

ETUD STRUCTURALE DE L'ALLIAGE $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ NANOSTRUCTURE OBTENU PAR UNE METHODE HORS EQUILIBRE

H. Mechri and M. Azzaz

¹Laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux, USTHB, BP 32 Bab Ezzouar, Algerie.

ABSTRACT

Le travail présenté consiste à élaborer des alliages hors équilibre à base de Cu et de Fe par mécanosynthèse. Notre étude est structurée en deux parties, la première concerne la synthèse des solutions solides sursaturées des alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (x varie de 0.1 à 0.5) par mécanosynthèse. La seconde partie est la caractérisation structurale des alliages obtenus.

Pour étudier l'évolution structurale et le phénomène d'interdiffusion entre les deux éléments ainsi que la formation des alliages, nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX).

Les résultats obtenus montrent la dissolution du fer dans la matrice FCC de cuivre après 30 h de broyage. Les mesures de diffraction des rayons X présentent une augmentation du paramètre structurel. On remarque une diminution de la taille des cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 14 nm, par contre, le taux de microdéformations augmente et atteint sa valeur maximale de 0.53 % pour $x=50\%$ Fe.

Keywords : *Solution solide CuFe ; matériaux nanostructurés ; mécanosynthèse ; DRX.*

Author Correspondence, e-mail : h-mechri@hotmail.com

1. INTRODUCTION

Le système Cu-Fe présente une lacune de miscibilité, aucune phase intermédiaire n'a été reportée. En effet, la solubilité du fer dans le cuivre est de 2,8% at. à 1025°C, de 1,0 % at. à 800°C, de 0,6 % at. à 700°C et de $1,5 \cdot 10^{-5}$ % at. à 200°C. Celle du cuivre dans le fer est de 0,8 % at. à 800°C et de 0,3 % at. à 700°C [1, 2]. Mais malgré l'existence de cette importante lacune de miscibilité, des solutions solides métastables CuFe ont pu être réalisées dans de

larges domaines de concentration, par diverses techniques dites hors équilibre telle que le broyage mécanique.

L'élaboration par des techniques hors équilibre mène à la formation d'alliages Cu-Fe pouvant présenter plusieurs structures. Selon la concentration en fer, le système $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ peut être monophasé et constitué soit d'une phase cubique centrée 'cc' riche en fer, soit d'une phase cubique faces centrées 'cfc' riche en cuivre. Il peut être également biphasé et constitué des deux phases 'cc' et 'cfc'.

Il est intéressant de comprendre le processus de formation des alliages pour les différentes concentrations de fer en étudiant leurs propriétés structurales en utilisant la technique de diffraction des rayons X. les résultats d'une telle étude donne un aperçu sur la formation de la solution solide dans le système Fe-Cu.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

Les poudres $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ ont été étudiées par la diffraction des rayons X avant et après broyage en fonction du pourcentage de Fe. Les diffractogrammes de RX enregistrés sur ces poudres sont illustrés sur les figures 1 et 2 dans le domaine angulaire en 2θ de 30 à 150°. Sur les diffractogrammes des éléments purs (avant broyage) nous observons des pics de diffraction du Cu de structure cubique à faces centrées (CFC), de groupe d'espace Fm-3m avec une taille des cristallites de $297.2 \pm 1,85$ nm et 0.11±0.04 % de microdéformation, et ceux du Fe de structure cubique centrée (CC), de groupe d'espace Im-3m avec 53.3 ± 3.4 nm de taille des cristallites et 0.3 ± 0.02 % de microdéformation.

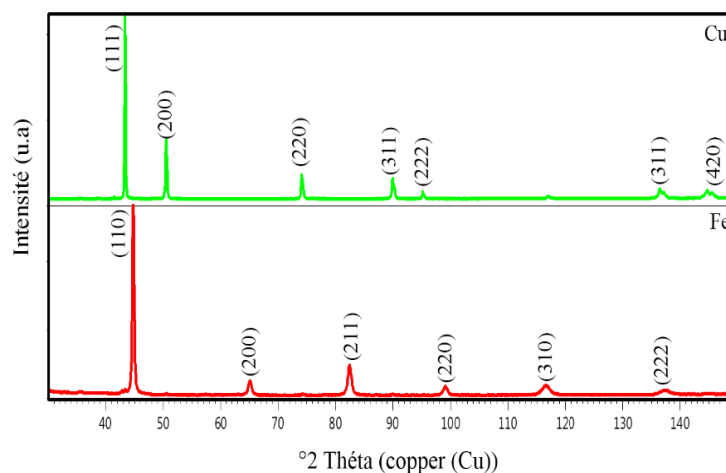


Fig. 1. Diffractogrammes de rayons X des poudres initiales.

En regardant de plus près les diffractogrammes des échantillons nous remarquons que les pics de Fer (CC) ont totalement disparu, des pics larges de la phase CFC peuvent être observés. Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic (111) (zoom inseret dans fig.2). La superposition des raies montre un déplacement de ce pic vers les petits angles par rapport à celui de pic de cuivre pur. En outre, ce changement vers les petits angles augmente lorsque la teneur en Fe augmente. De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier le mécanisme de formation de la solution solide $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ par mécanosynthèse, à partir des poudres élémentaires de Cu et de Fe avec $x < 60$. L'interprétation de la plupart a montré la formation de la solution solide sursaturée d'une phase CFC riche en cuivre [3-5].

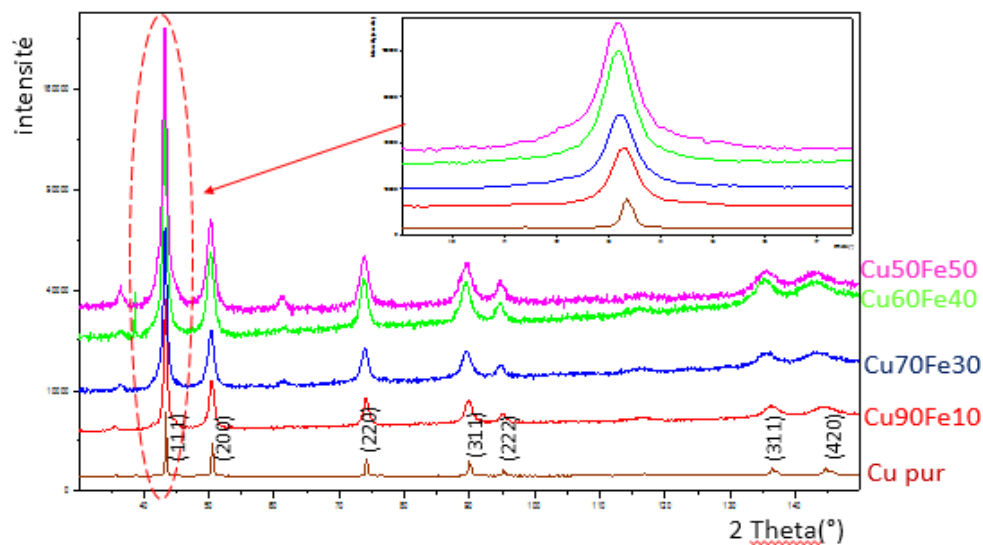


Fig. 2. Les diffractogrammes des rayons X des poudres broyées 30 h (90 :10, 70 :30, 60 :40, 50 :50 Wt %) du système Cu-Fe.

Le paramètre de maille du Cu est calculé à partir des pics (111), (200) (220) (311) et (222). Le tableau 1 présente la variation de paramètre de maille en fonction du pourcentage de Fe .L'augmentation du pourcentage en fer de 10 à 40% entraine une augmentation du paramètre de maille $a=3,62$ et $3,63$ nm pour $x= 10$ et 40% respectivement. Pour 50% Fe une diminution du paramètre de maille est constatée, notons ces valeurs du paramètre de maille restent toujours supérieures à celle du paramètre du cuivre pur.

Compte tenu du rayon atomique du fer, plus faible que celui du cuivre ($r_{\text{Cu}}=0,128$ nm et $r_{\text{Fe}}=0,126$ nm), une diminution du paramètre de maille est attendue lors de la mise en solution des atomes de fer dans le cuivre. L'augmentation observée a été expliquée par des effets magnétovolumiques [6-8].

Table 1. Résultats du calcul de paramètre du maille

Fe%	10	30	40	50
Paramètre de maille (nm)	0,36215	0,36296	0,36332	0,36318

Les valeurs obtenues dans cette étude sont similaire aux travaux de Galdeano [9] et Majumdar [10]. Certains travaux rapportent un paramètre de maille beaucoup plus grand que les valeurs qu'on a calculé, environ 3,66 nm à 50% de Cu [11] où il y a une forte dépendance du paramètre de maille par rapport aux concentrations des éléments [10, 11, 12]. D'autres rapportent un paramètre de maille plus petit par rapport à la valeur que nous avons trouvé [13]. En conclusion, les résultats obtenus par le broyage sont toujours dépendants des paramètres de ce dernier. Cette divergence nous amène à dire que le paramètre de maille mesuré n'est pas fiable pour déterminer la concentration Cu dans la phase 'cfc'.

Pour calculer la taille des cristallites et la déformation de réseau, nous avons adopté la méthode de Williamson- Hall.

On remarque une diminution de la taille des cristallites qui atteint une valeur de l'ordre de 14 nm pour x=50% Fe (tableau 2). Par contre, le taux de microdéformations augmente et atteint sa valeur maximale de 0,52 %.

Tableau 2. Résultats du calcul de la taille des cristallites et du taux de microdéformations.

Fe%	10	30	40	50
Taille des cristallites (nm)	28	26,10	27,88	14,08
Microdéformation %	0,28	0,43	0,45	0,52

Cependant les paramètres microstructuraux des mélanges obtenus par broyage mécanique, dépendent de plusieurs facteurs parmi lesquelles la granulométrie initiale des

éléments purs, leurs températures de fusion et les conditions de broyage : la vitesse de rotation des jarres ω , le rapport masse billes/poudre (RBP), le diamètre des billes D , le temps de broyage t et l'agent de contrôle.

En effet, en utilisant un broyeur planétaire, une vitesse de rotation de 370 tours/min et un rapport masse billes/masse poudre égal à 20 :1, mojtahti et al.[11] ont obtenu, après 48 h de broyage des mélanges $\text{Cu}_{70}\text{Fe}_{30}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{70}$, une solution solide $\text{Cu}(\text{Fe})$ avec une taille des cristallites $\langle D \rangle$ égale à 7.78, 5 et 5.16 nm respectivement.

En effet, durant le broyage les particules de poudres ont subi des déformations plastiques, fracture, soudage à froid et le ressoudage prennent place simultanément, produisant une grande densité de défauts tels que dislocations. Ces dernières qui sont des défauts linéaires, ont une importance capitale pour les propriétés mécaniques et physiques des matériaux. Ce sont elles qui, en se déplaçant, propagent la déformation plastique. De plus, les déformations du réseau cristallin qu'elles induisent facilitent la diffusion des atomes.

La densité de dislocations, ρ , peut être calculée à partir de la formule suivante [14,15] :

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b}$$

La figure. 3 illustre l'évolution de la densité de dislocations pour la phase 'cfc' et la phase 'cc'. La densité de dislocations présente un comportement similaire à celui du taux de microdéformations et inverse par rapport à celui de la taille des cristallites.

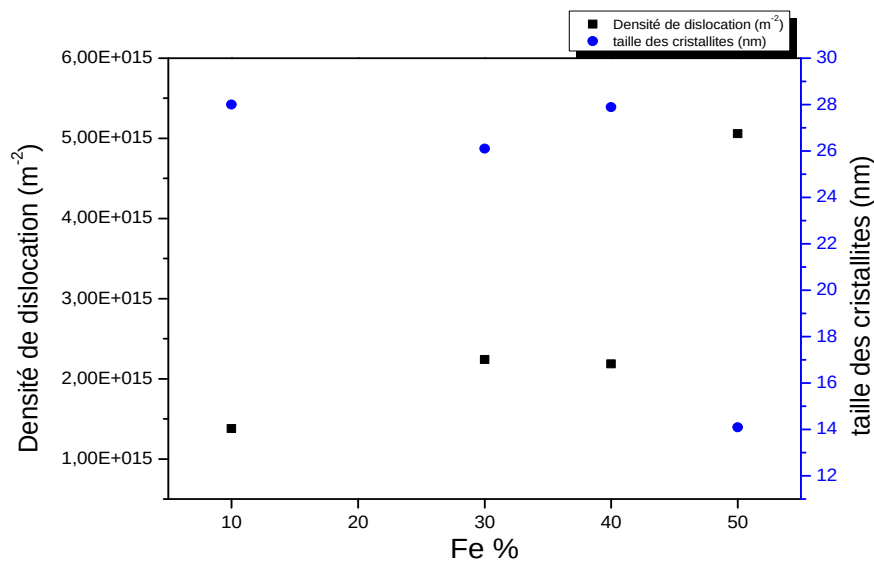


Fig. 3. Evolution de la densité des dislocations en fonction du % de Fe.

3. EXPERIMENTAL

Les alliages $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$ (x varie de 0.1 à 0.5) sont réalisés par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de Cuivre et de Fer. Le broyage a été réalisé dans un broyeur planétaire du type Retsch PM400.

La vitesse de rotation des jarres est de 200 tr/min. Le rapport masse billes/ masse poudre est de 20/1, soit 10 g de poudre. Pour éviter l'oxydation des poudres, les jarres sont remplies et fermées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Afin de minimiser l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres, le broyage est interrompu toutes les 15 min pendant 15 min.

Pour l'étude structurale nous avons utilisé un diffractomètre Panalytical équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda\text{K}\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$ et $\lambda\text{K}\alpha_2 = 1.544426 \text{ \AA}$), d'un détecteur linéaire et d'un monochromateur arrière (PIXcel). Les diffractogrammes sur poudre ont été réalisés de 30° à 150° en 2θ avec un pas de 0.02° et un temps d'acquisition d'une seconde par pas. Ces paramètres ont été choisis afin d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible.

4. CONCLUSION

L'élaboration des alliages sursaturés et nanostructurés a été réalisée par mécanosynthèse en utilisant un broyeur planétaire (PM400), sous atmosphère neutre d'argon, avec un rapport masse de bille sur la masse de poudre égale à 20 et avec une vitesse de 200tr/mn. Le temps de broyage est fixé à 30 heures.

- Les analyses par diffraction des rayons X ont permis d'observer la mise en solution du Fe dans le cuivre, et la formation d'une solution solide sursaturées de CuFe, dont la structure cristalline est de type cubique à face centré.
- L'élargissement des pics des diffractogrammes de la poudre après broyage indique l'affinement des grains et une importante accumulation de contrainte interne. La méthode de Williamson et hall nous a permis de calculer la taille des cristallites ainsi que la microdéformation.

- Aussi le résultat le plus important est que la poudre élaborée ne soit pas oxydée sachant que nous avons travaillé sous atmosphère d'argon, et que les alliages étaient exemptes de toute contamination provenant des jarres ou des billes.

6. REFERENCES

- [1] H. Baker., Introduction to alloy phase diagrams., Handbook volume 3., ASM international, 1992.
- [2] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of binary alloys., eds. Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.
- [3] C. L. Chien, S. H. Liou, D. Kofalt, Wu Yu, T. Egami, T. R. McGuire. Magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ solid solutions. Phys. Rev., 1986, 8, 33- 5.
- [4] W. Laslouni., Contribution à l'étude du comportement de nanomatériaux Fe-Cu, Cu- Co et Co-Fe-Cu. Elaboration ET Caractérisation. Thèse de doctorat, USTHB, 2013.
- [5] A.N. Kravtsova, G.E. Yalovega, A.V. Soldatov, W.S. Yan, S.Q. Wei. J. Alloys. Compd. 2009, 469, 42–49, doi : 10.1016/j.jallcom.2008.02.017
- [6] J. Eckert., J. C. Holzer., and W. L. Johnson. Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys. J.Appl.Phys., 1993, 1, 73-1.
- [7] R. Lardé., Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure-comportements magnétiques propriétés magnéto-résistives, Thèse de doctorat, Rouen, France, 2005.
- [8] A. R. Yavari., P. J. Desre., and T. Benameur., Mechanically driven alloying of immiscible elements, phys. rev. let., 1992, 68(14), 2235-2240.
- [9] S. Galdeano., Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe, Co) dans une matrice de cuivre, Thèse de doctorat, Université Paris 7 – Denis Diderot, France, 2001.
- [10] B. Majumdar, M. Manivel Raja, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, Structural and magnetic investigations on the metastable phases of the mechanically alloyed Fe-Cu system, J. Alloys. Compd., 1997, 248, 192-200.
- [11] M. Mojtahedi, M. Goodarzi, M.R. Aboutalebi, M. Ghaffari, V. Soleimani., J. Alloys. Compd, 2013, 550, 380–388, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.112
- [12] A. Yousif, K. Bouziane, M. E. Elzain, X. Ren, F. J. Berry, H. M. Widatallah, A. Alrawas, A. Gismelseed and I. A. Al-omar, Magnetic properties of Nanocrystalline $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ alloys prepared by ball milling, Hyperfine Interact., 2004, 156/157, 213–221.

- [13] T. Ambrose, A. Gavrin, and C.L. Chien, Magnetic properties of metastable fee Fe-Cu alloys prepared by high-energy ball milling, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 124, 15-19.
- [14] Y. H. Zhao, H. W. Sheng and K. Lu, Microstructure evolution and thermal properties in Nanocrystalline Fe during mechanical attrition, *Acta. Mater.*, 2001, 49, 365–375.
- [15] M. Mhadhbi, M. Khitouni, L. Escoda, J. J. Sunol, and M. Dammak, *Journal of Nanomaterials*, (2010) ID 712407, doi:10.1155/2010/712407.