nous avons remarqué le même comportement que celui déjà observé pour le cas du cuivre, soit, une réduction de la quantité des environnements II lorsque X passe de 0 à 0.5. Comme nous pouvons l'observer la plage entre les deux points d'inversion des densités de populations I et II (X=0.1 et 1) est beaucoup plus large que pour le cas des additions de Cu (X=0.1 et 0.2). Le minimum d'environnements II est trouvé pour la stoechiométrie $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$, ce qui peut être comparé à l'alliage en cuivre plus pauvre en azote $CuFe_7N$. La plus grande efficacité de l'or à réduire la quantité des II est sans doute liée à sa forte concentration dans l'alliage conséquence du caractère monphasé de l'échantillon.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.30A Fe(0,0)	34.07	0.025	-0.009	0.360	26.4
Fe(1,0)	31.29	0.132	-0.024	0.380	15.7
Fe(1,Au)	28.60	0.120	-0.008	0.444	25.5
Fe(2,0)	25.13	0.206	0.058	0.423	10.5
Fe(2,Au)	21.19	0.237	0.013	0.390	14.6
Fe(3,0)	16.17	0.157	0.061	0.581	7.3
3.30B Fe(0,0)	34.67	0.046	-0.082	0.351	21.8
Fe(0,Au)	33.05	0.030	0.010	0.338	16.0
Fe(1,0)	30.34	0.127	-0.064	0.412	22.7
Fe(1,Au)	27.57	0.116	-0.005	0.412	18.1
Fe(2,0)	23.98	0.153	-0.040	0.416	10.9
Fe(2 ou3,Au)	18.97	0.058	-0.225	0.481	10.5
3.30C Fe(0,0)	34.10	0.078	-0.048	0.377	33.6
Fe(1,Au?)	30.08	0.124	-0.040	0.490	34.2
Fe(2,Au?)	26.59	0.179	0.008	0.486	23.8
Fe(2, Au?)	19.63	0.072	-0.262	0.458	10.4

Tab. 3.VII - Données Mössbauer référents aux alliages $Au_xFe_{4-x}N$ présentés sur la Fig. 3.30. Les IS sont relatifs au α -Fe. W est la largeur des pics internes (3 et 4) pour le cas des sextuplés.

3.2.5 Substitutions par Sn et In

Deux expériences ont été réalisées avec des stoechiométries bien définies: $SnFe_3N$ et $InFe_3N$.

Comme il a été déjà mentionné au début du paragraphe, l'intérêt de présenter ces deux résultats

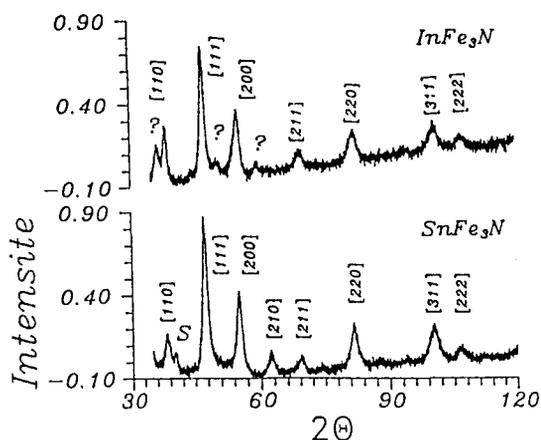


Fig. 3.32 - XRD des alliages SnFe_3N et InFe_3N broyés 64h. XRD of SnFe_3N and InFe_3N alloys milled 64h.

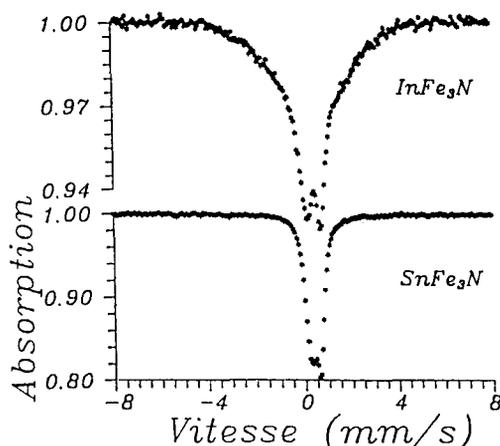


Fig. 3.33 - Spectres Mössbauer des alliages SnFe_3N et InFe_3N broyés 64h. Mössbauer spectra of SnFe_3N and InFe_3N alloys.

vient du fait que Sn et In conduisent tous deux à la formation d'une phase type γ' par mécanosynthèse.

3.2.5.1 Présentation des Résultats

La Fig. 3.32 présente les XRD des alliages SnFe_3N et InFe_3N broyés 64 h suivant les conditions définies dans l'Annexe B. Nous pouvons observer que la phase cristallographique est du type γ' (Pm-3m), pour le cas du mélange InFe_3N , le XRD révèle l'existence d'une deuxième phase inconnue. Les spectres Mössbauer respectifs sont présentés, Fig. 3.33. Nous attirons l'attention sur le fait que malgré l'allure non magnétique des spectres, aussi bien pour le cas de Sn que pour le cas d'In les alliages sont attirés par l'aimant. Cela implique que, ou bien les alliages présentent du superparamagnétisme ou bien la température est trop proche de T_C . Ces alliages ont été vieillis sans changement du caractère magnétique ce qui indique que l'hypothèse de superparamagnétisme est fautive. Toute tentative de dépouillement des spectres à température ambiante qui ne tiennent pas compte des mélanges d'état est erronée, pour cette raison les valeurs hyperfines ne sont pas indiquées sur un tableau.

3.2.5.2 Discussion des Résultats

Le broyage du mélange Sn+Fe+ Fe_2N conduit à la formation d'une phase isomorphe à la phase γ' - Fe_4N . Des simulations par la méthode de Rietveld nous indiquent que 100% des atomes d'étain se trouvent au sommet du cube (position 0,0,0). En raison du rayon atomique de l'étain supérieur à celui du fer le paramètre du réseau se trouve légèrement augmenté, soit $a=0.3863\text{nm}$

au lieu de 0.3790. Cette situation d'ordre parfait est confirmée par spectrométrie Mössbauer qui montre un spectre typique d'un seul environnement de fer (position 1/2,0,1/2). En effet l'établissement du paramètre d'ordre est possible par rayons-X à cause de la différence de contraste présentée par le Sn et le Fe, ainsi nous avons:

$$F_{h,k,l} = \sum_{i=1}^5 f_i \exp(-2i\pi(hx + ky + lz))$$

Donc,

$$F_{h,k,l} \propto f(\text{sommet}) \pm f(\text{face}) \pm f(\text{centre}) \quad (3.1)$$

Les $f()$ représentent les facteurs de diffusion pour les atomes positionnés au sommet, au centre des faces et au centre du cube respectivement. Le premier signe est positif si h,k,l ont la même parité, le deuxième signe est positif si $h+k+l$ est pair. Donc, il est facile de comprendre que si $f(\text{face})$ est différent de $f(\text{sommet})$ le paramètre d'ordre (taux d'occupation du sommet du cube) peut être calculé, $f(\text{centre}) = f(N)$ est normalement petit.

Pour le cas du mélange In+Fe+Fe₂N le résultat est un peu différent. Le XRD nous indique l'existence de deux phases: la première, la plus importante, correspond à une phase du type γ' -In_xFe_{4-x}N, la deuxième, en quantité plus petite, ne peut pas être déterminée à cause du caractère nanocristalin de l'alliage. Les simulations par Rietveld nous indiquent que le paramètre du réseau, dans les limites des erreurs expérimentales, est le même que pour γ' -SnFe₃N, et comme précédemment les atomes de In se positionnent préférentiellement aux sommets du cube. La spectroscopie Mössbauer confirme par le caractère très élargi du spectre l'existence de plusieurs environnements pour les atomes de fer, Fig. 3.33.

3.2.6 Résultats de Vieillissement

Nous allons maintenant présenter de façon parallèle les données de vieillissement des alliages du type M_xFe_{4-x}N. Le but de ce paragraphe est d'étudier le retour à l'équilibre de ces alliages en considérant que ce « retour » peut nous renseigner à propos des mécanismes de la mécanosynthèse. Les résultats relatifs à SnFe₃N ne sont pas présentés car ils ne fond que confirmer que ce composé se trouve déjà dans sa forme stable: le seul effet du vieillissement dans ce cas est d'augmenter la taille des grains.

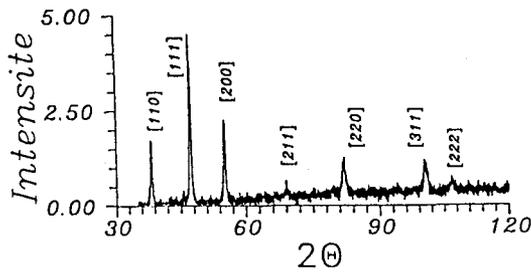


Fig. 3.34 - XRD du InFe_3N après 15min à 820K. XRD of InFe_3N after 15min at 820K.

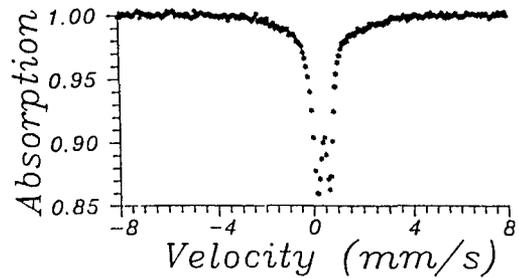


Fig. 3.35 - Spectre Mössbauer du InFe_3N après 15min à 820K. Mössbauer spectrum of InFe_3N after 15min at 820K.

3.2.6.1 Présentation des Résultats

a) *In:* Les Fig. 3.34 et 3.35 présentent respectivement le diffractogramme (XRD) et le spectre Mössbauer de l'alliage InFe_3N broyé et vieilli 15 minutes à 820K. Notons que la diffractométrie des rayons-X et la spectroscopie Mössbauer semblent indiquer que la deuxième phase a disparu, et que le produit est devenu monophasé. Le fait qu'elle soit toujours attirée par l'aimant indique que le spectre n'est pas un simple doublet, mais un ensemble plus complexe de pics correspondant à une très faible valeur de H_i ce qui n'a pas permis la détermination des paramètres Mössbauer.

b) *DSC:* La Fig. 3.36 nous montre l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la

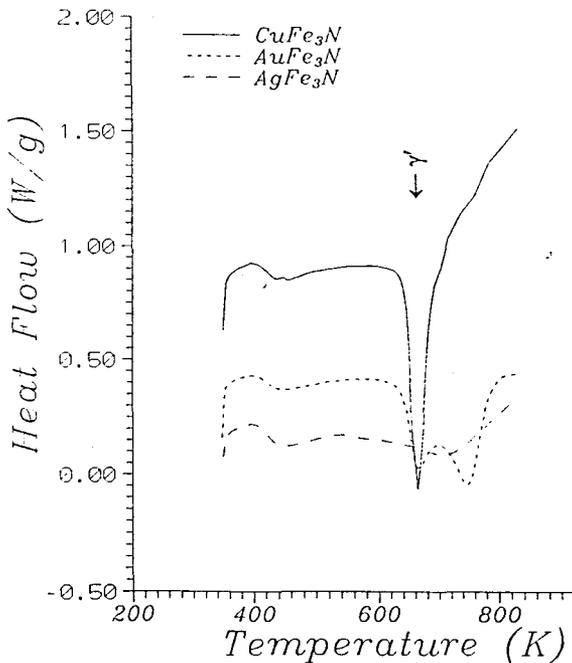


Fig. 3.36 - Courbes de DSC. DSC curves.

température pour trois alliages différents, à savoir: CuFe_3N , AuFe_3N et AgFe_3N . Pour des raisons matérielles Sn et In n'ont pas fait l'objet d'une étude DSC. Ces courbes de DSC ont été obtenues avec une vitesse de 40Kmin^{-1} . Entre 650 et 800K l'existence des transformations exothermiques pour les trois échantillons. Une fois encore nous remarquons que la fabrication d'alliage Ag-Fe-N monophasé est difficile par voie mécanique. De même le pic très élargi que nous pouvons observer sur la Fig. 3.36 vers 700K relatif à AgFe_3N est dû à la croissance des grains et aussi au changement cristallographique $\varepsilon\text{-Ag}_\delta\text{Fe}_{3-\delta}\text{N} \rightarrow \gamma'\text{-Ag}_\delta\text{Fe}_{3-\delta}\text{N}$, où δ est sensiblement inférieur à l'unité.

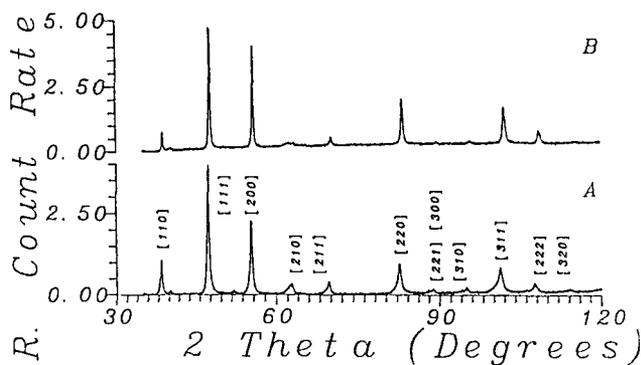


Fig. 3.37 - XRD de $AuFe_3N$ (A) et $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ (B) après 25min. à 830K. XRD of $AuFe_3N$ (A) and $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ (B) after 25min. at 830K.¹⁴

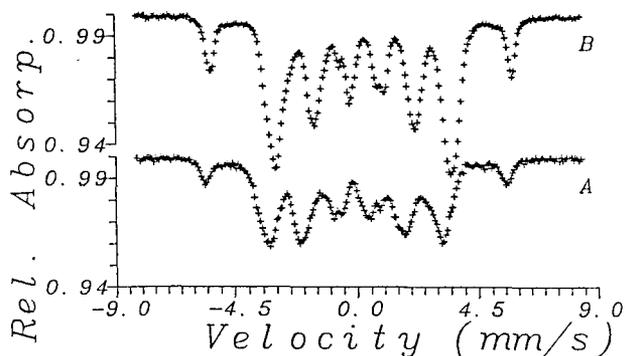


Fig. 3.38 - Spectres Mössbauer de $AuFe_3N$ (A) et $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ (B) après 25min. à 830K. Mössbauer spectra of $AuFe_3N$ (A) and $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ (B) after 25min. at 830K.¹⁴

c) *Au*: Les Fig. 3.37 et 3.38 présentent respectivement les XRD et les spectres Mössbauer pour les alliages $AuFe_3N$ (A) et $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$ (B) broyés et vieillis pendant 25 minutes à 830K. Les diffractogrammes correspondent à une phase du type $\gamma'-Au_xFe_{3-x}N$ avec un paramètre de réseau, $a=0.3834$ et 0.3804 nm respectivement, ce qui est cohérent avec la taille des

atomes d'or supérieur à celle du fer. Ceci entraîne également des champs magnétiques hyperfins qui augmentent. La phase $\gamma'-Fe_4N$ présente un champ de 34.0T pour l'environnement O et la phase $\gamma'-Au_xFe_{3-x}N$ présente une valeur de 34.7T pour le même environnement (voir Tab. 3.VIII). Les spectres Mössbauer indiquent que la phase est magnétique et que l'or remplace préférentiellement les atomes localisés aux sommets du cube.

Cela est vérifié aussi par R-X, l'ordre par

contre n'est pas parfait. La méthode de Rietveld indique que 80% des sommets sont occupés par des atomes d'au pour le cas de $AuFe_3N$ et tous les atomes d'or occupent ces sites dans le cas du $Au_{0.5}Fe_{3.5}N$.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)
3.38A Fe(0,0)	34.68	0.208	0.042	0.211	13.4
Fe(2,?)//	20.14	0.280	0.420	0.418	27.9
Fe(2,?)⊥	20.07	0.252	-0.263	0.417	33.0
Fe(2,Au>4?)	13.19	0.281	0.072	0.712	25.7
3.38B Fe(0,0)	34.55	0.189	0.000	0.273	18.8
Fe(2,2)//	19.15	0.295	0.130	0.428	36.3
Fe(2,2)⊥	21.28	0.257	-0.044	0.428	44.9

Tab. 3.VIII - Données Mössbauer referentes aux alliages $Au_xFe_{4-x}N$ présentés sur la Fig. 3.38. Les IS sont relatifs au α -Fe. W est la largeur des pics internes (3 et 4) pour le cas des sextuplés.

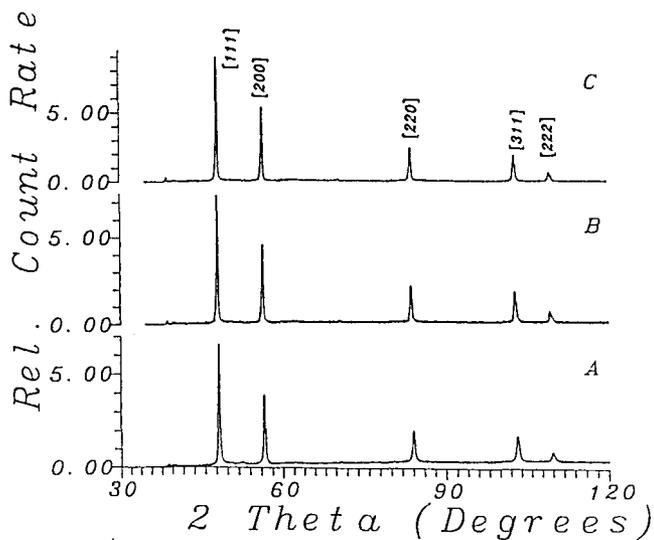


Fig. 3.39 - XRD de γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ vieilli à 830K 1' (A); 5' (B) et 30' (C). XRD of γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ aged 1' (A); 5' (B) et 30' (C) at 830K.¹⁴⁾

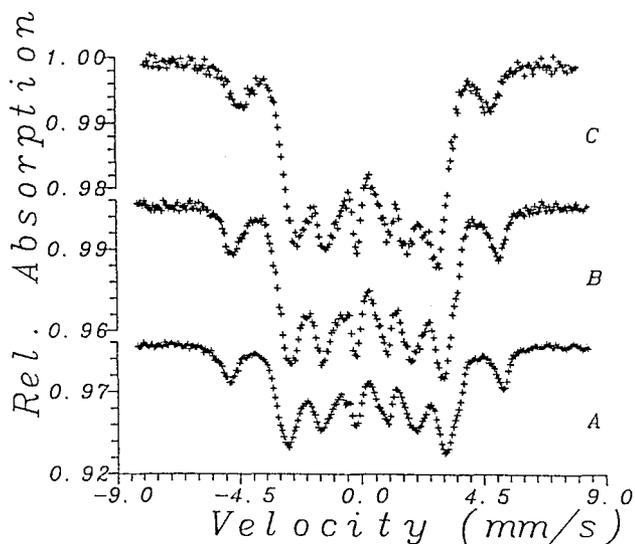


Fig. 3.40 - Spectres Mössbauer de γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ vieilli à 830K 1' (A); 5' (B) et 30' (C). Mössbauer spectra of γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ aged 1' (A); 5' (B) et 30' (C) at 830K.¹⁴⁾

d) **Cu:** La Fig.3.39 présente les XRD de la phase $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ après différents temps de vieillissement à 830K, 1min. (A), 5min. (B) et 30min. (C). Encore une fois nous pouvons observer la formation d'une monophasé du type γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ ayant un paramètre de réseau de $0.3786 \pm 0.0005\text{nm}$. Les spectres Mössbauer respectifs sont présentés sur la Fig. 3.40, et les données résumées dans le Tab. 3.IX.

Le vieillissement à 830K des alliages plus fortement chargés en cuivre, CuFe_3N , donne naissance à un mélange biphasé, γ -Cu et γ' - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$, qui peut être facilement identifié par diffraction des rayons-X, Fig. 3.41. Nous pouvons observer sur la Fig. 3.41 que le mélange reste biphasé dans une large plage de temps de vieillissement: 1min. (A); 5min. (B); 30min. (C) et 1h (D). Le paramètre de réseau (30min de vieillissement, Fig. 3.41 C) pour la phase γ' - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ est, aux erreurs expérimentales près, le même que pour le cas γ' - $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$. Les spectres Mössbauer respectifs sont présentés sur la Fig. 3.42. Nous avons utilisé la méthode de distribution des champs hyperfins pour le

dépouillement avec une corrélation linéaire entre le déplacement isomérique et le champ magnétique hyperfin ainsi qu'un effet quadrupolaire constant. Ces distributions magnétiques sont présentées sur la Fig. 3.43. La Fig. 3.44 présente les photographies de la poudre CuFe_3N après 64 heures de broyage (à gauche) et après vieillissement d'1 minute à 830K (droite). Ces

photographies ont été obtenues par microscopie électronique à transmission et avec un grossissement de 260000 fois.

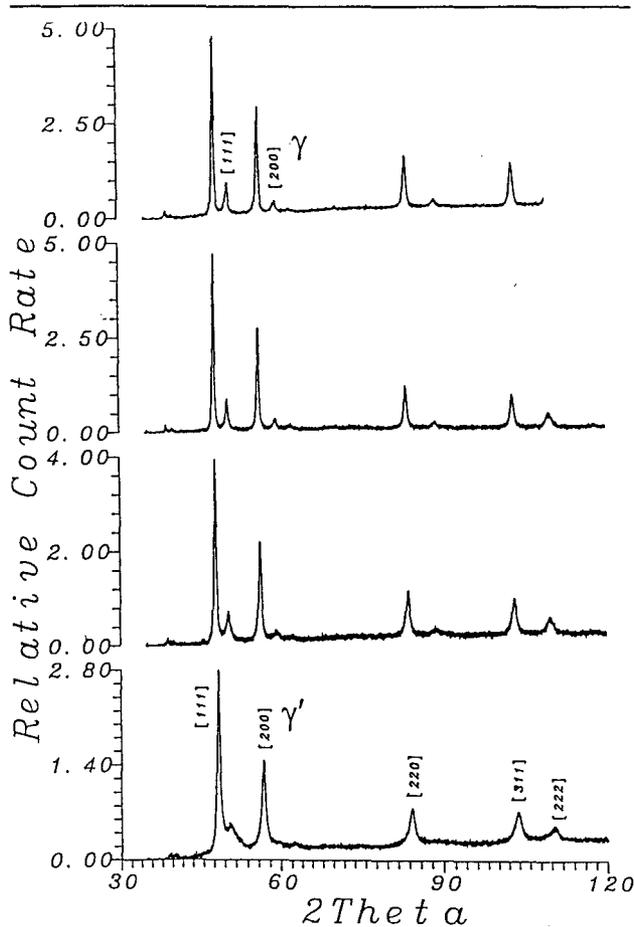


Fig. 3.41 - XRD de la poudre CuFe_3N vieilli à 830K: 1'; 5'; 30' et 1h du bas vers le haut respectivement. XRD of CuFe_3N powders aged: 1'; 5'; 30' and 1h at 830K from the bottom to the top respectively.^{14/}

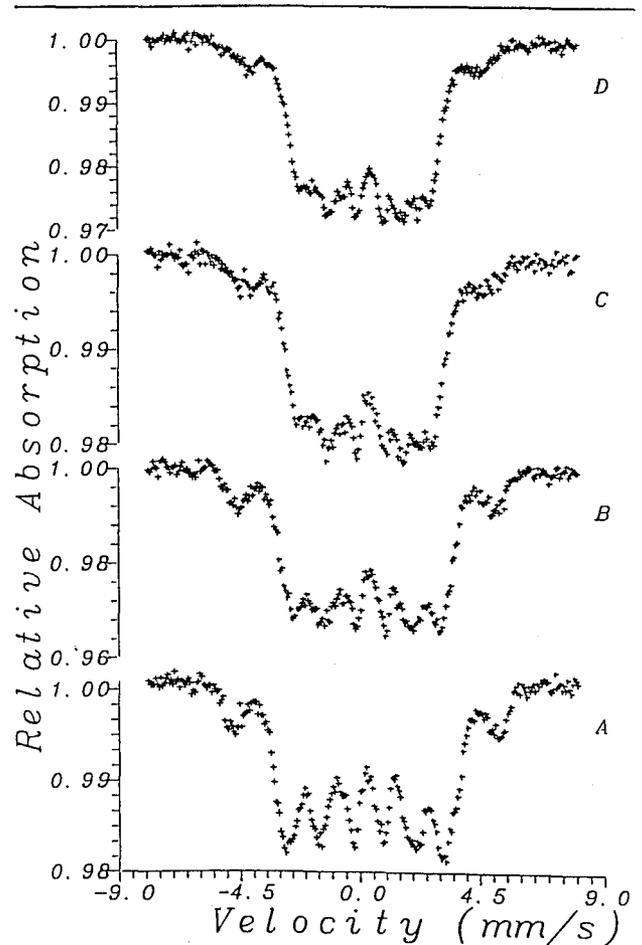


Fig. 3.42 - Spectres Mössbauer de la poudre CuFe_3N vieilli à 830K: 1' (A); 5' (B); 30' (C) et 1h (D). Mössbauer spectra of CuFe_3N powders aged: 1' (A); 5' (B); 30' (C) and 1h (D) at 830K.^{14/}

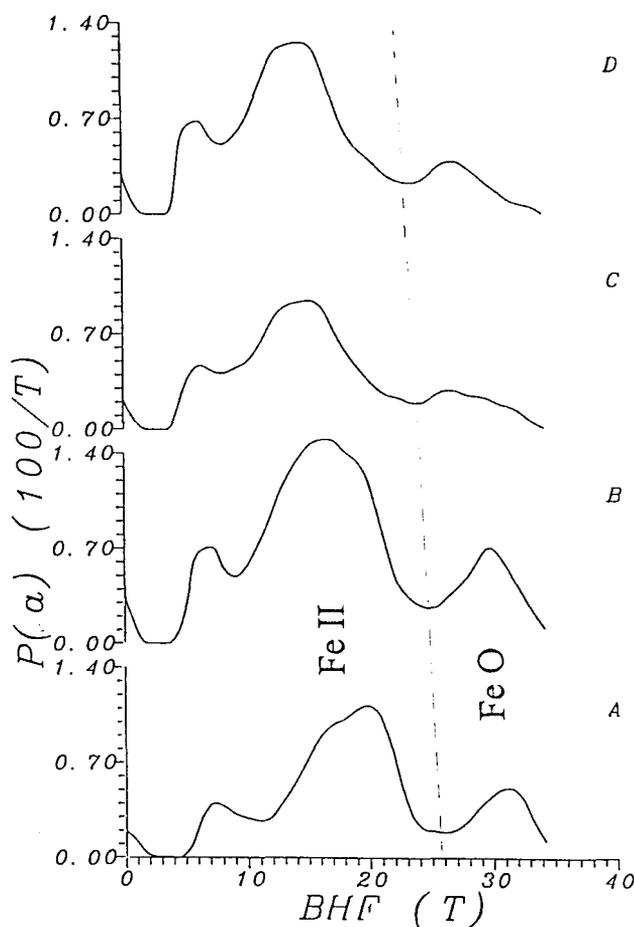


Fig. 3.43 - Distribution du champ magnétique hyperfin des spectres présentés sur la Fig. 3.42. *Magnetic hyperfine field distribution for Mössbauer spectra presented in Fig. 3.42. [14]*

3.2.6.2 Discussion des Résultats

a) Sn: Comme démontré dans le chapitre 2, le broyage de la phase γ' -Fe₄N conduit à une transformation du type $\gamma' \rightarrow \epsilon$ (fcc vers hcp). Ce type de structure hcp n'est pas obtenu avec SnFe₃N. La mécanosynthèse conduit directement à une phase de structure γ' . Cela peut être interprété de deux angles différents qui correspondent cependant à la même action. D'une part nous pouvons dire que la transition $\gamma' \rightarrow \epsilon$ n'a pas eu lieu parce que la formation d'une phase ϵ -SnFe₃N signifie un incrément trop important d'énergie au système. D'autre part nous pouvons dire que l'addition de Sn accroît l'énergie des fautes d'empilement, ce qui déstabilise la phase hexagonale par rapport à la phase cubique. Ainsi, des vieillissements de la phase SnFe₃N ne font que recristalliser l'échantillon par annihilation des défauts.

b) In: Nous observons un phénomène un peu différent lors de la mécanosynthèse du mélange InFe₃N. En effet, le produit se trouve sous forme d'un mélange de phases immédiatement après le broyage, ce qui pourrait signifier que la forme γ' -InFe₃N n'est pas suffisamment stable. Pourtant un vieillissement à 830K rend l'échantillon monophasé γ' -InFe₃N. Le calcul des fonctions de Patterson à partir des XRD nous donne des pics assez importants pour la position occupée par l'atome d'azote. Des simulations par la méthode de Rietveld nous confirment que dans la phase γ' -InFe₃N l'azote doit être chargé négativement, mais à la différence du cas γ' -Cu₃N il se trouve encore en position interstitielle. Malgré la difficulté d'attribuer des valeurs numériques aux paramètres hyperfins (Fig. 3.35) en raison du faible champ magnétique le déplacement isomérique apparemment élevé est cohérent avec un caractère électronique du type ionique ou covalent.

Fig./SousSpec.	Hi(T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	S(%)	
3.40A	Fe(0,0)	31.61	0.270	-0.360	0.396	11.1
	Fe(0,0)'	31.07	0.212	0.096	0.282	10.2
	Fe(2,1)	20.03	0.276	-0.129	0.263	7.0
	Fe(2,2)	18.10	0.189	-0.110	0.489	38.1
	Fe(2,3)	15.13	0.290	0.005	0.815	33.6
3.40B	Fe(0,0)	31.17	0.152	-0.027	0.282	7.1
	Fe(0,0)'	30.08	0.217	-0.024	0.420	10.1
	Fe(2,1)	19.31	0.279	-0.105	0.459	20.0
	Fe(2,2)	16.34	0.231	-0.024	0.496	38.1
	Fe(2,3)	10.94	0.198	-0.032	0.847	24.7
3.40C	Fe(0,0)	29.97	0.181	-0.010	0.282	6.6
	Fe(0,0)'	27.66	0.253	-0.013	0.327	6.6
	Fe(2,1)	17.70	0.360	-0.283	0.397	9.5
	Fe(2,2)	15.87	0.230	-0.020	0.479	28.2
	Fe(2,3)	12.77	0.280	0.004	0.847	49.1

Tab. 3.IX - Données Mössbauer référentes aux alliages $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ présentés sur la Fig. 3.40. Les IS sont relatifs au $\alpha\text{-Fe}$. W est la largeur des pics internes (3 et 4) pour le cas des sextuplés.

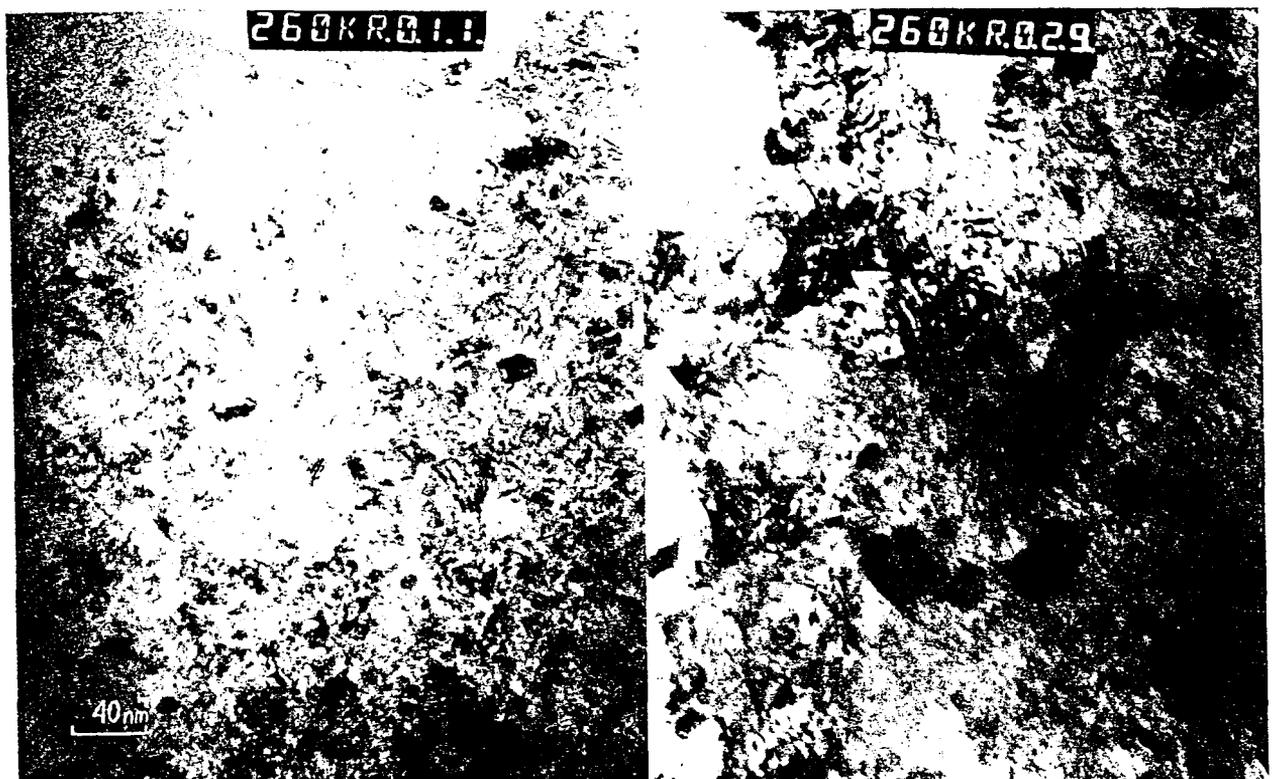


Fig. 3.44 - Images obtenues par TEM de l'alliage mécanique de CuFe_3N avant (gauche) et après 1' à 830K (droite) avec un grossissement de 260000 fois. TEM images of mechanically alloyed CuFe_3N before (left) and after 1' at 830K (right), with 260000 times scale.

Il serait nécessaire de procéder à des spectres Mössbauer à basse température pour essayer de s'éloigner de T_C ou bien de faire le spectre sous champ magnétique externe pour augmenter la valeur de H_i . Cela permettrait la détermination précise des valeurs comme IS et QS.

Le vieillissement à 820K de l'alliage InFe_3N conduit à un système monophasé de structure γ' . Bien que la vitesse de refroidissement assez lente (la descente en température de 820K à 300K s'effectue en environ une demi-heure), puisse permettre une réorganisation du système on peut penser que la structure γ' est la phase stable à 820K et en dessous. Ce résultat nous conduit à nous demander pourquoi la mécanosynthèse mène à la formation d'un composé biphasé s'il existe un composé stoechiométrique monophasé à un niveaux énergétique inférieur? Une réponse à cette question pourrait être liée au fait que la phase γ' - InFe_3N ne peut pas comporter de désordre et ou les défauts de structure hérités de la mécanosynthèse l'annihilation des défauts lors du traitement thermique conduisent alors à γ' .

c) Au: Les vieillissements des échantillons $\text{Au}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ offrent un cas tout à fait différent. Les alliages $\text{Au}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ sont avant vieillissement du type alpha (bcc), ce qui veut dire que l'or a repoussé la limite entre le domaine bcc et hcp (α/ϵ) de Fe_3N vers Fe_4N (voir Chapitre 2). Les courbes de DSC, Fig. 3.36 présentent une transition exothermique avec deux pics, le premier à 660K et le deuxième à 750K. Ce résultat montre que la transformation $\alpha \rightarrow \gamma'$ présente sans doute deux étapes qui n'ont pas été identifiées faute d'essais interrompus après ce premier pic c'est à dire vers 700K. Par des vieillissements à 830K nous nous positionnons tout à la fin du processus où la transition est complète. Comme le montrent les diffractogrammes (XRD) et les spectres Mössbauer, Fig. 3.37 et 3.38, la phase finale est du type γ' - $\text{Au}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$.

Par attrition la transformation inverse γ' - $\text{Au}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N} \rightarrow \alpha$ - $\text{Au}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ et par vieillissement le retour à γ' ont été vérifiés. La transformation $\gamma' \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma'$ implique que les micromécanismes de la mécanosynthèse sont très différents de ceux proposés pour le cas γ' - $\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \epsilon$ - $\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \gamma'$ - Fe_4N fondés sur les fautes d'empilement. Partons d'arguments simples: à la différence des structures compactes hexagonales ϵ ou cubiques à faces centrées γ ou γ' la structure cubique centrée α est moins dense et apparaît plus susceptible d'accommoder les variations de rayons atomiques des atomes d'une solution solide tels que Fe et Au pour lesquels l'atome d'or est plus de 10% plus gros que l'atome de fer. La mécanosynthèse d'une solution solide de type substitutionnel telle que Fe-Au entraîne également l'apparition de plusieurs familles de sites interstitiels différentes les uns

des autres par les environnements de premiers et seconds voisins Au et Fe. Les énergies des sites interstitiels occupés par l'azote diffèrent ainsi de façon sensible les uns des autres ce qui explique la stabilité des phases de type α rencontrée avec $\text{Fe}_{8-x}\text{Au}_x\text{N}$ et $\text{Fe}_{4-x}\text{Au}_x\text{N}$. Il apparaît donc que le rôle des rayons atomiques est considérable en mécanosynthèse et peut contribuer à expliquer dans le cas présent les différences d'abondances relatives d'environnements O, I, II et III rencontrées dans les solutions solides de type α -Fe-Au-N par rapport aux solutions binaires, Fig. 3.31. La transformation $\alpha \rightarrow \gamma'$ lors des traitements thermiques implique une mise en ordre et des interstitiels et des atomes d'or on peut penser qu'il y a eu compétition de forces motrices d'origine chimique dues aux interactions N-Fe et N-Au et mécaniques dues aux déformations aux voisinages des interstitiels et des atomes métalliques. Mais il serait prématuré de relier le dédoublement des pics de la transformation $\alpha \rightarrow \gamma'$ observée par DSC ainsi que leur déplacement vers les températures plus élevées, que celles mesurées avec les alliages Fe-Cu-N et Fe_4N à simplement une étape de mise en ordre des interstitiels, même d'une mise en ordre des atomes d'or.

d) Cu: Le vieillissement à 830K des alliages $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ se présente de façon surprenante en ce sens que l'échantillon brut de mécanosynthèse est biphasé et devient monophasé. Lors du broyage de ces alliages il apparaît que l'azote diminue la solubilité du Cu dans le fer, ainsi les mélanges sont toujours biphasés composés d'une phase riche en fer et en azote et d'une autre phase composée pratiquement de cuivre pur (Fig. 3.26 et 3.27): $\epsilon\text{-Cu}_w\text{Fe}_{4-x}\text{N} + \gamma\text{-Cu}$ ($X=W+Y$, concentration en Cu). La courbe de DSC montre, comme pour le cas, de AuFe_3N , une transition exothermique avec un seul pic. Une mesure de l'aire de ce pic nous donne une valeur d'environ 10kJmol^{-1} .

Bien qu'il soit connu que les alliages Fe-Cu puissent présenter une décomposition spinodale [5,15,16] avec une libération d'énergie voisine de celle qui est mesurée ici par DSC [5] il est clair que la transformation qui a lieu lors du vieillissement à 830K des alliages $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ est très sensiblement différente: avec $X=0.5$ par exemple le vieillissement conduit d'abord à un échantillon monophasé $\gamma'\text{-Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$. Les diffractogrammes des rayons-X de la phase vieillie $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ montrent l'existence d'une seule phase $\gamma'\text{-Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$.

La discussion qui suit s'articule sur deux interprétations concurrentes voire contradictoires. D'une part les résultats expérimentaux de rayons-X et de spectrométrie Mössbauer révèlent une mise en ordre conduisant à la phase $\gamma'\text{-Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ et d'autre part cette phase tend à se

décomposer en une phase riche en fer et azote de type γ' et une phase riche en cuivre γ' . Le stade de mise en ordre dominant au début du vieillissement est favorisé par les faibles teneurs en cuivre; le stade de décomposition $\gamma' \rightarrow \gamma + \gamma + N_2(\text{gaz})$ est d'autant plus visible que la durée du vieillissement est longue et que la teneur en cuivre est élevée.

*Phénomènes de mise en ordre et de redistributions atomiques
révélés par la spectrométrie Mössbauer.*

Les spectres Mössbauer (Figs. 3.40 et 3.42) montrent que d'une part nous avons un phénomène de mise en ordre rapide ($t < 1 \text{ min.}$) des atomes d'azote et de transformation de phase (hcp vers fcc), et d'autre part une compétition entre une mise en ordre lente ($1 < t < 60 \text{ min.}$) des atomes de Cu et un mécanisme de rassemblement local de Cu, voir Tab. 3.IX. Le changement de structure électronique du fer par les atomes de cuivre est suffisamment important et discret pour qu'on puisse faire la différence entre les sites de fer qui diffèrent par les quantités de Cu premiers voisins. Cela permet en effet de calculer la teneur en cuivre à partir de l'expression 3.2:

$$X_{\text{Cu}} = \frac{1}{12} \sum_{i=0}^4 i \cdot S_i \quad (3.2)$$

où X_{Cu} représente la teneur en cuivre donnée par $\text{Fe}_{100}\text{Cu}_{X_{\text{Cu}}}\text{N}_Y$, S_i représente l'abondance relative en % du sous-spectre correspondant à i premiers voisins Cu. Plus tôt que de zéro à douze

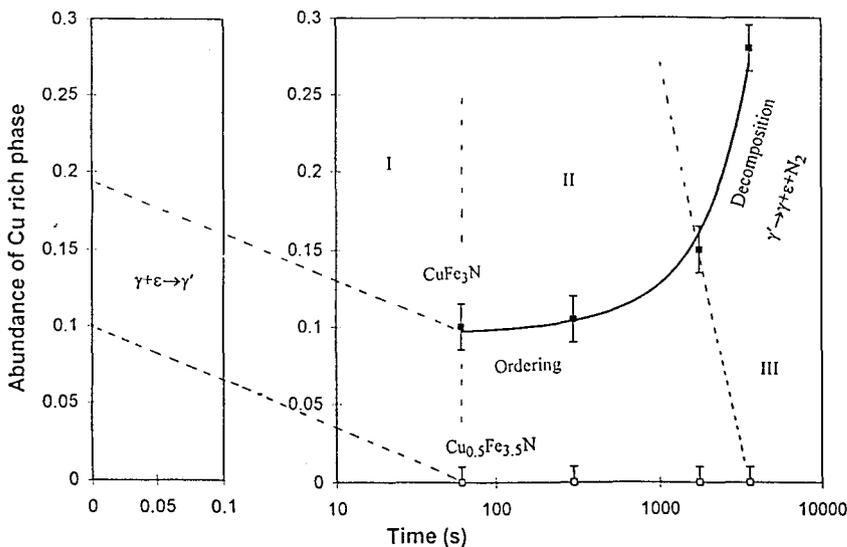


Fig. 3.45 - Concentration relative de la phase γ -Cu dans $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($x=0.5$ et 1) en fonction du temps de vieillissement à 830K. *Relative concentration of γ -Cu in $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ ($x=0.5$ and 1) as a function of ageing time at 830K.*

la sommation se fait de zéro à quatre ce qui est cohérent avec le cuivre de préférence au sommet du cube. L'application de l'expression 3.2 aux spectres présentés par la Fig. 3.40 nous donne des valeurs pour X_{Cu} égales à 17.77, 14.19 et 15.33% ce qui est très proche de la valeur nominale 14.29%. De plus les abondances rassemblées au Tab. 3.IX montrent que la distribution des atomes de Cu sur les sommets du cube est pratiquement binomiale lorsque le temps de traitement atteint 5 minutes. A la fin du vieillissement en revanche on observe une augmentation de concentration d'environnements du type Fe(2,3) (2 premiers voisins interstitiel d'azote et 3 premiers voisins substitutionnel de cuivre), ce qui révèle un mécanisme de rassemblement des atomes de cuivre puisque la densité de Fe(2,3) (49.1%) est très supérieure à celle d'une distribution aléatoire des cuivres aux sommets du cube (25%).

La mise en ordre rapide est l'origine de la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma'$ et peut être observée dès les temps de traitement thermique très courts. Cependant, la mise en ordre lente des atomes de cuivre peut être mieux observée sur la Fig. 3.43. Soutenu par le fait que les spectres Mössbauer des phases type Perovskite (γ') ont une signature très particulière, on peut affirmer que les sous-spectres à haute valeur de H_i ($\sim 30T$) sont dus aux atomes de fer positionnés aux sommets du cube, tandis que les sous-spectres avec une valeur intermédiaire de H_i ($\sim 18T$) correspondent aux atomes de fer positionnés aux centre des faces ayant donc, 2 premiers voisins interstitiels N et X premiers voisins substitutionnels Cu. Ainsi, si nous négligeons les différences entre les facteurs Lamb-Mössbauer pour les différents sites cristallographiques l'équation 3.2 permet de déterminer l'ordre et ou la stoechiométrie du système. Nous pouvons observer clairement sur la figure (3.43) que la quantité de cuivre positionné aux sommets du cube n'est pas constante. Elle commence par augmenter (réduction de l'environnement 0 sur Fig. 3.43) pour diminuer (temps supérieur ou égal à 1 heure).

Phénomènes de démixtion et de redistributions atomiques révélés par la diffraction des rayons-X.

Les vieillissements des alliages plus fortement chargés en Cu, $CuFe_3N$ déjà biphasés conservent le caractère biphasé des alliages. Le caractère biphasé des alliages obtenus rend les résultats de diffraction des rayons X indispensables à l'interprétation des vieillissements. Revenons sur un schéma d'évolution de l'abondance des phases en présence au cours du vieillissement, Fig. 3.45. On constate donc trois étapes dans l'évolution de l'alliage:

-Une transformation $\varepsilon + \gamma \rightarrow \gamma'$;

-Une mise en ordre dans γ' qui favorise l'occupation des sommets du cube de la structure Perovskite par le cuivre;

-Une décomposition du nitrure $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ par perte d'azote. Cette décomposition est caractérisée par un rassemblement d'atomes de cuivre qui quittent γ' pour augmenter la quantité de phase γ -Cu et le départ progressif de N.

Les mesures obtenues par rayons-X semblent indiquer pourtant que l'abondance de la phase riche en cuivre avant le vieillissement était deux fois plus grande. Un spectre Mössbauer à 80K d'un échantillon vieilli 30' à 830K a été utilisé pour calculer la stoechiométrie de la phase. Nous l'avons trouvé $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{3.4}\text{N}$, ce qui n'est que légèrement plus grand que $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$.

Le schéma précédent (Fig. 3.45) est établi à partir des résultats de diffraction X et de spectrométrie Mössbauer (Figs. 3.39 et 3.41). Pendant le vieillissement le paramètre du réseau n'est pas constant comme le montre la Fig. 3.46. Le paramètre du réseau de la phase riche en cuivre diminue de façon monotone pendant que le paramètre de la phase γ' - $\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_{3.4}\text{N}$ passe par un maximum. Le décroissement monotone du paramètre de réseau du cuivre peut être dû à trois raisons bien distinctes:

i) De déformations élastiques de cohérence entre les particules ce qui est suggéré par les franges de Moiré observées par microscopie électronique en transmission, Fig. 3.44.

ii) La présence de Fe qui bien que de taille plus faible que celle du cuivre entraîne une dilatation du réseau du cuivre par effet de magnetovolume ^[5,16]. Le départ du fer de la phase γ' entraîne ainsi une diminution du paramètre de maille.

iii) Une solubilité des atomes d'azote dans le cuivre et le départ de ces atomes d'azote au cours du vieillissement qui entraîne aussi une réduction du paramètre de maille.

L'évolution du système $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ pendant le vieillissement pose la question des « forces motrices » qui sont à l'origine de ces différents stades de redistributions d'atomes ou de transformation de phase. Pendant le

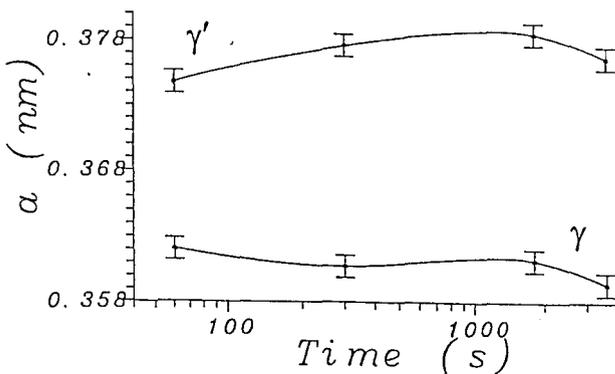


Fig. 3.46 - Variation du paramètre de réseau pour la phase γ' (haut) et γ . *Lattice parameter variation to γ' (top) and γ phases.*^[14].

stade « I » dominé par la transformation $\varepsilon \rightarrow \gamma'$ la force motrice $\Delta G_{\varepsilon \rightarrow \gamma'}(\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N})$ est de même nature et de même origine que dans les phases binaires Fe_4N obtenues par mécanosynthèse. Il faut remarquer que le $\Delta G_{\varepsilon \rightarrow \gamma'}(\text{Fe}_4\text{N})$ dépend très certainement de la microstructure de la phase ε considérée et pas seulement de la composition: l'ordre de la distribution des interstitiels diffère dans les phases obtenues par nitruration gazeuse et trempe de celui qui résulte de la mécanosynthèse comme le prouve l'absence après mécanosynthèse de transformation de type spinodale /¹⁷/ $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_p + \varepsilon_r$ rencontré sur les échantillons nitrurés et trempés. En outre les défauts de réseau de microstructure, très certainement, joint de grains et interfaces, modifient les énergies libres et les potentiels chimiques. La mise en solution du cuivre dans la phase γ' venant de la phase γ (stade « I ») peut être facilitée par les changements d'énergie libre conséquence de la densité de défauts de structure surfacique (effet Gibbs-Thomson) pris en compte dans un mécanisme proposé par Yavari /¹⁸/ selon qui la mise en alliage d'éléments immiscibles par mécanosynthèse s'explique par les corrections apportées aux énergies libres en fonction de la taille des grains, Fig. 3.47.

En effet si nous rapportons les termes d'énergie de surface aux calculs thermodynamiques, comme nous pouvons l'observer sur la Fig. 3.47, les points de la tangente commune se déplacent de façon à augmenter la limite de solubilité de A dans B. Si un tel mécanisme était seul responsable de la mécanosynthèse dès le broyage un alliage^o monophasée $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{3.5}\text{N}$ se formerait, ce qui n'est pas le cas. Par contre ce mécanisme peut être l'origine de l'augmentation de la teneur

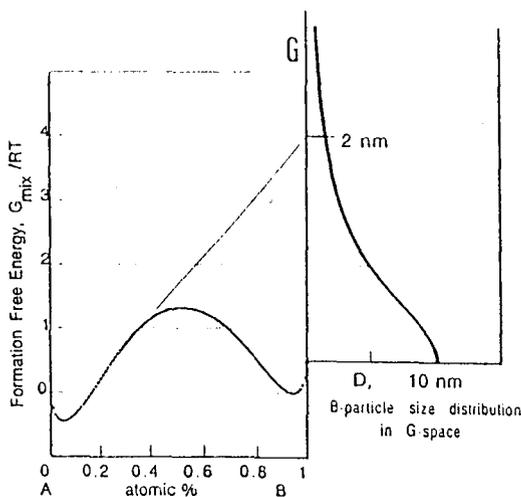


Fig. 3.47 - Construction schématique de l'énergie libre pour un système immiscible A-B. *Schematic free energy construction for immiscible A-B system.* /¹⁸/

en cuivre lors du stade « I » de vieillissement. Le système biphasé $\varepsilon\text{-Cu}_w\text{Fe}_{4-x}\text{N} + \gamma\text{-Cu}$ ($X=W+Y$, concentration en Cu) ne présente pas en effet cette transformation si la taille des grains n'est pas nanométrique.

Une fois la mise en ordre des interstitiels et la transformation de structure hexagonale compacte \rightarrow cubique à faces centrées réalisées la mise en ordre des atomes métalliques se poursuit, comme l'a montré la spectrométrie Mössbauer les atomes de cuivre se placent de façon préférentielle aux sommets du cube (stade « II »). La force

motrice pour cette mise en ordre est clairement d'origine enthalpique, la liaison Fe-N est plus stable que la liaison Cu-N.

Pour le stade « III » de décomposition de $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ la force motrice résulte de l'instabilité thermodynamique des nitrures Fe_4N et $\text{Me}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ à haute température sous une atmosphère non nitrurante. A la température des vieillissements effectués la pression nécessaire à équilibrer une phase gazeuse d'azote avec les nitrures γ' est très fréquemment de quelques dizaines de milliers d'atmosphères ¹⁰. On peut s'étonner que ces mécanismes de dénitruration ne se sont pas manifestés dès le début du vieillissement ou même pendant la mécanosynthèse: la raison est évidemment cinétique. Une fois l'azote éliminé le composé $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}$ est instable ce qui conduit à l'apparition de γ -Cu. Les stabilités relatives des composés γ' - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ et γ' - Fe_4N expliquent sans doute que le départ d'azote s'accompagne préférentiellement du départ de cuivre de γ' - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ par précipitation.

En conclusion l'association mécanosynthèse plus traitement thermique a permis d'obtenir un composé ici γ' - $\text{Cu}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ strictement impossible à obtenir à partir de méthodes fondées sur des équilibres chimiques.

3.3 Conclusion du Chapitre

Les résultats présentés dans le chapitre démontrent que l'ordre imposé aux atomes d'azote dans les alliages fer-azote peut être modifié très fortement par l'addition d'éléments de substitution tels Cu, Au, Co etc...

Lors de la mécanosynthèse des phase du type Fe_3N (Chapitre 2) l'action mécanique a conduit à la formation d'une superferrite $\alpha'''-Fe_8N$. Les analyses des spectres Mössbauer ont démontré que l'ordre interstitiel dans cette phase était basé sur la maximisation des environnements du type II. L'étude des populations relatives avait suggéré qu'une partie au moins de ces environnements était du type O_i-Fe-O_j avec $i \neq j$ (O_j site octaédrique occupé par l'azote). L'addition d'éléments de substitution, Cu, Au, Ni et Co, réduit la quantité des environnements II. Pour le cas du Cu, Ni et Co, il a été prouvé qu'un traitement thermique postérieur conduit à la transformation $bcc \rightarrow bct$. Les rapports c/a trouvés suggèrent que les atomes d'azote sont distribués préférentiellement sur les sites octaédriques O_x et O_y . Bien que l'addition de ces éléments métalliques ait rendu possible l'obtention d'une phase tetragonale, la phase α'' n'a pas été observée.

Il a été observé que l'addition de Co et Ni conduit à une augmentation du champ magnétique hyperfin mesuré par Mössbauer, à l'exception de l'alliage Ni_2Fe_6N . D'autre part ces éléments conduisent à la formation d'une phase cristallographique nouvelle hexagonale peu dense dont la structure n'a pas pu être déterminée complètement.

L'addition des atomes de Au aussi bien dans M_8N que dans M_4N démontre que l'Au diminue la stabilité des environnements II et augmente légèrement la valeur de H_i par expansion du réseau. L'or apparaît aussi comme stabilisateur de la phase bcc , qui repousse la limite entre bcc et hcp dans le système fer-azote au delà de M_4N . Avant insertion d'or cette limite se trouvait entre Fe_5N et Fe_4N .

L'azote réduit la solubilité du Cu (et aussi Ag) dans le réseau du fer lors de la mécanosynthèse. En revanche des vieillissement postérieurs peuvent renforcer cette limite de solubilité. Dans ce type de phénomène jouent d'une part la redistribution des atomes d'azote et d'autre part la contribution des défauts de surface à la force motrice de la réaction d'une façon un peu analogue à la amorphisation par multicouche.

3.4 Bibliographie

- ¹ A. Mastorakis; Mise en Alliage Mécanique de Nitrures et de solutions Solides à l'Azote; Thèse de Doctorat, USTL - Lille, 1992.
- ² *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, P. Villars & L. D. Calvert, American Society for Metals, 1985.
- ³ *Applications of Mössbauer Spectroscopy*, ed. R. L. Cohen, NY, vol 1, 1976.
- ⁴ P. H. Shingu, K. N. Ishihara, N. Yamamoto and I. Yamada; Atomic Scale Laminated Alloy Structures Produced by Repeated Pressing; *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*, 86-89, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1993.
- ⁵ A. R. Yavari, P. J. Desré and T. Benemeur; Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements; *Physical Review Letters*, 68(14), 2235-8, 1992.
- ⁶ K. Uenishi, K. F. Kobayashi, S. Nasu, H. Hatano, K. N. Ishihara and P. H. Shingu; Mechanical Alloying in the Fe-Cu System; *Z. Metallkund*, 83(2), 132-5, 1992.
- ⁷ J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson; Influence of Microstructure and Composition on the Grain Size of Nanocrystalline Fe-Cu Alloys; *Scripta Metallurgica et Materialia*, 27, 1105-10, 1992.
- ⁸ J. Z. Jiang, U. Gonser, C. Gente and R. Bormann; Thermal Stability of the Unstable fcc-Fe₅₀Cu₅₀ phase prepared by mechanical alloying; *Applied Physics Letters*, 63(8), 1056-8, 1993.
- ⁹ J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K. N. Ishihara and P. H. Shingu, Nanometer Sized Crystals Formed by the Mechanical Alloying in the Ag-Fe System, *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(5A), L854-6, 1991.
- ¹⁰ P. Rochegude; Métastabilité et Equilibre de Solutions Solides à l'Azote Etudiés par Spectrométrie Mössbauer; Thèse de Doctorat; USTL - Lille, 1986.
- ¹¹ S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde; Magnetism of Ultrafine Particles; *NanoStructured Materials*, 1, 77-81, 1992.
- ¹² O. Richard; Thèse de Doctorat; USTL - Lille, 1995 (Prevu).
- ¹³ P. Perrot; Conf. Interne (1995).
- ¹⁴ R. S. de Figueiredo and J. Foct, Mössbauer Study on (Fe_{1-x}Cu_x)₄N Compounds Obtained by Mechanosynthesis, *Fourth Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy*, Seeheim - Germany, May 24-28, 1994.
- ¹⁵ P. Crespo, A. Hernando and A. Garcia Escorial; Spinodal decomposition of Fe-Cu nanocrystals: Control of atomic-magnetic-moment and magnetic properties; *Physical Review B*, 49(18), 13227-30, 1994.
- ¹⁶ O. Drbohlav and A. R. Yavari; Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline fcc-Cu₅₀Fe₅₀ during thermal decomposition; *ISMANAM-94*.
- ¹⁷ P. Rochegude et J. Foct, Passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique à faces centrées dans les solutions solides fer-azote au voisinage de 25N pour 100Fe, *Comptes Rendus Acad. Sciences Paris*, t298, II, 14, 583-6, 1984
- ¹⁸ A. R. Yavari; Phase Transformations in nanocrystalline alloys; *Materials Science and Engineering*, A179/A180, 20-6, 1994.





4. Discussion Générale.

Dans ce chapitre seront examinés les caractères généraux et traits communs des phénomènes et des mécanismes présentés et discutés dans les chapitres 2 et 3 en particulier sur les phases créées lors de la mécanosynthèse (4.1), les vieillissements (4.1.1), les cinétiques (4.2) et les mécanismes (4.3).

4.1 Les Phases Créées lors de la Mécanosynthèse

Il a été possible d'établir un pseudo-diagramme des phases Fe-N sous choc mécanique qui à la différence d'un diagramme d'équilibre Fe-N ne comporte qu'une dimension. Comme nous avons vu au Chapitre 2 le broyage des phases Fe-N égales ou plus riches en azote que Fe_4N conduit à la formation d'une phase hexagonale (hcp). Par ailleurs, le broyage des phases Fe-N égales ou moins riches en azote que Fe_5N conduit à la formation d'une phase cubique à corps centrés (bcc). Ainsi, le diagramme Fe-N sous choc entre fer pur et Fe_2N ne présente que deux phases. Cette affirmation doit cependant être modérée par le fait qu'il existe toujours une certaine quantité d'austenite résiduelle, maximale pour les compositions de l'ordre de Fe_8N . Aussi, la Fig. 4.1 représente-t-elle le diagramme des phases Fe-N sous choc. Il faut remarquer que ce diagramme n'est valable que pour un broyeur du type SPEX 8000 sous atmosphère d'azote. Les phases et ou le rapport des phases obtenues peuvent être en effet une fonction de l'énergie fournie par l'appareil et de l'influence de l'environnement gazeux ^{1/}.

De tels résultats sont un motif de controverse dans la littérature. Kyu-Jin Kim, Kenji

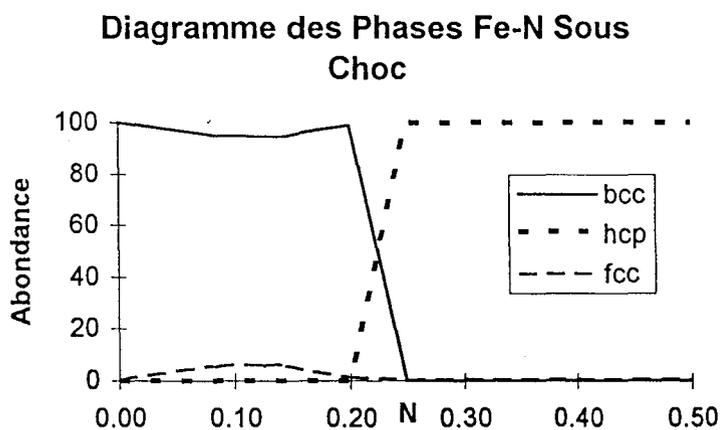


Fig. 4.1 - Diagramme des Phases Fe-N sous choc obtenu pour un broyeur SPEX 8000. L'abscisse représente la teneur en azote pour FeN_x . *Phases diagram of Fe-N_x system under milling action.*

Sumiyama, Hideya Onodera et Kenji Suzuki ^{2,3/} ont écrit que le broyage de la phase γ' - Fe_4N conduisait à la formation d'une phase tetragonale par transformation martensitique. Ces résultats sont cependant contestables sur deux points:

i) D'une part, les échantillons identifiés comme étant γ' - Fe_4N contiennent un environnement caractéristique

de la phase alpha ($H_i \approx 33T$) que les auteurs eux même attribuent au fer alpha, l'échantillon est donc biphasé. Le sous-spectre interprété comme l'apparition de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ possède un champ magnétique de 45.8T et $IS=0.3\text{mm/s}$, or cela ne peut pas être dû à cette phase, mais plus certainement à un oxyde de fer.

ii) D'autre part, les asymétries observées sur les diffractogrammes de rayons-X peuvent être interprétées à tort comme preuve d'une tétragonalité. Ce qui explique notre divergence avec d'autres interprétations ^{4/}.

Il semble vraisemblable que ce qui a été obtenu par ces auteurs ^{2,3/} est une phase cubique à corps centré FeN. Et que lors du vieillissement de la phase Fe_8N obtenue par MA l'environnement observé par Mössbauer ($H_i=45.8T$) correspond à un oxyde. Eux-mêmes ont mesuré 1.3% massique d'oxygène avant vieillissement. Les vieillissements ont été faits sous vide de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, ce qui n'est pas suffisant pour éviter l'oxydation, à la température de 873K, température qui d'ailleurs ne conduit pas d'habitude à $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$.

Une approche très différente est donnée par L. de Wit, T. Weber, J. S. Custer and F. W. Saris ^{5/}. Ces auteurs ont bombardé des films de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ et ont observé que par ces bombardements la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ devient $\varepsilon\text{-Fe}_4\text{N}$. Ces bombardements ont été effectués avec des ions $^{15}\text{N}^+$ et $^{22}\text{Ne}^+$ avec 1MV et un courant de $100\mu\text{A}$. Comme ces bombardements ont été pratiqués à des températures entre 77K et 300K, les auteurs ont conclu que la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ n'est pas stable à basse température et que la forme stable est l'hexagonale. Le point faible de cette analyse réside dans le fait que bien que la température de l'échantillon soit connue il existe des fluctuations thermiques locales négligées dans l'étude. En plus, aucune donnée thermodynamique allant dans le sens de cette interprétation n'est fournie.

Avec l'addition de cuivre il a été possible de proposer un diagramme de phases ternaires Fe-Cu-N, Figure 4.2. A la différence d'un diagramme classique, la coupe n'y est pas faite pour une température donnée, mais pour une énergie donnée, et plus exactement pour un broyeur donné. Comme nous pouvons l'observer il y a une partie du diagramme qui n'a pas été établie, et qui correspond à la région riche en cuivre et en azote. Quatre phases sont identifiées sur ce diagramme, α, γ^*, γ et ε , qui correspondent respectivement à une phase cubique à corps centré (bcc) riche en fer; à une phase cubique à faces centrées (fcc) riche en cuivre; à une phase également fcc, mais correspondant à l'austenite résiduelle et à une phase hexagonale compacte (hcp) riche en fer et en azote.

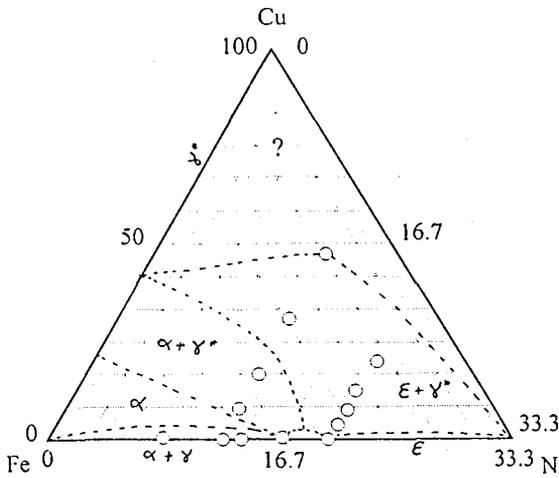


Fig. 4.2 - Diagramme de phases Fe-Cu-N sous choc pour un broyeur SPEX 8000. *Phases diagram of Fe-Cu-N under chock in SPEX8000.*

En outre, ce diagramme de phases garde un caractère indicatif puisque qu'aucune des limites n'a été vérifiée précisément. Les frontières entre les phases ont été placées de façon à être cohérentes avec les résultats expérimentaux.

Les substitutions avec Au, Ni, Co, Sn, In, Mn et Ag ont été faites en nombre très limité ce qui ne justifie pas la représentation graphique d'autres diagrammes de phases. Nous avons démontré que l'or déplace la limite entre la phase bcc et la phase hcp vers les régions riches en azote, au moins au-delà de 20 at% N. Les additions de Sn et In engendrent la formation directe de la phase Perovskite (MFe_3N , $M=Sn, In$) par broyage. L'addition de Mn stabilise la phase

austénitique qui coexiste avec la superferrite $Mn_xFe_{8-x}N$. Les additions de Ni et Co ont engendré la formation d'une phase dont la structure s'indexe comme hexagonale à partir des pics de diffraction. L'identification de cette structure par l'analyse de Rietveld des résultats de diffraction X reste toutefois douteuse au vu du caractère trop peu dense de la maille cristalline obtenue.

4.1.1 Les Vieillissements.

Les vieillissements des alliages binaires Fe-N conduisent à des pertes d'azote si les températures sont supérieures à 473K. Au-dessous de cette température la perte en azote est suffisamment lente pour que nous puissions la négliger. Il a été démontré que les vieillissements des phases bcc (Fe_xN $X \geq 5$) donnent comme produit final $Fe+\gamma'-Fe_4N$. Ce passage, $\alpha''' \rightarrow \alpha+\gamma'$, s'effectue de façon continue, comme l'ont démontré les courbes de DSC et cela se fait sans l'apparition de la phase $\alpha''-Fe_{16}N_2$. Pour le cas de la phase $\epsilon-Fe_4N$ obtenue par MA la courbe de DSC démontre l'existence de deux maxima, alors que les échantillons du type $\epsilon-Fe_4N$ fabriqués par nitruration gazeuse à haute température présentent trois maxima. Les maxima pour l'échantillon obtenu par broyage et par nitruration gazeuse localisés aux environs de 700K sont dus à la perte d'azote et annihilation des défauts. Les deux maxima à plus basse température observés dans le cas de la nitruration gazeuse correspondent à la transformation $\epsilon-Fe_4N \rightarrow \gamma'-Fe_4N$.

Le premier pic, très élargi et de faible intensité, correspond à un mécanisme très particulier de transformation décrit ci-dessous. Le deuxième correspond à la transformation directe $\epsilon\text{-Fe}_4\text{N} \rightarrow \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

Il a été démontré par J. Foct et P. Rohegude ^{/6,7,8/} que lors du vieillissement des phases hexagonales Fe_xN ($X \geq 4$) à basses températures ($T < 470\text{K}$) une décomposition du type spinodal précède la formation de la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. En effet, la phase $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ se décompose en deux phases hexagonales, l'une riche en azote et l'autre pauvre en azote. Dans une deuxième étape de la transformation la spectroscopie Mössbauer a révélé l'existence d'un environnement ayant un champ magnétique hyperfin de l'ordre de 40T et avec un déplacement isomérique faible (~ 0) ce qui est caractéristique de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. L'étape finale de la transformation comporte le passage $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2 + \epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ (riche) qui donne $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (plus Fe si la composition de départ était inférieure à 20 at% N). Ce travail ouvre une voie intéressante pour la fabrication des phases $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ puisque la synthèse n'entraîne pas la formation d'austenite résiduelle, qui est paramagnétique. Par contre sur les échantillons de structure hexagonale obtenus par mécanosynthèse nous n'observons pas la formation d'environnements à haut champ magnétique ($\sim 40\text{T}$). Le pic de DSC se trouve élargi et déplacé vers les températures plus élevées. Cela semble indiquer que la transformation ne s'effectue pas suivant le même mécanisme. En effet, deux interprétations sont possibles:

i) Soit la transition hcp-fcc se réalise directement sans la décomposition du type spinodal en phases hexagonales riche et pauvre en azote. L'hypothèse d'un mécanisme de transformation diverse de celui de la phase hexagonale obtenue par nitruration gazeuse peut être expliquée par la différence des distributions interstitielles des atomes d'azote dans ces deux phases.

ii) Soit le mécanisme de transition reste essentiellement le même, mais le paramètre d'ordre à longue distance nécessaire pour l'observation du champ magnétique caractéristique de la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ne peut pas être atteint avec les grains nanométriques.

Le fait que la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ réapparaisse à la fin du traitement thermique à 473K permet de conclure qu'il n'y a pas de perte d'azote lors de broyage. Cependant, lors de broyages beaucoup plus longs, pendant plusieurs jours par exemple, nous constatons par diffractométrie des rayons-X qu'une partie de l'échantillon conserve sa structure hexagonale ce qui indique une incorporation d'azote à partir de la phase gazeuse.

L'addition d'éléments tels Cu, Co et Ni dans la superferrite α''' a permis l'orientation partielle des paires Fe-N par traitement thermique ce qui induit une tétragonalité. Nous avons observé que les phases tétragonales obtenues par vieillissement des phases $\alpha\text{-M}_x\text{Fe}_{8-x}\text{N}$ ($M = \text{Cu}$,

Co et Ni) présentent un rapport c/a plus petit que l'unité. Ainsi, le traitement thermique de telles phases conduit à une mise en ordre des atomes d'azote qui sont disposés préférentiellement sur les sites octaédriques O_X et O_Y , avant la précipitation de la phase γ' -Fe₄N. Cependant cette mise en ordre est incompatible avec l'ordre des martensites α' -FeN ce qui est cohérent avec le fait que par vieillissement la phase α'' -Fe₁₆N₂ n'a pas été observée.

D'autres additions comme Mn et Au, ne font que changer l'ordre interstitiel et tout comme pour le cas précédent la phase α'' -Fe₁₆N₂ n'a pas pu être produite.

Les éléments d'alliages utilisés dans ce travail pour la substitution dans la phase M_X Fe_{4-X}N (M=Au,Cu,Sn et In) ont été choisis par leur capacité à former la phase γ' - M_X Fe_{4-X}N lors du vieillissement. Dans aucune des phases M_X Fe_{4-X}N le vieillissement n'a conduit à la formation d'environnements à haut champ magnétique hyperfin caractéristiques de α'' . Il faut observer qu'à cause du caractère plus stable de ces phases les vieillissements ont été effectués à ~830K ce qui apparaît comme incompatible avec la formation de la phase α'' -Fe₁₆N₂.

4.2 La Cinétique de Réaction.

Classiquement on distingue dans les études des transformations de phase les lois cinétiques des lois de croissance. Les lois cinétiques permettent une description quantitative et globale de l'évolution des quantités de phases au cours du temps. Les lois de croissances traduisent une modélisation microscopique locale des phénomènes de transformation de phases et permettent de construire les lois de cinétiques à partir des observations microscopiques et (ou) des modélisations. Pour la mécanosynthèse ces deux approches existent aussi même si elles sont rarement explicites.

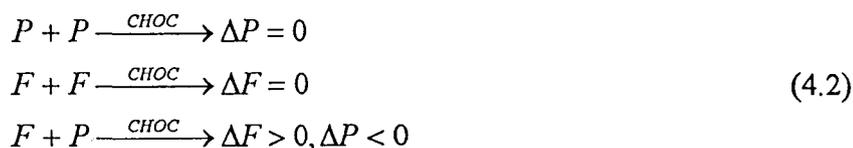
Dans le cas présente une loi de cinétique globale a été proposée pour la mécanosynthèse de carbures par P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani et G. Le Caër ^{9/}:

$$V(t) = k \cdot \exp(-b \cdot t^c) \quad (4.1)$$

$V(t)$ est le volume de la phase et k, b et c sont des valeurs empiriques. Les auteurs ont proposé que c est lié à l'énergie des impacts et b aux « conditions de travail ». Cette loi nous paraît susceptible d'être utilisée avec des nitrures elle permet d'ajuster les résultats expérimentaux fournis par la spectrométrie Mössbauer.

De même que les lois de cinétiques globales peuvent être déduites des lois de croissances, des informations précieuses sur les lois de croissances peuvent être obtenues à partir des cinétiques globales c'est la démarche qui sera suivie ici.

Le choix de suivre la transformation à travers la fraction volumique de la phase Fe_2N repose sur le fait que le domaine d'existence de cette phase paramagnétique est relativement étroit (voir Annexe A). Cela présente en outre l'avantage important d'une séparation facile par spectrométrie Mössbauer. Il est ainsi possible de considérer le système Fe_2N+2Fe comme étant biphasé, composé d'une phase paramagnétique et d'une autre ferromagnétique pendant toute la durée de broyage. Les réactions possibles dans ce système sont:



où P=paramagnétique, F=ferromagnétique et $\Delta P, \Delta F$ sont les variations de volume ou de masse des phases paramagnétiques et ferromagnétiques respectivement.

Par ajustement numérique nous obtenons les valeurs pour les coefficients de l'équation 4.1 référantes à l'abondance relative de Fe_2N donc paramagnétique donnée dans le Chapitre 2 sur la Fig. 2.7:

$$k=0.472034; \quad b=0.00525; \quad c=1.98825$$

Dans le cas présent où l'on utilise la spectrométrie Mössbauer la densité d'environnements de type i ($0 \leq i \leq N_\alpha$) relatifs à la phase ϕ_α peut être assimilée à l'aire relative $S_i^\alpha(t)$ si l'on néglige les différences sur les facteurs Lamb-Mössbauer. L'abondance relative de la phase ϕ_α est $X_\alpha(t)$:

$$X_\alpha(t) = \sum_{i=0}^N S_i^\alpha(t) \quad (4.3)$$

Si dans l'expérience étudiée la phase α occupe un volume $V_\alpha(t)$ et que le volume total des phases est V :

$$X_\alpha(t) = \frac{V_\alpha(t)}{V} \quad (4.4)$$

Les transformations subies par la poudre lors des chocs « bille-poudre-bille » ou « bille-poudre-paroi » sont confinées dans un volume ν qui est le volume de poudre piégé lors de ces chocs. Le volume ν dépend de plusieurs facteurs tels que le diamètre des billes, l'angle de choc, etc... Le volume de phase ϕ_α contenu dans ν est ν_α et si l'on considère que la poudre est homogène l'abondance relative est:

$$X_\alpha(t) = \frac{v_\alpha(t)}{v} \quad (4.5)$$

Le volume de phase créé ou transformé Δv_α à partir d'une réaction d'interface β, γ lors d'un seul choc est donné par:

$$\Delta v_\alpha(t) \rightarrow f(P_{\beta\gamma}^\alpha(t), \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t)) \quad (4.6)$$

Δv_α est une fonction de la probabilité d'avoir une réaction entre la phase ϕ_β et la phase ϕ_γ ($P_{\beta\gamma}^\alpha(t)$) et des affinités tribochimiques ($\xi_{\beta\gamma}^\alpha(t)$) (voir V. Boldyrev et P. Ju Butyagin, Chap. 1). L'appellation tribochimique englobe plusieurs aspects tels les affinités chimiques, la morphologie des composants et les caractéristiques des chocs (énergie, fréquence, etc...). En première approximation 4.6 peut être écrite comme:

$$\Delta v_\alpha(t) = \sum_{\beta\gamma} P_{\beta\gamma}^\alpha(t) \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t) v \quad (4.7)$$

La sommation s'effectue sur toutes les réactions β, γ susceptibles de produire α . La probabilité $P_{\beta\gamma}^\alpha(t)$ peut être approchée par:

$$P_{\beta\gamma}^\alpha(t) = X_\beta(t) X_\gamma(t) \quad (4.8)$$

si la différence de taille entre les grains est négligeable.

La description du terme $\xi_{\beta\gamma}^\alpha$ est très difficile, par contre il est possible de décrire l'évolution volumique de la phase ϕ_α pendant Δt :

$$\Delta V_\alpha(t) = \sum_{\beta,\gamma} P_{\beta\gamma}^\alpha(t) \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t) v \omega \Delta t \quad (4.9)$$

où ω est la fréquence des chocs.

Dans le cas présent, la cinétique $\text{Fe}_2\text{N}+2\text{Fe}$ ne présente que deux phases magnétiques ce qui simplifie énormément l'équation 4.9 et il est possible d'écrire:

$$\xi_{PF}^P(t) = \frac{\Delta V_P(t)}{\Delta t} \frac{1}{P_{PF}^P(t) \omega v} \quad (4.10)$$

Les symboles α, β et γ ont été remplacés par P et F par analogie avec les phases paramagnétiques et ferromagnétiques. L'équation 4.10 comporte à la fois un facteur de cinétique ($\Delta V_\alpha(t)/\Delta t$) et un terme de nature chimique ($P_{PF}^P(t)$) et une dernière fonction des conditions de broyage (ωv). La probabilité d'avoir une interface paramagnétique/ferromagnétique est donnée par:

$$P_{PF}^P(t) = 2X_P(t)(1 - X_P(t)) \quad (4.11)$$

Si la fréquence de chocs est élevée:

$$\frac{\Delta V_P(t)}{\Delta t} \cong \frac{\partial V_P(t)}{\partial t} = \frac{\partial X_P(t)}{\partial t} V \quad (4.12)$$

donc,

$$\xi_{PF}^P(t) \propto \frac{\partial X_P(t)}{\partial t} \left(\frac{1}{2X_P(t)(1-X_P(t))} \right) \quad (4.13)$$

L'application de la fonction 4.1 sur 4.13 donne:

$$\xi_{PF}^P(t) \propto - \frac{cbt^c}{2t(1-k \exp(-bt^c))} \quad (4.14)$$

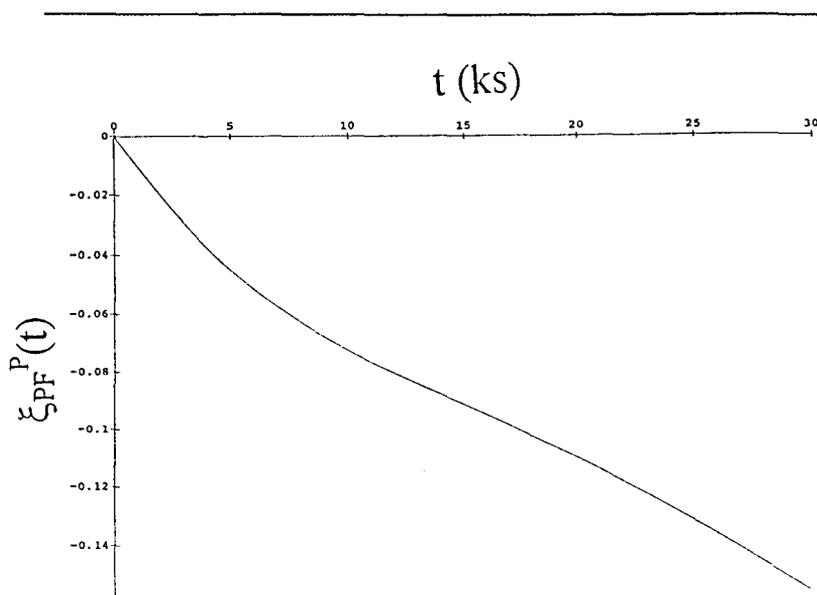


Fig. 4.3 - Evolution de $\xi_{PF}^P(t)$ en fonction du temps. *Time evolution of $\xi_{PF}^P(t)$.*

La représentation graphique de 4.14 est donnée sur la Fig. 4.3. L'axe des ordonnées doit être multiplié par $1/2m_0$ ($m_0 = 1.056g$ masse initiale de Fe_2N) pour obtenir la quantité de phase transformée par seconde.

Examinons quels enseignements relatifs à la réaction de mécanosynthèse et à l'échelle locale l'on peut tirer de l'évolution de l'activité tribochimique ξ avec le temps:

i) ξ est en valeur absolue une fonction monotone croissante du temps, ce qui montre que la réaction n'est freinée que par la disparition des réactants et pas par une réduction de l'aptitude des produits à réagir.

ii) La concavité de la courbe traduit une réduction de la réactivité pour les temps compris entre 5 et 10 ks, ce phénomène nous semble lié à la réduction des gradients chimiques entre les particules riches et pauvres en azote.

iii) Le fait que la réactivité soit grande dès le début de l'expérience ($\left. \frac{d\xi}{dt} \right|_{t=0}$ maximum pour $t=0$) montre que la réactivité n'a pas de temps d'incubation. Il nous paraît possible que cette caractéristique soit liée à la nature interstitielle des alliages étudiés.

L'analyse qui a été présentée montre qu'il est possible de « reconstruire » des fonctions ici l'activité tribochimique à partir de résultats cinétiques globaux et d'avoir ainsi accès aux mécanismes même de la mécanosynthèse, c'est-à-dire, à une « loi de croissance » locale de la phase synthétisée.

4.3 Les Mécanismes de la Mécanosynthèse.

Dans ce paragraphe il nous semble intéressant d'examiner ce que la mécanosynthèse d'alliages de type interstitiel peut révéler au niveau des mécanismes de mise en alliage sous influence des chocs répétés. Des grandeurs d'origine enthalpique c'est à dire l'énergie des liaisons entre des atomes de même nature ou de nature différentes conduisent à favoriser ou à défavoriser des configurations atomiques avec un ordre local bien défini révélé par spectrométrie Mössbauer. Cet influence de l'ordre chimique local a été discutée à l'occasion du Chapitre 3 sur l'influence des éléments d'alliages, tels Cu, Ag, Au, Ni, Co, Mn, Sn, In. Ce rôle des énergies de liaisons est loin d'avoir été oublié dans la littérature même s'il n'est pas explicitement mentionné il est sous-jacent à tout étude fondée sur la thermodynamique. Cependant, il se peut que l'importance de liaisons *Atome métallique - Atome interstitiel* soit susceptible d'exacerber ce phénomène.

Le rôle des paramètres mécaniques locaux c'est à dire à l'échelle de quelques distances interatomiques (quelques nanomètres) soit l'ordre de grandeur de la taille des grains obtenue par mécanosynthèse est révélé de la façon la plus intelligible par la mécanosynthèse des alliages interstitiels binaires. En effet l'ordre local est directement sensible aux contraintes et déformations. Ces enseignements tirés de la mécanosynthèse des binaires FeN ϵ et α''' seront donc réexaminés (4.3.1 et 4.3.2). La diffusion des interstitiels de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des atomes en substitutions pose évidemment la question de la stabilité des phases obtenues par mécanosynthèse et des forces motrices de l'évolution des composés vers l'équilibre. Ce retour progressif vers l'équilibre qui peut s'effectuer par une relaxation rapide de la microstructure après le choc ou par traitement thermique sera repris dans le paragraphes 4.3.3.

4.3.1 La Transformation $\gamma' \rightarrow \epsilon$.

Comme il a été discuté dans le Chapitre 2, plusieurs facteurs suggèrent que la transformation $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N} \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ s'effectue par création de fautes d'empilement ^{/10/}. Cette hypothèse est avancée par J. Foct et R. S. de Figueiredo en particulier en raison de la réduction par l'azote de l'énergie des fautes d'empilement dans l'austénite ^{/10/}. La Fig. 4.4 représente de façon schématique la transition fcc \rightarrow hcp par création des fautes d'empilement.

La spectrométrie Mössbauer montre sans ambiguïté que la transformation du réseau métallique fcc \rightarrow hcp est rapide (1/2 heure) et que la distribution des interstitiels est très sensiblement différente dans $\epsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ (MA) de $\epsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ (NG) obtenus après mécanosynthèse et après nitruration gazeuse. Ceci prouve l'importance des paramètres mécaniques et pose la question de l'évolution de l'ordre à composition constante sous l'effet des chocs mécaniques.

Si l'ordre de la distribution des atomes interstitiels dans ϵ (MA) était simplement hérité de γ' les densités d'environnement O, I, II et III seraient les suivantes: 25%, 0%, 75%, 0%, valeurs sensiblement différentes des valeurs expérimentales 19%, 35%, 42%, 4% mais différentes également des densités mesurées sur $\epsilon\text{-Fe}_4\text{N}$ (NG). 0%, 50%, 50%, 0%.

Les différences importantes correspondent à deux situations extrêmes, conservation de l'ordre γ' lors de la formation des fautes d'empilement et ordre chimique d'équilibre dominé par une minimisation des enthalpies des environnements I et II.

Le fait que l'ordre chimique ne soit pas observé après mécanosynthèse prouve que les paramètres mécaniques liés aux chocs ont joué un rôle important et que la microstructure n'a pas été relaxée complètement. On peut penser que la destruction de l'ordre hérité de γ' a deux raisons principales:

- i) une succession de chocs mécaniques suivant des directions cristallographiques différentes a priori aléatoires entraîne une mise en désordre de la distribution des interstitiels.
- ii) l'incompatibilité de l'ordre chimique dans ϵ (NG) avec celui qui est hérité de $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ est à l'origine d'une mise en désordre dans ϵ (MA).

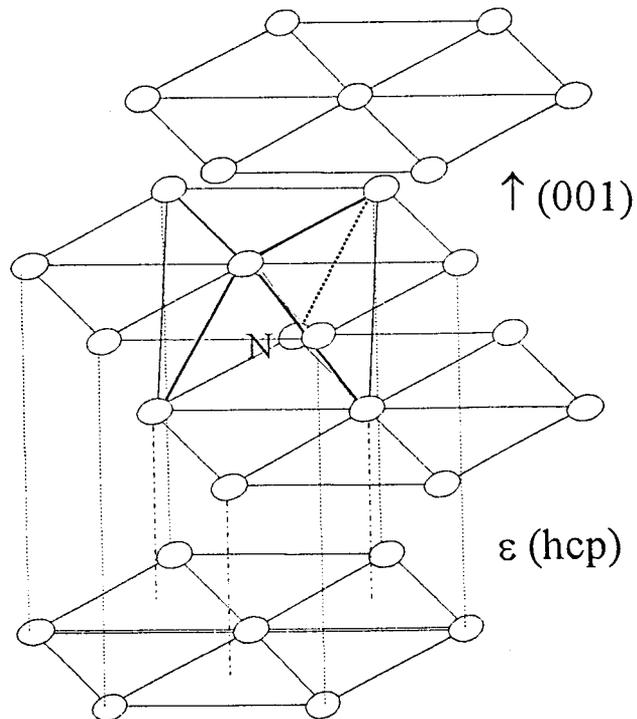
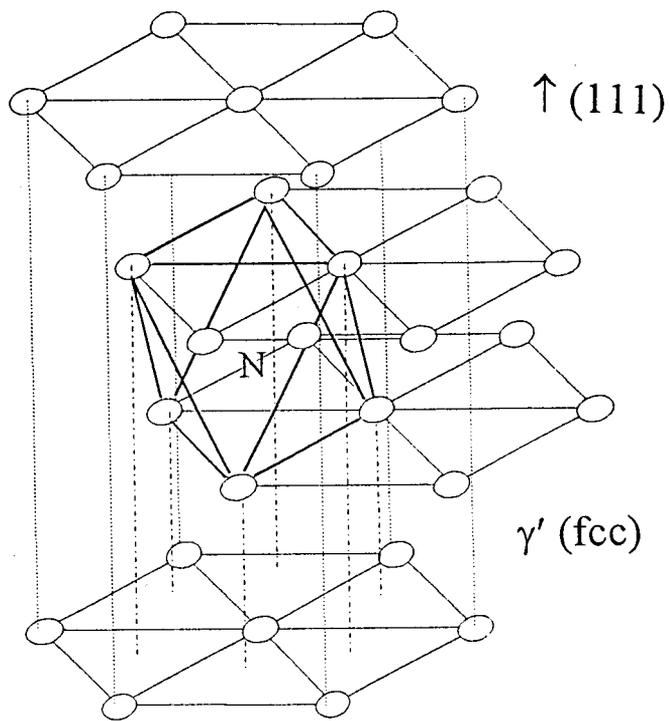


Fig. 4.4 - Description schématique de la transformation $\gamma' \rightarrow \epsilon$ par faute d'empilement. *Schematic description of the $\gamma' \rightarrow \epsilon$ transformation by stacking fault.*

Ce rôle important des « paramètres mécaniques » locaux liés au choc est renforcé par des expériences de mécanosynthèse où l'addition d'une poudre lubrifiante et chimiquement inerte, le nitrure de bore, a modifié l'ordre en faisant disparaître les environnements III.

Le BN (nitrure de bore) a bien agi comme lubrifiant et réduit les phénomènes de soudage des particules de Fe_4N . O Richard ^{/11/} a observé que les particules de nitrures Fe_4N polycristallines avec une taille de l'ordre de $10\mu\text{m}$ composées de grains avec une taille de l'ordre de 10nm possèdent une texture, soit les phénomènes de soudage ne sont pas complètement incohérents comme prévu par une étude précédente ^{/12/} selon laquelle pour qu'il puisse avoir soudage il faut une cohérence d'ordre chimique et géométrique.

4.3.2 La Transformation $\gamma'+\alpha$ (ou $\zeta+\alpha$) $\rightarrow \alpha'''$.

Il a été démontré que le diagramme des phases Fe-N par mécanosynthèse comporte essentiellement deux phases cristallines, l'une hexagonale compacte et l'autre cubique à corps centré. Cela a été étudié par Spectrométrie Mössbauer, Diffraction des Rayons-X et Microscopie Electronique à Transmission^{/11/}. Des phénomènes d'asymétrie des pics de diffraction X, dus en fait à la transparence de l'échantillon, ont été interprétés à tort comme étant la preuve d'une tétragonalité ^{/2,3,4/} ce qui a conduit à baptiser « martensite » le produit de la mécanosynthèse. Cette appellation est d'autant plus injustifiée que le terme « Martensite » fait référence à un mécanisme de transformation bien caractéristique de passage sans diffusion et par cisaillement de la phase austénitique vers la phase martensitique. L'ordre interstitiel de la martensite est hérité de l'austenite et caractérisé par une occupation des sites octaédriques O_z par des atomes d'azote. Comme le produit final ne dépend pas de la morphologie initiale, mais uniquement de la composition chimique, il est possible d'imaginer la transition $\alpha' \rightarrow \alpha'''$. Cette transition est le fruit de l'application des contraintes de façon répétitive et avec une direction aléatoire à cause du mouvement Brownien du système. J. Foct et R. S. de Figueiredo ^{/13/} ont démontré que l'application d'une contrainte peut aussi bien désordonner un alliage que l'ordonner, le principe de la création de l'ordre ou du désordre par application de contraintes est présenté de façon schématique sur la Fig. 4.5. La martensite possède un rapport c/a plus grand que l'unité, cette distorsion vient de l'occupation préférentielle des sites octaédriques O_z par les atomes d'azote. L'application d'une contrainte de compression suivant l'axe z conduit à un saut d'atome interstitiel qui va se placer soit sur O_x , soit sur O_y . Ceci correspond à une « mise en désordre par application de contrainte ». L'effet inverse c'est-à-dire l'application d'une contrainte de traction (ou l'équivalent de deux contraintes de compression, suivant x et y) conduit à « l'ordre par application de contrainte ». Comme dans le cas de la mécanosynthèse l'application des contraintes

n'est pas unidirectionnelle, l'effet résultant est une distribution désordonnée des atomes d'azote. Il faut ajouter à cet effet que l'interaction N-N est répulsive, mais que les environnements du type II sont localement plus stables que les autres (I et III). Il en résulte une distribution assez particulière des atomes d'azote basée sur la maximisation des environnements du type II et la minimisation des environnements du type III.

L'addition d'autres métaux de substitution (Au, Co, Ni, Cu etc...) vient renforcer l'hypothèse selon laquelle la formation d'un grand nombre d'environnements du type deux n'est pas due uniquement aux mécanismes de la mécanosynthèse, mais à l'énergie locale du triplet N-Fe-N.

Cette importance des facteurs mécaniques peut se coupler avec des paramètres de nature chimique en particulier en présence d'éléments d'alliages qui d'une part favorisent les ordres locaux fondés sur les enthalpies des liaisons mais aussi sur des distributions des déformations des interstitiels.

4.3.3 Relaxation des distributions d'atomes obtenues lors des chocs mécaniques.

Plusieurs éléments suggèrent que les microstructures obtenues par mécanosynthèse sont différentes de celles qui apparaissent sous l'action des chocs: l'arrangement des atomes qui résulte des actions mécaniques est relaxé. Les arguments généraux mentionnés explicitement ou non sont les suivants:

a) l'état final ne dépend pas de l'état de départ mais seulement de la composition chimique, à conditions de broyage constantes.

b) l'alliage final peut se présenter sous forme polyphasée, dans le cas présent à côté de α'' on observe un peu d'austenite γ et cela lorsque la stabilité thermodynamique de γ est favorisée. La formation d'une phase austénitique pendant le broyage des mélanges à plus faible teneur en azote que Fe_3N démontre que la phase observée n'est pas seulement le fruit des chocs répétitifs, mais aussi d'une relaxation. Autrement dit, il n'est pas possible de connaître l'état du système lors des chocs, et l'état observé est le résultat du traitement mécanique et de la façon du système de relaxer. La Fig. 4.6 illustre ce mécanisme. Il est clair que l'état atteint lors de la mécanosynthèse influence l'état final observé. D'autre part, comme il a été discuté dans le chapitre 1, plusieurs réactions ont besoin d'énergies qui ne sont pas disponibles par l'action d'un simple choc. Il faut donc admettre qu'il existe dans l'alliage des mécanismes de stockage d'énergie ce qui permet à l'alliage de changer progressivement d'état.

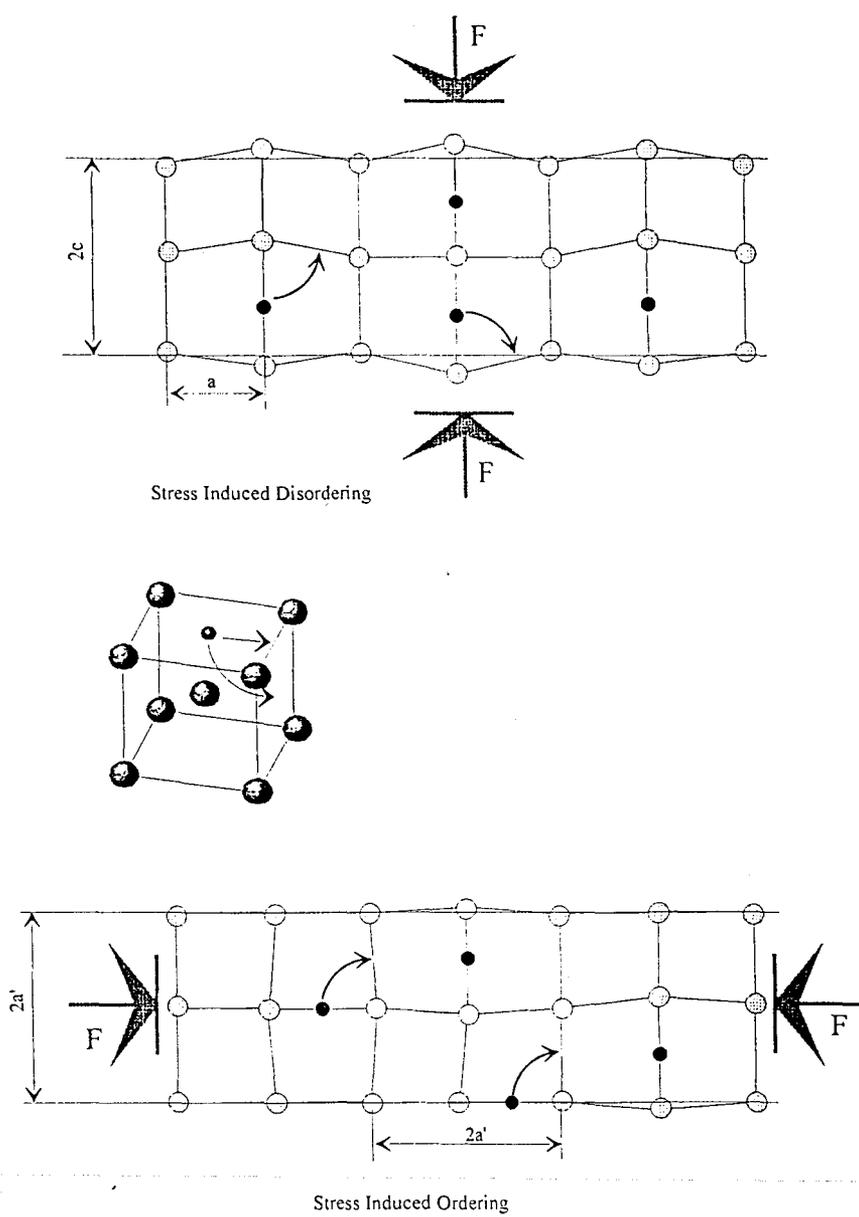


Fig. 4.5 - Description schématique de la mise en ordre et désordre par application de contraintes. *Schematic description of stress induced ordering and disordering.*

Chaque changement énergétique est caractérisé par un niveau d'énergie et par une barrière de potentiel à vaincre. L'incrément énergétique apporté au système (ΔE) ne peut pas avoir lieu si le choc n'est pas capable de transférer vers le système un minimum d'énergie (E_{MIN}) pour vaincre la barrière de potentiel, voir Fig. 4.7.

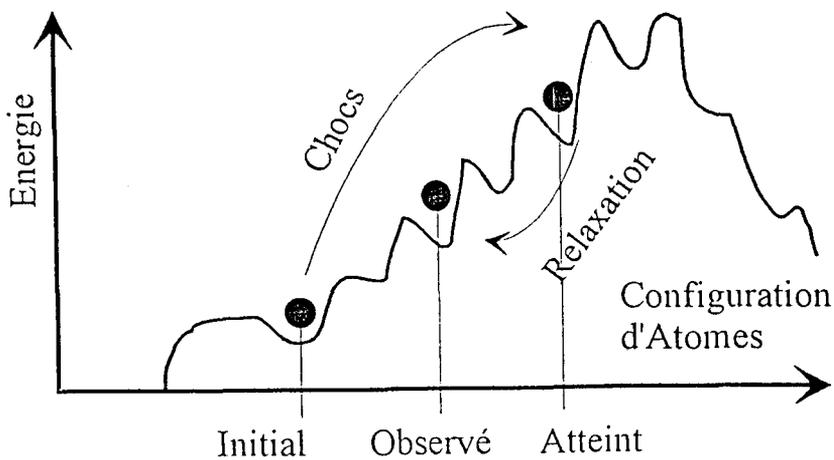


Fig. 4.6 - L'état du système lors des chocs reste inconnu, seul l'état après relaxation peut être observé. *The system state is unknown, only the state after relaxation may be observed.*

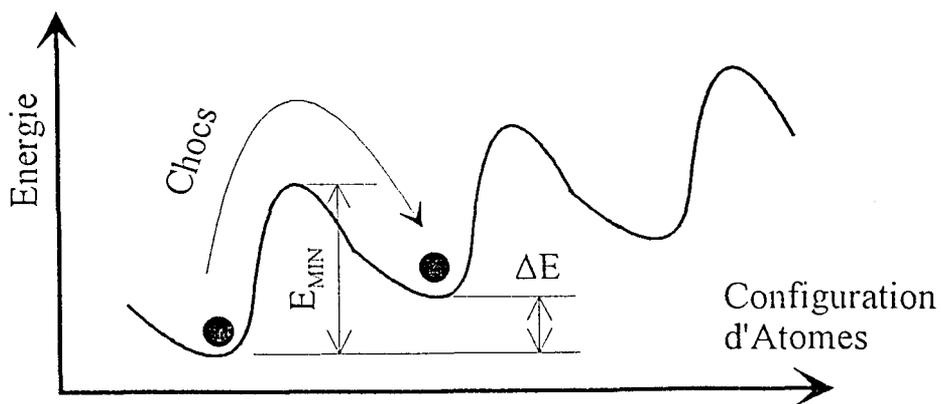


Fig. 4.7 - Les étapes successives de la transformation sont caractérisées par un changement énergétique (ΔE) et par une barrière d'énergie (E_{MIN}). Le système ne peut changer d'état que si l'énergie fournie est supérieure à E_{MIN} . *The successive stages of transformation are characterized by an energetic change (ΔE) and by an energetic barrier (E_{MIN}). To change the state a minimal energy (E_{MIN}) is necessary.*

c) le fait que selon E. Gaffet (voir Chap. 1) l'état final soit une fonction de la puissance fournie et pas de l'énergie suggère que la dégradation de l'énergie mécanique en énergie thermique et donc d'élaboration de

1) l'état final soit une fonction de la puissance fournie et pas de l'énergie suggère que la dégradation de l'énergie mécanique en énergie thermique et donc d'élaboration de température joue un rôle important. Cela est

vrai en particulier lors de l'obtention de phases amorphes pour lesquelles seul un intervalle de puissance conduit à un alliage amorphe monophasé: schématiquement à trop faible puissance l'amorphisation est incomplète, à trop forte puissance la recristallisation par recuit est favorisée. La relaxation obéit à une cinétique activée thermiquement. D'autre part, il est possible de comprendre pourquoi l'effet de mémoire n'existe pas lors de la mécanosynthèse, c'est-à-dire pourquoi le produit final ne dépend pas de la morphologie initiale. Comme le produit final est le fruit de la relaxation du « Triboplasma » et que l'état atteint par le « Triboplasma » est lui même une fonction de l'état relaxé (produit final) on comprend que quand le système atteint l'état stationnaire il a perdu tout lien avec l'état initial.

d) l'alliage formé à l'instant du choc est dans un état thermodynamique différent de celui qui prévaut ensuite, il y a donc une force motrice $\Delta G_{\text{Choc-Relaxation}}$ pour l'évolution structurale. Dans le cas présent ceci est illustré par une distribution des interstitiels N déterminée par les conditions du

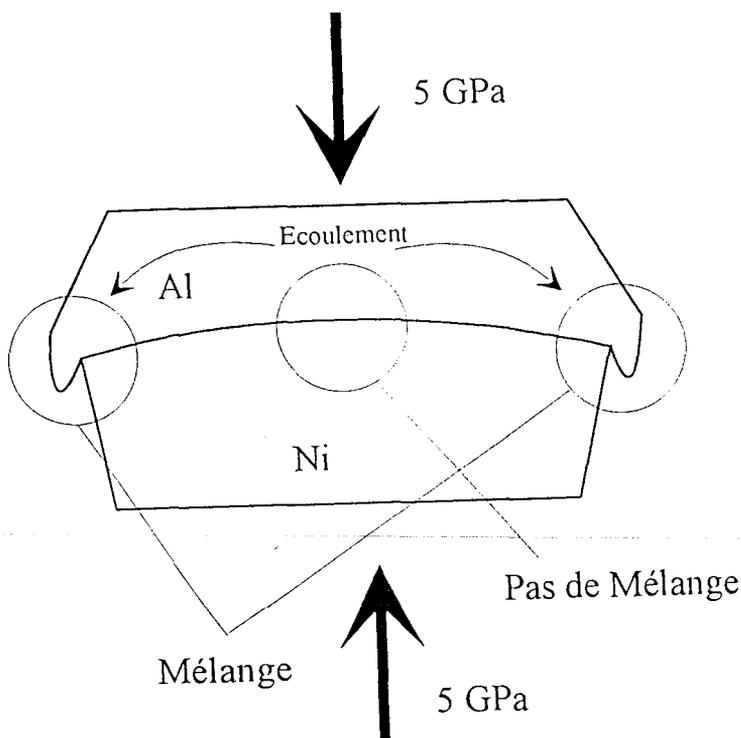


Fig. 4.8 - Lors d'études préliminaires par dynamique moléculaire il a été possible d'observer que le responsable par le mélange n'est pas l'application directe d'une pression, mais le glissement de matière. *Preliminaries studies in molecular dynamics showed that glide of Al is responsible for Ni-Al mixture and not directly pressure.*

choc. Cela est particulièrement vrai pour α''' . L'origine des transformations lors de la mécanosynthèse n'est pas forcément la même. Il est possible d'imaginer que plusieurs mécanismes sont présents pendant ce processus. Par exemple, lors de la mécanosynthèse du mélange $\text{FeCl}_3 + \text{Li}_3\text{N}$ une très faible énergie suffit à amorcer la réaction et à la propager, car elle est explosive ^[14]. Ainsi, lorsque les chaleurs de mélanges sont largement négatives la transformation peut être expliquée à partir de la thermodynamique.

D'études préliminaires de dynamique moléculaire avec un

système Ni-Al semblent indiquer que le mélange s'effectue principalement dans les zones affectées par la déformation plastique ¹⁵, comme le montre la Fig. 4.8. Cela implique que si l'équation 1.4 est correcte, pour une énergie de choc et diamètre de bille donnés la quantité de phase transformée augmente avec l'augmentation de la densité de la bille ou diminue avec l'augmentation de la vitesse (à énergie constante). Par ailleurs, l'augmentation de l'énergie d'impact augmente la température locale. J. S. Benjamin ¹⁶ a démontré que la température locale varie de façon linéaire avec la contrainte appliquée. Comme déjà discuté dans le chapitre 1 ce pic thermique semble retardé d'environ d'une micro seconde par rapport au choc et il serait peut être responsable de la cinétique de relaxation du système.. L'étude par dynamique moléculaire, bien que l'échelle des temps constitue une difficulté majeure de la technique, offre un moyen d'approfondir ces mécanismes.

Les études en dynamique moléculaire amorcée au laboratoire montrent la nécessité d'un mécanisme de refroidissement du système qui puisse simuler la dissipation thermique.

4.4 Bibliographie.

- ¹ T. Koyano, C. H. Lee, T. Kukunaga and U. Mizutani; Formation of Iron-Nitrides by Mechanical Alloying in NH₃ Atmosphere; *Materials Science Forum*, 88-90, 809-16, 1992.
- ² Kyu-Jin Kim, Kenji Sumiyama, Hideya Onodera and Kenji Suzuki; Structure and Properties of Fe₄N-Fe alloys produced by mechanical milling; *Journal of Alloys and Compounds*, 203, 169-76, 1994.
- ³ Kyu-Jin Kim, Kenji Sumiyama, Hideya Onodera and Kenji Suzuki; Martensitic transformation of mechanically ground γ' -Fe₄N; *Materials Science and Engineering*, A181/A182, 1272-6, 1994.
- ⁴ J. C. Rawers, R. C. Doan, G. Slavens, D. Govier and J. Siple; Effects of Mechanical Alloying of Iron Alloys in a Gaseous Nitrogen Atmosphere; *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 1(2), 75-84, 1993.
- ⁵ L. de Wit, T. Weber, J. S. Custer and F. W. Saris; Thermodynamic Stability of Iron Nitrides at Temperatures below 350C; *Physical Review Letters*, 72(24), 3835-8, 1994.
- ⁶ J. Foct; Interstitial Ordering in Nitrogen Ferrous Alloys; *IV Miedzynarodowa Konferencja*, 170-9, Poznan-Kolobrzeg, 1987.
- ⁷ P. Rochegude et J. Foct; Passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique à faces centrées dans les solutions solides fer-azote au voisinage de 25N pour 100Fe; *Compte Rendu Academie des Sciences Paris*, 298, sII, 14, 583-6, 1984.
- ⁸ P. Rochegude and J. Foct; The Transformation $\epsilon \rightarrow \alpha''$ in Iron-Nitrogen Solid Solutions Studied by Mössbauer Spectrometry; *Physica Status Solidi*, 88A, 137-42, 1985.
- ⁹ P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani et G. Le Caer; Nanocrystalline and Nanophase Materials; *NanoStructured Materials*, 2(3), 213-29, 1993.
- ¹⁰ J. Foct and R. S. de Figueiredo; Mössbauer Study of Phase Transformation Induced by Mechano-synthesis in Fe₄N Nitrides; *NanoStructured Materials*, 4(6), 685-97, 1994.
- ¹¹ O. Richard; Thèse de Doctorat, Lille 1, 1995 (prévu).
- ¹² J. Foct and A. Mastorakis; High Nitrogen Steels and Nitrides Obtained by Mechanical Alloying; *Solid State Phenomena*, 25&26, 581-8, 1992.
- ¹³ J. Foct and R. S. de Figueiredo; *Scripta Metallurgica et Materialia*, à apparaitre, 1995.
- ¹⁴ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8 auflage, Teil B-1, Verlag Chemie, Berlin, 153-6, 1929.
- ¹⁵ J. Foct, R. S. de Figueiredo, C. Becquart, O. Richard and J. P. Morniroli; Mechanical Alloying of Interstitial Solid Solutions and Compounds; *ISMANAM-95*, Québec, July 24-28, 1995.
- ¹⁶ J. S. Benjamin; Fundamentals of Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18, 1992.

Conclusions



Conclusions

Nous avons étudié la mise en alliage des nitrures binaires, fer-azote, et ternaires, fer-métal-azote par mécanosynthèse. Cette étude a permis d'une part d'élaborer de nouveaux alliages à forte teneur en azote, et d'autre part de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la mécanosynthèse. Il a été démontré que lors de l'attrition des nitrures de fer, l'ordre interstitiel correspond souvent à la maximisation des environnements du type II et cela a conduit à trois phases cristallographiques bien distinctes à savoir:

- i) Le nitrure $\epsilon\text{-Fe}_X\text{N}$ si $X \leq 4$ qui est hexagonal compacte.
- ii) La superferrite $\alpha'''\text{-Fe}_X\text{N}$ si $X \geq 5$ qui est cubique à corps centré.
- iii) L'austénite résiduelle $\gamma\text{-FeN}$ si $X \geq 5$ qui est cubique à faces centrées

L'addition d'éléments substitutionnels à faible affinité pour l'azote change l'ordre interstitiel et/ou la structure des nitrures de fer. L'addition de Cu, Co, Ni et Au dans la superferrite $\alpha'''\text{-Fe}_X\text{N}$ conduit à la formation d'un ordre interstitiel se traduisant par des lois binomiales ce qui correspond à une diminution de la population des environnements du type II. Le vieillissement des alliages contenant Cu, Co et Ni montre que l'azote s'ordonne préférentiellement sur les sites octaédriques O_X et O_Y à la différence de la phase $\alpha'''\text{-Fe}_X\text{N}$ qui ne s'ordonne pas. Ce type d'ordre engendre une tétragonalité avec un rapport c/a plus petit que l'unité ce qui est l'inverse de la martensite.

Les additions de Co et Ni ont conduit à la formation d'un système difficile à interpréter qui suggère l'existence de deux phases, l'une ferritique et l'autre hexagonale. Le fait que la phase hexagonale en question soit trop peu dense et que la spectroscopie Mössbauer ne présente aucun environnement caractéristique d'un composé correspondant à des distances interatomiques très élevées jette un doute sur cette interprétation. Une étude préliminaire des propriétés magnétiques de ces alliages n'a démontré aucun accroissement sensible des champs magnétiques à saturation bien que la spectroscopie Mössbauer révèle l'existence de champs magnétiques supérieurs à ceux obtenus lors des mélanges binaires Fe-N.

En aucun cas la phase α'' -Fe₁₆N₂ n'a pas pu être obtenue ce qui indique que l'ordre dans cette phase est intimement lié à celui des phases γ et α' qui ont précédé sa formation. Cela a donc, permis l'introduction du concept d'ordre hérité.

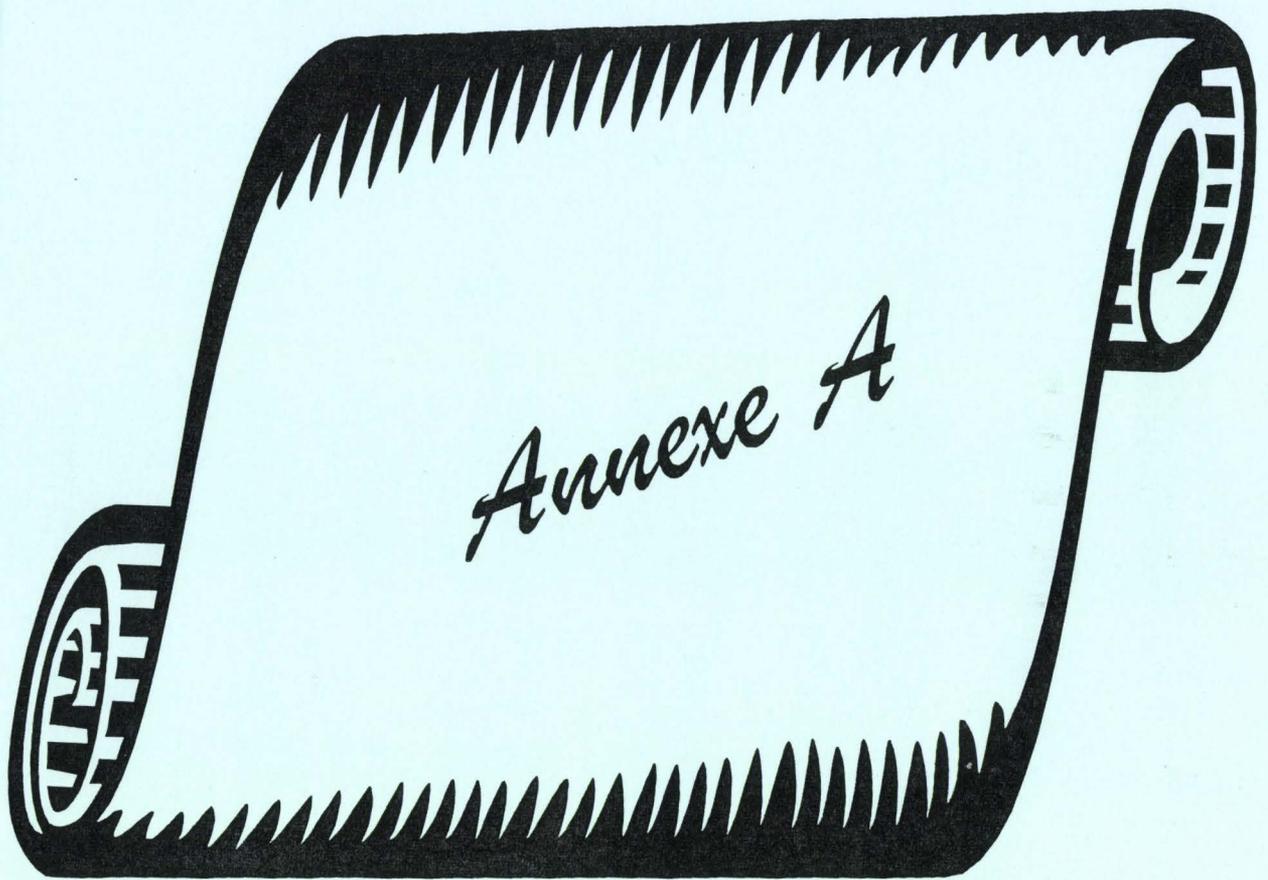
Lors de l'addition de Au dans les nitrures du type Fe₄N en revanche nous avons démontré que la phase finale est du type alpha (bcc) ce qui est très différent du cas de l'addition de Sn et In qui conduisent à la formation de la phase ordonnée γ' -MFe₃N. De l'addition de Cu résulte un mélange biphasé formé d'une part d'une phase riche en fer et en azote et d'autre part d'une phase riche en cuivre, il a été démontré qu'un traitement thermique postérieur peut augmenter la solubilité du Cu dans ces alliages conduisant ainsi à la phase bien ordonnée γ' -Cu_xFe_{4-x}N. Cette transformation de phase fruit de la libération d'énergie occasionnée par le caractère nanométrique du système mériterait une étude plus approfondie. Un diagramme de phases Fe-Cu-N est par ailleurs proposé.

L'existence d'une phase austénitique en petite proportion lors de la fabrication de la superferrite par mécanosynthèse indique que lors des chocs le système se trouve dans un état énergiquement supérieur et que l'état observé est le fruit de la relaxation de ce dernier.

Nous avons proposé que lors des études cinétiques de la mécanosynthèse le paramètre à étudier soit une fonction de la « réactivité tribochimique » $\xi_{\beta\gamma}^{\alpha}(t)$. Cette fonction définie comme la quantité de phase produite ou détruite par choc ou par unité de temps permet de reconstruire les mécanismes de la mécanosynthèse à l'échelle des particules en réaction.

Ce travail montre que les alliages tels que FeCoN et FeNiN ainsi que les transitions de phase dans le système FeCuN constituent des éléments d'un vaste champ qui reste à explorer plus en détails.

Cette compréhension de certains aspects de la mécanosynthèse nous semble accessible grâce à la modélisation par dynamique moléculaire dont une esquisse a été présentée ici.



Annexe A

ANNEXE A

Rappels Bibliographiques

Le diagramme des phases fer-azote a été établi en présence d'un mélange gazeux NH_3/H_2 . Il s'agit d'un système ouvert et en dehors de ce mélange les alliages fer-azote sont métastables voire instables.

La Fig. A1 présente le diagramme des phases fer-azote où nous pouvons observer deux eutectoïdes à 865 K et 923 K.

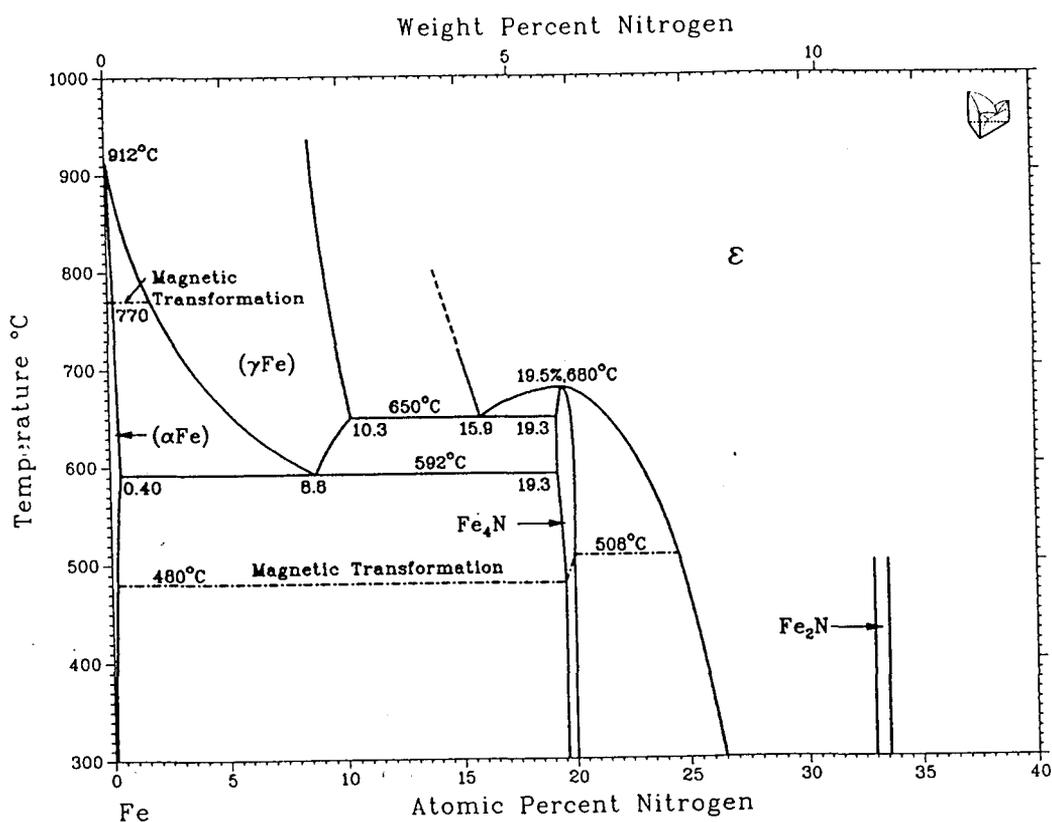


Fig. A1 - Diagramme des phases fer-azote /1/.
Phases diagramme of iron-nitrogen /1/.

1. Les Phases

1.1. Austenite (γ -FeN)

La structure de l'austénite est cubique à faces centrées et les atomes d'azote se trouvent distribués dans les sites octaédriques de cette structure /2-9/. La présence de l'azote dans ces sites entraîne une augmentation du paramètre de maille donné par /2,3,10,11/:

$$a_y = 0.3566 + 0.00080x_N (\pm 0.0002 \text{ nm}) \quad \text{A.1}$$

où x_N est donné par $\text{Fe}_{100}\text{N}_{x_N}$.

La Fig. A2 présente le spectre Mössbauer typique de cette phase. Nous observons que ce spectre, composé de doublets, correspond à un état paramagnétique des atomes de fer. Nous pouvons encore observer la présence d'un singlet et de deux doublets. La proximité entre le singlet et le pic 1 du doublet plus important entraîne une ambiguïté d'interprétation du spectre /5-9/. Des spectres traités par transformation de Fourier (FFT) semblent indiquer que les doublets ne sont pas symétriques (présence de texture) ce qui n'était pas pris en compte lors des dépouillements, Fig. A2. L'interprétation donnée par /5/ semble être plus cohérente puisque les valeurs de IS et de QS sont en accord avec les autres phases FeN.

1.2. Martensite (α' -Fe-N)

Comme dans le système fer-carbone, la trempe de l'austénite donne naissance à une martensite. La martensite fer-azote présente une structure tetragonale centrée métastable même à température ambiante puisqu'il s'agit de la diffusion d'hétérointerstitiels /2,3,11,12/. Cette structure tetragonale est due à une légère distorsion de la maille cause par une occupation sélective des sites O_z ce qui entraîne une contraction en x et y (a) et une dilatation en z (c).

Les variations des paramètres a et c avec la composition sont données en /2,3,10/:

$$\begin{aligned} a &= 0.28664 - (0.00019 \pm 0.00003)x_N \text{ (nm)} \\ c &= 0.28664 + (0.00263 \pm 0.00006)x_N \text{ (nm)} \end{aligned} \quad \text{A2}$$

où x_N représente la concentration en azote, voir A1.

Le spectre Mössbauer typique d'une martensite brute de trempe est donné par la Fig. A3. Sur ce spectre nous observons l'austénite résiduelle et les sextuplets caractéristiques de la martensite.

1.3. Martensite ($\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$)

Lors du vieillissement de la martensite ($\alpha'\text{-Fe-N}$) nous pouvons observer deux cinétiques de transformation différentes: la précipitation des phases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ et $\alpha\text{-Fe}$ si la température de vieillissement est plus grande que 473 K; la précipitation d'une phase intermédiaire avant la précipitation des phases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ et $\alpha\text{-Fe}$ appelée $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ /13/ si la température est inférieure à 473 K. Nous pouvons aussi observer la phase $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ lors du vieillissement des phases hexagonales pauvres en azote ($\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ $x \geq 4$) /14,15/. Ainsi la production massive de $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ne peut pas être obtenue sans que d'autres phases soient aussi ensemble /3,16/.

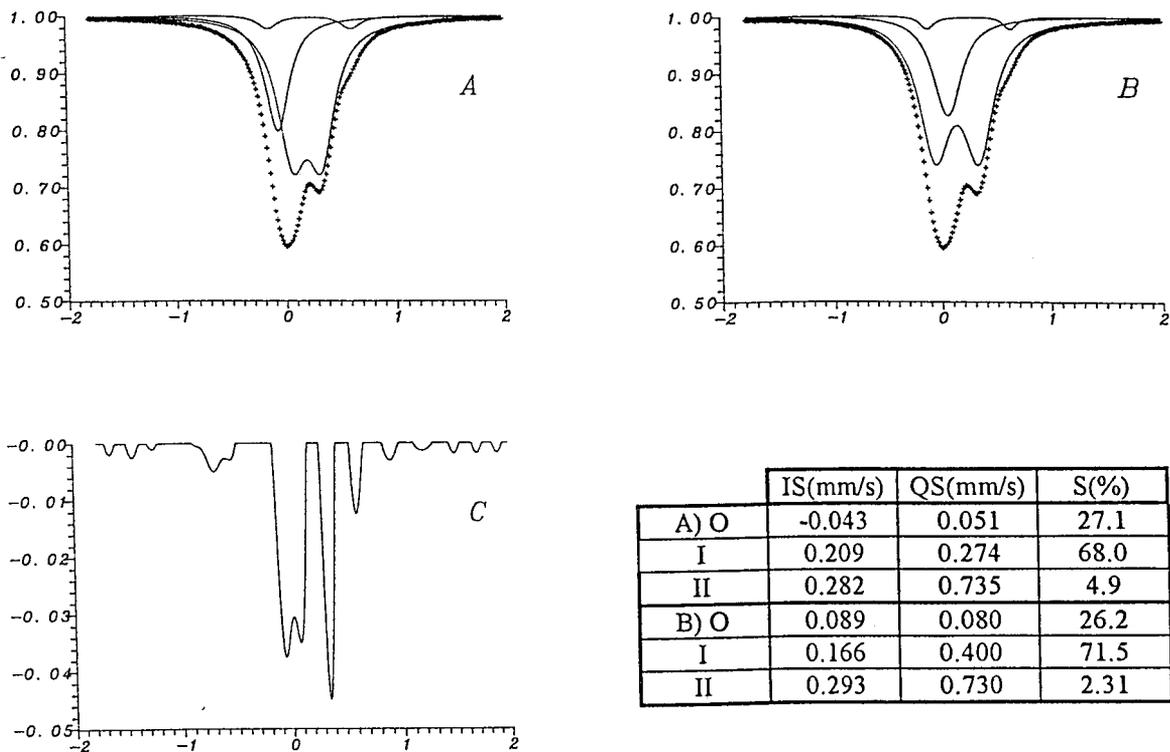
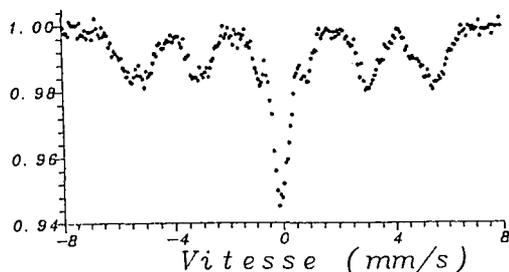
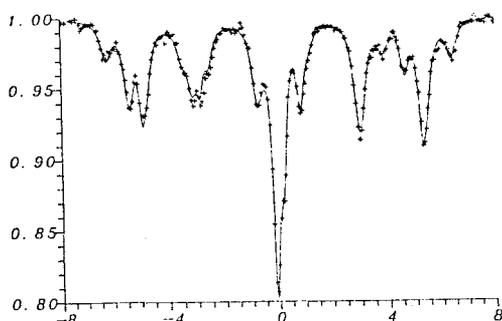


Fig. A2 - Le même spectre Mössbauer suivant différents dépouillements: J. Foct /5/ a); J. M. Génin /7/ et b); FFT c).
The same Mössbauer Spectrum with different adjusts: J. Foct /5/ a); J. M. Génin /7/ and b); FFT c).



	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Hi(T)	S(%)
O'	0.049	-0.051	36.32	17.9
O	0.033	0.108	34.19	20.4
I'	0.118	0.048	31.40	22.6
I	0.086	-0.116	29.33	10.4
γ -FeN	-0.023	0.289	***	28.7

Fig. A3 - Spectre et donnés Mössbauer d'une martensite Fe-N.
Mössbauer spectrum and data of Fe-N martensite.



	IS(mm/s)	QS(mm/s)	Hi(T)	S(%)
O'	0.125	-0.059	39.25	13.5
O	-0.007	0.003	33.37	24.8
I'	0.128	0.127	31.50	16.5
I	0.037	-0.208	29.43	16.0
γ -FeN	-0.006	0.282	***	29.2

Fig. A4 - Spectre et donnés Mössbauer de la phase α'' -Fe₁₆N₂.
Mössbauer spectrum and data of α'' -Fe₁₆N₂ phase.

Des efforts ont été fait pour l'obtention des échantillons 100% α'' -Fe₁₆N₂, dû à ses propriétés magnétiques /17,33/. Actuellement, ces échantillons ne peuvent être obtenus que par des méthodes de plasma /18,19/. La Fig. A4 présente le spectre et les donnés Mössbauer de cette phase. La première observation du grand moment magnétique de la phase α'' -Fe₁₆N₂ a été rapportée par /33/. Ce large moment magnétique reste encore un mystère car les calculs des structures de bande ne l'expliquent que partiellement /34,35/.

1.4. Nitruire (γ' -Fe₄N)

La structure du nitruire γ' -Fe₄N est cubique simple. Nous pouvons considerer cette structure comme un réseau cubique à faces centrées de fer avec l'insertion d'un atome d'azote au centre du cube. Le domaine de composition est étroit et varie entre 19.6 et 20.3 at% à 773 K /3/. Le paramètre cristallin est compris entre 0.3788 et 0.3803 nm. La Fig. A5 présente le spectre Mössbauer caractéristique de la phase γ' -Fe₄N.

La phase γ' -Fe₄N est ferromagnétique et pour la composition stoechiométrique la température de Curie vaut 761 K (T_c varie entre 754 et 781 K selon la concentration en azote) /20,21/. Une étude Mössbauer assisté par des calcule ab-initio (LMTO) a démontré que l'azote a un caractère électron-donneur ainsi que les atomes de fer qui se trouve aux sommets du cube /22/.

1.5. Nitruire (ϵ -Fe₂N...Fe_{5.6}N)

Le domaine de solubilité de cette phase s'étend de 15 à 33 at% d'azote. Les variations des paramètres de maille en fonction de la teneur en azote sont présentées par la Fig. A6. Les atomes d'azote sont disposés sur le réseau interstitiel suivant un principe d'éloignement maximum: deux atomes interstitiels dans un même plan de base toujours séparés par une distance du moins égale à $a\sqrt{3}$ et deux atomes à la verticale (axe c) séparés par une distance au moins égale à c , ce qui est cohérent avec la décroissance du rapport c/a avec x_N (1.633 pour $x_N \approx 0.25$ et 1.60 pour $x_N \approx 0.5$).

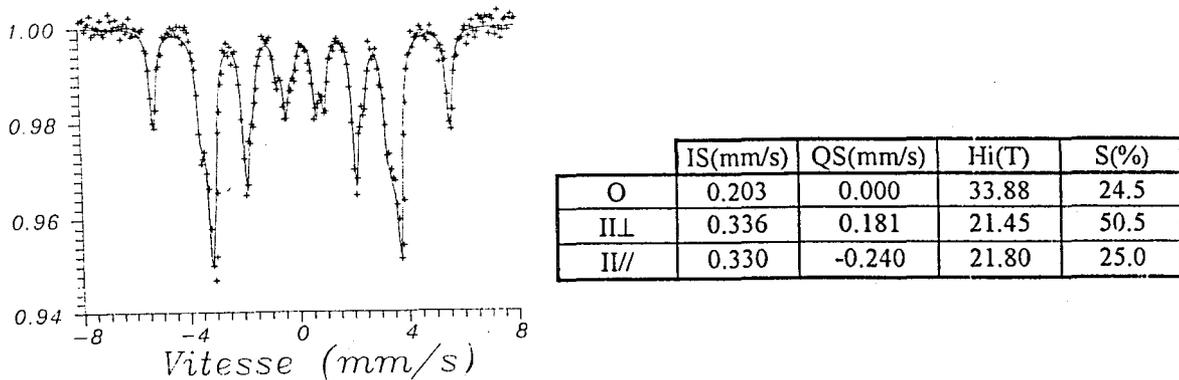


Fig. A5 - Spectre et donnés Mössbauer de la phase γ' -Fe₄N.
Mössbauer spectrum and data of γ' -Fe₄N phase.

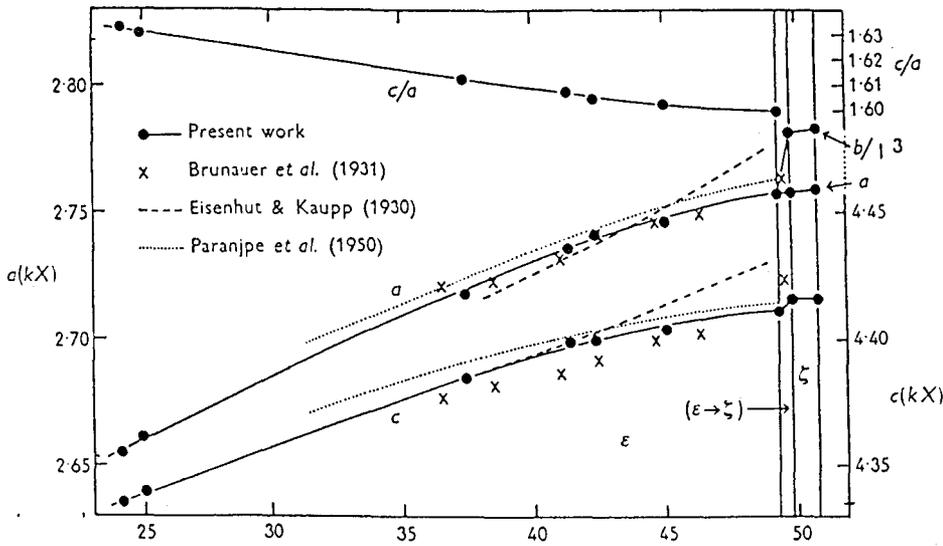


Fig. A6 - Dimension de la maille hexagonale /23/.
Dimension of hexagonal lattice /23/.

Les spectres Mössbauer de la phase hexagonale (ϵ) diffèrent avec différentes teneurs en azote allant du ferromagnétisme au paramagnétisme au fur et à mesure que la teneur en azote augmente.

1.6. Nitrure (ζ - Fe_2N)

Lorsque la teneur en azote atteint 33.2 et 33,33 at% la structure hexagonale devient orthorhombique /24/. La Fig. A7 présente le spectre et les données Mössbauer de cette phase. Brainbridge et al /25/ ont démontré que la phase ζ - Fe_2N reste paramagnétique même a 4.2K. Ce paramagnétisme pourrait être lié à la structure cristallographique, car /26/ affirme que se nitrure serait ferromagnétique s'il était amorphe. Les paramètres cristallographiques sont: $a=5.523$, $b=4.830$, $c=4.425$.

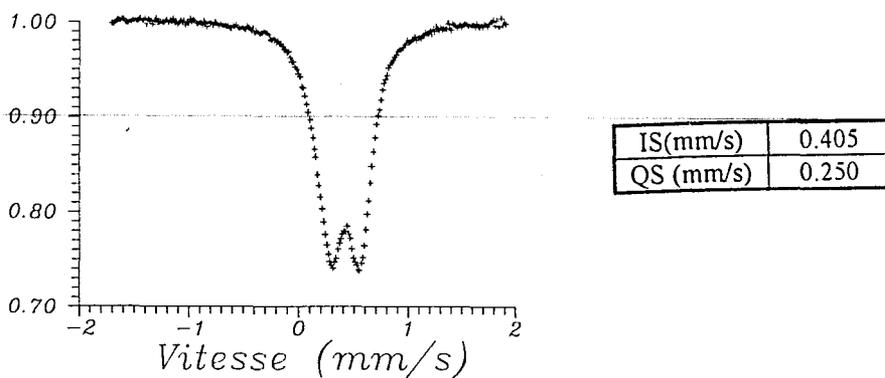


Fig. A7 - Spectre et données Mössbauer de la phase ζ - Fe_2N .
Mössbauer spectrum and data of ζ - Fe_2N phase.

1.7. Autres Nitrures

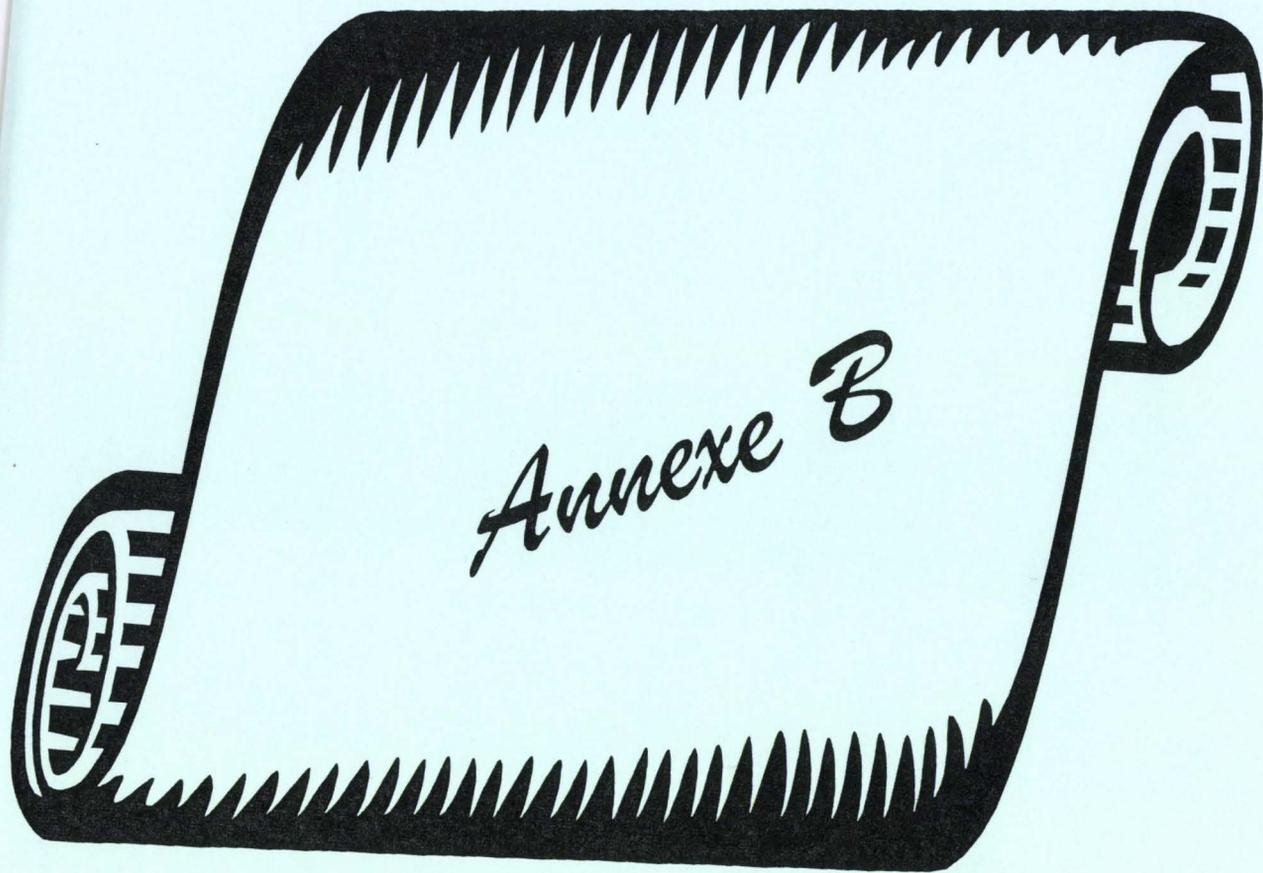
Plusieurs publications font mention à des phases plus riches en azote que la phase ζ -Fe₂N /26...32/. La majorité des ces publications présentent des nitrures riches en azote obtenus par pulvérisation du fer en état gazeux et déposition en substrat solide. Les publications /28...30, 32/ présentent ces nouvelles phases comme des phases cubiques appelées γ'' γ''' . Suivant /31/ il existerait des phases FeN, Fe₃N₂ et Fe₄N₃, dont les deux dernières seraient antisomorphes aux oxydes Fe₂O₃ et Fe₃O₄.

1.8. Bibliographie

- /1/ *Binary alloy Phase Diagrams*, Vol. 1, Ed. by T. B. Massalki, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker; ASM/NBS.
- /2/ A. Mastorakis; *Mise en Alliage Mécanique de Nitrures et de Solutions Solides à l'Azote*; Thèse de Doctorat, USTL Lille, 3 Juillet 1992.
- /3/ C. Cordier-Robert; *Influence des Elements Substitutionnels sur les Distributions d'Interstitiels et ...*; Thèse de Doctorat, USTL Lille, 13 Janvier 1989.
- /4/ J. Foct; *Etude des Distributions d'interstitiels et de leur Evolution dans les Solutions Solides Fer-Azote*; Thèse de Dostorat; Université Nancy I, 28 Juin 1973.
- /5/ J. Foct; Conditions Imposées aux Configurations d'Interstitiels dans l'Austenite Fer-Azote par les Résultats de Spectrométrie Mössbauer; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*; t.276, serie C, 1159-62, 1973.
- /6/ J. Foct, P. Rochegude and A. Hendry; *Acta Metallurgica et Materialia*, 36, 501, 1988.
- /7/ J. M. Genin; Discussion of "Low Temperature Ageing of Fe-N Austenite" by J. Foct, P. Rochegude and A. Hendry. II. Applications of Mössbauer Spectroscopy; *Scripta Metallurgica*; vol 23, 609-11, 1989.
- /8/ J. Foct, P. Rochegude and A. Hendry; Authors Response to Comments on: Low-Temperature Ageing of Fe-N Austenite; *Scripta Metallurgica*; vol 23, 613-5, 1989.
- /9/ I. Fall and J. M. R. Génin; Mössbauer Analysis of Fe-N Austenites; *Hyperfine Interactions*, 69, 513-6, 1991.
- /10/ L. Cheng, A. Böttger, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer; Lattice Parameters of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensite and Austenite; *Scripta Metallurgica et Materialia*; vol 24, 509-14, 1990.
- /11/ K. H. Jack; The Iron-Nitrogen System: The Preparation and the Crystal Structures of Nitrogen-Austenite (γ) and Nitrogen-Martensite (α'); *Proceedings of the Royal Society*, A, 208, 200-15, 1951.
- /12/ L. Cheng, N. M. van der Pers, A. Böttger, Th. H. de Keijser and E. J. Mittemeijer; Lattice Changes of Iron-Nitrogen Martensite on Ageing at Room Temperature; *Metallurgical Transactions*, 21A, 2857-67, 1990.
- /13/ K. H. Jack; The Occurence and the Crystal Structure of α' -iron nitride; A new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite; *Proceedings of Royal Society*; A 208, 216-24, 1951.

- /14/ P. Rochegude et J. Foct; Passage de la structure hexagonale compacte à la structure cubique à faces centrées dans les solutions solides fer-azote au voisinage de 25N pour 100Fe; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Paris*; t.298, Série II, 14, 583-6, 1984.
- /15/ P. Rochegude and J. Foct; The Transformation $\epsilon \rightarrow \alpha''$ in Iron-Nitrogen Solid Solutions Studied by Möbauer Spectrometry; *Physica Status Solidi (a)*, 88, 137-42, 1985.
- /16/ X. Bao and R. M. Metzger; Synthesis and Properties of α'' -Fe₁₆N₂ in Magnetic Particles; *38th Magnetism and Magnetic Materials Conference*; Minneapolis, MN 15-18 Nov. 1993.
- /17/ Y. Watanabe, H. Nozaki, M. Kato and A. Sato; Formation of Fe₁₆N₂ and Development of Magnetic Anisotropy in a Fe-N alloy; *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(12), 3161-6, 1991.
- /18/ A. Kano, N. S. Kazama, H. Fujimori and T. Takahashi; Metastable Fe nitrides with high B_s prepared by reactive sputtering; *Journal of Applied Physics*; 53(11), 8332-4, 1982.
- /19/ K. Nakajima, S. Okamoto and T. Okada; Formation of ferromagnetic iron nitrides in iron thin films by high-dose nitrogen ion implantation; *Journal of Applied Physics*, 65(11), 4357-61, 1989.
- /20/ R. Juza; Nitrides of Metals of the First Transition Series in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*; Emléus, H. J., Sharpe, A. G.; Academic Press; 9; 81-131, 1966.
- /21/ R. S. de Figueiredo; *Análise de Superfície em Aços Nitretados por Espectroscopia Mössbauer*; Dissertação MSc, UFSC Florianópolis SC Brazil, 1991.
- /22/ C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago and E. Z. da Silva; Mössbauer Studies and Electronic Structure of γ' -Fe₄N; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 111, 95-104, 1992.
- /23/ K. H. Jack; The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ϵ -Phase Iron Nitrides; *Acta Crystallographica*, 5, 404-11, 1952.
- /24/ K. H. Jack; Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe₄N and Fe₂N; *Proceedings of Royal Society*, A195, 34-40, 1947.
- /25/ J. Brainbridge, D. A. Channing, W. H. Whitlow, J. Pendlebury; A Mössbauer and X-Ray Investigation of ζ -Fe₂N; *Journal of Physics Chemistry Solids*, 34, 1579-86, 1973.
- /26/ P. A. Albert, N. D. Heiman, R. I. Potter and R. L. White; Amorphous Magnetic Films and a Method of Making Such Films; *European Patent Application*, European Patent Office, EP 0 008 328 A1, Appl. Num: 79102003.8, 18.06.79, 1979.
- /27/ R. S. Figueiredo and V. Drago; Mössbauer Study About Iron Nitrides Formation in Ion-Nitriding Processes at Low Temperatures; *Solid State Communications*, 80, 9, 757-60, 1991.
- /28/ A. Ouedennaoua, E. Bauer-Grosse, M. Foos et C. Frantz; Formation d'un nitrure metastable FeN de Structure NaCl par pulverization cathodique; *Scripta Metallurgica*, 19, 1503-6, 1985.
- /29/ E. Bauer-Grosse, C. Frantz and G. Le Caer; New nitrides and carbides formed by sputtering; *International Conference on High Nitrogen Steels «HNS»*, Lille, France, May 18-20, 310-2, 1988.
- /30/ H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi and F. Kanamaru; ⁵⁷Fe Mössbauer Study of FeN_x (X=0.25~0.91) Alloys; *Hyperfine Interactions*, 69, 455-8, 1991.
- /31/ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*; 8 auflage, Teil B - Lieferung 1; Verlag Chemie, Berlin, 153-6, 1929.
- /32/ V. Drago and R. S. de Figueiredo; à paraître.

- /33/ T. K. Kim and M. Takahashi; New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment; *Applied Physics Letters*, 20 (12), 492-4, 1972.
- /34/ J. M. D. Coey, K. O'Donnell, Q. Qinian, E. Touchais and K. H. Jack; The Magnetization of α "-Fe₁₆N₂; *Journal Physics: Condensed Matter*, 6, L23-8, 1994.
- /35/ J. M. D. Coey and K. O'Donnell; Metastable Iron Nitrides; *ISMANAM 94*, Grenoble-France, 1994.



Annexe B

ANNEXE B

METHODES EXPERIMENTALES

Obtention des Nitrures

Les poudres de Fe, Co, Cu, Ag, Au, Mn, Ni et Sn avec une pureté de l'ordre de 99.95% et une taille moyenne entre 50 et 100 μm sont des produits commerciaux. Les feuilles de fer ont été laminées au laboratoire à partir de morceaux de fer armco jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 20 μm .

Les poudres et les feuilles de nitrures de fer ont été obtenues par nitruration gazeuse en four tubulaire par une méthode classique bien connue. Cette méthode consiste à bien régler trois paramètres à savoir: La température, le débit de NH_3 et le débit de H_2 , afin d'obtenir la phase désirée (teneur en azote) /1...5/. Suivant la vitesse de refroidissement nécessaire deux géométries de four différentes, horizontale et verticale, ont été employées. La première de ces géométries permet l'obtention d'échantillons trempés à l'eau salée, tandis que la deuxième, ne possédant pas un système de refroidissement, apporte à l'échantillon un taux de refroidissement lent d'environ 30 minutes.

Ces échantillons sont alors caractérisés par les méthodes de Rayons-X et de Mössbauer avant d'être broyés ou mélangés à d'autres poudres métalliques. Les mélanges des poudres sont contrôlés par balance avec une précision de $\pm 0.0005\text{g}$ et la masse totale du mélange est de $2.0000 \pm 0.0005\text{g}$.

Ensuite ces poudres ont été broyées dans un broyeur SPEX 8000 où des mortiers en acier 36NCD16 et des billes en acier roulement ont été utilisés. Les mortiers sont hermétiquement fermés sous atmosphère de azote afin d'interdire l'oxydation de l'échantillon. Pour toutes les expériences il a été utilisé un rapport entre la masse des billes et la masse de poudre de 10:1. Les billes, en nombre de deux, avaient 10g environ chacune, ce qui correspond à l'utilisation de 2g de poudre pour maintenir le rapport.

Pour les nitrures de fer broyés avec le fer métallique, des temps de broyage de l'ordre de 16 heures correspondaient déjà à l'homogénéisation du mélange /6/. Il a été observé également que pour les mélanges comportant deux métaux différents le temps de broyage devait être augmenté à

64 heures pour atteindre l'homogénéisation /7/. Ainsi, les échantillons ont été broyés pendant 16 heures pour les mélanges Fe+Fe_xN et 64 heures pour les mélanges M+Fe+Fe_xN. Pour minimiser les effets de la montée de la température dans le mortier, les poudres ont été broyées par périodes d'1 heure avec un intervalle de repos de 0.5 heures.

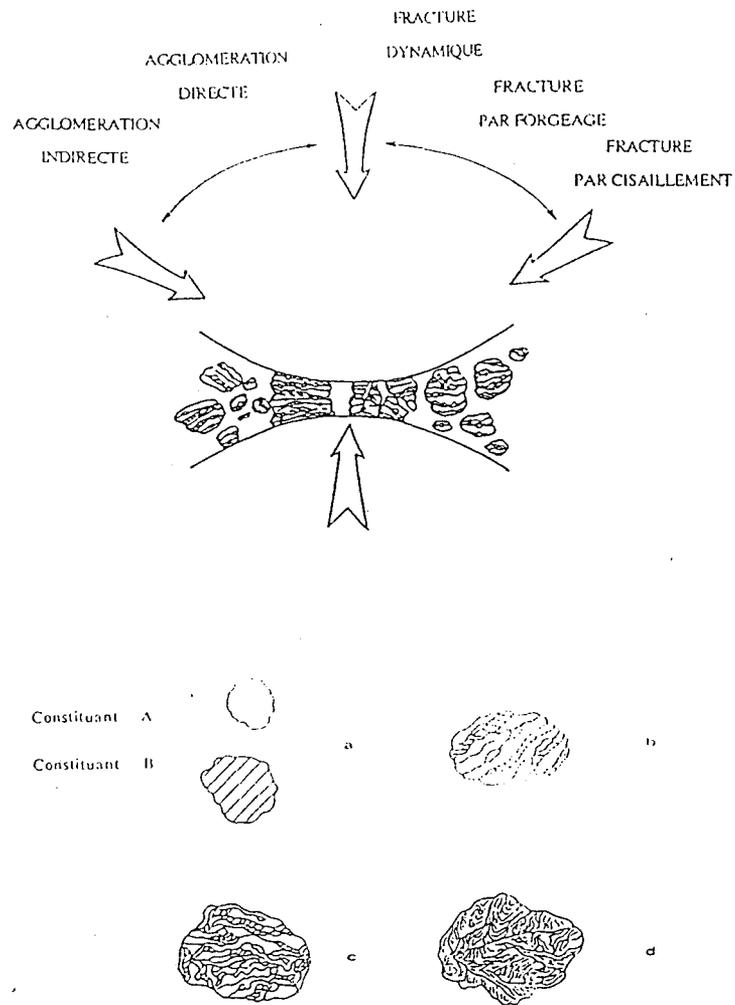


Fig. B.1 - Les différents modes de fracture et d'agglomération lors d'une collision « bille-poudre-bille ». The different modes of fracture and agglomeration in « ball-powder-ball » collision /1/.

Ces poudres ont été ensuite caractérisées par les méthodes de Rayons-X et Mössbauer et éventuellement vieilles en four tubulaire ou encore renitrurées en utilisant le procédé décrit en haut.

Comme décrit en /8/ les chocs dans les broyeurs SPEX correspond à des pressions de l'ordre de 50MPa et les températures locales lors de chocs de l'ordre de 770K /9/ pendant quelques millisecondes. La Fig. B.1 présente un choc bille-poudre-bille et les étapes lors d'un broyage.

Méthodes de Caractérisation

Diffraction des Rayons-X

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction de Rayons-X dans un appareil Siemens D500 du type Bragg-Bretano. En raison de la taille des particules broyées nous avons utilisé des pas de 0.02° pour la valeur de 2θ avec un temps d'attente d'environ 6~16 seconds, 2θ initial a été fixé en 35° et 2θ final a été fixé en 120° . Pour ces analyses 0.1g de poudre a été utilisés à la fois.

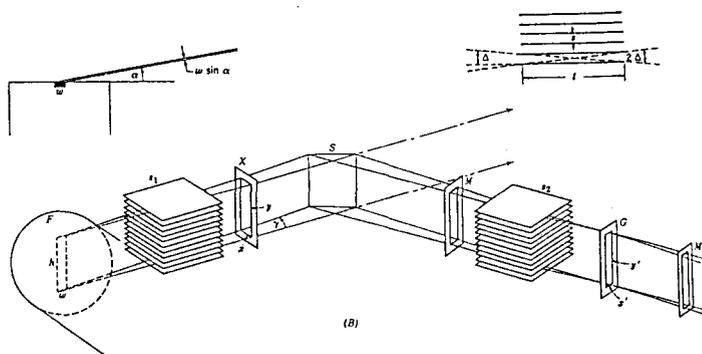


Fig. 5-4. (A) Optical arrangement used in early x-ray diffractometers. (B) Present-day optical arrangement with a "line" x-ray source and Soller slits to limit axial divergence.

Fig. B.2 - Arrangement optique pour les diffractogrammes de Rayons-X. Optical arrangement used in X-Ray diffractometer /10/.

La Fig. B.2 présente un schéma de la géométrie utilisée pour les diffractions de Rayons-X.

Les diffractogrammes de Rayons-X ont été dépouillés par la méthode de Rietveld /11/, nous avons utilisé pour cela le logiciel FULLPROF. Cela a permis, pour certains cas, la détermination de la taille apparente des grains et la déformation résiduelle (strain) des poudres broyées. Par

ailleurs, les logiciels MAPLE V v2, EASY-PLOT et GRAPHER ont été utilisés pour obtenir des renseignements complémentaires. D'autres petits logiciels ont été faits au laboratoire en utilisant TURBO PASCAL pour des analyses complémentaires et la conversion des fichiers.

Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer en transmission ont été obtenus sur des échantillons en forme de poudres et de feuilles contenant du fer. Pour les échantillons en poudre les mêmes quantités que pour le Rayon-X, soit 0.1g dispersés sur 2.25cm² ont été utilisées. Cette constance donnée à la masse et à la surface de l'échantillon donne une idée approximative des variations sur le facteur f.

L'équipement Mössbauer est représenté sur la Fig. B.3. Ce montage permet d'obtenir des spectres entre 78K et la température ambiante. L'utilisation d'une onde triangulaire pour l'excitation du vibreur et 1024 canaux pour le MCS, a donné, après « pliage », un spectre à 512 canaux.

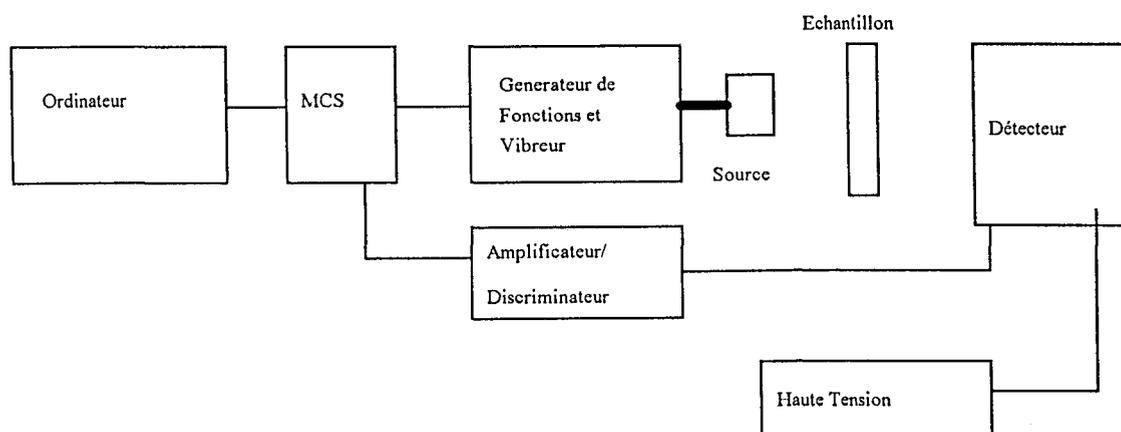
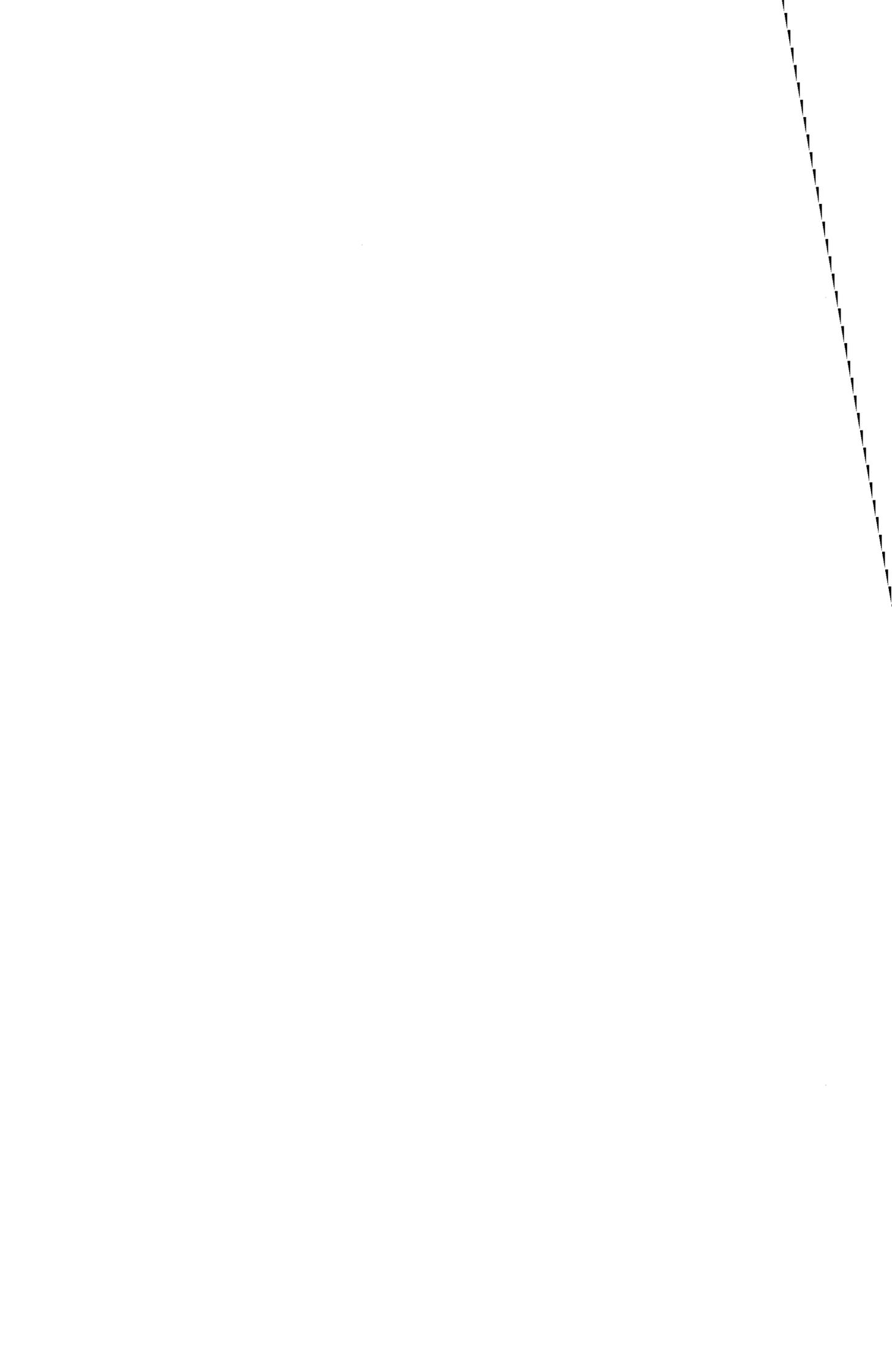


Fig. B.3 - Schéma du Spectromètre Mössbauer.
Schematic Mössbauer Spectrometer.

Ces spectres ont été enregistrés par un ordinateur PS et dépouillés ensuite en utilisant le logiciel NORMOS pour la plupart des cas. Par ailleurs quelques spectres ont été analysés par transformation de Fourier avec le logiciel MAPLE V v2 et d'autres petits logiciel fait en TURBO PASCAL. Pour la production des figures le logiciel GRAPHER a été utilisé.

Bibliographie

- /1/ A. Mastorakis; *Mise en Alliage Mécanique de Nitrures et Solutions Solides à l'Azote*; Thèse USTL, Lille, 3 Juillet 1992.
- /2/ C. Cordier-Robert; *Influence des Elements Substitutionnels sur...*; Thèse, USTL, Lille, 13 Janvier 1989.
- /3/ P. Roehgude; *Metastabilité et Equilibre de Solutions Solides à l'Azote Etudies par Spectrometrie Mössbauer*; Thèse, USTL, Lille, 21 Avril 1986.
- /4/ P. Roehgude and J. Foct; The transformation $\epsilon \rightarrow \alpha''$ in Iron-Nitrogen Solid Solutions Studied by Mössbauer Spectrometry; *Physica Status Solide*, 88(a), 137-42, 1985.
- /5/ J. Foct et P. Roehgude; Origine des redistributions d'interstitiels dans Fe-N, discutée à partir de l'effet Doppler du second ordre; *Comptes Rendus Académie Sciences*, T304, 20, 1217-20, 1987.
- /6/ J. Foct and R. S. de Figueiredo; Mössbauer Study of Phase Transformation Induced by Mechanosynthesis in Fe₄N Nitrides; *Nanostructured Materials*, 4(6), 685-97, 1994.
- /7/ J. Foct and R. S. de Figueiredo; à paraître.
- /8/ D. R. Maurice and T. H. Courtney; The Physics of Mechanical Alloying: A First Report; *Metallurgical Transactions*, 21A, 289-303, 1990.
- /9/ S. Benjamin; Fundamentals of Mechanical Alloying; *Materials Science Forum*, 88-90, 1-18, 1992.
- /10/ H.P. Klug and L.E. Alexander; *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, 1974.
- /11/ *The Rietveld Method*; ed. R.A. Young, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.





ANNEXE C

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

C.1 - Introduction

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'émission et l'absorption résonante nucléaire des photons gamma ayant une gamme d'énergie élargie par l'effet Doppler. Cela nous permet de connaître l'état nucléaire de l'atome étudié. Les caractéristiques nucléaires sont liées ensuite à des propriétés magnétiques, chimiques et d'environnements de l'atome.

Cette annexe ne présentera qu'une légère vue d'ensemble de la spectroscopie Mössbauer, des renseignements complémentaires pouvant être trouvés dans la littérature mentionnée à la fin de l'annexe.

Comme chaque atome possède une énergie de transition nucléaire caractéristique et qu'ils se trouvent normalement éloignés les uns des autres, une source de rayons gamma ne peut servir qu'à l'étude d'un seul type d'atome. Ainsi, la source de ^{57}Co , par élargissement Doppler ne sert qu'à étudier les atomes de fer.

Le lien entre les propriétés nucléaires et atomiques¹ est défini par une série de données obtenues sur les spectres. Ces données sont liées à la densité des électrons s au noyau, à la symétrie du noyau (écart à la sphéricité), au moment magnétique nucléaire, à l'énergie de recul, à la vitesse de relaxation du spin des électrons de valence et du noyau (si c'est le cas), à la vitesse et à l'angle (amplitude) de relaxation magnétique, au superparamagnétisme, à la vitesse de relaxation superparamagnétique, à l'anisotropie de l'énergie de recul et aux effets de texture (cristallographique et magnétique).

L'élargissement Doppler est obtenu en plaçant la source sur un vibreur excité par un signal connu et synchronisé au détecteur de radiation, à partir de quoi nous pouvons construire un graphique du taux de radiation en fonction de la vitesse de la source, appelé spectre Mössbauer.

C.2 - Le Facteur Lamb-Mössbauer ou Facteur f

Dans un solide l'atome est lié aux atomes voisins comme que par des "ressorts". Cela réduit l'énergie de recul de l'atome à des niveaux négligeable face à l'énergie du rayon gamma. Néanmoins, la fraction d'atomes qui fait la transition ayant une vitesse différente de zéro est loin d'être nulle. Dans tous les solides il y a des phonons, et cela même à 0 K dû au principe

¹ Nous appelons ici « propriétés atomiques » l'ensemble des propriétés chimiques, magnétiques et d'environnement locales.

d'exclusion de Pauli. Le facteur f représente la fraction d'atomes qui peut faire la transition Mössbauer avec "énergie de phonon zéro". L'expression pour le facteur f est:

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\} \quad \text{C.1}$$

où E_R est l'énergie de recul de l'atome, k est le constant de Boltzmann, θ_D est la température de Debye et T est la température.

L'expression exacte pour la dépendance du facteur f en fonction de la température doit prendre en considération un modèle pour les vibrations du réseau et les anisotropies possibles que ces vibrations peuvent avoir. Ainsi:

$$f = \exp \left\{ -\frac{E_\gamma \langle x_j^2 \rangle}{(\hbar c)^2} \right\} \quad \text{C.2}$$

où

$$\langle x_j^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{km\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad \text{C.3}$$

ou

$$\langle x_j^2 \rangle = \left[\langle x_x^2 \rangle \cos^2 \phi + \langle x_y^2 \rangle \sin^2 \phi \right] \sin^2 \theta + \langle x_z^2 \rangle \cos^2 \theta \quad \text{C.4}$$

prévoit une anisotropie possible (dépendance angulaire) du facteur f . Toutefois les anisotropies de ce facteur ne sont pas très abondantes pour les métaux, où les atomes sont fortement liés aux voisins et la dépendance angulaire n'est pas suffisamment grande pour être mesurée par spectroscopie Mössbauer. Cette dépendance angulaire peut entraîner au spectre Mössbauer des asymétries appelées Effet Goldanskii-Karyagin.

C.3 - Le Déplacement Isomérique (IS)

L'énergie de transition nucléaire dépend de la densité des électrons s dans le noyau atomique, cette densité est liée à la nature de la liaison chimique. Le changement de la valeur de vitesse pour laquelle il y a l'absorption résonante est donné par:

$$IS = v = \left(\frac{c}{E_\gamma} \right) \delta \quad \text{C.5}$$

où

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left(\left| \Psi_s(0)_{\text{abs}} \right|^2 - \left| \Psi_s(0)_{\text{sour}} \right|^2 \right) \quad \text{C.6}$$

Remarquez que la valeur du déplacement isomérique dépend de la source utilisée. Par une question de commodité nous normalisons le IS par rapport au fer alpha, soit, tout atome de fer ayant la même densité d'électrons s au noyau aura IS nul. Notre formule devient ainsi:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_{\text{abs}}|^2 - |\Psi_s(0)_{\alpha\text{Fe}}|^2 \right) \quad \text{C.7}$$

où δR représente le changement de taille du noyau lors de la transition, R est le rayon du noyau, Z le numéro atomique, e la charge électronique et $\Psi_s(0)_{\text{abs}}$ et $\Psi_s(0)_{\alpha\text{Fe}}$ sont les fonctions d'onde pour les électrons s en zéro pour l'absorbeur et le fer alpha respectivement. Cette expression pour le déplacement isomérique est valable si la source et l'échantillon sont à la même température, dans le cas contraire nous trouverons une contribution au IS due au déplacement Doppler de second ordre et

$$IS(T_{\text{abs}} \neq T_{\text{sour}}) \cong IS(T_{\text{abs}} = T_{\text{sour}}) \left(1 + \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right) \quad \text{C.8}$$

où

$$\langle v^2 \rangle = \frac{9k\theta_D}{m} \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad \text{C.9}$$

Comme nous pouvons l'observer le IS est inversement proportionnel à la densité des électrons s dans le noyau et un accroissement de la valeur du IS peut donc signifier une perte d'électrons s et ou un gain d'électrons p , d ou f . De même un décroissement de la valeur du IS peut signifier un gain d'électrons s ou une perte d'électrons p , d ou f .

C.4 - Effet Quadrupolaire (QS)

Lors de l'échange électronique entre les atomes voisins le nuage électronique est déformé en fonction de la symétrie du site en question et la quantité de charge échangée. Le noyau atomique est lui aussi déformé. Cette déformation ainsi générée engendrera un quadrupole électrique appliqué au noyau, c'est ce qui donne lieu à une levée partielle de la dégénérescence. Cela correspond, pour le cas du fer (transition $3/2 \leftrightarrow 1/2$), à l'apparition de deux niveaux énergétiques. La mesure du moment quadrupolaire correspond à la mesure de la déviation de la symétrie sphérique de la charge nucléaire et est exprimée par

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad \text{C.10}$$

où e est la charge du proton et ρ est la densité de charge dans l'élément de volume $d\tau$ à une distance r du centre du noyau, faisant un angle θ avec l'axe du spin nucléaire. Le Q est d'environ 1 barn (10^{-28} m^2) et le signe de Q ne peut être déterminé qu'en présence d'un champ magnétique. Le signe positif correspond à un noyau allongé et le signe négatif à un noyau aplati.

Le spectre Mössbauer d'un échantillon non magnétique en présence d'un effet quadrupolaire est un doublet qui présente une distance entre pics de

$$\Delta(\text{mm/s}) = \frac{1}{2} (e^2 q Q) \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad \text{C.11}$$

où

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad \text{C.12}$$

et

$$q = \frac{V_{zz}}{e} = -\frac{(1-R)}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi^* \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \Psi d\tau \quad \text{C.13}$$

(1-R) est une quantité empirique plus petite que l'unité appelée "Facteur de blindage de Sternheimer" et représente la polarisation opposée des électrons internes. Un excès d'électrons suivant l'axe z (occupant p_z , d_{z^2} , d_{xz} ou d_{yz}) donne comme résultat un q négatif, alors qu'un excès d'électrons sur le plan xy (p_x , p_y , d_{xy} ou $d_{x^2-y^2}$) donne un q positif. De la symétrie sphérique des électrons s résulte un gradient de champ électrique nul. La valeur de $\langle r^{-3} \rangle$ est beaucoup plus petite pour les électrons $4p$ que pour les électrons $3p$, ce qui est aussi valable pour les électrons $3d$. Un atome peut présenter un effet quadrupolaire tout en ayant une symétrie électronique sphérique, l'origine de cet effet est due à une contribution du réseau. La distinction entre les contributions dues à des électrons de valence et celles du réseau n'est pas claire, mais il est supposé que la contribution du réseau soit petite face à la contribution des électrons de valence.

C.5 - Champ Magnétique Hyperfin (H).

Si le spin nucléaire I est plus grand que zéro le noyau présente un moment magnétique μ . L'interaction entre μ et la densité de flux magnétique de B est donnée par:

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot B = -g\mu_N I \cdot B \quad \text{C.14}$$

où μ_N est le magnéton nucléaire ($eh/4\pi m_p = 5.04929E-27 \text{ Am}^2$ ou J/T) et le facteur nucléaire g vaut $\mu/(I\mu_N)$. La résolution de cet Hamiltonien conduit à:

$$E_m = -\frac{\mu B}{I} m_z = -g\mu_N B m_z \quad \text{C.15}$$

Comme nous pouvons l'observer, la présence d'un champ magnétique enlève complètement la dégénérescence énergétique ce qui crée des sous-niveaux équi-espacés de $\mu B/I$.

Le champ magnétique mesuré peut être écrit comme la somme de plusieurs contributions:

$$H = H_{\text{ext}} + H_{\text{FC}} + H_{\text{orb}} + H_{\text{dip}} \quad \text{C.16}$$

où H_{ext} est le champ magnétique externe appliqué et H_{FC} est l'interaction hyperfine (Contact de Fermi) d'où s'en suit:

$$H_{\text{FC}} = -\frac{8}{3}\pi\gamma_N \left[|\Psi_s^\uparrow(0)|^2 - |\Psi_s^\downarrow(0)|^2 \right] \quad \text{C.17}$$

soit, proportionnel à la différence des électrons s *up* et *down* dans le noyau, γ_N est le rayon gyromagnétique nucléaire. Les autres contributions sont: orbital (petite pour les métaux $3d$) et dipolaire (nulle pour la symétrie cubique), respectivement.

Très souvent les échantillons présentent des effets combinés Magnétiques + Quadrupolaires, et l'équation C.14 ne peut être résolue que par une méthode numérique. Si l'effet quadrupolaire est petit face au champ magnétique, nous pouvons appliquer la théorie de la perturbation de premier ordre et:

$$E_{QM} = -g\mu_N B m_z + (-1)^{|m_z|+\frac{1}{2}} \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad C.18$$

θ est l'angle entre l'axe magnétique et le plus grand axe du tenseur de gradient de champ électrique.

C.6 - Intensités des Pics

L'aire du spectre est influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels: épaisseur de l'échantillon, le facteur f , la concentration de l'isotope étudié, etc... A part ça, nous pouvons regarder l'intensité (aire) d'un pic par rapport à un autre.

Dans un spectre Mössbauer à plusieurs souspectres l'aire globale de chaque sous-spectre est liée au facteur f de chaque environnement et aussi à l'abondance de ces environnements., Une fois connue le rapport des facteurs f de chaque environnement, il est possible donc doser les quantités atomiques relatives respectives.

En outre, sur un souspectre présentant des effets quadrupolaires et/ou magnétiques les rapports des aires entre les pics d'un même sous-spectre peuvent aussi apporter des renseignements. Pour le cas d'un échantillon non magnétique en présence d'un gradient de champ électrique, le rapport entre les deux pics indique l'orientation préférentielle (texture) de l'axe du gradient de champ électrique.

Dans ces cas le rapport des aires des pics représente les probabilités des transitions $3/2 \leftrightarrow 1/2$ et $1/2 \leftrightarrow 1/2$ et l'on peut écrire:

$$P(3/2 \leftrightarrow 1/2) = \frac{3}{2}(1 + \cos^2 \theta) \quad C.19$$

$$P(1/2 \leftrightarrow 1/2) = \frac{1}{2}(5 - 3 \cos^2 \theta) \quad C.20$$

Donc, si $\theta = 0$ (l'angle entre le rayon gamma et l'axe du gradient de champ électrique) $I_{3/2}/I_{1/2} = 3$ et si $\theta = \pi/2$ $I_{3/2}/I_{1/2} = 0.6$. Pour un θ quelconque l'intervalle entre θ et $\theta+d\theta$ est intégré et:

$$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = \frac{\int_{\theta_2}^{\theta_1} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_{\theta_2}^{\theta_1} (\frac{5}{3} - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \quad C.21$$

Pour des échantillons qui présentent des interactions magnétiques nucléaires (dipôle magnétique) la dépendance angulaire se fait entre la direction du photon gamma et \mathbf{B} . Il est possible d'écrire

$$\begin{cases} P(\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}) = \sin^2 \theta \\ P(\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \mp \frac{1}{2}) = \frac{1}{4}(1 + \cos^2 \theta) \\ P(\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) \end{cases} \quad \text{C.22}$$

Cette dépendance angulaire conduit à un spectre magnétique d'intensités 3;X;1;1;X;3. Si les domaines magnétiques sont placés au hasard dans l'échantillon, l'intégration pour tous les θ allant de 0 à $\pi/2$ correspond à un spectre d'intensités 3;2;1;1;2;3.

Des textures magnétiques peuvent être induites par des textures cristallographiques par l'intermédiaire des énergies d'anisotropie magnétique.

C.7 - Sauts Electroniques et Diffusion Atomique.

Jusqu'ici il était question d'aborder le cas des atomes fixés sur des sites bien déterminés et possédant des structures électroniques statiques. Si ce n'est pas le cas, des effets dynamiques peuvent se produire. Dans les deux cas cependant (diffusion et sauts électroniques), le spectre Mössbauer obtenu dépend du temps de résidence (repos) de l'électron ou de l'atome.

Pour un électron de valence qui saute entre deux atomes Mössbauer, on observe d'abord deux spectres différents quand le temps de résidence est grand en comparaison avec le temps de précession de Larmor. Au fur et à mesure que le temps de résidence décroît les deux spectres convergent vers un seul spectre positionné au centre gravitationnel de l'ensemble. Le temps de résidence dépend de la température et est donné par:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad \text{C.23}$$

où E représente l'énergie d'activation du saut électronique.

En ce qui concerne la diffusion des atomes Mössbauer, qui sautent d'un site à un autre site identique (auto-diffusion), l'effet produit consiste d'un accroissement de la largeur du pic d'une valeur $\Delta\Gamma$ donnée par:

$$\Delta\Gamma = \frac{2\hbar}{\tau} \quad \text{C.24}$$

Cette expression peut être liée au coefficient d'auto-diffusion

$$D = \frac{l^2}{6\tau} \quad \text{C.25}$$

Pour les cas des atomes (substitutionnels ou interstitiels, Mössbauer ou non) sautant entre des sites non équivalents, la théorie devient lourde et parfois difficile à résoudre, surtout s'il y a un changement de phase. Cependant ces problèmes ne seront pas traités ici, d'autant plus qu'il s'agit d'un travail sur des matériaux métastables.

C.8 - Relaxation Paramagnétique.

Le problème du spin nucléaire (Effet Zeeman Nucléaire) a été abordé dans un premier lieu. La levée de la dégénérescence des niveaux nucléaires dépend de l'existence d'un spin nucléaire I non nul. L'existence de ce spin non nul est liée quant à elle à l'existence d'un moment magnétique nucléaire. Pour un échantillon paramagnétique la direction du spin atomique n'est pas fixée et la valeur moyenne $\langle I \rangle$ est nulle. Par contre, si la vitesse de précession du spin nucléaire est vraiment petite pour le spectromètre Mössbauer le système peut paraître statique. Le spectre obtenu correspond à celui d'un échantillon magnétique. La valeur obtenue pour H est normalement petite.

Il y a trois types différents de relaxation paramagnétique:

-Spin-Réseau. Basée sur des transferts d'énergie entre le réseau et le spin par des phonons. Dans ce type de relaxation, plus la valeur de $\langle L \rangle$ est grande, plus la relaxation sera rapide. Comme cela est basé sur les phonons la relaxation sera de plus en plus lente avec la décroissance de la température.

-Spin-Spin. Basée sur l'échange de la direction de spin entre deux ions voisins. Dans ce type de relaxation le temps de précession dépend de la concentration et de la distance entre ions voisins, plus la distance entre ions est grande, plus la relaxation sera lente.

-Spin-Spin'. Le même type que le précédemment, mais les ions ont des valeurs de spin différentes.

C.9 - Superparamagnétisme et Relaxation Magnétique.

Pour des petites particules d'un matériau magnétiquement ordonné, il y a une taille critique telle (typiquement quelques dizaines de nanomètres) que toute particule plus petite présentera un seul domaine magnétique. Cela parce que, pour toute particule plus petite que la taille critique, la décroissance du niveaux d'énergie magnétique obtenu par l'apparition d'un nouveau domaine est plus petite que la croissance de ce même niveau dû à la création de la paroi du domaine.

Dans chaque particule des interactions d'échange mènent à des accouplements entre les spins des ions voisins, cela résulte en ferromagnétisme, ferrimagnétisme, antiferromagnétisme, asperomagnétisme, speromagnétisme et etc... Dans tous les cas, l'orientation relative des spin est déterminée, mais l'orientation du spin total peut changer indépendamment des changements dans l'énergie d'échange. D'autres interactions mènent à une dépendance de l'énergie magnétique totale en fonction de la direction du spin du système. Direction facile, est donc la direction pour laquelle l'énergie magnétique est la plus faible (minimum). Ces directions sont séparées par des barrières d'énergie (anisotropie). Les interactions anisotropiques peuvent être classées en:

- a) Magnétocristalline
- b) de Forme.

- c) de Stress.
- d) d'Interaction.
- e) d'Echange.
- f) de Surface.
- g) Magnétique Induite.

L'anisotropie magnétique observée est en général due à la contribution de plusieurs effets. Les magnitudes des différentes anisotropies changent lorsque changent la taille et la forme des particules. La Fig. C.1 présente quelques valeurs typiques pour les constantes anisotropiques (K). Sur l'abscisse sont représentés les modules de K et sur l'ordonnée de différents matériaux et conditions (taille, contrainte, asymétrie et etc...). Pour l'anisotropie de forme et d'interaction, la valeur de 1724 G a été utilisée pour la magnétisation.

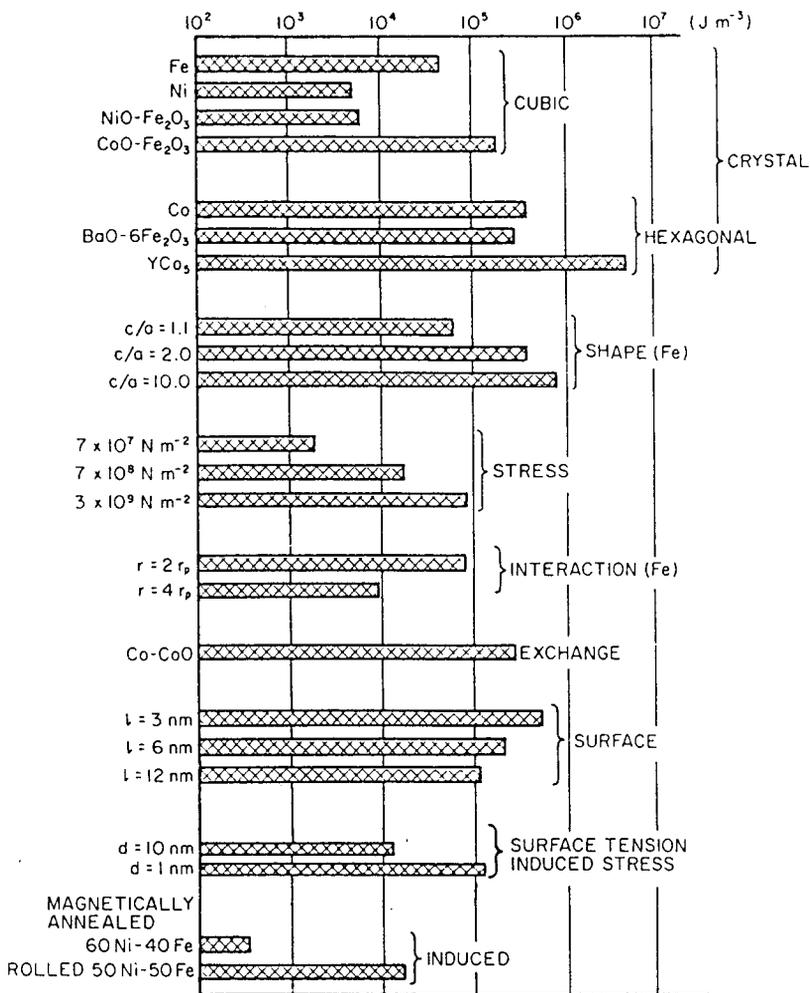


Fig. C.1 - Magnitudes des énergies des constantes anisotropiques. *Magnitudes of anisotropy energy constants.*

Ces valeurs d'anisotropie vont jouer un rôle très importants dans la spectroscopie Mössbauer lors de l'investigation des micro- ou nanocristallins aussi bien que des petites particules amorphes.

Si le système étudié se trouve en l'absence de champs magnétiques externes, il présentera un ordre magnétique suivant son axe facile de magnétisation. Par contre les énergies d'anisotropie magnétique décroissent avec la réduction de la taille du système (particule), et quand l'énergie d'anisotropie devient comparable à l'énergie thermique ($\approx < 10kT$), le système peut relaxer. La direction de magnétisation n'est plus fixée suivant l'axe facile, mais flotte au hasard. Ces flottement peuvent être classés selon deux catégories

différentes. D'une part de petits flottements autour de la position de l'axe facile, appelés excitation magnétique collective, et d'autre part des flottements plus importants entre les différentes positions des axes faciles, appelés relaxation superparamagnétique.

Si le temps de relaxation superparamagnétique est petit face au temps de résolution de l'équipement expérimental utilisé l'échantillon présentera des caractéristiques paramagnétiques. Ainsi il est possible de définir une température de blocage (T_B) au dessous de laquelle les particules présentent un ordre magnétique. La température de blocage n'est donc pas unique, mais dépend de l'équipement utilisé.

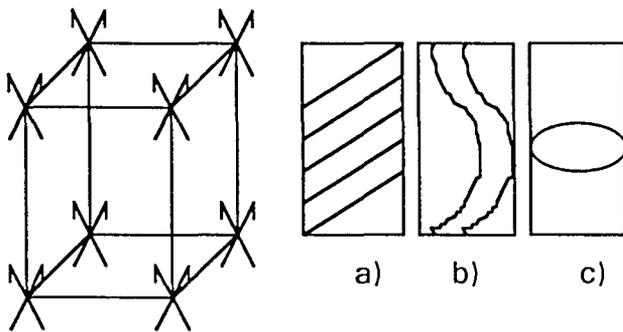


Fig. C.2 - Modes de rotation de spin: a) rotation en unisson; b) buclée; c) frisée. Dans les réseaux la direction du spin peut flotter autour de sa position normale.

Des relaxations superparamagnétique peuvent se donner par de différents modes d'excitation de spin (Fig. C.2), dont les plus importantes sont: i) rotation de spin en unisson (rotation cohérente), ii) buclé et iii) frisé. Le mécanisme qui gouverne les processus de rotation de spin est de courte distance, alors que les forces magnétostatiques sont de grande distance. Pour des systèmes plus grands qu'une taille critique (de l'ordre de 15nm pour le cas du fer), les spin tournent de façon incohérente (plutôt frisée qui buclée), mais pour les systèmes plus petits que la taille critique le système maintient la cohérence durant la rotation.

Si un système possède une asymétrie uniaxiale, l'énergie d'anisotropie magnétique est donnée par:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad \text{C.26}$$

Cette expression présente deux minimum pour l'énergie à $\theta = 0$ et π qui sont séparés par une barrière d'énergie égale à KV . Sous un champ magnétique externe (H) aligné suivant l'axe de symétrie l'expression pour l'énergie devient:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - HM_s V \cos \theta \quad \text{C.27}$$

où M_s est la magnétisation par unité de volume. Pour $H < 2K/M_s$ l'expression C.27 présente deux minimum à $\theta = 0$ et π , mais pour un champ H assez large le minimum à $\theta = \pi$ disparaît. La probabilité que l'angle entre le vecteur de magnétisation d'une petite particule et la direction facile soit compris entre θ et $\theta+d\theta$ est donnée par

$$f(\theta) = \frac{\exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \sin \theta d\theta} \quad \text{C.28}$$

Si KV et ou $HM_S V$ sont beaucoup plus grands que kT , alors $f(\theta) \approx 0$, excepté pour des valeurs de θ voisines du minimum. Si $KV \approx kT$ et $H < 2K/M_S$, le vecteur de magnétisation présente une probabilité significative de traverser la barrière qui sépare les minimums (Relaxation Superparamagnétique). La fréquence de relaxation magnétique (τ^{-1}) est définie comme le taux de dépassement de la barrière. Pour $H = 0$ l'expression pour τ a été établie par la première fois par Néel et

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right), \quad \tau_0 = 10^{-9} \dots 10^{-11} s \quad \text{C.29}$$

Sous un champ magnétique externe on peut écrire

$$\left. \begin{array}{l} \tau_{1 \rightarrow 2} \\ \tau_{2 \rightarrow 1} \end{array} \right\} = \frac{M_S \pi^{1/2}}{K \gamma_0} \alpha^{-1/2} (1-h^2)^{-1} (1 \pm h)^{-1} \exp\left[\alpha (1 \pm h)^2\right] \quad \text{C.30}$$

où $h = HM_S/2K$, $\alpha = KV/kT$ et γ_0 est le rapport gyromagnétique nucléaire. Les probabilités sont donc $p_1 = \tau_{2 \rightarrow 1}/(\tau_{1 \rightarrow 2} + \tau_{2 \rightarrow 1})$ et $p_2 = \tau_{1 \rightarrow 2}/(\tau_{1 \rightarrow 2} + \tau_{2 \rightarrow 1})$ pour $\theta = 0$ et π respectivement.

Le vecteur de magnétisation n'est pas fixé dans l'espace et l'effet des fluctuations peut influencer les propriétés magnétiques. Ainsi,

$$\langle M \rangle = M_S \frac{\int_0^\pi \exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \cos \theta \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^\pi \exp\left[-\frac{E(\theta)}{kT}\right] \sin \theta \cdot d\theta} \quad \text{C.31}$$

Si l'effet de l'anisotropie est négligeable face à l'influence du champ appliqué, l'équation C.31 devient

$$\langle M \rangle = M_S L\left(\frac{\mu H}{kT}\right), \quad \mu = M_S V, \quad \text{C.32}$$

où

$$L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \quad \text{C.33}$$

est la fonction classique de Langevin.

En l'absence de champ externe appliqué l'expression pour la valeur moyenne de M est donnée par

$$M(V, T) = M_S(T) \langle \cos \theta \rangle_T \quad \text{C.34}$$

et

$$\begin{aligned}
\langle \cos \theta \rangle_T &= \frac{\int_0^{\pi/2} \exp\left[-\left(\frac{1}{\beta}\right) \sin^2 \theta\right] \cos \theta \sin \theta \cdot d\theta}{\int_0^{\pi/2} \exp\left[-\left(\frac{1}{\beta}\right) \sin^2 \theta\right] \sin \theta \cdot d\theta} \\
&= \frac{\beta^{1/2} \exp\left[\frac{1}{\beta}\right] - 1}{2 \int_0^{\beta^{-1/2}} \exp\left[x^2\right] dx}, \quad \beta = kT/KV
\end{aligned}
\tag{C.35}$$

Pour des excitations magnétiques collectives ayant un temps de précession beaucoup plus court que le temps de précession de Larmor, le dédoublement magnétique est proportionnel à la moyenne du champs hyperfin, soit

$$H_{hf}(V, T) = H_{hf}(V = \infty, T) \langle \cos \theta \rangle_T \tag{C.36}$$

Le champs magnétique observé par la spectroscopie Mössbauer d'une petite particule est donc généralement plus petit que celui d'une particule assez grande. Si l'échantillon présente une distribution de taille des particules, le spectre Mössbauer présentera des pics élargis, ce qui correspond à une distribution en KV. En présence d'un champ magnétique externe, l'expression C.36 devient

$$H_{hf}(V, T, H) = H + H_{hf}(V = \infty, T) L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{C.37}$$

à condition que l'anisotropie soit méprisable. La distribution en V peut être déterminée par cette expression.

Les champs magnétique superficiels sont différents aussi de ceux de l'intérieur d'un grain et cette différence peut atteindre 20%. Généralement, les spectres Mössbauer des petites particules présentent des pics élargis, ce qui correspond à une distribution en H. Ces champs magnétiques superficiels décroissent rapidement avec la montée de la température, et son effet n'est normalement significatif que pour les premières ou deuxièmes couches atomiques.

En outre l'expression C.38 possibilite l'obtention d'une distribution de KV, et si K est supposé constant une distribution en V.

$$\begin{aligned}
H_{OBS}/H_{\infty} &\approx 1 - kT/2V \left[\frac{1}{K_x} + \frac{1}{K_y} \right] \\
\text{si} \\
\frac{1}{K} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{K_x} + \frac{1}{K_y} \right) \\
\text{donc,} \\
H_{OBS} &= H_{\infty} \left(1 - \frac{kT}{KV} \right)
\end{aligned}
\tag{C.38}$$

Bibliographie.

- Spectroscopie Mössbauer

- [1] T.C. Gibb; *Principles of Mössbauer Spectroscopy*; Science Paperbacks- Chapman and Hall; N.Y.; 1976.
- [2] *Applications of Mössbauer Spectroscopy* by R. L. Cohen; vol I; Academic Press; NY; 1980.

- Spectroscopie Mössbauer de Microcrystallins

- [3] S. Mørup, J. A. Dumesic and H. Topsøe in *Applications of Mössbauer Spectroscopy* by R. L. Cohen; vol II; Academic Press; NY; 1980.
- [4] S. Mørup; Magnetic Hyperfine Splitting in Mössbauer Spectra of Microcrystals; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 37, 39-50, 1983.
- [5] F. Bødker, S. Mørup, C.A. Oxborrow, M.B. Madsen and J.W. Niemantsverdriet; Surface Magnetism in Ultrafine α -Fe Particles; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107, 1695-6, 1992.
- [6] P.H. Christensen and S. Mørup; On the Magnetic Dipole Fields at Surface Atoms; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 35, 130-2, 1983.

- Magnétisme

- [7] B.D. Cullity; *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company; 1972.
- [8] D.C. Mattis; *The Theory of Magnetism I, Statics and Dynamics*, Springer Series in Solid-State Sciences 17, Springer-Verlag, 1988.
- [9] D.C. Mattis; *The Theory of Magnetism II, Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer Series in Solid-State Sciences 55, Springer-Verlag, 1985.

Résumé

La mécanosynthèse des nitrures binaires fer-azote et ternaires fer-métal-azote a été étudiée dans le double but d'obtenir de nouvelles phases (solutions solides à l'azote, nitrures, alliages mono ou polyphasés) et aussi d'éclaircir quelques aspects des mécanismes impliqués par cette méthode.

Les nitrures binaires et ternaires obtenus par mécanosynthèse ont été caractérisés par spectroscopie Mössbauer et par diffraction des rayons-X. Quelques mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de saturation magnétique ont été effectuées ainsi que quelques vieillissements dans le but d'étudier le retour à l'équilibre.

Les résultats ainsi obtenus sont discutés en termes de la constance de la concentration en azote, de l'ordre interstitiel et aussi substitutionnel, et de la cristallographie. Il a été démontré que l'introduction d'azote s'avère particulièrement intéressante pour la compréhension des mécanismes de mise en alliage et de démixtion occasionnés par la mécanosynthèse, ce qui conduit à un réexamen critique des modèles existants.

Abstract

The Mechanosynthesis of binary (iron nitrogen) and ternary (iron-metal-nitrogen) nitrides has been studied with the double aim to obtain new phases as nitrogen solid solutions, nitrides, mono or polyphased alloys, and to clarify some points about the mechanisms involved during this process.

Binary and ternary nitrides obtained by mechanosynthesis were characterised by Mössbauer spectroscopy and by X-ray diffraction. Some measurements by differential scanning calorimetry (DSC) and by magnetometry as well as some thermal treatments were performed in order to study the return to equilibrium.

The results are discussed in consideration of invariance or the nitrogen concentration, interstitial and substitutional ordering and crystallographic phases. It appears that nitrogen is very interesting for understanding the mechanisms involved during mixing and demixing in mechanosynthesis. This discussion led us to re-examine some models which have already been developed.

