



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de matériaux composites à base de particules ferromagnétiques et d'une matrice céramique

Danièle Rousselle

► **To cite this version:**

Danièle Rousselle. Élaboration et caractérisation de matériaux composites à base de particules ferromagnétiques et d'une matrice céramique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR1670 . tel-01153231

HAL Id: tel-01153231

<https://theses.hal.science/tel-01153231>

Submitted on 19 May 2015

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Danièle ROUSSELLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Sciences des matériaux

**Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base de particules
ferromagnétiques et d'une matrice céramique**

Soutenue le : 20 juin 1992 devant la commission d'Examen :

M. J. BERNIER

Président du Jury

M. G. ZERAH

Examineur

M. J.P. PARNEIX

Examineur

M. A. MATHIOT

Examineur

M. G. DEMAZEAU

Examineur

Ce travail a été réalisé au sein du service Matériaux Avancés du Centre d'études du CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) de Bruyères le Châtel, en collaboration avec le laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux.

Je tiens à remercier Monsieur Ledermann et Monsieur Mathiot, chefs successifs du service MA, de m'avoir accueillie dans leur service ainsi que Monsieur Lozes, adjoint de Monsieur Ledermann.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Demazeau d'avoir accepté de diriger cette thèse.

Je remercie les membres du jury:

Monsieur Bernier dont la connaissance sur les silicates nous a permis de mieux comprendre certains phénomènes,

Monsieur Zérah qui nous a aidé à relier théorie et expérience,

Monsieur Parneix qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie également A. Berthaut, O. Acher et F. Ravel pour leurs discussions enrichissantes dans le domaine de l'électromagnétisme.

Je suis reconnaissante envers messieurs Lallemand, Pierre, Renard et Innocent pour avoir participé activement aux expérimentations.

Je n'oublie pas toute l'équipe du groupe de caractérisation des matériaux notamment L. Autissier, J.Y. Boixière, J.P. Cabirol, M. Capelle, M. Caput, M. Cligny, C. Couderc, C. Dallé, M. Leibrandt, P. Legourierrec, J. Ramolfo qui ont toujours su répondre aux "urgences à faire pour la veille".

Je remercie encore Y. Héry, chef de la section EMA, D. Lepoutre, chef de la section CM ainsi que S. Buffetaud, S. Lorthioir, Y. Prigent et L. Mancheron.

Je remercie également M. Dufort et J.L. Forveille du centre d'étude du Ripault pour leurs discussions enrichissantes et leur participation aux expérimentations.

Enfin, je tiens à remercier le CRITT Matériaux de Schiltigheim pour leur collaboration sur les matériaux à base de silicates.

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'élaborer un polymatériaux susceptible de présenter des propriétés performantes au niveau de l'absorption des ondes électromagnétiques. Ce composite est principalement constitué d'un matériau ferro- ou ferrimagnétique dilué dans une matrice.

- La première étape consistera donc à sélectionner des particules présentant une aimantation spontanée. Afin d'obtenir des valeurs importantes de l'aimantation, nous étudierons plus spécialement celles issues de matériaux ferromagnétiques.

Il sera nécessaire tout d'abord de rappeler les principes généraux du ferromagnétisme et les mécanismes d'aimantation pouvant se produire dans une substance ferromagnétique. On peut ainsi définir deux grandeurs fondamentales, l'impédance et le coefficient de réflexion, en fonction de deux propriétés essentielles du matériau à savoir sa perméabilité magnétique et sa permittivité diélectrique. C'est l'objet du chapitre I.

Comme la théorie prédit une influence de leur morphologie sur la perméabilité magnétique et comme les charges sont disponibles dans le commerce essentiellement sous forme de sphères, nous tenterons d'élaborer des particules de fer et de nitrure de fer Fe_4N sous forme de plaquettes. Ces plaquettes peuvent être préparées par réduction-nitruration (dans le cas de Fe_4N) ou par réduction (dans le cas du fer) de plaquettes d'oxyde de fer Fe_2O_3 obtenues par synthèse hydrothermale. Des plaquettes de fer moins poreuses peuvent être issues de la dénitruration de Fe_4N . Le chapitre II présentera les principaux résultats relatifs à la synthèse de ces particules.

Le chapitre III aura pour objectif de décrire l'origine des charges magnétiques à morphologie de sphère utilisées. La poudre de fer "ex-carbonyle" est finement caractérisée afin de mieux comprendre la microstructure dite en pelure d'oignon. Les particules sphériques de Permalloy peuvent apporter un intérêt dans notre étude car cet alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ présente, à l'état massif, l'une des plus grandes perméabilités statiques. Le lot de poudre que nous avons utilisé possédait une distribution de taille trop étendue. Nous effectuerons donc un tri granulométrique afin d'étudier l'effet de taille.

- La seconde étape de notre travail consistera à optimiser une matrice susceptible de diluer les particules ferromagnétiques et de remplir les fonctions demandées pour la réalisation d'un matériau absorbant.

- La troisième partie sera la caractérisation des propriétés électromagnétiques du composite ainsi réalisé.

En parallèle dans le chapitre IV, nous aborderons la modélisation de la perméabilité de la matrice chargée par les microparticules de Permalloy par la théorie de Bruggeman. Cette théorie, qui met en relation les perméabilités du composite et de chaque constituant dans leurs proportions respectives, permet d'avoir accès à la perméabilité intrinsèque de la charge.

Le composite obtenu ayant présenté des qualités d'atténuation tout à fait intéressantes, une grande partie de ce travail est classifiée notamment celui relatif aux étapes 2 et 3.

Nous présenterons donc ici quelques extraits de l'étude complète ainsi qu'une publication.

TABLE DES
MATIERES

CHAPITRE I: Rappels généraux sur le magnétisme

I.1- Absorption des ondes électromagnétiques

I.1.1- Principe.

I.1.2- Définition du coefficient de réflexion.

I.1.3- Les différentes classes d'absorbants.

I.1.4- Fonctionnement des écrans résonants en monocouche:
l'écran de Dällenbach.

I.1.5- Détermination des pertes.

I.1.6- Pertes par courants de Foucault.

I.1.7- Interaction de l'onde électromagnétique avec un matériau conducteur.

I.2- Rappels généraux sur le ferromagnétisme.

I.3- La structure en domaines.

I.4- Courbe d'aimantation statique: le cycle d'hystérésis.

I.4.1- Description.

I.4.2- Détermination de la susceptibilité initiale.

I.5- Propriétés dynamiques de l'aimantation.

I.5.1- Principe.

I.5.2- Equation du mouvement du spin.

I.5.3- La résonance ferromagnétique.

I.5.4- Dynamique de rotation de l'aimantation (gyromagnétisme amorti).

I.5.5- Détermination de la fréquence de résonance pour un échantillon
de taille finie.

a- Cas de l'échantillon monodomaine.

b- Cas de l'échantillon polydomaines.

I.5.6- Dynamique du déplacement des parois de domaines.

I.6- Critères d'étude de l'absorbant.

I.6.1- La nature de la charge.

I.6.2- La granulométrie de la charge.

I.6.3- La morphologie de la charge.

CHAPITRE II: Synthèse et caractérisation de charges constituées de particules à morphologie de type plaquette.

II.1-Le nitru de fer $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

II.1.1-Le diagramme fer/azote.

II.1.2- Structure cristalline du nitru de fer $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

II.1.3- Caractéristiques magnétiques du nitru de fer $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

II.1.4- Synthèse de $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

II.1.4.1- Conditions expérimentales de synthèse.

II.1.4.2- Synthèse du précurseur $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ sous forme de plaquettes.

a- Principe de la synthèse des plaquettes de $\text{Fe}_2\text{O}_3\ \alpha$.

b- Mode opératoire.

c- Caractérisation des plaquettes d'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3\ \alpha$.

II.1.4.3- Synthèse et caractérisation des plaquettes de $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

a- Principe de la synthèse.

b- Description du dispositif de tube chauffant rotatif.

c- Mode opératoire.

d- Caractérisation des plaquettes de $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

e- Recuit des plaquettes de $\text{Fe}_4\text{N-}\gamma$.

II.2- Synthèse et caractérisation des plaquettes de fer α .

II.2.1- Principe de la synthèse des plaquettes de fer α .

II.2.2- Caractérisations physiques.

II.2.2.1- Diffraction des rayons X.

II.2.2.2- Etude des propriétés magnétiques.

III.3- Conclusions sur la réalisation des charges magnétiques.

CHAPITRE III: Description et caractérisation des charges constituées de particules de morphologies différentes.

III.1.- Généralités sur le fer "ex-carbonyle".

III.1.1- Procédé d'élaboration de la poudre.

III.1.2- Etude de la structure du fer "ex-carbonyle" de type EQ.

a- Analyse chimique élémentaire.

b- Diffraction des rayons X.

c- Microstructure du fer "ex-carbonyle" EQ.

III.1.3- Etude des propriétés du fer "ex-carbonyle" EQ après traitement thermique.

III.1.3.1-Conditions opératoires des traitements thermiques.

III.1.3.2- Caractérisation physicochimique des poudres traitées.

a- Analyse chimique élémentaire.

b- Diffraction des rayons X.

c- Etude par ATD/ATG.

d- Etude par microscopie optique.

e- Etude des propriétés magnétiques.

III.1.3.3- Discussion des résultats.

III.2- PARTIE CLASSIFIEE.

III.3- Etude d'une autre charge: le permalloy Ni₈₀Fe₂₀.

III.3.1- Quels avantages un tel alliage peut-il apporter ?

III.3.2- Description de la charge étudiée.

III.3.3- Sélection de la granulométrie.

CHAPITRE IV: Elaboration et caractérisation de la matrice

CHAPITRE CLASSIFIE

CHAPITRE V: Elaboration et caractérisation du matériau composite.

CHAPITRE CLASSIFIE

CHAPITRE VI: Modélisation: application des lois de milieu effectif à la perméabilité des milieux inhomogènes.

CHAPITRE CLASSIFIE

Conclusion générale

ANNEXE I: L'énergie d'anisotropie magnétocristalline de symétrie uniaxiale et cubique.

ANNEXE II: Détermination de la susceptibilité initiale d'un composé ferromagnétique.

ANNEXE III: Dynamique du spin- Résolution de l'équation de Landau et Lifshitz.

Références bibliographiques

CHAPITRE I

Rappels généraux sur le magnétisme.

I.1- Absorption des ondes électromagnétiques.

I.1.1- Principe.

Considérons une onde électromagnétique incidente qui arrive sur un matériau magnétique cible placé dans le vide (schéma Fig. 1.1). E_x représente la composante du champ électrique suivant l'axe Ox et H_y celle du champ magnétique suivant l'axe Oy. On considère que l'onde se propage le long de l'axe Oz.

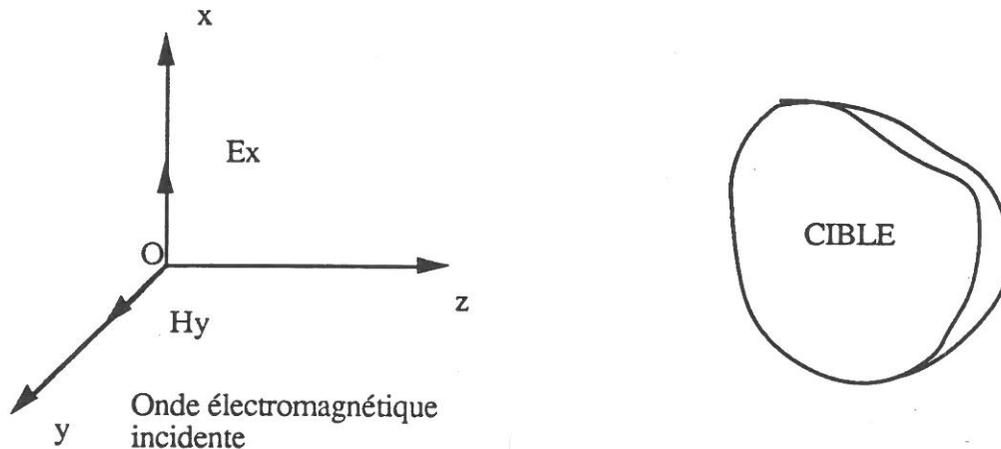


Figure 1.1: Onde électromagnétique plane incidente dont la direction de propagation est normale à la surface de la cible.

Le matériau cible est supposé homogène, de forme quelconque mais de dimensions très supérieures à la longueur d'onde.

Les propriétés du matériau qui entrent en jeu dans l'interaction avec l'onde incidente, de pulsation ω , sont essentiellement:

- la constante diélectrique ou permittivité complexe:

$$\epsilon = \epsilon_0(\epsilon'_r - j \epsilon''_r) \quad (1.1)$$

ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, ϵ''_r est associée aux pertes diélectriques et $\text{tg}(\delta\epsilon) = \epsilon''_r / \epsilon'_r$ est le facteur de perte diélectrique.

- la conductivité du matériau σ . Dans le cas d'un conducteur, la partie imaginaire de ϵ se trouve augmentée d'une quantité σ/ω .

- la perméabilité magnétique complexe:

$$\mu = \mu_0(\mu'_r - j \mu''_r) \quad (1.2)$$

μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et, de même que dans le cas de la permittivité, μ'' est associé aux pertes magnétiques et $\text{tg}(\delta\mu) = \mu''_r / \mu'_r$ est le facteur de perte magnétique.

L'onde électromagnétique se propage dans le matériau en suivant une loi du type $e^{j(\omega t - kz)}$ où k est le vecteur d'onde complexe associé:

$$k = k' - jk'' = \omega \sqrt{\epsilon \mu}. \quad (1.3)$$

Les expressions de k' et de k'' sont de la forme:

$$k' = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\epsilon'_r \mu'_r}{2}} (A \pm B)$$

$$\text{et } k'' = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\frac{\epsilon'_r \mu'_r}{2}} (A - B) \quad (1.4)$$

où A et B dépendent de $\text{tg}\delta_\epsilon$ et de $\text{tg}\delta_\mu$

Il y aura atténuation de l'onde si $k'' > 0$.

La vitesse de phase de l'onde dans le matériau est :

$$v_\phi = \frac{\omega}{k'} \quad (1.5)$$

La longueur d'onde dans le matériau est donnée par l'expression:

$$\lambda = \frac{v_\phi}{f} = \frac{2\pi}{k'} \quad (1.6)$$

où f est la fréquence.

L'impédance d'onde complexe Z , grandeur très importante pour caractériser un matériau absorbant, peut être également définie et exprimée sous la forme:

$$Z = \frac{E_x}{H_y} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu'_r - j\mu''_r}{\epsilon'_r - j(\epsilon''_r + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0})}} \quad (1.7)$$

où $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$ est l'impédance du vide et vaut 120π ou encore 377Ω .

On remarque que, si la conductivité est élevée, l'impédance se retrouve pratiquement nulle.

1.1.2- Définition du coefficient de réflexion.

Pour aborder le problème d'absorption-réflexion d'une onde électromagnétique, il est possible d'utiliser directement les équations de Maxwell qui permettent de définir le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{H} en tout point du matériau. Elles s'écrivent dans le cas général:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho,$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t},$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0,$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}.$$

avec B: induction magnétique,

J : courants se propageant dans le conducteur,

D: induction électrique,

ρ : densité de charges.

(1.8)

Hartemann et Labeyrie [1] traitent le problème par analogie avec le domaine de l'électronique et calculent le coefficient de réflexion d'une onde par un matériau absorbant placé devant une plaque de métal (schéma Fig. 1.2).

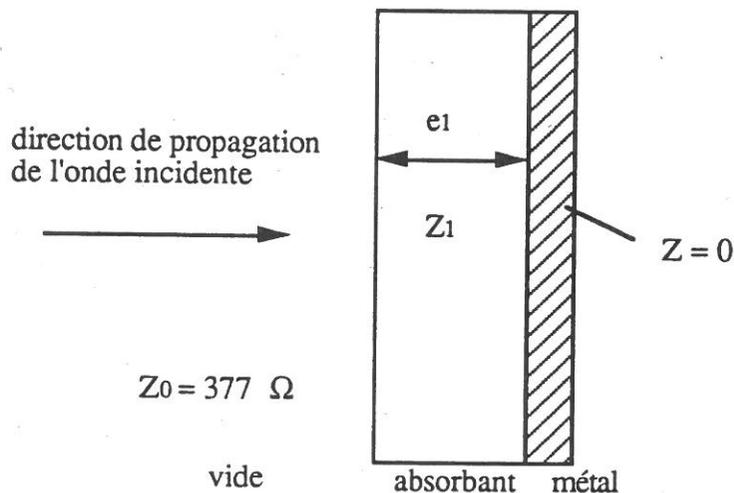


Figure 1.2: Coupe schématique d'un plan métallique (impédance Z) recouvert d'une couche d'absorbant (impédance Z_1).

Le coefficient de réflexion complexe à l'interface du milieu 1 (absorbant) et du vide s'écrit:

$$R = \frac{Z_{1r} - Z_0}{Z_{1r} + Z_0}, \quad (1.9)$$

où Z_{1r} est l'impédance de l'absorbant à la surface en contact avec le vide et peut se calculer à partir de Z_1 .

Z_0 est l'impédance du vide c'est-à-dire 377Ω .

Dans le cas où l'angle d'incidence est θ_0 à l'interface vide/milieu 1 et θ_1 l'angle de réfraction, on peut calculer les coefficients de réflexion R_{\perp} (perpendiculaire au plan d'incidence) et $R_{//}$ (parallèle au plan d'incidence):

$$R_{\perp} = \frac{\frac{Z_1}{Z_0} \cos\theta_0 - \cos\theta_1}{\frac{Z_1}{Z_0} \cos\theta_0 + \cos\theta_1} = \frac{Z_{1\perp} - Z_{0\perp}}{Z_{1\perp} + Z_{0\perp}} \quad (1.10)$$

$$\text{avec } Z_{\perp} = \frac{E_y}{H_x} = \frac{Z}{\cos\theta}.$$

et

$$R_{//} = - \frac{\frac{Z_0}{Z_1} \cos\theta_0 - \cos\theta_1}{\frac{Z_0}{Z_1} \cos\theta_0 + \cos\theta_1} = \frac{Z_{1//} - Z_{0//}}{Z_{1//} + Z_{0//}} \quad (1.11)$$

$$\text{avec } Z_{//} = \frac{E_x}{H_y} = Z \cos\theta.$$

Il est donc immédiat de constater que, pour obtenir un coefficient de réflexion faible, la valeur de l'impédance à la surface de l'absorbant doit être proche de l'impédance du vide.

1.1.3- Les différentes classes d'absorbants.

Les matériaux homogènes absorbant les ondes électromagnétiques peuvent être regroupés dans trois classes comme le montrent les figures 1.3 à 1.6.

Figure 1.3: Les absorbants à "large bande". L'onde électromagnétique est complètement atténuée, il n'y a pas d'onde réfléchie à l'interface vide/absorbant. (Remarque: l'onde se propage sur une distance maximale égale à deux fois l'épaisseur de la couche d'absorbant).

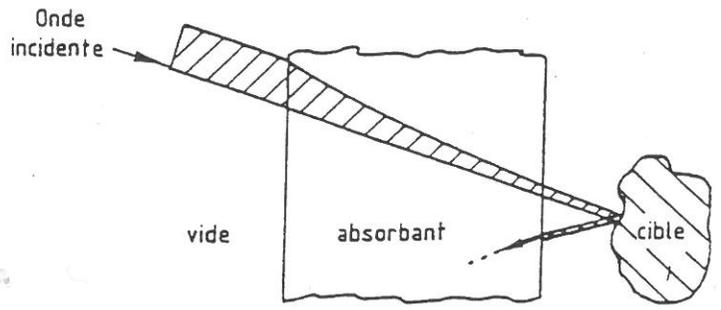


Figure 1.4: Les absorbants résonants. Par suite de réflexions multiples, on obtient des ondes de plus en plus atténuées à l'interface vide/absorbant et leur somme est pratiquement nulle dans un certain intervalle de fréquence grâce à des interférences destructives.

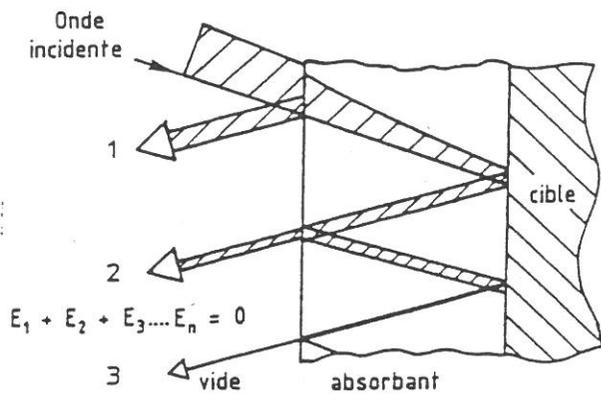
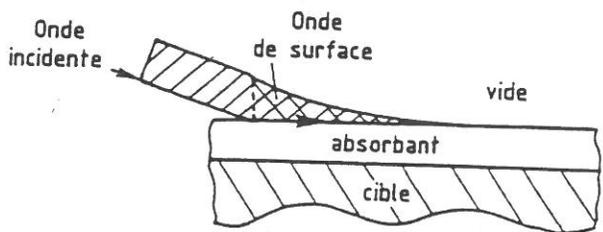


Figure 1.5: Les absorbant d'ondes de surface. L'onde électromagnétique incidente qui arrive sur une jointure ou une arête provoque l'apparition d'ondes de surface qui vont se propager en régime progressif ou stationnaire sur les discontinuités géométriques. La couche d'absorbant va limiter leur longueur de propagation en évitant la formation du régime stationnaire de ces ondes.



I.1.4- Fonctionnement des écrans résonants en monocouche: l'écran de Dällenbach.

Considérons une couche d'un matériau homogène de perméabilité μ , de permittivité ϵ et d'épaisseur e déposée sur une plaque métallique (Fig. 1.6). Le modèle de couche de Dällenbach ([2]/[3]) permet de traiter le phénomène d'interférence multiple créé par les réflexions à la surface du métal et à l'interface vide/absorbant.

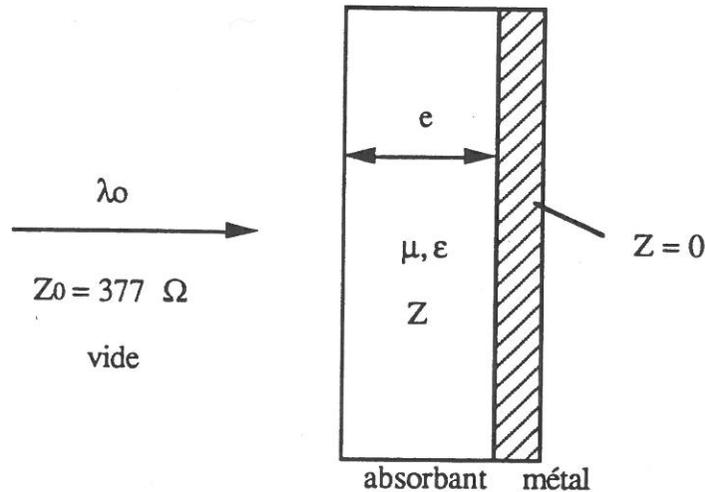


Figure 1.6: Schéma en coupe d'une plaque métallique revêtue par une couche d'absorbant.

Le coefficient de réflexion de l'ensemble est obtenu par la formule:

$$R = \frac{\frac{Z}{Z_0} - 1}{\frac{Z}{Z_0} + 1}, \quad (1.12)$$

où Z est l'impédance ramenée définie par:

$$\frac{Z}{Z_0} = -j \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \operatorname{tg} \left(2\pi \frac{e}{\lambda_0} \sqrt{\mu\epsilon} \right). \quad (1.13)$$

Pour obtenir un coefficient de réflexion nul, il faut que l'impédance de l'ensemble absorbant/métal soit identique à celle de l'air c'est-à-dire: $Z/Z_0 = 1$.

Si $e \ll \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{\mu\epsilon}}$, condition réalisable dans la gamme de fréquences considérées, on peut

développer la fonction tangente en série entière et la condition s'écrit alors:

$$-j \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \operatorname{tg} \left(2\pi \frac{e}{\lambda_0} \sqrt{\mu\epsilon} \right) = -j \mu 2\pi \frac{e}{\lambda_0} = 2\pi \frac{e}{\lambda_0} (\mu' - j\mu'') = 1 \quad (1.14)$$

En pratique, cette égalité pourra être satisfaite si $\mu' \ll \mu''$ et si $\mu'' = \frac{\lambda_0}{2\pi e}$

Cela signifie que, pour une fréquence donnée, μ'' est proportionnel à l'épaisseur du matériau absorbant. Par conséquent, plus μ'' sera élevé, plus l'épaisseur nécessaire sera faible.

1.1.5- Détermination des pertes.

Les pertes représentent la puissance dissipée dans le matériau lors de l'interaction avec l'onde électromagnétique.

Pour calculer les pertes, écrivons tout d'abord les équations de Maxwell dans le cas d'un régime sinusoïdal:

$$\begin{cases} \nabla \vec{H} = \vec{i} + j\omega \epsilon \vec{E} \\ \nabla \vec{E} = -\mu j\omega \vec{H} \end{cases} \quad (1.15 \text{ (a) et (b)})$$

En multipliant l'équation conjuguée de (1.15 a) par $(-\vec{E})$ et l'équation (1.15 b) par \vec{H}^* , on obtient:

$$-\vec{E}(\nabla \vec{H}) + \vec{H}^*(\nabla \vec{E}) = -\vec{E} \cdot \vec{i}^* + j\omega \epsilon \vec{E}^* \cdot \vec{E} - j\omega \mu \vec{H}^* \cdot \vec{H} \quad (1.16)$$

Or

$$-\vec{E}(\nabla \vec{H}^*) + \vec{H}^*(\nabla \vec{E}) = \nabla(\vec{E} \times \vec{H}^*) \quad (1.17)$$

donc

$$\nabla(\vec{E} \times \vec{H}^*) = -\vec{E} \cdot \vec{i}^* + j\omega (\epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^* - \mu \vec{H} \cdot \vec{H}^*) \quad (1.18)$$

Soit \vec{P}^* le vecteur de Poynting complexe défini par:

$$\vec{P}^* = \frac{\vec{E} \times \vec{H}^*}{2} \quad (1.19)$$

A partir de (1.18), le théorème de Green : $\iiint_V \nabla \vec{P}^* \cdot d\vec{\tau} = \iint_S \vec{P}^* \cdot d\vec{S}$ peut s'écrire sous la

forme:

$$\iint_S \vec{P}^* \cdot d\vec{S} = -\iiint_V \frac{\vec{E} \cdot \vec{i}^*}{2} \cdot d\vec{\tau} - 2j\omega \iiint_V \frac{\mu \vec{H} \cdot \vec{H}^* - \epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^*}{4} \cdot d\vec{\tau} \quad (1.20)$$

Si les courants obéissent à la loi d'Ohm ($\vec{i} = \sigma \vec{E}$ où σ est la conductivité), on peut écrire:

$$\iiint_V \frac{\vec{E} \cdot \vec{i}^*}{2} d\tau = \iiint_V \frac{\sigma |E|^2}{2} d\tau \quad (1.21)$$

Ce terme représente la puissance moyenne dissipée par effet Joule.

Dans le cas d'un matériau à pertes non conducteur: $\mu = \mu' - j\mu''$ et $\epsilon = \epsilon'$. Le second terme de (1.20) s'écrit donc:

$$- 2j\omega \iiint_V \frac{\mu' H^2 - j\mu'' H^2 - \epsilon' E^2}{4} d\tau = -2\omega \iiint_V \frac{\mu'' H^2}{4} d\tau - 2j\omega \iiint_V \frac{\mu' H^2 - \epsilon' E^2}{4} d\tau \quad (1.22)$$

Le terme $-2\omega \iiint_V \frac{\mu'' H^2}{4} d\tau$ représente le terme de perte réel négatif.

$- 2j\omega \iiint_V \frac{\mu' H^2 - \epsilon' E^2}{4} d\tau$ est un terme de phase, il caractérise la propagation d'énergie.

Nous venons donc de montrer que les pertes magnétiques sont liées à μ'' . De même, les pertes diélectriques sont liées à ϵ'' .

1.1.6- Pertes par courants de Foucault.

Les courants de Foucault sont les principaux responsables des pertes magnétiques durant l'aimantation des matériaux magnétiques conducteurs. Le champ magnétique pénètre à l'intérieur du conducteur et induit un champ électrique variable qui, en retour, provoque l'apparition de courants appelés courants de Foucault.

Soit un cylindre monodomaine magnétique et conducteur, infiniment long, de rayon r_0 , aimanté parallèlement à sa génératrice (Fig. 1.7).

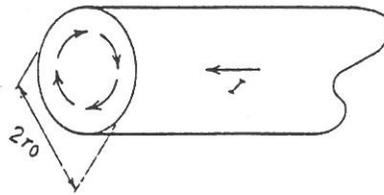


Figure 1.7: Courants de Foucault dans un cylindre uniformément aimanté.

La circulation des courants va créer un champ magnétique s'opposant au champ appliqué. On peut montrer [4] que la puissance de perte par unité de volume dans le matériau s'écrit:

$$P = \frac{r_0^2}{8\rho} \left(\frac{dI}{dt}\right)^2 \quad (1.23)$$

où ρ est la résistivité.

On constate que la puissance de perte par les courants de Foucault est proportionnelle:

- au carré de la fréquence car elle varie comme $\left(\frac{dI}{dt}\right)^2$ avec I de la forme $I_0 e^{i\omega t}$. Ce type de perte sera donc plus important à haute fréquence,
- au carré du rayon, par conséquent, elle sera plus faible pour un matériau plus finement divisé,
- à l'inverse de la résistivité.

En considérant un cylindre contenant deux domaines séparés par une paroi à 180° (Fig. 1.8), on peut montrer, de la même manière, que la puissance de perte moyenne par unité de volume du matériau peut s'exprimer sous la forme:

$$P = \frac{r_0^2}{2\rho} \text{Log} \frac{r_0}{R} \left(\frac{dI}{dt}\right)^2 \quad (1.24)$$

La puissance de perte par courants de Foucault P dépend donc aussi de la taille de la paroi à travers le terme $\frac{r_0}{R}$. La puissance moyenne s'écrit:

$$\bar{P} = \frac{r_0^2}{2\rho} \left(\frac{dI}{dt}\right)^2 \quad (1.25)$$

Elle est donc quatre fois plus importante que dans le cas du cylindre monodomaine.

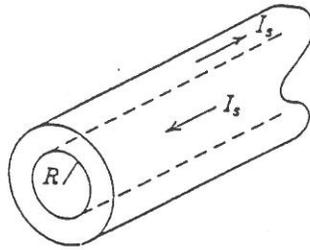


Figure 1.8: Cas d'un cylindre polydomaines.

Le calcul de la distribution des courants de Foucault est très difficile dans le cas des échantillons réels car elle dépend de la forme et de la distribution des domaines mais aussi de la forme extérieure de l'échantillon.

1.1.7- Interaction de l'onde électromagnétique avec un matériau conducteur.

Quand l'onde électromagnétique arrive sur un matériau, le champ électrique associé va créer des courants superficiels appelés courants de peau de même fréquence que l'onde incidente. Ce phénomène, qui donne naissance à une onde réfléchie, est d'autant plus important que le matériau est conducteur. L'onde électromagnétique se propageant dans le matériau va subir une atténuation comme le montre l'équation de propagation de l'onde:

$$\vec{H}_{\text{int}}(z,t) = \vec{H}_{\text{inc}}(z,t) \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right). \quad (1.26)$$

\vec{H}_{int} est le champ magnétique de l'onde à l'intérieur du matériau,

\vec{H}_{inc} le champ magnétique associé à l'onde incidente.

δ est l'épaisseur de peau du matériau. Dans le cas d'un conducteur magnétique:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 c^2}{\sigma \omega \mu}} \quad (1.27)$$

On admet généralement que l'onde ne pénètre que dans l'épaisseur de peau. Par conséquent, le matériau absorbant devra présenter des dimensions inférieures à cette épaisseur de peau si nous voulons qu'il interagisse entièrement avec l'onde électromagnétique.

Nous avons montré que les performances d'un matériau absorbant sont directement liées à la perméabilité et à la permittivité. Dans le cas d'un matériau magnétique, si on considère le modèle d'écran résonant de

Dällenbach, le coefficient de réflexion sera faible si la partie imaginaire de la perméabilité est élevée, condition à laquelle les matériaux ferromagnétiques peuvent répondre. Même si la permittivité diélectrique joue un rôle aussi important que la perméabilité magnétique, nous nous sommes intéressés principalement aux propriétés magnétiques du composite obtenu par incorporation de charges ferromagnétiques dans une matrice.

Pour comprendre les courbes de perméabilité dynamique obtenues au cours de cette étude, il est nécessaire de faire quelques rappels généraux sur le ferromagnétisme et les mécanismes d'aimantation.

1.2- Rappels généraux sur le ferromagnétisme.

Un matériau ferromagnétique est caractérisé par le fait que, contrairement au paramagnétique, il peut posséder une aimantation non nulle en absence de champ appliqué. En effet, les interactions très fortes entre les moments magnétiques atomiques tendent à aligner ces moments parallèlement entre eux. L'application d'un champ magnétique extérieur a pour effet de modifier la direction de l'aimantation spontanée.

La théorie classique du champ moléculaire de Weiss [5] permet de retrouver le comportement de l'aimantation d'une substance ferromagnétique en fonction de la température (Fig. 1.9).

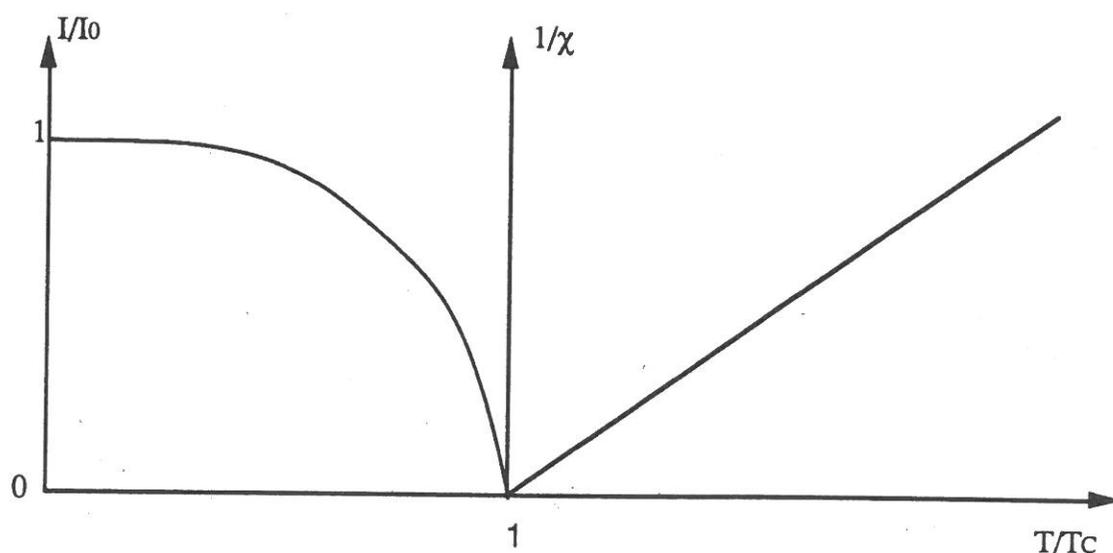


Figure 1.9: Variations thermiques de l'aimantation et de la susceptibilité d'une substance ferromagnétique en coordonnées réduites.

La valeur de l'aimantation s'annule pour une température critique, appelée température de Curie, définie par l'expression:

$$T_c = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} w \quad (1.28)$$

où

- N est le nombre d'atomes par unité de volume,
- g est le facteur de Landé,
- J est le vecteur angulaire total,
- μ_B est le magnéton de Bohr,
- w est le coefficient de champ moléculaire.

Au delà de la température de Curie, l'aimantation spontanée disparaît: la substance devient paramagnétique et le comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss:

$$T_c = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.29)$$

avec

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}$$

$$\text{et } \theta = wC \quad (1.30)$$

La valeur de la température de Curie dépend largement du coefficient de champ moléculaire w. En revanche, l'aimantation dépend de la nature des atomes présents. A titre d'exemple, le tableau (1.1) donne les valeurs de la température de Curie T_c et de l'aimantation à saturation I_0 pour trois métaux (fer, cobalt, nickel).

métal	T_c (°C)	I_0 (T)
Fe	770	2,18
Ni	358	0,64
Co	1120	1,15

Tableau 1.1: Température de curie et aimantation à saturation de Fe, Co et Ni (d'après [6]).

I.3- La structure en domaines.

L'énergie libre magnétique est la somme de plusieurs termes décrits ci-dessous. La configuration magnétique de plus basse énergie pour un solide correspond généralement à une division en domaines magnétiques dits de Weiss. Dans chaque domaine, l'aimantation possède une direction privilégiée. Cette division en domaines n'a lieu qu'au-dessus d'une

taille critique. En dessous de cette taille critique, l'échantillon est monodomaine, tous les moments magnétiques possédant alors la même orientation. Les domaines sont séparés par une "surface" de transition appelée paroi de Bloch, de quelques centaines d'Angströms d'épaisseur. A travers cette paroi, l'aimantation change progressivement de direction tout en respectant la continuité de sa composante normale. Il existe des parois appelées parois à 90° et à 180° suivant que la direction de l'aimantation tourne de 90° ou de 180° quand on les traverse (Fig. 1.10).

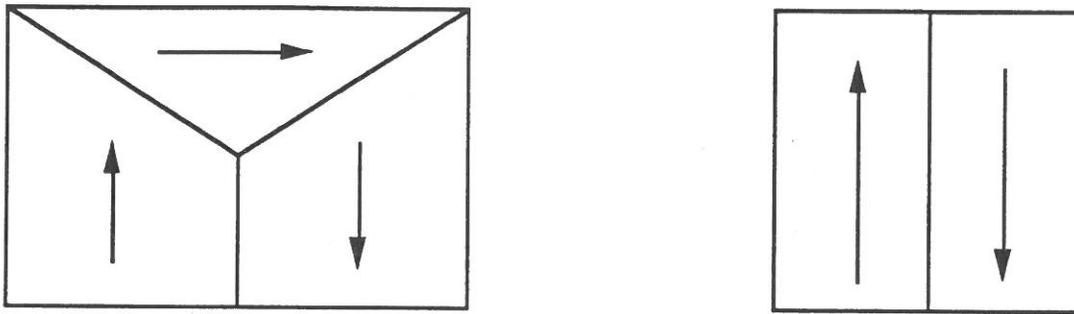


Figure 1.10: Parois à 90° et à 180° .

La structure réelle en domaines peut être très complexe sous l'influence des différentes énergies mises en jeu:

- L'énergie d'échange qui représente l'interaction entre les moments magnétiques de spins. Cette énergie tend à aligner les moments magnétiques parallèlement entre eux.

- L'énergie d'anisotropie magnétocristalline, énergie qu'il faut fournir pour modifier la direction de l'aimantation d'une direction privilégiée, appelée direction de facile aimantation, jusqu'à une autre difficile: elle traduit la dépendance de l'énergie interne d'un matériau vis-à-vis de la direction d'aimantation spontanée. C'est le terme d'interaction entre les moments magnétiques portés par les atomes et le réseau cristallin. Généralement, cette anisotropie possède la symétrie du cristal d'où son nom. Elle peut être de symétrie uniaxiale (cas du cobalt), cubique (cas du fer) ou planaire (cas des hexaferrites). L'énergie d'anisotropie magnétocristalline représente l'énergie due à la présence d'un champ magnétique H_a appelé champ équivalent d'anisotropie. Les expressions des énergies d'anisotropie magnétocristallines uniaxiales et cubiques ainsi que des champs d'anisotropie correspondants sont développées dans l'Annexe I.

- L'énergie magnétostatique qui est due à l'interaction de type coulombien entre des pôles magnétiques libres. C'est en fait l'énergie due au champ démagnétisant provoqué par l'existence de ces pôles magnétiques libres. L'énergie magnétostatique est proportionnelle à l'épaisseur des domaines et le coefficient de proportionnalité dépend de la structure des domaines. Dans le cas d'un cristal cubique pour lequel existent trois directions équivalentes de facile aimantation, des domaines appelés domaines de fermeture (schéma Fig 1.11) empêchent le flux de sortir du matériau et diminuent ainsi l'énergie magnétostatique.

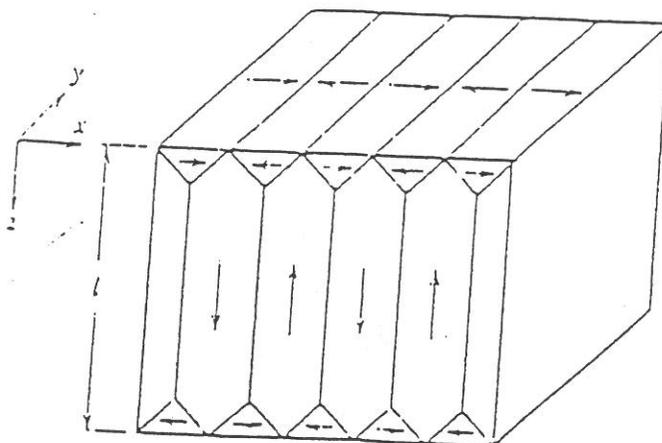


Figure 1.11: Domaines de fermeture.

- Enfin, l'énergie de magnétostriction traduit le couplage entre les propriétés magnétiques et mécaniques: lors du processus d'aimantation, le réseau cristallin se trouve déformé spontanément, dans chaque domaine magnétique, sous l'effet du champ interne.

I.4- Courbe d'aimantation statique: le cycle d'hystérésis.

I.4.1- Description.

La variation de l'aimantation I d'une substance ferromagnétique en fonction de la valeur du champ appliqué H est complexe; lorsqu'on fait varier ce champ, elle décrit un cycle appelé cycle d'hystérésis (schéma Fig. 1.12).

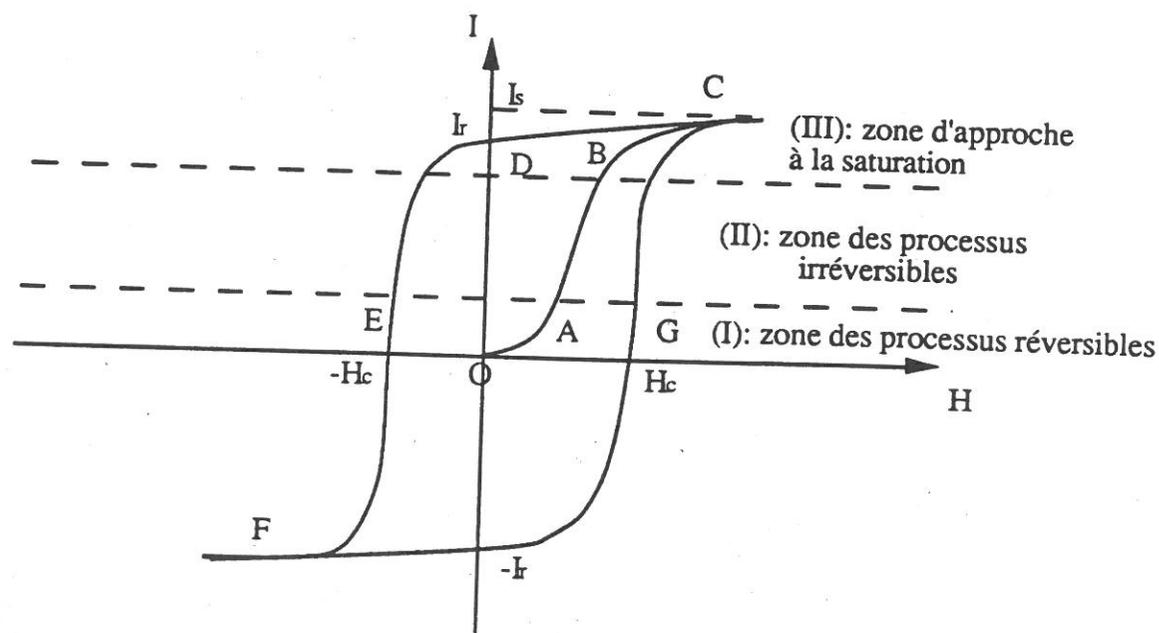


Figure 1.12: Cycle d'hystérésis d'une substance ferromagnétique.

La courbe OABC appelée courbe de première aimantation peut se diviser en trois parties.

- (I): La zone des processus réversibles. L'aimantation varie de manière réversible soit par des petits déplacements de parois par rapport à leur position d'équilibre soit par des rotations de faible amplitude autour des axes de facile aimantation.
- (II): La zone des processus irréversibles. L'aimantation croît plus rapidement avec le champ appliqué. Il peut se produire des déplacements irréversibles de parois à partir d'une position stable sur des distances de l'ordre de la taille des domaines de Weiss. Il en résulte alors une augmentation de la taille des domaines dans lesquels la direction de l'aimantation est la plus proche de celle du champ appliqué et la diminution de la taille des autres domaines.
- (III): La zone d'approche à la saturation. Les parois ayant achevé leurs déplacements, les moments magnétiques vont tourner de plus en plus dans la direction du champ en luttant contre l'anisotropie magnétocristalline. L'aimantation atteint alors une valeur maximale appelée l'aimantation à saturation I_S (ou σ_S) qui correspond à l'alignement de tous les spins parallèlement au champ magnétique appliqué. L'aimantation à saturation est donc une propriété intrinsèque du matériau.

Si, maintenant, le champ appliqué diminue d'intensité, l'aimantation ne suivra plus la courbe de première aimantation mais la portion de courbe CD. Ensuite, si H augmente de nouveau dans les valeurs négatives puis positives, l'aimantation évolue le long d'un cycle appelé cycle d'hystérésis qui n'acquiert sa forme définitive qu'après un certain nombre de cycles.

Dans le cas d'un échantillon de taille finie, la courbe d'aimantation se trouve modifiée (schéma de la figure 1.13) du fait des champs démagnétisants.

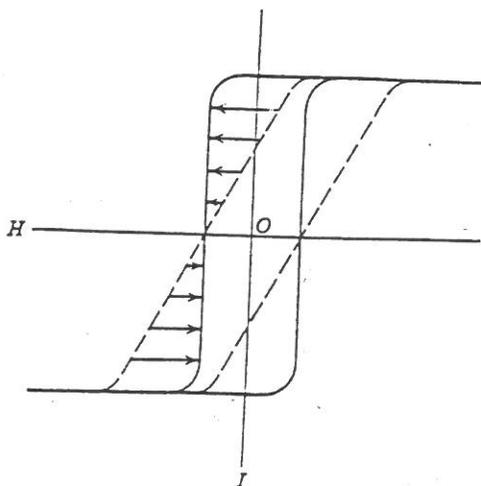


Figure 1.13: Correction du cycle d'hystérésis due aux champs démagnétisants pour un échantillon de taille finie (d'après [4]).

La valeur du champ magnétique H_C à aimantation nulle est appelé le champ coercitif. Il représente d'une certaine manière la faculté que possède le matériau à résister à la désaimantation. Ce n'est pas une propriété intrinsèque du matériau et il dépend essentiellement de l'anisotropie magnétocristalline, de la forme de l'échantillon (phénomène d'anisotropie de forme) et de l'énergie de magnétostriction

1.4.2- Détermination de la susceptibilité initiale.

La susceptibilité magnétique d'un matériau est définie par:

$$\vec{I} = \mu_0 \chi \vec{H}, \quad (1.31)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide qui vaut: $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$.

La perméabilité magnétique définie par: $\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$ (où \vec{B} est le vecteur induction magnétique) est reliée à la susceptibilité par la relation:

$$\mu = 1 + \chi. \quad (1.32)$$

La susceptibilité initiale χ_i d'une substance ferromagnétique peut avoir deux origines qui sont le déplacement des parois des domaines ou la rotation de l'aimantation. On peut montrer (cf. Annexe II) que, dans le cas du fer, l'origine de la perméabilité initiale est principalement un mécanisme de déplacements de parois.

1.5- Propriétés dynamiques de l'aimantation.

1.5.1- Principe.

L'étude des propriétés dynamiques de l'aimantation va nous permettre d'interpréter le comportement de la perméabilité magnétique d'un matériau ferromagnétique en fonction de la fréquence.

Si on applique un petit champ alternatif de la forme: $H = H_0 e^{j\omega t}$, le matériau est le siège d'une induction magnétique définie par: $B = B_0 e^{j(\omega t - \delta)}$. Il est possible alors de définir une perméabilité relative μ par:

$$\mu_0 \mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0}{H_0} e^{-j\delta} \quad (1.33)$$

La perméabilité magnétique μ est donc un nombre complexe: $\mu = \mu' - j\mu''$. δ est appelé

l'angle de perte et la grandeur $\text{tg}\delta = \frac{\mu''}{\mu'}$ le facteur de perte. La susceptibilité magnétique correspondante est définie par: $\chi = \chi' - j\chi'' = \mu - 1$.

Les phénomènes pouvant se produire sont, par ordre de fréquence croissante:

- le déplacement des parois de domaine magnétique,
- la relaxation des parois,
- la résonance des parois,
- la résonance ferromagnétique naturelle (rotation de l'aimantation encore appelée gyromagnétisme).

Les mécanismes relatifs aux parois sont sensibles à la microstructure du matériau alors que la position en fréquence de la résonance ferromagnétique dépend essentiellement de l'anisotropie magnétocristalline. Afin de mieux comprendre ces phénomènes, il est nécessaire de faire appel à la dynamique du spin.

1.5.2- Equation du mouvement du spin.

Soit un électron possédant un moment magnétique de spin \vec{m} et un moment cinétique de spin \vec{M} placé dans un champ magnétique statique \vec{H} . Le moment magnétique de spin est alors animé d'un mouvement de précession autour du champ \vec{H} (Fig. 1.14) appelé mouvement de précession de Larmor.

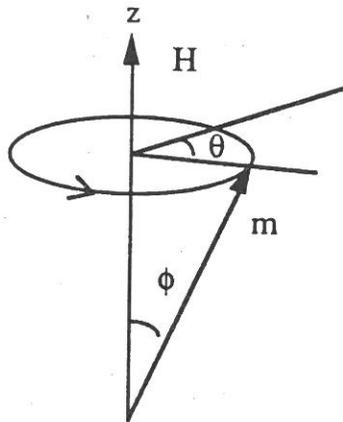


Figure 1.14: Schéma du mouvement de précession du spin.

La vitesse angulaire du mouvement de précession est:

$$\frac{d\theta}{dt} = \gamma H, \quad (1.34)$$

où γ est le rapport gyromagnétique défini par:

$$\gamma = \frac{g \mu_0 |e| \hbar}{2m}. \quad (1.35)$$

L'application du théorème du moment cinétique au spin, qui traduit le fait que la dérivée par rapport au temps du moment cinétique \vec{M} est égale à la somme des moments des forces extérieures, conduit alors à l'équation du mouvement de celui-ci. Comme le moment des

forces exercées par un champ magnétique \vec{H} sur un moment magnétique \vec{m} s'exprime par le produit vectoriel $\vec{m} \wedge \vec{H}$, on peut écrire:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{m} \wedge \vec{H} . \quad (1.36)$$

\vec{m} et \vec{M} sont liés par la relation:

$$\vec{m} = \gamma \vec{M} . \quad (1.37)$$

Le mouvement de précession pur ne peut se rencontrer que dans le cas d'un spin isolé. Or, en réalité, les atomes voisins et le réseau cristallin vont freiner le mouvement du spin par leurs interactions en créant des forces d'amortissement. On ajoute alors un deuxième terme à l'équation du mouvement du spin qui représente le moment des forces d'amortissement. Son expression est variable suivant les auteurs. Landau et Lifschitz [7] ont donné à l'équation du mouvement du spin la forme suivante:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \wedge \vec{H} - \alpha \vec{M} \wedge (\vec{M} \wedge \vec{H}) \quad (1.38)$$

où α est le coefficient d'amortissement tel que $\alpha = \frac{4\pi \mu_0 \lambda}{\gamma I_s}$,

avec λ la fréquence de relaxation.

1.5.3 La résonance ferromagnétique.

Si une force d'amortissement agit sur le mouvement de précession du spin, le mouvement ne peut se poursuivre que si l'énergie est fournie au système par un champ magnétique tournant ou oscillant \vec{h} . On suppose donc que le spin se trouve dans un champ magnétique \vec{H} ayant deux composantes (Fig. 1.15):

- une composante statique H_z suivant l'axe z (qui pourrait être le champ d'anisotropie) qui, si elle était seule, orienterait le moment magnétique I dans sa direction,
- une composante alternative h ($h \ll H_z$) dans le plan xOy sous l'influence duquel l'aimantation est écartée de l'axe z.

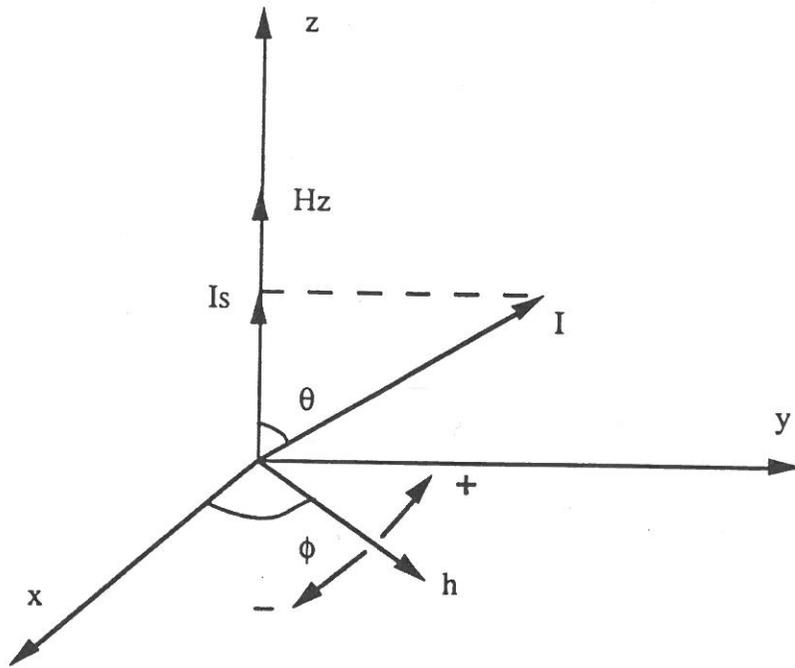


Figure 1.15: Composantes du champ magnétique dans la théorie de la résonance ferromagnétique.

1.5.4- Dynamique de rotation de l'aimantation (gyromagnétisme amorti).

La résolution de l'équation de Landau et Lifschitz, appliquée à un échantillon polydomaines en tenant compte de l'action de H_z et de h , ainsi que des conditions d'équilibre du système à la résonance (cf. Annexe III) nous permet de tracer l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la fréquence (Fig. 1.16).

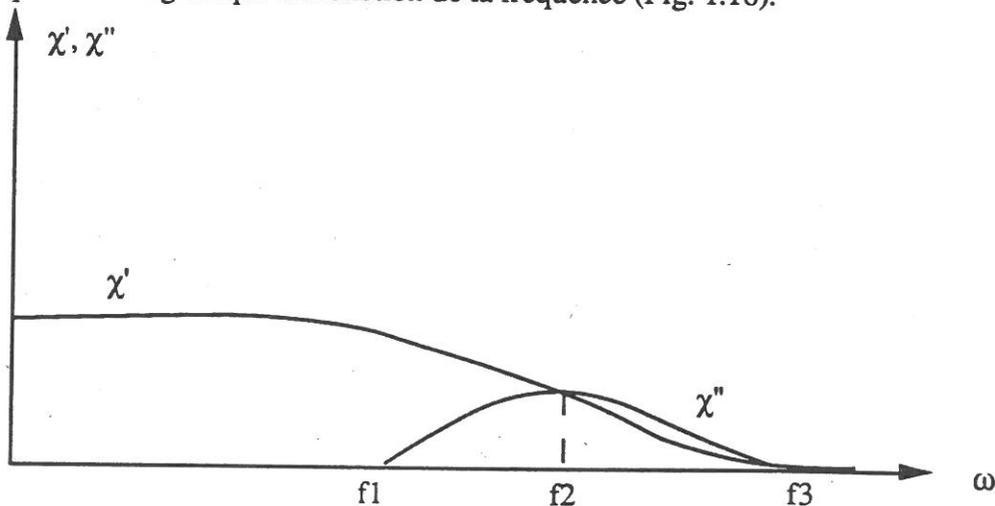


Figure 1.16: Evolution de la susceptibilité magnétique due au gyromagnétisme en fonction de la fréquence.

La zone où χ'' , partie imaginaire de la susceptibilité, est non nulle représente la zone des pertes magnétiques dues au phénomène de la résonance ferromagnétique naturelle par rapport aux champs internes.

La position f_2 de la valeur maximale de χ'' correspond à la résonance dans le champ équivalent d'anisotropie soit, dans le cas où l'échantillon est de forme sphérique:

$$2\pi f_2 = \gamma H_a \quad (1.39)$$

et la fréquence f_3 correspond au champ démagnétisant maximal dans le matériau donc:

$$2\pi f_3 = \gamma I_s. \quad (1.40)$$

1.5.5- Détermination de la fréquence de résonance pour un échantillon de taille finie.

a- Cas de l'échantillon monodomaine.

Kittel [8] a fait le calcul de la fréquence de résonance dans le cas d'échantillons monodomaines de taille finie en tenant compte des champs démagnétisants. Pour un ellipsoïde se trouvant dans un champ magnétique uniforme H_z suffisamment intense pour orienter l'aimantation dans sa propre direction, la fréquence de résonance est donnée par l'expression:

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_z + (N_x - N_z)I_s)(H_z + (N_y - N_z)I_s)} \quad (1.41)$$

où N_x , N_y et N_z sont les coefficients démagnétisants suivant les axes x , y et z .

Dans le cas où l'échantillon est sphérique et si le champ H_z est dans la direction du champ équivalent d'anisotropie, on obtient:

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi} H_a, \quad (1.42)$$

$$\text{car } N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$$

b- Cas de l'échantillon polydomaines.

La structure en domaines peut modifier fortement les conditions de résonance car, lorsque la direction de l'aimantation se met en mouvement, celle des domaines voisins bouge aussi afin de minimiser l'énergie totale. Dans la formule de Kittel, il faut alors tenir compte des coefficients démagnétisants effectifs.

I.5.6- Dynamique du déplacement des parois de domaines.

Döring [9] est à l'origine de la théorie du déplacement des parois sous l'action d'un champ magnétique variable. Il utilise les lois de la mécanique classique notamment l'équation d'un oscillateur amorti pour décrire le mouvement d'une paroi à 180° à laquelle il attribue une masse fictive m :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \beta \frac{dz}{dt} + \alpha z = 2I_s H \quad (1.43)$$

m serait la masse de la paroi par unité de surface définie par: $m = \frac{4}{\mu_0 \gamma^2 f}$.

δ est l'épaisseur de la paroi,

β représente le coefficient d'amortissement de la paroi; β dépend de la fréquence.

Le terme $2I_s H$ représente la pression agissant sur la paroi (ce terme serait remplacé par $\sqrt{2} I_s H$ pour des parois à 90°).

On peut montrer que la susceptibilité magnétique complexe s'exprime en fonction des coefficients de l'équation du mouvement de la paroi sous la forme:

$$\chi = \frac{\chi_i}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + j B \frac{\omega}{\omega_0}} \quad (1.44)$$

$$\text{avec } \omega_0^2 = \frac{\alpha}{m} \text{ et } B = \frac{\beta}{\sqrt{\alpha m}}$$

L'évolution de la susceptibilité magnétique complexe due à des mouvements de parois est donnée sur la figure 1.17. Son allure est comparable à celle rencontrée dans le cas du gyromagnétisme mais le comportement correspondant aux déplacements de parois apparaît à une fréquence plus faible que la rotation de l'aimantation.

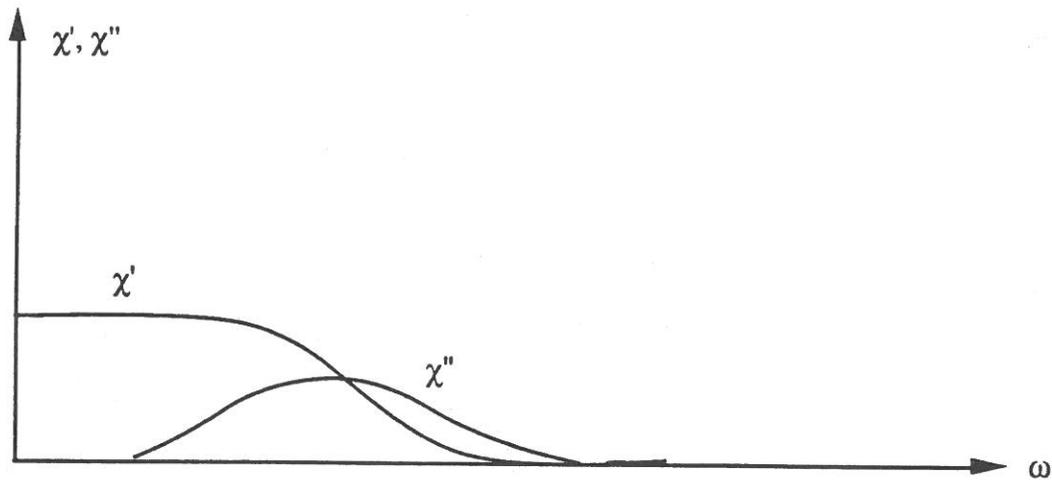


Figure 1.17: Evolution de la susceptibilité magnétique due aux déplacements de parois en fonction de la fréquence.

Le spectre magnétique, c'est-à-dire l'évolution de la susceptibilité ou perméabilité magnétique en fonction de la fréquence d'un matériau réel, peut rassembler les contributions des deux phénomènes. La contribution des déplacements de parois sera d'autant plus forte que les grains sont de grande taille, l'anisotropie faible et les défauts peu nombreux.

De plus, les susceptibilités χ' et χ'' , quel que soit le mécanisme physique mis en jeu, sont reliés par les relations de Kramers-Krönig:

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega_1 \chi''(\omega_1)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \\ \chi''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega_1 \chi'(\omega_1)}{\omega_1^2 - \omega^2} d\omega_1 \end{array} \right. \quad (1.45)$$

Par conséquent, une variation de la partie réelle de χ en fonction de la fréquence provoque un changement de la partie imaginaire et réciproquement.

Remarque: Des équations semblables existent pour la permittivité $\epsilon(\omega)$.

1.6- Critères d'étude de l'absorbant.

Pour les raisons déjà évoquées dans l'introduction, nous avons choisi d'étudier les matériaux composites constitués par des particules ferromagnétiques dispersées dans une matrice non magnétique et isolante. Ce type d'absorbant peut être classé dans la catégorie des absorbants résonants et ses performances dépendent pour une grande part des

propriétés de la charge, le rôle de la matrice étant essentiellement d'isoler les particules afin d'obtenir une permittivité réelle et imaginaire les plus faibles possibles. Divers paramètres seront pris en compte.

I.6.1- La nature de la charge.

Elle devra posséder une perméabilité magnétique imaginaire μ'' élevée pour occasionner de fortes pertes. La perméabilité magnétique réelle devra également être élevée si l'on tient compte des relations de Kramers-Krönig. Pour obtenir ces conditions, la constante d'anisotropie et le coefficient de magnétostriction de la charge devront être faibles et l'aimantation à saturation élevée.

La résistivité de la charge doit être de préférence relativement élevée dans le but d'obtenir des taux de charge magnétique importants sans que l'échantillon composite ne devienne conducteur donc réflecteur.

Comme il n'existe aucun moyen de mesure adapté pour caractériser directement les propriétés physiques d'une particule de taille micrométrique (perméabilité magnétique, permittivité diélectrique, résistivité), le choix des charges étudiées est guidé, au départ, par les propriétés du matériau massif correspondant. Evidemment, ces critères de choix seront complétés au vu des résultats obtenus avec les différentes charges que nous allons étudier.

I.6.2- La granulométrie de la charge.

Il est préférable que la taille des particules soit très inférieure à la longueur d'onde (condition du régime quasistatique) pour éviter des diffusions multiples. La granulométrie de la charge doit être également inférieure à l'épaisseur de peau afin que toute la charge participe à l'interaction avec l'onde électromagnétique. Malheureusement, il est souvent difficile de connaître avec précision l'épaisseur de peau d'un matériau donné car celle-ci dépend de la résistivité et de la perméabilité magnétique intrinsèque qui, encore une fois, ne sont pas accessibles directement par la mesure.

I.6.3- La morphologie de la charge.

Pour une particule de taille finie, il faut tenir compte d'une susceptibilité apparente χ_a à cause des champs démagnétisants:

$$\chi_a = \frac{\chi_r}{1 + N\chi_r} \quad (1.46)$$

où N est un coefficient démagnétisant, χ_r est la susceptibilité réelle c'est-à-dire la susceptibilité du matériau massif de même nature.

Dans le cas d'un cylindre infiniment long, le coefficient démagnétisant est donné par l'expression:

$$N = \frac{1}{2} \left(\frac{D}{L} \right)^2 \quad (1.47)$$

où D est le diamètre et L la longueur du cylindre.

Alors que dans le cas d'une plaque infiniment plate:

$$N = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{D} \right) \quad (1.48)$$

où D est la longueur et e l'épaisseur de la plaque.

Exemple: pour obtenir un coefficient démagnétisant de 10^{-3} , il faut des rapports d'aspect (rapport $\frac{\text{longueur}}{\text{diamètre}}$) de 22 pour une aiguille et de 500 pour une plaquette. La morphologie aciculaire semble donc plus favorable car elle nécessite un rapport d'aspect plus accessible en pratique.

Nous tenterons de dégager l'influence de la nature, de la morphologie, de la granulométrie (quand cela est possible) et de la concentration des particules constituant la charge sur l'évolution de la perméabilité magnétique du composite en fonction de la fréquence.

CHAPITRE II

**Synthèse et caractérisation de charges constituées de particules
à morphologie de type plaquette.**

II.1-Le nitrure de fer Fe₄N-γ'.

Le nitrure de fer Fe₄N-γ' est intermédiaire du point de vue de la valeur de l'aimantation à saturation (208 uem/g) entre le fer métallique (221 uem/g) et l'oxyde de fer Fe₂O₃-γ (75 uem/g). Sa stabilité chimique et sa dureté mécanique sont également supérieures à celles du métal [10].

Dans le domaine de l'enregistrement magnétique haute densité, il peut être utilisé sous forme de particules aciculaires monodomaines, de taille comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'Angstroëms. Dans ce cas, le champ coercitif peut atteindre des valeurs de l'ordre de 600 à 800 Oe [11].

Nous avons choisi de préparer Fe₄N sous forme de plaquettes dans le but de l'utiliser comme charge anisotrope dans un matériau composite absorbant.

II.1.1-Le diagramme fer/azote.

En 1928, Hägg [12] a répertorié quatre phases: α, γ, ε et ξ en dessous de 590°C. Le diagramme complet fer/azote a pu être tracé grâce aux travaux de Lehrer [13], Eisenhuten et Kaupp [14], Dijskstra [15] et de Paranjpe [16]... En 1987, Frisk [17], en accord avec les travaux antérieurs, a proposé un ajustement du domaine de composition correspondant aux faibles teneurs en azote. La figure 2.1 donne une représentation générale du diagramme fer/azote.

Dans un tel système, deux types de nitrure peuvent exister:

- des solutions solides d'insertion dans le fer α (nitroferrite, nitromartensite) ou dans le fer γ (nitroausténite),
- des composés définis tels que Fe₁₆N₂-α", Fe₄N-γ, Fe₂N-ξ et Fe₃N-ε'.

La région très étendue du diagramme concernant le système binaire Fe / Fe₄N présente une forte analogie avec le binaire Fe / Fe₃C (existence de solutions solides et eutectoïdes). Un examen détaillé du domaine de stabilité très étroit de Fe₄N permet d'en fixer les limites de composition (de 19,4% à 20,6% atomique d'azote ou encore 5,7 à 6,1% en masse).

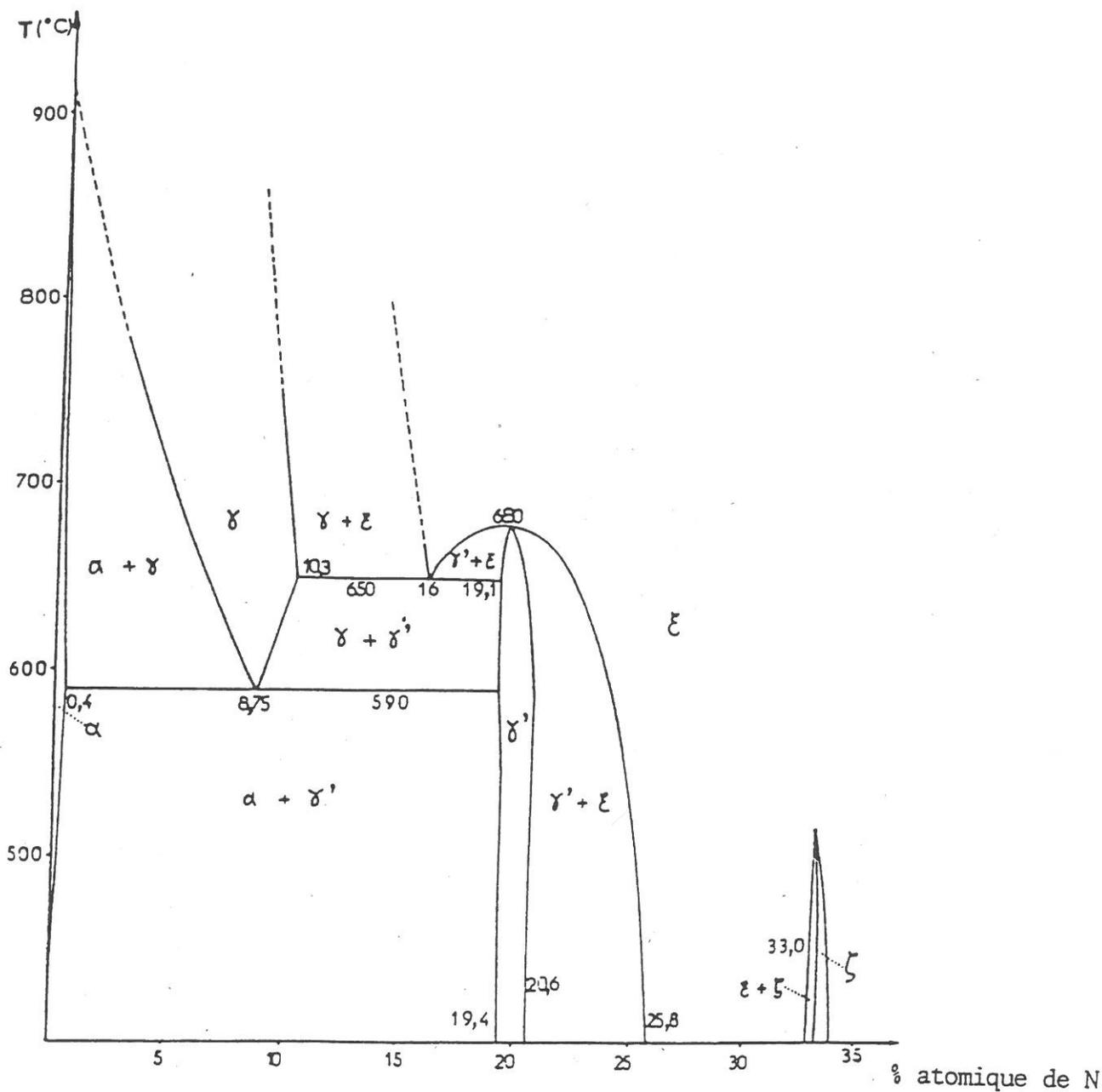


Figure 2.1: Diagramme fer/azote (d'après [15]).

II.1.2- Structure cristalline du nitrure Fe₄N-γ'.

La structure cristalline de Fe₄N (Fig. 2.2) dérive de celle de type perovskite. Cette structure peut être décrite comme résultant de l'insertion d'azote au sein du réseau fer-γ, d'où la nomenclature Fe₄N-γ'.

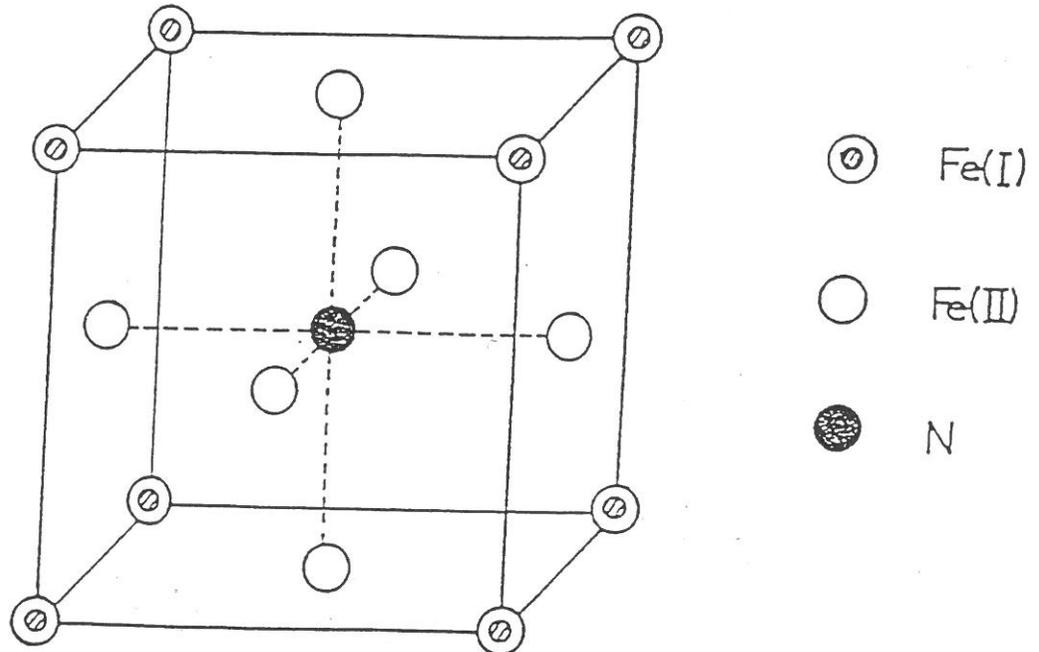


Figure 2.2: Structure cristalline de Fe₄N.

Les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées (réseau du fer γ). On distingue alors deux sous-réseaux de fer suivant leur degré de liaison avec l'atome d'azote: les fer (I) aux sommets du cube et les fer (II) au centre des faces. On dénombre donc 1 Fe (I) pour 3 Fe (II).

L'atome d'azote occupe le site octaédrique, au centre de la maille, constitué par 6 Fe (II).

L'insertion de l'atome d'azote provoque l'expansion de la maille du fer γ [18]:

$$a_{\text{Fe}\gamma} = 3,450 \text{ \AA}$$

$a_{\text{Fe}_4\text{N}} = 3,797 \text{ \AA}$ à $3,803 \text{ \AA}$ (selon la valeur du pourcentage massique en azote: de 5,7 à 6,1%).

II.1.3- Caractéristiques magnétiques du nitrure Fe₄N-γ'.

Les principaux nitrures existant dans le diagramme fer/azote sont ferromagnétiques. La phase Fe₁₆N₂-α'', obtenue par revenu prolongé de la martensite α' (réseau du fer α sursaturé en azote), présente un moment magnétique très élevé soit 3 μ_B/at Fe. Cette

phase n'a jamais pu être isolée par voie chimique mais Kim et Takahashi [19] l'ont mise en évidence lors d'un processus de dépôt de film mince de fer sous pression d'azote. L'aimantation à saturation de la phase obtenue était de 298 uem/g, plus élevée que celle du fer (221 uem/g). $\text{Fe}_{16}\text{N}_2\text{-}\alpha''$ serait alors le matériau qui possède l'aimantation à saturation la plus élevée.

Fe_4N possède un moment magnétique de $2,2 \mu\text{B/at Fe}$ soit $8,86 \mu\text{B}$ par maille, valeur proche de celle du fer α . Son aimantation à saturation est de 208 uem/g à température ambiante et sa température de Curie est comprise entre 481°C et 508°C selon la composition massique en azote (de 5,7 à 6,1%).

Le ferromagnétisme de Fe_4N peut paraître surprenant: le fer γ est antiferromagnétique et l'insertion d'un atome d'azote au centre de la maille induirait un comportement ferromagnétique. Différents modèles ont été proposés afin d'expliquer ce phénomène: ceux de Zener [20], de Wiener et Berger [21] et de Goodenough [22], les deux premiers s'appuyant sur l'hypothèse du caractère ionique de la liaison Fe-N.

- Le modèle de Zener:

L'atome d'azote, plus électronégatif, reçoit trois électrons en provenance des atomes de fer (II) voisins. Par des considérations de minimisation de l'énergie de Fermi, Zener admet que la configuration électronique initiale des atomes de fer est $3d^7 4s^1$; il conclut alors que Fe_4N serait ferrimagnétique avec un moment magnétique de $9 \mu\text{B/}$ maille.

- Modèle de Wiener et Berger:

Wiener et Berger considèrent la même configuration pour les atomes de fer mais ils rejettent le caractère accepteur de l'atome d'azote. Au contraire, comme la taille du site octaédrique au centre de la maille est de $0,635 \text{ \AA}$ et que le rayon covalent de l'atome d'azote est voisin de $0,77 \text{ \AA}$, ils en déduisent une contraction des orbitales p de N. Cette contraction étant compatible avec une perte d'électrons, l'atome d'azote aurait alors un caractère donneur. Ce raisonnement conduit alors à un comportement ferromagnétique de Fe_4N avec un moment de $9 \mu\text{B/}$ maille.

- Le modèle de Goodenough:

Goodenough étudie à partir de la structure du fer γ les différentes possibilités de disposition des orbitales d du fer et leur peuplement électronique. Etant données les distances interatomiques, l'atome d'azote va interagir préférentiellement avec les Fe (II) situés au centre des faces induisant une liaison N-Fe (II) de type covalent. Il en résulterait alors un couplage ferromagnétique des Fe (II) du fait d'un appariement antiparallèle des

spins avec ceux de N.

Le couplage Fe (I)- Fe (II) par les orbitales t_{2g} est normalement du type antiferromagnétique mais peut être ferromagnétique si, comme c'est le cas, la population totale des orbitales est comprise entre 5 et 6.

Il suggère alors la configuration électronique suivante pour Fe (II):

$$4 s^{\zeta} t_{2g}^{6-\zeta} e_g^2 \text{ avec } \zeta = 0,95$$

Le moment magnétique serait alors de $9 \mu_B$ /maille.

Siberchicot et al. [23], par un calcul des structures électroniques et magnétiques de Fe_4N par la méthode "ASW" (Augmented Spherical Wave) obtient des valeurs des moments magnétiques en accord avec la littérature. La représentation des densités d'états concernant les fer (I) et les fer (II) confirment le caractère covalent de la liaison entre N et Fe (II), l'interaction négligeable entre N et Fe (I) et le couplage Fe (I)- Fe (II) par les orbitales t_{2g} .

Remarque: Les calculs de bandes par "ASW" consistent dans un premier temps à résoudre l'équation de Schrödinger au niveau d'un atome représenté par une sphère, les sites inoccupés étant représentés par des sphères vides. Puis, le volume des sphères est augmenté jusqu'au remplissage complet de la maille cristalline et on cherche à nouveau les solutions de l'équation de Schrödinger à cette échelle. Enfin, après un passage de la maille élémentaire au cristal périodique et infini, une dernière résolution de l'équation permet d'accéder aux bandes d'énergie puis à la densité électronique. Le tableau 2.1 rassemble les valeurs des charges partielles et des moments magnétiques atomiques obtenues par ce calcul.

	$n_{s\uparrow}$	$n_{s\downarrow}$	$n_{p\uparrow}$	$n_{p\downarrow}$	$n_{d\uparrow}$	$n_{d\downarrow}$	$n_{f\uparrow}$	$n_{f\downarrow}$	$M(\mu_B)$	Exp.
Fe(I)	0.20	0.20	0.18	0.20	4.58	1.58	0.01	0.01	2.98	3.00
Fe(II)	0.21	0.21	0.27	0.29	4.12	2.31	0.04	0.04	1.79	2.00
N	0.72	0.72	1.72	1.72	0.06	0.04			0.02	
Sph. vides	0.24	0.28	0.14	0.12	0.05	0.03			0.00	

Tableau 2.1: Charges partielles et moments magnétiques atomiques obtenus par la méthode "ASW" selon Siberchicot et al. [23].

Sur le diagramme des densités d'états (Fig. 2.3), on constate que la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas nulle et que sa valeur est proche de celle du fer. Ce résultat montre que Fe_4N n'est pas un isolant. Cela ne signifie pas pour autant qu'il est aussi conducteur que le fer. En effet, la conductivité du métal dépend également du libre parcours moyen des électrons, grandeur pour laquelle on ne peut faire que des approximations très grossières.

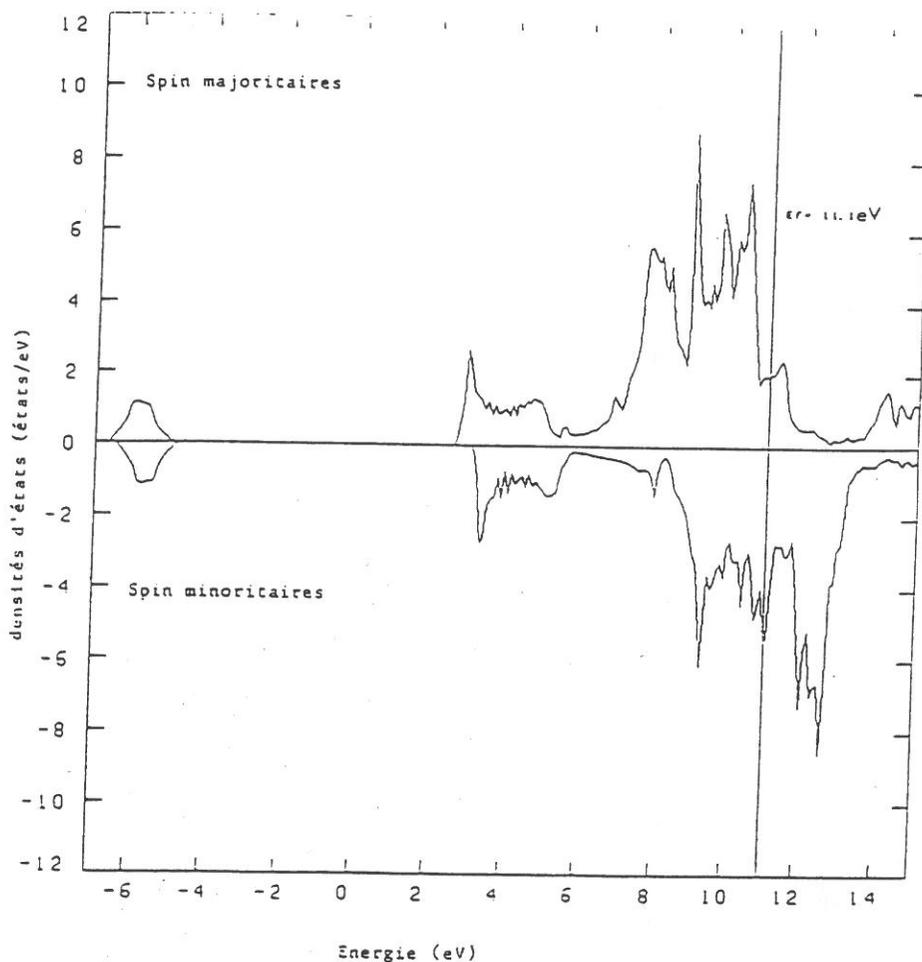


Figure 2.3: Diagramme des densités d'états de Fe_4N (d'après [23]).

II.1.4- Synthèse de Fe_4N - γ' .

II.1.4.1- Conditions expérimentales de synthèse.

Baur et Voerman [24] en 1905, Maxted [25] en 1918 ont tenté sans succès d'élaborer un nitrure de fer en faisant réagir du fer sous 200 bar d'azote à 400- 700 °C.

Noyes et Smith [26] par calcul de la pression de dissociation des nitrures de fer ont montré que, à 460 °C, ces composés sont stables sous une pression d'azote variant entre 20000 et 50000 bar suivant la nature de la phase solide. Lehrer [13], en 1930, a précisé le domaine d'existence des différentes phases en fonction de la température et du pourcentage d'ammoniac dans un courant gazeux nitrurant (NH_3 , H_2) (Fig. 2.4).

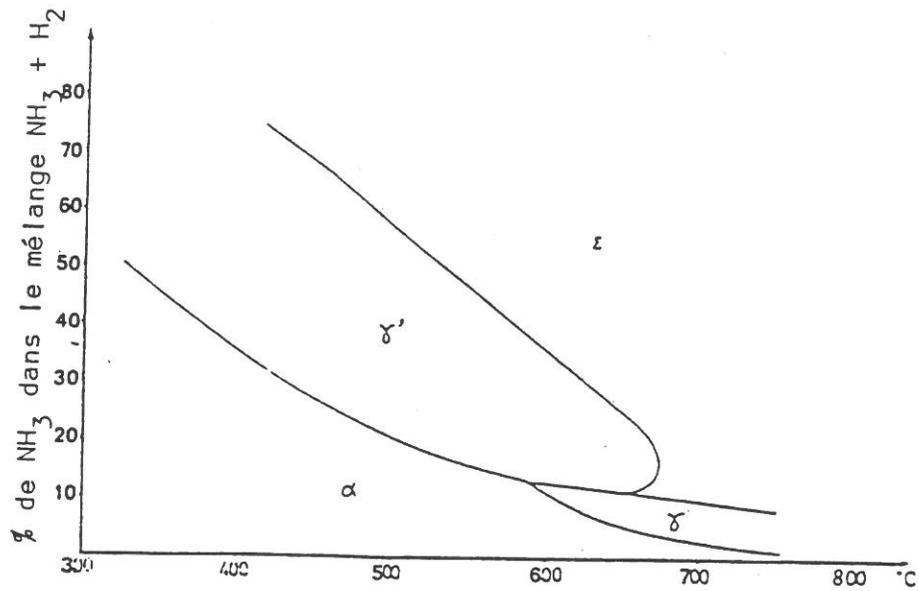


Figure 2.4: Diagramme de Lehrer (d'après [13]).

En 1981, Tasaki, Tagawa et Kita [27] ont réalisé la synthèse de Fe₄N en chauffant de la poudre de fer sous balayage d'un mélange gazeux NH₃/H₂ (3/1). Brunauer, Jefferson, Emmet et Hendricks [28] ont en outre souligné que, dans ces conditions de synthèse, plus la température est élevée, plus le pourcentage d'ammoniac nécessaire est faible (Fig. 2.5).

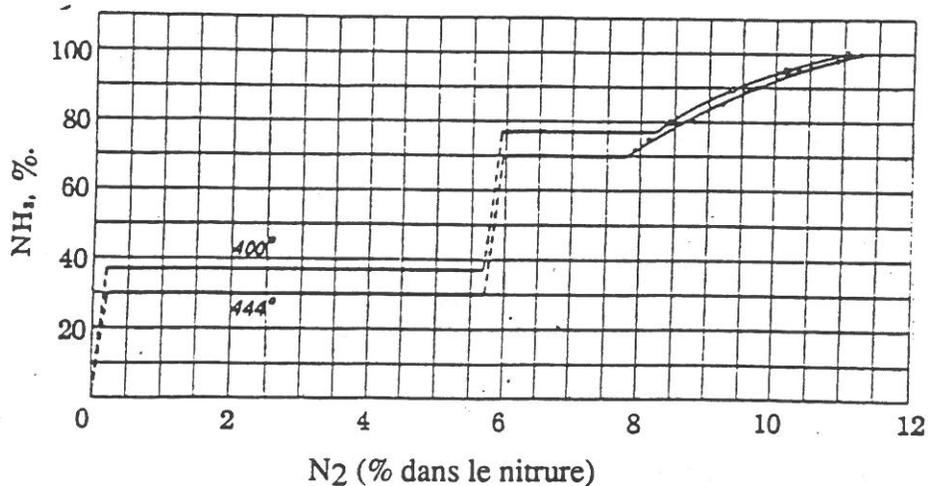


Figure 2.5: Influence de la température sur le pourcentage de NH₃ nécessaire pour stabiliser le nitruure Fe₄N.

Enfin, les études de Demazeau et al.[29] et de Andriamandroso et al.[30] sur la préparation de pigments de Fe_4N nous ont permis de mieux cerner les paramètres de synthèse:

- la température (comprise entre 400 et 500 °C),
- le pourcentage d'ammoniac (compris entre 25 et 75 % dans le mélange).

Le précurseur utilisé dans la réaction de réduction- nitruration est un oxyde de fer à morphologie de plaquette dans le but d'obtenir un nitrure de fer isomorphe.

II.1.4.2- Synthèse du précurseur $Fe_2O_3-\alpha$ sous forme de plaquettes.

Le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 peut exister sous cinq types structuraux (α , β , γ , δ , ϵ), les variétés α rhomboédrique (structure de type corindon) et γ quadratique (structure de type spinelle) sont bien connues. Nous avons donc porté notre intérêt sur l'hématite $Fe_2O_3 \alpha$ dans laquelle les ions O^{2-} forment un assemblage hexagonal compact et les ions Fe^{3+} occupent deux sur trois des sites octaédriques [31].

Les paramètres cristallins sont: $a = 5,42 \text{ \AA}$ et $\alpha = 55^\circ 17'$.

Cet oxyde peut être préparé par calcination sous un courant d'oxygène de l'hydroxyde ferrique qui est lui-même obtenu soit par action de NH_3 sur un sel ferrique soit par calcination de sels ferreux ou ferriques. Il peut également être synthétisé par combustion, sous atmosphère d'oxygène, du fer carbonyle ou par oxydation d'un halogénure.

Dans notre travail, nous avons élaboré $Fe_2O_3-\alpha$ par synthèse hydrothermale. Ce procédé, par un processus de germination et croissance, permet de contrôler la morphologie des particules.

a- Principe de la synthèse des plaquettes de $Fe_2O_3 \alpha$.

Nubuoka et Ando [32] décrivent un procédé d'élaboration d'oxyde de fer sous la forme lamellaire. Le principe repose sur la réaction entre une solution aqueuse saturée en sel ferrique et une solution aqueuse alcaline très concentrée conduisant à la formation d'un précipité mixte de sel ferrique hydraté et d'hydroxyde de sodium hydraté. Lors du mélange des deux solutions saturées, il semble qu'il se forme une suspension colloïdale de structure proche de celle de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ qui est en fait une suspension d'oxyde hydraté (Fe_2O_3, nH_2O) dont le degré d'hydratation dépend des conditions opératoires [33].

Le sel ferrique se trouvant dans la pâte hydratée se transforme complètement en oxyde de fer α par un traitement hydrothermique à une température supérieure à 130 °C. Selon les mêmes auteurs, d'après le tableau 2.2, il apparaît qu'un excès d'hydroxyde de sodium favorise une augmentation du diamètre des particules d'oxyde.

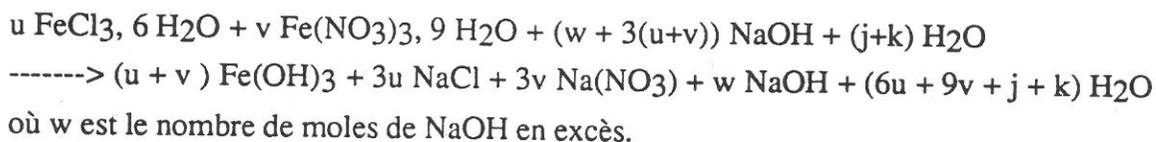
NaOH (g)	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
diamètre moyen des particules d'oxyde de fer alpha (microns)	2	5	9	13	17	20	23	26	29	32
concentration normale de l'hydroxyde de sodium en excès (N)	0,8	1,7	2,5	3,3	4,1	5,0	5,8	6,7	7,5	8,3

Tableau 2.2: Influence de la normalité de la soude en excès sur la taille des particules obtenues (d'après [32]).

b- Mode opératoire.

** Préparation du précipité de sel ferrique hydraté.*

La pâte est obtenue par l'action d'une solution très concentrée d'hydroxyde de sodium sur une solution de sels ferriques FeCl_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Les calculs théoriques des concentrations des différents réactifs ont été réalisés en supposant que le seul intermédiaire est l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La précipitation de cet hydroxyde est obtenue suivant la réaction suivante:



La solution de sels ferriques est d'abord préparée en respectant les conditions suivantes:

$$\frac{n_{\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}}} = 9 \text{ et } [\text{Fe}^{3+}] = 2,83\text{M}$$

Puis, on dissout, dans un ballon sous agitation, des pastilles de soude dans de l'eau permutée afin d'obtenir une normalité de 27N calculée pour donner un excès de 12N après réaction.

La solution de sels ferriques est alors transférée dans le ballon contenant la soude à l'aide d'une pompe péristaltique Gilson avec un débit de 1 l/h. La vitesse d'agitation est ajustée

en fonction de la viscosité du mélange. Au cours du transfert, l'hydroxyde de fer précipite et on obtient un précipité de couleur marron orangé.

Les principaux paramètres jouant un rôle dans ce processus de synthèse sont:

- la normalité initiale de la soude,
- la concentration en ions Fe^{3+} dans la solution de sels ferriques,
- la vitesse et l'ordre du mélange des deux solutions sachant que, si on transfère la solution alcaline dans celle contenant les sels ferriques, on obtient, en fin de synthèse, des plaquettes de dimensions trop faibles.

* *Synthèse hydrothermale.*

La synthèse hydrothermale est réalisée dans un autoclave en utilisant le cycle thermique donné à la figure 2.6. La montée en pression est obtenue par l'accroissement de la température.

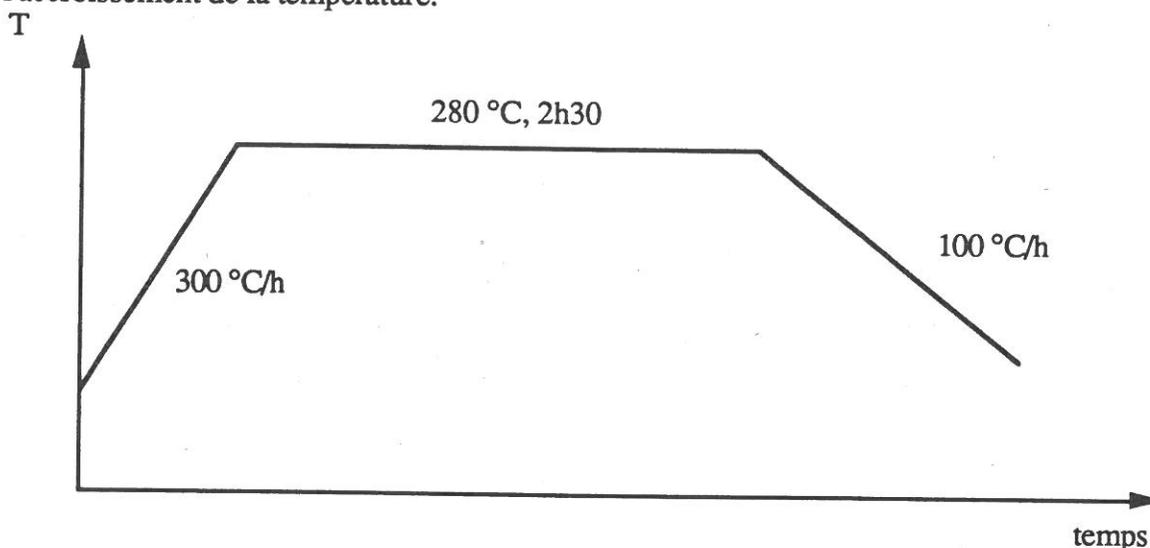
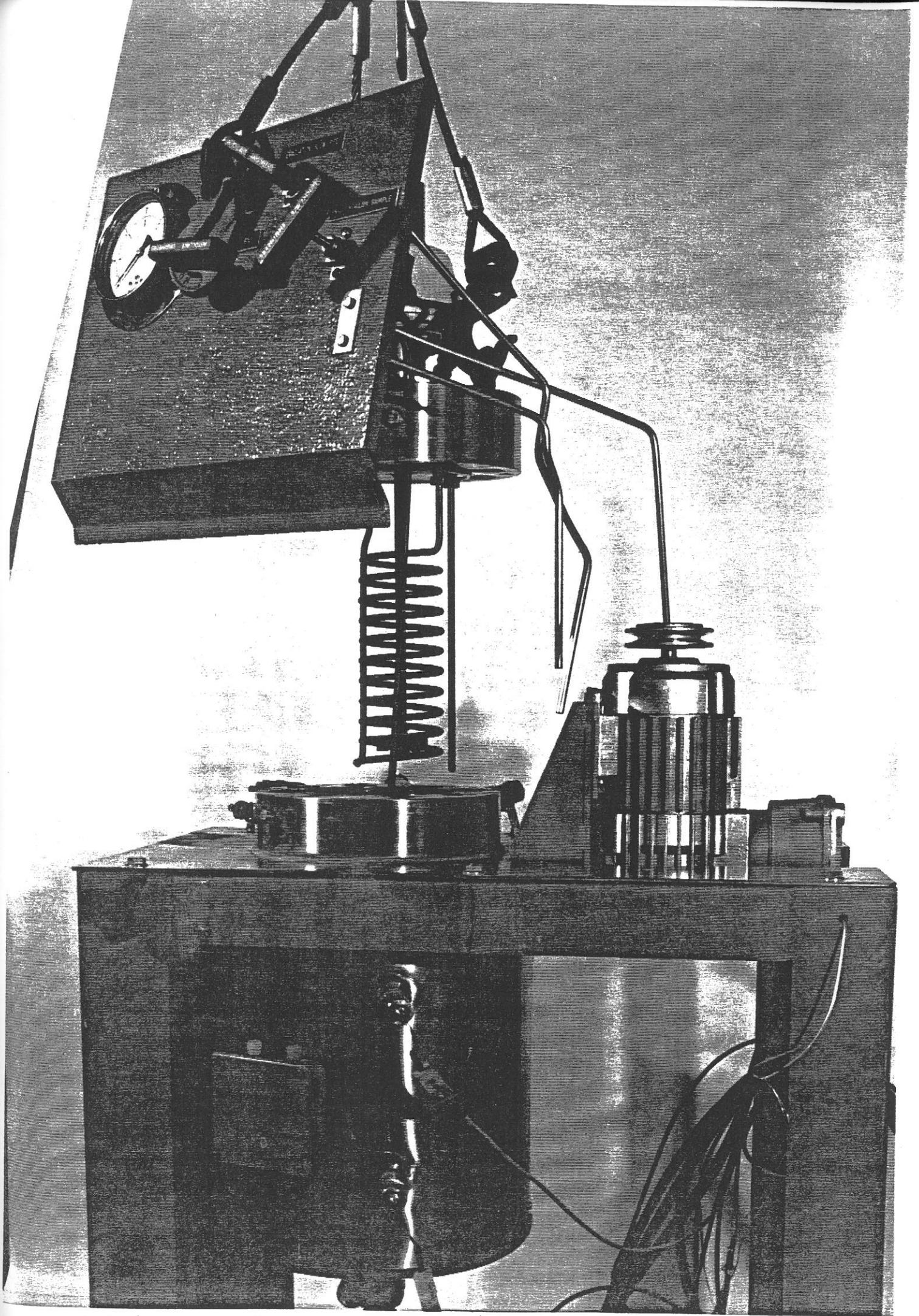


Figure 2.6: Cycle thermique mis en oeuvre au cours de la synthèse hydrothermale.

La montée en température doit être relativement élevée pour limiter le nombre de germes et la durée du palier relativement longue pour favoriser la croissance des germes. Au cours de ce cycle thermique, le précipité d'hydroxyde ferrique se transforme en goethite $\text{FeOOH-}\alpha$.

Remarque: La goethite présente une structure orthorhombique dans laquelle les atomes d'oxygène forment un assemblage pratiquement hexagonal compact comme dans le cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, les ions Fe^{3+} se trouvant dans les huit sites octaédriques. De plus, c'est une structure en feuillets constituée par une succession de plans "FeO" et de plans "OH". Quand la température augmente, la goethite, en se déshydratant, se transforme en sesquioxyde $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$.

Le mélange contenant l'hydroxyde ferrique est transféré dans un autoclave (Fig. 2.7) pour la phase de transformation hydrothermale. Afin d'assurer une meilleure



transmission de la chaleur, une certaine quantité d'eau est introduite entre la paroi de l'autoclave et le pot contenant le mélange. Le mélange est mis sous agitation avec une vitesse de 150 trs/min. Un régulateur- programmeur commande le chauffage du four (qui comprend deux zones de chauffe) par l'intermédiaire de deux régulateurs de température asservis à sa température de consigne. La pression obtenue (environ 40 bar) est entièrement conditionnée par la température. Mais, en raison de l'inertie importante du four, le cycle thermique réel diffère du cycle programmé, comme le montre le tracé de l'enregistreur (Fig 2.8):

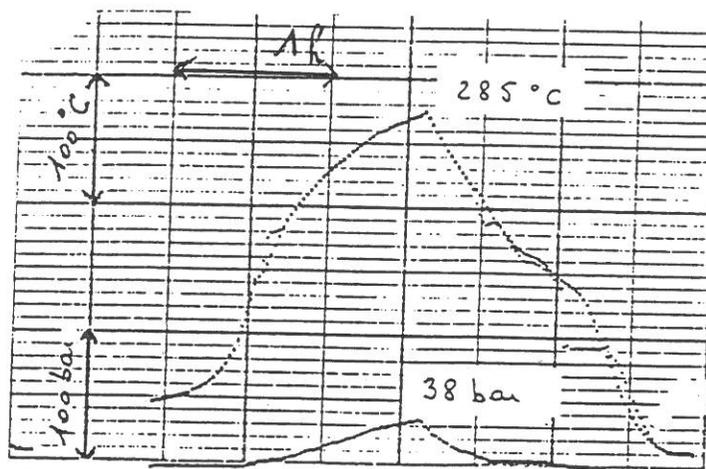


Figure 2.8: Cycle thermique expérimental.

Le refroidissement rapide du mélange réactionnel est assuré par une circulation d'eau dans le serpentin de l'autoclave.

*** Récupération des plaquettes d'oxyde de fer**
 $Fe_2O_3 \alpha$:

Le mélange obtenu en fin de l'étape de traitement hydrothermal contient les plaquettes d'oxyde de fer et un mélange de soude, de chlorures et de nitrates de sodium. Les plaquettes sont rincées à l'eau chaude puis à l'eau permutée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Un test au nitrate d'argent est réalisé afin de vérifier l'élimination complète des chlorures résiduels. Les plaquettes sont ensuite récupérées par filtration sur büchner, rincées dans l'éthanol et séchées à l'étuve à 110°C.

c- Caractérisation des plaquettes d'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$.

** Diffraction des rayons-X:*

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig. 2.9) est réalisé avec un étalon interne (silicium) pour la détermination précise du paramètre de maille. La finesse des raies obtenues montre que les plaquettes d'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ sont bien cristallisées.

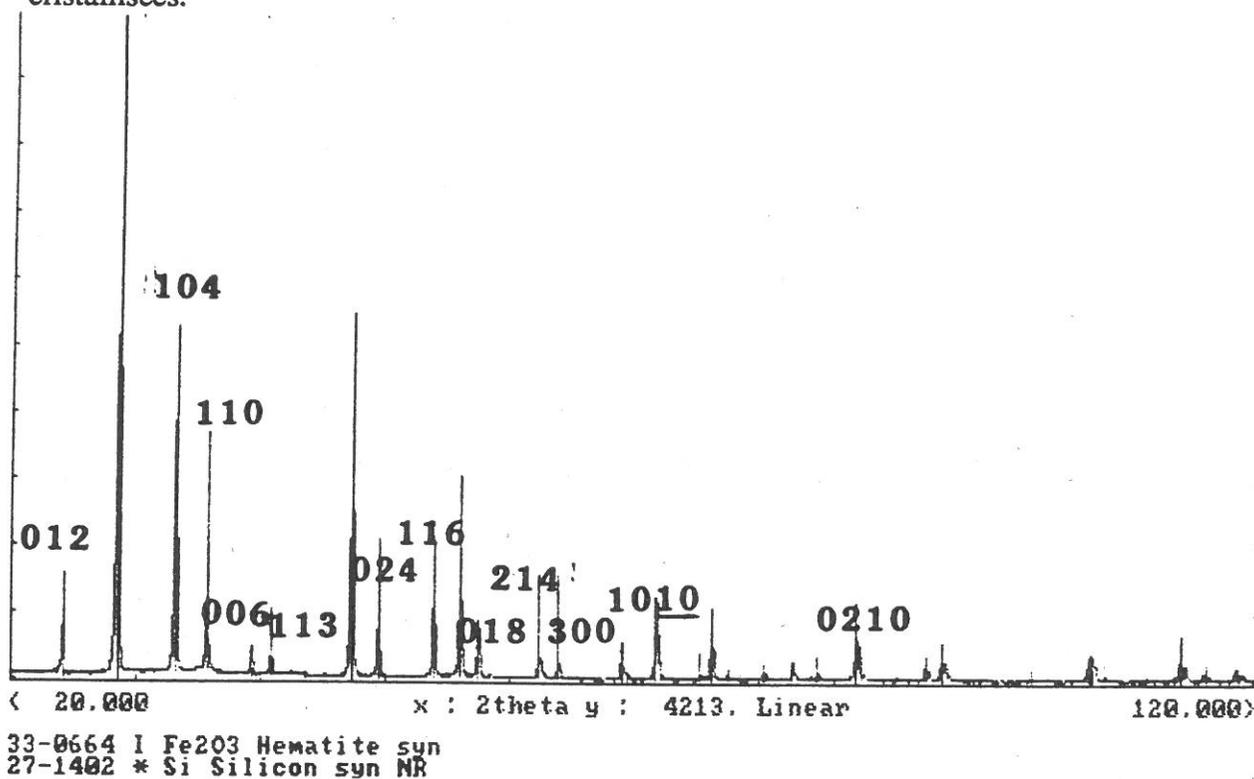


Figure 2.9: Diffraction des rayons X réalisée sur les plaquettes d'oxyde de fer.

Les paramètres cristallins expérimentaux ($a = 5,041 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 13,774 \pm 0,009 \text{ \AA}$) ont des valeurs proches de celles théoriques [34] ($a = 5,0356 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $c = 13,7489 \pm 0,0001 \text{ \AA}$).

** Analyse chimique élémentaire.*

L'analyse chimique élémentaire des impuretés par absorption atomique montre la présence de $0,25 \pm 0,01 \%$ en masse de sodium situé probablement aux joints de grain.

** Etude par microscopie électronique à balayage.*

Des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage montrent que la croissance des plaquettes s'est effectuée pour une faible proportion sous forme de "roses des sables" (Fig. 2.10 (a)). Il semble donc nécessaire d'utiliser un disperseur

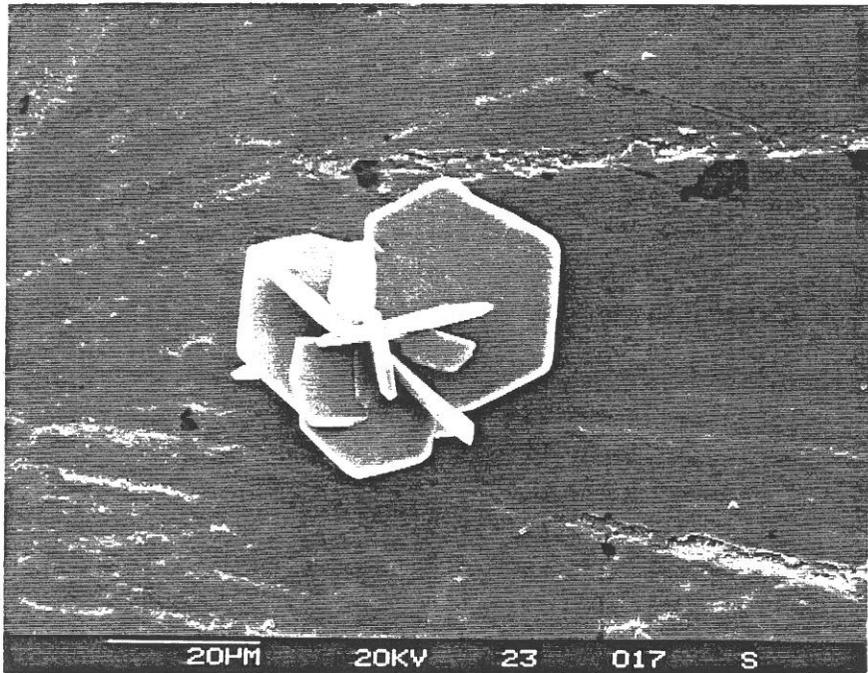


Figure 2.10 a: Croissance de plaquettes d'oxyde de fer en forme de "rose des sables".

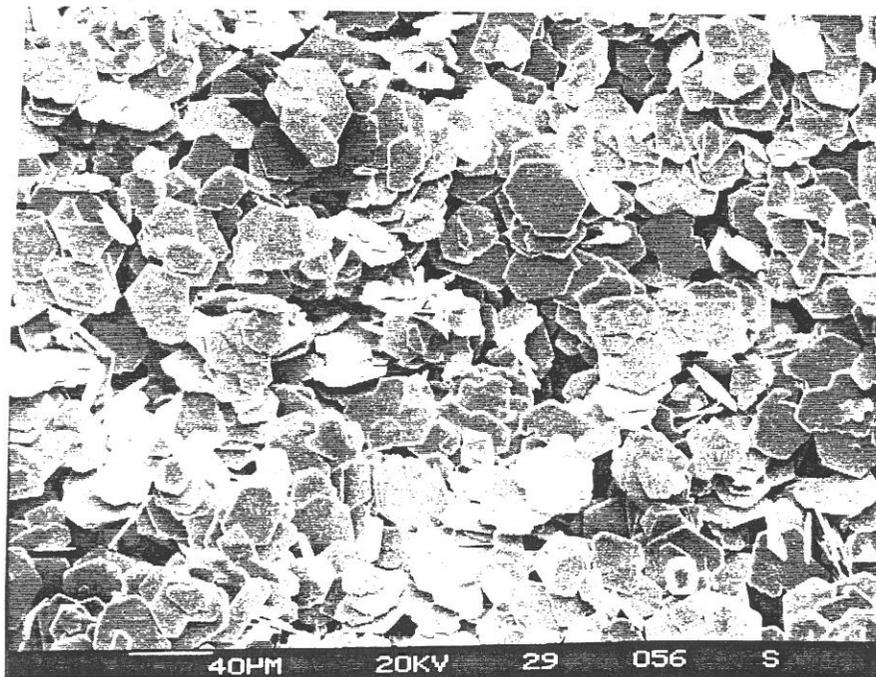


Figure 2.10 b: Plaquettes d'oxyde de fer après désagglomération au polytron.

mécanique qui, par un système de rotor et de stator, va favoriser la désagglomération des plaquettes, dispersées au préalable dans un grand volume d'eau. L'image réalisée au M.E.B. (Fig. 2.10 (b)) après un tel traitement montre qu'on obtient des plaquettes bien séparées de forme hexagonale de longueur moyenne 20 µm et d'épaisseur 1 à 2 µm.

II.1.4.3- Synthèse et caractérisation des plaquettes de Fe₄N-γ'.

a- Principe de la synthèse.

Les particules de Fe₄N sont obtenues en chauffant le précurseur oxyde de fer Fe₂O₃-α de morphologie en plaquette sous un balayage d'hydrogène et d'ammoniac. La concentration en azote dans le fer peut être contrôlée en faisant varier la température de transformation ou la proportion d'ammoniac dans le mélange des deux gaz.

Deux types de réactions peuvent se produire au niveau de la phase métallique intermédiaire:



La première est limitée par le taux d'azote pouvant diffuser dans le fer ou le nitrure en cours de formation et se trouve ralentie par la formation du nitrure jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi entre les deux réactions.

Dans notre travail, il s'agit donc, à partir d'un précurseur oxyde, de ne stabiliser que la phase Fe₄N à température ambiante tout en évitant la formation d'autres nitrures plus stables tels que Fe₃N et Fe₂N.

b- Description du dispositif de tube chauffant rotatif

Des travaux antérieurs, au laboratoire, ont montré qu'un dispositif de "four tournant" donnait de meilleurs résultats que celui utilisant un lit fluidisé. En effet, avec cette dernière technique, les particules étaient difficiles à fluidiser et le nitrure Fe₄N obtenu n'était jamais pur (dans la limite de détection des RX, présence de Fe₃O₄ ou Fe). Par conséquent, nous avons mis en oeuvre un four rotatif dont le montage est schématisé sur la figure 2.11. Il est constitué par un tube en acier inoxydable fermé en ses deux extrémités par des vannes d'arrêt. Le chauffage est assuré par un four à moufle à parois ouvrantes. Le tube est placé sur des galets et la rotation est assurée par l'intermédiaire d'une courroie reliée à un moteur. Cette rotation permet d'éviter un fluage éventuel du tube durant le chauffage. Des joints étanches tournants assurent la liaison avec les parties fixes de l'appareillage c'est-à-dire le système d'arrivée des gaz et leur évacuation vers l'extérieur. La température est mesurée, à l'aide d'un thermocouple, entre le tube tournant

et le revêtement céramique du four. Le tube est refroidi à chaque extrémité par un courant d'eau pour éviter l'échauffement des joints étanches tournants.

La poudre de départ est chargée entre deux frittés qui délimitent un volume utile de 1 litre permettant de traiter au maximum 200g de précurseur. Deux ailettes situées en vis à vis, à l'intérieur du tube, favorisent le brassage des particules.

Deux tuyaux d'injection du toluène sont ajoutés pour réaliser la passivation de la poudre en fin de synthèse. En effet, lors de sa remise à l'atmosphère ambiante, la poudre est pyrophorique: elle a tendance à réagir violemment avec l'oxygène de l'air en raison de la présence d'hydrogène adsorbé sur les particules. Il est probable que le toluène injecté subisse une hydratation provoquant ainsi la désorption de l'hydrogène et induisant une désactivation de la surface des particules.

Un détecteur à hydrogène et un détecteur à ammoniac assurent la sécurité de l'installation. En cas de fuite de l'un des deux gaz, les détecteurs actionnent une électrovanne qui, par l'intermédiaire de vannes pneumatiques, interrompt l'arrivée des gaz et coupe le chauffage du four.

c- Mode opératoire.

Des essais préalables effectués sur de faibles quantités de poudre d'oxyde (10g) ont permis d'optimiser les principaux paramètres expérimentaux jouant un rôle essentiel sur la synthèse de Fe_4N c'est-à-dire, la température, la proportion de NH_3 dans le mélange NH_3/H_2 et la durée de l'expérience (sachant qu'elle dépend de la quantité de poudre à traiter ainsi que des débits de gaz).

Le mode opératoire peut être décrit en plusieurs étapes successives.

- * La poudre est placée dans le tube entre les deux frittés.
- * Un dégazage est réalisé sous vide primaire puis une circulation de gaz inerte (argon) est utilisée.
- * Après le début de rotation du tube, le chauffage admis avec une vitesse de montée en température d'environ $800^\circ C/h$ (vitesse de montée naturelle du four), le tube étant toujours sous balayage d'argon.
- * A la température désirée, on remplace l'argon par un mélange d'ammoniac et d'hydrogène dans des proportions bien déterminées.
- * En fin de synthèse, une fois le chauffage coupé, on réintroduit une circulation d'argon à la place des gaz réactionnels et les parois du four sont ouvertes afin d'accélérer le refroidissement.
- * Avant l'ouverture du tube, du toluène est injecté dans le but de passiver la poudre obtenue.
- * Enfin, on récupère le produit immergé dans le toluène qu'on laisse évaporer à l'air.

Le tableau 2.3 rassemble les premiers résultats obtenus en fonction des différents paramètres sachant que les premières expériences (ref. 1 à 6) ont été effectuées avec de la

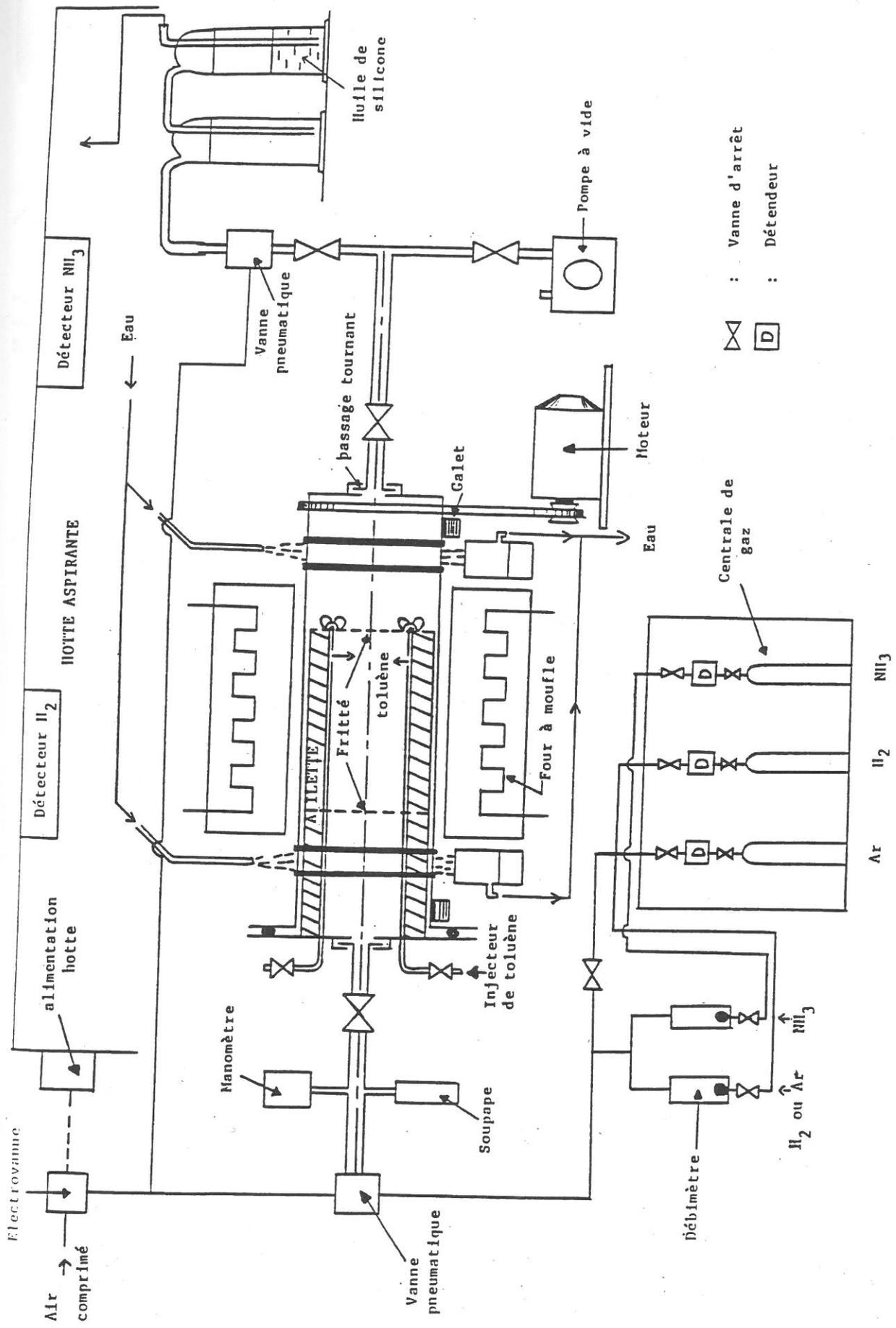
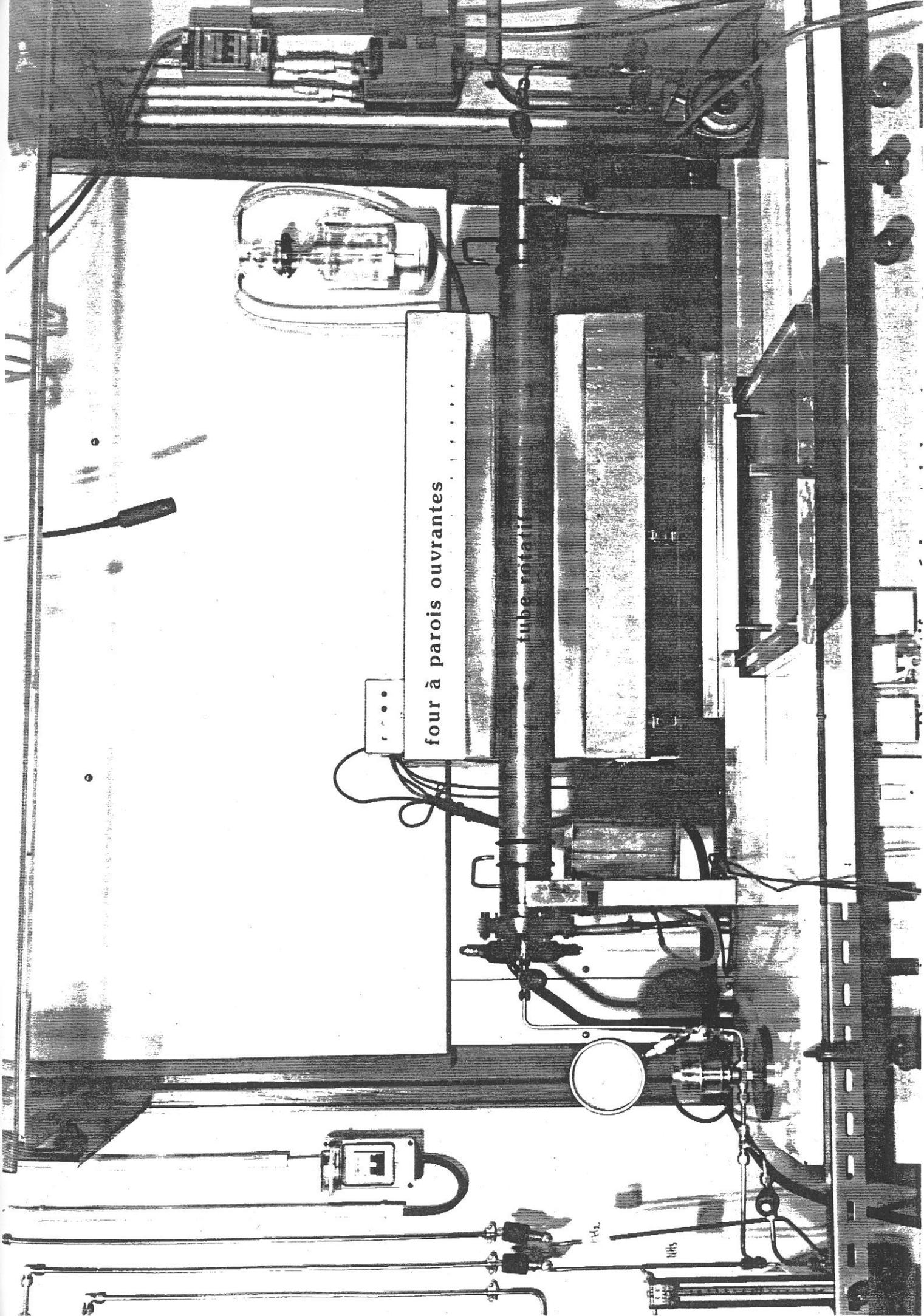


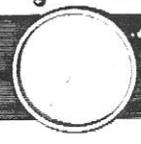
Figure 2.11: Schéma de l'installation du tube rotatif



four à parois ouvrantes

tube rotatif

• • •



poudre d'oxyde de fer à morphologie sphérique.

Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que:

- Fe₄N pur a été obtenu pour un rapport NH₃/H₂ égal à 1,25,

- Fe₄N ne se forme jamais de façon préférentielle à 350°C mais il apparaît à 400°C dans des proportions non négligeables.

- Les débits de gaz sont supérieurs à ceux utilisés dans le cas des synthèses en lit fluidisé (100-900 cc/min) car le contact gaz/solide est moins bon dans le tube rotatif.

Par conséquent, la réduction- nitruration des plaquettes de Fe₂O₃ sera effectuée à 400°C sous balayage d'un mélange NH₃/H₂ avec une proportion d'ammoniac d'environ 55%.

Référence des éch.	débit NH ₃ en l/min	débit H ₂ en l/min	rapport NH ₃ /H ₂	durée en h	T (°C)	% NH ₃	composés formés (RX)
1	0,67	0,45	1,5	4	350	60	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe
2	1,11	0,74	1,5	6	350	60	Fe ₃ O ₄ , Fe, Fe ₂ O ₃ , Fe ₄ N
3	1,3	4,19	0,3	5	350	24	Fe
4	3,41	2,27	1,5	6	350	60	Fe, Fe ₄ N, Fe ₂ O ₃
5	2,27	1,59	1,4	5,5	400	60	Fe ₄ N, Fe ₂ O ₃
6	1,5	0,5	3	5	400	75	Fe ₂ N, Fe ₄ N, Fe ₃ O ₄
1P	2	1,6	1,25	5	400	55,5	Fe ₄ N pur
2P	2	1,6	1,25	3	400	55,5	Fe ₄ N, Fe, Fe ₂ O ₃
3P	2	1,6	1,25	5	400	55,5	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₄ N, Fe
4P	2	1,6	1,25	2	400	55,5	Fe ₄ N, Fe ₃ N
5P	3	2,4	1,25	6	400	55,5	Fe ₄ N, Fe ₃ N, Fe ₂ O ₃
6P	2,35	1,15	2	1	400	66,7	Fe ₄ N, Fe ₂ N

Tableau 2.3: Réduction- nitruration de Fe₂O₃ dans le tube rotatif.

Le tableau 2.4 résume les conditions opératoires utilisées dans la suite du travail en fonction de la quantité de poudre à traiter.

Masse Fe ₂ O ₃ (g)	Débit NH ₃ en l/min	Débit H ₂ en l/min	NH ₃ /H ₂	Durée en heures
10	2	1,6	1,25	5
40	2	1,5	1,33	14h30
100	2	1,5	1,33	29

Tableau 2.4: Paramètres expérimentaux en fonction de la masse de poudre à traiter

d- Caractérisation des plaquettes de Fe₄N-γ'

**** Diffraction des rayons X.***

Le spectre obtenu sur de la poudre élaborée d'après les conditions opératoires du tableau II.4 met en évidence uniquement la phase Fe₄N pure (dans la limite de détection aux rayons X) et bien cristallisée (Fig. 2.12).

**** Etude des cristallites de Fe₄N par microscopie électronique à balayage.***

Les images réalisées par M.E.B. (Fig. 2.13) mettent en évidence que la transformation de Fe₂O₃-α en Fe₄N-γ' s'est effectuée avec conservation de la morphologie initiale en dépit des différences entre les structures cristallines et les volumes formulaires des deux composés. Ces facteurs induisent que les plaquettes sont relativement poreuses, les dimensions des pores pouvant atteindre 0,5 μm. La distribution de taille des pores est difficile à contrôler et semble non reproductible d'une synthèse à une autre. Ces pores étant susceptibles de provoquer l'apparition de champs démagnétisants, nous avons tenté de recuire Fe₄N afin de densifier les cristallites.

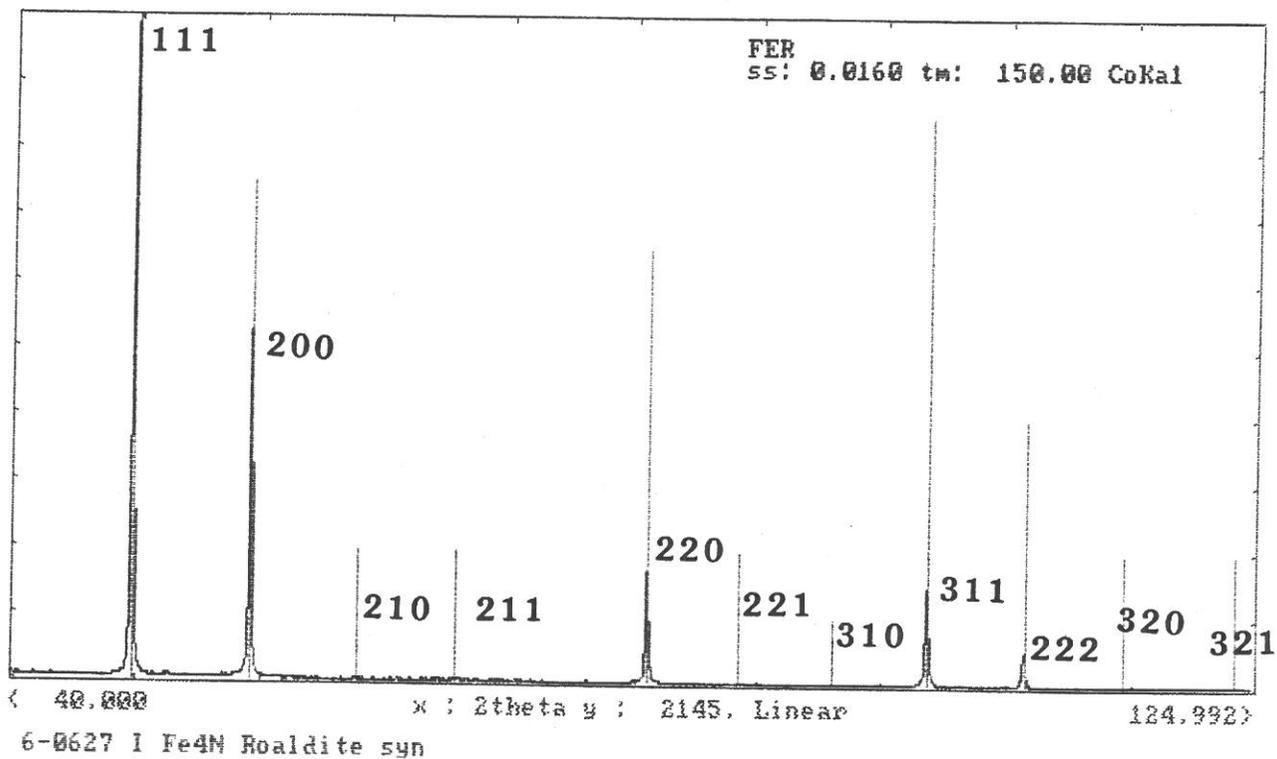


Figure 2.12: Spectre de diffraction des rayons X de plaquettes de Fe₄N.

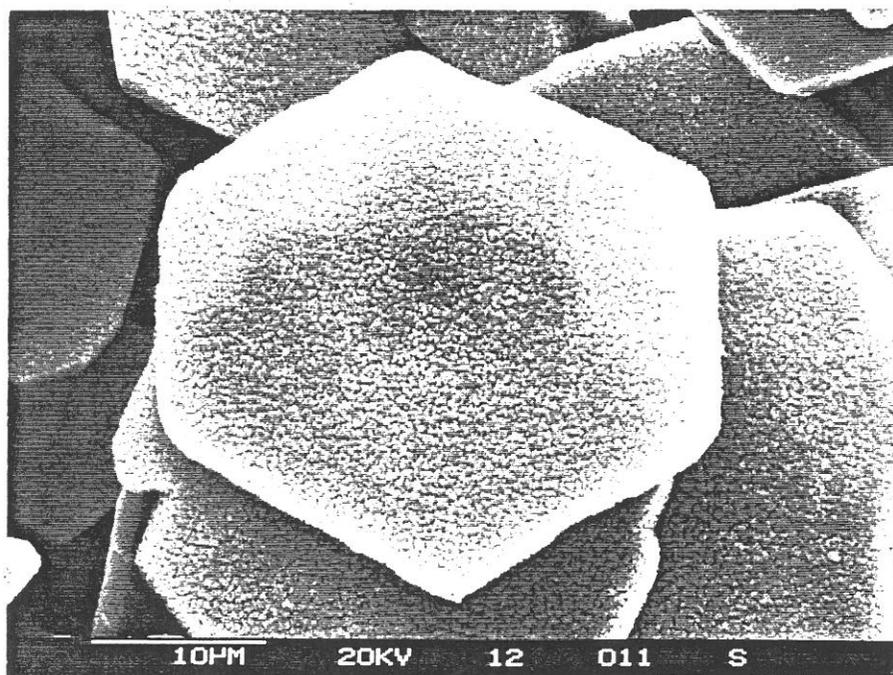


Figure 2.13: Cliché de microscopie électronique à balayage des plaquettes poreuses de Fe₄N.

* Propriétés électromagnétiques de Fe₄N.

Les plaquettes de Fe₄N obtenues présentent une aimantation à saturation de l'ordre de 170 uem/g et un champ coercitif pouvant varier entre 90 et 200 Oersteds (Fig. 2.14) L'écart à l'aimantation à saturation théorique (208 uem/g) peut s'expliquer par la présence d'une faible quantité d'oxyde à la surface des plaquettes.

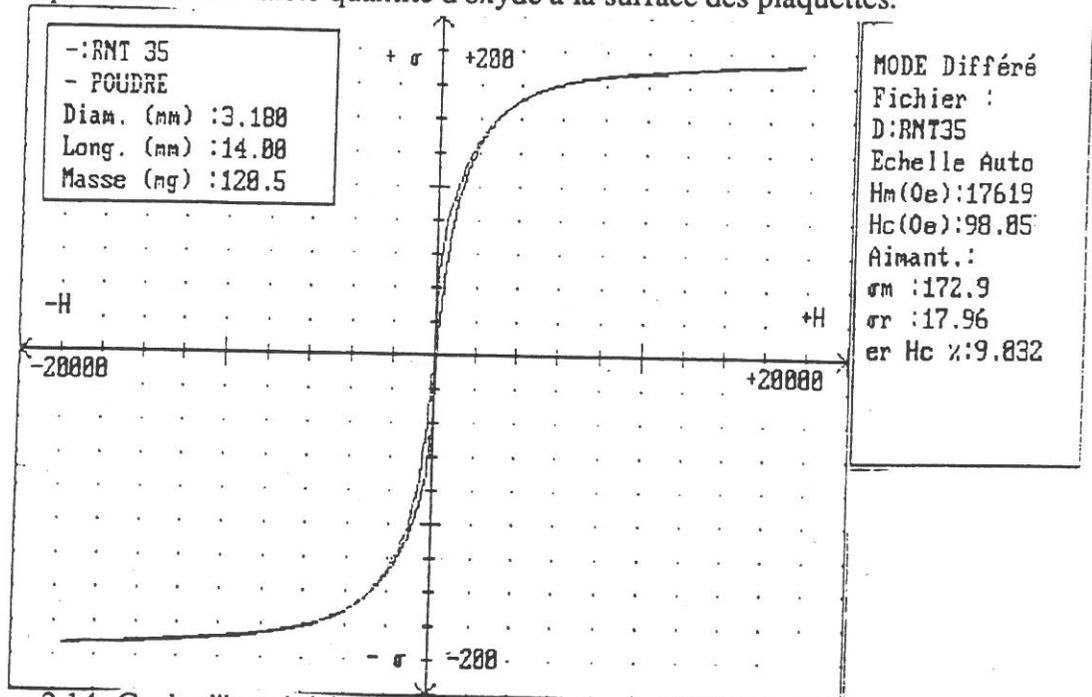


Figure 2.14: Cycle d'hystérésis mesuré sur des plaquettes de Fe₄N.

* Résistivité des plaquettes de Fe₄N.

Pour des raisons déjà évoquées, le diagramme de densité d'états de Fe₄N ne suffit pas pour prédire la résistivité du nitrure. Expérimentalement, il n'est possible de mesurer la résistivité des particules microniques que sous forme compactée ce qui implique que la valeur expérimentale est inférieure à celle théorique.

Le tableau 2.5 rassemble les valeurs de densité mesurées sur les pastilles obtenues par pressage uniaxial des plaquettes en fonction de la pression appliquée.

Remarque: $d_{théorique} Fe_4N = 6,57$.

Ref. éch.	Pappliquée en bar	Densité mesurée	d mesurée/d théorique (en%)
P7	7200	3,74	57
P14	14000	3,87	59
P20	20000	4,84	73
P26	26000	5,22	79
P31	31000	5,57	85

Tableau 2.5: Densité des échantillons compactés en fonction de la pression appliquée

L'étude de l'échantillon P31 par microscopie électronique à balayage (Fig. 2.15) montre qu'il s'est produit une orientation mécanique des plaquettes parallèlement entre elles.

Le spectre de diffraction des rayons X (Fig. 2.16) sur le même échantillon présente un élargissement de raies dû aux fortes contraintes appliquées sur le réseau.

La mesure de la résistivité, par la méthode des quatre pointes, sur l'échantillon P31 donne une valeur de $2.10^{-2} \Omega.m$.

e- Recuit des plaquettes de Fe₄N-γ'.

Il est très difficile de conserver la phase Fe₄N au cours d'un traitement thermique des plaquettes car l'azote diffuse très facilement en dehors du réseau. Par conséquent, nous avons réalisé des recuits, dans le tube tournant, sous une circulation d'azote et d'ammoniac, l'équilibre " $2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$ " étant susceptible d'entraver le départ de l'azote.

Les différents paramètres explorés sont la température, le débit d'ammoniac et la durée du recuit. Les phases obtenues après traitement sont identifiées par diffraction des rayons X.

- Influence de la température:

Le tableau 2.6 nous montre l'influence de la température de recuit sur les phases obtenues pour deux valeurs de débit d'ammoniac différentes (0,08 l/min. et 0,21 l/min.) et une durée du palier en température fixée à 5h45. Les phases soulignées représentent les phases majoritaires.

Remarque: La montée en température s'effectue uniquement sous azote jusque 400°C puis sous le mélange NH₃/N₂.

Pour les deux valeurs de débit d'ammoniac utilisées et les quatre températures de traitement, Fe₄N a tendance à se nitrurer (présence des composés Fe₂N et Fe₃N). Il faut souligner qu'à 500°C la phase Fe-α apparaît. La présence simultanée de nitrures plus riches en azote et de Fe-α pourrait s'expliquer par une inhomogénéité de la température au sein du dispositif expérimental utilisé pour le traitement.

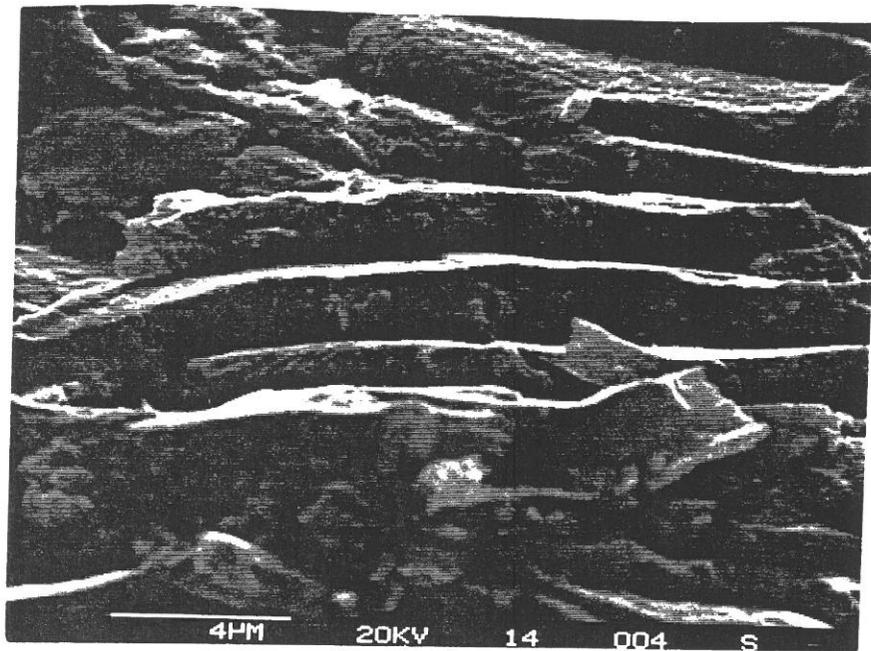


Figure 2.15: Cliché de microscopie électronique à balayage d'une coupe de la pastille obtenue par pressage de plaquettes de Fe_4N .

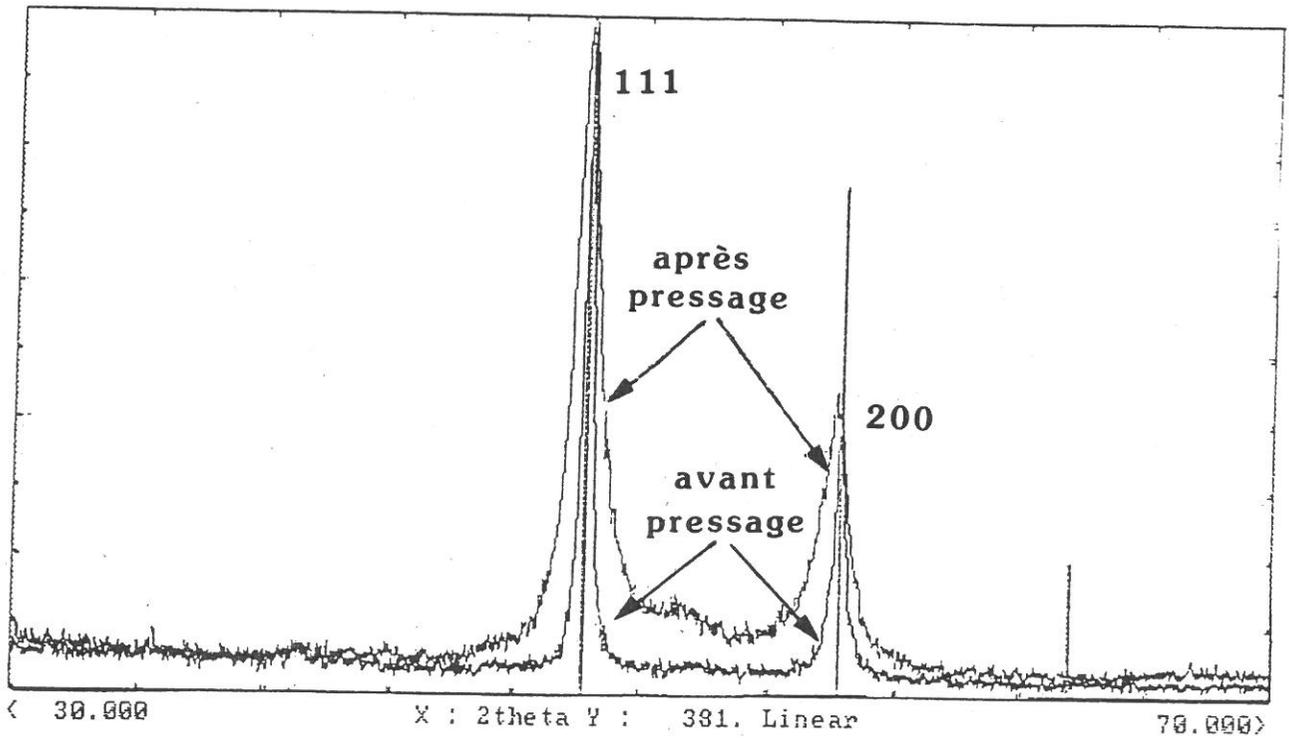


Figure 2.16: Spectre de diffraction des rayons X de plaquettes de Fe_4N avant et après pressage.

Référence des. échantillons	Température (°C)	Débit NH ₃ (l/min.)	Phases présentes
20B	400	0,08	<u>Fe₄N</u> , Fe ₃ N
20A	500	0,08	<u>Fe₂N</u> , Fe ₃ N
19B	400	0,21	<u>Fe₂N</u> , Fe ₃ N, Fe ₄ N
18B	450	0,21	Fe ₃ N
18A	500	0,21	<u>Fe₃N</u> , Fe ₄ N, Fe
19A	550	0,21	<u>Fe₂N</u> , Fe ₃ N, Fe ₄ N, Fe

Tableau 2.6: Influence de la température de recuit sur la stabilité thermique de Fe₄N.

- Influence du débit d'ammoniac:

Le rôle du débit d'ammoniac a été étudié à 500°C, une température élevée facilitant la densification de chaque plaquette. L'ammoniac est présent dès le début du cycle thermique afin de limiter la dénitruration.

Les résultats expérimentaux sont donnés au tableau 2.7.

Les figures 2.17 (a) et (b) montrent les spectres de diffraction des rayons X réalisés sur les échantillons 23A (débit NH₃: 0,28 l/min) et 22C (débit NH₃: 0,38 l/min). La présence de phases parasites telles que Fe₃N et Fe α souligne la difficulté de stabiliser la phase Fe₄N au cours d'un recuit dans ces conditions.

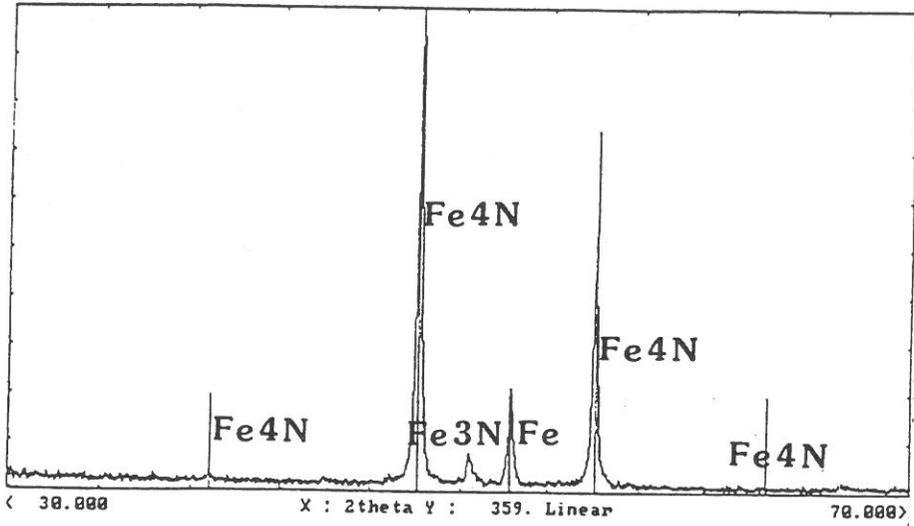


Figure 2.17 (a): Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 23A.

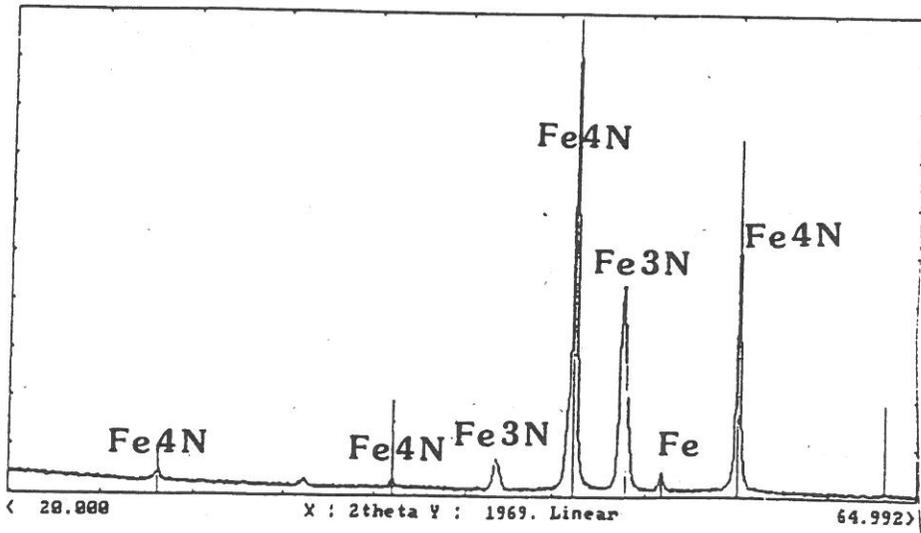


Figure 2.17 (b): Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 22C.

Référence des échantillons	Débit NH ₃ (l/min.)	Phases obtenues (diffraction des rayons X)
22A	0,08	<u>Fe α</u> , Fe ₄ N
22B	0,20	<u>Fe α</u> , Fe ₄ N, Fe ₃ N
23A	0,28	<u>Fe₄N</u> , Fe α, Fe ₃ N
25B	0,34	<u>Fe₄N</u> , Fe ₃ N, Fe α
22C	0,38	Fe ₄ N, Fe ₃ N, Fe α

Tableau 2.7: Influence du débit d'ammoniac sur la stabilité thermique de Fe₄N.

Ces résultats suggèrent que Fe₄N se niture au cours de la montée ou la descente en température et qu'il se décompose en fer lors du palier à haute température. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons appliqué, pour l'échantillon 35A, le cycle thermique suivant:

- montée de la température jusque 400°C sous un balayage N₂/NH₃ avec un débit d'ammoniac de 0,08 l/min,

- à partir de 400°C et jusque la fin du palier à 500°C qui dure 5h45, celui-ci est ajusté à 0,38 l/min.,

- on rétablit le débit initial de 0,08 l/min au cours du refroidissement.

La figure 2.18 présente le spectre de diffraction des rayons X obtenu pour l'échantillon 35A après ce traitement thermique. La phase Fe₄N est unique.

Le spectre de l'échantillon 36B (Fig. 2.19), résultat d'un recuit de Fe₄N dans les mêmes conditions que 35A, met en évidence la difficulté de reproductibilité d'un traitement thermique de Fe₄N en raison de la présence de traces de Fe₃N. L'étude par microscopie électronique à balayage (Fig. 2.20 (a) et (b)) de l'échantillon avant et après recuit montre que le traitement thermique a permis de diminuer en partie la porosité des plaquettes.

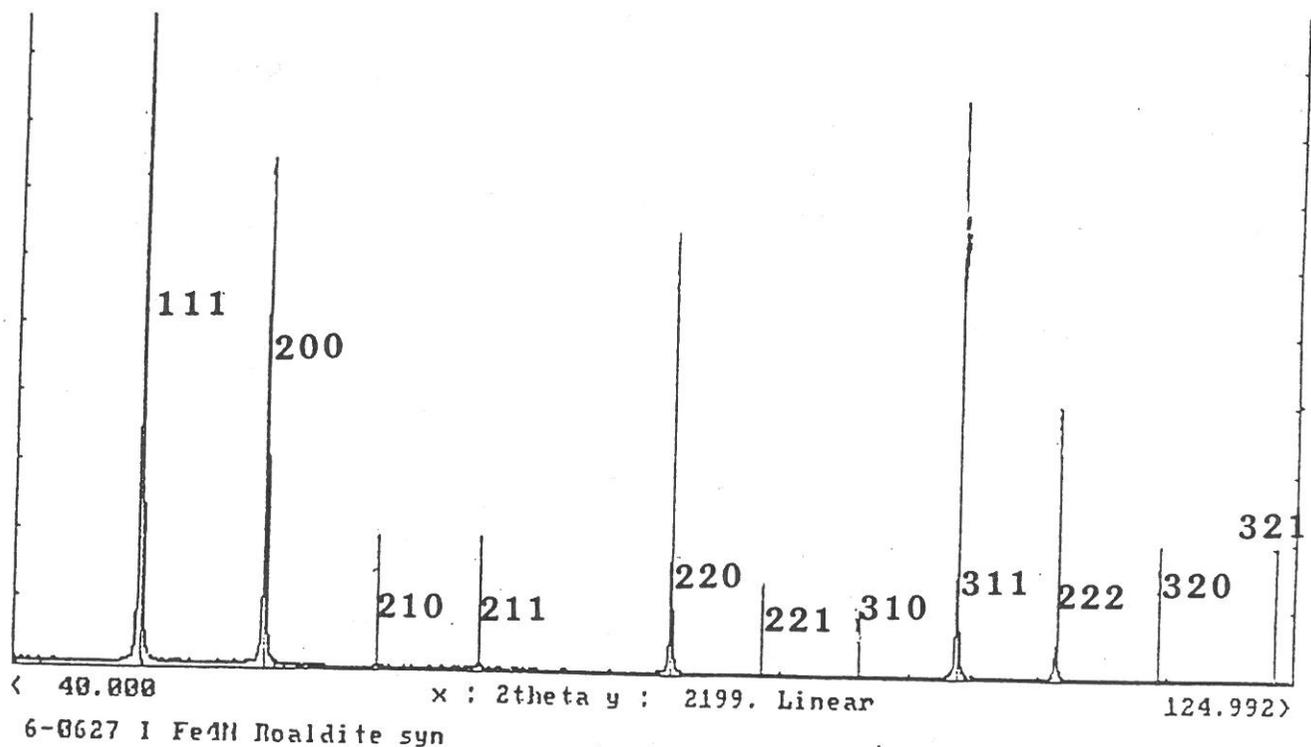


Figure 2.18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 35A.

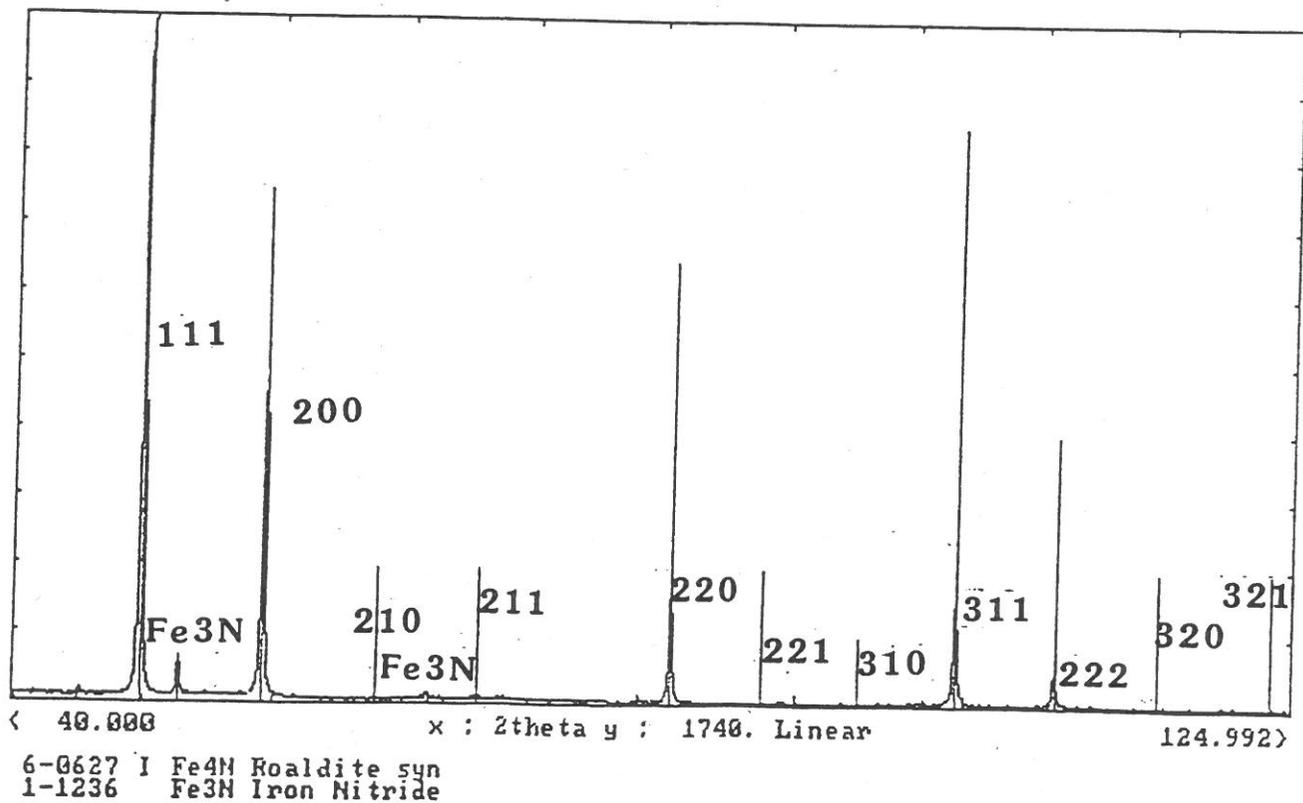


Figure 2.19: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon 36B, recuit de Fe₄N dans les mêmes conditions que 35A.

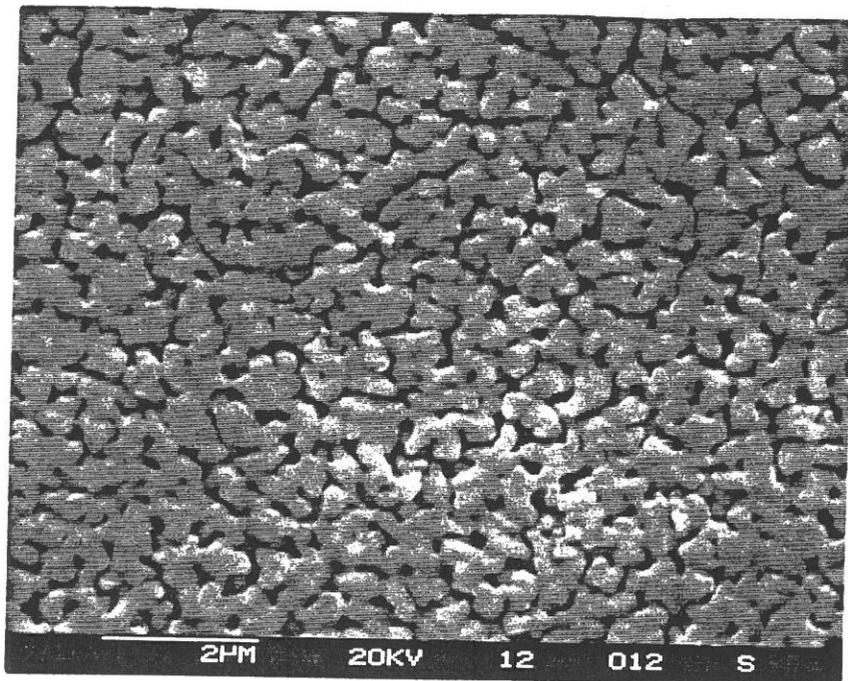


Figure 2.20 a: Porosité des plaquettes de Fe₄N avant recuit, par microscopie électronique à balayage.

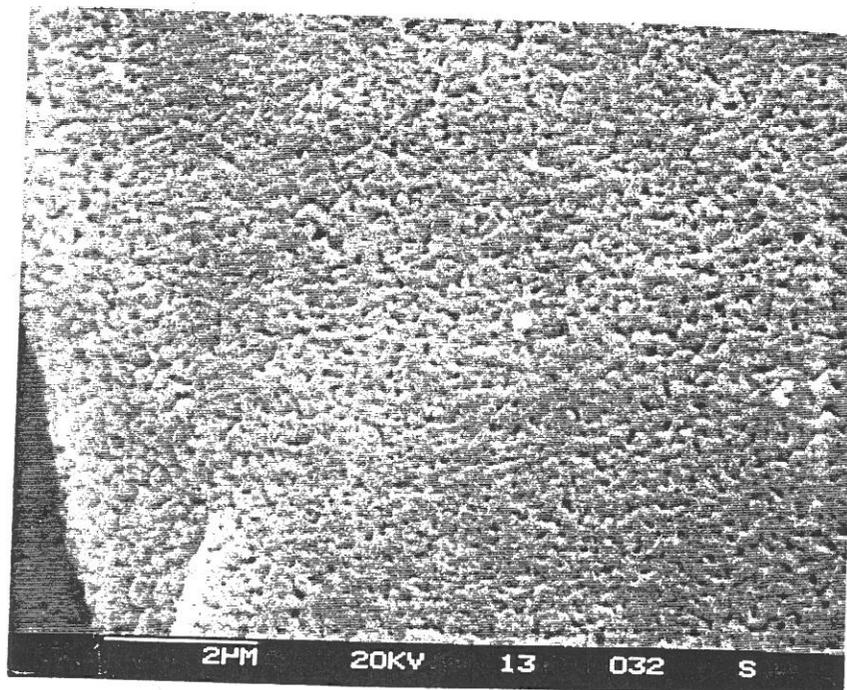


Figure 2.20 b: Porosité des plaquettes de Fe₄N après recuit, par microscopie électronique à balayage.

Une analyse d'image a été effectuée sur ces photos. Les porosités des plaquettes apparaissant contrastées, l'évolution du taux surfacique de porosité a été évalué par le rapport surface des porosités/surface totale de la plaquette. Le tableau 2.8 rassemble ces résultats ainsi que les valeurs de champ coercitif et d'aimantation à saturation mesurés par l'hystérésimètre pour le même échantillon.

Référence de l'échantillon	Taux surfacique de porosité (%)	H_c (Oe)	σ_s (uem/g)
35 (avant recuit)	18	$98,0 \pm 8,8$	173
35A (après recuit)	9	$74,3 \pm 16,3$	175

Tableau 2.8: Comparaison des propriétés de Fe₄N avant (éch.35) et après recuit (éch35A).

Par les expériences de recuit, on s'attendait à provoquer une augmentation de l'aimantation à saturation et la diminution du champ coercitif par croissance des grains. Il en ressort simplement une légère évolution de H_c et de σ_s qui ne devrait pas beaucoup agir sur la valeur de de la perméabilité initiale du niture.

II.2- Synthèse et caractérisation des plaquettes de fer α .

II.2.1- Principe de la synthèse des plaquettes de fer α .

Pour vérifier si l'utilisation de Fe_4N présente effectivement un intérêt par rapport au métal, nous avons élaboré des plaquettes de fer à partir du même précurseur Fe_2O_3 dans le dispositif de tube tournant. Elles ont été préparées suivant deux voies différentes.

(1) soit la réduction directe des plaquettes de Fe_2O_3 sous balayage d'hydrogène à 400°C . On obtient alors des plaquettes très poreuses (Fig. 2.21) en raison des différences de structure et de volume molaire très importantes entre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ et $\text{Fe} \alpha$.

(2) soit la réduction-nitruration de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ en $\text{Fe}_4\text{N} \gamma'$ sous balayage d'hydrogène et d'ammoniac à 400°C puis la dénitruration de Fe_4N en $\text{Fe} \alpha$ sous hydrogène toujours à 400°C . (Cette voie moins directe permet d'obtenir des plaquettes moins poreuses (Fig. 2.22) grâce au passage par Fe_4N de volume molaire intermédiaire).

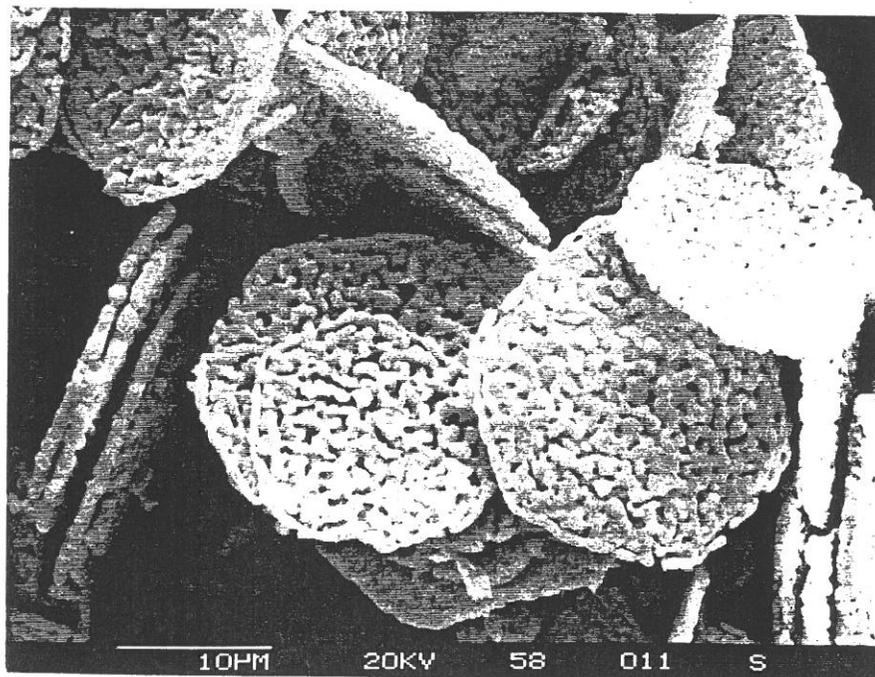
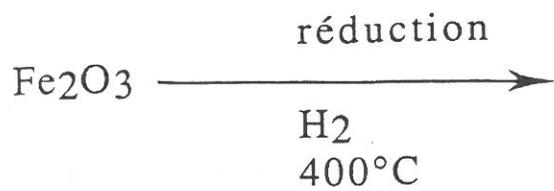


Figure 2.21: Plaquettes de fer très poreuses obtenues par réduction directe de l'oxyde de fer.

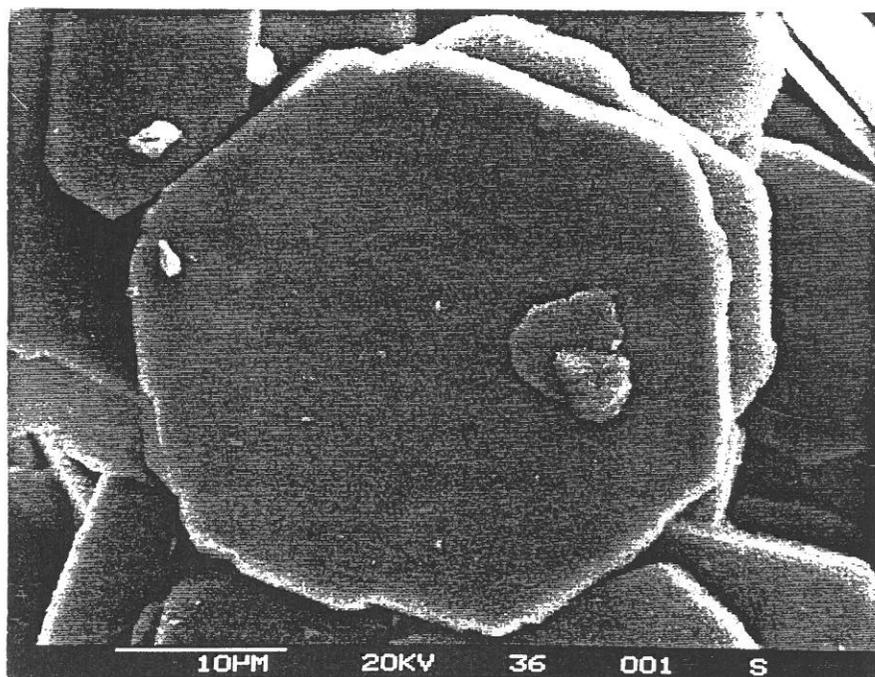
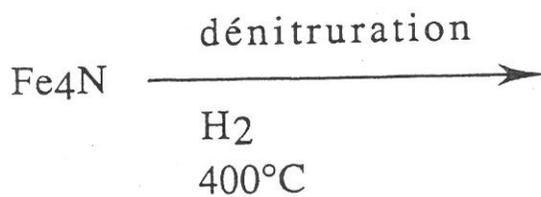
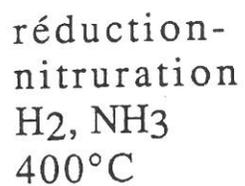


Figure 2.22: Plaquettes de fer obtenues par dénituration de Fe_4N .

II.2.2- Caractérisations physiques.

II.2.2.1- Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X (Fig. 2.23) souligne la présence unique de la phase Fe- α quelque soit la méthode de préparation utilisée.

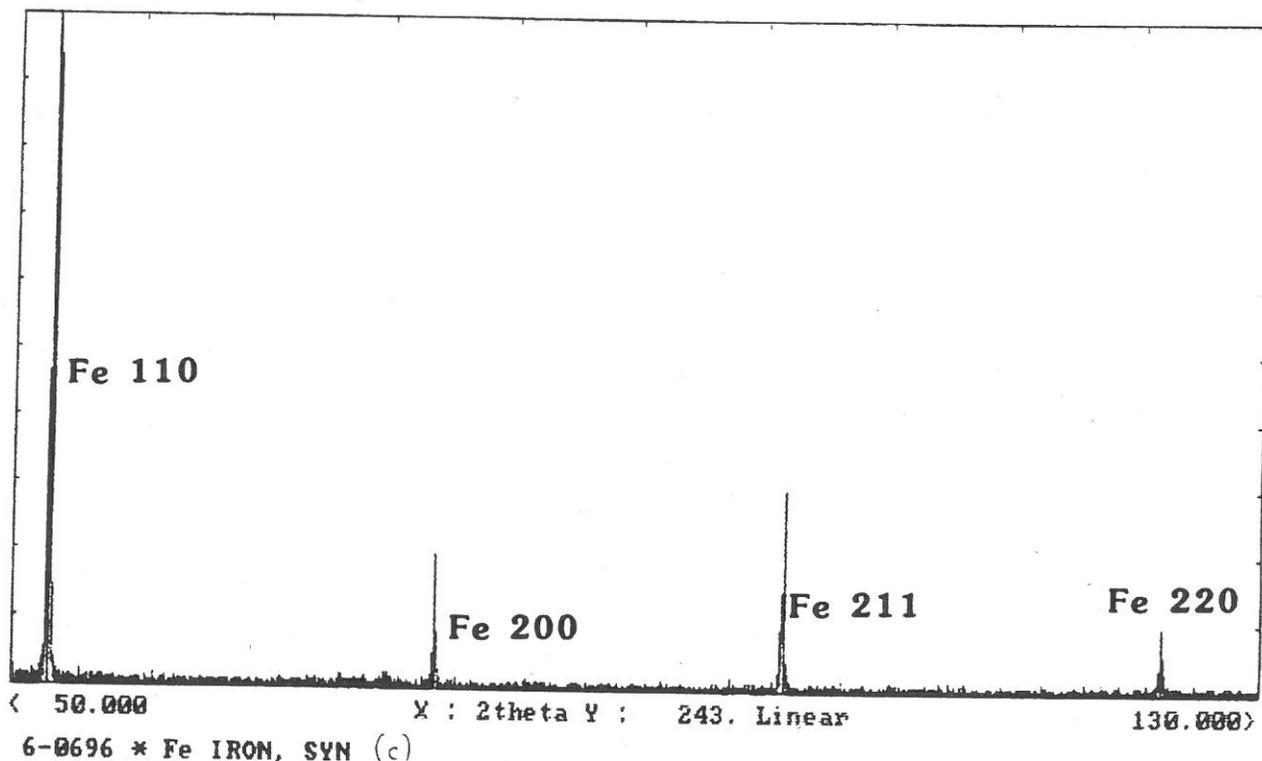


Figure 2.23: Diffraction des rayons X de plaquettes de fer obtenues par les méthodes (1) et (2).

II.2.2.2- Etude des propriétés magnétiques.

Les plaquettes obtenues par la réduction directe de Fe₂O₃ α (voie (1)) présentent une aimantation à saturation pouvant atteindre 216 uem/g (σ_s théorique Fe=221 uem/g) ce qui implique une pureté relativement élevée. Leur champ coercitif peut varier de 12 à 76 Oe (Fig. 2.24).

Par la voie (2), on obtient au contraire des aimantations à saturation plus faibles (légèrement inférieures à 200 uem/g)) et des champs coercitifs plus élevés pouvant atteindre 190 Oe.

Il semble donc que la forte porosité constatée dans le cas de la voie (1) implique une structure en domaines plus complexe, avec de nombreux domaines de fermeture au voisinage des pores, d'où des champs coercitifs plus faibles. En outre, la voie (2) pourrait conduire à la dissolution d'azote dans le réseau de Fe- α (nitroferrite) ce qui expliquerait la valeur plus faible de σ_s .

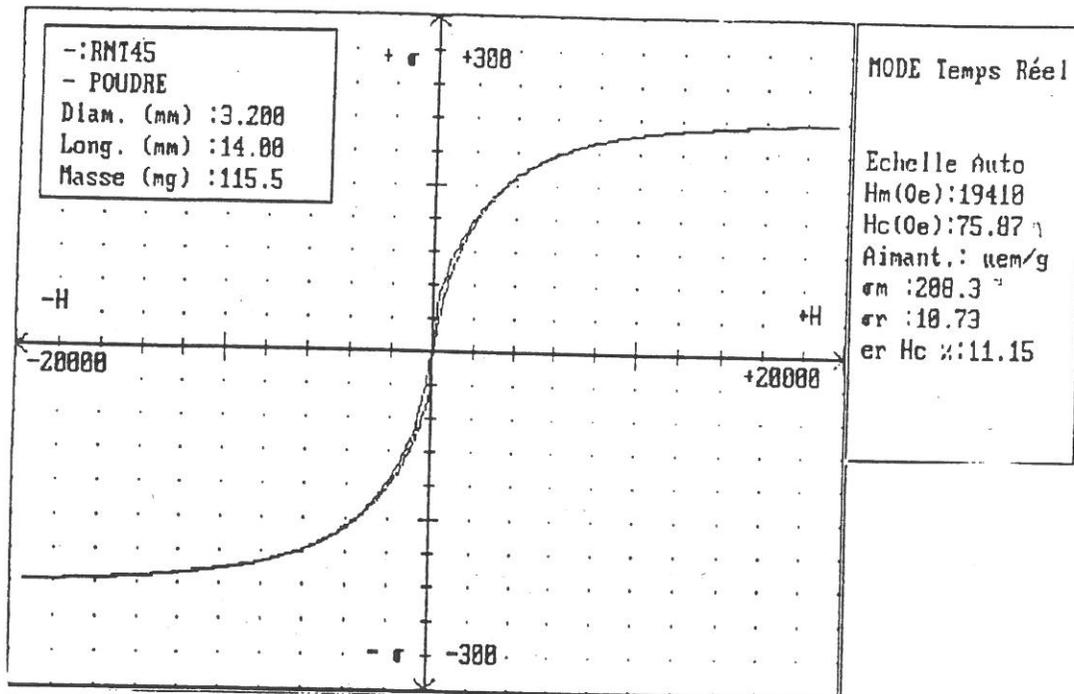


Figure 2.24: Cycle d'hystérésis mesuré sur des plaquettes de fer obtenues par la voie (1).

III.3- Conclusions sur la réalisation des charges magnétiques.

Cette étude a montré qu'il est possible de transformer des plaquettes d'oxyde de fer $Fe_2O_3 \alpha$ en nitrure de fer $Fe_4N-\gamma$ tout en conservant la morphologie de plaquette malgré la différence de structure cristalline. Cette synthèse est réalisée dans un dispositif de tube rotatif tout à fait adapté pour obtenir un bon contact solide/gaz. Les plaquettes ainsi élaborées sont relativement pures mais elles présentent une porosité importante et des propriétés magnétiques non optimales pour nos applications (une aimantation à saturation trop faible par rapport à la valeur théorique et un champ coercitif trop élevé). Des expériences de recuit menées sur ces plaquettes dans le but d'améliorer les propriétés

CHAPITRE III

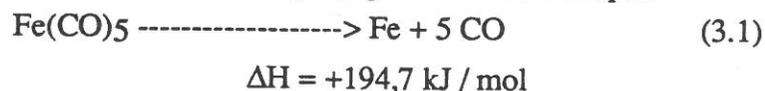
Description et caractérisation des charges constituées de particules de morphologies différentes.

III.1.- Généralités sur le fer "ex-carbonyle".

III.1.1- Procédé d'élaboration de la poudre.

Le procédé d'élaboration de poudre de fer par décomposition du fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, connu depuis 1920, permet de synthétiser des particules de fer de forme sphérique et de taille micronique.

Le principe est le suivant: du fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est vaporisé à une température proche de son point d'ébullition (105 °C) et introduit au sommet d'une chambre de décomposition (schéma d'une installation industrielle Fig. 3.1) où la vapeur est chauffée à une température variant de 250 à 450 °C. De l'ammoniac est également injecté dans le réacteur dans le but de contrôler la germination. Le fer pentacarbonyle se décompose alors suivant la réaction (3.1) qui est endothermique:



Il se forme des nucléi de fer sur la surface desquels le fer pentacarbonyle continue à se décomposer. Des réactions secondaires peuvent également se produire à savoir:

- la décomposition exothermique du monoxyde de carbone formé:



- la décomposition de l'ammoniac:



Au cours de leur progression dans le réacteur, les vapeurs de fer pentacarbonyle se mélangent avec le monoxyde de carbone déjà formé dans la réaction (3.1). De l'azote issu de l'ammoniac et du carbone résultant de la décomposition du monoxyde de carbone (réaction (3.2)) se retrouvent incorporés dans le réseau du fer sous une forme (solution solide ou précipités de carbures et de nitrure de fer) que nous discuterons plus loin.

Enfin, la poudre formée, appelée poudre de fer "ex-carbonyle", tombe au fond de la chambre de décomposition. Elle est ensuite séparée mécaniquement pour donner des grades différents. La forme et les dimensions du réacteur, la température des parois et le débit du fer pentacarbonyle sont les principaux paramètres permettant de contrôler la distribution de taille de la poudre obtenue qui se situe généralement dans une gamme inférieure à 10 μm . Il semble relativement difficile néanmoins de produire des particules de fer très fines ($\phi < 1\mu\text{m}$) par ce procédé car il faudrait alors multiplier considérablement le nombre de nucléi pour un même débit initial de fer pentacarbonyle. Une solution pourrait résider dans l'ajout de germes étrangers.

Certains lots sont préparés en chauffant la poudre à une température légèrement plus élevée afin d'obtenir un produit plus stable contenant moins d'impuretés.

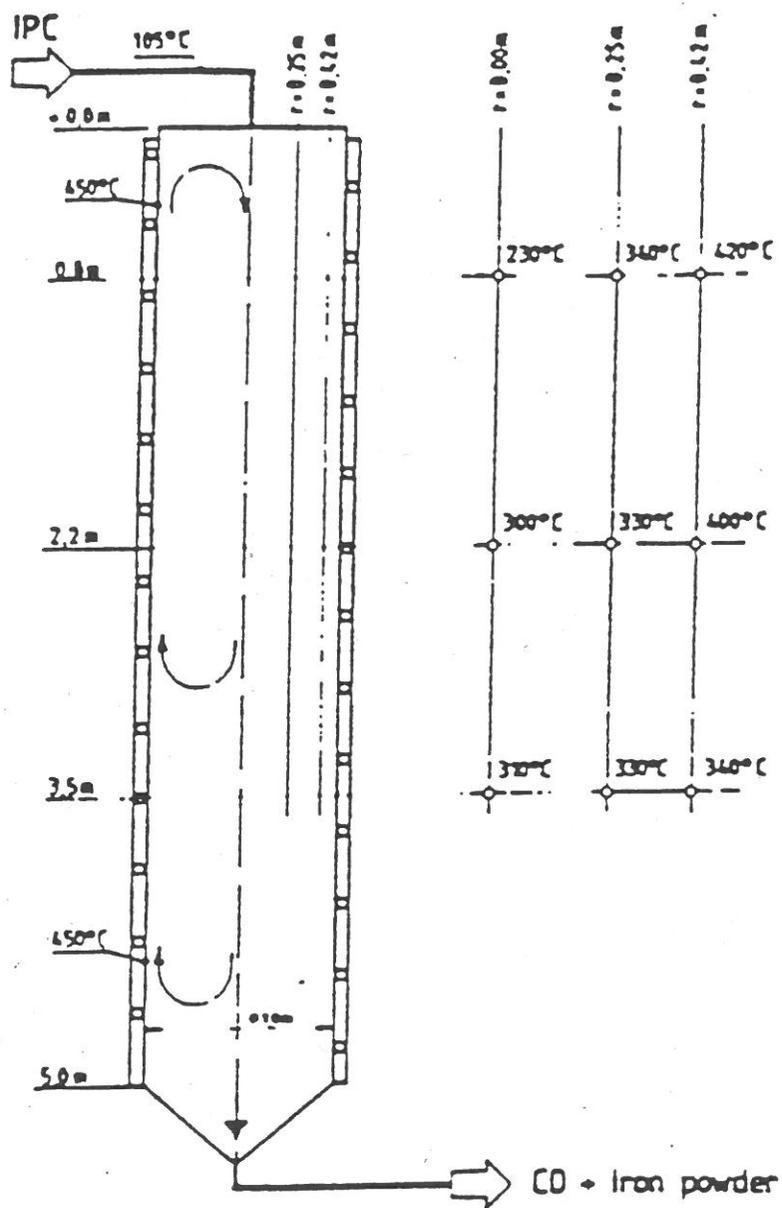


Figure 3.1: Profil de température dans une chambre de décomposition de fer pentacarbonyle (d'après [35]).

III.1.2- Etude de la structure du fer "ex-carbonyle" de type EQ.

Le tableau 3.1 représente les grades de fer "ex-carbonyle" les plus courants commercialisés par les sociétés BAUDIER-POUDMET (France), GAF (USA) et BASF (Allemagne). La catégorie de poudre réduite signifie que les particules ont subi un traitement thermique sous hydrogène dans le but de réduire le taux d'impuretés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au grade "EQ" qui fait partie des grades non réduits de BASF et dont le profil de distribution granulométrique apparaît sur la figure 3.2.

Nom	Provenance	Catégorie	Granulo- métrie en μm	Composition massique			
				Fe (%)	N (ppm)	O (ppm)	C (ppm)
E	GAF		4,7	97,0	8800	7000	6900
TH	GAF		3,5	98,0	7800	8500	6500
SF	GAF		2,2	97,4	6400	4900	6100
J	GAF	NON	3,3	92,5	49400	20400	4300
W	GAF		4,0	92,5	37700	10600	5600
EQ	BASF	REDUITE	3,8	97,5	11600	3400	10000
HQ	BASF		1,5	97,2	8000	9000	8000
4360 TE	POUDMET		4,4	97,5	12000	2900	10005
S 5641	GAF		3,9	?	8500	6700	82000
L	GAF		12,1	99,5	950	2500	890
MR	GAF		12,9	99,5	1700	2400	220
C	GAF	REDUITE	9,9	99,5	200	2200	150
HP	GAF		8,0	99,5	3000	4000	1500
4360 TC	POUDMET		8,2	99,6	19000	2100	80
GQ4	GAF		9,6	99,6	500	2900	150
GS6	GAF		8,5	99,0	1400	3300	170

Tableau 3.1: Caractéristiques des poudres de fer "ex-carbonyle" les plus courantes commercialement.

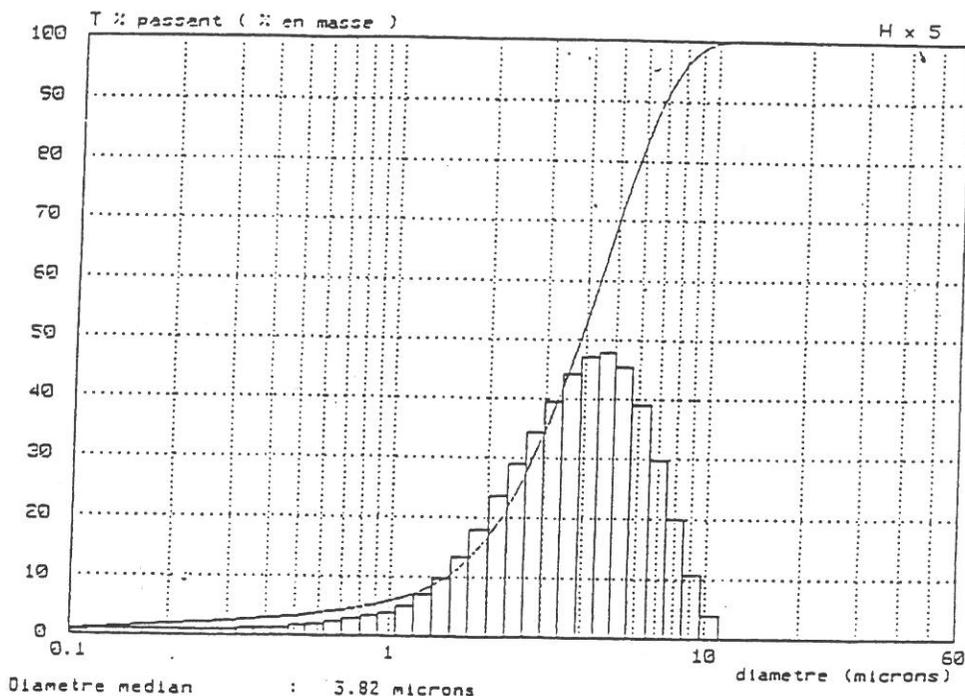


Figure 3.2: Distribution en taille du fer "ex-carbonyle" EQ par granulométrie laser.

La caractérisation des particules de fer "ex-carbonyle" EQ a été entreprise.

a- Analyse chimique élémentaire.

L'analyse chimique élémentaire réalisée par analyse de gaz dans les métaux et par fluorescence X sur de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ (Tableau 3.2) met en évidence des quantités non négligeables (de l'ordre du pourcent en masse) d'oxygène et surtout d'azote et de carbone.

élément	pourcentage massique
Fe	97,7 ± 2,0 %
O	3400 ± 340 ppm
C	1,0 ± 0,1 %
N	1,16 ± 0,12 %

Tableau 3.2: Composition chimique du fer "ex-carbonyle" EQ.

b- Diffraction des rayons X.

Un spectre de diffraction des rayons X a été réalisé sur un échantillon de fer "ex-carbonyle" EQ avec une anticathode de cuivre (Fig. 3.3). Cette expérience a été effectuée en présence de poudre de silicium (étalon interne pour la détermination précise du paramètre de maille et des largeurs de raie) mélangée avec la poudre de fer . Sur le spectre ainsi obtenu, la forme Fe- α est prédominante et accompagnée d'impuretés semblant correspondre au carbure de fer hexagonal Fe₂C- ϵ . On note l'absence de raies correspondant à la structure quadratique de la martensite, réseau de fer α sursaturé en carbone.

Le paramètre de maille du fer α déterminé à partir de l'analyse radiocristallographique est voisin de: $a = 2,871 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (le paramètre de maille théorique étant de: $a = 2,8664 \text{ \AA}$ [36]). Par conséquent, la présence de carbone et d'azote ne provoque pas une expansion notable du réseau contrairement aux résultats de Japka [37] qui a mesuré un paramètre de $3,005 \text{ \AA}$ à partir d'un cliché de diffraction obtenu par microscopie électronique à transmission sur du fer "ex-carbonyle" de type E (voir Tableau 3.1). On constate sur le spectre de diffraction X, un élargissement relativement important des raies qui peut être attribué soit à une faible taille de cristallites soit à la présence de fortes contraintes dans le réseau.

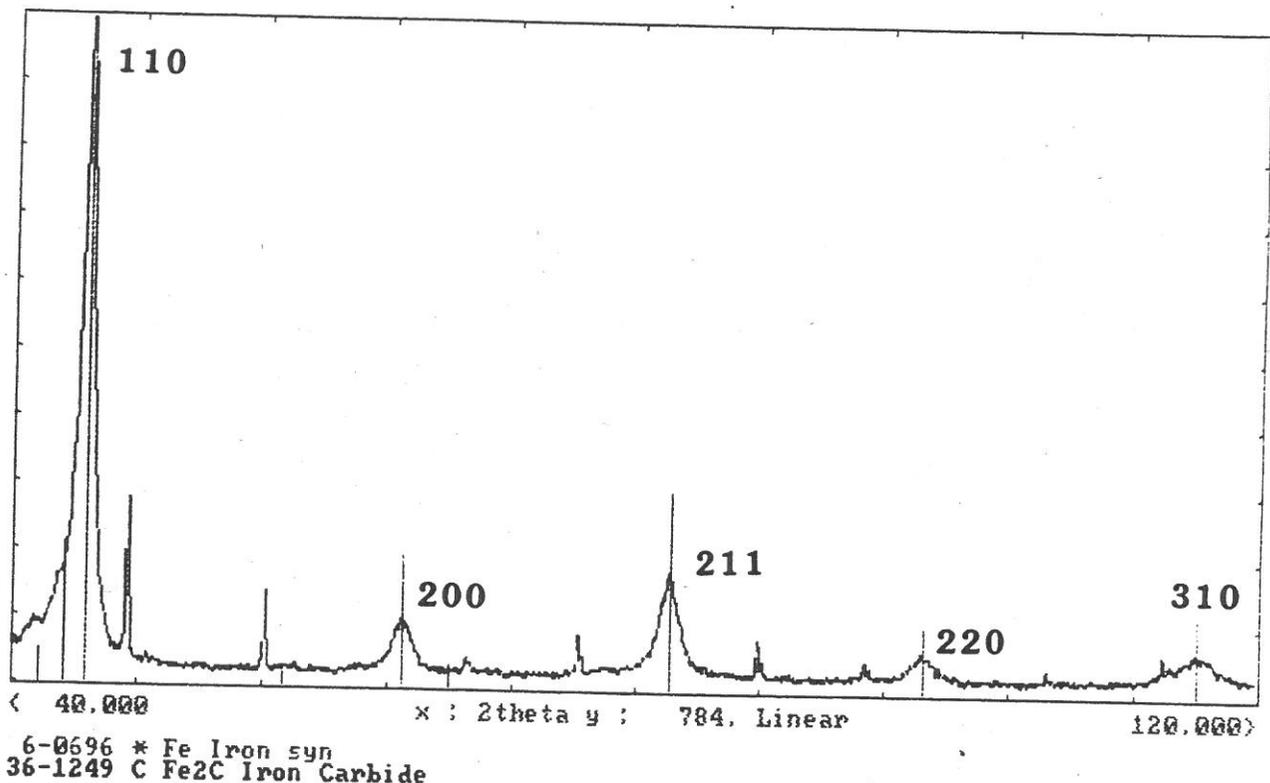


Figure 3.3: Spectre de diffraction X de la poudre de fer "ex-carbonyle" de type EQ.

c- Microstructure du fer "ex-carbonyle" EQ.

La figure (3.4) montre un cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisé sur des particules de fer "ex-carbonyle" EQ. La morphologie observée est relativement sphérique avec, cependant, présence de quelques agrégats. L'observation par MEB de la même poudre (Fig. 3.5) après enrobage des particules,

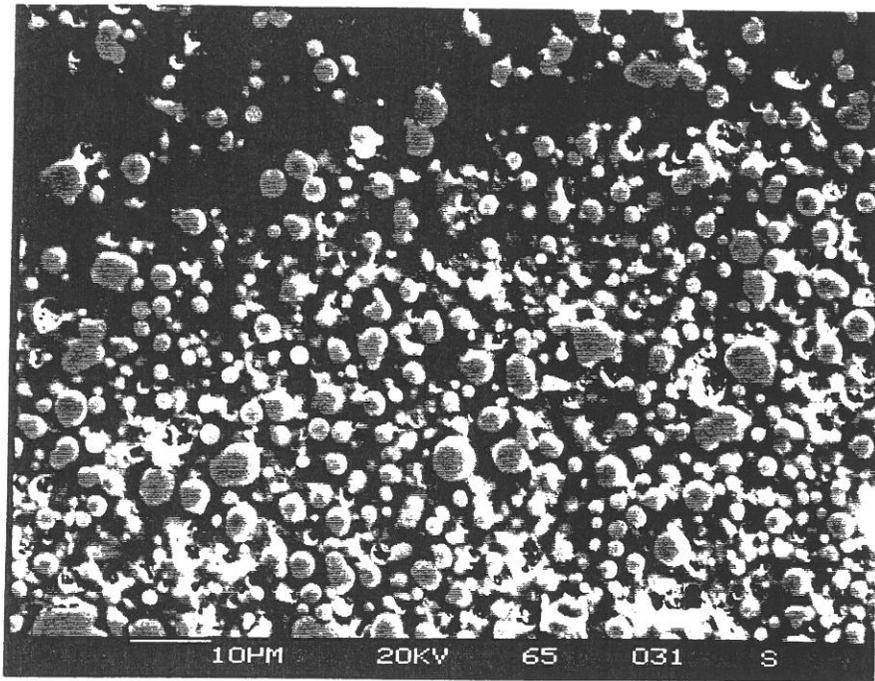


Figure 3.4: Cliché de microscopie électronique à balayage de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ.

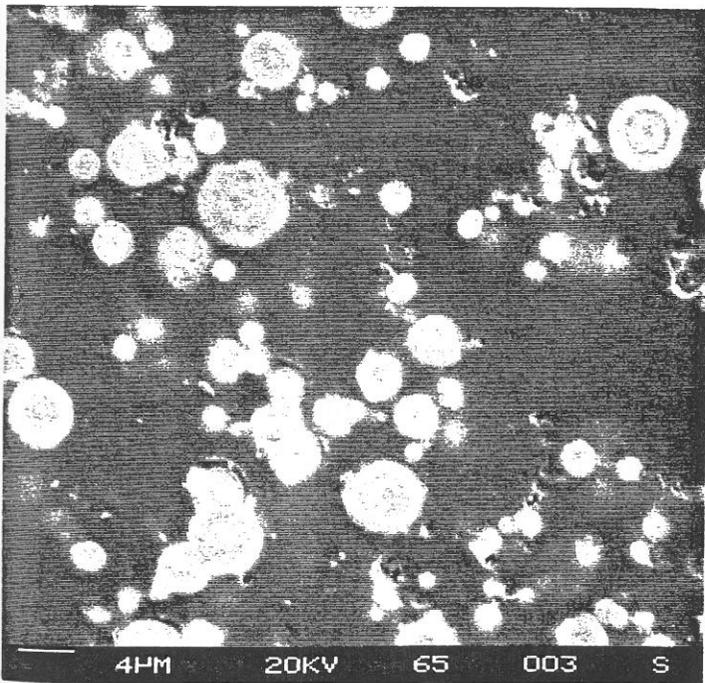


Figure 3.5: Cliché de MEB de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ après attaque chimique par un mélange acide nitrique/éthanol.

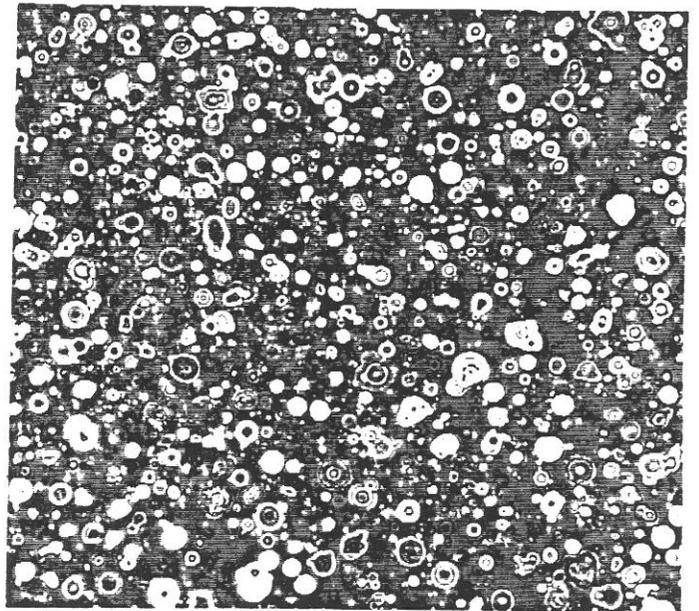


Figure 3.6: Microscopie optique de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ après attaque chimique par un mélange acide nitrique/éthanol.
(x 500)

polissage sur disque abrasif et attaque par un mélange d'acide nitrique et d'éthanol (nital) fait apparaître une microstructure bien connue sous le terme de "pelure d'oignon" correspondant à des couches concentriques d'épaisseur 0,1 à 0,4 μm de contraste différent. Cette structure peut être également observée par microscopie optique (Fig. 3.6). Cette microstructure du fer "ex-carbonyle" est diversement interprétée. Les couches concentriques mises en évidence présenteraient des compositions chimiques différentes, certaines pouvant être constituées de carbures et/ou de nitrures de fer. La forme sous laquelle le carbone et l'azote se trouvent dans les particules est donc importante à déterminer.

Taylor [38] émet l'hypothèse que, durant le processus de synthèse de la poudre, les cristallites formés sont recouverts immédiatement par une couche fine de carbone sur laquelle viendrait se décomposer à nouveau le fer pentacarbonyle créant ainsi une couche de fer d'orientation cristallographique différente de la première. Il souligne également que les contraintes importantes dans le réseau et la forte énergie créée à l'interface entre cristallites favorisent la mobilité atomique, même à basse température. Le carbone se trouverait donc dispersé sur la surface de chaque cristallite de fer soit de manière monoatomique soit sous la forme de film monomoléculaire de carbure hexagonal Fe_2C - ϵ . Cet "enrobage" des cristallites pourrait expliquer la dureté relativement élevée (850 VPN) mesurée pour le fer "ex-carbonyle". Comme les cristallites sont constitués essentiellement par du fer α à structure cubique centré, les taux de carbone et d'azote pouvant se trouver en solution solide dans ce réseau sont très faibles [31]:

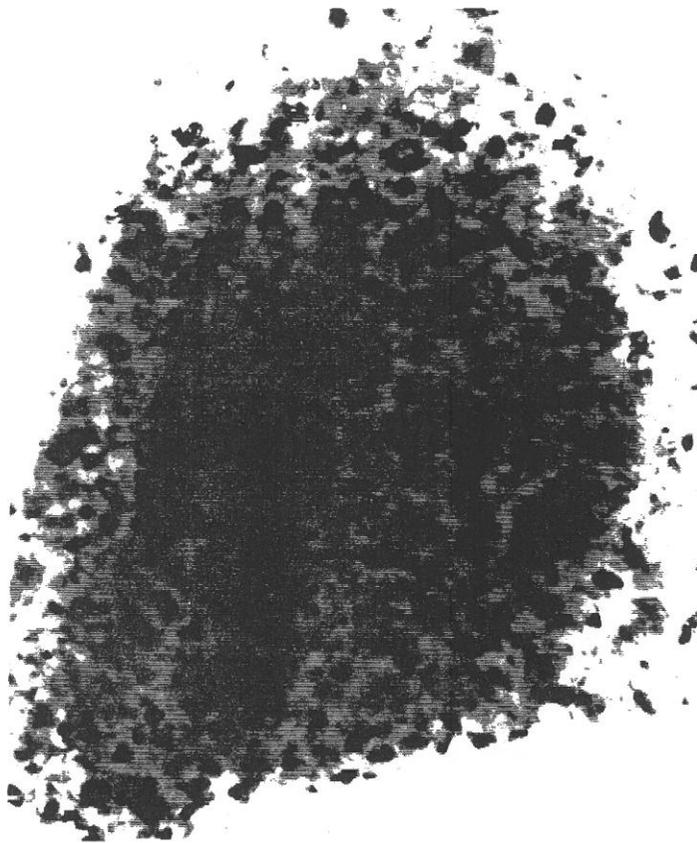
Teneur maximale de carbone dans le fer α : 0,01 % at à 25°C, 0,02 % at à 400°C, ce pourcentage dépendant de la teneur en impuretés.

Pfeil [39], en 1947, décèle la présence sur un cliché de diffraction électronique d'une phase austénite de structure cubique faces centrées et prétend que cette phase pourrait correspondre à un nitrure de fer Fe_4N - γ' . Il explique sa présence par le fait que, à l'origine, les particules pourraient se former avec la structure austénite malgré la faible température de formation (< 400°C), austénite qui donnerait de la martensite, c'est-à-dire un réseau de fer α sursaturé en carbone, lors du refroidissement à la température ambiante.

Taylor [38], au contraire, pense que le fer se forme directement dans la structure fer α et que l'azote est présent sous la forme d'un précipité de nitrure Fe_4N si finement dispersé qu'il est pratiquement impossible de le détecter.

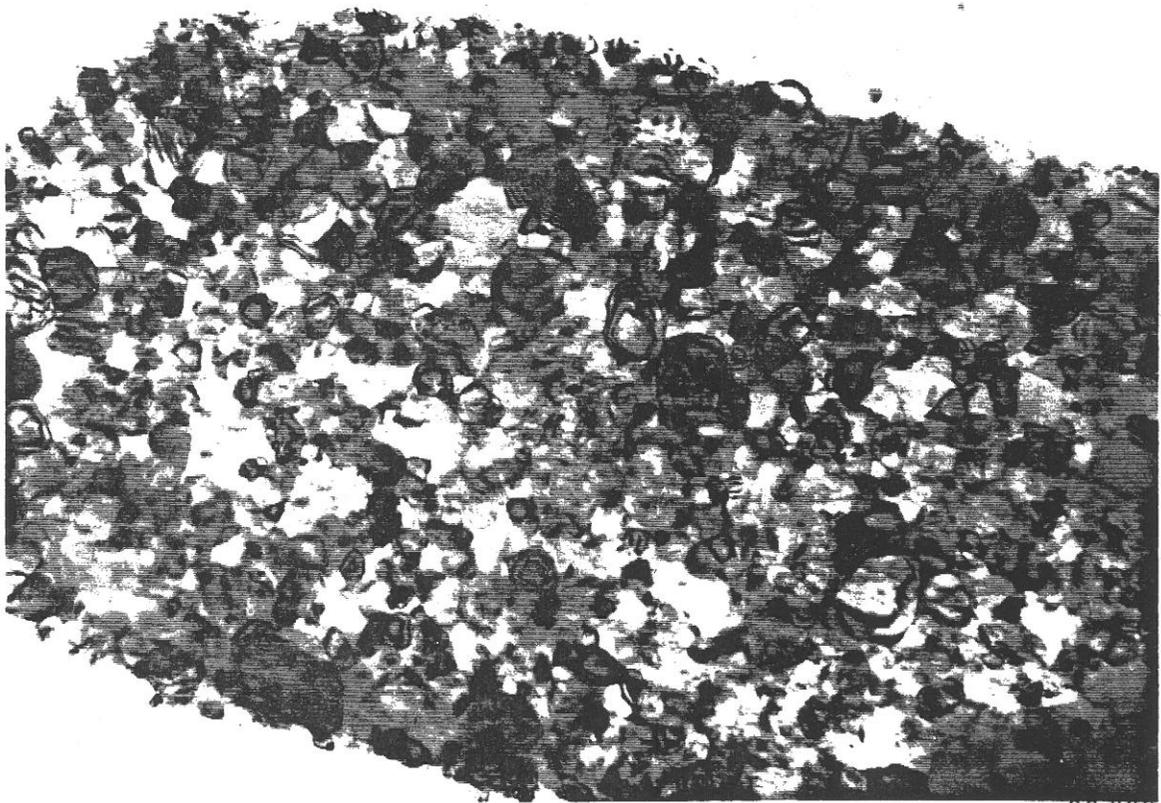
Aksenov [40] décrit le processus de synthèse de la poudre de fer "ex-carbonyle" par une suspension d'ions métalliques qui diffuse dans une atmosphère composée de vapeurs de monoxyde de carbone et de fer pentacarbonyle. Il apparaît alors des centres de cristallisation spontanée qui vont se mouvoir avec le système de gaz vers le bas de la colonne. Sur leur passage vont se produire de nombreuses collisions avec d'autres atomes de métal et des molécules de CO. Le monoxyde de carbone se décompose à la surface des particules métalliques permettant à des atomes de carbone de se retrouver adsorbés sur les centres de cristallisation puis de migrer pour occuper des sites correspondant à un minimum d'énergie potentielle.

Japka [37] suppose une précipitation de nitrure de fer de type Fe_4N à cause des variations de température se produisant durant le cycle de décomposition du fer pentacarbonyle (réactions endo- et exothermiques). Le même phénomène pourrait être à l'origine de la précipitation de carbure de fer Fe_3C décelé par microscopie électronique à transmission. Japka n'exclut pas pour autant qu'une bonne proportion de carbone et d'azote pourrait se trouver en solution dans les particules polycristallines fortement contraintes. A titre de comparaison, nous avons observé par microscopie électronique à transmission de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ préalablement amincie par découpe au microtome. Le cliché réalisé au grossissement 200000 (Fig. 3.7) permet d'évaluer la taille des cristallites à une centaine d'angström. Cette structure cristalline est relativement instable puisque nous pouvons constater une croissance des cristallites qui atteignent alors une taille de 800 à 2000 Å, sous l'action de la chaleur provoquée par le faisceau électronique du microscope (Fig. 3.8). Par cette méthode, nous n'observons plus de structure en pelure d'oignon: ceci est dû à la préparation de l'échantillon qui fait qu'on observe, en fait, un éclat dont la dimension est inférieure à l'épaisseur d'une couche. Le cliché obtenu par diffraction électronique de ces cristallites (Fig. 3.9) révèle le caractère polycristallin de la poudre (présence d'anneaux). On identifie facilement le fer α par des anneaux de diffraction correspondant aux plans 100, 200, 211, 220, 310 et 222. Quatre anneaux supplémentaires de plus faible intensité sont également présents. Le tableau 3.3 réunit les distances réticulaires mesurées à partir de ces quatre anneaux ainsi que les valeurs théoriques voisines données pour le carbure de fer Fe_3C et l'oxyde de fer Fe_3O_4 .



x 200 000

Figure 3.7: Cliché de microscopie en transmission sur un "éclat" de particule de fer "ex-carbonyle" EQ.



x 90 000

Figure 3.8: Cliché montrant le grossissement des grains de la préparation montrée à la figure 3.7.

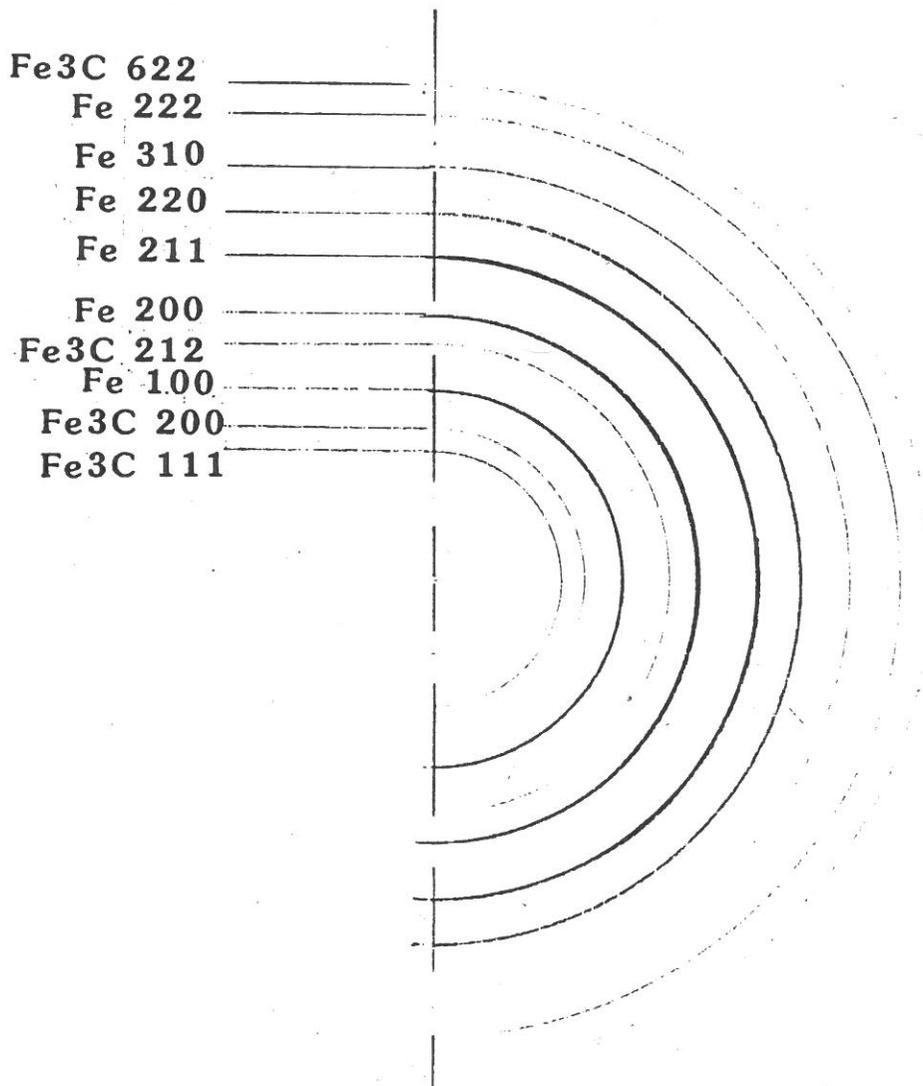
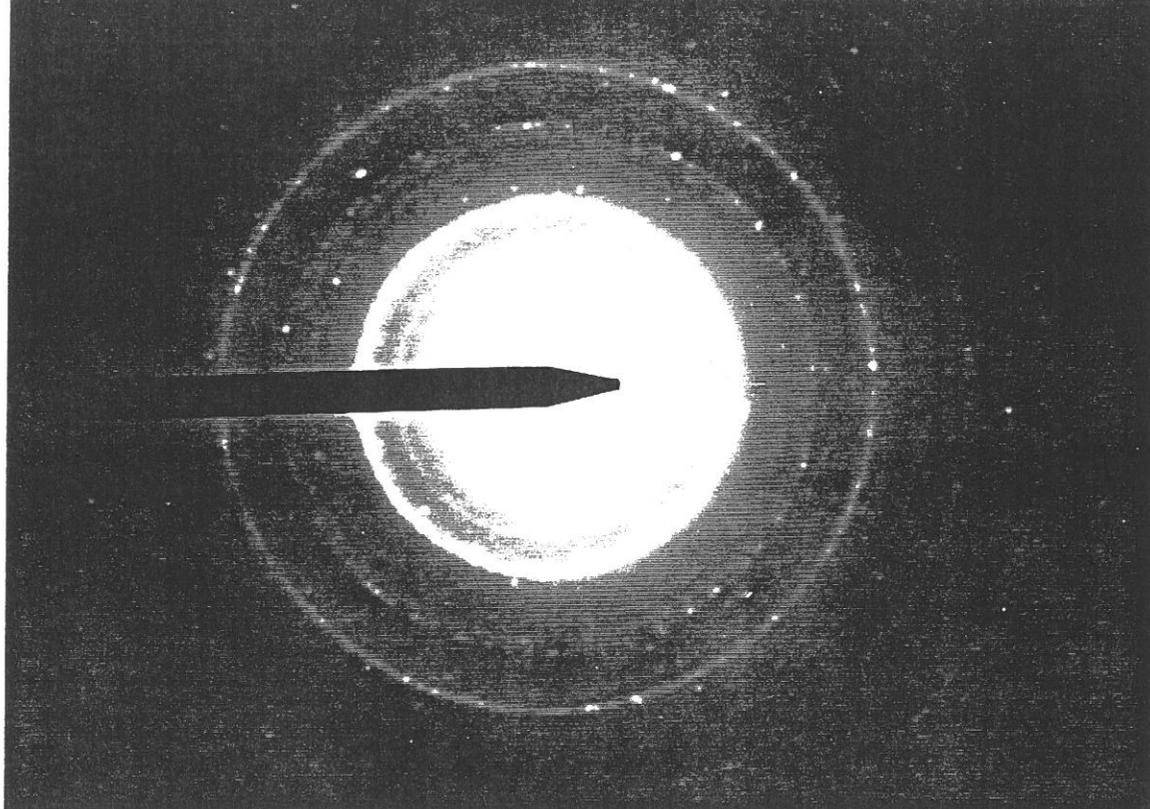


Figure 3.9: Cliché de diffraction électronique du fer "ex-carbonyle" de type EQ.

Distance réticulaire mesurée (Å)	d(Fe ₃ C) (h k l) en Å	d(Fe ₃ O ₄) (h k l) en Å
3,01	3,024 (1 1 1)	2,967 (2 2 0)
2,54	2,5452 (2 0 0)	2,532 (3 1 1)
1,63	1,6406 (2 1 2)	1,6158 (5 1 1)
0,77	0,7733 (6 2 2)	0,8080 (10 2 2)

Tableau 3.3: Comparaison des distances mesurées sur le cliché de diffraction avec les valeurs théoriques.

Les quatre anneaux peuvent être attribués à un carbure de fer de type Fe₃C. Ce résultat est compatible avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Cependant, du fait des erreurs de mesures, la présence d'oxyde Fe₃O₄ ne peut être entièrement exclue.

La compréhension de la structure en pelure d'oignon du fer "ex-carbonyle" présente un réel intérêt car il est fréquemment admis qu'elle serait responsable des bonnes performances radioélectriques de la poudre métallique une fois dispersée dans une matrice. Grâce à cette structure, la poudre de fer "ex-carbonyle" posséderait une résistivité plus élevée que celle du fer. Nous avons donc réalisé des traitements thermiques sur de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ dans le but de mieux comprendre sa microstructure.

III.1.3- Etude des propriétés du fer "ex-carbonyle" EQ après traitement thermique.

III.1.3.1-Conditions opératoires des traitements thermiques

Des échantillons de poudre de fer "ex-carbonyle" EQ ont été traités thermiquement sous balayage de gaz (hydrogène ou argon), dans un dispositif de tube tournant identique à celui décrit dans le Chapitre II. Les conditions thermodynamiques de traitement sont rassemblées dans le tableau 3.4. La température indiquée correspond à celle mesurée entre le tube tournant et la céramique du four. Il est à noter que toutes les expériences ont été effectuées sous balayage d'hydrogène à l'exception de l'échantillon EQT3 traité sous argon.

Référence échantillon	Température (°C)	Durée du palier (h.)	Nature de l'atmosphère
EQT1	450	3	hydrogène
EQT2	450	24	hydrogène
EQT3	450	3	argon
EQT4	300	3	hydrogène
EQT5	300	24	hydrogène
EQT6	150	3	hydrogène
EQT7	150	24	hydrogène

Tableau 3.4: Conditions opératoires des traitements thermiques du fer "ex-carbonylé" de type EQ.

III.1.3.2- Caractérisation physicochimique des poudres traitées.

Le tableau 3.5 rassemble les résultats obtenus par les techniques de caractérisation suivantes:

- l'analyse chimique élémentaire,
- la diffraction des rayons X avec du silicium comme étalon interne pour le calcul du paramètre de maille et la mesure des élargissements de raies,
- l'analyse thermique différentielle associée à l'analyse thermogravimétrique sous atmosphère neutre (argon),
- l'observation de la microstructure des particules par microscopie optique après enrobage, polissage et attaque par du nital (mélange acide nitrique/éthanol),
- le tracé du cycle d'hystérésis avec l'hystérésimètre.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux du fer "ex-carbonylé" non traité.

a- Analyse chimique élémentaire.

Les résultats obtenus par analyse chimique élémentaire nous montrent que les traitements thermiques sous hydrogène, dès 300 °C, ont eu pour effet

de diminuer nettement la teneur en carbone et azote (EQT4: N: 60 ± 5 ppm, C: 150 ± 10 ppm).

Ref.	σ_s (uem/g) H_c (Oe)	Résultats relevés par ATD/ATG	Paramètre de maille (Å)	Composition (ppm en masse)	Observation de la micro- structure
EQ	σ_s : 201,2 H_c : $50,0 \pm 2,2$	560°C: exo 750°C: endo 920°C: endo	2,871 $\pm 0,001$	O: 3400 ± 340 N: 11600 ± 1200 C: 10000 ± 1000	pelure d'oignon
EQT1	σ_s : 211,7 H_c : $58,0 \pm 2,6$	920°C: endo	2,868 $\pm 0,003$	O: 2170 ± 110 N: 30 ± 5 C: 40 ± 5	pas de pelure d'oignon
EQT2	σ_s : 209,6 H_c : $47,0 \pm 2,4$	920°C: endo	2,871 $\pm 0,001$	O: 2960 ± 150 N: 50 ± 5 C: 70 ± 5	pas de pelure d'oignon
EQT3	σ_s : 201,6 H_c : $71,0 \pm 2,3$	560°C: exo 920°C: endo	2,867 $\pm 0,006$	O: 2395 ± 120 N: 1750 ± 90 C: 7780 ± 390	pelure d'oignon
EQT4	σ_s : 210,3 H_c : $45 \pm 1,7$	920°C: endo	2,868 $\pm 0,005$	O: 2300 ± 120 N: 60 ± 5 C: 150 ± 10	mélange pelure et pas pelure
EQT5	σ_s : 209,6 H_c : $67,0 \pm 2,3$	920°C: endo	2,88 $\pm 0,01$	O: 2250 ± 110 N: 25 ± 5 C: 80 ± 5	pas de pelure d'oignon
EQT6	σ_s : 201,6 H_c : $57,0 \pm 2,3$	560°C: exo 750°C: endo 920°C: endo	2,872 $\pm 0,009$	O: 3540 ± 180 N: 8630 ± 430 C: 8840 ± 440	pelure d'oignon
EQT7	σ_s : 201,2 H_c : $55,0 \pm 2,2$	560°C: exo 750°C: endo 920°C: endo	2,872 $\pm 0,003$	O: 3310 ± 165 N: 8070 ± 400 C: 8795 ± 400	pelure d'oignon

Tableau 3.5: Propriétés du fer "ex-carbonyle" EQ après traitement thermique.

Plus la température est élevée, plus la teneur en oxygène est réduite mais elle reste toutefois relativement importante (EQT1: O: 2170 ± 110 ppm soit une diminution de seulement 36% par rapport à l'échantillon non traité: O: 3400 ppm).

La dénitruration et surtout la décarburation semblent moins faciles sous argon que sous hydrogène, même à 450°C . L'échantillon EQT3 présente encore des teneurs respectives d'azote et de carbone de l'ordre de 1750 et 7780 ppm.

b- Diffraction des rayons X.

Si l'on tient compte des erreurs relatives sur le paramètre de maille calculé, il n'y a apparemment pas d'expansion de la maille du fer α . Par conséquent, on peut exclure la présence d'une structure type martensite, réseau de fer α sursaturé en carbone ou azote. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de raies correspondant à une phase quadratique. L'examen des spectres réalisés sur les échantillons EQT6 et EQT5 (Fig. 3.10 et 3.11) montre que, dans le cas de l'échantillon traité à 300°C , les raies du fer s'affinent. Ce phénomène peut être attribué à une relaxation des contraintes au sein du réseau et à l'augmentation de la taille des cristallites.

Deux hypothèses ont été retenues par Taylor [38] pour expliquer l'élargissement des raies de diffraction X.

1) La taille des cristallites diffractants serait très petite. Dans ce cas, la largeur de raie β est donnée par la formule de Scherrer:

$$\beta = \frac{K \lambda}{\varepsilon \cos \theta} , \quad (3.1)$$

où K est la constante de Scherrer ($K \approx 1$),

λ est la longueur d'onde; ici, ($\lambda K\alpha \text{ Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$),

ε est la dimension du cristal mesurée dans une direction perpendiculaire aux plans réfléchissants.

La représentation graphique de la fonction $\beta = f(1/\cos \theta)$ doit alors être une droite passant par l'origine.

2) Des contraintes seraient réparties de manière aléatoire dans le réseau. Dans ce cas, la formule de Megaw et Stokes [41] relie la largeur de raie β à la moyenne quadratique des contraintes T (en dynes/cm²):

$$T = \left(\frac{E_{hkl} \beta}{4} \right) \cot \theta , \quad (3.2)$$

où E_{hkl} est le module d'élasticité dans la direction hkl.

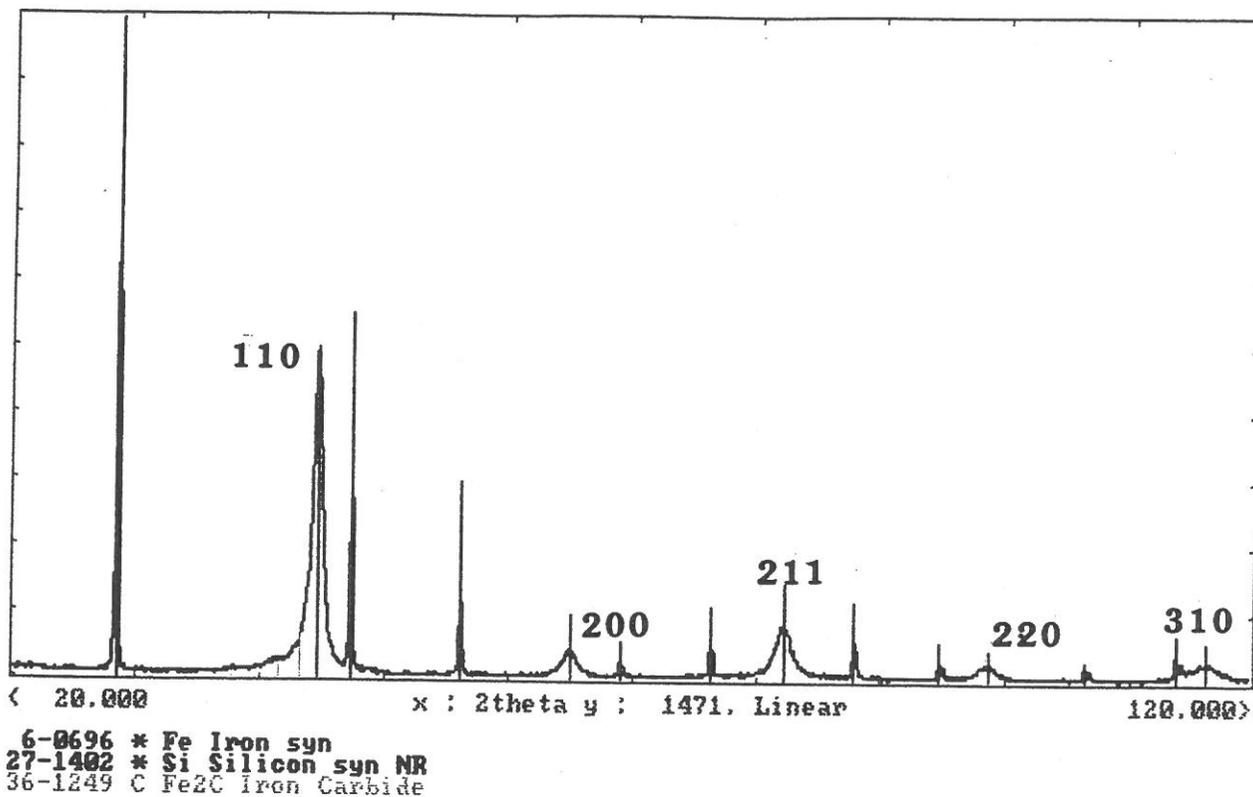


Figure 3.10: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon EQT6 traité à 150 °C.

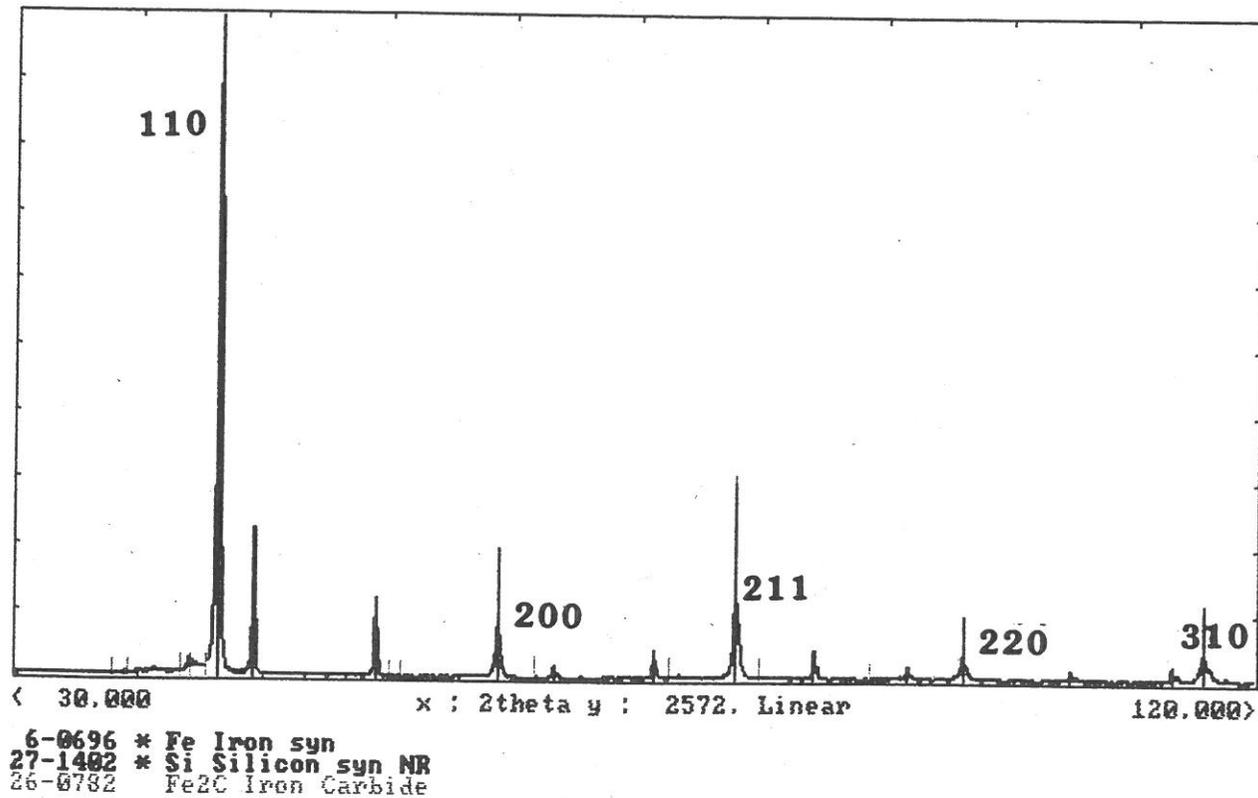


Figure 3.11: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon EQT5 traité à 300 °C.

La représentation graphique de $E\beta/4$ en fonction de $\text{tg}\theta$ doit être une droite passant par l'origine.

Il n'est toutefois pas exclu que l'élargissement des raies puisse s'expliquer par la combinaison des deux phénomènes ci-dessus:

$$\beta = \left(\frac{K \lambda}{\varepsilon}\right) \frac{1}{\cos\theta} + \left(\frac{4T}{E}\right) \text{tg}\theta$$

ou encore: $\beta \cos\theta = \frac{K \lambda}{\varepsilon} + \frac{4T}{E} \sin\theta$ (3.3)

Dans ce cas, la représentation graphique de la fonction $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$ doit donner une droite dont l'ordonnée à l'origine nous donne accès à la taille des cristallites et la pente à la valeur des microcontraintes moyennes. La figure 3.12 nous montre la représentation graphique obtenue dans le cas des échantillons notés EQNT, EQT6, EQT5 et EQT1. Dans le cas de EQNT et EQT6, les points sont relativement dispersés mais on peut cependant constater, à partir de 300°C (échantillon EQT5), l'existence d'une relaxation de contraintes (diminution de la pente) ainsi qu'une nette augmentation de la taille des cristallites et ce, malgré la température modérée du traitement thermique. Le tableau 3.6 montre une évaluation grossière de la taille des cristallites et des contraintes déduites de ces courbes. Pour le calcul des contraintes, on utilise les calculs de Taylor [38] qui détermine les modules d'élasticité E_{hkl} à partir de l'équation suivante:

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2 \left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2} s_{44} \right] H, \quad (3.4)$$

avec $s_{11} = 7,57 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$,

$s_{12} = -2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$,

$s_{44} = 8,62 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{dyne}$,

et $H = \frac{(h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2)}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$.

c'est-à-dire:

$E_{110} = E_{211} = E_{220} = 2,2 \cdot 10^{12} \text{ dyne} / \text{cm}^2$,

$E_{200} = 1,3 \cdot 10^{12} \text{ dyne} / \text{cm}^2$,

et $E_{310} = 1,54 \cdot 10^{12} \text{ dyne} / \text{cm}^2$.

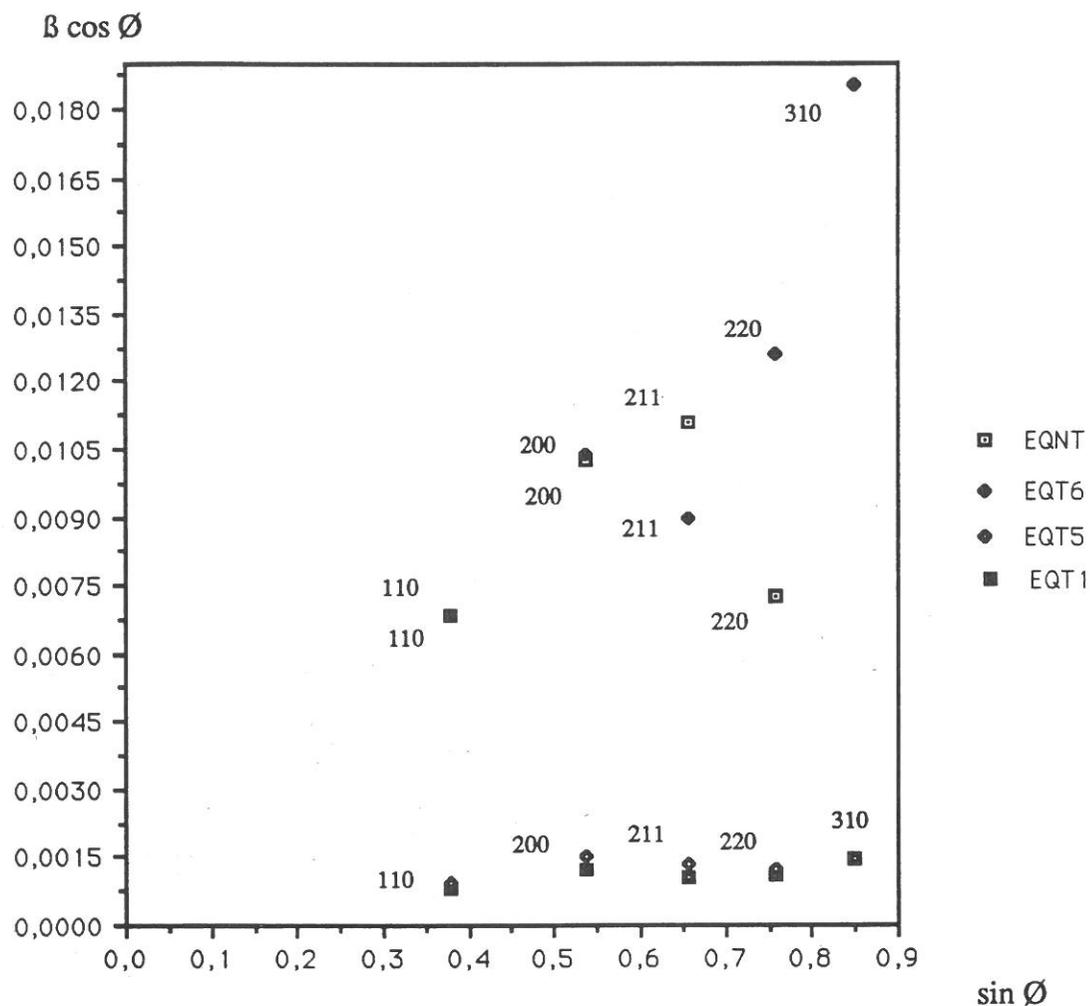


Figure 3.12: Etude de l'élargissement des raies des spectres de diffraction X sur la base de l'hypothèse de l'influence de la taille des grains et de microcontraintes.

Référence échantillon	Taille des cristallites (Å)	Contraintes (MPa)
EQNT	252	3,7
EQT6	294	3,7
EQT5	2207	1,1
EQT1	2942	0,6

Tableau 3.6: Evolution de la taille des cristallites et des contraintes en fonction du traitement thermique appliqué.

Ces résultats sont en partie en accord avec les travaux de Taylor qui détermine une taille de cristallites de l'ordre de 200 Å mais il évalue l'ordre de grandeur des contraintes à environ 2 MPa dans le cas de la poudre de fer "ex-carbonyle" de type E commercialisée par GAF (voir Tableau 3.1).

c- Etude par ATD/ATG.

Les figures 3.13 (a) à 3.13 (e) permettent de comparer les courbes obtenues par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique, réalisée sous argon, sur les échantillons notés EQT7, EQT5, EQT2 et EQT3, avec celles obtenues dans la cas de l'échantillon non traité. Il est possible de tirer de cette étude les conclusions suivantes:

L'azote pourrait se trouver sous forme de nitrure $Fe_4N-\gamma'$ car, par analyse thermogravimétrique réalisée sur les échantillons référencés EQNT, EQT7 et EQT3 une perte de masse de 1,6% a lieu jusque 500°C. Ce phénomène, analogue à celui observé dans le cas d'un échantillon de $Fe_4N-\gamma'$ élaboré au laboratoire (Fig. 3.13 (f)), correspondrait alors à une dénitruration. Cependant, on ne peut pas exclure totalement la présence d'une faible proportion d'atomes d'azote en solution dans le réseau du fer- α (nitroferrite).

Par analyse thermique différentielle, on détecte la présence du carbure Fe_3C (cémentite) grâce au pic exothermique à 560°C présent pour les échantillons EQNT, EQT7 et EQT3. Ce pic correspond à la décomposition ou graphitisation de la cémentite qui peut se produire à partir de 500°C [31] suivant la réaction faiblement exothermique:



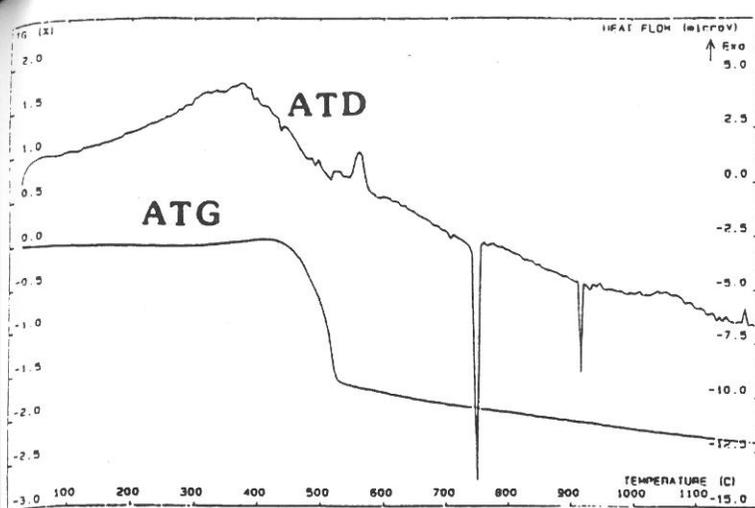
Ce phénomène n'est pas observé dans le cas des échantillons traités à une température supérieure à 300 °C (EQT5, EQT2) car la cémentite a été réduite en fer lors du recuit sous hydrogène.

Dans le cas des échantillons EQNT et EQT7, la décomposition de la cémentite est partielle car on observe un pic endothermique pour une température de 750°C qui correspond à la transition:

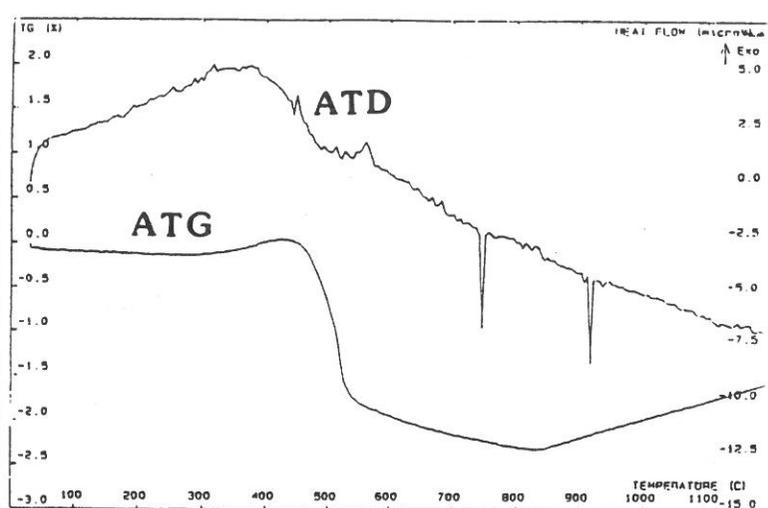


Le diagramme fer/carbone (Fig. 3.14) montre que cette transition peut se produire à 738°C lorsque la teneur en carbone est supérieure à 0,85% en masse.

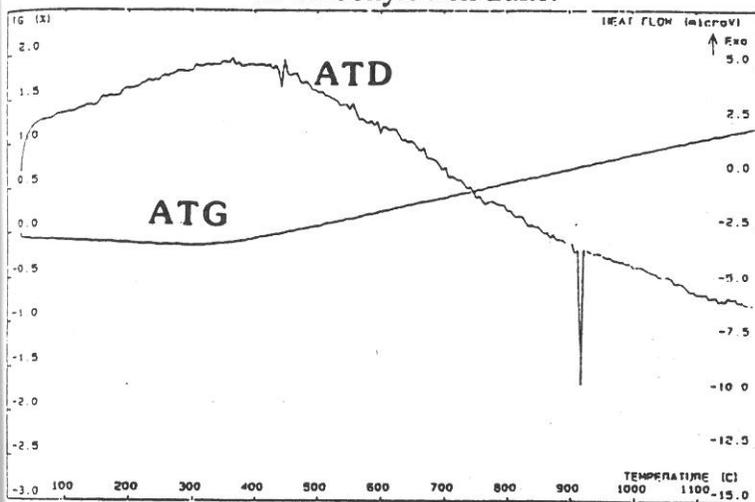
Enfin, dans le cas de chaque échantillon, on distingue un pic endothermique à 920°C qui traduit la transformation de phase du fer α en fer γ .



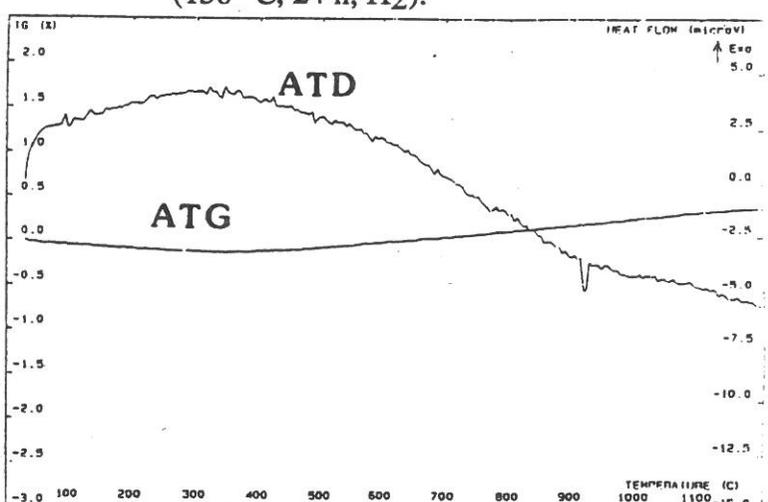
(a): Echantillon de fer
ex-carbonyle non traité.



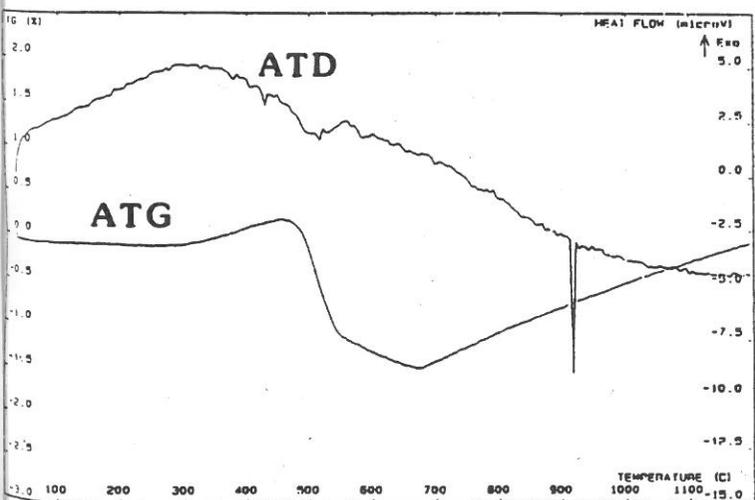
(b): Echantillon EQT7
(150 °C, 24 h, H₂).



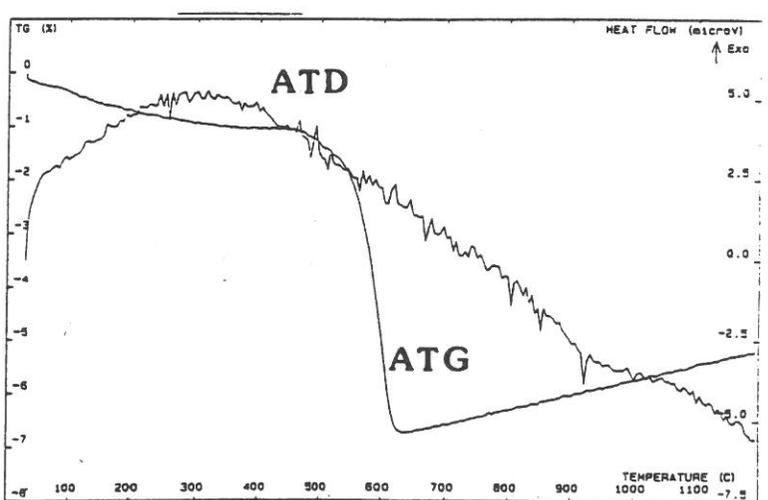
(c): Echantillon EQT5
(300 °C, 24h, H₂).



(d): Echantillon EQT2
(450 °C, 24 h, H₂).



(e): Echantillon EQT3
(450 °C, 3 h, argon).



(f): Echantillon de
plaquettes de Fe₄N.

Figure 3.13: Courbes ATD/ ATG de différents échantillons.

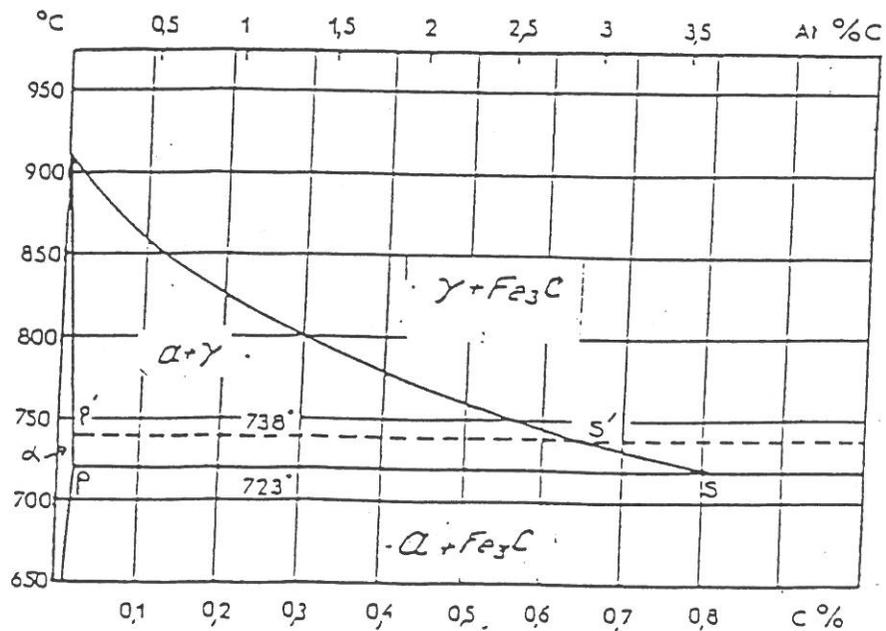


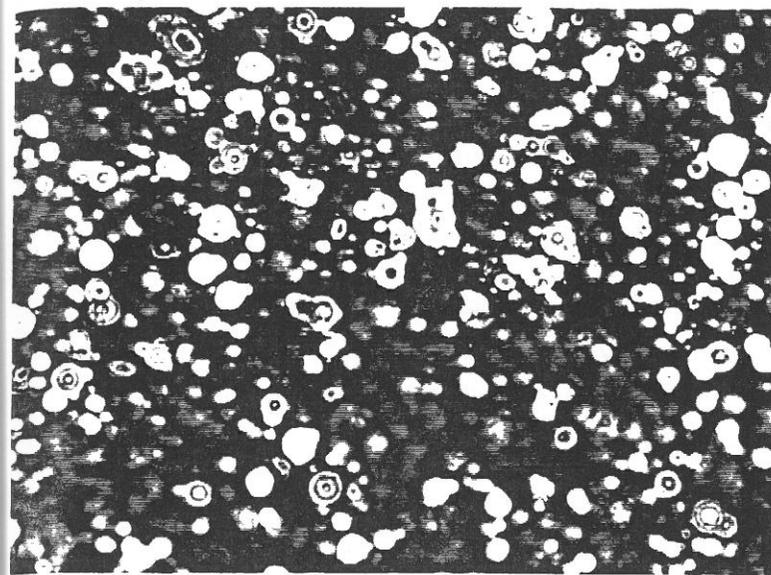
Figure 3.14: Diagramme fer/carbone [31].

d- Etude par microscopie optique.

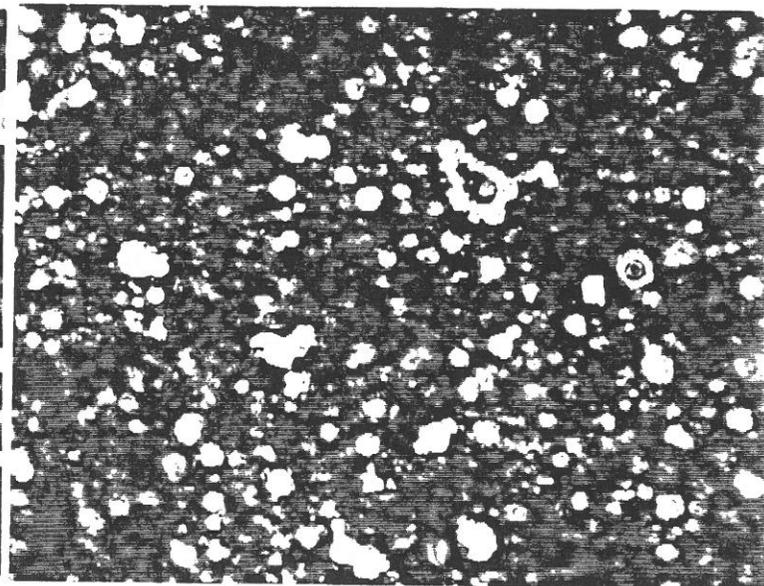
Les clichés par microscopie optique (Fig. 3.15 (a) à (d)) ont été réalisés sur les échantillons EQT6, EQT4, EQT3 et EQT1 après attaque chimique par un mélange acide nitrique/éthanol (nital). Ils montrent que, à partir de 300 °C, la morphologie de type pelure d'oignon commence à disparaître pour devenir totalement absente dans le cas de l'échantillon EQT1. Quant à l'échantillon EQT3, traité sous argon, la structure en pelure d'oignon reste prédominante.

e- Etude des propriétés magnétiques.

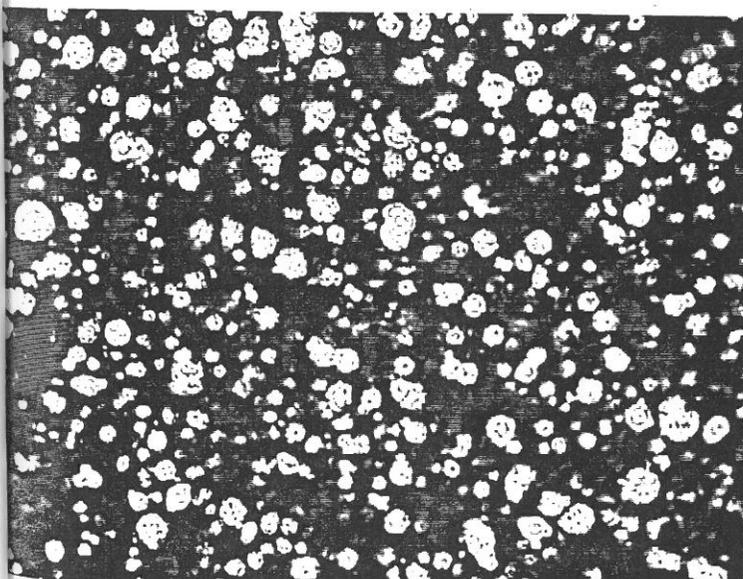
D'après le tableau 3.5, l'aimantation à saturation des échantillons augmente avec la température du traitement thermique appliqué (EQNT: 201,2 uem/g, EQT1 traité à 450 °C: 211,7 uem/g). Cette variation est reliée directement à la réduction du taux d'impuretés puisqu'elle est due à une augmentation de la densité de matière magnétique. Le champ coercitif ne semble pas subir de variation significative excepté dans le cas de EQT3 traité sous argon pour lequel $H_C = 71,0 \pm 2,3$ Oe (EQNT: $50,0 \pm 2,2$ Oe).



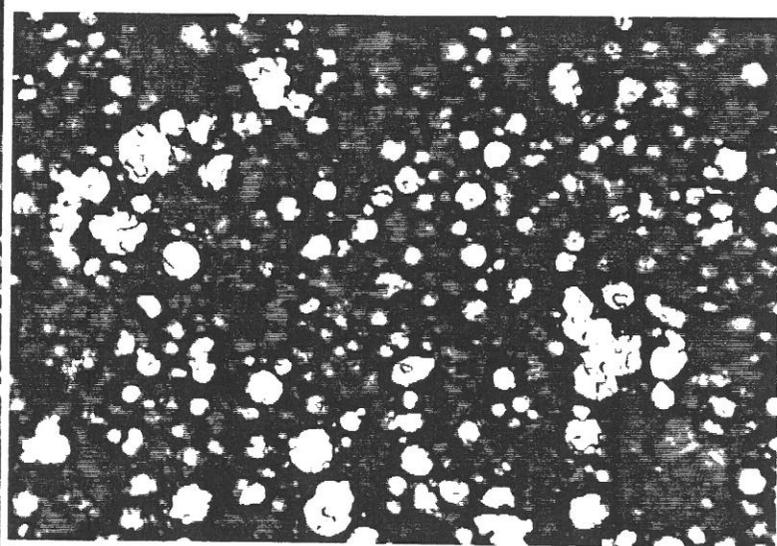
(a): Echantillon EQT6
(150 °C, 3 h, H₂). x 1000



(b): Echantillon EQT4
(300 °C, 3 h, H₂). x 1000



(c): Echantillon EQT3
(450 °C, 3 h, argon). x 1000



(d): Echantillon EQT1
(450 °C, 3 h, H₂). x1000

Figure 3.15: Clichés par microscopie optique de poudres de fer "ex-carbonyle" de type EQ après traitement thermique sous hydrogène ou sous argon.

III.1.3.3- Discussion des résultats.

Il apparaît donc que les particules de fer "ex-carbonyle" EQ sont constituées par des cristallites fortement contraints de l'ordre de la centaine d'Angströms. Une grande partie des atomes de carbone détectés par analyse chimique semble se trouver sous la forme de carbure hexagonal métastable Fe_2C - ϵ comme le montre l'analyse radiocristallographique. Il a été montré [42] que, au cours de la carburation de films de fer α , il se forme tout d'abord le carbure Fe_2C hexagonal puis un autre type de carbure plus complexe pour une température de l'ordre de 380 à 400 °C et enfin la cémentite Fe_3C pouvant précipiter à partir de 550 °C. Un mécanisme de transformation par de faibles déplacements atomiques permet le passage [31]:



Le carbure Fe_3C détecté sur le cliché de diffraction électronique proviendrait alors de la transformation du carbure instable Fe_2C - ϵ sous l'action de la chaleur provoquée par le faisceau électronique du microscope.

Nous n'avons aucune information précise de la forme sous laquelle se trouve l'azote contenu dans les particules. L'hypothèse qu'il se trouve en grande partie sous forme de précipités de nitrure, sans doute Fe_4N - γ (plus soluble dans le fer que l'azote à l'état atomique) et à l'état si dispersé qu'il nous a été impossible de les détecter semble probable sans exclure entièrement la formation de carbonitrures de fer. Ceux-ci pourraient se former par l'action du monoxyde de carbone sur des nitrures de fer ou de l'ammoniac sur des carbures de fer, toutes ces conditions étant réunies lors du processus de synthèse.

Il n'a pas été possible de localiser ces différences de composition à l'intérieur d'une particule et d'expliquer la nature exacte de la structure en "pelure d'oignon".

III.2- PARTIE CLASSIFIEE.

III.3- Etude d'une autre charge: le permalloy Ni₈₀Fe₂₀.

III.3.1- Quels avantages un tel alliage peut-il apporter ?

Les alliages magnétiques à base de nickel et de fer du type Ni₈₀Fe₂₀ appelés "permalloy" permettent d'atteindre des perméabilités statiques très élevées, parmi les plus grandes connues comme on peut le constater d'après le tableau 3.9. Ils sont donc intéressants si on admet l'hypothèse selon laquelle, pour posséder une perméabilité dynamique élevée, un matériau doit présenter une perméabilité statique importante.

Name	Composition ¹	Heat Treatment ² (°C)	Initial Permeability	Maximum Permeability
Mild steel.....	0.2 C	950	120	2 000
Iron.....	0.2 (impurity)	950	150	5 000
Purified Iron.....	0.05 (impurity)	1480 (H ₂), 880	10 000	200 000
Silicon-iron.....	4 Si	300	500 ⁴	7 000
Grain-oriented Fe-Si..	3 Si	300	1 500 ⁴	40 000
Thermoperm.....	30 Ni	1000		
45 Permalloy.....	45 Ni	1050	2 500	25 000
Hipernik.....	50 Ni	1200 (H ₂)	4 000	70 000
Permenorm 5000Z....	50 Ni	(CR) ⁴	500	40 000
Monimax.....	3 Mo, 47 Ni	1125 (H ₂)	2 000	35 000
Sinimax.....	3 Si, 43 Ni	1125 (H ₂)	3 000	35 000
Radio Metal.....	5 Cu, 45 Ni	1050	2 000	20 000
Megaperm 6510.....	65 Ni, 10 Mn		4 800	25 000
68 Permalloy.....	68 Ni	1000 (F)	1 200	250 000
78 Permalloy.....	78.5 Ni	1050, 600Q	3 000	100 000
4-79 Permalloy.....	4 Mo, 79 Ni	1100 (C)	20 000	100 000
Supermalloy.....	5 Mo, 79 Ni	1300 (H ₂ , C)	100 000	1 000 000
Mumetal.....	5 Cu, 2 Cr, 77 Ni	1175 (H ₂)	20 000	100 000
1040 Alloy.....	3 Mo, 14 Cu, 72 Ni	1100 (H ₂)	40 000	100 000
Permendur.....	50 Co	300	800	5 000
Vanadium Permendur.	1.8 V, 49 Co	300	800	4 500
Hiperco.....	0.5 Cr, 35 Co	850	650	10 000
45-25 Perminvar.....	25 Co, 45 Ni	1000, 400	400	2 000
7-70 Perminvar.....	7 Co, 70 Ni	1000, 425	850	4 000
Thermalloy.....	67 Ni, 30 Cu, 2 Fe			
Alperm.....	16 Al	600 Q	3 000	55 000
Cobalt.....	99 Co	1000	70	250
Nickel.....	99 Ni	1000	110	600
Sendust.....	5 Al, 10 Si	Cast	30 000	120 000
50 Isoperm.....	50 Ni	1100, CR	90	100
36 Isoperm.....	9 Cu, 36 Ni		60	65
Ferroxcube 3.....	Mn-Zn-Ferrite	1100-1200	1 000	1 500
Ferroxcube 4.....	Ni-Zn-Ferrite	1100-1200	100	
Heuster Alloy.....	10 Al, 15 Mn, 75 Cu	600Q, 200		100-1000
2-81 Permalloy (powder).....	2 Mo, 81 Ni	Pressed; 650	125	130
Pressed carbonyl iron powder.....	40% air and filler	Pressed	20	

Tableau 3.9: Perméabilités initiale et maximale de quelques matériaux (d'après [44]).

La perméabilité statique initiale μ_i est liée à deux phénomènes physiques:

- des petits déplacements réversibles de parois autour de leur position

d'équilibre. (μ_i est alors proportionnel à $\frac{M_s^2}{\lambda \sigma}$ où M_s est l'aimantation à saturation du matériau, λ la constante de magnétostriction et σ représente les contraintes au sein du matériau),

- la rotation des moments magnétiques dans les domaines pour lesquels l'aimantation se trouve à peu près perpendiculaire au champ appliqué.

(μ_i est alors proportionnel à $\frac{M_s^2}{K}$ où K est la constante d'anisotropie).

Si M_s est élevé, K minimal et λ minimal, on obtient une perméabilité statique élevée. C'est le cas pour les alliages de composition voisine de $Ni_{80}Fe_{20}$ pour lesquels ces trois facteurs ont respectivement pour valeurs:

$$4\pi M_s \geq 8000 \text{ Gauss}$$

$$|K| < 10^3 \text{ erg/cm}^3$$

$$\text{et } \lambda \approx 0$$

Remarque: la constante d'anisotropie K est liée à la structure de l'alliage. La figure 3.20 représente le diagramme Ni/Fe.

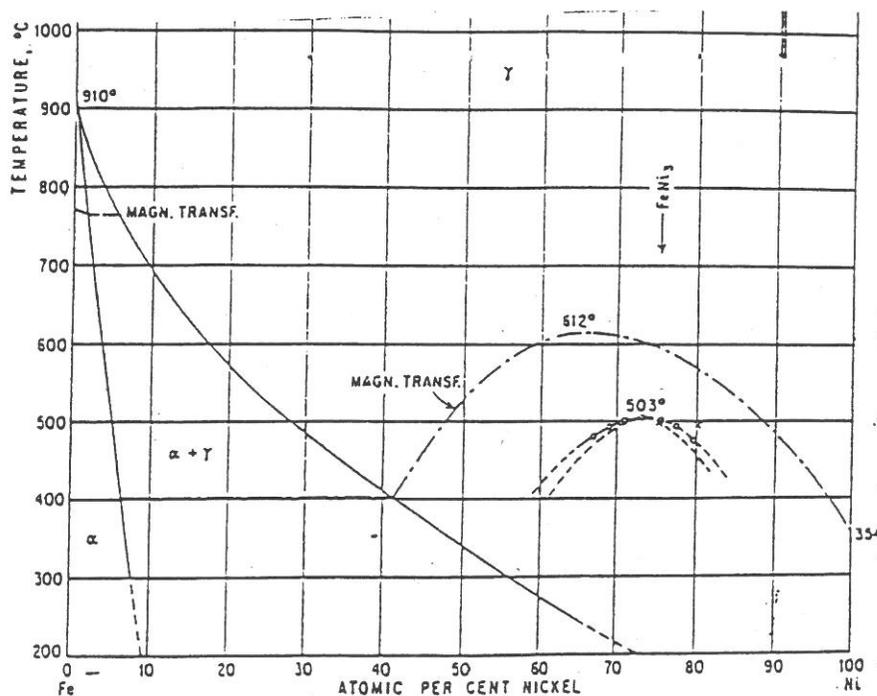


Figure 3.20: Diagramme d'équilibre Ni/Fe (d'après [45]).

On constate qu'il existe un composé ordonné Ni_3Fe (température d'ordre $503^\circ C$) dont il faudra empêcher la formation pour minimiser l'anisotropie magnétocristalline. Pour cela, on peut procéder de deux manières différentes.

- Dans le cas de l'alliage binaire, par traitement thermique effectué en trois étapes successives soit un traitement à haute température (par exemple $900^\circ C$) suivi d'un refroidissement lent jusque $600^\circ C$ puis d'une trempe très rapide. C'est la vitesse de refroidissement de la dernière étape qui est le paramètre essentiel, d'autant plus que la composition stoechiométrique de l'alliage se rapproche de Ni_3Fe . La figure 3.21, représentant la perméabilité initiale en fonction de la teneur en nickel, montre qu'on gagne un facteur 5 sur μ_i grâce à un tel traitement thermique dans le cas d'une composition voisine de $Ni_{80}Fe_{20}$.

- Par addition d'éléments ralentisseurs de la cinétique de mise en ordre tels que Mo, Cu, Cr ou V qui ont un effet sur l'ordre à longue distance en permettant d'obtenir une anisotropie nulle avec une vitesse de refroidissement beaucoup plus faible donc plus accessible expérimentalement. On peut constater ce phénomène sur la figure 3.22 où l'addition d'éléments tels que Mo et Cu permettent de passer de $10^4^\circ C/h$ à une vitesse inférieure à $10^2^\circ C/h$. Ces éléments non magnétiques doivent être introduits en faible proportion pour ne pas diminuer ni l'aimantation à saturation, ni la température de Curie de l'alliage.

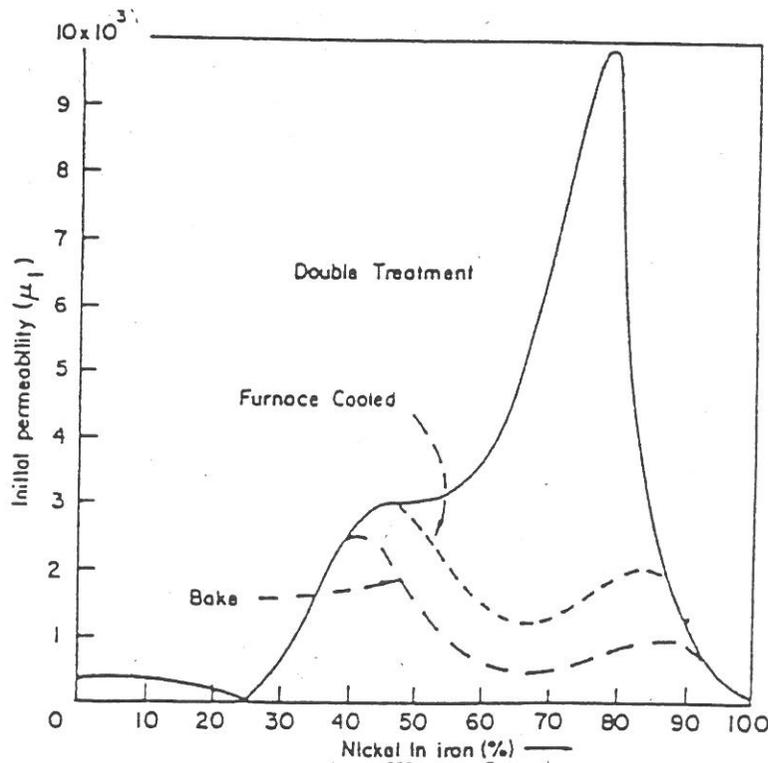


Figure 3.21: Perméabilité initiale des alliages fer-nickel en fonction du traitement thermique appliqué (d'après [46]).

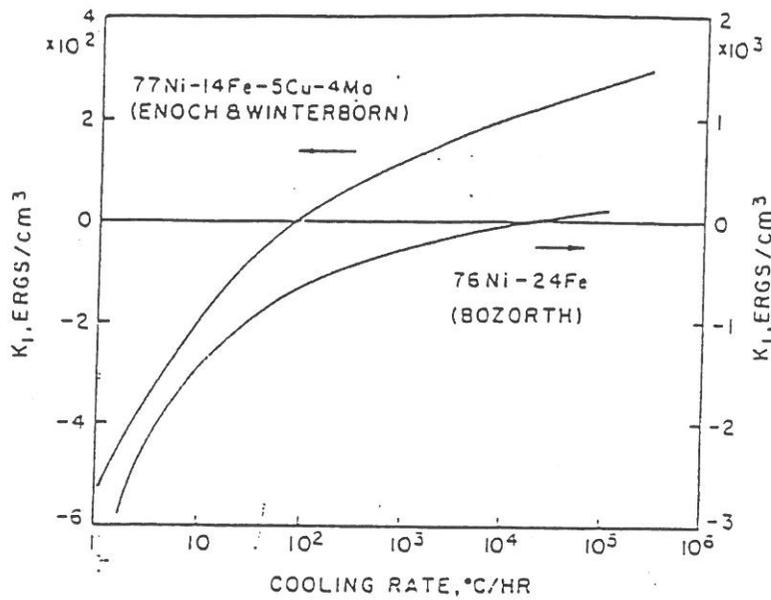


Figure 3.22: Vitesse de refroidissement à appliquer en fonction de la composition de l'alliage (d'après [47]).

III.3.2- Description de la charge étudiée.

La charge que nous avons étudiée est un alliage binaire Ni₈₀Fe₂₀ commercialisé par PLASMA TECHNIK, élaboré par atomisation (la gamme exacte d'élaboration ne nous a pas été communiquée). La composition déterminée à la microsonde électronique est en accord avec la valeur annoncée par le fabricant (Tableau 3.10):

	Ni % en masse	Fe % en masse
Composition théorique	80	20
Composition expérimentale	80,4 ± 0,6	19,6 ± 0,2

Tableau 3.10: Composition de la poudre de "permalloy" étudiée.

Par diffraction des rayons X (Fig. 3.23), réalisée en présence de silicium comme étalon interne, on met en évidence une composition proche de Ni₃Fe. Les conditions d'élaboration de la poudre de permalloy (trempe ou refroidissement lent) ont une influence sur la valeur du paramètre de maille [42]. La valeur calculée, voisine de: $a = 3,5493 \text{ \AA}$, semble indiquer que l'alliage, a plutôt subi une trempe qu'un refroidissement lent donc un traitement favorable à l'obtention d'une perméabilité statique élevée.

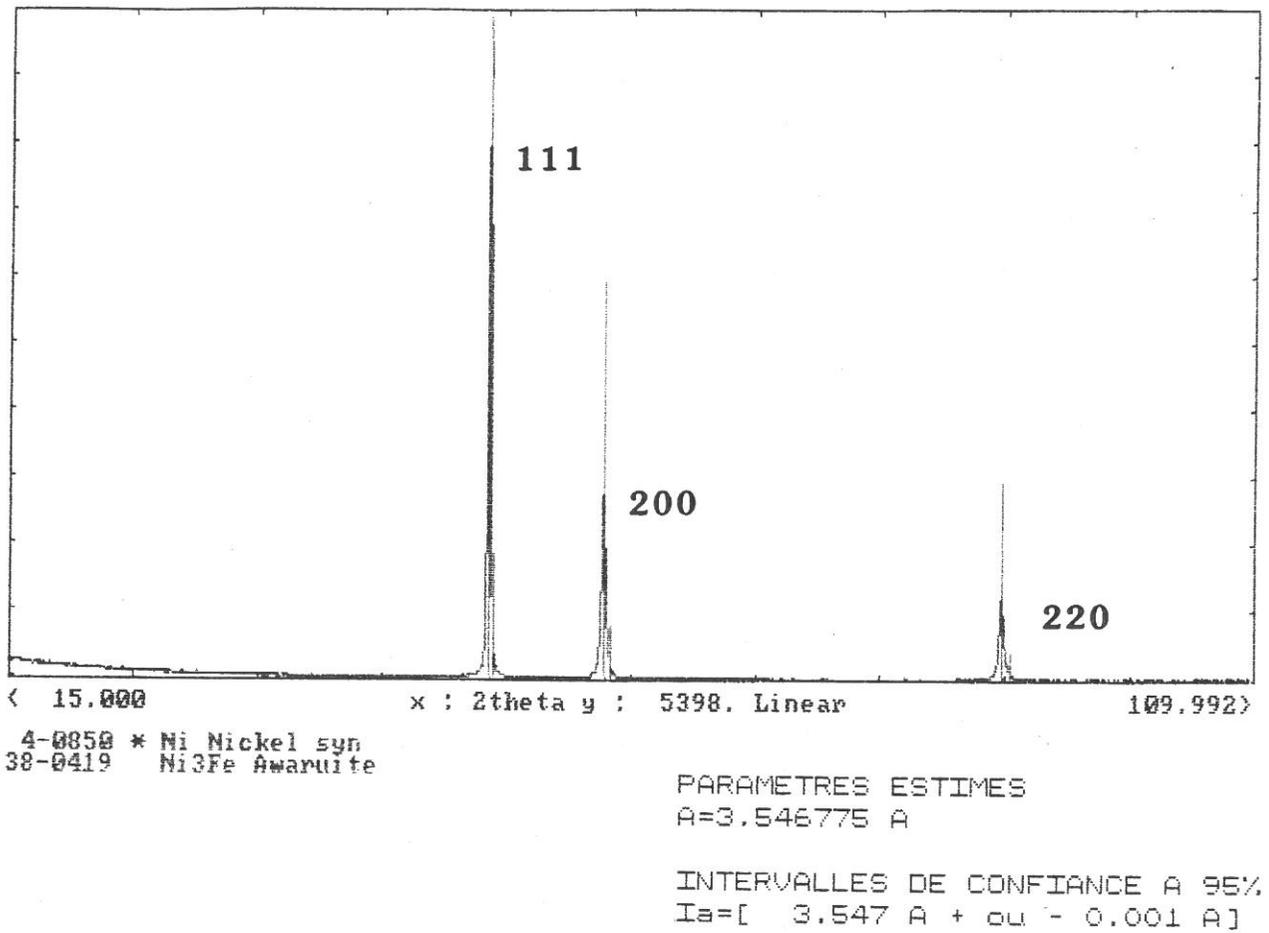


Figure 3.23: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ni₈₀Fe₂₀.

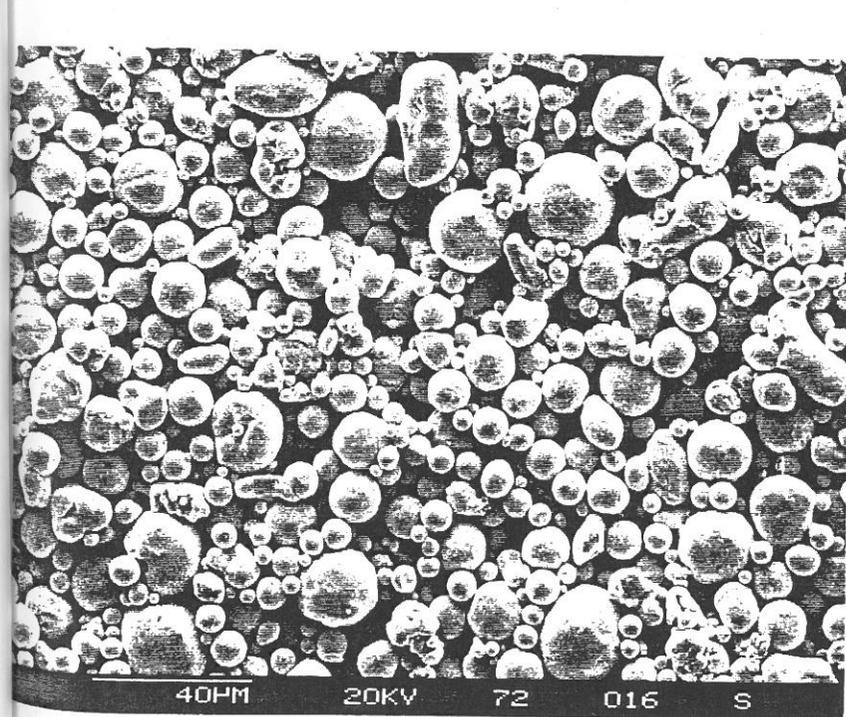


Figure 3.24: Cliché de MEB des particules de Ni₈₀Fe₂₀.

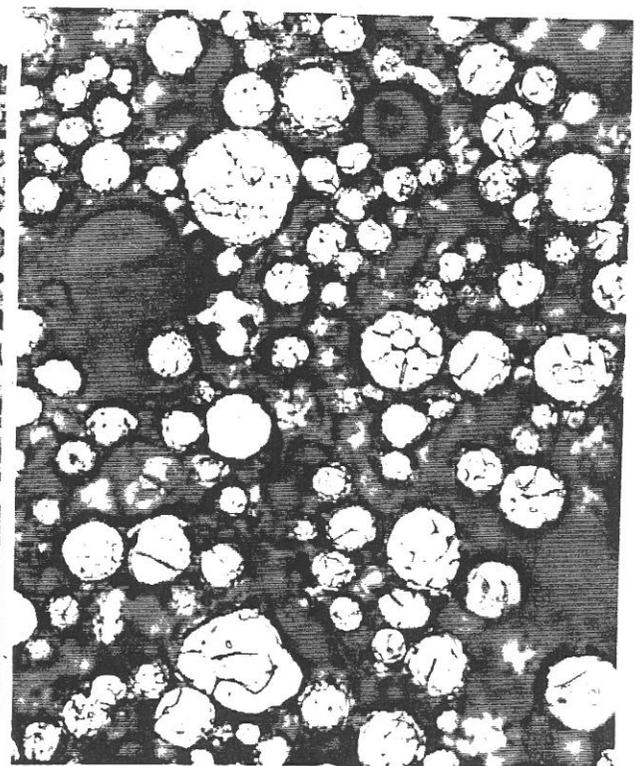


Figure 3.25: Cliché de microscopie optique des particules de Ni₈₀Fe₂₀ après attaque chimique.

Le cliché de microscopie électronique à balayage (Fig. 3.24) réalisé sur la poudre initiale révèle des grains de taille assez dispersée avec des diamètres pouvant dépasser 30 μm comme le confirme la granulométrie laser (Fig. 3.26). Leur forme est relativement sphérique pour les plus fins ($\phi < 10 \mu\text{m}$) mais de plus en plus irrégulière lorsque la taille croît.

L'observation de la microstructure par microscopie optique après enrobage dans une résine et attaque chimique de la poudre par un mélange type nital révèle non plus une structure en pelure d'oignon comme dans le cas du fer "ex-carbonyle" mais un assemblage de grains dont la taille peut atteindre 5 μm pour les plus grosses particules (Fig. 3.25).

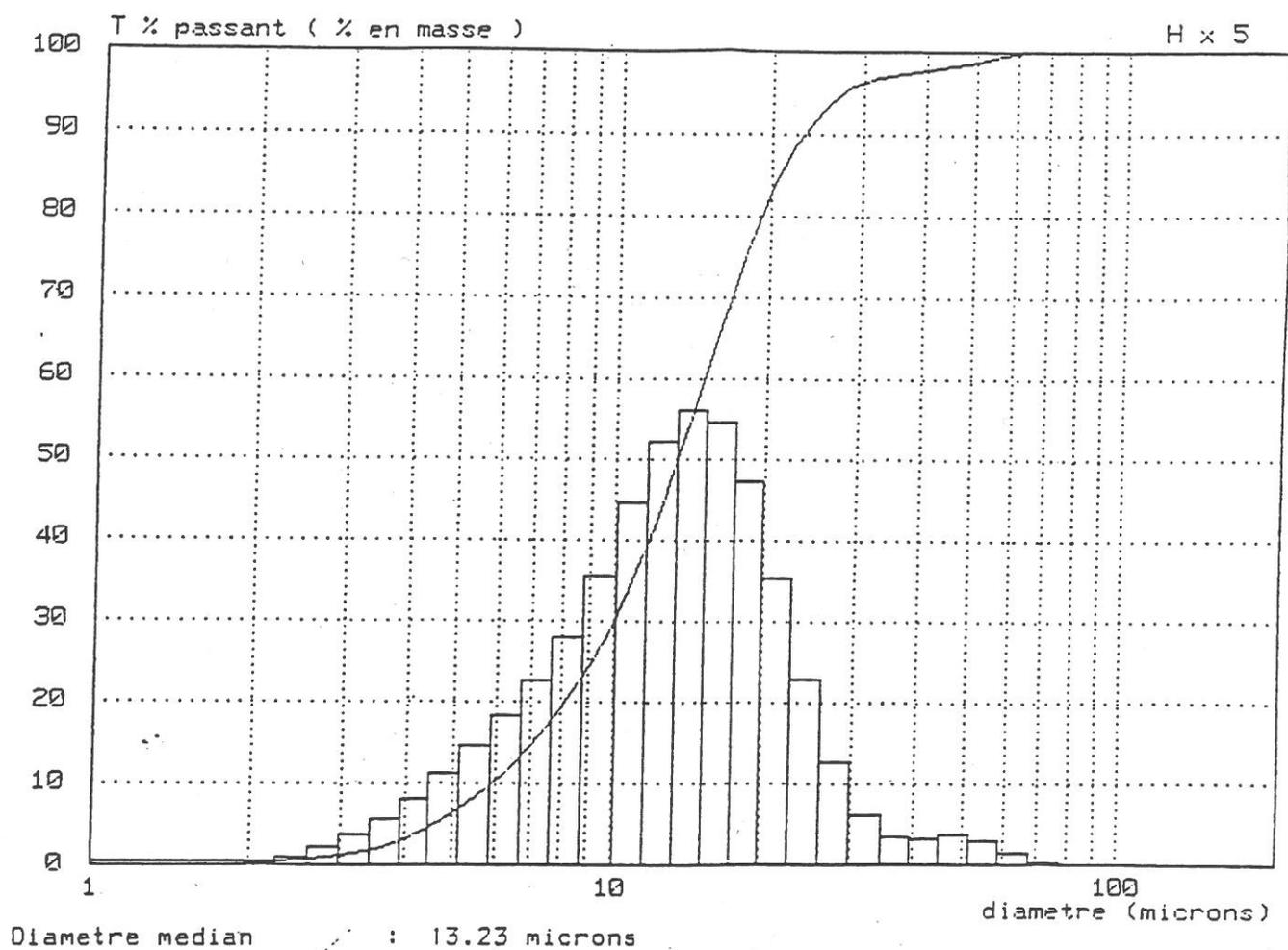


Figure 3.26: Distribution en taille des particules de Ni₈₀Fe₂₀ par granulométrie laser.

* Propriétés magnétiques.

Le cycle d'hystérésis (Fig. 3.27) donne un champ coercitif de $40,0 \pm 3,9$ Oe et une aimantation à saturation de $96,7$ uem/g proche de la valeur théorique ($96,2$ uem/g).

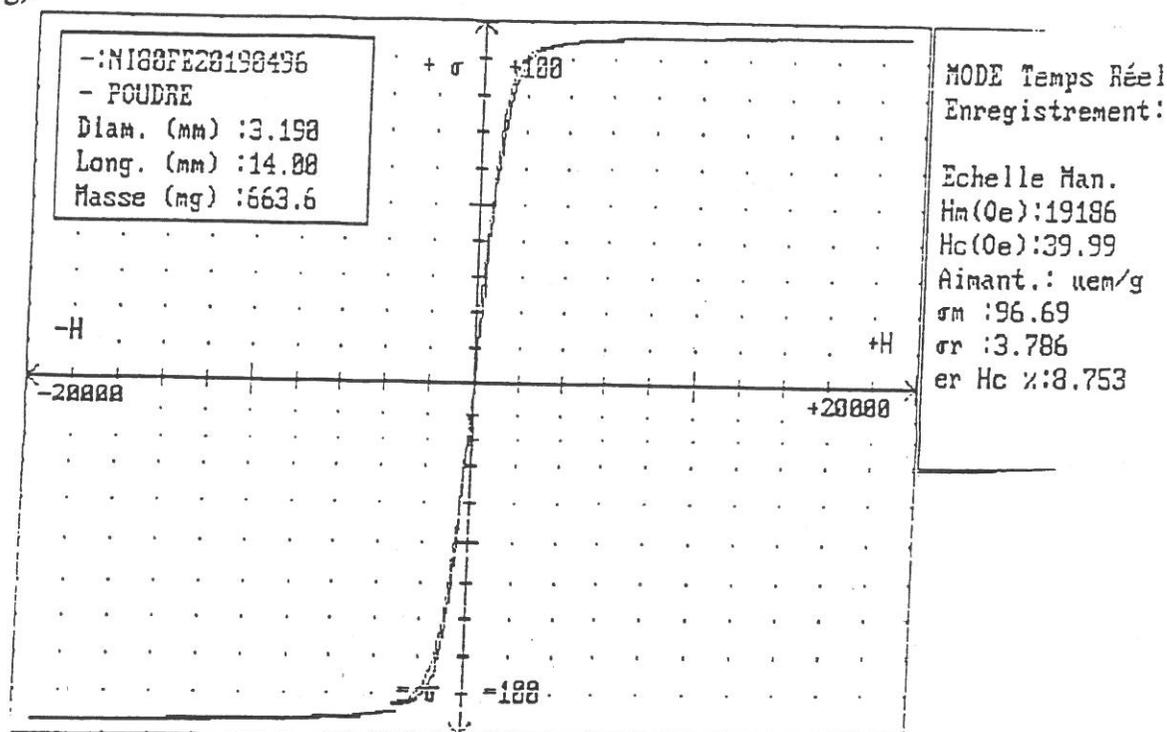


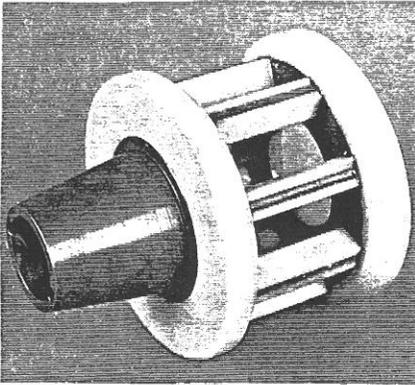
Figure 3.27: Cycle d'hystérésis obtenu pour les particules de Ni₈₀Fe₂₀.

III.3.3- Sélection de la granulométrie.

Comme le profil granulométrique de la poudre initiale était relativement large et comme nous voulions comparer les performances radioélectriques de cette charge avec celles du fer "ex-carbonyle" EQ pour une taille de particule équivalente, nous avons procédé à un tri granulométrique de la poudre. Cette séparation est menée à l'aide d'un sélecteur Alpine (Fig. 3.28) d'après le principe suivant :

La poudre est acheminée par une vis sans fin vers le centre d'une turbine en céramique pouvant tourner jusqu'à $15\ 000$ tr/min. Une aspiration par air permet d'aspirer les particules les plus fines vers le conteneur II tandis que les grosses tombent directement dans le récipient I. Le débit de la poudre, le débit d'air d'aspiration et la vitesse de la turbine sont les principaux paramètres permettant de régler la limite de séparation des tailles.

Un premier tri est réalisé en utilisant une vitesse de rotation de la turbine à $10\ 000$ tr/min et a permis d'obtenir un profil granulométrique similaire et même plus étroit que celui des particules de fer "ex-carbonyle" EQ (comparaison Fig. 3.29). Sur 44 kg de poudre de départ, nous n'avons pu obtenir que 800 g avec cette distribution.



turbine en céramique
vitesse de rotation: 15 000 tr/mn

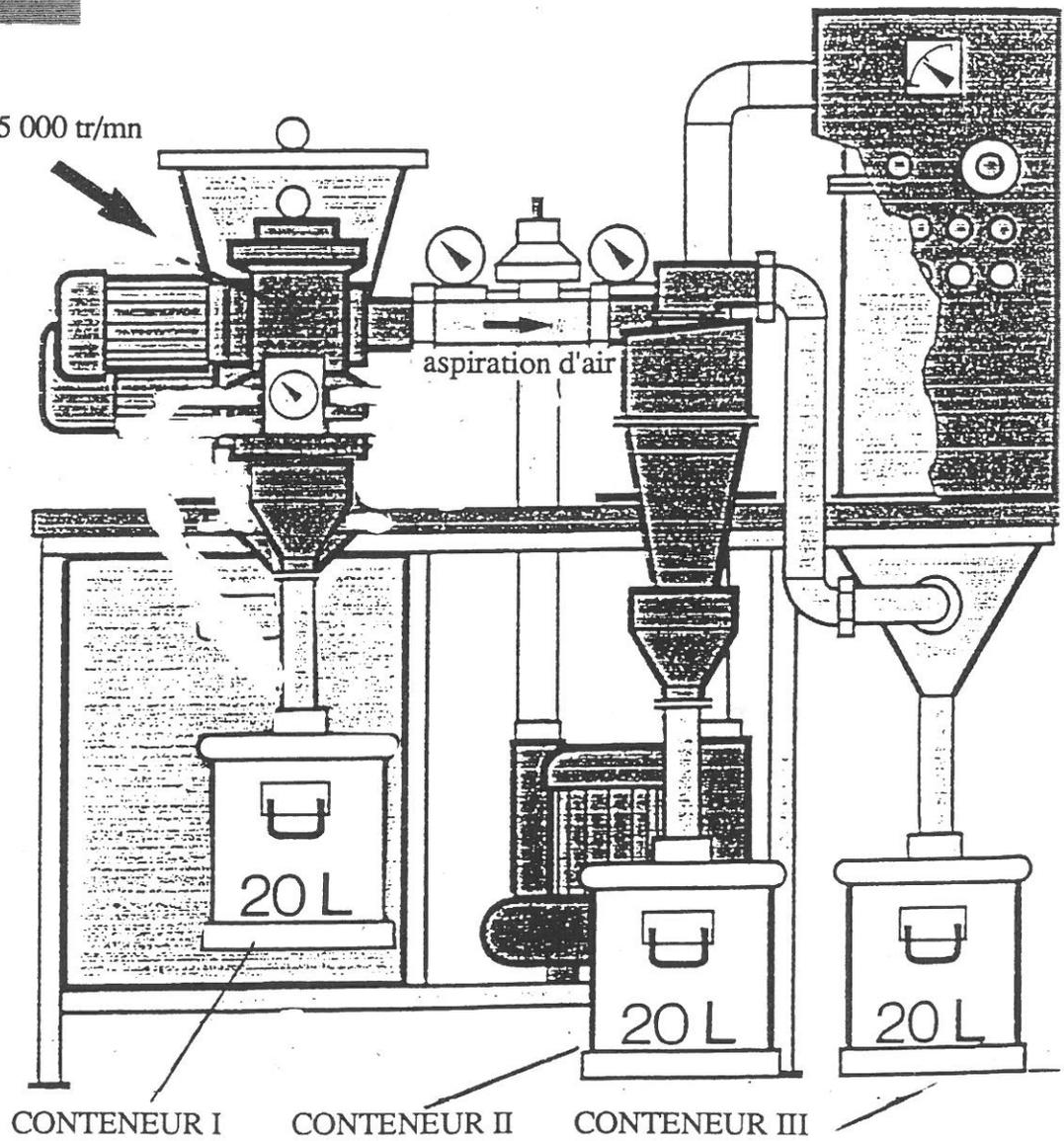


Figure 3.28: Schéma du sélecteur Alpine.

Un deuxième passage dans le sélecteur a permis de séparer la poudre issue du premier tri dans deux gammes de granulométrie l'une centrée sur 8,9 μm et l'autre sur 16,8 μm comme le montrent les mesures de granulométrie laser (Fig. 3.30 et 3.31).

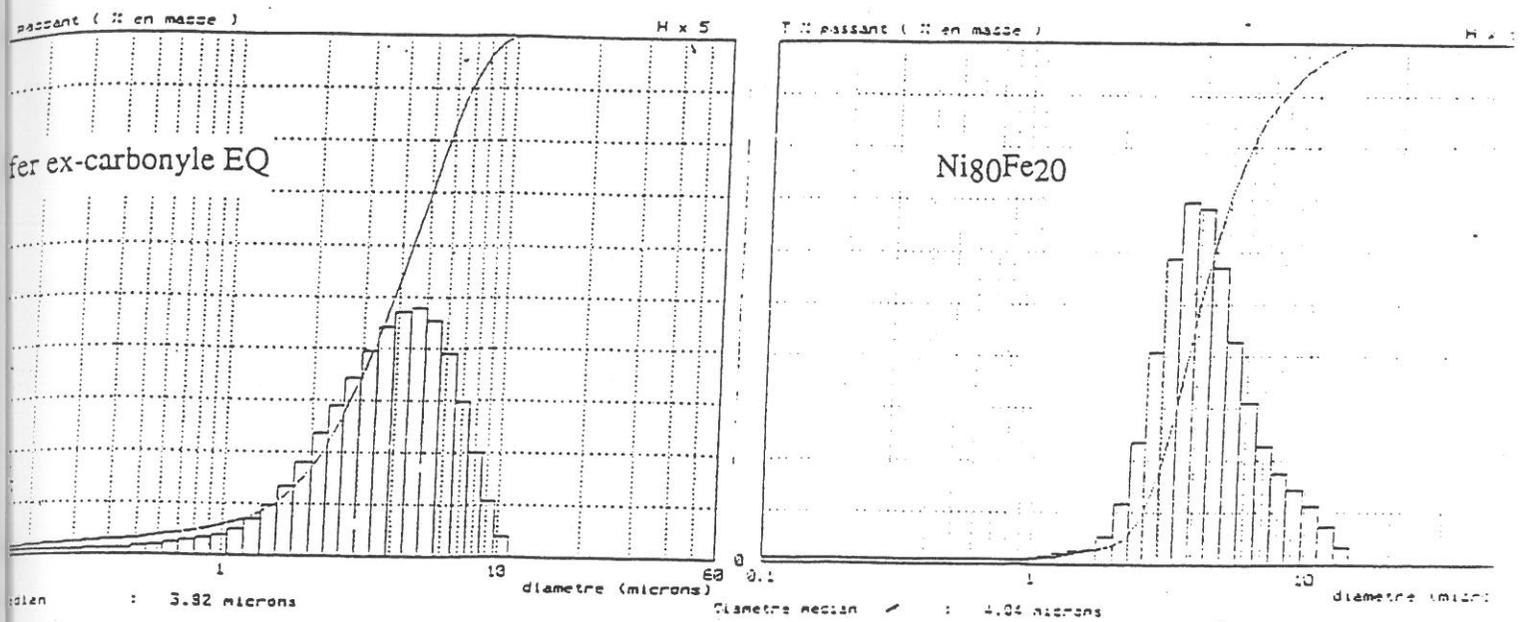


Figure 3.29: Comparaison des granulométries des fines particules de Ni80Fe20 et de la poudre de fer "ex-carbonyle" EQ.

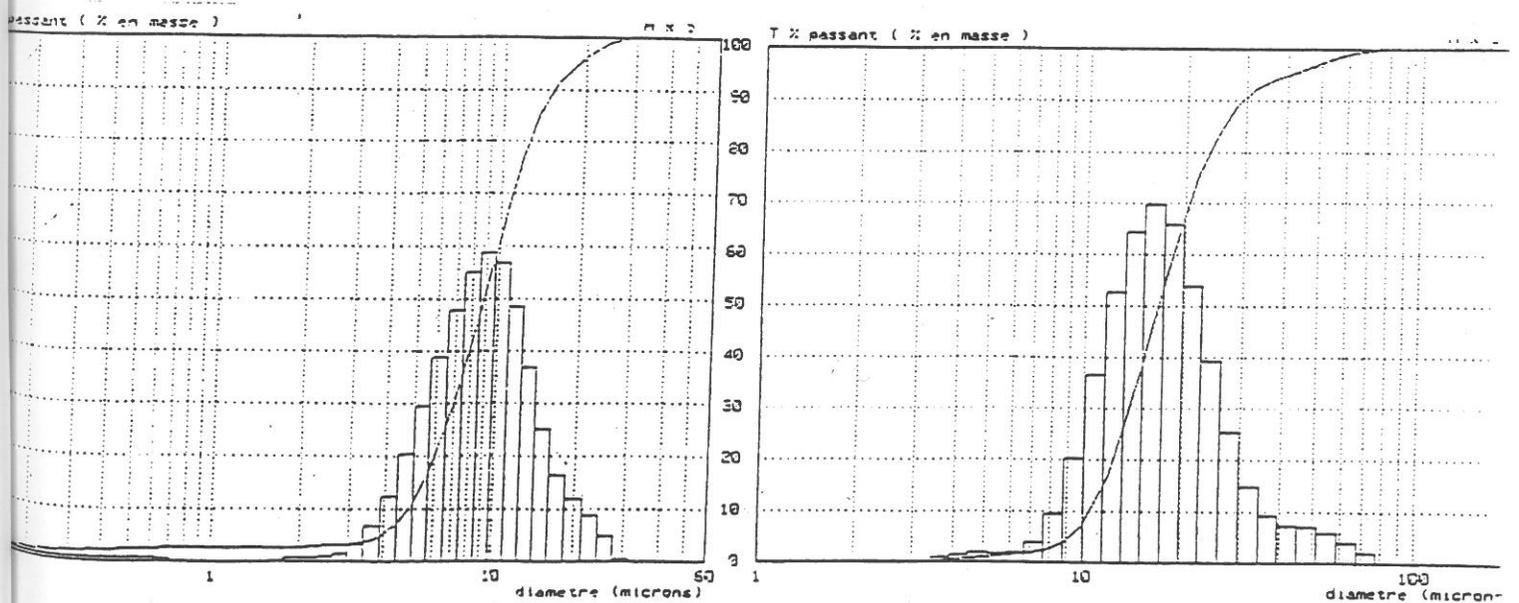


Figure 3.30: Lot de particules de Ni80Fe20 de granulométrie centrée sur 8,86 μm .

Figure 3.31: Lot de particules de Ni80Fe20 de granulométrie centrée sur 16,8 μm .

III.4- Conclusions sur les charges magnétiques de morphologies différentes

Les charges magnétiques de morphologies différentes que nous avons étudiées sont toutes de type ferromagnétique.

Après avoir décrit le procédé d'élaboration de la poudre de fer "ex-carbonyle" par décomposition du fer pentacarbonyle, nous avons mis en évidence sa microstructure en pelure d'oignon. La caractérisation des particules du grade EQ (diffraction X, microscopie électronique en transmission) a montré que le faible pourcentage de carbone présent était sous la forme de carbure Fe_2C . De plus, nous avons pu observer des cristallites de l'ordre de la centaine d'Angström qui se sont révélés fortement contraints. Cette microstructure est relativement instable puisqu'un traitement thermique à une température modérée (300 °C) permet de relâcher considérablement les contraintes et de faire croître les grains.

Des particules de Permalloy, alliage binaire de composition $Ni_{80}Fe_{20}$ connu pour posséder l'une des plus grandes perméabilités statiques ont été également étudiées. La détermination précise du paramètre de maille semble indiquer que le lot de poudre étudié a subi un traitement thermique adapté pour obtenir un tel niveau de perméabilité. Dans le but de comparer les performances du permalloy à celle du fer "ex-carbonyle" de type EQ, nous avons effectué un tri granulométrique qui nous a permis d'obtenir une distribution analogue et même plus étroite que celle de la poudre de fer.

Dans le but d'estimer les performances radioélectriques des charges étudiées dans ce chapitre et le chapitre précédent, nous les avons dispersées dans une matrice isolante et non magnétique. Les paramètres tels que la perméabilité (μ) et la permittivité (ϵ) du matériau ainsi formé ont été mesurés.

MAGNETIC PROPERTIES OF PERMALLOY MICROPARTICLES

A. Berthault*, D. Rousselle*, G. Zerah**

* CEA/DAM, Centre d'études de Bruyères le Châtel, service Matériaux Avancés,
BP 12, 91680 Bruyères le châtel, France.

** CEA/DAM, centre d'études de Limeil-Valenton, service Physique Atomique et
Plasmas, BP 27, 94190 Villeneuve Saint Georges, France.

*Présenté au congrès "SMM 10" (Soft Magnetic Materials) à Dresdes, les 11- 13
septembre 1991. A paraître dans "Journal of Magnetism and Magnetic Materials" en
février 1992.*

*Abstract: Permeability and resonance frequency of Permalloy microparticles dispersed
in an insulating host depend on particle size. Maxwell-Garnett theory is not accurate to
interpret experimental results. Bruggeman theory is modified in order to take into
account the effect of eddy currents and gives a very good agreement with experiments.*

Introduction:

Permalloy Ni₈₀Fe₂₀ microparticles of various granulometry are randomly dispersed in an insulating and non magnetic host to realize an electromagnetic absorber. The dynamic permeability of these composites $\mu_e(\omega)$ measured in the 50 MHz-10 GHz frequency range exhibits a strong dependence upon granulometry. This precludes the use of the well-known Maxwell-Garnett (1) and Bruggeman (2) theories to interpret these data since the particle size does not enter their formulation. We here contend that this dependency is due to the additional magnetic moment induced by eddy currents in the conducting filler particles and it is therefore necessary to include these effects into an extension of the aforementioned theories.

In this work, we present, together with numerous experimental values of $\mu_e(\omega)$ at various granulometry and filler concentration, an extension of Bruggeman theory (3) which takes into account eddy currents effects. It is then used to invert experimental data to extract the intrinsic permeability of the filler, which should depend neither upon the concentration nor the granulometry of the filler.

Experimental results:

The conducting and magnetic powder we used is composed of small spheres of binary alloy Ni₈₀Fe₂₀ (Permalloy) which were separated to yield monodisperse powder of granulometry 4, 9 and 16 μm . These were randomly dispersed in the

insulating host with volume fraction ranging from 33% to 57%. Dynamic composite permeability measurement were achieved with an APC7 coaxial line associated with a network analyser and the volume fraction was measured by VSM (Vibrating Sample Magnetometer) to accurately take into account material porosity.

It is very apparent from our experimental data (fig. 1) that $\mu''_e(\omega)$ exhibits a strong dependence upon both concentration (fig. 1a) and particle size (fig. 1b). Note in particular that the maximum of $\mu''_e(\omega)$ and the corresponding frequency decrease with the particle size for a given volume fraction.

Theory:

In the Maxwell-Garnett (MG) theory, the spherical inclusion (permeability μ_i) is considered to be surrounded by the host (μ_m). This model is generally accepted as accurate at low concentrations since the magnetic interactions are completely neglected. The composite permeability μ_e as a function of the concentration q of the inclusions satisfies:

$$\frac{\mu_e - \mu_m}{\mu_e + 2\mu_m} = q \frac{\mu_i - \mu_m}{\mu_i + 2\mu_m} \quad (1)$$

where, in our case, $\mu_m = 1$.

It is apparent from (1) that the MG μ_e at zero frequency is bounded by $(2q+1)/(1-q)$. We see table I, where our measured μ' at low frequency is compared with the upper bound, that it is consistently violated: MG theory cannot be used to interpret our data.

particle size a (μm)	concentration q % volume	Maxwell-Garnett limit	μ'_e (50 MHz)
4	34,7	2,6	3,5
9	33,3	2,5	3,4
9	45,0	3,4	5,7
9	49,2	3,9	6,3
16	48,4	3,8	4,9

Table I: comparison between calculated MG limit and low frequency measured permeability μ'_e .

In the Bruggeman theory called Effective Medium Theory (EMT), both constituents (permeability μ_i, μ_m) are considered to be embedded in the effective medium. Self consistency (i.e. the condition of zero average polarizability) yields the equation:

$$q \frac{\mu_i - \mu_e}{\mu_i + 2\mu_e} + (1 - q) \frac{\mu_m - \mu_e}{\mu_m + 2\mu_e} = 0 \quad (2)$$

Figures 2a and 2b show $\mu''_i(\omega)$ computed by inverting experimental data using equation (2) for various volume fraction at a granulometry of 9 μm (2a), and as a function of the granulometry for a fixed concentration (circa 34 %) (2b). We find an intrinsic permeability which depends on the concentration and the particle size at high frequency when eddy currents are important, but which is nearly constant at low frequency.

As proposed by Mahan (3), one extends Bruggeman theory by replacing the static polarizability by the magnetic polarizability of a conducting sphere subject to a time varying magnetic field (4). Self-consistency now yields:

$$q \frac{A(a, \sigma_i, \mu_i, \omega) \mu_i - \mu_e}{A(a, \sigma_i, \mu_i, \omega) \mu_i + 2\mu_e} + (1 - q) \frac{\mu_m - \mu_e}{\mu_m + 2\mu_e} = 0 \quad (3)$$

$$\text{with } A(a, \sigma_i, \mu_i, \omega) = \frac{2 (ka \cos ka - \text{sinka})}{\text{sinka} - ka \cos ka - k^2 a^2 \text{sinka}}$$

$$k: \text{ wave vector: } k = \frac{1+i}{\delta} = (1+i) \sqrt{\frac{\sigma_i \omega \mu_i}{2 \epsilon_0 c^2}}$$

$$\sigma_i: \text{ conductivity of inclusion (i), here, } \sigma_i = 1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

whose extension to a non monodisperse composite is straightforward.

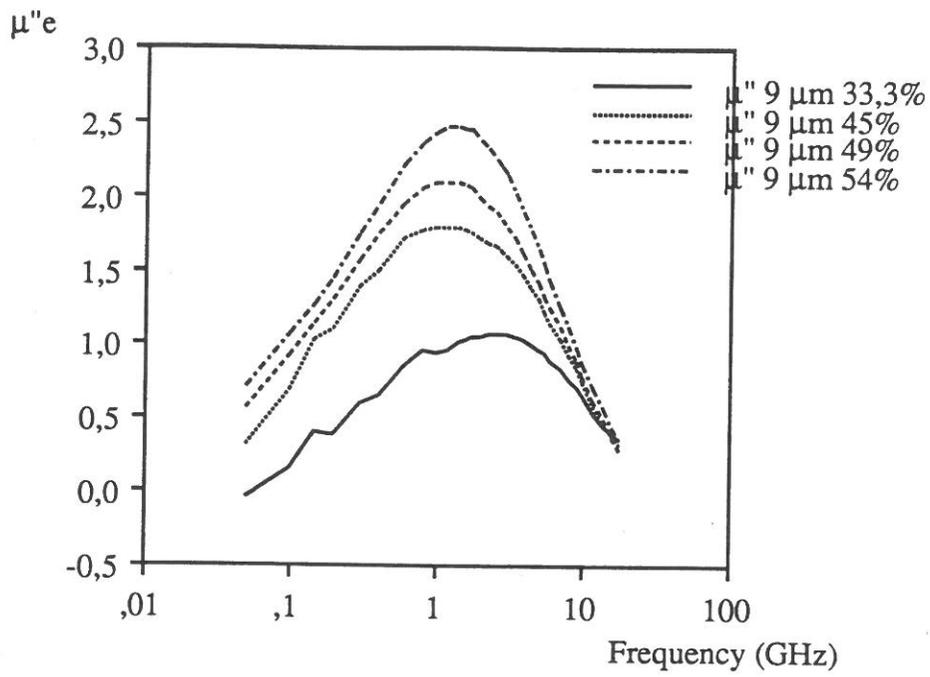
The inversion of experimental data using eq. 3 (see fig. 3a & 3b) yields nearly indistinguishable intrinsic permeability for the 4 and 9 μm series of data, while it is slightly different for the 16 μm series.

Conclusion:

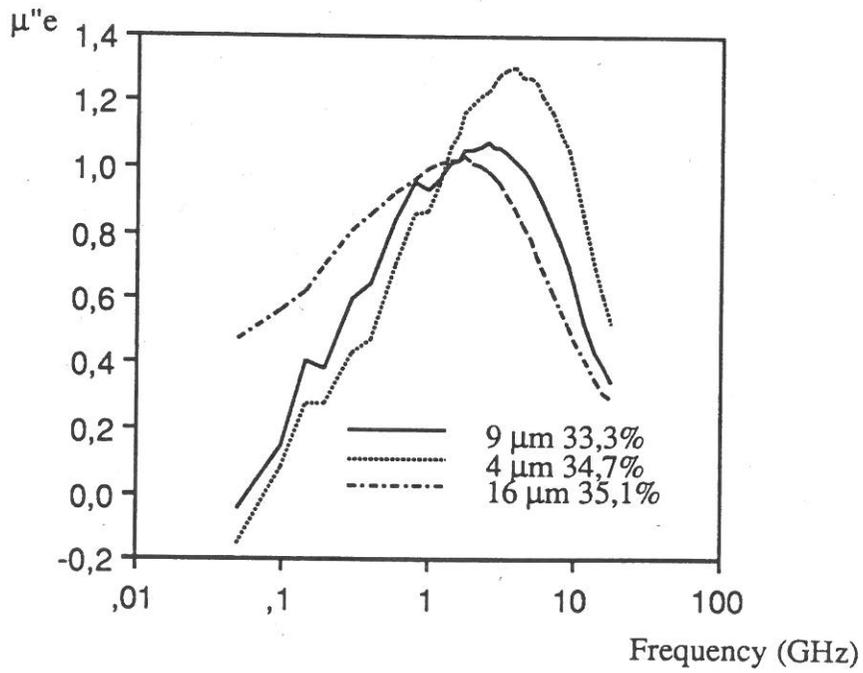
In this work, we have been able to interpret successfully the variation of the dynamic permeability of a composite with granulometry and concentration of the filler using an extension of the Bruggeman theory, which takes into account eddy currents effects. This gives us some confidence in the predictions of the further extension of this theory to non spherical or multilayered inclusions (5), to be presented in a future work.

Acknowledgments:

The authors are grateful to O. Acher and J.P. Bouchaud for their valuable discussions.

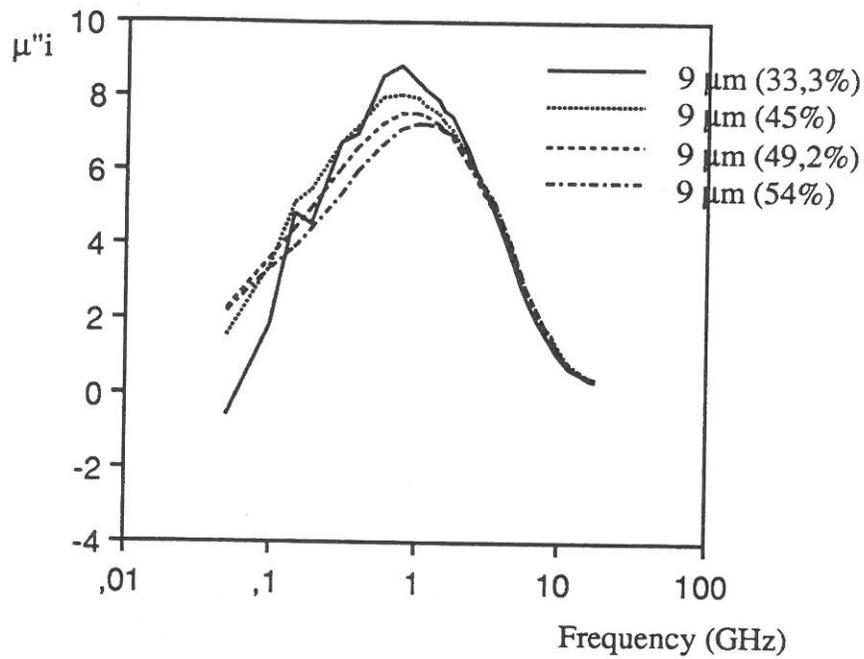


(a)

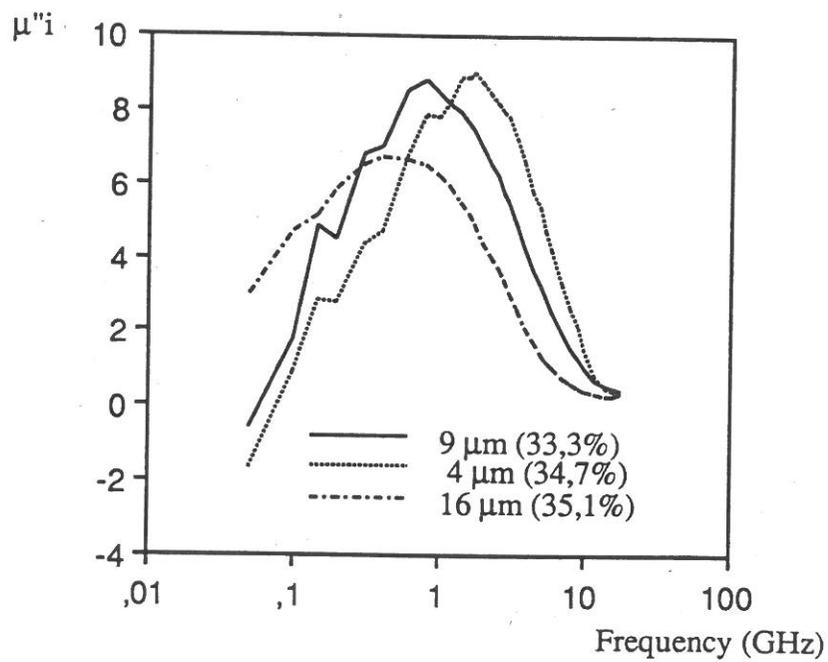


(b)

Fig 1: $\mu''e$ versus ω - (a): effect of concentration for 9 μm diameter particles - (b) size effect for volume fraction close to 34%.

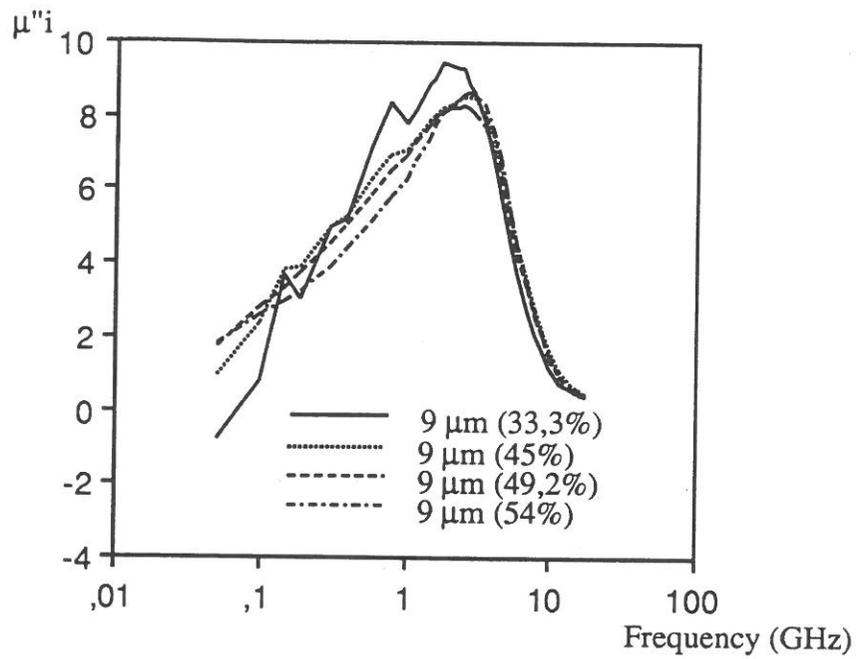


(a)

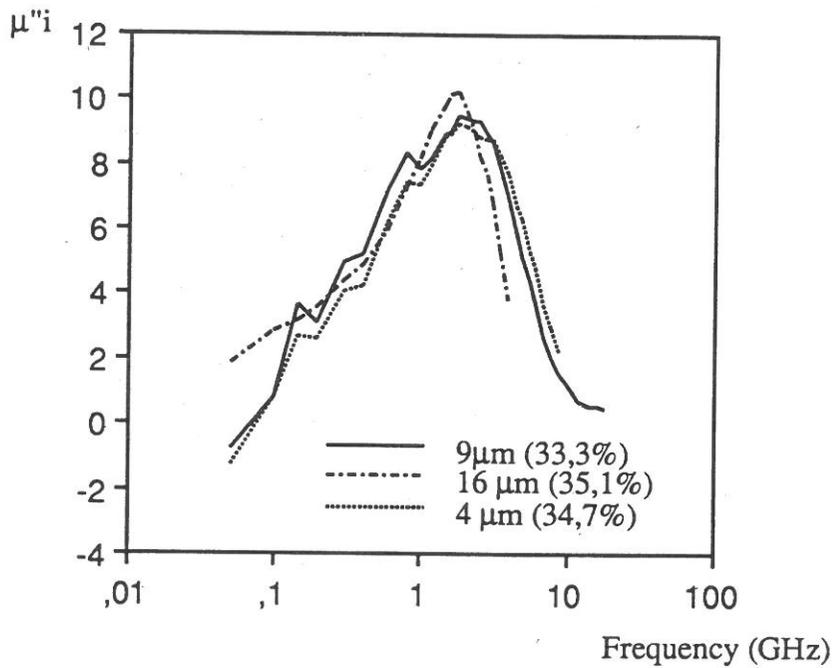


(b)

Fig 2: μ''_i computed from equation (2) versus ω - (a): as a function of concentration in the case of 9 μm diameter particles - (b): as a function of granulometry for volume fraction close to 34% vol.



(a)



(b)

Fig 3: μ''_i computed from equation (3) versus ω - (a): effect of the concentration in the case of 9 μm diameter particles - (b): effect of the granulometry from concentrations close to 34% vol.

References

- (1) J. C. Maxwell-Garnett, Philos. Trans. R. Soc. London, 203 (1904) p 385.
- (2) D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig), 24 (1935) p 636.
- (3) G. D. Mahan, Phys Rev B, 38 (1988) p 9500.
- (4) Landau & Lifschitz, Electrodynamics of Continuous Media.
- (5) A. Berthault, Internal Report (Centre d'Etudes de Bruyères le Châtel)
J.P. Bouchaud, G. Zérah, Internal Report 91199 (Centre d'Etudes de Limeil-Valenton)

CONCLUSION
GENERALE

Nos travaux s'inscrivaient dans le cadre de la mise au point de matériaux composites à matrice céramique et à charges ferromagnétiques, destinés à absorber les ondes électromagnétiques.

Nous avons, dans une première étape, caractérisé et sélectionné un certain nombre de matériaux ferromagnétiques.

Les poudres de fer et de nitrure Fe_4N ont été élaborées avec une morphologie en plaquette à partir de grains d'oxyde $Fe_2O_3-\alpha$ de même morphologie.

En outre, une caractérisation détaillée de la poudre de fer "ex-carbonyle" a permis de mieux cerner sa microstructure sans toutefois pouvoir corrélérer cette structure en pelure d'oignon avec les propriétés magnétiques.

Il a été également montré qu'un tri granulométrique de particules de taille micronique était possible afin d'obtenir des profils de distribution de taille relativement étroits.

Dans une seconde étape (partie classifiée), nous avons défini une matrice apte à isoler les charges magnétiques. Les mesures électromagnétiques réalisées sur le composite matrice/charges ferromagnétiques ont permis de souligner l'influence de la nature, de la concentration de la charge magnétique, de la morphologie et de la granulométrie des particules la constituant.

Enfin, des calculs de modélisation ont été menés sur la base de la loi de Bruggeman. Dans le cas de charges constituées de particules sphériques, il est possible d'approcher les propriétés magnétiques expérimentales même si leur rayon est supérieur à l'épaisseur de peau.

Les matériaux composites à base de particules ferromagnétiques et d'une matrice céramique que nous avons élaborés au cours de ce travail, en partant de la synthèse de la charge, l'élaboration de la matrice jusqu'à la modélisation des composites obtenus, se sont montrés très compétitifs face aux absorbants commerciaux. C'est pourquoi une large partie de cette étude a été classifiée.

ANNEXE I

**L'énergie d'anisotropie magnétocristalline de symétrie
uniaxiale et cubique.**

Figure A11: Schéma des cosinus directeurs du vecteur \mathbf{n} relatif à l'axe z .

On distingue principalement deux sortes d'anisotropie suivant la géométrie du cristal.

a- L'anisotropie uniaxiale.

La direction stable de facile aimantation est parallèle à l'axe c du cristal à température ambiante. C'est le cas par exemple du cobalt qui, dans sa forme naturelle, cristallise dans un système hexagonal. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale peut s'exprimer sous la forme d'un développement en série de puissances de $\sin^2\phi$, ϕ étant l'angle formé par la direction d'aimantation et l'axe c:

$$E_a = K_{u1}\sin^2\phi + K_{u2}\sin^4\phi + \dots \quad (\text{AI.1})$$

En général, le premier terme suffit, les termes d'ordre supérieur étant négligeables.

b- L'anisotropie cubique.

Dans le cas des cristaux cubiques, comme le fer et le nickel par exemple, l'anisotropie magnétocristalline est de symétrie cubique et l'énergie associée peut alors se développer sous la forme d'un polynôme en α_1 , α_2 et α_3 où les coefficients α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation, projection suivant les axes cristallographiques des directions de facile (ou difficile) aimantation (schéma Fig. AI.1).

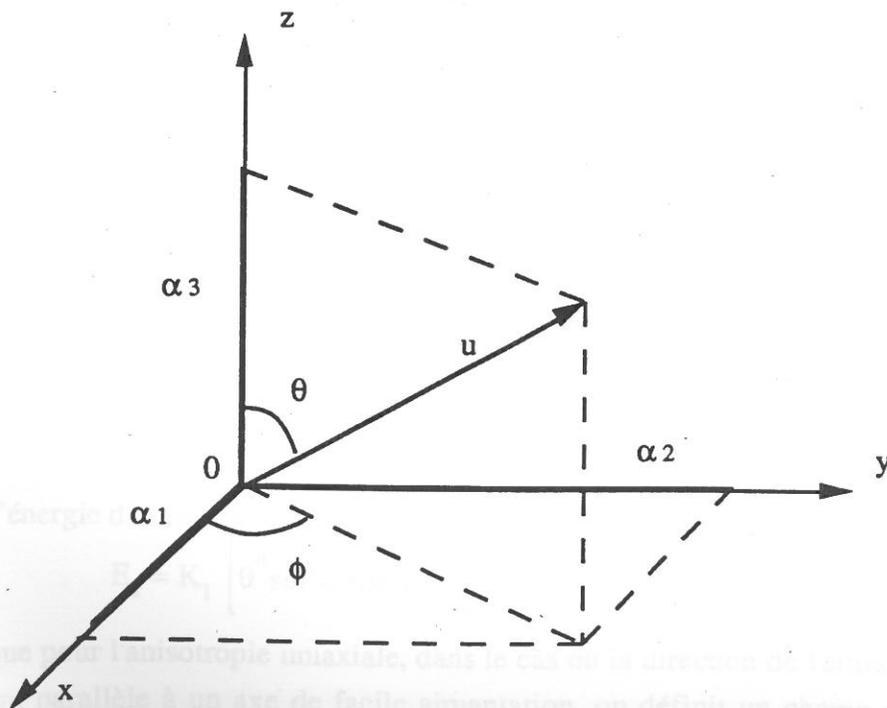


Figure AI.1: Schéma des cosinus directeurs du vecteur unitaire \vec{u} de l'aimantation.

En tenant compte des conditions de symétrie d'un tel système, on obtient les premiers termes du développement:

$$E_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots, \quad (\text{AI.2})$$

où K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie du premier et du deuxième ordre.

Si $K_1 > 0$, les axes Ox , Oy et Oz sont des axes de facile aimantation.

Au contraire, si $K_1 < 0$, ce sont des axes de difficile aimantation.

Exemple: dans le cas du fer, Graham [86] donne les valeurs suivantes:

$$K_1 = 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3,$$

$$K_2 = \pm 5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3.$$

Les axes de facile aimantation sont $[100]$, $[010]$ et $[001]$.

c- Le Champ équivalent d'anisotropie.

Si l'angle ϕ formé par la direction de l'aimantation et l'axe de facile aimantation est faible ($\sin\phi \approx \phi$), l'énergie exprimée par (AI.1) devient, dans le cas de l'anisotropie magnétocristalline uniaxiale:

$$E_a = K_{u1} \phi^2 \quad (\text{AI.3})$$

L'énergie E_a représente l'énergie due à la présence d'un champ magnétique H_a qui serait parallèle à la direction de facile aimantation et dont l'expression serait:

$$H_a = \frac{2K_{u1}}{I_s} \quad (\text{AI.4})$$

Dans le cas de l'anisotropie magnétocristalline cubique, exprimons les cosinus directeurs α_i en coordonnées polaires, dans le cas où l'angle θ est faible:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \sin\theta \cos\phi \approx \theta \cos\phi, \\ \alpha_2 = \sin\theta \sin\phi \approx \theta \sin\phi, \\ \alpha_3 = \cos\theta \approx 1 - \frac{1}{2} \theta^2. \end{cases} \quad (\text{AI.5})$$

Si $\theta \ll \pi$, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline cubique devient:

$$E_a = K_1 \left[\theta^4 \sin^2\phi \cos^2\phi + \left(1 - \frac{1}{2} \theta^2\right)^2 \theta^2 \right] \approx K_1 \theta^2 \quad (\text{AI.6})$$

De même que pour l'anisotropie uniaxiale, dans le cas où la direction de l'aimantation est pratiquement parallèle à un axe de facile aimantation, on définit un champ équivalent d'anisotropie H_a par l'expression:

$$H_a = \frac{2K_{u1}}{I_s} \quad (\text{AI.7})$$

Si, au contraire, la direction de l'aimantation est pratiquement parallèle à une direction de difficile aimantation:

$$E_a = \frac{K_1}{3} - \frac{2K_1}{3} \theta^2$$

soit

$$H_a = -\frac{4K_1}{3I_s} \quad (\text{AI.8})$$

d- Influence de la température sur l'anisotropie magnétocristalline.

La constante d'anisotropie décroît avec la température pour s'annuler au point de Curie. Carr [87] a montré, dans le cas du fer, que la dépendance en température de la constante d'anisotropie K_1 suit une loi du type:

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[\frac{I(T)}{I(0)} \right]^{10} \quad (\text{AI.9})$$

avec un bon accord avec les résultats expérimentaux (Fig. AI.2).

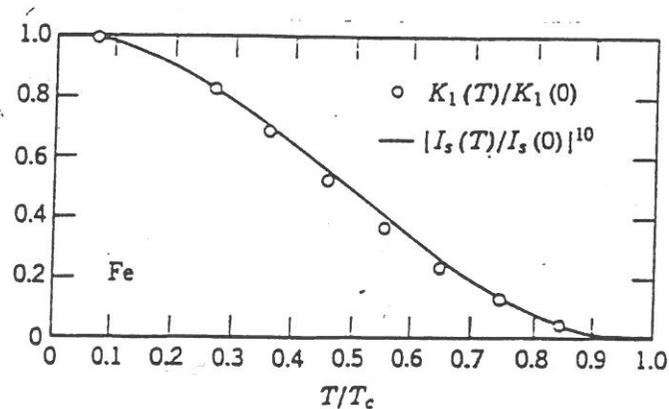


Figure AI.2: Dépendance de la constante d'anisotropie du fer en fonction de la température et comparaison avec la théorie.

ANNEXE II

**Détermination de la susceptibilité initiale d'un composé
ferromagnétique.**

La susceptibilité initiale χ_i d'une substance ferromagnétique peut avoir deux origines qui sont le déplacement des parois des domaines magnétiques ou la rotation de l'aimantation. Elle est définie par la pente à l'origine du cycle d'hystérésis:

$$\chi_i = \left(\frac{\partial I}{\partial H} \right)_{H=0} \quad (\text{AII.1})$$

*Considérons le cas du déplacement réversible d'une paroi à 180°: dans le cas d'une anisotropie magnétocristalline cubique, il est possible [AII.1] d'exprimer la susceptibilité initiale par:

$$\chi_{i \text{ d}180^\circ} = \frac{2 I_s^2}{\pi^2 \lambda \sigma}, \quad (\text{AII.2})$$

où

- λ est le coefficient de magnétostriction,
- σ représente les contraintes internes.

De la même manière, la susceptibilité initiale due à un déplacement de paroi à 90° s'exprime sous la forme:

$$\chi_{i \text{ d}90^\circ} = \frac{4 I_s^2}{3 \pi \lambda_{100} \sigma}, \quad (\text{AII.3})$$

où λ_{100} est le coefficient de magnétostriction dans la direction [100].

Dans le cas du fer:

$$\sigma = 50 \text{ kg/mm}^2 = 5.10^8 \text{ N/m}^2$$

$$\lambda_{100} = 2,07.10^{-5}$$

$$I_s = 2,16 \text{ Wb/m}^2$$

$$\text{alors } \chi_{i \text{ d}90^\circ \text{ fer}} \approx \mu_{i \text{ d} \text{ fer}} \approx 153$$

*Considérons à présent le cas d'un processus réversible de rotation de l'aimantation. Dans le cas où l'anisotropie magnétocristalline est cubique (avec la constante d'anisotropie $K_1 > 0$) et si l'échantillon est polydomaines, la susceptibilité initiale devient:

$$\chi_{i r} = \frac{I_s^2}{3K_1}, \quad (\text{AII.4})$$

et

$$\mu_{ir} \approx \chi_{ir} = \frac{I_s^2}{3K_1 \mu_0}, \quad (\text{AII.5})$$

où μ_{ir} est la perméabilité magnétique initiale de rotation.

Dans le cas du fer:

$$\begin{aligned} I_s &= 2,16 \text{ Wb/m}^2 \\ K_1 &= 4,2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^2 \\ \text{donc } \mu_{ir} &\approx 29 \end{aligned}$$

Or, dans le cas du fer doux commun, on mesure une perméabilité initiale de l'ordre de plusieurs centaines. Par conséquent, l'origine de la perméabilité magnétique initiale du fer est principalement un mécanisme de déplacements de parois.

ANNEXE III

**Dynamique du spin- Résolution de l'équation de Landau et
Lifshitz.**



Figure AIII.1: Mouvement de précession du spin en absence d'amortissement.

a- Mouvement du spin en absence d'amortissement.

En considérant le mouvement de précession du spin, en négligeant la force d'amortissement et en supposant que le champ magnétique statique \vec{H} est appliqué suivant la direction -z, l'équation du mouvement s'écrit:

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = -\gamma \vec{I} \wedge \vec{H} \quad (\text{AIII.1})$$

ce qui se traduit en coordonnées cartésiennes sous la forme:

$$\begin{cases} \frac{dI_x}{dt} = \gamma I_y H, \\ \frac{dI_y}{dt} = -\gamma I_x H, \\ \frac{dI_z}{dt} = 0. \end{cases} \quad (\text{AIII.2})$$

En résolvant ce système d'équations, on obtient l'expression de I_x , I_y et I_z ,

$$\begin{cases} I_x = I_s \sin\theta_0 e^{i\omega_0 t}, \\ I_y = I_s \sin\theta_0 e^{i\omega_0 t + i\frac{\pi}{2}}, \\ I_z = I_s \cos\theta_0. \end{cases} \quad (\text{AIII.3})$$

$$\text{avec } \omega_0 = \gamma H$$

Cette solution représente le mouvement de précession de l'aimantation I avec une inclinaison constante θ_0 par rapport à l'axe z (Fig. AIII.1).

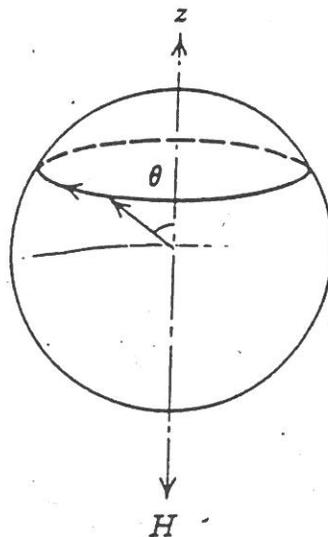


Figure AIII.1: Mouvement de précession du spin en absence d'amortissement.

b- Mouvement du spin en présence d'amortissement.

On réécrit alors pour chaque composante de l'aimantation I l'équation du mouvement:

$$\begin{cases} \frac{dI_x}{dt} = \omega_0 I_y + \alpha \frac{I_y}{I_s} \frac{dI_z}{dt} - \alpha \frac{I_z}{I_s} \frac{dI_y}{dt}, \\ \frac{dI_y}{dt} = -\omega_0 I_x + \alpha \frac{I_z}{I_s} \frac{dI_x}{dt} - \alpha \frac{I_x}{I_s} \frac{dI_z}{dt}, \\ \frac{dI_z}{dt} = \alpha \frac{I_x}{I_s} \frac{dI_y}{dt} - \alpha \frac{I_y}{I_s} \frac{dI_x}{dt}. \end{cases} \quad (\text{AIII.4})$$

soit

$$\begin{cases} \frac{dI_x}{dt} = \frac{\omega_0}{1 + \alpha^2} I_y + \frac{\omega_0 \alpha}{1 + \alpha^2} \frac{I_x I_z}{I_s}, \\ \frac{dI_y}{dt} = -\frac{\omega_0}{1 + \alpha^2} I_x + \frac{\omega_0 \alpha}{1 + \alpha^2} \frac{I_y I_z}{I_s}, \\ \frac{dI_z}{dt} = -\frac{\omega_0 \alpha}{1 + \alpha^2} I_s + \frac{\omega_0 \alpha}{1 + \alpha^2} \frac{I_z^2}{I_s}. \end{cases} \quad (\text{AIII.5})$$

Ce système admet des solutions du type:

$$\begin{cases} I_x = I_s \sin\theta e^{i\omega t}, \\ I_y = I_s \sin\theta e^{i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)}, \\ I_z = I_s \cos\theta. \end{cases} \quad (\text{AIII.6})$$

θ , fonction du temps, est donné par:

$$\text{tg} \frac{\theta}{2} = \text{tg} \frac{\theta_0}{2} e^{\frac{t}{\tau}} \quad (\text{AIII.7})$$

θ_0 étant l'inclinaison initiale de l'axe du spin et τ la constante de temps: $\tau = \tau_0 (1 + \alpha^2)$

ω est la fréquence telle que $\omega = \frac{\omega_0}{1 + \alpha^2}$

avec ω_0 la fréquence de résonance: $\omega_0 = \gamma H$ et $\tau_0 = \frac{1}{\alpha \omega_0} = \frac{I_s}{4\pi \lambda \mu_0 H}$

Le mouvement du spin se réalise de manière différente suivant les valeurs de α :

- si $\alpha^2 \ll 1$, c'est-à-dire $\left| \frac{1}{\omega} \right| \ll |\tau|$: le spin réalise un certain nombre de précessions avant d'atteindre la direction -z (Fig. AIII.2)

- si $\alpha^2 \gg 1$, c'est-à-dire $\left| \frac{1}{\omega} \right| \gg |\tau|$: le spin se tourne directement dans la direction -z sans aucun mouvement de précession (Fig. AIII.3).

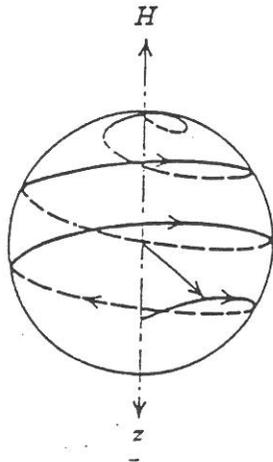


Figure AIII.2: Mouvement du spin pour un amortissement faible.

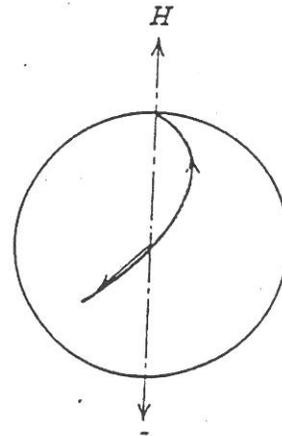


Figure AIII.3: Mouvement du spin pour un amortissement très élevé.

c- Cas de la résonance ferromagnétique.

Le champ alternatif \vec{h} agit sur le moment magnétique par l'intermédiaire d'un couple de force dont les composantes en coordonnées polaires s'écrivent:

$$\begin{cases} L_r = -I_s h \cos\theta \sin\theta, \\ L_\theta = I_s h \cos\theta \cos\phi, \\ L_z = I_s h \sin\theta \sin\phi. \end{cases} \quad (\text{AIII.8})$$

Si on réécrit l'équation de Landau et Lifschitz en tenant compte de l'action de Hz et de h ainsi que des conditions d'équilibre du système à la résonance c'est-à-dire:

$$\begin{cases} \frac{dI_r}{dt} = 0, \\ \frac{dI_\theta}{dt} = I_s \omega \sin\theta, \\ \frac{dI_z}{dt} = 0. \end{cases} \quad (\text{AIII.9})$$

on obtient finalement:

$$\begin{cases} \sin\theta = \frac{1}{\alpha} \frac{h}{H_z} \sin\phi, \\ \operatorname{tg}\phi = \alpha \mu_0 \frac{H_z}{H_z - H_r}, \end{cases} \quad (\text{AIII.10})$$

où H_r est le champ de résonance défini par:

$$H_r = \frac{\omega}{\gamma}$$

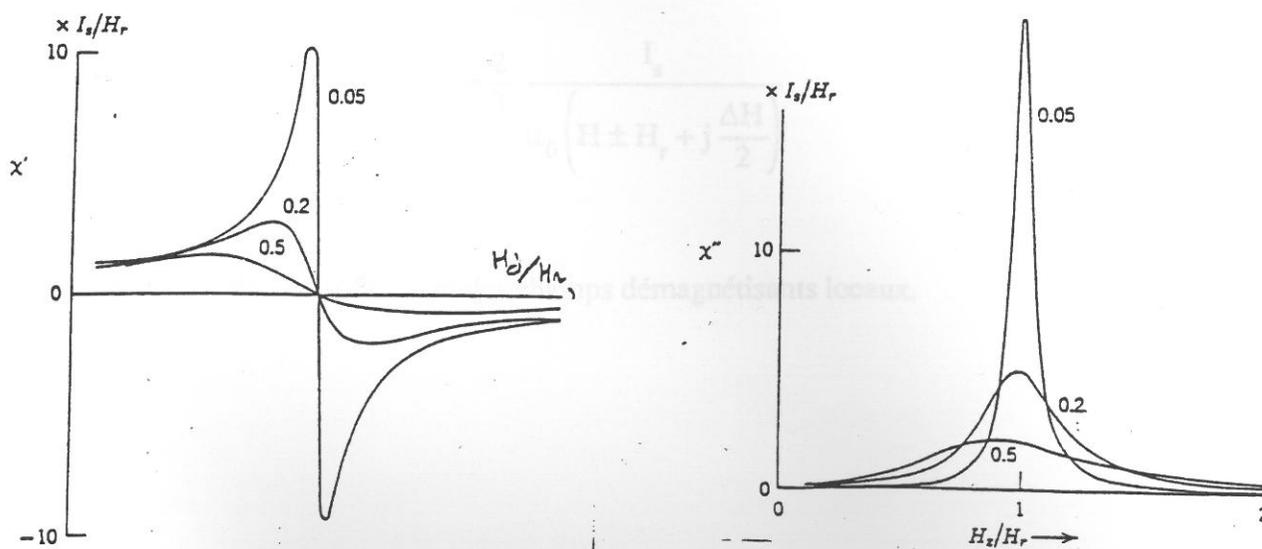
La susceptibilité magnétique complexe χ à la résonance est telle que:

$$\begin{cases} \chi' = \frac{I_s}{h} \sin\theta \cos\theta, \\ \chi'' = \frac{I_s}{h} \sin\theta \sin\phi. \end{cases} \quad (\text{AIII.11})$$

ou encore

$$\begin{cases} \chi' = \frac{1}{\alpha} \frac{I_s}{H_z} \sin\phi \cos\phi, \\ \chi'' = \frac{1}{\alpha} \frac{I_s}{H_z} \sin^2\phi. \end{cases} \quad (\text{AIII.12})$$

Les figures AIII.4 a et b représentent les variations de χ à la résonance, en fonction de la valeur du coefficient d'amortissement α .



Figures AIII.4 a et b: Partie réelle et partie imaginaire de la susceptibilité de rotation en fonction de H_z/H_r et de la valeur du coefficient d'amortissement (0,05; 0,2; 0,5) [4].

Nicolas [88] donne les expressions de χ' et χ'' sous la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'_{\pm} = \frac{1}{\mu_0} \frac{H \pm H_r}{(H \pm H_r)^2 + \left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2}, \\ \chi''_{\pm} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\frac{\Delta H}{2}}{(H \pm H_r)^2 + \left(\frac{\Delta H}{2}\right)^2}, \end{array} \right. \quad (\text{AIII.13})$$

où le signe "+" correspond à une rotation de h dans le sens "+" et inversement.

ΔH représente la largeur de raie. ΔH en relation directe avec l'ordre de grandeur de l'amortissement.

d- Dynamique de rotation de l'aimantation (gyromagnétisme amorti).

Appliquons la théorie de la résonance à un échantillon polydomaines. Si on fait la somme des actions des moments magnétiques par unité de volume pour toutes les orientations possibles de l'aimantation par rapport au champ H, l'équation (AIII.13) devient:

$$\chi_{\pm} = \frac{2}{3} \frac{I_s}{\mu_0 \left(H \pm H_r + j \frac{\Delta H}{2} \right)}, \quad (\text{AIII.14})$$

avec $H_r = \frac{\omega}{\gamma}$

et H résultant de l'anisotropie et des champs démagnétisants locaux.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- Y. Kato, E. Kita, A. Tazaki
J. Appl. Physics, 21, (11), 1596, (1982).
- Architect
Université de Bordeaux I, (1989).
- 22, 314, (1928).
- J. Chem. Phys.*, 36, 383; 37, 460, (1930).
- Kaupp
Elektrochem., 32, 392, (1930).
- D. Dijkstra
Trans. AIME., 185, (1949).
- V.G. Paranjpe
J. of Metals, 185, 261, (1950).
- K. Frisk
Calphad, 11, 127, (1987).
- H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger
Bull. of Alloy Phase Diagrams, 8, (4), 355, (1987).
- T. K. Kim, M. Takahashi
Appl. Phys. Lett., 20, (13), 492, (1972).

- [1] **Hartemann, M. Labeyrie**
Revue technique Thomson CSF, 19, 413, (1987).
- [2] **Dällenbach, Kleinsteuber**
Hochfrequency Technik, 51, 152, (1938).
- [3] **Helberg**
Zeitschrift für angewandte Physik, 33, 214, (1963).
- [4] **S. Chikazumi**
Physics of Magnetism, Wiley ed., (1964)..
- [5] **P. Weiss**
J. Phys., 6, 661, (1907)
- [6] **C. Kittel**
Physique de l'état solide, éd. Dunod Université, (1988).
- [7] **L. D. Landau, E. M. Lifschitz**
Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press, (1984).
- [8] **C. Kittel**
Phys. Rev., 73, 155, (1948).
- [9] **W. Döring**
Z. Naturforsch 3a, 373, (1948).
- [10] **K.Tagawa, E. Kita, A. Tasaki**
Jap. J. of Appl. Physics, 21, (11), 1596, (1982).
- [11] **B. Siberchicot**
Thèse Université de Bordeaux I, (1989).
- [12] **G. Hägg**
Nature, 122, 314, (1928).
- [13] **E. Lehrer**
Z. Elektrochem., 36, 383; 37, 460, (1930).
- [14] **O. Eisenhuppen, E. Kaupp**
Z. Elektrochem., 37, 392, (1930).
- [15] **D. Dijsktra**
Trans. Aime., 185, (1949).
- [16] **V.G. Paranjpe**
J. of Metals, 188, 261, (1950).
- [17] **K. Frisk**
Calphad, 11, 127, (1987).
- [18] **H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger**
Bull. of Alloy Phase Diagrams, 8, (4), 355, (1987).
- [19] **T. K. Kim, M. Takahashi**
Appl. Phys. Lett., 20, (12), 492, (1972).

- [20] **C. Zener**
Phys. Rev., 85, 324, (1952).
- [21] **G. W. Wiener, J. A. Berger**
J. of Metals, 7, 360, (1955).
- [22] **J. B. Goodenough**
J. Appl. Phys., 31, (5), 342, (1960).
- [23] **B. Siberchicot**
Rapport interne CEA, (1991).
- [24] **Baur, Voerman**
Z. Chem., 52, 467, (1905).
- [25] **Maxted**
J. Soc. Chem. Ind., 37, 105, (1918).
- [26] **Noyes, Smith**
J. Amer. Soc., 43, 475, (1921).
- [27] **A. Tasaki, K. Tagawa, E. Kita**
IEE Trans. Magn., 17, (6), 3026, (1981).
- [28] **S. Brunauer, M.E. Jefferson, P.H. Emmett, S.B. Hendricks**
J. Amer. Soc., 53, 1778, (1931).
- [29] **G. Demazeau, D. Andriamandroso, M. Pouchard, B. Tanguy, P. Hagenmüller**
French Patent, 82. 13286, (1982).
- [30] **D. Andriamandroso**
Thèse Université de Bordeaux I, (1986).
- [31] **Pascal**
Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XVII, 1, (1967).
- [32] **Nubuoka, Ando**
Japanese Patent, 78. 40844, (1970).
- [33] **R. Lebourgeois**
Thèse Université de Grenoble, (1989).
- [34] **Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr.,25, 1837, (1981).**
- [35] **Ebenhöch**
Phys. Chem. of Powder Metals, Production and Processing.
- [36] **Swanson et al.**
Nat. Bur. Stand. (US), circ. 539, 43, (1955).
- [37] **J.E. Japka**
J. of Metals, 8, 18, (1988).

- [38] **A. Taylor**
Soft Magnetic Materials for Telecommunications, New York, Interscience Publishers Inc., (1953).
- [39] **Pfeil**
J. of Metals, 1, 252, (1947).
- [40] **G.I. Aksenov**
Fundamentals of Powder Metallurgy, Kuybysnev Book Publishing House, (1962).
- [41] **Megaw, Stokes**
Proc. Roy. Soc., 61, 382, (1948).
- [42] **Pearson**
Handbook of Lattice spacings and structures of metals.
- [43]
- [44] **R. M. Bozorth**
Ferromagnetism, Van Nostrand, New York.
- [45] **Hansen, Mc Graw**
Constitution of binary alloys, Hill Book Compagny.
- [46] **Trebbles, Craik**
Soft magnetic metals and alloys, Magnetic Materials, Wiley ed..
- [47] **Wohlfarth**
Ferromagnetic Materials, vol.2, chap.2, North Holland.