HAL
open science

MATÉRIAUX COMPACTS MAGNÉTIQUES DOUX OBTENUS À L'ÉTAT NANOCRISTALLIN À PARTIR DE POUDRES D'ALLIAGES Ni-Fe-X ISSUES DE MÉCANOSYNTHÈSE

Bogdan Viorel Neamţu

To cite this version:

Bogdan Viorel Neamţu. MATÉRIAUX COMPACTS MAGNÉTIQUES DOUX OBTENUS À L'ÉTAT NANOCRISTALLIN À PARTIR DE POUDRES D'ALLIAGES Ni-Fe-X ISSUES DE MÉCANOSYNTHÈSE. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT : . tel-00531615

HAL Id: tel-00531615

https://theses.hal.science/tel-00531615

Submitted on 3 Nov 2010

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE
Spécialité **Physique des matériaux**

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre
L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE ET L'UNIVERSITÉ TECHNIQUE DE CLUJ-NAPOCA

Arrêtés ministériels : 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

BOGDAN VIOREL NEAMŢU

le 29 Octobre 2010

MATÉRIAUX COMPACTS MAGNÉTIQUES DOUX OBTENUS À L'ÉTAT NANOCRISTALLIN À PARTIR DE POUDRES D'ALLIAGES Ni-Fe-X ISSUES DE MÉCANOSYNTHÈSE

Thèse codirigée par **Pr. Olivier Isnard** et **Pr. Ionel Chicinaş**

JURY

- **Monsieur Ioan Vida-Simiti**	- Pr. Université Technique de Cluj-Napoca	- Président
- **Monsieur Jean-Marc Grenèche**	- DR C.N.R.S.- Le Mans	- Rapporteur
- **Monsieur Horia Chiriac**	- DR Institut de Physique Technique - Iaşi	- Rapporteur
- **Monsieur Viorel Pop**	- Pr. Université Babes Bolyai	- Examinateur
- **Monsieur Olivier Isnard**	- Pr. Université Joseph Fourier	- Co-directeur
- **Monsieur Ionel Chicinaş**	- Pr. Université Technique de Cluj-Napoca	- Co-directeur

Thèse préparée au sein de **l'Institut Néel** et de **l'Ecole Doctorale de Physique**

Dédié à mes parents.

"… Sometimes life's going to hit you in the head with a brick. Don't lose faith. I'm convinced that the only thing that kept me going was that I loved what I did. You've got to find what you love, and that is as true for work as it is for your lovers. Your work is going to fill a large part of your life, and the only way to be truly satisfied is to do what you believe is great work, and the only way to do great work is to love what you do…"

Steve Jobs, CEO Apple and Pixar

Remerciements

Cette thèse a été préparée en co-tutelle entre l'Université Technique de Cluj-Napoca et l'Université Joseph Fourier, Grenoble. Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué en partie au sein de département MCMF de l'Institut Néel du CNRS à Grenoble et en partie au sein du département STM du Faculté de Science et Génie des Matériaux à Cluj. Je tiens à remercier la direction de ces départements de m'avoir accueilli.

Je tiens à remercier sincèrement mes 2 directeurs de thèse, ***Pr. Ionel Chicinas*** *et* ***Pr. Olivier Isnard,*** *pour leur constant support et surtout la confiance et autonomie qu'ils m'ont accordés au cours de ces années de thèse. Leurs conseils et leur patience m'ont permis de mener à terme mon travail.*

Je tenais à remercier les membres de mon jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse. Je remercie ***Pr. Ioan-Vida Simiti*** *de l'Université Technique de Cluj-Napoca d'avoir bien voulu présider ce jury. Je voudrais remercier* ***Pr. Horia Chiriac****, directeur général de "National Institute of Research and Development for Technical Physics", Iasi, Romania,* ***Pr. Jean-Marc Grenèche*** *de l'Université du Maine, Laboratoire de Physique de L'Etat Condensé, UMR CNRS et* ***Pr. Viorel Pop*** *de l'Université Babeş-Bolyai, d'avoir accepté de rapporter avec rigueur et précision sur ce travail.*

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer rapidement. Je citerai : O. Geoffroy (Institut Néel, Grenoble) pour les mesures et la simulation des propriétés magnétiques des compacts composites – sa patience, son enthousiasme et son style pédagogique ne seront jamais oubliés ; N. Jumate (Faculté de Science et Génie des Matériaux, Cluj) pour les discussions et suggestions qu'il m'a généreusement données pendant notre pause-cigarettes et pas seulement ; Z. Sparchez pour les très utiles conseils dans la métallurgie de poudres ;

Mes remerciements vont aussi à : A. Couret et J.-P. Monchoux (CNRS, Toulouse) pour les premières expériences de frittage plasma, H. Chiriac et M. Lostun (NIRDTP - Iaşi) qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, et ont contribué énormément à la réalisation du compacts frittés plasma ; C. Vagner et R. Denoyel (CNRS, Marseille) qui m'ont permis d'effectuer des analyses de spectrométrie de masse et thermogravimétrie ; L. Ortega, S. Pairis, P. Plaindoux, D. Maillard (CNRS, Grenoble) qui m'ont aidé pour bien mener mes expériences ; T. Petrişor, L. Ciontea, (MSL, Université Technique de Cluj-Napoca) qui m'ont aidé avec les traitements thermiques sur les poudres ; V. Lazăr (SINTEROM. SA) pour les traitements thermiques sous hydrogène. Je tiens également à remercier I. Ceascai, R. Mureşan, M. Rus, T. Lung (Université Technique de Cluj-Napoca) pour leur aide pendant la préparation de l'installation expérimentale de frittage plasma. Et bien sûr, j'adresse un grand remerciement à A. Buna qui a participé au compactage de tous mes compacts composites.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude aux collègues de l'Université Technique F. Popa, C.V. Prica, A. Sorcoi, V. Tarţa, etc. pour leur support pendant mes expériences faites à Cluj ou pendant mes stages à Grenoble. Un merci particulier pour mon collègue T. F. Marinca qui est resté avec moi pendant la plus part des longues journées et nuits quand j'ai préparé mes échantillons.
Je ne peux pas oublier de remercier mes collègues de bureau de Cluj ou de Grenoble N. Sechel, Gy. Thalmaier, P. W. Carvalho et H. Mayot pour la bonne ambiance et la convivialité.
J'adresse un grand remerciement à mes amis, nouveaux et anciens : Paul Andrei, Mihai, Traian Mariana, Cédric, Natalia, Geta, Teo, Vlad, Ancuţa, Leopold ... qui m'ont beaucoup aidé et encouragé.
Je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci-dessous - soyez assurés de mes sincères sentiments.

J'aimerais enfin avoir une pensée particulière pour mes parents et pour mes frères, qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement. N'oublions pas non plus leur aide quand durant mes études je rencontrais des difficultés. Je leur dois en partie ce que je suis aujourd'hui.

Pour terminer, j'adresse tous mes remerciements au Ministère Roumain de la Recherche et de l'Education pour le soutien financier assuré par les bourses : CNCSIS 336/2005 et CNCSIS 1205/2006 et 71-015/2007 (directeur - Ionel Chicinaş).
Egalement je voudrais remercier la région Rhône-Alpes pour le soutien financier de mes séjours en France grâce au programme MIRA.

Merci à vous tous.

.

Table de matières

Introduction …….. 1

Chapitre 1. Notions générales de magnétisme ……... 5
1.1. Classes de matériaux magnétiques …… 5
1.1.1. Diamagnétisme ……. 7
1.1.2. Paramagnétisme ……... 7
1.1.3. Ferromagnétisme …….. 8
1.1.4. Antiferromagnétisme ……... 9
1.1.5. Ferrimagnétisme …….. 10
1.2. Cycle d'hystérésis ……. 10
Références ……. 17

Chapitre 2. **Alliages magnétiques à base de Ni et Fe. Propriétés générales ……** 19
2.1. Alliages magnétiques binaires du système Ni-Fe ……. 19
2.1.1. Alliages magnétiques Ni-Fe riche en fer ……... 20
2.1.2. Alliages magnétiques Ni et Fe riche en nickel …….. 23
2.2. Matériaux magnétiques doux ternaires et quaternaires à base de nickel ….. 27
Références …….. 31

Chapitre 3. Matériaux nanocristallins magnétiques doux ……... 34
3.1. Pourquoi des alliages nanocristallins magnétiques doux? …… 34
3.2. Préparation des alliages nanocristallins magnétiques doux par broyage mécanique. La mécanosynthèse ……. 36
3.2.1. Appareillage ……. 38
3.2.2. Formation des phases par mécanosynthèse …….. 40
3.2.3. Principaux paramètres impliquées dans la mécanosynthèse …… 41
3.2.4. Broyage mécanique humide ……. 42
3.3. Alliages nanocristallins à base de Ni - Fe obtenus par la mécanosynthèse .. 43
3.4. Compacts composites magnétiques doux obtenus à partir des poudres nanocristallines ……... 47
3.5. Compacts magnétiques doux obtenus par frittage plasma des poudres nanocristallines ……... 53
3.5.1. Frittage plasma ……. 53
3.5.2. Paramètres du processus de frittage plasma ……. 55
3.6. Conclusions ……... 61
Références …….. 62

Chapitre 4. Détails expérimentaux ……. 69
4.1. Préparation des poudres nanocristallins de Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo ……. 69
4.1.1. Matériaux de départ ……. 69
4.1.2. Conditions de la préparation de poudres …….. 70
4.1.3. Traitements thermiques …… 70
4. 2. Caractérisation des poudres ……. 70

4.2.1. Analyse granulométrique ……. 70
4.2.2. Diffraction de rayons X …….. 71
4.2.3. Diffraction de neutrons …… 72
4.2.4. Microscopie électronique à balayage …….. 73
4.2.5. Mesures magnétiques sur les poudres …… 73
4.2.6. Analyses thermiques …….. 74
4.2.7. Spectrométrie en infrarouge …… 74
4.2.8. Spectrométrie de masse couplée à la thermogravimétrie ……. 75
4.3. Préparation des compactes magnétiques nanocristallins ……... 75
4.3.1. Compactes composites magnétiques doux ……... 75
4.3.1.1. Enrobage des poudres magnétiques 75
4.3.1.2. Compactage des poudres 76
4.3.1.3. Caractérisations de la densité et de la résistivité électrique des tores 79
4.3.2. Compactes magnétiques doux obtenues par frittage plasma …… 79
4.4. Caractérisation des tores magnétiques …… 82
Référence ……... 86

Chapitre 5. Préparation et caractérisation des poudres obtenues par broyage mécanique …… 89
5.1. Le composé intermétallique Ni_3Fe …… 89
5.1.1. Formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique et traitement thermique …….. 89
5.1.2. Caractérisation morphologique et chimique de poudres broyées mécanique ……... 96
5.1.3. Propriétés magnétiques des poudres …… 103
5.1.4. Investigation de la stabilité thermique de poudres broyées mécaniquement par voie humide ……... 108
5.1.4.1. Analyse calorimétrique différentielle …… 108
5.1.4.2. Investigation de la poudre par spectroscopie en infrarouge et l'analyse de thermogravimétrie couplée avec la spectrométrie de masse …….. 112
5.2. L'alliage 79Ni16Fe5Mo …… 117
5.2.1. Formation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo par mécanosynthèse ……... 117
5.2.2. Caractérisation morphologique et chimique de poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement …… 120
5.2.3. Propriétés magnétiques des poudres de 79Ni16Fe5Mo ……... 123
5.2.4. Investigation de la stabilité thermique des poudres de 79Ni16Fe5Mo 126
5.3. L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo ……. 128
5.3.1. Formation de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo par mécanosynthèse …….. 128
5.3.2. Morphologie de poudres 77Ni14Fe5Cu4Mo broyées mécaniquement 131
5.3.3. Propriétés magnétiques de la poudre de 77Ni14Fe5Cu4Mo ……... 134
5.4. Synthèse des résultats …… 137
Références …….. 139

Chapitre 6. Propriétés des compacts composites nanocristallins magnétiquement doux ……. 143
6.1. Compactes composites à base de poudre nanocristalline de Ni_3Fe …… 143
6.1.1. Comportement des tores en régime dynamique …… 145
6.1.2. Influence des paramètres technologiques sur les caractéristiques des tores …….. 151
6.1.3. Influence de la teneur de polymère sur les caractéristiques des tores 151
6.1.4. Influence de l`état structurale des poudres sur les caractéristiques des tores …….. 155
6.1.5. Influence de la taille des particules sur les caractéristiques des tores 156
6.1.6. Influence du recuit post compactage sur les caractéristiques des tores …… 175
6.2. Compactes composites à base de poudre nanocristalline de 79Ni16Fe5Mo …… 159
6.3. Vue d'ensemble sur les caractéristiques des compacts …….. 161
6.4. Modélisation des propriétés magnétiques des compacts …… 164
6.4.1. Identification du modèle pertinent pour la modélisation en statique 165
6.4.1.1. Mise en œuvre du modèle et dépouillement des résultats expérimentaux ……. 167
6.4.2. Modélisation des propriétés dynamiques ……. 169
6.4.2.1. Homogénéisation à l'échelle du tore …… 170
6.4.2.1.1. Confrontation à l'expérience …….. 172
6.4.2.2. Etude du modèle cylindrique à l'échelle de la particule …... 173
6.4.2.2.1. Confrontation avec les mesures ……. 174
6.4.2.3. Etude du modèle cylindrique aux échelles intermédiaires ... 175
6.4.2.4. Conclusions et perspectives de la modélisation ……... 178
6.5. Synthèse des résultats …… 178
Références …….. 180

Chapitre 7. Propriétés des compacts nanocristallins magnétiques doux obtenus par frittage plasma …….. 183
7.1. Compacts à base de poudre nanocristalline de Ni_3Fe. Influence des paramètres du frittage sur les propriétés magnétiques ……. 183
7.2. Compacts à base de poudre nanocristalline de 79Ni16Fe5Mo obtenus par frittage plasma …… 196
7.3. Synthèse des résultats ……. 199
Références …….. 200

Conclusions générales …….. 203
Résumé
Abstract

Annexe 1. Complément sur le modèle de Bruggeman symétrique et celui assymétrique
Annexe 2. Modélisation de l'effet de peau en symétrie sphérique
Annexe 3. Liste des publications

INTRODUCTION

Le magnétisme et les matériaux magnétiques intéressent les hommes depuis longtemps et ceci dès 3000 à 4000 ans avant Jésus-Christ, semble-t-il, en Chine ; Guanzhong - mort en 645 avant J.- C., en Égypte et chez les Sumériens ; Thalès de Milet (640-547 av. J.-C.) prétend que, vers 800 av. J.-C., on était déjà fasciné par les interactions qu'exercent entre eux des morceaux de magnétite.

En 1269 Pierre de Maricourt (Moyen Âge) est à l'origine d'une remarquable et sans doute première vraie expérience de magnétisme décrite dans l'Epistola de magnete. Il y décrit les propriétés essentielles de l'aimant. Mais cette découverte ne diffusera pas et restera largement méconnue. La physique des matériaux magnétiques était donc née et plus tard le génie électrique. Les développements prodigieux que l'on a enregistrés depuis la fin du XIXe siècle dans la production, la distribution et l'utilisation de l'énergie électrique n'ont été rendus possibles que grâce à l'existence de matériaux magnétiques de mieux en mieux adaptés à nos besoins. Dans l'histoire du développement des matériaux magnétiques doux il y a quelques étapes qui méritent à ce titre d'être mentionnées : 1900 – les alliages fer-silicium; 1920 - les alliages fer-nickel; 1950 : les ferrites; 1980 : les nanocristallins magnétiques doux. En effet, chaque fois que l'on produit, transforme ou utilise de l'énergie électrique, on a besoin de matériaux doux. Ils se trouvent ainsi au cœur de nombreux dispositifs dans des domaines aussi divers que l'électrotechnique, les communications, l'informatique...

Les matériaux cristallins du système Ni-Fe-X-Y sont connus depuis un siècle mais ils sont encore l'objet d'intenses recherches tant du point de vue applicatif que pour l'étude de leurs propriétés intrinsèques. Le composé intermétallique Ni_3Fe est proche de la composition de l'alliage Permalloy, alliage de référence, connu pour ses excellentes propriétés magnétiques douces, grâce à une très basse anisotropie magnétocristalline et à une magnétostriction très proche de zéro. De plus, les alliages 79Ni16Fe5Mo, 77Ni14Fe5Cu4Mo, notamment le Supermalloy, sont aussi reconnus pour leurs exceptionnelles propriétés de matériaux magnétiques doux.

A l'état nanocristallin, des propriétés remarquables sont attendues (une forte diminution de la cœrcivité et une augmentation de la perméabilité magnétique) comme conséquence d'une réduction de l'anisotropie magnétocristalline.

Nous nous intéressons à la préparation et la caractérisation des compacts nanocristallins magnétiques doux à partir de la poudre de Ni-Fe-X-Y obtenue par broyage mécanique. Les compacts nanocristallins magnétiques doux ont été obtenus à la fois par des techniques caractéristiques de la préparation des matériaux composites et par la technique de frittage plasma.

Pour la préparation de la poudre nanocristalline, nous avons choisi d'aborder une technique alternative à la cristallisation des alliages amorphes (technique établie et déjà très

utilisée pour produire des matériaux doux nanocristallins) : la technique de broyage mécanique de haute énergie. Le broyage mécanique de haute énergie est une technique de synthèse des matériaux à l'état solide, sans fusion, par co-broyage des composants sous forme de poudres. Ainsi, par broyage mécanique, il est possible de produire des structures/microstructures hors équilibre y compris des amorphes, des solutions solides étendues, des phases cristallines métastables, des solides nanocristallins et des quasi cristaux.

Un groupe particulier de matériaux magnétiques, pour lequel les recherches se sont intensifiées ces dernières années, sont les matériaux composites nanocristallins magnétiques doux contenant des particules magnétiques dispersées dans une matrice non magnétique. Le regain d'intérêt pour ces matériaux est justifié par leur potentiel pour la physique fondamentale (la compréhension de leurs nouvelles propriétés à l'échelle nanométrique, la compréhension approfondie des interactions entre les particules magnétiques enrobées par la matrice non magnétique) et par la large gamme des applications possibles dans les technologies modernes, applications dont le développement de nouveaux dispositifs devant satisfaire les exigences actuelles ou prochaines du marché.

Les dispositifs électroniques modernes tels que les blocs d'alimentation, les équipements de télécommunication numérique, de l'industrie automobile, ferroviaire ou aéronautique demandent des noyaux magnétiques ou composants inductifs avec des volumes compacts et de hautes performances en ce qui concerne à la fois leurs propriétés magnétiques et leurs géométries. Ces nouveaux noyaux magnétiques doivent satisfaire de très strictes exigences techniques sur une large gamme de fréquences de l'aimantation quasi-statique jusqu'à des fréquences de l'ordre du mégahertz dans des conditions parfois extrêmes (sous chocs mécaniques ou des températures de l'Arctique allant jusqu'à 100 °C).

Récemment, le processus de frittage plasma (SPS) a attiré l'attention des chercheurs et de l'industrie dans le domaine des matériaux magnétiques doux obtenus par frittage (donc matériaux utilisés dans le régime d'aimantation quasi-statique). On assiste depuis à une explosion des travaux sur ce domaine. Un des avantages importants du processus SPS est la haute vitesse de frittage qui peut effectivement freiner la croissance des grains cristallins et permet la formation de matériaux nanocristallins à pleine densité dans une courte période de frittage (d'habitude quelques minutes). Le développement spectaculaire de cette nouvelle technique dans les dernières années et ses avantages, nous ont conduit à l'idée de la réalisation des compacts magnétiques doux en conservant la structure nanocristalline de la poudre obtenue par broyage mécanique par voie humide.

Après avoir décrit le contexte de cette étude, nous concentrons nos travaux sur l'élaboration de matériaux magnétiques doux à l'état nanocristallin afin d'élaborer des compacts, d'en caractériser les propriétés magnétiques et d'en optimiser les performances. Pour atteindre ces objectifs, nous avons choisi de travailler sur les matériaux Ni-Fe-X-Y en cherchant à les élaborer à l'état nanocristallin par broyage mécanique. Puis ayant optimisé les conditions de synthèse de ces matériaux nous concentrons nos efforts sur l'élaboration de compacts en cherchant à conserver les avantages de l'état nanocristallin.

En considérant ce qui précède, notre étude sera exposée comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présentons une brève description des principales classes de matériaux magnétiques, la description du processus d'aimantation dans un matériau soumis à un champ d'excitation lent variable ou alternatif. Ensuite, nous faisons une brève description

des grandeurs les plus importantes que l'on peut identifier sur un cycle d'hystérésis et qui sont utilisées pour caractériser un matériau magnétique.

Le deuxième chapitre présente les propriétés des alliages commerciaux binaires Ni-Fe et les alliages ternaires et quaternaires à base de Ni et Fe obtenus par fusion. L'influence du processus d'élaboration et des éléments d'addition sur les propriétés des alliages à base de Ni-Fe est aussi succinctement discutée.

L'état de l'art concernant les poudres nanocristallines magnétiques douces à base de Ni-Fe obtenues par broyage mécanique ainsi qu'une brève description des résultats publiés sur les compacts nanocristallins composites magnétiques doux et le processus de frittage plasma font l'objet du chapitre trois. De plus, nous présentons une brève description de la théorie de l'anisotropie magnétocristalline au début du chapitre.

Les conditions expérimentales ainsi que les techniques utilisées pour la préparation et la caractérisation des poudres et des compacts nanocristallins sont rassemblées dans le chapitre quatre. Nous ne présentons pas les principes scientifiques des techniques utilisées mais, plutôt les conditions expérimentales exactes dans lesquelles chaque expérience (préparation ou caractérisation) a été réalisée.

La deuxième partie de la thèse, qui compte les chapitres 5, 6 et 7, sera pleinement consacrée à notre contribution expérimentale et aux résultats concernant la préparation et la caractérisation de la poudre nanocristalline, des compacts composites nanocristallins magnétiques doux et des compacts nanocristallins magnétiques doux obtenus par frittage plasma.

Le but du chapitre cinq est de présenter nos résultats issus de diverses caractérisations des poudres obtenues par la mécanosynthèse. Une large gamme de techniques d'analyse a été utilisée pour une meilleure compréhension des aspects suivants:

- la formation des alliages par broyage mécanique et l'étude de leur état de cristallisation (diffraction des rayons X et diffraction neutronique) ;
- la morphologie et la composition chimique de la poudre (microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse avec des rayons X (EDX), distribution granulométrique par diffusion laser ou tamisage) ;
- l'évolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de broyage, du recuit et du taux d'agent de contrôle du processus ajouté dans les jarres pendant la préparation de la poudre (magnétométrie) ;
- la stabilité thermique de la poudre obtenue par broyage mécanique (analyse calorimétrique différentielle (DSC), spectrométrie de masse couplée avec l'analyse thermogravimétrique (MS-TG) et l'analyse en infrarouge (IR)).

Dans le chapitre six, nous présentons les résultats issus de la caractérisation en régime d'aimantation dynamique des compacts composites. L'influence des paramètres technologiques (pression de compactage, processus de polymérisation, taux de polymère, les recuits appliqués sur la poudre ou recuits après compactage, etc.) sur la perméabilité relative initiale et les pertes magnétiques des tores est discutée. De plus, nous avons tenté une modélisation en régime statique et dynamique des propriétés magnétiques des compacts.

Enfin, dans le dernier chapitre (sept), sont présentées les caractéristiques magnétiques les plus importantes des compacts obtenus par frittage plasma (la perméabilité relative maximale, l'induction à saturation, le champ coercitif). Leur évolution en fonction de la température de

frittage et de la durée du palier à la température de frittage est alors présentée. Nous présentons aussi l'effet positif du recuit réalisé au dessous de la température de recristallisation des compacts et sous hydrogène (décarburation) sur la perméabilité relative maximale et le champ coercitif des compacts est présenté.

Chaque chapitre de cette thèse est suivi par des conclusions et les références bibliographiques utilisées pour compléter ou comparer les résultats obtenus. La thèse se termine par des conclusions générales afin de synthétiser les résultats obtenus les plus remarquables. C'est aussi l'occasion d'esquisser quelques perspectives. Enfin, une liste d'articles publiés ainsi que les participations de l'auteur à diverses conférences internationales et écoles d'été font l'objet d'une des annexes.

Chapitre 1

NOTIONS GÉNÉRALES DE MAGNÉTISME

Ce chapitre théorique a pour but une brève description des principales classes de matériaux magnétiques. De plus, nous présentons succinctement la description du processus d'aimantation dans un matériau soumis à un champ d'excitation lentement variable ou alternatif. Ensuite nous faisons une brève description des plus importantes grandeurs que l'on peut identifier sur un cycle d'hystérésis et qui sont utilisées pour caractériser un matériau magnétique.

1.1. Classes de matériaux magnétiques

Le moment magnétique élémentaire d'un atome résulte de deux contributions provenant de ses couches électroniques incomplètes : le moment orbital (μ_l) qui est créé par la rotation des électrons autour du noyau, sur leurs orbites ; le moment de spin (μ_s) qui est une propriété purement quantique des électrons, créé par la rotation de l'électron autour de lui-même [1, 2].

Le moment magnétique total est la combinaison vectorielle des moments orbitaux et de spin. Ces deux moments, couplés par une interaction d'origine relativiste, le couplage spin - orbite, forment le moment magnétique élémentaire atomique. La théorie quantique du magnétisme a montré que le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin sont donnés par les relations suivantes [1, 2]:

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B \qquad (1.1)$$

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B \qquad (1.2)$$

où l et s représente le nombre quantique orbital et le nombre quantique de spin respectivement et μ_B est le magnéton de Bohr. L'ordre de grandeur du moment magnétique atomique est le magnéton de Bohr [1, 2], défini par:

$$\mu_B = -\frac{e\hbar}{2m_e} \qquad (1.3)$$

où $\hbar = h/2\pi$ – constante de Planck ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Js) divisée par 2π, e - charge de l'électron ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C), m - masse de l'électron ($9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg).

L'influence des nucléons sur le moment magnétique atomique peut être négligée à cause de la masse des nucléons comparativement à la masse de l'électron (le rapport entre les masses des nucléons et électron est de 1/1836,5).

L'origine du magnétisme se trouve, donc, dans le mouvement orbital et de spin des électrons et dans la façon dont les moments correspondants interagissent entre eux [1-3]. La meilleure façon de classer les matériaux du point de vue magnétique est de considérer la valeur de leur moment magnétique atomique. Les matériaux qui ont un moment magnétique non nul peuvent être classés en fonction de l'interaction qui existe ou qui n'existe pas entre les moments magnétiques atomiques (figure 1.1).

Les matériaux paramagnétiques sont ceux qui ne présentent aucune interaction magnétique collective et ne sont pas magnétiquement ordonnés [3]. Les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques présentent un ordre magnétique à longue distance en dessous d'une certaine température critique [4].

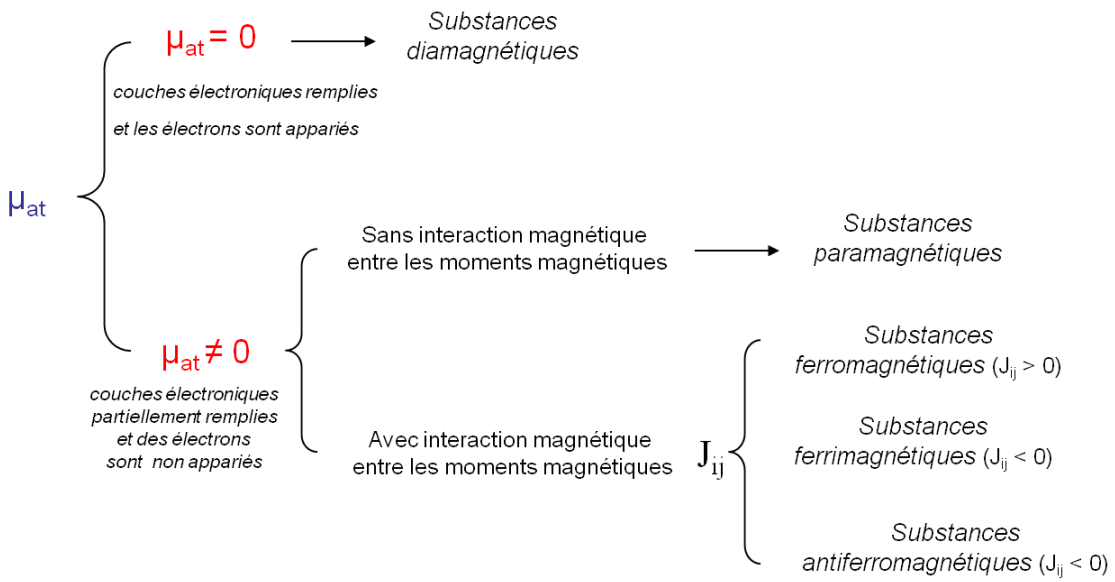


Figure 1.1. *Classification des matériaux en fonction de leur comportement magnétique, J_{ij} représente l'intégrale d'échange.*

Les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques sont généralement ceux que nous considérons comme étant magnétiques (se comportant comme le fer, ils peuvent présenter une aimantation macroscopique). Les trois autres catégories sont si faiblement magnétiques qu'elles sont généralement considérées comme des "non magnétiques".

1.1.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale (intrinsèque) de la matière, (conséquence de la loi de Lenz) mais elle est généralement très faible. L'origine du diamagnétisme est le comportement non coopératif des électrons lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Les substances diamagnétiques sont composées d'atomes qui n'ont pas de moments magnétiques permanents (toutes les couches électroniques sont remplies et tous les électrons sont appariés). Toutefois, lorsque le matériau est exposé à un champ, une aimantation induite s'oppose à la direction du champ magnétique et donc la susceptibilité est négative [3, 4]. Si nous traçons *M = f(H)* et l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température les matériaux diamagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité négative, indépendante de la température (figure 1.2).

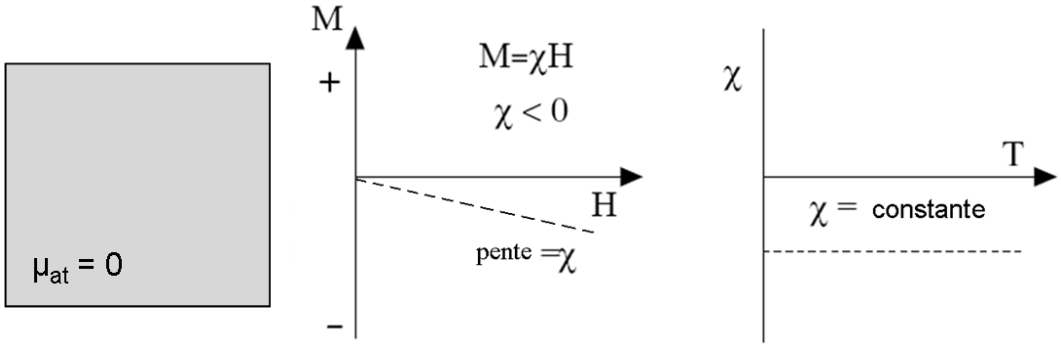


Figure 1.2. *Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T) [3].*

Notons que lorsque le champ est zéro, l'aimantation est nulle. Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative $\mu_r < 1$ et des valeurs de la susceptibilité comprises entre 10^{-5} et 10^{-6}.

1.1.2. Paramagnétisme

Dans cette classe de matériaux, quelques-uns des atomes ou des ions dans le matériau ont un moment magnétique permanent en raison des électrons non appariés dans des couches électroniques partiellement remplies [1-6]. Toutefois, les moments magnétiques individuels ne sont pas ordonnés magnétiquement, et l'aimantation est nulle lorsque le champ est supprimé. En présence d'un champ, il y a maintenant un alignement partiel des moments magnétiques atomiques dans la direction du champ magnétique, ce qui conduit à une aimantation positive et une susceptibilité positive.

En outre, l'efficacité du champ magnétique dans l'alignement des moments magnétiques est combattue par les effets de la température (agitation thermique). Il en résulte une susceptibilité dépendant de la température, connue sous le nom de loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \qquad (1.4)$$

où C est la constante de Curie et T est la température.

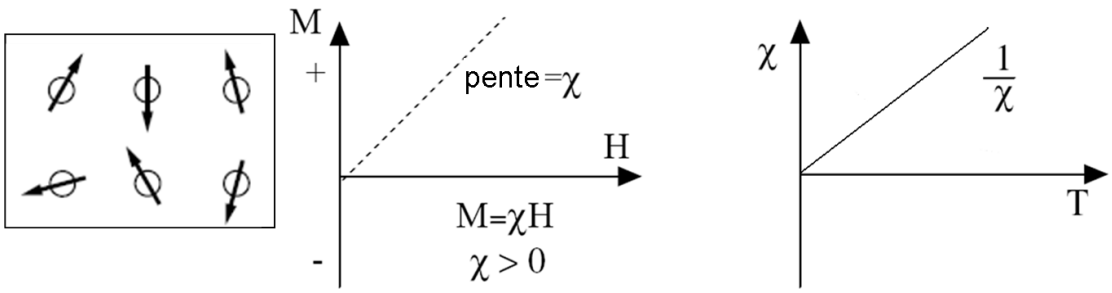


Figure 1.3. *Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau paramagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T) [6].*

À des températures normales et dans des domaines de champs magnétiques modérés, la susceptibilité paramagnétique est petite (10^{-3} – 10^{-5}) mais, plus grande que dans le cas des substances diamagnétiques. À moins que la température soit très basse (T <<100 K) ou que le champ soit très élevé, la susceptibilité paramagnétique est indépendante du champ appliqué (figure 1.3). Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative $\mu_r > 1$.

1.1.3. Ferromagnétisme

Contrairement aux matériaux paramagnétiques, les moments atomiques dans ces matériaux présentent une très forte interaction. Ces interactions d'échange quantique donnent naissance à un alignement parallèle ou antiparallèle des moments magnétiques atomiques [1-4]. Les interactions d'échanges sont très grandes, de l'ordre de 1000 Tesla, soit environ 1100 millions de fois la force du champ terrestre [5]. L'interaction d'échange est un phénomène quantique dû à l'orientation relative des orbitales électroniques atomiques. Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement parallèle des moments, conduisant à une forte aimantation même en absence d'un champ magnétique (aimantation spontanée).

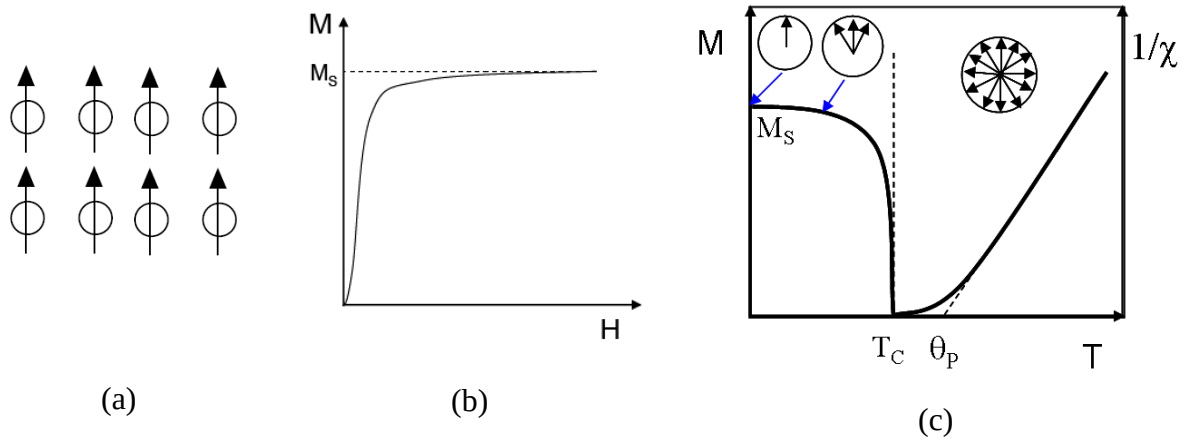


Figure 1.4. *Illustration de l'alignement du moment magnétique atomique dans le réseau d'un matériau ferromagnétique (a) et évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué (b) et évolution de l'aimantation spontanée pour $T < T_c$ et de la susceptibilité magnétique pour $T > T_c$ (c)[3].*

Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie ou point de Curie est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée. Au-dessus de cette température, le matériau est dans un état désordonné dit paramagnétique et θ_P est la température de Curie paramagnétique. Cette transition de phase est réversible ; le matériau retrouve ses propriétés ferromagnétiques quand sa température redescend en dessous de la température de Curie. En revanche, il a perdu son aimantation, même s'il peut être à nouveau magnétisé. La variation de la susceptibilité en en fonction de la température à $T > T_C$ suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} \qquad (1.5)$$

Ces matériaux sont caractérisés en général par une perméabilité magnétique relative élevée $\mu_r >> 1$ et une susceptibilité magnétique $\chi >> 1$.

1.1.4. Antiferromagnétisme

Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques interagissent entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement [1-4]. Les aimantations des deux réseaux se compensent et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique.

Les matériaux antiferromagnétiques ont également une rémanence nulle, pas d'hystérésis, mais une susceptibilité faible et positive qui varie d'une manière particulière avec la température comme s'est illustré dans la figure 1.5. La clé de l'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessous d'une température critique, la température de Néel (T_N) [6]. En dessus de la température de Néel, la susceptibilité suit la loi de Curie – Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T_N + \theta} \qquad (1.6)$$

où C est la constante de Curie, T la température de Néel et θ est la température de Curie paramagnétique (asymptotique).

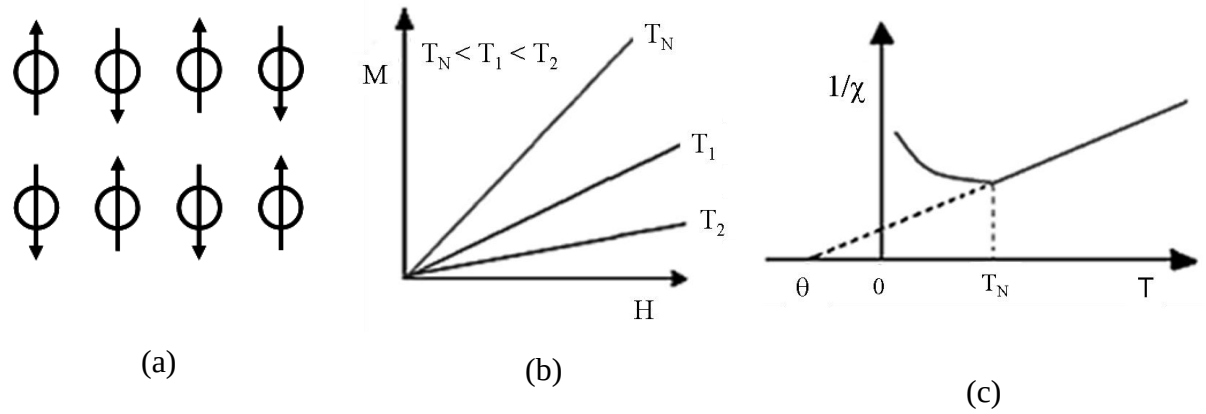


Figure 1.5. *Illustration schématique des deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique couplé antiparallèlement (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de 1/χ en fonction de la température (c) [6].*

1.1.5. Ferrimagnétisme

Des formes les plus complexes d'ordre magnétique peuvent se produire en raison de signe de couplage d'échange et la valeur de l'aimantation des sous-réseaux magnétiques. Dans les ferrimagnétiques, les moments magnétiques des sous-réseaux A et B ne sont pas égaux, l'interaction d'échange est négative, comme dans les antiferromagnétiques et le comportement magnétique se traduisent par une aimantation spontanée similaire au ferromagnétiques [1-6].

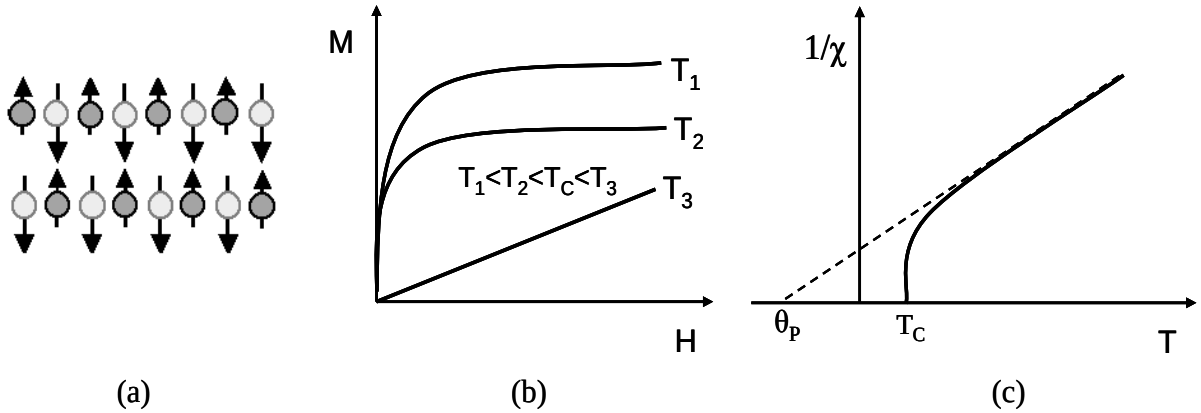


Figure 1.6. *Structure magnétique d'un matériau ferrimagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c) [5].*

Le ferrimagnétisme présente donc des similitudes avec le ferromagnétisme. Les matériaux ferrimagnétiques présentent de nombreuses caractéristiques des matériaux ferromagnétiques : aimantation spontanée, température d'ordre, hystérésis et rémanence. Toutefois, ferro-et ferrimagnétiques sont très différents au niveau de l'ordre magnétique. Par exemple, l'évolution de $1/\chi$ pour les ferrimagnétiques présente une augmentation rapide au voisinage de la température de Curie (figure 1.6 (c)).

1.2. Cycle d'hystérésis

Les courbes d'aimantation M = f (H) ou B = f (H), appelé aussi cycle d'hystérésis magnétique représentant la réponse du matériau magnétique au champ appliquée H. La forme du diagramme B = f(H) dépend de la mobilité des parois de Bloch et du champ (H) appliqué [7].

Tout d'abord, nous faisons une discussion sur le processus d'aimantation dans un matériau magnétique soumis à un champ magnétique. Considérons un monocristal de fer pratiquement sans défauts, dans lequel les domaines magnétiques se présentent comme cela est illustré dans la figure 1.7.

Immédiatement dès que l'on applique un champ magnétique d'excitation H comme indiqué dans la figure 1.7, l'énergie des moments magnétiques est augmentée dans les domaines 2 et 3, et dans une plus faible proportion dans le domaine 5. Le respect de la condition de l'énergie minimale dans l'échantillon entraîne alors une diminution du volume de ces domaines. En augmentant la valeur du champ H, la structure des domaines prendra

donc successivement les allures représentées dans la figure 1.7 b puis 1.7 c. Finalement, en augmentant le champ magnétique à une valeur suffisamment grande, un seul domaine orienté selon H subsistera [7-10].

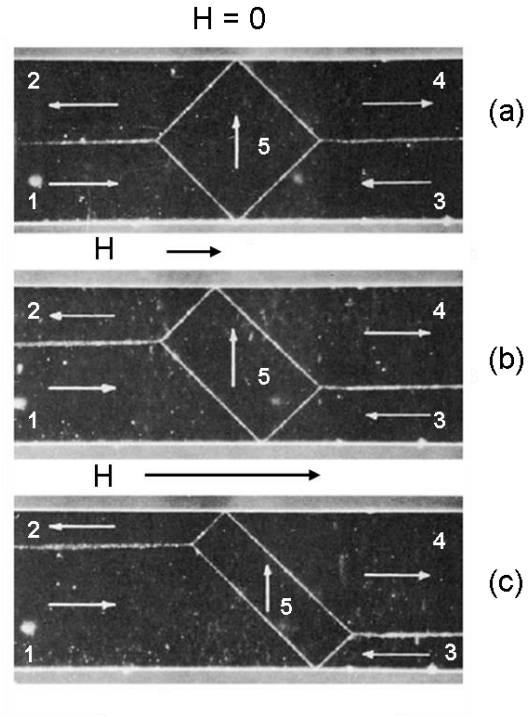


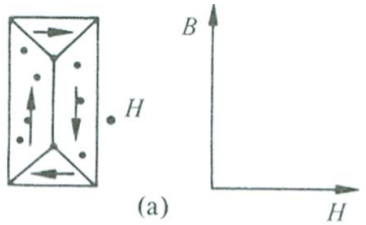
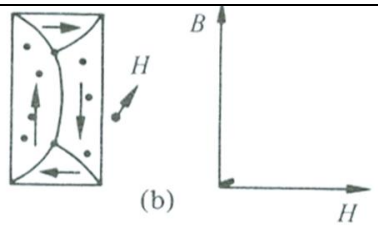
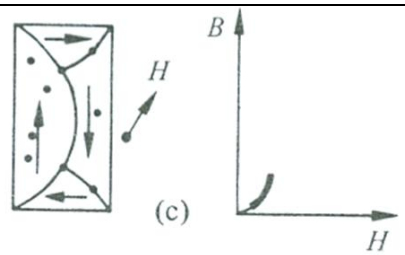
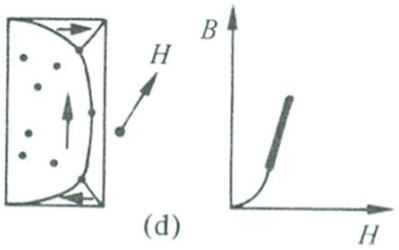
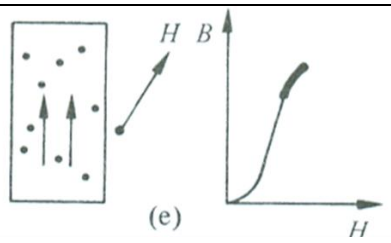
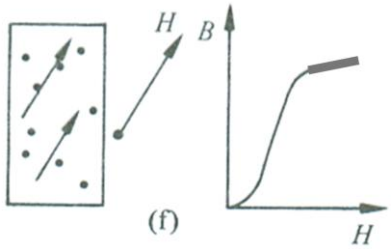
Figure 1.7. *Evolution de la structure de domaine de Weiss dans un monocristal ferromagnétique pendant l'augmentation du champ magnétique appliqué [10].*

Dans cet exemple idéal, le déplacement des parois de Bloch est parfaitement libre. Cela veut dire que, en coupant le champ magnétique, la structure de domaines se retrouve à l'état initial – le processus est réversible.

Les défauts structuraux ont un effet important sur la forme du diagramme B = f(H). L'action de défauts ponctuels sur le déplacement des parois de Bloch, à l'intérieur d'un monocristal, est illustrée dans le tableau 1.1.

Dans un milieu polycristallin (par exemple le cas de poudres obtenues par broyage mécanique), un processus identique à celui décrit dans le tableau 1.1 se produit dans chaque grain. De plus, la structure des grains joue un rôle très important et la situation ce complique par les interactions d'ordre magnétostatique et magnétostrictive existant entre grains voisins [7].

Tableau 1.1. *Action de défauts ponctuels sur le déplacement des parois de Bloch, à l'intérieur d'un monocristal [7].*

	Sur cette structure en domaine typique, les parois de Bloch, épinglées par deux défauts apparaissent rectilignes.
	Un champ faible provoque une déformation réversible des parois qui se comportent comme des membranes élastiques. Les points d'ancrage ne changent pas. C'est la région des faibles inductions : $B/B_{max} < 0,05$.
 	Au champ moyen la pression sur les parois fait céder les points d'ancrage. Les parois se déplacent par une série de sauts mis en évidence par l'expérience de Barkhausen. Ces mouvements de parois sont irréversibles. La pente de B = f(H) est maximale. C'est la région des inductions intermédiaires la plus importante, qui est caractérisée par le déplacement irréversible des parois de Bloch sur des distances de l'ordre de grandeur de la largeur des domaines de Weiss.
	La polarisation est maintenue parallèle à la direction d'aimantation facile la plus proche de H. L'augmentation de la polarisation par déplacements irréversibles des parois est terminée.
	En augmentant H encore, la polarisation s'écarte de la direction d'aimantation facile pour s'aligner selon H. Ce phénomène est à nouveau réversible. C'est la région des fortes inductions : $B/B_{max} > 0,95$.

La forme du diagramme B = f(H) varie fortement avec la composition chimique du matériau, ainsi, l'amplitude du champ magnétique excitant H conduit à des cycles d'hystérésis très différents comme le montre la figure 1.8 pour un alliage à base de fer-nickel.

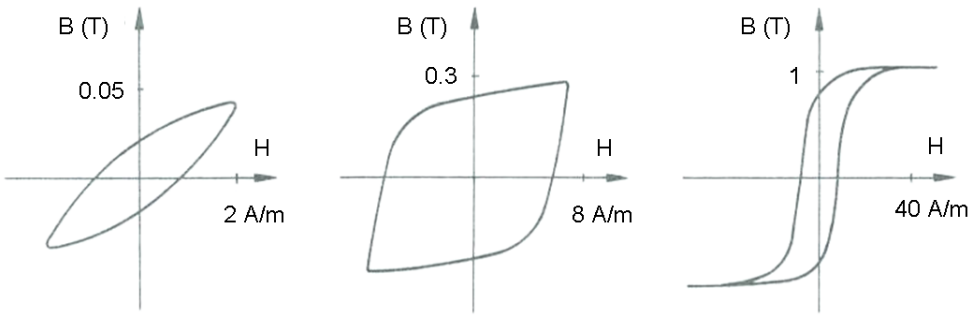


Figure 1.8. *Effet de l'amplitude du champ d'excitation sur le diagramme B = f(H) d'un alliage fer-nickel. La surface des cycles (représentés à des échelles différentes) augmente avec l'amplitude du champ magnétique excitant H [7].*

Il faut souligner que l'aimantation macroscopique d'un matériau magnétique désaimanté est nulle. Si on le soumet à un champ d'excitation, son aimantation dans la direction du champ croît en suivant d'abord une courbe de première aimantation (courbe I, figure 1.9), qui devient progressivement asymptote à une valeur limite : l'aimantation à saturation, correspondant à l'alignement de tous les moments magnétiques atomiques du matériau dans la direction du champ [11-13].

Quand à partir d'une certaine valeur de l'induction (normalement l'induction à saturation), on diminue le champ d'excitation, celui-ci ne revient pas sur le même chemin mais garde une valeur notable pour H = 0 : l'induction rémanente B_r. Il faut appliquer un champ de sens inverse, le champ coercitif H_c, pour annuler cette induction résiduelle. On dit que ces matériaux présentent de l'hystérésis. Quand le champ d'excitation oscille entre ± Hm le point représentatif de B = f(H) décrit une courbe fermée : le cycle d'hystérésis (courbe II, figure1.9) [14].

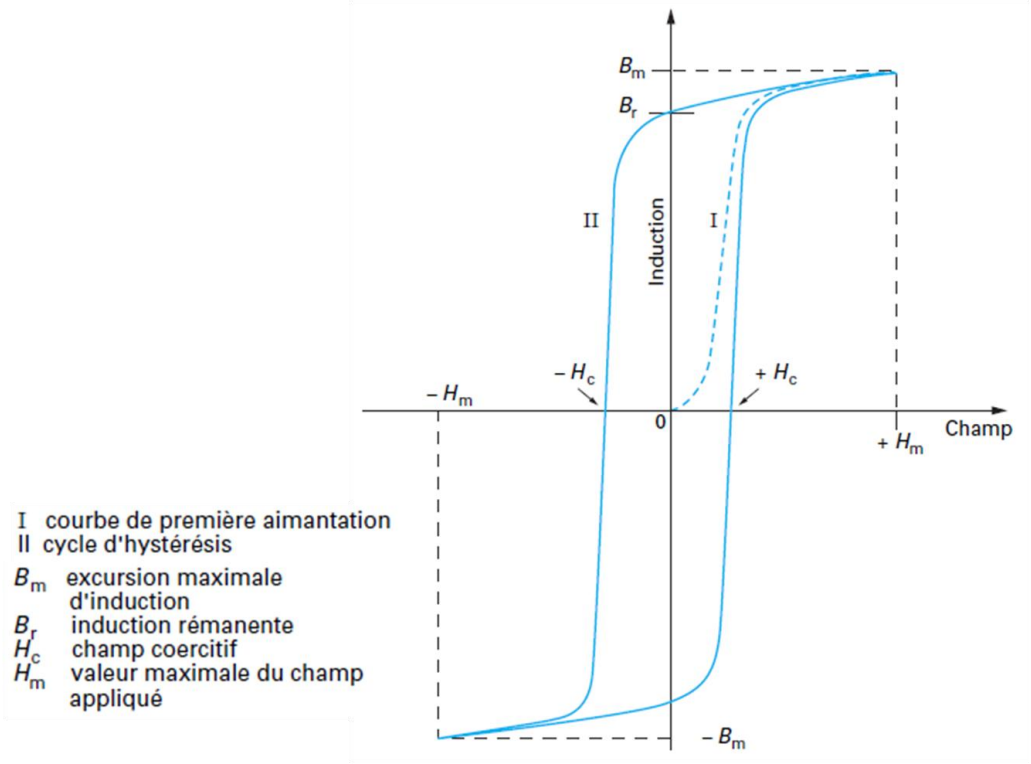


Figure 1.9. *Variation de l'induction B avec le champ H appliqué dans un matériau ferromagnétique [14]*

Pour caractériser les performances des matériaux industriels qui découlent de la forme du cycle d'hystérésis, on utilise principalement les grandeurs suivantes :

Induction à saturation – B_m est la valeur maximale de l'induction qu'on peut atteindre. On atteint cette valeur quand tous les moments magnétiques compris dans notre matériau sont orientés parallèlement au champ d'excitation [9].

Induction rémanente - B_r est la valeur de l'induction qui subsiste lorsque la valeur du champ d'excitation a été remise à zéro (le matériau a été préalablement saturé) [9].

Champ coercitif - H_c correspond au point du cycle pour lequel l'induction s'annule et quantifie la « facilité » avec laquelle le matériau s'aimante ou se désaimante. En effet, les parois de Bloch rencontrent en se déplaçant des points d'ancrage dont elles se détachent quand le champ appliqué devient supérieur au champ d'opposition H_{op} associé à l'ancrage considéré. Les matériaux qui s'aimantent facilement et qui ont un champ coercitif inférieur à 1000 A/m se rangent généralement dans la catégorie des matériaux doux et on peut considérer le fer comme référence avec un champ H_c inférieur à 100 A/m.

Perméabilité initiale – μ_i, On appelle la perméabilité relative initiale μ_i le quotient:

$$\mu_i = \lim_{H \to 0} \frac{dB}{dH} \qquad (1.7)$$

déterminé sur un échantillon n'ayant jamais subi d'aimantation irréversible. La perméabilité relative initiale est une valeur théorique, inaccessible directement par la mesure puisqu'elle correspond à un champ nul. Il faut donc la déterminer par extrapolation (figure 1.10) [7].

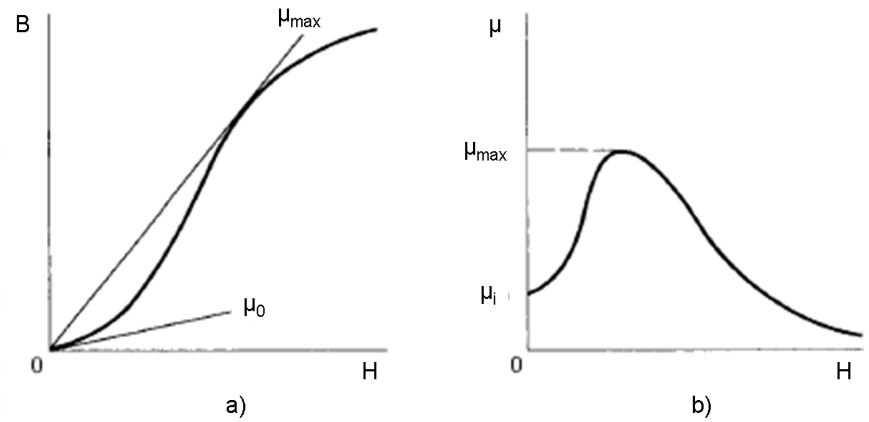


Figure 1.10. *Courbe de première aimantation d'un matériau ferro ou ferrimagnétique (a) et variation de la perméabilité en fonction de l'amplitude de champ H (b) [10].*

Perméabilité maximale – μ_{max}, elle est définie dans la région des champs moyens et est le rapport entre B et H relevé sur la courbe de première aimantation :

$$\mu_{\max} = \left(\frac{B}{H}\right)_{\max} \qquad (1.8)$$

Dans la pratique, on utilise les valeurs relatives des différentes perméabilités, valeurs obtenues en divisant les valeurs de la perméabilité déterminée par la perméabilité du vide $\mu_o = 4 \pi 10^{-7}$.

Pertes magnétiques P – elles correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau au cours d'un cycle d'hystérésis. Elles dépendent évidement de la valeur maximale de l'induction et de la fréquence de travail et sont proportionnelles à la surface du cycle. Trois types de pertes sont à considérer [15] :

- Les pertes par hystérésis – sont dues au travail des forces de freinage agissant sur les parois de Bloch en mouvement. Les pertes par hystérésis correspondent au travail nécessaire pour parcourir lentement (quasi-statique) le diagramme B= f(H).
- Les pertes par courants de Foucault – sont des pertes par effet Joule résultant des courants créés dans toute matière conductrice (magnétique ou non) par un flux variable dans le temps. Ces pertes peuvent être importantes dans les matériaux de faible résistivité électrique à hautes fréquences.
- Les pertes par trainage – sont dues au retard de l'induction par rapport au champ excitant. Ce terme est difficile à estimer quantitativement.

Les observations concernant l'aimantation des matériaux ont jusqu'ici été faites en régime d'aimantation quasi statique. Les propriétés de l'aimantation en régime dynamique sont également importantes. Dans la plupart de leurs applications, les alliages magnétiques doux sont utilisés en régime alternatif (fréquence f de 50 Hz à 100 kHz). La variation de l'aimantation à ces fréquences résulte toujours du déplacement des parois qui vont chercher à se mouvoir à la fréquence du champ. Dans leur mouvement, elles provoquent un renversement de l'aimantation de - M_s à + M_s qui crée autour d'elles des microcourants de Foucault d'autant plus intenses que la vitesse de déplacement des parois est grande. Il apparaît ainsi un freinage électromagnétique au mouvement des parois qui s'ajoute à celui amené par les défauts du milieu matériel et qui tend à limiter la vitesse de variation de l'aimantation globale quand la fréquence du champ d'excitation croît [9, 14, 15]. Pratiquement, ce phénomène est bien connu, il correspond à la diminution des perméabilités et à l'accroissement des pertes quand la fréquence augmente. On constate que, réalisé à des fréquences croissantes, le cycle se dégrade, la surface augmentant et la perméabilité diminuant. La dégradation croît avec l'épaisseur de l'échantillon, la conductivité électrique du matériau et sa perméabilité [15].

Un autre phénomène intéressant qui intervient pendant l'augmentation de la fréquence est l'effet de peau. Ce phénomène d'origine électromagnétique existe pour tous les matériaux soumis à un champ magnétique alternatif. Il provoque la décroissance de la densité de flux magnétique à mesure que l'on s'éloigne de la périphérie du matériau [7-14]. Il en résulte une diminution de la perméabilité du matériau. Cela signifie que le champ magnétique ne circule pas uniformément dans toute la section du matériau. Tout se passe comme si la section utile du matériau était plus petite. La perméabilité diminue donc, ce qui conduit à des pertes par effet Joule plus importantes.

On distingue habituellement, d'un point de vue pratique, en se référant à la valeur du champ coercitif H_c, deux grandes classes de matériaux magnétiques [9]:

- *les aimants permanents* ou *matériaux magnétiques durs* qui demeurent aimantés quand ils l'ont été un fois aimantés (H_c supérieur à quelques milliers A/m) ;

- *les matériaux magnétiques doux* qui s'aimantent et se désaimantent facilement (H_c < 1 000 A/m).

Dans la figure 1.11, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont montrés ; la courbe de première aimantation est indiquée avec une ligne pointillée.

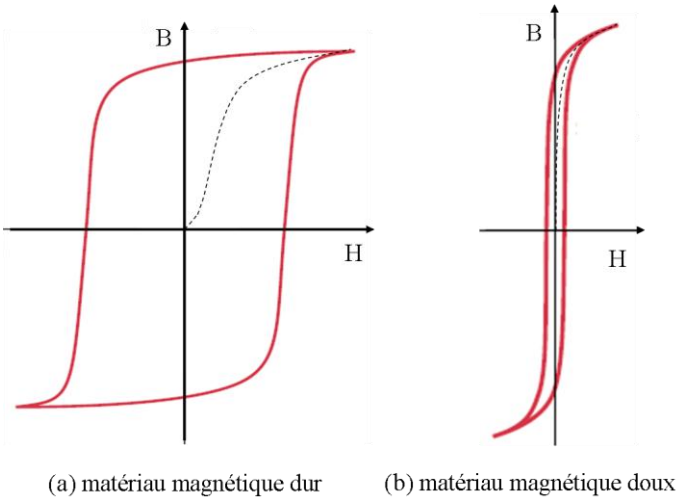


Figure 1.11. *Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur (a) et un matériau magnétique doux (b).*

Les matériaux magnétiques durs ont un cycle d'hystérésis large, et après l'élimination du champ appliqué ils gardent un champ coercitif grand ($H_c \geq 10^6$ A/m). Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Ce type de matériaux est utilisé comme source de champ magnétique dans divers circuits magnétiques [9].

Les matériaux doux sont utilisés en régime statique ou dynamique dans des applications électrotechniques. On leur demande donc une forte perméabilité et un faible champ coercitif afin de minimiser les pertes magnétiques. D'un point de vue microscopique il faut que les déplacements de parois y soient le plus facile possible, donc l'anisotropie doit être faible et les défauts structuraux peu nombreux. Les matériaux magnétiques doux en général sont aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué mais avec une aimantation rémanente très faible, presque nulle.

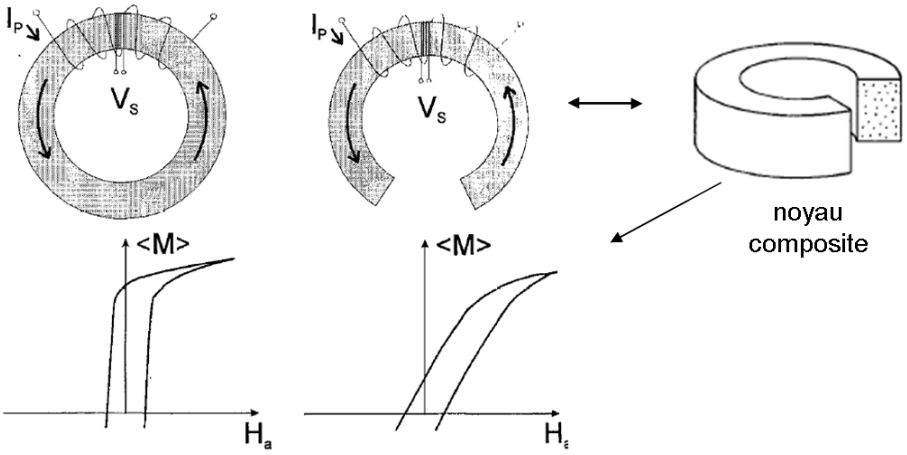


Figure 1.12. *Influence de la géométrie de l'échantillon sur la forme du cycle d'hystérésis. La présence d'un entrefer conduira à une diminution de la perméabilité à cause du champ démagnétisant crée dans cette région [9].*

Il a été démontré que la géométrie de l'échantillon à mesurer a une influence importante sur la forme du cycle d'hystérésis [9]. Dans la figure 1.12 nous montrons la différence entre les courbes d'aimantation des deux compacts toroïdaux, un de ces deux compacts à un entrefer. Nous montrons cet exemple car dans notre matériau composite le polymère utilisé peut être considéré comme un entrefer. Cela peut expliquer pourquoi, en général sur ce type de matériau, la perméabilité relative obtenue est en général comprise entre 10 et 150 (par rapport à la perméabilité d'alliages Ni-Fe obtenus par fusion qui este de quelques des dizaines ou des centaines de milliers).

La différence entre les deux courbes est que dans le cas de l'échantillon avec entrefer, pour le même champ d'excitation appliqué (H_a) on peut écrire le champ magnétique effectif dans le matériau (H) comme [9, 10] :

$$H = H_a - N\langle M\rangle \qquad (1.9)$$

Le terme $N\langle M\rangle$ est proportionnel avec l'aimantation de l'échantillon et on l'appelle champ démagnétisant, et le terme N s'appelle facteur démagnétisant. Le facteur démagnétisant est déterminé par la géométrie de l'échantillon [9].

Références

[1] K. H. J. Buschow, F. R. de Boer,
Physics of magnetism and magnetic materials,
Editeur, Kluwer Academic Publishers, 2004, ISBN: 0-306-47421-2

[2] S. Chikazumi,
Physics of ferromagnetism,
Editeur, Oxford Science publications, 2005, ISBN: 0-19-851776-9

[3] E. du Trémolet de Lacheisserie,
Magnétisme I – Fondements,
Editeur, Presses Universitaires de Grenoble, 1999, ISBN: 2-7061-0831-2

[4] C. Kittel,
Introduction to the solid state physics, Fourth edition,
Editeur, John Wiley & Sons, Inc, 1971, ISBN: 978-0471111818

[5] Bruce M. Moskowitz,
Hitchhiker's Guide to Magnetism
Environmental Magnetism Workshop, June 1991

[6] I. Chicinaş,
Mărimi magnetice de material,
Casa cărţii de ştiinţă, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0

[7] P. Robert,
Traité électricité, Vol. 2 - Matériaux de l'électrotechnique
Editeur Jaques Neirynck, 1999, ISBN: **2**-88074-419-9

[8] Chih-Wen Chen
Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials
Editeur North Holland Publishing Company, 1977, ISBN : 0-486-64997-0

[9] G. Bertotti,
Hysteresis in magnetism – For physicist, Materials scientists, and Engineers,
Editeur, Academic Press, 1998, ISBN: 978-0-12-093270-2

[10] B. D. Cullity, C. D. Graham,
Introduction to magnetic materials,
Editeur Wiley-IEEE Press, 2008, ISBN 978-0-471-47741-9

[11] R. G. Carter,
Electromagnetism for electronic engineers,
Editeur, Venus Publishing ApS, 2009, ISBN 978-0-471-47741-9

[12] A. Moliton,
Basic electromagnetism and materials,
Editeur, Springer Science+Business Media, LLC, 2006, ISBN-10: 0-387-30284-0

[13] M. Getzlaff,
Fundamentals of magnetism,
Editeur, Springer-Berlin, Heidemberg, New York, 2008, ISBN: 978-540-31150-8

[14] G. Couderchon,
Alliages magnétiques doux,
Techniques de l'ingénieur Traité Génie électrique M 350, 1-32.

[15] O. Geoffroy,
Propriétés techniques des matériaux magnétiques,
Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux métalliques M 350-1, 1-32.

Chapitre 2

ALLIAGES MAGNÉTIQUES À BASE DE NICKEL ET FER. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

Le but de ce chapitre est de faire une présentation générale des alliages à base de Ni-Fe obtenus par fusion. Nous présentons ici la variation des caractéristiques principales de ces alliages (la résistivité électrique, l'aimantation, la perméabilité, l'anisotropie magnétocristalline, etc.) en fonction du pourcentage de nickel. De plus, la variation de leurs caractéristiques après l'addition de quelques éléments chimiques (Cu, Cr, Mo, etc.) est discutée succinctement.

2.1. Alliages magnétiques binaires du système Ni-Fe

Le diagramme de phase Ni-Fe est présenté dans la figure 2.1. Elle montre le diagramme d'équilibre des phases présentent une réaction péritectique à haute température [1]. Entre 912 et 1394 °C, températures correspondant aux transformations phase cubique centrée (cc ou cvc – cubique volume centré) - phase cubique à faces centrées (cfc) du fer, une solution solide austénitique (cfc) s'étend dans tout le domaine de composition.

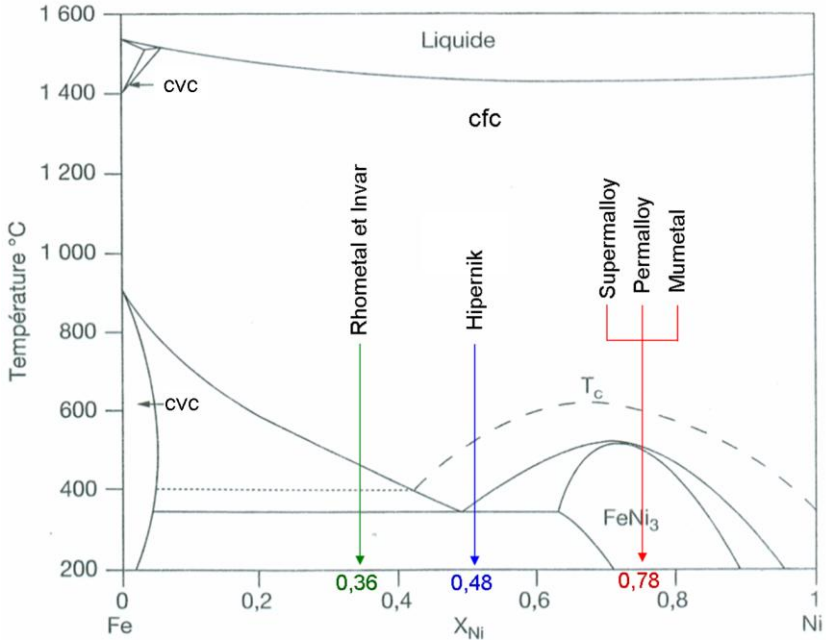


Figure 2.1. *Le diagramme de phase binaire du système Ni-Fe [1]. Les alliages commerciaux les plus importants sont indiqués ainsi que leur teneur en nickel.*

Le diagramme de phases présente à la température de 345 °C une réaction eutectoïde cfc ↔ cvc + Ni_3Fe. La phase Ni_3Fe $L1_2$ se forme au cours d'une transformation ordre-désordre du premier ordre, la décomposition congruente ayant lieu a 517 °C. Cette phase présente un domaine de non-stœchiométrie étendu. Dans le domaine austénitique, la température de Curie varie d'une manière parabolique avec la composition dans le domaine riche en nickel et linéairement dans le domaine biphasé cfc-cvc.

2.1.1. Alliages magnétiques Ni-Fe riche en fer

Les alliages Ni-Fe sont utilisés pour leurs propriétés magnétiques ; ces alliages généralement ont une teneur en nickel supérieure à 28 % [1]. Leur structure est cubique à faces centrées et ils ne présentent pas de transformation de phase à l'état solide (sauf une mise en ordre au voisinage de Ni_3Fe). Ces deux propriétés leur confèrent une grande facilité de laminage à froid et de traitements thermiques qui permettent de développer leurs propriétés magnétiques au mieux. Pour des concentrations inférieures à 28 % de nickel, il y a une transformation α ↔ γ et on entre dans le domaine des aciers au nickel qui ne fait pas l'objet de notre étude [2].

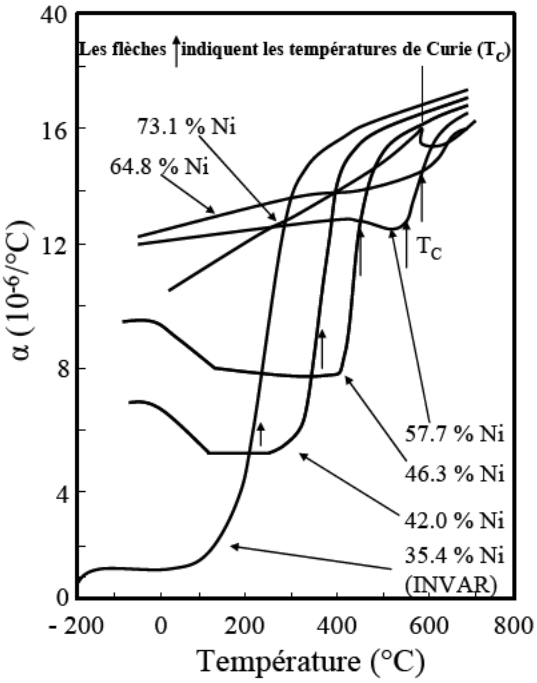


Figure 2.2. *Variation du coefficient de dilatation thermique (α) des alliages Ni-Fe en fonction de la température [1]*

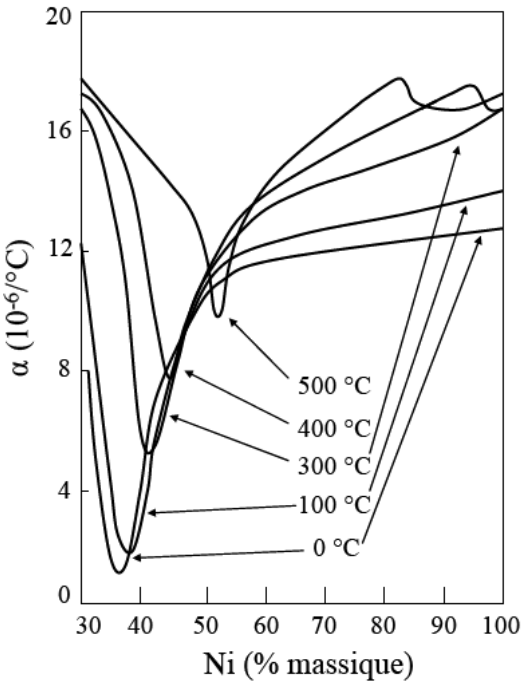


Figure 2.3. *Evolution du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la teneur en nickel des alliages Ni-Fe [1]*

Le paramètre de maille des alliages Ni–Fe augmente pour les compositions allant jusqu'à 40 % nickel dans la région γ; dans la même zone γ, un minimum de la densité des alliages peut être observé [2]. Le composé intermétallique Ni_3Fe a un paramètre de maille égal à 0,3545 nm pour la composition stœchiométrique.

Avant que ces matériaux aient été utilisés pour leurs propriétés magnétiques, ils ont été utilisés pour leur très intéressante variation du coefficient d'expansion thermique (la

dilatabilité). Dans les métaux de transition voisins du nickel, le coefficient de dilatation thermique à la température ambiante est environ 10^{-5} K^{-1} [1]. On pourrait s'attendre, pour les alliages Ni-Fe, à une évolution similaire du coefficient de dilatation thermique. Mais, expérimentalement il a été démontré, que l'évolution de ce coefficient est très curieuse [1] :

- Pour une concentration d'environ 36 % de nickel, l'alliage dit ***Invar***, présenté à la température ambiante, une variation très faible du coefficient de dilatation thermique (dix fois moindre que la valeur envisagée).
- Une variation très rapide de ce coefficient, environ 50 – 100 °C autour de la température de Curie, zone où nous avons la disparition de l'alignement des moments magnétiques des atomes du réseau (figure 2.3).
- Au dessus de cette température (de Curie), un comportement classique a été observé.

La variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la teneur en nickel pour différentes températures est présentée dans la figure 2.3. Il est visible qu'aux basses températures (0 °C), le coefficient de dilatation a un minimum vers 35 % de nickel; ce minimum se déplace vers des teneurs en nickel plus grandes quand la température est augmentée.

L'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en nickel est montrée dans la figure 2.4 pour les températures de 0, 100 et 400 °C Il est remarquable que la résistivité électrique présente un maximum pour des teneurs en nickel de 30-40 % (ce qui correspond à la région de passage entre la phase α et la phase γ). La résistivité électrique élevée caractéristique pour des alliages Ni-Fe avec un teneur en nickel autour de 36 % a conduit à apparition de l'alliage ***Rhometal***. Ce type d'alliage commercial est utilisé pour des applications à haute fréquence ou en impulsion.

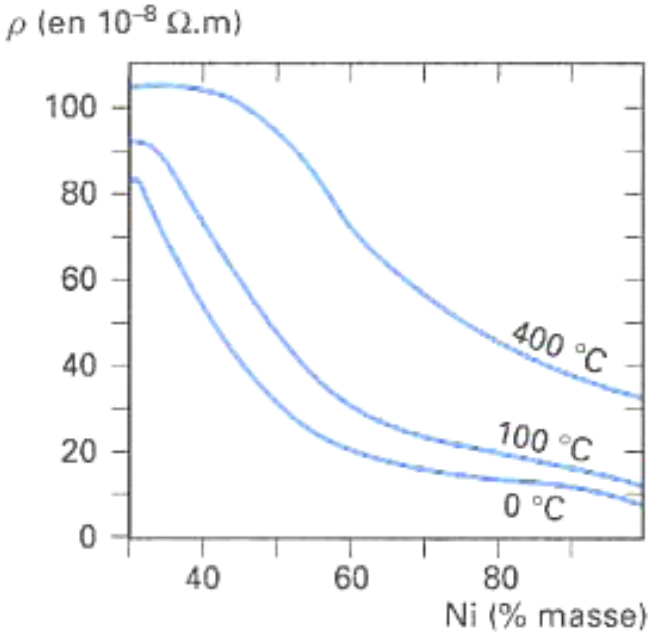


Figure 2.4. *Variation de la résistivité (ρ) électrique des alliages Ni-Fe en fonction de la teneur en nickel pour les températures de 0 °C, 100 °C et 400 °C [3].*

Il a été observé que la résistivité électrique de ces alliages est très sensible aux impuretés [3, 9]. La résistivité électrique des alliages Ni-Fe augmente avec la température et le taux d'impuretés présentes dans l'alliage (ces deux paramètres constituent un obstacle pour le

déplacement des électrons de conduction), comme le montre la figure 2.4. Pour un teneur en nickel de 36 % (la région du Rhometal et de l'Invar) la résistivité maximale est atteinte [1]. Malheureusement, la résistivité électrique élevée des alliages de type Rhometal n'est pas accompagnée des valeurs de la perméabilité et induction à saturation très élevées (figure 2.5). Ce fait a conduit au développement de l'alliage ***Hipernik***. L'alliage Hipernik est caractérisé par la plus grande induction à saturation de tous les alliages binaires de la famille Ni-Fe. Les caractéristiques physiques et magnétiques les plus importantes des alliages avec une faible teneur en nickel sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 2.1. *Caractéristiques physiques et magnétiques des alliages Fe-Ni à 36 et 50 % Ni [3]*

Composition nominale (% masse)	**Epaisseur** (mm)	**Coefficient de dilatation (entre 0 et 100 °C)** (en $10^{-6}K^{-1}$)	**Masse volumique** (g cm^{-3})	**Résistivité** (en $10^{-8}\Omega m$)	**Aimantation à saturation** (T)	**Température de Curie** (°C)	**Champ coercitif** (Am^{-1})	**Perméabilité d'impédance à 50 Hz**	
								$\mu_{5\,z}$ (en 10^3)	$\mu_{max\,z}$ (en 10^3)
Fe64Ni36	0,3	1,5	8,1	75	1,3	230	55	2	7
Fe52Ni48	0,3	9	8,1	45	1,6	450	3	8	35
Fe52Ni48 à recristallisation secondaire	0,3	9	8,2	45	1,6	450	2,5	15	75

Les propriétés intrinsèques de ces types d'alliages (Hipernik) peuvent être améliorées par un laminage sévère suivi par des traitements thermiques conduisant à des cristallites très grandes (d'ordre de 10 mm). De plus, si on soumet ces alliages à un recuit sous champ magnétique au voisinage de 450 °C, on peut ajuster l'anisotropie induite K_u pour avoir $K_1 = K_u$ et un alliage pseudoisotrope avec des perméabilités alternatives très grandes et tous les attributs des alliages à anisotropie évanescente ($B_r/B_m = 0,65$).

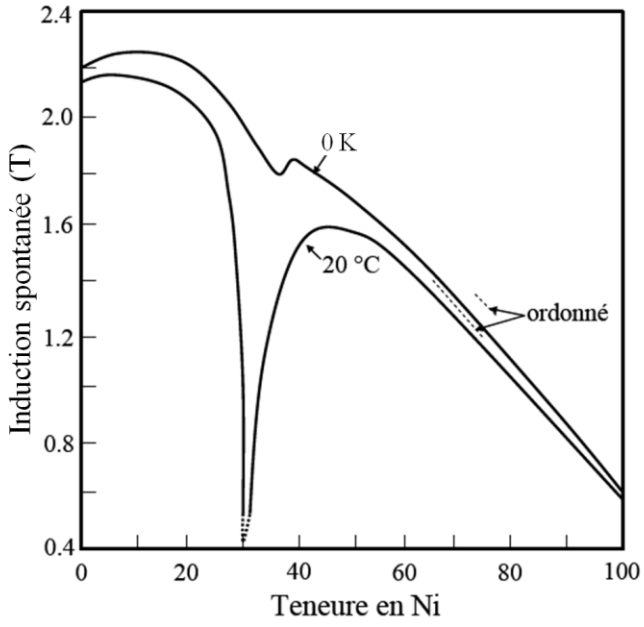


Figure 2.5. *Variation de l'induction spontanée en fonction de la teneur en nickel pour les alliages Ni-Fe à la température ambiante et à 0 K [2].*

La variation de l'induction à saturation en fonction de la teneur en nickel pour les alliages Ni-Fe (par extrapolation) est présentée dans la figure 2.5 pour la température ambiante et à 0 K. La figure 2.5 indique que dans la phase α l'induction à saturation diminue continûment avec la teneur en nickel. Cette dernière atteint sa valeur minimale pour une concentration en nickel de l'ordre de 30 % [2, 3].

Dans la phase γ, nous pouvons observer l'augmentation de l'induction à saturation lorsque la teneur en nickel augmente. La valeur maximale de l'induction à saturation est atteinte pour une concentration en nickel de 47 % [4]. Une diminution continue de l'induction à saturation a été observée après cette concentration de nickel. La valeur maximale de l'induction à saturation à 0 K est obtenue pour une concentration en nickel de l'ordre de 40 %. Pour la région où la mise en ordre structurale apparaît, les valeurs sont un peu plus élevées dans l'état ordonné [2].

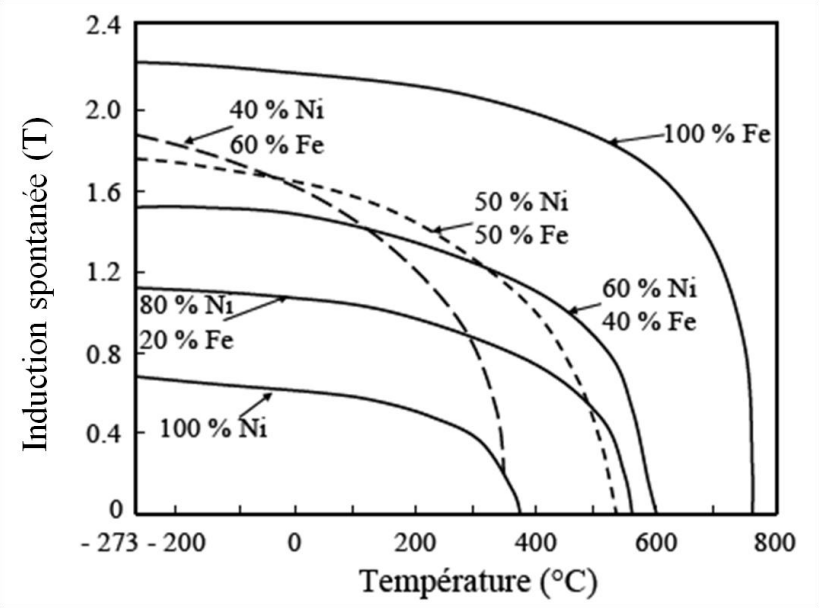


Figure 2.6. *Induction spontanée de quelques alliages Ni-Fe en fonction de la température [2]*

La variation de l'induction à saturation avec la température est présentée dans la figure 2.6. Nous signalons que l'induction à saturation ne présente pas de comportement particulier, elle suit la loi classique de l'évolution et elle peut atteindre la valeur maximale pour 40 % massique de Ni [2].

2.1.2. Alliages magnétiques Ni - Fe riches en nickel

La plupart des applications des alliages Ni-Fe sont dans le domaine des matériaux magnétiques doux. Les plus importantes caractéristiques d'un alliage magnétique doux sont : la perméabilité magnétique, l'induction à saturation, le champ coercitif, la température de Curie. Les principaux objectifs lors du développement d'un matériau magnétique doux sont de réduire au minimum (annuler si possible) dans le même temps la constante d'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction.

La constante d'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction sont deux paramétres qui peuvent influencer d'une manière décisive les propriétés magnétiques d'un matériau magnétique.

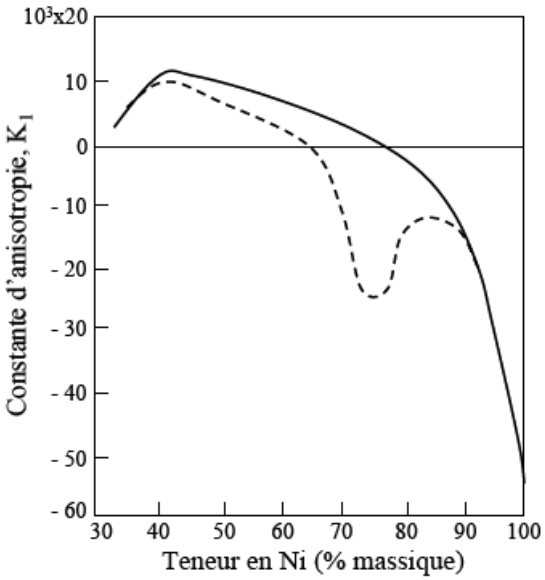


Figure 2.7. *Anisotropie magnétocristalline K_1 des alliages Ni-Fe dans l'état ordonné et désordonné (pointillé) [7]*

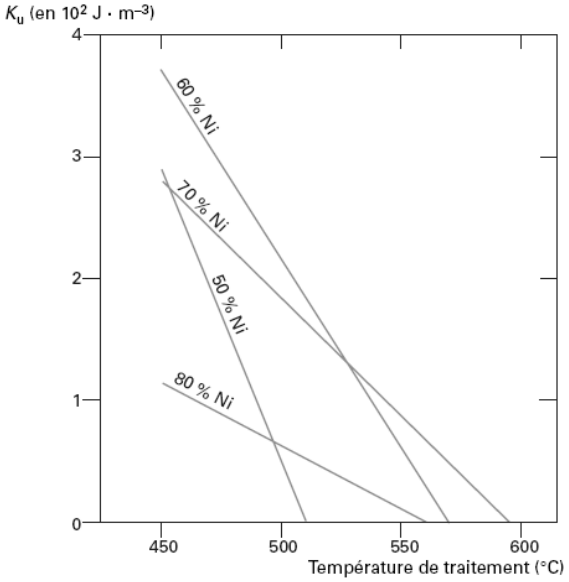


Figure 2.8. *Constante d'anisotropie induite K_u de quelques alliages Ni-Fe pour différents traitements sous champ magnétique [3]*

L'anisotropie magnétocristalline représente l'énergie par unité de volume nécessaire pour amener l'aimantation d'une direction de facile aimantation sur une direction de difficile aimantation. Les alliages Fe-Ni sont caractérisés par une constante d'anisotropie magnétocristalline (K_1) modeste qui est de 40 à 50 fois plus faible que l'anisotropie magnétocristalline du fer [1]. Dans la figure 2.7, il est visible que pour une concentration voisine de 75 % de nickel, la région du ***Permalloy***, l'anisotropie magnétocristalline s'annule. Dans ces alliages, la constante d'anisotropie magnétocristalline diminue avec l'augmentation de la température et s'annule à la température de Curie ou légèrement avant.

Pour le composé Ni_3Fe, la mise en ordre conduit à une diminution de l'anisotropie K_1, qui est proportionnelle au degré de mise en ordre [7]. La figure 2.7 montre aussi que l'alliage ordonné a une constante d'anisotropie plus élevée par rapport à l'alliage désordonné.

Dans ce type d'alliages (Fe-Ni), effectuer un traitement thermique à une température inferieure à la température de Curie sous un champ magnétique, permet de créer une anisotropie magnétique uniaxiale supplémentaire - K_u l'anisotropie magnétique induite [1-3, 9]. Elle permet toutefois des adaptations intéressantes des propriétés magnétiques des divers alliages. La valeur de l'anisotropie magnétique induite dépend de la composition chimique et de la température du traitement thermique sous champ, ceci est illustré sur la figure 2.8.

La magnétostriction est la propriété d'un cristal ferromagnétique de changer ces dimensions quand il est aimanté. Il est remarquable que la magnétostriction des alliages Fe-Ni s'inverse pour une concentration en nickel voisine de 80 % comme le montre la figure 2.9 [1-5, 7 - 9]. Dans un tel milieu ferromagnétique, si son anisotropie et sa magnétostriction

s'annulent simultanément, un faible champ d'excitation est suffisant pour provoquer l'aimantation du milieu.

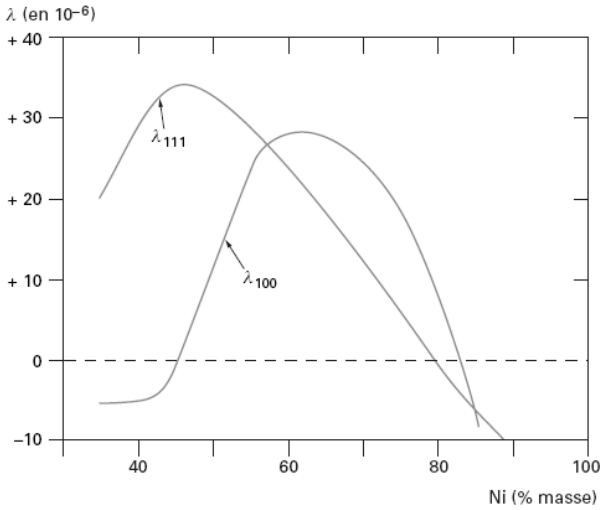


Figure 2.9. *Constantes de magnétostriction λ_{111}, λ_{100} des alliages Ni-Fe en fonction de la teneur en nickel [3, 7]*

La perméabilité magnétique est une des plus importantes caractéristiques des matériaux magnétiques doux. Dans les figures 2.10 et 2.11 est présentée l'influence du recuit sur la valeur de la perméabilité initiale et maximale des alliages Fe-Ni en fonction de la teneur en nickel. Il est remarquable qu'autour de 79 % atomique de nickel, les deux courbes (perméabilité initiale et perméabilité maximale) sont très influencées par l'application d'un double traitement thermique. Celui-ci consiste en un chauffage du matériau à la température de 900 – 950 °C puis un refroidissement avec une vitesse de 100 °C/h. La deuxième partie du ce traitement thermique consiste en chauffage du matériau autour de la température de 600 °C puis refroidissement avec une vitesse de 1500 °C/h. En effet, un traitement thermique à 600 °C suivi par un refroidissement brutal augmente la perméabilité de plusieurs ordres de grandeur. Dans le même temps, le traitement thermique double conduit à une diminution de la coercitivité des alliages avec un teneur en nickel compris entre 40 et 80 % [2].

Par chauffage en champ magnétique en dessous de la température de Curie, la courbe d'hystérésis des alliages Fe-Ni peut être modifiée à cause de l'anisotropie magnétique induite (figure 2.13). L'apparition de l'ordre à longue distance entraîne en effet une distribution des paires d'atomes présentant de façon beaucoup plus marquée la symétrie cubique. Cet effet très important à 71% de nickel est bien que, très atténué, encore sensible dans l'alliage à 52 % [1, 2, 12, 15].

De plus, il a été observé que la perméabilité maximale des alliages Fe-Ni augmente si la vitesse de refroidissement est grande (100 °C/sec.) ou si le recuit a été réalisé sous champ magnétique (figure 2.12) [5, 6]. La déformation de l'alliage a comme effet la détérioration de la perméabilité notamment, mais heureusement des valeurs comparables avec les échantillons non déformés sont obtenues après recuit ou même supérieures si le refroidissement est effectué sous champ magnétique [10 - 12].

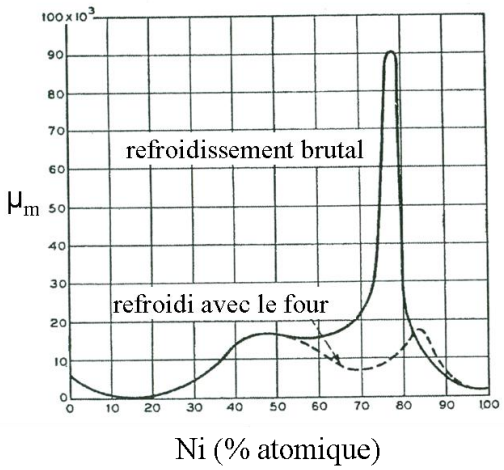


Figure 2.10. Effet des recuits sur la perméabilité maximale μ_m des alliages Ni – Fe [5, 6, 11]

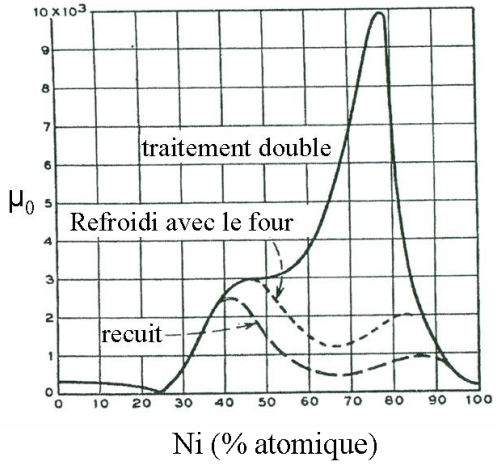


Figure 2.11. Effet des recuits sur la perméabilité initiale μ_0 des alliages Ni – Fe [5, 6, 11]

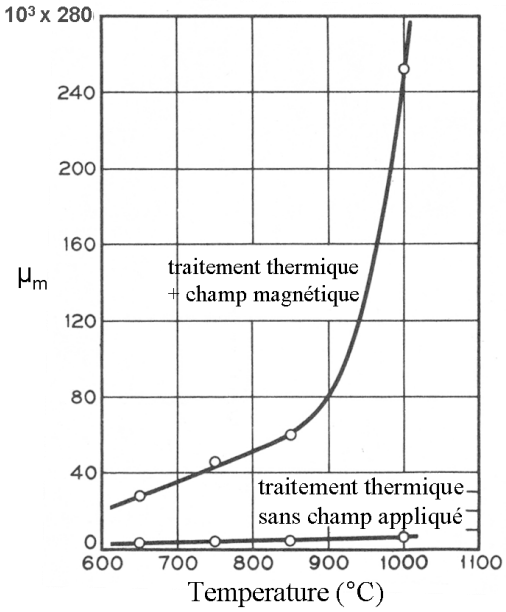


Figure 2.12. *Effet des recuits sous champ magnétique sur la perméabilité maximale μ_m des alliages Ni – Fe [11]*

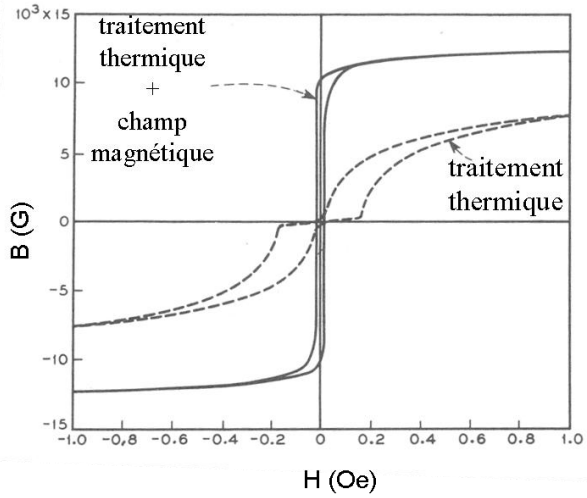


Figure 2.13. *Effet des recuits sous champ magnétique sur la forme de courbe d'hystérésis d'alliage 65 Permalloy [11]*

Si dans le cas des alliages Fe-Ni après traitement thermique le refroidissement se fait lentement et sous champ magnétique, la perméabilité maximale augmente considérablement, son maximum étant à une composition de 67% Ni, la où les constantes d'anisotropie et magnétostriction sont les plus basses. Cet effet est appelé texture magnétique et la cause de ce comportement est la déformation des domaines magnétiques dont l'axe de facile aimantation est parallèle à la direction du champ magnétique appliqué.

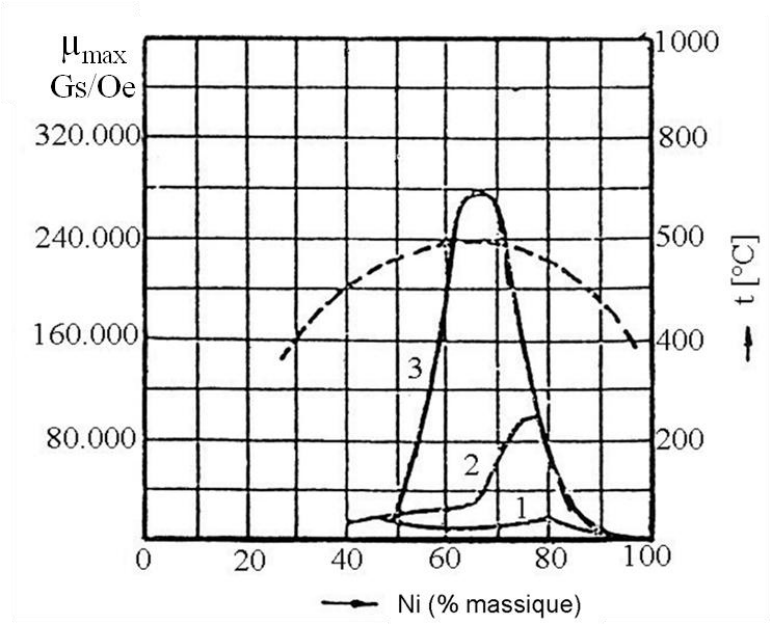


Figure 2.14. *Effet des recuits (1 – recuit suivi par un refroidissement brutal, 2 – traitement thermique double) et texturation magnétique (courbe numéro 3) sur la perméabilité maximale μ_{max} des alliages Ni – Fe. La ligne pointillée représente la variation de la température du Curie en fonction de la teneur en nickel [16]*

Le processus de texturation magnétique est maximum à la composition pour laquelle le point de Curie est le plus élevé (67% Ni) [17]. Cela a été expliqué par le fait que plus élevée est la température de Curie plus élevée sera la capacité de déformation plastique du matériau. Par conséquent la déformation des domaines magnétiques selon la direction du champ magnétique au passage par la température de Curie sera plus prononcée. L'effet du traitement thermomagnétique est illustré sur la figure 2.14.

2.2. Matériaux magnétiques doux ternaires et quaternaires à base de nickel

Nous avons présenté précédemment les avantages de la famille des alliages Ni-Fe en particulier l'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction qui s'annulent pour la teneur en nickel comprise entre 65 et 85 %. L'annulation de ces deux caractéristiques de matériaux laisse espérer des propriétés magnétiques très bonnes (notamment des perméabilités très élevées). Dans la pratique, les propriétés magnétiques des alliages Fe-Ni ne sont pas exceptionnelles à cause du fait que l'anisotropie et la magnétostriction ne s'annulent pas simultanément. De plus, leur faible résistivité électrique, qui est une des plus importantes faiblesses de ces matériaux, les pénalise en régime alternatif.

Pour améliorer les propriétés magnétiques de la famille des alliages Fe-Ni dans la pratique, on rajoute des éléments (seuls ou en combinaison) comme le molybdène, le cuivre, le chrome etc. L'effet de l'addition de ces matériaux est l'augmentation de la résistivité électrique des alliages Fe-Ni (quelques fois) et aussi par des recuits adaptés vers 500 °C, l'anisotropie magnétocristalline et la magnétostriction peuvent être amenées simultanément à des valeurs voisines de zéro.

Dans ce qui suit, nous présentons l'influence des différents éléments d'addition sur les caractéristiques les plus importantes des alliages Ni-Fe-X et Ni-Fe-X-Y (X et Y sont des éléments non ferromagnétiques Mo, Cu, Cr, Mn, Al).

L'addition des éléments non ferromagnétiques conduira normalement à la diminution de la température de Curie comme cela est montré sur la figure 2.15. La température de Curie diminue de 550 °C, pour l'alliage avec une teneur en nickel de 78 % et 0% molybdène, à 400 °C pour l'alliage avec une teneur en molybdène de 5 % [2].

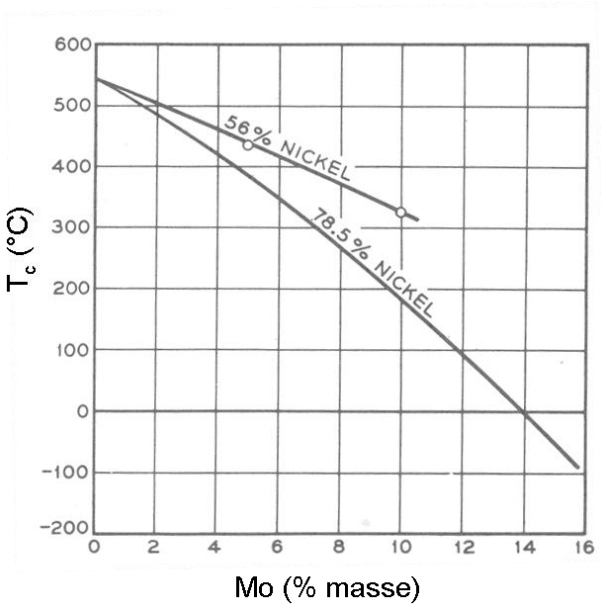


Figure 2.15. *Effet du molybdène sur la température de Curie T_c pour des alliages qui contiennent 56 et 78 % Ni [2]*

L'aimantation à saturation diminue aussi avec l'addition des éléments non ferromagnétiques, diminution qui est observée sur les figures 2.16 et 2.17 pour le Cr et Mo comme éléments d'addition [1]. La diminution de l'aimantation peut s'expliquer par la dilution des moments magnétiques des éléments ferromagnétiques à cause des éléments non ferromagnétiques ajoutés. Une autre façon d'expliquer ce fait consiste à tenir compte de la modification de la structure des bandes 3d responsables du ferromagnétisme par les électrons apportés par les atomes d'addition [1, 2].

La résistivité électrique de la famille des alliages Fe-Ni n'est pas trop élevée (excepté les Fe-Ni type Rhometal). Malheureusement la résistivité électrique des alliages Ni-Fe les plus perméables est la plus faible, fait qui conduit à des difficultés d'utiliser ces matériaux aux hautes fréquences. L'addition des éléments non ferromagnétiques augmente leur résistivité mais diminue aussi l'aimantation de ces alliages. L'influence de la présence du molybdène (de 0 á 10%) dans les alliages Fe-Ni sur leur résistivité électrique est montrée dans la figure 2.18 pour trois alliages avec une teneur en nickel de 45, 58 et 78,5 %.

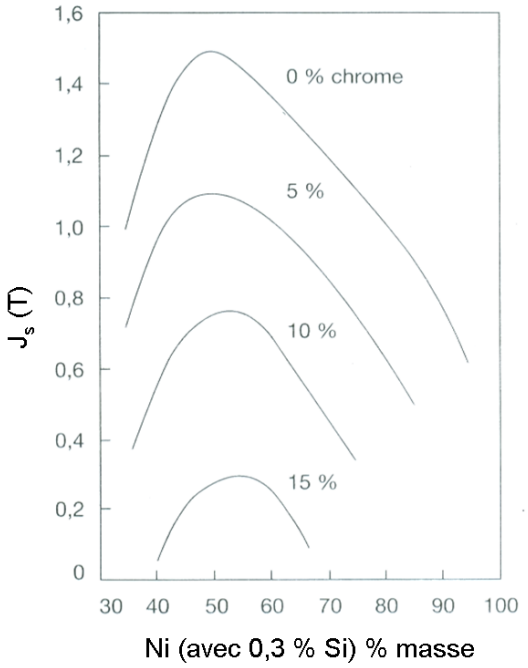


Figure 2.16. *Effet du chrome sur l'aimantation J_s des alliages Ni-Fe [1]*

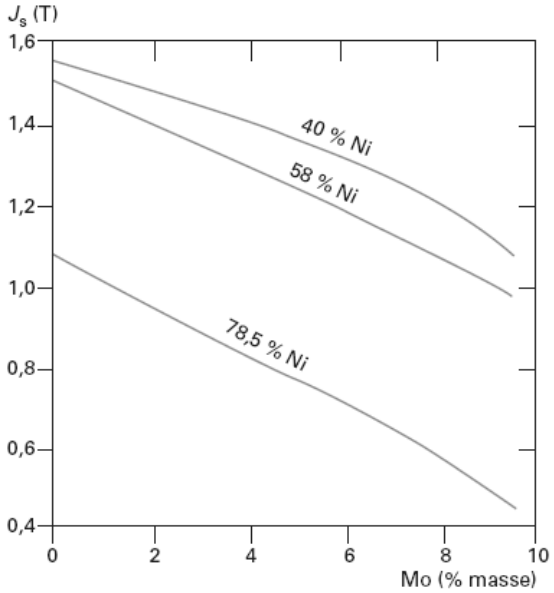


Figure 2.17. *Effet du molybdène sur l'aimantation J_s des alliages Ni-Fe [3]*

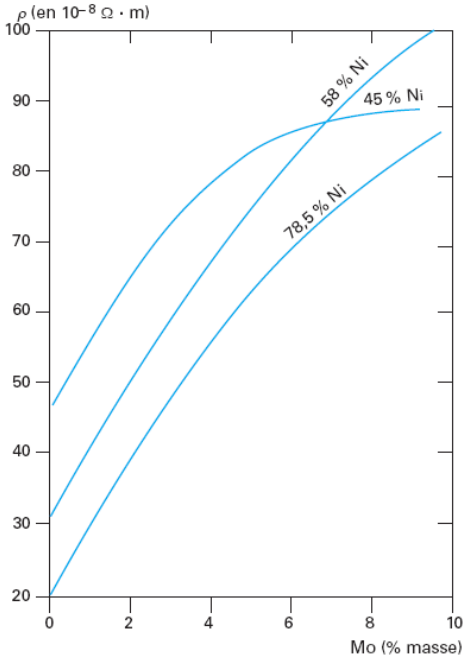


Figure 2.18. *Variation de la résistivité électrique ρ de divers alliages Ni-Fe avec la concentration en molybdène [3]*

Il est remarquable que, pour un alliage qui contient 78,5 % de nickel et 5 % de Mo - ***Supermalloy***, la résistivité électrique augmente de 300 % par rapport à valeurs obtenues pour l'alliage binaire.

En ce qui concerne la perméabilité, celle-ci présente un maximum pour 4 % massique de molybdène et elle peut varier avec les différents traitements thermiques appliqués, ceci est illustré dans la figure 2.19 [13].

L'alliage 76Ni17Fe5Cu2Cr (% massique) connu sur le nom ***Mümetal*** est caractérisé par: μ_i = 35.000 Gs/Oe, μ_{max} = 240.000 Gs/Oe, H_C = 0,025 Oe, B_s = 15.000 Gs, B_r = 7.000 Gs, $\rho_e = 45\times10^{-6}$ Ω·cm [16, 17].

Pour un alliage Ni – Fe qui contient 5 % Cu et 4 % Mo, l'application du recuit conduit à une perméabilité très élevée pour une fenêtre de concentration en nickel allant de 75 à 80 % (figure 2.20) [13]. En dehors de ces compositions, il n'est pas observé une perméabilité élevée, parce qu'en dehors de ces limites la magnétostriction n'est plus négligeable.

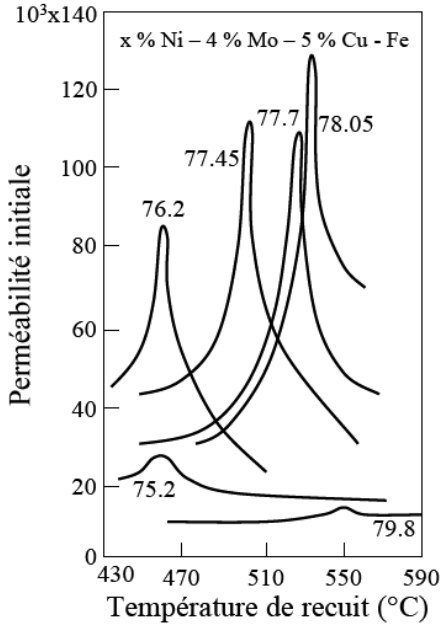


Figure 2.19. *Influence de la température de recuit "pause" sur la perméabilité initiale μ_0 des alliages de type Mumetal [13]*

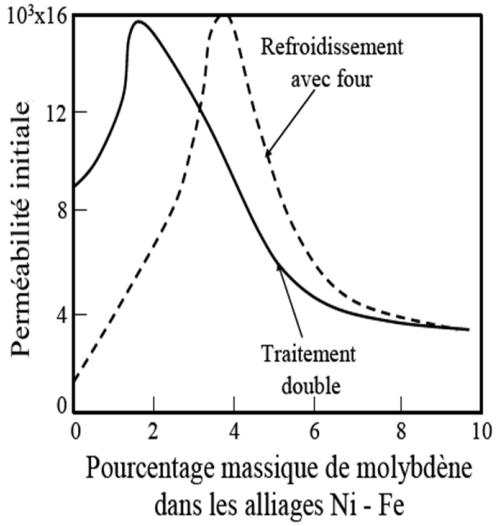


Figure 2.20. *Effet de deux types de recuits sur la perméabilité initiale μ_0 pour les alliages ternaires Ni – Fe - Mo (approximativement 78 % massique Ni) [2]*

Dans la figure 2.21 nous pouvons observer la façon d'adapter simultanément l'anisotropie et la magnetostriction dans les alliages NiFeMo ou NiFeCuMo par des traitements thermiques de mise en ordre au voisinage de 500 °C ou par des traitements thermiques similaires (refroidissement contrôlé) [14].

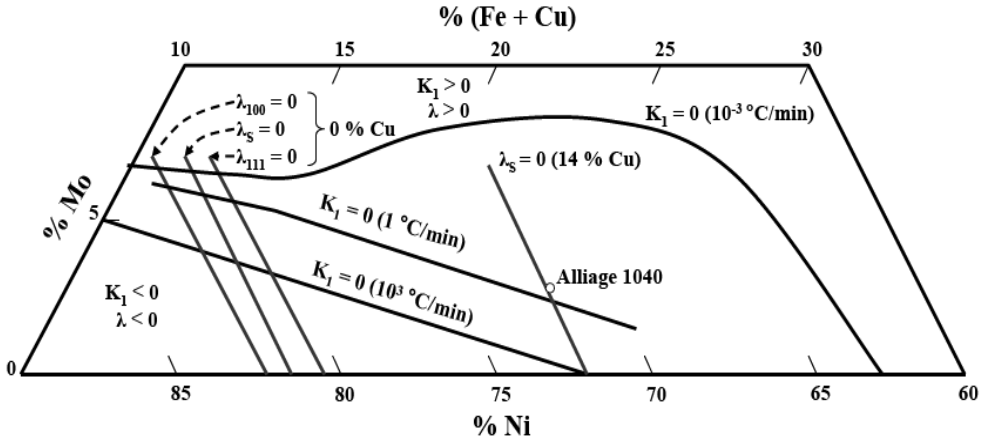


Figure 2.21. *Anisotropie K_1 et magnetostriction λ des alliages NiFeCuMo à 20 °C [14]*

Il peut être observé dans la figure 2.21 qu'entre 75 et 85 % de nickel et pour certaines additions de molybdène ou molybdène et cuivre il existe une vitesse de refroidissement qui permet d'avoir les valeurs d'anisotropie et de magnétostriction qui s'annulent simultanément.

En considérant les propriétés magnétiques encourageantes de la famille des alliages Ni-Fe et Ni-Fe-X-Y et l'amélioration de ces propriétés quand ces matériaux sont à l'état nanocristallin nous avons décidé de préparer ces matériaux par broyage mécanique.

Références

[1] *Cent ans après la découverte de l'Invar… Les alliages de Fer et de Nickel,*
Editeur G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, avec le concours d'Imphy S.A., 1996, ISBN : 2743000775

[2] M. Bozorth,
Ferromagnetism,
Editeur D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951, ISBN 0-87942-237-8

[3] G. Couderchon,
Alliages fer-nickel et fer-cobalt – Propriétés magnétiques,
Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie électrique D 2 130, 1-24.

[4] G. Couderchon,
Alliages magnétiques doux,
Techniques de l'Ingénieur Traité Génie électrique M 350, 1-32.

[5] R. M. Bozorth,
The Permalloy problem,
Reviews of Modern Physics 25 (1953) 42-48.

[6] R. M. Bozorth,
Magnetism,
Reviews of Modern Physics 19 (1947) 30-83.

[7] F. Pfeifer, C. Radeloff,
Soft magnetic Ni-Fe and Co-Fe alloys – Some physical and metallurgical aspects,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 19 (1980) 190-207

[8] G. Couderchon, J. F. Tiers,
Some aspects of magnetic properties of Ni-Fe and Co-Fe alloys,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 26 (1982) 196-2 14

[9] G. Couderchon,
Magnetic alloys with vanishing anisotropies,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 96 (1991) 47-59

[10] I. K. Kang, H. H. Scholefield, A. P. Martin,
Some concepts concerning the new high-permeability 50-50 Nickel-Iron alloys,
Journal of Applied Physics, 38-3 (1967) 1178-1183

[11] J. F. Dillinger, R. M. Bozorth,
Heat treatment of magnetic materials in a magnetic field, I. Survey of Iron-Cobalt-Nickel Alloys,
Physics, 6 (1935) 279-284

[12] R. M. Bozorth, J. F. Dillinger,
Heat treatment of magnetic materials in a magnetic field II Experiments with Two Alloys,
Physics, 6 (1935) 285-291

[13] *Ferromanetic materials – A handbook on the properties of magnetically ordered substances,* vol. 2,
Editeur E.P. Wohlfarth, North Holland publishing company, Amsterdam – New York – Oxford, 1980.
ISBN: 0-444-85312-X

[14] A. T. English, G. Y. Chin,
Metallurgy and magnetic properties control in Permalloy,
Journal of Applied Physics 38-3 (1967) 1183-1187

[15] A. Chamberod, J. Paulevé,
Anisotropie magnétique et ordre dans les alliages de fer-nickel contenant de 50á 75% de nickel
Journal of Physics and Chemistry of Solids 29 (1968) 1683-1691.

[16] Chih-Wen Chen
Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials
Editeur North Holland Publishing Company, Amsterdam, New-York, Oxford, 1977, ISBN : 0-486-64997-0

[17] I. Chicinaş,
Mărimi magnetice de material,
Editeur Casa cărţii de ştiinţă, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0

Chapitre 3

MATÉRIAUX NANOCRISTALLINS MAGNÉTIQUES DOUX

Dans ce chapitre, nous présentons une brève description de la théorie de l'anisotropie magnétocristalline introduite pour les matériaux magnétiques doux. Ensuite, une présentation générale du processus de broyage mécanique et de ses paramètres variables est faite. Dans la deuxième partie du chapitre, nous présentons quelques résultats issus de la littérature concernant les poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique ainsi qu'une brève description des résultats publiés sur les compacts nanocristallins composites magnétiques doux. Le processus de frittage plasma avec ses paramètres caractéristiques principaux est aussi présenté à la fin du chapitre.

3.1. Pourquoi des alliages nanocristallins magnétiques doux ?

Les alliages nanocristallins ont été étudiés comme nouveaux matériaux du point de vue tant des applications que fondamental. En raison de leur structure nanostructurée (grains de taille nanométrique noyés dans une matrice amorphe), les matériaux nanocristallins présentent à la fois une anisotropie magnétique et un coefficient de magnétostriction faibles, ce qui leur confère des caractéristiques magnétiques extrêmement douces (faible champ coercitif, perméabilité élevée, pertes faibles). Les propriétés magnétiques douces ou dures d'un matériau ferromagnétique sont fortement liées à la structure du matériau. La clé de ce problème est l'énergie de l'anisotropie magnétocristalline qui est déterminée par les axes de symétrie de la structure atomique locale [1].

Dans un matériau polycristallin, à l'intérieur d'un grain cristallin, l'aimantation est préférentiellement orientée dans la direction de l'axe de facile aimantation qui varie pour chaque cristallite. Donc le processus d'aimantation est fortement influencé par la constante d'anisotropie magnétocristalline locale K_1 [1].

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique nanocristallin, l'énergie d'interaction d'échange magnétique force un alignement parallèle des moments magnétiques empêchant ainsi l'aimantation de suivre l'axe de facile aimantation de chaque cristallite. En conséquence, l'anisotropie magnétocristalline est moyennée sur plusieurs unités structurales et au niveau global une diminution de l'anisotropie a été observée. Ce modèle a été proposé par Alben – Becker – Chi et G. Herzer en 1989 et 1990 [2, 3].

Pour la représentation mathématique de ce modèle, un amas de particules élémentaires, illustré dans la figure 3.1, de taille caractéristique *D*, est considéré dans un volume v_{cr}. Les particules contenues dans ce volume sont considérées couplées par l'interaction d'échange magnétique et chaque cristallite a un axe d'anisotropie orienté aléatoirement. La constante d'anisotropie globale (K) de ce volume est la moyenne sur tous les grains ($N = v_{cr} \cdot (L_{ex} \cdot D^{-1})^3$) compris dans le volume de corrélation ferromagnétique ($V = L_{ex}^3$) déterminé par la longueur d'échange (L_{ex}).

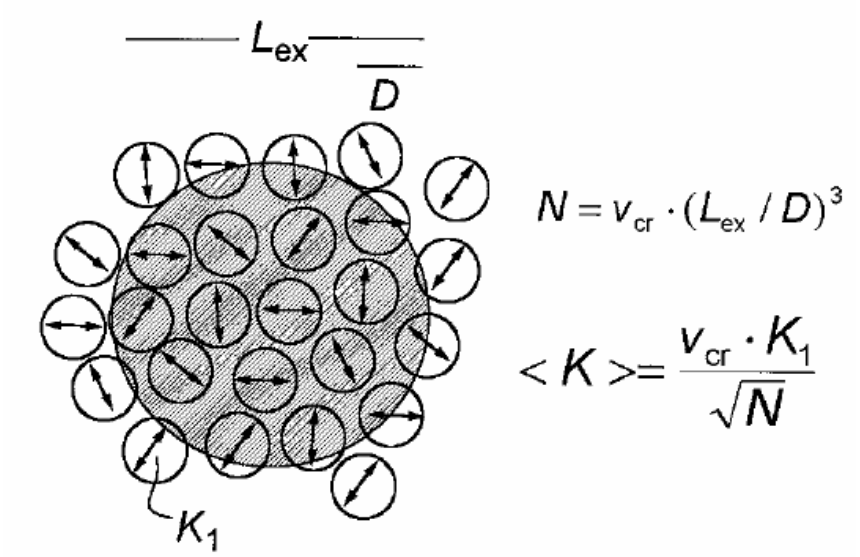


Figure 3.1. *Représentation schématique du modèle d'anisotropie aléatoire des grains cristallins incorporés dans une matrice ferromagnétique douce idéale. Les flèches doubles indiquent la fluctuation aléatoire de l'axe d'anisotropie. La zone sombre représente le volume de corrélation ferromagnétique déterminée par la longueur des interactions d'échange magnétique [3].*

Pour un nombre fini, N, de grains cristallins compris dans le volume V, l'aimantation a une direction facile pour chaque grain, donc l'anisotropie moyennée est déterminée par la moyenne des fluctuations d'amplitude de l'énergie d'anisotropie qui peut être écrite sous la forme suivante [3]:

$$\langle K \rangle \approx \frac{v_{cr} K_1}{\sqrt{N}} = \sqrt{v_{cr}} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{3}{2}}; \qquad (3.1)$$

La taille critique, où l'énergie d'interaction d'échange commence à être du même ordre de grandeur que l'énergie d'anisotropie, est donnée par la longueur de corrélation d'échange ferromagnétique [3] :

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}; \qquad (3.2)$$

A – représentant la constante d'échange. Les valeurs typiques de Lex pour les alliages à base de Co sont comprises entre 5 et 10 nm et de 20 à 40 nm pour les alliages à base de Fe [4].

Si nous faisons une combinaison entre les deux relations ci-dessus en remplaçant L_{ex}, nous obtenons pour la constante d'anisotropie moyennée [2, 3]:

$$\langle K \rangle \approx v_{cr} K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^6 = \frac{v_{cr}^2 D^6 K_1^4}{A^3}; \qquad (3.3)$$

La compréhension de l'anisotropie magnétique et comment elle peut être contrôlée sont les points clé en vue d'adapter les propriétés d'un matériau ferromagnétique. Ainsi, le champ coercitif, H_c, et la perméabilité initiale, μ_i, peuvent être liés à la constante d'anisotropie K par [3]:

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s}; \qquad (3.4)$$

$$\mu_i = p_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle}; \qquad (3.5)$$

L'influence de la réduction de l'anisotropie magnétocristalline (réduction de la taille des grains cristallins) sur le champ coercitif de quelques matériaux magnétiques est présentée dans la figure 3.2. Il est montré dans cette figure que le champ coercitif est plus faible pour des tailles de grains relativement grandes (cas du permalloy). Avec la diminution de la taille des grains, il est d'abord observé une augmentation du champ coercitif en 1/D, D étant la taille des grains. Quand a lieu le passage dans le domaine nanocristallin, on observe une diminution du champ coercitif avec la puissance six de la taille des grains à cause de la réduction de l'anisotropie magnétocristalline.

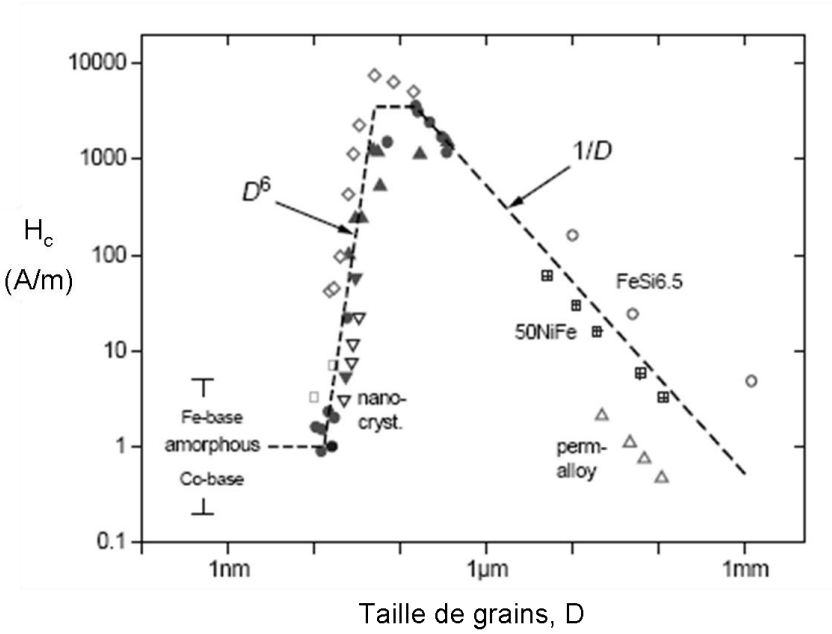


Figure 3.2. *Evolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains pour certains alliages magnétiques doux [3].*

3.2. Préparation des alliages nanocristallins magnétiques doux par broyage mécanique. La mécanosynthèse

Cette technique a été développée au milieu des années 1960 par John Benjamin pour produire des superalliages à base de Ni [5] rendus durs par dispersion d'oxydes. Cette technique a connu ensuite une expansion formidable tant du point de vue expérimental pour obtenir des nouveaux matériaux que théorique pour bien comprendre les mécanismes qui sont responsables du résultat final du broyage mécanique.

Le broyage mécanique de haute énergie est une technique largement utilisée dans le monde entier pour sa capacité de produire des alliages amorphes ou nanocristallins, des alliages à partir, parfois, d'éléments immiscibles dans les conditions d'équilibre [6, 7]. En fonction des matériaux de départ, le but de la mécanosynthèse peut être d'induire une structure désirée (nanocristalline ou amorphe) dans la poudre d'un alliage ou de réaliser un alliage à partir des poudres élémentaires.

Avant de faire une description du broyage mécanique, nous présentons les principales méthodes de préparation des matériaux nanostructurés. En effet, il y a deux façons d'aborder la préparation des ces matériaux [8] :

- "top-down" - lorsqu'il s'agit de diviser le matériau compact en particules de plus en plus petites composées par des cristallites de taille nanométrique ;
- "down-top" - de cette façon il est possible de préparer les matériaux nanostructurés à partir des atomes ou molécules individuelles qui sont mis ensemble pour formé les particules ;

Une brève description des plus importantes techniques utilisées pour la préparation des matériaux nanocristallins est faite ci-dessous :

Dépôt physique ou chimique en phases vapeurs : – c'est une technique utilisée pour déposer des couches minces. D'habitude le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Ces méthodes demandent un vide très élevé [9].

Pulvérisation : - Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat [10].

Spray conversion processing : - la méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [A2].

Ablation laser : - la méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser [8].

Processus sol-gel : - cette méthode consiste dans la génération d'une suspension liquide (sol) qui est transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [8, 9].

Cristallisation des rubans amorphes : - un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide (hypertrempe) par exemple et ensuite il est recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [3]. Normalement on obtient des cristallites qui sont entourés par un noyau amorphe [8-10].

Mécanosynthèse - en ce qui concerne la mécanosynthèse il y a plusieurs types de mécanosynthèse qui ont été développés dans la dernière période parmi lesquels : broyage cryogénique, broyage mécanique combiné avec traitement thermique, broyage mécanique double, broyage mécanique combiné avec l'introduction de germes nanocristallins, broyage mécanique réactif, etc [6, 7].

Remarquons que le processus de broyage mécanique offre la possibilité de produire des alliages amorphes pour des compositions difficiles à obtenir par hypertrempe, particulièrement pour des compositions pour lesquelles la phase d'équilibre correspond à un composé intermétallique. Le mécanisme d'induction de l'état amorphe par broyage mécanique peut être expliqué en analysant les courbes de variation de l'énergie libre avec la concentration d'un élément pour un système binaire A-B, ayant une chaleur de mélange négative pour la phase amorphe (figure 3.3) [11].

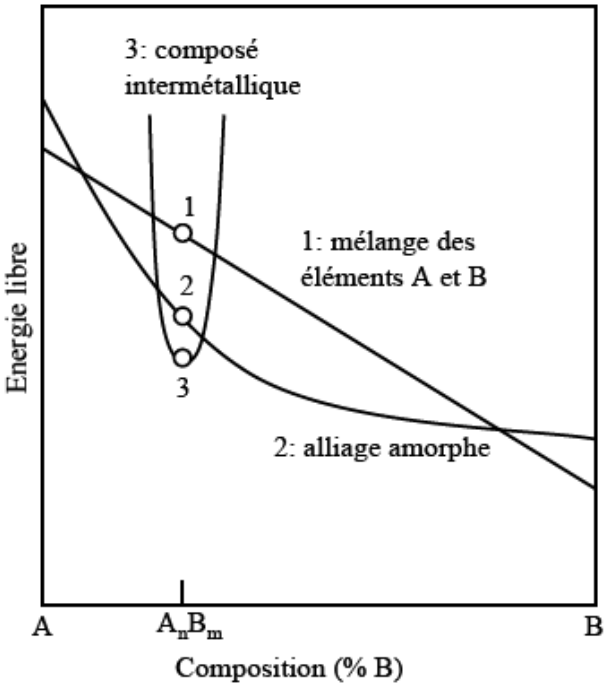


Figure 3.3. *Courbes d'énergie libre pour deux éléments avec chaleur de mélange négative [11].*

Pour des alliages ayant une composition différente de celle correspondant à un composé intermétallique A_mB_n, l'obtention de la phase amorphe (à partir des poudres élémentaires cristallines) se fait par inter-diffusion à l'état solide des éléments (l'énergie libre passant de l'état 1 à l'état 2).

En termes de thermodynamique, la force motrice qui soutient l'amorphisation est la différence entre l'énergie libre du mélange de poudre et celle de la phase amorphe. Comme on peut le voir dans la figure 3.3 il n y'a aucune raison pour produire la phase amorphe (l'état 2).

Pour certains intermétalliques, les défauts cristallographiques et antisites introduits dans le matériau font croître l'énergie de la phase intermétallique au dessus du seuil d'énergie pour la formation de la phase amorphe et peuvent empêcher la nucléation des grains de l'intermétallique et favoriser l'apparition de la phase amorphe, qui devient stable

énergétiquement [12, 13]. De plus, il a été établi que pour certains matériaux il est possible d'avoir, en fonction de l'énergie injectée, des conditions pour obtenir des phases amorphes et des mélanges amorphes et cristallins [14, 15].

3.2.1. Appareillage

Une large variété des équipements qui sont utilisés pour la mécanosynthèse portent le nom général de broyeurs de haute énergie. Les parties communes pour tous les broyeurs de haute énergie sont les jarres (une ou plusieurs) et les billes ou les barres. Les broyeurs les plus connus utilisés pour la mécanosynthèse sont :

- Broyeur planétaire ;
- Broyeur vibrateur ;
- Attriteur.

- *Le broyeur planétaire* : dans ce type de broyeur, les jarres tournent autour d'un axe vertical (son propre axe) en sens inverse du mouvement de rotation animant le plateau (disque) qui le porte. La vitesse de rotation des jarres et du plateau est variable. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure 3.4.

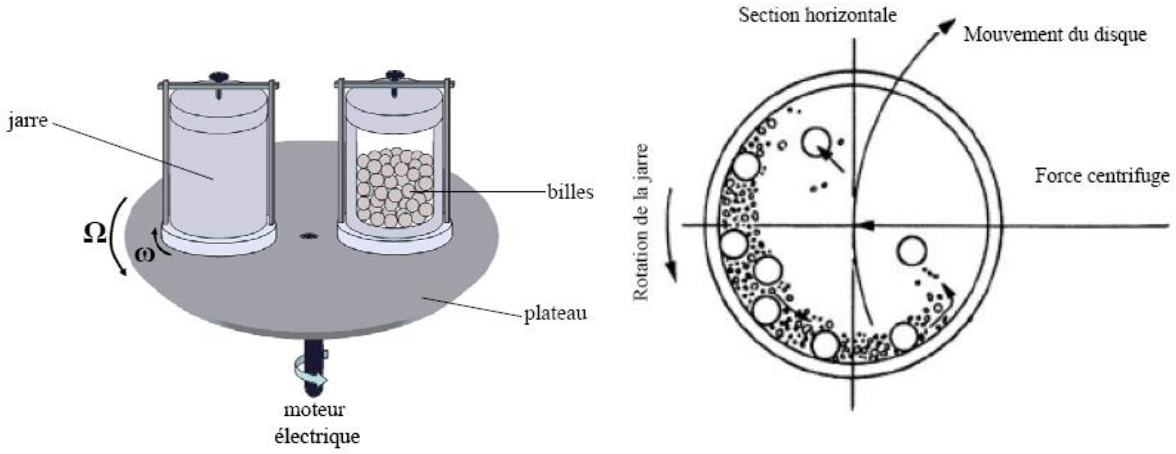


Figure 3.4. *Schéma général d'un broyeur planétaire [16] et description du mouvement des billes et des particules à l'intérieur de la jarre sous l'action des forces centrifuges [6]*

Les forces centrifuges causées par la rotation autonome des disques et des jarres agissent sur les billes et les poudres. Puisque les sens de rotation du plateau et des jarres sont inverses, les forces centrifuges sont synchronisées alternativement et opposées. Ceci fait que, dans un premier temps, les billes restent sur la paroi de la jarre (effet de friction) et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact sur la poudre) [6, 7].

En fonction de la dimension des jarres la capacité de traitement des poudres varie entre quelques dizaines de grammes et quelques centaines de grammes.

- *Le broyeur vibrant* : est un autre type de broyeur de haute énergie. Il est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues une ou plusieurs billes et la poudre. La jarre est mise en vibration dans toutes les directions avec une fréquence de quelques dizaines des Hertz. Une représentation schématique de ce broyeur est montrée dans la figure 3.4.

La capacité des jarres utilisées avec ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes, mais, parmi tous les broyeurs utilisés pour la mécanosynthèse, il a la plus haute

énergie. Par comparaison, la vitesse relative moyenne des billes dans le cas du broyeur vibrant varie de 3.9 à 6 m/sec, dans le cas du broyeur planétaire il reste dans la gamme de 2.5-4.7 m/sec et c'est seulement environ 0.5 m/sec dans le cas de l'attriteur [17].

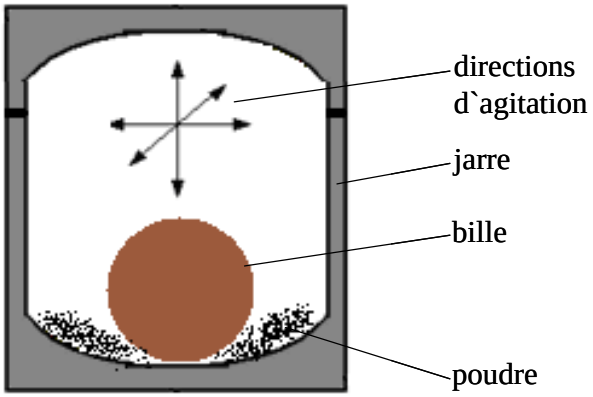


Figure 3.5. *Représentation schématique de broyeur vibrant avec les directions d'agitation de la bille à l'intérieur de la jarre sous l'action des vibrations induites par un moteur électrique.*

Le broyeur vibrant (ayant la plus grande énergie) est utilisé principalement pour la préparation des alliages amorphes.

- *L'attriteur* : ce type de broyeur est constitué en principe d'une enceinte stationnaire refroidie par l'eau dans laquelle un arbre central avec des barres verticales exécute un mouvement de rotation. L'arbre vertical est actionné dans son mouvement de rotation par un moteur électrique. Lorsque l'arbre avec les barres tourne, les billes sont ensuite soulevées et abaissées transférant ainsi l'énergie du moteur électrique à la poudre [6, 7, 17]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 3.6.

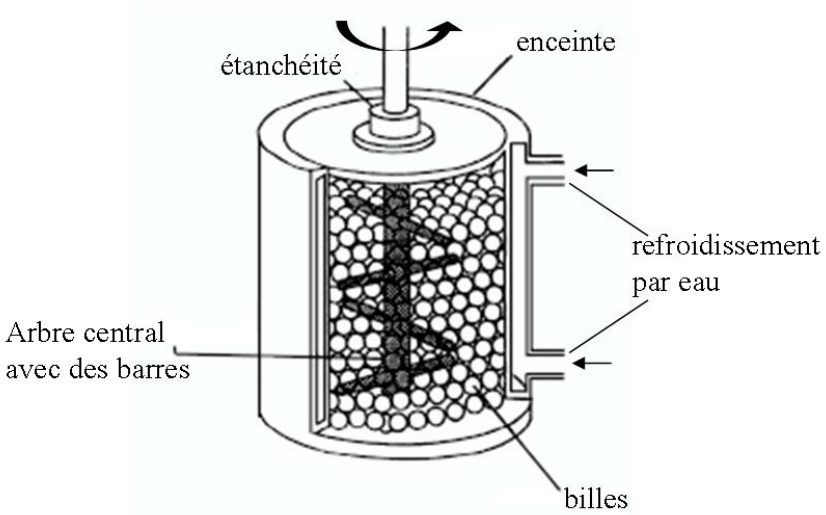


Figure 3.6. *Schéma général d'un attriteur d'après [7].*

De tous les types des broyeurs présents ci-dessus, l'attriteur a la plus grande capacité mais il est aussi le moins énergétique. La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre [6, 7, 17].

3.2.2. Formation des phases par mécanosynthèse

Avant de discuter les mécanismes qui conduisent à la formation d'une nouvelle phase pendant le processus de broyage mécanique, il faut mentionner qu'il est commode de diviser la charge de poudre en trois systèmes [6, 7, 17]:

(i) ductile – ductile;
(ii) ductile – fragile;
(iii) fragile - fragile.

On va insister sur le système ductile-ductile car c'est le cas du système Ni-Fe tandis que pour les autres systèmes nous ne ferons qu'une présentation générale.

Dans le système ductile – fragile, dans les premières étapes, les poudres ductiles sont aplaties et les poudres fragiles sont fragmentées. Dans la prochaine étape, les particules fragiles sont incorporées entre les lamelles du composé ductile. Avec l'augmentation du temps de broyage, un mélange uniforme entre composant ductile et composant fragile est réalisé et même un mélange au niveau atomique est réalisé. Ayant réalisé le mélange au niveau atomique entre les deux composants, on commence à discuter d'un alliage ou un composé intermétallique.

Dans le cas des systèmes fragile – fragile, le composant moins fragile peut se comporter comme un composant ductile et la formation de la nouvelle phase est similaire à celle décrite pour le système ductile – fragile. Pour plus d'informations sur ces systèmes, nous indiquons les références suivantes [6, 7]

Dans le cas de système ductile – ductile, Benjamin et Volin [18] ont montré que la formation d'une nouvelle phase a lieu en cinq étapes, étapes qui sont illustrées dans la figure 3.7. Dans la première étape, les particules des composants sont aplaties à cause des impacts de type bille – particule – bille.

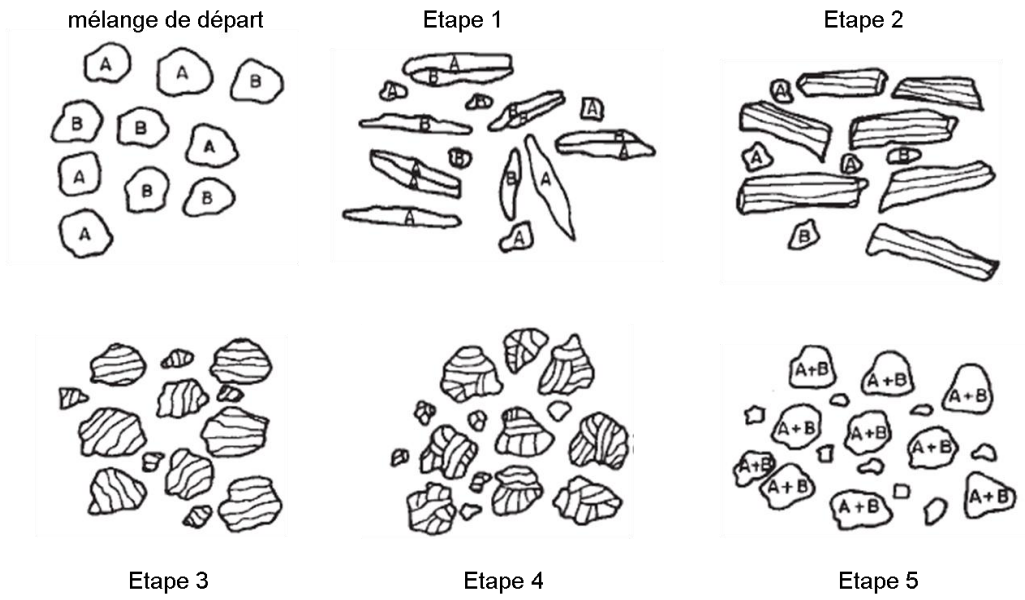


Figure 3.7. *Les étapes du processus de broyage mécanique de poudre ductile-ductile de départ à la phase finale [17].*

La deuxième étape est caractérisée par la formation de particules de grandes dimensions issues de la formation des particules composées par plusieurs lamelles qui résultent des différentes combinaisons des composants broyés. Les particules composites sont réalisées par soudage à froid entre les particules aplaties des composants broyés. Avec l'augmentation du temps de broyage, les particules sont fragmentées, il en résulte des particules avec une forme irrégulière (la troisième étape). La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces (propre au niveau atomique) qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés.

L'épaisseur des lamelles décroît de plus en plus – c'est la quatrième étape. Dans cette étape la formation de la nouvelle phase a lieu en raison de la combinaison entre : la diminution de la distance de diffusion (espace interlamellaire), l'augmentation de la densité de défauts du réseau et aussi la croissance locale de la température qui a lieu lors de l'impact bille – poudre – bille. Dans la dernière étape (la cinquième), un équilibre est établi entre fragmentation et soudage à froid des grains (la taille des grains reste pratiquement constante) et l'alliage se produit à l'échelle atomique conduisant à la formation de solutions solides, intermétalliques, ou même de phases amorphes.

3.2.3. Principaux paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

Les principales variables du processus, qui ont un effet direct sur le produit final peuvent être classées en trois groupes, comme suit [19]:

- Les facteurs qui dépendent des matériaux traités (composition chimique, enthalpie de formation, les paramètres de réseau, la plasticité, la déformabilité, la forme des particules, la distribution granulométrique, la surface spécifique, etc.).
- Les facteurs qui dépendent du matériel utilisé (la forme des jarres, la dureté des matériaux des jarres et des billes, la façon de conduire le plateau et les jarres, l'énergie du broyeur, la relation entre les vitesses de plateau et la vitesse des jarres, etc.).
- Les facteurs qui dépendent de la technique utilisée (l'atmosphère utilisée pour la mécanosynthèse, la configuration de l'expérience - continue ou discontinue, la température à laquelle le processus est effectué, l'utilisation d'agents tensio-actifs ou pas, des lubrifiants, etc.).

Une courte description des plus importants paramètres énumérés jusqu'à maintenant est faite ci-dessous :

L'énergie du broyeur - en général l'énergie du broyeur est proportionnelle à la vitesse de broyage. Une vitesse élevée se traduit en énergie élevée. C'est naturel de comprendre qu'une énergie élevée conduira à l'obtention d'un alliage dans un temps de broyage court. De plus, une grande énergie du broyeur peut influencer négativement le processus par l'augmentation de la température de la jarre et des billes qui peuvent conduire à l'oxydation de poudre broyée. En fonction de la valeur du rapport entre la vitesse du plateau (Ω) et la vitesse des jarres (ω), deux cas limités ont été définis: (i) broyage mécanique dans lequel prédominent les

phénomènes de friction Ω « ω; (ii) broyage mécanique dans lequel prédominent les chocs Ω » ω [20, 21].

Les caractéristiques du matériau de la jarre et des billes - dans le cas idéal le matériau de la jarre et des billes doit être le même que la poudre broyée pour éviter la contamination de la poudre. Si cela n'est pas possible, il faut utiliser des matériaux avec une forte résistance à l'usure. En général, des jarres et billes d'acier allié et traité thermiquement pour agrandir la dureté superficielle sont utilisées. Dans des cas particuliers peuvent être utilisés des matériaux spéciaux tels que le cuivre, le titane, le niobium, l'agate, le saphir, Cu-Be, ZrO_2, YSZ. La densité des billes est aussi importante – une grande densité de billes conduira à des impacts plus intenses [6, 7].

Le rapport masse de billes/masse de la poudre - il peut influencer directement l'énergie du processus. Un bon rapport masse bille/masse poudre pourrait conduire à l'obtention de la phase désirée dans des courts temps de broyage. Un grand rapport masse billes/masse poudre signifie automatiquement une quantité faible de poudre résultant du processus de broyage. Ce rapport peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1 [17, 23].

Temps de broyage - il peut être défini comme le temps nécessaire pour obtenir la phase désirée. Il peut varier entre quelques heures et quelques centaines ou même milliers d'heures. Il a été observé qu'avec l'augmentation du temps de broyage, le risque de contamination de poudre avec les matériaux des billes et de la jarre augmente aussi. Les plus importants paramètres qui ont une influence directe sur les temps de broyage sont l'énergie du broyeur et le rapport masse billes/masse poudre [6, 7, 17, 23].

L'atmosphère du broyage - la plus grande partie des expériences de broyage sont réalisées en atmosphère inerte pour réduire ou éliminer le risque oxydation de la poudre broyée. Si le but du broyage est d'obtenir des oxydes ou des nitrures, le broyage peut être fait dans l'air. La plus grande partie des expériences de broyage mécanique réalisées sous atmosphère protectrice utilisent l'argon comme gaz protecteur.

Le degré de remplissage - puisque la formation d'une nouvelle phase est le résultat de la collision entre bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre il est naturel que pour être efficient il faille avoir suffisamment d'espace à l'intérieur de la jarre pour faciliter le déplacement des billes [22, 23]. En général, des degrés de remplissage compris entre 50 % et 60 % sont utilisés.

La température de broyage - du point de vue cinétique, il a été démontré que de basses températures de broyage sont favorables pour obtenir l'extension de la solubilité. Au contraire, avec une augmentation de la température, seules des solutions solides en équilibre thermodynamique seront obtenues [7, 17, 23].

3.2.4. Broyage mécanique humide

Comme nous l'avons discuté précédemment, le succès de la mécanosynthèse consiste dans la réalisation d'un équilibre entre le processus de soudage à froid et les processus de fragmentation des grains. Dans le cas d'un système ductile – ductile, il y a le risque que les phénomènes de soudage à froid soient majoritaires par rapport aux phénomènes de fragmentation. Dans ce cas, la taille des particules obtenues après broyage est très grands (même de l'ordre de quelques millimètres) ; ce qui fait que ces poudres ne sont pas utilisable

pour la préparation des compacts avec des densités élevées. Donc, il est parfois difficile de trouver un équilibre entre ces processus, c'est la raison pour laquelle en pratique sont utilisés ce qu'on appelle les agents de contrôle du processus.

La plupart des agents de contrôle utilisés sont des substances organiques qui sont destinées à couvrir les particules de poudre broyée [17, 23]. Dans les premières minutes du processus de broyage, ces substances sont réparties uniformément et absorbées sur la surface de la poudre en obtenant ainsi une couche uniforme sur l'ensemble des grains. La présence d'une couche d'agent de contrôle sur la surface des particules empêche le contact entre deux nouvelles surfaces (créées par broyage mécanique) en inhibant le processus de soudage à froid entre deux particules. Les agents de contrôle du processus peuvent être de nature solide, liquide ou gazeuse [6, 7].

Ces substances inhibent aussi la création d'une couche protectrice sur la surface des billes et des jarres, couche qui est formée par soudage à froid des particules broyées. Cela peut conduire à des niveaux plus élevés de contamination par le matériau, des billes et des jarres en raison de la nature abrasive du processus de broyage. Un autre problème lié à l'utilisation d'agents de contrôle est la contamination de poudre broyée par des éléments provenant de la décomposition de ces substances pendant le processus de broyage [24, 25].

Les expériences de broyage mécanique ont montré que l'utilisation des agents de contrôle liquide (acétate d'éthyle) peut conduire à des tailles de particules plus uniformes que pour les expériences de broyage mécanique pour lesquelles des agents de contrôle solides (acide stéarique) ont été utilisés [7, 23].

Il faut noter qu'il n'existe pas d'agent de contrôle universel. Lors du choix de l'agent de contrôle, il faut tenir compte de la nature de la poudre broyée et de la pureté avec laquelle on souhaite l'obtenir. La quantité et la nature des agents de contrôle déterminent la taille finale des particules et la quantité de poudre récupérée à la fin de broyage. La quantité d'agent de contrôle utilisée dépend de : (i) la tendance au soudage à froid des particules broyées, (ii) la stabilité thermique et chimique de l'agent de contrôle, (iii) la quantité de poudre et le nombre de billes utilisées.

Il a été montré expérimentalement que l'effet des différents agents de contrôle est maximum dans les premières minutes du broyage après cette période l'efficacité des agents de contrôle baisse [6, 23].

3.3. Alliages nanocristallins à base de Ni – Fe obtenus par la mécanosynthèse

Les matériaux nanocristallins magnétiques doux, découverts par Yoshizawa [26, 27] en 1988 et expliqué par Herzer [2, 3], possèdent simultanément une faible coercivité et une haute perméabilité. En raison de ce fait et de la capacité du broyage mécanique d'obtenir des structures nanocristallines, cette technique a attiré de plus en plus d'attention dans les dernières décennies. Les alliages magnétiques doux à base de Ni-Fe sont connus depuis environ un siècle et ils sont largement étudiés pour leurs caractéristiques fondamentales et leurs possibles applications. Le composé intermétallique Ni_3Fe est situé autour de la composition du Permalloy, un matériau magnétique bien connu pour ses excellentes

propriétés ; faible anisotropie magnétocristalline et magnétostriction proche de zéro – comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.

Les recherches concernant les alliages du système Ni-Fe produits par broyage mécanique couvrent le diagramme des phases binaires Ni-Fe en entier: riche en Fe, Ni-Fe50% et Ni-région riche [28, 29]. Différentes voies d'alliage mécanique et une grande variété de paramètres ont été utilisées pour obtenir des alliages à base Ni dans la région riche du diagramme de phase Ni-Fe [30-37].

Il a été montré qu'une seule phase γ (CFC) - solution solide, est obtenue pour une teneur plus élevée de 30% en Ni, (pour des processus de broyage de haute énergie) ce qui signifie une région où la phase γ est présente plus large que la région correspondante pour des alliages thermodynamiquement stables [34]. Sur la figure 3.8 sont présentés les intervalles où la phase γ a été obtenue en fonction de l'énergie du broyeur utilisé. Pour comparaison, la distribution des phases en fonction de la teneur en nickel est illustrée pour les alliages obtenus par fusion.

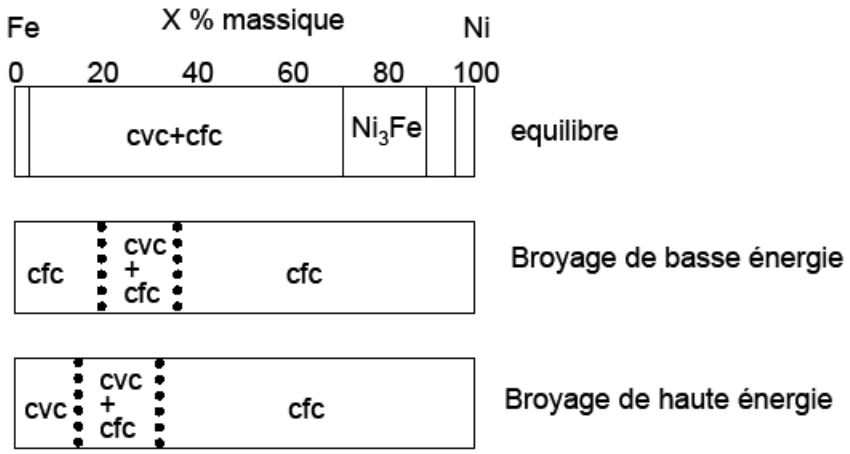


Figure 3.8. *Comparaison entre les régions biphasiques des alliages binaires Ni – Fe obtenus par fusion (condition d'équilibre) et par broyage mécanique de basse et haute énergie [34].*

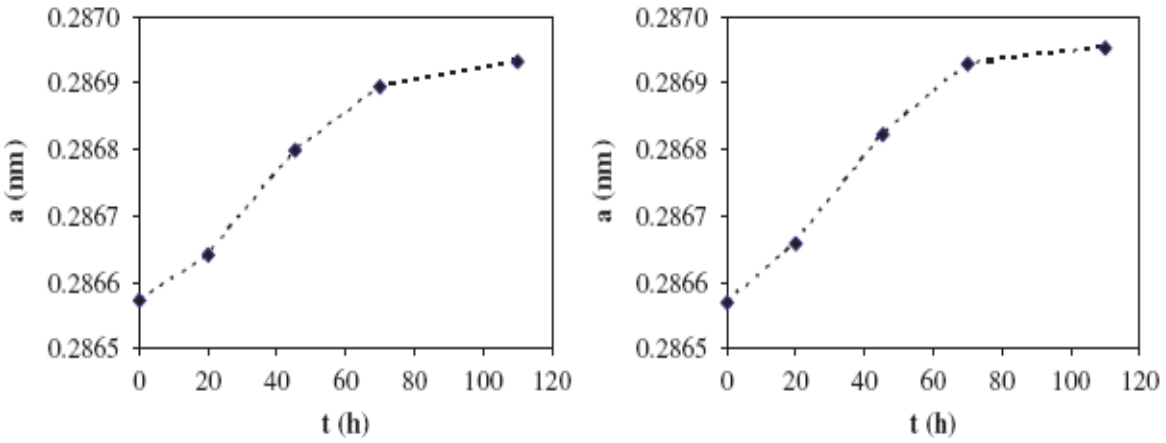


Figure 3.9. *Variation du paramètre (a) de maille avec le temps de broyage (t) pour deux alliages : (a) Fe–10% Ni et (b) Fe–20% Ni [38]*

En ce qui concerne la variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage, dans tous les cas (sauf dans le cas de l'Invar), une augmentation du paramètre de maille peut

être observée avec l'augmentation de la durée de broyage (figure 3.9). Ce type de comportement est dû à la diffusion des atomes de nickel dans le réseau de fer, avec l'augmentation du temps de broyage [38]. Il est largement accepté que la modification du paramètre de maille, dans ce cas, est l'effet de la formation de la solution solide pendant le broyage.

En ce qui concerne l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage, généralement il a été observé que les tailles des cristallites diminuent fortement, continûment, pour les premières heures de broyage. Après que la taille des cristallites atteigne une valeur qui se trouve généralement autour de 10 nm, une faible variation de la taille des cristallites peut être observée. Sur la figure 3.10, nous présentons l'évolution de la taille des cristallites (D) en fonction de temps de broyage pour un alliage Fe – 10 % Ni (% massique) [39]. De plus, sur la même figure, la variation des contraintes (e) avec l'augmentation du temps de broyage est illustrée.

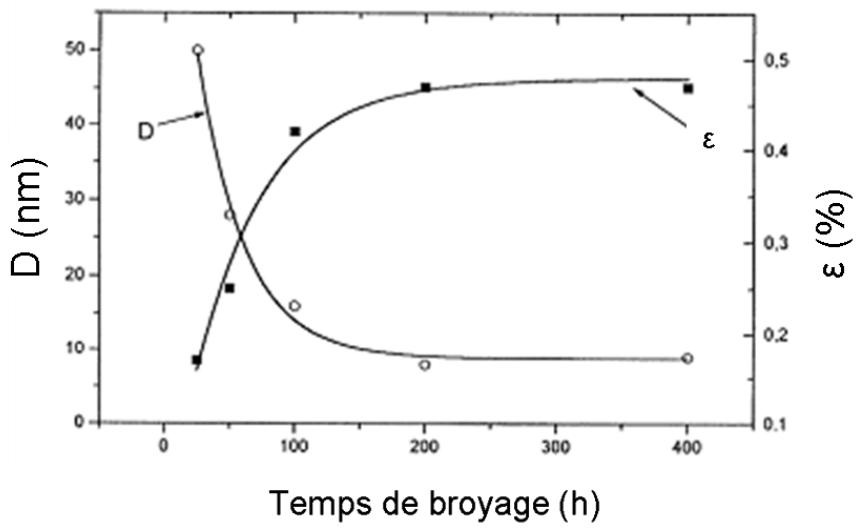


Figure 3.10. *Evolution de la taille des cristallites (D) et les contraintes (ε) en fonction du temps de broyage pour un alliage Fe – 10 % Ni (% massique) broyé pendant 400 heures [39].*

Il est visible que la variation de la taille des cristallites et le taux des contraintes induites par le broyage mécanique présentent une saturation. Dans cette étude [39], aucune variation significative ne peut être observée pour les dernières 200 heures de broyage.

Des comportements similaires en ce qui concerne l'évolution de la taille des cristallites et le taux des contraintes ont été observés aussi pour des alliages avec une teneur en nickel plus élevée [40-42].

Dans le cas de Ni_3Fe, il a été constaté que l'aimantation spontanée diminue pour des temps de broyage plus longs que 20 heures, en raison de la présence de défauts anti-site, induits par le broyage [35, 36, 43]. Un recuit réduit les défauts anti-site et une légère augmentation de l'aimantation a été observée après recuit comme cela est illustré sur la figure 3.11 [35, 36, 43]. Une diminution de la valeur de l'aimantation a été observée pour une taille moyenne des cristallites de 8 nm et a été expliquée par la présence de particules super paramagnétiques (figure 3.12) [32].

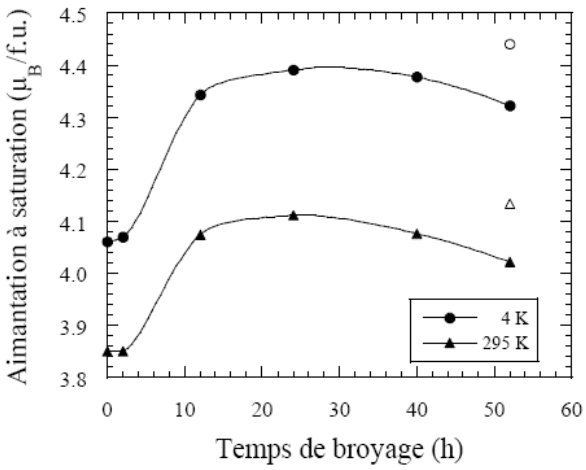


Figure 3.11. Evolution de l'aimantation spontanée mesurée à 4 K et 300 K en fonction du temps de broyage du composé Ni_3Fe. Les symboles pleins sont les mesures pour les échantillons broyés et les symboles vides sont pour les échantillons recuits. Les lignes sont des guides pour les yeux [35].

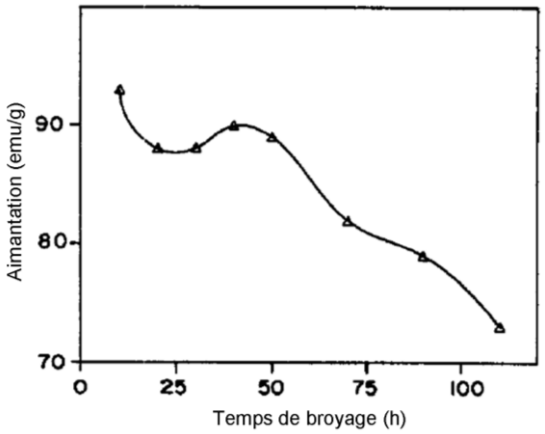


Figure 3.12. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de temps de broyage pour le composé Ni_3Fe broyé par voie humide en toluène [32]

De plus, l'évolution de l'aimantation des poudres Fe-Ni avec une teneur de 10 et 20 % massique de nickel a été étudiée en fonction du rapport entre les vitesses du broyeur.

La conclusion générale était que, pour atteindre de bonnes propriétés de matériau magnétique doux, il est recommandé que les phénomènes prédominants pendant le broyage soient les phénomènes de friction [21, 44-47].

En prenant l'aimantation à saturation comme paramètre témoin du processus d'alliage par broyage et recuit, un diagramme broyage – recuit – transformation (MAT – milling – annealing – transformation, en anglais) a été proposé [36].

Les distributions de champ magnétique hyperfin obtenues par déconvolution des spectres Mössbauer ont une largeur qui augmente avec la durée de broyage, révélant que l'état désordonné de l'alliage augmente avec le temps de broyage [30, 32, 33]. Une conversion complète en un alliage Fe-Ni de structure cfc a été démontrée après 3 heures de broyage [30].

En outre, il a été constaté que l'inoculation de germes nanocristallins Ni_3Fe au mélange de Ni-Fe améliore la synthèse de la phase Ni_3Fe en combinant alliage mécanique et recuit [37].

Dans le cas des alliages 79Ni16Fe5Mo (% massique) [16, 48-51] et NiFeCuMo [52] obtenus par broyage mécanique, il a été observé une diminution de l'aimantation à saturation dans les premières heures de broyage suivie par une augmentation de l'aimantation à saturation pour des temps de broyage plus longs. La diminution de l'aimantation peut être expliquée en termes de défauts mécaniques introduits pendant le broyage. De plus, les atomes Ni et Fe sont dissous dans une matrice non magnétique de Cu et de Mo conduisant à une diminution de l'aimantation globale de l'échantillon.

Pour des durées de broyage plus longs (16-32 h) une différence entre la température de Curie des poudres de Supermalloy, obtenues par broyage, enregistrées au chauffage et au refroidissement a été observée et cela a été attribué à la contamination de la poudre broyée avec le Fe provenant des billes et des jarres [16, 49].

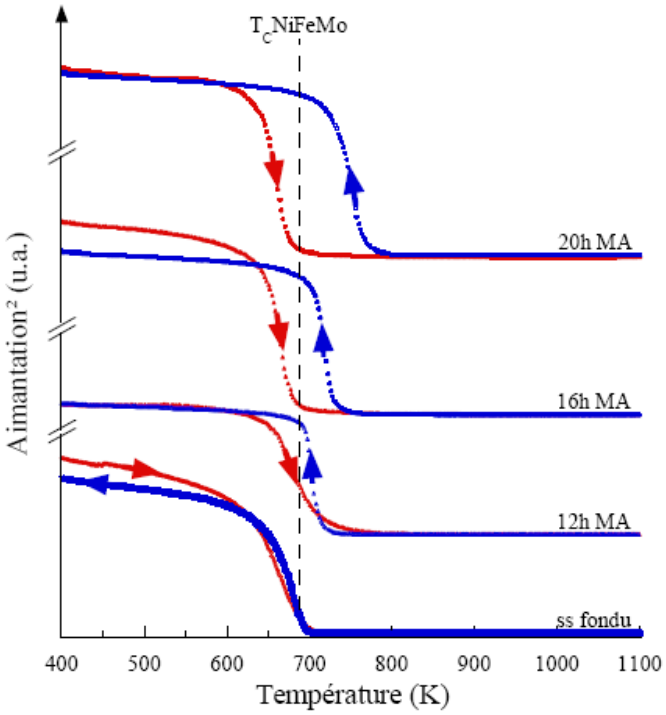


Figure 3.13. *Variation de l'aimantation en fonction de la température pour les échantillons broyés 12, 16, 20 heures. Pour comparaison, les échantillons de départ NiFeCuMo obtenus par fusion sont montrés également [49].*

Enfin, l'éthanol [31] et le toluène [32, 33] ont été utilisés comme PCA, mais leur influence sur la formation du composé Ni_3Fe par broyage par voie humide et sur ses propriétés physiques n'a pas été examinée.

3.4. Compacts composites magnétiques doux obtenus à partir des poudres nanocristallines

Depuis quelques années, les matériaux magnétiques composites ou Soft Magnetic Composites (SMC) font leur apparition comme constituant du génie électrique, du capteur au moteur, en passant par les bobines de filtrage. Ce développement est en grande partie dû à leurs propriétés isotropes, et à la possibilité théorique de réaliser toutes formes de pièces ainsi que leurs faibles pertes magnétiques à hautes fréquences. Les SMC sont en général des mélanges de poudres de fer et de liants isolants électriques qui sont compressés, recuits et moulés pour obtenir la forme désirée [53-57]. La nature des SMC est donc très différente de celle des tôles feuilletées, et leurs propriétés sont de ce fait éloignées. Les particules de fer composant la poudre magnétique sont indépendantes les unes des autres.

Le plus grand producteur de poudres à base de fer enrobées destinées à la préparation des compacts composites magnétiques doux est Höganäs (Suède). Ils ont étudié les caractéristiques des compacts obtenus à partir de leurs poudres en fonction des différentes conditions de préparation. L'influence de la pression de compactage, la technique de compactage, la taille médiane des particules, l'influence des différents traitements thermiques, l'addition de lubrifiant, le taux et la nature de lubrifiant, etc. ont été étudiées. La plus grande

partie de leurs résultats sont présentés dans le cadre de différentes conférences dans le domaine de la métallurgie des poudres et des matériaux magnétiques. Pour plus d'informations, nous indiquons les références [58-60]. Ils ont trouvé que les traitements thermiques à des températures supérieures à 500 °C conduisent à la détérioration de la couche isolante qui couvre les particules de Somalloy 500 ou Permite 500 ; il en résulte alors des grandes pertes magnétiques [58]. De plus, en utilisant des particules plus grandes, cela conduira à des perméabilités plus élevées [59]. L'addition de différents lubrifiants conduit à des propriétés magnétiques supérieures (la perméabilité) en particulier pour le Kenolube [60].

Le développement de ces matériaux magnétiques est dû à la nécessité d'avoir des matériaux utilisables à des fréquences de l'ordre de dizaines ou même centaines de kHz et à une densité de flux magnétique acceptable (entre les ferrites et les tôles Fe-Si) à ces fréquences. La figure 3.14 présente le champ d'application des deux principales familles de matériaux doux ; il en découle les domaines d'application pour les ferrites et les alliages Fe-Si, alliages très utilisés dans l'électrotechnique [61]. Il est remarquable que les alliages composites magnétiques doux (SMC) trouvent leurs applications dans une région dans laquelle nous ne pouvons pas utiliser les alliages à base de Fe-Si à cause de leurs pertes magnétiques très grandes (à hautes fréquences) et ni les alliages à base de ferrites au cause de leur faible niveau d'induction.

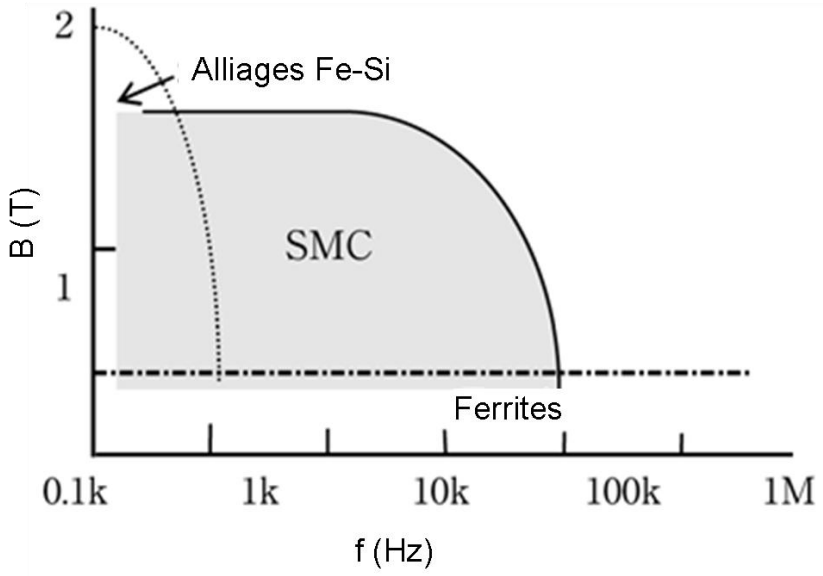


Figure 3.14. *Domaines d'utilisation comme noyaux magnétiques des principales familles d'alliages- les alliages à base de Fe-Si, les ferrites et les matériaux composites magnétiques doux (SMC) [61].*

Les matériaux composites nanocristallins sont des matériaux relativement nouveaux qui présentent la combinaison de faibles pertes d'énergie magnétique des matériaux magnétiques composites avec de très bonnes propriétés magnétiques douces caractéristiques des matériaux nanocristallins.

Normalement ces matériaux sont obtenus soit par la recristallisation contrôlée des rubans amorphes obtenus par solidification rapide, soit par broyage mécanique de poudres. Une alternative pour les matériaux magnétiques doux obtenus à partir des rubans amorphes

(recristallisées) sont les matériaux composites à base de poudres nanocristallines douces - particules magnétiques comprises à l'intérieur d'une matrice polymère.

En général, ces composites ont des propriétés magnétiques inférieures si l'on compare avec les matériaux obtenus par frittage, mais leur haute résistivité électrique conduira par conséquent à de très faibles pertes magnétiques. De ce point de vue, les matériaux composites magnétiques doux à base de poudres nanocristallines ferromagnétiques, sont des matériaux utiles pour des applications à haute fréquence [62].

En 1999, Léger et ses collaborateurs ont préparé un matériau composite à partir des particules de poudre nanocristalline de Fe73.5Cu1Nb3Si15.5B7 dispersées uniformément dans une résine époxy [63]. Pendant le processus de polymérisation de la résine, les particules métalliques ont été orientées sous l'action d'un champ magnétique. Il a été constaté que l'orientation des particules a une influence sur la perméabilité magnétique du matériau composite. Les résultats concernant les pertes magnétiques, la perméabilité complexe (jusqu'à 500 MHz) et l'induction magnétique en fonction de la fréquence (jusqu'à 200 kHz) montrent que les composites peuvent être utilisés pour des moyennes et hautes fréquences (jusqu'à 1 MHz) dans des applications de puissance [63]. En outre, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir un comportement magnétique meilleur à des températures élevées (jusqu'à 150 °C) comparativement avec les ferrites, pour lesquelles la température d'utilisation est comprise entre 80 et 100 °C [64].

En 2005, Nowosielski et ses collaborateurs ont préparé un matériau composite à base de poudres nanocristallines de Fe78Si9B13 enrobées dans un polymère à base de silicium. La technique de préparation de ces matériaux comprend les étapes suivantes [65]:

- les rubans amorphes de Fe78Si9B13 ont été broyés dans un broyeur à haute énergie;
- les poudres ferromagnétiques obtenues ont été tamisées, il en résulte des particules de diamètre médian de 25-75 μm (petites particules), 75-200 μm (particules moyennes) et 200-500 μm (grande particules), puis recuites à 773 K pendant 1 heure, dans une atmosphère d'argon, afin d'obtenir l'état nanocristallin et de réduire les contraintes induites pendant le broyage;
- les particules de poudre nanocristalline ont été mélangées avec le polymère à base de silicium. Des compacts sous forme de tores ont été préparés (diamètre extérieur et intérieur de 34 mm et 28 mm, respectivement, et hauteur de 8 mm) avec le rapport entre la masse des particules ferromagnétiques et le polymère de : 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1 et 1:1;
- le processus de polymérisation a été fait sous champ magnétique (H = 500 A/m), ce qui assure l'orientation préférentielle des particules de poudre à l'intérieur de la matrice à base de silicium.

Il a été constaté que les propriétés magnétiques peuvent être contrôlées, en fonction de la forme, la taille, le rapport entre la masse ferromagnétique et celle de polymère [44], et l'orientation des particules nanocristallines [65]. Les résultats obtenus montrent que la perméabilité augment avec l'augmentation de la taille des particules. Les meilleurs résultats (H_c = 312 A/m, B = 1,06 T, B_r = 0,084 T et μ = 98) mesurés pour un champ magnétique H = 3 kA/m, à la fréquence f = 50 Hz) ont été obtenus pour le composite avec 85,7 % massique matériau ferromagnétique et des particules ayant la taille médiane grande [65-67]. La variation de la perméabilité et du champ coercitif des compacts réalisées avec des particules

de différentes tailles en fonction de la teneur en poudre ferromagnétique est illustrée sur la figure 3.15.

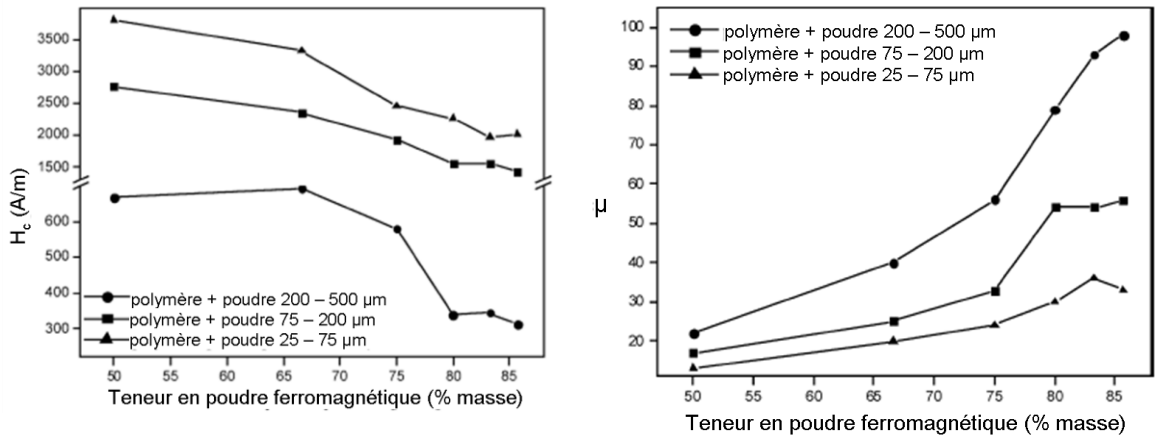


Figure 3.15. *Variation de la perméabilité et du champ coercitif des compacts réalisés avec des particules de différentes tailles en fonction de la teneur en poudre ferromagnétique [65, 67]*

Dobrzanski et ses collaborateurs ont préparé des compacts composites magnétiques à partir de particules nanocristallines de poudre de $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13,5}B_{13,5}$ (SILAME) (dans des proportions différentes), en utilisant pour garder les particules ensemble une matrice polymère à base de silicone. Ils ont investigué la structure de ces types de matériaux, leurs propriétés magnétiques et mécaniques [68, 69]. Les échantillons ont été produits sous forme de tore (diamètre intérieur de 27 mm et diamètre extérieur de 35 mm, et hauteur de 5 mm) par compactage et polymérisation du matériau composite [68]. L'analyse microscopique montre une homogénéité de la distribution des particules de poudre dans la matrice silicone pour le haut contenu de poudre. Pour des concentrations inférieures, l'agglomération des particules ferromagnétiques se produit.

En ce qui concerne la poudre de $Co_{68}Fe_4Mo_1Si_{13,5}B_{13,5}$ elle est caractérisée par un faible champ coercitif H_c = 36,3 A/m et une induction à saturation B_s = 0,64 T. Le matériau composite obtenu à partir de ces poudres a les propriétés magnétiques suivantes qui varient fortement avec le rapport massique entre poudre ferromagnétique et polymère (compris entre 2 :1 et 6 :1) : H_c - compris entre 54,6 et 134,5 A/m et B_s - comprise entre 0,63 et 0,72 T [68].

Gramatyka et ses collaborateurs ont préparé des compacts composites magnétiques à partir de particules nanocristallines de poudre de $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ et un polymère à base de silicium [65, 70, 71]. Pour augmenter la densité des compacts, différentes quantités de poudre de fer comprises entre 30 et 50 % (volumique) ont été ajoutées. De plus, des procédés de compactage à chaud ont été appliqués pour augmenter la densité des compacts. Dans la figure 3.16 sont présentées la variation des pertes magnétiques en fonction du niveau de l'induction à saturation et l'évolution de la perméabilité en fonction du champ magnétique appliqué.

La conclusion de ces études a été qu'en augmentant la quantité de fer la densité des compacts augmente et ainsi leurs propriétés magnétiques (la poudre de $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ n'est pas trop compressible). Le compactage à chaud conduit aussi à une amélioration des propriétés magnétiques des compacts.

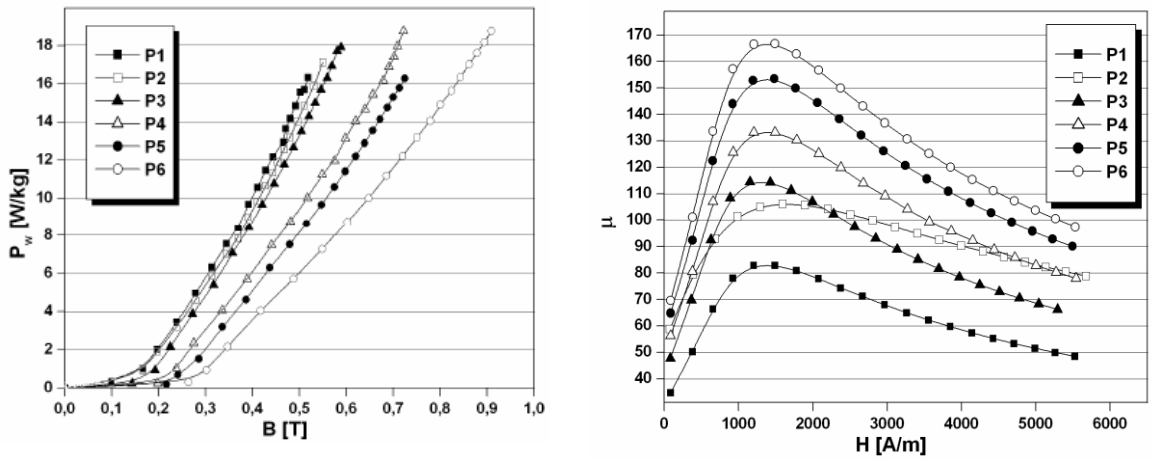


Figure 3.16. *Variation des pertes magnétiques (P) en fonction de la valeur de l'induction (B) et variation de la perméabilité (μ) en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué (H). Les échantillons P1, P3 et P3 ont été réalisés par compactage à froid en utilisant une pression de 350 MPa, les échantillons P2, P4 et P6 ont été réalisés par compactage à chaud à la température de 350 °C en utilisant 350 MPa. P2, P4 et P6 contiens 30, 40 et 70 % fer (massique) respective [70].*

Chicinaş et ses collaborateurs ont mis au point un matériau composite magnétique doux à partir de poudres de Ni_3Fe et Ni50Fe50 enrobées par un polymère diélectrique [72, 73]. La poudre nanocristalline a été obtenue via broyage mécanique à sec. Ils ont examiné les propriétés magnétiques (perméabilité initiale et complexe, la dépendance en fréquence de la perméabilité et les pertes, dans la gamme 1-100 kHz) et la résistivité électrique des compacts ainsi obtenue [72, 73]. Des particules de poudre ferromagnétique avec une taille médiane de cristallites de 17 nm ont été utilisées. La poudre a été mélangée avec le polymère et compactée sous forme de tore (diamètre intérieur et extérieur de 25 mm et 35 mm) puis les compacts ont été polymérisés. Les faibles pertes magnétiques obtenues ont été expliquées par la résistivité électrique élevée des échantillons, (≅ 17 Ωmm), ce qui est quatre ordres de grandeur plus grand que la résistivité du matériau similaire mais obtenu par frittage. Les pertes magnétiques dépendent de la teneur en polymère, tandis que la perméabilité dépend de la densité des échantillons. La variation des pertes magnétiques en fonction du niveau d'induction (B_{max}), et en fonction du taux de polymère est illustrée pour différentes fréquences dans les figures 3.17 et 3.18. De plus, l'évolution des composantes complexes (μ' et μ'') de la perméabilité en fonction des conditions de préparation des tores pour différentes fréquences du champ magnétique excitant est illustrée dans la figure 3.19.

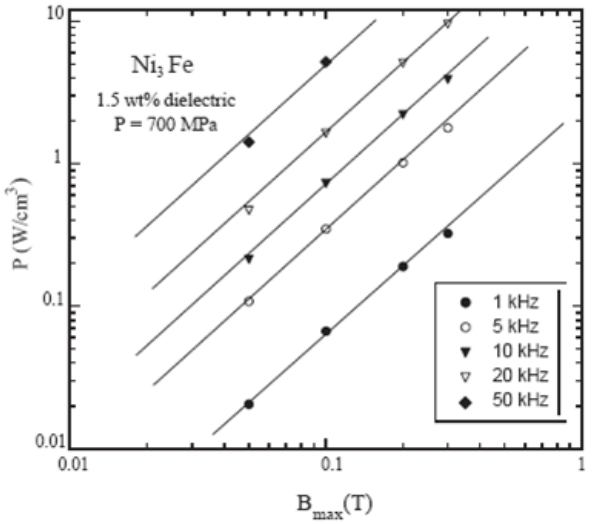


Figure 3.17. *Variation des pertes magnétiques en fonction de la densité de flux (B_{max}) pour différentes fréquences sur un tore ayant une teneur en polymère de 1,5 % (massique) compacté sous une pression de 700MPa [72].*

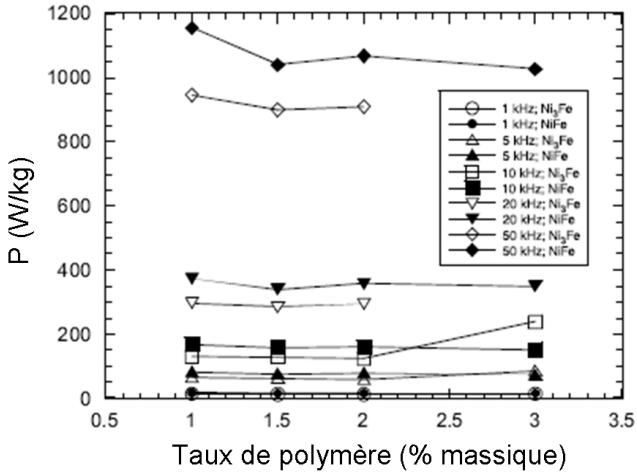


Figure 3.18. *Evolution des pertes magnétiques en fonction du contenu en polymère pour différentes fréquences (B_{max} = 0,1 T) pour des tores de Ni_3Fe et Ni50Fe50. Les symboles pleins représentent les tores de Ni50Fe50 [73].*

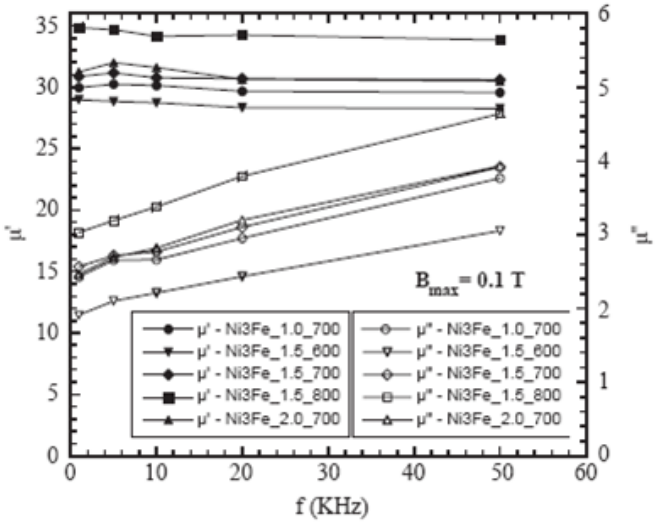


Figure 3.19. *Evolution des composantes complexes (μ' et μ'') de la perméabilité en fonction des conditions de préparation des tores de Ni_3Fe pour différentes fréquences du champ magnétique excitant. (1.0_700 signifie que le tore a un teneur en polymère de 1 % (massique) et la pression à la quelle a été compacté est 700 MPa [72]*

Des recherches concernant l'augmentation de la compressibilité de la poudre de Ni_3Fe sont en cours. Ils ont conclu que l'utilisation de ces nouveaux matériaux composites magnétique doux pour la fabrication de noyaux magnétiques pour des applications en courant alternatif dépend des améliorations qui seront réalisées dans la densité des compacts.

3.5. Compacts magnétiques doux obtenus par frittage plasma des poudres nanocristallines

La technique de frittage plasma est une technique relativement nouvelle qui permet d'obtenir des compacts à partir des poudres métalliques, céramiques, polymères, etc. Les caractéristiques les plus importantes qui font que cette technique est appropriée pour le compactage des poudres nanocristallines en gardant la structure nanocristalline des poudres sont :

- la température de frittage – qui est d'habitude de quelques centaines de degrés plus basse que la température utilisée dans le frittage classique ;
- le temps nécessaire pour obtenir le compact – qui est d'habitude de quelques minutes comparativement avec quelques heures pour le frittage classique.

Ayant en vue ces avantages, nous avons considéré que la technique de frittage plasma peut être une technique appropriée pour la préparation des compacts nanocristallins magnétiques doux en gardant la structure nanocristalline induite par broyage mécanique.

3.5.1. Frittage plasma

Une première version de la technologie de frittage plasma SPS (Spark Plasma Sintering) a été brevetée en 1960 [74, 75]. Elle a été utilisée pour compacter des poudres métalliques, mais en raison du coût élevé et de la faible efficacité des équipements, elle n'a pas présenté d'intérêt pour les chercheurs de cette époque. Dans le milieu des années 80 et au début des années 90, le concept de frittage plasma produit par décharge électrique a eu un développement spectaculaire. Dans cette période, deux types d'installations de frittage ont été développés : Activatet Plasma Sintering (PAS) et Spark Plasma Sintering (SPS). Ces deux systèmes ont en commun le fait qu'ils utilisent des impulsions de courant pour chauffer les échantillons [76]. Ce couple de techniques de frittage est connu dans le milieu scientifique avec les dénominations actuelles suivantes: Pulsed Electric Curent Sintering (PECS) ou Electric Pulsed Assisted Consolidation (EPAC). Le schéma de principe d'une installation de frittage plasma SPS est montré dans la figure 3.20. De plus Gaffet et ses collaborateurs ont breveté en 2001 [77] une technique de consolidation des poudres nanocristallines obtenues par broyage mecanique – MAFAPAS (en anglais - Mechanically Activated Field Activated Pressure Sintesis) [78].

La différence majeure entre le pressage à chaud conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) appliqué via des électrodes en graphite passe à travers la matrice conductrice, et également dans les cas appropriés traverse l'échantillon.

Le procédé de frittage SPS est basé sur l'ensemble des phénomènes qui se produit normalement pendant une décharge électrique, c'est-à-dire la création du plasma [80-82]. Une théorie basée sur la création de plasmas autour des particules semble être privilégiée et acceptée par une grande partie de la communauté scientifique travaillant sur ce type de procédé.

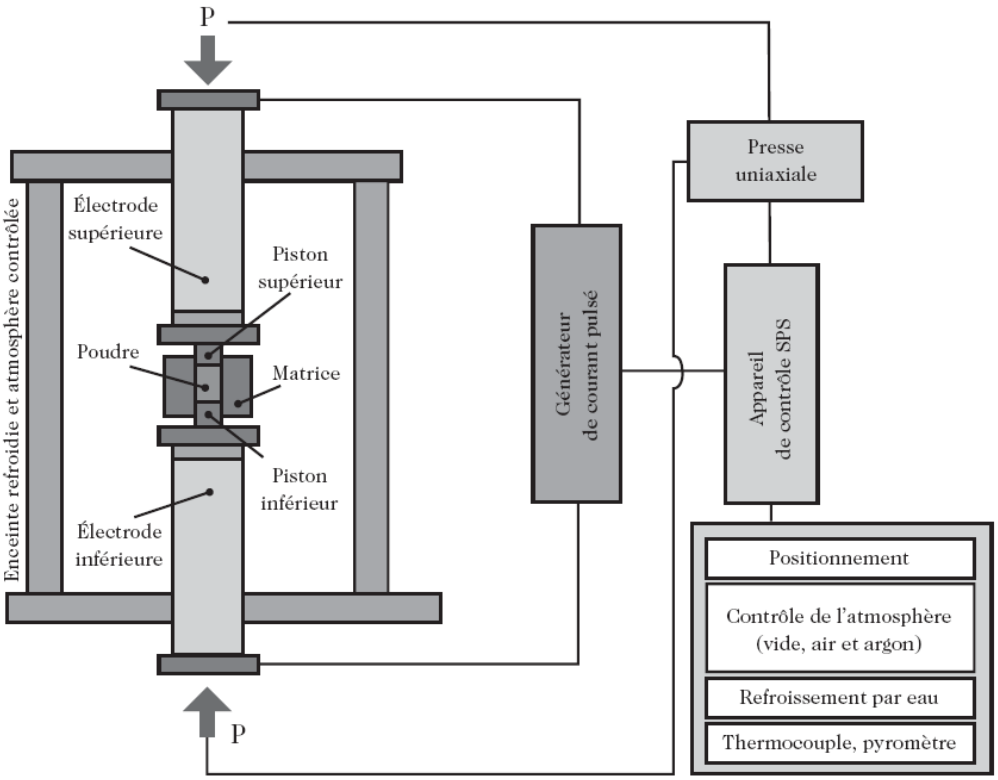


Figure 3.20. *Schéma général d'une installation frittage plasma. Les modules les plus importants sont indiqués [79, 80].*

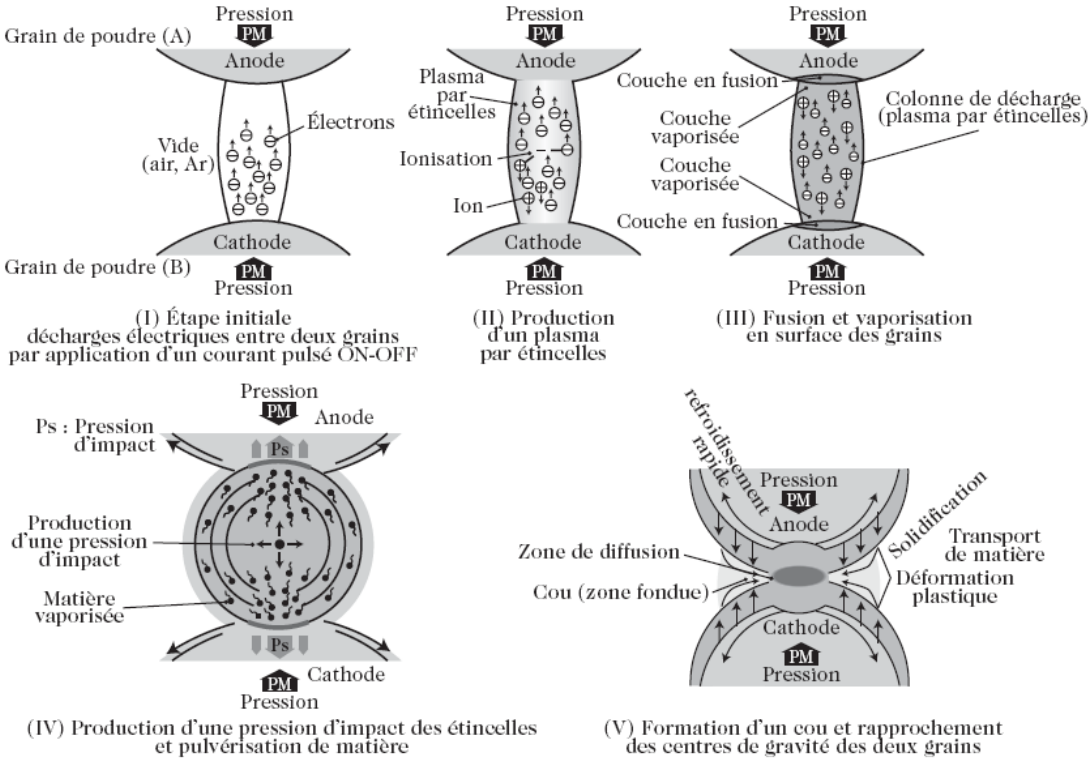


Figure 3.21. *Le processus de formation du plasma pendant le frittage plasma et la formation des ponts intergranulaires [79, 80].*

Cette théorie est basée sur la création de plasmas entre les particules qui conduisent à la création de ponts en améliorant les phénomènes thermiques de diffusion. De plus, ces plasmas créent des zones localisées portées à très hautes températures. Ces hautes températures seraient à l'origine de la vaporisation et de la fusion de la surface des poudres créant ainsi des ponts nécessaires au frittage du matériau comme le montre la figure 3.21. Jusqu'à maintenant il n'y a pas d'étude qui ait mis en évidence la présence du plasma pendant le processus de frittage. Cependant, Hulbert [83] a essayé de mettre en évidence l'absence du plasma pendant le processus de frittage plasma mais il n'a pas pu expliquer les mécanismes qui conduisent au compactage des poudres par cette technique.

Munir et ses collaborateurs ont pour leur part suggéré un autre mécanisme, ils proposent, comme la génération d'étincelles ou d'un plasma n'a pas réellement été prouvée, que seule l'application d'un champ électrique est à l'origine de cette densification plus rapide [84]. Une troisième voix s'élève également indiquant que la technique SPS n'apporte rien de plus par rapport aux méthodes de mise en forme conventionnelles. Ces auteurs indiquent que deux effets conjoints peuvent expliquer l'accroissement des cinétiques de frittage. Le premier serait lié au fait que la pression exercée est plus élevée que dans le cas des méthodes conventionnelles [85, 86]. Ils avancent également une sous estimation de la température de frittage indiquée. En effet, cette dernière est mesurée par thermocouple ou pyrométrie optique à la surface de la chemise en graphite et non pas au niveau de l'échantillon.

À ce jour, aucune étude ne permet de trancher entre ces différentes hypothèses et tout reste à faire au niveau de la compréhension des mécanismes de frittage mis en jeu lors de la compaction du matériau par cette technique. Un grand nombre de matériaux ont été frittés par cette méthode SPS : matériaux métalliques, matériaux céramiques, matériaux composites et polymères. Dans la plupart des cas, les temps de frittage nécessaires ont été plus courts comparativement avec le temps de frittage classique.

3.5.2. Paramètres du processus de frittage plasma

En général dans la littérature les paramètres du processus de frittage plasma étudiés ont été la température de frittage, la pression appliquée pendant le frittage, le temps nécessaire pour obtenir une bonne densité, la vitesse de chauffage, et la distribution granulométrique de la poudre soumise au processus de frittage. Dans la plupart des références l'influence de ces paramètres sur la densité des compacts est présentée.

En ce qui concerne la température de frittage, en général il est accepté qu'une température élevée de frittage conduise à des compacts avec une densité plus élevée. Par exemple, ils ont étudié l'influence de la température de frittage et de la vitesse de chauffage sur la densité et la taille des cristallites des poudres de $BaTiO_3$ obtenues par voie chimique [87, 88]. De plus ils ont comparé leurs résultats avec la densité et la taille des cristallites obtenues en appliquant le frittage classique sur le même type des poudres.

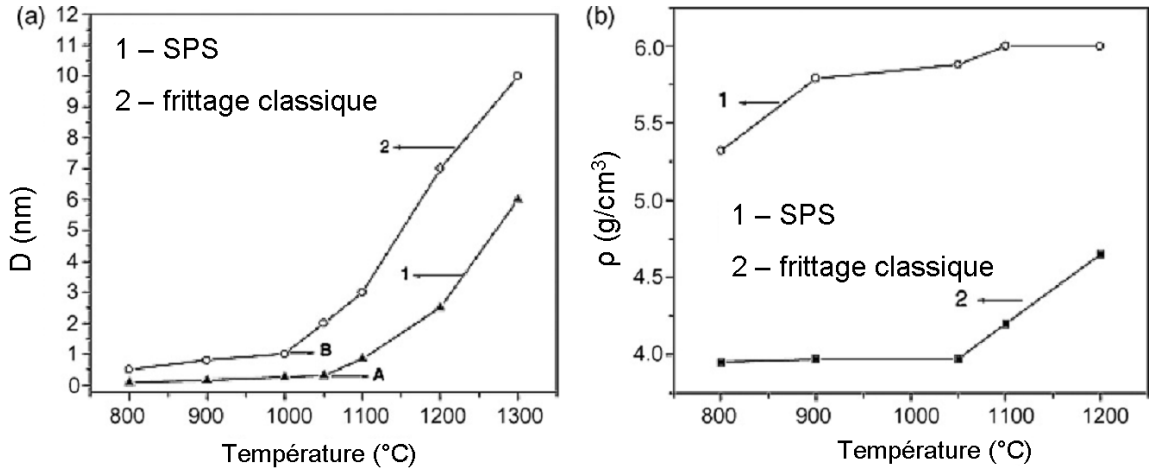


Figure 3.22. *Evolution de la taille des cristallites (D) et de la densité (ρ) avec la température des compacts obtenus par frittage plasma de la poudre de $BaTiO_3$ [88].*

Dans la figure 3.22 est présentée la variation de la taille des cristallites et de la densité avec la température des compacts obtenus par frittage plasma de la poudre de $BaTiO_3$ en utilisant une pression comprise entre 20 et 40 MPa. Les auteurs ont trouvé que pour préparer des compacts avec de bonnes densités et des cristallites avec une taille inférieure au micromètre la température de frittage doit être inférieure à 1100 °C et la vitesse de chauffage doit être supérieure à 250 °C pour des temps de frittage inférieurs à 2 minutes. Il est remarquable que pour des températures identiques la densité des compacts obtenus par frittage classique est inférieure aux compacts obtenus par frittage plasma et ainsi la taille des cristallites est plus grande que la taille des cristallites obtenues par frittage classique.

Sivaprahasam et ses collaborateurs ont observé le même type de comportement pendant le frittage plasma des poudres de WC–12Co obtenus par broyage mécanique [89]. Ils ont préparé des compacts par frittage plasma en appliquant une pression de 50 MPa et en chauffant jusqu'à la température de 1100 °C. Ils ont gardé cette température pendant 10 minutes pour compacter la poudre. Leur remarque a été que pour préparer des compacts par frittage classique (avec une phase liquide) ayant les mêmes caractéristiques que les compacts obtenus par frittage flash, la température de frittage doit être 1450 °C pendant 45 minutes.

En ce qui concerne la pression appliquée pendant le processus de frittage, Nygren et ses collaborateurs [90], ont observé que la densification est grandement améliorée par la pression appliquée sur l'échantillon (ZnO, ZrO_2 et Al_2O_3) ce qui permet d'abaisser la température du frittage, d'augmenter l'aire de contact entre particules et donc d'améliorer les phénomènes de diffusion.

Des nanoparticules de TiO_2 ont été frittées à différentes températures variant entre 600 et 1000 °C (la vitesse de chauffage était de 50 °C/min) pendant 10 et 30 minutes en appliquant une pression comprise entre 10 et 60 MPa [91]. Il a été constaté que la densité relative des compacts augmente avec la température de frittage et atteindra 90 % de la densité théorique du matériau à la température de frittage de 850 °C environ. Il a aussi été trouvé que la densité relative a augmenté avec l'augmentation de la pression appliquée pendant le processus de frittage.

En comparant la durée de palier nécessaire pour un frittage plasma ou classique par pressage à chaud, il a été observé que le frittage plasma est bien plus efficace pour préparer des compacts.

La fabrication d'acier inoxydable poreux (Fe–2Cu–2Ni–1Mo–0.8C) par SPS a été investiguée en analysant l'effet des paramètres comme la porosité et la force appliquée sur les échantillons pendant les processus de frittage, sur les propriétés des compacts [92]. Une comparaison avec les résultats correspondants obtenus par la compaction à chaud a été faite (figure 3.23). Il a été constaté que, pour obtenir des porosités semblables, la température de frittage est plus basse dans le cas de frittage plasma que dans le cas de compactage à chaud et la durée du palier à la température de frittage est plus courte dans le cas des compacts préparés par SPS que celles préparés par compactage à chaud HP (en anglais - hot pressing).

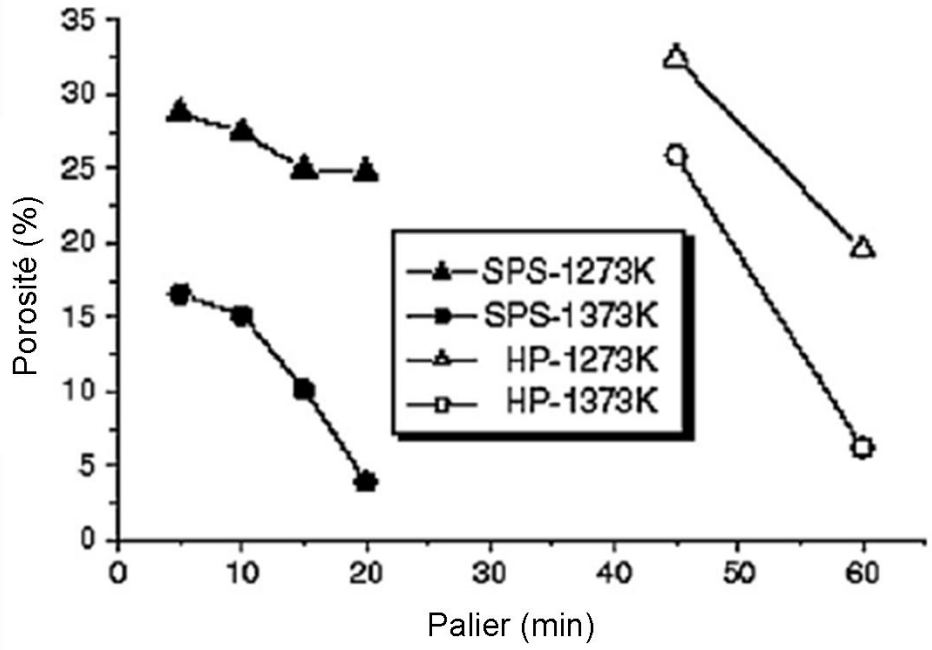


Figure 3.23. *Comparaison entre la porosité des compacts d'acier (Fe–2Cu–2Ni–1Mo–0.8C) obtenus par frittage plasma et le compactage à chaud en montrant l'efficacité plus élevée du frittage plasma [92].*

Plus récemment, la synthèse et la consolidation de supraconducteur MgB_2 par SPS ont été investiguées directement à partir des poudres élémentaires, commerciales de Mg et B [93, 94]. L'influence des paramètres du processus, c'est-à-dire le temps de synthèse (0–20 minutes), la température (600–1000 °C), la vitesse de chauffage (13 – 400 °C/min) et la pression appliquée (50–1000 MPa) ont été systématiquement investigués. La conversion complète des réactifs dans la phase désirée a été accomplie à 800 °C pendant 10 minutes et sous une pression de 50 MPa. De plus, il a été remarqué que, dans les gammes de la température investiguée la température et la durée du palier à la température de frittage influencent fortement la réaction entre Mg et B, par contre la pression appliquée et la vitesse de chauffage ont une influence peu significative.

Des résultats similaires (augmentation de la densité en augmentant la durée du palier à la température de frittage) ont été obtenus pour la préparation du matériau composite ZrB_2–SiC 25% volumique [95]. La figure 3.24 présente ainsi la variation de la densité relative en

fonction de la température de frittage pour des compacts pour lesquels la durée du palier à la température de frittage a été de 20 minutes et 30 minutes.

Par ailleurs, Inoue a montré qu'un courant pulsé améliore considérablement la consolidation au début de l'étape de frittage [74, 75].

Ayant en vue le développement connue par cette technique SPS dans les dernières années et le fait que les principes physiques qui conduisent à des résultats assez spectaculaires ne sont pas encore établis, de nombreuse études théoriques ont été faites pour déterminer la distribution du courant électrique et de la température dans les échantillons pendant le processus de frittage plasma [96-99].

Il est important de montrer que la distribution du courant et de la température au cours d'un frittage plasma dépend des caractéristiques de conduction de l'échantillon. Ainsi, dans la référence [98] est présentée la différence entre la distribution du courant électrique et de la température pour deux échantillons: une poudre de cuivre et la poudre d'alumine.

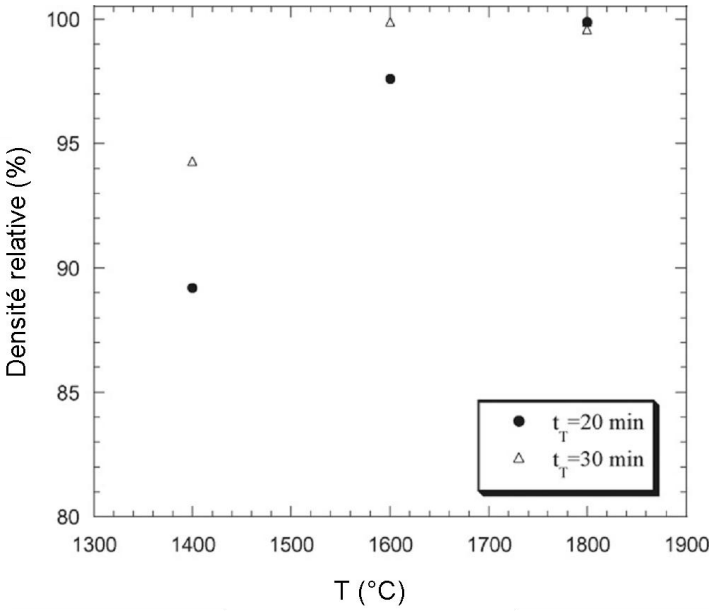


Figure 3.24. *Evolution de la densité relative en fonction de la température de frittage pour des compacts de ZrB_2–SiC pour lesquelles la durée du palier à la température de frittage a été de 20 et 30 minutes [95].*

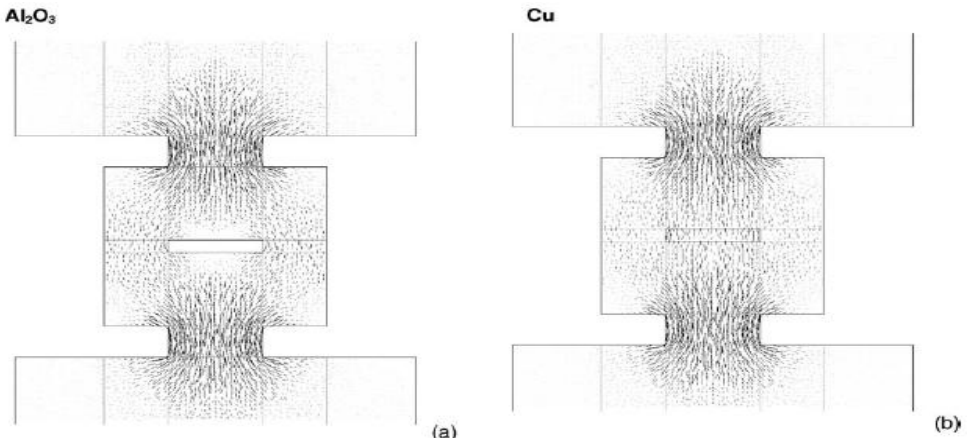


Figure 3.25. *Densité de courant pendant le processus de frittage plasma dans le cas d'un échantillon isolant alumine et dans le cas d'un échantillon conducteur cuivre (à droite) [98].*

D'autres études sur la distribution du courant et de la température pendant le processus de frittage plasma du matériau ZrO_2-TiN ont été faites en utilisant un logiciel d'éléments finis [95]. Leur distribution pendant le frittage à 1050 °C et sous une pression de 28 MPa est illustrée dans la figure 3.26 ainsi que pour le frittage plasma à 1500 °C et une pression de 56 MPa.

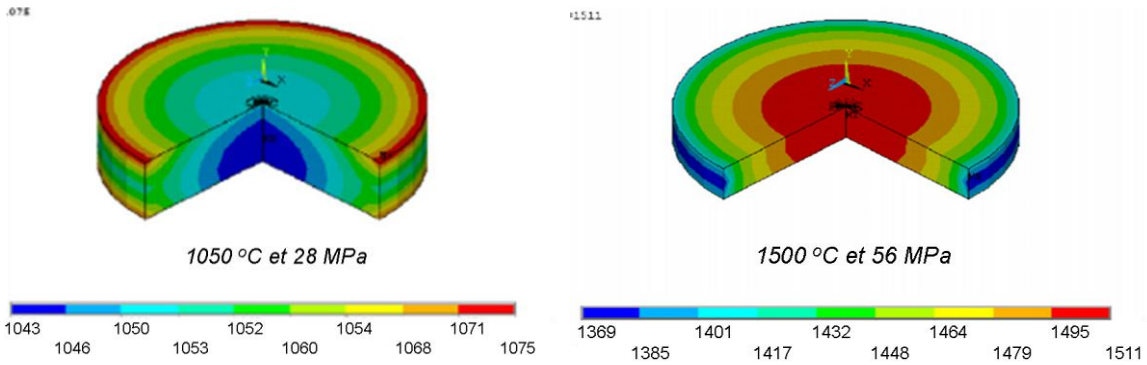


Figure 3.26 *Distribution de la température dans un compact de ZrO_2-TiN pendant le frittage plasma à la température de 1050 °C et sous pression de 28 MPa (à gauche) et à 1500 °C et 56 MPa (à droite) [96].*

Dans le premier cas (1050 °C et 28 MPa), le chauffage de l'échantillon se fait par la matrice et les électrodes et conduit à un gradient de température de 30 °C. Dans le deuxième cas (1500 °C et 56 MPa l'échantillon est un conducteur électrique), la matrice et les électrodes ne constituent pas des éléments de chauffage, mais plutôt des éléments qui refroidissent l'échantillon à cause de leur grande surface de rayonnement. L'échantillon est plus chaud au milieu, mais il est plus froid à l'extérieur.

En ce qui concerne les matériaux nanocristallins magnétiques doux obtenus à partir des poudres à base de Ni-Fe préparées par broyage mécanique, il faut d'abord mentionner qu'il n y a aucune publication sur ce sujet.

Il y a quelques publications sur les matériaux magnétiques obtenus par frittage plasma à partir des poudres amorphes ou nanocristallines à base de fer. Nous présentons une brève présentation des résultats et conclusions tirées dans ces études.

Les alliages Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C et Fe-2Cu-2Ni-1Mo-0.8C ont été obtenus par broyage mécanique en utilisant des poudres élémentaires de Fe, Cu, Ni, Mo et C et ont été soumis à un frittage en plasma à des températures comprises entre 697 – 912 °C sous une pression de 27,7 MPa pour une durée de 4 à 6 minutes [100, 101]. La densité relative des compacts obtenus à 912 °C est de 99,9 %. Dans le cas du mélange des poudres qui n'ont pas été broyées, une densité relative plus faible (98,1 %) a été obtenue même si la température de frittage était de 1123 °C. Ce fait a été expliqué par l'énergie accumulée de la poudre broyée mécaniquement qui soutient le processus de frittage.

Par broyage mécanique de rubans amorphes de $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ des poudres amorphes ont été produits. Les poudres obtenues ont été soumises à un frittage plasma aux températures de 840 K, 950 K, 1150 K et 1240 K soit au-dessus de la température de transition vitreuse (797 K) [102]. La pression appliquée sur les poudres pendant le frittage plasma a été de 63,7 MPa et le palier à la température de frittage fut d'une durée de 2 minutes. Il a été observé qu'en augmentant la température de frittage la valeur de l'induction à saturation augmente

aussi comme cela est illustré dans la figure 3.27. La densité relative la plus grande a été obtenue pour le compact fritté à la température de 1240 K. Le champ coercitif des compacts varie entre 1000 A/m et 4000 A/m et il augmente avec l'augmentation de la température de frittage.

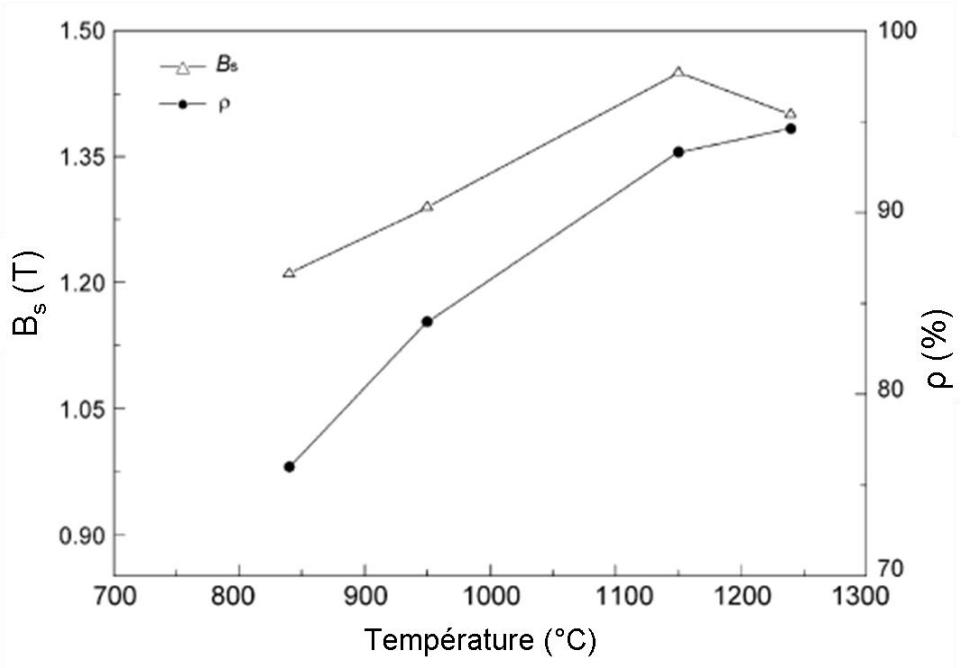


Figure 3.27. *Variation de la densité et de l'induction à saturation en fonction de la température de frittage pour les compacts nanocristallins de $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ [102].*

En utilisant le processus de frittage plasma, des compacts ont été obtenus à partir de poudres amorphes de $Fe_{65}Co_{10}Ga_5P_{12}C_4B_4$ préparées par atomisation. Ces poudres présentent une région de transition vitreuse de 50 K avant la cristallisation [103]. Les premiers essais pour préparer des compacts ont été faits en appliquant une pression de 80 MPa aux températures de 723 K, 743 K et 763 K. Le compact obtenu à la température de 723 K a conservé sa structure amorphe, pour les deux autres compacts un mélange de phases cristalline et amorphe ou une seule phase cristalline ont été obtenus. La densité relative des compacts obtenus a été d'environ 95 % [103].

Pour augmenter la densité des compacts, la pression appliquée pendant le processus de frittage a été augmentée à 200 ou à 300 MPa en gardant la température de frittage à 723 K pendant 10 minutes. La densité relative obtenue a été de 99,7 %. Les compacts obtenus sont caractérisés par de bonnes propriétés magnétiques douces : aimantation à saturation de 1,2 T ; coercitivité de 9 A/m ; perméabilité maximale de 8900. La variation de la perméabilité maximale et de la coercitivité des compacts obtenus à 723 K est illustrée en fonction de la pression de compactage dans la figure 3.28.

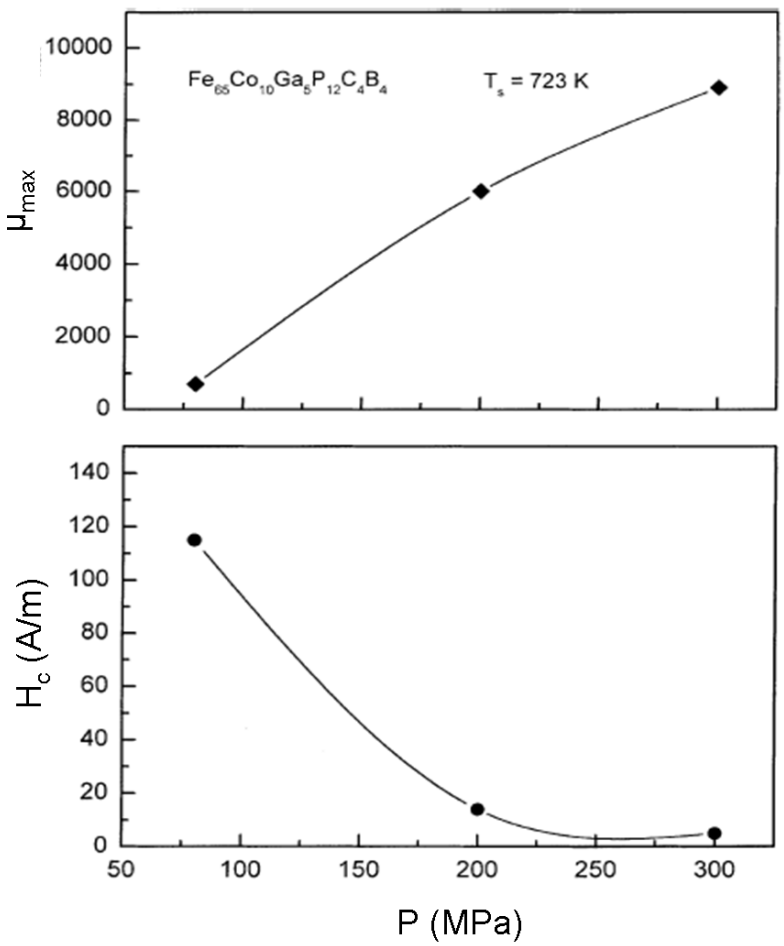


Figure 3.28. *Evolution de la perméabilité maximale (μ_{max}) et de la coercitivité (H_c) en fonction de la pression de compactage des compacts à base de $Fe_{65}Co_{10}Ga_5P_{12}C_4B_4$ [103].*

En utilisant la même procédure (frittage plasma autour de la température de transition vitreuse) mais en appliquant une pression de 600 MPa des compacts ont été obtenus à partir de la poudre du matériau $(Fe_{0.72}B_{0.24}Nb_{0.04})_{95.5}Y_{4.5}$ avec des densités de l'ordre de 99,5 % [104]. La forme des compacts retenue pour déterminer les propriétés magnétiques était toroïdale (diamètre intérieure de 6 mm, extérieure de 12 mm, hauteur de 2,5 mm). Les compacts obtenus présentent de bonnes propriétés magnétiques douces : coercitivité de 14 A/m et induction à saturation de 98 Am^2/kg.

3.6. Conclusions

- En conclusion, nous pouvons affirmer que le broyage mécanique est une technique qui permettra la préparation d'alliages nanocristallins magnétiques. Leurs propriétés intéressantes tant du point de vue applicatif que théorique ont été expliquées par G. Herzer. Les alliages à base de Ni-Fe ont été étudiés dans la littérature, l'évolution de leurs propriétés magnétiques en fonction du temps de broyage ou des différents paramètres de broyage a été étudiée. Il y a encore besoin d'étude systématique sur la préparation et l'évolution des propriétés magnétiques de ces alliages en fonction de différentes paramètres, citons par exemple, le broyage mécanique par voie humide qui est un domaine encore peu étudié dans ce contexte.

- En ce qui concerne les compacts composites magnétiques doux obtenus à partir des poudres broyées mécaniquement, leurs propriétés ont été étudiées en fonction du taux de polymère utilisé, de la taille des particules, de la pression de compactage, etc. Les propriétés décrites dans la littérature montrent que ces matériaux peuvent être utilisés avec succès à des fréquences élevées. La gamme de fréquence d'utilisation est comparable avec celle des compacts obtenus à base de ferrites mais leur induction est plus élevée. Par contre, à faible fréquence les propriétés magnétiques (la perméabilité, l'induction magnétique) des compacts composites magnétiques doux sont nettement inférieures à celles des propriétés magnétiques des compacts obtenus par frittage. Dans le domaine des matériaux composites nanocristallins magnétiques doux à base de Ni-Fe, il faut améliorée la densité des compacts (peut-être en améliorant la capacité de déformation plastique de la poudre). De plus, en ce qui concerne le type de diélectrique utilisable pour ce type des compacts, il y a encore besoin d'études pour trouver le diélectrique qui couvre le mieux les particules et qui résiste bien à la pression de compactage.
- La technique de frittage plasma est une technique relativement nouvelle mais qui peut s'imposer comme une technique très adéquate pour la préparation des compacts nanocristallins magnétiques doux. Le temps court nécessaire pour compacter différents types de poudres ainsi que la température de frittage bien inférieure à la température nécessaire pour préparer les compacts par frittage classique sont les deux caractéristiques les plus importantes de cette technique. La préparation des divers compacts céramiques par frittage plasma a connu un développement énorme à cause des difficultés techniques qui se posent pour préparer ces compacts par frittage classique. Dans la littérature, il n y a pas d'étude sur la préparation et la caractérisation des compacts magnétiques doux à partir des poudres nanocristallines obtenues par broyage mécanique. Ainsi quelques études sur la préparation et caractérisation des compacts amorphes à partir des poudres amorphes à base de fer ont montré le potentiel de cette technique. Les densités relatives élevées des compacts obtenus par SPS (supérieures à 99 %) préservant la structure amorphe montre que cette technique peut être utilisée comme une technique de préparation des compacts nanocristallins magnétiques doux avec de bonnes propriétés magnétiques en champs statique.

Références

[1] B. D. Cullity, C. D. Graham,
Introduction to magnetic materials,
Editeur Wiley-IEEE Press, 2008, ISBN 978-0-471-47741-9

[2] R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi,
Random anisotropy in amorphous ferromagnets,
Journal of Applied Physics 49 (1978) 1653-1658

[3] G. Herzer,
Nanocrystalline soft magnetic alloys, dans: Handbook of magnetic materials, vol.10,
Editor K. H. J. Buschow (1997) 415-462, ISBN 10: 0-444-82599-1

[4] G. Herzer,
The Random Anisotropy Model A Critical Review And Update,
NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 184 (2005) 1-21

[5] J.S. Benjamin,
Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying,
Metallurgical and Materials Transactions, 1(10) (1970) 2943-2951

[6] C. Suryanarayana,
Mechanical alloying and milling
Progres in Materials Science, 46 (2001) 1-184

[7] C. Suryanarayana,
Mechanical alloying and milling,
Editeur Marcel Dekker, USA, 2004

[8] C. C. Koch,
Nanostructured materials – Processing, Properties and Applications second edition,
Editeur, Williams Andrew Publishing, 2007

[9] S. C. Tjiong, H. Chen,
Nanocrystalline materials and coatings,
Materials Science and Engineering R, 45 (2004) 1-88

[10] K. Lu,
Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties,
Materials Science and Engineering R, 16 (1996) 161-221

[11] C. C. Koch, J. D. Whittenberger,
Review Mechanical milling/alloying of intermetallics,
Intermetallics, 4 (1996) 339-355

[12] W. C. Johnson, J. K. Lee, G. J. Shiflet,
Thermodynamic treatment of cyclic amorphization during ball milling,
Acta Materialia, 54 (2006) 5123-5133

[13] E. Gaffet, L. Yousfi,
Crystal to non – equilibrium phase transition induced by ball – milling,
Materials Science Forum, 88-90 (1992) 51-58

[14] M. Abdellaoui, E. Gaffet,
The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment,
Acta Metallurgica et Materialia, 43 (1995) 1087-1098

[15] M. Abdellaoui, E. Gaffet,
The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment,
Acta Materialia, 44 (1996) 725-734

[16] F. Popa,
Thèse - Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie
Université Technique de Cluj-Napoca et Université Joseph Fourier, Grenoble–Cluj Napoca, 2008

[17] P.R. Soni
Mechanical alloying – Fundamentals and applications
Editeur, Cambridge International Science Publishing, 2001, ISBN-13: 978-1-898326-56-4

[18] J.S. Benjamin, T.E. Volin,
The mechanism of mechanical alloying,
Metallurgical and Materials Transactions B, 5 (1974) 1929-1934

[19] Z. Spârchez, I. Chicinaş,
Analysis of the parameters that influence the mechanical alloying/milling processes in a planetary ball mill
Proceedings EuroPM 2008, 2 (2008) 15-20

[20] M. Abdellaoui, E. Gaffet,
The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment,
Acta Metalurgica et Materialia, Vol. 43(3) (1995) 1087-1098

[21] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet,
Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys,
Materials Science and Engineering A, 381 (2004) 363-371

[22] E. Gaffet, G. Le Caer,
Mechanical processing for nanomaterials – Enciclopedia of nanoscience and nanotechnology
Editeur H.S. Nalwa, Vol. X, 2004, 1-39

[23] P. Balaz,
Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering
Editeur Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, ISBN-10: 3540748547

[24] Y. F. Zhang, L. Lu, S. M. Yap,
Prediction of the amount of PCA for mechanical milling,
Journal of Materials Proccessing and Technology, 89-90 (1999) 260-265.

[25] S. Kleiner, F. Bertocco, F.A. Khalid, O. Beffort,
Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al–TiO_2 system
Materials Chemistry and Physics, 89 (2005) 362-366

[26] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi,
New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure,
Journal of Applied Physics, 64 (1967) 6044-6046

[27] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, T. Yamane, H. Sughiara,
Common mode choke cores using the new Fe-based alloys composed of ultrafine grain structure,
Journal of Applied Physics, 64 (1968) 6047-6049

[28] I. Chicinaş
Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8 (2006) 439-448.

[29] V. Pop, I. Chicinaş,
Nanostructured magnetic materials obtained by mechanical alloying/milling
Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, 9 (2007) 1478-1491

[30] L. H. Bennett, L. Takacs, L. J. Swartzendruber, J. Weismuller, L. A. Bendersky, A. Shapira,
Magneticaly properies of mechanically alloyed Fe-Ni-Ag
Scripta Metalurgica et Materialia, 33 (1995) 1717-1724

[31] H. N. Frase, R. D. Shull, L-B. Hong, T. A. Stephens, Z-Q. Gao, B. Fultz
Soft magnetic properties of nanocrystalline Ni_3Fe and $Fe_{75}Al_{12.5}Ge_{12.5}$
Nanostructured Materials, 11 (1999) 987-993

[32] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian,
Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe
Nanostructured Materials, 12 (1999) 951-954

[33] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian,
Order–disorder studies and magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe alloy
Materials Science and Engineering A, 304-306 (2001) 408-412

[34] S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, I. A. Tomilin, YuV. Baldokhin, E.V. Shelekhov
Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures
Physica B, 299 (2001) 236-241

[35] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek,
Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying
Journal of Alloys and Compounds, 352 (2003) 34-40

[36] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinaş,
Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing
Journal of Alloys and Compounds, 361 (2003) 144-152

[37] Z. Spârchez, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F.Popa,
Mechanical alloying of Ni_3Fe in the presence of Ni_3Fe nanocrystalline germs
Journal of Alloys and Compounds, 434-435 (2007) 485-488.

[38] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K. Janghorban,
Preparation of nanocrystalline Fe–Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (2008) 1089–1094.

[39] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala,
X-ray difraction, magnetization and Mossbauer studies of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 208 (2000) 221-230,

[40] M. Pekała, D. Oleszak, E. Jartych, J.K. Zurawicz,
Structural and magnetic study of mechanically alloyed Fe-Ni,
NanoStructured Materials, 11(6) (1999) 789–796

[41] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J.M. Greneche,
Synthesis and characterization of high-energy ball milled nanostructured $Fe_{50}Ni_{50}$,
Catalysis Today, 113 (2006) 235–239

[42] A. Djekoun, B. Bouzabata , A. Otmani, J.M. Greneche,
X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying,
Catalysis Today, 89 (2004) 319–323

[43] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard,
Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242–245 (2002) 885–887

[44] R. Hamzaoui, S. Guessasma, O. ElKedim,
Analysis of structure and magnetic properties of nanocrystalline milled alloys,
Journal of Alloys and Compounds, 462 (2008) 29-37

[45] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet,
Friction mode and shock mode effect on magnetic properties of mechanically alloyed Fe-based nanocrystalline materials,
Journal of Materials Science, 39 (2004) 5139 – 5142

[46] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven,
"*Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe_ 10% Ni and Fe - 20% Ni*",
Materials Science and Engineering A, 360 (2003) 299- 305

[47] R. Hamzaoui, O. Elkedim, J.M. Greneche, E. Gaffet,
X-ray diffraction and Mossbauer studies of mechanically alloyed Fe–Ni nanostructured powders,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 294 (2005) e145–e149

[48] O. Isnard, V. Pop, I. Chicinaş,
Magnetic and structural properties of the Supermalloy powders produced by mechanical alloying and annealing,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290–291 (2005) 1535–1538

[49] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop,
Synthesis of nanocrystalline Supermalloy powders by mechanical alloying: A thermomagnetic analysis,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 1548–1551

[50] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh,
Synthesis and characterization of high-energy ball milled Ni–15%Fe–5%Mo,
Journal of Alloys and Compounds, 379 (2004) 266–271

[51] Y. Shen, H. H. Hng, J. T. Oh,
Formation kinetics of Ni-15%Fe-5%Mo during ball milling,
Mateials Letters, 58 (2004) 2824-2828

[52] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop,
NiFeCuMo magnetic powders obtained by controlled mechanical alloying and annealing
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 316(2) (2007) e900-e903

[53] R. W. Ward, D. E. Gay,
Composite iron material
US Patent No. 5211896, (1993)

[54] H. Moro, N. Kawakubo, H. Sone, H. Suzuki,
Powder magnetic core,
US Patent No. 5651841, (1997)

[55] D. E. Gay,
Annealed polymer-bonded soft magnetic body,
US Patent No. 5595609 (1997)

[56] A. J. Moorhead, H. E. Kim,
Composite of coated magnetic alloy particle,
US Patent No. 6110420, (2000)

[57] N. Matsutani, Y. Mido,
Magnetic core and method of manufacturing the same,
US Patent, No. 6063209, (2000)

[58] Z. Ye, L. Hultman, L. Kjellén,
Production Aspects of SMC Components,
PM2004, in Vienna, Austria, (2004)

[59] L. Hultman, Z. Ye,
Soft Magnetic Composites - Properties and Applications,
PM²TEC 2002, Orlando, USA, (2002)

[60] P. Jansson,
Processing Aspects of Soft Magnetic Composites,
EURO PM2000, in Münich, Germany, (2000)

[61] K. Asaka, C. Ishihara
Technical Trends in Soft Magnetic Parts and Materials – Review,
Hitachi Powdered Metals Technical Report, 4 (2005) 1-9

[62] D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller,
Nanocrystalline soft magnetic composite-cores with ideal orientation of the powder-flakes
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196-197 (1999) 327-329

[63] V. Léger, C. Ramiarinjaona, R. Barrué, R. Lebourgeois,
Composite magnetic materials based on nanocrystalline powders for middle- and high-frequency applications up to 1 MHz
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 191(1-2) (1999) 169-173

[64] G. Herzer
Magnetization process in nanocrystalline ferromagnets
Materials Science and Engineering A, 133 (1991) 1-5

[65] R. Nowosielski, J.J. Wysłocki, I. Wnuk, P. Sakiewicz, P. Gramatyka,
Ferromagnetic properties of polymer nanocomposites containing $Fe_{78}Si_9B_{13}$ powder particles
Journal of Materials Processing Technology, 162-163 (2005) 242-247

[66] R. Nowosielski, L.A. Dobrzański, P. Gramatyka, S. Griner, J. Konieczny,
Magnetic properties of high-energy milled Fe78Si13B9 nanocrystalline powders and powder-based nanocomposites
Journal of Materials Processing Technology, 157-158 (2004) 755-760

[67] R. Nowosielski,
Soft magnetic polymer-metal composite consisting of nanostructural Fe-basic powders,
Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24 (2007) 68-77

[68] L.A. Dobrzanski, R. Nowosielski, J. Konieczny, A. Przybył, J. Wysłocki,
Structure and properties of nanocrystalline soft magnetic composite materials with silicon polymer matrix,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290-291 (2005) 1510-1512

[69] L.A. Dobrzański, R. Nowosielski, A. Przybył, J. Konieczny,
Soft magnetic nanocomposite with powdered metallic ribbon based on cobalt and polymer matrix
Journal of Materials Processing Technology, 162-163 (2005) 20-26

[70] P. Gramatyka, R. Nowosielski, P. Sakiewicz, T. Raszka,
Soft magnetic composite based on nanocrystalline Fe73,5Cu1Nb3Si13,5B9 and Fe powders,
Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 15 (2006) 27-31

[71] P. Gramatyka, R. Nowosielski, P. Sakiewicz,
Magnetic properties of polymer bonded nanocrystalline powder,
Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 20 (2007) 115-118

[72] I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop,
Soft magnetic composite based on mechanicallyalloyed nanocrystalline Ni3Fe phase,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290–291 (2005) 1531–1534

[73] I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop,
AC magnetic properties of the soft magnetic composites based on nanocrystalline Ni–Fe powders obtained by mechanical alloying,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 2474–2476.

[74] K. Inoue,
Electric-Discharge Sintering,
U S Patent, No. 3241956 (1966)

[75] K. Inoue,
Apparatus for Electrically Sintering Discrete Bodies,
U S Patent, No. 3250892 (1966)

[76] R. Nicula, V.D. Cojocaru, M. Stir, J. Hennicke, E. Burkel,
High-energy ball-milling synthesis and densification of Fe–Co alloy nanopowders by field activated sintering (FAST),
Journal of Alloys and Compounds, 434–435 (2007) 362–366

[77] Z. A Munir, F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet,
One-step synthesis and consolidation of nanophase materials
US Patent No. 6200515 (2001)

[78] S. Paris, F. Bernard, E. Gaffet, Z. Munir,
Le procédé MAFAPAS: une solution alternative pour élaborer des massifs nanostructures,
Actes de Congres conférence Matériaux 2002, (2002)

[79] Catherine Bréchignac, Philippe Houdy, Marcel Lahmani
Nanomaterials and Nanochemistry
Editeur, Springer Berlin Heidelberg, (2007)

[80] M. Tokita
Trends in advanced SPS systems and FGM technology,
Journal of the Society of Powder Technology, Japan 30 (11) (1993) 790–804

[81] M. Tokita,
Development of large-size ceramic/metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering
Materials Science Forum, 83 (1999) 308-311

[82] O. Yanagisawa, T. Hatayama, K. Matsugi,
Recent research on Spark Sintering
Materia Japan, 33(12) (1994) 1489-1496

[83] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. A. Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee,
The absence of plasma in "spark plasma sintering",
Journal of Applied Physics, 104 (2008) 033305-033312

[84] Z. A. Munir, H. Schmalzried,
The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena,
Journal of Materials Synthesis and Processing, 1 (1993) 3-16

[85] R. S. Dobedoe, G. D. West, M. H. Lewis
Spark Plasma Sintering of Ceramics
Bulletin of European Ceramic Society, 1 (2003) 19-24

[86] A. Krell, M. P. B. van Bruggen,
Spark Plasma Sintering of Ceramics,
Bulletin of European Ceramic Society, 2 (2004) 35-38

[87] B. Li, X. Wang, L. Li,
Synthesis and sintering behavior of $BaTiO_3$ prepared by different chemical methods
Materials Chemistry and Physics, 78 (2002) 292-298

[88] B. Li, X. Wang, M. Cai, L. Hao, L. Li,
Densification of uniformly small-grained $BaTiO_3$ using spark-plasma-sintering
Materials Chemistry and Physics, 82 (2003) 173-180

[89] D. Sivaprahasam , S.B. Chandrasekar, R. Sundaresan
Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering,
International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 25 (2007) 144-152

[90] M. Nygren, Z. Shen,
On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering
Solid State Sciences, 5(1) (2003) 125-131

[91] Y. Makino, T. Mori, H. Eguchi, T. Yoshioka, H. Saito, B. Kyoh, S. Miyake,
Dense nano-structured and preferentially-oriented anatase synthesized by pulsed high current heating
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 52 (2005) 805-811

[92] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao,
Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted, sintering
Materials Science and Engineering R, 63 (2009) 127–287

[93] A. M. Locci, R. Orru, S. Sanna, F. Congiu, G. C0ncas, G. Cao
Simultaneous synthesis and densification of bulk MgB2 superconductor by pulsed electric current,
Aiche Journal, 52 (2006) 2618-2626

[94] G. Cao, A.M. Locci, R. Orru,
Process for the preparation of a MgB2-based superconducting product and product obtainable by this process
European Patent PCT/EP2005/052857 (2005)

[95] R. Licheri, R. Orru, A.M. Locci, G. Cao,
Efficient synthesis/sintering routes to obtain fully dense ultra-high-temperature ceramics (UHTCs)
Industrial and Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 9087-9096

[96] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Beist, J. Vleugels,
Field assisted sintering of electro-conductive ZrO_2-based composites,
Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 979-985

[97] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels,
The influence of percolation during pulsed electric current sintering of ZrO_2–TiN powder compacts with varying TiN content,
Acta Materialia, 55 (2007) 1801-1811

[98] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest,
Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,
Acta Materialia, 53 (2005) 4379-4388

[99] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir,
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions,
Materials Science and Engineering A, 394 (2005) 139-148

[100] Y. Li, Y. Long, X. Li, Y. Liu,
Pulsed electric current sintering of nano-crystalline iron-base powders,
Materials Science Forum 534-536 (2007) 589-592.

[101] Y. Y. Li, X. Q. Li, Y. Long, M. Shao, W. Xia,
Pulse electric current sintering of iron-base powders prepared by high energy milling,
Key Engineering Materials, 315-316 (2006) 445-449.

[102] H. Wang, Y. Liu, X. Pana, C. Feng, F. Ai, Y. Zhang,
Structure and magnetic properties of bulk $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ magnetic alloy fabricated by spark plasma sintering,
Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 291–294

[103] B. Shen, A. Inoue, H. Kimura, M. Omorib, A. Okubo,
Bulk glassy soft-magnetic cores produced by spark-plasma sintering $Fe_{65}Co_{10}Ga_5P_{12}C_4B_4$ glassy powder
Materials Science and Engineering A, 375–377 (2004) 666–670

[104] S. Lee, H. Kato, T. Kubota, A. Makino, A. Inoue,
Fabrication and soft-magnetic properties of Fe–B–Nb–Y glassy powder compacts by spark plasma sintering technique,
Intermetallics, 17 (2009) 218–221.

Chapitre 4

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre de la thèse a pour objectifs de présenter les conditions expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des poudres nanocristallines et des compacts composites ainsi que celles des frittés par régime plasma. Dans la première partie de ce chapitre sont présentées les conditions expérimentales utilisées pour la préparation de la poudre ainsi que les techniques d'investigation utilisées pour caractériser les poudres obtenues. Dans la deuxième partie de ce chapitre est présenté le processus de préparation des compacts nanocristallins magnétiques doux ainsi que les techniques utilisées pour caractériser ces compacts.

4.1. Préparation des poudres nanocristallins de Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo

4.1.1. Matériaux de départ

Pour obtenir les poudres de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo (% massique) et 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique), nous avons utilisé des poudres élémentaires de fer type NC 100.24 produites par Höganäs (en n'utilisant que les particules de taille inférieure à 40 µm obtenues après tamisage), de nickel de type 123-carbony, de molybdène obtenu par réduction chimique et de cuivre produit par Pometon S.P.A. Italie. Dans le tableau 4.1, nous avons donné les propriétés physiques les plus importantes de nos éléments de départ [1]. Comme agent de contrôle du processus nous avons utilisé le benzène pur de la masse molaire M = 78,12 g/mol.

Tableau 4.1. *Propriétés physiques du fer, du nickel, du molybdène et du cuivre [1]*

	Fe	Ni	Mo	Cu
Structure électronique	$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Ar]3d^8 4s^2$	$[Ar]4d^5 5s^1$	$[Ar]3d^{10} 4s^1$
Numéro atomique (Z)	26	28	42	29
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24	1,39	1,28
Densité (g/cm^3)	7,87	8,91	10,22	8,94
Point de fusion (°C)	1535	1453	2622	1083,4
Dilatation thermique à 20 °C (10-6/°C)	12	13	5	16,8
Résistivité à 20 °C ($10^{-8}\Omega m$)	10	7,8	5,2	1,67
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique	Paramagnétique	Diamagnétique
Température de Curie (°C)	770	350	-	-
Moment magnétique (μ_B)/atome	2,274	0,6	-	-

4.1.2. Conditions de la préparation des poudres

Les échantillons dont les propriétés sont présentées dans cette thèse ont été obtenus par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires. La quantité nécessaire de chaque élément pour obtenir l'alliage par mécanosynthèse a été préalablement pesée. Un excès de nickel (approximativement 1 % de la masse totale broyée) a été ajouté pour compenser la contamination avec le fer provenant des billes et des jarres lors du processus de broyage. Pour obtenir un mélange homogène entre les poudres élémentaires, ces poudres ont été mélangées pendant 15 minutes à l'aide d'un homogénéisateur spatial de type Turbula. Le mélange ainsi obtenu a été introduit dans les jarres avec les billes sous atmosphère d'argon. Une quantité de 5 ml de benzène a été ajoutée au début du broyage et après chaque période de 4 heures de broyage. Les billes utilisées sont en acier (Cr(1.3-1.65)%1%C0.3Mn) et ont un diamètre de 15 mm. Le degré de remplissage des jarres a été de 60% et le rapport masse bille/masse poudre a été de 8.1. Pour toutes les expériences de mécanosynthèse nous avons utilisé un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 4 qui permet de varier la vitesse des jarres et la vitesse du plateau ainsi que leur sens de rotation. Nous avons utilisé des jarres d'acier trempé avec une capacité de 500 ml qui ont été achetées chez Fritsch. Les vitesses relatives du plateau et des jarres ont été : 400 tpm pour le plateau et - 800 tpm pour les jarres.

Les intervalles de broyage ont été variés entre 30 minutes et 40 heures pour le composé intermétallique Ni_3Fe et entre 2 et 20 heures pour les alliages 79Ni16Fe5Mo et 7Ni14Fe5Cu4Mo.

4.1.3. Traitements thermiques

Pour éliminer les contraintes et les défauts cristallins induits dans la poudre pendant le broyage, les poudres ont été recuites. Les recuits ont été réalisés sous vide à la température de 350 °C pendant 4 heures. La température de recuit a été choisie en dessous de la température de recristallisation de ces alliages et du composé intermétallique [2]. De plus l'influence du recuit sur la formation de l'alliage a été étudiée.

Un autre type de recuit appliqué sur la poudre a eu pour but l'obtention d'une recristallisation initiale. La température de ces traitements thermiques sous vide a été de 600 °C pour une durée de 30 minutes.

4. 2. Caractérisation des poudres

4.2.1. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique recouvre l'ensemble des opérations permettant de déterminer la distribution de tailles des particules composant la poudre. La détermination de la taille des particules peut se faire en utilisant les techniques suivantes : tamisage à sec ou humide, sédimentométrie, centrifugation, diffraction laser et diverses microscopies [3].

Pour étudier la distribution de la taille des particules de poudre obtenue par broyage mécanique, nous avons utilisé deux techniques : le tamisage à sec et la diffraction laser.

L'analyse par tamisage à sec a été réalisée en utilisant un jeu de tamis (ayant le ratio de 1.25) superposés par maille décroissante 40, 63, 80, 100, 125, 160, 200 μm. 50 grammes de poudre ont été utilisés pour chaque mesure.
Les analyses par diffraction laser ont été réalisées en utilisant le granulomètre Fritsch Analysette 22 – Nanotec. La plage de mesure de l'analysette 22 s'étend de 0,01 à 2000 μm [4]. Les particules doivent être en suspension dans un milieu liquide (l'eau) pour être transportées entre l'unité de dispersion et la partie dédiée à l'analyse. L'appareil d'analyse de distribution des tailles de particules par faisceau laser utilise l'effet physique de diffusion des ondes électromagnétiques par les particules. La lumière diffractée dont l'intensité est proportionnelle à la taille des particules est focalisée sur le détecteur par une lentille. Le logiciel de l'appareil permet de calculer la distribution en tailles des particules à partir des intensités des motifs du spectre diffusé.

4.2.2. Diffraction de rayons X

Pour la caractérisation structurale des poudres obtenues à la fin du processus de mécanosynthèse, nous avons utilisé la diffraction des rayons X. Les deux types de diffractomètre utilisés sont de type Siemens D5000. Le premier diffractomètre travaille en transmission et utilise la radiation monochromatique Cu $K\alpha_1$ avec la longueur d'onde λ = 1,5406 Å. Le deuxième diffractomètre travaille en réflexion et utilise les radiations Co $K\alpha_1$ (λ = 1,78897 Å) et $K\alpha_2$ (λ = 1,79285 Å). L'intervalle angulaire 2θ dans lequel les spectres ont été enregistrés pour tous les échantillons a été de 35 à 100 degrés pour la diffraction accomplie en utilisant la longueur d'onde caractéristique du cuivre et de 35 à 130 degrés pour la diffraction réalisée avec un diffractomètre utilisant l'anticathode de cobalt.

L'évolution des positions des pics avec les temps de broyage a été suivie en particulier. De plus la taille des cristallites a été calculée à partir de la largeur à mi hauteur des pics en utilisant la méthode du Scherrer [5 - 7] à l'aide de l'équation :

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos\theta} \qquad (4.1)$$

où: β est la largeur à mi hauteur, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, K est une constante dont la valeur est 0,9, θ est l'angle qui correspond à l'intensité maximale du pic considéré et D est la taille des cristallites.

La largeur à mi hauteur due seulement à l'échantillon peut être déterminée avec la relation suivante, pour des pics de type Gaussien [8]:

$$B_{1/2} = \beta_{1/2} + b_{1/2} \qquad (4.2)$$

où: $B_{1/2}$ est la largeur mesurée du pic, $\beta_{1/2}$ la largeur vraie donnée par l'échantillon et $b_{1/2}$ est la largeur introduite par l'appareillage. La résolution expérimentale de chaque diffractomètre peut être déterminée en utilisant un échantillon avec la taille des cristallites

plus grandes que 1 µm. Nous avons utilisé le mélange de départ pour déterminer la résolution expérimentale de chaque diffractomètre.

L'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage a aussi été étudiée. Le paramètre de maille a été déterminé en utilisant le logiciel CELREFF 2. C'est un programme d'affinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de diffraction de rayons X développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG).

De plus, le logiciel FullProf [9] a été utilisé pour des affinements et pour la déconvolution des pics de Bragg en montrant ainsi le début de la formation d'une nouveau phase induite par broyage mécanique par voie humide.

4.2.3. Diffraction de neutrons

Les diffractions des neutrons ont été réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) Grenoble – France en utilisant l'instrument D1B. L'intervalle angulaire dans lequel les difractions ont été enregistrées a été 2θ = 30 - 100°. Nous avons utilisé la longueur d'onde de 1.287 Å qui a été obtenue par réflexion sur le plan (311) d'un monochromateur de germanium. Le détecteur de l'instrument D1B est constitué de 400 cellules de détections avec ^{3}He avec un pas angulaire entre cellule de 0,2° en 2θ. Un porte-échantillon tubulaire en vanadium a été utilisé comme support pour la poudre. Un schéma de l'instrument D1B est présenté dans la figure 4.1.

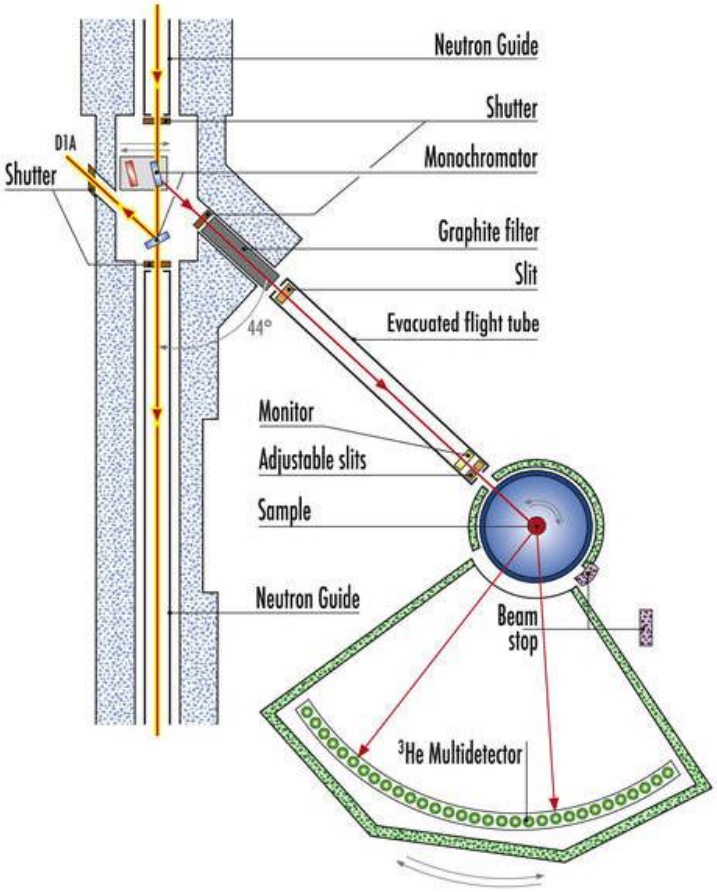


Figure 4.1. *Schéma de l'instrument D1B – diffractomètre neutronique à poudre [10]*

4.2.4. Microscopie électronique à balayage

La caractérisation morphologique et de la composition des poudres broyées mécaniquement ont été faites par microscopie électronique à balayage en utilisant un microscope JEOL JSM – 5600 LV qui est équipé avec un spectromètre à dispersion d'énergie EDX (Oxford Instruments, logiciel INCA 200). En général, nous avons regardé la poudre libre (attachée à une bande carbone). Ainsi nous avons analysé la morphologie des poudres et la taille des particules. La distribution des éléments composants la poudre a été étudiée sur la surface des particules à des agrandissements supérieurs à quelques milliers.

4.2.5. Mesures magnétiques sur les poudres

La caractérisation magnétique des poudres broyées mécaniquement dans le benzène a été faite sur un magnétomètre (BS 1 – Bobine Supraconductrice 1) réalisé au CNRS – Grenoble et qui fonctionne sur le principe d'extraction axiale d'échantillon d'un champ magnétique homogène [11]. La mesure consiste à détecter la variation de flux magnétique engendrée par un déplacement brusque de l'échantillon parallèlement au champ magnétique présent entre les bobines de mesure. Cette variation de flux induit une force électromotrice donnée par $e = -(d\Phi/dt)$ qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. En assimilant l'échantillon à un dipôle magnétique, la variation de flux obtenue est proportionnelle à son moment magnétique La sensibilité du magnétomètre est de 10^{-7} A/m.

Toutes les mesures d'aimantation ont été réalisées à 300 K dans un champ magnétique allant jusqu'à 8 T. Le champ magnétique maximal qui peut être produit par les bobines supraconductrices du magnétomètre est de 11 T. Des mesures entre 4 K et 300 K ont ainsi pu être faites. Le schéma du magnétomètre utilisé pour les mesures d'aimantation est présenté dans la figure 4.2

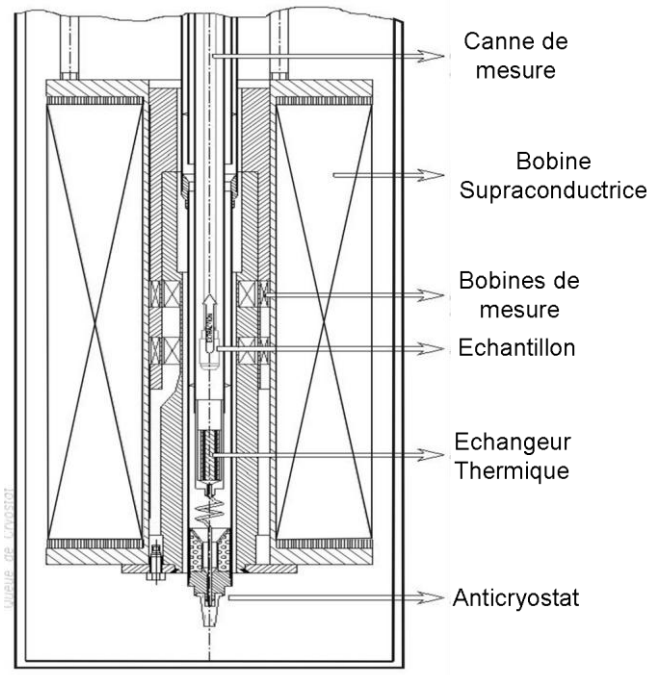


Figure 4.2. *Représentation schématique du magnétomètre BS 1 [11]*

Pour déterminer l'aimantation spontanée des poudres broyées dans le benzène, une extrapolation en champ nul a été faite pour la partie linéaire de la courbe d'aimantation qui est mesurée en champ magnétique plus haut que 4 T dans le cas des échantillons à base de Ni-Fe.

4.2.6. Analyses thermiques

Les mesures de calorimétrie différentielle (DSC Diferential Scaning Calorimetry en anglais) ont été effectuées en utilisant un appareil NETZSCH - DSC 404S dans la gamme de température de 25 °C à 700 °C. La vitesse de chauffage a été de 10 °C/min. et l'atmosphère utilisée pour éviter l'oxydation a été Ar + 5% de H_2. Avec cette technique il est possible de mettre en évidence des transformations qui ont lieu pendant le chauffage et refroidissement d'un échantillon. Comme échantillon de référence, nous avons utilisé l'alumine qui ne présente aucune transformation dans l'intervalle de température étudié.

Avec cette technique, nous avons déterminé la température de recristallisation des poudres, la température de Curie et l'enthalpie de décomposition du benzène qui reste sur la surface des poudres après le processus de broyage.

4.2.7. Spectrométrie en infrarouge

Pour identifier les produits volatiles dégagés pendant le chauffage par les poudres broyées en atmosphère humide, nous avons utilisé la spectroscopie en infrarouge (IR). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Specord 75 IR (Carl Zeiss Jena) dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant un double faisceau avec une précision de ± 2 % et d'une reproductibilité d'environ 1 %. Le schéma du montage expérimental utilisé pour enregistrer les spectres IR est présenté dans la figure 4.3 Les poudres ont été chauffées dans l'air dans un tube en quartz avec une vitesse de chauffage d'environ 20 °C/min.

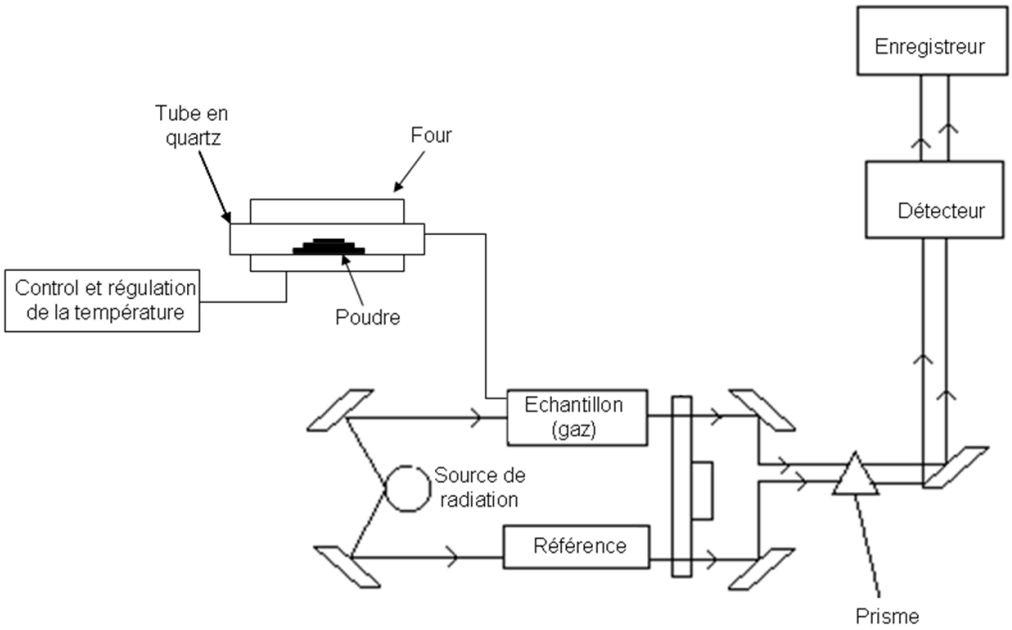


Figure 4.3. *Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour enregistrer les spectres IR*

Les gaz libérés ont été piégés à l'intérieur d'un porte échantillon spécialement conçu pour l'analyse des gaz. Les gaz piégés à l'intérieur de ce porte échantillon ont alors été analysés.

4.2.8. Spectrométrie de masse couplée à la thermogravimétrie

L'analyse des espèces volatiles dégagées par les poudres au cours du chauffage sous gaz inerte a été réalisée par thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance TGA Q500 (TA instruments Q series), couplée à un analyse par spectrométrie de masse Thermostar SM GSD 301 QMS 200. Les mesures ont été réalisées grâce à Christelle Vagner - Laboratoire Chimie Provence, Universités d'Aix-Marseille I, II et III - Marseille, France.

Le couplage entre les deux appareils est réalisé par le biais d'un capillaire sous la forme d'un tamis de quartz pilé, enrobé dans une gaine en inox d'environ 150 µm de diamètre. Ce capillaire, placé en sortie de four, est enfermé dans une ligne de transfert chauffé à 200 °C. Cela évite la condensation des produits gazeux mis lors du transfert entre les deux appareils. Un flux d'He de 60 ml/min a été utilisé dans le four de la thermobalance. La sensibilité de la thermobalance est de 0,1 µg. Nous avons utilisé une rampe de chauffage de 20 °C/ min.

4.3. Préparation des compacts magnétiques nanocristallins

Nous avons montré précédemment les techniques utilisées pour préparer et caractériser les poudres obtenus par broyage mécanique. Le but de ce travail est de préparer et caractériser des compacts nanocristallins magnétiques doux à partir de ces poudres. Pour préparer ces compacts nous avons utilisé deux routes : préparation des compacts composites nanocristallins magnétiques doux ; et préparation des compacts nanocristallins par frittage en plasma. L'avantage de ces deux techniques est qu'elle permet de garder la structure nanocristalline de la poudre pendant le processus de compactage. En gardant la structure nanocristalline de la poudre pendant le processus de compactage, nous espérons avoir des compacts de haute perméabilité et faible champ coercitif.

4.3.1. Compacts composites magnétiques doux

4.3.1.1. Enrobage des poudres magnétiques

L'enrobement des poudres magnétiques avec une couche de polymère a été l'étape suivante pour obtenir des tores magnétiques. Comme polymère l'araldite type AT 1 a été utilisée sous forme de poudre très fine. Les caractéristiques les plus importantes de l'araldite type AT 1 (couleur banche) que nous avons utilisée sont [12] :

- Densité : 1,2 – 1,3 (g/cm^3)
- Température d'inflammation : 250 °C

Il est recommandé de réaliser la polymérisation entre 130 et 180 ^{o}C, en effet, dans cet intervalle de température la polymérisation est produite sans dommage pour les propriétés mécaniques et électriques du polymère.

Le polymère a été dissout dans 10 à 15 ml d'acétone pour obtenir une solution liquide. Les poudres magnétiques ont été ajoutées dans cette solution et nous avons mélangé continuellement jusqu'à évaporation totale de l'acétone. Après l'évaporation de l'acétone, les

particules magnétiques sont couvertes avec une couche uniforme de polymère. Pour obtenir des tores magnétiques nous avons testé différentes quantités de polymère à partir de 0.5% jusqu'à 1.5% massique de la masse totale de poudre.

Température de polymérisation (°C)	**Temps minimum de polymérisation**
110	48 h
120	24 h
130	10 h
140	5 h
150	3 h
160	2 h
170	80 min.
180	55 min.
190	45 min.
200	30 min.
220	10 min.
250	7 min.
280	3 min.

De plus, pour avoir une couche de polymère plus uniforme sur la surface des particules et mieux fixée, nous avons utilisé le Silane A 147 (la formule chimique - $C_{10}H_{20}O_5Si$). Le Silane est un agent tensioactif (donc il diminue la tension superficielle de la poudre) et il est aussi utilisé comme agent promoteur de l'adhésion entre matériaux métallique et différents polymères.

4.3.1.2. Compactage des poudres

Après que les poudres aient été couvertes avec le polymère, elles sont soumises à un procédé de compactage. Pour réaliser cette étape, une presse hydraulique (F_{max} = 100 tf) a été utilisée ainsi qu'une matrice réalisée dans un acier spécial. Les valeurs de la pression que l'on a utilisée pour compacter la poudre ont été comprises entre 600-800 MPa.

Nous avons effectué deux types de compacts :

- des compacts pour lesquels la polymérisation a été effectuée sous pression ;
- des compacts pour lesquels la polymérisation a été effectuée sans pression appliquée.

Pour le premier type de compacts, la poudre couverte avec la couche de polymère a été pressée dans la matrice et après que la pression de compactage désirée ait été obtenue, la matrice a été chauffée avec un four résistif jusqu'à une température qui a été établie à l'avance. La température du four a été réglée en utilisant une thermorésistance, la résistance de la thermorésistance est modifiée avec l'augmentation de la température de la matrice et en fonction de la résistivité de cette thermorésistance on contrôle l'intensité du courant appliqué pour obtenir une certaine température (la température de polymérisation). Pour mesurer et visualiser continûment la température de la matrice, on a utilisé un termocuple Fe-Constantan qui a été introduit dans un orifice de la matrice.

Après que la polymérisation a été finie, la pression appliquée a été supprimée et le compact a été sorti de la matrice (bien entendu la matrice avec le compact à l'intérieur ont préalablement été refroidis jusqu'à la température ambiante).

Nous avons réalisé ce type d'installation à l'Université Technique de Cluj-Napoca. La réalisation du cette installation a eu comme but la diminution/élimination l'expansion des compacts (diminution de la densité), variation dimensionnelle des tores qui a été observée si aucune pression n'est appliquée pendant la polymérisation.

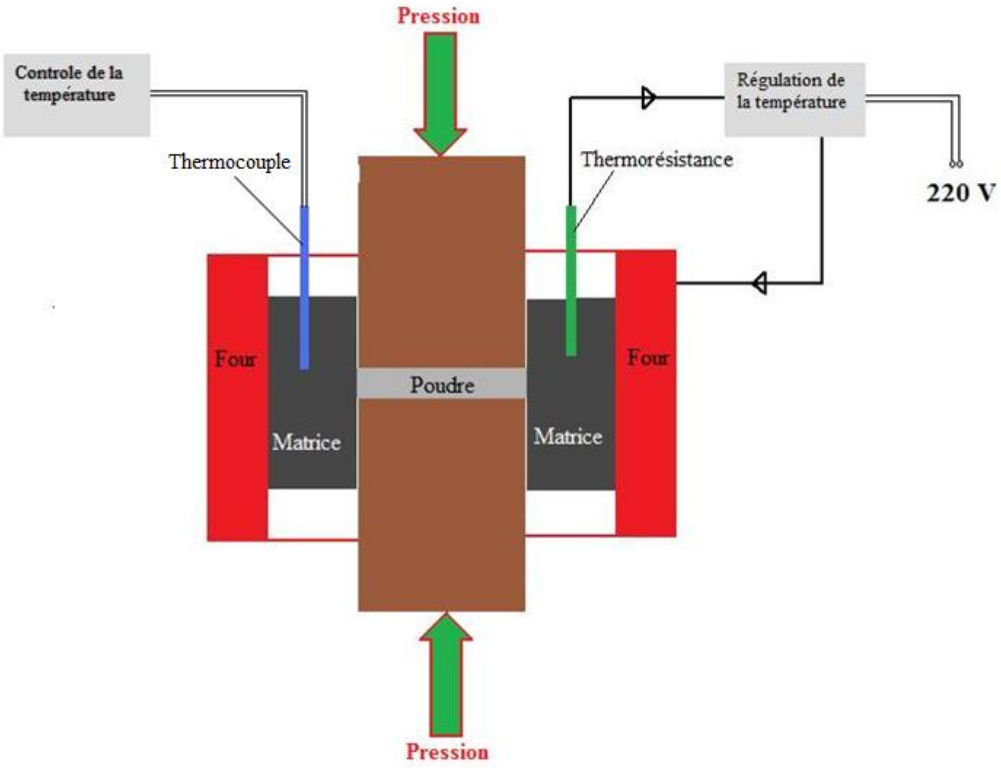


Figure 4.4. *Schéma général du montage utilisé pour obtenir les compacts composites polymérisés sous pression.*

Pour le deuxième type de compact, la poudre enrobée dans la couche de polymère a été compactée à la pression désirée et ensuite le compact a été sorti de la matrice. Le compact ainsi obtenu a été placé dans un four de séchage à une température de 180 ^{o}C pour une heure pour la réalisation de la polymérisation.

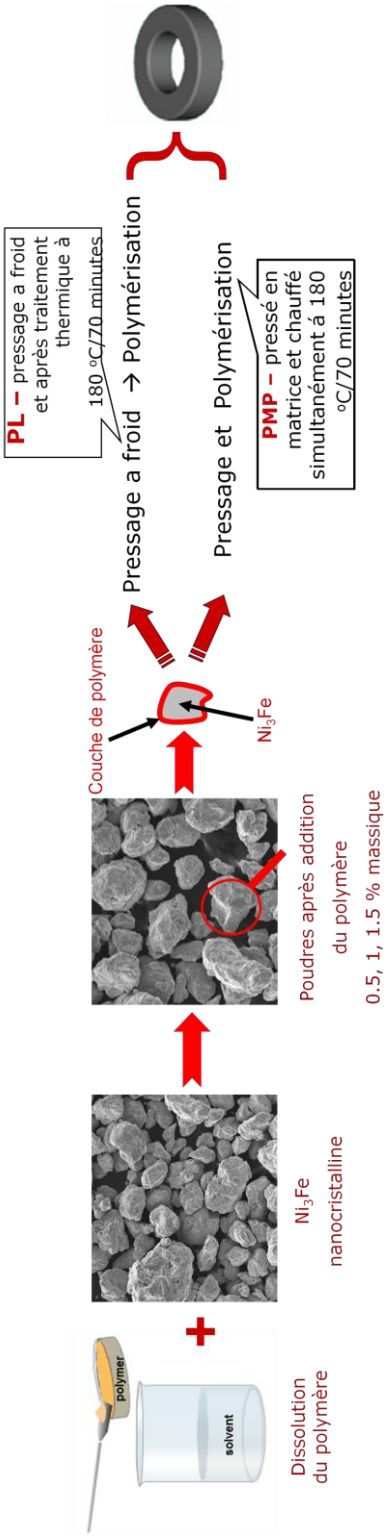


Figure 4.5. *Schéma général du processus d'obtention des tores magnétiques à partir des poudres nanocristallines obtenus par broyage mécanique*

4.3.1.3. Caractérisations de la densité et de la résistivité électrique des tores

Après la finalisation de la polymérisation, les compacts ont été ébavurés en utilisant un papier abrasif et l'étape suivante a été la mesure de la densité et les dimensions géométriques des compacts. La densité de compacts a été déterminée un utilisant la méthode d'Archimède par la pesée des compacts dans l'air et l'eau.

La résistivité électrique a été ainsi déterminée en utilisant la technique de mesure dite 4 points. On injecte un courant entre deux points de l'échantillon et on mesure la tension entre deux autre points de l'échantillon. Le schéma de la mesure en 4 points et le circuit électrique équivalent sont illustrés dans la figure 4.6.

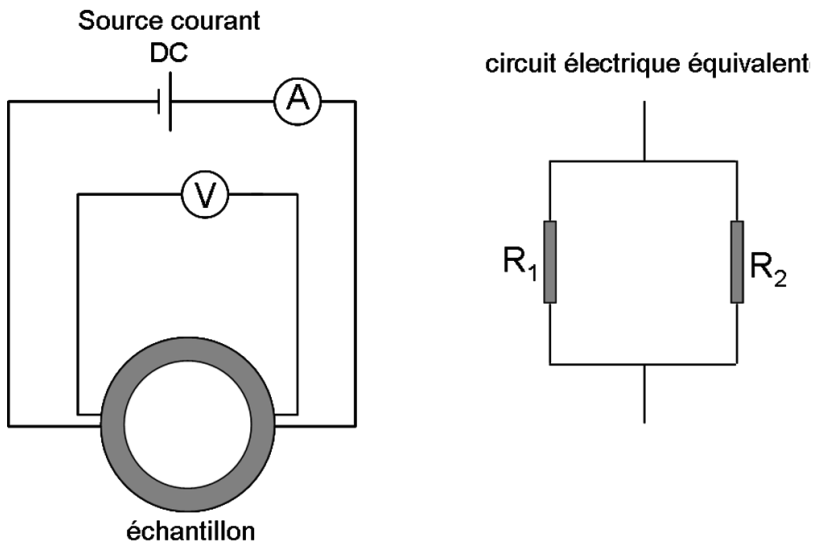


Figure 4.6. *Schéma de la mesure en 4 points ensemble avec le circuit électrique équivalent.*

Pour déterminer la résistivité électrique des tores (ρ), nous avons considéré que le courant injecté voit le tore comme deux résistances en parallèles comme il est illustré sur la figure 4.6 dans la section du circuit électrique équivalent. La résistance mesurée (R_{tot}) peut être écrite sous la forme :

$$R_{tot} = \frac{\pi\rho}{2S} \cdot \frac{r_e + r_i}{2} \qquad (4.3)$$

où r_e et r_i sont le rayon interne et externe du tore, S est la section du tore.

La résistivité électrique du tore peut être déterminée par la formule :

$$\rho = \frac{R_{tot} \cdot 4S}{\pi(r_e + r_i)} \qquad (4.4)$$

4.3.2. Compacts magnétiques doux obtenus par frittage plasma

Un autre type de compacts que nous avons préparés pour cette étude a été les compacts frittés. Ayant en vue que par le frittage conventionnel la structure nanocristalline de la poudre sera perdue à cause du temps nécessaire (en général quelques heures) pour compacter la poudre, nous avons essayé le compactage par frittage flash. Le temps de frittage est généralement compris entre 2 et 15 minutes, ce qui est largement inférieur au temps de

frittage pour les procédés conventionnels. Contrairement au frittage conventionnel ou au pressage à chaud, pour lesquels l'énergie nécessaire au frittage est apportée thermiquement par chauffage du substrat (convection puis rayonnement), la particularité du frittage flash permet de réaliser l'opération de frittage en chauffant la poudre non pas thermiquement par rayonnement mais directement par effet joule.

Pour préparer nos compacts, nous avons utilisé deux types d'installation de frittage plasma :

- HP D5 produit par la compagnie FCT Sisteme GmbH – FCT group (figure 4.7) qui est installé à National Institute of Research & Development for Technical Physics – Iaşi, Romania
- Une installation que nous avons conçue à l'Université Technique de Cluj-Napoca (figure 4.8).

Les caractéristiques de l'installation de frittage flash HP D5 sont les suivantes [13] :

- Dimension de l'élément : Ø = 30 mm
- Force de presse maximale : 50 kN
- Voltage : 10 V
- Courant : 6 000 A
- Puissance absorbée : 40 kVA.

Figure 4.7. *Image représentant l'installation de frittage flash HP D5 [11]*

En utilisant cette installation, nous avons préparé à partir de poudre broyées mécaniquement des compacts magnétiques doux sous forme de disque ayant un diamètre extérieur de 30 mm et une hauteur comprise entre 4,4 et 5 mm. Pendant notre étude, nous avons gardé la pression de compactage constante à une valeur de 70 MPa. L'influence de la température et du temps de frittage a été étudiée en faisant varier la température de 550 °C à 700 °C et le temps de 1 à 10 minutes respectivement. Le champ électrique que nous avons utilisé pour compacter la poudre était continu dont l'intensité a pu être variée en fonction de l'échantillon.

La deuxième installation que nous avons utilisée est une installation que nous avons conçue et réalisée à l'Université Technique du Cluj Napoca. La source de courant électrique est formée par deux batteries auto rechargeables. La forme du signal électrique appliqué sur la matrice en graphite et la poudre peut être commandée par un générateur de signaux de type Protek 93120 qui actionne une commande électronique afin de découper le courant électrique entre les batteries et la matrice. La commande électronique a été conçue spécialement pour cette application [14]. Une représentation schématique de l'équipement de frittage flash que nous avons conçue mise au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca est présentée dans la figure 4.8.

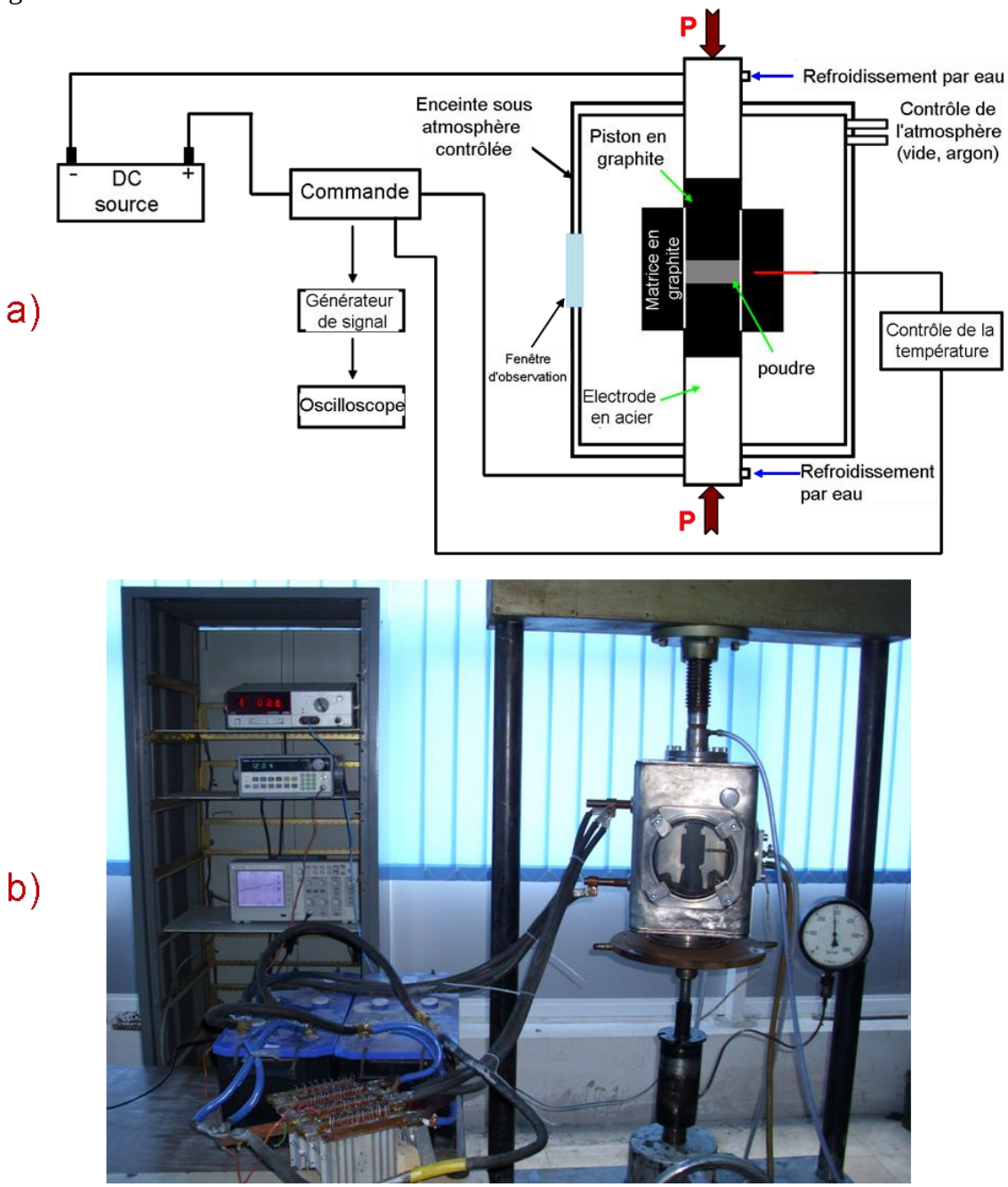


Figure 4.8. *Schéma général (a) et l'image (b) de l'équipement expérimental de frittage flash conçu et mis au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca.*

La température de frittage peut être réglée d'une manière suffisamment précise en variant le facteur de remplissage du signal (durée d'envoi du signal continu) qui commande l'interrupteur. Pour augmenter la température et donc pour compacter la poudre, le courant électrique que nous avons utilisé était sous forme d'un champ électrique continu pulsé dont le facteur de remplissage peut être varié en fonction de la vitesse de chauffage désirée. Pendant notre démarche d'étalonnage de l'équipement expérimental de frittage plasma, nous avons trouvé que si on commande la commande électronique avec un signal arbitraire de fréquence de 50 Hz et un facteur de remplissage de 25 %, la vitesse de chauffage est environ 200 °C/min. Une représentation schématique de la forme des deux types de courant que nous avons fait passé par les pistons, poudre et matrice est montrée dans la figure 4.9. Les caractéristiques de notre équipement expérimental sont les suivantes :

- Dimensions de l'élément : Ø = 30 mm
- Pression maximale : 30 MPa (limitée par le matériau de la matrice)
- Tension : 12 V
- Courant utilisé : ~ 1 000 A

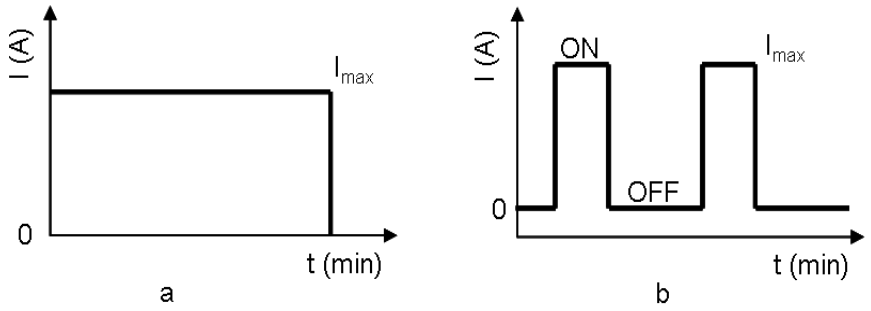


Figure 4.9. *Forme du courant électrique que nous avons utilisé pendant nos expériences sur les deux installations de frittage plasma (a) installation HP D5, (b) équipement expérimental de l'UTC-N.*

La mesure de la température se fait avec un thermocouple (calibré entre 100 et 1300 °C) qui entre dans la paroi de la matrice sur une profondeur de 2/3 de l'épaisseur totale de la paroi.

Au cours des essais préliminaires, nous avons conclu que la pression exercée sur les pistons et la matrice de graphite ne doit pas dépasser 35 MPa en raison de leur faible résistance à la compressibilité. Les deux pistons métalliques sont refroidis par un circuit de refroidissement d'eau. Différents types d'atmosphère de frittage peuvent être utilisés.

Les compacts obtenus avec les deux installations décrites ci-dessus ont été mis sous la forme d'un disque de diamètre environ 30 mm. Pour préparer les tores magnétiques, nous avons découpé les disques frittés par électroérosion en perçant un disque de diamètre de 20 mm. Après cette opération, il résulte deux pièces : un anneau (le tore qui va être bobiné et mesuré en champ statique) et un disque plein sur lequel nous avons déterminé la taille des grains cristallins en utilisant la diffraction des rayons X.

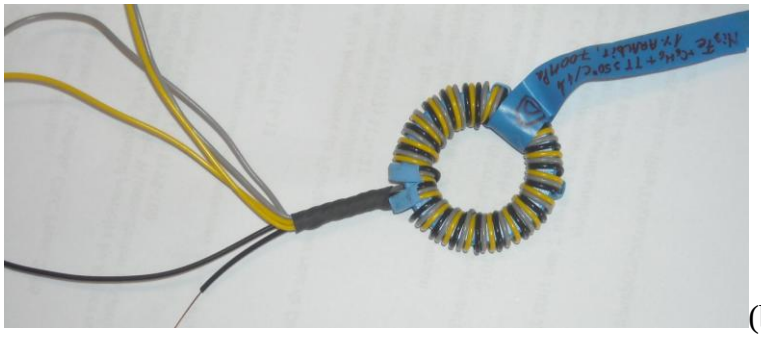
4.4 Caractérisation des tores magnétiques

La dernière étape est la mesure des propriétés magnétiques que sont les pertes magnétiques et la perméabilité initiale. Le tracé de la courbe d'hystérésis des matériaux

magnétiques doux est fait sur les hystérésigraphes. Habituellement, les échantillons qui sont mesurés à l'aide des hystérésigraphes ont la forme toroïdale (réduisant ainsi à zéro le champ démagnétisant) et ils sont bobinés.

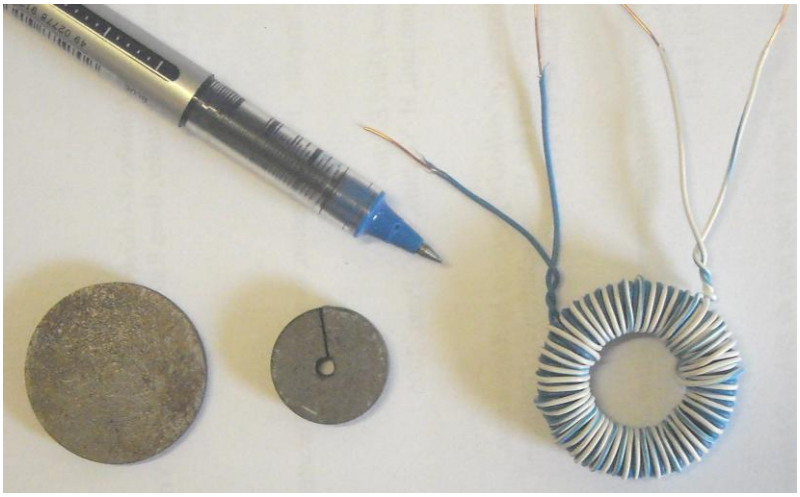
L'image d'un compact composite magnétique doux avant et après l'opération de bobinage est illustrée sur la figure 4.10. De plus la photographie d'un disque de diamètre environ 30 mm obtenu par frittage en plasma des poudres de Ni_3Fe obtenues par broyage mécanique est présentée sur la figure 4.11. La partie découpée du disque fritté par électroérosion et le tore après bobinage sont ainsi présentés.

(a)



(b)

Figure 4.10. *Image d'un compact nanocristallin composite magnétique doux après polymérisation (a) et après bobinage (b).*



(a) (b) (c)

Figure 4.11. *Image d'un compact nanocristallin obtenue par frittage en plasma (a), la partie découpée par électroérosion (b) et le tore après bobinage.*

Le bobinage d'un échantillon comprend deux bobines :

- le bobinage primaire – bobine d'excitation;
- le bobinage secondaire – bobine de détection.

La bobine secondaire est alimentée à partir d'une source de courant et le rôle du bobinage secondaire est celui d'une bobine de mesure. Le schéma général d'un hystérésigraphe pour les matériaux magnétiques doux est montré dans la figure 4.12.

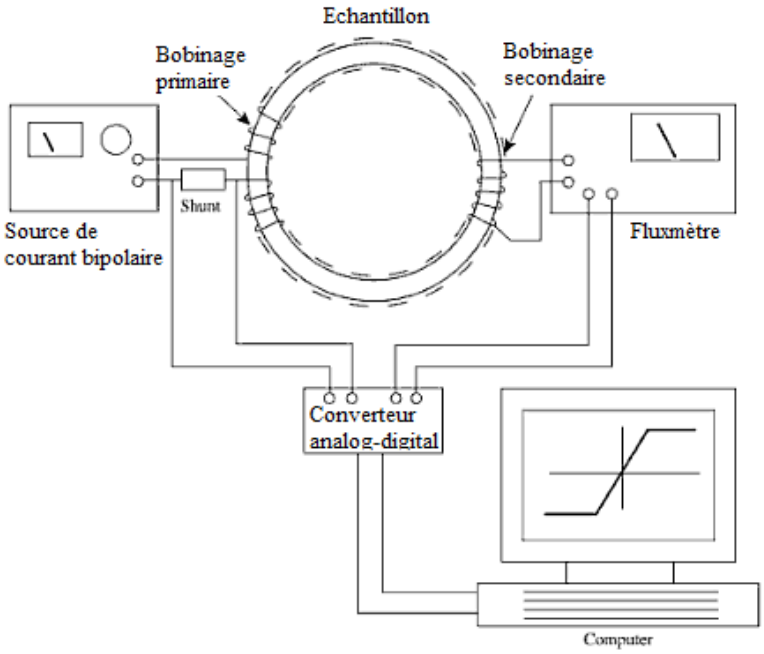


Figure 4.12. *Schéma général d'une installation de mesure des tores composites en champ alternatif [14]*

En principe, la mesure des courbes d'hystérésis consiste en l'alimentation du bobinage primaire avec un courant alternatif qui va créer un champ magnétique dans l'échantillon. Le champ magnétique créé dans l'échantillon est proportionnel au courant qui a été appliqué à la bobine primaire. En réponse au champ magnétique appliqué, il y a des changements au niveau de l'induction magnétique de l'échantillon ce qui induit un changement de tension dans le bobinage secondaire. La tension induite au bobinage secondaire est intégrée avec un fluxmètre. La tension intégrée est proportionnelle à l'induction magnétique de l'échantillon mesuré.

Une partie des mesures qui sont présentées dans cette thèse (les mesures sur les tores frittés plasma) ont été effectuées sur un hystérésisgraphe de type « Computer Controled Remagraph – Remacomp Combination C – 705 » [16] produit par Magnet-Physik et qui est installé à l'Université Technique de Cluj Napoca. Nous avons eu la possibilité de mesurer sur ce type d'installation les compacts magnétiques dans la gamme de fréquence de 0.5 Hz à 50 Hz (la fréquence du champ d'excitation).

Une autre partie des mesures qui sont présentées dans cette thèse ont été effectuées sur une installation mise au point à l'Institut Néel – CNRS Grenoble qui permet d'effectuer des mesures à partir de 50 Hz jusqu'à 100 kHz.

Pour les mesures en champ magnétique statique, nous avons utilisé une configuration de bobinage ayant 70 spires au primaire et 60 spires pour le bobinage secondaire. Cette configuration nous permet d'avoir un champ excitateur d'environ de 8 kA/m pour les tores obtenus par frittage plasma.

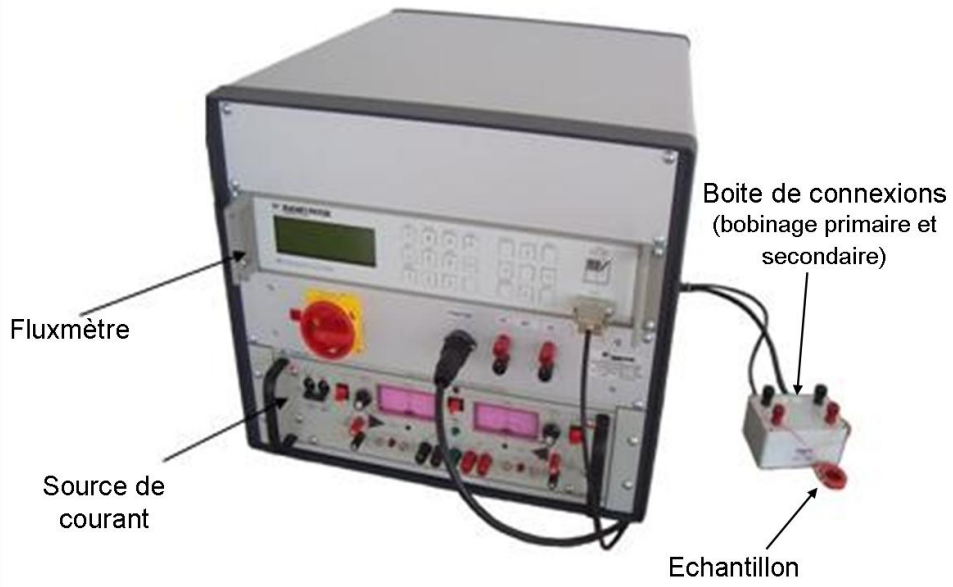


Figure 4.13. *Hystérésigraphe « Computer Controled Remagraph – Remacomp Combination C – 705 » [15]*

En ce qui concerne la configuration de bobinage utilisé pour déterminer les caractéristiques en fréquence des tores composites, nous avons fait plusieurs essais pour quelle soit optimale. En effet, nous avons observé la présence d'une phase parasite provenant d'un effet capacitif produit entre deux couches du bobinage. La configuration optimale (pour nos échantillons) a les caractéristiques suivantes :

- elle se compose d'une seule couche contenant la bobine d'excitation et la bobine de détection;
- la bobine d'excitation (le primaire) se compose de deux fils gainés connectés en série ; la bobine d'excitation contient 40 spires.
- la bobine de détection (le secondaire) se compose d'un fil de cuivre émaillé introduit dans une gaine isolante ; la bobine de détection contient 20 spires.

Les mesures en champ magnétique dynamique ont été effectuées à l'induction maximale de 0,05 et 0,1 T, pour chaque valeur d'induction la fréquence a été variée entre 100 Hz et 100 kHz. A partir des courbes d'hystérésis obtenues pour chaque compact, nous avons déterminé les pertes magnétiques et la perméabilité relative initiale. On appelle la perméabilité relative initiale μ_{ri} le quotient [17]:

$$\mu_{ri} = \frac{1}{\mu_0} \cdot \lim_{H \to 0} \frac{B}{H} \qquad (4.5)$$

$\mu_0 = 4\,\pi\,10^{-7}$ – perméabilité du vide,

déterminé sur un échantillon n'ayant jamais subi d'aimantation irréversible.

La perméabilité relative initiale est une valeur théorique, inaccessible directement par la mesure puisqu'elle correspond à un champ nul. Il faut donc la déterminer par extrapolation.

L'ensemble des pertes par hystérésis et par courant de Foucault constitue les pertes magnétiques ou pertes dans le fer. Ces pertes dépendent du matériau, du champ maximal et de sa fréquence. La surface du cycle d'hystérésis représente l'ensemble des pertes par hystérésis et par courant de Foucault [16].

$$P / f = \int_{cycle} B \cdot dH \qquad (4.6)$$

Les pertes mesurées en déterminant la surface du cycle hystérésis sont en J/m^3, en multipliant par la fréquence du champ excitant et en divisant par la densité on obtient les pertes magnétiques en W/kg.

Dans le chapitre consacré aux résultats et discussions nous discuterons de l'influence de divers paramètres tels que la méthode de compactage, de la teneur en araldite, de la pression de compactage, la modalité de réalisation de la polymérisation, sur les propriétés magnétiques des compacts.

Références

[1] *Materials Science and Engineering Handbook - thirdeEdition*
Editeur James F. Shackelford, W. Alexander, Boca Raton, London, New York Washington, DC: CRC Press LLC, 2001, ISBN: 978-0-8493-2696-7

[2] M. Bozorth,
Ferromagnetism,
Editeur D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951, ISBN 0-87942-237-8

[3] *Powder Technology Handbook Third Edition*
Editeurs H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida, CRC Press, 2006, ISBN-10 / ASIN: 1574447823

[4] http://www.fritsch.cn/Download/2006224115250227.pdf - Particle size determination and shape recognition of particles with the "analysette 22" NanoTec - consulté le 27 Mai 2010

[5] P. Scherrer,
Estimation of the size and structure of colloidal particles by Rötgen rays,
Nachrichten von der Köngl Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, I (1918) 98-100

[6] E. F. Bertaut,
Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines,
Acta Crystalographica 3 (1950) 14-18

[7] E. F. Bertaut,
Sur la correction de la transformée de Fourier d'une raie de Debye-Scherrer dans la mesure de dimensions cristallines,
Acta Crystalographica 5 (1952) 117-121

[8] V. Pop, I. Chicinaş, N. Jumate,
Fizica materialelor – Metode experimentale,
Editure Presa Universitară Clujeană, 2001, en roumain

[9] Rietveld Manual disponible sur: http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_divers.htm - consulté le 27 Mai 2010

[10] http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d1b/more-about-d1b/characteristics/ - consulté le 27 May 2010

[11] A. Barlet, J. C. Genna, P. Lethuillier
Insert for regulating temperatures between 2 and 1000 K in a liquid helium dewar: Description and cryogenic analysis,
Cryogenics, 31 (1991) 801-805

[12] http://www.lindberg-lund.no/files/Tekniske%20datablad/VAN-AT1-TD.pdf - consulté le 27 May 2010

[13] http://www.fctceramic.com/fct/FCTS/fr/doc/HPDSPARKPLASMASYSTEMEF RITTAGESPSF.pdf - consulté le 27 May 2010

[14] I. Ciascai, consultation privée, Université Technique de Cluj-Napoca (2010)

[15] B. D. Cullity, C. D. Graham,
Introduction to magnetic materials,
Editeur Wiley-IEEE Press – 2008, ISBN 978-0-471-47741-9

[16] Dr. Erich Steingroever, Dr. Gunnar Ross
Magnetic Measuring Tehniques – guide pour utilisateurs
Magnet-Physik Dr. Steingroever GmbH, Koln, Germany, 2008

[17] P. Robert,
Traité électricité, Vol. 2 - Matériaux de l'électrotechnique
Editeur Jaques Neirynck - 1999

Chapitre 5

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE MÉCANIQUE

Le but du ce chapitre est de présenter nos résultats issus de la caractérisation des poudres obtenues par différentes techniques de mécanosynthèse. La formation du composé Ni_3Fe et des alliages 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo mise en évidence par diffraction de rayons X, l'évolution de l'aimantation spontanée avec le temps de broyage ainsi que l'influence du benzène sur les propriétés magnétiques des poudres sont successivement présentées. Les caractéristiques morphologiques des poudres analysées par microscopie électronique à balayage ainsi que la distribution de taille des grains en fonction du temps de broyage et de la quantité de benzène rajouté pendant le processus de la mécanosynthèse sont aussi discutées.

5.1. Le composé intermétallique Ni_3Fe

5.1.1. Formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique et traitement thermique

La formation du composé intermétallique Ni_3Fe par mécanosynthèse a été étudiée en fonction du temps de broyage principalement par diffraction de rayons X. Les principaux effets induits par le broyage mécanique sur les poudres sont : la formation du composé qui se manifeste par la disparition des pics du fer et un déplacement des pics du nickel vers des petits angles correspondant à la position (en 2θ) des pics du composé Ni_3Fe [1-4] et la diminution de la taille des grains cristallins avec l'augmentation du temps de broyage [5] (cela se manifeste comme un augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics à cause des contraintes de premier et deuxième ordre induites par le broyage et la diminution de la taille des grains cristallins).

La formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique humide étudiée par diffraction des rayons X (DRX) est présentée dans la figure 5.1. Dans cette figure sont présentées les diffractions obtenues pour les poudres broyées mécaniquement entre 0 et 4 heures et broyées mécaniquement pour les mêmes temps et recuites à 350 °C pendant 4 heures. L'échantillon dit 0 heure de broyage correspond au mélange de départ (ss – en anglais starting sample) qui est un mélange en proportion stœchiométrique des poudres élémentaires de nickel et de fer.

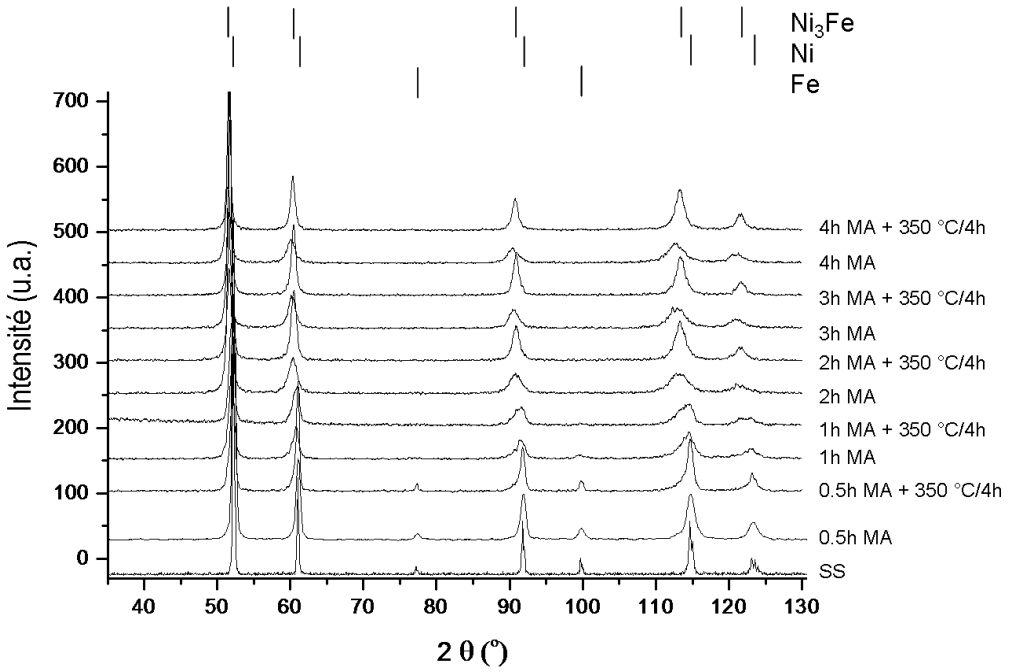


Figure 5.1. *Diffractogrammes de rayons X des poudres broyées mécaniquement dans le benzène pendant 0.5, 1, 2, 3, 4 heures et broyées mécaniquement en voie humide et traitées thermiquement à 350 °C pour 4 heures (λ_1 = 1.7889 Å + λ_2 = 1.7928 Å). Pour bien observer l'effet du broyage sur la structure des poudres les diffractogrammes ont été décalés verticalement.*

En analysant les diffractogrammes présentés dans la figure 5.1, nous avons observé qu'après 1 heure de broyage le pic du fer est encore visible, cela veut dire qu'après 1 heure de broyage le composé n'est pas encore formé entièrement. De plus, une assymétrie des pics peut être observée (dans la partie gauche des pics) en indiquant le début de la formation du composé. Si on regarde le diffractogramme obtenu sur la poudre broyée 1 heure et recuite, la présence du pic correspondant au fer n'est plus observée. La disparition du pic de Bragg du fer résulte de la réaction à l'état solide qui a lieu pendant le recuit et qui aide à la formation du composé. Cependant le composé Ni_3Fe n'est pas encore formé dans tout le volume de la poudre broyée. En effet, en regardant la position des pics de Bragg, celle ci n'est pas identique à la position des pics du composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par fusion. Notons également une assymétrie des pics obtenus pour les échantillons broyés et recuits pour 0.5 et 1 heure comme cela est visible dans la figure 5.1. Cette assymétrie est une preuve de la formation du composé par réaction à l'état solide (la formation des premiers germes de Ni_3Fe) qui commence après 0.5 heure de broyage et recuit.

Aucune assymétrie n'est visible pour l'échantillon broyé 0.5 heure, probablement parce que dans cet intervalle de broyage, seul un mélange intime de nickel et fer a été réalisé. Pour mettre en évidence le début et l'évolution de la réaction à l'état solide avec l'augmentation du temps de broyage, nous présentons dans la figure 5.2 la déconvolution du pic (311) obtenue par diffraction de rayons X sur des échantillons broyés et recuits pour 0.5 et 1 heure.

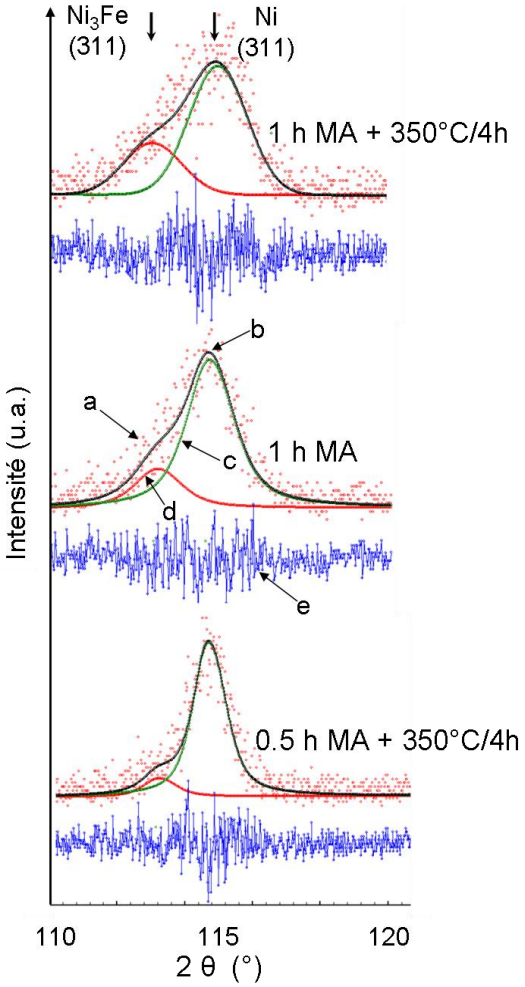


Figure 5.2. *Déconvolution du pic de Bragg (311) des échantillons : broyé par voie humide 0.5 heure et recuit (0.5 h MA + 350 °C/4h), broyé par voie humide 1 heure (1 h MA) et broyé par voie humide 1 heure et recuit à 350 °C pendant 4 (1 h MA + 350 °C/4h); a – points expérimentaux, b - forme expérimentale du pic (311), c – forme du pic (311) du nickel obtenue par déconvolution, d - forme du pic (311) de Ni_3Fe obtenue par déconvolution, e – la différence entre le diffractogramme expérimental et le spectre calculé. (λ_1 = 1.7889 Å + λ_2 = 1.7928 Å).*

Après 2 heures de broyage aucune asymétrie des pics ne peut plus être observée et la position des pics après recuit est identique à la position des pics du composé fondu. Cela signifie que le composé a été obtenu après 2 heures de broyage mécanique humide et un recuit à la température de 350 °C pendant 4 heures.

L'influence du temps de broyage et du recuit sur la position et la forme (largeur et intensité) du pic (220) est illustrée dans la figure 5.3.

En ce qui concerne la position du pic, nous avons observé un déplacement vers les petits angles avec l'augmentation du temps de broyage. Le déplacement du pic provient de deux phénomènes : (i) la formation du composé par broyage mécanique. (La position des pics de Ni_3Fe est toujours à plus bas angle que la position des pics du nickel), (ii) l'introduction pendant le processus de broyage de contraintes du premier ordre qui agissent à l'échelle macroscopique en modifiant le paramètre de maille du matériau [5].

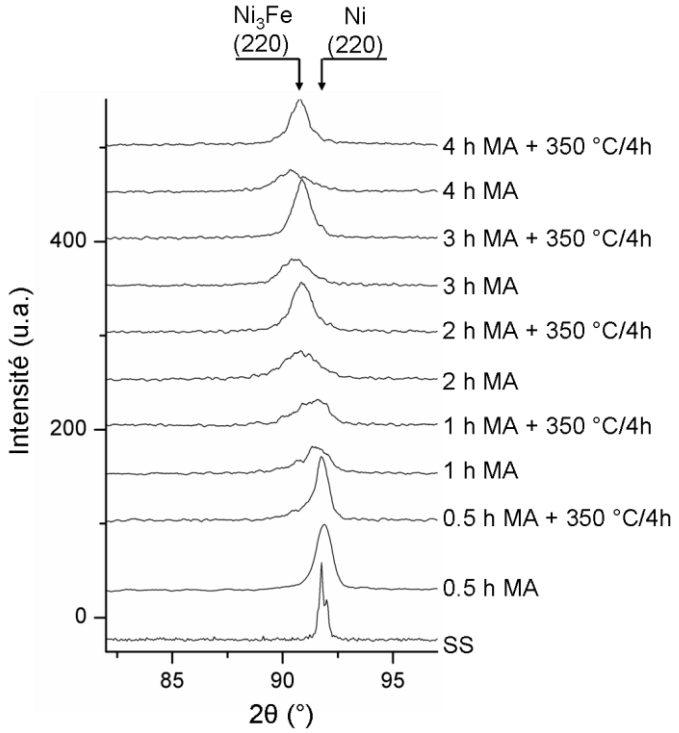


Figure 5.3. *Evolution du pic (220) en fonction du temps de broyage et du recuit. La position du pic (220) du composé obtenu par fusion et la position du pic (220) du nickel sont indiquées.*

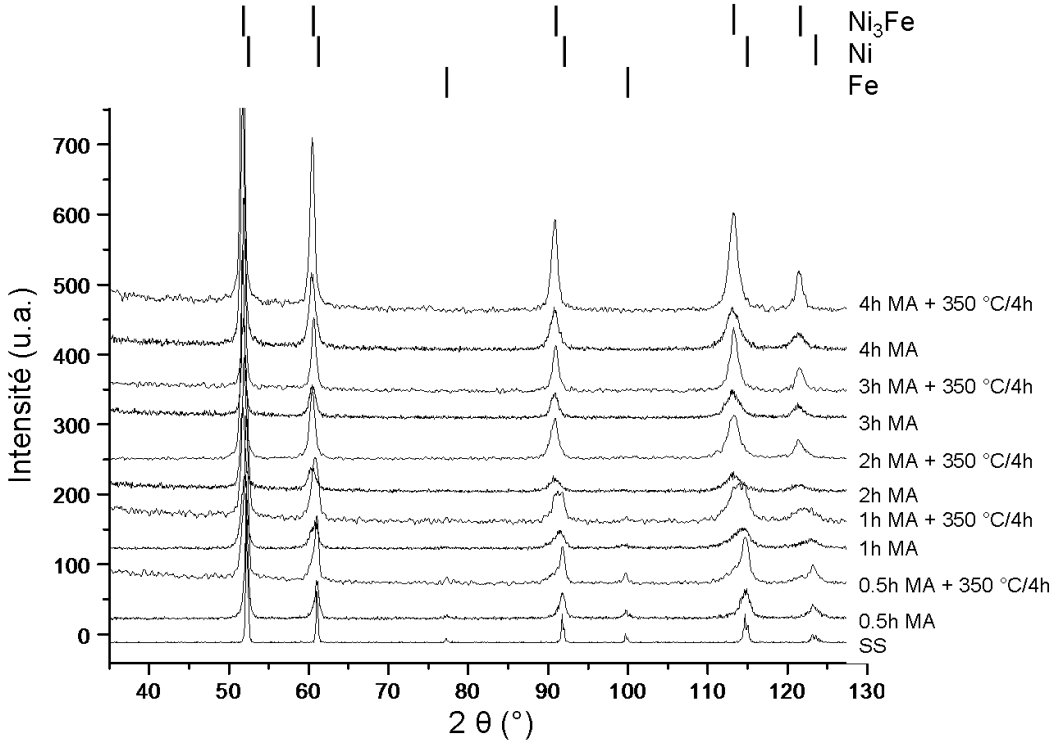


Figure 5.4. *Diffractogrammes obtenus pour l'échantillon de départ (ss), pour les poudres broyées à sec jusqu'à 4 heures et broyées à sec et recuites. Pour favoriser la visibilité, les diagrammes ont été décalés verticalement. La position des réflexions de Bragg pour Ni_3Fe obtenu par fusion, ainsi que celle de nickel et du fer sont indiquées. (λ_1 = 1.7889 Å + λ_2 = 1.7928 Å).*

Concernant la forme des pics, on observe aisément qu'avec l'augmentation du temps de broyage la largeur des pics augmente aussi. La cause de cet élargissement des pics est l'introduction pendant le broyage des contraintes internes de deuxième ordre qui agissent à l'échelle microscopique et conduisent à une réduction de la taille des grains cristallins [3, 4].

A titre de comparaison, nous avons étudié la formation du composé intermétallique par broyage mécanique à sec avec des conditions identiques. Les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon de départ, pour les poudres broyées à sec jusqu'à 4 heures et broyées à sec et recuites 4 heures à 350 °C sont présentés dans la figure 5.4.

L'analyse des diffractogrammes présentés dans la figure 5.4 a montré le fait que la formation du composé est finalisée après 2 heures de broyage mécanique à sec et suivi d'un recuit à 350 °C pendant 4 heures. Donc, au niveau de la formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique, il n'y a pas de grandes différences entre le broyage humide ou sec. En ce qui concerne l'intervalle de temps de broyage nécessaire pour obtenir le composé, dans les études publiées avant cette thèse, nous avons rapporté des intervalles compris entre 8 et 12 heures [3, 4, 6, 7] mais en utilisant un broyeur de moindre énergie.

Des analyses complémentaires sur la formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique humide ou sec ont été faites par diffraction de neutrons. Les principaux avantages de la diffraction neutronique sur la diffraction de rayons X sont [8]:

- les neutrons pénètrent profondément dans la matière et on peut ainsi sonder plus profondément dans la matière alors que la diffraction de rayons X est essentiellement sensible à la surface de la matière;
- la diffraction neutronique est connue pour avoir une meilleure sensibilité pour les petites quantités de phases d'impuretés notamment constitués d'éléments ayant une grande longueur de diffusion des neutrons comme Ni et Fe;
- l'absence de la fluorescence;
- la longueur de diffusion des neutrons est constante alors que le facteur de diffusion des rayons X diminue rapidement dans l'espace réciproque. Cela favorise l'apparition de pics de Bragg de haute intensité à des angles de diffraction élevés. Ceci est particulièrement utile pour étudier des poudres produites par broyage mécanique depuis leurs pics de Bragg sont accrues par les contraintes induites au cours du broyage.

Il est remarquable que, dans ce cas, les pics de Bragg du fer soient plus visibles qu'avec la diffraction X. Dans la figure 5.5 sont présentées les diffractions neutroniques des poudres broyées mécaniquement pour 4, 8, 12 et 16 heures et le diffractogramme obtenu par diffraction neutronique sur le mélange de départ.

La présence des réflexions de Bragg correspondant au fer ne peut être observée ni pour l'échantillon broyé sous benzène pendant 4 heures ni pour les autres. Notons aussi un déplacement des pics du nickel vers les petits angles (plus visible si on compare les diagrammes obtenus pour l'échantillon de départ et pour l'échantillon broyé 4 heures). Ceci résulte d'un effet des contraintes de deuxième ordre introduites par le broyage. L'influence des contraintes de premier ordre peut être remarquée en regardant l'évolution de la largeur à demi-hauteur des réfections de Bragg avec le temps de broyage. Un élargissement de plus en plus significatif peut être observé avec l'augmentation du temps de broyage. En analysant les diffractogrammes neutroniques présentés dans la figure 5.5, nous avons observé le fait

qu'aucune réflexion de Bragg, si ce n'est celles correspondantes au composé intermétallique Ni_3Fe n'est visible.

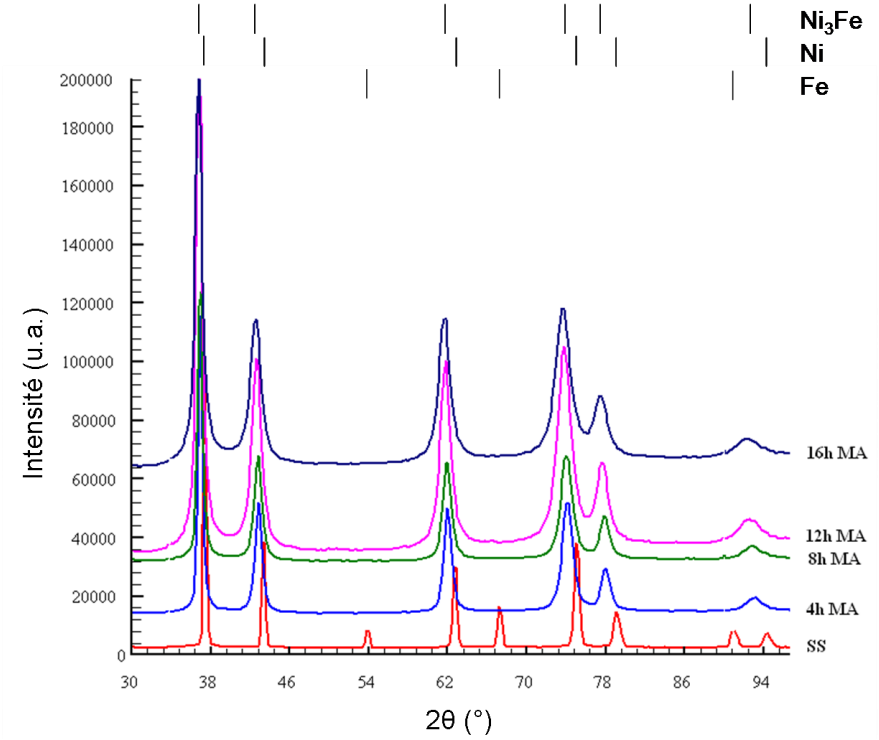


Figure 5.5. *Formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique humide observé par diffraction de neutrons (λ = 1.287 Å) pour différents temps de broyage. Les diffractogrammes ont été décalés verticalement pour faciliter la lecture.*

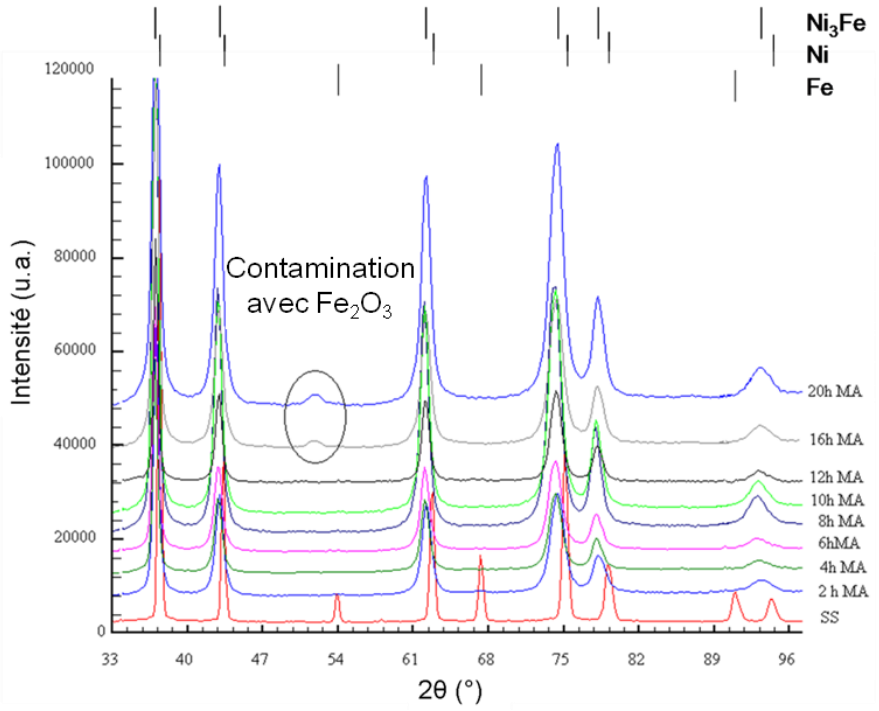


Figure 5.6. *Formation du composé intermétallique Ni_3Fe par broyage mécanique sec observé par diffraction de neutrons (λ = 1.287 Å) pour différents temps de broyage. Les diffractogrammes ont été décalés verticalement pour faciliter la lecture.*

En analysant les diffractogrammes neutroniques obtenus sur le composé intermétallique Ni_3Fe préparé par broyage mécanique à sec, nous avons observé les mêmes effets du broyage sur la structure de la poudre : la présence des contraintes de premier et deuxième ordres. Dans ce cas, les réflexions de Bragg correspondantes au fer ne sont pas visibles dans le diagramme obtenu sur la poudre broyée à sec 2 heures. Cette observation est en concordance avec l'observation tirée après l'analyse des diffractions de rayons X. En considérant la sensibilité élevée de la diffraction neutronique sur la présence de fer ou de nickel et l'absence des réflexions correspondant à ces éléments nous avons tiré la conclusion que le fer et le nickel ont réagi et qu'ils ne sont plus présents sous forme d'éléments individuels mais ont été alliés.

Pour les échantillons broyés pendant 16 et 20 heures, la présence d'un pic au tour de 52° en 2θ a été détectée. Le pic a été identifié comme correspondant à la phase Fe_2O_3. La contamination avec cet oxyde peut être expliquée par l'oxydation du fer détaché des jarres et billes et qui n'a pas réagi avec la poudre broyée. Il y a des références qui montrent que la contamination par le fer et l'oxygène augmente avec le nombre d'ouverture des jarres (pour l'échantillonnage), il existe une liaison directe entre la quantité de fer et d'oxygène présent en impureté dans les poudres broyées et le nombre d'ouverture des jarres [9]. Dans notre cas, le nombre maximum d'ouvertures des jarres pour l'échantillonnage est à 16 et 20 heures de broyage (les deux derniers échantillons des séries broyés jusqu'à 20 heures). Il est probable qu'après cet intervalle la contamination avec le fer et l'oxygène est suffisamment grande pour être mise en évidence par diffraction de neutrons. On peut l'estimer à quelques pourcents.

L'évolution de la taille des grains cristallins en fonction du temps de broyage est présentée dans la figure 5.7.

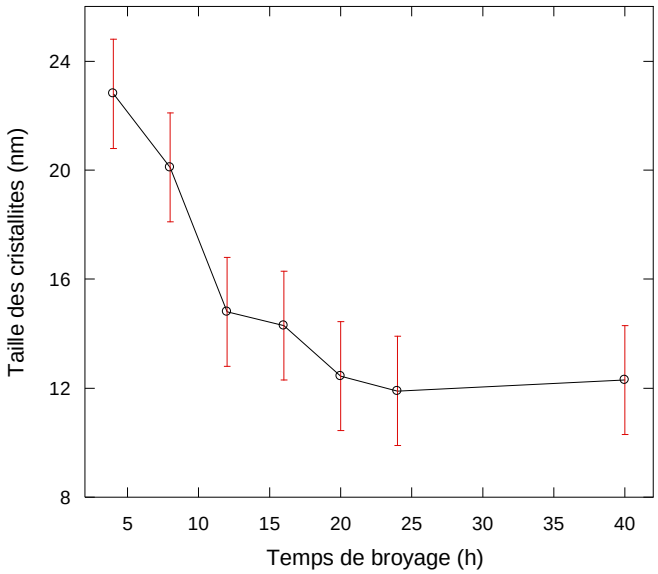
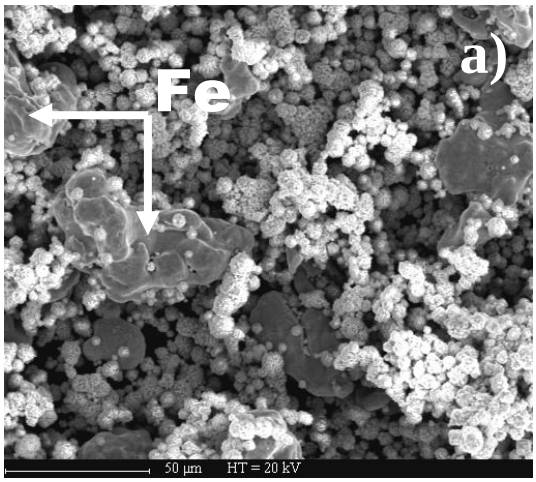


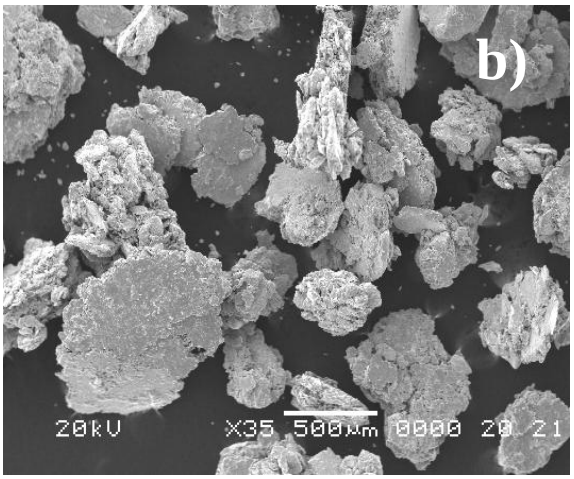
Figure 5.7. *Evolution de la taille des cristallites (calculée avec la formule de Scherrer) en fonction du temps de broyage pour les échantillons broyés mécaniquement et recuits à 350 °C pour 4 heures.*

La taille des grains cristallins diminue avec le temps de broyage de 23 nm à 12 nm pour 4 et 40 h de broyage respectivement, valeurs qui sont comparables avec les valeurs rapportées dans la littérature [1-4, 10, 11]. La diminution de la taille des grains avec l'augmentation du temps de broyage est une des caractéristiques du broyage mécanique qu'il soit humide ou sec.

5.1.2. Caractérisation morphologique et chimique de poudres broyées mécaniquement

Dans la figure 5.8 est présentée l'image de microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre de départ. Il est bien visible qu'il existe deux types de particules : le fer qui est représenté par les particules grandes et le nickel représenté par les particules plus fines.





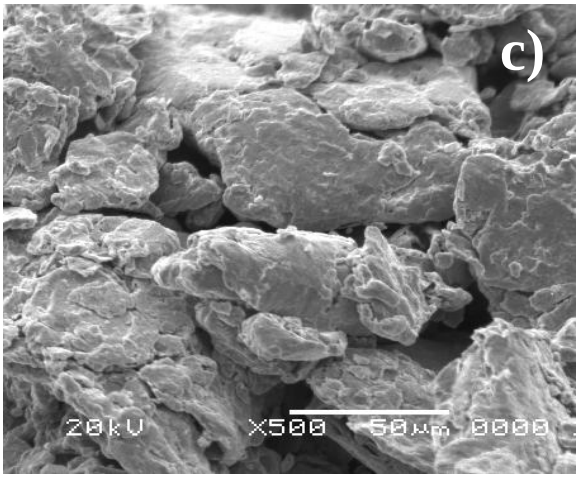


Figure 5.8. *Images MEB (en électrons secondaires) des poudres de départ (a) et de Ni et Fe broyés mécaniquement sous atmosphère humide de benzène pendant 30 minutes à un agrandissement de 35x (b) et à un agrandissement de 500x (c).*

Dans la figure 5.8 sont présentées les images MEB d'un mélange de poudres de Ni et Fe broyées mécaniquement avec le benzène pendant 30 minutes (avec un agrandissement de 35x et 500x). La forme aplatie des particules est observée, remarquons aussi le fait que les particules sont formées par l'agglomération des petites particules aplaties. Ce type de comportement est en bon accord avec les références qui ont montré que dans les premières étapes de la mécanosynthèse les particules de poudre sont aplaties à cause de nombreux impacts de type bille – particules – billes ou bille – particule – parois de jarre [12, 13].

L'image MEB du mélange de poudres de Ni et Fe broyés mécaniquement sous benzène pendant 1 heure est présentée dans la figure 5.9. Il est remarquable que la forme des particules est polyédrique avec des coins arrondis. Notons aussi que la poudre obtenue après une heure de broyage mécanique est constituée d'un mélange de particules de petites et grandes dimensions. Ceci est aussi en concordance avec les études antérieures qui ont relevé le fait

que, après l'étape d'aplatissement des particules, l'étape suivante est une étape dans laquelle les processus de soudage à froid entre les particules sont prédominants.

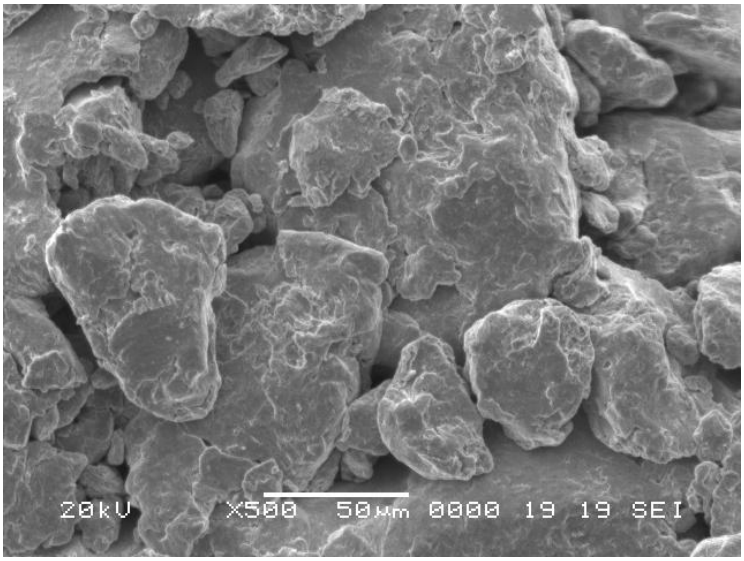


Figure 5.9. *Morphologie de la poudre Ni_3Fe broyée mécaniquement dans le benzène pendant 1 heure.*

Pour des temps plus longs de broyage, la morphologie des poudres reste la même (forme polyédrique avec des coins arrondis) mais une diminution de la taille des particules a été observée. Dans le cas de broyage à sec, une augmentation de la taille des particules est prévue [14] mais dans le cas du broyage par voie humide, à cause du benzène (dans notre cas) les particules plus petites sont prédominantes (figure 5.10).

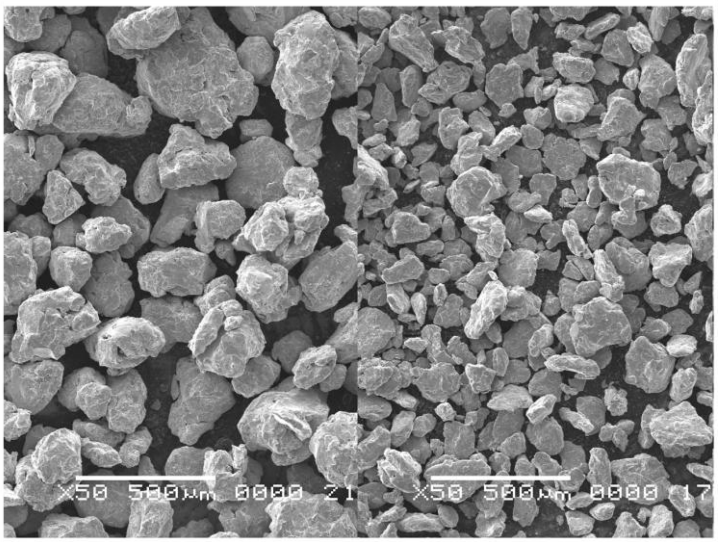


Figure 5.10. *Evolution de la taille des particules avec le temps de broyage : Ni_3Fe broyé mécaniquement en milieu humide pendant 4 heures (à gauche) et 16 heures, (à droite).*

La distribution des éléments (obtenue par microanalyse avec des rayons X) sur la surface d'une particule broyée mécaniquement en milieu humide pendant 30 minutes est présentée dans la figure 5.11a. Il est remarquable qu'après 30 minutes de broyage des régions riches en fer et riches en nickel ont été observées. Ce fait est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X, qui ont montré que pour 0,5 h de broyage nous n'observons pas de forme assymétrique des pics de Bragg. Par conséquent, la quantité de Ni_3Fe formé par broyage mécanique est négligeable. La microanalyse par rayons X (EDX) effectuée à la surface de la particule broyée 1 heure en milieu benzénique montre que dans la limite des erreurs expérimentales, la distribution des éléments est très similaire (la figure 5.11b) à celle décrite pour 0,5 heure.

Le fait que l'analyse EDX montre une distribution uniforme des éléments sur la surface des particules n'est pas une preuve de la formation de l'alliage. Cela montre juste que, après 1 heure de broyage par voie humide, un mélange intime des particules de Ni et Fe a été réalisé. L'analyse de la diffraction de rayons X a montré que la réaction à l'état solide (qui conduira à la formation du composé intermétallique Ni_3Fe) commence après 0.5 heure de broyage suivi d'un recuit et que le composé est obtenu dans l'intégralité du volume de échantillon pour un temps de broyage plus long que 2 heures et un traitement thermique à 350 °C pendant 4 heures.

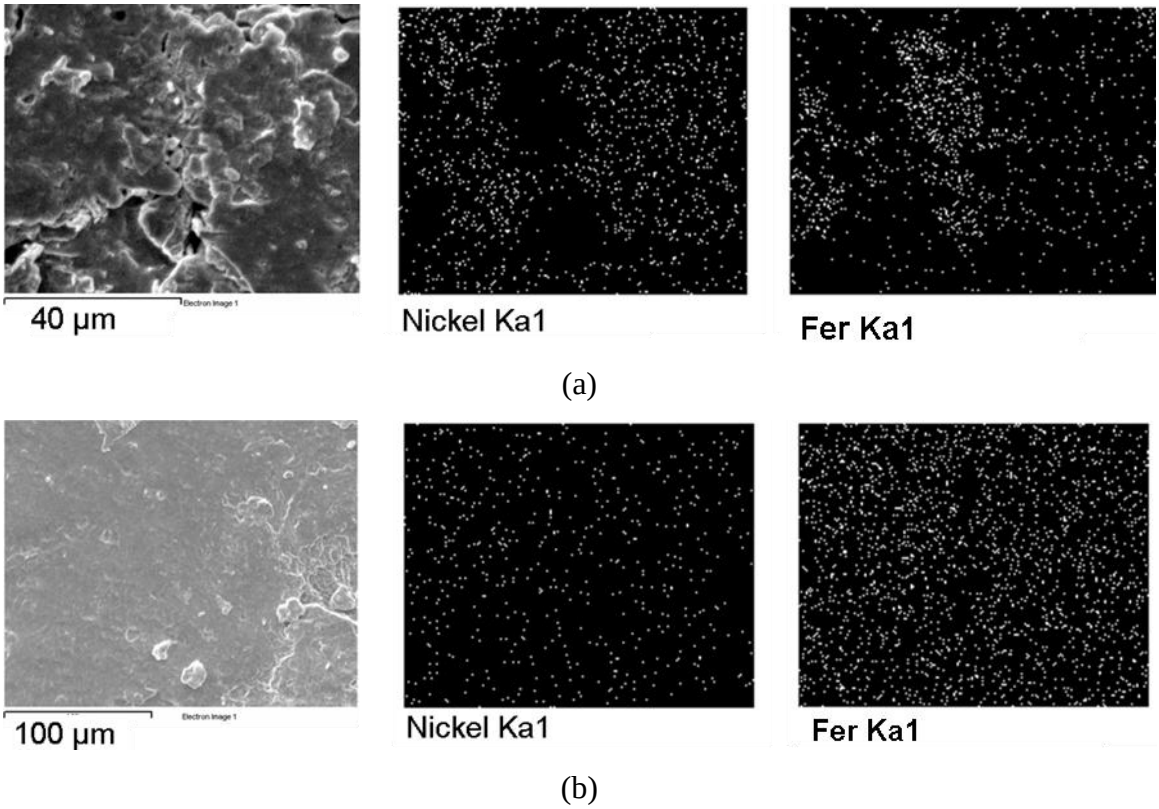


Figure 5.11. *Images MEB et répartition des éléments nickel et fer sur la surface des poudres broyées mécaniquement par voie humide pendant 0.5 h (a), et 1 h (b).*

L'analyse EDX a mise en évidence une contamination des poudres broyées avec le Fe provenant des jarres et des billes, cette contamination augmente avec l'augmentation du temps de broyage, comme suit: 1.8 %, 3.5 % et 5.1 % (atomique) pour 1, 4 et 16 heures de broyage,

respectivement. Signalons aussi pour les temps de broyage plus élevés qu'une contamination avec du Cr a été remarquée: 1.5 % pour l'échantillon broyé 16 heures. La contamination avec du fer et du chrome a été signalée dans presque toutes les expériences réalisées avec les jarres et billes en acier [15, 16].

L'évolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage et de la quantité de benzène rajouté dans les jarres pendant le processus de broyage a été étudiée par diffusion laser. La diminution de la taille des particules broyées par voie humide en fonction de temps de broyage pendant 2, 4, 6, 12 et 20 heures ainsi que la variation de la surface spécifique sont montrées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. *Évolution de la taille et de la surface spécifique des poudres Ni_3Fe en fonction du temps de broyage.*

Temps de broyage *[h]*	**Diamètre moyen (D_{50})** *[µm]*	**Surface spécifique** *[m^2/g]*
2	179	2,5
4	86	3,1
6	60	4,7
12	45	10,1
20	11	18,4

En utilisant la même méthode pour déterminer la taille des particules (diffusion laser) nous avons étudié l'influence de la quantité de benzène rajouté dans les jarres sur la taille des particules (ceci en gardant les mêmes paramètres de broyage : temps de broyage, vitesse des jarres et plateau, degré de remplissage, rapport masse de billes/masse de poudre, etc.). Le but de cette étude a été d'obtenir des particules ayant une taille favorable pour la préparation des compacts avec une densité optimale. Il est bien connu que ni les particules très fines ni les particules très grosses ne conduiront à une densité des compacts satisfaisante [17]. Nous avons observé que plus la quantité de benzène ajouté dans les jarres est grande, plus la taille des particules diminue, ceci à temps de broyage constant.

Les figures 5.12, 5.13 et 5.14 illustrent le déplacement de la distribution granulométrique vers les plus grandes particules lorsque la quantité de benzène ajouté dans les jarres diminue. Il est bien connu et souligné dans les références que les agents de contrôle du processus (dans notre cas, le benzène) diminue le nombre de processus de soudage à froid et favorise ainsi le processus de fragmentation des particules [18-20]. Ainsi, en utilisant une quantité plus petite de benzène pendant le processus de broyage, cela conduira à des particules plus grosses. C'est ce que nous observons.

En conclusion, nous pouvons affirmer que par un choix judicieux de la quantité de benzène, la taille des particules obtenues par broyage peut être contrôlée.

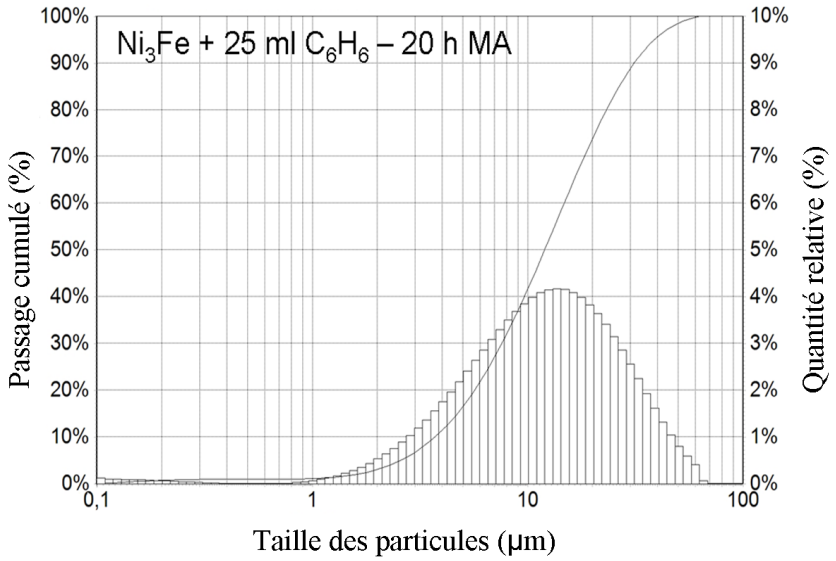


Figure 5.12. *Distribution granulométrique des poudres broyées mécaniquement pendant 20 heures. 5 ml de benzène ont été rajouté dans les jarres au début et chaque 4 h de broyage. Les caractéristiques obtenues dans ces conditions sont : diamètre médian D_{50} = 11 µm, surface spécifique : 18,4 m^2/g*

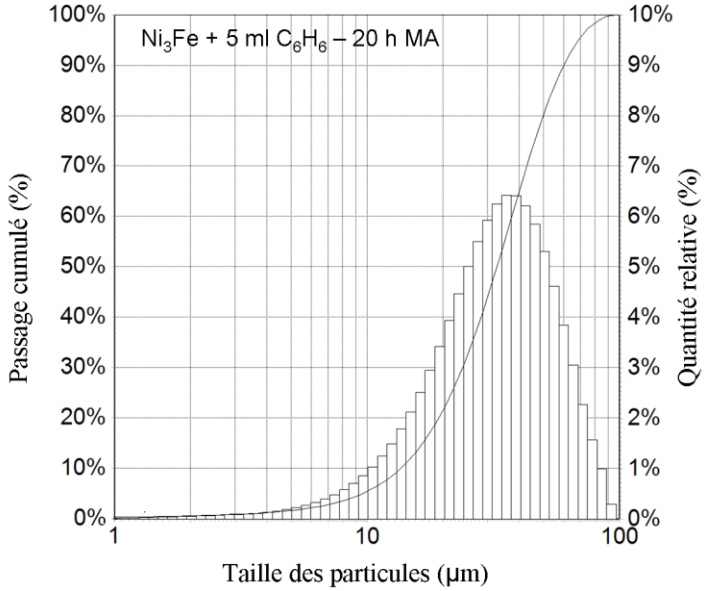


Figure 5.13. *Distribution granulométrique des poudres broyées mécaniquement pendant 20 heures. 5 ml de benzène ont été rajouté dans les jarres, 3 ml au début et 2 ml après 8 heures de broyage. Les caractéristiques obtenues dans ces conditions sont: diamètre médian D_{50} = 35,05 µm, surface spécifique : 6,03 m^2/g*

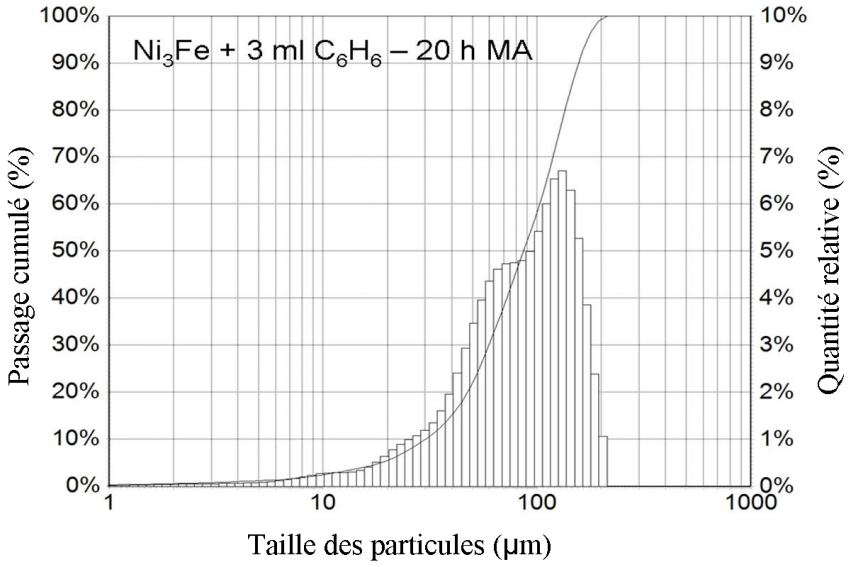


Figure 5.14. *Distribution granulométrique des poudres broyées mécaniquement pendant 20 heures. 3 ml de benzène ont été rajouté dans les jarres après 8 heures de broyage. Les caractéristiques des poudres obtenues dans ces conditions sont : diamètre médian* D_{50} *= 90,88 µm, surface spécifique : 4,32* m^2/g.

La morphologie des poudres de Ni_3Fe broyé mécaniquement à sec ainsi que l'évolution de la taille des particules pendant le processus de broyage pour différents temps de broyage sont représentées dans la figure 5.15.

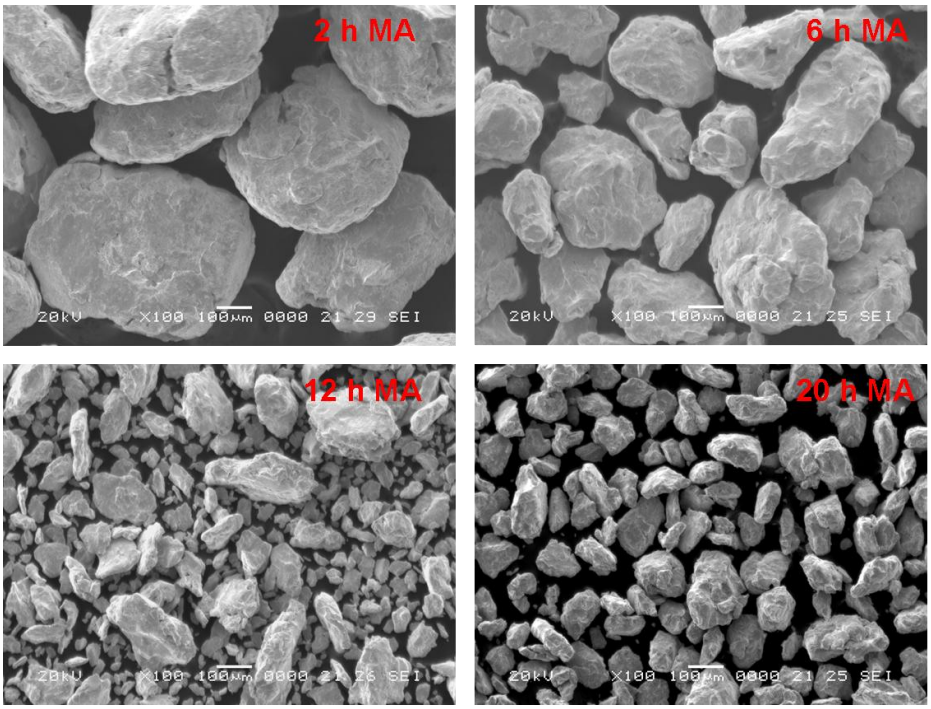


Figure 5.15. *Image MEB des poudres broyées à sec pendant 2, 6, 12 et 20 heures mettant en évidence la morphologie et l'évolution de la taille des particules avec l'augmentation du temps de broyage. Les images ont été obtenues en utilisant les électrons secondaires et un agrandissement de 100x.*

Sachant que dans le mélange de départ les particules les plus grandes ont une taille maximale d'environ 40 µm (particules de fer), on voit bien qu'au cours des deux premières heures de broyage les processus de soudage à froid sont prédominants. Dans cet intervalle de broyage, de manière simultanée à la formation du composé (démontré par la diffraction de rayons X), des particules ayant une forme polyédrique avec des coins arrondis ont été obtenues.

Dans les images présentées dans la figure 5.15, il est notable qu'après 2 heures de broyage la fragmentation des poudres devient le phénomène prédominant. Dans la même figure, il est aussi remarquable que la poudre broyée pendant 12 heures est constituée d'un mélange de particules avec des tailles assez différentes. Après 20 heures de broyage, la poudre est en effet, un mélange de particules de forme polyédrique ayant des dimensions assez homogènes.

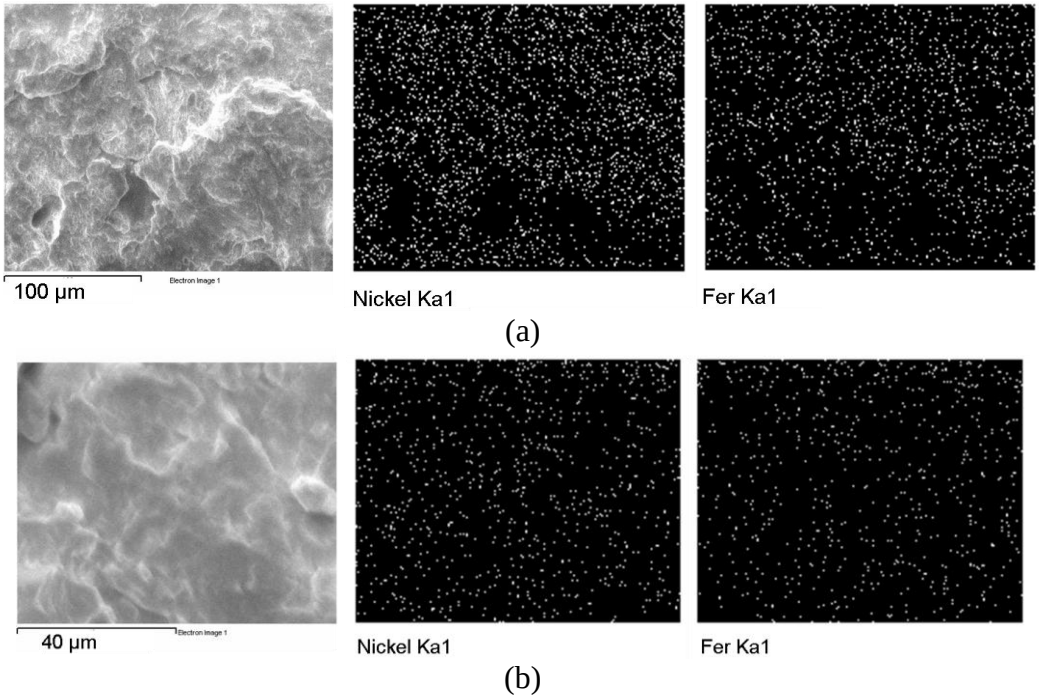


Figure 5.16. *Images MEB de la surface des poudres et distribution des éléments nickel et fer (obtenue par micro analyse EDX) sur la surface des poudres broyées mécaniquement à sec pendant 2 heures (a), et 20 heures (b).*

Dans la figure 5.16, est présentée la distribution des éléments nickel et fer sur la surface d'une particule broyée à sec pendant 2 et 20 heures. Il est remarquable que, après 2 et 20 heures de broyage, la distribution des éléments sur la surface des particules est uniforme (les distributions de nickel et fer, dans chaque cas, sont identiques). L'homogénéité des poudres broyées longtemps est confirmée par ailleurs dans la référence [3].

L'analyse chimique EDX a montré qu'avec l'augmentation des temps de broyage la contamination des poudres avec du fer provenant des billes et des jarres augmente comme suit : 4,21 % (atomique) pour 2 heures de broyage, 4,81 % (atomique) pour 6 heures de broyage, 6,45 % (atomique) pour 12 heures de broyage et 6,59 % (atomique) pour 20 heures de broyage. En comparaison avec le broyage par voie humide, la contamination avec le fer provenant des billes et des jarres est plus importante.

5.1.3. Propriétés magnétiques des poudres

Pour étudier les propriétés magnétiques des poudres (principalement l'aimantation spontanée) en fonction du temps de broyage, différents temps de broyage ont été essayés. De plus nous avons étudié l'influence du recuit (350 °C pour 4 heures) sur l'aimantation spontanée de poudres, ceci pour différents temps de broyage.

L'évolution de l'aimantation spontanée pour les poudres broyées mécaniquement par voie humide jusqu'à 4 heures et recuites est présentée dans la figure 5.17. Les valeurs de l'aimantation obtenues pour le mélange de départ et pour Ni_3Fe fondu (mélange de départ fondu) sont aussi présentées. Nous avons observé une augmentation de l'aimantation spontanée avec le temps de broyage. Cela peut être expliqué par la formation du composé par broyage mécanique, formation qui a été confirmée par diffraction de rayons X et diffraction neutronique. L'augmentation de l'aimantation spontanée pendant la formation du composé est expliquée par le fait que, dans l'alliage, le moment magnétique du fer est amplifie tandis que le moment magnétique du nickel reste presque constant [21].

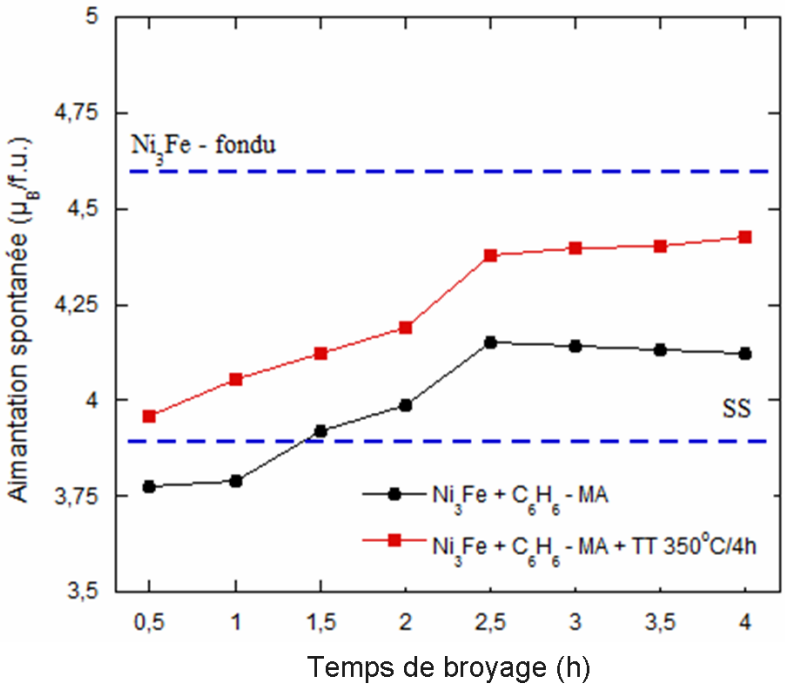


Figure 5.17. *Variation de l'aimantation spontanée en fonction du temps de broyage et du traitement thermique pendant la formation du composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par broyage mécanique par voie humide.*

En regardant l'évolution de l'aimantation spontanée avec le temps de broyage, on peut observer que pour les échantillons broyés par voie humide 0,5 et 1 heure, la valeur de l'aimantation spontanée est inférieure à l'aimantation spontanée du mélange de départ. Cela peut être expliqué par l'effet des contraintes et défauts structuraux induits par le processus de broyage [3, 4, 6]. De plus nous avons supposé qu'une quantité de benzène est adsorbée sur la surface des particules réduisant ainsi la proportion de matière magnétique. En augmentant le temps de broyage, la quantité de Ni_3Fe formé augmente (pour les échantillons broyés 1,5 – 4 heures) et par conséquent l'aimantation spontanée des échantillons dépasse la valeur de l'aimantation spontanée de l'échantillon de départ.

L'influence du recuit sur l'évolution de l'aimantation spontanée des poudres est aussi montrée dans la figure 5.17. L'aimantation spontanée des poudres recuites augmente continûment avec le temps de broyage ce qui traduit la réaction à état solide et l'élimination des contraintes induites pendant le broyage. La réaction à l'état solide provoque la formation du composé Ni_3Fe par diffusion et donc l'augmentation de l'aimantation spontanée des poudres par l'augmentation du moment magnétique du fer. Après 30 minutes de broyage mécanique et un traitement thermique à 350 °C pour 4 heures, l'aimantation spontanée de la poudre est supérieure à l'aimantation de la poudre de départ. Cela est conforme à l'analyse de diagrammes de diffraction de rayons X, qui ont montré que après 30 minutes de broyage aucune assymétrie des pics n'est visible ; par contre après recuit la réaction à l'état solide est attestée par une asymétrie des pics de diffraction (causée par la formation d'une quantité de Ni_3Fe).

L'effet du recuit sur l'aimantation et la comparaison avec les valeurs de l'aimantation du mélange de départ et de Ni_3Fe obtenu par fusion sont mieux illustrés dans la figure 5.18. Même si l'aimantation du composé Ni_3Fe augmente suite à l'augmentation du moment magnétique du fer lors de l'alliage avec le nickel (alors que le moment magnétique du nickel reste quasiment constant) [21], l'aimantation de l'échantillon broyé mécaniquement pendant 24 h est plus faible que l'aimantation du mélange de départ. Par le recuit post broyage, on obtient l'augmentation de l'aimantation, aimantation qui atteindra la valeur du composé intermétallique massif Ni_3Fe obtenu par fusion.

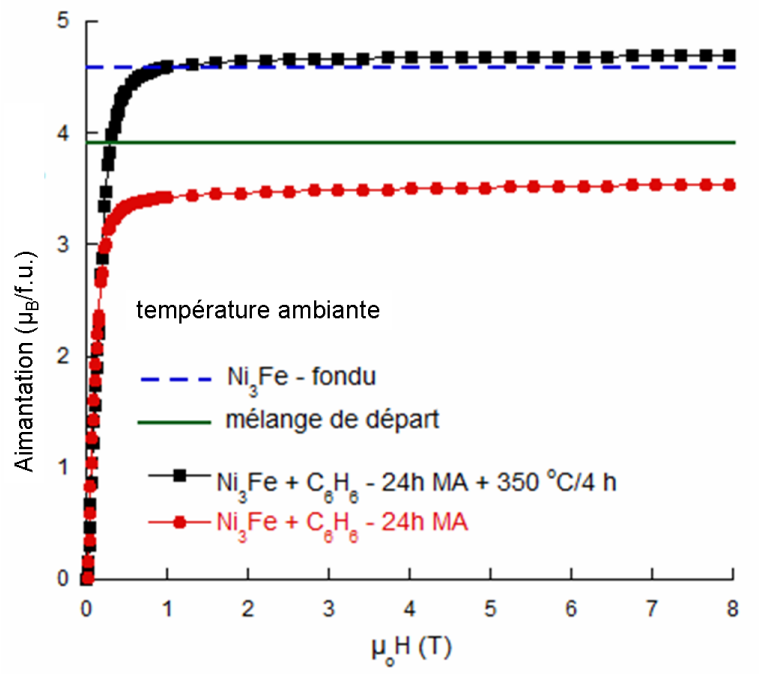


Figure 5.18. *Influence du recuit sur l'aimantation spontanée d'un échantillon broyé mécaniquement par voie humide pendant 24 heures. Pour comparaison, les aimantations spontanées du mélange de départ et du Ni_3Fe obtenue par fusion sont aussi présentées.*

Les principales raisons de cette évolution de l'aimantation pourraient être la diminution de la densité de défauts et la suppression des contraintes internes introduites au cours de broyage mais aussi l'élimination du benzène adsorbé sur la surface des poudres.

L'évolution de l'aimantation spontanée avec le temps de broyage pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide jusqu'à 40 heures et puis recuit à 350 ° C pendant 4 heures est présentée dans la figure 5.19.

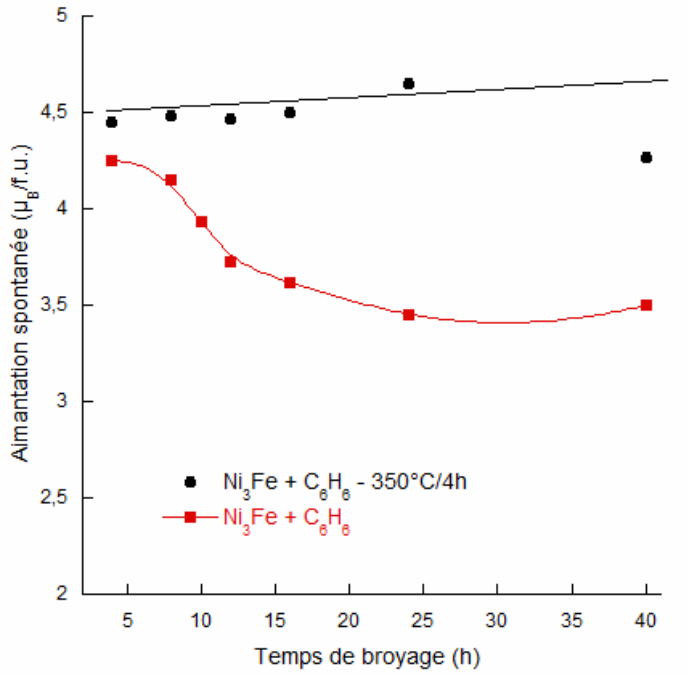


Figure 5.19. *Evolution de l'aimantation spontanée (à 300 K) pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide jusqu'à 40 heures et recuits à 350 ° C pendant 4 heures.*

Comme on peut le voir dans la figure 5.19, une forte diminution de l'aimantation spontanée est observée pour les échantillons broyés jusqu'à 16 h. Après cette période, aucune variation significative de l'aimantation spontanée n'est alors observée. Les raisons de la forte diminution de l'aimantation spontanée dans cette première période de broyage peuvent être les suivantes:

(i) dans cette période, un grand nombre de défauts est induit par broyage des échantillons et il a été signalé dans la littérature que le nombre des défauts induits varie avec le temps de broyage et que pour les temps les plus grands de broyage ce phénomène présente une saturation [22, 23].

(ii) une diminution importante de la taille des particules sera induite par broyage, conduisant à des particules ayant une surface spécifique de plus en plus grande. Il est donc naturel d'attendre que, si la surface des poudres augmente, la quantité de benzène adsorbé sur cette surface augmente elle aussi. En conséquence, si la quantité de matériau non magnétique augmente, une diminution de l'aimantation spontanée des échantillons est attendue. Il a été également signalé que la réduction de la taille des particules est un phénomène qui présente une saturation en fonction du temps de broyage [24]. La saturation de ce phénomène est causée par l'atteinte de l'équilibre entre les processus de soudage à froid et les processus de fragmentation.

L'influence des conditions de synthèse telles que le type de broyage (broyage à sec ou par voie humide), le temps de broyage et le traitement thermique sur l'aimantation de ces échantillons ont été aussi étudiés. L'aimantation à la température ambiante des échantillons broyés jusqu'à 20 heures, par broyage à sec ou broyage par voie humide avec différentes quantités de benzène est présentée dans la figure 5.20. Des courbes de l'aimantation présentées dans la figure 5.20, on peut observer que la plus haute valeur de l'aimantation est obtenue pour l'échantillon broyé à sec. De plus, les deux courbes d'aimantation des échantillons obtenus par broyage humide pendant 20 heures, montrent que, en augmentant la quantité de benzène de 3 ml à 25 ml, une diminution de l'aimantation d'environ 15% sera obtenue. Il est évident qu'entre l'aimantation des échantillons broyés et la quantité de benzène utilisé comme PCA il y a une liaison directe. La présence d'une fine couche de benzène adsorbé à la surface des particules (et aussi probablement à l'intérieur des particules) contribue à réduire la proportion de matériau magnétique et induit par conséquent une réduction de l'aimantation globale. Il est intéressant de noter que, comme on peut le voir à la figure 5.21, le traitement thermique peut conduire à une augmentation de l'aimantation spontanée des échantillons.

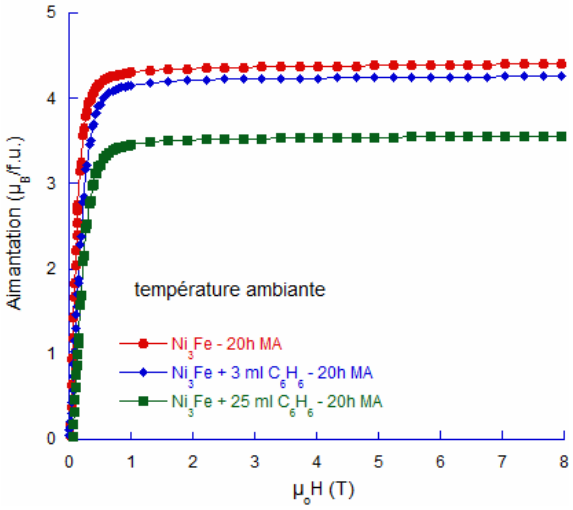


Figure 5.20. *Influence de la quantité de benzène utilisée dans le processus de synthèse sur la valeur de l'aimantation des échantillons*

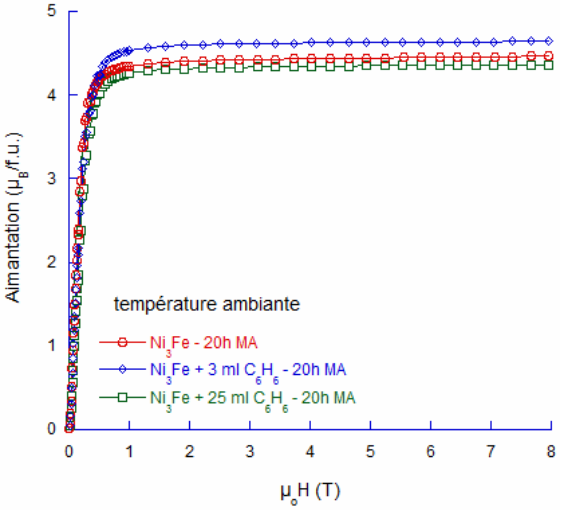


Figure 5.21. *Influence du recuit à 350 ° C pendant 4 heures sur l'aimantation des échantillons obtenus avec différentes quantités de benzène.*

Une augmentation étonnante de l'aimantation peut être observée pour l'échantillon broyé par voie humide jusqu'à 20 heures avec 25 ml de benzène. En revanche, pour l'échantillon broyé à sec une augmentation plus modeste de l'aimantation a été observée.

L'évolution de l'aimantation spontanée pendant la formation du composé Ni_3Fe par broyage mécanique à sec et l'influence du recuit sur la valeur de l'aimantation spontanée ont été étudiées et les courbes résultantes sont présentées dans la figure 5.22. Une augmentation continue de l'aimantation peut être observée tant pour les échantillons broyés que pour les échantillons broyés et traités thermiquement. L'augmentation de l'aimantation des échantillons broyés résulte de la formation du composé intermétallique qui conduira à l'augmentation du moment magnétique du fer de 2,216 μ_B à 2,99 μ_B alors que pendant ce temps, le moment magnétique du nickel reste à peu près constant à 0,62 μ_B [25].

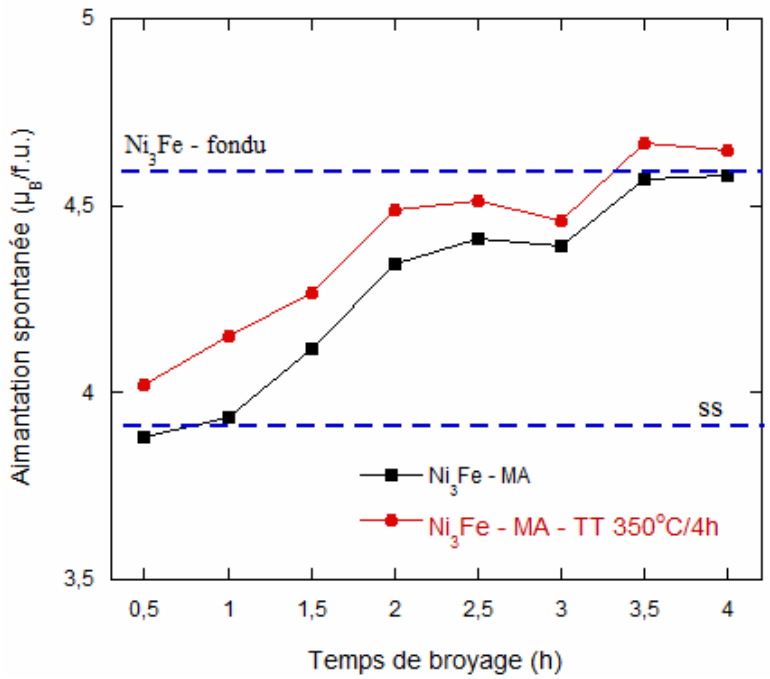


Figure 5.22. *Evolution de l'aimantation spontanée pendant la formation du composé Ni_3Fe par broyage mécanique à sec et influence du recuit à 350 ° C pendant 4 heures.*

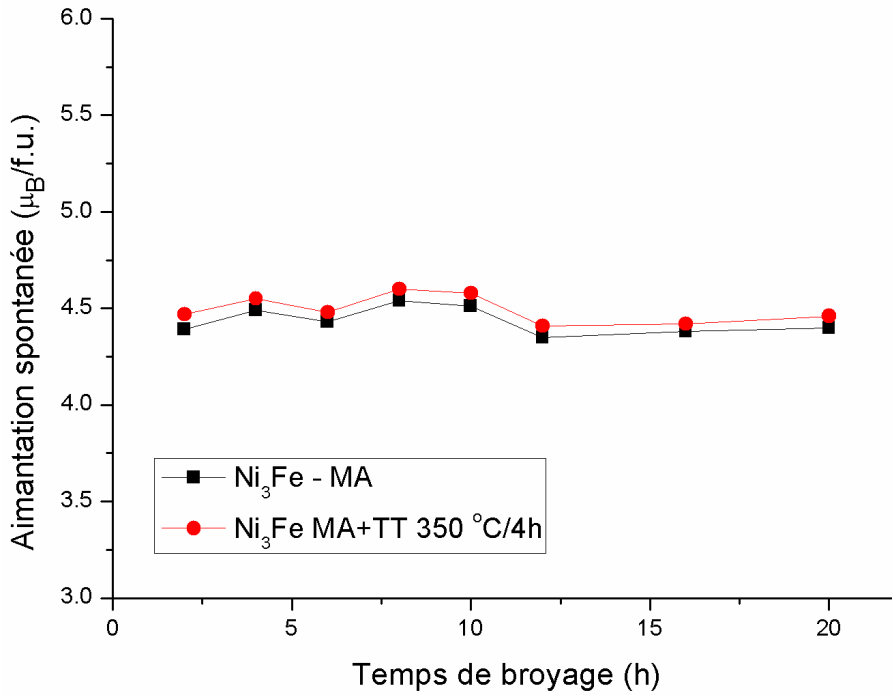


Figure 5.23. *Evolution de l'aimantation spontanée du composé Ni_3Fe obtenu par broyage mécanique à sec. Influence du recuit à 350 ° C pendant 4 heures sur la valeur et l'évolution de l'aimantation des échantillons.*

Le traitement thermique conduira à une augmentation de l'aimantation suite à l'élimination des contraintes et à la diminution de la densité de défauts structuraux ainsi qu'à la formation du composé par réaction à l'état solide. Il est visible que la valeur de

l'aimantation spontanée des poudres broyées pendant 3,5 et 4 heures et recuites est supérieure à l'aimantation de l'échantillon fondu. Cela peut être expliqué par la contamination avec du fer provenant des billes et jarres, contamination qui a été mise en évidence avec l'analyse EDX (après 2 heures de broyage une contamination de 4,21 % atomique a été observée). Si on compare les diagrammes présentés dans la figure 5.17 et la figure 5.22, on peut observer que dans le cas des poudres broyées par voie humide, la différence entre l'aimantation des poudres broyées et celles broyées et recuites est plus grande que dans le cas des poudres broyés à sec et broyées à sec puis recuites. Cette observation est valable aussi pour les poudres broyées à sec et recuites jusqu'à 20 heures comme le montre la figure 5.23.

La plus grande différence observée entre la courbe correspondant aux échantillons broyés par voie humide et la courbe des échantillons broyés par voie humide puis recuits peut être causée par le benzène adsorbé sur la surface des particules qui est éliminé pendant le recuit. Cette quantité de benzène conduira à une erreur sur le poids de l'échantillon (on suppose que toute la masse de l'échantillon est magnétique mais en réalité il y a une partie de l'échantillon qui n'est pas magnétique : la couche de benzène), ce qui conduira à une sous estimation de l'aimantation spontanée des échantillons.

5.1.4. Investigation de la stabilité thermique de poudres broyées mécaniquement par voie humide

L'investigation de la stabilité thermique des poudres broyées mécaniquement par voie humide a été réalisée avec l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), la spectrométrie de masse couplée avec l'analyse thermogravimétrique (MS-TG), et l'analyse en infrarouge (IR).

5.1.4.1. Analyse calorimétrique différentielle

Les courbes DSC pour les poudres nanocristallines de Ni_3Fe obtenues par broyage mécanique humide sont présentées dans la figure 5.24. Dans les courbes DSC la présence de deux pics peut être observée pour tous les échantillons broyés par voie humide, un pic exothermique et l'autre endothermique. L'augmentation du temps de broyage, conduit à une augmentation de la surface des pics exothermiques et aussi à un glissement vers les basses températures du début de ces pics. Comme on peut le constater dans la figure 5.24, le sommet du pic exothermique varie de 384 °C pour l'échantillon broyé pendant 4 heures à 327 °C pour l'échantillon broyé jusqu'à 40 heures. De plus, une augmentation de la surface de ces pics (l'enthalpie de la transformation) peut être observée avec l'augmentation du temps de broyage. Le second pic est endothermique et il est moins intense. Le début de ces pics apparaît à 520 °C pour tous les échantillons et ne présente aucune variation en fonction du temps de broyage. La position du second pic correspond à la température de Curie (T_c) du composé intermétallique Ni_3Fe [25, 26].

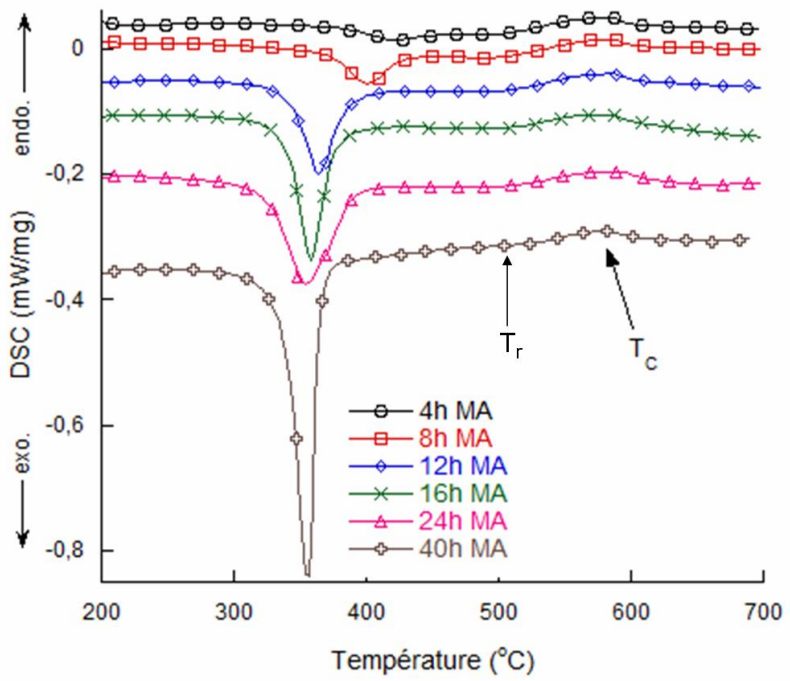


Figure 5.24. *Courbes DSC pour des échantillons Ni_3Fe broyés par voie humide dans le benzène pour 4, 8, 12, 16, 24 et 40 heures enregistrés pendant le chauffage des échantillons jusqu'à 700 °C. Pour plus de clarté les courbes de DSC ont été décalées verticalement. L'atmosphère utilisée était Ar + 5% H_2 afin d'éviter / limiter l'oxydation des poudres. T_c et T_r indiquent la température de Curie et de recristallisation respectivement.*

Les courbes DSC correspondant aux échantillons broyé à sec pendant 8 heures, broyé par voie humide pendant 8 heures et broyés par voie humide et recuits à 350 °C pendant 4 heures sont présentées dans la figure 5.25. Pour les échantillons broyés à sec ou par voie humide et recuits à 350 °C pendant 4 heures (sous vide), la présence du pic exothermique (environ 400 °C) n'est pas observée. Cela indique que le pic est fortement corrélé avec la présence du benzène sur la surface des poudres. De plus un pic exothermique large (figures 5.25 et 5.26) ayant une température de début d'environ 420 °C est observé pour l'échantillon broyé à sec mais aussi pour les échantillons broyés par voie humide et recuits à 350 °C pendant 4 heures. Ce pic exothermique a été attribué au processus de recristallisation de l'échantillon broyé. Ce pic n'est pas visible pour l'ensemble des échantillons broyés par voie humide (figures 5.24 et 5.25), probablement parce qu'il est cache par le pic intense présent avant.

Pour confirmer le fait que le pic exothermique ayant la température de début environ 420 °C apparaît suite au processus de recristallisation des poudres broyées mécaniquement et sachant que la recristallisation est une transformation irréversible, nous avons fait une expérience complémentaire et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.26. Quelques milligrammes de poudre ont été chauffés dans le four DSC à partir de la température ambiante jusqu'à 600 °C, qui est la température où le processus exothermique se termine (courbe numéro 1). La poudre a été refroidie à température ambiante (la courbe 2) et ensuite réchauffée à la température de 700 °C avec la même vitesse de chauffage et dans la même atmosphère que dans le cas de la courbe 1. Il peut être observé que dans la courbe numéro 3 le pic exothermique correspondant au phénomène de recristallisation n'est pas présent. Une fois que le matériau a été recristallisé, au réchauffage ce phénomène n'est plus présent parce que la recristallisation est un phénomène irréversible.

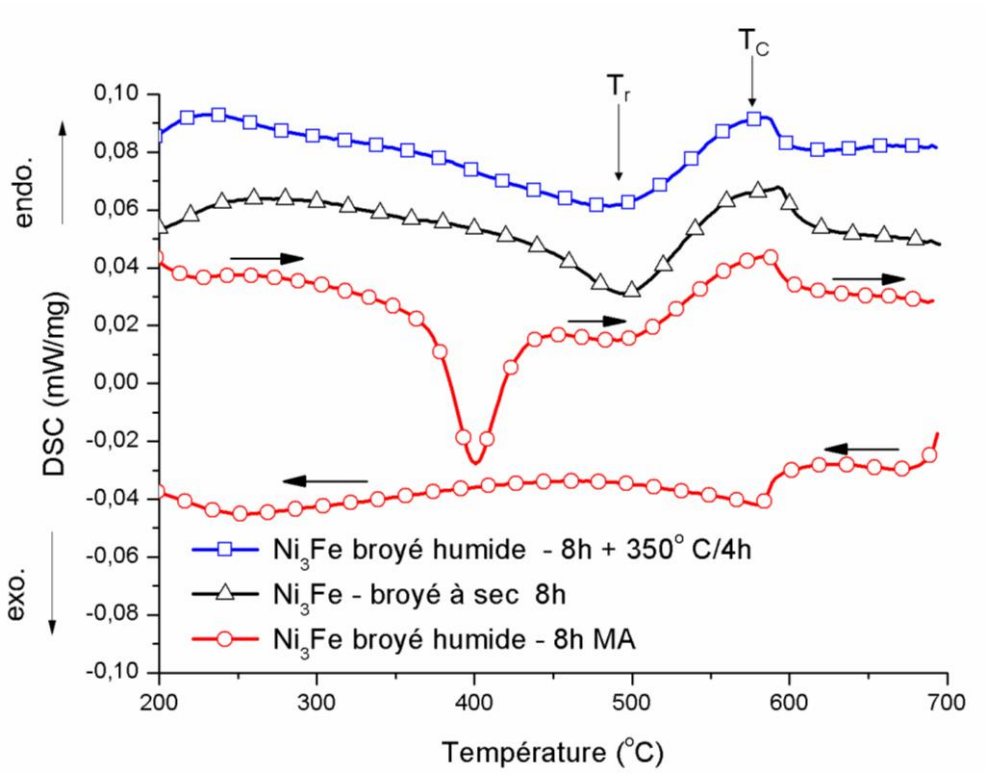


Figure 5.25. *Courbes DSC pour l'échantillon Ni_3Fe broyé par voie humide pendant 8 heures (au chauffage et au refroidissement), pour l'échantillon broyé humide et recuit à 350 °C pendant 4 heures et broyé à sec pendant 8 heures. Pour plus de clarté, les courbes de DSC ont été décalées verticalement.*

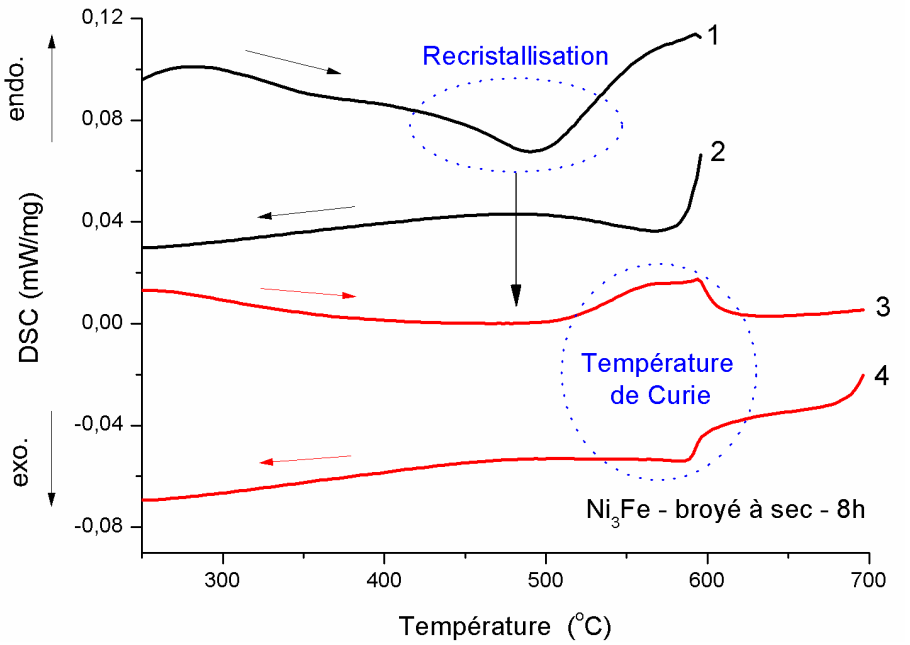


Figure 5.26. *Courbes DSC pour l'échantillon Ni_3Fe broyé à sec pendant 8 heures. Les courbes numéros 1 et 3 représentent les courbes DSC pour l'échantillon chauffé jusqu'à 600 °C et 700 °C et les courbes numéros 2 et 4 ont été obtenues pendant le refroidissement du même échantillon. Pour plus de clarté, les courbes de DSC ont été décalées verticalement.*

La courbe DSC enregistrée au refroidissement de l'échantillon broyé par voie humide pendant 8 heures présente un pic exothermique à 585 °C (figure 5.26) qui correspond à la transition magnétique à la température de Curie. Ce pic est également visible au refroidissement, cette transition étant une transition réversible. En considérant que la recristallisation n'est pas un phénomène réversible et que la transition magnétique à la température de Curie est un phénomène réversible, au refroidissement des échantillons, seule la transition magnétique peut être observée. Aucun point d'inflexion ou pic ne peut être observé au refroidissement des échantillons dans la région correspondant au pic exothermique corrélé avec la présence du benzène sur la surface des particules.

L'absence du pic exothermique pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide et recuits à 350 °C pendant 4 heures est plus aisément visible sur la figure 5.26. Même si la température de recuit (350 °C) est inférieure à la température à laquelle le sommet du pic apparait pour les échantillons présentés dans la figure 5.27 (358 °C – 420 °C), cela est très probablement compensé par la durée du recuit (4 heures). Cela conduit à l'élimination du benzène de la surface des particules.

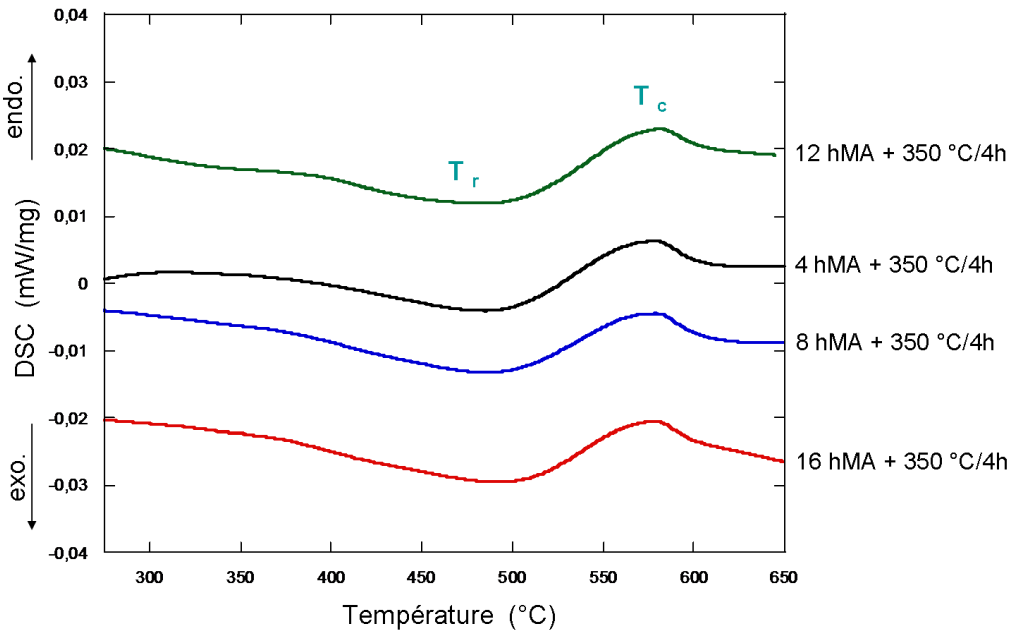


Figure 5.27. *Courbes DSC pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide pendant 4, 8, 12 et 16 heures et recuits à 350 °C pendant 4 heures sous vide. La température de recristallisation (T_r) et la température de Curie (T_c) des échantillons sont aussi indiquées.*

La transformation qui a donné naissance au pic exothermique présenté dans les figures 5.24 et 5.25 ne peut pas être attribuée à une transition ou transformation de phase de Ni_3Fe dans la gamme de température de 350 °C - 450 °C [26]. Des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées pour savoir si ce pic exothermique peut ou ne peut pas être lié à la formation d'une nouvelle phase pendant le chauffage dans le four DSC des échantillons broyés par voie humide, phase dont la formation pouvait être causée par une contamination avec des atomes provenant des PCA ou de l'atmosphère du four. Les diffractogrammes des

échantillons broyés par voie humide pendant 40 heures, broyés par voie humide et ensuite chauffés dans le four DSC sont comparés à la figure 5.28.

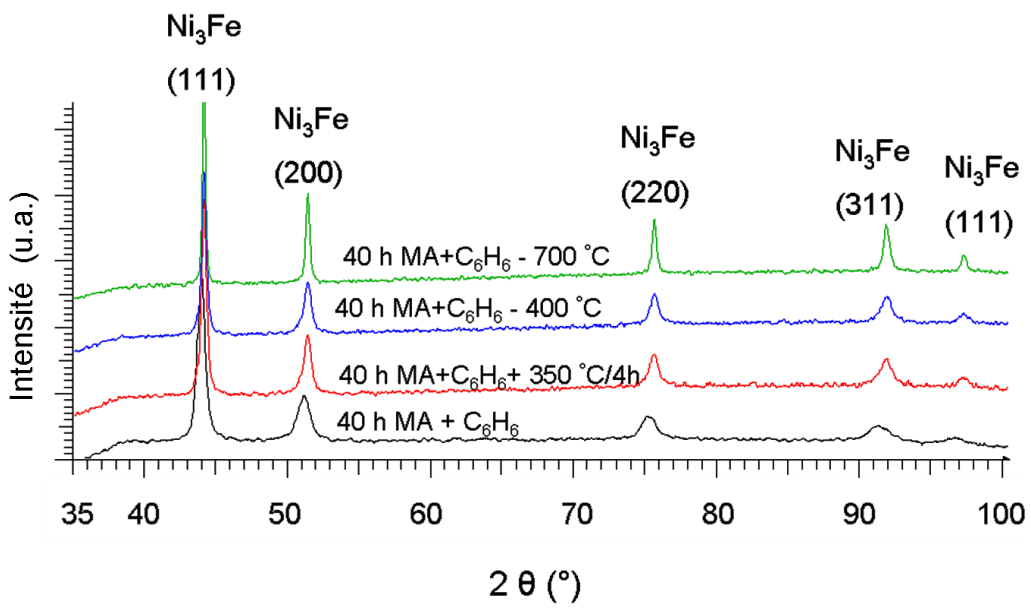


Figure 5.28. *Diffractogrammes des échantillons broyés par voie humide pendant 40 heures, broyés par voie humide pendant 40 heures puis recuits à 350 °C pendant 4 heures sous vide et des échantillons broyés par voie humide et chauffés dans le four DSC jusqu'à 400 et 700 ° C sous l'atmosphère de Ar + 5% H_2.*

Comme on le voit dans les diffractogrammes présentés dans la figure 5.28, aucune réflexion de Bragg correspondant à une autre phase que celle du composé intermétallique Ni_3Fe ne peut être observée. Pour les échantillons chauffés à 400 et 700 °C dans le four DSC, un petit déplacement vers les grands angles et une meilleure définition des réflexions de Bragg peuvent être observés par la comparaison à l'échantillon broyé. Le même phénomène est observé pour l'échantillon recuit à 350 °C pendant 4 heures sous vide dynamique. Le déplacement des réflexions de Bragg de l'échantillon chauffé vers des angles supérieurs est attribué à la suppression des contraintes internes de premier ordre. La meilleure définition des pics obtenus pour les échantillons chauffés est attribuée à la suppression des contraintes internes de deuxième ordre.

Il est remarquable que, si l'on regarde le diffractogramme des échantillons chauffés dans le four DSC jusqu'à 700 °C, les pics sont plus intenses ont une largeur à mi-hauteur plus petite indiquant que l'échantillon a subi une recristallisation. Au contraire, les réflexions de Bragg obtenues pour les échantillons chauffés à 350 ou 400 °C sont plus larges et moins intenses. Cela certifie que la température de recristallisation est comprise entre 400 °C et 700 °C, ce qui est en excellent accord avec les résultats de DSC discutés ci-dessus.

5.1.4.2. Investigation de la poudre par spectroscopie en infrarouge et analyse de thermogravimétrie couplée avec la spectrométrie de masse

Les mesures DSC et DRX prouvent que le pic exothermique est clairement associé à la présence du benzène dans les jarres (donc il est lié au processus de préparation d'échantillons). Mais la nature du pic exothermique n'a pas été élucidée à partir des courbes

DSC. Afin de clarifier la nature de ce pic, d'autres mesures telles que la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse de thermogravimétrie (TG) couplée avec la spectrométrie de masse (MS) ont été effectuées.

Le spectre infrarouge de l'espèce volatile résultant du chauffage de la poudre broyée à sec, broyée par voie humide et broyée par voie humide et recuite à 350 °C pendant 4 heures sont présentés dans la figure 5.29, ainsi que le spectre enregistré pour le mélange de départ, le benzène seul et le mélange entre les poudres broyées à sec et le benzène.

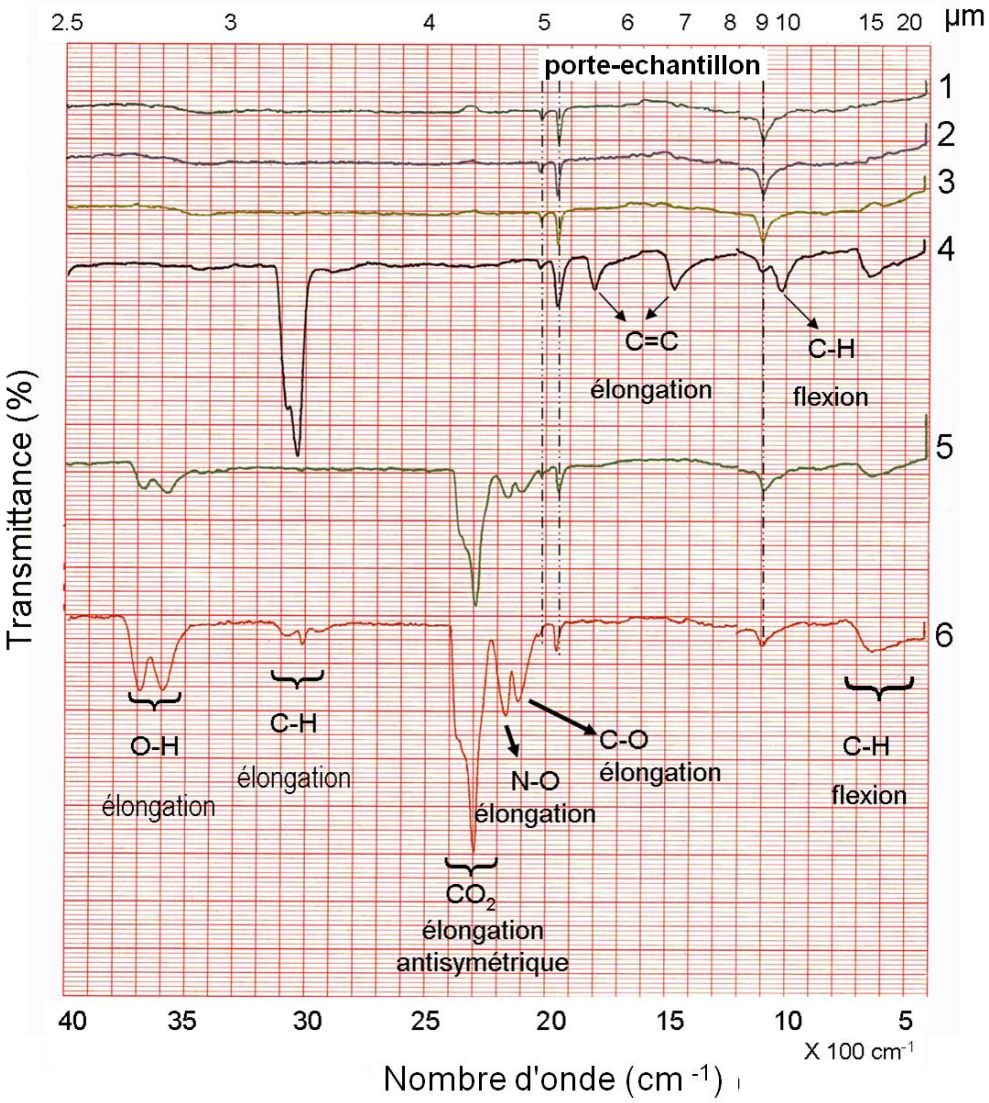


Figure 5.29. *Spectres infrarouges de: 1 - porte-échantillon vide (cellule à gaz), 2 - Ni_3Fe broyé à sec pendant 16 heures, 3 - Ni_3Fe broyé par voie humide pendant 16 heures et recuit à 350 °C pendant 4 heures, 4 - vapeurs de benzène, 5 - Ni_3Fe broyé à sec pendant 16 heures mélangé avec 5 ml de benzène et après séché à 35 °C pendant 3 heures, 6 - Ni_3Fe broyé en voie humide pendant 16 heures. Pour plus de clarté, les spectres ont été décalés verticalement. Tous les spectres présentés dans cette figure, sauf les spectres des vapeurs de benzène ont été obtenus par le chauffage de l'échantillon à environ 400 °C.*

Le spectre IR obtenu pour le porte-échantillon vide (un tube en quartz chauffé à 400 °C et la cellule à gaz) est présenté dans la figure 5.29 (courbe numéro 1) et sera considéré comme la référence. Les pics présentés dans ce spectre ne seront pas considérés pour l'interprétation

des autres spectres. Le spectre numéro 2 dans la figure 5.29 correspond à la poudre broyée à sec pendant 16 heures. Aucune bande de vibration supplémentaire ne peut être détectée, en dehors de celles correspondant à la configuration expérimentale.

Le spectre infrarouge de l'échantillon broyé par voie humide et ensuite recuit (noté 3 dans la figure 5.29) est identique au spectre IR numéro 1 et 2. Ce fait est en bon accord avec l'absence de pic exothermique dans les mesures DSC pour les échantillons broyés à sec, broyés par voie humide et recuits présentés dans la figure 5.25.

En considérant l'absence de pic exothermique dans la courbe de DSC et l'absence d'une bande supplémentaire de vibration dans le spectre infrarouge de l'échantillon broyé à sec, broyé par voie humide et recuit, nous pouvons supposer que le benzène a été enlevé pendant le recuit de la poudre

Un spectre IR typique du benzène gazeux a été obtenu par vaporisation d'une petite quantité de benzène (voir le spectre numéro 4) [27]. Ceci sera utilisé comme référence du spectre du benzène. Le spectre numéro 5 a été enregistré pour un mélange de poudres broyées à sec avec 5 ml de benzène et après séchage à 35 °C pendant 3 heures. Le spectre numéro 6 correspond à la poudre broyée par voie humide pendant 16 heures. Dans le cas des poudres broyées par voie humide, une série de bandes de vibration peut être observée. La présence des bandes de vibration (certain correspondant au benzène) dans le spectre infrarouge de l'échantillon broyé humide suggère qu'une partie du benzène a été adsorbée sur la surface de poudres pendant le processus de broyage. On peut constater que les bandes de vibration correspondant au benzène (CH flexion à 673 cm^{-1} et CH élongation à 3068 cm^{-1}) sont toujours présentes. La présence d'autres bandes de vibration telles que celles correspondant à H_2O, CO_2, CO est la preuve de la décomposition du benzène sur la surface de ces poudres. Toutes ces bandes ne sont pas présentes dans les spectres infrarouges des vapeurs de benzène (spectre numéro 4 de la figure 28). De plus, il est bien connu que les métaux tels que Ni, Fe, Co, Mo, Pd, Pt, Ru, Cr, etc. sont des catalyseurs pour la décomposition des hydrocarbures. Cela confirme notre hypothèse [28, 29] de décomposition du benzène au contact de notre alliage.

En effet, la présence des bandes de vibration correspondant au CO_2 CO, NO, et H_2O a été signalée pour la décomposition du benzène par différentes méthodes [30, 31]. La présence des bandes de vibration du benzène dans les spectres IR des poudres broyées par voie humide suggère que ce n'est pas tout le benzène adsorbé qui est décomposé sur la surface des poudres. Une petite quantité de benzène est, probablement, évaporée sous forme de cycles aromatiques non détruits sous l'effet de l'augmentation de la température.

Afin de confirmer la décomposition du benzène sur la surface de poudres broyées mécaniquement par voie humide, des mesures de spectrométrie de masse (MS) couplée avec la thermogravimétrie (TG) ont été effectuées. Les résultats obtenus en utilisant ce couplage des techniques sont présentés dans la figure 5.30.

Dans la figure 5.30, il est remarquable que le principal produit de la décomposition du benzène sur la surface des poudres broyées par voie humide pour 40 heures est le CO_2 et C. Notons également la présence de H_2O et de NO_2 qui ont été détectées lors du chauffage de l'échantillon.

L'élimination de l'eau a lieu à environ 100 °C, conduisant à la conclusion que les vapeurs d'eau ont été adsorbées sur la surface des poudres. On peut remarquer que, dans les limites

des erreurs expérimentales, aucune variation significative de la ligne correspondant au benzène n'a été détectée.

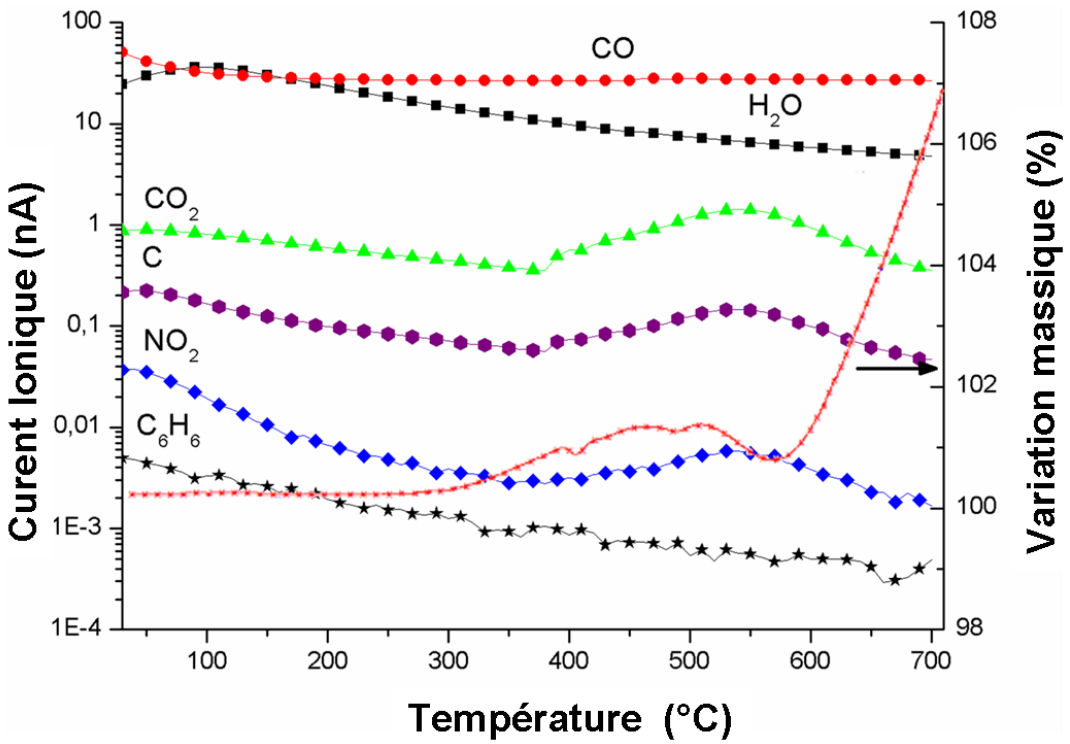


Figure 5.30. *Courbes MS-TG enregistrées pour l'échantillon de Ni_3Fe broyé par voie humide pendant 40 heures. Seuls les fragments les plus importants sont tracés.*

Dans la courbe thermogravimétrique présentée sur la figure 5.30, une forte augmentation de la masse de l'échantillon peut être observée à partir d'environ 550 ° C. Cette augmentation de la masse de l'échantillon est attribuée à la forte oxydation de l'échantillon analysé, probablement causé par la décomposition des vapeurs d'eau, comme indiqué dans la figure 5.30.

Il peut être remarqué que dans les courbes de DSC aucune oxydation n'a été observée, ceci probablement à cause de l'atmosphère réductrice qui a été utilisée Ar + 5% de H_2. En effet, sachant que l'hydrogène est souvent utilisé comme gaz pour réduire les oxydes métalliques, il est raisonnable de supposer que cela a contribué à la minimisation ou élimination du phénomène de l'oxydation pendant les mesures de DSC.

En considérant les résultats obtenus par DSC et la décomposition du benzène adsorbé sur la surface des poudres confirmée par les mesures spectroscopiques IR et MS-TG, nous pouvons conclure que le pic exothermique présenté dans les figures 5.24 et 5.25 peut être attribué à la décomposition du benzène. La position de ce pic est en bon accord avec la température à laquelle la libération des espèces volatiles comme le CO_2, CO et N_2O a été observée par spectrométrie de masse.

Maintenant que nous avons démontré le fait que le pic exothermique présent dans les courbes DSC des échantillons broyés mécaniquement par voie humide correspond à la décomposition du benzène, on peut faire une analyse de l'évolution de ce pic.

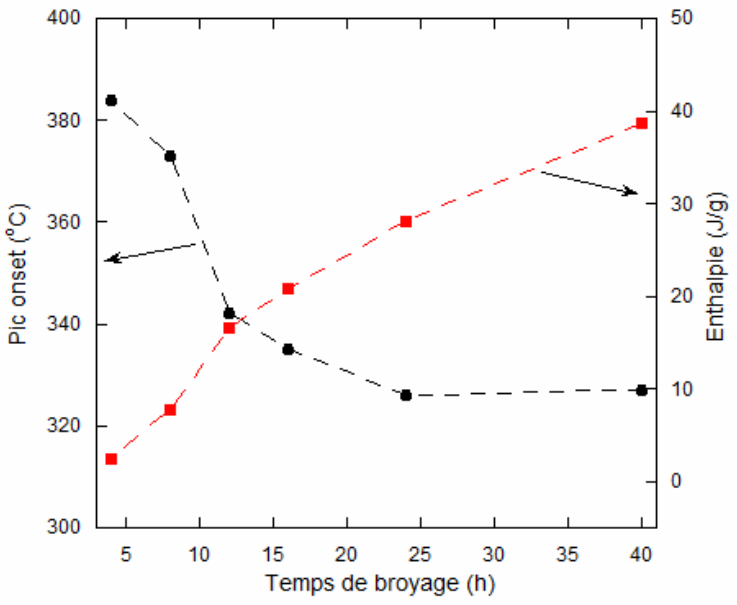


Figure 5.31. *Evolution de la position du pic exothermique et de l'enthalpie de transformation en fonction du temps de broyage pour les échantillons Ni_3Fe broyés par voie humide pendant 4, 8, 12, 16, 24 et 40 heures.*

Comme nous avons observé dans la figure 5.24, la température de début du pic exothermique présente un déplacement vers des basses températures. De plus, l'enthalpie impliquée dans la décomposition augmente avec le temps de broyage. L'évolution de la position du début du pic et de l'enthalpie impliquée dans la décomposition du benzène est présentée dans la figure 5.31.

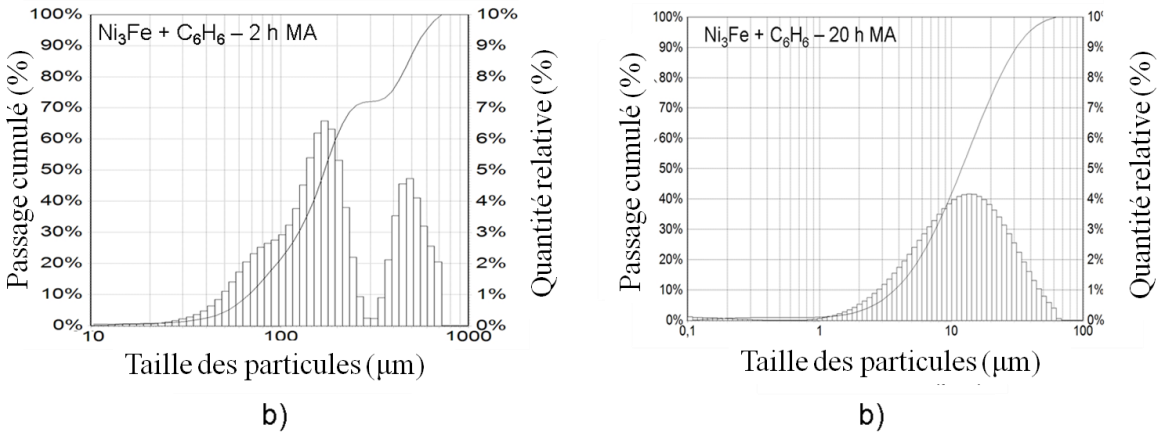


Figure 5.32. *Distribution granulométrique des particules de poudre de Ni_3Fe broyé par voie humide 2 heures (a) et 20 heures (b) dans le benzène.*

Dans la figure 5.31, deux régions peuvent être discernées pour le déplacement du début du pic exothermique et l'évolution de l'enthalpie impliquée dans le processus. La première région, entre 4 et 12 heures de broyage, est caractérisée par un fort agrandissement de la surface des pics exothermiques et aussi un déplacement accentué du début des pics vers des températures plus basses. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans cet intervalle, la surface spécifique des poudres broyées par voie humide augmente considérablement, comme on peut le voir dans les distributions de taille des particules présentées dans la figure 5.32. En effet, la

surface spécifique des poudres broyées par voie humide pour 2 et 12 heures est de 2,5 m^2/g et 10.1 m^2/g, respectivement, tandis que la surface spécifique pour les poudres broyées 20 heures par voie humide est de 18,4 m^2/g.

La valeur du diamètre médian (D_{50}) des particules de poudres broyées par voie humide jusqu'à 40 h varie entre 87 µm pour 4 heures de broyage et 2,76 µm pour 40 heures de broyage. Ce type de comportement est en accord avec la littérature. Le déplacement du début des pics peut s'expliquer par une augmentation du pouvoir catalytique de la poudre avec l'augmentation de leur surface spécifique, une augmentation qui favorise la décomposition du benzène. L'augmentation de la surface spécifique peut conduire à une plus grande quantité de benzène adsorbé et, naturellement, une augmentation de l'enthalpie de décomposition. Après 12 heures de broyage, le déplacement des pics sature en raison de l'augmentation de la surface spécifique des poudres avec une vitesse diminuée. L'enthalpie de la transformation augmente, mais avec un taux plus bas, ce qui peut s'expliquer par le fait que, toutes les 4 heures de broyage, une nouvelle quantité de benzène est ajoutée dans les jarres. Cela signifie qu'une quantité supérieure de benzène sera adsorbée à la surface des poudres.

5.2. L'alliage 79Ni16Fe5Mo

5.2.1. Formation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo par mécanosynthèse

Dans la figure 5.33, le diffractogramme des rayons X du mélange de départ est comparé à celui des échantillons de 79Ni16Fe5Mo (% massique) broyé par voie humide pour différentes durées. De plus, dans la même figure sont présentés les diffractogrammes des échantillons broyés et recuits à 350 °C pendant 4 h sous vide. On peut facilement observer un déplacement vers des angles plus petits et un élargissement des pics de Bragg en augmentant le temps de broyage. Ce déplacement des pics de Bragg est causé par la formation de l'alliage et par les contraintes internes de premier ordre qui sont induites par broyage mécanique. Les contraintes internes de premier ordre ont un effet sur le diagramme de diffraction en modifiant les paramètres de maille, elles produisent un déplacement angulaire du pic. L'élargissement des pics de Bragg est dû également à la diminution de la taille des cristallites et aux contraintes de deuxième ordre induites pendant le processus de broyage.

Les diagrammes de rayons X enregistrés pour les échantillons recuits montrent une meilleure définition des pics de diffraction. Notons aussi l'influence du traitement thermique qui peut être observée sur la position des pics de Bragg. En supprimant les contraintes internes de premier ordre et la formation de l'alliage (réaction à l'état solide), la position des pics de diffraction se déplace vers les angles les plus grands. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres 79Ni16Fe5Mo après 6 heures de broyage par voie humide et recuit montrent des pics de diffraction correspondant (la position sur l'abscisse) à l'alliage obtenu par fusion de la même composition.

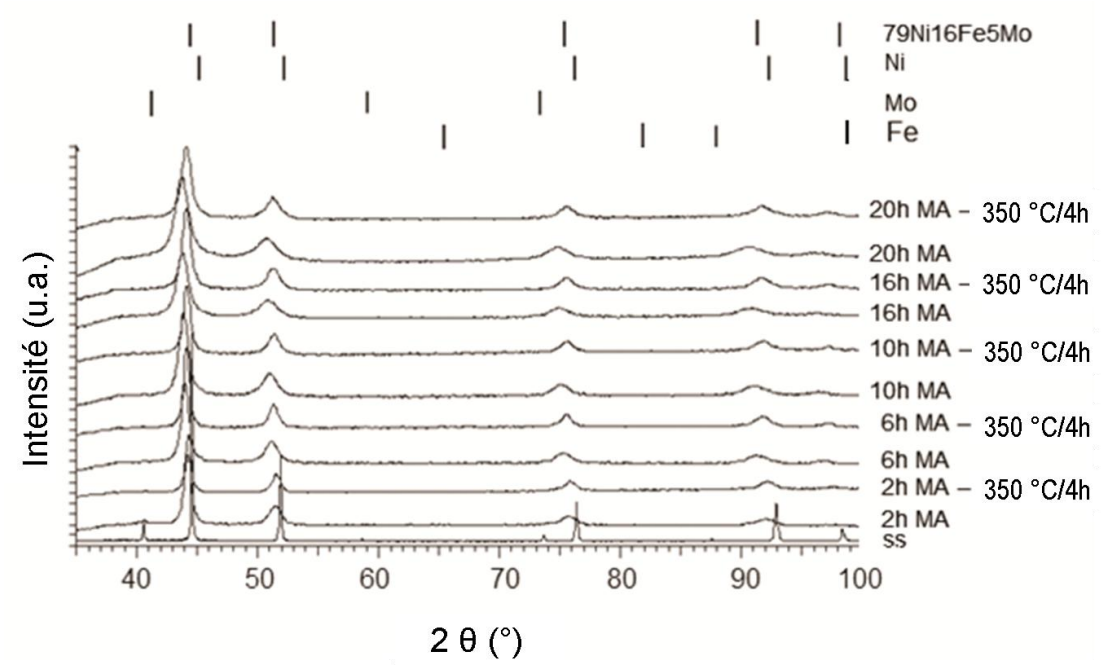


Figure 5.33. *Diffractogrammes de rayons X des poudres broyées mécaniquement par voie humide jusqu'à 2, 6, 10, 16 et 20 heures et broyées mécaniquement par voie humide et suivit d'un recuit à 350 °C pendant 4 heures (λ_1 = 1.5406 Å). Pour bien observer l'effet du broyage sur la structure des poudres, les diffractogrammes ont été décalés verticalement. Le mélange de départ a été indiqué par le sigle ss.*

Dans la figure 5.34, il est remarquable que pour les temps de broyage plus longs que 2 heures, le pic le plus intense du molybdène (110) disparaît. La présence de la réflexion de Bragg (110) du Mo après 2 heures de broyage suggère que de plus longs temps de broyage sont nécessaires en vue d'obtenir l'alliage.

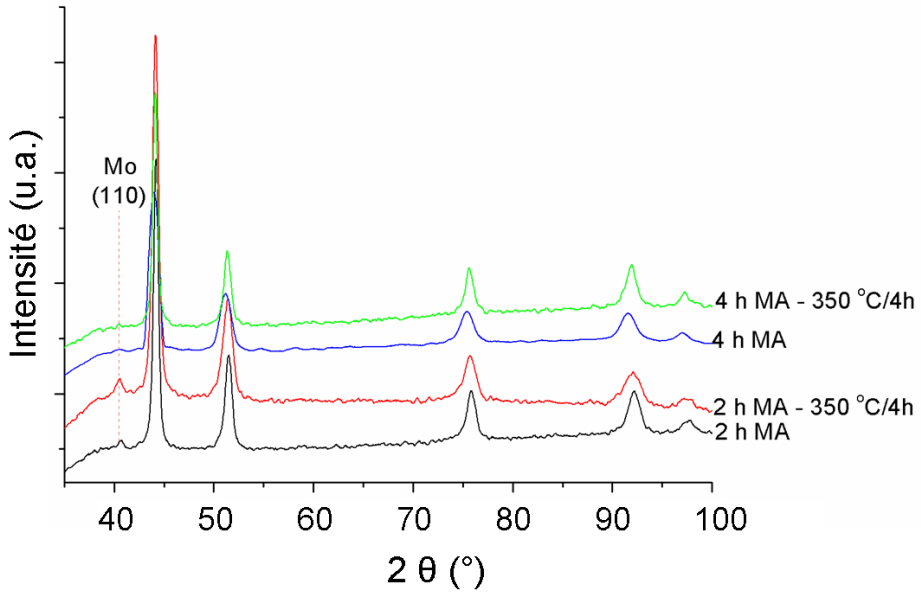


Figure 5.34. *Disparition de la réflexion de Bragg (110) du molybdène avec l'augmentation du temps de broyage et l'effet d'un traitement thermique.*

L'analyse des diffractogrammes de diffraction de rayons X a montré que les poudres 79Ni16Fe5Mo obtenues par broyage mécanique par voie humide sont nanocristallines. La

taille des cristallites calculée à partir de la largeur à demi-hauteur des pics, diminue de 11 nm à 7 nm pour la poudre broyée en milieu humide pendant 6 et 20 heures respectivement. Cela est en bon accord avec la littérature [32 - 36]. La variation de la taille des cristallites avec le temps de broyage pour les poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement par voie humide pendant 20 heures est présentée dans la figure 5.35.

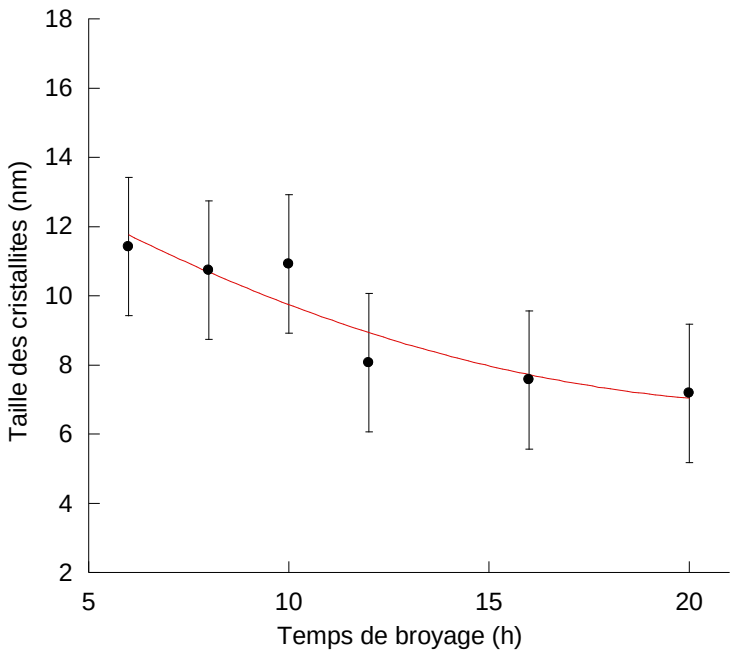


Figure 5.35. *Variation de la taille des grains en fonction du temps de broyage pour les poudres 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement pour 6, 8, 10, 12, 16 et 20 heures en milieu humide en ajoutant 5 ml de benzène après chaque 4 heures de broyage.*

Pour avoir plus d'informations sur la formation et l'évolution de l'alliage avec le temps de broyage, nous avons effectué des expériences de diffraction neutronique. Les diffractogrammes pour les échantillons broyés par voie humide pour 4, 8, 12 et 16 heures sont présentés dans la figure 5.36. Le diffractogramme neutronique enregistré pour l'échantillon de départ est également présenté dans la figure 5.36.

Aucune réflexion de Bragg autre que celles correspondantes à l'alliage 79Ni16Fe5Mo n'est visible. Signalons aussi la disparition des pics du molybdène après 4 heures de broyage disparition qui, discutée à la lumière de la diffraction des rayons X (figure 5.34), est confirmée par la diffraction neutronique. Pour la diffraction des poudres broyées mécaniquement 4 heures, les pics du molybdène ne sont plus visibles. Un élargissement des pics de Bragg est également notable avec l'augmentation du temps de broyage. Cet effet résulte de la diminution de la taille des cristallites ainsi que de l'introduction des contraintes de deuxième ordre.

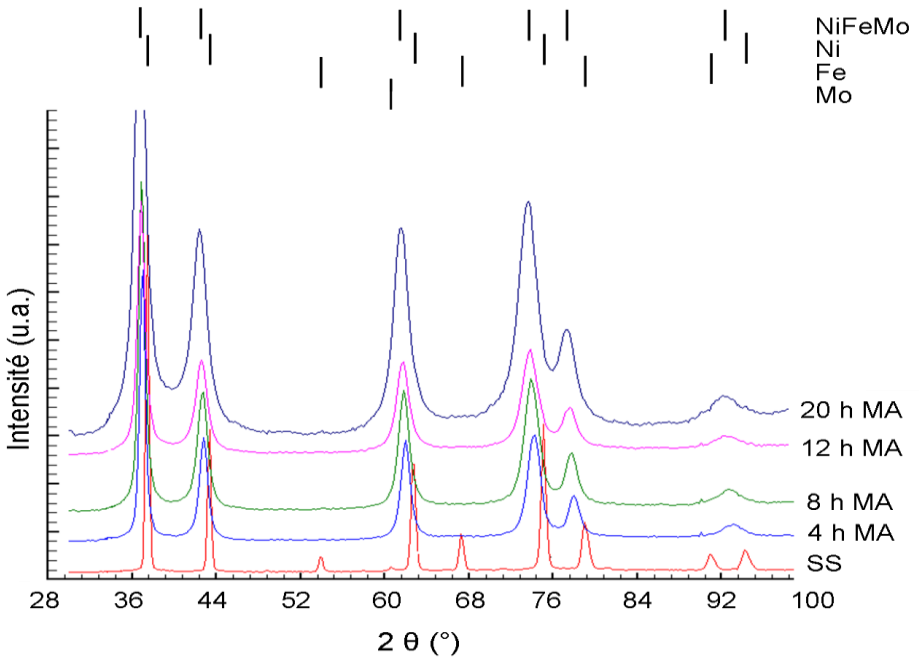


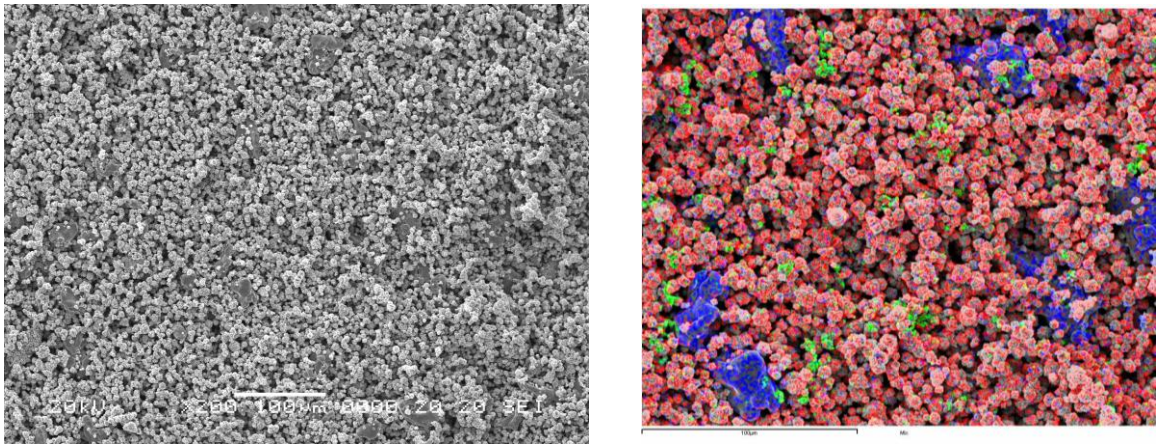
Figure 5.36. *Formation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo par broyage mécanique humide observé par diffraction des neutrons (λ = 1.287 Å) pour les échantillons broyés pendant 4, 8, 12 et 20 heures. Le diffractogramme de la poudre de départ est aussi présenté pour comparaison. Les diffractogrammes ont été décalés verticalement.*

En conclusion, on peut affirmer que l'alliage 79Ni16Fe5Mo a été obtenu par broyage mécanique humide après 6 heures de broyage et qu'il présente une structure nanocristalline avec des taille des cristallites comprises entre 11 nm et 7 nm pour la poudre broyée par voie humide entre 6 et 20 heures.

5.2.2. Caractérisation morphologique et chimique de poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement

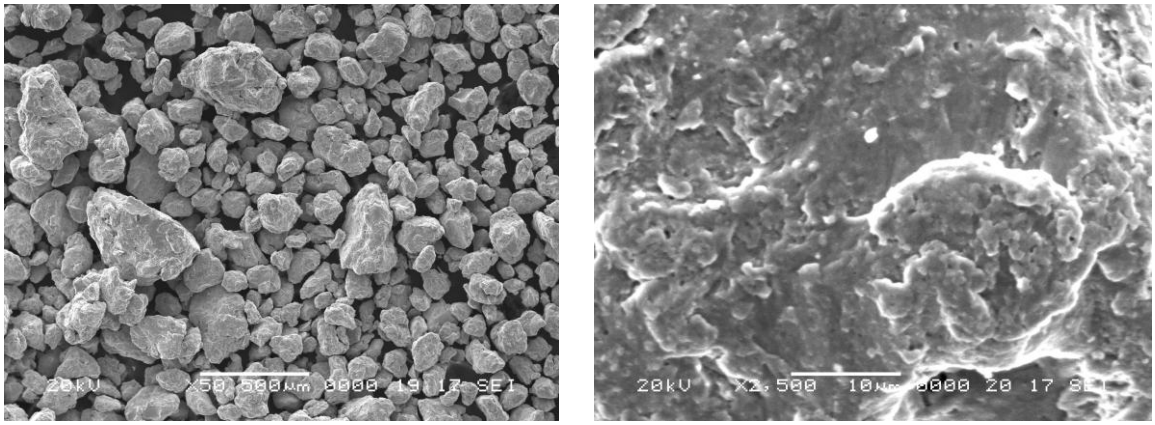
Dans la figure 5.37 est montrée l'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (à un grossissement de 200x) des poudres de 79Ni16Fe5Mo (% massique ; mélange de départ). La morphologie des grains de Ni, Fe et Mo constituant le mélange de départ est montrée dans la figure 5.37 b à un grossissement de 500x. En utilisant la microanalyse X (EDX), nous avons identifié les granulés de Ni, Fe et Mo. Un très bon mélange homogène entre les poudres de Ni, Fe et Mo a été obtenu dans le mélange de départ, ce qui valide la méthode de mélange pratique.

L'image MEB de poudre broyée mécaniquement pendant 4 heures est montrée dans la figure 5.38 a à une magnitude de 50x. Signalons l'existence dans la poudre de particules de grandes tailles, d'environ 500 µm, qui sont probablement issues du processus de soudage à froid entre les particules de Fe, Ni et Mo (comme nous l'avons montrée dans le chapitre concernant les détails expérimentaux). De plus, des particules avec des tailles de l'ordre de 50 à 100 µm ont été observées. En termes de morphologie de la poudre, il est visible que la plupart des particules sont de forme polyédrique avec des coins arrondis (figure 5.38 a) et leur surface est couverte par des formations morphologiques de très petites dimensions (figure 5.38 b).



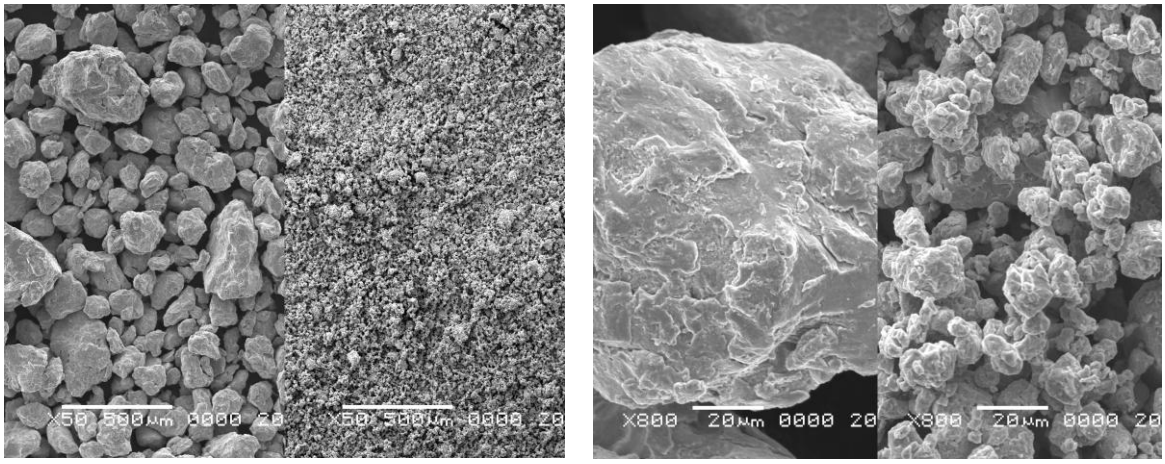
(a) (b)

Figure 5.37. *Image d'ensemble de la poudre 79Ni16Fe5Mo (% massique) à un grossissement de 200x (a) et 500x (b). Sur l'image 36 b sur l'image MEB sont superposées les cartes de distribution des éléments Ni (rouge), Fe (bleu) et Mo (vert).*



(a) (b)

Figure 5.38. *Image MEB en électrons secondaires (agrandissement de 50x) des poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées par voie humide pendant 4 heures (a). Image MEB en électrons secondaires (agrandissement de 2500x) de la surface d'une particule de 79Ni16Fe5Mo broyée pendant 4 heures (b).*



a) b)

Figure 5.39. *Images MEB des poudres de 79Ni16Fe5Mo (% massique) broyées par voie humide pendant 4, ou 20 heures (a - 50x, b - 800x).* ***Dans chaque image double la partie à gauche correspondant à la poudre broyée 4 heures et a droite à la poudre broyée 20 heures.***

Nous avons observé que, en augmentant le temps de broyage, on forme progressivement l'alliage par mécanosynthèse puis on a remarqué que la taille des particules diminue. Ce comportement (la diminution de la taille des particules avec l'augmentation des temps de broyage à cause de l'écrouissage) est similaire à celui des poudres de Ni_3Fe obtenues par mécanosynthèse comme nous l'avons démontré par les analyses granulométriques. Les images d'ensemble des poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement par voie humide pendant 4 et 20 heures sont présentées dans les images 5.39 (a) et 5.39 (b) à un agrandissement de 50x et 800x.

Pour analyser l'homogénéité chimique des particules broyées mécaniquement, nous avons effectué des analyses EDX. La distribution des éléments Ni, Fe et Mo sur la surface d'une particule broyée mécaniquement par voie humide pendant 4 ou 20 heures est présentée sur les figures 5.40 et 5.41.

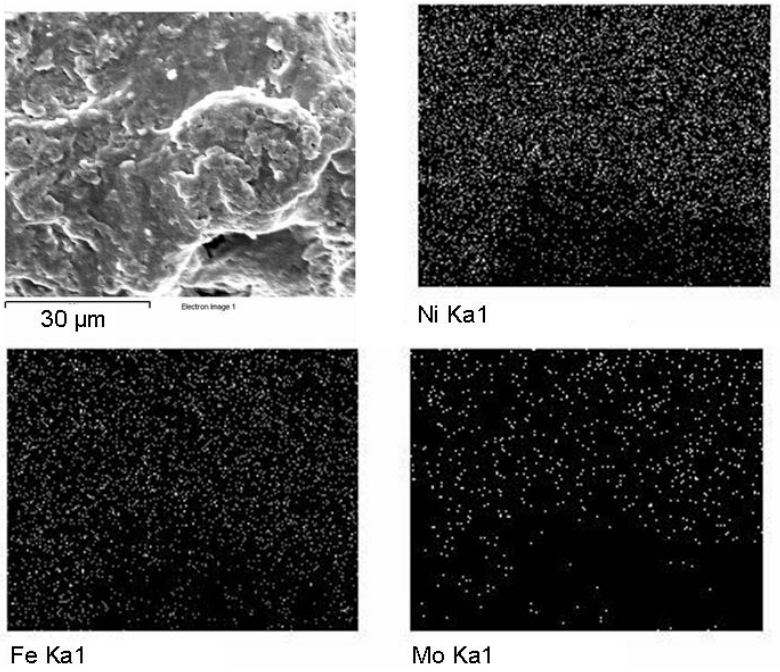


Figure 5.40. *Image MEB (agrandissement de 2500x) d'une particule broyée en milieu humide pendant 4 heures et la distribution des éléments Ni, Fe et Mo sur la surface de cette particule.*

A partir des figures 5.40 et 5.41, nous pouvons conclure que les distributions des éléments Ni, Fe et Mo sur la surface des échantillons broyés pendant 4 ou 20 heures sont uniformes. L'uniformité de la distribution des éléments sur la surface d'une particule broyée 4 heures n'est pas une preuve que l'alliage a été formé par mécanosynthèse, mais nous pouvons affirmer que pendant cette durée un mélange intime des éléments a été obtenu. Il est remarquable que la distribution des éléments sur la surface des particules broyées pour les temps inférieurs à 4 heures n'est pas uniforme. Ce fait est en bon accord avec les diffractions des rayons X présentées dans la figure 5.33, puisque le pic de Bragg de Mo est encore visible pour l'échantillon broyé pendant 2 heures.

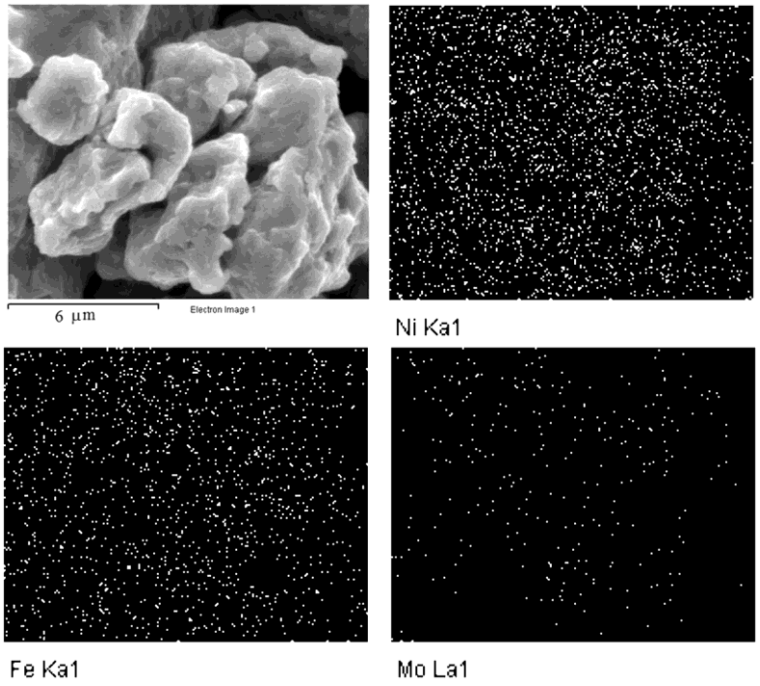


Figure 5.41. *Image MEB (agrandissement de 10000x) d'une particule broyée en milieu humide pendant 20 heures et de la distribution des éléments Ni, Fe et Mo sur la surface de cette particule.*

Nous avons observé dans les analyses EDX une contamination par le fer (approximativement 6 %) pour la poudre broyée mécaniquement pendant 20 heures. Cette contamination n'a pas été observée dans les diffractions de rayons X ou lors de la diffraction neutronique. Cela signifie que le fer n'est pas présent dans la poudre comme élément individuel et qu'il a réagi avec la poudre broyée et s'est incorporé à l'alliage.

5.2.3. Propriétés magnétiques des poudres de 79Ni16Fe5Mo

En plus de la DRX et de la microanalyse EDX, les mesures magnétiques peuvent donner des informations complémentaires sur la formation de l'alliage, l'effet du traitement thermique, etc. Dans la figure 5.42 sont présentées les courbes d'aimantation pour les échantillons broyés par voie humide pour 2, 12 et 20 heures. A titre de comparaison, les valeurs de l'aimantation obtenues pour l'échantillon de départ (ss) et l'alliage obtenu par fusion sont aussi montrées dans la figure 5.42.

Une diminution de l'aimantation spontanée a été observée lorsque le temps de broyage augmente. La diminution de l'aimantation spontanée peut être attribuée à l'influence de deux facteurs:

- l'introduction par broyage du désordre dans la structure de 79Ni16Fe5Mo (défauts anti-site);
- le benzène adsorbé sur la surface de poudre.

Il a été observé que la valeur de l'aimantation spontanée du mélange de départ est supérieure à la valeur de l'aimantation spontanée de l'alliage obtenu par fusion. Dans le cas de l'échantillon de départ, le nickel et le fer sont les seuls éléments magnétiques, ils sont simplement mélangés et ne forment pas un alliage. L'aimantation spontanée du mélange de

départ est la somme des aimantations de Ni et Fe, ce qui n'est pas le cas de l'alliage obtenu par fusion. Selon les résultats de diffraction des rayons X, la formation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo est finalisée après 6 heures de broyage. Après que l'alliage a été obtenu par broyage, de plus en plus de défauts cristallins (possible défauts anti-site) sont introduits dans la structure de l'alliage 79Ni16Fe5Mo [3, 4], résultant probablement en un mélange entre une phase cristalline et une phase amorphe.

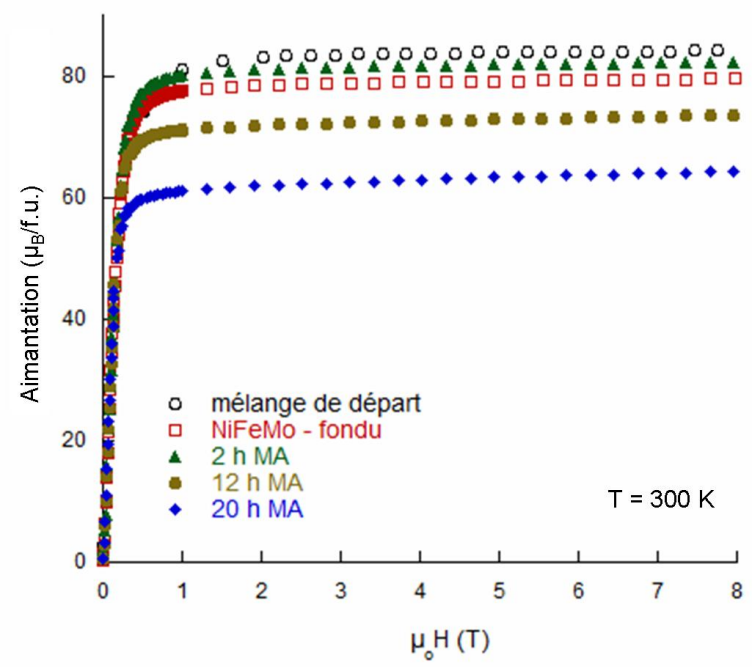


***Figure 5.42**. Influence du temps de broyage sur la valeur de l'aimantation spontanée du Supermalloy (79Ni16Fe5Mo - % massique). Pour comparaison, les courbes d'aimantation obtenues pour le mélange de départ et l'alliage élaboré par fusion sont aussi présentées.*

De plus, il faut considérer l'influence du benzène adsorbé sur la surface des poudres ou piégé à l'intérieur des particules pendant le broyage par voie humide sur la valeur de l'aimantation spontanée. Comme nous l'avons vu dans le cas de la poudre de Ni_3Fe obtenue par broyage mécanique par voie humide, la valeur de l'aimantation spontanée des poudres est influencée (diminuée) aussi à cause de la présence du benzène adsorbé sur la surface des particules. On peut s'attendre au même effet du benzène dans le cas des poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement par voie humide.

L'influence du recuit à 350 °C/4 heures sur les réflexions de Bragg (la structure cristalline) de l'alliage 79Ni16Fe5Mo a été montrée dans les figures 5.32 et 5.33. L'influence du même recuit sur la valeur de l'aimantation spontanée des échantillons broyés pendant 8 et 12 heures est montrée dans la figure 5.43.

Il est notable que le recuit conduit à une augmentation de la valeur de l'aimantation spontanée des poudres. Ce fait peut être expliqué par l'élimination des contraintes internes et la diminution de la densité de défauts cristallines induits pendant le broyage. En comparant la valeur de l'aimantation spontanée des échantillons recuits présentée dans la figure 5.43 avec l'aimantation spontanée obtenue pour l'alliage fondu, il est évident que les aimantations pour les échantillons obtenus par broyage en milieu humide sont légèrement supérieures. Ce fait

peut s'expliquer par la contamination par le fer, à partir des billes et jarres utilisées, contamination qui a été observée lors des analyses EDX. Il est bien connu que si la technique de broyage à sec est utilisée pour produire différents matériaux une couche protective de ces matériaux est formée sur la surface des billes et jarres qui empêche ou diminue la contamination des poudres. Dans le cas de broyage mécanique par voie humide, cette couche de protection est absente ou trop mince et son épaisseur ne pourra pas être suffisante pour empêcher la contamination de poudre [12].

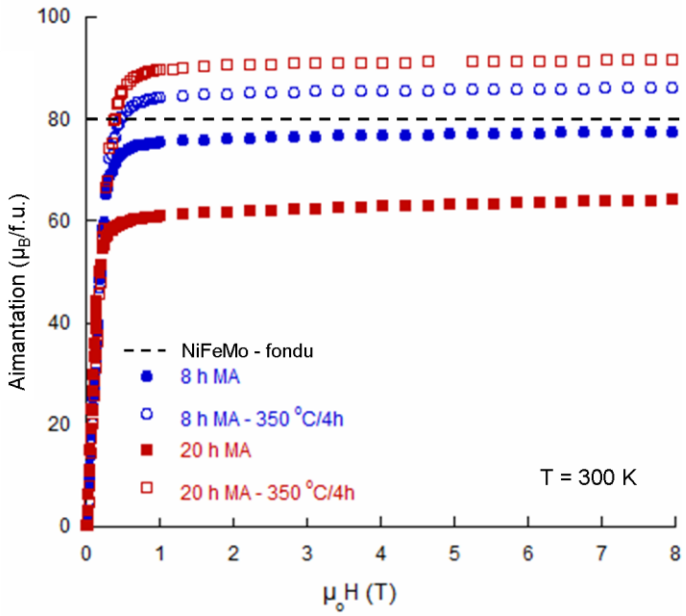


Figure 5.43. *Influence du recuit à 350 °C/4 heures sur la valeur de l'aimantation des poudres de Supermalloy broyées mécaniquement par voie humide pendant 8 et 20 heures.*

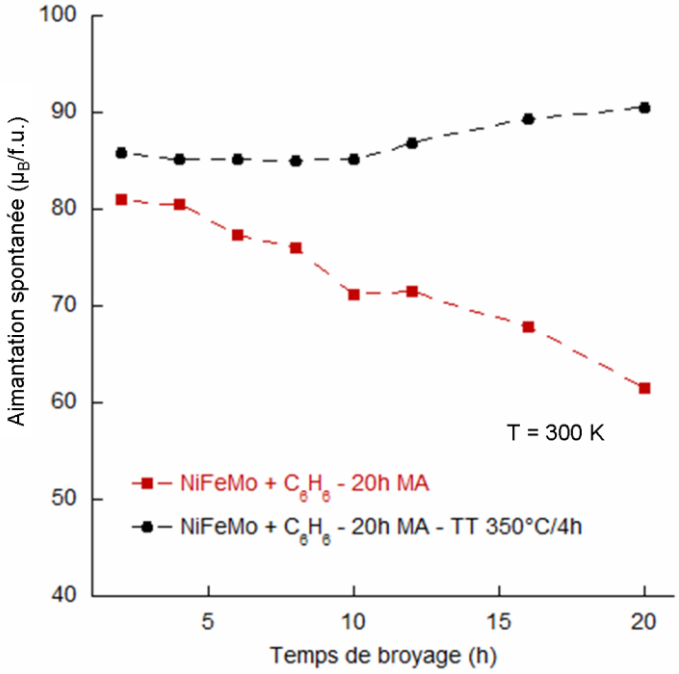


Figure 5.44. *Evolution de l'aimantation spontanée avec le temps de broyage pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide jusqu'à 20 heures et recuits à 350 ° C pendant 4 heures.*

En outre, l'élimination du benzène pendant le recuit a aussi une influence sur la valeur de l'aimantation spontanée (augmentation de l'aimantation).

L'évolution de l'aimantation spontanée en fonction du temps de broyage est présentée dans la figure 5.44 pour les échantillons broyés mécaniquement par voie humide jusqu'à 20 heures et après recuit à 350 ° C pendant 4 heures.

Nous avons observé une diminution continue de l'aimantation spontanée des échantillons avec l'augmentation du temps de broyage. La diminution de l'aimantation a été attribuée à l'introduction par le broyage, de défauts cristallins dans la structure de l'alliage 79Ni16Fe5Mo et aussi par la présence du benzène adsorbé sur la surface des particules ou à l'intérieur des particules. Le recuit diminue la densité de défauts cristallins, conduisant aussi à l'élimination du benzène adsorbé sur la surface des particules ce qui a comme effet une augmentation de l'aimantation spontanée des échantillons.

5.2.4. Investigation de la stabilité thermique des poudres de 79Ni16Fe5Mo

Dans la figure 5.45 sont présentées les courbes DSC des poudres de 79Ni16Fe5Mo broyées mécaniquement par voie humide pendant 4, 8, 12 et 20 heures. La présence d'un pic exothermique pour tous les échantillons peut être remarquée. Il est visible que l'intensité et la surface du pic augmentent avec l'augmentation du temps de broyage.

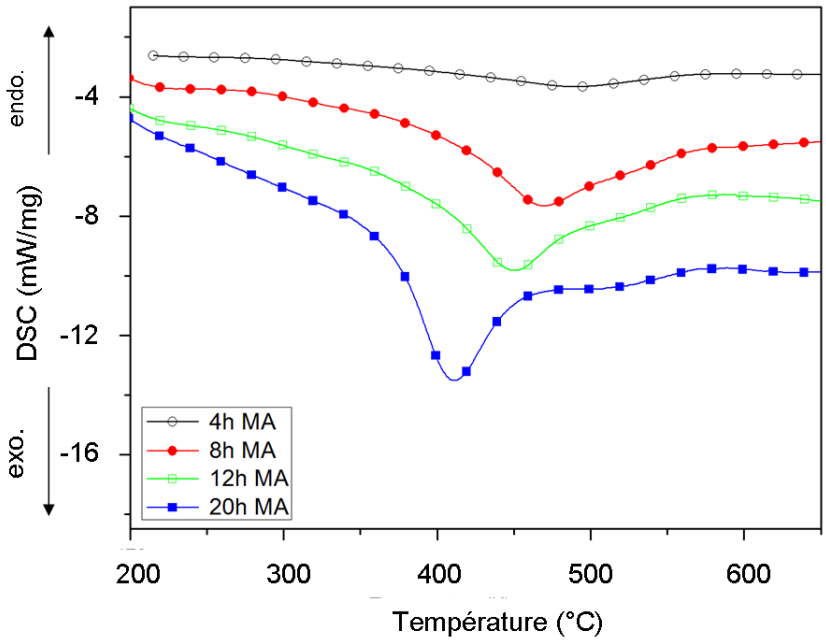


Figure 5.45. *Courbes DSC pour des échantillons 79Ni16Fe5Mo broyés par voie humide dans le benzène pour 4, 8, 12 et 20 heures. Ces courbes ont été enregistrées pendant le chauffage des échantillons jusqu'à 700 °C. Pour plus de clarté, les courbes de DSC ont été décalées verticalement. L'atmosphère utilisée était Ar + 5% H_2 afin d'éviter/limiter l'oxydation des poudres.*

L'augmentation et le déplacement du pic exothermique vers des températures plus basses avec l'augmentation du temps de broyage pourrait s'expliquer par la modification de la taille des particules pendant la mécanosynthèse. On sait que les éléments composants l'alliage 79Ni16Fe5Mo sont catalyseurs pour la décomposition du benzène [28, 29] il est donc

raisonnable de penser que la cause du pic exothermique est la décomposition du benzène adsorbé sur la surface des poudres.

L'augmentation de la surface du pic peut s'expliquer par le fait que la surface des poudres augmente avec le temps de broyage et par conséquent la quantité de benzène adsorbée sur la surface ou à l'intérieur des poudres aussi. Une quantité plus grande de benzène qui se décompose pendant le chauffage produira un effet thermique plus important.

Le déplacement du pic vers des températures plus basses peut signifier que le pouvoir catalytique des poudres augmente avec l'augmentation du temps de broyage. Il est raisonnable d'associer le pouvoir catalytique des poudres avec leur surface spécifique. L'augmentation de la surface spécifique des poudres conduira à l'augmentation du pouvoir catalytique des poudres et donc, au déplacement du pic exothermique vers les basses températures.

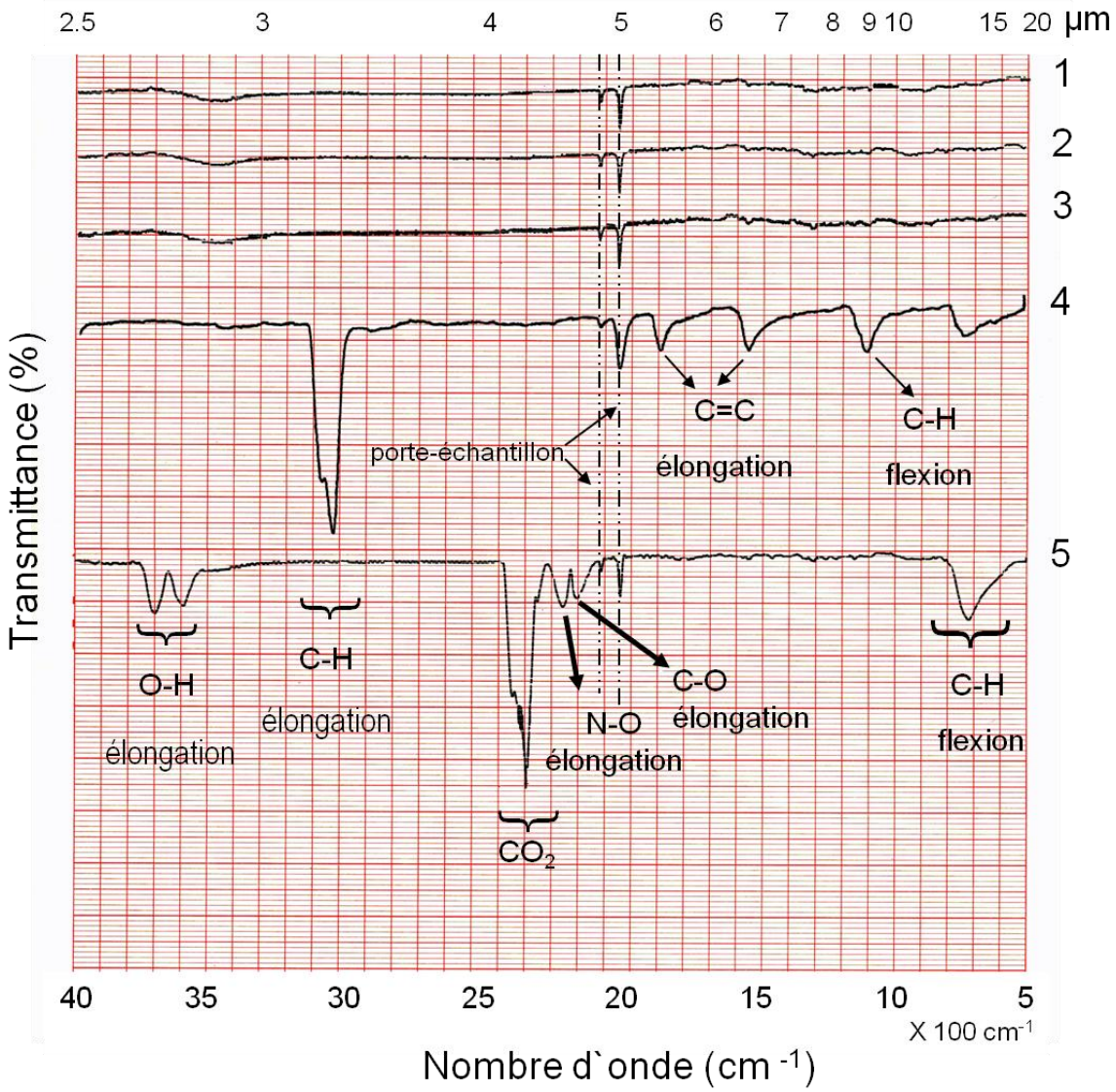


Figure 5.46. *Spectres infrarouge de: 1 - le porte-échantillon vide (cellule à gaz), 2 - 79Ni16Fe5Mo broyé à sec pendant 20 heures, 3 - 79Ni16Fe5Mo broyé humide pendant 20 heures et recuit à 350 °C pendant 4 heures sous vide, 4 - les vapeurs de benzène, 5 - 79Ni16Fe5Mo broyé humide pendant 20 heures. Pour plus de clarté, les spectres ont été décalés verticalement. Tous les spectres présentés dans cette figure, sauf les spectres des vapeurs de benzène, ont été obtenus par chauffage de l'échantillon à environ 400 °C.*

Pour vérifier si le pic exothermique présent dans le courbes DSC des poudres broyées par voie humide correspond à la décomposition du benzène (le même effet que dans le cas de la poudre Ni_3Fe), des mesures en infrarouge ont été réalisées. Les spectres infrarouges des espèces volatiles résultant du chauffage des poudres broyées à sec, broyées par voie humide, broyées par voie humide et recuites à 350 °C pendant 4 heures sont présentés dans la figure 5.46, ainsi que le spectre du benzène.

Le spectre IR obtenu, pour le porte-échantillon vide (un tube en quartz chauffé à 400 °C et la cellule à gaz) est présenté sur la figure 5.46 (courbe numéro 1) et sera considéré comme la référence. Les pics présentés dans ce spectre ne seront pas considérés pour l'interprétation des autres spectres. Le spectre numéro 2 dans la figure 5.46 correspond à la poudre 79Ni16Fe5Mo broyée à sec pendant 20 heures. Aucune bande de vibration complémentaire ne peut être détectée, en dehors de celles correspondantes à la configuration expérimentale (la référence). Le spectre infrarouge de l'échantillon broyé par voie humide et ensuite recuit (noté 3 dans la figure 5.46) est identique avec le spectre IR numéro 1 et 2. Cela nous conduit à supposer que le benzène a été enlevé pendant le recuit des poudres. Le spectre numéro 4 correspond à une petite quantité de benzène vaporisé. Le spectre obtenu est un spectre typique pour le benzène sous forme de vapeurs. Le spectre numéro 5 correspond à la poudre de 79Ni16Fe5Mo broyée par voie humide pendant 20 heures.

Il est visible que, dans le spectre numéro 5, il y a une bande qui correspond à la flexion de la liaison C-H du benzène. Notons aussi la présence de bandes résultant de la décomposition du benzène (CO_2 et CO) qui ne sont pas présentes dans le spectre du benzène gazeuse. Sauf l'absence de la bande de flexion du C-H à 3068 cm^{-1} le spectre IR obtenu pour la poudre de 79Ni16Fe5Mo est identique au spectre IR de la poudre Ni_3Fe broyée par voie humide, et présenté plus haut.

Connaissant la similitude entre le spectre obtenu pour Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo broyés par voie humide, nous avons aussi considéré comme valable dans ce cas de 79Ni16Fe5Mo, la conclusion tirée dans le cas des poudres Ni_3Fe c'est à dire la décomposition du benzène sur la surface de la poudre.

5.3. L'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo

5.3.1. Formation de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo par mécanosynthèse

L'évolution des diffractogrammes avec les conditions de synthèse (temps de broyage et recuit) est présentée dans la figure 5.47, afin d'illustrer la formation des alliages induits par le broyage en milieu humide et le recuit. Le diffractogramme correspondant à l'échantillon de départ est comparé avec les diffractogrammes obtenus pour les échantillons broyés pour différents temps et pour les échantillons broyés et recuits à 350 °C/4h. La présence de la réflexion de Bragg (110) de Mo après 2 heures de broyage suggère que de plus longs temps de broyage sont nécessaires en vue d'obtenir l'alliage.

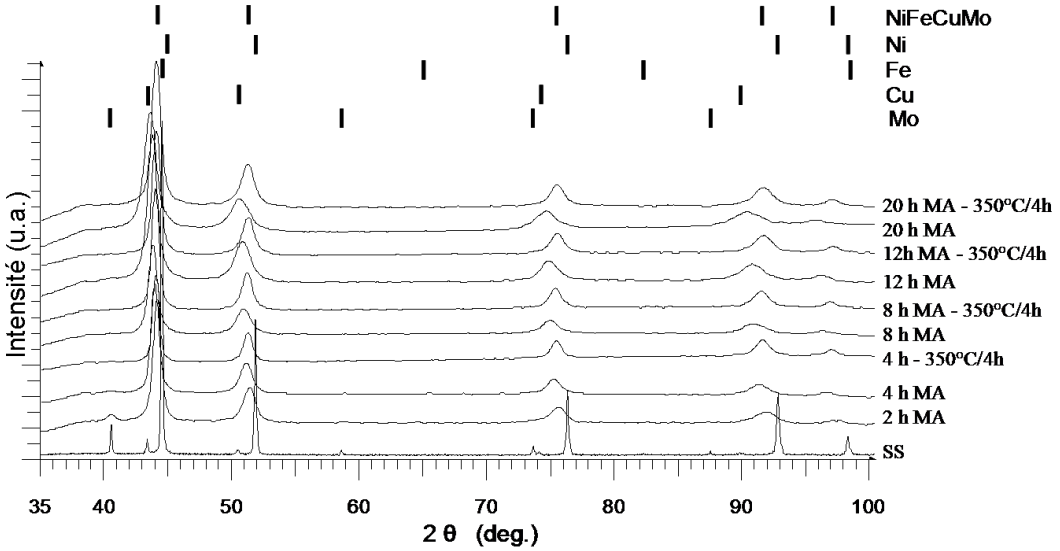


Figure 5.47. *Diffraction des rayons X des échantillons, broyés pour 2, 4, 8, 12 et 20 h et des mêmes échantillons broyés et recuits à 350 ° C pendant 4 h. L'échantillon de départ est noté ss. Pour plus de carté, les spectres ont été décalés verticalement. La position des pics de Bragg est indiquée au-dessus de la figure pour chaque phase.*

Après 4 h de broyage mécanique humide, il est facile d'observer la disparition de tous les pics correspondant aux éléments Fe, Mo et Cu. Cela montre la formation progressive de l'alliage par broyage mécanique, puisque les réflexions de Bragg présentes dans les diffractogrammes sont proches de celles correspondant à l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo (% massique) fondu. De plus, un déplacement vers les petits angles et l'élargissement des pics de Bragg de Ni sont observés après 2 heures de broyage. Ce déplacement est dû aux contraintes du premier ordre et à la formation de l'alliage par la mécanosynthèse. La diminution de la taille des cristallites et les contraintes de deuxième ordre induites par le broyage, conduisent à un élargissement significatif des pics de diffraction.

Le traitement thermique à 350 °C pendant 4 h effectué sur les poudres induit les effets suivants:

(i) une meilleure définition des pics de diffraction, en conséquence de la suppression des contraintes internes du deuxième ordre ;

(ii) le déplacement des pics vers les plus grands angles est essentiellement l'effet de l'élimination des contraintes de première ordre ainsi que résultant de la formation de l'alliage par réaction à l'état solide.

Le diffractogramme obtenu sur les poudres 77Ni14Fe5Cu4Mo après 4 heures de broyage mécanique et un recuit montrent que la position des pics de diffraction correspond à la position des pics de l'alliage fondu de la même composition. Nous pouvons conclure que l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo est principalement formé après 4 heures de broyage mécanique en milieu humide, suivies par un recuit à 350 °C pour 4 heures. Dans les études précédentes sur la formation de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo par broyage mécanique à sec, nous avons signalé la formation complète de l'alliage après 8 heures de broyage et recuit [37]. Nous devons conclure que les conditions utilisées ici (le broyeur et le broyage mécanique par voie humide) sont plus efficaces pour obtenir l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo que les conditions expérimentales utilisées antérieurement.

La taille moyenne des cristallites calculée avec la relation de Scherrer à partir de la diffraction des rayons X sur les poudres recuites a conduit à des valeurs allant de 14 nm à 9 nm pour 4 et 20 heures de broyage suivies de recuit. L'évolution de la taille des cristallites est présentée dans la figure 5.48.

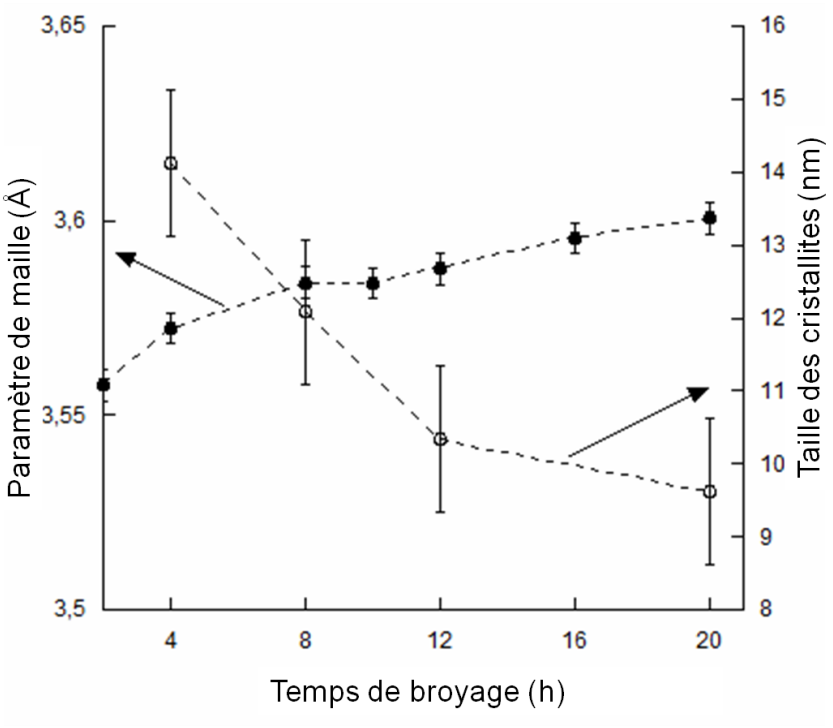


Figure 5.48. *Évolution de la taille des cristallites et du paramètre de maille en fonction du temps de broyage pour les échantillons de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyés et recuits à 350 °C pendant 4 heures.*

La variation des paramètres de maille pour les échantillons broyés pour différents temps de broyage est aussi représentée dans la figure 5.48. Notre étude montre une augmentation continue du paramètre de maille à partir d'environ 3,558 Å pour l'échantillon broyé pendant 2 heures à ~ 3,601 Å pour l'échantillon broyé pendant 20 heures. L'extension du paramètre de maille peut être expliquée par la formation progressive de l'alliage par la mécanosynthèse. En effet, en considérant les rayons atomiques des éléments Ni (1,246 Å), Fe (1,274 Å), Cu (1,278 Å) et Mo (1,400 Å) [38] lorsque Ni et Fe sont substitués par Mo et Cu dans la structure cristalline, une augmentation du paramètre de maille doit être attendue. De plus, il faut considérer que les valeurs des paramètres de maille sont influencées par les contraintes internes du premier ordre pendant la mécanosynthèse.

Les diffractogrammes des neutrons obtenus sur l'échantillon de départ et sur les poudres de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyées mécaniquement par voie humide pendant 4, 8, 12 et 20 heures sont présentés dans la figure 5.49.

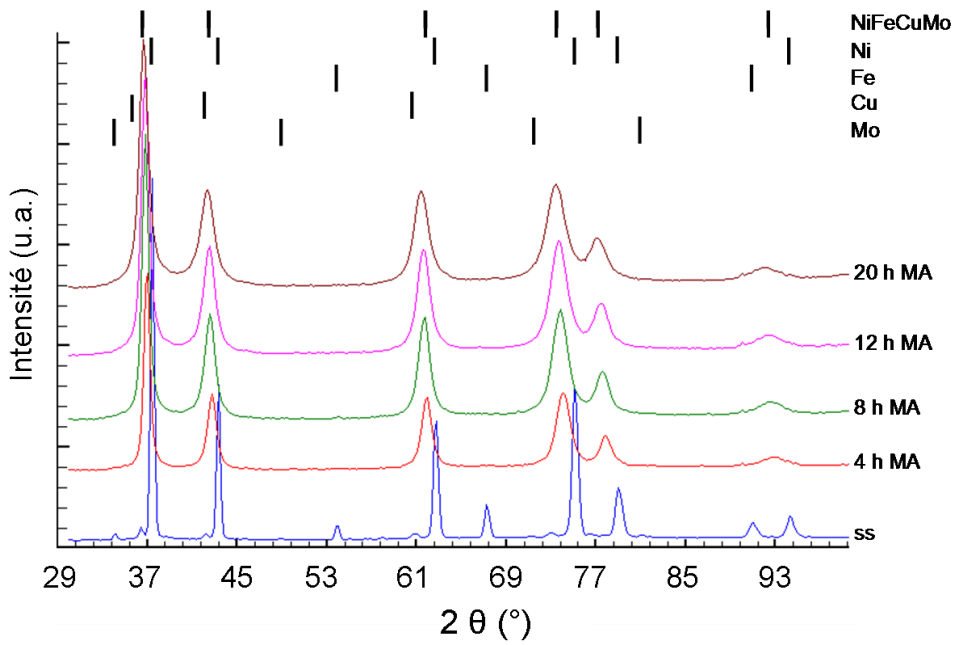


***Figure 5.49**. Diffractogrammes neutroniques des poudres de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyées mécaniquement pendant 4, 8, 12 et 20 heures. Pour comparaison, le diagramme obtenu sur le mélange de départ est aussi présenté. Pour plus de clarté, les diagrammes ont été décalés verticalement. (λ = 1,287 Å)*

Dans la figure 5.49, il est facile d'observer la disparition de tous les pics correspondant aux éléments Fe, Mo et Cu après 4 h de broyage mécanique par voie humide, même si la sensibilité de la diffraction neutronique est plus grande que celle de la diffraction des rayons X. L'absence des pics de Bragg des éléments Fe, Cu et Mo après 4 heures de broyage ainsi que la position des pics (correspondent à la position de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo) confirment la conclusion tirée à partir de l'analyse de diffraction des rayons X concernant la formation d'alliage après 4 heures de broyage.

Sur les diffractogrammes neutroniques des échantillons broyés pendant 8, 12 et 20 heures, l'effet des contraintes induites par le broyage est visible. Un petit déplacement vers les plus petits angles est observée à cause des contraintes internes du premier ordre ainsi qu'un élargissement des réflexions de Bragg à cause de la diminution de la taille des cristallites et les contraintes internes du deuxième ordre induites par le broyage.

5.3.2. Morphologie de poudres 77Ni14Fe5Cu4Mo broyées mécaniquement

Dans la figure 5.50 sont présentées les images MEB des poudres de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyées mécaniquement par voie humide pendant 4, 8 et 20 heures. Les images ont été faites en utilisant les électrons secondaires et un agrandissement de 50x pour les échantillons broyés 4 et 20 heures et à 40x pour l'échantillon broyé 8 heures.

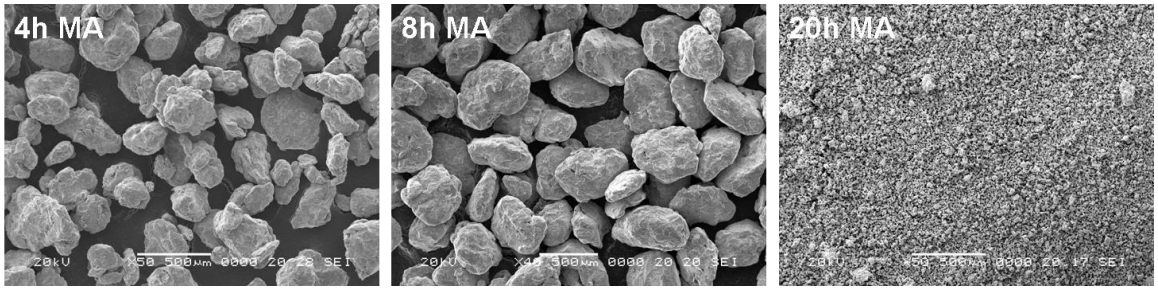


Figure 5.50. *Images MEB de la poudre de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyée pour 4, 8 et 20 heures à un agrandissement de 50x.*

La diminution de la taille des particules avec l'augmentation du temps de broyage peut être observée. De plus, pour des temps de broyage plus longs (8 heures), des particules avec des coins arrondis peuvent être observées. Les deux causes qui conduisent à la diminution de la taille des particules sont, d'un part, les contraintes induites dans le matériau par le broyage et qui réduisent la plasticité du matériau et, d'autre part, la présence du benzène sur la surface des particules qui empêche les processus de soudage à froid.

L'image de la poudre broyée mécaniquement en milieu humide à un agrandissement de 2500x est présentée dans la figure 5.51. Il est remarquable que la poudre est composée par des particules dont la taille est de quelques dizaines de micromètres (10 – 40 μm). Ce fait est confirmé par l'analyse de la distribution granulométrique (figure 5.53) qui montre que pour cette poudre le D_{50} (le diamètre médian) est autour de 20 μm.

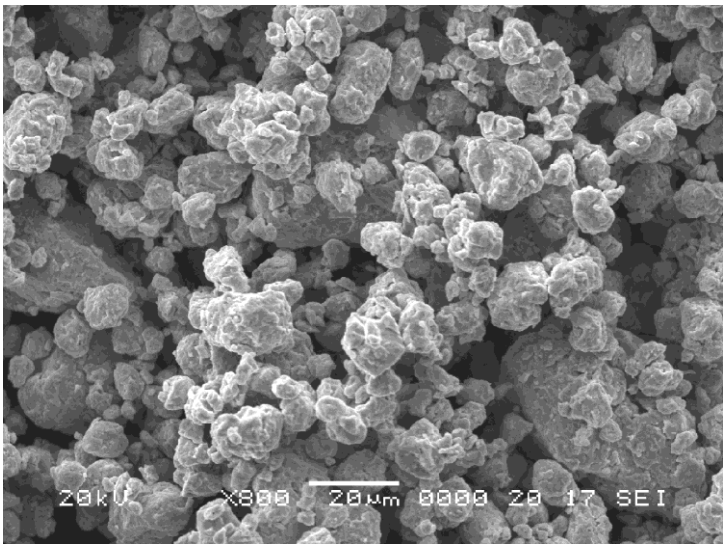


Figure 5.51 *Image MEB de la poudre broyée mécaniquement en milieu humide à un agrandissement de 2500*

La microanalyse aux rayons X effectuée sur la surface d'une particule broyée mécaniquement pendant 20 heures montre que, dans les limites des erreurs expérimentales, la distribution des éléments sur la surface de la particule est très homogène (figure 5.52).

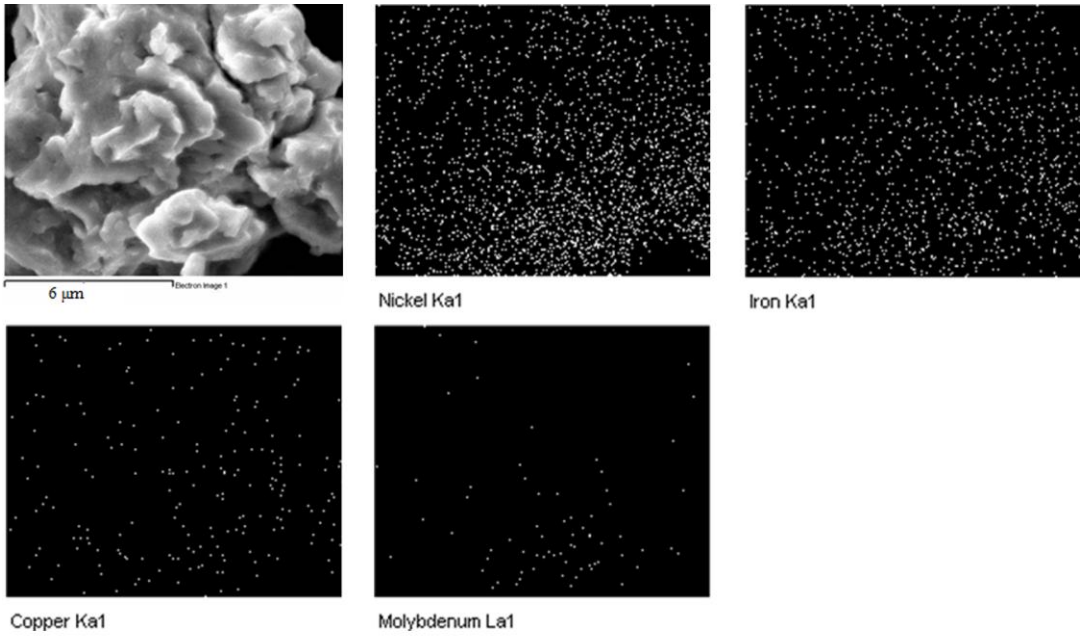


Figure 5.52 *Image MEB (agrandissement de 10000x) d'une particule de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyée par voie humide pendant 20 heures et distribution des éléments Ni, Fe, Cu et Mo sur la surface de cette particule.*

Aucune agglomération de l'un des éléments n'a été mise en évidence par l'analyse EDX. Ce fait est vrai pour des temps de broyage égaux ou supérieurs à 4 heures et il est confirmé par les analyses de diffraction des rayons X. En outre, les concentrations de chacun des éléments Ni, Fe, Cu et Mo déterminés à partir de la spectroscopie de rayons X (EDX) sont identiques à la composition de l'échantillon de départ.

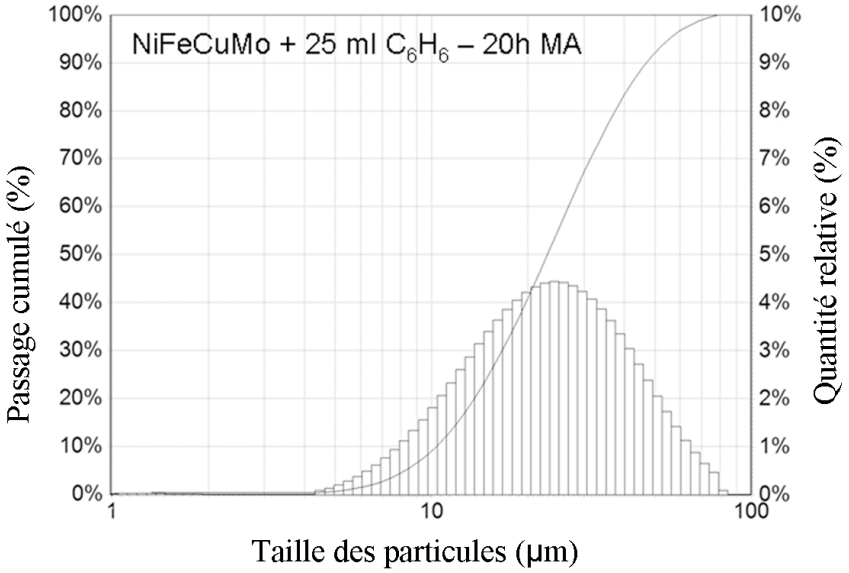


Figure 5.53. *Distribution granulométrique des poudres broyées mécaniquement pendant 20 heures. 5 ml de benzène ont été ajoutés au début du broyage et après chaque 4 heures de broyage.*

5.3.3. Propriétés magnétiques de la poudre de 77Ni14Fe5Cu4Mo

L'influence de la formation de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo et les conditions de la synthèse tels que le temps de broyage et le recuit sur les propriétés magnétiques des poudres ont également été étudiées (figures 5.54 et 5.55). Les courbes d'aimantation typiques des échantillons broyés et fondu sont données dans la figure 5.54. Les courbes d'aimantation des poudres broyées pendant 8 et 12 h et recuites à 350 ° C/4 h sont présentées dans la figure 5.55. Les aimantations spontanées de l'échantillon de départ et de l'échantillon fondu sont également tracées pour la comparaison.

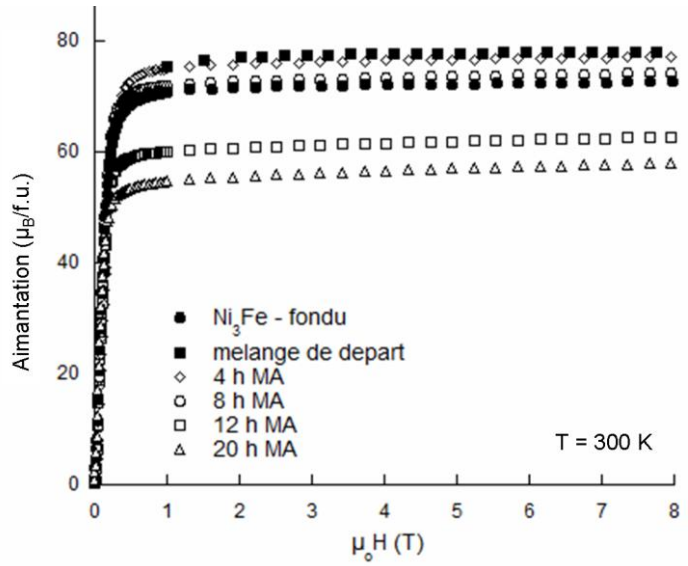


Figure 5.54 *Influence du broyage sur l'aimantation spontanée des échantillons broyés mécaniquement par voie humide pendant 4, 8, 12 et 20 heures. Pour comparaison, les aimantations spontanées du mélange de départ et de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo obtenu par fusion sont aussi présentées.*

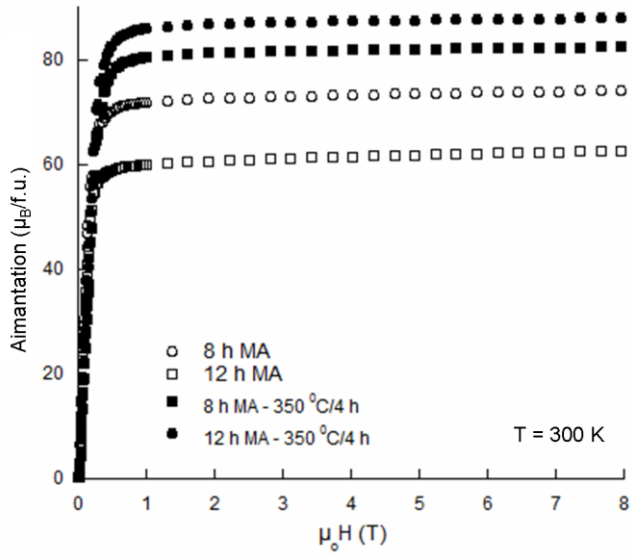


Figure 5.55 *Influence du broyage et recuit sur l'aimantation spontanée des échantillons broyés mécaniquement par voie humide pendant 8 et 12 heures. Pour comparaison, les aimantations spontanées du mélange de départ et de l'alliage 77Ni14Fe5Cu4Mo obtenu par fusion sont aussi présentées*

La diminution de l'aimantation spontanée avec l'augmentation du temps de broyage peut être attribuée aux phénomènes suivants :

- la formation de l'alliage ; comme on peut le voir dans la figure 5.54 l'aimantation spontanée de l'échantillon de départ est plus grande que l'aimantation spontanée des échantillons broyés ainsi la formation de l'alliage sera accompagnée d'une réduction de la valeur de l'aimantation spontanée.
- l'augmentation de la densité des défauts introduits par broyage ; en particulier les défauts anti-site [3, 4]. Comme nous l'avons conclu à partir des diffractions de rayons X, l'alliage est principalement formé après 4 heures de broyage et traitement thermique à 350 °C pendant 4 heures. Après cette période, la densité de défauts augmente, ce qui conduira probablement à l'augmentation des paires Fe-Fe (voisins) au détriment des paires Fe-Ni. Il est bien connu que le moment magnétique de l'atome de Fe est amplifié si elle a comme voisin l'atome de Ni [21]. Par conséquent, si le nombre des voisins de type Fe-Fe augmente, on peut s'attendre à la diminution de l'aimantation spontanée du matériau.
- la présence d'une couche de benzène sur la surface des particules ou même la présence du benzène à l'intérieur des particules.

Cette dernière hypothèse a été confirmée par les mesures DSC. La présence d'un pic exothermique pour tous les échantillons broyés par voie humide peut être observée dans la figure 5.56. Ce pic a été attribué à l'élimination du benzène adsorbé sur la surface de poudres. L'élimination du benzène résulte de l'activation thermique et du comportement catalytique de Ni, Fe et Mo sur la décomposition du benzène [28, 29].

En ce qui concerne les pics exothermiques présentés dans la figure 5.56 on peut observer (1) que leur surface augmente (d'un facteur 4), (2) un déplacement vers des températures plus basses est observée lorsque le temps de broyage augmente (de 495 °C à 431 °C pour une durée de broyage de 4 et 20 heures respectivement. L'augmentation de la surface des pics DSC est liée à l'augmentation de la quantité de benzène adsorbé sur la surface et à l'intérieur des particules. La quantité de benzène adsorbé augmente avec l'augmentation du temps de broyage, à la suite de l'augmentation de la surface spécifique des particules. En outre, le pouvoir catalytique des poudres augmente avec l'augmentation de leur surface ce qui conduit à l'évolution des pics vers des températures plus basses.

En considérant que chaque particule peut être recouverte d'une mince couche de benzène et qu'elle peut également contenir à l'intérieur des traces de benzène (résultant des procédés de fragmentation et de soudage), il est juste de supposer qu'une erreur croissante est faite dans l'étape de la détermination du poids de l'échantillon (masse magnétique). En conséquence l'aimantation par unité de masse est évidemment réduite par rapport à l'alliage obtenu classiquement par fusion en raison de la présence du benzène à la surface et à l'intérieur des particules. Nous avons estimé une erreur dans la valeur de l'aimantation spontanée de l'ordre de 2 - 5% à cause de la présence du benzène. Il est intéressant de noter que, comme le montre les figures 5.55 et 5.57, le traitement thermique induit une augmentation significative de l'aimantation des échantillons. L'évolution de l'aimantation spontanée avec la durée de broyage pour les échantillons broyés par voie humide jusqu'à 20 heures et, éventuellement, recuits est présentée dans la figure 5.57.

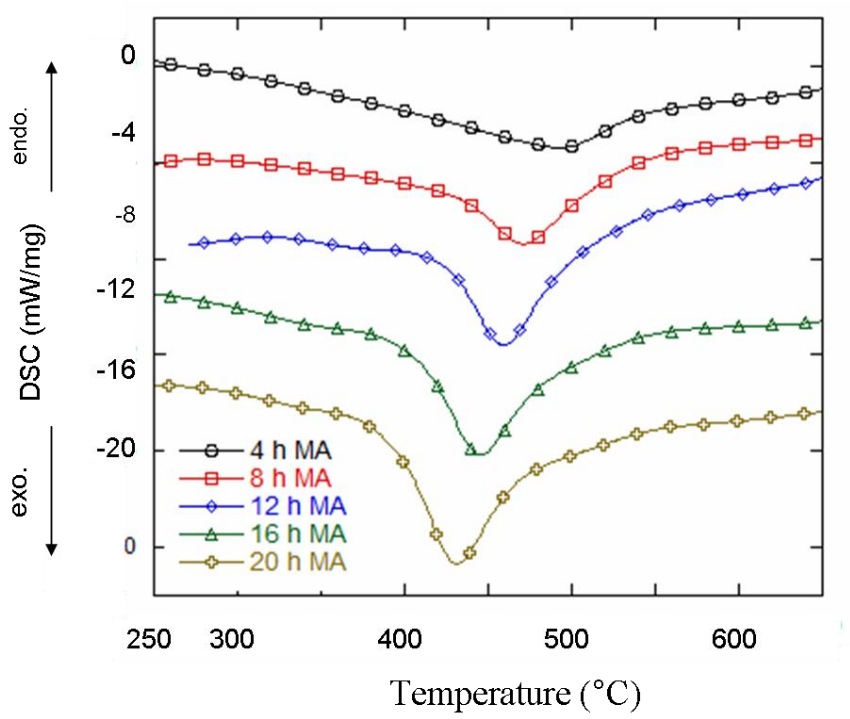


Figure 5.56 *Courbes DSC pour des échantillons 77Ni14Fe5Cu4Mo broyés par voie humide dans le benzène pour 4, 8, 12, 16 et 20 heures enregistrés pendant le chauffage des échantillons jusqu'à 700 °C. Pour plus de clarté, les courbes de DSC ont été décalées verticalement. L'atmosphère utilisée en DSC était Ar + 5% H_2 afin d'éviter / limiter l'oxydation des poudres.*

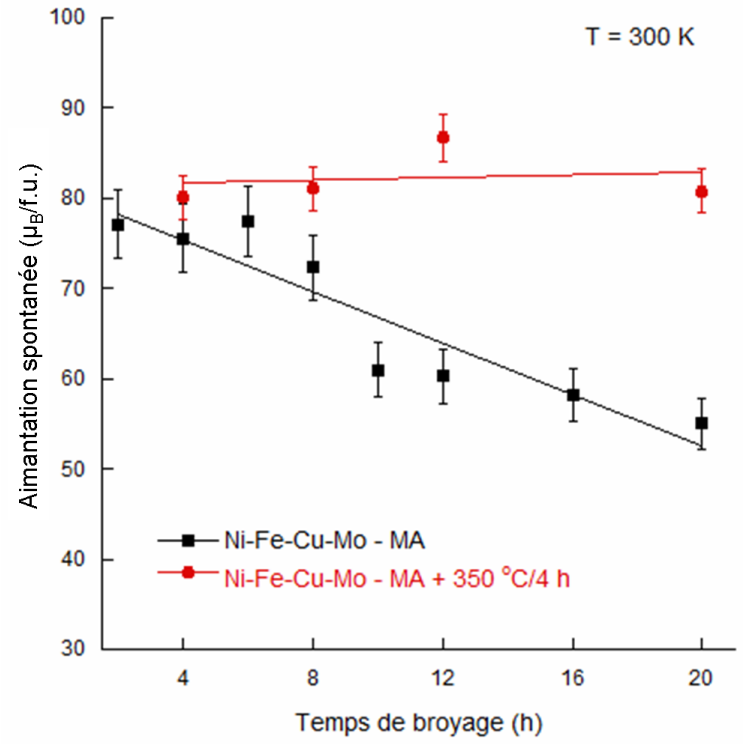


Figure 5.57. *Evolution de l'aimantation spontanée des échantillons de 77Ni14Fe5Cu4Mo broyés pendant différents intervalles de temps puis recuits à 350 °C pendant 4 heures*

Le recuit à 350 °C pendant 4 heures conduit à l'augmentation de l'aimantation spontanée des échantillons. Les deux principales raisons de cette évolution de l'aimantation peuvent être: (i) l'élimination des défauts qui ont été introduits au cours de broyage et (ii) l'élimination du benzène adsorbé sur la surface ou à l'intérieur des particules. Ainsi, la valeur de l'aimantation spontanée pour les échantillons recuits est supérieure à la valeur de l'aimantation spontanée de l'alliage fondu. Cela peut s'expliquer par la contamination de l'alliage obtenu par broyage mécanique avec le fer provenant de la jarre et les billes. Il est intéressant de mentionner qu'aucune contamination n'a pas été constatée par diffraction des rayons X ou par diffraction des neutrons.

5.4. Synthèse des résultats

- Le composé intermétallique Ni_3Fe a été obtenu sous forme de poudres par broyage mécanique à sec et par voie humide à partir des poudres des éléments nickel et fer. De plus les alliages 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo ont été obtenus par broyage mécanique par voie humide. Dans le cas de poudres obtenues par broyage par voie humide, le benzène a été utilisé comme PCA pour diminuer l'intensité du processus de soudage à froid pendant le broyage.
- Différents temps de broyage ont été essayés à partir de 30 minutes jusqu'à 40 heures dans le cas des poudres de Ni_3Fe obtenues par broyage par voie humide et jusqu'à 20 heures dans le cas de poudres de Ni_3Fe obtenues par broyage à sec. De plus, des traitements thermiques à 350 °C pendant 4 heures sous vide ont été effectués pour diminuer les contraintes induites pendant la mécanosynthèse et pour accélérer la formation du composé par réaction à l'état solide.
- La formation du composé intermétallique a été étudiée par diffraction de rayons X et par diffraction neutronique. L'analyse des diffractogrammes de rayons X et neutroniques a montré que la formation du composé est finalisée après 2 heures de broyage mécanique à sec ou par voie humide suivies d'un recuit à 350 °C pour 4 heures. La taille des cristallites calculées à partir de la diffraction des rayons X diminue avec le temps de broyage de 23 nm à 12 nm pour 4 et 40 h de broyage respectivement, valeurs qui sont comparables avec les valeurs rapportées dans la littérature.
- Les images de microscopie électronique à balayage ont montré que, pour les premières 30 minutes de broyage humide, les particules sont en effet une agglomération de petites particules aplaties. Pour les temps plus longs de broyage, les particules sont de forme polyédrique ayant les coins arrondis. La distribution des éléments nickel et fer sur la surface d'une particule broyée par voie humide pendant 30 minutes a montré une inhomogénéité de répartition des éléments, par contre, après 1 heure de broyage, la distribution des éléments sur la surface des poudres est homogène.
- L'analyse chimique effectuée sur la surface des poudres (EDX) a montré une contamination des poudres avec le fer provenant des billes et jarres (fabriquées en l'acier). La contamination est plus importante dans le cas des poudres broyées à sec.
- En analysant les distributions granulométriques des poudres broyées par voie humide pour différents temps de broyage, nous avons observé que la taille des particules

diminue continûment avec l'augmentation du temps de broyage. De plus, les résultats obtenus ont conduit à la conclusion que, par un choix judicieux de la quantité de benzène, la taille des particules obtenues par broyage humide peut être contrôlée.

- Les mesures d'aimantation ont montré une augmentation de l'aimantation spontanée des poudres pour la période dans laquelle le composé est formé par broyage mécanique à sec ou par voie humide. Pour les temps plus longs de broyage (< 4 heures), une diminution continue de l'aimantation spontanée a été observée et attribuée aux défauts anti-sites ainsi qu'à la présence d'une couche de benzène sur la surface des particules (matériaux non magnétiques). Le recuit à 350 °C pendant 4 heures diminue la densité de défauts et élimine le benzène adsorbé sur la surface des particules. Une augmentation de l'aimantation des échantillons à une valeur comparable avec l'aimantation de l'échantillon obtenu par fusion a été obtenue après traitement thermique des alliages broyés.
- En utilisant la technique d'analyse calorimétrique différentielle, nous avons identifié la température de recristallisation et la température de Curie des échantillons broyés à sec et par voie humide. De plus, les analyses DSC ont montré la présence d'un pic exothermique pour tous les échantillons obtenus par broyage mécanique par voie humide alors que ce pic est absent pour les échantillons obtenus par broyage à sec ou pour ceux broyés par voie humide et recuits. Ce pic exothermique a été lié à la présence du benzène sur la surface des poudres broyées par voie humide.
- La présence du benzène sur la surface des particules a été montrée par une combinaison de techniques d'analyse : analyse calorimétrique différentielle, spectrométrie en infrarouge, spectrométrie de masse et thermogravimétrie. La présence des bandes d'absorption du C-H ainsi que celles correspondant à OH, CO_2, CO dans les gaz libérés pendant le chauffage des poudres est la preuve de la présence et de la décomposition du benzène sur la surface des poudres. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse de spectrométrie de masse où des fragments de CO_2 et C ont été détectés comme les principaux produits résultant de la décomposition du benzène. Notons également que la présence de H_2O et NO_2 a été détectée lors du chauffage de l'échantillon. Il est remarquable que ces fragments ont été détectés par SM environ à la température à laquelle le pic exothermique a été observé dans l'analyse DSC.

- *A ce stade de l'étude, nous pouvons définir des conditions optimales de synthèse des poudres Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo nanocristallines dans le cas de broyage par voie humide avec un broyeur de type Pulverizette 4 :*
- *En utilisant les vitesses suivantes : 400 tpm pour le plateau et - 800 tpm pour les jarres et en ajoutant 5 ml de benzène après chaque 4 heures de broyage (pendant 20 heures) des poudres de taille médiane de 11 µm sont obtenues. Ainsi en utilisant le même rapport des vitesses mais en ajoutant une quantité totale de 5 ou 3 ml de benzène, des poudres ayant un diamètre médian d'environ 35 et 90 µm respectivement sont obtenues.*
- *Un recuit à 350 °C pendant 4 heures sous vide diminue la densité de défauts et élimine le benzène adsorbé sur la surface des particules.*
- *Ce protocole expérimental permet l'obtention de poudre constituée de nanocristallites de taille typique de 10 nm.*
- *Ainsi un recuit à 600 °C pendant 30 minutes sous vide induit une recristallisation incipiente, conduisant à des poudres dont la taille des cristallites est d'environ 30 nm.*

Références

[1] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, *Order – disorder studies and magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe alloy,* Materials Science and Engineerig A304 – 306 (2001) 408-412

[2] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhay, N. Ponpandian, *Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni_3Fe,* Nanostructured Materials 12 (1999) 951-954

[3] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, *Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying,* Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 34-40

[4] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, *Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing,* Journal of Alloys and Compounds 361 (2003) 144-152

[5] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder,J. M. Sprauel, *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X,* Ecole nationale supérieure d'arts et metiers, publication scientifiques et techniques, vol. 22, 1982

[6] I. Chicinas¸ V. Pop, O. Isnard, *Magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying,* Journal of Magnnetism and Magnetic Materials, 242–245 (2002) 885-887,

[7] Z. Spârchez, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, *Mechanical alloying of Ni_3Fe in presence of Ni_3Fe nanocrystalline germs,* Journal of Alloys and Compounds, 434 (2007) 485-488

[8] J.-P. Lauriat,
Complémentarité des rayons X et des neutrons,
Journaux de Physique IV France, 103 (2003) 67-100

[9] I. Lucks, P. Lamparter, E. J. Mittemeijer,
Uptace of Iron, Oxygen and Nitrogen in Molybdenum during ball milling,
Acta Materialia, 49 (2001) 2419–2428

[10] E. Gaffet, G. Le Caer,
Mechanical Processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology,
Editeur H. S. Nalwa, 10 (2004) 1-39, ISBN**:** 9781588830012

[11] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet,
Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe–10% Ni and Fe–20% Ni alloys,
Materials Science and Engineerig A381 (2004) 363-371

[12] C. Suryanarayana,
Mechanical Alloying and Milling,
Editeur Marcel Dekker, (2003), ISBN: 978-0-8247-4103-7

[13] E.-Escandarany
Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials,
Editeur Knovel, (2001), ISBN: 978-0-8155-1824-2

[14] F. Popa
Thèse, Université Technique de Cluj-Napoca et Université Joseph Fourier, Grenoble, (2008)

[15] C. Suryanarayana,
Mechanical alloying and milling,
Progres in Materials Science 46 (2001) 1-184

[16] W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, T. Czeppe,
Mechanically alloyed and hot pressed Ni–49.7Ti alloy showing martensitic transformation
Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 844–848

[17] R. M. German,
Powder Metalurgy Science – second edition
Editeur Metal Powder Industries Federation, (1997), ISBN: 1-878954-42-3

[18] Y.F. Zhang, L. Lu, S.M. Yap,
Prediction of the amount of PCA for mechanical milling,
Journal of Materials Processing Technology, 89-90 (1999) 260-265

[19] S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh,
Role of process control agent on synthesis and consolidation behavior of nano-crystalline copper produced by mechano-chemical route,
Journal of Alloys and Compounds, 465 (2008) 78–82

[20] Li Lu, Y.F. Zhang,
Influence of process control agent on interdiffusion between Al and Mg during mechanical alloying,
Journal of Alloys and Compounds, 290 (1999) 279–283,

[21] H. Hasegawa, J. Kanamori,
Calculation of electronic structure of Ni base fcc ferromagnetic alloys in the coherent potential approximation
Journal of the Physical Society of Japan 33 (1972), 1599

[22] B.Q. Zhang, L. Lu, M.O. Lai,
Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling
Physica B 325 (2003) 120–129

[23] M.P.C. Kalita, A. Perumal, A. Srinivasan,
Structure and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{75}Si_{25}$ powders prepared by mechanical alloying
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2780– 2783

[24] V.V. Dabhade, T.R. Rama Mohan, P. Ramakrishnan,
Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling,
Powder Technology, 171 (2007) 171

[25] S. Chikazumi,
Physics of Feromagnetism
Editeur Oxford Science Publications 2005.

[26] ASM Metal Handbook,
Alloy Phase Diagrams, vol. 3, Fifth Priting,
Editeur ASM International, (1993), ISBN: 978-0-87170-381-1

[27] http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C71432&Index=22&
Type=IR&Large=on – consulté le 12.03.2010

[28] J. E. Zanetti and G. Egloff,
The thermal decomposition of benzene,
The Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 9, (1917) 350–356

[29] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish,
Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon,
Applied Catalysis A, 359 (2009) 1–24

[30] K. Satoh, T. Matsuzawa, H. Itoh,
Decomposition of benzene in a corona discharge at atmospheric pressure
Thin Solid Films, 516 (2008) 4423

[31] H.-H. Kim, S.-M. Oh, A. Ogata, S. Futamura,
Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO2 catalyst
Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 213–220

[32] Y. Shen, H. H. Hng, and J. T. Oh,
Formation kinetics of Ni-15% Fe-5% Mo during ball milling
Materials Letters, 58 (2004) 2824

[33] Y. Shen, H. H. Hng, and J. T. Oh,
Synthesis and characterization of high-energy ball milled Ni-15%Fe-5%Mo,
Journal of. Alloys and Compounds 379 (2004) 266.

[34] I. Chicinas¸, O. Isnard, and V. Pop,
Synthesis of the Supermalloy powders by mechanical alloying,
Journal of Materials Science 39 (2004) 53035.

[35] O. Isnard, V. Pop, and I. Chicinas¸,
Magnetic and structural properties of Supermalloy powders produced by mechanical alloying and annealing
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 1535

[36] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas, V. Pop,
Synthesis of nanocrystalline Supermalloy powders by mechanicalalloying: A thermomagnetic analysis,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) 1548–1551

[37] F. Popa, O. Isnard, I. Chicinas¸, and V. Pop,
77Ni14Fe5Cu4Mo magnetic powders obtained by controlled mechanical alloying and annealing,"
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e900–e903,

[38] E.T. Teatum, K.A. Gschneidner Jr, J.T. Waber.
rapport "LA4003" Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, 1968.

Chapitre 6

PROPRIÉTÉS DES COMPACTS COMPOSITES NANOCRISTALLINS MAGNÉTIQUEMENT DOUX

Ce chapitre a pour but la présentation de nos résultats issus de la caractérisation des compacts composites magnétiquement doux (tores magnétiques) obtenus à partir des poudres nanocristallines de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo préparées par la voie de la mécanosynthèse. Nous présentons ici la variation de la perméabilité relative et les pertes d'énergie en fonction de la fréquence du champ magnétique excitant et de la valeur de l'induction magnétique des compacts composites nanocristallins. De plus, les influences de la méthode de polymérisation, de la pression de compactage, de la taille des particules, etc. sur le comportement des tores en fréquence sont aussi présentées.

6.1 Compacts composites à base de la poudre nanocristalline de Ni_3Fe

6.1.1. Comportement des tores en régime dynamique

Les matériaux composites magnétiques doux de type poudre ferromagnétique – diélectrique ont été développés pour compléter la gamme entre les noyaux magnétiques obtenus par frittage des poudres ferromagnétiques ou les tôles en Fe-Si et les noyaux obtenus à partir des ferrites [1]. Les avantages de cette nouvelle classe de matériaux sur les matériaux obtenus par frittage sont intéressants si l'application prévue est à moyenne ou à haute fréquence. Dans ce cas, les pertes magnétiques des matériaux composites (pertes par courants de Foucault) sont beaucoup plus faibles que les pertes des matériaux frittés [2]. L'effet principal de l'augmentation de la fréquence sur le cycle d'hystérésis d'un matériau est l'augmentation de la surface et la dégradation de la forme du cycle. L'augmentation de la surface du cycle d'hystérésis représente l'augmentation des pertes magnétiques, augmentation principalement liée à l'accroissement des courants de Foucault (à hautes fréquences). A titre de comparaison, nous présentons dans la figure 6.1 les cycles d'hystérésis obtenus pour un tore composite de Ni_3Fe (1,5 % massique d'Araldite) – courbe verte, et pour un tore obtenu par frittage plasma - courbe rouge. Les deux courbes ont été mesurées à la fréquence de 10 kHz pour une valeur maximale de l'induction de 0,1 T.

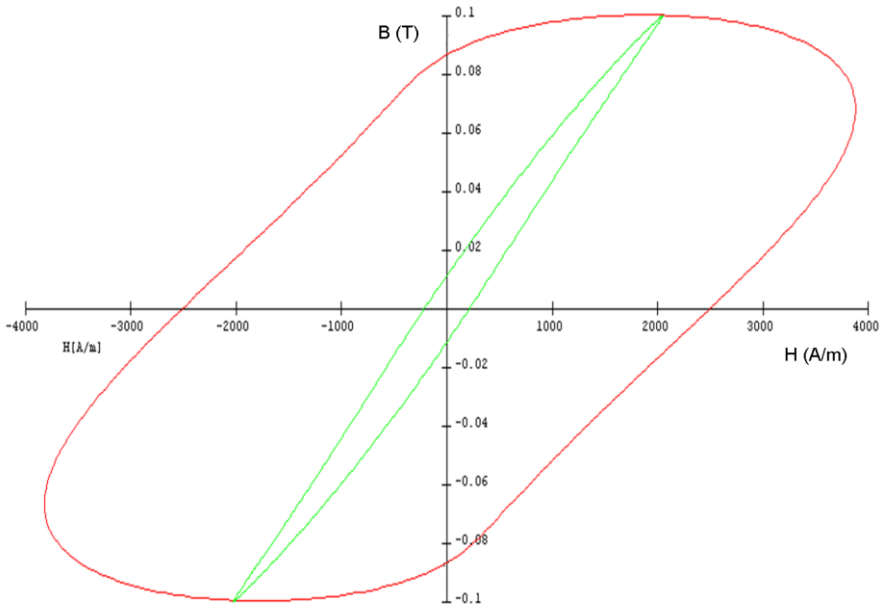


Figure 6.1. *Cycles d'hystérésis obtenus pour un tore composite de Ni_3Fe (1,5 % massique Araldite) – courbe verte, et pour un tore obtenu par frittage plasma - courbe rouge à la fréquence de f = 10 kHz et B_{max} = 0,1 T en utilisant un champ d'excitation sinusoïdal.*

Une façon de limiter l'intensité des courants de Foucault connue depuis longtemps est de réaliser les noyaux magnétiques par des tôles isolées entre elles, augmentant donc la résistivité électrique du noyau. Les deux inconvénients majeurs de ce type de noyaux magnétiques massifs sont l'anisotropie des propriétés magnétiques en fonction de la direction d'application du champ magnétique et la difficulté (voire l'impossibilité) de préparer des noyaux magnétiques avec un design 3D très compliqué. Dans le cas des compacts composites magnétiques doux, ces inconvénients ont été, disons éliminés. En ce qui concerne les pertes magnétiques en fréquence des compacts composites, nous avons vu dans la figure 6.1 que leurs pertes sont beaucoup plus faibles à cause du fait que chaque particule de poudre est enrobée par une couche isolante qui conduit à une résistivité électrique supérieure à celle des compacts obtenus par frittage des poudres.

Puisque ce type de compacts est obtenu par la technologie de la métallurgie des poudres, des compacts avec un design 3D très complexe peuvent être obtenus et ils sont naturellement isotropes du point de vue magnétique [3, 4]. Il faut souligner qu'au niveau de la perméabilité magnétique et de l'induction à saturation, les compacts composites sont inférieurs à celles des compacts obtenus par frittage.

Tenant compte des avantages de cette nouvelle classe de matériaux, nous avons préparé des compacts composites à partir de la poudre de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo obtenue par broyage mécanique par voie humide.

Dans le tableau 6.1, nous présentons la densité et la résistivité électrique des tores en fonction du type de poudre (Ni_3Fe ou 79Ni16Fe5Mo), la façon de faire la polymérisation (PMP – polymérisation dans la matrice sous pression ou PL – polymérisation libre), la pression de compactage (600, 700 et 800 MPa), le taux de polymère (0,5 – 2 % massique) et l'état structural de la poudre (R – recristallisée, NR – recuite pour éliminer les contraintes). Des compacts préparés en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le tableau 6.1 ont été réalisés pour vérifier et confirmer les résultats. De plus, des

compacts préparés en utilisant un lubrifiant (pour augmenter la densité des compacts) ou du silane (pour améliorer la liaison entre la surface de la particule ferromagnétique et l'Araldite) ont été réalisés. Leurs propriétés non magnétiques seront données dans ce chapitre lorsque nous discuterons leur influence sur les propriétés magnétiques des compacts.

Tableau 6.1. *Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des compacts composites nanocristallins magnétiques doux. La résistivité électrique et la densité des compacts sont aussi données. PM et PL signifient polymérisation dans la matrice sous pression et polymérisation libre respectivement, R – recristallisée, NR – recuite pour éliminer les contraintes*

Poudre	Polymérisation	Pression (MPa)	Araldite (% masse)	Recuit	Densité (g/cm^3)	Résistivité (Ω mm)
Ni_3Fe	PMP	600	1,0	-	-	-
				NR	6,09	0,012
			1,5	R	-	-
				NR	6,17	0,007
		700	0,5	R	6,35	0,011
				NR	-	-
			1,0	R	-	-
				NR	6,19	0,009
			1,5	R	6,08	0,765
				NR	6,3	0,014
		800	0,5	R	-	-
				NR	6,33	0,014
			1,5	R	-	-
				NR	6,37	0,016
	PL	700	0,5	R	6,08	0,536
				NR	5,9	1,062
			1,0	R	6,12	0,54
				NR	5,99	0,558
			1,5	R	-	-
				NR	5,98	1,591
		800	0,5	R	-	-
				NR	6,05	0,715
79Ni16Fe5Mo	PL	600	1,0	NR	5,96	4,62
		700	0,5	NR	6,07	2,93
			1,0	NR	6,05	3,97
			1,5	NR	6,1	3,15
			2	NR	5,9	5,11
		800	1,0	NR	6,18	3,17

6.1.2. Influence des paramètres technologiques sur les caractéristiques des tores

Pour étudier l'influence des paramètres technologiques sur le comportement en fréquence de nos matériaux, nous avons considéré la pression de compactage et la façon de faire la polymérisation comme étant les paramètres les plus importants.

Pour observer l'influence de la pression de compactage sur les propriétés magnétiques des compacts, nous avons réalisé des compacts composites nanocristallins à partir de poudres identiques (obtenues par broyage mécanique et avec le même traitement thermique, la même quantité de polymère et la même façon de faire la polymérisation) mais compactées à des pressions de 700 et 800 MPa.

L'évolution des pertes énergétiques, résultant de la variation de la fréquence du champ excitateur (H) entre 100 Hz et 100 kHz pour deux compacts obtenus à partir des poudres broyées mécaniquement, est donnée dans la figure 6.2 pour une valeur maximale de l'induction de 0,05 T.

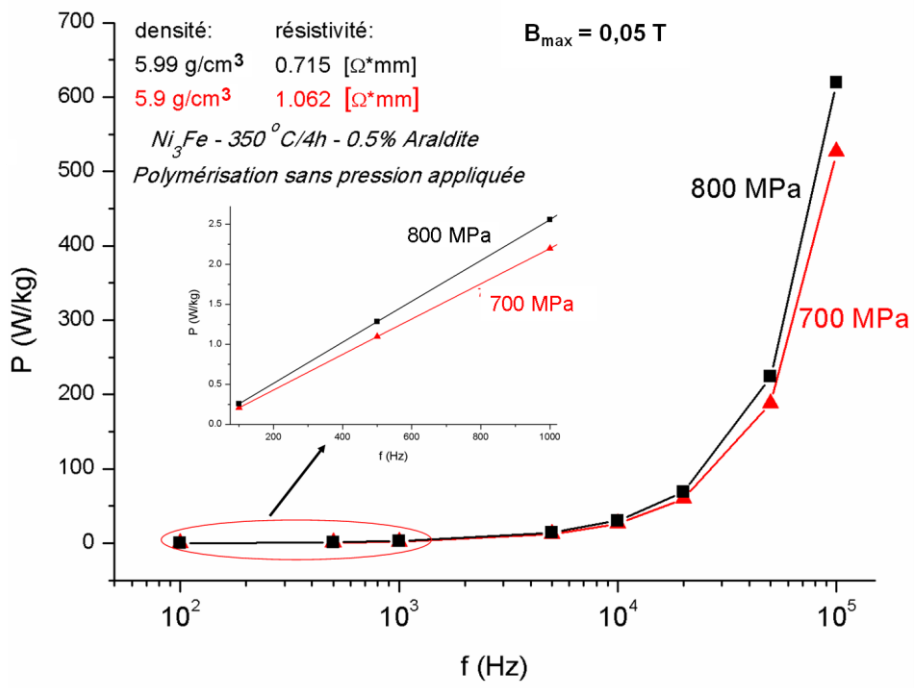


Figure 6.2. *Évolution des pertes magnétiques pour deux tores composites compactés à la pression de 700 et 800 MPa. La polymérisation de ces deux tores a été faite sans pression appliquée pendant la polymérisation.*

Au niveau des pertes énergétiques, nous avons observé que le tore obtenu par compactage à une pression de 700 MPa a un comportement supérieur à celui du tore obtenu par compactage à 800 MPa. Il est remarquable que, pour des fréquences allant de 100 Hz jusqu'à 5 kHz, la différence entre les pertes magnétiques de ces deux tores est très faible. La différence entre les valeurs des pertes magnétiques pour les deux compacts est mieux visible dans l'agrandissement présenté dans la figure 6.2. Il est évident que toute variation d'induction dans un matériau magnétique entraîne à l'intérieur de celui-ci, une dissipation d'énergie (les pertes magnétiques). On distingue trois types de pertes magnétiques : (i) les pertes par hystérésis, (ii) les pertes par courant de Foucault, et (iii) les pertes résiduelles ou pertes par trainage [5]. De plus, il est bien connu qu'aux basses fréquences les pertes par hystérésis sont les pertes prédominantes et qu'elles sont causées par les impuretés ou des contraintes induites dans le matériau. Dans la figure 6.2, nous pouvons observer que, dans la gamme de fréquence 100 Hz - 1 kHz, les pertes dans le tore compacté sous 800 MPa sont plus grandes que celles correspondant au tore compacté sous 700 MPa. Nous expliquons ce comportement par l'effet des contraintes et défauts induits pendant le compactage qui agissent comme des forces de freinage sur le déplacement des parois de Bloch [5]. Plus la pression de compactage est grande, plus le taux de contraintes induites dans le matériau est élevé. En augmentant la pression de compactage, il est donc naturel d'atteindre un taux supérieur de contraintes dans le matériau et par conséquent des pertes par hystérésis plus élevées.

En augmentant la fréquence du champ magnétique excitateur, on observe l'apparition d'un écart plus significatif entre les pertes des compacts. Par exemple, l'écart entre les valeurs des pertes est de 2 % pour une fréquence du champ excitateur de 10 kHz. L'écart entre les pertes énergétiques augmente si la fréquence du champ excitateur augmente et atteint la valeur de 15 % pour une fréquence de 100 kHz. Dans la région des hautes fréquences, les pertes par courant de Foucault sont prédominantes. Les pertes par courant de Foucault sont des pertes par effet Joule résultant des courants induits dans un matériau conducteur par un flux variable dans le temps. Plus la résistivité électrique du compact est grande, plus petits sont les courants de Foucault. Les mesures de résistivité électrique ont montré que le tore compacté à 800 MPa est moins résistif (0,715 Ω·mm) que le tore compacté à 700 MPa (1,062 Ω·mm). En considérant cela, nous pouvons expliquer l'écart créé (et qui continue à augmenter avec l'augmentation de la fréquence) par l'augmentation des pertes par courant de Foucault.

Dans la figure 6.3, nous présentons l'évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité relative initiale en fonction de la fréquence pour les deux mêmes tores mais pour une valeur de l'induction de 0,1 T.

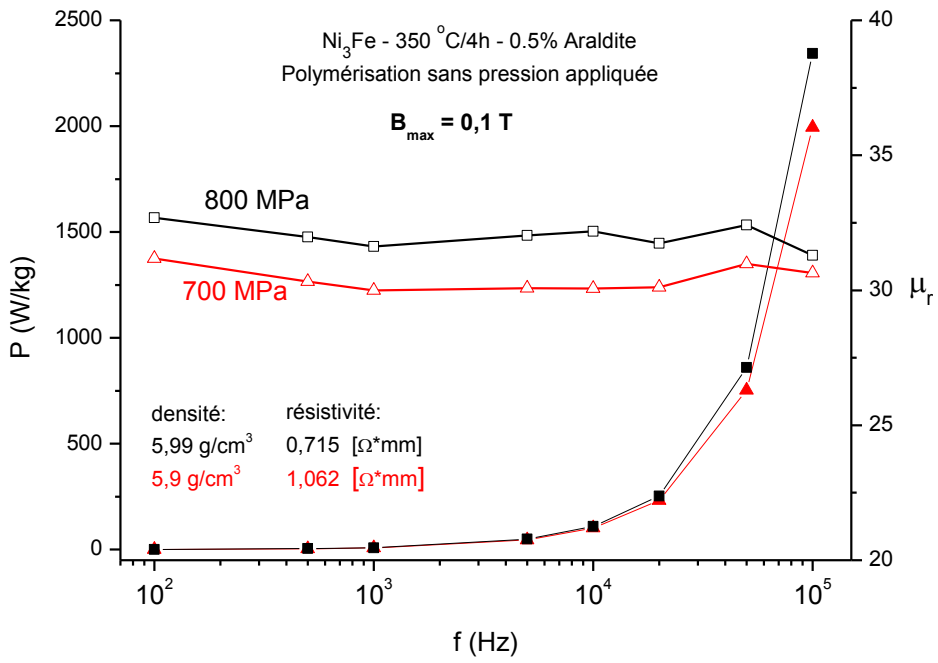


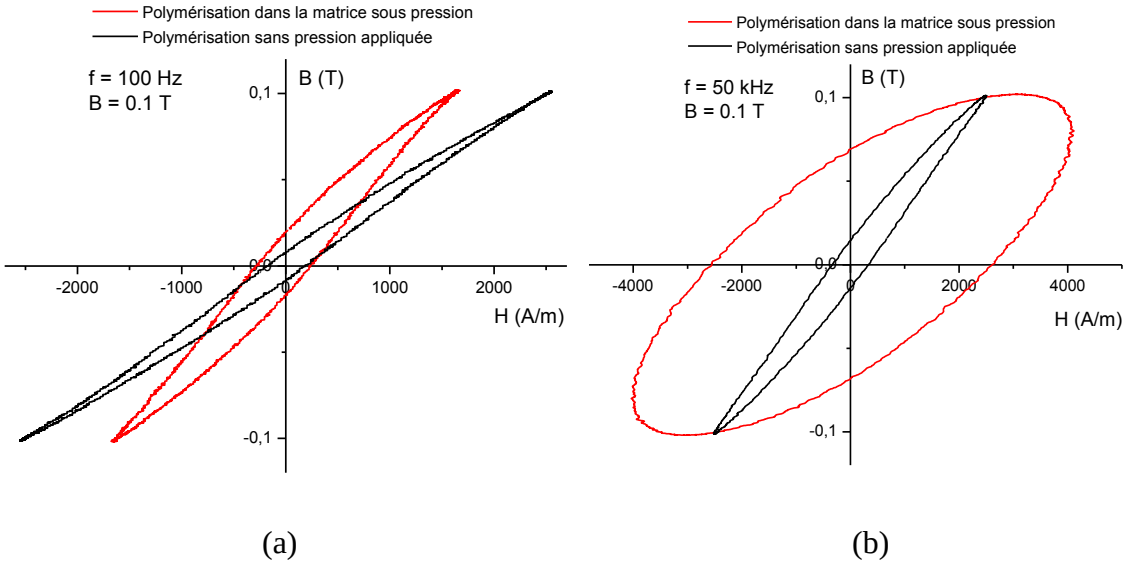
Figure 6.3. *Évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité relative initiale pour une induction de 0.1 T pour deux tores composites compactés à la pression de 700 et 800 MPa. La teneure en polymère pour les deux tores est de 0.5 % massique et la polymérisation a été faite sans pression appliquée. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

L'évolution des pertes magnétiques, pour une induction B_{max} = 0.1 T, est similaire à celle observée pour B_{max} = 0,05 T. De plus, à 100 kHz, la même différence entre les pertes magnétiques pour des deux tores peut être observée.

L'étude des propriétés magnétiques des compacts composites en utilisant 0.5% massique d'Araldite a révélé que le compact obtenu à la pression de compactage la plus élevée a la perméabilité magnétique la plus élevée (approximativement 5 % de plus). La perméabilité magnétique plus élevée du compact obtenu à 800 MPa peut s'expliquer par la densité, elle est aussi plus élevée comparativement à la densité du compact obtenu par pressage à 700 MPa.

La perméabilité d'un matériau magnétique doux est aussi sensible au niveau d'impuretés ou au taux de contraintes [6] mais, dans notre cas, apparemment la densité du compact est le paramètre qui gouverne la valeur et l'évolution de la perméabilité.

Le mode de polymérisation a aussi une influence significative sur les propriétés des matériaux magnétiques composites et sur leur comportement en fréquence. La façon de faire la polymérisation a une influence sur la forme du cycle d'hystérésis, pour les deux tores obtenus à partir des poudres broyées mécaniquement. Cela est illustré dans la figure 6.4. Ces deux tores ont été préparés en utilisant 1,5 % massique d'Araldite, une pression de compactage de 700 MPa, mais en utilisant les deux modes de polymérisation décrits dans le chapitre présentant les détails expérimentaux : polymérisation dans la matrice sous pression et polymérisation sans pression appliquée.



(a) (b)

Figure 6.4. *Influence du mode de polymérisation sur la forme du cycle d'hystérésis une induction de 0,1 T et pour la fréquence de 100 Hz (a) et 50 kHz (b). La teneur en polymère pour les deux tores est de 1,5 % massique et la pression de compactage choisie a été de 700 MPa.*

Nous avons généralement observé le fait que, si la polymérisation a été faite sans application d'une pression, on va obtenir des pertes magnétiques faibles mais on perd au niveau de la perméabilité pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 10 kHz comme le montrent les figures 6.5 et 6.6. Ceci a une double cause. Premièrement, le fait que la polymérisation est effectuée sans application d'une pression conduit à des particules bien isolées électriquement et, donc, les pertes magnétiques sont faibles (les courants de Foucault sont réduits). Deuxièmement, puisque les particules sont enrobées dans un polymère, qui agit d'un point de vue magnétique comme de petits entrefers, cela conduit à la diminution de la perméabilité magnétique du compact. De plus, dans la littérature, il a été expliqué que pendant la polymérisation de matériaux similaires une expansion des compacts apparaît ce qui conduit à la diminution de la densité des compacts et naturellement à la diminution de la perméabilité des compacts [7 - 9].

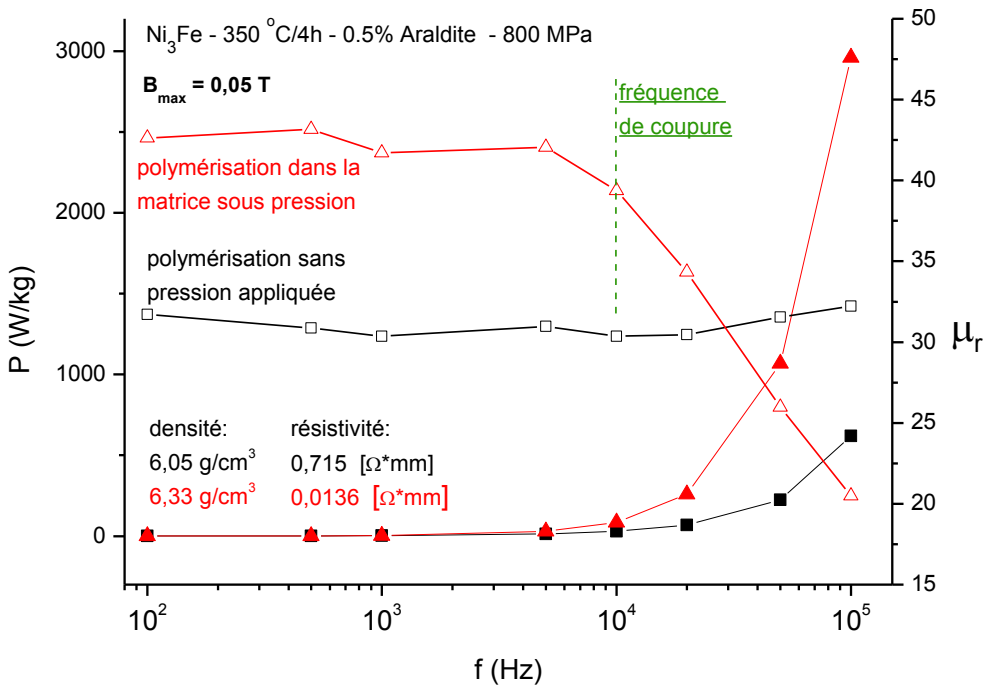


Figure 6.5. *Évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité relative initiale en fonction de la fréquence du champ d'excitation pour deux compacts réalisés en utilisant la polymérisation dans la matrice sous pression (courbes noires) et polymérisation sans pression appliquée (courbes rouges). Les poudres utilisées pour la préparation des tores ont été recuites à 350 °C pendant 4 heures avant compactage puis couvertes avec une couche de polymère. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

Lorsque la polymérisation se fait en matrice pendant l'application d'une pression, la couche de polymère n'est pas totalement formée ou elle ne recouvre pas totalement les particules, voire elle s'est cassée à cause de la pression appliquée pendant le processus de polymérisation. Cette hypothèse est confirmée par la résistivité électrique des compacts qui est en général un ou deux ordres de grandeur plus haute pour le compact obtenu par polymérisation sans pression appliquée que la résistivité électrique des compacts obtenus par l'application de la pression pendant la polymérisation. Donc, si la couche de polymère est cassée ou si elle n'est pas continue, il est normal d'avoir une perméabilité plus grande que la perméabilité des compacts dans lesquels la couche de polymère est continue à la surface des particules.

On peut observer dans les figures 6.4 et 6.5 que les pertes magnétiques, pour les compacts obtenus par polymérisation dans la matrice sous pression, sont plus élevés que les pertes magnétiques des compacts obtenus par polymérisation sans pression appliquée. En ce qui concerne la perméabilité des compacts, les figures 6.4 et 6.5 indiquent que la perméabilité des compacts obtenus par polymérisation dans la matrice sous pression est plus élevée à basses fréquences que la perméabilité du compact obtenu par polymérisation sans pression appliquée. Il est remarquable que la perméabilité du compact obtenu par polymérisation sans pression appliquée reste relativement constante alors que la perméabilité du compact obtenu par polymérisation dans la matrice sous pression diminue fortement avec l'augmentation de la fréquence et le compact atteindrait la fréquence de coupure. La cause de ce comportement est la formation de couche de polymère qui est favorisée (couche isolante) si on pratique la polymérisation libre.

Un comportement similaire (figure 6.5) des pertes magnétiques et de la perméabilité a été observé pour deux tores obtenus à partir de poudres broyées mécaniquement dans le milieu benzénique pendant 20 heures puis recuites à 600 °C pendant 4 heures. De plus, un lubrifiant (stéarate de zinc) a été rajouté pour minimiser les forces de friction entre les particules de la poudre et entre les particules de la poudre et la paroi de la matrice pour augmenter la densité des compacts.

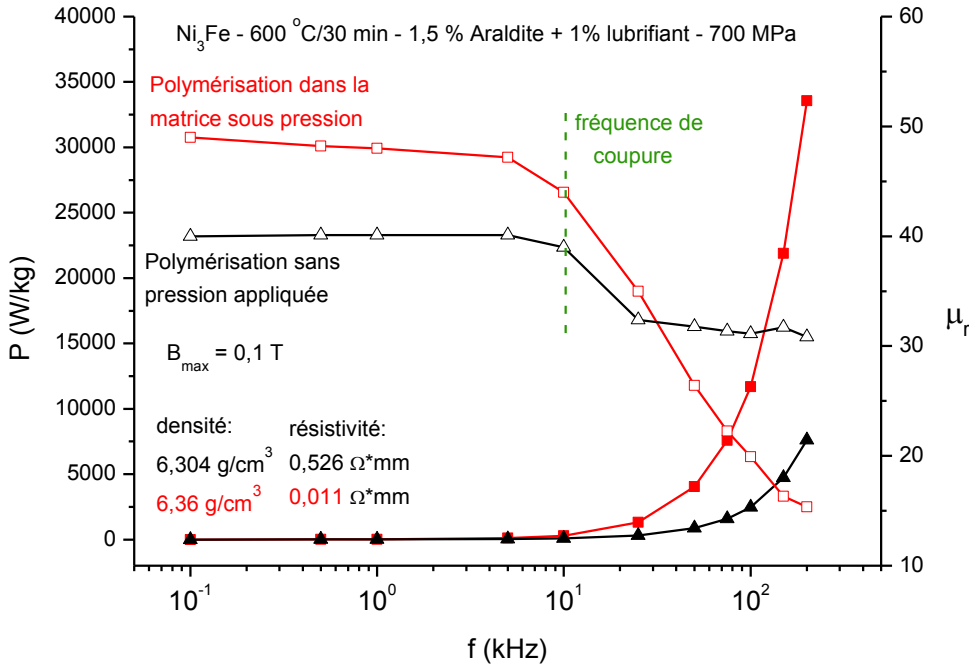


Figure 6.6. *Variation des pertes magnétiques et de la perméabilité en fonction de la fréquence des deux tores obtenus à partir des poudres broyées mécaniquement et recuites à 600 °C pendant 4 heures. La teneur en Araldite de chaque tore est de 1,5 % massique. De plus, 1 % massique de lubrifiante a été ajouté. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

Il est remarquable que la perméabilité des compacts présentée dans la figure 6.5 est plus faible que celle présentée dans la figure 6.6 et ceci bien que, pour leur préparation, un taux de polymère plus faible et une pression plus grande ont été utilisés. Une explication de cela peut être trouvée dans le fait que les compacts présentés dans la figure 6.6 ont été obtenus à partir des poudres recristallisées partiellement. Une autre explication peut être donnée en considérant que le lubrifiant utilisé conduit à des compacts plus denses (l'arrangement des particules dans les étapes initiales de l'application de la pression est amélioré) résultant donc en des compacts plus perméables.

Le fait que pour le compact obtenu par polymérisation sans pression appliquée la perméabilité magnétique reste presque constante pour l'intervalle de fréquence investigué (200 kHz) signifie que ces compacts peuvent être utilisés à des fréquences plus élevées encore.

6.1.3 Influence de la teneur de polymère sur les caractéristiques des tores

L'influence de la quantité de polymère utilisée pour obtenir les compacts toroïdaux sur la perméabilité initiale relative et les pertes magnétiques a aussi été étudiée au cours de ce travail. Nous avons préparé deux compacts toroïdaux avec une teneur en polymère de 1 et 1.5% massique et analysé la variation en fréquence des pertes magnétiques et de la perméabilité magnétique relative pour les valeurs d'induction magnétique de 0,05 et 0,1 T.

Dans la figure 6.7, nous présentons l'évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité initiale relative en fonction de la fréquence du champ d'excitation et ceci pour deux valeurs de l'induction B_{max} = 0,05 T et 0,1 T et pour deux compacts préparés par polymérisation dans la matrice sous pression. Il est remarquable dans la figure 6.7 a et b que les pertes magnétiques du compact ayant 1,5 % d'Araldite sont plus faibles que les pertes magnétiques du compact avec une teneur en polymère de 0,5 %. Cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la teneur en polymère conduit à la formation d'une couche isolante électrique plus uniforme et plus épaisse de polymère sur la surface des particules. Les mesures de résistivité électrique ont montré une différence assez significative entre la résistivité du compact qui contient 0,5 % massique d'Araldite (0,011 Ω·mm) et celui avec un teneur en polymère de 1,5 % (0,765 Ω·mm). Si la couche isolante est continue, automatiquement les pertes magnétiques sont plus faibles à cause de la résistivité électrique du compact qui augmente, réduisant ainsi l'intensité des courants de Foucault qui sont la cause principale de l'augmentation des pertes dans la gamme des fréquences élevées. A partir de la fréquence de 5 kHz, l'écart entre les pertes magnétiques commence à être significatif et, par exemple, pour la fréquence de 50 kHz et une induction de 0,1 T, la différence entre les pertes magnétiques de ces deux compacts est de presque un ordre de grandeur. Des comportements similaires de compacts avec la teneur en polymère ont été rapportés aussi dans diverses sources bibliographiques [10 - 13].

Nous avons montré précédemment que plus est la teneur en polymère du tore faible plus sont les pertes magnétiques grandes. En revanche, dans la figure 6.7 il est visible que pour des fréquences allant jusqu'à 10 kHz la perméabilité relative du tore n'ayant que 0,5 % d'Araldite est supérieure à la perméabilité du compact préparé avec 1,5 % d'Araldite.

La valeur supérieure de la perméabilité magnétique relative (pour des fréquences allant jusqu'à 10 kHz) du compact contenant peu d'Araldite peut s'expliquer en termes de densité des compacts. La loi classique d'évolution de ce type de matériau montre que, en augmentant la densité d'un compact, la perméabilité augmente aussi et à la limite atteint la perméabilité du matériau compact de porosité nulle. Dans le cas du compact avec 0,5 % d'Araldite par rapport à celle avec 1,5 %, pour une augmentation de la densité de 4,3 %, la perméabilité se trouve augmentée de 66,7% à 100 Hz et 0,1 T. L'évolution de la densité s'explique par le fait que pour une faible teneur en polymère, la densité des compacts augmente car le polymère remplit les pores restant libres entre les particules pendant le processus de compaction. Pour des teneurs en polymère élevées, cela peut remplacer la poudre magnétique conduisant par conséquent à des densités plus faibles [7].

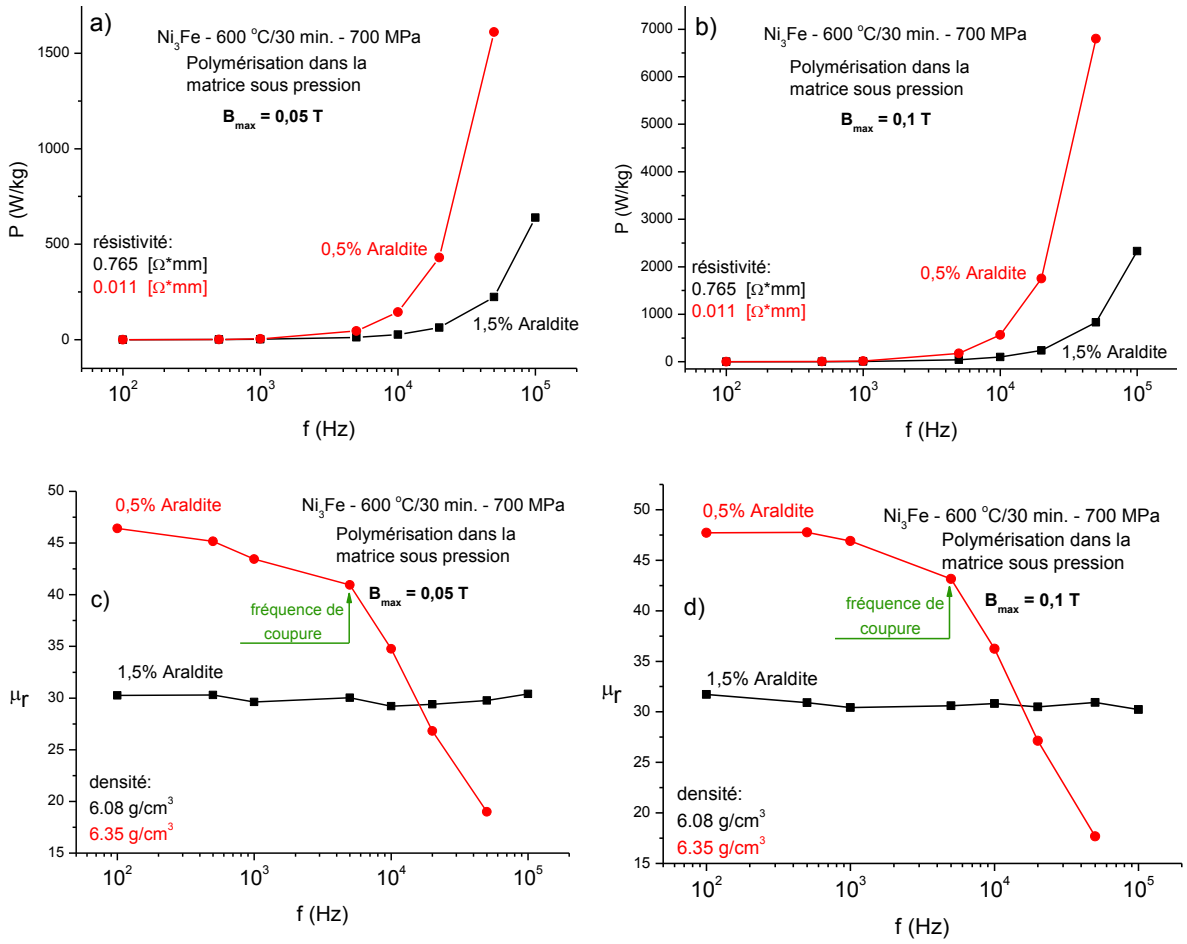


Figure 6.7 *Évolution des pertes magnétiques (a et b) et de la perméabilité initiale relative (c et d) en fonction de la fréquence du champ d'excitation pour deux valeurs de l'induction B_{max} = 0,05 T et B_{max} = 0,1 T pour les deux compacts préparés par polymérisation dans la matrice sous pression de 700 MPa.*

En augmentant la fréquence du champ excitateur, deux comportements totalement différents de la perméabilité du compact peuvent être observés. Une diminution brutale de la perméabilité à partir de 10 kHz peut être observée dans le cas du compact avec 0,5 % d'Araldite indiquant que la fréquence limite d'utilisation de ce tore (fréquence de coupure) est d'environ 10 kHz. D'autre part, la perméabilité magnétique relative du compact avec 1,5 % d'Araldite reste pratiquement constante pour toute la plage de fréquences étudiées et ceci pour les deux valeurs d'induction étudiées. La diminution brutale de la perméabilité peut s'expliquer par les courants de Foucault dont l'intensité augmente avec le carré de la fréquence et donc le champ démagnétisant induit par eux, qui s'oppose au champ magnétisant, est plus élevé. Pour une dB/dt donnée, les courants de Foucault seront d'autant plus grands, que la résistivité électrique du matériau est faible. Par exemple dans le cas des ferrites, qui sont des matériaux isolants, l'effet des courants de Foucault est pratiquement négligeable.

La valeur inférieure de la perméabilité initiale relative du tore avec 1,5 % Araldite peut s'expliquer par le fait que la couche isolante qui se trouve autour de chaque particule peut être considérée comme un entrefer qui naturellement diminue la perméabilité globale du matériau. En effet, la perméabilité initiale relative pour ce type de matériaux peut varier entre 10 et 100 d'après la référence [5].

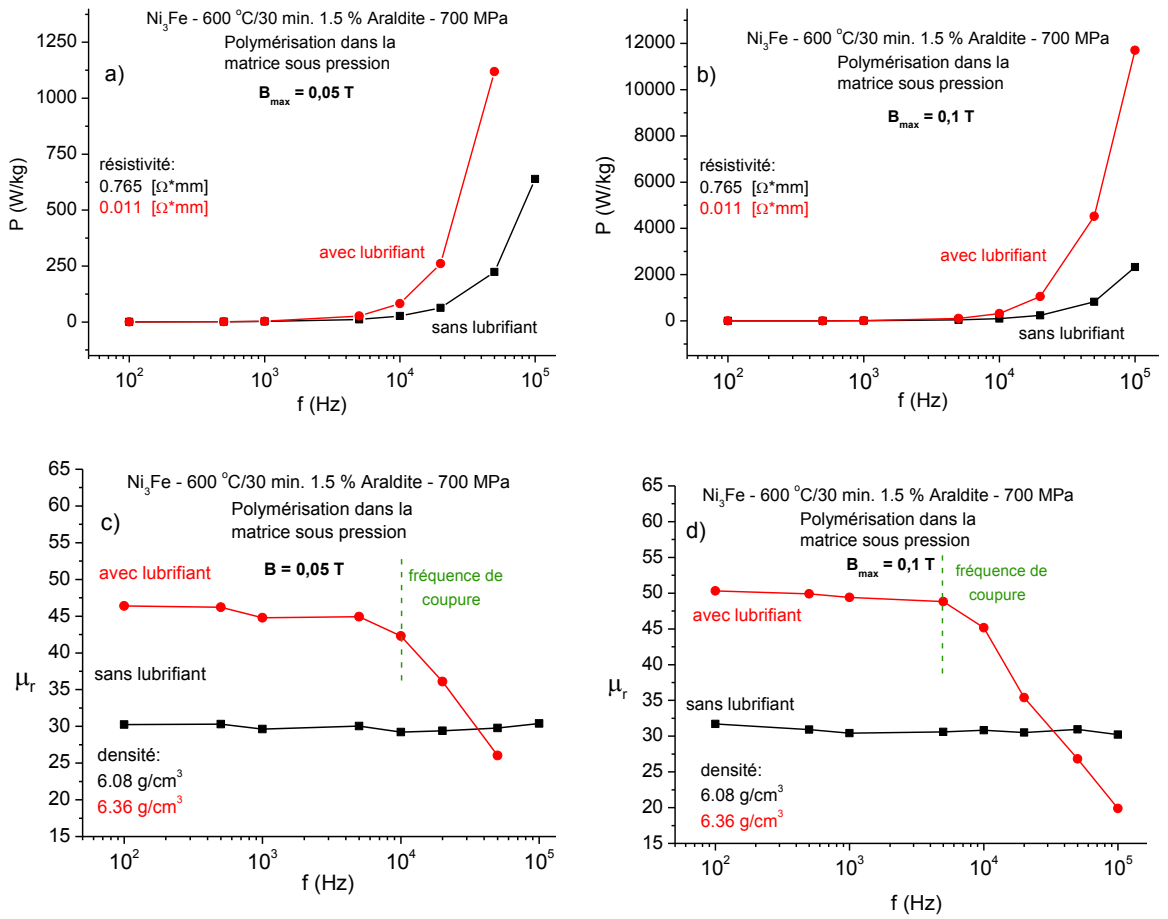


Figure 6.8. *Influence de l'addition du lubrifiant sur le comportement en fréquence de deux compacts sous forme toroïdale compactés à 700 MPa avec un teneur en polymère de 1,5 % massique.*

Dans le cadre de notre souhait d'améliorer le comportement en fréquence de nos matériaux, nous avons essayé d'améliorer leur densité. Il y a plusieurs façons d'augmenter la densité des compacts obtenus à partir de poudres : l'augmentation de la pression de compactage, l'optimisation de la distribution granulométrique de la poudre utilisée, différents traitements thermiques (recristallisation) pour améliorer la malléabilité des particules, l'addition de lubrifiants pour diminuer la force de friction entre les particules de la poudre et entre les particules et la paroi de la matrice [14]. Nous avons vu précédemment qu'augmenter la pression de compactage conduit à la détérioration de la couche de polymère et par conséquent conduit à augmenter les pertes magnétiques aux hautes fréquences. L'influence de la distribution granulométrique des particules de la poudre et la recristallisation initiale sur le comportement magnétique en fréquence des poudres seront discutées dans les paragraphes suivants.

Dans la figure 6.8, nous présentons l'influence de l'addition d'un lubrifiant (stéarate de zinc) sur l'évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité d'un compact en comparaison avec un compact préparé sans addition de lubrifiant. Comme nous pouvons le constater, l'addition du lubrifiant augmente la densité du compact. L'augmentation de la densité du compact se reflète directement sur la valeur de la perméabilité qui est 30 % plus grande pour le compact pour lequel nous avons utilisé 1 % massique de lubrifiant.

Malheureusement, les pertes magnétiques pour le compact avec lubrifiant sont environ de 20 % plus hautes à la fréquence de 100 kHz.

En considérant l'influence de la pression de compactage et de la façon de polymériser sur l'intégrité de la couche de polymère, nous avons essayé d'augmenter la force d'adhésion du polymère sur la surface des particules. Une façon d'améliorer la liaison entre poudre et polymère est l'addition de silane qui joue le rôle de pont de liaison entre la surface métallique et le polymère [15 - 18].

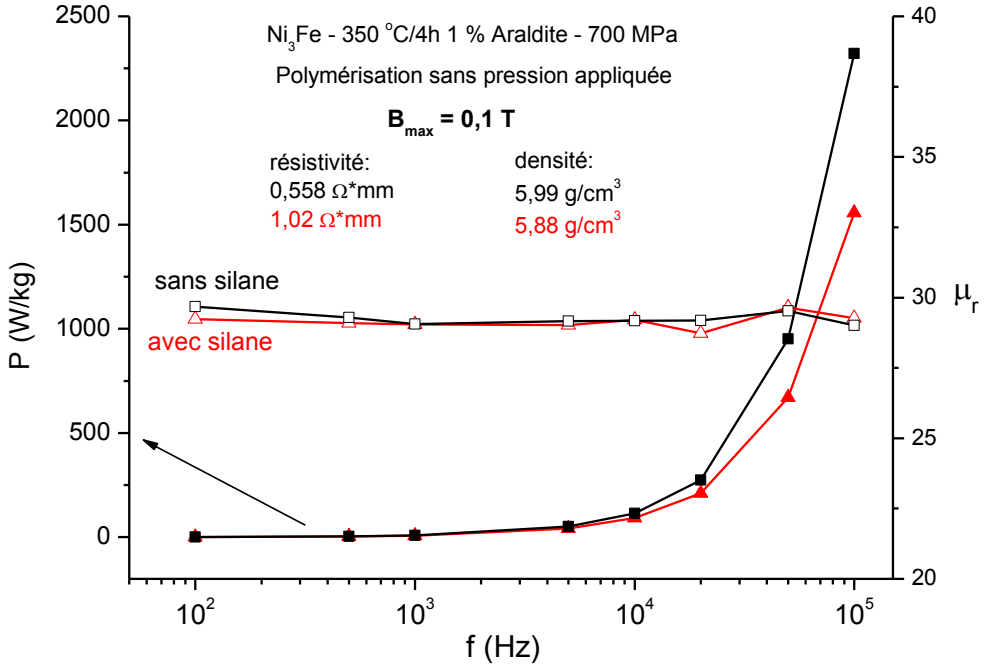


Figure 6.9. *Influence du silane sur le comportement en fréquence des compacts de Ni_3Fe obtenus par polymérisation sans pression appliquée. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

Dans la figure 6.9, nous présentons l'influence de l'addition du silane sur l'évolution de la perméabilité magnétique et les pertes magnétiques. Les deux différences premières entre le tore préparé avec silane et celui préparé sans silane sont visibles au niveau de la densité de compacts et leur résistivité électrique. La densité du compact préparé avec le silane est plus faible mais au niveau de la résistivité électrique il est presque deux fois meilleur. Nous avons discuté précédemment qu'une faible résistivité électrique se traduit en pertes magnétiques grandes aux hautes fréquences à cause des courants de Foucault. Dans la figure 6.9, il est remarquable que les pertes magnétiques du compact avec le silane sont plus faibles (33,5 % à la fréquence de 100 kHz) à cause de la liaison améliorée entre le polymère et la poudre métallique qui minimise l'intensité des courants de Foucault.

En ce qui concerne la perméabilité du compact préparé en utilisant le silane comme agent de liaison, nous pouvons constater qu'elle est presque constante entre 100 Hz et 100 kHz. En diminuant les pertes magnétiques et en gardant le niveau de la perméabilité magnétique, nous pouvons affirmer que l'addition du silane a un effet positif sur le comportement en fréquence des tores.

6.1.4. Influence de l'état structural des poudres sur les caractéristiques des tores

Nous avons étudié l'influence de l'état structural des poudres sur les propriétés magnétiques des compacts. Par état des poudres, nous entendons le fait que les poudres ont été soit recuites (350 °C/4h), soit recristallisées (600 °C/30 minutes). Pour étudier l'influence de l'état de ces poudres sur les propriétés magnétiques des tores, nous avons préparé deux compacts avec la même pression de compactage, la même teneur de polymère, polymérisé sans pression appliquée (les deux compacts) et on a mesuré les pertes magnétiques et la perméabilité de ces deux compacts. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.10.

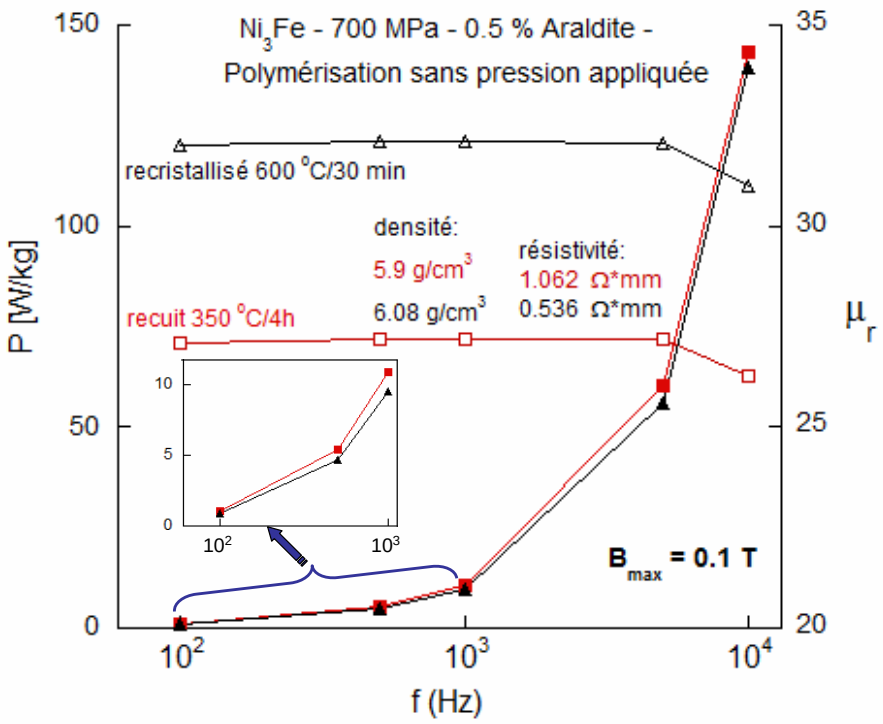


Figure 6.10. *Evolution des pertes magnétiques et de la perméabilité magnétique en fonction du traitement thermique réalisée sur la poudre utilisée pour préparer le tore (recristallise : triangle ou recuit : carré). Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

Il est facile d'observer qu'au niveau des pertes magnétiques les deux compacts ont un comportement similaire (dans la plage des fréquences investiguées). Mais au niveau de la perméabilité initiale relative il y a une différence significative. On peut voir que la perméabilité du compact obtenu à partir de poudres recristallisées est supérieure à celle mesurée pour des poudres recuites (approximativement 28 % plus élevée). Cela s'explique par le fait que dans les poudres recristallisées le nombre de défauts structuraux qui ont un effet néfaste sur le déplacement des parois magnétiques est plus petit [5, 6]. De plus, leur effet négatif sur les pertes magnétiques à basses fréquences (pertes par hystérésis) des tores est montré dans l'agrandissement présenté dans la figure 6.10. Si l'effet reste modeste, les pertes sont plus faibles après traitement thermique à la plus haute température. Il faut aussi considérer que l'un des effets induits par le traitement thermique de recristallisation est l'augmentation de la compressibilité des poudres. Donc, si l'on compare deux compacts obtenus à partir de la même poudre et dans les mêmes conditions mais avec des densités

différentes, la perméabilité la plus élevée sera naturellement obtenue pour le compact avec la densité la plus élevée.

En conclusion, il ressort qu'au niveau de la perméabilité magnétique l'état structural des poudres a une influence significative. Un traitement thermique à plus haute température favorise une augmentation de la perméabilité et une réduction des pertes. D'autres études récentes ont analysé l'influence des différents traitements thermiques sur les propriétés magnétiques des compacts, citons en particulier les références bibliographiques suivantes [19, 20].

6.1.5. Influence de la taille des particules sur les caractéristiques des tores

Il y a quelques références dans la littérature de spécialité rapportant l'analyse de l'influence de la taille des particules sur les propriétés magnétiques des compacts composites magnétiques doux. La conclusion générale a été que la dimension la plus grande des particules conduira à de meilleures propriétés magnétiques des compacts [21 - 26].

Pour observer l'influence de la taille de particules sur les propriétés magnétiques des compacts composites obtenus à partir des poudres de Ni_3Fe obtenues par broyage mécanique humide, nous avons réalisé deux compacts avec des tailles de particules différentes. Les distributions granulométriques de la poudre utilisée pour réaliser les compacts ont été présentées dans les figures 5.12 et 5.14 du chapitre 5. Signalons que, dans le cas des poudres fines, 50% des poudres sont de taille inférieure à 10 μm (D_{50} = 10 mm) et dans le cas des poudres plus grosses, 50% des poudres ont une taille inférieure à 100 μm (D_{50} = 100 mm).

Il est remarquable qu'au niveau des pertes magnétiques il n'y a pas de grande différence, mais au niveau de la perméabilité magnétique, le compact obtenu à partir des grandes particules est supérieur à celui obtenu à partir de particules très fines. Cela s'explique par la densité des compacts, ce qui veut dire que la densité du compact obtenu à partir de poudres très fines est plus faible. La capacité de déformation plastique pendant le compactage des poudres très fine est inférieure à la capacité de déformation plastique des poudres formées de grandes particules.

Le compact obtenu avec de grandes particules ayant une grande densité a naturellement une meilleure perméabilité que le compact obtenu à partir des poudres très fines. Il a été aussi montré dans la littérature de spécialité que dans les compacts obtenus à partir des grandes particules, les pertes magnétiques sont plus faibles et la perméabilité est plus élevée que dans le cas de compacts obtenus à partir de poudres ayant une petite taille de particules [22, 25, 26]. Cela a été expliqué par le fait que dans les grandes particules le nombre de défauts structuraux qui empêche le déplacement des parois magnétiques est plus petit que dans le cas des particules avec une petite taille [26]. Il est remarquable qu'une augmentation de seulement 3,5 % de la densité du compact obtenu à partir des grosses particules conduise à une forte augmentation de 48 % environ de la perméabilité relative initiale.

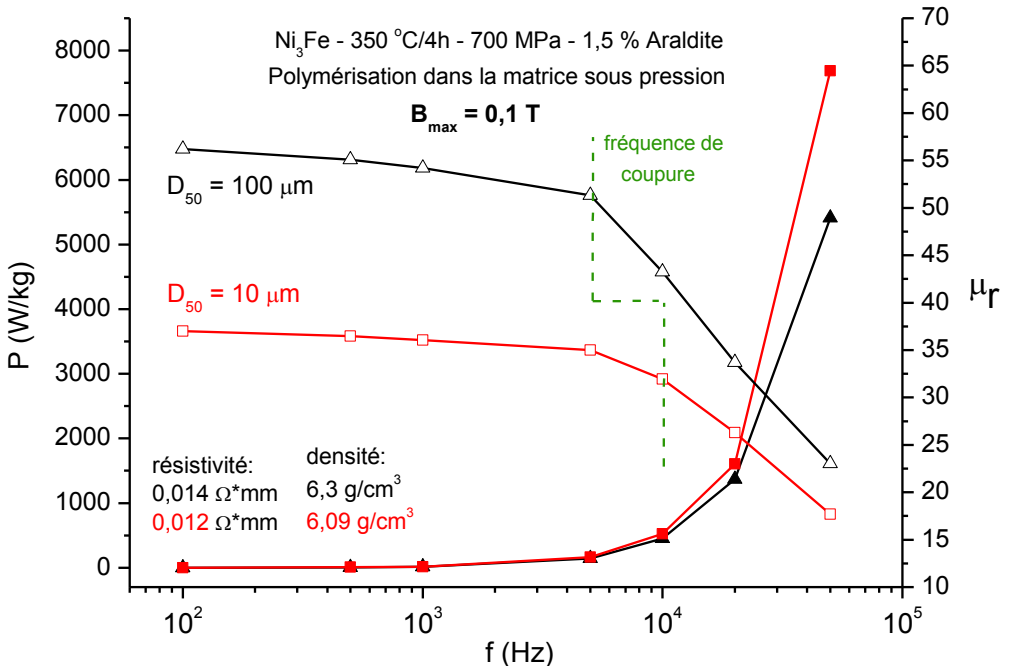


Figure 6.11 *Evolution des pertes magnétiques et de la perméabilité relative initiale en fonction de la taille des particules composant les compacts. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

De plus, dans le cas de la poudre fine, la longueur d'entrefer créée à l'intérieur du tore est supérieure à celle du compact obtenu à partir d'une poudre de plus grande taille. La variation de la longueur d'entrefer peut être considérée comme ayant une similitude avec la variation de la surface spécifique de la poudre qui dans le cas de la poudre fine est de 18,4 m2/g contre 4,32 m^2/g dans le cas de la poudre avec des grandes particules. En admettant que la longueur d'entrefer augmente avec la diminution de la taille des particules utilisées pour la préparation du tore, on peut comprendre le niveau bas de la perméabilité du compact obtenu à partir de la poudre fine.

6.1.6. Influence du recuit post compactage sur les caractéristiques des tores

Une autre étude que nous avons faite pour compléter la caractérisation des tores concerne l'influence d'un recuit à basse température sur la perméabilité relative initiale et les pertes magnétique des tores [27]. Le but de ce recuit a été de supprimer ou de minimiser les contraintes induites dans les particules pendant le processus de compactage. Pour cela un recuit sous argon à basse température, 170 °C pendant 120 heures, a été effectué. Les conditions de ce traitement (température et durée du recuit) vont être suffisamment basses pour ne pas brûler le polymère mais suffisamment élevées pour induire la relaxation des contraintes induites pendant le compactage [8, 9]. Il est recommandé par le fabricant de réaliser la polymérisation entre 130 et 180 °C, en effet, dans cet intervalle de température, la polymérisation est produite sans dégrader les propriétés mécaniques et électriques du polymère [28].

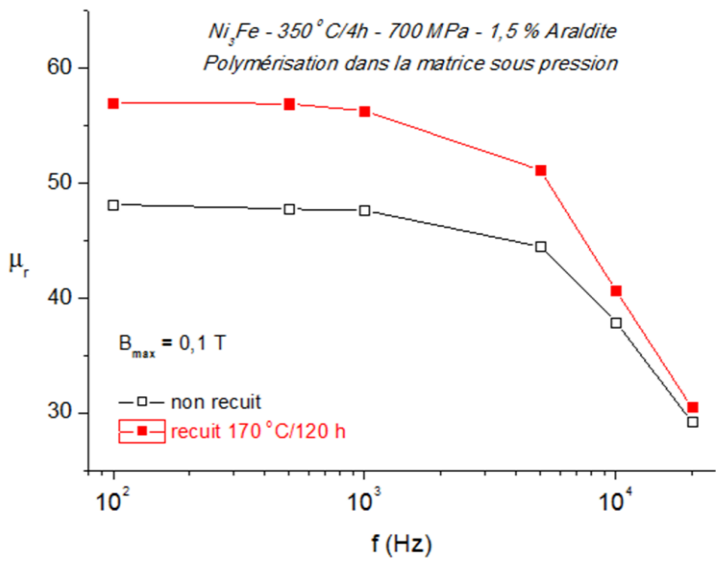


Figure 6.12. *Evolution de la perméabilité relative initiale d'un compact de Ni_3Fe avant (courbe noire) et après recuit à 170 °C pendant 120 heures (courbe rouge) dans la gamme de fréquences 100 Hz – 20 kHz. Le compact a été obtenu en utilisant la technique de polymérisation dans la matrice sous pression.*

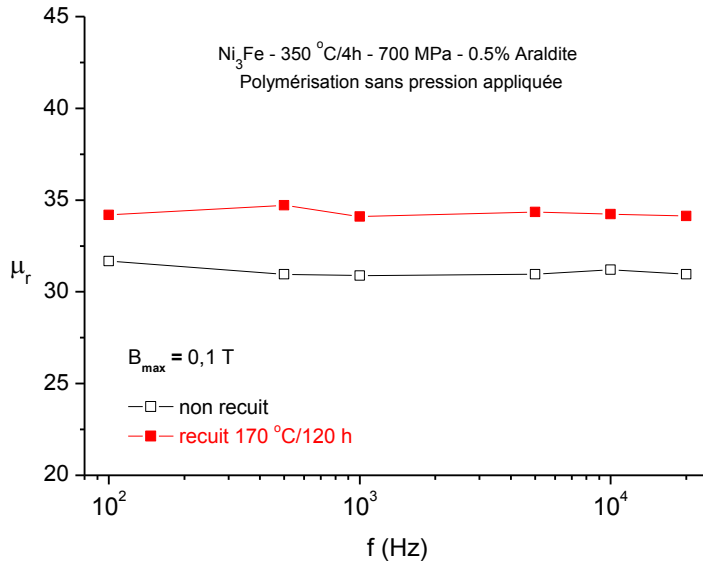


Figure 6.13. *Evolution de la perméabilité relative initiale d'un compact de Ni_3Fe avant (courbe noire) et après recuit à 170 °C pendant 120 heures (courbe rouge) dans la gamme de fréquences 100 Hz – 20 kHz. Le compact a été obtenu en utilisant la technique de polymérisation sans pression appliquée.*

La figure 6.12 montré l'évolution de la perméabilité relative initiale d'un compact avant et après le recuit à 170 °C pendant 120 heures. Ce compact a été obtenu en utilisant la poudre de Ni_3Fe caractérisée par une taille moyenne de particules de 100 µm, 1,5 % massique de polymère et une pression de compactage de 700 MPa. Une augmentation de la perméabilité relative initiale d'environ 20 % peut être observée pour la gamme de fréquences ou le tore n'atteint pas sa fréquence de coupure. L'écart entre la perméabilité du tore avant et après recuit diminue après la fréquence de coupure pour atteindre la valeur de 4 %. L'augmentation de la perméabilité du tore dans la région où le tore n'atteint pas sa fréquence de coupure résulte de la diminution du taux des contraintes induites par le compactage. Au delà de cette fréquence la diminution de la perméabilité est causée par la fréquence élevée et des courants induits.

Dans la figure 6.13, le même effet bénéfique du recuit sur la perméabilité du compact peut être observé (une perméabilité plus élevée du compact après recuit) mais l'écart entre les deux courbes n'est que d'environ 11 %, en revanche cet écart reste constant pout toute la gamme des fréquences investiguées. La différence entre les deux écarts (20 % et 11 %) peut être

expliquée en considérant la pression de compactage et la nature du processus de polymérisation appliquée pour chaque tore. Naturellement le taux des contraintes induites pendant le compactage à la pression de 700 MPa est plus grand que le taux des contraintes induites pendant le compactage à 600 MPa. Dans le premier cas (figure 6.12) la polymérisation a été effectuée sous pression (700 MPa pendant 1 heure) et dans le deuxième cas la pression a été appliquée pour un période très courte de temps (approximativement 1 seconde). De plus, la polymérisation du tore présenté dans la figure 6.13 a été effectuée sans pression appliquée (180 °C pendant 1 heure), on peut aussi formuler l'hypothèse qu'une partie des contraintes sont éliminées au cours du traitement thermique de polymérisation. Signalons par ailleurs qu'au niveau des pertes magnétiques des compacts aucun changement significatif n'a été observé.

6.2. Compacts composites à base de poudre nanocristalline de 79Ni16Fe5Mo

Nous avons aussi étudié l'influence de conditions expérimentales sur les propriétés magnétiques (comportement en régime dynamique) des compacts toroïdaux obtenus à partir de la poudre de 79Ni16Fe5Mo. Dans la figure 6.14 est illustrée l'influence de la pression de compactage (600, 700 et 800 MPa) sur la perméabilité initiale relative et les pertes magnétiques des compacts.

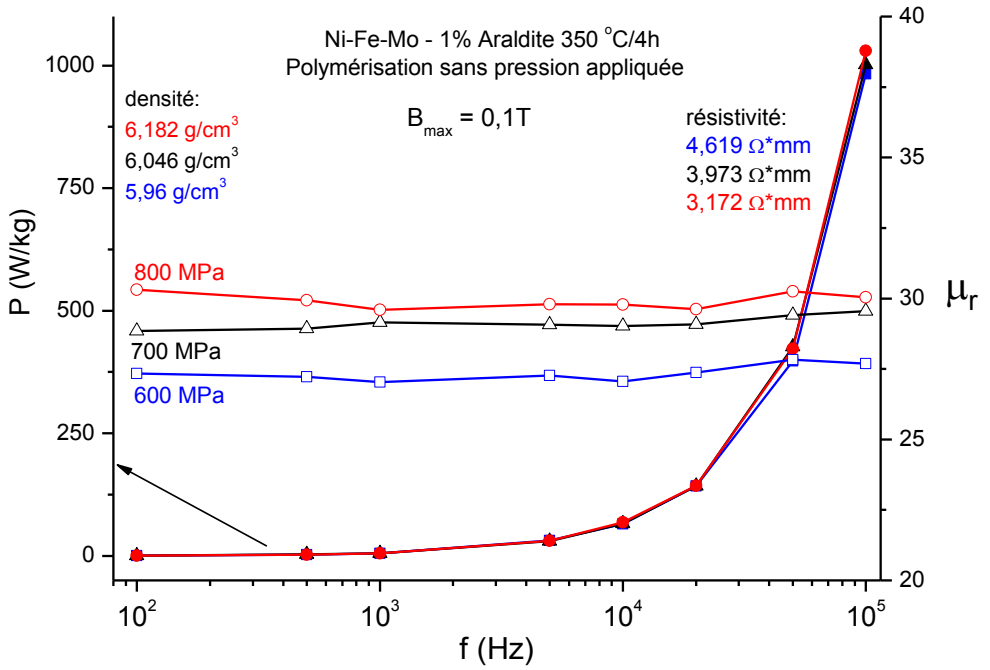


Figure 6. 14. *Evolution des pertes magnétiques et de la perméabilité relative initiale des compacts obtenus à partir de la poudre de 79Ni16Fe5Mo en fonction de la fréquence. Les symboles plein et vide représentent la puissance et la perméabilité respectivement.*

Il est remarquable sur cette figure qu'en augmentant la pression de compactage une augmentation de la densité des compacts est obtenue. Dans le même temps, une diminution de la résistivité électrique des compacts se produit de 6,42 Ω·mm pour le compact obtenu à la pression de 600 MPa à 3,17 Ω·mm pour le compact formé à 800 MPa. Par conséquent, on observe l'évolution suivante des propriétés magnétiques des compacts : en diminuant la

résistivité électrique les pertes magnétiques en fréquence augmentent, les plus fortes pertes correspondant au compact avec la plus faible résistivité. La perméabilité relative initiale augmente avec la pression de compactage puisque celle-ci provoque une augmentation de la densité des compacts. Rappelons que ce type d'évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité a été expliqué dans les paragraphes précédents en considérant l'évolution de l'intégrité de la couche de polymère sur la surface des particules pendant l'augmentation de la pression de compactage. Il est remarquable que les pertes magnétiques des compacts sont deux fois plus faibles dans le cas des compacts obtenus à partir de la poudre de 79Ni16Fe5Mo en comparaison avec les compacts obtenus à partir de la poudre de Ni_3Fe préparés avec les mêmes conditions expérimentales. Nous expliquons ce fait par la résistivité intrinsèque du matériau 79Ni16Fe5Mo qui est nettement plus grande que celle du matériau Ni_3Fe [6]. Remarquons de plus, qu'aucun des compacts étudiés n'atteint sa fréquence de coupure dans la gamme de fréquence 100 Hz – 100 kHz.

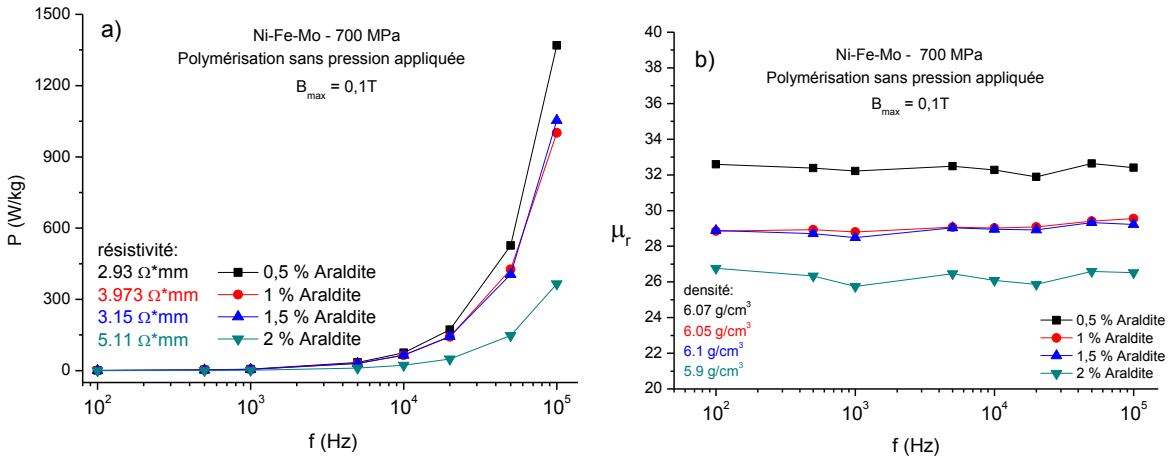


Figure 6.15. *Influence de la teneur en polymère sur la variation des pertes magnétiques (a) et la perméabilité relative initiale (b) des compacts en fonction de la fréquence du champ magnétique excitant.*

L'influence de la teneur en polymère sur les caractéristiques magnétiques de ce type de compacts a aussi été étudiée. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 6.15. Il est remarquable, sur cette figure 6.15 (a), qu'en augmentant la teneur en polymère des compacts de 0,5 % à 2 % massique, un doublement de la résistivité électrique des compacts est obtenu. En comparant les pertes magnétiques à 100 kHz et B_{max} = 0,1 T du compact, on voit qu'une augmentation d'environ 380 % se produit en diminuant le taux de polymère de 2 à 0,5 % massique. Il est visible dans la figure 6.15 (a) que l'effet des courants de Foucault est plus faible et apparaît à des fréquences plus élevées que dans le cas d'autres compacts. Cependant, on note, dans la figure 6.15 (b), que ce tore est pénalisé au niveau de la perméabilité relative initiale qui est la plus faible de tous les compacts présentés dans cette figure. Aucune variation significative de la perméabilité des compacts ne peut être mise évidence dans la gamme de fréquences étudiées indiquant que la fréquence limite d'utilisation des compacts est encore loin pour ce niveau d'induction.

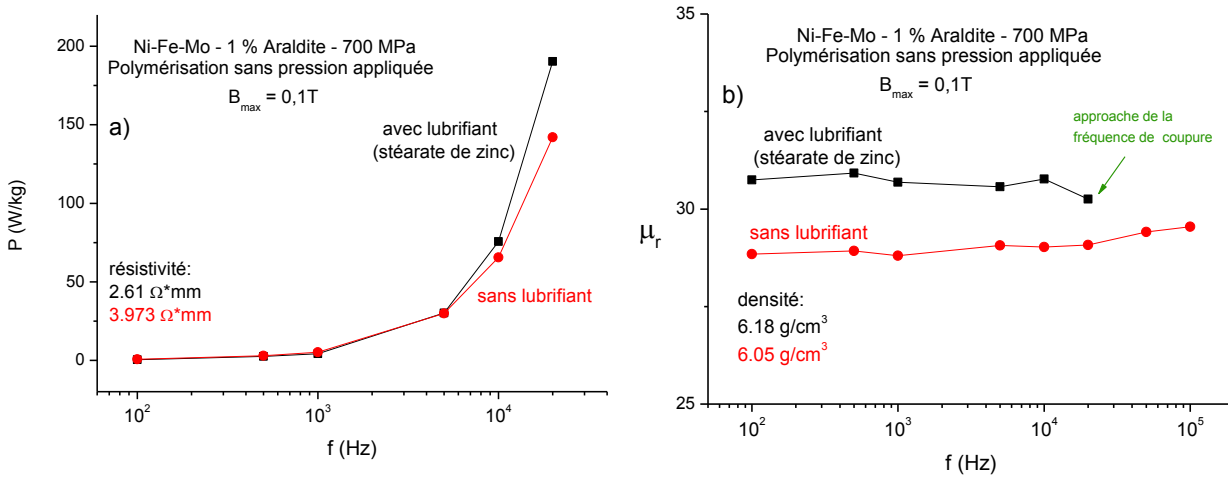


Figure 6.16. *Influence de l'addition du lubrifiant (stéarate de zinc) sur les pertes magnétiques (a) et la perméabilité relative initiale (b) des compacts préparés à base de la poudre de 79Ni16Fe5Mo dans la gamme de fréquence 100 Hz – 100 kHz et B_{max} = 0,1 T.*

En raison de la faible compressibilité de la poudre que nous avons obtenue par broyage mécanique, nous avons essayé d'augmenter la densité des compacts en ajoutant une petite quantité (1 % massique) de lubrifiant dans la poudre utilisée pour la réalisation d'un compact. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans la figure 6.16. Ils présentent une similitude avec les résultats obtenus sur les compacts de Ni_3Fe, si ce n'est que dans ce cas les pertes magnétiques sont dix fois plus faibles. Au niveau de la perméabilité des compacts, il est visible dans la figure 6.16 que le compact obtenu avec lubrifiant a la perméabilité la plus élevée (10 % plus grande) à cause de sa densité plus grande (2 % plus grande). À cause des courants de Foucault qui sont plus intenses (à haute fréquence) dans le compact préparé avec lubrifiant et du fait de leur effet démagnétisant, ce compact atteindra sa fréquence de coupure avant le compact préparé sans addition de lubrifiant.

L'influence du recuit à basse température (170 °C) et longue durée (12 heures) sur la perméabilité relative initiale des compacts a été étudiée. Une augmentation de la perméabilité des compacts d'environ 12 % a été obtenue après ce recuit, augmentation qui résulte de la diminution des contraintes induites par le compactage.

6.3. Vue d'ensemble sur les caractéristiques des compacts

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le comportement en régime dynamique des compacts est dicté en général par leurs densités et résistivités électriques. Dans la figure 6.17, nous présentons la densité et la résistivité des compacts composites obtenus à partir de poudre de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo préparées par broyage mécanique. Les compacts ont été obtenus en utilisant soit la polymérisation dans la matrice sous pression soit la polymérisation sans pression appliquée, le taux de polymère variant entre 0,5 et 2 % massique, tandis que les pressions de compactage utilisées ont été de 600, 700 et 800 MPa.

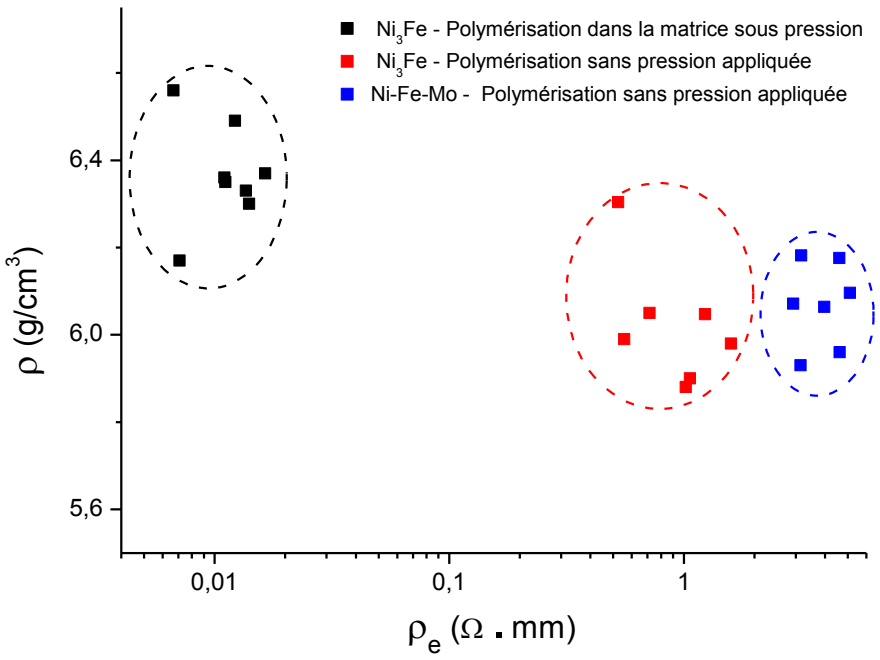


Figure 6.17. *Vue d'ensemble sur la densité et de la résistivité des compacts composites obtenus à partir des poudres de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo pour diverses techniques de polymérisation des poudres.*

En ce qui concerne la résistivité électrique d'ensemble des compacts, la figure 6.17 indique l'existence de trois familles de points. La famille des points noirs caractérisée par la plus faible résistivité électrique suivie par la famille des points rouges avec une résistivité intermédiaire et la famille des points bleus qui est composée des compacts avec la plus grande résistivité électrique. La famille de points noirs est constituée par les compacts obtenus en utilisant la technique de polymérisation dans la matrice sous pression. Nous avons expliqué dans les paragraphes précédents que cette technique empêche la formation de la couche de polymère dans la région de contact entre deux particules à cause de la pression qui est maintenue constante pendant le processus de polymérisation conduisant ainsi à des compacts avec une faible résistivité électrique.

Les familles des points rouges et bleus correspondent à des compacts obtenus par la technique de polymérisation libre. La résistivité électrique supérieure de la famille des points bleus est due à la résistivité électrique intrinsèque de l'alliage 79Ni16Fe5Mo (points bleus) qui est plus grande que celle du composé intermétallique Ni_3Fe (points rouges) [6].

En termes de densité des compacts, on admet l'existence de deux familles de points en considérant que les points rouges et les points bleus constituent un seul groupe. La formation de ces deux familles trouve naturellement son origine dans les deux techniques de polymérisation utilisées. La polymérisation dans la matrice sous pression conduit à des compacts avec une plus grande densité que les compacts obtenus en utilisant la technique de polymérisation libre (sans pression appliquée pendant la polymérisation). Signalons que le point rouge caractérisé par la plus grande densité de la famille de points rouges a été réalisé (le compact) en utilisant la poudre de Ni_3Fe initiale recristallisée, 1,5 % massique Araldite et 1 % massique de lubrifiant (zinc stéarate).

L'évolution des pertes magnétiques à la fréquence de 50 kHz et B_{max} = 0,1 T en fonction de la résistivité électrique des compacts est illustrée dans la figure 6.18. Notons l'apparition de trois familles distinctes de points. Naturellement la famille de points avec la plus faible

résistivité électrique (les points noirs) est caractérisée par les pertes magnétiques les plus grandes, et la valeur des pertes magnétiques diminue d'une manière linéaire avec l'augmentation de la résistivité électrique des compacts.

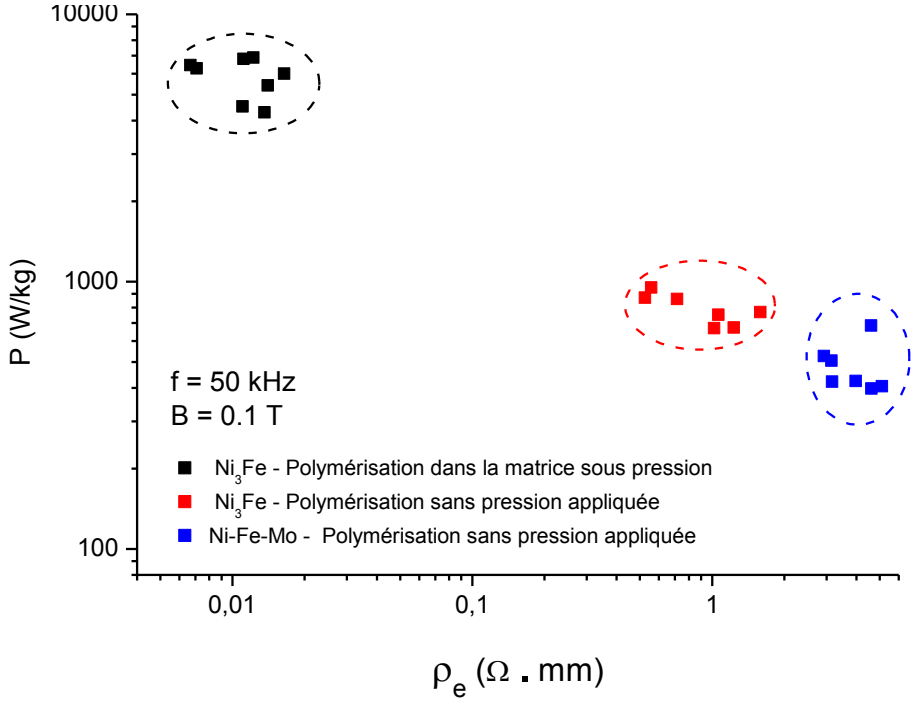


Figure 6.18. *Vue d'ensemble sur les pertes magnétiques et la résistivité électrique des compacts pour diverses techniques de polymérisation des poudres (f = 50 kHz et B_{max} = 0,1 T).*

Il est visible, dans la figure 6.18, que la résistivité électrique intrinsèque plus grande de l'alliage 79Ni16Fe5Mo par rapport au Ni_3Fe conduira à des compacts caractérisés par des pertes magnétiques plus faibles. De plus, la nature de la technique de polymérisation libre permet la préparation des compacts avec une résistivité électrique deux ordres de grandeur plus grande que les compacts préparés par la polymérisation dans la matrice sous pression. La résistivité électrique élevée est un point fort des compacts si l'on considère leurs applications potentielles dans le domaine des moyennes et hautes fréquences. La figure 6.18 montre que les pertes magnétiques des compacts de la famille de points noirs sont généralement un ordre de grandeur plus grand que les pertes magnétiques des compacts des deux autres familles.

Finalement, nous voyons dans la figure 6.19 l'effet positif de la technique de polymérisation dans la matrice sous pression. Il est illustré dans cette figure que la densité des compacts obtenus par polymérisation dans la matrice sous pression (les points noirs) est généralement plus grande (approximativement 5 % de plus) que celle obtenue par polymérisation libre (les points rouges et bleus).

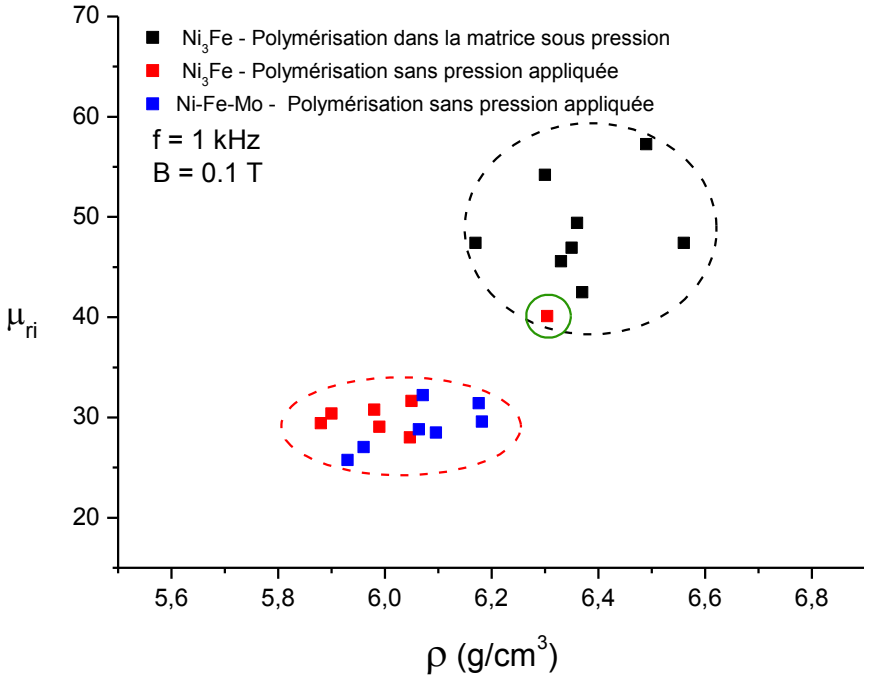


Figure 6.19. *Vue d'ensemble sur la densité et de la perméabilité relative initiale des compacts pour diverses techniques de polymérisation des poudres (f = 1 kHz et B_{max} = 0,1 T).*

Sur un graphe représentant la perméabilité relative initiale en fonction de la densité, nos compacts sont regroupés en deux familles à cause des particularités du processus de polymérisation appliqué pour chaque compact. Nous avons vu qu'au niveau de la densité des compacts constituant les deux familles il y a en moyenne une différence denviron 5 % mais au niveau de la perméabilité, une différence plus frappante peut être observée. Les compacts obtenus par polymérisation dans la matrice sous pression ont une perméabilité relative initiale qui est approximativement 50 % plus grande que les compacts obtenus en utilisant la technique de polymérisation libre. Ce fait est vrai aux fréquences allant jusqu'à 10^4 Hz, au delà, nous avons vu que ces compacts atteindront leurs fréquence de coupure et deviendront pratiquement inutilisables. Remarquons, dans la figure 6.19, la présence d'un point rouge (correspondant à la famille des compacts préparés par la polymérisation libre de la poudre de Ni_3Fe) qui est intégré dans la famille des compacts préparés par polymérisation dans la matrice sous pression. Ce point représente le compact obtenu en utilisant la poudre de Ni_3Fe initiale recristallisée, 1,5 % massique Araldite et 1 % massique de lubrifiant (zinc stéarate). On peut donc conclure, que l'addition du lubrifiant peut être une solution qui nous permettra d'augmenter la densité des compacts et donc leur perméabilité magnétique en gardant les pertes magnétiques à un niveau acceptable.

6.4. Modélisation des propriétés magnétiques des compacts

On s'intéresse maintenant aux propriétés magnétiques statiques et dynamiques (perméabilité μ_{rm} et pertes) des matériaux composites que nous avons obtenus par compactage de particules magnétiques.

Ces caractérisations présentent évidemment un intérêt direct puisqu'on accède ainsi aux caractéristiques fonctionnelles des matériaux élaborés, mais ces mesures sont également

intéressantes sur un tout autre plan : connaissant la concentration volumique f des particules, la mesure de μ_{rm} doit nous permettre de remonter à la perméabilité μ_r caractéristique des particules compactées. Comme nous allons le voir, ce paramètre caractérise non seulement le matériau constitutif des particules magnétiques, mais également les conditions d'élaboration de ces particules et enfin le processus de compaction. Le paramètre μ_r constitue donc une signature synthétique de l'ensemble des étapes et mérite à ce titre d'être déterminé.

Nous allons décrire les propriétés du matériau composite dans le cadre général de l'approche dite des milieux effectifs, technique pertinente quand il s'agit de décrire les propriétés de milieux composites réalisés avec des matériaux dotés de lois de comportements linéaires [29]. Dans cette approche, on détermine la perméabilité μ_{rm} du milieu composite en étudiant l'interaction d'une particule type de perméabilité μ_r immergée dans le milieu moyen de perméabilité μ_{rm} inconnue en fonction de la concentration volumique f des particules. Les phases en présence peuvent être traitées de manière symétrique avec un nombre quelconque de phases ou assymétrique (quand seulement deux phases sont en présence, l'une des deux étant l'air quand il s'agit de poudres compactées).

La fraction volumique f des particules magnétiques et la perméabilité μ_{rm} mesurées sur les tores constituent les paramètres qui, moyennant le recours à un modèle performant, doivent nous permettre de remonter à la perméabilité μ_r caractéristique de l'ensemble du processus d'élaboration. L'étude des nombreux échantillons dont on dispose doit nous permettre d'établir les corrélations et de faire la part des choses entre les paramètres matériaux (composition, taille des nanograins…), les caractéristiques mécaniques de la poudre et les facteurs influents (taux d'écrouissage, dureté, densité de dislocations, recuit éventuel de relaxation après compactage…), le processus de compactage (présence ou non et nature du lubrifiant, mouillant, pression et température de compactage)…

6.4.1. Identification du modèle pertinent pour la modélisation en statique

Une multitude d'approches a été proposée pour rendre compte de l'évolution des propriétés du milieu effectif en fonction de la concentration. Nous nous arrêterons sur quatre d'entre elles qui illustrent assez bien la diversité des approches et l'extrême diversité des résultats obtenus.

Le modèle de Maxwell-Garnett [31, 32, 34] **-** Ce modèle appartient à la classe des modèles assymétriques en ce sens que les deux phases (particules magnétiques et entrefer) réalisent une disposition relative bien précise. Les propriétés calculées sont conditionnées par cette hypothèse et on obtient des propriétés différentes en échangeant la disposition des deux phases. Comme on le voit sur les graphes de la figure 6.21 (courbes noires en traits interrompus), la perméabilité μ_{rm} calculée avec ce modèle est systématiquement très inférieure à la perméabilité mesurée. Cela peut facilement être expliqué en remarquant que l'entrefer réel n'est jamais uniforme, de sorte que le flux magnétique emprunte le chemin de moindre résistance. Le modèle de Maxwell-Garnett permet déjà d'identifier l'importance des questions de topologie dans la description des performances du milieu composite.

Le modèle de Bruggeman symétrique [30] **-** Ce modèle appartient à la classe des modèles symétriques. Les phases magnétique et non magnétique sont considérées de manière

équivalente sans aucune hypothèse sur leur disposition relative. Au final, tout se passe comme si la particule élémentaire n'était bordée d'aucune région d'entrefer. De manière logique, les performances sont donc là encore largement surestimées (courbes vertes de la figure 6.21). Le modèle de Bruggeman symétrique prévoit, c'est une de ses forces, l'existence d'un seuil de percolation. Celui-ci est situé au point d'inflexion de la courbe et obtenu pour une fraction volumique f = 1/3. En effet, le rapport gigantesque des conductivités électriques entre un bon conducteur et un isolant permet de recourir à des simulations informatiques de réseaux interconnectés pour étudier ces propriétés de percolation.

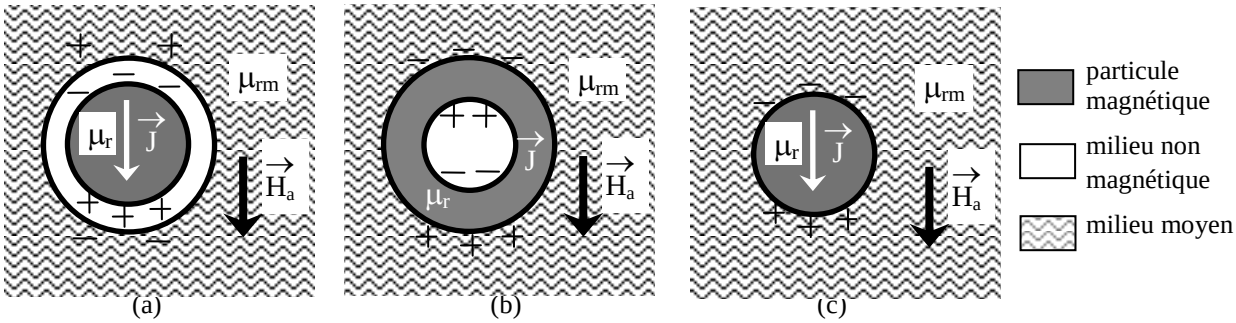


Figure 6.20. *Quelques variantes de la démarche "milieu effectif" a : modèle asymétrique de Maxwell-Garnett ; b : modèle asymétrique de Maxwell-Garnett inverse, c : Modèle symétrique de Bruggeman [35].*

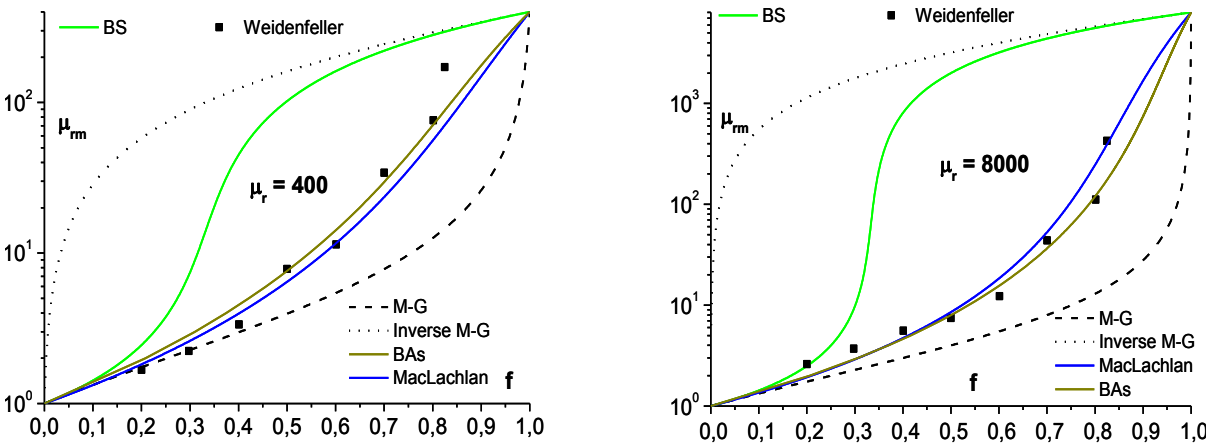


Figure 6.21. *Confrontation des modèles à l'expérience. Les points expérimentaux correspondent aux carrés noirs [13]. Bien que les particules magnétiques soient identiques pour les deux figures, on remarque que les perméabilités μ_r diffèrent d'un graphe à l'autre. Cela est du aux niveaux d'induction très différents : la figure de gauche correspond à une induction faible : Les particules travaillent alors dans la région initiale de la courbe d'aimantation. La figure de droite correspond au contraire à un niveau d'induction où la perméabilité des particules est maximale*

Le modèle phénoménologique de McLachlan [33]- L'idée de ce modèle consiste à recycler certaines caractéristiques des propriétés de percolation en postulant la validité des lois obtenues au voisinage du seuil de percolation sur toute la gamme de concentration. Le seuil de percolation f_c et l'exposant critique t sont alors reliés au coefficient démagnétisant des particules selon la relation

$$L_p = f_c / t \qquad (6.1)$$

La géométrie des particules étant dans notre cas donnée (particules sphériques, donc L_p = 1/3), le modèle de Mc-Lachlan possède donc ici un seul paramètre ajustable en plus de la perméabilité μ_r. Comme on le constate sur les courbes de la figure 6.21 (en bleu), ce modèle

permet d'ajuster les résultats expérimentaux de manière tout à fait satisfaisante. On a pour ce faire choisi un seuil de percolation f_c égal à 85 %.

Le modèle de Mac-Lachlan constitue un outil intéressant. On peut lui reprocher son caractère phénoménologique et finalement peu prédictif. Ces désagréments vont disparaître avec le modèle de Bruggeman assymétrique :

Le modèle de Bruggeman assymétrique [30] - Ce modèle repose sur un processus de construction virtuelle itératif. On disperse à l'étape *n* une quantité infinitésimale de particules magnétiques dans un milieu considéré comme magnétiquement homogène et de perméabilité μ_{rm}^{n-1}. On met alors en œuvre sur le milieu que l'on vient d'enrichir une démarche d'homogénéisation de type milieu effectif et on établit ainsi l'expression de la perméabilité μ_{rm}^{n} du milieu homogénéisé. On peut alors itérer, pour plus de détails se rapporter à l'annexe 1. Une équation différentielle émerge ainsi naturellement, qu'il suffit d'intégrer pour remonter à la loi de comportement du milieu. On obtient ainsi l'expression :

$$\sqrt[3]{\mu_{rm}}\ \frac{\mu_r - 1}{\mu_r - \mu_{rm}} = \frac{1}{1 - f} \qquad (6.2)$$

Un point important est que, à la différence du modèle symétrique, le modèle asymétrique tient compte de la topologie des phases en présence (particules dispersées dans le milieu non magnétique), la pondération entre les deux phases étant obtenue sans qu'il soit besoin de recourir à la coquille entrefer qui pénalisait le modèle de Maxwell-Garnett.

Nous baserons notre étude sur l'utilisation du modèle assymétrique de Bruggeman qui offre divers avantages dont : (a) comme l`indique la courbe brune, il permet de rendre compte de manière satisfaisante des données expérimentales ; (b) il n`y a aucun paramètre ajustable hormis la perméabilité μ_r. Pour plus de détails concernant le modèle assymétrique de Bruggeman, le lecteur peut se rapporter aux articles suivants [36 - 39].

6.4.1.1. Mise en œuvre du modèle et dépouillement des résultats expérimentaux

Nous avons choisi le modèle de Bruggeman assymétrique pour interpréter nos résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.2 où la signature du processus de préparation des tores sur la perméabilité magnétique des particules composant le tore est illustrée. En comparant des compacts obtenus en utilisant le même taux de polymère et la même méthode de polymérisation (dans la matrice sous pression) mais différentes pressions de compactage (600, 700 et 800 MPa), on peut observer qu'augmenter la pression de compactage conduit à diminuer la perméabilité des particules composant le compact. Naturellement, l'augmentation de la pression de compactage conduira à des particules avec une densité de défauts plus large et par conséquent à la diminution de la perméabilité magnétique des particules. Nous avons vu dans le paragraphe 6.1.2 que l'augmentation de la pression de compactage conduira à des compacts ayant une perméabilité relative initiale plus élevée que les compacts obtenus à plus faibles pressions. Il faut donc mentionner que, la densité est le paramètre clef déterminant la perméabilité des compacts même si la densité de défauts des particules composant le tore augmente avec la pression de compactage.

Nous avons aussi étudié, l'influence des recuits appliqués sur la poudre avant compactage sur la perméabilité magnétique des particules composant le tore. Dans le tableau 6.2, nous avons montré que les particules qui ont été soumises à une recristallisation initiale sont caractérisées par une perméabilité magnétique plus élevée (environ 12 %) que la perméabilité des particules qui ont été recuites pour éliminer les contraintes induites par broyage mécanique. Il semble que le traitement thermique de recristallisation est plus efficace pour diminuer (ou éliminer) les contraintes induites pendant la préparation des particules par broyage mécanique par voie humide. En ce qui concerne le processus d'aimantation par déplacement des parois, les interfaces entre grains sont considérées comme des centres d'ancrage potentiel aussi, en diminuant le taux d'interfaces entre grains (par la recristallisation) la densité des centres d'ancrage diminue. On facilite alors le processus d'aimantation ce qui conduit à augmenter la perméabilité du matériau.

Tableau 6.2. *Influence du processus de préparation des compacts (pression de compactage, recuits applique sur la poudre, addition de lubrifiant, modalité de polymériser les compacts, recuits après compactage, etc.) sur la perméabilité des particules utilisées pour la préparation des compacts.PM et PL signifient polymérisation dans la matrice sous pression et polymérisation libre respectivement*

Paramètres		**μ_r**	**Valeurs des paramètres**	**$\mu_{r\ modèle}$**	**Conditions expérimentales de la préparation des compacts**
Pression de compactage [MPa]	↑	↓	600	413,2	600 MPa, 1,5% Araldite - PM
			700	317,4	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
			800	262,7	800 MPa, 1,5% Araldite - PM
Recuit	↑	↑	350 °C/4h	317,4	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
			600 °C/30 min.	354	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
Taille de particules D_{50} [µm]	↑	↑	10	337,5	600 MPa, 1,5% Araldite - PM
			100	413,2	600 MPa, 1,5% Araldite - PM
Technique de polymérisation		↓	PM	395	700 MPa, 0,5% Araldite - PM
		↑	PL	516	700 MPa, 0,5% Araldite - PL
Lubrifiant [%] (massique)	↑	↑	avec (1 %)	466	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
		-	sans	354	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
Recuit après compactage	↑	↑	avec (170°C/120 h)	569,7	700 MPa, 1,5% Araldite - PM
		-	sans	317,4	700 MPa, 1,5% Araldite - PM

Concernant la taille des particules, plusieurs références montrent que les particules de petite taille contiennent un nombre plus grand de défauts que les grandes particules [26]. Cela explique la différence entre les perméabilités montrées dans le tableau 6.2. De plus, on observe dans le tableau 6.2 une différence importante (≈ 30 %) entre la perméabilité des

particules composant les compacts obtenus par polymérisation libre et celle des particules compactées par polymérisation dans la matrice sous pression. Nous avons expliqué cette différence par la durée d'application de la pression de compactage qui est de 60 minutes dans le cas des particules polymérisées dans la matrice sous pression et seulement quelques secondes dans le cas des particules polymérisées librement. Naturellement, la poudre pressée pour une durée plus longue sera caractérisée par une densité de défauts plus grande.

Il est bien connu que les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques doux sont fortement influencées par les contraintes et que le processus de compactage induit un taux important de contraintes qui diminuent les caractéristiques magnétiques du matériau. L'effet positif du traitement thermique après compactage sur la perméabilité magnétique des particules constituant les compacts est montré dans le tableau 6.2. Une augmentation d'approximativement 80 % de la perméabilité des particules peut être observée sur les compacts recuits à la 170 °C pendant 120 heures. Cette augmentation spectaculaire est due à la diminution du taux des contraintes induites par la pression de compactage. Il est remarquable que au niveau du compact une augmentation de seulement 20 % de la perméabilité relative initiale a été observée après ce type de recuit même celle des particules constituant les compacts augmente de 80 %. On peut en conclure que la densité des compacts est la grandeur décisive sur leur perméabilité relative initiale.

6.4.2. Modélisation des propriétés dynamiques

En régime cyclique, les variations de flux sont étroitement liées à la fréquence d'aimantation, et les effets liés aux courants induits d'autant plus importants que, à excursion d'induction B_m donnée, la fréquence est grande. Il s'ensuit que, à mesure que la fréquence augmente, la perméabilité relative apparente $B_m/(\mu_0\ H_{am})$ diminue alors que l'énergie volumique dissipée sur un cycle (mesurée par la surface du cycle $B(H_a)$) augmente.

Dans la partie qui précède, nous avons eu recours aux notions de perméabilités μ_{rm} et μ_r, respectivement associées au milieu composite et au matériau constitutif des particules. L'exposé des propriétés dynamiques va nous conduire à introduire des notions de perméabilités complémentaires. Par exemple, la perméabilité d'amplitude μ_{ra} définie par rapport aux grandeurs maximales $\langle B\rangle_m$ et H_{am} , caractéristiques d'un régime cyclique. $\langle B\rangle$ désigne la moyenne spatiale du champ d'induction.

$$\mu_{ra} = \langle B\rangle_m / (\mu_0\ H_{am}) \qquad (6.3)$$

Cette nouvelle perméabilité présente de multiples intérêts : du point de vue de la caractérisation expérimentale, le champ d'excitation appliqué est le seul qui soit facilement mesurable, alors que seul le champ d'induction moyen est accessible par un bobinage de mesure. Enfin, d'un point de vue applicatif, c'est le flux d'induction qui est intéressant (car directement relié à la loi de Faraday), donc le champ d'induction moyen.

On constate que, pour un matériau linéaire caractérisé en régime quasistatique, la perméabilité d'amplitude μ_{ra} se confond avec la perméabilité μ_r relative à la loi de comportement linéaire. En effet, dans la situation quasistatique, le champ H_j lié aux courants induits est nul et le champ d'induction uniforme. Le champ d'induction moyenne se confond donc avec le champ local et le champ d'excitation total avec le champ appliqué. Apparaît ainsi un autre avantage de cette nouvelle formulation : le concept de perméabilité apparente se prête aussi bien à l'étude des propriétés de l'aimantation en régime statique que dynamique.

Quand on s'intéresse à l'évolution de la perméabilité avec la fréquence d'aimantation, c'est bien évidemment de la perméabilité apparente μ_{ra} qu'il s'agit, la perméabilité intrinsèque μ_r étant, quant à elle, supposée généralement constante. Cette dernière hypothèse suppose en particulier que les mécanismes d'aimantation à l'œuvre ne changent pas avec la fréquence et on aura plus loin l'occasion de revenir sur cette difficile question des mécanismes d'aimantation.

Pour bien comprendre la raison de la dégradation des propriétés d'aimantation avec la fréquence, nous allons raisonner sur le cas simple d'une situation sans champ démagnétisant (il peut s'agir du cas important en électrotechnique de la tôle magnétique excitée dans son plan, ou du cylindre infini excité suivant son axe). Deux grandeurs traduisent la dégradation des propriétés magnétiques des compacts pendant l'augmentation de la fréquence:

- D'une part, la perméabilité μ_{ra} diminue.
- D'autre part, l'énergie volumique dissipée augmente, d'abord à cause de l'augmentation du déphasage Φ, et ensuite à cause de la diminution de μ_{ra}.

Comme nous l'avons fait pour les propriétés statiques, nous allons esquisser une démarche de modélisation des propriétés dynamiques. La modélisation concernera donc l'évolution avec la fréquence des grandeurs μ_{ra} et P_v / f.

Comme nous le verrons plus loin, on est confronté à un niveau de complexité très ardu dans la modélisation des phénomènes. On peut par exemple citer :

- La difficulté technique associée à la résolution de l'équation de diffusion des ondes électromagnétiques, fortement dépendante de la géométrie du milieu considérée.
- La difficulté liée à la détermination de la taille et des valeurs des paramètres μ_{re}, σ_e (conductivité électrique) caractéristiques de l'échelle à laquelle on considère le développement des courants induits, sachant que les seules mesures dont on dispose sont réalisées sur les tores.
- La difficulté liée à l'identification des mécanismes d'aimantation à l'œuvre.

Nous évoquerons chacun de ces points plus loin. De manière pédagogique, nous allons considérer dans un premier temps que nous avons affaire à un milieu homogène à l'échelle du tore.

6.4.2.1. Homogénéisation à l'échelle du tore

Nous adoptons l'hypothèse très contestable selon laquelle le milieu composite peut être considéré comme homogène. L'entité qui est concernée par le développement des courants induits est donc le tore lui-même et nous adopterons les paramètres $\mu_{re} = \mu_{rm}$ et $\sigma_e = \sigma_m$, mesurés directement sur les tores. On s'intéresse à l'évolution des pertes et de la perméabilité apparente μ_{rma} avec la fréquence. L'équation de diffusion qu'il faut résoudre est basée sur les équations de Maxwell. La résolution analytique de cette équation est en général impossible et n'est accessible que dans quelques situations présentant un haut degré de symétrie. Compte tenu du fait que les tores étudiés présentent une section carrée (de coté h = 5 mm), on peut approximer la situation traitée en considérant un cylindre infini de révolution (celui-ci réalisera un rayon $R = h / \sqrt{\pi}$). Nous sommes alors en présence d'une des rares situations autorisant une résolution analytique. On peut montrer que [40, 41] :

$$\frac{\mu_{rma}}{\mu_{rm}} = \sqrt{2}\,\frac{\delta}{R}\left|\frac{J_1(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}{J_0(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}\right| \qquad (6.4)$$

$$\tan(\Phi) = -\,I\left[\frac{J_1(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}{J_0(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}\exp[-i3\pi/4]\right] \Big/ R\left[\frac{J_1(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}{J_0(i^{3/2}\sqrt{2}\,R/\delta)}\exp[-i3\pi/4]\right] \qquad (6.5)$$

où $\delta = 1/\sqrt{\mu_0\,\mu_{rm}\,\sigma_m\,\pi\,f}$ représente l'épaisseur de peau, J_0 et J_1 désignant les fonctions de Bessel de première espèce de degrés 0 et 1, les opérateurs I[ ] et R[ ] désignant les parties réelles et imaginaires.

On note que le modèle ne décrit pas l'évolution de la perméabilité μ_{rma} mais seulement du ratio μ_{rma}/μ_{rm}. On reformulera donc les différentes grandeurs de manière à faire apparaître ce ratio de manière explicite, soit :

$$\frac{P_v}{f} = \frac{\pi\,B_m^2}{\mu_0\,\mu_{rm}}\,\frac{\sin\Phi}{\mu_{rma}/\mu_{rm}} \qquad (6.6)$$

$$\mu_{rma} = \mu_{rm}\,\frac{\mu_{rma}}{\mu_{rm}} \qquad (6.7)$$

Enfin, on remarque que les paramètres Φ et μ_{rma}/μ_{rm} sont définis par rapport à la variable R/δ. On obtiendra facilement la dépendance en f par l'intermédiaire de la relation :

$$f = \frac{1}{(\mu_0\,\mu_{rm}\,\sigma_m\,\pi)\,R^2}\left(\frac{R}{\delta}\right)2 \qquad (6.8)$$

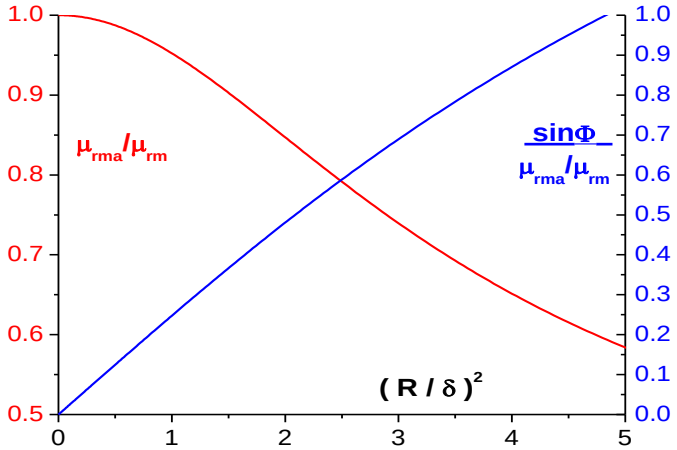


Figure 6.22. *Evolution des grandeurs adimensionnelles* $\frac{\mu_{rma}}{\mu_{rm}}$ *(~*μ_{rma}*) et* $\frac{\sin\Phi}{\mu_{rma}/\mu_{rm}}$ *(~* $\frac{P_v}{f}$ *) en fonction du ratio* $\left(\frac{R}{\delta}\right)^2$*(~f) dans une géométrie cylindrique*

On constate donc pour finir que l'évolution des grandeurs P_v/f et μ_{rma} en fonction de f exige la détermination des grandeurs μ_{rm}, σ_m et R. Ces grandeurs sont accessibles à

l'expérience et déterminées par des mesures statiques. Nous sommes donc en mesure de confronter le modèle à l'expérience.

6.4.2.1.1. Confrontation à l'expérience

Dans la figure 6.23, nous présentons la confrontation entre les données expérimentales et l'évolution des pertes magnétiques et de la perméabilité apparente μ_{rma} avec la fréquence prédite par le modèle (homogénisation à l'échelle du tore).

Il apparaît ainsi que l'évolution des propriétés de l'aimantation avec la fréquence se dégrade bien plus vite que ne le prévoit le modèle. On peut avancer une raison évidente, qui est que les valeurs de perméabilité et de conductivité mesurées à l'échelle du tore sont très faibles, de sorte que les courants induits tardent à apparaître. Nous sommes donc logiquement amenés à remettre en cause la validité de l'hypothèse qui nous a conduits à considérer un milieu homogène à l'échelle du tore.

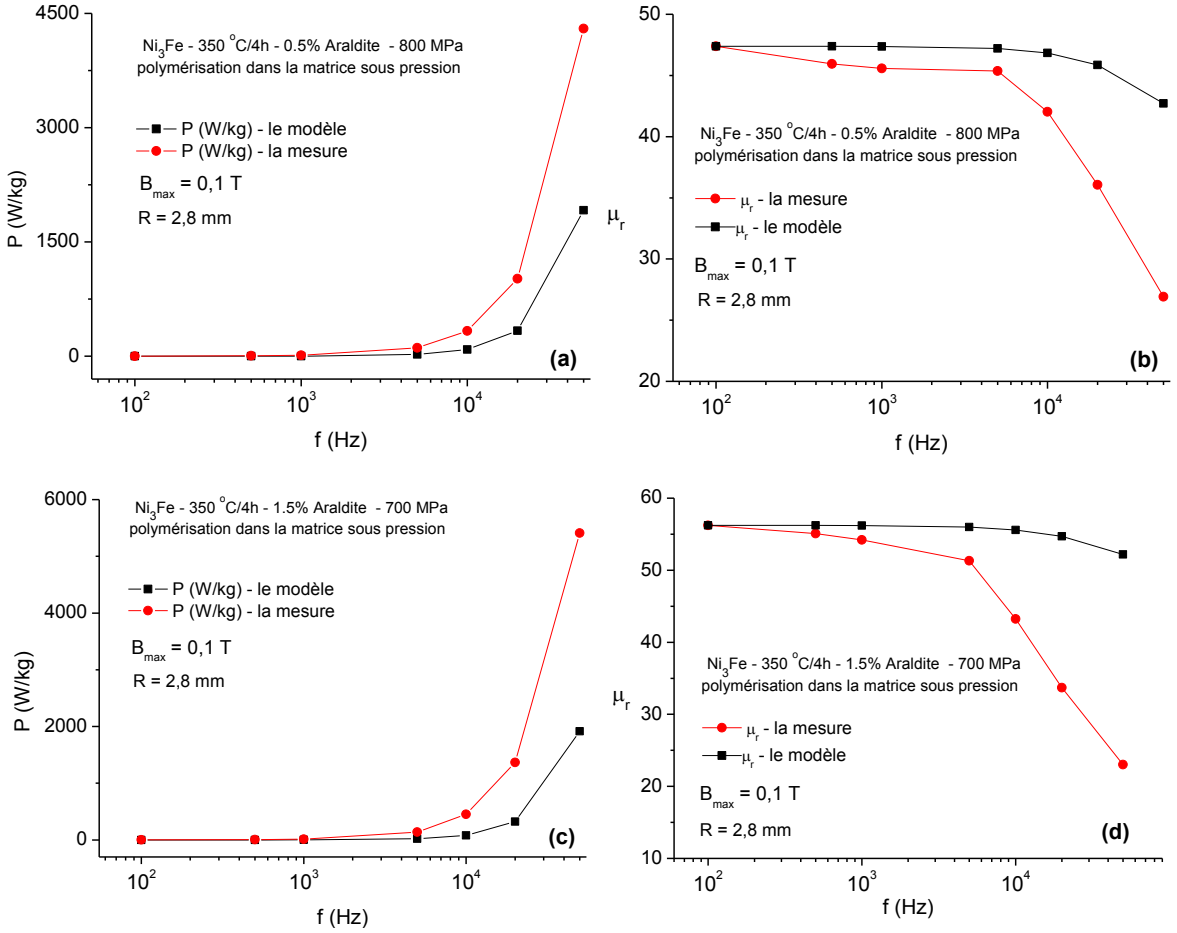


Figure 6.23. *Confrontation entre les données expérimentales et l'évolution en fréquence des pertes magnétiques et de la perméabilité prédite par le modèle en adoptant l'hypothèse que le milieu composite peut être considéré comme homogène. Le tore dont la variation des pertes magnétiques et de la perméabilité (mesurées et calculées) sont présentées dans la section (a) et (b) a été réalisé en utilisant 0,5 % d'Araldite, la pression de compactage de 800 MPa et la technique de polymérisation sous pression dans la matrice. Le tore dont la variation des pertes magnétiques et de la perméabilité (mesurées et calculées) sont présentées dans la section (c) et (d) a été réalisé en utilisant 1,5 % d'Araldite, la pression de compactage de 700 MPa et la technique de polymérisation sous pression dans la matrice.*

6.4.2.2. Etude du modèle cylindrique à l'échelle de la particule

L'idée que l'on va explorer maintenant est qu'il faut raisonner à une échelle inférieure à celle du tore pour décrire correctement le comportement dynamique. Nous allons commencer par considérer l'autre hypothèse extrême, en nous plaçant à l'échelle de la particule. La figure 6.24 schématise la situation traitée, avec des particules équivalentes toriques que l'on modélisera comme des cylindres.

Un point nouveau apparaît par rapport au cas précédent : le cylindre caractéristique n'est plus environné par de l'air mais par un milieu moyen magnétique et conducteur. Nous considérerons ici que le rapport des perméabilités et conductivité entre la particule et le milieu environnant nous autorise encore à raisonner sur un milieu environnant de type air.
Cette double hypothèse est en fait assez peu pénalisante pour les raisons suivantes :

- Le cylindre est aimanté parallèlement à son axe, donc parallèlement aux interfaces séparant les milieux, alors que les équations aux limites imposent la continuité de la composante normale de l'induction à l'interface des milieux. En d'autres termes, la particule cylindrique et le milieu environnant sont magnétiquement largement découplés et l'approximation grossière qui consiste à négliger la variation d'induction du milieu environnant est peu contraignante.
- La symétrie cylindrique impose une densité de courant orthoradiale, donc parallèle aux interfaces séparant les deux milieux. Là encore, les équations aux limites imposent la continuité de la composante normale de la densité de courant à l'interface des milieux. En d'autres termes, la particule cylindrique et le milieu environnant sont électriquement largement découplés de sorte que l'hypothèse d'un milieu environnant non conducteur n'a pas de conséquence sur la distribution des courants induits dans le cylindre.

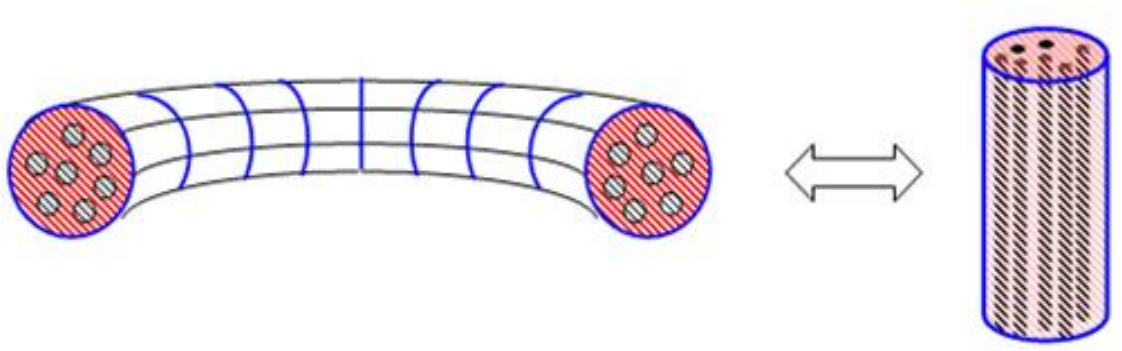


Figure 6.24. *Vue en coupe d'un échantillon torique. On raisonne sur des particules également toriques, le modèle développé correspondant à une dispersion de particules cylindriques, le rayon caractéristique étant égal au rayon des particules réelles considérées sphériques.*

En définitive, il apparaît que la géométrie cylindrique que nous avons adoptée fait que les effets dynamiques ne dépendent que des propriétés des particules indépendamment du milieu environnant. En d'autres termes, l'évolution des propriétés d'aimantation en régime dynamique peut être traitée hors du cadre « milieu composite ». On peut donc synthétiser la démarche de modélisation de la manière suivante :

Connaissant la perméabilité μ_r, la conductivité σ et la taille caractéristique R de la particule, on calcule l'évolution des pertes et de la perméabilité μ_{ra} avec la fréquence.

L'application du modèle de Briggeman permet enfin d'obtenir l'évolution de la perméabilité dynamique μ_{ram} à l'échelle du tore.

Il faut donc maintenant déterminer la valeur des paramètres (μ_r, σ, R) à introduire. Concernant la valeur du rayon caractéristique, on va utiliser le rayon moyen des particules déterminé par la distribution granulométrique. Concernant la valeur de la conductivité, nous retiendrons la valeur caractéristique des matériaux nanocristallins ou amorphes magnétiques métalliques puisée dans la littérature, soit $\rho = 1/\sigma = 140\ 10^{-8}\ \Omega m$. Concernant la perméabilité, c'est maintenant la perméabilité μ_r de la particule qu'il faut introduire. Nous reprendrons les valeurs obtenues lors de l'étude quasistatique, obtenues en appliquant le modèle de Bruggeman assymétrique aux mesures effectuées sur tores.

Le schéma général ci-dessous contient les étapes de notre démarche

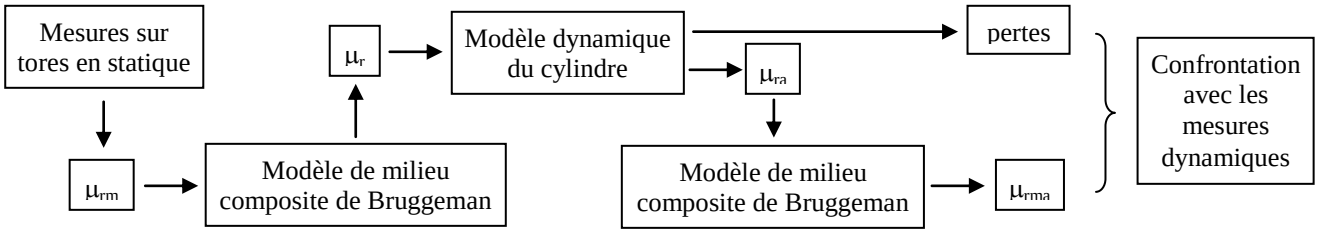


Figure 6.25. *Représentation schématique des étapes de l'analyse. Les symboles μ_{rm} , μ_r , μ_{ra} et μ_{rma} correspondant aux perméabilités : relative mesurée, relative caractéristique des particules compactées, la perméabilité relative d'amplitude, la perméabilité relative apparente.*

6.4.2.2.1. Confrontation avec les mesures

Dans la figure 6.26, nous présentons la confrontation entre les points expérimentaux et les points calculées en utilisant le modèle cylindrique à l'échelle de la particule (de rayon R = 100 μm). Les tores utilisés pour tester le modèle cylindrique à l'échelle de la particule sont les mêmes tores que ceux que nous avons utilisés pour tester le modèle en considérant le milieu composite comme homogène.

On constate encore une fois que l'évolution des propriétés de l'aimantation avec la fréquence se dégrade bien plus vite que ne le prévoit le modèle. On peut avancer à nouveau une raison évidente, qui est que la taille caractéristique de la zone sur laquelle se développent les courants induits introduit un effet de confinement extrêmement important, qui compromet le développement des courants induits.

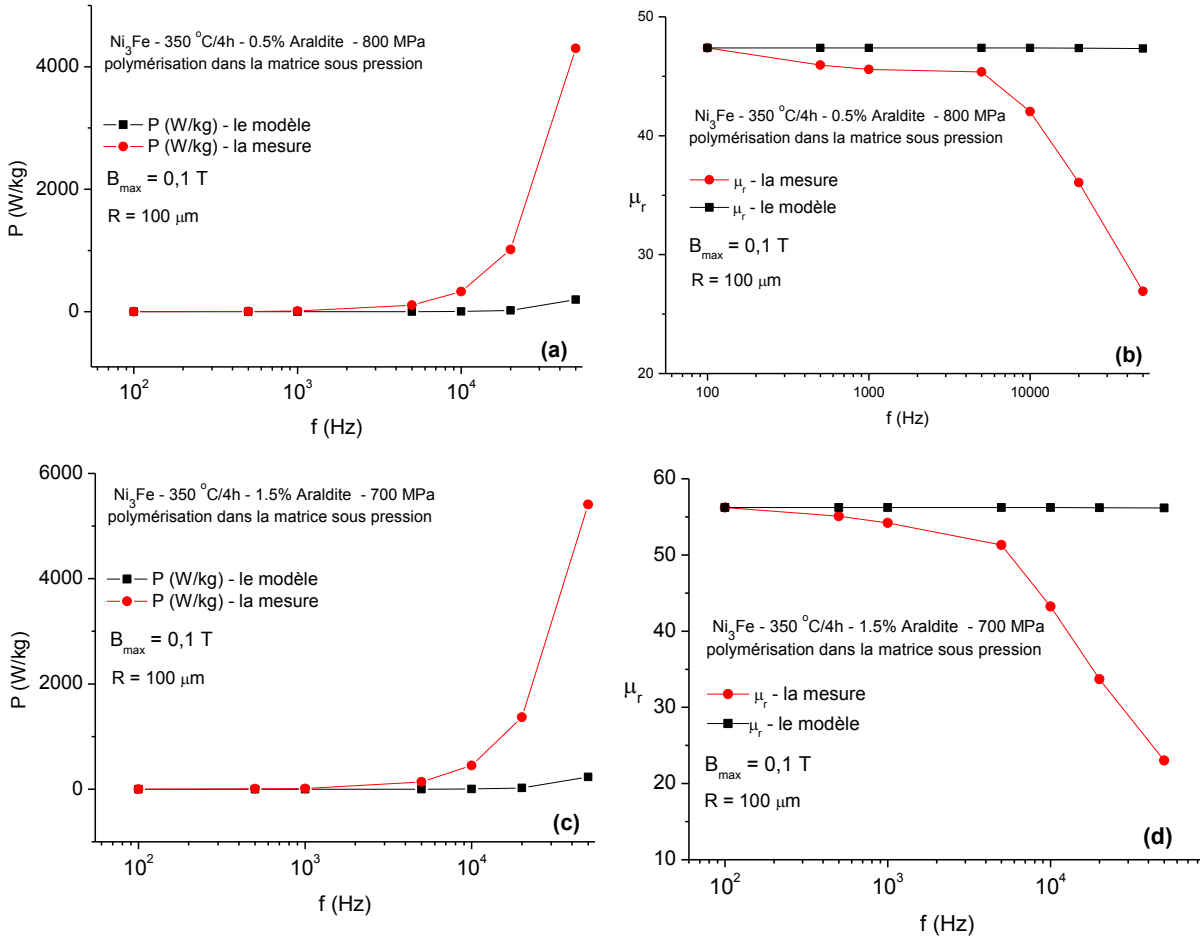


Figure 6.26. *Confrontation entre les données expérimentales et l'évolution en fréquence des pertes magnétiques et de la perméabilité prédites par le modèle à l'échelle de la particule (R = 100 µm). Le tore dont la variation des pertes magnétiques et la perméabilité (mesurées et calculées) sont présentées dans la section (a) et (b) a été réalisé en utilisant 0,5 % d'Araldite, la pression de compactage de 800 MPa et la technique de polymérisation dans la matrice sous pression. Le tore dont la variation des pertes magnétiques et la perméabilité (mesurées et calculées) sont présentées dans la section (c) et (d) a été réalisé en utilisant 1,5 % d'Araldite, la pression de compactage de 700 MPa et la technique de polymérisation dans la matrice sous pression.*

6.4.2.3. Etude du modèle cylindrique aux échelles intermédiaires

On va pour finir avec l'approche cylindrique, considérer la taille caractéristique de l'entité sur laquelle se développent les courants induits comme un paramètre ajustable. Nous sommes alors confrontés à une nouvelle difficulté qui est que nous ignorons totalement quelles sont les valeurs des conductivités et perméabilités caractéristiques à introduire. Faute de mieux, nous reprendrons les valeurs caractéristiques des particules. La confrontation entre les données expérimentales et les données calculées dans le cadre du modèle cylindrique aux échelles intermédiaires est illustrée dans la figure 6.27.

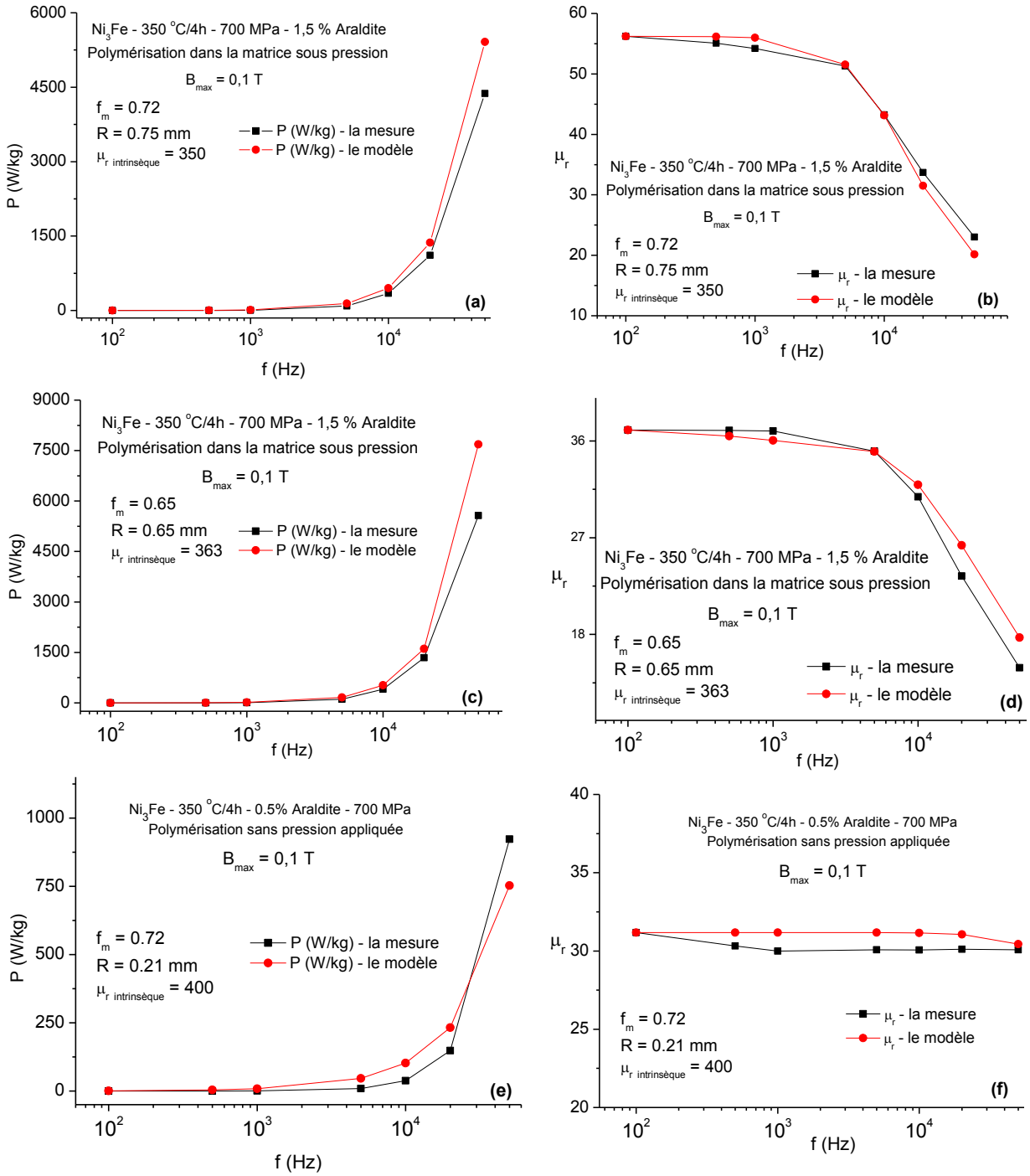


Figure 6.27. *Confrontation des points expérimentaux avec les points obtenus par le modèle du cylindre en considérant la taille caractéristique (R) de l'entité sur laquelle se développent les courants induits comme un paramètre ajustable. Les conditions expérimentales utilisées pour la préparation des tores sont indiquées dans chaque figure. De plus, la fraction volumique (f) des particules magnétiques et la valeur de la perméabilité ($\mu_{r\ intrinsèque}$) obtenues en appliquant le modèle de Bruggeman asymétrique pour le tore en régime quasistatique sont indiquées.*

Dans la figure 6.27 on peut observer, que pour les compacts obtenus en utilisant la technique de polymérisation dans la matrice sous pression (a, b, c, d), la taille caractéristique de l'entité sur laquelle se développent les courants induits est comprise entre 0,65 mm et 0,75 mm. Avec des rayons caractéristiques compris dans cet intervalle nous pouvons ajuster toutes les courbes obtenues expérimentalement sur les compacts issus de polymérisation dans la

matrice sous pression et ceci que ce soit en utilisant de la poudre composée de petites (c, d) ou de grosses particules (a, b), différentes pressions de compactage ou même, différents taux de polymère. Par contre, les compacts obtenus par polymérisation libre, sans pression appliquée pendant la polymérisation, (figure 6.27 (e) et (f)) sont caractérisés par des tailles caractéristiques plus petites, généralement comprises entre 0,2 et 0,3 mm. Signalons au passage que cela conforte notre interprétation selon laquelle la polymérisation sous pression favorise le contacte entre particules au détriment de la couche de polymère les séparant. En utilisant ce modèle avec ces points faibles (listés ci dessous) nous pouvons conclure que la taille caractéristique de l'entité sur laquelle se développent les courants induits dans nos compacts est généralement fortement dépendante de processus de polymérisation appliquée. Cette taille est typiquement de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres.

A ce stage de notre étude, il n'est pas intéressant de comparer les valeurs de rayons caractéristiques obtenus ici avec une étude des tores par microscopie optique. A titre d'illustration nous présentons dans la figure 6.28 une image de microscopie électronique à balayage réalisé sur un tore préalablement découpé. Cette analyse ayant un caractère destructif pour les tores elle n'a pas été réalisée de manière systématique.

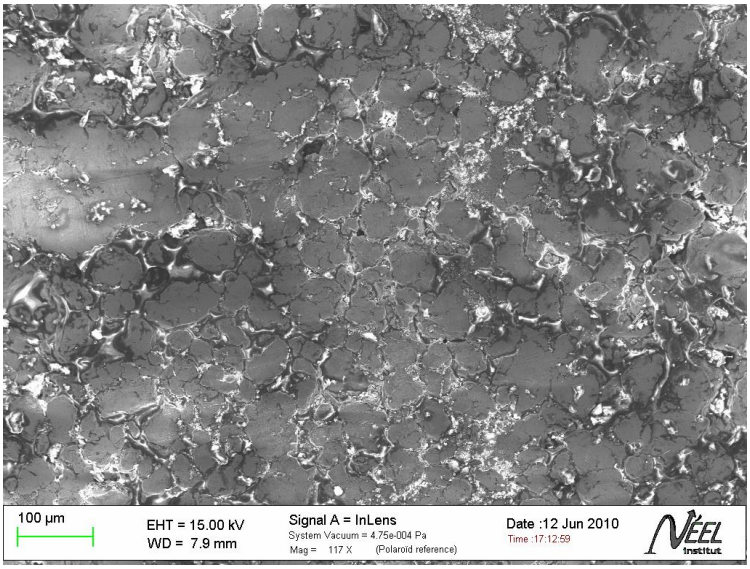


Figure 6.28. *Image de microscopie électronique à balayage réalisé sur un tore préalablement découpé montrant la microstructure typique de nos compacts obtenus par polymérisation libre.*

Il est cependant remarquable que la microstructure observable sur l'imagerie électronique est compatible avec les ordres de grandeurs obtenus dans notre modélisation des propriétés magnétiques dynamiques. Cette observation est rassurante mais ne peut être considérée comme une preuve expérimentale, il faudrait pour cela faire une étude plus poussée et systématique de la microstructure pour chaque échantillon en utilisant microscopie mais aussi, si possible, une technique de tomographie. En effet, les matériaux étudiés présentent une microstructure complexe et une dispersion importante de la taille de particules. Faute de temps et en raison du caractère destructeur de ces mesures nous n'avons pas été plus loin dans cette étude métallographique de la microstructure.

6.4.2.4. Conclusions et perspectives de la modélisation

La confrontation du modèle à l'expérience n'est pas totalement satisfaisante et nous allons ici tenter de lister les points faibles de notre approche afin de dégager des lignes d'attaques pour le futur.

A propos de la géométrie : La géométrie cylindrique que l'on a considérée constitue à l'évidence un point faible de notre approche. Une géométrie sphérique paraît plus justifiée mais le calcul est plus complexe. On trouvera en annexe le calcul détaillé des effets dynamiques associées à une sphère magnétique et conductrice plongée dans le vide (Annexe 2). Sans entrer ici dans le détail de la formulation, nous remarquerons un point nouveau par rapport au cylindre : l'entité sphérique, au contraire du cylindre, génère un champ démagnétisant qui rayonne sur le milieu environnant de sorte que celui-ci va être le siège de courants induits.

Nous pouvons ainsi écrire qu'un couplage électromagnétique important existe entre la particule et le milieu hôte, de sorte que la solution à l'équation de propagation est maintenant non seulement dépendante des propriétés de perméabilité et conductivité de l'entité mais aussi de celles du milieu environnant, avec toutes les difficultés et incertitudes que posent leurs déterminations.

De manière synthétique, la géométrie sphérique fait que l'on ne peut plus dissocier la problématique associée aux propriétés dynamiques et la problématique « milieu effectif ». Cette dernière problématique inclut les aspects de conductivité électrique, qui etaient négligeables tant que l'on s'intéressait uniquement aux propriétés statiques.

A propos des mécanismes d'aimantation : Enfin, nous évoquerons le point délicat des mécanismes d'aimantation. La loi de comportement $B = \mu_0 \mu_r H$ assénée sans autre précision suppose, quand on l'applique à un matériau ferromagnétique, que l'on est en présence de mécanismes d'aimantation de type rotation cohérente de l'aimantation. En fait, ce sont plutôt des mécanismes de déplacement de parois de Bloch qui sont à l'œuvre. La répartition des courants induits est alors bien plus inhomogène, avec à la clef des pertes généralement bien supérieures aux pertes calculées dans l'approche classique, au moins tant que le matériau travaille dans des conditions telles que sa taille caractéristique est inférieure ou comparable à l'épaisseur de peau.

La prise en compte des deux types de mécanismes d'aimantation paraît donc souhaitable pour une meilleure représentation des effets dynamiques. Cela pourrait constituer une extension à ce travail de thèse.

6.5. Synthèse des résultats

- Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus pendant notre étude de la préparation et de la caractérisation des compacts composites nanocristallins magnétiques doux à partir de poudres de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo obtenues par broyage mécanique. L'influence de paramètres technologiques telle que la pression de compactage ou le processus de polymérisation sur les performances magnétiques (la perméabilité relative initiale et pertes magnétiques) des compacts a

été étudiée dans une large gamme de fréquences 100 Hz – 100 kHz. Généralement l'augmentation de la pression de compactage conduit à des compacts plus perméables mais, malheureusement plus dissipatifs aussi.

- La technique de polymérisation utilisée pour la préparation des compacts est un paramètre technologique très important. La polymérisation dans la matrice sous pression (technique que nous avons développée à l'Université Technique de Cluj-Napoca) conduit à des compacts très dissipatifs mais, présentant à basses fréquences (jusqu'à 5 – 10 k Hz) une perméabilité magnétique satisfaisante pour ce type de matériaux. Malheureusement ces compacts atteignent alors leur fréquence de coupure, étant donc inutilisable à plus hautes fréquences. Par contre, les compacts obtenus par polymérisation libre sont caractérisés par de faibles pertes magnétiques et une perméabilité magnétique inférieure à la perméabilité des compacts obtenus par polymérisation sous pression. Ces compacts ont l'avantage de pouvoir être utilisés à des fréquences plus hautes, leur fréquence de coupure se trouve repoussée au delà de l'intervalle 100 Hz – 100 kHz. Leurs résistivités électriques sont plus grandes que la résistivité électrique des compacts polymérisés sous pression mais, leurs densités restent plus faibles.
- L'influence de la quantité de polymère ou l'addition de lubrifiant sur les propriétés magnétiques de nos compacts a aussi été investiguée. Plus grand est le taux de polymère utilisé pour la préparation des compacts plus faibles sont ses pertes magnétiques. Naturellement, la couche de polymère peut être considérée comme un petit entrefer entre les particules magnétiques (qui augmente aussi avec le taux de polymère) qui diminue globalement la perméabilité des compacts. L'addition de lubrifiant conduit à des compacts plus denses avec une perméabilité magnétique plus haute comparativement aux autres compacts (≈ 30 %) mais leur fréquence de coupure est comprise entre 5 kHz et 10 kHz. Nous avons observé un effet bénéfique de l'ajout de silane sur le comportement des compacts en régime dynamique. Le silane améliore la liaison entre le polymère et la surface de la particule conduisant ainsi a des pertes par courants de Foucault plus faibles (d'environ 33 % à 100 kHz et B_{max} =0,1 T).
- L'étude concernant l'influence de l'état de cristallisation de la poudre utilisée pour la préparation des compacts sur leurs propriétés magnétiques a montre la supériorité des propriétés magnétiques des compacts obtenus à partir de la poudre recristallisée. La poudre qui a été soumise à un traitement thermique de recristallisation initiale étant caractérisée par une densité de défauts structuraux plus faible conduit à des compacts avec la perméabilité plus élevée.
- Nous avons montré que la taille des particules composant les compacts a une influence directe sur leurs propriétés magnétiques. Dans le cas des compacts obtenus en utilisant des particules fines la longueur d'entrefer (représenté par le polymère ou par les pores) est plus longue ceci conduisant a des compacts avec une faible perméabilité magnétique.
- La dernière partie du chapitre a été dédiée à la modélisation des propriétés magnétiques des compacts en régime d'aimantation statique et dynamique. Pour modéliser les propriétés en statique de nos compacts, nous avons utilisé le modèle de Bruggeman assymétrique qui nous a permis de remonter à la perméabilité

caractéristique des particules compactées. L'effet des différents paramètres d'élaboration des compacts tels que la pression de compactage, la taille des particules, la technique de polymérisation, etc., sur la perméabilité caractéristique des particules a été identifié. En utilisant le modèle du cylindre pour modéliser le comportement des tores en régime d'aimantation dynamique, nous avons pu conclure que la taille caractéristique de l'entité sur laquelle se développent les courants induits dans nos compacts est généralement dictée par le mode de polymérisation appliquée. Ainsi, la taille caractéristique dans le cas des compacts polymérisés dans la matrice sous pression est comprise entre 0,65 mm et 0,75 mm et dans le cas des compacts obtenus par polymérisation libre, des tailles caractéristiques plus petites, généralement comprises entre 0,2 et 0,3 mm, ont été obtenues.

Références

[1] K. Asaka, C. Ishihara
Technical Trends in Soft Magnetic Parts and Materials – Review,
Hitachi Powdered Metals Technical Report, 4 (2005) 1-9

[2] I. Chicinaş,
Mărimi magnetice de material,
Casa cărţii de ştiinţă, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0

[3] Z. Ye, L-O Pennander,
SMC part manufacturing and quality assurance
PM2TEC International Conference, Las Vegas, US, (2003)

[4] B.C. Mecrow, A.G. Jack, S.A. Evans,
"Permanent magnet machines with soft magnetic composite stators"
International Conference on Electrical Machines, Istanbul, Turkey, (1998)

[5] B. D. Cullity, C. D. Graham,
Introduction to magnetic materials,
Editeur Wiley-IEEE Press, 2008, ISBN 978-0-471-47741-9

[6] G. Couderchon,
Alliages fer-nickel et fer-cobalt – Propriétés magnétiques,
Techniques de l'ingénieur, Traité Génie électrique D 2 130, 1-24.

[7] V. Pop, I. Chicinaş, W. Kappel, M. Miron, C. Vâju,
Magnetic and mechanical properties of bonded Nd-Fe-B type magnets
Acta Technica Napocensis, 45 (2002) 183-186.

[8] I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop,
Soft magnetic composite based on mechanicallyalloyed nanocrystalline Ni3Fe phase,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 290–291 (2005) 1531–1534

[9] I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop,
AC magnetic properties of the soft magnetic composites based on nanocrystalline Ni–Fe powders obtained by mechanical alloying,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 2474–2476.

[10] R. Nowosielski, J.J. Wysłocki, I. Wnuk, P. Gramatyka,
Nanocrystalline soft magnetic composite cores,
Journal of Materials Processing Technology, 175, (2006) 324–329.

[11] D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller,
Nanocrystalline soft magnetic composite-cores with ideal orientation of the powder-flakes,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196-197 (1999) 327-329.

[12] Y.X. Pang, S.N.B. Hodgson, J. Koniarek, B. Weglinski,
The influence of the dielectric on the properties of dielectromagnetic soft magnetic composites. Investigations with silica and silica hybrid sol–gel derived model dielectric,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310 (2007) 83–91

[13] M. Anhalt, B. Weidenfeller,
Dynamic losses in FeSi filled polymer bonded soft magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 304 (2006) e549–e551

[14] R. M. German,
Powder Metalurgy Science – second edition
Editeur Metal Powder Industries Federation, (1997), ISBN: 1-878954-42-3

[15] K. O. Yokohama, H. H. Yokosuka, I. A. Kawasaki, M. M. Yokohama,
Magnetic powder composition,
U. S. Patent No. 4820338, (1989)

[16] K. W. E. Cheng, C. Y. Tang, D. K. W. Cheng, H. Wu,
Core having magnetic properties
U.S. Patent No. US 7381483 B2, (2008)

[17] A.H. Taghvaei, H. Shokrollahi, K. Janghorban,
Structural studies, magnetic properties and loss separation in iron–phenolicsilane soft magnetic composites,
Materials and Design, 31 (2010) 142–148

[18] A.H. Taghvaei, H. Shokrollahi, K. Janghorban,
Properties of iron-based soft magnetic composite with iron phosphate–silane insulation coating,
Journal of Alloys and Compounds, 481 (2009) 681–686

[19] H. Shokrollahi, K. Janghorban,
Different annealing treatments for improvement of magnetic and electrical properties of soft magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 317 (2007) 61–67.

[20] H. Shokrollahi, K. Janghorban,
Effect of warm compaction on the magnetic and electrical properties of Fe-based soft magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 313 (2007**)** 182–186.

[21] R. Nowosielski, J.J. Wysłocki, I. Wnuk, P. Sakiewicz, P. Gramatyka,
Ferromagnetic properties of polymer nanocomposites containing Fe78Si9B13 powder particles,
Journal of Materials Processing Technology, 162–163 (2005) 242–247

[22] H. Shokrollahi, K. Janghorban,
The effect of compaction parameters and particle size on magnetic properties of iron-based alloys used in soft magnetic composites,
Materials Science and Engineering, B 134 (2006) 41–43

[23] D. Gaworska, S. N.B. Hodgson, J. Koniarek, B. Weglinski,
Effect of Particles Size on Magnetic Performance of Dielectromagnetics,
Materials Science Forum, 534-536 (2007**)** 1309-1312.

[24] D. Nuetzel, G. Rieger, J. Wecker, J. Petzold, M. Mueller,
Nanocrystalline soft magnetic composite-cores with ideal orientation of the powder-flakes,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196-197 (1999) 327-329.

[25] L. A. Dobrzanski, R. Nowosielski, A. Przybyl, J. Konieczny,
Soft magnetic nanocomposite with powdered metallic ribbon based on cobalt and polymer matrix,
Journal of Materials Procesing and Technology, 162-163 (2005) 20 – 26

[26] M. Anhalt,
Systematic investigation of particle size dependence of magnetic properties in soft magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320 (2008) e366–e369.

[27] D. E. Gay,
Annealed polymer-bonded soft magnetic body,
U. S. Patent No. 5595609, (1997)

[28] http://www.lindberg-lund.no/files/Tekniske%20datablad/VAN-AT1-TD.pdf - consulté le 27 Mai 2010

[29] D. Poisson,
Second mémoire sur la théorie de magnetisme,
Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France 5 (1826), 488–533

[30] D.A.G. Bruggeman,
Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen,
Annalen der Physik. 24, (1935) 636-664

[31] J.C. Maxwell-Garnett,
Colours in Metal Glasses and in Metallic films I,
Philosophical Transactions of the Royal Society, 203 (1904) 385 – 420

[32] J.C. Maxwell-Garnett,
Colours in Metal Glasses and in Metallic films II,
Philosophical Transactions of the Royal Society, 205 (1904) 237 – 288

[33] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz and R.E. Newnham,
Electrical resistivity of composites,
Journal of American Ceramic Society, 73 (1990) 2187-2203.

[34] J.W. Rayleigh,
On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium,
Philosophical Magazine 34 (1892) 481-502.

[35] Z. Hashin, S. Strikman,
A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials,
Journal of Applied Physics, 33 (1962) 3125.

[36] F. Cernuschi, P. Bison, A. Moscatelli,
Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by laser flash technique,
Acta Materialia 57 (2009) 3460–3471

[37] A. N. Lagarkov,K. N. Rozanov
High-frequency behavior rof magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2082–2092

[38] Wei Zhang, Rong Yang
Giant magnetoresistance of magnetic granular films in an effective medium theory
Physics Letters A 255 (1999) 343–348

[39] D. S. McLachlan, K. Cai, D. Sauti,
AC and dc conductivity-based microstructural characterization,
International Journal of Refractory Metals & Hard materials, 19 (2001) 437 - 445

[40] O. Geoffroy, consultation privée, Institut Néel / Université Joseph Fourier (2010)

[41] O. Geoffroy,
Propriétés techniques des matériaux magnétiques,
Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux métalliques M 350-1, 1-32.

Chapitre 7

PROPRIÉTÉS DES COMPACTS NANOCRISTALLINS MAGNÉTIQUES DOUX OBTENUS PAR FRITTAGE PLASMA

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur les compacts préparés par frittage plasma en utilisant des poudres nanocristallines de Ni_3Fe ou 79Ni16Fe5Mo obtenues par broyage mécanique par voie humide. La densité, la perméabilité relative magnétique maximale, l'induction à saturation et les pertes magnétiques des compacts ont été étudiées en faisant varier les paramètres du processus de frittage plasma (la pression appliquée pendant le frittage, le palier à la température de frittage, la forme du courant passant par la poudre – constante ou continue pulsée). De plus, l'influence de la taille médiane des particules sur les propriétés magnétiques des compacts a été étudiée.

7.1. Compacts à base de poudre nanocristalline de Ni_3Fe. Influence des paramètres du frittage sur les propriétés magnétiques

Avant de démarrer les discussions sur nos résultats expérimentaux obtenus sur les compacts frittés plasma nous présentons un schéma général (figure 7.1) qui indique les paramètres du frittage plasma et leurs influences sur les propriétés magnétiques des compacts. Dans le cas de nos compacts magnétiques doux obtenus par frittage plasma, nous avons considéré que les plus importants paramètres du processus de frittage sont : la pression appliquée pendant le frittage, la température de frittage et la durée du palier à la température de frittage. L'influence de chaque paramètre sur les caractéristiques des compacts et leurs propriétés magnétiques est exposée succinctement ci-dessous.

La *pression* appliquée sur les poudres : l'augmentation de la pression conduira normalement à des densités plus élevées des compacts [1, 2] et par conséquent à des valeurs de la perméabilité magnétique plus élevées. La valeur de la pression est limitée par le matériau de la matrice et des pistons. En utilisant le graphite comme matériau pour la fabrication de la matrice, normalement la pression ne dépasse pas la valeur de 100 MPa.

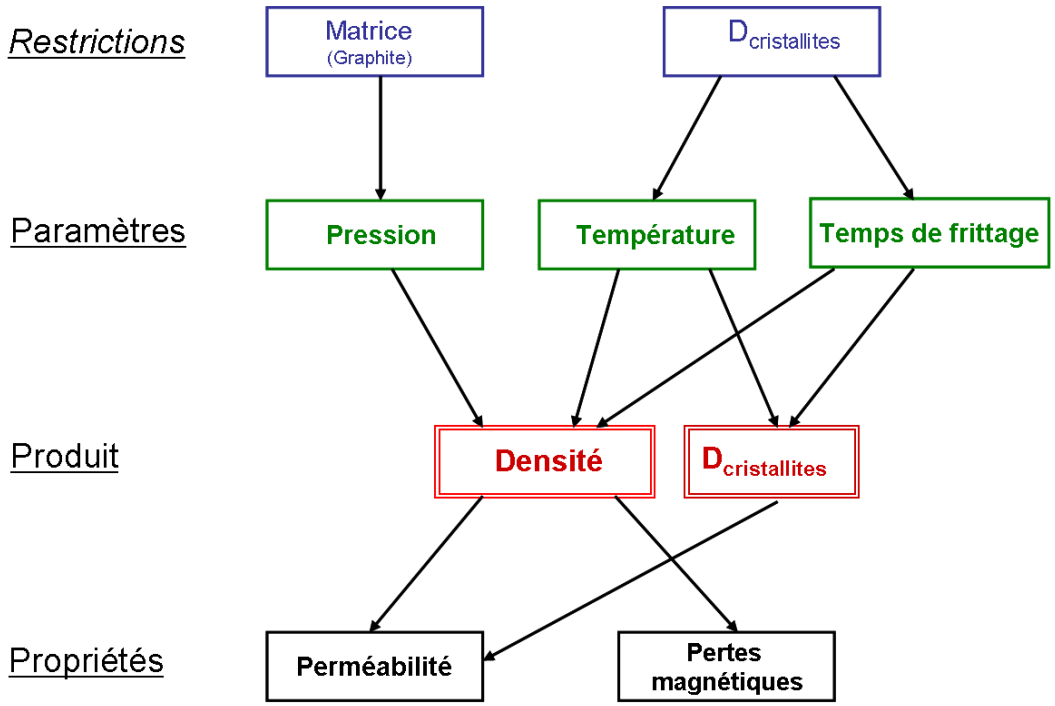


Figure 7.1. *Schéma général avec les paramètres du frittage plasma, les restrictions imposées et leur influence sur les propriétés magnétiques des compacts.*

Ayant en vue la restriction imposée sur la valeur de la pression, en variant les deux autres paramètres, *la température* et *le palier* à la température de frittage, une amélioration de la densité des compacts peut être obtenue. Dans la figure 7.1, il est indiqué que la taille des cristallites est la principale restriction qui s'impose sur ces deux paramètres. En augmentant la température de frittage au dessus de la température de recristallisation de la poudre, la recristallisation se produit, perdant ainsi l'état nanocristallin de la poudre. L'état nanocristallin de la poudre et par conséquence du compact peut être perdu aussi en augmentant la denrée de palier pendant laquelle le frittage se fait. En conservant l'état nanocristallin de la poudre (taille des cristallites inférieure à 35 nm) et atteignant des valeurs de la densité des compacts très proches de la valeur de la densité du matériau fondu, nous envisageons de produire des matériaux magnétiques avec de bonnes propriétés magnétiques douces. Cette évolution des propriétés magnétiques (augmentation de la perméabilité et diminution du champ coercitif) a été prédite par la théorie de l'anisotropie aléatoire de G. Herzer [3, 4] (cf. Chapitre 3).

En considérant les paramètres du processus de frittage et les restrictions imposées, il faut trouver un compromis entre la densité des compacts et l'état nanocristallin de la poudre et du compact. Cela veut dire qu'il faut préparer des compacts avec la densité la plus élevée possible en conservant la taille des cristallites à une valeur inférieure à 35 nm. Tout d'abord il faut préciser que la poudre utilisée pour la préparation des compacts a été obtenue par broyage mécanique par voie humide pendant 20 heures puis recuite à la température de 350 °C pendant 4 heures sous vide. La taille moyenne des particules était d'environ 90 µm et la taille des cristallites était d'environ 12 nm. Dans le tableau 7.1, nous présentons les conditions expérimentales utilisées pour la préparation par frittage plasma des compacts magnétiques doux à partir de la poudre de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo.

Tableau 7.1. *Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des compacts par frittage plasma.*

Matériau	Température (°C)	Temps de frittage (min.)
Ni_3Fe	550	1
		2
		5
		10
	600	1
		2
		3
		5
	650	1
		2
		5
	700	1
79Ni16Fe5Mo	600	2
79Ni16Fe5Mo + 10% Fe	600	2
79Ni16Fe5Mo + 30% Fe	600	2
79Ni16Fe5Mo + 50% Fe	600	2

Nous présentons d'abord l'influence de la durée du palier à la température de frittage sur les caractéristiques non magnétiques (densité, taille des cristallites) et magnétiques (induction à saturation, perméabilité, champ coercitif) des compacts. La durée du palier à la température de frittage ne peut pas être très longue puisque les températures de frittage choisies sont supérieures à la température de recristallisation des poudres.

Il est remarquable, dans la figure 7.2, qu'augmenter la durée du palier à la température de frittage conduit à des compacts plus denses.

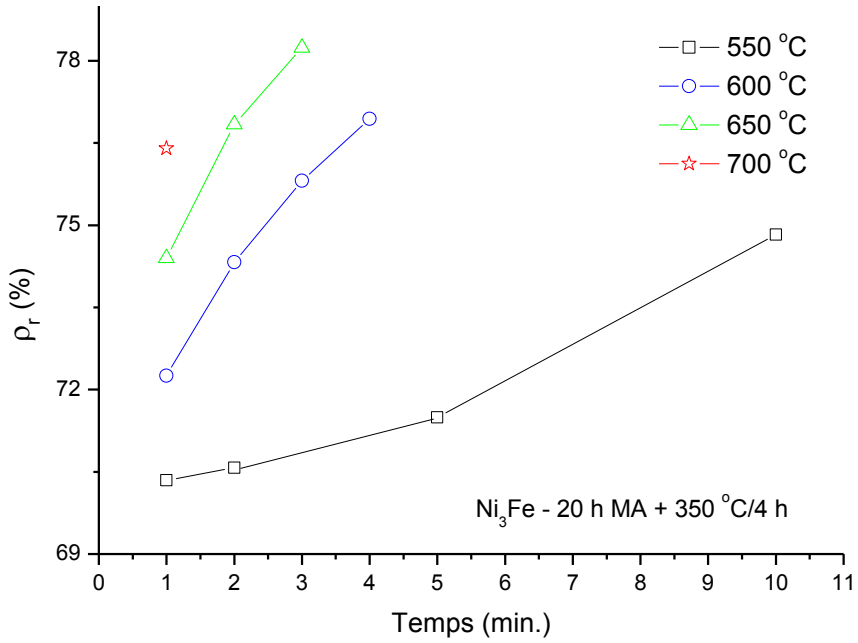


Figure 7.2. *Influence de la durée du palier à la température de frittage sur la densité des compacts. La pression appliquée pendant le processus de frittage a été de 60 MPa et la vitesse de chauffage a été d'environ 300-350 °C/min.*

L'évolution de la densité des compacts en fonction de la durée du palier à la température de frittage est normale et peut être expliquée par la formation des ponts de frittage entre les particules. En augmentant la durée du palier à la température de frittage, on augmente le nombre des ponts entre particules, on favorise ainsi la diffusion et le transport de matière entre les particules diminuant alors la porosité du matériau [5, 6].

Une autre caractéristique non-magnétique importante de nos compacts est la taille des cristallites. L'évolution de la taille des cristallites avec la durée du palier à la température de frittage est présentée dans la figure 7.3 pour toutes les températures de frittage qui ont été essayées dans notre étude (550 °C, 600 °C, 650 °C et 700 °C).

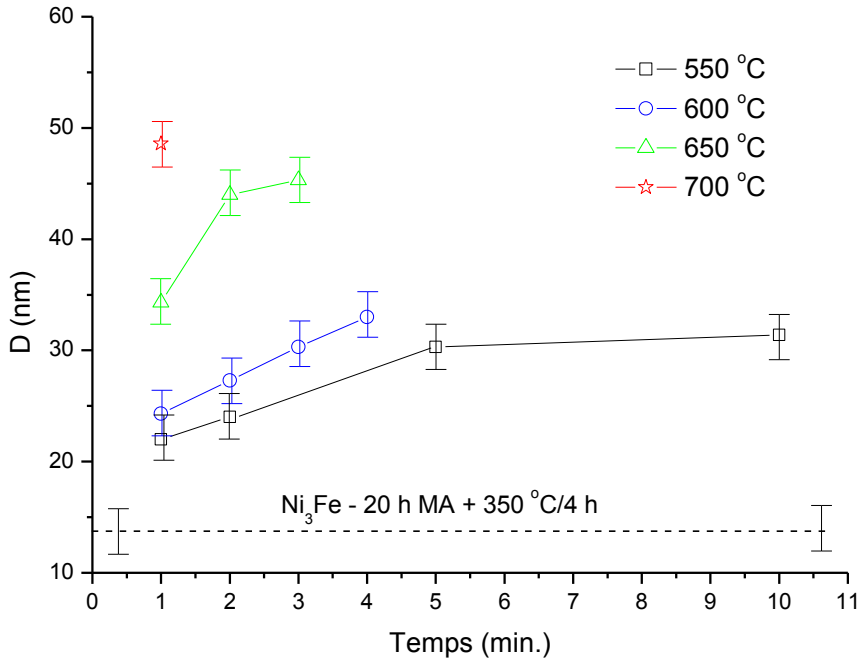


Figure 7.3. *Evolution de la taille des cristallites des compacts en fonction de la durée du palier à la température de frittage. La pression appliquée pendant le processus de frittage a été de 60 MPa et la vitesse de chauffage a été d'environ 300-350 °C/min. La taille des cristallites de la poudre utilisée pour préparer les compacts est indiquée, à titre de comparaison, par la ligne pointillée.*

Dans la figure 7.3, nous avons montré que, pour toutes les températures du processus de frittage essayées, la recristallisation se produit. En augmentant la durée du frittage, on augmente la taille des cristallites, augmentation qui est plus marquante pour les compacts frittés à des températures plus élevées (par exemple 650 °C).

Il est remarquable que, même si la température du processus de frittage est plus grande que la température de recristallisation de la poudre, à cause des temps nécessaires pour compacter les poudres, la taille de cristallites obtenues n'est pas trop grande pour les expériences réalisées à 550 °C et 600 °C.

L'influence de la durée du palier à la température de frittage sur l'évolution et la valeur de la perméabilité relative maximale ($\mu_{r\ max}$) est illustrée dans la figure 7.4. En général on peut considérer que la valeur de la perméabilité d'un compact est directement liée avec la densité, le taux des impuretés et la microstructure du compact [7, 8].

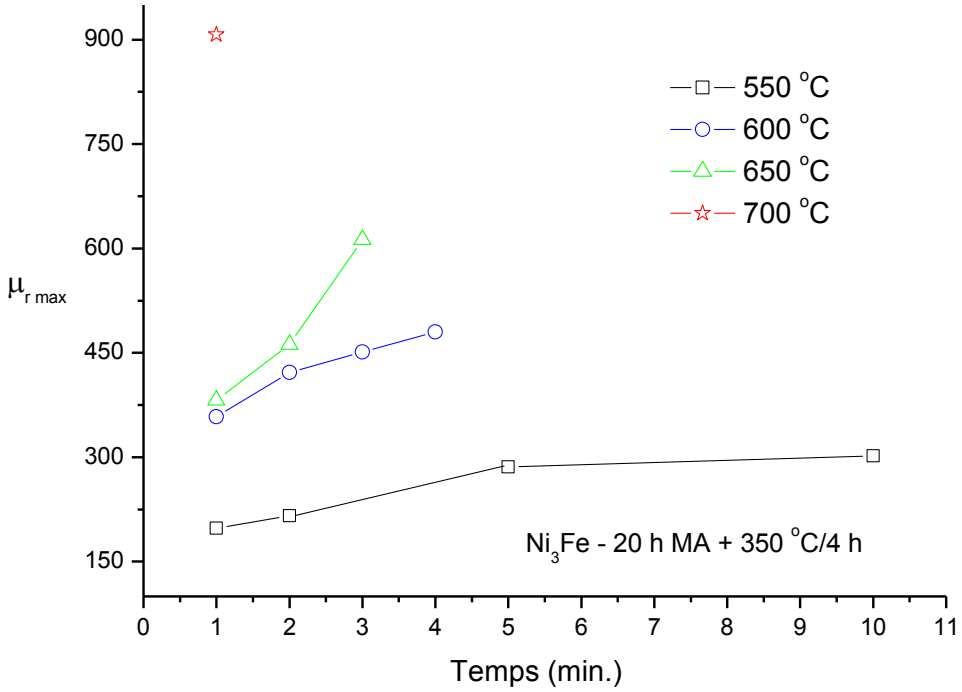


Figure 7.4. *Influence de la durée du palier à la température de frittage sur la perméabilité relative maximale. La pression appliquée pendant le processus de frittage a été de 60 MPa et la vitesse de chauffage a été d'environ 300-350 °C/min.*

Il est montré dans la figure 7.4 que, en augmentant la durée de frittage on augmente la perméabilité des compacts. Cela peut être expliqué, d'une part par l'augmentation de la densité des compacts (figure 7.2) et d'autre part par la recristallisation partielle induite par le processus de frittage (figure 7.3). L'effet de la recristallisation induite par le frittage plasma peut être observé si on regarde les caractéristiques suivantes des compacts : le compact obtenu par frittage à la température de 600 °C pendant 4 minutes et le compact obtenu par frittage à la température de 700 °C pendant 1 minute. Les deux compacts sont caractérisés par des densités relatives très proches (la différence est moins que 1 %) l'unes de l'autre mais à cause de la température de frittage plus haute dans le cas du deuxième compact une recristallisation importante a été produite. La taille moyenne des cristallites du compact obtenu par frittage plasma à la température de 700 °C pendant 1 minute est 68 % plus grande que la taille moyenne des cristallites du compact obtenu par frittage plasma à la température de 600 °C pendant 4 minutes. Puisque la densité des compacts est presque identique, nous pouvons conclure que la différence entre la perméabilité relative maximale de ces deux compacts (qui est de 53 %) est causée par le processus de recristallisation (augmentation de la taille moyenne des cristallites). Ce fait est en contradiction avec la théorie de Herzer (expliquée dans le chapitre 3) qui montre une augmentation spectaculaire de la perméabilité avec la diminution de la taille des grains cristallins si la taille des cristallites est inférieure à la longueur d'échange magnétique. Dans notre cas, à cause de la porosité élevée des compacts, ce phénomène n'est pas observable c'est l'effet de la recristallisation qui domine.

A basse température où la recristallisation produite est faible (550 °C – 600 °C), la densité des compacts est la caractéristique qui a la plus grande influence sur la perméabilité relative maximale des compacts. Si on regarde le compact fritté à la température de 550 °C pendant 1

minute et celui fritté à la température de 600 °C pendant 1 minute, on peut observer dans la figure 7.3 que la taille des cristallites est presque identique. De plus, on trouve une différence de 3 % entre la densité des deux compacts (figure 7.2) qui induit une différence de 55% au niveau de la perméabilité des compacts (le compact le plus dense a la perméabilité plus élevée).

Un autre paramètre important des compacts obtenus par frittage plasma est l'induction à saturation. L'évolution de l'induction à saturation avec la durée du processus de frittage plasma (pour toutes les températures étudiées) est illustrée dans la figure 7.5 pour les compacts obtenus. Il est visible qu'en augmentant la durée du palier à la température de frittage une augmentation de l'induction à saturation des compacts est obtenue. Il est bien connu que si la densité des compacts augmente, l'induction à saturation augmente aussi (une densité plus haute signifie une quantité plus grande des particules qui peuvent transporter le flux magnétique) [8, 9]. Donc, l'augmentation de l'induction à saturation est un effet direct de l'augmentation de la densité des compacts par frittage plasma aux différentes températures et durées.

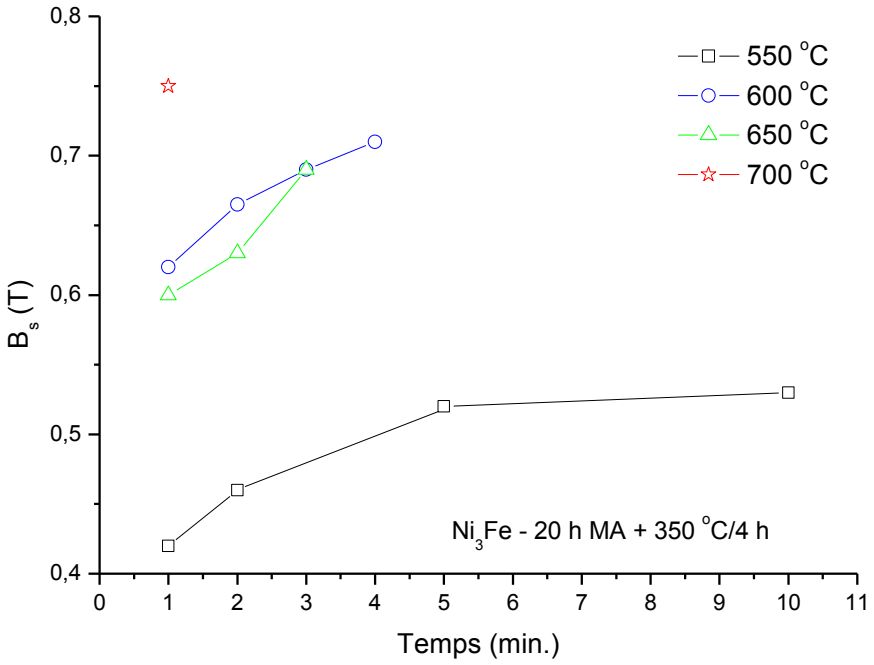


Figure 7.5. *Evolution de l'induction à saturation avec la durée du processus de frittage plasma pour les compacts obtenus à partir de la poudre de Ni_3Fe broyée mécaniquement pendant 20 h puis recuite sous vide à la température de 350 °C pendant 4 heures.*

Sur la figure 7.6, nous présentons l'évolution du champ coercitif des compacts en fonction du temps de frittage de la poudre de Ni_3Fe obtenue par broyage mécanique par voie humide. Le champ coercitif est fortement influencé par la présence de défauts dans le matériau (précipités, joints de grains, inclusions, impuretés, contraintes, pores ...) qui constituent des obstacles pour le déplacement des parois de domaines magnétiques [8, 9]. Il est remarquable que pour les compacts obtenus par frittage plasma à la température de 550 °C pendant 1, 2, 5 et 10 minutes une diminution continue du champ coercitif est observée. La diminution du

champ coercitif avec le temps de frittage de ces compacts peut être expliquée par la diminution de la porosité des compacts par la diminution des contraintes présentes dans le matériau ainsi que par la recristallisation partielle induite par la température de frittage.

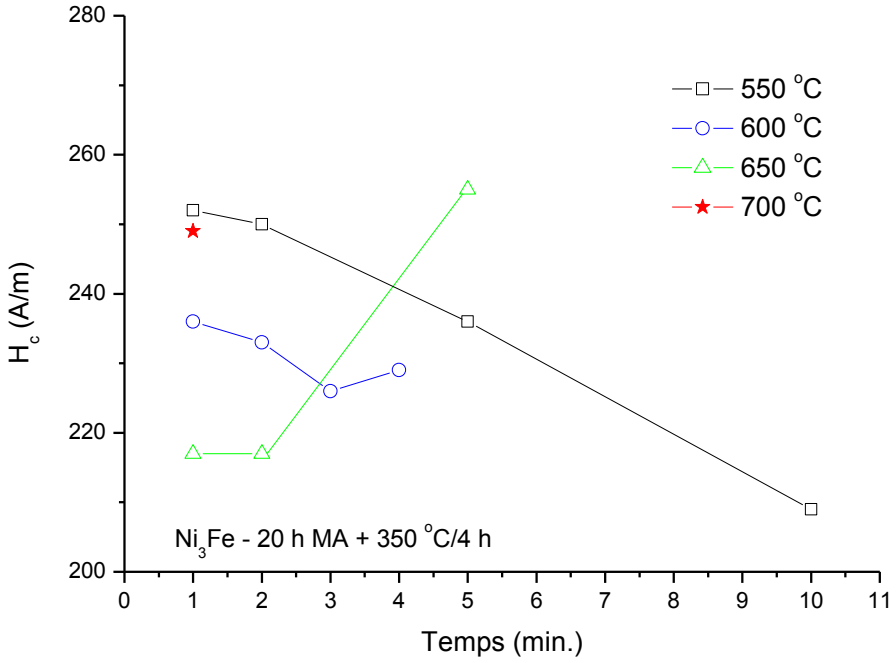
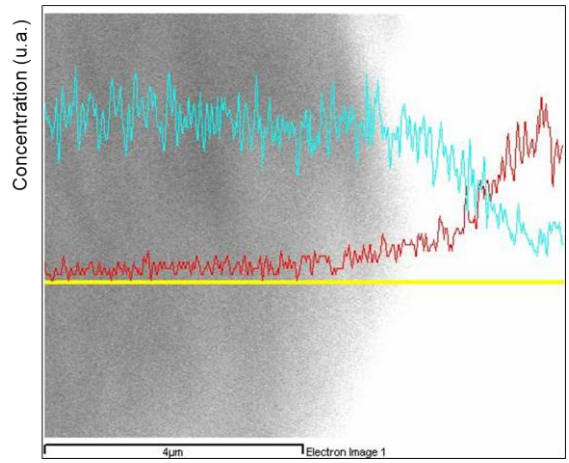


Figure 7.6. *Influence de la durée du palier à la température de frittage sur la valeur du champ coercitif des compacts obtenus par frittage plasma à différentes températures.*

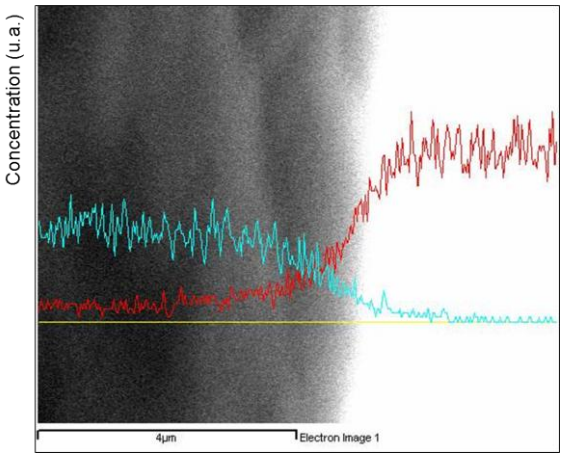
En regardant l'évolution du champ coercitif des compacts frittés à la température de 650 °C pendant 1, 2 et 5 minutes, on peut observer une augmentation importante du champ coercitif pour l'échantillon fritté pendant 5 minutes en comparaison des compacts frittés pendant 1 et 2 minutes. De plus, le champ coercitif de l'échantillon fritté à la température de 700 °C pendant 1 minute est assez élevé, la valeur de champ coercitif ne suit pas le comportement classique (diminution du champ coercitif si la température ou la durée du frittage augmente). Normalement la valeur du champ coercitif de cet échantillon doit être la plus petite comparativement aux autres échantillons puisque la taille moyenne des cristallites est la plus grande en indiquant le taux des contraintes et joints de grains est la plus petite. Une hypothèse (pour expliquer l'évolution du champ coercitif) a été une possible contamination des compacts pendant le processus de frittage plasma, contamination qui peut produire une augmentation du champ coercitif des compacts. La seule source de contamination des compacts pendant le processus de frittage est la matrice et les pistons en graphite. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait des analyses EDX en investiguant la concentration de carbone dans une section de l'échantillon. Le profil de la distribution (dans la section) du graphite (rouge) de l'extérieur à l'intérieur des échantillons frittés plasma à la température de 650 °C et 700 °C pendant 1 minute est illustrée dans la figure 7.7 (a) et (b).

Il est visible dans la figure 7.7 que pendant le processus de frittage plasma une contamination des échantillons par le carbone a été réalisée. Il est remarquable que l'épaisseur de contamination (la profondeur) par le carbone est plus grande dans le cas d'échantillons

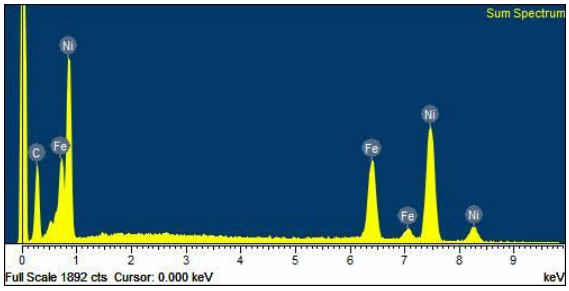
frittés à la température de 700 °C pendant 1 minute que dans le cas d'échantillons frittés à la température de 650 °C pendant 1 minute. Naturellement l'augmentation de la température (ou le temps de frittage) conduit à la diffusion de plus en plus importante du carbone à l'intérieur de l'échantillon diminuant de plus en plus ses propriétés magnétiques douces.



(a)



(b)



(c)

Figure 7.7. *Profil de la distribution du carbone (rouge) à l'intérieur des échantillons issus de frittage plasma 1 minute à 650 °C (a) et 700 °C (b) mise en évidence par l'analyse EDX dans une section transversale des échantillons. Spectre EDX (c) enregistré lors de l'analyse d'échantillon (a). La frontière d'échantillons est représentée par la partie blanche des images.*

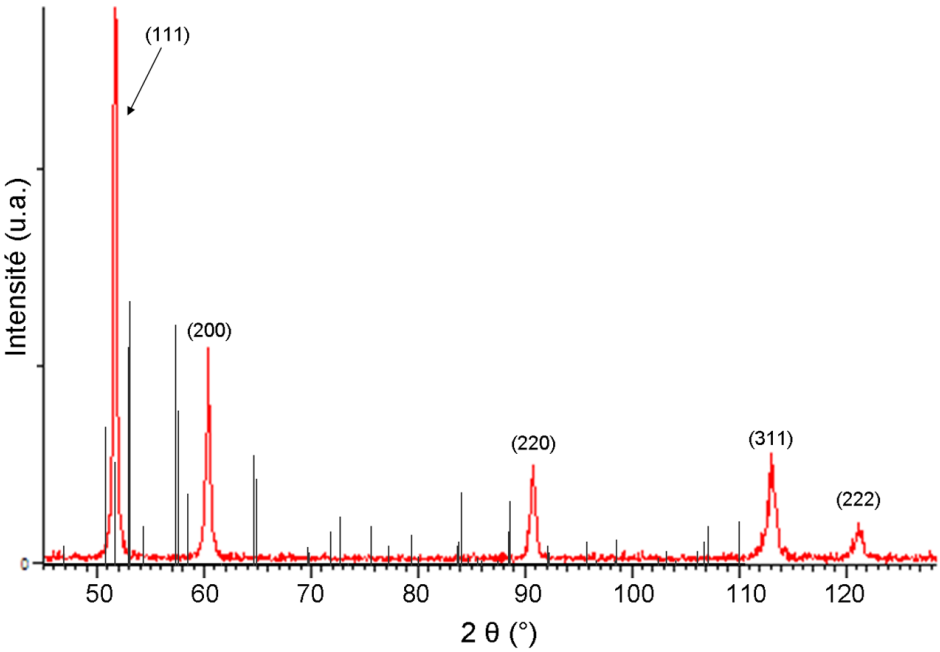


Figure 7.8. *Diffractogramme du compact obtenu à partir de la poudre de Ni_3Fe frittée par plasma à la température de 700 °C pendant 1 minute avec une pression appliquée de 60 MPa. En noir sont indiquées les positions des réflexions de Bragg correspondant au composé cémentite (Fe_3C) (λ_1 = 1,7889 Å + λ_2 = 1,7928 Å).*

Il est remarquable que la présence du carbone sur la surface des échantillons n'a pas été mise en évidence par diffraction de rayons X. Nous présentons dans la figure 7.8 le diffractogramme de rayons X du compact obtenu par frittage plasma à la température de 700 °C pendant 1 minute. Notons qu'aucune réflexion ou asymétrie de réflexion de Bragg correspondant au carbone ou à une nouvelle phase riche où avec faible teneur en carbone peut être détectée indiquant que la contamination avec carbone est faible (plus faible que la résolution de la technique de diffraction de rayons X).

Nous présentons maintenant l'influence de la température de frittage sur l'évolution des propriétés magnétiques des compacts. Pour mettre en évidence l'influence de la température sur les caractéristiques des compacts, nous avons choisi les compacts frittés en plasma pendant une minute aux températures de 550 °C, 600 °C, 650 °C et 700 °C. En général nous avons observé que l'augmentation de la température de frittage a le même effet que l'augmentation de la durée du palier à la température de frittage. Donc, en augmentant la température de frittage, la densité des compacts et la taille des cristallites augmentent aussi.

L'influence de la température de frittage sur la forme de la courbe d'hystérésis pour quatre compacts obtenus à partir de poudre de Ni_3Fe est illustrée dans la figure 7.9. Il est remarquable que, en augmentant la température à laquelle le frittage a été fait une augmentation de la densité des compacts est obtenue.

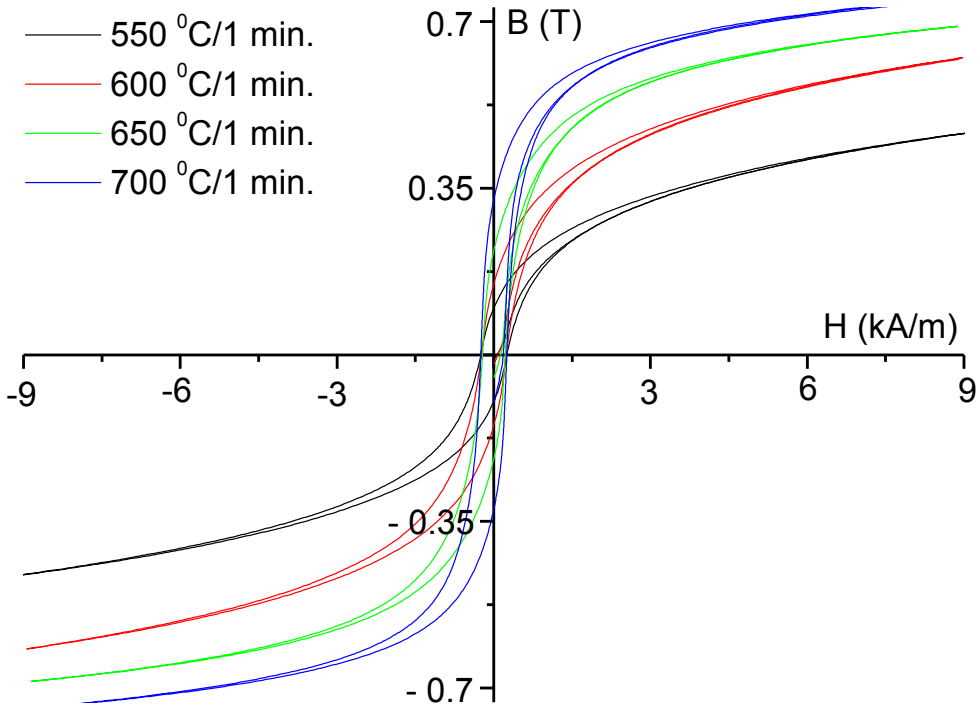


Figure 7.9. *Influence de l'augmentation de la température de frittage sur la forme du cycle d'hystérésis pour les compacts obtenus à partir des poudres de Ni_3Fe préparées par broyage mécanique par voie humide.*

L'influence de la température de frittage sur la densité, la taille des cristallites, l'induction à saturation, le champ coercitif, les pertes magnétiques ainsi que la perméabilité relative maximale des compacts sont illustrées dans la figure 7.10. Il est remarquable sur cette figure

7.10 que en augmentant la température du frittage les propriétés magnétiques des compacts augmentent. L'augmentation de la perméabilité relative maximale et la diminution du champ coercitif peuvent être expliquées par l'augmentation de la densité des compacts ainsi qu'à cause de la recristallisation et de l'élimination des contraintes et défauts cristallins. Des résultats similaires ont été présentés aussi dans les références suivantes [7, 10 - 13].

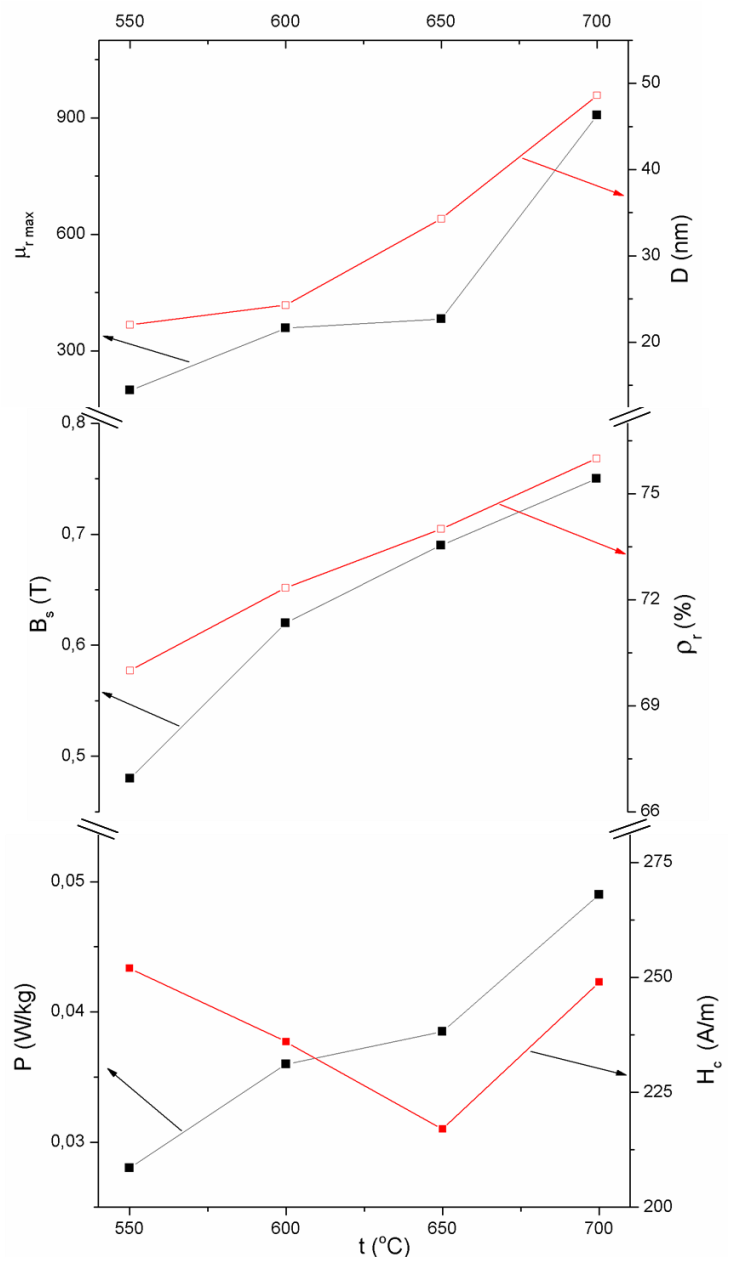


Figure 7.10. *Evolution de la taille des cristallites (D), de l'induction à saturation (B_s), de champ coercitif (H_c), des pertes magnétiques (P) ainsi que de la perméabilité relative maximale (μ_{rmax}) des compacts en fonction de la température de frittage. Les compacts dont les caractéristiques sont présentées sur cette figure ont été réalisés en appliquant pendant le frittage de la poudre une pression de 60 MPa.*

Un comportement particulier peut être observé dans le cas du champ coercitif qui diminue continûment pour les compacts frittés aux températures de 550 °C, 600 °C et 650 °C mais, qui augmente fortement pour le compact fritté à la température de 700 °C pendant 1 minute. Ce type de comportement a été observé (figure 7.6) si la durée de palier à la température de frittage augmente (si la température est suffisamment élevée) et nous avons expliqué ce comportement par la contamination des compacts avec le carbone (figure 7.7).

Puisque l'effet des impuretés sur les propriétés magnétiques des compacts est néfaste [8, 14, 15], l'activité de recherche de cette thèse a été orientée dans une direction qui nous permette d'éliminer ou de minimiser le taux de carbone dans les compacts. Une façon très usuelle d'éliminer le carbone est la décarburation. Pour décarburer nos compacts nous avons fait un traitement thermique à la température de 450 °C pendant 4 heures sous hydrogène. Il faut mentionner que le traitement thermique de décarburation effectuée n'a pas conduit à une augmentation supplémentaire de la taille des cristallites (fait qui a été vérifié par diffraction de rayons X). Les changements induits par le traitement thermique de décarburation sur la forme du cycle d'hystérésis des compacts sont illustrés dans la figure 7. 11 pour le cas du compact fritté à la température de 700 °C pendant 1 minute. De plus, l'influence de la décarburation sur la perméabilité relative maximale et le champ coercitif des compacts est illustré sur les figures 7.12 et 7.13.

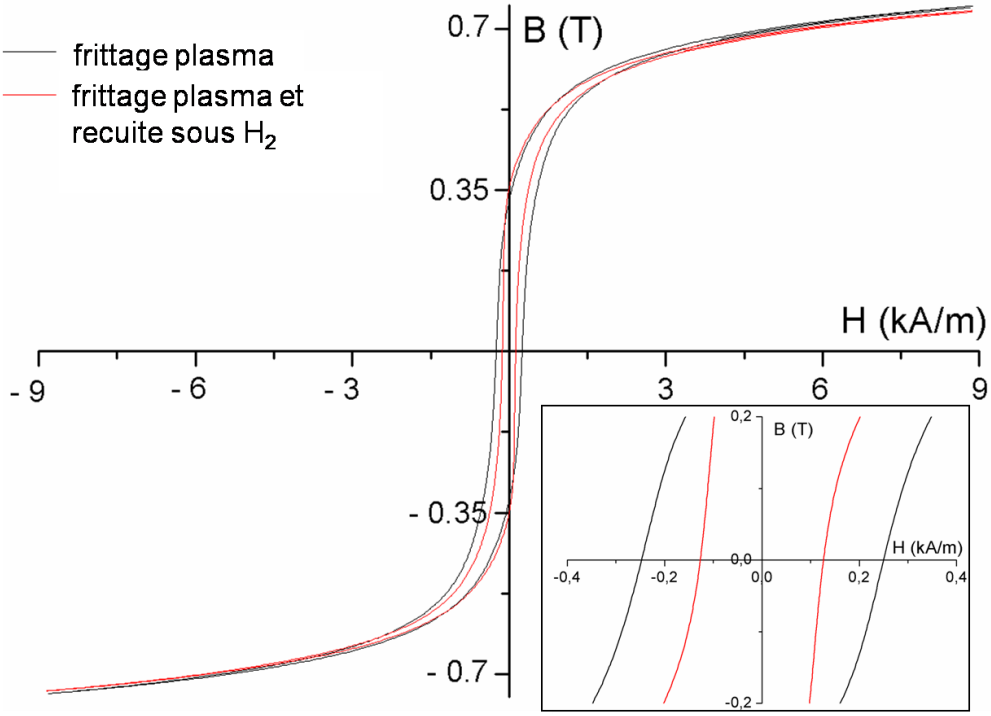


Figure 7.11. *Courbe d'hystérésis du compact obtenu par frittage plasma à 700 °C pendant 1 minute de la poudre de Ni_3Fe avant et après le traitement thermique sous hydrogène. De plus, une image détaillée montre l'influence de décarburation sur le champ coercitif du compact.*

Une augmentation étonnante de la perméabilité relative maximale des compacts a été obtenue après décarburation des compacts. Il est remarquable que la différence entre les perméabilités magnétiques des compacts augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Ainsi, une augmentation de 100 % de la perméabilité a été obtenue dans le cas du compact obtenu par frittage plasma à la température de 550 °C pendant 1 minute et même 600 % dans le cas du compact fritté en plasma à 650 °C pendant 1 minute.

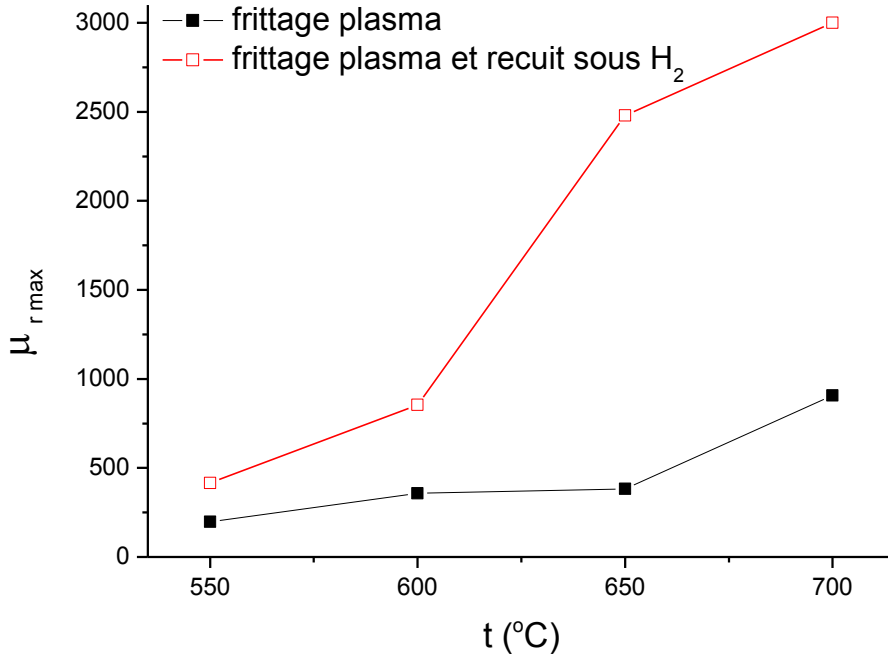


Figure 7.12. *Evolution de la perméabilité relative maximale des compacts en fonction de la température de frittage avant (la courbe noire) et après (la courbe rouge) la décarburation à la température de 450 °C pendant 4 heures.*

Nous avons montré précédemment (figure 7.7) qu'il y a une différence entre le profil de la contamination par le carbone entre les échantillons obtenus par frittage plasma à différentes températures. En augmentant la température de frittage, on augmente la contamination). Compte tenu de cela, nous pouvons expliquer l'évolution de la différence entre la perméabilité des compacts par l'efficacité de la décarburation. L'efficacité augmente avec l'augmentation de la température à la quelle les compacts ont été frittés. Plus la température de frittage est grande plus la contamination est grande et donc, plus grand est l'effet de la décarburation sur les propriétés magnétiques.

L'analyse de la variation du champ coercitif avant et après le traitement thermique de décarburation a montré une diminution du champ coercitif des compacts d'environ 50 %. Il est visible que l'allure des courbes présentées dans la figure 7.13 est la même. La valeur supérieure du champ coercitif de l'échantillon fritté à la température de 700 °C par rapport à la valeur du champ coercitif des autres échantillons peut être expliquée par le fait que, peut-être, la décarburation n`a pas éliminé tout le carbone qui a diffusé dans l'échantillon.

La quantité de carbone qui persiste dans l'échantillon après décarburation conduit à l'augmentation de la valeur du champ coercitif. De plus, dans la figure 7.12 (courbe rouge) il est visible, pour le même échantillon, un changement de la pente dans l'évolution de la perméabilité causée par le carbone qui persiste dans l'échantillon après la décarburation.

Dans le chapitre qui présente les détails expérimentaux, nous avons montré que pour préparer les tores magnétiques nous avons découpé par électroérosion les disques frittés par plasma en perçant un disque de diamètre de 20 mm. Après le découpage des disques, à cause de la nature du processus d'électroérosion, une couche fine d'oxyde est formée sur la surface créée par découpage (le diamètre intérieur du tore). Pendant le recuit (450 °C pendant 4 heures) sous hydrogène on obtient, la réduction de l'oxyde, fait qui contribue aussi (comme la décarburation) à l'amélioration des caractéristiques magnétiques des compacts.

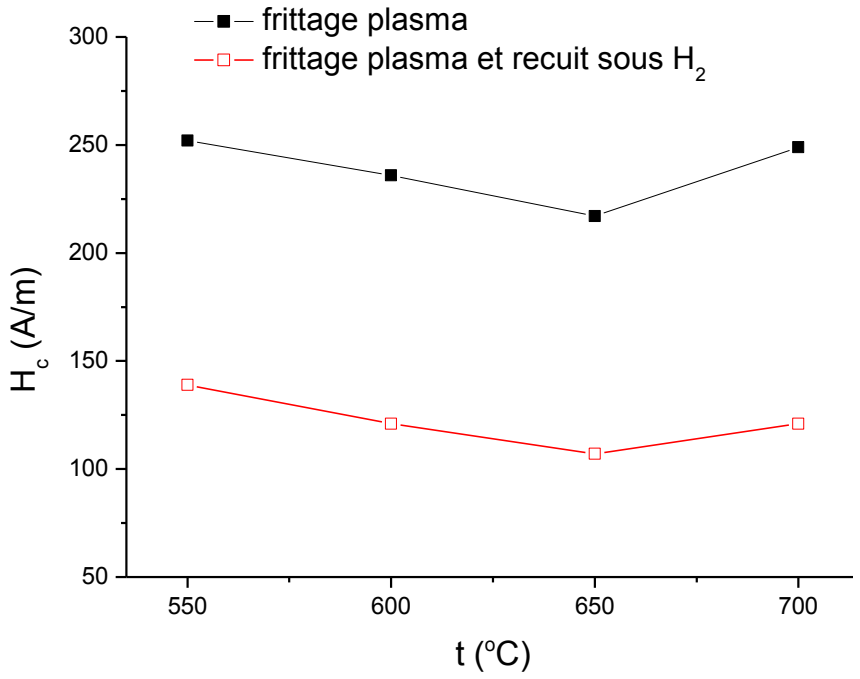


Figure 7.13. *Evolution de la coercitivité des compacts en fonction de la température de frittage avant (la courbe noire) et après (la courbe rouge) la décarburation à la température de 450 °C pendant 4 heures.*

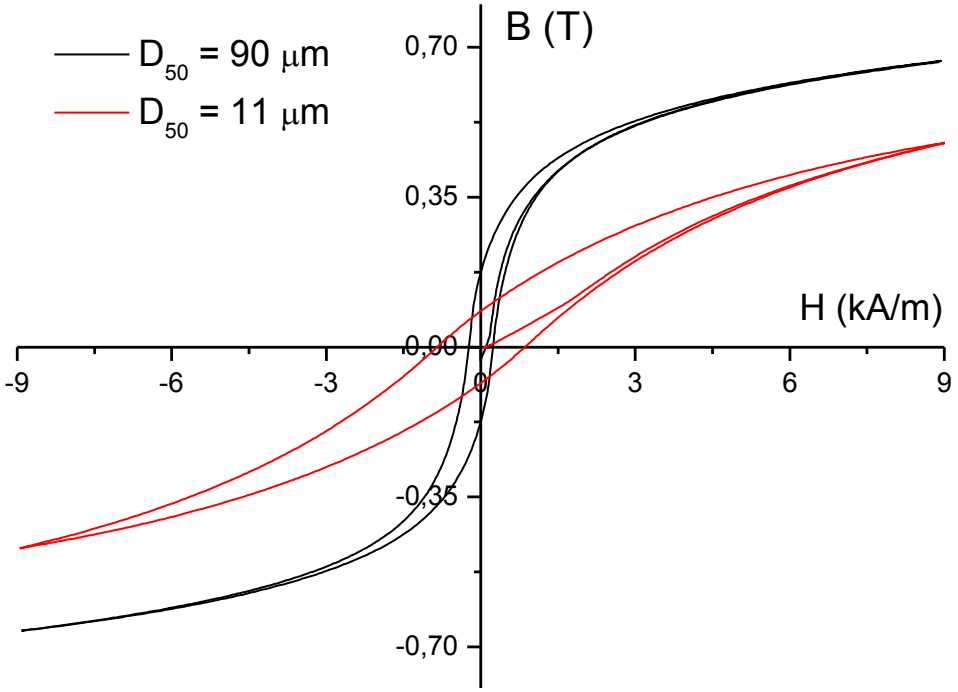


Figure 7.14. *Influence de la taille des particules sur la forme du cycle d'hystérésis des compacts obtenus par frittage plasma à la température de 600 °C pendant 2 minutes.*

Dans le cadre de notre démarche scientifique nous avons étudié aussi l'influence de la taille des particules sur les propriétés magnétiques des compacts obtenus par frittage plasma. Ainsi, nous avons préparé des compacts en utilisant des poudres de Ni_3Fe avec la taille

médiane des particules d'environ 11 µm. Dans la figure 7.14, nous présentons pour comparaison les courbes d'hystérésis obtenues sur deux compacts frittés par plasma à la température de 600 °C pendant 2 minutes. La courbe noire représente le compact obtenu à partir d'une poudre avec D_{50} = 90 µm et la courbe rouge représente le compact obtenu à partir d'une poudre avec D_{50} = 11 µm.

Il est remarquable sur la figure 7.14 que le compact obtenu à partir de particules grandes (D_{50} = 90 µm) a des propriétés magnétiques supérieures ($\mu_{r\,max}$ = 371, H_c = 386 A/m) aux propriétés magnétiques du compact obtenu à partir de poudres fines ($\mu_{r\,max}$ = 57,1 , H_c = 853 A/m).

Il a été démontré dans la littérature que la valeur du champ coercitif est liée à la surface spécifique des pores présents dans le matériau [16]. L'équation 7.1 donne la loi de variation de la contribution du champ coercitif produit par la porosité du matériau au champ coercitif total [16] :

$$H_{C_P} = C \cdot S_V^{1/2} \qquad (7.1)$$

où H_{Cp} représente la contribution des pores à la coercitivité totale du matériau, C est une constante et S_V est la surface spécifique des pores. Il est logique que, en utilisant des particules de plus en plus fines, la surface spécifique des pores résultants dans un tel compact soit de plus en plus grande [17]. En considérant que la surface spécifique des pores augmente avec la diminution de la taille des particules, naturellement on peut considérer que la proportion d'entrefer augmente conduisant donc à des faibles valeurs de la perméabilité magnétique.

7.2. Compacts à base de poudre nanocristalline de 79Ni16Fe5Mo obtenus par frittage plasma

Dans le cadre de notre démarche scientifique, nous avons préparé des compacts nanocristallins magnétiques doux à partir des poudres de 79Ni16Fe5Mo (% massique) obtenues par broyage mécanique par voie humide puis recuites à la température de 350 °C pendant 4 heures.

La plus grande partie des essais que nous avons faits en utilisant une installation de type HP D5 (FCT Sisteme GmbH – FCT group) pour préparer des compacts à partir de la poudre de 79Ni16Fe5Mo ont conduit à des compacts ayant des petites fissurés ou à des compacts avec une très faible résistance mécanique. Nous avons expliqué les difficultés rencontrées pendant la préparation des compacts par le fait que la taille moyenne des particules composant la poudre est très petite et la résistivité électrique de la poudre élevée. Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous avons montré que la résistivité électrique du matériau obtenu par fusion est deux ordres de grandeur plus grande que la résistivité électrique du composé intermétallique Ni_3Fe [18]. De plus, taille des particules constituant la poudre utilisée pour la préparation des compacts conduit à un nombre très grande de faible contacts électriques ce qui augmente ainsi la résistivité électrique de l'ensemble des particules. Ayant en vue la résistivité électrique élevée de l'amas des particules, nous avons supposé que le trajet du

courant (qui est responsable du frittage des poudres) n'est pas piston supérieur – poudre – piston inférieur mais plutôt piston supérieur – matrice – piston inférieur et que seule une fraction du courant traverse effectivement l'échantillon.

Tableau 7.2. *Principales caractéristiques des compacts frittés par plasma obtenus à partir de poudre nanocristalline de 79Ni16Fe5Mo et 79Ni16Fe5Mo + 10, 30 et 50 % massique de fer. Les compacts ont été obtenus par frittage plasma à la température de 600 °C pendant 2 minutes. Les compacts ont été réalisés en utilisant l'équipement expérimental de frittage flash conçu et mis au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca. La pression appliquée sur les poudres pendant le processus de frittage a été de 30 MPa, l'intensité du courant appliqué a été d'approximativement 1000 A.*

	Densité relative (%)	$\mu_{r\,max}$	B_s (T)	H_c (A/m)	B_r (T)
79Ni16Fe5Mo	72,5	188	0,55	205	0,07
79Ni16Fe5Mo + 10 % Fe	74	186	0,53	256	0,09
79Ni16Fe5Mo + 30 % Fe	81,9	452	0,73	283	0,30
79Ni16Fe5Mo + 50 % Fe	81,5	457	0,87	345	0,39

Il faut souligner que des difficultés similaires ont été rencontrées pendant la préparation des compacts nanocristallins à partir de la poudre de Ni_3Fe en utilisant la poudre fine (taille médiane des particules D_{50} = 11 μm). Ceci nous a amené à conclure que l'utilisation des poudres avec une petite taille des particules n'est pas indiquée pour la préparation des compacts par frittage plasma.

En prenant en compte les difficultés rencontrées pendant la préparation des compacts par frittage plasma, nous avons décidé d'ajouter un certain pourcentage massique de fer dans la poudre de 79Ni16Fe5Mo en considérant que :

- L'addition du fer va augmenter la conductivité électrique de la poudre et nous permettre de changer le trajet du courant afin que nous puissions obtenir les compacts par frittage plasma ;
- L'addition de fer va augmenter l'induction à saturation des compacts. Il est connu que l'induction à saturation de l'alliage 79Ni16Fe5Mo (% massique) obtenu par fusion est d'environ 0,8 T et que l'induction à saturation du fer est de 2,19 T [9].
- La perméabilité de la poudre de fer NC 100.24 est beaucoup plus élevée que la perméabilité de la poudre à base de nickel et fer obtenue par broyage mécanique.

La poudre de fer ajoutée et homogénéisée avec la poudre de 79Ni16Fe5Mo a été la même que celle que nous avons utilisée pour la préparation de la poudre nanocristalline par broyage mécanique. Par contre cette fois, la poudre n'a pas été tamisée, nous avons utilisé toutes les fractions granulométriques présentes dans la poudre.

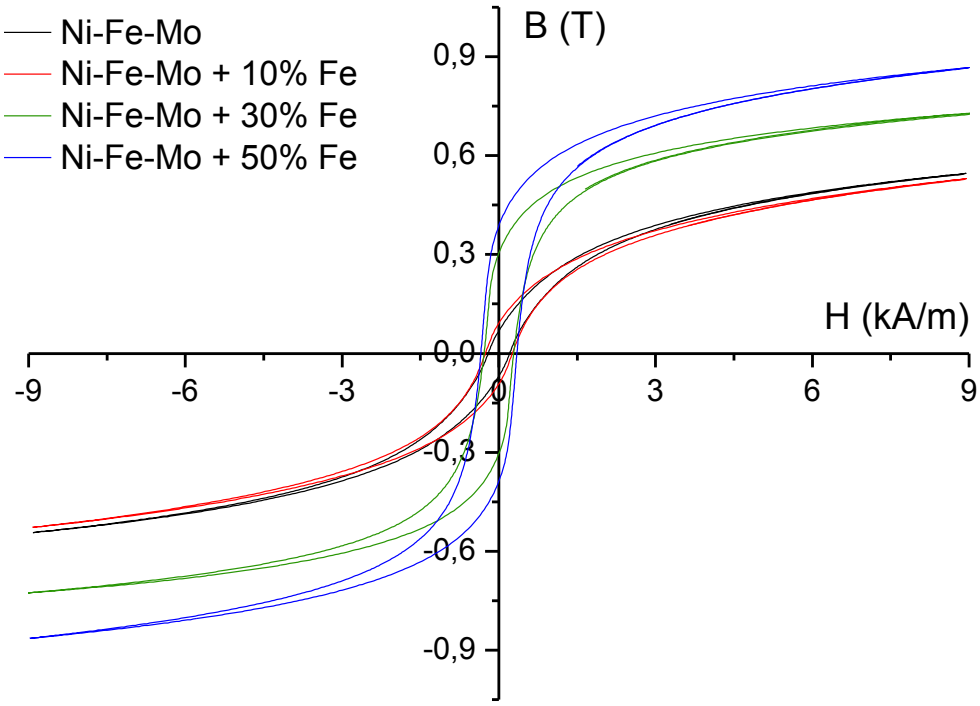


Figure 7.15. *Evolution des cycles d'hystérésis des compacts à base de poudre de 79Ni16Fe5Mo et 79Ni16Fe5Mo avec ajout de 10, 30 et 50 % massique de fer. Les compacts ont été obtenus par frittage plasma a la température de 600 °C pendant 2 minutes. Les compacts ont été réalisés en utilisant l'équipement expérimental de frittage flash conçu et mis au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca. La pression appliquée sur les poudres pendant le processus de frittage a été de 30 MPa, l'intensité du courant appliqué a été d'approximativement 1000 A.*

Les compacts ont été réalisés en utilisant l'équipement expérimental de frittage flash conçue et mis au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca qui est décrit dans le chapitre des détails expérimentaux. Les caractéristiques les plus importantes des compacts obtenus sont présentées dans le tableau 7.2 et l'évolution des cycles d'hystérésis des compacts avec ou sans addition de fer est présentée dans la figure 7.15. Il faut noter l'influence positive de l'addition du fer sur la densité relative, la perméabilité relative maximale et l'induction à saturation des compacts. L'induction à saturation augmente de plus de 60 % si on compare la valeur de l'induction du compact sans fer avec celle correspondante au compact avec 50 % massique de fer. De plus, l'influence positive du fer mélangée avec la poudre est bien visible dans le cas des compacts avec la teneur en fer de 30 % et 50 % respectivement. Les deux compacts ont presque la même densité relative mais au niveau de l'induction à saturation le compact avec 50 % massique de fer présente une induction supérieure de 16 %.

Au niveau de la perméabilité est notable que les compacts avec 30 et 50 % fer ont les perméabilités relatives maximales les plus grandes. Il est connu que pour préparer un compact avec une bonne densité il faut utiliser un mélange de poudres des différentes tailles. En utilisant des particules très fines (comme le sont nos particules de 79Ni16Fe5Mo obtenus par broyage mécanique) la densité des compacts résultant est petite à cause de l'arrangement des particules pendant le processus de pressage. En ajoutant la poudre intégrale de fer qui a une distribution granulométrique type Gaussienne centrée sur la valeur de 100 µm, nous avons amélioré le comportement de la poudre pendant le processus de pressage. Cela conduira à une

densité et à une perméabilité relative élevée des compacts. D'autre part, en modifiant le trajet du courant en ajoutant de plus en plus de fer, la poudre sera chauffée par effet Joule créé directement par le courant passant à travers elle et non par la matrice. Dans ce cas, il faut prendre en compte la recristallisation de la poudre qui conduit à une augmentation de la perméabilité relative. Signalons que la différence entre la température de la poudre (ou du compact) et la température de la matrice (la température est mesurée dans la matrice) peut dépasser cent degrés Celsius [19, 20].

7.3. Synthèse des résultats

- Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus et notre démarche pour la préparation et la caractérisation des compacts nanocristallins magnétiques doux par la voie du frittage plasma. Une corrélation positive entre l'augmentation de la température ou la durée du processus de frittage et la densité relative des compacts a été remarquée. En faisant varier la température entre 550 °C et 700 °C et la durée du frittage entre 1 et 10 minutes nous avons obtenu des variations de la densité relative des compacts comprises entre 70 % et 80 %. La taille des cristallites augmente en augmentant la température et la durée du palier à la température de frittage comme suit : 21 nm pour le compact fritté à 550 °C pendant 1 minute et 48 nm pour le compact fritté à 700 °C pendant 1 minute (la pression appliquée pendant le processus de frittage a été de 60 MPa).
- L'évolution de la perméabilité relative maximale, l'induction à saturation et le champ coercitif ont été étudiés en fonction de la température à la quelle la poudre a été frittée et de la durée du palier à la température de frittage. Une amélioration de ces propriétés avec l'augmentation de la température et la durée du frittage a été observée. Nous l'avons expliquée par l'évolution de la densité relative et de la taille des cristallites des compacts.
- L'analyse EDX réalisée sur les échantillons sélectionnés a mis en évidence une contamination des échantillons par le carbone de la matrice, contamination qui augmente (l'épaisseur de la couche contaminée) avec l'augmentation de la température de frittage. L'élimination ou la diminution du taux de carbone dans les échantillons a été réalisée par un traitement thermique sous hydrogène à la température de 450 °C pendant 4 heures (traitement thermique de décarburation). En diminuant le taux du carbone contenu par les échantillons une augmentation de la perméabilité relative allant jusqu'à 600 % a été obtenue. De plus, la diminution du champ coercitif d'environ 50 % a été obtenue grâce à l'élimination du carbone.
- Nous avons aussi étudié l'influence de la taille des particules constituant la poudre de Ni_3Fe sur les caractéristiques des compacts. Une diminution des propriétés magnétiques a été observée lors la diminution de la taille des particules. Cela a été expliqué par la surface spécifique des pores qui augmente si la taille des particules diminue. Les pores sont considérés comme des centres d'ancrage pour le déplacement des parois augmentant ainsi le champ coercitif et comme un entrefer diminuant ainsi la perméabilité des compacts.
- Dans le cas des compacts obtenus à partir de la poudre de 79Ni16Fe5Mo, l'addition de fer (10, 30 et 50 % massique) conduit à une augmentation de 60 % de l'induction à saturation. De plus, une augmentation de la perméabilité de plus de 100 % a été aussi

obtenue. L'amélioration des propriétés magnétiques des compacts obtenus en ajoutant du fer a été expliquée en considérant le trajet du courant électrique dans le cas du frittage des poudres avec ou sans fer. La façon d'arrangement des particules pendant le processus de frittage a été pris en compte pour expliquer l'amélioration des propriétés magnétiques des compacts.

Références

[1] R. Orru, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao,
Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted, sintering
Materials Science and Engineering R, 63 (2009) 127–287.

[2] Z. A. Munir, U. A. Tamburini, M. Ohyanagi,
The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,
Journal of Materials Science, 41 (2006) 763–777.

[3] H. Gleiter,
Nanocrystalline materials,
Progress Materials Science, 33 (1989) 223-315.

[4] G. Herzer,
The Random Anisotropy Model A Critical Review And Update,
NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 184 (2005) 1-21.

[5] A. M. Locci, R. Orru, S. Sanna, F. Congiu, G. C0ncas, G. Cao
Simultaneous synthesis and densification of bulk MgB2 superconductor by pulsed electric current,
Aiche Journal, 52 (2006) 2618-2626

[6] R. Licheri, R. Orru, A.M. Locci, G. Cao,
Efficient synthesis/sintering routes to obtain fully dense ultra-high-temperature ceramics (UHTCs)
Industrial and Engineering Chemistry Research, 46 (2007) 9087-9096

[7] B. Shen, A. Inoue, H. Kimura, M. Omorib, A. Okubo,
Bulk glassy soft-magnetic cores produced by spark-plasma sintering $Fe_{65}Co_{10}Ga_5P_{12}C_4B_4$ glassy powder
Materials Science and Engineering A, 375–377 (2004) 666–670

[8] F. G. Hanejko, H. G. Rutz, C. G. Oliver,
Effects of processing and materials on soft magnetic performance of powder metallurgy parts,
Presented at the Powder Metallurgy World Congress San Francisco, June 21-26, 1992

[9] G. Couderchon,
Alliages magnétiques doux,
Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie électrique M 350, 1-32.

[10] Y. Y. Li, X. Q. Li, Y. Long, M. Shao, W. Xia,
Pulse electric current sintering of iron-base powders prepared by high energy milling,
Key Engineering Materials, 315-316 (2006) 445-449.

[11] H. Wang, Y. Liu, X. Pana, C. Feng, F. Ai, Y. Zhang,
Structure and magnetic properties of bulk $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ magnetic alloy fabricated by spark plasma sintering,
Journal of Alloys and Compounds, 477 (2009) 291–294

[12] S. Lee, H. Kato, T. Kubota, A. Makino, A. Inoue,
Fabrication and soft-magnetic properties of Fe–B–Nb–Y glassy powder compacts by spark plasma sintering technique,
Intermetallics, 17 (2009) 218–221.

[13] K. Fenga, Y. Yang, M. Hong, J. Wu, S. Lan,
Intensified sintering of iron powders under the action of an electric field: Effect of technologic parameter on sintering densification,
Journal of Materials Processing Technology 208 (2008) 264–269.

[14] I. D. Radomyselskii, O. A. Panasyuk, A. B. Mirzoyan,
Magnetic properties of sinteres Iron-Silicon alloys,
Poroshkovaya Metallurgiya, 2-122 (1973) 93-96.

[15] I. Chicinaş,
Mărimi magnetice de material,
Editeur Casa cărţii de ştiinţă, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0.

[16] G. Jengg, M. Drozda H. Danninger
Magnetic properties of sintered iron, the influence of porosity on the magnetic properties of sintered iron,
Powder Metallurgy International, 16 (1984) 60-64.

[17] G. Jengg, M. Drozda, H. Danninger, R. E. Nad
Magnetic properties of sintered iron, influence of the microstructure of sintered iron materials on the coercive force,
Powder Metallurgy International, 15 (1983) 173-177.

[18] G. Couderchon,
Alliages fer-nickel et fer-cobalt – Propriétés magnétiques,
Techniques de l'ingénieur, Traite Génie électrique D 2 130, 1-24.

[19] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest,
Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,
Acta Materialia, 53 (2005) 4379-4388.

[20] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay, Z.A. Munir,
Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions,
Materials Science and Engineering A, 394 (2005) 139-148.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail apporte une contribution scientifique expérimentale à l'étude des propriétés structurales et magnétiques des matériaux nanocristallins de type Ni-Fe-X-Y obtenus par broyage mécanique et à l'étude dans le régime d'aimantation statique et dynamique des compacts obtenus à partir de ces poudres. Pour la caractérisation des alliages 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo et du composé intermétallique Ni_3Fe, nous avons eu recours à de nombreuses techniques expérimentales : diffraction de rayons X et de neutrons, distribution granulométrique, microscopie électronique à balayage, mesures magnétiques, analyse calorimétrique différentielle, spectrométrie en infrarouge, spectrométrie de masse et thermogravimétrie. Une partie de ces techniques d'investigation a été utilisée pour la caractérisation de compacts obtenus à partir de ces poudres. De plus, des mesures en régime dynamique (pour les compacts composites) allant jusqu'à la fréquence de 100 kHz ou des mesures en régime quasistatique (dans le cas des compacts issus de frittage plasma) ont été réalisées.

Notre activité de recherche a été dirigée dans trois directions principales :

- La synthèse et la caractérisation ***des poudres nanocristallines*** ;
- L'élaboration et la caractérisation ***des compacts composites nanocristallins magnétiques doux***;
- La préparation par ***frittage plasma*** et la caractérisation ***des compacts nanocristallins magnétiques doux.***

L'originalité de notre approche est de s'être appuyé sur les points suivants qui ont guidé notre démarche :

A. l'étude comparative de la formation et de l'évolution des propriétés magnétiques du composé intermétallique Ni_3Fe obtenu par broyage mécanique par voie humide (en milieu benzénique) et à sec ;

B. La mise en évidence de l'adsorption (pendant le broyage) et de la décomposition (pendant le recuit) du benzène sur la surface de la poudre broyée mécaniquement par voie humide grâce à une combinaison de techniques complémentaires (DSC, IR, SM-TG) ;

C. L'optimisation du processus de broyage mécanique humide pour la préparation des poudres nanocristallines appropriées pour la préparation des compacts ;

D. Le développement d'une méthode originale pour la préparation des compacts composites nanocristallins magnétiques doux (polymérisation dans la matrice sous pression) et la réalisation d'un équipement expérimental de frittage plasma conçu et mis au point à l'Université Technique de Cluj-Napoca ;

E. La préparation et la caractérisation des compacts nanocristallins magnétiques doux par frittage plasma à partir de la poudre de Ni_3Fe et 79Ni16Fe5Mo.

Nous reprenons ci-dessous quelques-uns ***des principaux résultats*** issus de la préparation et la caractérisation de ***la poudre nanocristalline*** (chaque chapitre de cette thèse étant, lui-même, suivi par des conclusions plus détaillées) :

- Le composé intermétallique Ni_3Fe a été obtenu sous forme de poudres après 2 heures de broyage à sec ou par voie humide suivi d'un recuit à 350 °C pour 4 heures ;
- La préparation des alliages 79Ni16Fe5Mo (6 heures de broyage et recuit à 350 °C pour 4 heures) et 77Ni14Fe5Cu4Mo (4 heures de broyage et recuit à 350 °C pour 4 heures) s'est avérée plus difficile comme en atteste le temps minimum requis pour la synthèse ;
- La taille moyenne des grains cristallins diminue avec l'augmentation du temps de broyage et généralement atteint, après 20 heures de broyage, la valeur de 12 ± 2 nm. La taille des particules diminue avec l'augmentation du temps de broyage et elle peut être contrôlée par un choix judicieux de la quantité de benzène ;
- La microanalyse par rayons X (EDX) effectuée à la surface de la particule broyée 1 heure en milieu benzénique montre, que dans les limites des erreurs expérimentales, la distribution des éléments est homogène ;
- Le processus de recristallisation des nanograins de Ni_3Fe commence à la température de 420 °C et la température de Curie du composé obtenu par broyage mécanique est d'environ 585 °C ;
- L'aimantation à saturation des poudres augmente pendant la formation du composé par broyage mécanique à sec ou par voie humide. Pour les temps les plus longs de broyage par voie humide (< 4 heures), une diminution continue de l'aimantation spontanée a été observée ;
- La présence du benzène sur la surface des particules a été révélé par l'analyse calorimétrique différentielle et prouvée par une combinaison de techniques d'analyse : spectrométrie en infrarouge, spectrométrie de masse et thermogravimétrie ;
- Une liaison directe entre la valeur de l'aimantation de la poudre et la quantité de benzène utilisée pour sa préparation a été établie (plus grande est la quantité de benzène ajouté dans les jarres, plus faible est l'aimantation à saturation de la poudre résultante) ;
- Un recuit à 350 °C pendant 4 heures diminue la densité de défauts et élimine le benzène adsorbé sur la surface des particules conduisant ainsi, à une augmentation de l'aimantation des échantillons à une valeur comparable avec celle de l'échantillon obtenu par fusion ;

Puis ayant caractérisé et optimisé les conditions de synthèse des alliages 79Ni16Fe5Mo, 77Ni14Fe5Cu4Mo et du composé Ni_3Fe, nous avons concentré nos efforts sur l'élaboration de compacts en cherchant à conserver les avantages de l'état nanocristallin. Pour cela nous avons choisi d'étudier d'une manière plus approfondie deux méthodes de compactage : la préparation des compacts composites et le compactage par frittage plasma. Dans la suite nous présentons les principaux résultats issus de la préparation et de la caractérisation de ces compacts.

Compacts composites nanocristallins magnétiquement doux

- Généralement, nous avons observé que l'augmentation de la pression de compactage conduit à des compacts plus perméables mais, malheureusement plus dissipatifs aussi ;
- La polymérisation dans la matrice sous pression (PM) conduit à des compacts très dissipatifs mais, présentant à basses fréquences (jusqu'à 5 – 10 k Hz) une perméabilité magnétique satisfaisante pour ce type de matériaux. Malheureusement ces compacts atteignent alors leur fréquence de coupure, étant donc inutilisables à plus hautes fréquences ;
- Les compacts obtenus par polymérisation libre (PL) sont caractérisés par de faibles pertes magnétiques et une perméabilité magnétique inférieure à la perméabilité des compacts obtenus par polymérisation sous pression. Ces compacts ont l'avantage de pouvoir être utilisés à des fréquences plus hautes, leur fréquence de coupure se trouve repoussée au delà de l'intervalle 100 Hz – 100 kHz. Leur résistivité électrique est plus grande que la résistivité électrique des compact polymérisés sous pression mais, leur densité reste naturellement plus faible ;
- D'une manière générale, nous avons observé que plus le taux de polymère utilisé pour la préparation des compacts est grand, plus faibles sont ses pertes magnétiques. En effet, la couche de polymère peut être considérée comme un petit entrefer entre les particules magnétiques (variable selon le taux de polymère) qui globalement diminue la perméabilité des compacts ;
- L'addition de lubrifiant conduit à des compacts plus denses avec une perméabilité magnétique plus haute comparativement aux autres compacts (approximativement 30 %) mais leur fréquence de coupure est comprise entre 5 kHz et 10 kHz ;
- Nous avons observé que l'addition de silane a une influence positive sur le comportement en régime dynamique de l'aimantation (notamment sur les pertes magnétiques) cela conduit à des compacts peu dissipatifs par courants de Foucault : réduction des pertes de 33 % environ à la fréquence de 100 kHz et B_{max} =0,1 T ;
- Un traitement thermique sous vide (600 °C pendant 30 minutes) qui induit une faible recristallisation de la poudre compactée, conduit à une augmentation de la perméabilité de compacts et à une diminution des pertes magnétiques comparativement aux compacts obtenus par compactage de la poudre recuite à 350 °C pendant 4 heures ;
- Les compacts obtenus en utilisant des particules fines ont des caractéristiques magnétiques plus faibles que les compacts obtenus à partir des particules plus grandes ;
- En utilisant le modèle de Bruggeman assymétrique, nous avons montré que la taille caractéristique de l'entité sur laquelle se développent les courants induits dans nos compacts est généralement donnée par le processus de polymérisation appliquée. Ainsi, la taille caractéristique dans le cas des compacts polymérisés dans la matrice

sous pression est comprise entre 0,65 mm et 0,75 mm et dans le cas des compacts obtenus par polymérisation libre, des tailles caractéristiques plus petites, généralement comprises entre 0,2 et 0,3 mm, ont été obtenues ;

Compacts nanocristallins obtenus par frittage plasma

- La densité des compacts augmente en augmentant la température et la durée du processus de frittage plasma et atteint 70 % de la densité du matériau massif ;
- La taille des cristallites augmente de 21 nm pour le compact fritté à 550 °C pendant 1 minute à 48 nm pour le compact fritté à 700 °C pendant 1 minute ;
- La perméabilité relative maximale augmente en agrandissant la température et la durée du processus de frittage plasma à la fois à cause de la densification des compacts et d'autre part à cause de la recristallisation des nanograins ;
- La densification des compacts pendant le processus de frittage conduit à une augmentation de l'induction à saturation d'environ 80 % ;
- Le champ coercitif des compacts diminue avec la durée du processus de frittage plasma mais pour des températures plus grandes (650 – 700 °C) la coercivité des compacts augmente ;
- L'analyse EDX a mis en évidence une contamination des échantillons avec le carbone provenant de la matrice, contamination qui augmente (l'épaisseur de la couche contaminée) avec l'augmentation de la température de frittage. Cette contamination n'a pas pu être mise en évidence par diffraction de rayons X ;
- Un traitement thermique à 450 °C pendant 4 heures sous hydrogène conduit à la diminution de la contamination par le carbone et à une augmentation de la perméabilité relative des compacts, ceci jusqu'à 600 %. De plus, la diminution du champ coercitif d'environ 50 % a été obtenue grâce à l'élimination du carbone. Notons qu'aucune augmentation de la taille des nanograins n'a été observée pendant le traitement de décarburation ;
- Une diminution des propriétés magnétiques a été observée lors de la diminution de la taille des particules utilisées pour la préparation des compacts. Cela a été expliqué par la surface spécifique des pores qui augmente si la taille des particules diminue ;
- Dans le cas des compacts obtenus à base de la poudre de 79Ni16Fe5Mo, l'addition du fer (10, 30 et 50 % massique) conduit à une augmentation de 60 % de l'induction à saturation et d'environ 100 % de la perméabilité relative maximale.

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des poudres nanocristallines des alliages 79Ni16Fe5Mo, et 77Ni14Fe5Cu4Mo, % massique et du composé intermétallique Ni_3Fe avec de bonnes propriétés magnétiques. De plus, nous avons démontré la possibilité de préparer des compacts nanocristallins composites ou des compacts frittés tant en conservant la structure nanocristalline de la poudre utilisée. L'amélioration des propriétés magnétiques des compacts (les deux types) et leur possible application dans l'industrie est conditionnée par les recherches à faire pour l'augmentation de leur densité.

Une partie des résultats de cette thèse ont déjà été publiées sous forme d'articles dans des revues internationales avec comité de lecture. Les références de ces publications et des présentations au cours de conférences internationales sont données dans l'annexe 3.

Deux mots de perspectives :

- Ayant démontré l'intérêt du broyage par voie humide pour la synthèse de ces matériaux, il pourrait être intéressant d'explorer si d'autres PCA permettraient d'optimiser le processus de broyage ;

- Un point critique reste le manque de compressibilité des poudres actuellement synthétisées. Toute amélioration de celle-ci favoriserait l'obtention de compact plus dense et donc de meilleures propriétés magnétiques douces ;

- Le frittage plasma, technique récemment mise en place au laboratoire, pourrait encore être optimisé afin d'obtenir des densités plus grandes.

Annexe 1

Complément sur le modèle de Bruggeman symétrique et celui assymétrique

On applique la démarche de Bruggeman au cas d'une substance biphasée constituée de particules magnétiques et d'air. Compte tenu de la nature symétrique du modèle, les régions air sont également considérées comme des particules de perméabilité unité.

On part d'un matériau arbitraire indicé a et de perméabilité μ_a. La première étape consiste à remplacer une fraction volumique $\delta\phi_p$ ($\delta\phi_e$) petite devant 1 de ce matériau initial par les particules magnétiques (non magnétiques) de la granulométrie la plus basse (cf. Fig. A1).

On répète l'opération à l'infini en allant vers les granulométries les plus fortes et en remplaçant à chaque étape le matériau « hôte » par le matériau homogénéisé obtenu à l'étape précédente. On admet donc implicitement que vis-à-vis d'une taille de grains donnée, le matériau hôte étant constitué de particules de tailles inférieures peut être considéré comme homogène. On est donc en présence d'un problème où interviennent trois milieux (hôte, particules fer, particules entrefer)

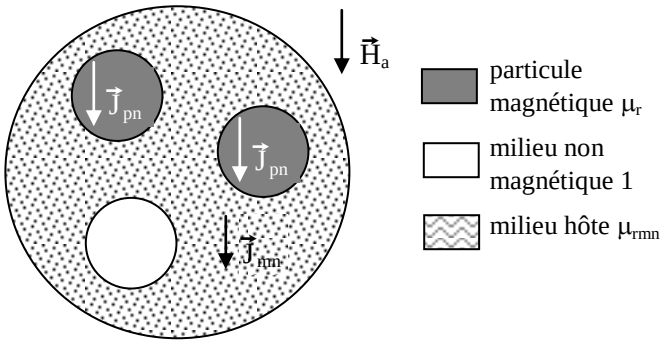


Fig. 1 : Construction itérative (n^{eme} étape) d'un milieu effectif symétrique

En posant $\Sigma = \delta\phi_p + \delta\phi_e$, on établit facilement que à l'étape n, les différentes fractions volumiques s'écrivent :

$$f_{pn} = \delta\phi_p \frac{1 - (1-\Sigma)^n}{\Sigma} \qquad f_{en} = \delta\phi_e \frac{1 - (1-\Sigma)^n}{\Sigma} \qquad f_{an} = (1-\Sigma)^n$$

On obtient à la fin de la procédure (n ∞) :

$$f_p = \frac{\delta\phi_p}{\delta\phi_e + \delta\phi_p} \qquad f_e = \frac{\delta\phi_e}{\delta\phi_e + \delta\phi_p} \qquad f_a = 0$$

On obtient donc ainsi un milieu biphasé de composition ajustable réglé par le ratio

$$\frac{\delta\phi_e}{\delta\phi_p} = \frac{1}{f_p} - 1 \qquad \textbf{(1)}$$

On détermine les propriétés du milieu effectif en considérant que à chaque étape, les fractions volumiques de particules introduites dans le milieu hôte sont très faibles de sorte que chaque particule n'interfère qu'avec le milieu hôte. On obtient à l'itération n la polarisation J_{pn} des particules magnétiques a partir de la relation :

$$\frac{J}{3\,\mu_0\,\mu_{rm}\,H_a} = \frac{\mu_r - 1}{2\mu_{rm} + \mu_r} \qquad \textbf{(2)}$$

$$J_{pn} = 3\,\mu_0\,\mu_{rmn}\,\frac{\mu_r - 1}{2\mu_{rmn} + \mu_r}\,H_a \qquad \textbf{(3)}$$

On établit la perméabilité du milieu hôte à l'étape n+1 en passant aux valeurs moyennes (processus d'homogénéisation). On obtient à l'aide de (1) et en fonction du champ H' associé aux charges :

$$(\mu_{rm(n+1)} - 1) (H_a + \langle H' \rangle) = (\mu_{rmn} - 1) (1-\delta f_p-\delta f_e) (H_a + \langle H'_h \rangle_n) + 3 \mu_{rmn} \frac{\mu_r - 1}{2\mu_{rmn} + \mu_r} \delta f_p H_a \quad \textbf{(4)}$$

On sait que la moyenne sur tout le matériau du champ H' associé aux charges était nul, propriété que l'on peut formuler selon

$$(1-\delta f_p-\delta f_e) \langle H'_h \rangle_n + \delta f_p H'_{pn} + \delta f_e H'_{en} = \langle H' \rangle = 0 \quad \textbf{(5)}$$

$$H'_{pn} = H_a (\mu_{rmn} - \mu_r) / (\mu_r + 2 \mu_{rmn}) \qquad H'_{en} = H_a (\mu_{rmn} - 1) / (1 + 2 \mu_{rmn}) \quad \textbf{(6)}$$

On obtient en réinjectant (6) dans (5) la moyenne dans le milieu hôte du champ lié aux charges :

$$(1-\delta f_p-\delta f_e) \langle H'_h \rangle_n = [\frac{\mu_r - \mu_{rmn}}{2\mu_{rmn} + \mu_r} \delta f_p + \frac{1 - \mu_{rmn}}{2\mu_{rmn} + 1} \delta f_e] H_a \quad \textbf{(7)}$$

En réinjectant dans (4), on obtient :

$$\mu_{rm(n+1)} - \mu_{rmn} = \frac{3 \mu_{rmn} (\mu_r - \mu_{rmn})}{2\mu_{rmn} + \mu_r} \delta\phi_p + \frac{3 \mu_{rmn} (1 - \mu_{rmn})}{2\mu_{rmn} + 1} \delta\phi_e \quad \textbf{(8)}$$

On note que d'un point de vue formel, tout se passe comme si les variations d'aimantation étaient confinées dans les volumes remplacés par les particules, à condition d'affecter à ces volumes les perméabilités particulaires équivalentes à l'état initial et final

$$\mu_{rpi} = \frac{3 \mu_{rmn}^2}{2\mu_{rmn} + \mu_{rf}} \qquad \mu_{rpf} = \frac{3 \mu_{rmn} \mu_{rf}}{2\mu_{rmn} + \mu_{rf}}$$

Où μ_{rf} désigne la perméabilité du matériau coïncidant avec le volume considéré à l'état final ($\mu_{rf} = 1$ ou μ_r).

Si on reproduit la séquence de remplacement alors que le matériau final est déjà constitué, la variation de perméabilité est évidemment nulle, le matériau restant identique à lui-même. On obtient donc à partir de (8) la relation asymptotique (n ∞) :

$$\frac{\mu_r - \mu_{rm}}{2\mu_{rm} + \mu_r} \delta\phi_p + \frac{1 - \mu_{rm}}{2\mu_{rm} + 1} \delta\phi_e \quad \textbf{(9)}$$

Quoi qu'en disent les adeptes de l'homéopathie, on est satisfait de constater que μ_{rm} ne dépend pas de la perméabilité μ_{ra} du matériau arbitraire constituant le milieu hôte initial, ce matériau ayant totalement disparu par dilutions successives lors de la construction du milieu composite.

Enfin, on remarque que d'un point de vue technique, le modèle BS (Bruggeman simetrique) repose sur une démarche autocohérente alors qu'on procède ici de manière itérative à l'aide d'équations approximées valables dans la limite des milieux dilués.

Bruggeman assymetrique (BAs)

Ce modèle considère un matériau biphasé constitué de particules magnétiques implantées dans une matrice non magnétique. Les particules magnétiques sont implantées progressivement dans la matrice non magnétique. On saisit tout de suite l'intérêt de la démarche BAs (Bruggeman assymetrique), qui reproduit par la pensée et

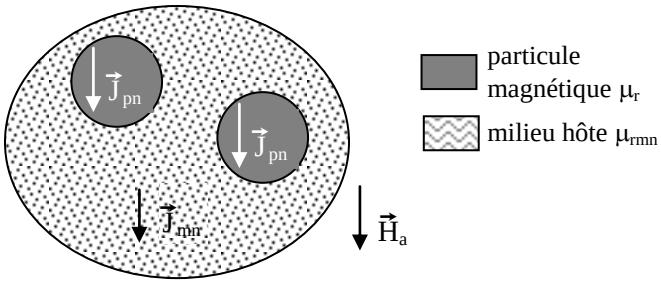


Fig. 2 : Construction itérative (n^{eme} étape) d'un milieu effectif assymétrique

dans une certaine mesure le protocole expérimental d'élaboration des composites obtenus par compaction de poudres au sein d'un liant non magnétique.

D'un point de vue technique, on est en présence d'un problème où interviennent deux milieux (hôte, particules fer).

A l'étape n, les différentes fractions volumiques *f* s'écrivent :

$$f_{pn} = 1 - (1-\delta\phi_p)^n \qquad f_{en} = (1-\delta\phi_p)^n \tag{10}$$

On obtient donc à la fin du processus ($n = n_f$) une composition $f_e = (1-\delta\phi_p)^{nf}$ ajustée par la valeur de n_f

On obtient par application directe de la démarche vue au paragraphe précédent :

$$\mu_{rm(n+1)} - \mu_{rmn} = \frac{3\,\mu_{rmn}\,(\mu_r - \mu_{rmn})}{2\mu_{rmn} + \mu_r}\,\delta\phi_p \tag{11}$$

On obtient à partir de (11) la relation asymptotique $\mu_{rm}(n\ \infty) = \mu_r$ qui correspond au cas où le milieu magnétique remplace intégralement la matrice non magnétique.

Pour déterminer les propriétés des compositions intermédiaires, on passe à la limite continue et on remplace l'entier n par la variable continue x. Les relations (10) et (11) s'écrivent alors

$$f_e(x) = \exp[-\delta\phi_p\, x] = 1 - f_p(x)\; 0 < x < x_f \tag{12}$$

$$d\mu_{rm} = \frac{3\,\mu_{rm}\,(\mu_r - \mu_{rm})}{2\mu_{rm} + \mu_r}\,\delta\phi_p\, dx \tag{13}$$

En éliminant la variable x entre les deux relations, on obtient après intégration de l'équation différentielle

$$\sqrt[3]{\mu_{rm}}\;\frac{\mu_r - 1}{\mu_r - \mu_{rm}} = \frac{1}{1 - f_p}\,; \quad f_p \text{ – fraction de particules magnétiques} \tag{14}$$

Il s'agit d'une équation du troisième degré en μ_{rm} . Dans le cas intéressant $\mu_r >> 1$, la racine pertinente admet l'expression simple

$$\frac{\mu_{rm}}{\mu_r} = 1 - a\;\frac{21/3\left(9+\sqrt{81+12a3}\right)^{2/3} - 231/3}{62/3\left(9+\sqrt{81+12a3}\right)^{1/3}} \qquad a = f_e\,\mu_r^{1/3} \tag{15}$$

Comme on va le voir, la formulation (14) présente un grand intérêt pour l'analyse des systèmes magnétiques. On note en particulier qu'elle prévoit, tout comme la formulation BS, l'existence d'un seuil de percolation. On détermine la valeur de celui-ci :

$$\left(\frac{\partial^2 \mathrm{Log}[\mu_{rm}/\mu_r]}{\partial a^2}\right)_{a=ac} = 0 \tag{16}$$

On s'épargne le calcul des dérivées successives en recherchant directement le développement de Taylor de $\mathrm{Log}[\mu_{rm}/\mu_r] = \sum_n \alpha_n\,(a - a_0)^n$. Le seuil de percolation a_c s'identifie à la valeur du pivot a_0 qui annule le coefficient α_2. Enfin, on doit vérifier qu'en vertu des relations ($\mu_{rm}(f=1) = \mu_r$, $\mu_{rm}(f=0) = 1$, $\mu_{rm}(\mu_r=1) = 1$), et sous réserve de convergence, les coefficients du développement vérifient

$$0 = \sum_n (-a_c)^n\,\alpha_n$$

La démarche, effectuée numériquement à l'ordre 5 à l'aide du logiciel Mathematica permet d'obtenir autour du pivot $a_0 = 1.19$ la valeur des coefficients du développement de $\mathrm{Log}[\mu_{rm}/\mu_r]$:

$\alpha_0 = -1.3856$, $\alpha_1 = -1.25992$, $\alpha_2 = -0.000122412$, $\alpha_3 = 0.0740912$, $\alpha_4 = -0.00774669$, $\alpha_5 = -0.0111151$

On note que le coefficient α_2 est 63 fois plus petit que le plus petit des autres coefficients, ce qui suggère d'identifier le pivot a_0 au seuil de percolation a_c

On peut tester la pertinence de l'identification en effectuant l'évaluation numérique $\sum_{n=0}^{5} (-a_0)^n \alpha_n$. On obtient $\sum_{n=0}^{5} (-a_0)^n \alpha_n / \alpha_0 = 24\ 10^{-5}$, d'où on conclut que la convergence vers la valeur asymptotique nulle est suffisante pour valider l'identification, le développement à l'ordre 5 présentant un degré assez élevé pour représenter la fonction $\mathrm{Log}[\mu_{rm}/\mu_r]$ dans l'intervalle $0 < a < 2\ a_c$.

On obtient alors le seuil de percolation pour la phase magnétique

$$f_c = 1 - f_{ec} = 1 - a_c/\mu_r^{1/3} = 1 - 1.19/\mu_r^{1/3} \qquad \textbf{(17)}$$

D'un point de vue fondamental, on remarque que de manière paradoxale la valeur du seuil de percolation dépend de la perméabilité, constat qui contredit le bon sens. On obtient d'ailleurs que le matériau ne percole plus pour une perméabilité intrinsèque infinie. Cela nous conduit à soupçonner une prise en compte insuffisante des phénomènes coopératifs, point sur lequel on reviendra (Annexe 2).

Enfin, on note que, s'agissant d'un modèle assymétrique, on obtient une formulation analogue aux relations (14) et (14) en échangeant la disposition des deux phases. On obtient alors un formalisme caractérisé par des seuils de percolations $f_c = 1.19/\mu_r^{1/3}$ complémentaires du cas que l'on vient de traiter et bien adapté pour rendre compte de faibles valeurs de seuils de percolation. On n'explicitera pas ce cas qui ne présente pas d'intérêt direct ici.

Cette technique permet d'établir le lien entre les propriétés macroscopiques et la topologie des milieux en présence. Les modèles assymétriques permettent de rendre compte de cas variés et souvent plus proches de la réalité expérimentale que l'approche symétrique.

Dans le cas particulier des systèmes magnétiques qui constituent notre fil rouge, l'approche BAs est la plus adaptée, bien que la dépendance du seuil de percolation avec la perméabilité intrinsèque pose problème.

Références utiles concernant le modèle de Bruggeman assymetrique :

[1] D.A.G. Bruggeman,
Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen,
Annalen der Physik. 24, (1935) 636-664

[2] F. Cernuschi, P. Bison, A. Moscatelli,
Microstructural characterization of porous thermal barrier coatings by laser flash technique,
Acta Materialia 57 (2009) 3460–3471

[3] A. N. Lagarkov,K. N. Rozanov
High-frequency behavior of magnetic composites,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 2082–2092

[4] Wei Zhang, Rong Yang
Giant magnetoresistance of magnetic granular films in an effective medium theory
Physics Letters A 255 (1999) 343–348

[5] D. S. McLachlan, K. Cai, D. Sauti,
AC and dc conductivity-based microstructural characterization,
International Journal of Refractory Metals & Hard materials, 19 (2001) 437 - 445

[6] P.N. Sen, C. Scala and M.H. Cohen,
A self similar model for sedimentary rocks with an application to the dielectric constant of fused glass beads,
Geophysics 46, 781 (1981)

Annexe 2

Modélisation de l'effet de peau en symétrie sphérique

d'après O. Geoffroy CNRS, Institut Néel, Grenoble

1 Hypothèses et notations :

On considère une sphère de résistivité $\rho = 1/\sigma$ et de perméabilité $\mu = \mu_0\ \mu_r$ plongée dans un champ appliqué uniforme $\vec{H}_a = H_{am} \exp(j\omega t)\ \vec{u}_z$

On travaille dans le repère sphérique $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$

Par raison de symétrie, aucune grandeur ne dépend de φ.

Par ailleurs, le potentiel vecteur $\vec{A}$ étant de nature polaire, il est réduit à sa seule composante A_φ. Il est donc naturel de rechercher la solution de diffusion par rapport au potentiel vecteur

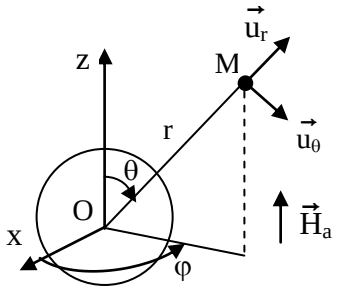


Fig. 1 Construction dans le système sphérique utilisée pour la modélisation de l'effet de peau en symétrie sphérique.

2 Equation de diffusion

On a les relations $\vec{B} = \vec{rot}(\vec{A})$ $\quad \vec{rot}E = -\dfrac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ ➔ $\vec{E} = -\dfrac{\partial \vec{A}}{\partial t}$

En négligeant les courants de déplacement devant les courants de conduction, on obtient dans la sphère la relation $\vec{rot}H = \vec{j}$. On en déduit, avec la loi de comportement des milieux conducteurs $\vec{E} = \rho\ \vec{j}$, la relation de diffusion appliquée au potentiel vecteur :

$$\vec{rot}[\vec{rot}(\vec{A})] = -\mu\,\sigma\ \partial\vec{A}/\partial t$$

$$\rightarrow\ \vec{rot}(\vec{A}) = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{r\sin\theta}\left(\dfrac{\partial(\sin\theta\ A_\varphi)}{\partial\theta} - \dfrac{\partial A_\theta}{\partial\varphi}\right) \\ \dfrac{1}{r\sin\theta}\left(\dfrac{\partial A_r}{\partial\varphi} - \sin\theta\,\dfrac{\partial(rA_\varphi)}{\partial r}\right) \\ \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} - \dfrac{\partial A_r}{\partial\theta}\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dfrac{1}{r\sin\theta}\left(\dfrac{\partial(\sin\theta\ A_\varphi)}{\partial\theta}\right) \\ -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial(rA_\varphi)}{\partial r} \\ \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\partial(rA_\theta)}{\partial r} - \dfrac{\partial A_r}{\partial\theta}\right) \end{bmatrix} = \frac{1}{r}\begin{bmatrix} \dfrac{\partial A_\varphi}{\partial\theta} + \dfrac{\cos\theta}{\sin\theta}A_\varphi \\ -\dfrac{\partial(rA_\varphi)}{\partial r} \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\vec{rot}[\vec{rot}(\vec{A})] = \vec{rot}\begin{bmatrix} (\mathrm{rot}A)_r \\ (\mathrm{rot}A)_\theta \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dfrac{1}{r}\left(\dfrac{\partial(r(\mathrm{rot}A)_\theta)}{\partial r} - \dfrac{\partial(\mathrm{rot}A)_r}{\partial\theta}\right) \end{bmatrix}$$

On obtient donc l'équation de diffusion scalaire : $\dfrac{\partial(r(\mathrm{rot}A)_\theta)}{\partial r} - \dfrac{\partial(\mathrm{rot}A)_r}{\partial\theta} = -\mu\,\sigma\,r\,\dfrac{\partial A_\varphi}{\partial t}$

$$\rightarrow\ \frac{\partial^2(rA_\varphi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\left[\frac{\partial^2 A_\varphi}{\partial\theta^2} + \mathrm{cotg}\theta\,\frac{\partial A_\varphi}{\partial\theta} - \frac{A_\varphi}{\sin^2\theta}\right] = \mu\,\sigma\,r\,\frac{\partial A_\varphi}{\partial t}$$

$$\rightarrow\ \frac{\partial}{\partial r}\left[r^2\frac{\partial A_\varphi}{\partial r}\right] + \frac{\partial^2 A_\varphi}{\partial\theta^2} + \mathrm{cotg}\theta\,\frac{\partial A_\varphi}{\partial\theta} - \frac{A_\varphi}{\sin^2\theta} = \mu\,\sigma\,r^2\,\frac{\partial A_\varphi}{\partial t}$$

3 Expression générale de la solution

On cherche une solution sous la forme d'un produit de fonctions à variables séparées

$A_\varphi = f(\theta)\ g(r)\ r^{-1/2}\ \exp(j\omega t)$. On obtient l'équation

$$f(\theta)\,[g''(r)\,r^2 + g'(r)\,r - 1/4\,g(r)] + f''(\theta)\,g(r) + \mathrm{cotg}\theta\,f'(\theta)\,g(r) - \frac{f(\theta)\,g(r)}{\sin^2\theta} = \mu\,\sigma\,r^2\,j\,\omega\,f(\theta)\,g(r)$$

$$\frac{g''(r)\, r^2}{g(r)} + \frac{g'(r)\, r}{g(r)} - ¼ - \frac{\mu}{\rho} r^2 j\,\omega + \frac{f''(\theta)}{f(\theta)} + \frac{\cot g\theta\, f'(\theta)}{f(\theta)} - \frac{1}{\sin^2\theta} = 0$$

En introduisant la constante arbitraire n(n+1), les solutions sont obtenues par combinaisons de fonctions vérifiant les équations

$$\frac{g_n''(r)\, r^2}{g_n(r)} + \frac{g_n'(r)\, r}{g_n(r)} - ¼ - \mu\,\sigma\,\omega\, r^2 j = n(n+1) \qquad \frac{f_n''(\theta)}{f_n(\theta)} + \frac{\cot g\theta\, f_n'(\theta)}{f_n(\theta)} - \frac{1}{\sin^2\theta} = -\, n(n+1)$$

Ou encore

$$\begin{cases} g_n''(r) + \frac{1}{r} g_n'(r) - [\ \mu\,\sigma\,\omega\, j + \frac{1/4 + n(n+1)}{r^2}\ ]\, g_n(r) = 0 \\ f_n''(\theta) + \cot g\theta\, f_n'(\theta) + [n(n+1) - \frac{1}{\sin^2\theta}]\, f_n(\theta) = 0 \end{cases}$$

Les fonctions f_n appartiennent à la famille des fonctions de Legendre associées de première espèce P_n^m ou de deuxième espèce Q_n^m, et solutions de l'équation

$$f''(\theta) + \cot g\theta\, f'(\theta) + [n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}]\, f(\theta) = 0$$

Dans notre cas, m = 1. Les fonctions de Legendre sont exprimées en fonction de la variable cosθ

En effectuant le changement de variable $u = r\,(j\ \mu\sigma\omega)^{1/2}$ et en posant $\nu = \sqrt{1/4 + n(n+1)}$, l'autre équation devient

$$g_n''(u) + \frac{1}{u} g_n'(u) - [\ 1 + \frac{\nu^2}{u^2}\ ]\, g_n(u) = 0$$

La solution est de la forme $A_\nu\, I_\nu(u) + B_\nu\, K_\nu(u)$ avec A_ν et B_ν déterminés par les conditions aux limites. I_ν désigne la fonction de Bessel modifiée de degré ν de première espèce et K_ν la fonction de Bessel modifiée de degré ν de seconde espèce.

On obtient donc la solution générale **dans la sphère** :

$$A_\varphi(r,\theta) = [\ A_\nu\, I_\nu(u) + B_\nu\, K_\nu(u)\ ]\ [\ C_n\, P_n^1(\cos\theta) + D_n\, Q_n^1(\cos\theta)\ ]\ r^{-1/2}\ \exp(j\omega t)$$

Dans le cas du milieu de résistivité infinie (air entourant la particule), l'équation en g est modifiée selon

$$g_n''(r) + \frac{1}{r} g_n'(r) - \frac{1/4 + n(n+1)}{r^2}\, g_n(r) = 0$$

On peut chercher une solution $g_n(r) = r^k$. On obtient alors :

$k(k-1) + k - ¼ - n(n+1) = 0 \Rightarrow k = \pm\,\nu$

D'où la solution générale **dans l'air :** $A_\varphi = f(\theta)\, r^{-1/2}\ [\ C_n\, r^\nu + D_n\, r^{-\nu}\ ]\ \exp(j\omega t)$

4 Solution pour un champ appliqué uniforme :

Le champ d'induction appliqué s'écrit $\vec{B}_a = \mu_0\, H_{am}\, \exp(j\omega t)\, \vec{u}_z$

On lui associe le potentiel vecteur $\vec{A}_a = ½\, \mu_0\, H_{am}\, \exp(j\omega t)\, \sin\theta\, \vec{u}_\varphi$

On remarque que $\sin\theta = Q_1^1(\cos\theta)$. Il est naturel de rechercher une solution de diffusion de même ordre que le phénomène qui l'induit, donc en considérant n = 1 dans les relations précédentes. On obtient :

$$A_\varphi(r,\theta) = [\ A_{3/2}\, I_{3/2}(u) + B_{3/2}\, K_{3/2}(u)\ ]\ \sin\theta\ r^{-1/2}\ \exp(j\omega t) \qquad 0 < r < a$$

Avec $I_{3/2}(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi u}}\ [\ \mathrm{ch}\,u - \frac{\mathrm{sh}\,u}{u}\ ]$ $\qquad K_{3/2}(u) = \sqrt{\frac{2}{\pi u}}\ [\ 1 + \frac{1}{u}\ ]\ \exp(-u)$

$A_\varphi(r,\theta) = [\, C_1\, r + D_1\, r^{-2} \,] \sin\theta \exp(j\omega t)$ $\qquad a < r$

Compte tenu de la nature polaire du potentiel vecteur et des symétries exhibées par le système, on a $A_\varphi(r=0) = 0$. La constante $B_{3/2}$ est donc nulle dans la mesure où la fonction $K_{3/2}$ diverge en zéro. Par ailleurs, on sait que à l'infini $\vec{A}$ coïncide avec $\vec{A}_a$

La solution s'exprime donc en fonction de deux seuls paramètres C et D selon

$A_\varphi(r,\theta) = ½\, \mu_0\, H_{am}\, C\, I_{3/2}(u) \sin\theta\; r^{-1/2} \exp(j\omega t)$ $\qquad 0 < r < a$

$A_\varphi(r,\theta) = ½\, \mu_0\, H_{am} [\, r + D\, r^{-2} \,] \sin\theta \exp(j\omega t)$ $\qquad a < r$

41 Expression du champ d'induction

On obtient à partir de la relation $\vec{B} = \overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{A})$:

$$\Rightarrow \vec{B} = \begin{bmatrix} (1 + D/r^3)\cos\theta \\ (½\, D/r^3 - 1)\sin\theta \\ 0 \end{bmatrix} \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t) \qquad r > a$$

Pour r < a, on utilise la relation $u\, I_n'(u) = -n\, I_n(u) + u\, I_{n-1}(u) \Rightarrow I_{3/2}'(u) = [\, -3/2\, I_{3/2}(u) + u\, I_{1/2}(u) \,] / u$

$$\Rightarrow \vec{B} = \begin{bmatrix} I_{3/2}(u)\cos\theta \\ ½\,[-u\, I_{1/2}(u) + I_{3/2}(u)]\sin\theta \\ 0 \end{bmatrix} C\, r^{-3/2}\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t) \qquad a > r > 0$$

42 Détermination des constantes C et D

Pour déterminer les constantes C et D, on applique les règles de continuité (composante normale de l'induction et composante tangentielle de l'excitation) en r = a :

$\Rightarrow C\, I_{3/2}(u_a)\, a^{3/2} = a^3 + D \qquad \mu_r\,(2a^3 - D) = C\, a^{3/2}\,[-I_{3/2}(u_a) + u_a\, I_{1/2}(u_a)] \qquad u_a = a\sqrt{j\mu\sigma\omega}$

On en déduit $\quad C = \dfrac{3\,\mu_r}{(\mu_r-1)I_{3/2}(u_a) + u_a\, I_{1/2}(u_a)}\, a^{3/2} \qquad D = \dfrac{(2\mu_r+1)I_{3/2}(u_a) - u_a\, I_{1/2}(u_a)}{(\mu_r-1)I_{3/2}(u_a) + u_a\, I_{1/2}(u_a)}\, a^3$

5 Cas particulier ω ➔ 0

On a les équivalences $I_{3/2}(u) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi u}}\,[\mathrm{ch}u - \dfrac{\mathrm{sh}u}{u}] \underset{u \to 0}{\sim} \sqrt{\dfrac{2}{9\pi}}\, u^{3/2} \qquad I_{1/2}(u) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi u}}\,\mathrm{sh}u \underset{u \to 0}{\sim} \sqrt{\dfrac{2}{\pi}}\, u^{1/2}$

On en déduit $\quad C = \dfrac{9\,\mu_r}{\mu_r+2}\sqrt{\dfrac{\pi}{2}}\,(j\mu\sigma\omega)^{-3/4} \quad D = \dfrac{2\,(\mu_r-1)}{\mu_r+2}\, a^3$

$$\Rightarrow \vec{B} = \mu_0\, \vec{H}_a + \frac{\mu_r - 1}{\mu_r + 2}\,\frac{a^3}{r^3}\begin{bmatrix} 2\cos\theta \\ \sin\theta \\ 0 \end{bmatrix} \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t) \qquad r > a$$

$$\Rightarrow \vec{B} = \begin{bmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \\ 0 \end{bmatrix} \frac{3\,\mu_r}{\mu_r+2}\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t) = \frac{3\,\mu_r}{\mu_r+2}\, \mu_0\, \vec{H}_a \qquad a > r > 0$$

On reconnaît les expressions correspondant à la situation quasistatique.

6 Induction moyenne dans la particule

L'induction moyenne est porté par $\vec{u}_z$. On ne s'intéresse donc qu'à la composante B_z de l'induction.

On a

$$B_z = [\, I_{3/2}(u)\, [\, -1+3\cos^2\theta \,] + u\, I_{1/2}(u) \sin^2\theta \,]\, ½\, C\, r^{-3/2}\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)$$

$$\langle B\rangle = \frac{2\,\pi\, ½\, C\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)}{4/3\,\pi\, a^3} \int_{r=0}^{r=a} \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} [\, I_{3/2}(u)\, (\, -1+3\cos^2\theta\,) + u\, I_{1/2}(u) \sin^2\theta \,]\, r^{-3/2}\, dr\, r\, d\theta\, r \sin\theta$$

$$\langle B\rangle = \frac{C\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)}{a^{3/2}}\, u_a^{-3/2} \int_{u=0}^{u=u_a} [\, u\, I_{1/2}(u) \,]\, u^{1/2}\, du \qquad u_a = a\sqrt{j\mu\sigma\omega}$$

On a $\displaystyle\int_{u=0}^{u=u_a} [\, u^{3/2}\, I_{1/2}(u)\, du = u_a^{3/2}\, I_{3/2}(u_a)$

$$\Rightarrow \langle B\rangle = \frac{C\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)}{a^{3/2}}\, I_{3/2}(u_a) = \frac{3\, \mu_r\, I_{3/2}(u_a)}{(\mu_r-1) I_{3/2}(u_a) + u_a\, I_{1/2}(u_a)}\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)$$

61 Cas particulier $\omega \Rightarrow 0$

$$\langle B\rangle = \frac{C\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)}{a^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{u_a^{3/2}}{3} = \frac{3\, \mu_r}{\mu_r+2}\, \mu_0\, H_{am} \exp(j\omega t)$$

On retrouve bien le cas quasistatique.

7 Exploitation

On définit la perméabilité dynamique apparente μ_{rda} et le retard de phase φ selon

$$\langle B\rangle = \mu_0\, \mu_{rda}\, H_{am} \exp[j(\omega t - \varphi)]$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_{rda}}{\mu_r} \exp(-\, j\varphi) = \frac{3\, I_{3/2}(u_a)}{(\mu_r-1) I_{3/2}(u_a) + u_a\, I_{1/2}(u_a)}$$

En introduisant l'épaisseur de peau $\delta = \sqrt{\dfrac{2}{\mu\sigma\omega}}$, on obtient $u_a = \sqrt{2\, j}\, a / \delta$

$$\boxed{\frac{\mu_{rda}}{\mu_r} \exp(-\, j\varphi) = \frac{3\, I_{3/2}(\sqrt{2\, j}\, a / \delta)}{(\mu_r-1) I_{3/2}(\sqrt{2\, j}\, a / \delta) + u_a\, I_{1/2}(\sqrt{2\, j}\, a / \delta)}}$$

On peut tenter de définir une perméabilité dynamique intrinsèque équivalente. Par analogie au cas quasistatique, on posera $\mu_{rda} = \dfrac{3\, \mu_{rd}}{\mu_{rd}+2}$

On obtient $\boxed{\dfrac{\mu_{rd}}{\mu_r} = \dfrac{2\, \mu_{rda} / \mu_r}{3 - \mu_{rda} / \mu_r}}$

Annexe 3

Liste des publications:

Les résultats de cette étude ont fait l'objet de plusieurs articles publiés dans des revues internationales (ISI) :

1. B. V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop,
   Influence of wet-milling process on magnetic properties of Supermalloy magnetic nanocrystalline powders,
   IEEE Transactions on Magnetics 46 (2010) 424-427.

2. B.V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, F. Popa, V. Pop
   Influence of wet milling conditions on the structural and magnetic properties of Ni_3Fe nanocrystalline powders,
   Intermetallics, doi:10.1016/j.intermet.2010.09.004 - accepté (2010)

3. B. V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, C. Vagner, N. Jumate, P. Plaindoux,
   Influence of benzene on the Ni_3Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: an investigation combinig DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries,
   Materials Chemistry and Physics – accepté (2010).

4. B. V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop
   Structural and magnetic properties of nanocrystalline NiFeCuMo powders produced by wet mechanical alloying,
   Journal of Alloys and Compounds (2010), soumis.

Les résultats issues de cette thèse font l'objet de plusieurs présentations à diverses conférences internationales:

1. I. Chicinaş, B.V. Neamtu, O. Isnard, F. Popa, V. Pop, E. Dorolti,
   The influence of the wet-milling process on the properties of Ni_3Fe and Supermalloy magnetic powders,
   Proc. EuroPM 2008 - International Conference and Exhibition, vol. I (2008) 39-44.

2. B.V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, F. Popa, O. Geoffroy, V. Pop,
   The influence of processing parameters on the magnetic properties of the nanocrystalline soft magnetic composites based on Ni_3Fe
   Presented at 4th International Conference on Powder Metallurgy (RoPM), Craiova, Romania, July 8-11, 2009

3. B. V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, V. Pop,
   The influence of the wet-milling process on the magnetic properties of Ni_3Fe and Supermalloy magnetic nanocrystalline powders,
   Presented at International Conference on Magnetism (ICM) 2009 in Karlsruhe, Germany, July 26 - 31, 2009

4. B. V. Neamţu, I. Chicinaş, O. Isnard, O. Geoffroy
   Properties of soft magnetic composites based on mechanically alloyed Ni_3Fe powders,
   Presented at The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2010**)** Krakow, Poland, 23-28 August 2010

5. B.V. Neamţu, O. Isnard, I. Chicinaş, C. Vagner, V. Pop
   Préparation et caractérisation de poudres nanocristallines magnétiques douces du Ni-Fe-X-Y par broyage mécanique humide,
   Presented at MATERIAUX 2010 — Nantes, France, 18-22 octobre 2010, presentation oral, accepté dans les actes de congrès

Présentations par affiche au cours d'écoles d'été européennes :

- European School on Magnetism: New magnetic materials and their functions, 9 – 18th Septembre, 2007, Cluj-Napoca, Roumanie.
- European School on Magnetism: Models in magnetism : from basic aspects to practical uses, 1-10th September 2009, Timisoara, Romania

Autres publications :

1. T. F. Marinca, I. Chicinaş, C. V. Prică, F. Popa, B. V. Neamţu,
Zinc Ferrite Powder Synthesized by High Energy Reactive Ball Milling,
Presented at 4th International Conference on Powder Metallurgy (RoPM), Craiova, Romania, July 8-11, 2009

2. I. Chicinaş, H. Chiriac, O. Geoffroy, O. Isnard, F. Popa, M. Ţibu, B. V. Neamţu,
Viorel Pop
Soft Magnetic Composites Based On Rhometal Mechanically Alloyed Powders,
Presented at 4th International Conference on Powder Metallurgy (RoPM), Craiova, Romania, July 8-11, 2009

3. I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, F. Popa, C. V. Prică, T. F. Marinca, B. V. Neamţu,
L. A. Sorcoi,
Synthesis of the Mumetal Magnetic Powders by Mechanical Alloying,
Presented at 4th International Conference on Powder Metallurgy (RoPM), Craiova, Romania, July 8-11, 2009

4. I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, F. Popa, C. V.Prică, T. F. Marinca, B. V. Neamţu, L. A. Sorcoi
Formation of the Hipernik Magnetic Alloy by Mechanical Alloying,
Presented at 4th International Conference on Powder Metallurgy (RoPM), Craiova, Romania, July 8-11, 2009

5. I. Chicinas, T. Marinca, O. Isnard, F. Popa, B. V. Neamţu, V. Pop,
Structural and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ synthesized by reactive ball milling,
Presented at International Conference on Magnetism (ICM) 2009 Karlsruhe, Germany, July 26 - 31, 2009

6. I. Chicinas, O. Isnard, H. Chiriac, F. Popa, V. Pop, C. V. Prica, B. V. Neamţu, T. F. Marinca,
Magnetic and thermomagnetic studies of the formation of the Rhometal powders by high energy mechanical milling
Presented at Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2010**)** Krakow, Poland, 23-28 August 2010 - présentation orale.

7. I. Chicinas, O. Isnard, H. Chiriac, F. Popa, C. V. Prica, B. V. Neamţu, T. F. Marinca, V. Pop,
Hipernik soft magnetic powders obtained by mechanical alloying,
Presented at Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2010**)** Krakow, Poland, 23-28 August 2010

8. T. F. Marinca, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa, C. V. Prica, B. V. Neamţu,
Zinc ferrite/_-Fe soft magnetic nanocomposite synthesized by mechanical milling
Presented at Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2010**)** Krakow, Poland, 23-28 August 2010

9. I. Chicinaş, F. Popa, V. Pop, O. Isnard, C.V. Prică, T.F. Marinca, B.V. Neamţu, L. A. Sorcoi,
Elaboration des alliages magnétiques Rhometal et Hipernik par broyage mécanique de haute énergie
Presented at MATERIAUX 2010 — Nantes, France, 18-22 octobre 2010, accepté dans les actes de congrès

10. T. F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, F. Popa, B.V. Neamţu,
Poudre nanocristalline de ferrite de zinc élaborée par broyage réactif
Presented at MATERIAUX 2010 — Nantes, France, 18-22 octobre 2010, accepté dans les actes de congrès

RÉSUMÉ

Cette thèse est consacrée à 1) la préparation d'alliages magnétiques base nickel à l'état nanocristallin 2) à l'élaboration de compacts nanocristallins 3) la caractérisation des propriétés physiques et particulièrement magnétiques douces des poudres et des compacts en fonction des paramètres d'élaboration.

L'élaboration des alliages magnétiques doux a été réalisée par broyage mécanique de haute énergie à sec ou en utilisant le benzène comme agent de contrôle, conduisant à des matériaux nanocristallins. Les conditions optimales de synthèse des poudres ont été déduites pour les systèmes Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo et 77Ni14Fe5Cu4Mo et un protocole contenant broyage mécanique par voie humide suivi d'un traitement thermique est proposé. Ce protocole a permis de préparer des cristallites de taille ajustable de 12 à 30 nm selon la durée et le mode de broyage choisi. La taille des particules obtenues a pu être contrôlée par le choix de la quantité de benzène utilisée. Les propriétés intrinsèques des poudres tant microstructurales que structurales, magnétiques et thermiques ont été analysées en fonction des conditions d'élaboration. Une combinaison de techniques (DSC, TG, IR et MS) nous a permis d'expliquer la présence et la décomposition de benzène sur la surface des poudres broyées.

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour élaborer des compacts nanocristallins magnétiques doux : le frittage plasma et la préparation de matériaux composites. Les conditions optimales de compactage de poudres magnétiques ont été déterminées en variant la pression de compactage, le taux de polymère, la méthode de polymérisation, la taille de particules, etc. Les propriétés physiques dynamiques ont été étudiées jusqu'à des fréquences de 100 kHz et une induction maximale de 0,05 et 0,1 T. Des valeurs typiques de la perméabilité relative initiale comprises entre 30 et 50 et des pertes comprises entre 300 et 7000 W/kg (f = 50 kHz et B_{max} = 0,1 T) ont été obtenues et ont été discutées en fonction des paramètres de compactage.

Pour les compacts obtenus par frittage plasma, des perméabilités relatives maximales comprises entre 200 et 900 ont été obtenues en variant la température et la durée du processus. Un traitement thermique post frittage (450 °C/4 h) sous H_2 conduit à une diminution du champ coercitif d'environ 50 % et une augmentation de la perméabilité de jusqu'à 600 % en conservant la structure nanocristalline de compacts.

Les propriétés magnétiques des compacts composites ont été modélisées sur la base du modèle de Bruggemann.

Mots clefs: matériaux nanocristallins, matériaux magnétiques, mécanosynthèse, compacts composites, frittage plasma.

ABSTRACT

This thesis is devoted to 1) the preparation of magnetic nickel-based alloys in nanocrystalline state 2) the preparation of nanocrystalline compacts 3) the characterization of physical and in particularly soft magnetic properties of the powder and compacts as a functions of their elaboration parameters.

The development of soft magnetic alloys has been achieved by dry or wet high energy milling using benzene as process control agent, leading to nanocrystalline materials. The optimum conditions for powder synthesis have been derived for systems Ni_3Fe, 79Ni16Fe5Mo and 77Ni14Fe5Cu4Mo and a protocol containing mechanical milling followed by heat treatment is proposed. This protocol has allowed the preparation of powder having crystallite size tunable from 12-30 nm depending on the milling time and chosen milling method. The as obtained particles size could be controlled by choosing the amount of benzene used. The intrinsic properties of powders as microstructural and structural, magnetic and thermal have been analyzed according to the preparations conditions. A combination of (DSC, TG, IR and MS) techniques has allowed us to explain the presence and decomposition of benzene on the milled powders surface.

Two methods have been implemented to develop nanocrystalline soft magnetic compact: spark plasma sintering and preparation of composite materials. The optimum conditions for compaction of magnetic powders were determined by varying the compaction pressure, the polymer quantity, the polymerization method, the particle size, etc.. The dynamic physical properties have been investigated up to frequencies of 100 kHz and a maximum induction level of 0.05 and 0.1 T. Typical values of initial relative permeability between 30 and 50 and core losses between 300 and 7000 W/kg (f = 50 kHz and B_{max} = 0.1 T) were obtained and have been discussed in terms of compaction parameters.

For the spark plasma sintered compacts, maximum relative permeability between 200 and 900 were obtained by varying the sintering temperature and process duration. A post sintering heat treatment (450 °C/4 h) under H_2 leads to a decrease in the coercive field of about 50% and increased permeability of up to 600 % conserving the nanocrystalline structure of the compacts.

The magnetic properties of the composite compacts were modeled on the basis of the Bruggemann model.

Keywords: nanocristalline materials, magnetic materials, mechanosynthesis, magnetic composites, spark plasma sintering