



Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques.

Brice Hugonnet

► To cite this version:

Brice Hugonnet. Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques.. Electromagnétisme. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI079 . tel-01689768

HAL Id: tel-01689768

<https://theses.hal.science/tel-01689768>

Submitted on 22 Jan 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Brice HUGONNET

Thèse dirigée par **Jean-Michel MISSIAEN**

préparée au sein du **Laboratoire LMA du CEA/LITEN**
dans l'**École Doctorale IMEP²**

Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques

Thèse soutenue publiquement le **21 Novembre 2016**
devant le jury composé de :

M. Viorel POP

Professeur à l'Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Roumanie, Rapporteur

M. Alain HAZOTTE

Professeur à l'Université de Lorraine, Rapporteur

M. Frédéric GRUY

Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, Président

Mme Nora DEMPSEY

Directeur de recherche à l'Institut Néel au CNRS, Grenoble, Examineur

M. Jean-Michel MISSIAEN

Professeur à Grenoble INP, Directeur de thèse

M. Cyril RADO

Ingénieur-Chercheur au CEA Grenoble, Co-Encadrant de thèse

M. Fernand VIAL

Consultant, Invité



Remerciements

Les remerciements, c'est le Saint Graal de la thèse où l'esprit peut librement divaguer et le lecteur s'évader avant de rentrer dans le vif du sujet et ses contraintes littéraires techniques. Et c'est aussi l'occasion de parler de tout sauf des aimants permanents à base de terres rares.

Cependant je vais quand même remonter le temps et expliquer comment j'en suis arrivé à faire une thèse sur les aimants permanents à base de terres rares. J'ai effectué mon stage de fin d'études au CEA de Grenoble dans le laboratoire LCA qui est très orienté métallurgie (un excellent stage sous la tutelle d'Emmanuel Rigal). A ce moment-là je n'avais pas particulièrement envie d'effectuer une thèse. Mais le temps passant, je me suis rendu compte d'une part que j'aimais bien la recherche, et d'autre part que je n'étais pas à ce moment-là prêt pour affronter le monde de l'ingénierie managériale et orientée process. Pendant mes études d'ingénieur, j'ai à plusieurs reprises effectué des TP dans le laboratoire SIMAP à Grenoble où les thématiques étaient super intéressantes. C'est donc tout naturellement que, à la recherche d'un sujet de thèse, je suis allé consulter leurs offres de sujets de thèse sur leur site internet. Et qu'est-ce que je vois ? Un super sujet orienté métallurgie mais sur des aimants permanents ! Je me souviens que j'avais trouvé ça super chouette comme sujet parce que le magnétisme est une propriété un peu magique de la matière et que j'adore la magie. A vrai dire, c'était le seul sujet qui m'intéressait dans mes recherches de sujet (oui j'avais déjà une casquette de chercheur). Après un entretien avec Jean-Michel Missiaen (qui allait devenir mon directeur de thèse) et Cyril Rado (qui allait devenir mon encadrant) et un peu de suspense, j'ai été retenu pour le poste. Et en fait la thèse devait se dérouler au CEA. Quel heureux hasard de se retrouver dans un endroit déjà apprivoisé. Toutes les conditions étaient réunies pour un démarrage efficace de thèse.

Trois ans de vie, c'est rien aux yeux de l'univers intergalactique. Mais pour un petit être humain comme moi, trois ans c'est beaucoup. C'est des rencontres, c'est des choses chouettes ou moins chouettes. Professionnellement comme humainement ces trois années de vie ont été empreintes du phénomène de houle des émotions (invention personnelle) où l'on passe de très bons moments mais également de très mauvais moments. Mais je ne suis pas là pour me lamenter non ? Donc voilà comme cette partie s'appelle les remerciements, je vais en toute logique remercier tous les gens et objets imaginaires qui ont contribué à mon épanouissement.

Tout d'abord, il y a les appuis professionnels proches, ceux qui ont eu la lourde tâche d'encadrer le Brice qui parfois peut avoir un sale caractère, Jean-Michel Missiaen et Cyril Rado (j'ai gardé les noms de famille pour faire plus classe alors que dans la vraie vie je tutoie ces gens). Ces deux personnes ont su être à l'écoute professionnellement et même parfois personnellement. Leur rôle de guide

scientifico-spirituel pour jeune thésard en quête de sens dans la jungle 2.0 de la recherche m'a permis à de nombreuses reprises de sortir la tête de l'eau. Nos discussions scientifiques ont toujours été très riches.

Lorsque je suis arrivé en thèse, le laboratoire s'appelait le LPCE et était dirigé par l'incroyable Sandra Tochon, dynamique et humaine, ce labo c'était son bébé. Puis de grands changements ont eu lieu, Sandra est partie dans les hautes sphères du management et le LPCE a été scindé en deux labos. Et mon laboratoire est devenu le LMA, dirigé cette fois-ci et encore à l'heure actuelle par la formidable Florence Servant, toujours là pour booster le moral des troupes. En ce qui me concerne, elle a toujours été là quand je ne comprenais plus le sens et l'intérêt de mes recherches. Ah le LMA ! Le LMA c'est Gérard (et fier Delette) et sa grande culture scientifique accompagnée d'une douceur inégalée. C'est Olivier (tous unis !) collègue-ami des premiers jours, toujours ouvert aux potins, maître du thé à la menthe, mon partenaire de couronne de galette en toute saison, mon fils, ma bataille. C'est Myriam, la jolie jeunette quadragénaire du labo qui rigole facilement à mes blagues nulles mais également à mes bonnes blagues, pleine d'amour et de douceur. C'est Stéphane, un type assez marrant et fan de Bernard Lavilliers (entre beaucoup d'autres, mais j'ai voulu mettre l'accent sur la richesse de la musique française), qui m'a appris je pense 90% des meilleures blagues que j'ai pu raconter (et que j'ai oubliées, mais je me souviens que j'ai ri). D'ailleurs à ce propos, vous saviez que c'est un abus de langage de dire des « toilettes turques » ? Parce que ce sont les belges qui les ont inventées en fait. Le LMA c'est Michel, le perfectionniste du labo qui réalise de magnifiques aimants dans le respect des cotes. Merci pour tous les échantillons que tu as élaborés dans ma fin de thèse et qui ont contribué à la richesse de mes résultats. Le LMA c'est Gaëlla, membre du bureau des thèses et confidente, toujours à l'écoute et de bon conseil. Le LMA c'est également Hubert, le pro de la vulgarisation scientifique à l'aide d'astucieux montages à base de piles, d'aimants et de fil de cuivre. Le LMA c'est Marc, toujours prêt à montrer ses galons à qui veut bien les voir, batteur hors pair pour ne l'avoir jamais vu jouer, nouvel arrivant au moment de mon départ, je regrette de ne pas avoir pu partager plus avec toi et qui sait, nous aurions pu dévaler une pente de pelouse tout en rigolant. Pour en revenir aux toilettes belges, on a tendance à dire qu'elles sont turques mais en fait les turcs n'ont fait que rajouter le trou.

Le cercle de mes connaissances du CEA s'élargit pour laisser place au bâtiment E, cette merveille de l'architecture. Parmi les gens qui y grouillent à l'intérieur, il y a Jacky, le roi du polissage. Il y a Mathieu B. le voyageur et Mathieu S. le montpelliérain (raaaaah !). Il y a Pierre. Il y a Emmanuel (Manu). Il y a Lionel. Il y a Thomas. Il y a (bon tu nous saoules avec tes « Il y a ») Richard, grand chef de l'aile centrale du bâtiment, dont le bureau jouxte la salle des DSC. Ah et Maryline aussi, avec qui on peut papoter gaiement de la vie. On y trouve également Nathalie et ses potins. On y trouve Sandrine et ses anecdotes. Puis tout au bout il y a Alexandre. Puis tout en haut il y a Denis. Au milieu de tous ces piliers

en CDI du bâtiment E, il y a les CDD, les thésards, les stagiaires qui gravitent et contribuent à cette grande aventure : Marion (membre de l'ancien bureau des thèses), Sophie (membre du bureau des thèses), Alexis (membre du bureau des thèses), Hugues, Bastien, Pépita, Christian, Denis, Tamyres, Céline, Nicolas, Etienne, Antony, Thomas, Magatte, Djadidi. Il y a eu également Mathilde mathou camerawoman hors pair au rire prononcé.

Et par-delà des frontières du bâtiment E se trouve Helga, collègue-amie roumaine, qui connaît ma vie en long et en large.

Je remercie également Fernand Vial, expert reconnu du milieu des aimants.

Au-delà même du CEA (mais pas trop loin quand même) il y a des gens chouettes. Merci aux chercheurs du CNRS, Dominique et Nora, pour les discussions intéressantes. Merci à Odile et Jean-Sébastien de l'ESRF.

Merci à mon jury de thèse pour avoir lu et corrigé mon manuscrit.

Mais les humains chouettes c'est pas qu'au travail qu'on les trouve ! Merci à toute ma méga super famille qui m'a soutenu pendant ces trois ans (et même les années précédentes, parce que j'ai du remerciement en rab). Mon papa, ma maman (je vous aime), mes sœurs Lucille et Guillemette (à distance) et mon frère Thomas. Mes grand-mères Mamine et Manoue (je vous aime aussi). Merci à mes oncles et tantes, mes nombreux cousins (ne pas confondre avec couSSins, d'ailleurs pourquoi je remerciais des coussins, hein ?).

Je remercie évidemment profondément Clémentine qui a partagé ma vie pendant la quasi-totalité de ma thèse mais bien plus avant. Tu as toujours été là pour me soutenir. Merci à toute sa famille. Merci à Barni et Fluffy.

Mes super méga amis : Guillaume, Thomas, Arthur, Madeleine, Alban, Marie, Emily, Emmanuelle, Flo, PJ. Je vous aime d'amour et vous salue parce que vous êtes pleins de grâce.

Et tous ceux que j'ai oubliés, ils se reconnaîtront et, l'espère, ne m'en voudront pas trop.

.

.

.

.

Bonne lecture

Table des matières

Introduction.....	10
Chapitre I : Contexte	13
I.1 Les aimants permanents : Historique et caractéristiques.....	13
I.1.1 Bref historique des aimants et marché	13
I.1.2 Caractéristiques magnétiques d'un aimant	14
I.2 La coercitivité	15
I.2.1 Coercitivité et forme : le champ démagnétisant HD	16
I.2.2 Coercitivité et cristal : le champ d'anisotropie HA	17
I.2.3 Les différents modes de retournement de l'aimantation	17
I.3 Les aimants NdFeB : Elaboration et microstructure.....	19
I.3.1 Domaines d'utilisation et contraintes	19
I.3.2 Méthodes d'élaboration.....	19
I.3.3 Structure de l'aimant.....	20
I.3.3.1 Phase $Nd_2Fe_{14}B$ (T_1)	21
I.3.3.2 Phase intergranulaire « riche en Nd ».....	22
I.3.3.2.1 Joints simples et triples	22
I.3.3.2.2 Effet de la température sur le mouillage des joints de grains	23
I.3.3.2.3 Joints multiples.....	24
I.4 Conclusion	25
Chapitre II : Elaboration des aimants et méthodes de caractérisations	26
II.1 Du ruban au comprimé.....	26
II.1.1 Composition et microstructure des rubans à l'origine de nos aimants	26
II.1.2 Obtention d'une poudre grossière : l'hydruration.....	27
II.1.3 Broyage par jet de gaz de la poudre grossière	28
II.1.4 De la poudre au comprimé vert	29
II.1.4.1 Tassage	29

II.1.4.2	Orientation magnétique.....	30
II.1.4.3	Compaction isostatique.....	30
II.2	Traitements thermiques.....	31
II.2.1	Four de frittage.....	31
II.2.2	Dilatometre	32
II.2.3	DSC.....	33
II.2.4	Cycles thermiques	33
II.3	Caractérisation post traitement thermique	35
II.3.1	Caractérisation magnétique	35
II.3.2	Métallographie	36
II.3.2.1	Polissage	36
II.3.2.2	Attaque chimique	37
Chapitre III	Etude du frittage des aimants NdFeB sur une nuance industrielle.....	38
III.1	Recherche bibliographique	38
III.1.1	Le frittage avec phase liquide.....	38
III.1.1.1	Frittage avec phase liquide permanente.....	39
III.1.1.1.1	1 ^{ère} étape : Le réarrangement	39
III.1.1.1.2	2 ^{ème} étape : La dissolution-précipitation	41
III.1.1.1.3	3 ^{ème} étape : Evolution microstructurale	43
III.1.1.2	Effet de la formation de liquide sur le frittage	43
III.1.1.3	Frittage avec phase liquide transitoire.....	44
III.1.2	Le frittage anisotrope	45
III.1.2.1	Texture liée à une anisotropie du nombre de contact.....	46
III.1.2.2	Texture liée à l'orientation de particules anisotropes	46
III.1.2.3	Texture liée à une déformation anisotrope des contacts lors de la compaction..	48
III.1.2.4	Texture cristallographique	48
III.1.2.5	Bilan des principales sources d'anisotropie de retrait lors du frittage	50
III.1.3	Cas particulier des alliages Nd-Fe-B	51

III.1.3.1	Cas idéal.....	52
III.1.3.2	Etudes dilatométriques	53
III.2	Etude phénoménologique du frittage des aimants NdFeB sur une nuance industrielle	55
III.2.1	Etude du retrait le long de l'axe d'orientation	55
III.2.2	Essais interrompus	57
III.2.3	Energie d'activation du retrait en fin de frittage.....	61
III.2.4	Effet de la fraction de liquide	63
III.2.5	Discussion des mécanismes de densification	65
III.3	Etude de l'anisotropie de retrait	67
III.3.1	Anisotropie de retrait de vitesse de retrait selon le cycle I.....	67
III.3.2	Influence de la vitesse de chauffe	71
III.3.2.1	Retrait selon l'axe z.....	72
III.3.2.2	Echantillon orienté : retrait parallèle à l'axe d'orientation.....	73
III.3.2.3	Echantillon orienté : retrait perpendiculaire à l'axe d'orientation	74
III.3.3	Lien entre la moyenne des retraits et le retrait sur un échantillon non orienté	75
III.3.4	Influence de la fraction de liquide sur des nuances modèles	76
III.3.5	Evolution de la microstructure au cours du frittage	77
III.3.6	Contribution de la microstructure à l'anisotropie de retrait	79
III.3.6.1	Définition de l'orientation du joint de grain.....	79
III.3.6.2	Echantillons observés	79
III.3.6.3	Extraction des joints de grain de l'image	79
III.3.6.4	Obtention de la distribution angulaire des joints de grains	80
III.3.6.5	Résultats	82
III.3.6.6	Obtention de la distribution angulaire des surfaces de joints de grains.....	83
III.3.7	Discussion sur l'origine de l'anisotropie de retrait.....	83
Chapitre IV	Lien entre élaboration et propriétés magnétiques	90
IV.1	Recherche bibliographique	90
IV.1.1	Les principaux éléments d'alliage.....	90

IV.1.1.1	Le Dysprosium	90
IV.1.1.2	Le Cuivre	91
IV.1.1.3	L'aluminium	92
IV.1.1.4	Le cobalt	92
IV.1.1.5	L'oxygène.....	93
IV.1.2	Le traitement de revenu.....	93
IV.2	Etude de l'influence des éléments d'alliage et de la température de revenu sur les propriétés magnétiques.....	94
IV.2.1	Démarche de l'étude	94
IV.2.2	Etude préliminaire sur mono-alliages concentrés en additifs.....	96
IV.2.2.1	Frittage à différentes températures.....	96
IV.2.2.1.1	Densité	96
IV.2.2.1.2	Grossissement anormal de grains	97
IV.2.2.1.3	Propriétés magnétiques.....	98
IV.2.2.1.4	Conclusion sur la température de frittage optimale	99
IV.2.2.2	Revenus effectués à des températures déterminées par DSC.....	99
IV.2.2.3	Conclusion de l'étude préliminaire	101
IV.2.3	Etude de l'effet de la composition	101
IV.2.3.1	Présentation générale et mode opératoire.....	101
IV.2.3.2	Etudes de compositions mono-alliées NdFeB + (Co ou Cu ou Al)	101
IV.2.3.2.1	Compositions sondées	101
IV.2.3.2.2	Propriétés magnétiques à l'état fritté.....	102
IV.2.3.2.3	Evolution de la coercitivité après le traitement de revenu	103
IV.2.3.3	Etude de compositions pluri-alliées NdFeB + (Co et Al et Cu).....	104
IV.2.3.3.1	Température de Curie et induction rémanente après frittage	104
IV.2.3.3.2	Coercitivité et rectangularité après frittage	106
IV.2.3.3.3	Discussion des résultats après le frittage.....	107
IV.2.3.3.4	Détermination des températures de revenu	108

IV.2.3.3.5 Propriétés magnétiques après le traitement de revenu.....	109
IV.2.3.3.6 Discussion sur la coercitivité et la rectangularité après revenu selon la composition.....	117
IV.2.3.4 Conclusions sur le rôle des différents éléments d'alliage	118
IV.2.4 Etudes complémentaires sur rôle du revenu	120
IV.2.4.1 A partir d'un modèle de coercitivité	120
IV.2.4.2 Par observation de surfaces fracturées.....	123
IV.3 Discussion sur le lien entre revenu, microstructure et coercitivité	126
Conclusion	129
Références.....	132
ANNEXE A : Reconstruction de l'orientation des joints de grains en 3D à partir d'une distribution en 2D de coupe de joints de grains	137
ANNEXE B : Effet d'une anisotropie de contacts sur le retrait au cours du frittage	140
ANNEXE C : Simulation par éléments discrets de l'anisotropie de retrait en relation avec l'anisotropie d'orientation des joints de grains.....	143
ANNEXE D : Calculs des fractions massiques des phases T1, T2 et liquide en fonction de la température sur des alliages TR30, TR31 et TR32 à l'aide du logiciel Gemini.....	146
ANNEXE E : Courbes de désaimantation après frittage	148
ANNEXE F : Courbes de désaimantation après le traitement de revenu	151
ANNEXE G : Courbes de DSC obtenues sur les nuances modèles	154
ANNEXE H : Obtention des paramètres α et Neff de l'équation de la coercitivité selon la théorie du micromagnétisme.....	157
ANNEXE I : Détail du traitement d'image pour l'obtention des joints de grain à l'aide du logiciel ImageJ	158

Introduction

La découverte simultanée des matériaux magnétiques NdFeB par deux laboratoires indépendants en 1983 (Japon : Sagawa et al. [1], Etats Unis : Croat et al. [2]) a permis un grand bond dans la technologie des aimants permanents. Dotés de propriétés magnétiques exceptionnelles à température ambiante (une induction rémanente de 1,4T associée à un champ coercitif autour de 1000 kA/m), ces matériaux sont tout d'abord majoritairement utilisés comme composants des têtes de lectures des disques durs et comme composants des hauts parleurs. Avec l'avènement des énergies vertes et renouvelables, ces aimants, qui ont la densité énergétique la plus élevée du marché, deviennent très intéressants pour des applications telles que les moteurs électriques dans les voitures électriques ou les générateurs électriques dans les éoliennes. En effet, ils permettent un gain de poids et de volume considérable par rapport aux moteurs et générateurs conventionnels où à la fois le rotor et le stator sont faits par bobinage de cuivre sur un matériau magnétique doux. Ce gain de poids induit donc un gain de consommation électrique dans le domaine des moteurs, mais permet également une production d'électricité plus performante à des vitesses réduites pour les éoliennes.

Cependant ces systèmes rotatifs produisent de la chaleur par effet Joule et les températures de fonctionnement peuvent atteindre jusqu'à 180°C. Or l'induction rémanente et la coercitivité de la phase Nd₂Fe₁₄B diminuent quand la température augmente. Dans cette gamme de température, la coercitivité en particulier est très faible, si bien que l'aimant peut se désaimanter irréversiblement par les champs démagnétisants qui règnent dans le système. Une désaimantation est inacceptable dans ces systèmes où les aimants sont aimantés avant d'être intégrés et il est impossible de les réaimanter a posteriori. Afin de résoudre ce problème, du dysprosium est substitué au néodyme car il permet d'augmenter considérablement la coercitivité dans la gamme de températures d'utilisation. Mais bien souvent, l'amélioration d'une propriété se fait au détriment d'une autre. L'utilisation du dysprosium diminue l'induction rémanente des aimants et donc la densité énergétique des aimants. Par ailleurs, le dysprosium est un matériau stratégique dont les ressources sur la terre sont limitées (10 fois moins abondant que le Nd) et son prix est donc très élevé.

La phase Nd₂Fe₁₄B possède intrinsèquement un champ d'anisotropie très élevé, autour de 5300 kA/m, qui dans un aimant parfait serait égal à sa coercitivité. En réalité la coercitivité des aimants sans dysprosium ne représente que 20% de cette valeur théorique. C'est le paradoxe de Brown, qui s'explique notamment par la présence de défauts dans l'aimant. Les études sur les mécanismes de coercitivité améliorent constamment les connaissances sur la manière dont l'aimantation se retourne dans l'aimant. Il est maintenant connu que ce sont les défauts d'interface des cristaux de la phase

magnétique qui sont responsables de la faible coercitivité. Des études sur la diffusion du dysprosium ont été menées pour localiser le dysprosium à la surface des grains où siègent les défauts, de manière à en utiliser le moins possible en concentrant son efficacité. Une autre voie d'amélioration de la coercitivité des aimants est possible sans avoir à recourir à l'utilisation de dysprosium en substitution au néodyme : la maîtrise de la microstructure et la compréhension de son lien avec les propriétés magnétiques.

Pour posséder une coercitivité importante, il est couramment admis qu'un aimant doit être constitué de grains fins monocristallins séparés les uns des autres par une seconde phase non magnétique, qui bloque la propagation des parois magnétiques. Ce type de microstructure peut être obtenu par frittage avec une seconde phase liquide, qui est le principal mode d'élaboration des aimants NdFeB. Ce frittage conduit à un retrait dans l'axe d'orientation de la poudre sous champ magnétique au moins 1,5 fois supérieur à celui dans la direction transverse. La compréhension des mécanismes de frittage et en particulier de l'origine microstructurale de l'anisotropie de retrait a constitué la première partie de ces travaux de thèse. Un revenu à basse température est généralement effectué après le frittage afin de disperser la seconde phase sous forme de film d'épaisseur nanométrique et continu aux joints de grains, améliorant ainsi la coercitivité. L'effet du revenu est très dépendant de la composition de la seconde phase. Une deuxième partie de ces travaux a été focalisée sur l'influence du revenu sur les propriétés magnétiques pour une nuance modèle dans laquelle des ajouts contrôlés d'aluminium, de cobalt et de cuivre ont été effectués. L'objectif général est d'optimiser les propriétés magnétiques des matériaux par une meilleure maîtrise de l'évolution microstructurale au cours des différents traitements thermiques.

Ce manuscrit est découpé en 4 chapitres.

Le premier chapitre introduit le contexte et définit le cadre de l'étude. Une description succincte du magnétisme dans les aimants permanents y est présentée avec l'explication des différents mécanismes de coercitivité. Un état de l'art des connaissances de la microstructure des aimants NdFeB est établi.

Le second chapitre décrit les paramètres expérimentaux de l'étude, en particulier la composition des poudres utilisées et leur mode de synthèse, les différents équipements de la chaîne de fabrication ainsi que les moyens de caractérisation.

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse du frittage et à l'étude des causes de l'anisotropie de retrait sur une nuance commerciale. Un état de l'art des connaissances sur le frittage anisotrope est présenté en début de chapitre. Les résultats d'études dilatométriques et d'observation microstructurales sur des essais interrompus sont ensuite discutés et permettent de décrire les grandes étapes du frittage. L'effet d'une orientation préférentielle des contacts entre les grains sur l'anisotropie de retrait est

quantifié à l'aide d'analyses d'images et d'un modèle simplifié du retrait. Enfin, les différentes contributions possibles à l'anisotropie de retrait sont discutées à partir des résultats de la littérature et de notre modèle.

Le quatrième chapitre étudie le rôle de l'aluminium, du cobalt et du cuivre sur les propriétés magnétiques des aimants au travers du revenu. Une étude bibliographique fait le point sur le rôle de ces éléments quand ils sont utilisés dans les aimants et sur l'effet du revenu. Les résultats d'un plan d'expériences réalisé sur 25 compositions sont ensuite analysés et permettent de dégager des tendances sur le rôle des éléments d'alliages. Enfin, une interprétation de l'effet du revenu est proposée.

Les principaux résultats de ces travaux sont rappelés en conclusion. Cette partie présente également les perspectives de travail pour la poursuite de l'étude.

Enfin des annexes donnant des informations complémentaires sont regroupées à la fin du manuscrit.

Chapitre I : Contexte

I.1 Les aimants permanents : Historique et caractéristiques

Il existe deux origines possibles à l'existence d'un champ magnétique. Celui-ci peut provenir de la circulation d'un courant électrique ou alors d'un matériau dont les atomes portent un moment magnétique intrinsèque dû à la structure électronique. C'est avec ce genre de matériaux que l'on peut produire des **aimants permanents**. Pour qu'un matériau magnétique soit considéré comme un aimant permanent, il faut qu'en l'absence de sollicitation magnétique extérieure son aimantation macroscopique soit non nulle. La propriété qui caractérise le fait qu'un matériau conserve une aimantation macroscopique non nulle s'appelle la coercitivité.

I.1.1 Bref historique des aimants et marché

C'est au cours du 20^{ème} siècle que les aimants permanents ont été découverts et que de nouveaux composés magnétiques de plus en plus performants ont été inventés (Figure 1). Les premiers « vrais » aimants permanents sont les Alnicos, trouvés dans les années 30, suivis par les ferrites dans les années 50. Un grand bond a été effectué dans les années 60 par la découverte des alliages metal de transition – terre rare avec le SmCo. Enfin, dans les années 80, les alliages NdFeB ont été découverts simultanément par Sagawa et al. [1] au Japon et par Croat et al. [2] aux Etats Unis. En 100 ans le produit d'énergie volumique $(BH)_{\max}$ (voir I.1.2) des aimants durs est passé d'environ 1 MGOe (8kJ/m^3) à environ 56 MGOe (450kJ/m^3). Même si les matériaux existants sont constamment améliorés par la maîtrise des procédés d'élaboration et l'ajout d'éléments d'alliage, depuis la découverte des alliages NdFeB, aucune nouvelle phase magnétique dure aussi performante n'a été découverte.

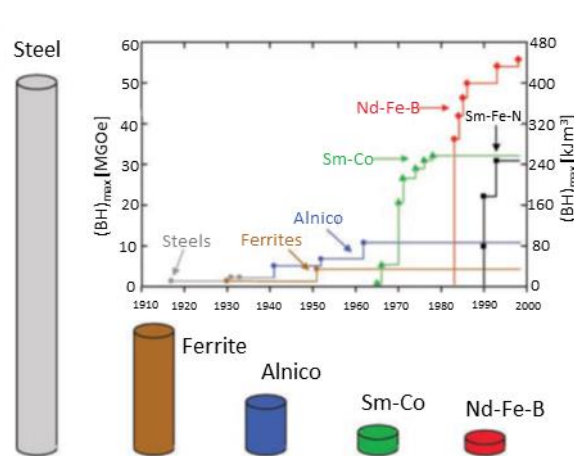


Figure 1. Evolution du $(BH)_{\max}$ des aimants au cours du 20^{ème} siècle et le volume pour une même densité d'énergie.

Sur la Figure 1 on peut également voir à quel point les nouvelles phases ont une densité d'énergie magnétique élevée en comparaison aux anciennes phases, en termes de volume de matière à énergie équivalente.

On retrouve les aimants dans des applications variées, allant des capteurs jusqu'aux moteurs et générateurs électriques. Avec la conscientisation de l'épuisement des énergies fossiles, le monde se tourne de plus en plus vers les énergies renouvelables avec les éoliennes et les voitures électriques. Ces technologies sont au cœur de l'essor des aimants à base de terres rares qui permettent, de par leur grande densité d'énergie, d'améliorer les performances des dispositifs électriques, en particulier les aimants NdFeB qui sont les plus puissants. La Figure 2 montre l'évolution de la production d'aimants NdFeB au cours de la précédente décennie.

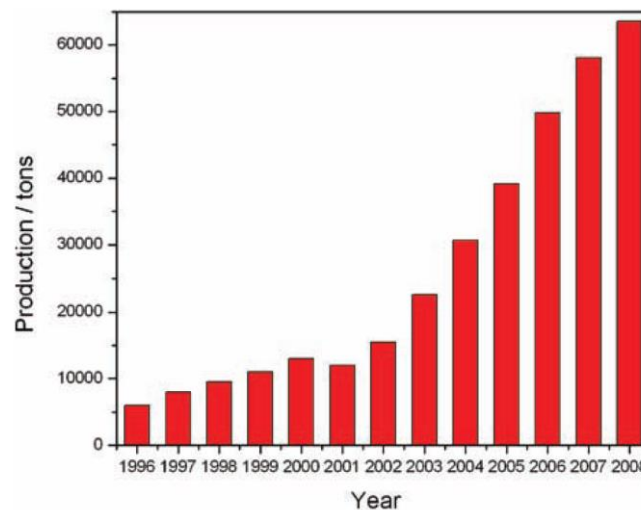


Figure 2. Evolution de la production mondiale d'aimants NdFeB entre 1996 et 2008 en tonnes (issu de [3]).

1.1.2 Caractéristiques magnétiques d'un aimant

Un aimant est caractérisé par la mesure de son cycle d'hystérésis, qui représente la variation de l'aimantation magnétique M (moment magnétique par unité de volume) ou de l'induction magnétique B en fonction du champ appliqué H (Figure 3). Cette mesure permet principalement d'extraire :

- l'aimantation à saturation (M_s), qui est l'aimantation lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans la même direction,
- l'aimantation rémanente (M_r), qui est l'aimantation dans l'aimant sans sollicitation magnétique extérieure et l'induction rémanente, B_r , qui est égale à l'induction magnétique dans l'aimant sans sollicitation magnétique extérieure,
- Le champ coercitif (H_c), qui est le champ magnétique à appliquer à l'aimant pour annuler son aimantation macroscopique,
- le produit $(BH)_{\max}$ qui est la densité d'énergie spécifique maximale que peut fournir un aimant sous forme de travail quand il est utilisé comme composant d'un système. Le $(BH)_{\max}$ est une figure de mérite couramment utilisée pour comparer différents aimants.

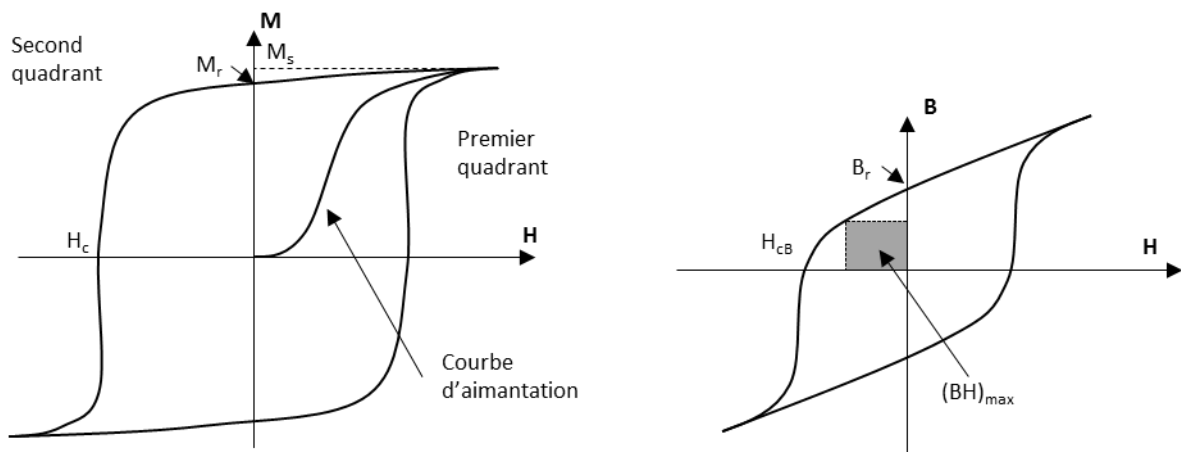


Figure 3. Courbes $M(H)$ et $B(H)$ d'un aimant permanent avec ses grandeurs caractéristiques.

1.2 La coercitivité

La coercitivité est la résistance d'un matériau ferromagnétique à la désaimantation. Il existe deux définitions du champ coercitif H_c . La définition standard consiste à dire que c'est l'intensité du champ magnétique appliqué dans la direction opposée à la direction où l'aimant a été saturé et telle que l'aimantation à l'échelle macroscopique soit nulle. Une autre définition consiste à dire que c'est l'intensité du même champ appliqué telle que la dérivée de la désaimantation par rapport au champ appliqué (sa susceptibilité) soit maximale. Dans la plupart des systèmes, les deux définitions sont équivalentes. Dans ces travaux nous utiliserons la définition standard.

Un matériau peut être coercitif soit par sa forme, soit du fait d'une grande anisotropie magnétocristalline dans son cristal. Mais la coercitivité est rarement une propriété intrinsèque de la matière magnétique car souvent dépendante de la microstructure et de ses défauts. Ainsi, dans un

polycristal, la coercivité va dépendre de la structure et de la composition des joints ou des phases intergranulaires.

1.2.1 Coercitivité et forme : le champ démagnétisant H_D

La première des sollicitations magnétiques que peut subir un aimant est le champ magnétique qu'il produit lui-même: le champ démagnétisant qui s'oppose à son aimantation. Ce champ provient de l'existence de pôles magnétiques à la surface de l'aimant (dans l'approche Coulombienne). Plus les pôles sont proches en distance et plus le champ démagnétisant est intense. Le champ démagnétisant est donc sensible à la forme. Il est décrit par l'équation (1).

$$\vec{H}_D = -N * \vec{M} \quad (1)$$

$$\text{avec } N = \begin{bmatrix} n_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & n_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & n_{zz} \end{bmatrix}.$$

$\vec{M}$ est le vecteur d'aimantation et N est le facteur démagnétisant qui dépend de la forme de l'aimant et dont les coefficients vérifient $n_{xx} + n_{yy} + n_{zz} = 1$. Pour certaines formes classiques d'aimants les valeurs des coefficients de N sont dans le Tableau 1.

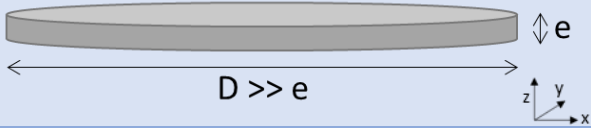
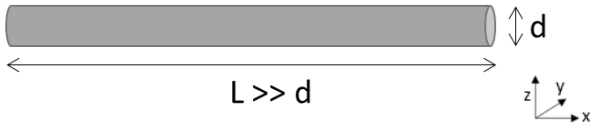
Forme	Valeur des coefficients de N
 $D \gg e$	$n_{xx} = 0; n_{yy} = 0; n_{zz} = 1$
 $L \gg d$	$n_{xx} = 0; n_{yy} = 1/2; n_{zz} = 1/2$
	$n_{xx} = 1/3; n_{yy} = 1/3; n_{zz} = 1/3$

Tableau 1. Valeurs des coefficients du champ démagnétisant selon la forme de l'aimant.

Pour le disque l'aimantation s'orientera préférentiellement dans le plan et pour le cylindre allongé l'aimantation s'orientera préférentiellement dans l'axe du cylindre. Le souvenir enfantin que l'on a des aimants est l'aimant en forme de fer à cheval. Cette forme n'est autre qu'un cylindre allongé qui a été courbé.

1.2.2 Coercitivité et cristal : le champ d'anisotropie H_A

Lorsque la structure cristalline du matériau aimanté n'est pas isotrope, il existe une direction dans laquelle l'aimantation va s'orienter préférentiellement, c'est la direction de facile aimantation. Elle est due à l'anisotropie magnétocristalline, du fait de l'interaction entre le champ électrique dans l'aimant et la forme des orbitales électroniques des atomes. Le champ d'anisotropie est l'intensité du champ à fournir pour que les moments magnétiques dans l'état saturé tournent de manière cohérente de l'axe de facile aimantation vers l'axe de difficile aimantation. Le champ d'anisotropie dans le modèle de Stoner-Wohlfarth [4] s'écrit :

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$$

K_1 est la constante d'anisotropie de premier ordre de l'énergie magnétocristalline E_a pour un cristal tétragonal: $E_a(\theta) = K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + K_3 \sin^6(\theta) + \dots$ avec θ l'angle par rapport à l'axe de facile aimantation du cristal.

La théorie de Stoner-Wohlfarth, qui fonctionne bien pour les systèmes contenant de très petites particules magnétiques, ne s'applique généralement pas aux aimants NdFeB où $H_c < H_A$. C'est le paradoxe de Brown [5].

1.2.3 Les différents modes de retournement de l'aimantation

Lorsqu'on soumet un aimant à un champ magnétique extérieur égal à son champ coercitif, l'aimantation macroscopique résultante s'annule. La microstructure magnétique est à ce moment là composée de domaines magnétiques opposés séparés les uns des autres par de minces zones de transition appelées parois de Bloch. Le retournement n'est pas un phénomène spontané et se produit par la nucléation et la croissance de domaines inverses au détriment des domaines initialement présents.

La coercitivité étant inférieure au champ d'anisotropie, il est admis que le retournement débute dans des zones de défauts où l'anisotropie magnétocristalline est localement plus faible que dans le cœur du cristal. Ces défauts peuvent être des phases ferromagnétiques, des dislocations, des déformations de mailles qui font qu'il existe des zones où la coercitivité est réduite. La coercitivité est contrôlée soit par la nucléation de domaines inverses soit par la croissance de ces domaines. Cette dernière est généralement limitée par l'ancrage/désancrage des parois. La nucléation considère que le retournement se fait de manière cohérente dans la zone du défaut. L'ancrage/désancrage considère que les parois de Bloch sont ancrées sur des défauts magnétiques. Ces deux mécanismes sont

schématisés sur la Figure 4. La nucléation et la croissance des domaines étant 2 mécanismes en série, c'est le plus résistant des deux qui impose la coercitivité.

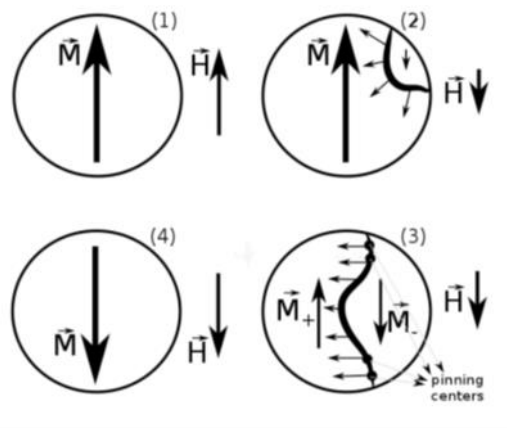


Figure 4. Illustration du mouvement des parois magnétiques : nucléation d'un domaine inverse, (1) et (2), et croissance par migration des parois de Bloch avec ancrage des parois (3) et (4).

Afin de déterminer lequel des deux mécanismes est responsable de la désaimantation, deux méthodes expérimentales sont couramment utilisées : la mesure de la variation de la coercitivité en température $H_c(T)$ et la mesure de la coercitivité en faisant varier l'angle du champ appliqué par rapport à la direction de l'aimantation $H_c(\theta)$. Nous allons décrire plus précisément la première méthode.

L'approche micromagnétique est la plus utilisée pour mesurer les variations de la coercitivité avec la température. Dans cette approche, le champ coercitif s'écrit :

$$H_c = \alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{eff} M_s$$

On retrouve l'expression de H_A multipliée par un facteur α qui rend compte de la manière dont est affaiblie l'anisotropie à l'endroit où débute le retournement par rotation cohérente. Le deuxième terme rend compte des effets démagnétisants locaux. Kronmüller et al. [6] ont montré que $\alpha > 0,3$ indique une coercitivité régie par la nucléation. Si le type de défaut est connu, la valeur de α permet d'avoir accès à sa taille r_0 . L'obtention de α et N_{eff} s'effectue par le tracé de $\frac{H_c}{M_s}$ en fonction de $\frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2}$ à différentes températures entre 135 et 460K, où il est linéaire, pour les aimants NdFeB. Kronmüller et al. montrent dans leurs travaux que le retournement se fait par le mécanisme de nucléation dans les aimants NdFeB.

Selon Givord et al. [7], l'équation tirée du micromagnétisme est erronée car elle fait l'hypothèse, par la présence de $\alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$, d'une proportionnalité entre le champ d'anisotropie de la phase principale et celui de la zone où débute le retournement. Les auteurs ont proposé une autre approche en incluant

un paramètre directement accessible expérimentalement : le volume d'activation. Dans cette approche, la nucléation par rotation cohérente (« true nucleation ») est exclue dans les aimants NdFeB, mais les résultats indiquent que les propriétés de la zone du défaut sont proches de la phase principale. Récemment Bance et al. [8] ont simulé le retournement en fonction de l'épaisseur du défaut. Ces travaux ont montré que pour des défauts de fine épaisseur, c'est la nucléation qui gouverne le retournement. Pour des défauts épais, c'est l'ancrage/désancrage des parois de Bloch qui gouverne le retournement.

1.3 Les aimants NdFeB : Elaboration et microstructure

1.3.1 Domaines d'utilisation et contraintes

Les aimants NdFeB sont les aimants permanents présentant le $(BH)_{\max}$ le plus élevé à température ambiante. Les propriétés exceptionnelles de ces aimants proviennent d'une grande anisotropie magnétocristalline ($H_a = 6,7$ T) grâce à la couche électronique 4f du Nd d'une part et à un moment magnétique élevé des électrons de la couche 3d du fer d'autre part. De plus les électrons de la couche 3d du fer couplent parallèlement avec les électrons de la couche 4f du Nd moins qu'à moitié remplie. Cela en fait des matériaux de choix pour la production d'énergie dans les éoliennes ou comme composants de moteurs électriques pour la propulsion de véhicules hybrides ou 100% électriques.

Cependant, ces systèmes opèrent à des températures proches de 200°C, un domaine où les aimants NdFeB ont une très faible coercitivité et peuvent se désaimanter irréversiblement à cause des champs démagnétisants. Il est donc courant d'ajouter du dysprosium car la structure $Dy_2Fe_{14}B$ possède un champ d'anisotropie H_a de 15T et permet donc une meilleure tenue en température. Mais l'utilisation de dysprosium présente des inconvénients. Premièrement, c'est un matériau 10 fois moins présent dans l'écorce terrestre que le néodyme et par conséquent son prix est très élevé. Deuxièmement les électrons de la couche 4f du Dy couplent antiparallèlement avec les électrons 3d du fer, diminuant donc l'aimantation et le $(BH)_{\max}$.

Comme le retournement de l'aimantation est lié aux défauts présents à la surface des grains, il apparaît important de maîtriser l'élaboration pour contrôler la microstructure des joints dans les aimants NdFeB dans le but de pouvoir se passer de l'utilisation de dysprosium.

1.3.2 Méthodes d'élaboration

Les aimants NdFeB sont généralement fabriqués par métallurgie des poudres selon les étapes présentées sur la Figure 5 [9]. L'utilisation de poudres monocristallines permet l'obtention d'une aimantation rémanente élevée en orientant les axes de facile aimantation. Les étapes utilisées dans l'élaboration de nos aimants sont décrites plus en détail dans le chapitre 2 (II.1).

La première étape est l'obtention de l'alliage. Cela est généralement réalisé par la fusion par induction sous atmosphère contrôlée de néodyme, de ferro-bore et de fer suivi de la solidification rapide du mélange pour éviter la formation de fer dans l'alliage. L'alliage est ensuite broyé de manière à obtenir une poudre monocristalline. Cette poudre est ensuite orientée sous champ magnétique et compactée selon diverses méthodes puis frittée. Les aimants subissent un revenu pour améliorer les propriétés magnétiques. Enfin les aimants sont rectifiés et leur surface est recouverte d'une fine couche métallique afin de les protéger contre l'oxydation. Les principales différences entre les diverses voies d'élaborations utilisant la métallurgie des poudres se trouvent lors de l'orientation et de la compaction. Le $(BH)_{\max}$ le plus élevé s'obtient avec l'orientation suivie de la compaction isostatique.

D'autres procédés n'utilisant pas la métallurgie des poudres sont décrits dans [9].

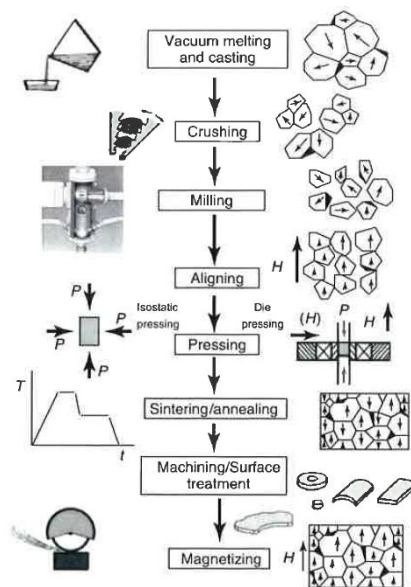


Figure 5. Etapes standard de l'élaboration des aimants NdFeB (issu de [9]).

1.3.3 Structure de l'aimant

La microstructure typique d'un aimant NdFeB à l'état de l'art est présentée sur la Figure 6. Elle est composée de grains de la phase magnétique T_1 ($Nd_2Fe_{14}B$) séparés par une seconde phase continue aux différents types de joints de grains. La seconde phase qui est riche en Nd à température ambiante est liquide pendant le frittage.

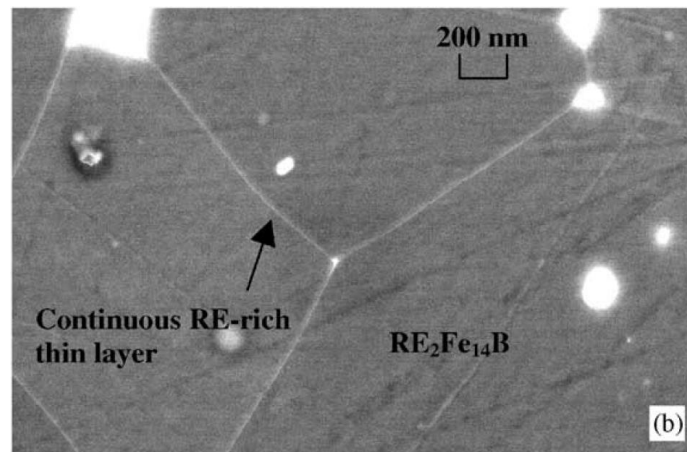


Figure 6. Microstructure d'un aimant NdFeB à l'état de l'art (issu de [10]).

Les joints de grains étant importants pour les propriétés magnétiques, la Figure 7 présente sous quelle forme on les retrouve dans la microstructure des aimants NdFeB avec leur dénomination.

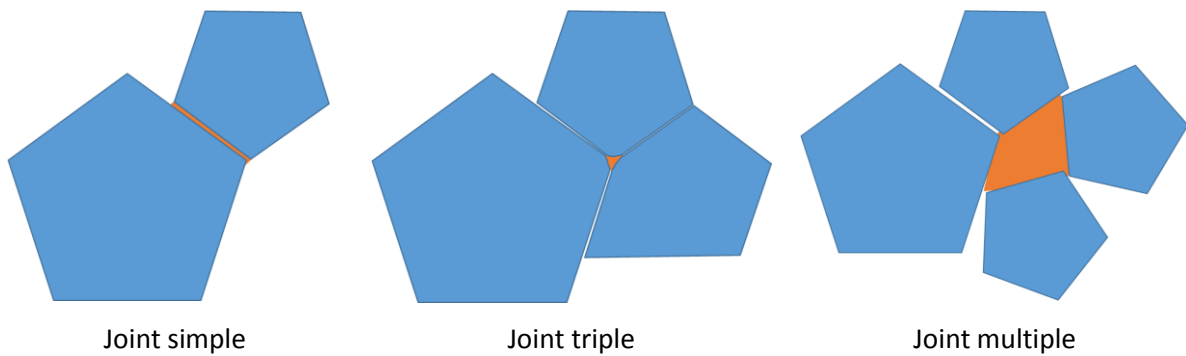


Figure 7. Les différents types de joints que l'on retrouve dans la microstructure des aimants NdFeB.

Le joint simple est la zone de contact de deux grains adjacents, c'est un joint surfacique. Le joint triple est un joint linéique qui est à l'intersection de trois joints simples. Enfin le joint multiple est un pore fermé à l'interface avec 4 grains au moins, qui a été rempli par du liquide lors du frittage. C'est principalement dans les joints multiples que l'on retrouve les oxydes de néodyme. Il faut noter que ces joints ne sont pas nécessairement des joints au sens usuel mais des phases d'épaisseur finie, avec leur structure et leur composition propre.

1.3.3.1 Phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (T_1)

La phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (souvent notée T_1) possède une structure cristalline tétragonale de groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mmn}$ dont la maille est visible sur la Figure 8 avec $a=8,80 \text{ \AA}$ et $c=12,20 \text{ \AA}$. Elle possède une température de Curie de 585K [11].

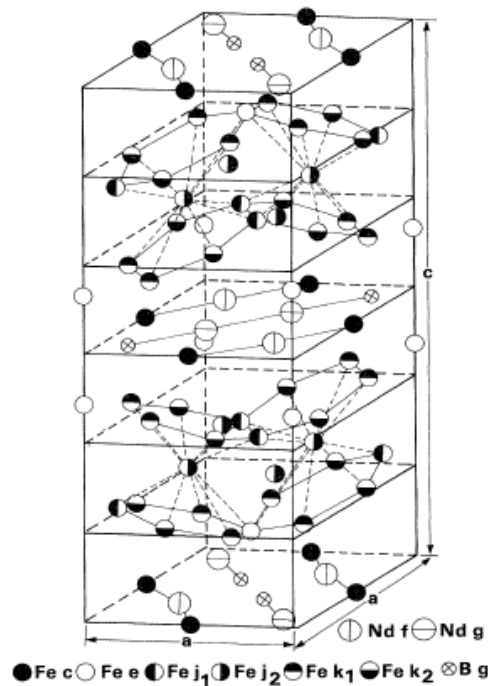


Figure 8. Structure cristalline de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (issue de [11]) ; $a=8,80 \text{ \AA}$ et $c=12,20 \text{ \AA}$

1.3.3.2 Phase intergranulaire « riche en Nd »

La phase intergranulaire (située entre les grains de phase T_1) et appelée à tort phase « riche en Nd » évolue au cours du processus d'élaboration de l'aimant. Sepehri-Amin et al. [12] ont différencié deux types d'emplacements entre les grains (illustrés sur la Figure 7) pour cette phase : les joints simples et les joints multiples. Ceux-ci n'ont pas la même composition et n'évoluent de ce fait pas de la même manière au cours des traitements thermiques. Nous avons ajouté un troisième type de joint que sont les joints triples (Figure 7).

1.3.3.2.1 Joints simples et triples

Vial et al. [10] ont regardé l'évolution des joints simples avant et après un revenu à une température choisie pour optimiser la coercitivité du matériau sur un alliage $\text{Nd}_{12,4}\text{Pr}_{1,4}\text{B}_{5,8}\text{Al}_{0,3}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{79,9}$. Avant le revenu les joints de grains simples sont constitués d'une phase riche en Nd non continue, c'est-à-dire qui ne sépare pas les deux grains sur toute la surface du joint. Cette phase semble être cristalline. Après le revenu les joints sont uniformément recouverts par la phase riche en Nd, l'interface entre grain et interphase devient nette. Cependant il semble que la structure de la phase ait changé et que celle-ci soit devenue amorphe. Sepehri-Amin et al. [12] ont observé une zone enrichie en Nd aux joints de grains avant le revenu, et ont confirmé l'apparition d'une phase amorphe entre les grains magnétiques après revenu. Selon ces auteurs, la phase riche en Nd, liquide pendant le revenu, va

éroder la surface des grains magnétiques et donc changer de composition. Cette phase de composition complexe est amorphe après trempe.

Le rôle de ces joints simples dans la coercitivité des aimants n'est pas encore très clair. Après le recuit à température optimale où le joint est complètement recouvert d'une fine couche de phase riche en Nd pour Vial et al., la coercitivité est augmentée. Le recuit aurait donc permis deux choses, premièrement une réduction des défauts de surface des grains magnétiques de par l'interface nette entre ces deux phases et deuxièmement une isolation des grains magnétiques les uns des autres. La deuxième proposition a été remise en cause par Sepehri-Amin et al. qui ont travaillé sur un alliage de composition proche ($\text{Nd}_{11,7}\text{Pr}_{2,8}\text{B}_6\text{Al}_{0,5}\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{75,8}\text{O}_{2,1}$) et ont remarqué qu'après le recuit, la phase intergranulaire devenait ferromagnétique et n'isolait donc pas les grains. L'épaisseur des joints de grains continus après le recuit est d'environ 3 nm [10], [12], [13].

1.3.3.2.2 Effet de la température sur le mouillage des joints de grains

Le mouillage des joints de grains d'un polycristal dense par une phase liquide est un phénomène qui dépend de façon complexe de la quantité de liquide et de la valeur relative des énergies interfaciales et des énergies des joints de grains du système. Au cours du chauffage d'un polycristal dense, le premier liquide qui se forme s'infiltre généralement d'abord via les joints triples avant de mouiller les joints simples entre les grains de la phase réfractaire [14]. Si l'angle dièdre solide-liquide Ψ est non nul, on se retrouve ensuite dans une situation de mouillage partiel des joints de grains (Figure 9a), où le liquide concentré aux joints triples est en équilibre avec un joint « sec », contenant uniquement des atomes adsorbés en épaisseur inférieure à une monocouche. Dans certaines situations, même si l'angle dièdre d'équilibre est strictement positif, un film quasi-liquide d'épaisseur nanométrique peut se former au joint de grains, stabilisé par les forces de Van der Waals qui s'exercent entre les 2 grains à travers le film. On parle alors de mouillage « pseudopartiel » (Figure 9c).

Straumal et al. [15] ont observés dans des alliages Nd-Fe-B à la fois un mouillage partiel et un mouillage pseudopartiel des joints simples en équilibre avec le liquide dans les joints triples. Par ailleurs, l'angle dièdre n'étant généralement pas constant, certains joints de grains peuvent être mouillés complètement par le liquide, lorsque l'énergie du joint est supérieure à 2 fois l'énergie interfaciale solide-liquide (Figure 9b). On observe alors un film liquide continu de fine épaisseur (> 10 nm) aux joints de grains. Les mêmes auteurs ont montré que la quantité de joints complètement mouillés à l'équilibre dans des alliages NdFeB denses variait de 10% à 700°C jusqu'à 90% environ à 1100°C [16] et que cette proportion était nettement plus faible pour des nuances contenant des éléments d'alliages tels que Al, Cu, Co ou Dy. Les auteurs expliquent l'augmentation de la quantité de joints mouillés avec la température par la variation des énergies interfaciales avec la température : le mouillage commence

d'abord pour les joints de grains de haute énergie et pour lesquelles les énergies des interfaces solide-liquide formées sont faibles et se termine pour les joints de grains de faible énergie et d'énergies interfaciales élevées.

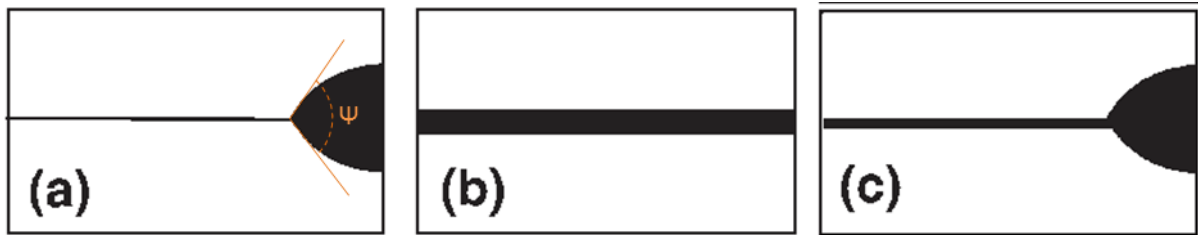


Figure 9. Différentes configurations de mouillage d'un joint de grains (d'après [15]) : a) Mouillage partiel, b) Mouillage complet, c) Mouillage pseudopartiel (film de liquide d'épaisseur moléculaire entre les grains).

1.3.3.2.3 Joints multiples

Les joints multiples sont à priori composés d'oxydes de Nd ainsi que de Nd sous forme métallique [12]. La découverte par Mo et al. [17] de la dépendance de la structure de la phase riche en Nd avec la quantité d'oxygène a permis d'élucider certaines questions concernant le rôle du recuit sur l'amélioration de la coercitivité. En effet, même si le mécanisme de désaimantation n'est pas encore clair, la nucléation de domaines magnétiques inverses y contribue (1.2.3). Or les défauts de surface des grains magnétiques sont des endroits privilégiés pour ces germes car la structure est localement déformée pour s'accommoder à la structure cristalline avec laquelle elle est en contact. On retrouve différentes structures selon la quantité d'oxygène. A faible teneur en oxygène ($O < 9 \text{ at\%}$), on retrouve la structure double hexagonale compacte du Nd pur. Pour des plus fortes teneurs, on retrouve les phases cubique ($O \approx 25 \text{ at\%}$), cubique à faces centrées ($11 \text{ at\%} < O < 43 \text{ at\%}$) et hexagonale compacte ($55 \text{ at\%} < O < 70 \text{ at\%}$) selon Mo et al.. Le rôle bénéfique de l'oxygène a été observé dans plusieurs publications [7-10]. Fukagawa et Hirokawa [18] ont effectués des dépôts sur des tranches d'aimants frittés afin de voir leur influence sur la coercitivité de la surface de ceux-ci. En effet, lorsqu'un aimant devient relativement fin ($< 1 \text{ mm}$) il est possible de décorrélérer la contribution de la surface et du cœur d'un aimant à la coercitivité. Un des dépôts était constitué de Nd et l'autre de Nd + O. Le résultat est que le dépôt contenant de l'oxygène permet à la surface de retrouver la coercitivité du cœur tandis que le dépôt ne contenant que du Nd n'améliore que légèrement la coercitivité de la surface. Hrkac et al. [19], [20] ont effectué des simulations afin de déterminer la profondeur de déformation de la phase magnétique à partir de sa surface selon la structure avec laquelle elle est en contact. Dans leurs simulations, ils ont testé les structures :

- Nd cubique face centrées (cfc),
- Nd double hexagonal compact (dhcp),

- Nd_2O_3 cfc,
- Nd_2O_3 hexagonal,
- NdO cubique.

Les structures qui causent le moins de déformation (qui s'accommodent le mieux) dans la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sont le Nd cfc, le Nd_2O_3 cfc ainsi que le NdO. La phase qui provoque la plus grande déformation est la phase Nd dhcp, c'est-à-dire une des phases qui apparaît aux joints multiples selon Sepehri-Amin et al. [12]. Enfin Liu et al. [21] constatent que des recuits successifs augmentent la quantité d'oxygène et permettent une évolution de la structure double hexagonale compacte du néodyme vers une structure cubique à faces centrées, ce qui est en accord avec Mo et al. La coercitivité est améliorée après cette transition.

I.4 Conclusion

La coercitivité est, pour un aimant de grande aimantation rémanente, la propriété la plus importante. Cette propriété est intimement liée à la microstructure de l'aimant, bien que ce lien soit relativement complexe. La maîtrise de la microstructure et notamment de la seconde phase riche en néodyme apparaît donc comme l'étape ultime dans l'amélioration de la coercitivité des aimants NdFeB . La compréhension des mécanismes de densification lors du frittage en phase liquide ainsi que des variations de coercitivité après le revenu sont un des enjeux principaux de cette thèse.

Chapitre II : Elaboration des aimants et méthodes de caractérisations

Les aimants réalisés durant ma thèse sont obtenus par frittage. Ce mode d'élaboration nécessite de la poudre comme matériau de départ. Dans notre cas la poudre est majoritairement monocristalline, c'est-à-dire que les grains de poudres sont pour la plupart constitués d'un seul cristal, ce qui permet de pouvoir l'orienter magnétiquement avant le frittage et donc de texturer l'aimant pour en faire un aimant dur. Ce chapitre décrit l'élaboration des aimants en partant du matériau de base, un alliage sous forme de ruban, en passant par l'obtention de la poudre et la mise en forme des échantillons, jusqu'au frittage. Seront également décrites les méthodes de caractérisation des aimants pendant et après le frittage.

II.1 Du ruban au comprimé

II.1.1 Composition et microstructure des rubans à l'origine de nos aimants

Le strip casting est un procédé de fabrication d'alliage par trempe sur roue de métal en fusion. Ce procédé est avantageux dans la fabrication des aimants NdFeB pour diverses raisons. Tout d'abord la trempe se faisant sur une roue qui tourne, le métal est éjecté sous forme de rubans de quelques centaines de microns d'épaisseur. Cela permet un refroidissement rapide sur toute l'épaisseur du ruban. Ainsi, il n'y a pas de ferrite résiduelle dans l'alliage contrairement à l'élaboration de l'alliage par solidification en lingots (book mold) où il est nécessaire d'effectuer des post traitements thermiques pour faire disparaître cette phase.

La microstructure est assez homogène dans l'épaisseur si ce n'est une mince zone de transition sur la partie coté roue du ruban [22]. De plus la microstructure obtenue – des dendrites de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ séparées par une seconde phase riche en néodyme (Figure 10) – peut être ajustée par la vitesse de trempe et détermine la taille moyenne des grains de poudre une fois les rubans broyés. Les rubans sont peu sensibles à l'oxygène comparativement à l'alliage sous forme de poudre qui est pyrophorique, c'est donc principalement sous cette forme que l'alliage est vendu dans le commerce. L'obtention de la poudre à partir des rubans nécessite une étape d'hydruration-déhydruration partielle suivie d'un broyage. Ces deux étapes sont décrites respectivement dans les parties I.1.2 et I.1.3.

Durant la thèse deux types d'alliages ont été étudiés :

- Un alliage industriel à la composition complexe qui permet de fabriquer des aimants ayant de bonnes propriétés si le procédé d'élaboration des aimants est maîtrisé. Sa dénomination est

50SH ce qui indique que cet alliage permet de fabriquer des aimants dont le $BH_{(max)}$ vaut 50 MGOe soit 400 kJ/m^3 et avec une température max d'utilisation autour de 150°C .

- Des alliages modèles mono alliés qui permettent par mélange poudre à poudre de faire varier la composition et les quantités d'éléments d'alliage.

Le premier alliage a été le support de l'étude du frittage des aimants (Chapitre III). Les alliages modèles quant à eux ont été utilisés dans la deuxième partie de la thèse sur l'étude du rôle des éléments d'alliage sur l'élaboration et les propriétés magnétiques finales (Chapitre IV).

Les compositions des deux types d'alliage sont reportées dans le Tableau 2.

	Nom	wt% (Nd, Pr)	wt% Dy	wt% Fe	wt% B	wt% Al	wt% Co	wt% Cu
Alliage industriel	50SH	30	0,5	Bal.	1	$\approx 1,1$		
Alliages modèles	TR30	29,5	0,5	Bal.	1	0	0	0
	TR32	31,5	0,5	Bal.	1	0	0	0
	TR31+Al	30,5	0,5	Bal.	1	2	0	0
	TR31+Co	30,5	0,5	Bal.	1	0	4	0
	TR31+Cu	30,5	0,5	Bal.	1	0	0	0,4

Tableau 2. Composition des deux types d'alliages étudiés dans cette thèse. Les quantités sont en pourcentage massique (wt%).

La dénomination TR fait référence à la quantité de terres rares dans l'alliage. Elle sera utilisée dans le Chapitre IV.

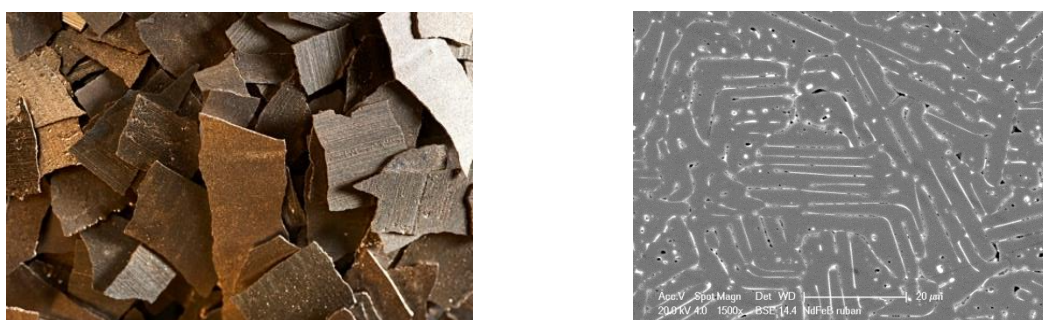


Figure 10. Ruban de NdFeB: morphologie (gauche) et microstructure (droite).

II.1.2 Obtention d'une poudre grossière : l'hydruration

L'hydruration est une méthode originale pour l'obtention d'une poudre grossière à partir des rubans. L'hydrogène réagit avec la phase riche en néodyme pour former des hydrures de néodyme. Cela va

faire gonfler puis éclater les rubans. L'hydruration affecte également la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ qui consomme de l'hydrogène [23]. Les rubans sont ensuite partiellement déshydrurés afin d'enlever l'hydrogène de la phase magnétique puis pour transformer l'hydrure NdH_3 en hydrure NdH_2 .

La décomposition complète de l'hydrure NdH_2 en Nd et H_2 s'effectue à différentes températures selon les auteurs. Selon Harris et al. [23] cela se produit entre 350 et 650°C. Pour Williams et al. [24], cette réaction est autour de 650°C. Finalement elle se produit à 660°C selon Book et al. [25].

Pour le broyage il est important de conserver la phase NdH_2 . En revanche il est important d'éliminer l'hydrogène avant de densifier les aimants. La décomposition complète de l'hydrure NdH_2 sera réalisée lors du traitement thermique de frittage.

II.1.3 Broyage par jet de gaz de la poudre grossière

La poudre grossière sera finalement broyée dans le broyeur à jet d'azote. Cet appareil génère un lit fluidisé de poudre où les grains qui la composent vont s'entrechoquer et se briser. C'est un type de broyage de basse énergie qui permet de conserver de la phase riche en Néodyme à la surface des grains magnétiques comme cela est visible sur la Figure 11a. Il est nécessaire d'avoir un maximum de phase riche en néodyme à la surface des grains pour avoir un frittage homogène. Hattori et al. [26] ont montré qu'il était nécessaire d'obtenir une poudre dont le diamètre médian D50 (diamètre qui sépare la poudre en 2 parties égales en volume) est proche de l'épaisseur des dendrites de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ des rubans. Cela garantit une distribution optimale de phase riche en Nd mais également d'avoir des grains monocristallins. Comme on peut le voir sur la Figure 11a, les grains sont rarement complètement recouverts de phase riche en néodyme (en blanc sur l'image).

Les poudres finalement obtenues à partir des rubans décrits dans la partie II.1.1 possèdent un diamètre médian D50 autour de 5 μm et un ratio D90/D10 compris entre 6 et 9 (D10 et D90 représentent les diamètres correspondant au 1^{er} et au 9^{ème} décile de la distribution de taille, c'est-à-dire les valeurs en-dessous desquelles on trouve respectivement 10% et 90% des particules en volume). Une distribution de taille de la poudre est représentée sur la Figure 11b. Sa surface spécifique est de 0,6 m^2/g .

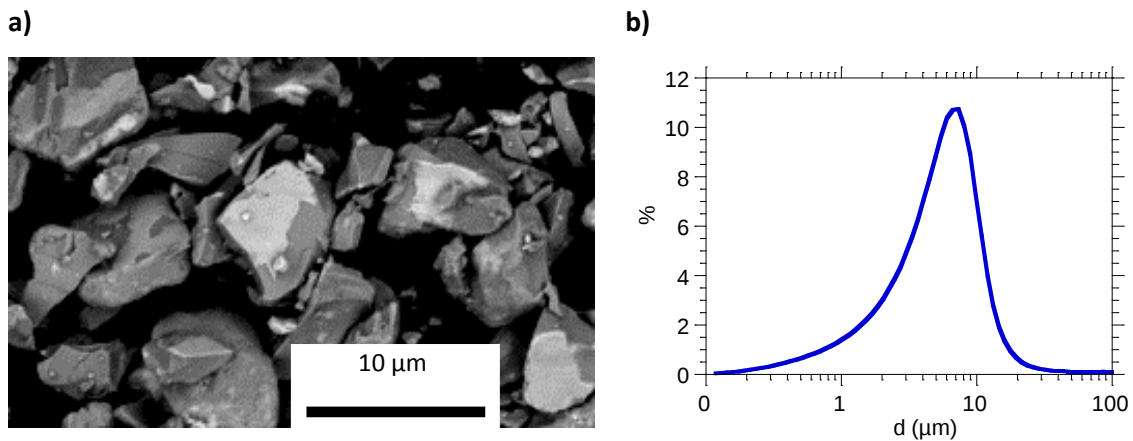


Figure 11. Grains de NdFeB broyés observés en électrons rétrodiffusés au MEB (a) ainsi que la distribution granulométrique associée obtenue par granulométrie Laser (b).

La morphologie de la poudre est assez complexe. La forme des grains finaux étant dépendante de la microstructure observée dans les rubans, les grains sont plutôt des plaquettes. Cette forme de plaquette peut être à l'origine d'un frittage anisotrope (chapitre 3). Hattori et al. [22] ont montré que l'orientation des dendrites était isotrope dans la majeure partie des rubans. Ce sont des résultats qui furent également observés par Bernardi et al. [27] mais ces auteurs ont également constaté que les branches des dendrites avaient tendance à être des plaquettes parallèles au plan cristallographique $\{1\ 1\ -1\}$ de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Selon ces travaux, il existe bien une corrélation entre la forme de plaquette et la cristallographie. Cependant le plan $\{1\ 1\ -1\}$ étant intermédiaire entre les plans cristallographiques contenant et perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$, l'orientation de la poudre sous champ magnétique a probablement peu d'effet sur l'orientation morphologique des plaquettes dans le comprimé.

II.1.4 De la poudre au comprimé vert

Lors de l'étape de mise en forme, la poudre est toujours partiellement hydrurée. Même si l'hydrure de Nd est moins sensible à l'environnement extérieur que le Nd métallique, l'état pulvérulent est source de risque de pyrophoricité. La poudre est donc introduite dans un moule cylindrique en silicone dont les dimensions intérieures sont $h = 25\text{ mm}$ et $d = 14\text{ mm}$ dans la boîte à gant sous atmosphère d'azote. Ce moule est introduit dans un sachet hermétique et serti sous vide pour permettre d'effectuer les étapes suivantes de l'élaboration qui se font hors boîte à gant.

II.1.4.1 Tassage

L'appareil utilisé effectue des oscillations verticales avec des chocs en position basse qui viennent tasser la poudre. La procédure de tassage a été fixée à un nombre de 1000 « taps ». Si la densité tassée est trop faible, la poudre s'orientera efficacement dans la direction du champ magnétique mais une

fois celui-ci enlevé, la poudre se désorientera sous son propre poids. Au contraire si la densité tassée est trop élevée, la poudre aura du mal à s'orienter sous le champ magnétique à cause du frottement trop important entre les grains. Le tassage est donc un compromis entre tenue mécanique et liberté de rotation sous champ des grains de poudre.

II.1.4.2 *Orientation magnétique*

Les grains de poudre sont majoritairement monocristallins. Lorsque l'on soumet des grains monocristallins à un champ magnétique, ceux-ci vont d'abord s'aimanter selon leur axe de facile aimantation (ici c'est l'axe c du cristal de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Afin de minimiser l'énergie du système, les grains dont l'axe c n'est pas orienté dans la direction du champ appliqué vont subir un couple qui tend à les aligner.

L'orientation de la poudre se fait dans une bobine Bitter qui produit des champs pulsés qui peuvent atteindre 8 T afin d'avoir des couples suffisamment importants pour faire tourner les grains. Le cycle d'orientation se compose d'une succession de pulses magnétiques de directions opposées et d'intensité décroissante. Cela permet d'avoir une orientation optimale de la poudre tout en la désaimantant. En effet si la poudre reste aimantée, des liaisons entre les grains vont exister et vont rendre la compaction isostatique moins efficace mais aussi rendre le comprimé moins stable et plus fragile.

L'orientation des pastilles se fait selon l'axe de révolution du cylindre, que l'on appellera axe d'orientation sous champ et que l'on notera z dans la suite.

II.1.4.3 *Compaction isostatique*

La compression isostatique est la dernière étape avant le frittage, celle qui va permettre à la pièce de tenir par elle-même. La compression isostatique, contrairement à la compression uniaxiale, permet dans notre cas de conserver l'alignement de la poudre. Nos aimants sont comprimés à une pression de 1500 bars, ce qui permet une densité relative finale reproductible de 55%.



Figure 12. Presse isostatique utilisée pour comprimer les échantillons.

II.2 Traitements thermiques

Cette partie présente les différents fours dans lesquels les aimants ont subi des traitements thermiques, que ce soit des traitements thermiques de frittage ou de caractérisation. Ces traitements seront ensuite décrits en dernière partie.

II.2.1 Four de frittage

Le four utilisé pour le frittage des aimants NdFeB a été conçu spécialement pour cet usage. Il permet d'appliquer un vide de 6.10^{-5} mbar ce qui réduit considérablement la contamination des aimants par l'oxygène. De plus sa particularité est de pouvoir effectuer des trempes grâce à une turbine qui fait circuler de l'argon sous pression. En effet des trempes sont requises dans ces aimants pour figer la microstructure et mettre le système thermodynamique dans un état métastable qui permettra de rendre les traitements de revenu plus efficaces. C'est également dans ce four que sont effectués les traitements thermiques de revenu.



Figure 13. Four utilisé pour les frittages et traitements de revenu.

Sur la Figure 13 on peut voir une boîte à gant intégrée au four avec un sas. Ce dispositif permet de réduire considérablement la contamination à l'oxygène et à la vapeur d'eau pendant l'installation des échantillons dans le four. Après le frittage, la quantité d'oxygène dans les aimants se situe autour de 3000 ppm.

II.2.2 Dilatomètre

Les études du retrait lors du frittage ont été effectuées dans un dilatomètre SETARAM unique en son genre du fait qu'il possède deux cannes de mesure. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer un essai blanc car celui-ci est intégré à la mesure. L'appareil peut fonctionner sous un vide secondaire de $5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

L'échantillon dont le retrait est mesuré est placé entre deux cales en alumine afin d'éviter toute interaction chimique avec le support mais aussi pour que la pointe du palpeur repose sur une surface dure et non le comprimé lui-même. Les échantillons étant sensibles à l'oxygène, des getters en zirconium ou en titane sont placés autour de l'échantillon pour capter l'oxygène du four pendant les traitements thermiques. Le dispositif est illustré sur la Figure 14.

Le déplacement mesuré est la différence entre la hauteur initiale de l'échantillon et sa hauteur instantanée. La différence de mesure entre les deux cannes permet d'annuler les mouvements de dilatation de la tige en alumine ainsi que du tube en alumine. Par contre il existe une différence au niveau de l'échantillon, qui est corrigée en prenant en compte la dilatation du support en alumine sur une hauteur égale à la hauteur de l'échantillon.



Figure 14. Zoom sur la zone où est installé l'échantillon dans le dilatomètre. On peut voir les deux cales en alumine sur la canne de référence.

Les retraits ont été mesurés parallèlement et perpendiculairement à l'axe d'orientation sous champ. Le premier cas est facile à mettre en œuvre. Dans le deuxième cas, des méplats ont été façonnés de part et d'autre des bords de l'échantillon cylindrique. Les deux cas sont illustrés sur la Figure 15.

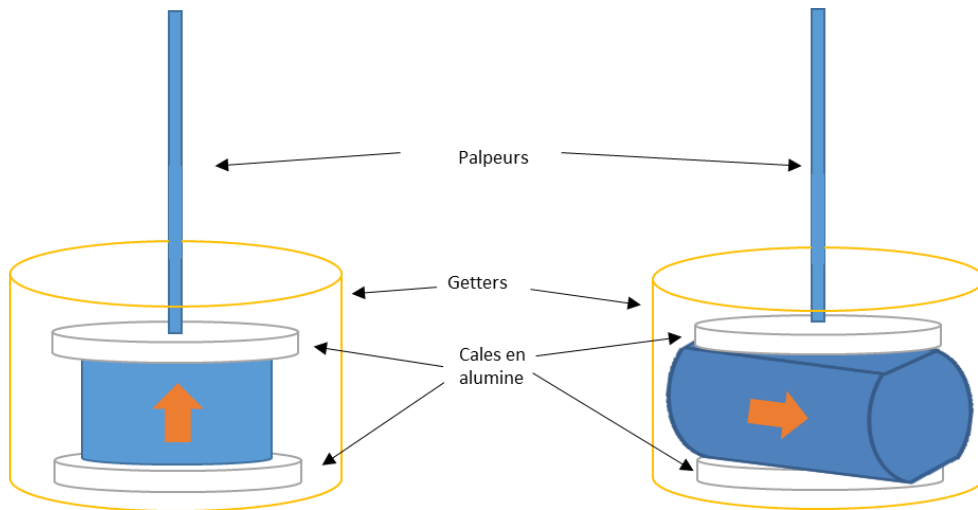


Figure 15. Les deux configurations possibles selon la direction de retrait observée. Les flèches orange indiquent la direction d'orientation sous champ.

II.2.3 DSC

Les essais d'analyse thermique différentielle (ou differential scanning calorimetry en anglais : DSC) ont été effectués dans un appareil Netzsch Jupiter sous atmosphère d'hélium. La DSC permet de mesurer les transitions thermiques d'un matériau en mesurant la différence de température entre un creuset de référence généralement vide et un creuset contenant l'échantillon quand on soumet le système à une rampe de température. Lorsqu'un événement thermique se produit dans l'échantillon, telle qu'une fusion par exemple, la chaleur latente va maintenir l'échantillon à la même température tandis que le creuset de référence continuera de s'échauffer. Cela va dans ce cas générer un pic endothermique.

Les creusets utilisés pour mesurer les propriétés des alliages NdFeB sont en alumine, ce qui permet d'aller jusqu'à la température limite de l'appareil, soit 900°C. Cette DSC dispose d'un refroidissement à l'azote permettant de descendre rapidement en température mais également de commencer les mesures à des températures inférieures à la température ambiante. Cela est utile pour ne pas être gêné par les phénomènes transitoires de début de mesure.

II.2.4 Cycles thermiques

Le frittage classique des aimants dans l'industrie présente de nombreux paliers durant la montée en température. A l'échelle du laboratoire, ces paliers ne sont pas nécessaires et leur suppression permet de simplifier l'étude. Nous avons cependant conservé le palier à 750°C pour la plupart de nos expériences pour s'assurer que l'hydrogène parte bien des échantillons et éviter ainsi le phénomène de HDDR (hydrogénation disproportionnation désorption recombinaison) où la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se décompose pour se reformer à plus haute température en grains nanométriques après la désorption

de l'hydrogène. Ces grains nanométriques peuvent être à l'origine d'un grossissement anormal de grain à la fin du frittage. Des cycles sans paliers ont été effectués en dilatométrie pour étudier le rôle de la vitesse de chauffe dans l'anisotropie de retrait.

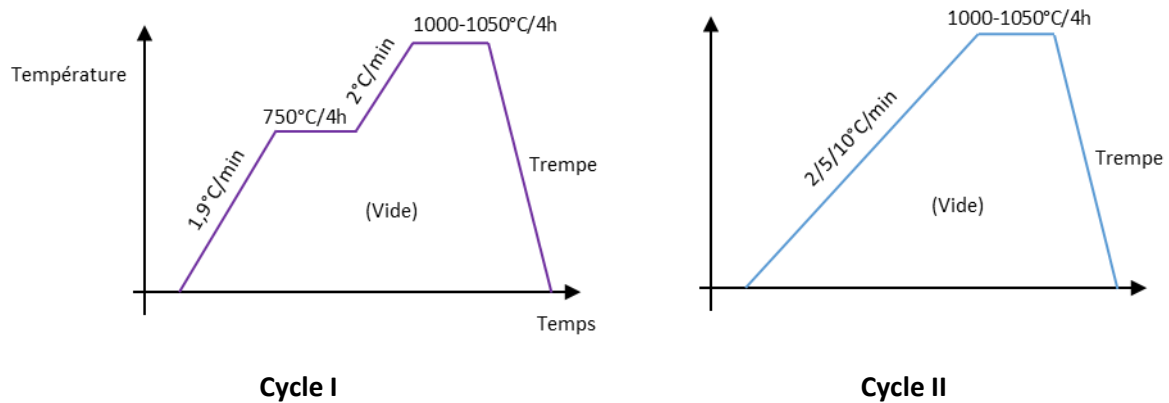


Figure 16. Les deux principaux cycles utilisés pour le frittage des échantillons. Cycle avec palier de déshydruration (gauche) et sans palier de déshydruration (droite).

Dans la suite de l'exposé le cycle avec palier de déshydruration sera appelé le cycle I et le cycle sans palier de déshydruration sera appelé le cycle II (Figure 16).

Après le frittage il est courant de réaliser un revenu qui consiste en un traitement thermique pour homogénéiser la microstructure. Ce traitement, thermique, s'il est bien réalisé permet d'augmenter de manière conséquente la coercitivité. Les traitements de revenu type que nous effectuons sont schématisés sur la Figure 17.

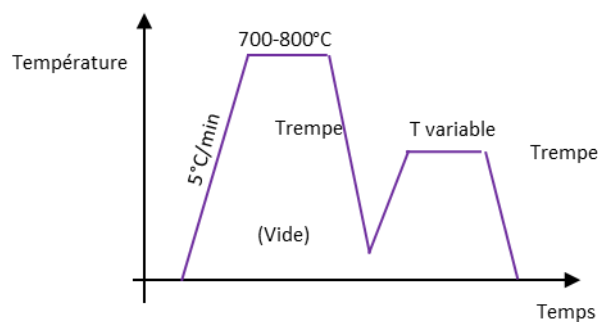


Figure 17. Cycle de traitement de revenu (les paliers durent 2h).

Le premier palier entre 700°C et 800°C permet à une partie du système de repasser en voie liquide et donc d'homogénéiser la microstructure. Le deuxième palier est indiqué avec une température variable car c'est celui-ci qui va être l'objet du Chapitre IV dans lequel seront étudiées les modifications magnétiques en fonction de la température du deuxième palier. Dans ce manuscrit, lorsque l'on parle de la température du revenu, cela correspond à la température du deuxième palier, même si l'échantillon subit tout le cycle thermique.

II.3 Caractérisation post traitement thermique

II.3.1 Caractérisation magnétique

Les mesures magnétiques sont faites dans un hystérésigraphe AMH-500 de Laboratorio Elettrofisico. La Figure 18 représente l'entrefer dans lequel l'échantillon est inséré et la pièce jaune est la bobine de mesure qui est placée autour de l'échantillon.

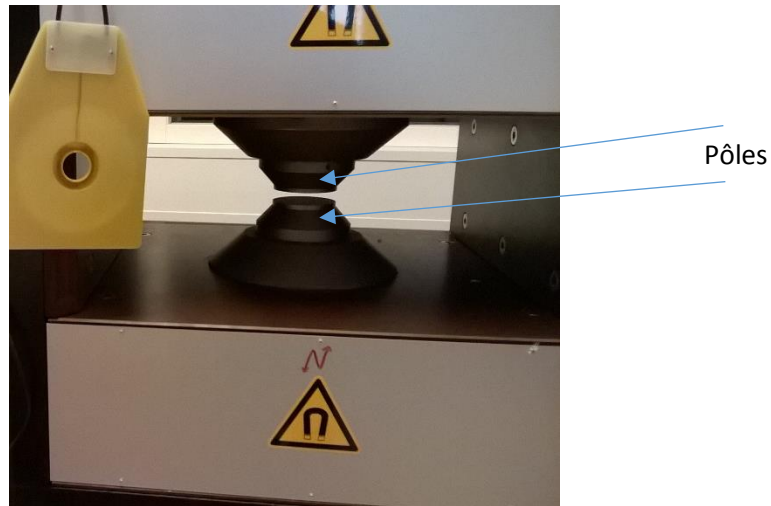


Figure 18. Hystérésigraphe utilisé pour mes mesures magnétiques. On peut voir en jaune le dispositif de mesure de B et de H .

La bobine de mesure possède en réalité deux bobinages et chacun d'eux mesure une composante magnétique différente, le champ magnétique H et l'induction magnétique B . L'aimantation M dans le matériau est calculée à partir de l'équation :

$$B = \mu_0(H + M)$$

Le champ magnétique H est généré dans l'hystérésigraphe et guidé dans l'échantillon par les deux pôles en FeCo que l'on voit sur la Figure 18.

L'hystérésigraphe permet de caractériser le second quadrant du cycle d'hystérésis des aimants NdFeB. Il donne donc accès à l'induction rémanente B_r en Tesla, au champ coercitif de l'aimantation H_c en A/m ainsi qu'au H_{knee} qui est le champ magnétique appliqué pour lequel l'aimantation vaut 90% de l'aimantation rémanente. Ces différentes valeurs sont représentées sur la Figure 19 illustrant le second quadrant du cycle d'hystérésis.

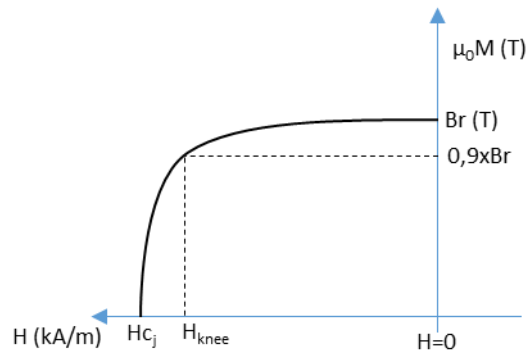


Figure 19. Second quadrant du cycle d'hystérésis et grandeurs d'intérêt.

Le rapport H_{knee}/H_{c_j} s'appelle la rectangularité. Un aimant est fiable quand sa rectangularité est proche de 1. Plus cette valeur est basse et plus l'aimant est susceptible de se désaimanter partiellement de manière irréversible à des champs démagnétisants inférieurs à la valeur du champ coercitif. On peut observer qualitativement cette grandeur par la courbure de la courbe de désaimantation. La rectangularité ainsi que son évolution en fonction des traitements thermiques sera abordée dans le chapitre IV. Cette grandeur est en lien avec l'homogénéité de la microstructure. L'hystérésigraphe donne également accès au $(BH)_{max}$.

II.3.2 Métallographie

Pour les observations microstructurales, les échantillons peuvent être fracturés ou tronçonnés. Dans le deuxième cas, un enrobage à froid est réalisé dans de la résine époxy suivi d'un polissage. Selon l'observation désirée, l'échantillon peut subir une attaque chimique pour révéler la microstructure.

II.3.2.1 Polissage

Les différentes étapes du polissage sont inscrites dans le Tableau 3. Celui-ci a été effectué dans une polisseuse automatique Struers qui permet d'appliquer une force constante sur les échantillons.

Etape	Disque de polissage	Solution	Durée	Vitesse de rotation	Force appliquée
1	SiC 1200	Eau	1 min	200 tr/min	2 daN
2	Diamant 9μm	Eau	4 min	300 tr/min	2 daN
3	Diamant 6μm	Ethanol	4 min	300 tr/min	2 daN
4	Diamant 3μm	Ethanol	2 min	250 tr/min	2 daN
5 - finition	Diamant 1μm	Ethanol	1 min	200 tr/min	1 daN

Tableau 3. Les différentes étapes du polissage des aimants NdFeB

II.3.2.2 *Attaque chimique*

Pour révéler la microstructure des aimants, nous utilisons le réactif Villela comme dans [28]:

- 1g d'acide picrique
- 5ml d'acide chlorhydrique
- 100ml d'éthanol

Ce réactif va dissoudre les zones riches en Nd ainsi que les oxydes de Nd et les joints de grains (Figure 20).

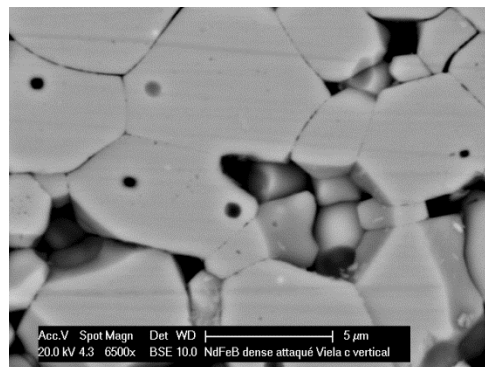


Figure 20. Image MEB d'une surface polie attaquée au réactif Villela

Chapitre III : Etude du frittage des aimants NdFeB sur une nuance industrielle

III.1 Recherche bibliographique

III.1.1 Le frittage avec phase liquide

Le frittage peut-être défini comme le traitement thermique d'une poudre ou d'un comprimé de poudre à une température inférieure à la température de fusion du constituant principal, qui conduit à la consolidation du matériau par la création de liaisons entre particules. En frittage avec phase liquide, une phase liquide et une phase solide coexistent durant tout ou partie du cycle thermique. L'obtention de la phase liquide peut se faire par l'utilisation d'un mélange de poudres. Dans ce cas, une interaction chimique entre celles-ci peut mener à la formation d'un eutectique ou bien un des composants possède une température de fusion inférieure aux autres. Une autre possibilité d'obtention d'une phase liquide est l'utilisation d'une poudre pré-alliée que l'on fritte à une température se situant entre les températures de liquidus et de solidus.

Le frittage avec phase liquide peut être décrit comme un processus en trois temps : une étape de réarrangement, une étape de dissolution-précipitation et enfin une étape de frittage dominée par des transports en phase solide. Bien entendu, il y a recouvrement de ces différentes étapes mais l'importance relative de chacune pendant le frittage rend légitime le découpage.

Comme dans tout processus physique spontané, le moteur de l'évolution est la réduction de l'énergie libre du système. Dans le cas du frittage, c'est l'énergie interfaciale globale qui est la force motrice de l'évolution. En frittage avec phase liquide, la présence d'au moins une phase solide et une phase liquide fait que de nombreuses interfaces aux énergies différentes sont présentes : solide-solide, liquide-solide, solide-vapeur et liquide-vapeur. On comprend qu'il existe des interfaces qui vont être énergétiquement plus favorables que d'autres et ces différences d'énergies interfaciales vont gouverner l'évolution du système.

La dénomination « frittage avec phase liquide » prend en compte les systèmes pour lesquels le liquide est présent à l'équilibre à la température de frittage, on parle alors de « frittage avec phase liquide permanente », mais aussi ceux pour lesquels le liquide n'est qu'une phase transitoire dans le système, on parle alors de « frittage avec phase liquide transitoire ».

III.1.1.1 Frittage avec phase liquide permanente

III.1.1.1.1 1^{ère} étape : Le réarrangement

Le réarrangement consiste en un rapprochement des grains et une réorganisation de l'empilement sous l'action des forces capillaires exercées par le liquide lors de son apparition. Ce réarrangement est d'autant plus efficace que le système remplit un certain nombre de critères [29]:

- Une quantité de liquide suffisante : pour permettre le rapprochement des grains,
- Un angle de contact (angle de mouillage θ) faible : afin d'avoir un bon mouillage et donc des forces de capillarité importantes,
- Un angle dièdre faible : afin de permettre au liquide de pénétrer un joint entre deux grains solides,
- Un comprimé à cru moyennement dense : il est nécessaire d'avoir de la porosité pour que les effets de capillarité se manifestent ; pour un comprimé trop dense il se peut que l'apparition du liquide mène à un gonflement du comprimé,
- Une solubilité du solide dans le liquide : afin de permettre au liquide de réduire la rugosité de la surface du solide et de dissoudre certains contacts, facilitant ainsi le réarrangement.

Il n'existe pas aujourd'hui de description de la cinétique du réarrangement permettant de connaître son évolution pour un système donné. En effet, de nombreux paramètres entrent en jeu tels que l'hétérogénéité du comprimé à fritter, la mouillabilité du liquide sur le solide, sa viscosité, la forme des grains, etc... Il est cependant possible de comprendre comment les forces capillaires peuvent induire un réarrangement des grains dans le cas simple d'un empilement de particules reliées par des ponts de liquide déjà en place, comme schématisé sur la Figure 21. Lors de l'apparition du liquide entre les différents grains, chaque grain va être soumis à un ensemble de forces et des déplacements vont avoir lieu pour que toutes les forces s'équilibrent.

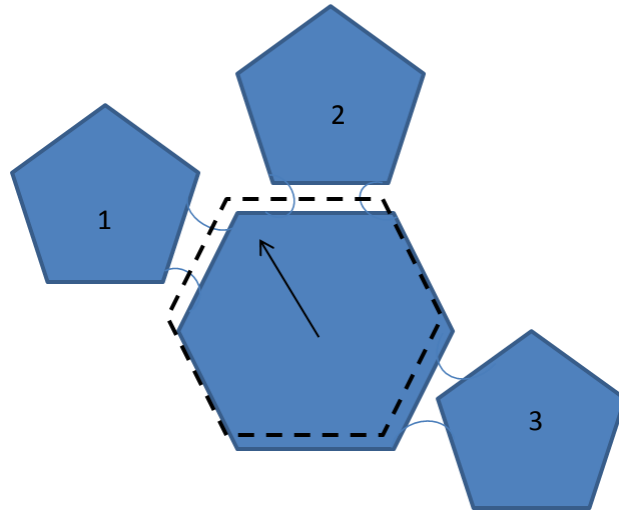


Figure 21. Principe du réarrangement : Le grain central est attiré vers les grains 1 et 2 pour équilibrer les trois forces de capillarité.

Ces forces sont issues de la différence de pression à l'intérieur et à l'extérieur du liquide (forces de Laplace) et de la force de tension exercée à la ligne triple liquide-solide-vapeur. Dans le cas de deux sphères reliées par un pont de liquide, cette force s'exprime par la relation [30], [31] :

$$F = \pi x^2 \Delta P + 2\pi x \gamma_{LV} \cos \theta$$

Le premier terme correspond aux forces de Laplace exercées sur le ménisque du liquide avec ΔP la différence de pression à l'interface liquide-vapeur : $\Delta P = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right)$. R_i et R_j sont les rayons de courbure principaux du ménisque. Le deuxième terme correspond à la force exercée sur la ligne triple liquide-solide-vapeur.

γ_{LV} représente l'énergie de surface liquide-vapeur, l'angle de mouillage θ et le rayon de contact x sont définis sur la Figure 22.

Pour un angle de mouillage faible, cette force est attractive et augmente quand la distance entre les particules diminue [32]. Cela implique que si la densité d'un empilement est non homogène, les effets capillaires lors du réarrangement vont avoir tendance à accentuer cette inhomogénéité comme on peut le retrouver à partir de simulations numériques [33].

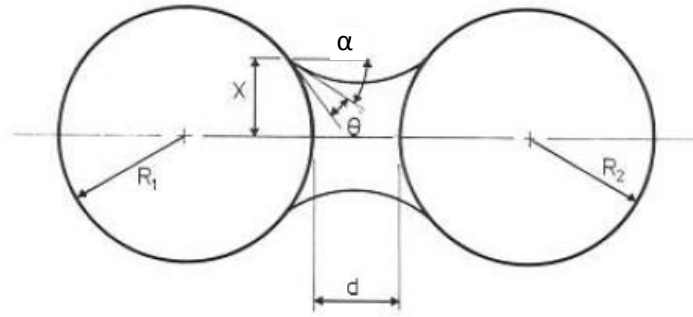


Figure 22. Deux sphères solides jointes par du liquide.

Les forces capillaires ont aussi un effet à l'échelle macroscopique. La pression exercée sur les ménisques à la surface externe de l'empilement tend à mettre celui-ci en compression.

III.1.1.1.2 2^{ème} étape : La dissolution-précipitation

Lorsque les grains sont assez proches, les zones où ils sont en contact sont soumises à des contraintes, comme illustré sur la Figure 23, issues des effets capillaires mentionnés plus haut. Pour réduire l'énergie libre du système, les grains peuvent accommoder leurs surfaces de contact à travers quatre mécanismes (Figure 24) :

- (1) Aplatissement des contacts par dissolution dans la zone de contact et précipitation sur les surfaces libres dans le cas où la formation d'un joint de grains n'est pas favorable (angle dièdre $\Psi = 0^\circ$)
- (2) Diffusion vers la surface des cous depuis le joint de grains dans le cas où la formation d'un joint de grains est favorable ($\Psi > 0^\circ$)
- (3) Diffusion vers la surface des cous depuis les surfaces libres dans le cas où la formation d'un joint de grains est favorable ($\Psi > 0^\circ$)
- (4) Dissolution des grains fins et précipitation sur les gros grains voisins

Les mécanismes (1) et (2) sont forcément densifiant pour le système car ils impliquent des rapprochements des centres de gravité des grains. Le mécanisme (4) peut être densifiant tant que les forces capillaires mettent l'empilement en compression. Le mécanisme (2) faisant intervenir des transferts de matière en phase solide, il est généralement plus lent par rapport aux trois autres. Par contre il est le seul à rester actif dans le cas où la solubilité du solide dans le liquide est négligeable. Le mécanisme (3) est non densifiant.

Les mécanismes qui nécessitent un transport en phase liquide peuvent être limités soit par la **dissolution** du solide dans le liquide, soit par la **diffusion** des atomes de soluté dans le liquide. Kingery [34] a proposé un modèle pour la dépendance temporelle du retrait du mécanisme (1), mais avec des hypothèses géométriques fortes (grains sphériques, tailles de contacts faibles) et il ne tient compte que d'un seul mécanisme de transfert de matière à la fois. Les calculs montrent que cette deuxième étape de frittage par dissolution-précipitation est caractérisée par une dépendance temporelle du retrait en puissance $1/3$ ou $1/2$ du temps, selon que le mécanisme de transfert limitant est la diffusion ou la dissolution.

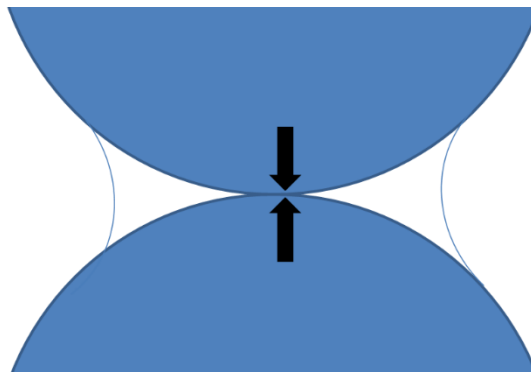


Figure 23. Contrainte par capillarité entre deux grains.

Lorsque l'angle dièdre est supérieur à 0° (contact direct entre les grains), l'aplanissement des contacts peut se faire soit par transport en phase solide depuis la zone de contact entre les grains (ce qui mène à une densification) soit par dissolution-reprécipitation du solide depuis la surface des grains vers la zone de contact (non densifiant).

On peut toutefois supposer que le mécanisme d'aplanissement des contacts par dissolution-précipitation intervient tout de même en début de frittage même si l'angle dièdre est non nul, tant que les joints ne se sont pas formés. On a en effet compétition entre la formation du joint de grains s'il est stable et la dissolution du contact sous l'action de la pression capillaire. Les phénomènes de dissolution sont par ailleurs d'autant plus actifs tant que le liquide n'a pas atteint la composition d'équilibre thermodynamique. En cours de chauffage notamment, lorsque la quantité de liquide et la solubilité du solide dans le liquide augmentent en permanence, l'évolution dynamique du système fait qu'on est loin du schéma idéal en 3 stades représentant le frittage avec phase liquide.

La densification apportée par cette 2^{ème} étape du frittage permet de redistribuer le liquide et de remplir un certain nombre de pores. Cependant, une condition existe pour qu'un pore soit rempli. Il y a une notion de rayon critique de pore tel que si le rayon du ménisque à l'équilibre r_m du liquide est inférieur

au rayon du pore r_{pore} , le liquide ne pourra pas venir remplir celui-ci. Pour qu'un pore soit rempli par du liquide, il faut donc que $r_m > r_{pore}$ [35], [36].

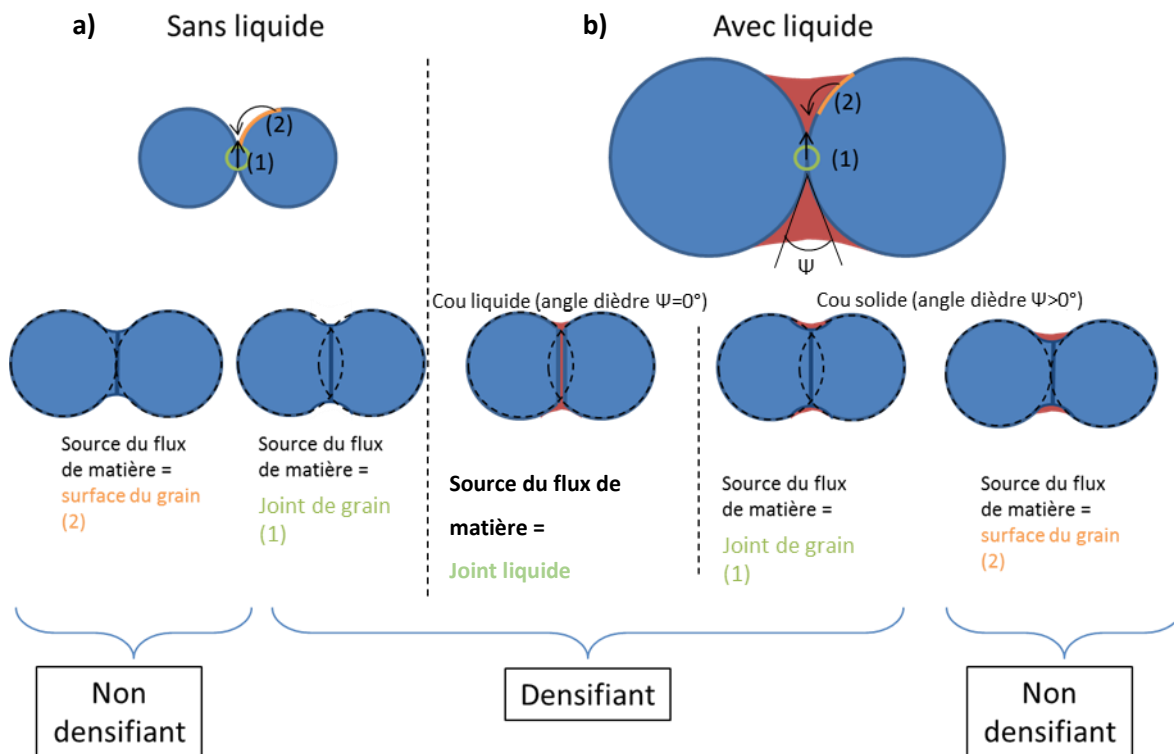


Figure 24. Evolutions morphologiques des grains lors du frittage en phase solide (a) et lors du frittage avec phase liquide durant l'étape de dissolution-précipitation (b). Les pointillés représentent les grains initiaux.

III.1.1.1.3 3^{ème} étape : Evolution microstructurale

Lorsque la porosité n'est plus assez importante pour être le principal moteur de l'évolution de la microstructure, la vitesse de densification va diminuer et d'autres mécanismes vont piloter l'évolution du système, toujours dans l'objectif de minimiser son énergie libre globale. Cette dernière étape comprend le grossissement des grains, qui dans certains cas peut être un grossissement anormal. La vitesse de l'évolution microstructurale du système en fin de densification dépend fortement de la fraction volumique de liquide et du type d'interfaces présentes. En effet, le transport de matière est plus rapide dans le liquide que dans le solide d'une manière générale.

Un grossissement anormal peut avoir lieu si la température est trop élevée. Il se manifeste par une distribution de taille de grain qui devient bimodale. En d'autres termes, certains grains vont grossir de manière importante aux dépens de leurs voisins.

III.1.1.2 Effet de la formation de liquide sur le frittage

L'apparition d'un liquide dans un système en cours de frittage en phase solide est généralement considérée comme favorable mais ceci n'a rien d'évident. Tout d'abord, comme on l'a vu, le

réarrangement des grains lors de la formation du liquide ne conduit à un retrait que si le liquide est mouillant (angle de contact $\theta < 90^\circ$). Dans le cas contraire, on observe un gonflement. C'est ce qui se produit par exemple dans les systèmes métalliques lorsque les particules de la phase réfractaire sont oxydées en surface. Si le mouillage est favorable, le réarrangement est favorisé par l'augmentation de la quantité de liquide, qui se traduit par une amplitude de déplacements plus grande (les forces capillaires diminuent en théorie lorsque la distance entre particules augmente, mais la cinétique de l'écoulement du liquide est toujours très rapide et ce point n'est pas limitant en pratique). Ensuite, les phénomènes de dissolution-précipitation ne sont actifs que si la solubilité dans le liquide est non négligeable. Enfin, dans le cas de la formation d'un joint de grains ($\Psi > 0^\circ$), l'effet de la présence d'un liquide sur la cinétique de frittage en phase solide n'est pas simple. D'une part, l'énergie interfaciale solide-liquide est en général plus faible que l'énergie interfaciale solide-vapeur et la force motrice pour le frittage en phase solide est donc en général plus faible pour le joint mouillé que pour le joint sec. D'autre part, l'infiltration partielle du joint de grains conduit en général à réduire la taille des cous donc les distances de diffusion en phase solide. Comme ces 2 effets se compensent, l'effet d'une phase liquide dépend alors largement des paramètres du système et elle peut évoluer avec la microstructure au cours du frittage. Les quelques travaux qui existent tendent à montrer que pour un liquide mouillant, toutes choses égales par ailleurs, la présence de liquide est plutôt défavorable au frittage en phase solide [37], [38]. Toutefois, la ségrégation au joint de grains ou le mouillage pseudo-partiel des joints (voir chapitre I) en présence de liquide peuvent au contraire favoriser la diffusion au joint de grains et rendre bénéfique l'ajout de liquide.

Par ailleurs, en cours de chauffage, lors de la formation d'un liquide eutectique, la quantité de liquide augmente avec la température. Il se peut que la quantité de liquide initiale ne soit pas suffisante pour mouiller tous les joints de grains et que l'effet du liquide reste localisé. Un paramètre important est le seuil de percolation du liquide. Dans les systèmes solide-liquide, celui-ci varie de quelques pourcents à 8-12% quand l'angle dièdre varie de 90° à 180° [39], [40] et il est probablement plus élevé encore dans les matériaux poreux. On peut alors passer au cours du chauffage d'un état où le liquide est localisé à certains contacts à un état où il percole et mouille partiellement tous les joints de grains.

III.1.1.3 Frittage avec phase liquide transitoire

On peut trouver des systèmes dans lesquels apparaît une phase liquide pendant une période transitoire (Figure 25). Pour un mélange de deux composés purs A et B de composition X_i , un liquide va apparaître lors de la chauffe à la température eutectique T_e . Si le matériau est maintenu à une température T_f supérieure à T_e , le système va tendre vers son équilibre pour la composition donnée initialement et le liquide va disparaître au profit d'une phase solide. Le liquide transitoire ainsi créé va

permettre une densification par les mécanismes classiques de frittage avec phase liquide, tant que la phase liquide transitoire est présente.

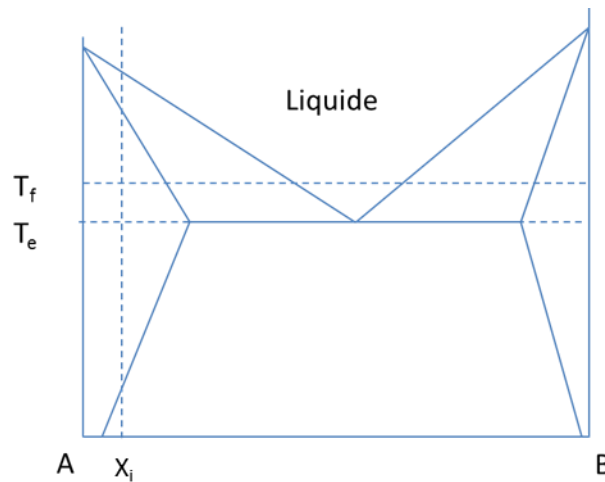


Figure 25. Système favorable au frittage avec liquide transitoire.

L'apparition du liquide est favorisée par une solubilité mutuelle des phases A et B qui permet de créer une zone intermédiaire au point de contact entre les phases avec la composition de l'eutectique. Celle-ci va fondre rapidement à T_e et la présence de liquide va permettre de faire rapidement fondre le reste de la phase B.

III.1.2 Le frittage anisotrope

La densification du matériau se traduit par une diminution des dimensions de la pièce qui est a priori la même dans toutes les directions de l'espace. Cela signifie que l'échantillon conserve ses proportions. Mais il arrive parfois que le retrait soit anisotrope, c'est à dire que la pièce perde ses proportions au cours du frittage. Cet effet est illustré sur la Figure 26 en 2D avec un retrait selon l'axe y plus important que selon l'axe x.



Figure 26. Illustration du frittage anisotrope en 2D avec un retrait plus important selon l'axe y que selon l'axe x.

L'anisotropie de retrait au frittage n'est pas si rare et on la retrouve dans de nombreux systèmes. Elle résulte généralement d'une anisotropie de mise en forme qui induit une texture morphologique ou

cristallographique dans la pièce à crû. La mise en forme peut exacerber une anisotropie intrinsèque aux particules de poudre qui composent la pièce (forme, énergie de surface,...)

Lors d'un frittage anisotrope le ratio des retraits dépasse rarement 1,1. Cependant pour les poudres de ferrites de strontium ou de NdFeB mises en forme sous champ magnétique, le ratio des retraits peut dépasser 1,5.

Dans la suite, les principales sources d'anisotropie de retrait sont décrites à l'aide de la littérature. Un bilan sous forme de tableau est proposé dans une dernière partie.

III.1.2.1 Texture liée à une anisotropie du nombre de contact

Le retrait linéaire dans une direction est la somme des distances de rapprochements des particules dans cette direction ramenée par unité de longueur. En ce sens il dépend du nombre de contacts rencontrés par unité de longueur dans cette direction (ce point sera discuté plus en détail en III.1.2.2). Ce paramètre est souvent l'une des sources de l'anisotropie de retrait mais il est difficile de l'isoler d'autres sources souvent plus actives. Tanaka *et al* [41] ont étudié l'anisotropie de retrait en relation avec l'anisotropie d'empilement des particules pour une poudre d'alumine plus ou moins sphérique, mise en forme par compaction uniaxiale. La forme des particules étant isotrope et la déformation des grains pouvant être négligée pour un matériau céramique, la seule source d'anisotropie selon les auteurs est le nombre de contacts, qui est plus important selon la direction de compaction que selon la direction perpendiculaire. Une analyse semi-quantitative des nombres de contacts dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction de compaction permet de montrer que le retrait plus important de 15% dans la direction de compaction peut être corrélé au plus grand nombre de contacts dans cette direction.

III.1.2.2 Texture liée à l'orientation de particules anisotropes

Un des aspects qui a été le plus analysé pour expliquer l'anisotropie de retrait liée à la mise en forme provient d'un arrangement texturé des particules de poudre lorsque celles-ci sont de forme allongée ou aplatie. Ce type d'arrangement est illustré de manière simplifiée sur la Figure 27 avec un arrangement quadratique de grains ellipsoïdaux.

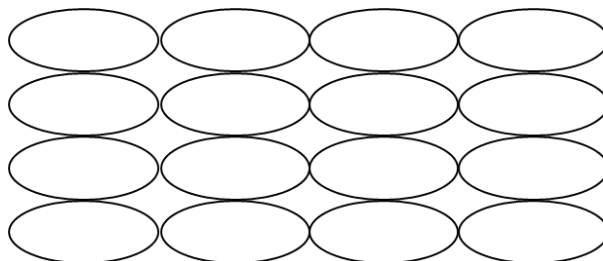


Figure 27. Arrangement texturé de grains ellipsoïdaux.

Ce type d'arrangement est typique des échantillons mis en forme par coulage en bande [42] lorsque les particules ne sont pas sphériques mais plutôt des plaquettes ou des bâtonnets. Le coulage en bande induit un cisaillement qui force les particules à aligner leur plus grande dimension parallèlement au plan et selon la direction de coulage. On retrouve également ces phénomènes d'orientation préférentielle en moulage par injection de poudre (PIM, Powder Injection Molding) ou en compaction uniaxiale, où les particules tendent à s'aligner avec leur grand axe perpendiculairement à la direction de compaction [43], [44].

On retrouve aussi ce type d'arrangement sur des comprimés dont les particules de poudre, de forme allongée ou aplatie et monocristallines, ont été orientés sous champ, à condition que la texture cristallographique corresponde à une texture morphologique des grains, c'est à dire qu'il faut qu'un axe cristallographique soit aligné avec un des axes de la particule [45],[46].

Dans la littérature, la majorité des expériences résultent en un retrait plus important dans la direction du plus petit axe des particules (plaquettes, bâtonnets, ellipsoïdes allongés ou aplatis). L'explication la plus basique consiste à dire que dans cette direction il y a un nombre plus important de contacts par unité de longueur que dans l'autre direction [44]. Mais cette analyse ne prend pas en compte le fait que les contacts ne sont pas les mêmes dans les deux directions et que cela a de l'influence sur les flux de matière aux contacts entre les particules. Canon et al. [47] ont développé un calcul numérique 2D intéressant de retrait anisotrope avec un arrangement de ce type, illustré sur la Figure 28. Leurs calculs montrent que le retrait est plus important selon le petit axe des particules au début du frittage, en accord avec l'expérience. Ceci s'explique par un effet cumulé du plus grand nombre de contacts par unité de longueur et d'une courbure locale des pores plus importante au départ pour les contacts dans cette direction (Figure 28).

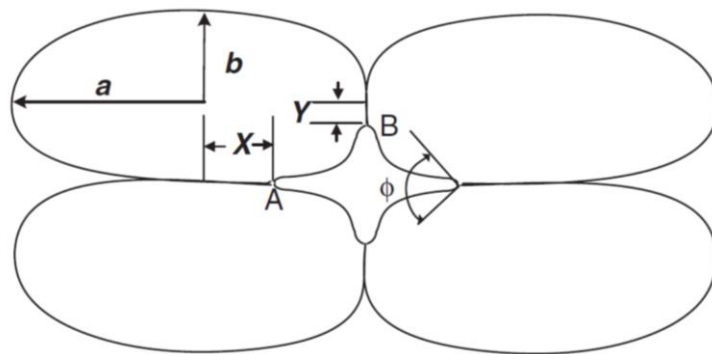


Figure 28. Illustration des zones de contact entre les particules de l'arrangement utilisé pour la simulation de Cannon et al. [47]

Toutefois, l'effet de courbure conduit aussi à une croissance des cous plus rapide pour les contacts dans cette direction, ce qui diminue progressivement l'anisotropie de retrait, car les distances de

diffusion deviennent relativement plus grandes pour ces contacts. Cette diminution est d'autant plus rapide que la diffusion de surface, qui favorise la croissance des cous, est importante et on peut dans certains cas observer une anisotropie de retrait qui s'inverse en fin de frittage. Il est remarquable que cette anisotropie de retrait soit liée uniquement à un alignement de particules allongées ou aplaties et conduise systématiquement à un retrait plus important dans la direction perpendiculaire au plus grand axe de la particule. Ainsi, en coulage en bande, le retrait est plus faible dans la direction de coulage par rapport à la direction perpendiculaire dans le plan de coulage, mais plus encore par rapport à la direction perpendiculaire au plan de coulage, car les plaquettes ou les bâtonnets s'alignent avec leur(s) plus grand(s) axe(s) parallèle(s) à la direction de coulage dans le plan [48].

III.1.2.3 Texture liée à une déformation anisotrope des contacts lors de la compaction

Lors de la compaction anisotrope de poudres ductiles (compaction uniaxiale de poudres métalliques par exemple), la déformation plastique des contacts peut être significativement différente pour les contacts parallèles et perpendiculaires à la direction de la plus grande contrainte. Dans ce cas c'est la taille des contacts plutôt que leur courbure qui est différente comme cela est illustré sur la Figure 29 avec $x_C > x_T$. Le frittage est alors favorisé dans la direction perpendiculaire à la direction de plus grande contrainte où les contacts sont plus petits. Le nombre de contacts par unité de longueur est aussi plus faible dans cette direction mais cet effet joue un rôle moins important. C'est ce que montrent Zavaliangos et al. [49], qui ont simulé l'anisotropie de frittage induite par une compaction uniaxiale. Les résultats montrent que le retrait est moins important dans la direction où la contrainte est plus élevée, et ce tout au long du frittage.

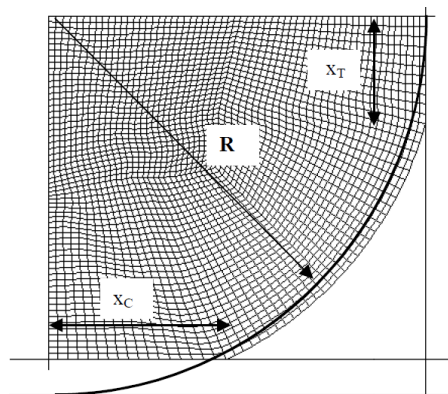


Figure 29. Résultats d'une simulation par éléments finis de la compaction uniaxiale verticale sur une particule sphérique ductile [49]. La ligne solide représente le contour de la particule avant compaction.

III.1.2.4 Texture cristallographique

Le fait de soumettre à un champ magnétique intense de la poudre monocristalline ayant une susceptibilité magnétique anisotrope va générer une texture cristallographique [50]. Shui et al. [46] ont utilisé dans leurs essais deux types de poudres d'alumine qu'ils ont soumis à un champ magnétique

intense pour l'orienter avant de fritter : une poudre sphérique et une poudre constituée de particules allongées. Ils ont remarqué que la poudre sphérique induisait un retrait anisotrope avec un retrait supérieur de 10% dans la direction d'alignement du champ bien qu'il n'y ait pas d'anisotropie de forme des particules ni de nombre de contacts par unité de longueur. C'est donc bien le fait d'orienter les cristaux dans la même direction qui a généré l'anisotropie de retrait. Les auteurs expliquent cet effet par la présence de joints de grains de plus ou moins haute énergie dans lesquels la diffusion des atomes nécessaires à la densification serait plus ou moins rapide. La poudre constituée de particules allongées présente une anisotropie de retrait plus élevée car la direction d'alignement coïncide avec le petit axe des grains. Ainsi s'ajoute à la texture cristallographique un effet d'orientation des particules anisotropes (texture morphologique) qui augmente l'anisotropie de retrait dans la direction d'alignement. Takahashi et al. [45] ont obtenu des résultats intéressants sur de la poudre constituée de particules allongées, orientées sous champ mais dont cette fois-ci le grand axe correspond à la direction d'alignement. Ils ont constaté que le retrait était plus important dans la direction d'alignement des grains, montrant ainsi que la texture cristallographie avait un effet plus important que la texture morphologique. De plus ils ont observé un grossissement anisotrope des grains avec le grand axe selon la direction de plus fort retrait. Ceci montre que l'anisotropie de forme de grains qui peut être éventuellement engendrée par le retrait anisotrope reste faible par rapport à celle qui résulte de la croissance de grains.

Zavaliangos et al. [49] ont effectué une simulation intéressante sur un arrangement de particules sphériques dans le cas où l'angle dièdre est plus élevé pour les contacts dans la direction d'alignement (joints de grains plus stables). La Figure 30 représente le résultat de la simulation pour un ratio $\Gamma = \text{diffusivité aux joints de grains} / \text{diffusivité en surface} = 1$. L'anisotropie d'énergie des joints de grains conduit dans un premier temps à un retrait plus rapide dans la direction d'alignement. La croissance de couds perpendiculaire à cette direction, qui fait intervenir le même mécanisme de transfert de matière (diffusion aux joints de grains), est également plus rapide. Ensuite, la taille de couds de plus en plus élevée dans la direction perpendiculaire à la direction d'alignement finit par réduire la cinétique relative de transfert de matière et le retrait dans cette direction, réduisant ainsi l'anisotropie. L'étude de l'influence du ratio de diffusivité et de l'écart d'angle dièdre entre les deux directions ne permet toutefois pas d'expliquer une différence de retrait supérieure à quelques pourcents. Le retrait observé expérimentalement sur des échantillons frittés d'hexaferrites de strontium est environ 1,6 fois plus élevé dans la direction d'orientation sous champ que dans la direction perpendiculaire. Les auteurs concluent qu'un effet d'anisotropie de diffusion aux joints de grains s'ajoute probablement à l'effet d'anisotropie d'énergie des joints de grains.

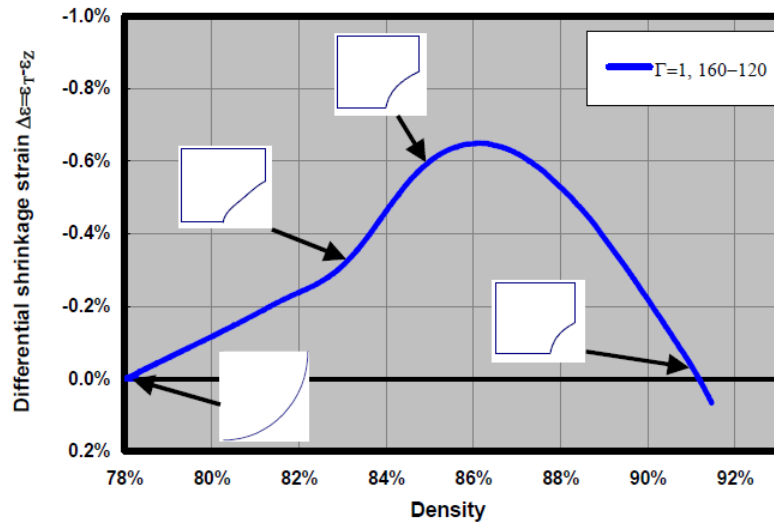


Figure 30. Différence simulée entre le retrait dans la direction perpendiculaire et dans la direction parallèle à la direction d'orientation sous champ [49].

III.1.2.5 Bilan des principales sources d'anisotropie de retrait lors du frittage

Le Tableau 4 fait le bilan des différentes sources d'anisotropie issues du procédé d'élaboration et précise quel type d'anisotropie microstructurale en découle, selon les caractéristiques de la poudre. Les directions où le retrait est le plus grand, reportées dans la littérature, sont indiquées. Dans ce tableau, la direction Z est la direction:

- de compaction,
- d'application du champ magnétique,
- normale au film lors du coulage en bande,
- d'injection de la pâte lors du moulage par injection.

Pour le cas du coulage en bande X et Y sont respectivement les directions de coulage et transverse au coulage, dans le plan du film.

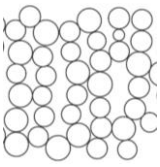
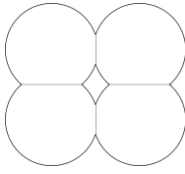
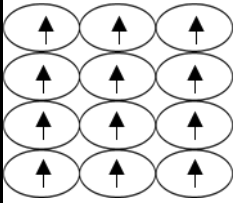
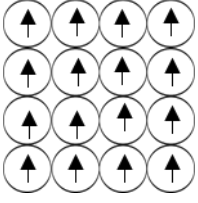
Anisotropie microstructurale						
		Texture morphologique (<i>plaquettes, bâtonnets</i>)	Nombre de contacts par unité de longueur (<i>grains isométriques</i>)	Aplatissement des contacts (<i>grains ductiles</i>)	Texture cristallographique (<i>plaquettes</i>)	Texture cristallographique (<i>grains isométriques</i>)
						
Remarques		Plus de contacts selon Z (plaquettes) et selon Z et Y (bâtonnets)	Plus de contacts selon Z	Contacts selon Z plus aplatis	Axe cristallographique $\vec{c}$ aligné selon Z	Axe cristallographique $\vec{c}$ aligné selon Z
Mise en forme	Compaction uniaxiale	[51] : Retrait plus important selon Z	[41] : Retrait plus important selon Z	[49] : Retrait plus important perpendiculairement à Z	/	/
	Coulage en bande	[48] : Retrait plus important selon Y et selon Z	/	/	/	/
	Moulage par injection	[43], [44] : Retrait plus important selon Z	/	/	/	/
	Orientation sous champ magnétique intense	/	/	/	[46] : Retrait plus important selon Z	[46] : Retrait plus important selon Z

Tableau 4. Bilan des sources d'anisotropie de retrait lors du frittage.

III.1.3 Cas particulier des alliages Nd-Fe-B

La majeure partie des études sur le frittage des aimants NdFeB se sont focalisées sur l'amélioration des propriétés magnétiques à travers une optimisation des paramètres de frittage ainsi que de l'élaboration de la poudre. De plus les aimants NdFeB étant des matériaux économiquement

stratégiques, les propriétés magnétiques sont améliorées par l'utilisation d'éléments d'alliage dont les quantités varient ou ne sont pas ou peu mentionnées dans les études. Les effets relatifs des éléments d'alliage usuels (Cu, Al, Co,...) sur les propriétés finales des aimants sont connus mais ces résultats sont souvent issus de plans d'expériences. La modification du chemin parcouru durant le frittage, induit par tel ou tel élément d'alliage, n'est pas connue.

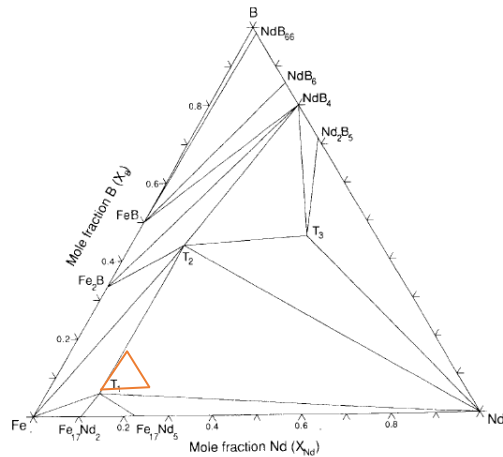
Le frittage du système Néodyme-Fer-Bore correspond au cas classique du frittage avec phase liquide permanente décrit précédemment.

III.1.3.1 Cas idéal

Dans un premier temps nous allons décrire le système simple composé uniquement des éléments Nd, Fe et B. Cela va nous permettre de comprendre à l'aide du diagramme d'équilibre de phases ternaire les transformations de phase qui interviennent au cours du frittage ainsi que les températures clés ou encore les compositions à éviter pour diverses raisons.

La Figure 31 présente le diagramme ternaire du système à température ambiante et à 1000°C. La phase T_1 est le composé $Nd_2Fe_{14}B$ magnétique. Pour avoir un aimant avec une densité magnétique élevée, il faut une grande quantité de cette phase. Un excès de Nd est rajouté à l'alliage afin de permettre le frittage avec phase liquide grâce à l'eutectique $Nd_2Fe_{14}B$ -Nd. Idéalement, une composition située sur la ligne entre T_1 et Nd permettrait de fabriquer des aimants constitués uniquement de ces deux phases. Mais dans la pratique, les compositions sont rarement uniformes dans tout l'alliage et on risquerait de former des phases $Fe_{17}Nd_5$ ou $Fe_{17}Nd_2$. Ces phases sont magnétiquement douces à température ambiante [52] et entraveraient donc la coercitivité de l'aimant. C'est pourquoi un excès de bore par rapport à la stœchiométrie de T_1 est rajouté afin de se situer dans le triangle T_1 - T_2 -Nd. En effet la phase T_2 ($Nd_{1,11}Fe_4B_4$) n'est pas magnétique à température ambiante donc pas gênante et de faibles variations en composition ne font pas beaucoup varier la quantité de phase T_1 . Le petit triangle rouge de l'image de gauche dans la Figure 31 représente la gamme de compositions offrant un bon compromis au regard des avantages et inconvénients décrits plus haut.

a)



b)

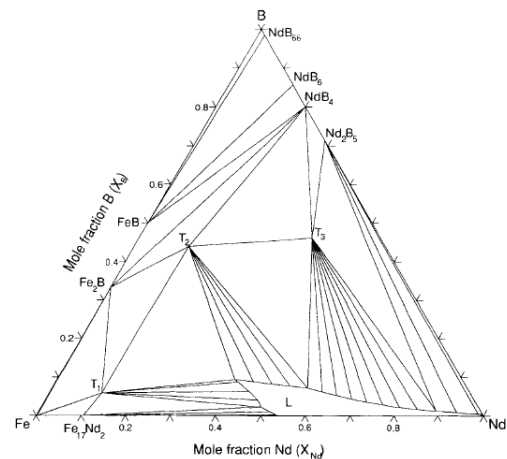


Figure 31. Diagramme d'équilibre de phases du système Nd-Fe-B calculé à température ambiante (a) et à 1000°C (b) [52]. Le triangle rouge représente la zone des compositions possibles pour réaliser des aimants performants.

III.1.3.2 Etudes dilatométriques

Davies et al. [53] ont fait l'étude la plus complète sur le frittage des aimants NdFeB à l'aide d'expériences dilatométriques en faisant varier la quantité de liquide d'une part, et en effectuant des paliers isothermes d'autre part. Ils ont pu observer que la vitesse de retrait présentait deux pics (Figure 32) dont l'intensité et la position variaient selon la quantité de néodyme. Ils ont remarqué que la quantité de phase riche en Nd avait une influence sur l'intensité du premier pic uniquement mais pas sur sa position. Ce premier pic de vitesse serait donc lié à un réarrangement des grains lié à l'apparition du liquide par l'eutectique ternaire invariant à 655°C : $T_1 + T_2 + \text{phase riche en Nd} \leftrightarrow \text{Liquide}$, soit juste après la déshydruration de la phase riche en néodyme qui se produit entre 350°C et 650°C [54]. Un deuxième pic de vitesse de retrait à 900°C est attribué à l'élimination de la fine couche d'oxyde qui entoure la phase riche en Nd, ce qui accélère le mouillage et permet l'écoulement rapide du liquide et conduit donc à une accélération des mécanismes de frittage par dissolution-reprécipitation. Les auteurs évoquent la possibilité d'une réaccélération lors du passage par l'eutectique binaire $T_1 + T_2 \leftrightarrow \text{Liquide}$ à plus haute température (1027°C) mais cet argument est discutable car cette transition ne crée pas de discontinuité dans la quantité de liquide apportée en fonction de la température comme nous avons pu le montrer (Annexe D).

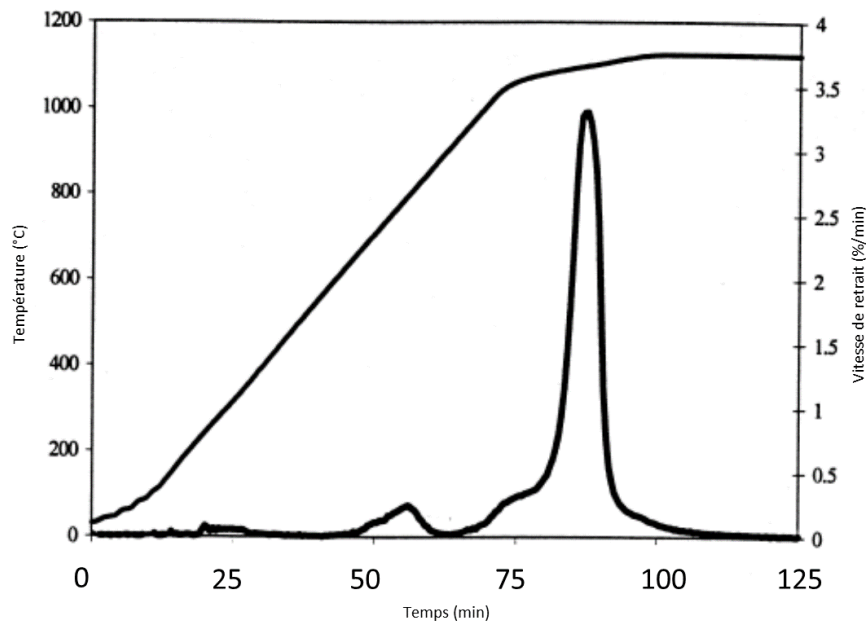


Figure 32. Vitesse de retrait observée par Davies et al. [53] pour un alliage $\text{Nd}_{29}\text{Fe}_{70}\text{B}_1$ (en pourcentage massique). Vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Dans leurs essais Popov et al. [55] ont aussi constaté deux pics de vitesse de retrait durant le frittage ($\text{Nd}_{32}\text{Fe}_{67}\text{B}_1$, pourcentage massique). Les auteurs ont également remarqué un retrait différent selon la direction parallèle à l'axe d'orientation sous champ et l'axe perpendiculaire à l'axe d'orientation sous champ avec un ratio retrait parallèle final sur retrait perpendiculaire final de 1,5. De plus, ils ont remarqué que le premier pic de vitesse dont le maximum est atteint à 790°C était moins intense pour la direction perpendiculaire et en ont conclu que les mécanismes de réarrangement étaient moins actifs dans cette direction.

McGuinness et al. [56] ont donné une possible explication à la forte anisotropie de retrait que l'on constate lors du frittage des aimants NdFeB . Selon les auteurs cela proviendrait d'une croissance de grains plus importante dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ du cristal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que dans la direction $\vec{c}$, qui est un phénomène connu par ailleurs lors de la solidification de cet alliage [57]. Pour justifier leur hypothèse ils ont mesuré le ratio de l'intercept des grains dans la direction perpendiculaire à l'axe d'orientation sous champ sur l'intercept de grain dans la direction parallèle à l'axe d'orientation sous champ sur un aimant fritté. Ils ont remarqué que les grains étaient 10% plus longs dans la direction perpendiculaire à l'axe d'orientation. Cette valeur étant en accord avec les 8-9% de retrait en plus selon l'axe d'orientation, ils ont attribué l'anisotropie du retrait au grossissement anisotrope de grains. Toutefois, les mécanismes de transferts de matière au cours du frittage peuvent aussi être responsables d'une évolution anisotrope de la microstructure (voir § III.1.2.5). Par ailleurs, dans certains systèmes, une anisotropie de croissance de grains est observée dans la direction perpendiculaire à l'anisotropie de

retrait au cours du frittage [45]. Les explications proposées dans la littérature à l'heure actuelle sont donc insuffisantes pour expliquer l'anisotropie de retrait observée.

III.2 Etude phénoménologique du frittage des aimants NdFeB sur une nuance industrielle

III.2.1 Etude du retrait le long de l'axe d'orientation

Le retrait au frittage le long de l'axe d'orientation sous champ a été étudié selon le cycle avec un palier de déshydruration à 750°C et une vitesse de chauffe de 2°C/min (cycle I). La composition de l'alliage est la nuance commerciale 50SH (Tableau 2). Ce palier, bien que gênant dans l'interprétation du retrait en fonction de la température vis-à-vis de la littérature, reste néanmoins indispensable pour éliminer l'hydrogène contenu dans l'aimant, notamment au cours des cycles de frittage à l'échelle industrielle. Les inconvénients de l'hydrogène sur le frittage et les propriétés magnétiques sont expliqués dans le chapitre II (II.2.4).

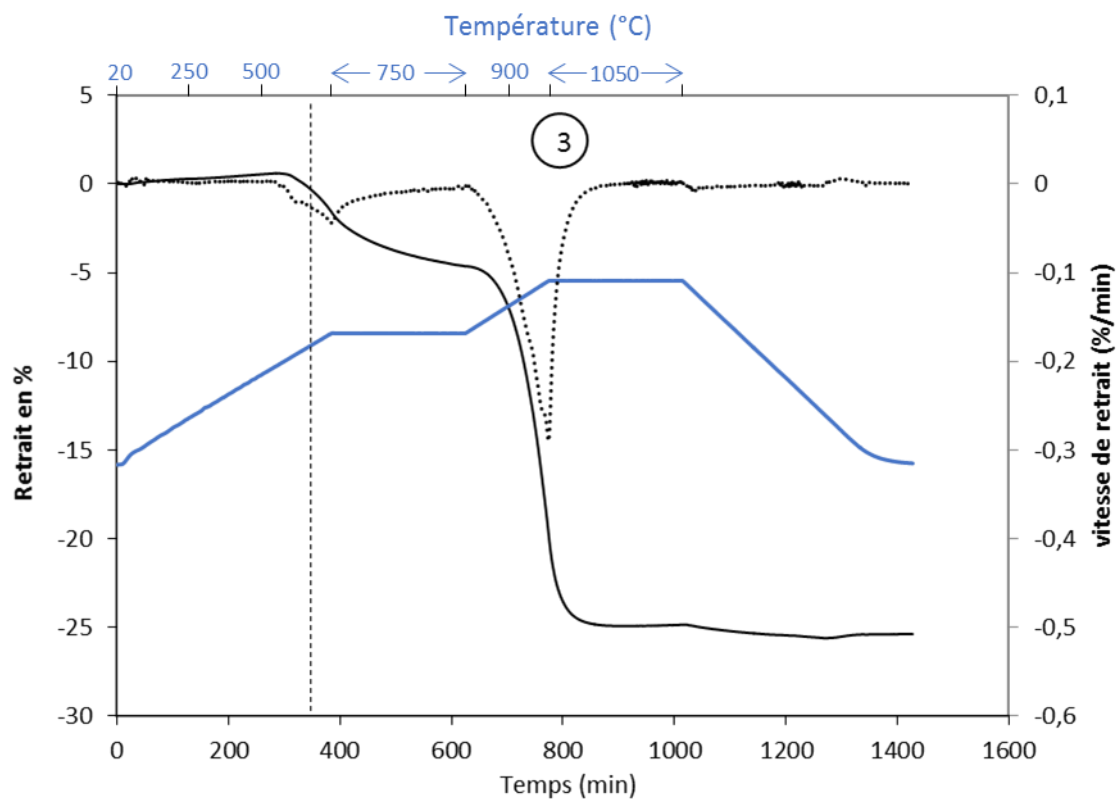


Figure 33. Retrait et vitesse de retrait d'un aimant NdFeB au cours du frittage le long de l'axe d'orientation en fonction du temps.

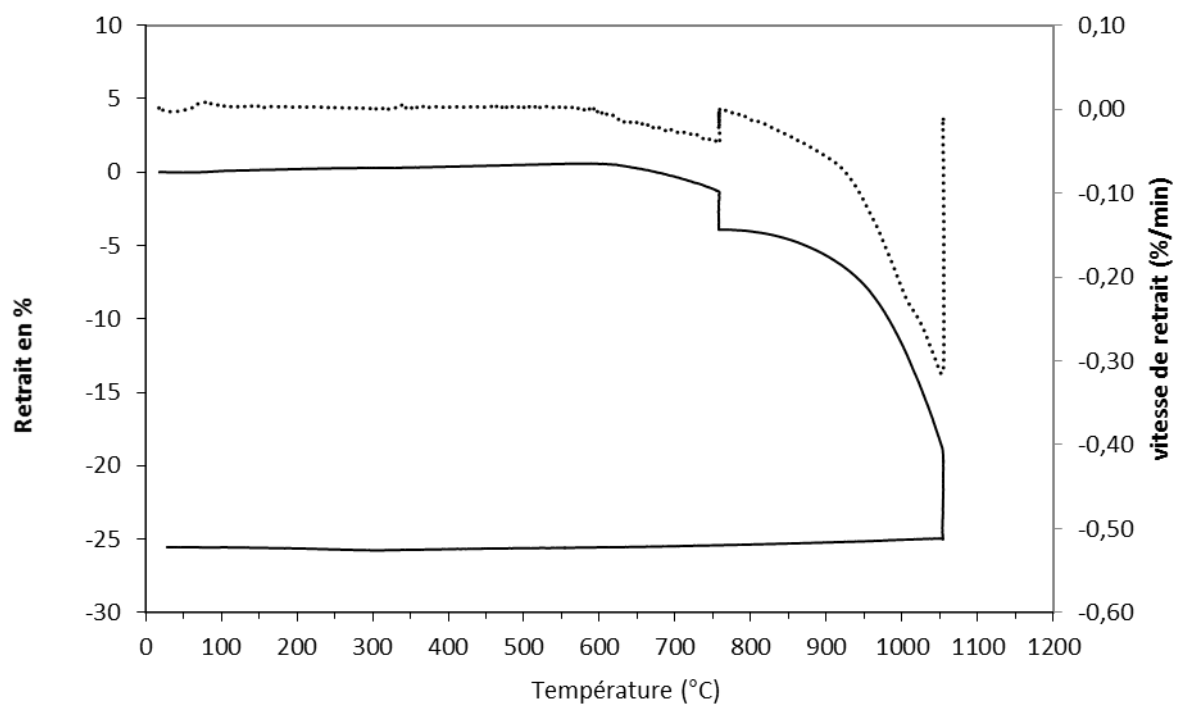


Figure 34. Retrait (trait plein) et vitesse de retrait (trait pointillé) d'un aimant NdFeB au cours du frittage le long de l'axe d'orientation en fonction de la température.

Sur les Figure 33 et Figure 34 sont représentés le retrait ainsi que la vitesse de retrait selon le cycle I (avec plateau de déshydruration) en fonction du temps et de la température, respectivement. Le cycle de température est schématisé en bleu sur la Figure 33.

Si l'on effectue un zoom sur le retrait et la vitesse de retrait dans les premiers instants du retrait on constate que plusieurs phénomènes entrent en jeu (Figure 35). En effet la courbe de retrait n'est pas lisse et présente quelques accidents qui ne semblent pas être du bruit de mesure. On constate deux petits pics de vitesse de retrait vers 590°C (pic n° 1) et vers 630°C (pic n°2). Un 3^{ème} pic, qui est le plus intense, s'étend de 650°C jusqu'au début du palier de frittage 1050°C (visible en entier sur la Figure 33).

Durant le plateau à 1050°C, la vitesse décroît jusqu'à s'annuler au bout d'une ou deux heures lorsque la densité atteint une valeur proche de 100% de la densité théorique.

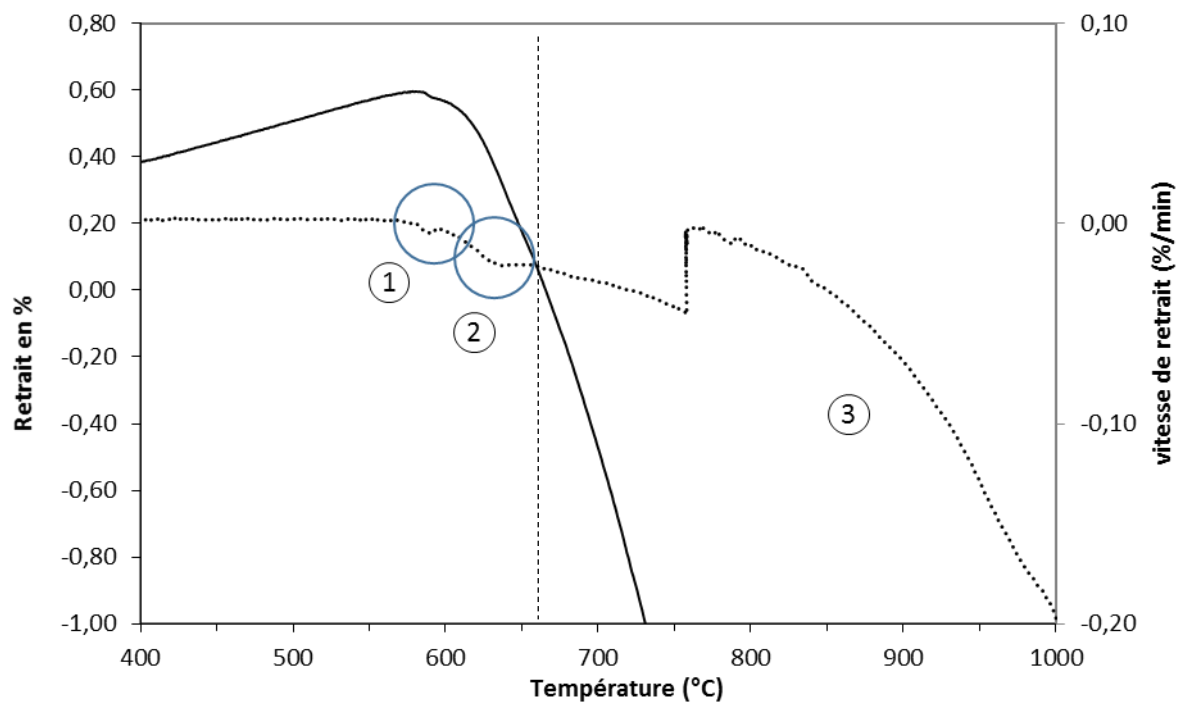


Figure 35. Zoom sur les premiers instants du retrait (trait plein) et vitesse de retrait (pointillés) associé à un aimant NdFeB au cours du frittage le long de l'axe d'orientation en fonction de la température et selon le cycle I.

III.2.2 Essais interrompus

En parallèle des essais dilatométriques nous avons effectué des essais de frittage interrompus en suivant le cycle I afin d'observer l'état du matériau au cours du retrait :

- Densité, porosité ouverte et fermée par la méthode d'Archimède,
- Etude microstructurale sur surfaces fracturées dans un premier temps.

Pour figer des microstructures, nous avons choisi des températures de trempe en fonction des retraits observés en dilatométrie. Ces températures sont :

- 670°C : observation du tout début du frittage et comment les particules sont connectées entre elles,
- 750°C/ 2h : observation de l'évolution des cous durant le palier de déshydruration,
- 825°C/975°C/1030°C : observation de l'évolution des cous pendant la dernière montée en température,
- 1050°C/ 1h et 4h : observation de la microstructure au début et à la fin du palier de frittage.

La Figure 36 représente l'évolution de la densité, de la porosité ouverte et de la porosité fermée au cours des essais interrompus après trempe.

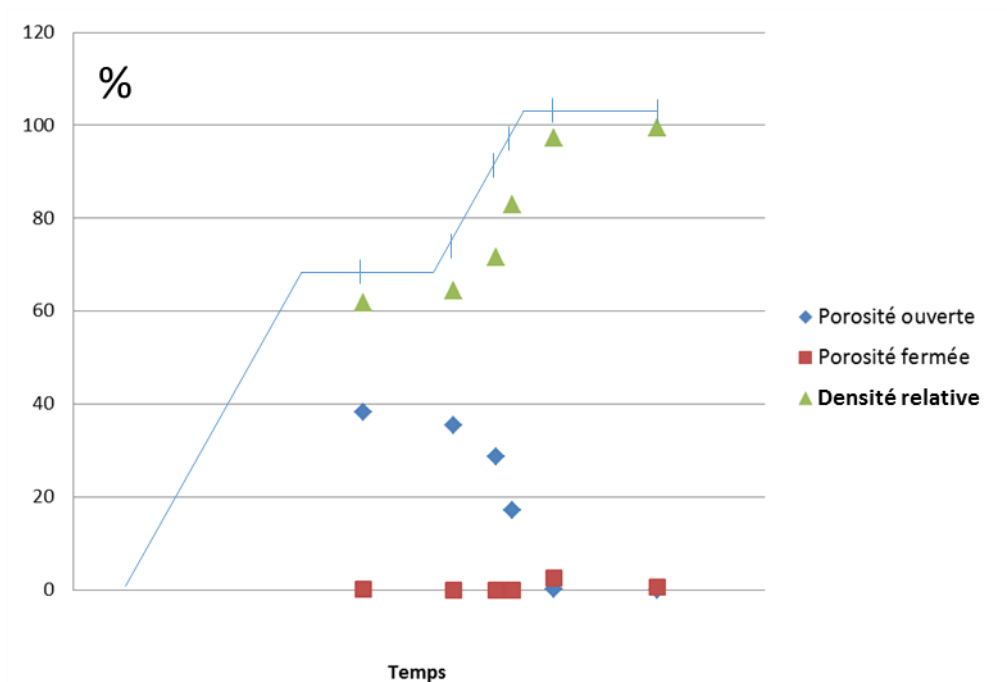


Figure 36. Porosité ouverte - porosité fermée - taux de densification au cours du frittage après interruption du cycle par trempe. Le cycle est schématisé par la ligne bleue.

On constate sur ce graphique que durant le frittage, la porosité est ouverte. C'est seulement autour d'une densité relative de 90% que la porosité se ferme pour ensuite disparaître complètement. Dans la littérature, cette transition de porosité ouverte à porosité fermée se fait aux alentours de 92% de densité relative pour une microstructure homogène, ce qui est en accord avec nos observations.

La Figure 37 présente les microstructures observées en surface de fracture pour chacune des trempes effectuées. Ces microstructures sont toutes au même grossissement. Cela permet de voir l'évolution de la taille de grains. Il faut prendre en compte que ces microstructures ne reflètent pas exactement ce qui se passe à la température où la trempe a été effectuée, la fraction de phase liquide variant avec la température et l'observation se faisant à température ambiante.

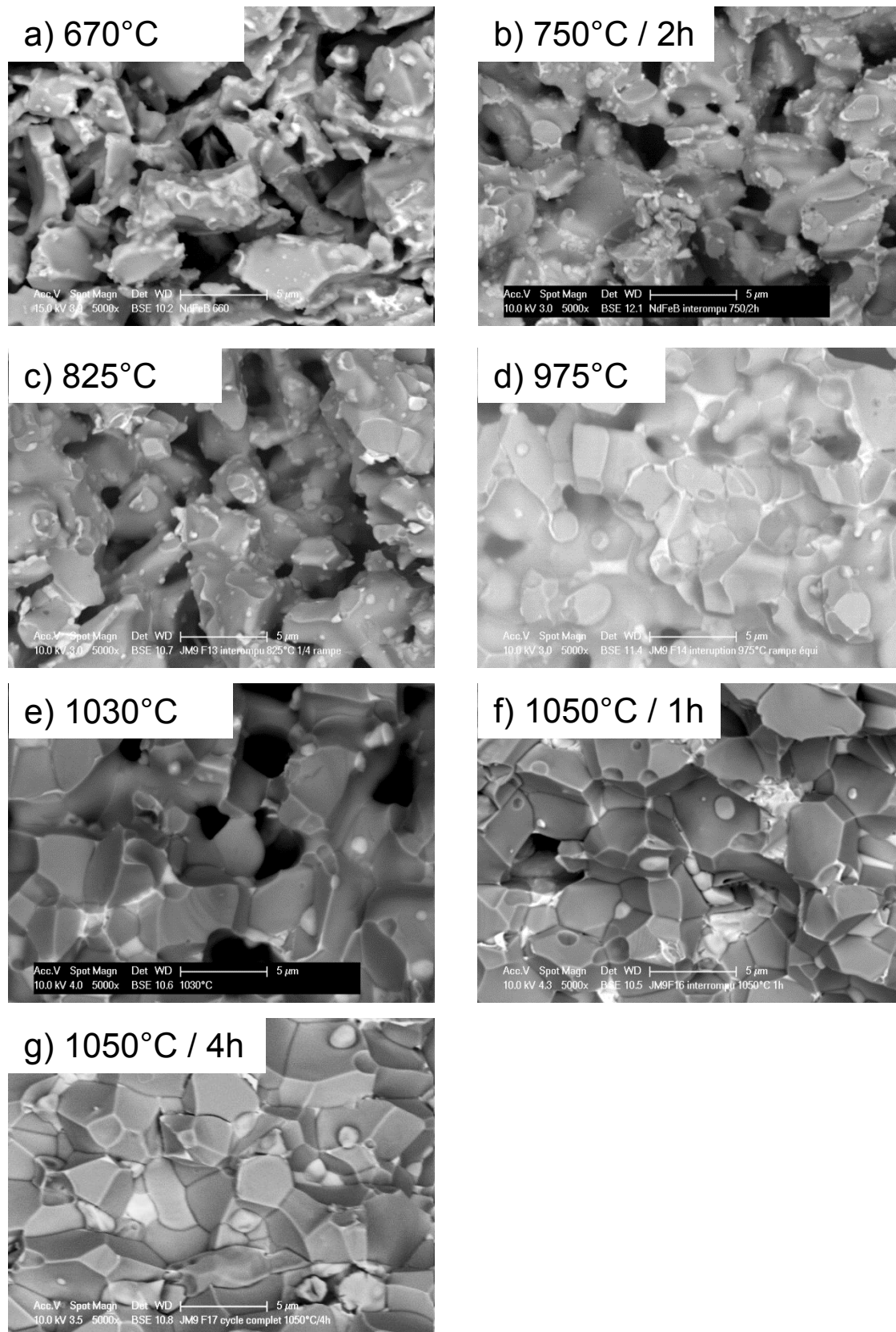


Figure 37. Surfaces de fracture des échantillons ayant subi les essais interrompus selon le cycle thermique 1 observés en électrons rétrodiffusés au MEB.

Sur la microstructure à 670°C (Figure 37.a) on constate que les particules de poudre sont plutôt anguleuses, ce qui indique que les transferts de matière sont encore peu actifs à cette température,

ce qui n'est plus le cas à 750°C (Figure 37.b). En effet à cette température on peut constater que la forme des grains a changé et qu'ils sont plus arrondis. A 670°C, on remarque la présence de petits ponts de phase secondaire. Un d'entre eux a pu être observé au MEB FEG (Figure 38). Ces ponts sont la preuve qu'un liquide était présent avant que la trempe ne soit effectuée. Ces ponts sont sous forme de collerette de phase riche en Nd autour des contacts.

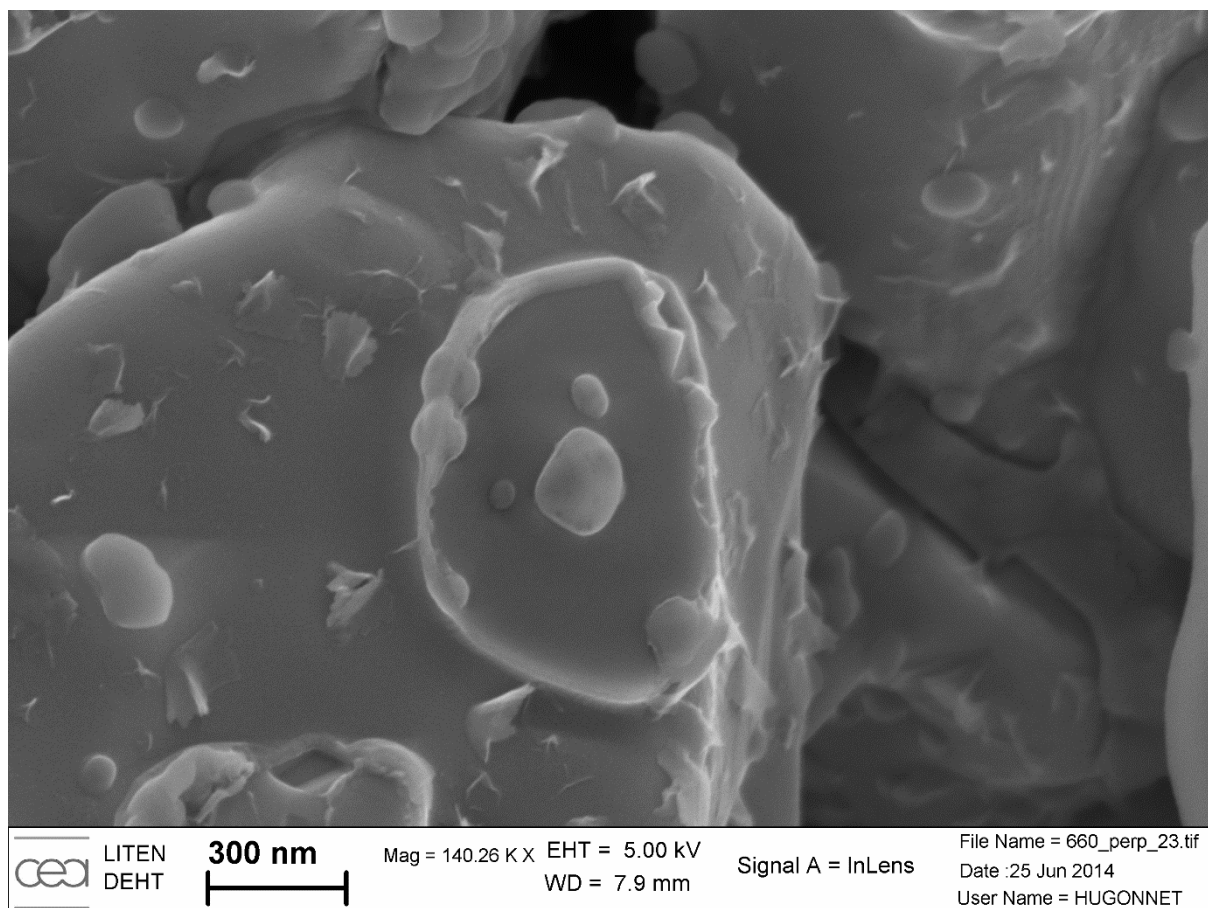


Figure 38. Gros plan sur un pont de phase ex-liquide sur l'échantillon trempé à 670°C pendant le frittage.

A 750°C, après deux heures de palier, on peut apercevoir des cous solides dont le pourtour est fait de phase riche en Nd. Encore une fois un zoom à l'aide d'un MEB FEG permet de voir plus en détail la microstructure (Figure 39).

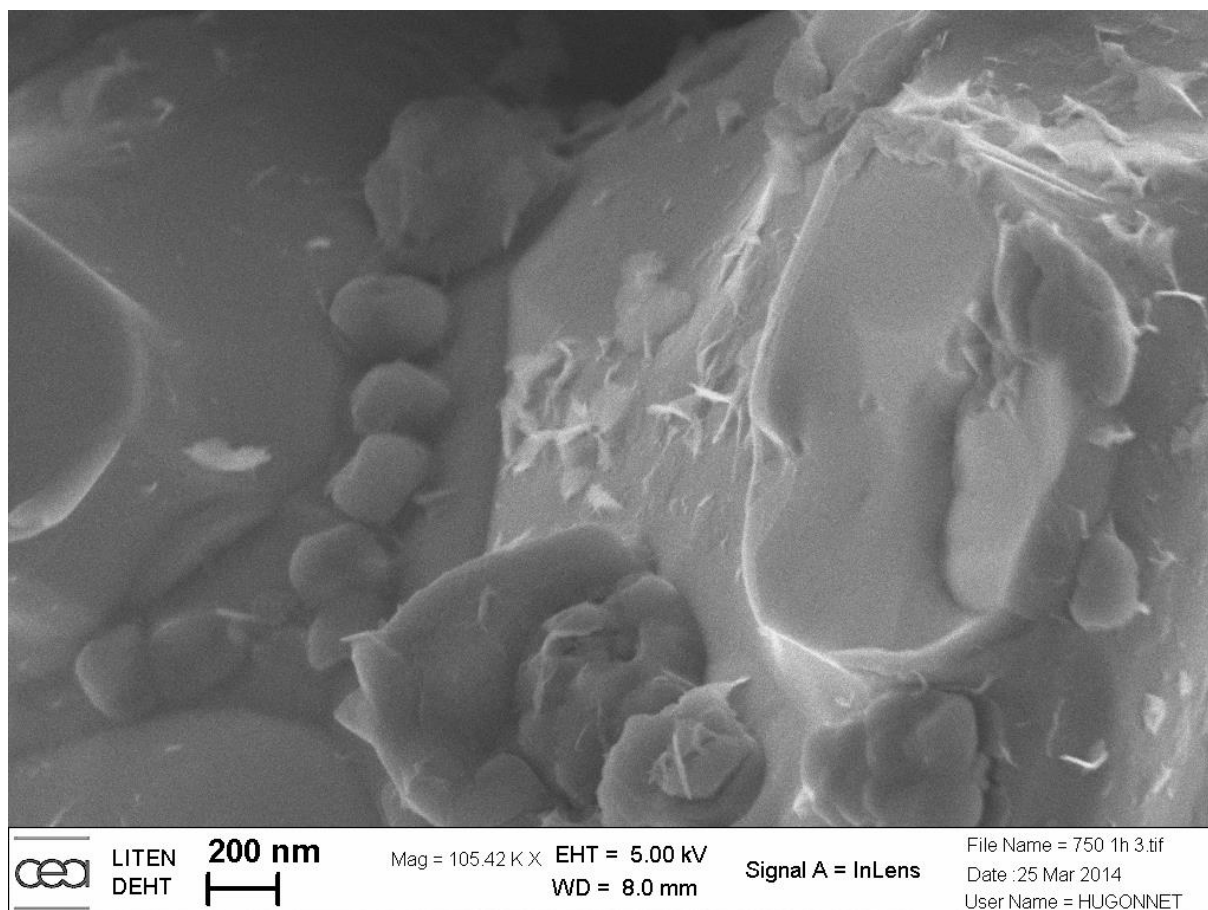


Figure 39. Gros plan sur un cou fracturé sur l'échantillon trempé à 750°C/2h pendant le frittage.

Entre 825 et 975°C, on constate que la seconde phase riche en néodyme passe d'un état où elle est dispersée sous forme de nodules à la surface des grains à un état où elle mouille les arêtes des grains (périphérie de cous et joints triples).

L'étalement de la phase riche en néodyme et la croissance des cous entre les grains se poursuit entre 975°C et 1050°C.

A 1050°C, au bout d'une heure de palier, on peut observer des pores remplis par la phase riche en Nd. On peut aussi voir des inclusions blanches de forme sphéroïdale qui sont des oxydes de Nd. Ceux-ci se forment car de l'oxygène est présent dans les échantillons.

III.2.3 Energie d'activation du retrait en fin de frittage

Effectuer des essais en paliers isothermes à différentes températures est un moyen d'obtenir des énergies d'activation apparentes à température constante, dans la mesure où les retraits durant ces paliers se superposent. Sur le cycle thermique I, nous avons choisi d'établir des paliers à 825°C, 975°C, 1030°C et enfin 1050°C. Comme le frittage est thermiquement activé, la température a une grande

influence sur la vitesse de retrait et donc il est nécessaire d'augmenter la durée des paliers afin que les retraits se superposent.

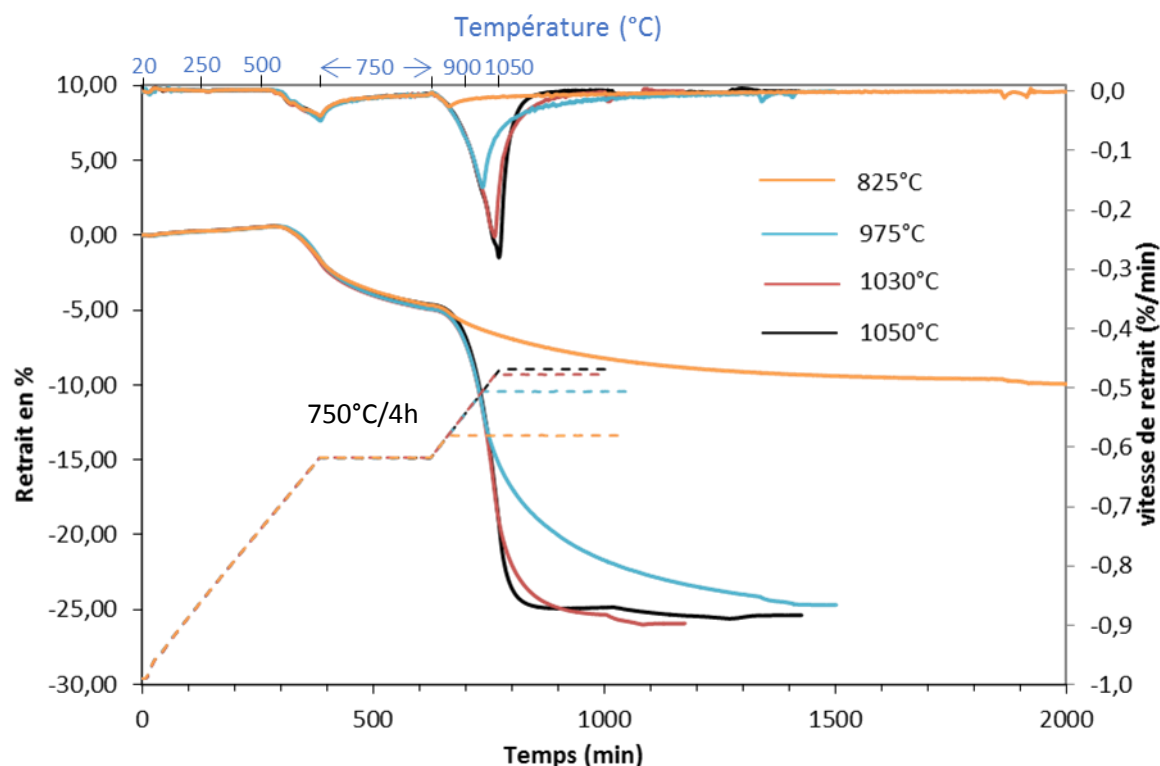


Figure 40. Essais en paliers isothermes à différentes températures observés dans la direction d'orientation sous champ (Les courbes en pointillés sont les cycles thermiques).

On constate en premier lieu qu'à 825°C le retrait est toujours inférieur au retrait lors des paliers à température supérieure. Il ne sera donc pas exploité pour la détermination de l'énergie d'activation. On constate aussi que l'échantillon avec le palier isotherme à 1030°C a un retrait légèrement supérieur à l'échantillon avec le palier à 1050°C ce qui paraît étonnant du fait que la température est inférieure. Le retrait de cet échantillon étant également supérieur à l'échantillon avec le palier à 1050°C dès le plateau à 750°C, il a dû moins s'oxyder durant l'installation de l'expérience.

Le Tableau 5 répertorie les retraits balayés durant les paliers isothermes.

Palier	825°C/20 heures	975°C/10 heures	1030°C/4 heures	1050°C/4 heures
Retrait balayé	-5,1% à -9,5%	-11,75% à -24%	-17,5% à -25,3%	-20% à -24,7%
Retrait commun	-20% à -24,7%			

Tableau 5. Retrait balayé par les essais isothermes et retrait commun.

Une loi de type Arrhenius a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation dans la gamme commune de retrait, c'est à dire pour la fin du frittage :

$$\dot{\varepsilon} = A(\varepsilon) \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Cette loi fait le lien entre la vitesse de retrait $\dot{\varepsilon}$ et la température T pour un retrait donné au travers d'une énergie d'activation apparente Q . Elle fait l'hypothèse que la microstructure à un instant donné dépend essentiellement du retrait ε . Pour valider cette loi, nous avons vérifié la linéarité du tracé du logarithme Népérien de la vitesse de retrait en fonction de l'inverse de la température pour un retrait fixé. Nous avons obtenu des coefficients de corrélation de 99,6% au minimum. La Figure 41 montre ce tracé.

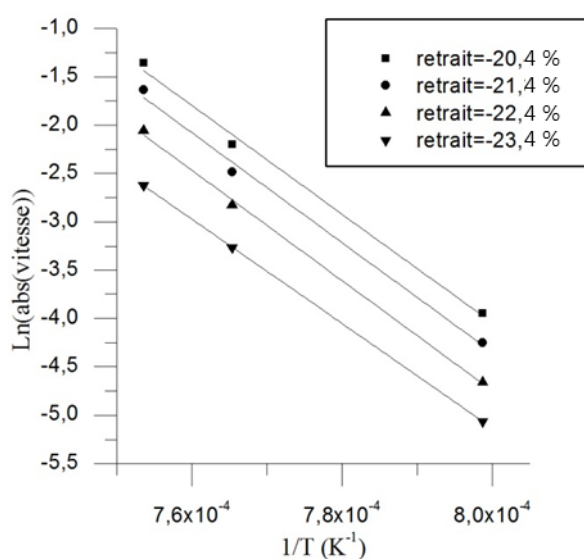


Figure 41. Diagramme d'Arrhenius des essais en palier isothermes.

Nous avons calculé une énergie d'activation apparente Q de 450 ± 10 kJ/mol. Il s'agit d'une énergie d'activation apparente parce que plusieurs mécanismes se déroulent en série pour conduire à un retrait (dissolution, diffusion, ...).

III.2.4 Effet de la fraction de liquide

Les Figure 42 et Figure 43 montrent respectivement le retrait et la vitesse de retrait selon l'axe d'orientation sous champ pour deux échantillons orientés en fonction de la quantité de terres rares (Nd étant majoritaire) et donc de la fraction de liquide durant le frittage (voir Annexe D). Les trois alliages utilisés sont TR30, TR31 et TR32 (Tableau 2). Ce sont des alliages modèles et donc sans ajouts, comparé à l'alliage utilisé dans le reste de l'étude. Seuls les retraits et vitesses de retrait dans la direction de l'orientation ont été étudiés. Le retrait sur l'échantillon TR31 a été observé suivant le cycle II, tandis que TR30 et TR32 ont été frittés selon le cycle I. Lors des essais dilatométriques, seuls TR31 et TR32 ont quasiment complètement densifié. Pour ces deux échantillons, l'effet de la quantité de

liquide sur le retrait global est inversé dans la direction perpendiculaire à la direction d'orientation (le retrait linéaire moyen est de 16%). TR30 n'a densifié qu'à hauteur de 85%.

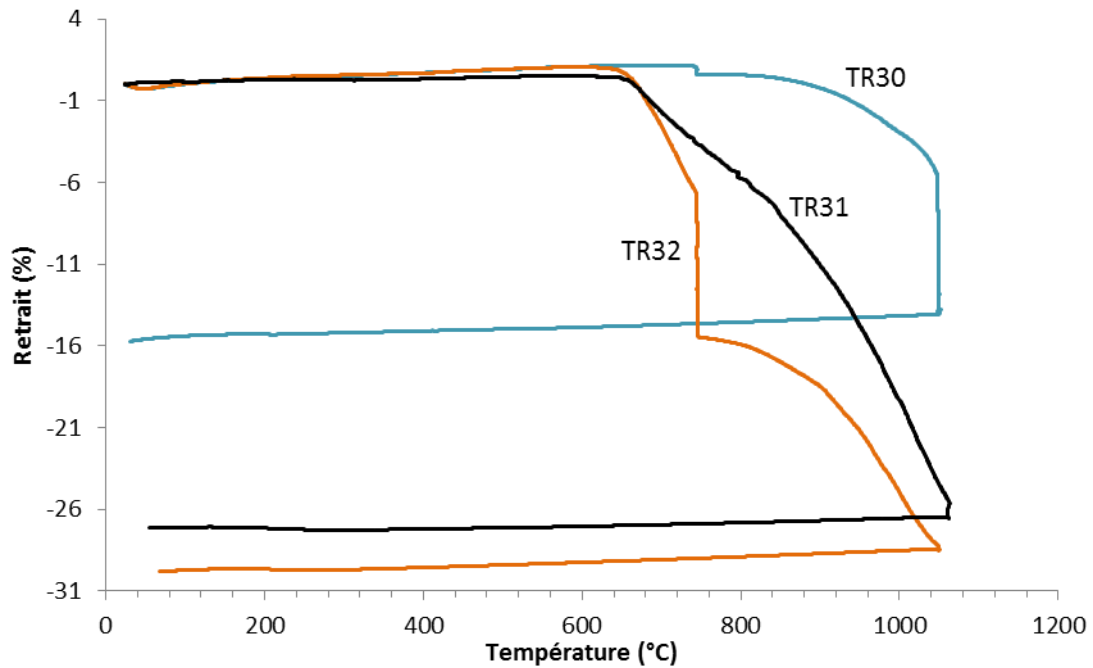


Figure 42. Retrait au frittage pour les nuances TR30 (cycle I), TR31 (cycle II, 2°C/min) et TR32 (cycle I) en fonction de la température.

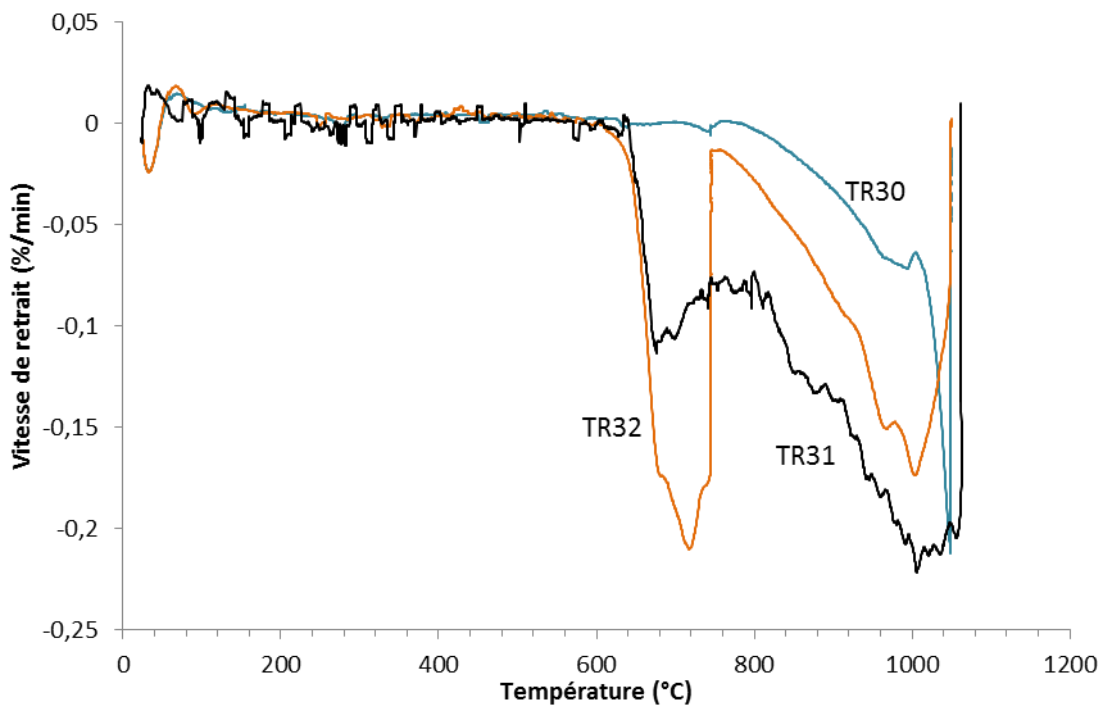


Figure 43. Vitesse de retrait lors du frittage des nuances TR30 (cycle I), TR31 (cycle II, 2°C/min) et TR32 (cycle I) en fonction de la température.

On constate que les pics de retrait suite à la formation de liquide avant le plateau de déshydruration sont beaucoup plus intenses sur les nuances TR31 et TR32 avec un maximum pour la nuance TR32. En compensation, le retrait lié au frittage en phase solide lors du palier à 1050°C est plus important pour les nuances TR30 et TR31. Sur ces trois nuances le retrait débute vers 640°C donc proche de ce qui est observé par Davies et al. [53] pour des alliages modèles. En annexe D sont représentées les fractions de phase liquide en fonction de la température pour les nuances TR30, TR31 et TR32. On constate que durant tout le frittage, la fraction de phase liquide calculée est au moins 50% plus importante pour TR32 que pour TR30 et 25% plus importante que pour TR31.

III.2.5 Discussion des mécanismes de densification

Le frittage des aimants NdFeB a été étudié sur un alliage complexe contenant du cuivre, de l'aluminium, du cobalt ainsi que d'autres éléments d'alliage.

Le retrait lors du frittage sur la nuance alliée présente trois phases distinctes et visibles sous forme de pics sur la courbe de vitesse de retrait. Le retrait commence vers 590°C avec une accélération forte mais brève (pic n°1). S'en suit une deuxième accélération vers 630°C suivie d'une stabilisation de la vitesse (pic n°2). Enfin entre 650°C et 1050°C la vitesse augmente fortement jusqu'au palier à 1050°C puis décroît lors du palier (pic n°3). Les courbes de vitesses de retrait sur les nuances modèles TR30 et TR32 (Figure 43) montrent un début de frittage vers 640°C, ce qui correspondrait au pic n°2 de la nuance alliée. L'amplitude de ce pic est très dépendante de la quantité de terres rares. Il est donc probable qu'il corresponde au réarrangement suite à la déshydruration et à l'apparition de liquide par l'eutectique $T_1 + T_2 + \text{phase riche en Nd} \leftrightarrow \text{Liquide}$ comme cela est décrit par Davies et al. [53]. L'évènement correspondant au pic n°1 de la Figure 35, ne se produit pas sur les nuances non alliées et de plus a lieu à des températures inférieures aux températures attendues pour l'apparition du premier liquide dans le système ternaire Nd-Fe-B. On peut penser à un léger réarrangement dû à la formation d'un eutectique profond avec un élément d'alliage comme le cuivre (par exemple NdCu-Nd à 520°C [12]). La présence d'hydrures de néodyme peut également perturber les équilibres de phases par rapport au système simple Nd-Fe-B. La décomposition des hydrures qui se produit dans cette gamme de température peut d'ailleurs être à l'origine d'un réarrangement des grains du fait des variations locales de volume. Les analyses microstructurales ont été effectuées au cours du frittage par des trempes à partir de 670°C, soit dans la zone du pic 3 du retrait observé en dilatométrie. A 670°C des ponts liquides peuvent être observés et les grains sont relativement anguleux par rapport aux microstructures à plus haute température. Cela indiquerait que jusqu'à 670°C la diffusion des éléments de la phase Nd₂Fe₁₄B reste faible. Cela renforce donc l'hypothèse que les pics n°1 et n°2 de vitesse de

retrait soient dus à un réarrangement initié par la formation locale d'un liquide et/ou à la déshydruration qui pourrait perturber cette apparition.

Lorsque la température augmente, la fraction de liquide augmente (voir Annexe D) et le liquide s'infiltre alors entre les grains. On observe en effet sur nos microstructures un liquide qui percole et mouille plus ou moins uniformément les arêtes des grains sur les échantillons frittés à 975°C. On se retrouve alors dans une situation de mouillage partiel ou pseudopartiel des joints de grains simples, voire de mouillage complet pour certains joints de basse énergie (voir chapitre 1), ce qui accélère le frittage (pic n°3, qui est le plus intense). Les analyses de Sepehri-Amin [12] montrent en effet une ségrégation importante des atomes de terre rare (Nd, Dy) aux joints de grains des matériaux frittés. Le mouillage partiel ou pseudopartiel des joints simples entre les grains de la phase T1 favorise donc probablement la diffusion intergranulaire donc le frittage. Ceci explique probablement l'effet de seuil sur le retrait lorsqu'on passe de la nuance TR30 à la nuance TR31 qui contient plus de Nd et pour laquelle la quantité de liquide formé au cours du chauffage est significativement plus importante : la percolation du liquide et le mouillage partiel des joints de grains peut intervenir beaucoup plus tôt au cours du chauffage pour cette nuance, ce qui accélère fortement le frittage. Lorsque la température augmente, la quantité de liquide augmente et la fraction de joints mouillés partiellement est plus importante. Les équilibres interfaciaux sont également modifiés et la quantité de joints de grains mouillés complètement augmente avec la température selon l'analyse de Straumal [16]. On peut aussi penser comme le suggère Davies [53] que la réduction des oxydes résiduels avec la température favorise le mouillage des joints de grains au cours du chauffage et contribue aussi à l'accélération du frittage observée au-dessus de 900°C.

Enfin une énergie d'activation apparente du retrait de 450 ± 10 kJ/mol a été mesurée en fin de frittage. Cette énergie d'activation est trop élevée pour une cinétique contrôlée par la diffusion en phase liquide où les valeurs sont plutôt situées entre 30 et 80 kJ/mol [58]. Ceci indiquerait qu'au moins pour des retraits entre -20% et -25%, c'est à dire en fin de frittage, le frittage serait contrôlé par des mécanismes de diffusion en phase solide ou par des réactions interfaciales entre le liquide et le solide. Un mécanisme de diffusion en phase solide serait le signe de la présence d'une phase solide ou amorphe aux joints de grains à la fin du frittage, en accord avec nos observations microstructurales et avec la littérature. Ceci expliquerait également la relativement mauvaise coercitivité des aimants non recuits.

Des essais de calorimétrie différentielle ont été effectués sur des rubans hydrurés dont la composition est la même que la poudre frittée. Ces essais n'ont pas permis d'identifier clairement la formation de liquide, probablement du fait de l'étalement en température de la formation du liquide dans des alliages de composition complexe.

III.3 Etude de l'anisotropie de retrait

III.3.1 Anisotropie de retrait de vitesse de retrait selon le cycle I

Jusqu'à présent nous avons effectué une analyse générale du frittage en nous focalisant sur le retrait dans la direction parallèle à la direction d'orientation sous champ. Cependant le frittage est loin d'être isotrope comme on peut le voir sur la Figure 44 et la Figure 45 où l'on trace le retrait dans la direction parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation lors d'un frittage selon le cycle thermique I.

Dans cette partie trois types de retraits sont observés :

- Echantillon orienté, retrait selon l'axe d'orientation z (axe du cylindre),



- Echantillon orienté, retrait perpendiculaire à l'axe d'orientation,



- Echantillon non orienté. (retrait identique dans les 2 directions)

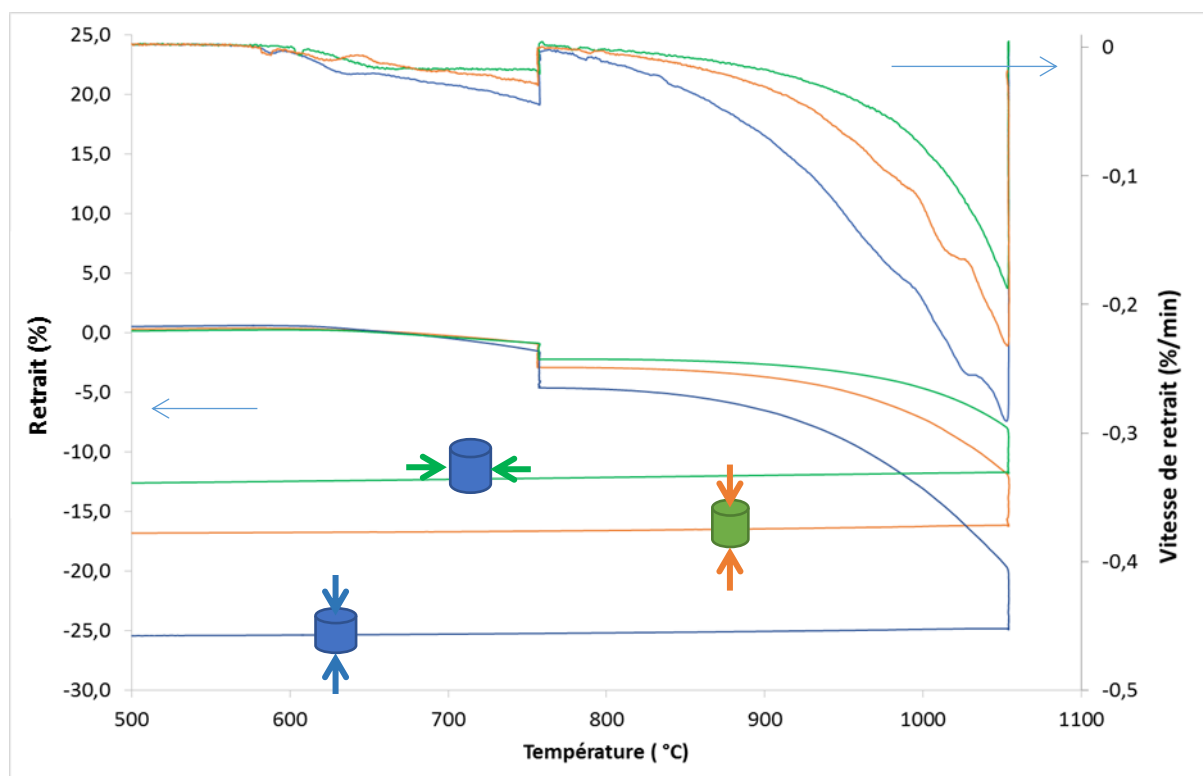


Figure 44. Retrait et vitesse de retrait en fonction de la température pour l'échantillon orienté (parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation sous champ) et pour l'échantillon non orienté.

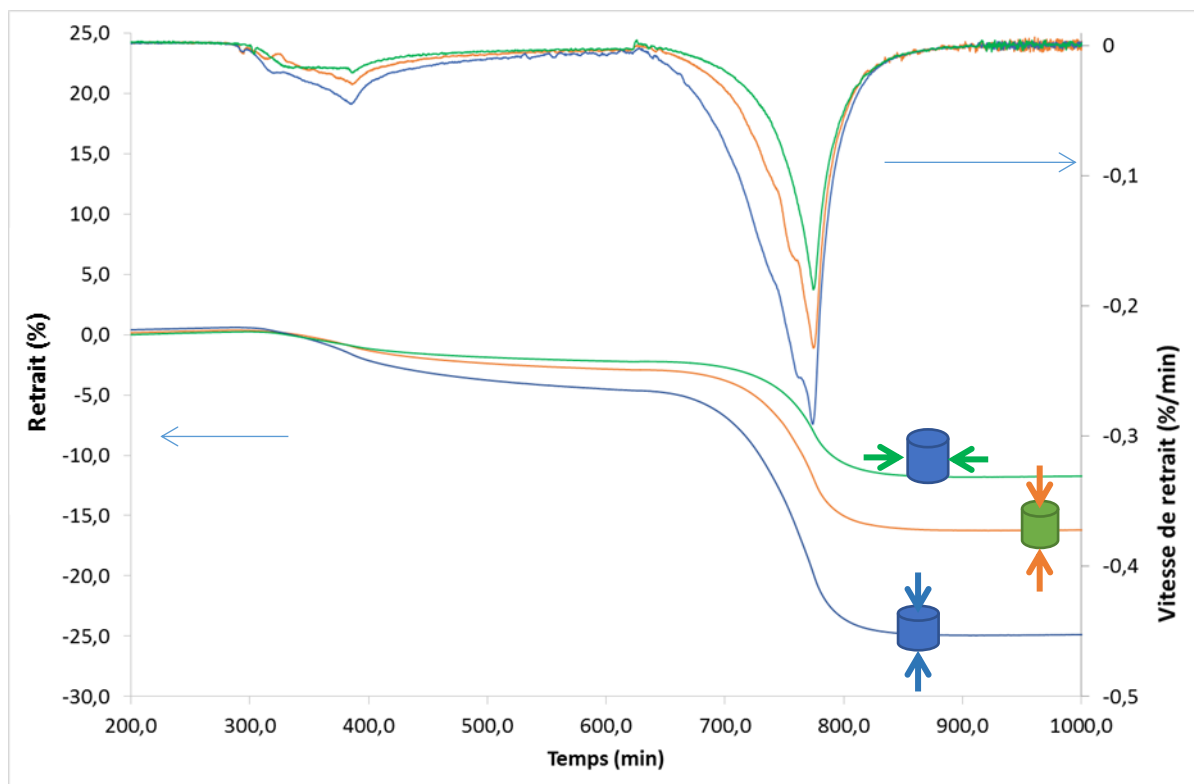


Figure 45. Retrait et vitesse de retrait en fonction du temps pour l'échantillon orienté (parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation sous champ) et pour l'échantillon non orienté.

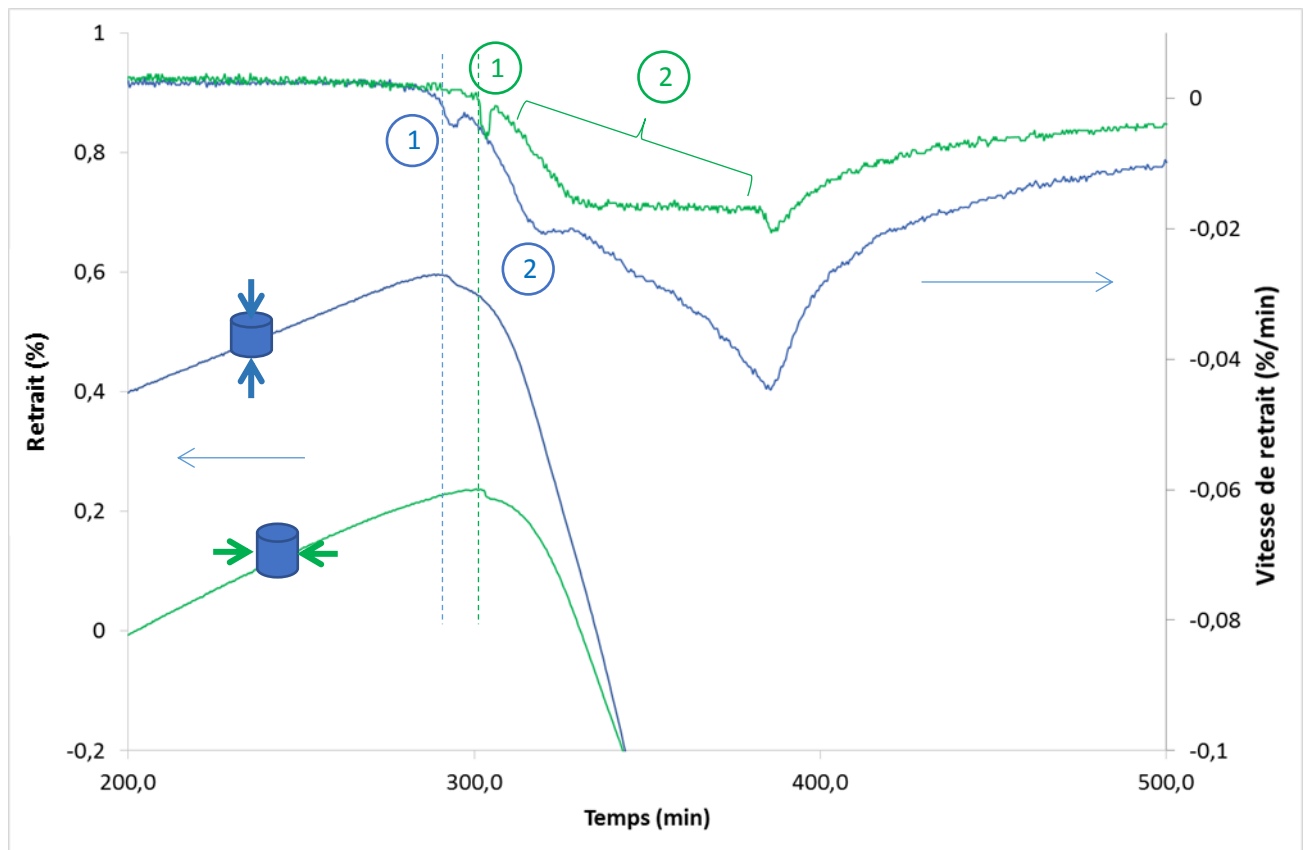


Figure 46. Zoom sur le début du frittage.

Les Figure 44, Figure 45 et Figure 46 représentent le retrait et la vitesse de retrait en fonction de la température, et en fonction du temps.

Tout d'abord nous pouvons constater que le retrait final dans les deux directions est assez différent :

- -25% dans la direction d'orientation
- -12,5% dans la direction perpendiculaire à la direction d'orientation

Soit un retrait 2 fois plus important dans la direction d'orientation sous champ que dans la direction perpendiculaire. Cette anisotropie a déjà été reportée dans la littérature par Popov et al. [55] mais avec un rapport de 1,5 environ. Ce comportement peut être problématique pour la réalisation d'aimants à forme complexe par frittage et traduit des mécanismes de frittage très différents selon la direction. Il est donc nécessaire d'en connaître les causes pour bien le maîtriser.

Si l'on effectue un zoom sur le tout début du frittage (Figure 46), on constate que le pic de vitesse de retrait présent à 590°C (pic n°1) dans la direction parallèle à la direction d'orientation sous champ est décalé de 20°C dans la direction perpendiculaire. Nous pouvons aussi remarquer que le pic n°2 présente un palier de vitesse qui est plus long dans la direction perpendiculaire à la direction d'orientation. Dans la publication de Popov et al. [55] qui ont également observé le retrait dans les

deux directions, la courbe de la vitesse de retrait dans la direction perpendiculaire à l'orientation présente également un palier proche de celui observé dans la Figure 45.

La Figure 47 montre le rapport de la vitesse de retrait dans la direction d'orientation sous champ sur la vitesse de retrait dans la direction perpendiculaire sur un aimant fritté selon le cycle thermique II (sans palier de déshydruration) avec une rampe à 2°C/min comme sur le cycle I. On constate que le ratio augmente pour atteindre un maximum vers 850°C puis va tendre vers une valeur légèrement supérieure à 3 entre 900 et 1000°C. Le ratio diminue ensuite à partir de 1000°C et ce jusqu'à la fin du frittage. Il est de 1,6 après le palier de 4h à 1050°C. Cette courbe avec un maximum rappelle celles obtenues dans les différents articles qui simulent l'anisotropie de retrait [47], [49], [59] (III.1.2.2). La différence ici est que la température n'est pas fixée et que le système contient du liquide, dont la fraction augmente avec la température. Dans tous les cas le développement d'une anisotropie de retrait conduit à faire croître les couds plus rapidement dans une direction, ce qui réduit plus rapidement la cinétique de retrait dans cette direction, donc diminue l'anisotropie de retrait en fin de frittage.

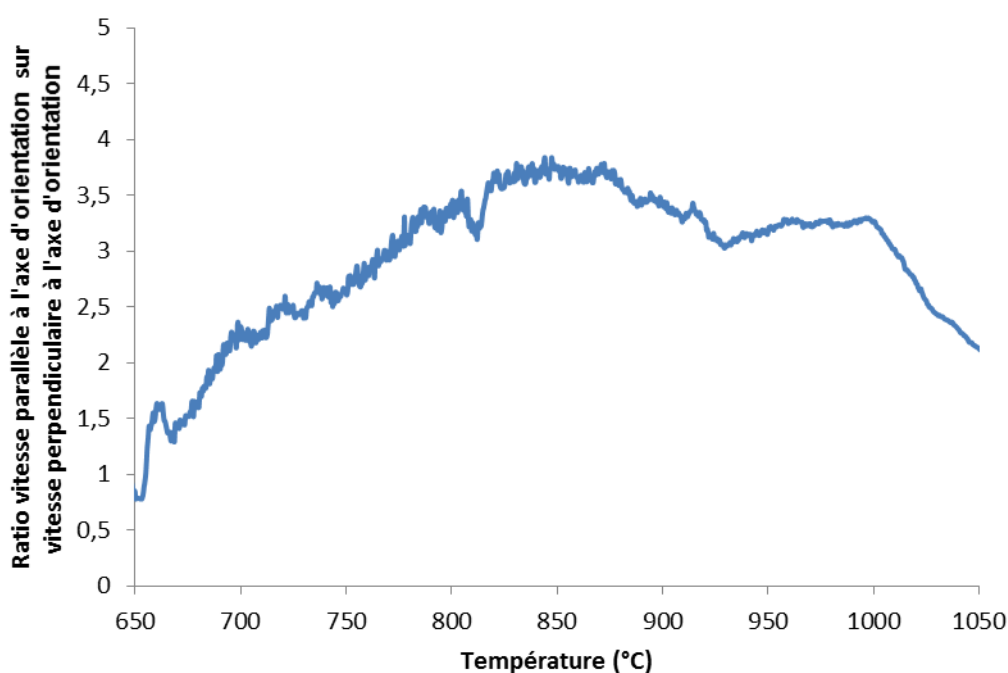


Figure 47. Ratio de la vitesse parallèle à l'axe d'orientation sous champ sur la vitesse perpendiculaire à l'axe d'orientation pendant un cycle de frittage II avec une rampe de chauffe à 2°C/min en fonction de la température.

III.3.2 Influence de la vitesse de chauffe

Les essais des sections précédentes ont été réalisés avec un palier de déshydruration à 750°C. Ce palier, bien qu'utile pour l'obtention de bonnes propriétés magnétiques dans l'aimant, masque les effets induits par la température. En effet, le frittage va continuer pendant le palier et va changer la microstructure. Quand la température va augmenter à nouveau après le palier, il n'y aura plus de continuité avec l'état de la microstructure avant le palier. Le lien entre température, vitesse de chauffe et retrait est donc perdu.

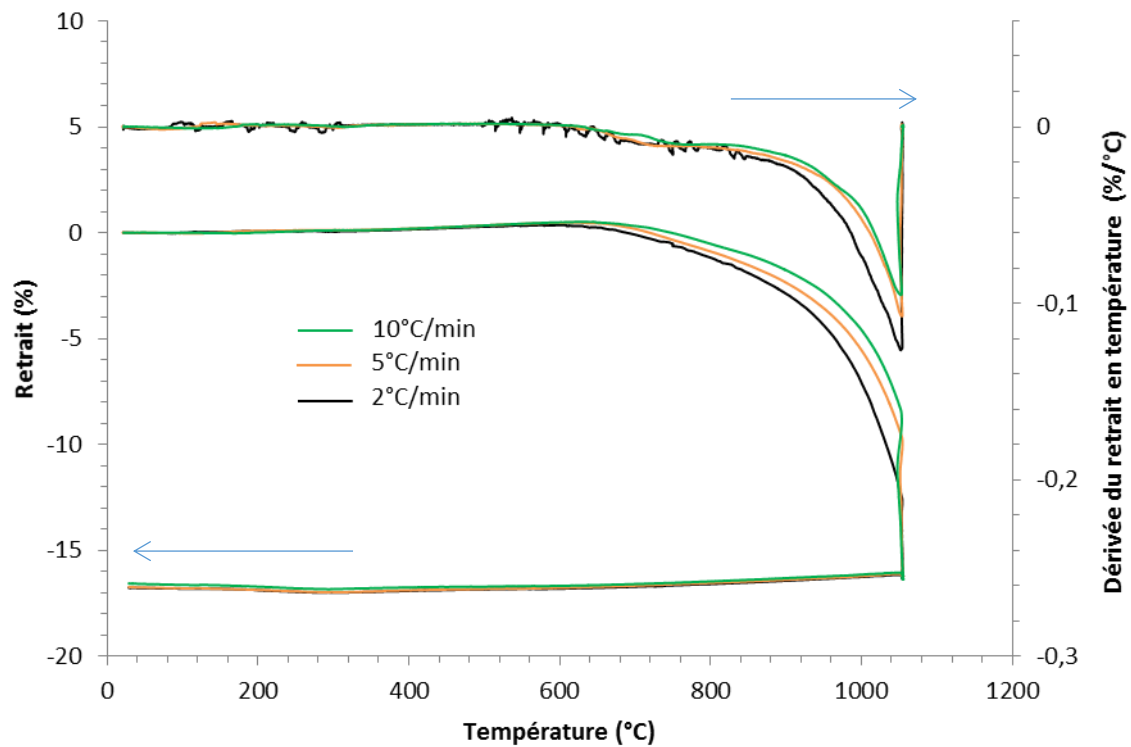
Nous avons donc décidé d'effectuer des essais à vitesse de chauffe variable en omettant le palier de déshydruration (cycle II). Les vitesses de chauffe qui ont été retenues sont 2°C/min, 5°C/min et 10°C/min.

Le retrait a été mesuré selon les directions parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation sur des échantillons orientés ainsi que selon l'axe du cylindre sur un échantillon non orienté.

L'effet de la vitesse de chauffe est d'abord représenté dans chacune des directions. Ensuite les différences de retrait et de vitesse de retrait selon l'orientation sont représentées à vitesse de chauffe constante.

Les courbes utilisées dans ce paragraphe sont présentées en fonction de la température, en effet la vitesse de chauffe étant différente, il serait impossible de les comparer sur une échelle de temps. Les vitesses de retrait sont exprimées en %/°C. Selon cette dernière représentation l'aire sous la courbe représente le retrait global jusqu'au palier isotherme et l'amplitude des variations est directement comparable pour les différentes vitesses de chauffe.

III.3.2.1 Retrait selon l'axe z



Sur la Figure 48 on constate que pour un échantillon qui n'a pas été orienté sous champ magnétique le retrait final est le même quelle que soit la vitesse de chauffe, ce qui n'est pas le cas durant tout le frittage.

Le retrait est plus important à basse température pour les échantillons chauffés plus lentement, ce qui est normal car on laisse plus de temps au système, mais les échantillons chauffés plus vite rattrapent leur retard de densification au cours du palier à 1050°C. Cela permet d'en déduire que 4 heures de palier à 1050°C sont suffisantes pour densifier complètement l'aimant dans cette gamme de vitesses de chauffe.

III.3.2.2 Echantillon orienté : retrait parallèle à l'axe d'orientation

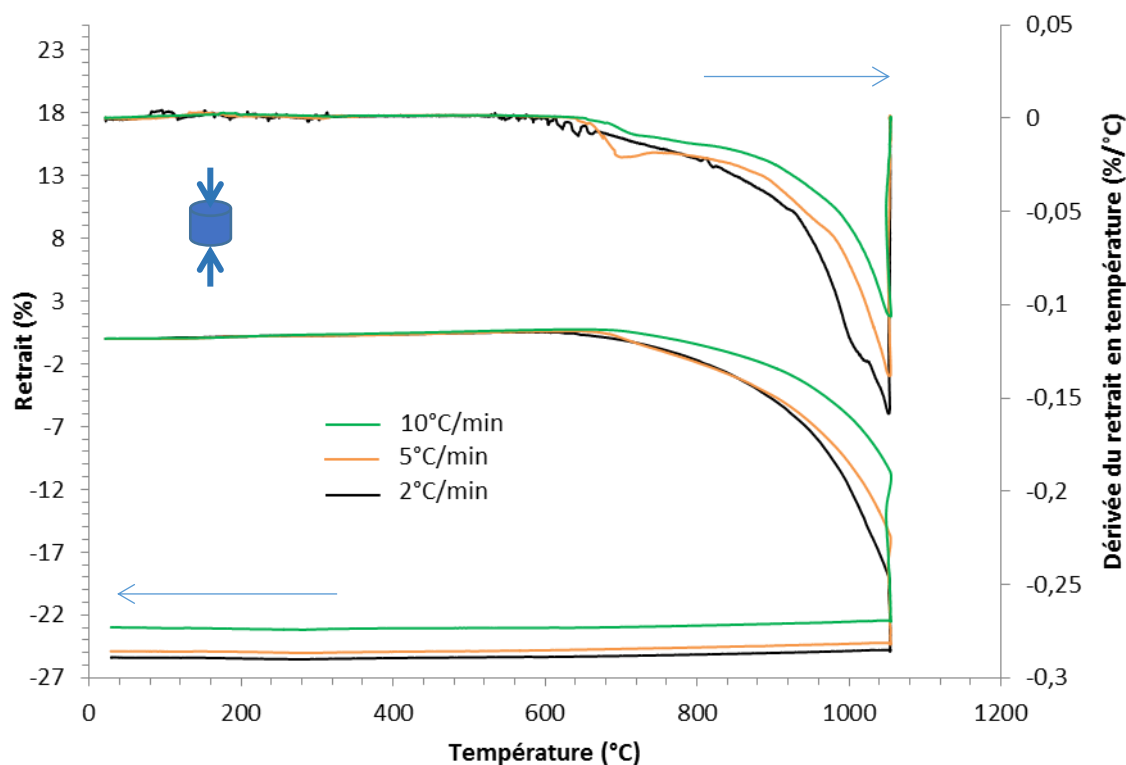


Figure 49. Effet de la vitesse de chauffe sur le retrait et la dérivée du retrait par rapport à la température (dans la direction d'orientation z) en fonction de la température sur l'échantillon orienté.

Pour l'échantillon orienté, on remarque sur la Figure 49 que plus la vitesse de chauffe est lente et plus le retrait est important lorsque la température atteint le palier de 1050°C, ce qui est normal pour les mêmes raisons que précédemment. Par contre, même si une partie du retard est rattrapée pendant le palier à 1050°C, les échantillons chauffés rapidement ont un retrait final plus faible.

On peut aussi constater que la température à partir de laquelle le retrait débute augmente quand vitesse de chauffe augmente.

Les différences de densité (Tableau 6) ne sont pas cohérentes avec les différences en retrait dans la direction parallèle car le retrait dans la direction perpendiculaire compense le retrait perdu dans la direction parallèle (Tableau 6).

III.3.2.3 Echantillon orienté : retrait perpendiculaire à l'axe d'orientation

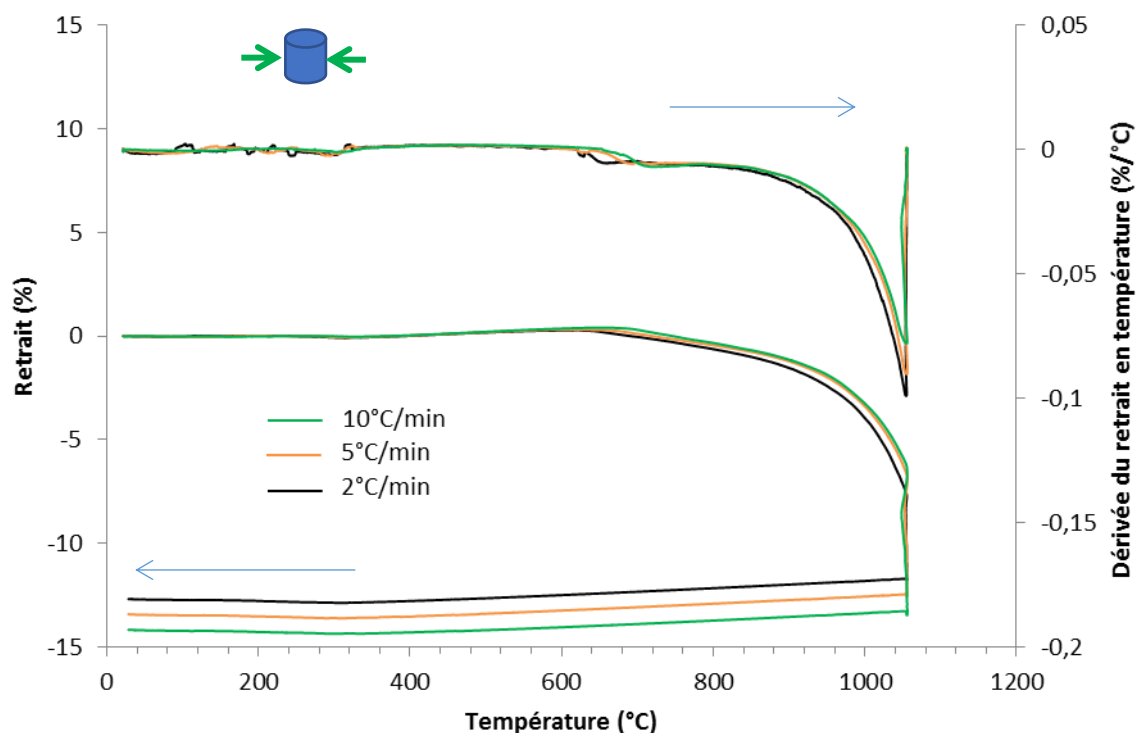


Figure 50. Influence de la vitesse de chauffe sur le retrait et la dérivée du retrait par rapport à la température dans la direction perpendiculaire à l'axe d'orientation sur un échantillon orienté.

De la même manière que dans la direction de l'orientation, le début du retrait se décale vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente (Figure 50). L'effet de la vitesse de chauffe sur le retrait est toutefois moins marqué que dans la direction parallèle à l'orientation et n'est quasiment pas visible pour les vitesses de 5 et 10°C/min jusqu'au palier à 1050°C. Cependant le retrait final augmente cette fois-ci avec la vitesse de chauffe, contrairement à la direction parallèle. Si l'on fait le calcul du retrait volumique pour un cylindre à l'aide des retraits finaux dans les deux directions, on constate que celui-ci est le même (Tableau 6), ce qui est normal car on a presque complètement densifié des échantillons qui avaient la même densité à crû.

On remarque également que le rapport des retraits dans la direction parallèle et dans la direction perpendiculaire à la direction d'orientation diminue lorsque la vitesse de chauffe augmente (Tableau 6).

Vitesse de chauffe (°C/min)	2	5	10
Densité relative échantillons observés perpendiculaire à z (%)	97,5	98,7	98,8
Densité relative échantillons observés parallèle à z (%)	99,3	98,8	98,3
Retrait final perpendiculaire à z (%)	-12,7	-13,4	-14,2
Retrait final parallèle à z (%)	-25,4	-24,9	-23
Retrait volumique calculé (%)	-43,1	-43,7	-43,3
Rapport des retraits parallèle/perpendiculaire	2	1,85	1,62

Tableau 6. Caractéristiques finales des échantillons orientés

III.3.3 Lien entre la moyenne des retraits et le retrait sur un échantillon non orienté

Dans cette partie, les courbes sont exprimées en fonction du temps, la vitesse de chauffe étant identique pour les courbes d'un même graphique. De ce fait la vitesse de retrait (courbes supérieures) est exprimée en %/min.

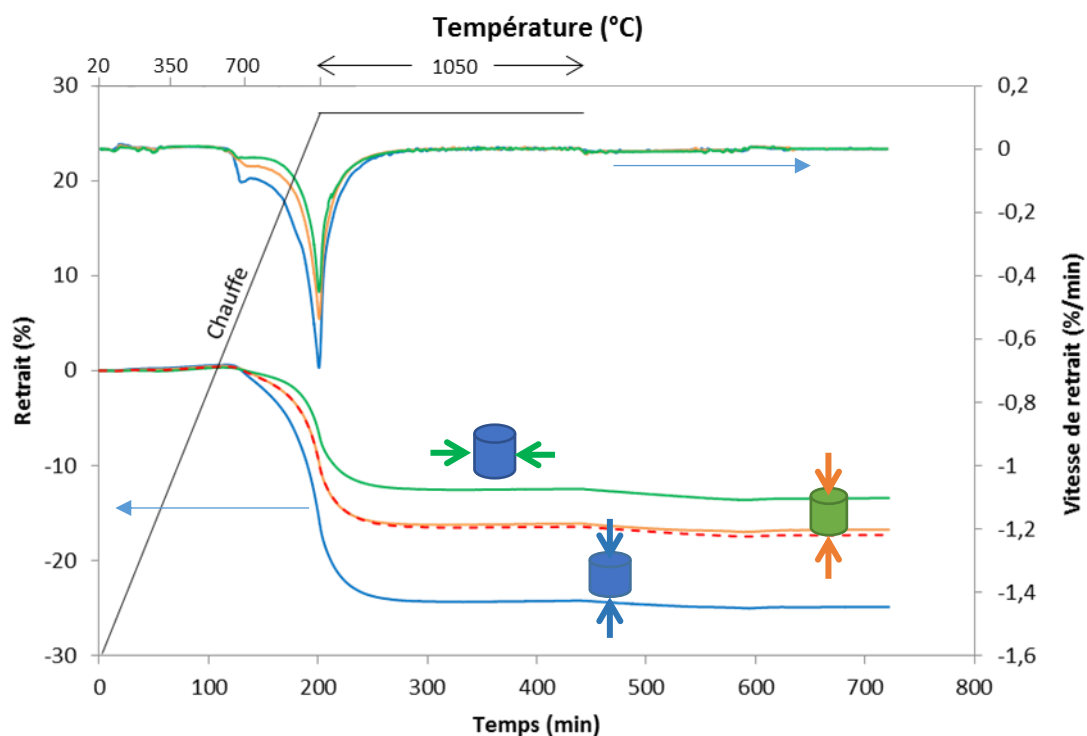


Figure 51. Retrait et vitesse de retrait selon les 2 directions pour un échantillon orienté et un échantillon non orienté pour une vitesse de chauffe de 5°C/min. La courbe en pointillé représente le retrait moyen calculé.

Sur la Figure 51, la courbe en pointillés représente le calcul du retrait moyen pondéré dans les 3 directions de l'espace selon la relation :

$$\varepsilon_{moyen} = \frac{1}{3} * \varepsilon_H + \frac{2}{3} * \varepsilon_D$$

Où ε_H est le retrait dans la direction parallèle à l'orientation (hauteur du cylindre) et ε_D est le retrait dans la direction perpendiculaire à l'orientation (diamètre du cylindre).

Il est comparé au retrait pour un échantillon non orienté, c'est à dire qui a un comportement isotrope. On constate que le retrait moyen calculé est très proche du retrait mesuré sur un échantillon non orienté. Ce résultat, bien qu'illustré ici uniquement pour la vitesse de chauffe de 5°C/min, est aussi valable aux deux autres vitesses de chauffe (2°C/min et 10°C/min).

III.3.4 Influence de la fraction de liquide sur des nuances modèles

Dans la partie III.2.4 nous avons observé le retrait dans la direction parallèle à l'axe d'orientation sous champ en fonction de la quantité de terres rares. Nous avons vu que celui-ci augmente avec la quantité de terres rare, et donc de liquide, durant tout le frittage. Le Tableau 7 présente les retraits dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction d'orientation sous champ. Le retrait dans la direction perpendiculaire est calculé à l'aide du retrait mesuré dans la direction parallèle et de la variation de densité relative.

Composition	Densité relative	ε_H	ε_D (calculé)	$\varepsilon_H/\varepsilon_D$	$(1 + \varepsilon_D)/(1 + \varepsilon_H)$
TR30	86%	-15,7 %	- 13 %	1,2	1,03
TR31	100%	-27,1 %	- 11,6 %	2,3	1,21
TR32	100%	-29,8 %	- 10,3 %	2,9	1,28

Tableau 7. Retraits finaux selon la fraction de terres rares sur des nuances modèles.

Ici les essais ont été effectués sur des nuances modèles sans ajout (Tableau 2). On remarque que l'anisotropie de retrait augmente avec la fraction de liquide. Même si l'échantillon de composition TR30 n'a pas densifié complètement, avec un ratio des retraits qui est de 1,2 à 85% de densité relative, il est probable qu'il soit inférieur à 2,3 pour une densité relative de 100%.

On constate également que la nuance TR31, contenant autant de terres rares que la nuance commerciale utilisée dans le reste de l'étude, possède un ratio des retraits finaux supérieur.

La colonne la plus à droite du Tableau 7 est le facteur d'anisotropie. Il est étudié plus en détail dans la partie III.3.7.

III.3.5 Evolution de la microstructure au cours du frittage

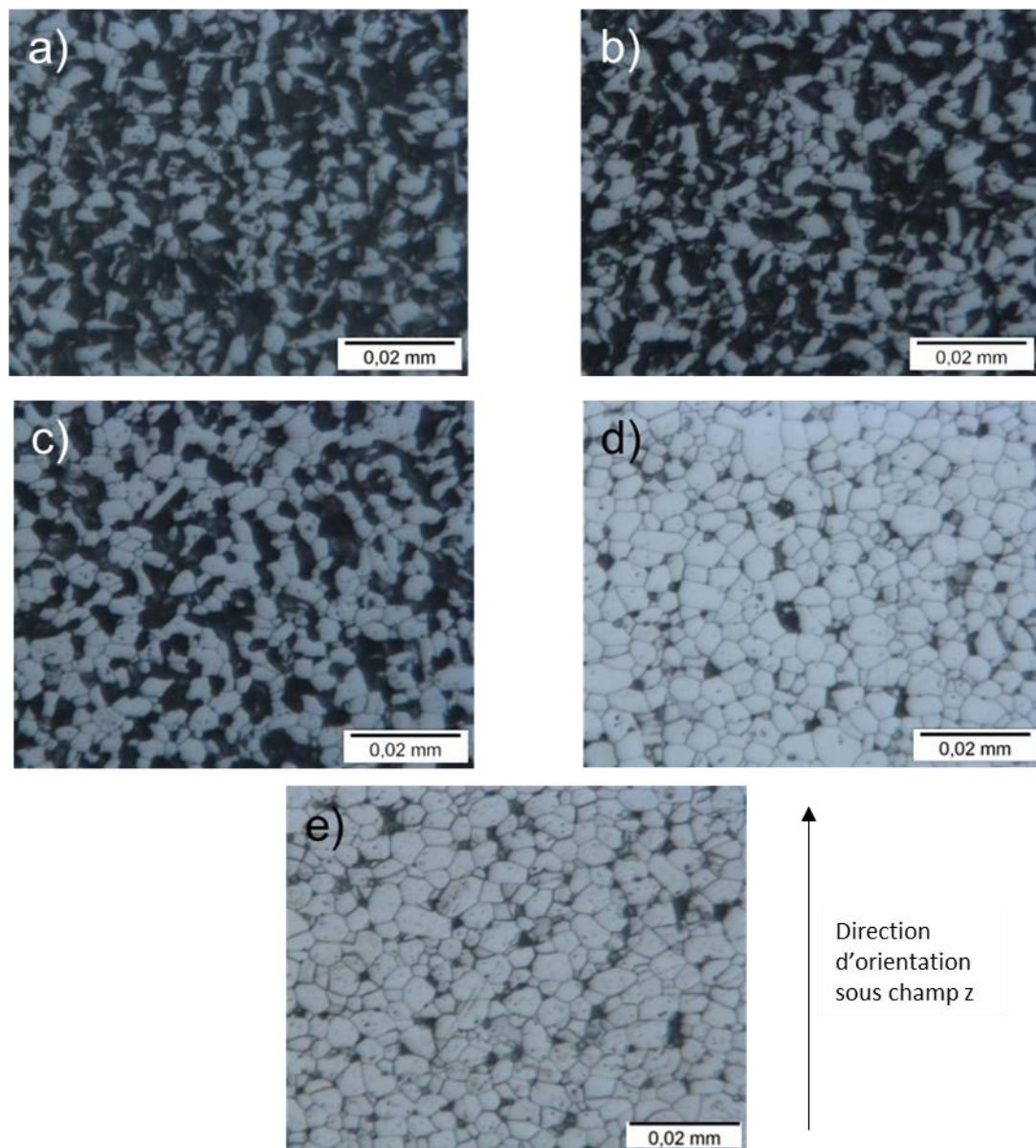


Figure 52. Evolution de la microstructure en coupe au cours du frittage après une trempe à 750°C après 2 heures de palier (a), 825°C (b), 975°C (c), 1050°C après 1 heure de palier (d), 1050°C après 4 heures de palier. La direction d'orientation sous champ est la direction verticale.

La Figure 52 montre l'évolution de la microstructure observée en microscopie optique en section selon les plans contenant l'axe d'orientation sous champ. Celui-ci est vertical sur les photos. Ces microstructures ont été obtenues par polissage et attaque chimique (II.3.2.2). Cette dernière creuse les joints de grain mais consomme également la phase riche en Nd ainsi que les oxydes de Nd. Ainsi, sur les microstructures de la Figure 52, les grains de phase magnétique sont en gris et les pores et phases secondaires sont en noir. Sur la Figure 52.e) l'aimant est complètement dense, les zones noires ne sont donc pas des pores mais seulement les trous laissés par l'attaque chimique qui a consommé la phase riche en Nd.

Ces microstructures montrent une diminution progressive de la porosité jusqu'à son élimination et une augmentation de la taille de grain. On remarque également une anisotropie de contact entre les grains, avec un nombre de contacts sensiblement plus élevé selon l'axe z (verticalement sur les images). Cette morphologie est plus facile à observer sur l'échantillon trempé à 975°C (Figure 52.c)) où l'on voit clairement des alignements verticaux de particules. Ces alignements de particules rappellent ce que l'on obtient lorsque l'on soumet de la poudre de NdFeB à un champ magnétique comme sur la Figure 53.

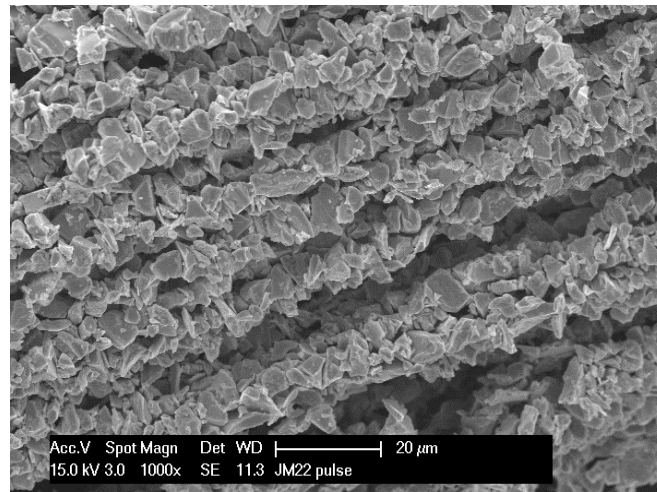


Figure 53. Image MEB en électrons secondaires d'une poudre de NdFeB ayant subi un pulse de champ magnétique de 6 Tesla.

Cette microstructure si particulière sous forme de chainettes alignées dans la direction d'orientation de la poudre, que l'on observe sur les échantillons trempés pendant le frittage, pourrait donc être issue de la préparation et notamment l'étape d'orientation de la poudre sous champ magnétique. La compression isostatique réduit probablement la quantité et la longueur de chaînettes, mais sans les éliminer totalement.

Cette microstructure est non isotrope dans le sens où elle induit un plus grand nombre de contacts par unité de longueur dans la direction d'orientation de la poudre que dans la direction perpendiculaire. Or la densification lors du frittage se fait par rapprochement des grains en contact. On peut donc s'attendre à avoir un retrait plus important dans la direction où les contacts sont plus nombreux. Ici l'anisotropie du nombre de contacts par unité de longueur n'est pas due à la morphologie de la poudre comme dans [44], [46]–[49], [59]. L'anisotropie de contact dû à des chaînettes correspond plutôt à ce que l'on peut obtenir après compression uniaxiale [41] (Tableau 4).

Dans la partie suivante, la distribution de joints de grains en fonction de la direction sera déterminée par analyse d'images et, à l'aide d'un modèle analytique du frittage, la contribution de cette microstructure non isotrope à l'anisotropie de retrait sera étudiée.

III.3.6 Contribution de la microstructure à l'anisotropie de retrait

Dans cette partie, on s'intéresse au possible lien entre l'anisotropie de retrait observée lors du frittage des aimants NdFeB et la microstructure caractérisée par analyse d'images sur des coupes d'échantillons provenant des essais de frittage interrompu. Ainsi ce travail s'appuie uniquement sur des considérations morphologiques et nullement sur des aspects physico-chimiques. Tous les traitements d'images ont été réalisés à l'aide du logiciel libre Image J par la création de macros aux fonctionnalités désirées.

III.3.6.1 Définition de l'orientation du joint de grain

L'orientation du joint de grain fait référence à l'angle entre la normale du joint de grain et la direction d'alignement des particules de poudre. Ce choix est pratique car le retrait entre deux grains se fait généralement dans la direction de la normale du joint de grain.

III.3.6.2 Echantillons observés

Le Tableau 8 est un rappel des températures d'interruption des échantillons sur le cycle de frittage avec les densités relatives correspondantes. Les échantillons sont classés selon le degré d'avancement du frittage. Ceux dont la densité relative est inférieure à 90% (en gris) et ceux dont la densité relative est supérieure à 90% (en blanc). Les premiers sont dans un stade où la densification est majoritaire, les autres sont dans un stade où du grossissement de grain s'ajoute à la densification. Nous étudierons donc uniquement les échantillons situés dans la gamme où le principal phénomène est la densification, c'est à dire les échantillons interrompus à 750°C après deux heures de palier, 825°C et 975°C.

Echantillon	Densité relative
a) 750°C 2 heures de palier	62,50%
b) 825°C	63,50%
c) 975°C	71,50%
d) 1050°C 1 heure de palier	97%
e) 1050°C 4 heures de palier	99,50%

Tableau 8. Echantillons utilisés pour l'analyse de la microstructure et leur densité relative.

III.3.6.3 Extraction des joints de grain de l'image

Comme les microstructures observées correspondent à des échantillons non denses, les joints de grains ainsi que les pores apparaissent avec le même contraste après l'attaque chimique. Donc une simple binarisation de l'image ne permet pas d'extraire les joints de grains (JDG).

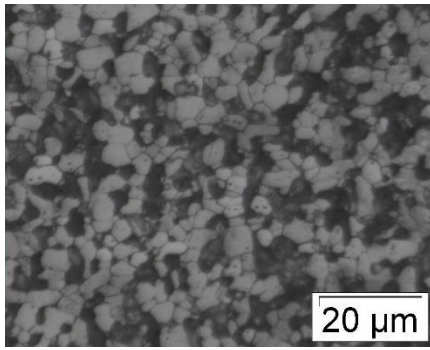
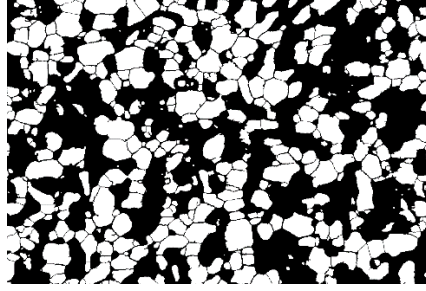


Image originale



Binarisation, noir = pores + JDG



Extraction des joints de grains

Figure 54. Les étapes successives dans l'obtention d'une image des joints de grains.

La Figure 54 résume les différentes étapes du traitement. Une étape finale de squelettisation est effectuée pour donner aux joints de grains la même épaisseur. Les différents traitements d'images effectués sont détaillés dans l'Annexe I.

III.3.6.4 Obtention de la distribution angulaire des joints de grains

Pour obtenir l'orientation des joints de grains il a fallu créer un algorithme de traitement de l'image contenant les joints. Pour chaque pixel blanc de l'image, 5 droites de 30 pixels dont l'angle par rapport à la verticale de l'image vaut 0, 22.5, 45, 77.5 et 90° sont superposées au pixel analysé. La droite qui correspond le mieux au joint de grain (meilleur recouvrement entre les pixels de la droite et du joint de grain) dont le pixel fait partie donne l'orientation affectée au pixel. L'intérêt de travailler avec des pixels et non pas directement avec les joints de grains est double. D'une part, cela permet de traiter uniquement des configurations de voisinage local, ce qui est plus simple. D'autre part, chaque pixel représentant un bout de joint de grain, la somme des longueurs affectées à chaque pixel pour une orientation donnée donne accès à la longueur des joints de grains orientés dans cette direction, $L_A(\theta)$.

Cependant comme une image est une matrice de pixels, toutes les directions ne sont pas équivalentes. En effet, 8 pixels alignés à 0° ne formeront pas un segment de même longueur que 8 pixels alignés à 22,5° (Figure 55). Il est donc nécessaire de corriger la distribution pour rendre compte des vraies longueurs. A condition que les segments soient en connexité 8 (voir Figure 57), l'obtention des vraies longueurs est assez simple par une opération trigonométrique et avec les notations de la Figure 55:

$$\begin{aligned}
 - \quad L &= \frac{\text{Nombre de pixels}}{\cos(\alpha)} * \text{pas du réseau} && \text{pour } \alpha \leq 45^\circ \\
 - \quad L &= \frac{\text{Nombre de pixels}}{\sin(\alpha)} * \text{pas du réseau} && \text{pour } \alpha > 45^\circ
 \end{aligned}$$

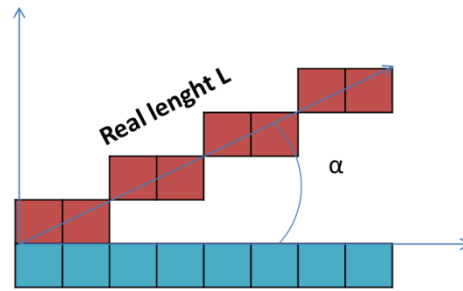


Figure 55. Deux segments composés du même nombre de pixels mais avec un angle différent.

Pour assurer sa validité, l'algorithme a été appliqué à des images test où les angles et longueurs sont connus. Sur la Figure 56, une image représente 5 droites orientées dans chacun des angles balayés par l'algorithme. Les droites ont toutes les mêmes longueurs. La distribution de longueur est, dans ce cas, bien homogène.

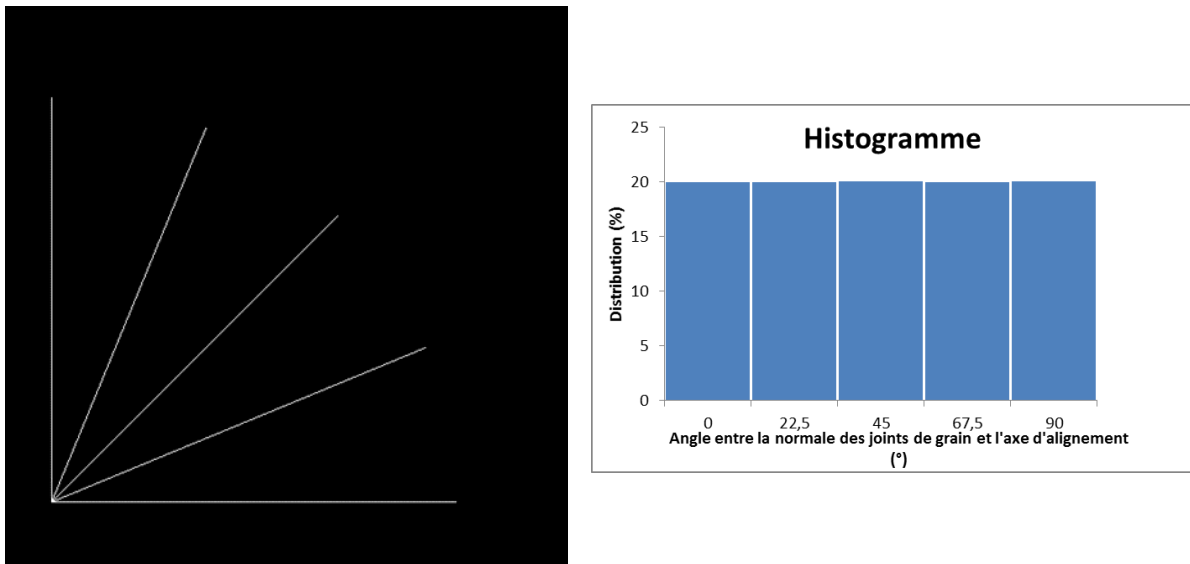


Figure 56. Distribution de longueurs orientées sur une image test.

Pour que les corrections de longueur puissent être appliquées, il est nécessaire que les joints de grains soient des lignes d'un seul pixel d'épaisseur en connexité 8 et non en connexité 4. Ceci est réalisé grâce à une opération de squelettisation en connexité 8. Deux segments sont représentés selon la connexité sur la Figure 57.

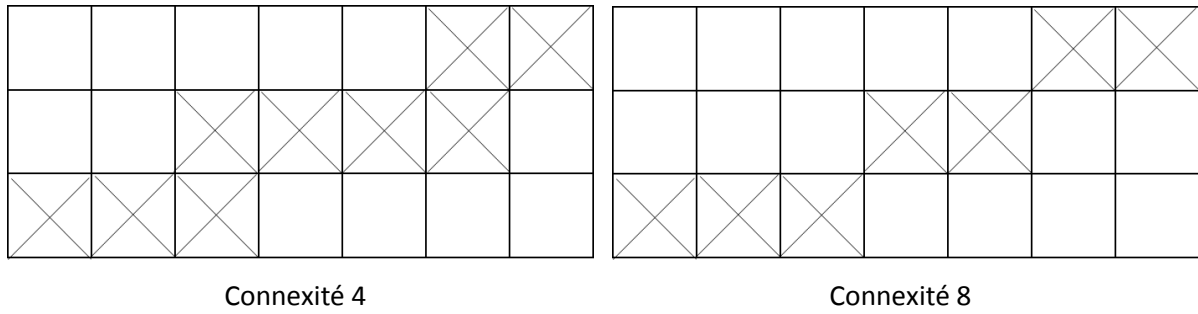


Figure 57. Deux segments sur une image numérique selon la connexité (nombre de pixels voisins pour un pixel).

III.3.6.5 Résultats

La Figure 58 montre la distribution angulaire des longueurs des joints de grains obtenue pour les interruptions à 750°C après deux heures de palier, 825°C et 975°C. Dans les 3 cas, on constate effectivement qu'il y a une anisotropie dans la distribution angulaire des longueurs de joints de grains. Même si cette mesure est faite en 2D, elle va dans le sens de l'anisotropie de retrait avec plus de joints de grains dont la normale est dans la direction d'alignement des particules, c'est à dire à 0°.

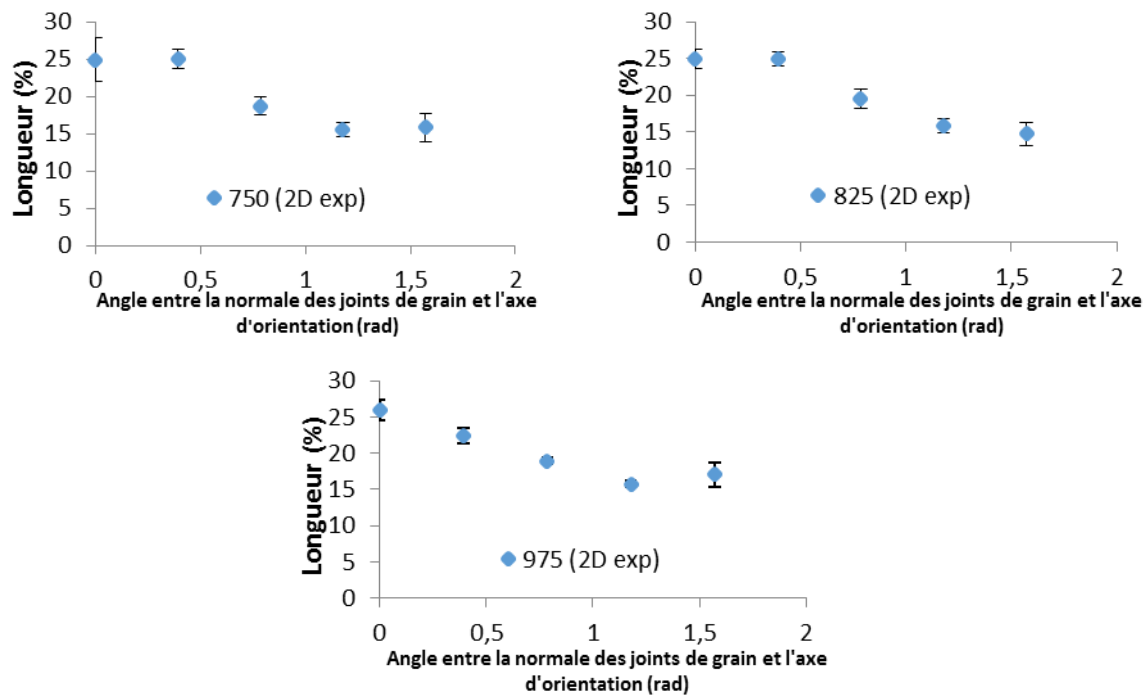


Figure 58. Distribution des longueurs de joints de grains selon l'angle que fait leur normale avec l'axe d'orientation sous champ.

Il faut noter que ces distributions ont été normalisées par une distribution sur un échantillon dont l'orientation des joints de grains est isotrope. En effet, on constate que pour une microstructure isotrope, la distribution angulaire des joints de grains ne l'est pas. Nous pensons que ce biais est dû à l'étape de squelettisation qui génère aux extrémités des joints de grains des artefacts surestimant certaines directions.

III.3.6.6 Obtention de la distribution angulaire des surfaces de joints de grains

Une fois les distributions en 2D obtenue, il faut les transposer en des distributions angulaires d'aire de joints de grains qui seront utilisées dans la suite pour estimer le ratio des vitesses de retrait. Nous avons utilisé une fonction de March-Dollase pour représenter (Figure 59) la distribution des aires par unité d'angle solide en 3D (Annexe A), comme dans [60]. Cette fonction présente un paramètre ajustable r . Selon la valeur de r on peut représenter une distribution isotrope ($r=1$) comme une distribution complètement anisotrope ($r=0$). La Figure 59 illustre l'évolution de la distribution 3D des orientations, selon la valeur de r . La détermination du paramètre r est effectuée par « fit » entre la distribution 2D obtenue par analyse d'image et la distribution 2D calculée en considérant une distribution 3D de March-Dollase.

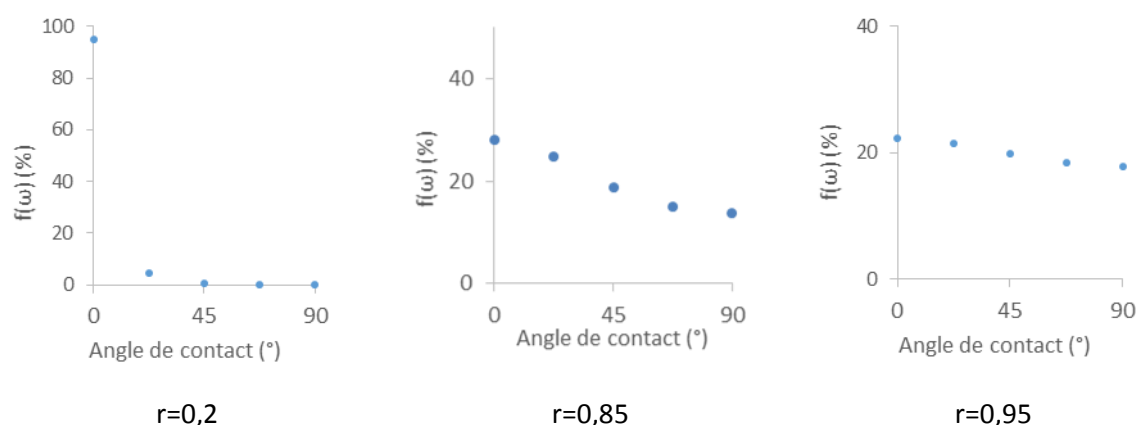


Figure 59. Distribution 3D des angles de contact selon la valeur du paramètre r . ω est l'angle entre la normale au joint de grain et l'axe d'anisotropie.

Echantillon	r
750°C/ 2 heures	0,85
825°C	0,85
975°C	0,87

Tableau 9. Paramètre r obtenu sur les différents échantillons analysés.

D'une température à l'autre le paramètre r ne varie pas beaucoup (Tableau 9). En d'autres termes, cela signifie que l'anisotropie de retrait déduite de cette distribution variera peu contrairement à ce que l'on observe expérimentalement (Figure 47).

III.3.7 Discussion sur l'origine de l'anisotropie de retrait

Sur la Figure 60, la courbe bleue représente l'évolution du facteur d'anisotropie de retrait $\Phi = \frac{1+\varepsilon_D}{1+\varepsilon_H}$ qui est égal au facteur de forme macroscopique D/H de l'échantillon, normalisé par sa valeur initiale D_0/H_0 , de l'échantillon en fonction du retrait. Sont également représentés le facteur de forme des grains $\phi = L_1^D/L_1^H$ (ratio de l'intercept dans la direction perpendiculaire à l'orientation sur l'intercept

dans la direction d'orientation) ainsi que le D50, mesurés par analyse d'image à température ambiante. Les différentes grandeurs utilisées pour définir l'anisotropie à l'échelle macroscopique et microscopique sont illustrées sur la Figure 61.

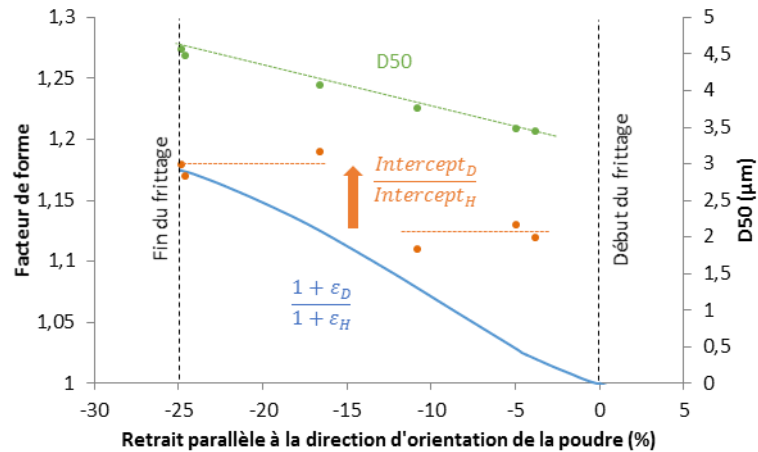


Figure 60. Evolution Des facteurs de forme microscopique et macroscopique (normalisé) et du D50 au cours du retrait.

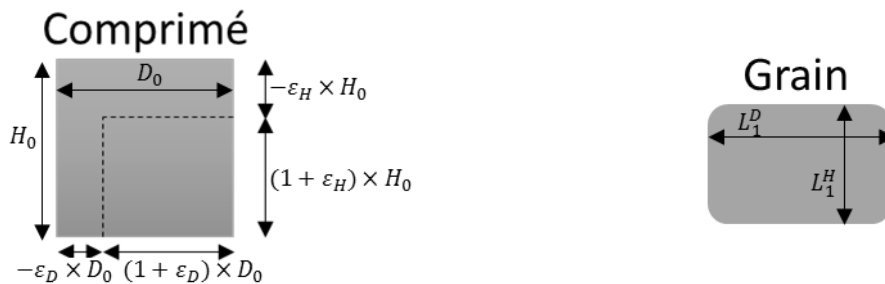


Figure 61. Illustration des grandeurs utilisées pour définir l'anisotropie sur un comprimé et sur un grain.

On remarque que le facteur d'anisotropie de retrait augmente continuellement avec le retrait dans la direction d'orientation sous champ avec une valeur finale de 1,17 environ. Le facteur de forme des grains tend vers la même valeur finale, même si l'évolution est moins régulière.

Nous cherchons à donner une explication des mécanismes de cette anisotropie de retrait qui soit cohérente avec l'ensemble des observations expérimentales, à savoir :

- ✓ Le facteur d'anisotropie de retrait total est de 1,17 pour l'échantillon complètement densifié
- ✓ Le retrait moyen pour l'échantillon orienté est égal à toute température au retrait moyen de l'échantillon non orienté : ceci signifie que l'orientation sous champ ne modifie pas la nature des contacts (joints de grains) mais uniquement la distribution de leurs orientations
- ✓ L'anisotropie de retrait augmente avec la fraction de phase liquide (Tableau 7)
- ✓ L'anisotropie de retrait diminue avec la vitesse de chauffe (Tableau 6).

Dans l'hypothèse où les N différentes contributions à l'anisotropie de retrait sont indépendantes, on peut représenter leur effet comme N contributions consécutives à la déformation macroscopique :

$$\frac{D_N}{H_N} = \Phi_N \frac{D_{N-1}}{H_{N-1}} = \Phi_N \Phi_{N-1} \frac{D_{N-2}}{H_{N-2}} = \dots = \left(\prod_{i=1}^N \Phi_i \right) \frac{D_0}{H_0}$$

Et le facteur d'anisotropie global s'exprime :

$$\Phi = \prod_{i=1}^N \Phi_i$$

Nous allons déterminer pour chaque contribution possible l'ordre de grandeur des facteurs d'anisotropie induits, en nous basant sur la littérature et nos résultats. Les différentes contributions sont résumées dans le Tableau 12. Parmi les sources d'anisotropie de retrait lors du frittage citées dans la littérature, celles qui sont les plus susceptibles de se produire lors du frittage dans les aimants NdFeB sont les suivantes :

- (1) Présence de joints de grains de basse énergie perpendiculaires à l'axe d'orientation (joints parallèles aux plans (001) pour au moins un des deux grains) [49]
- (2) Anisotropie due à la morphologie des grains (plaquettes) [47]
- (3) Distribution non isotrope du nombre de contacts par unité de longueur du fait de l'orientation sous champ magnétique générant des chainettes de particules (nos travaux)

A ces trois contributions, il faut en ajouter une quatrième :

- (4) Grossissement préférentiel de grain dans les directions **a** et **b** du cristal [56]

Le grossissement de grain peut en effet entraîner une déformation à l'échelle macroscopique lorsqu'il est anisotrope, même s'il n'engendre pas de retrait. Ainsi, si les grains s'aplatissent en moyenne lors du grossissement, la hauteur du comprimé va diminuer et son diamètre va augmenter du fait de la texture (Figure 62), ce qui augmente de fait le facteur d'anisotropie de retrait.

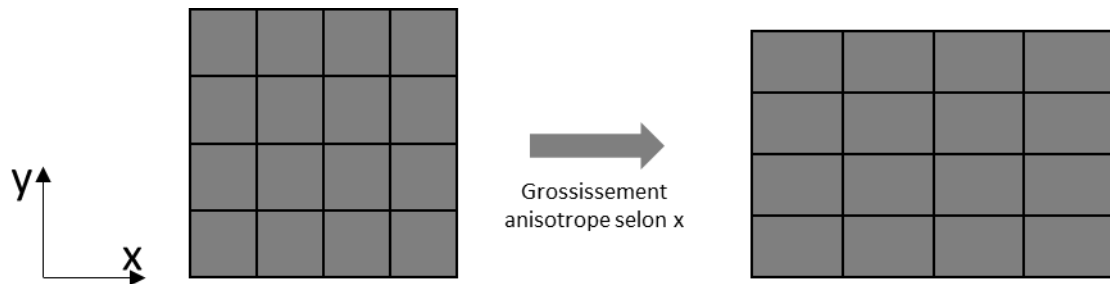


Figure 62. Illustration des déformations macroscopiques engendrées par un grossissement anisotrope de grains.

Cette contribution (4) est, selon McGuiness et al. [56] l'explication de l'anisotropie de retrait. Toutefois, la croissance de grain reste limitée au cours du frittage et les contributions (1), (2) et (3) au retrait anisotrope peuvent aussi expliquer pour partie l'évolution du facteur d'anisotropie de retrait et du facteur de forme des grains. Nous reviendrons sur la contribution du grossissement de grain, difficile à quantifier, en fin de discussion.

Le cristal de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ étant anisotrope et les grains étant orientés sous champ magnétique lors de l'élaboration, on peut s'attendre à ce que cette étape génère des contacts avec une énergie de joints de grains qui dépend de l'orientation (contribution (1)). Dans l'échantillon orienté, les joints de grains parallèles aux plans (001) pour au moins un des grains ont leur normale préférentiellement orientée dans la direction de l'orientation du fait de la texture. De tels joints de grain parallèles aux plans de base de la maille cristallographique (plan denses) sont souvent de plus basse énergie comme c'est le cas dans l'alumine [46]. D'après les calculs de Zavaliangos et al. [49], pour le cas d'une grande anisotropie d'angle dièdre entre les contacts parallèles et perpendiculaires à la direction de l'orientation sous champ, le facteur d'anisotropie de retrait induit vaudrait au maximum 1,04. Mais leurs calculs qui modélisent l'anisotropie de retrait dans des échantillons de ferrites hexagonaux prennent en compte deux angles dièdres limites de 160° et 90° . Dans notre système, il est probable que les angles dièdres soient plus petits, du fait de la présence de phase liquide. Or comme l'équation qu'ils utilisent pour modéliser la cinétique de retrait varie en $\sin(\Psi/2)$, de plus petits angles entraîneraient probablement un plus grand effet sur l'anisotropie de retrait. Il est donc probable que cette contribution au facteur d'anisotropie de retrait, si elle est présente, soit supérieure à 1,04 dans notre cas.

D'après la Figure 60, si on extrapole le facteur de forme des grains à retrait nul, celui-ci vaudrait initialement 1,12 environ. Il existerait donc une anisotropie de forme des grains (contribution (2)). Cannon et al. [47], ont proposé à l'aide d'un modèle 2D que l'anisotropie de forme de grain était responsable de l'anisotropie de retrait observée lors du frittage après coulage en bande entre la direction de coulage et la direction transverse. Dans leurs essais expérimentaux [48], le retrait dans la

direction d'anisotropie est de l'ordre de 15% de plus que dans la direction transverse pour un facteur de forme des grains de 1,75. Ceci contribuerait à un facteur d'anisotropie de retrait de 1,04 avec nos données, mais nos grains ont un facteur de forme au moins en 2D bien plus faible selon notre extrapolation. La valeur de 1.12 est d'ailleurs probablement surestimée car même si les grains ont la forme de plaquettes, on ne s'attend pas à une texture morphologique liée à la texture cristallographique dans la poudre de Nd-Fe-B (voir chapitre 2). Cette contribution à l'anisotropie de retrait est donc probablement négligeable dans notre cas.

La contribution (3) a été largement étudiée dans ce chapitre à l'aide d'analyses d'images. Cette analyse ne permet d'accéder qu'au rapport des vitesses de retrait car c'est une valeur instantanée. Cette approche a été validée par des simulations de frittage anisotrope par éléments discrets (Annexe C). Le Tableau 10 présente les ratios de vitesses de retrait calculés à l'aide du modèle analytique du frittage présenté en annexe B, ainsi que le facteur d'anisotropie de retrait induit sur l'échantillon. Une valeur de 1,3 environ est obtenue, ce qui ne représente qu'une partie de l'effet observé expérimentalement (valeur de 2-3, voir Figure 47).

Température (°C)	Rapport vitesses para/perp calculé	Φ (calculé)	Retrait parallèle mesuré
750°C / 2h	1,3	1	-4%
825°C	1,3	1	-5%
975°C	1,28	1,02	-11%
Extrapolé à 100% de densification	1,28	1,05	-25%

Tableau 10. Facteur de forme de l'échantillon calculé à partir du modèle analytique aux températures d'interruption

Le rapport des vitesses calculé étant relativement constant, nous pouvons considérer que ce rapport correspond également au rapport des retraits. Il est donc possible de calculer le facteur d'anisotropie de retrait induit sur l'échantillon par cette contribution, connaissant le retrait moyen mesuré à chaque température. L'anisotropie du nombre de contact par unité de longueur ne donne une contribution significative au facteur de forme qu'à partir de 975°C. Comme à cette température, seulement la moitié du retrait a été effectuée, nous avons extrapolé l'effet pour un retrait de -25% dans la direction de l'orientation sous champ, ce qui correspond à une densité relative de 100%. L'extrapolation donne une contribution de 1,05 au facteur d'anisotropie de retrait de l'aimant. Cette contribution n'est pas en contradiction avec le fait que le retrait moyen soit égal au retrait isotrope à condition que l'orientation sous champ ne modifie pas le nombre et la nature des contacts par unité de volume mais seulement la distribution de leur orientation.

Le Tableau 12 résume les différentes contributions à l'anisotropie de retrait observée durant la densification d'aimants NdFeB.

Si on considère que la contribution (2) est négligeable, les contributions (1) et (3) expliquent un facteur d'anisotropie de retrait d'au moins 1,09 pour 1,17 mesuré expérimentalement.

Le grossissement préférentiel de grains dans les directions a et b du cristal pourrait être à l'origine de la différence. Toutefois le grossissement de grains est faible dans nos alliages, avec une augmentation du diamètre moyen 2D de moins de 30% au cours de tout le cycle de frittage. D'autre part cette contribution ne permettrait pas d'expliquer l'effet de la vitesse de chauffe sur l'anisotropie de retrait, car le grossissement de grains n'est pas plus important aux faibles vitesses de chauffe (Tableau 11).

Vitesse de chauffe	2°C/min	5°C/min	10°C/min
D50 des grains en fin de frittage	4,6 μm	4,57 μm	4,64 μm
Facteur d'anisotropie final	1,17	1,15	1,11

Tableau 11. D50 en fin de frittage en fonction de la vitesse de chauffe.

Même si on ne peut pas exclure un effet de grossissement de grains anisotrope, les effets de texture (contributions (1) et (3)) pourraient très bien expliquer à elles seules le comportement expérimental, du fait des incertitudes sur les données. L'anisotropie de nombres de contact a été quantifiée et ne permet pas d'expliquer à elle seule l'anisotropie de retrait observée expérimentalement. En revanche l'anisotropie d'énergie des joints de grains est mal quantifiée et il faudrait effectuer des simulations numériques de son effet sur la cinétique de retrait pour de faibles angles dièdres, en parallèle avec des mesures expérimentales de la distribution des angles dièdres en fonction de l'orientation dans nos échantillons. Par ailleurs si la texture des joints de grains dépend de l'orientation, cela a probablement un effet également sur les coefficients de diffusion au joints de grains qui s'ajoute à l'effet sur l'énergie des joints de grains, et qu'il est difficile de quantifier. En tout cas les effets de texture permettraient d'expliquer les 2 observations expérimentales citées en introduction de cette discussion : l'augmentation de la quantité de liquide tout comme la diminution de la vitesse de chauffe favorisent le frittage à basse température, où l'anisotropie d'énergie des joints des grains est la plus grande ; en diminuant la quantité de liquide ou en augmentant la vitesse de chauffe, le frittage est décalé vers les hautes températures où les hétérogénéités de comportement des joints de grains sont moins marquées [16] et par conséquent l'anisotropie de retrait est plus faible.

Contribution à l'anisotropie de retrait	Facteur d'anisotropie de retrait induit Φ
(1) Anisotropie d'énergie des joints grains	>1,04
(2) Morphologie aplatie des particules de poudre	Négligeable
(3) Anisotropie du nombre de contacts par unité de longueur	1,05 (valeur extrapolée à une densité relative de 92%)
(4) Grossissement préférentiel de grain dans les directions a et b du cristal	1,07 au maximum
Total mesuré en fin de frittage	1,17

Tableau 12. Résumé des contributions à l'anisotropie de retrait et facteurs de forme induits

Chapitre IV : Lien entre élaboration et propriétés magnétiques

IV.1 Recherche bibliographique

IV.1.1 Les principaux éléments d'alliage

Les éléments de base, à savoir le néodyme, le fer et le bore simplement combinés dans un alliage ne permettent pas de fabriquer des aimants de coercitivité suffisante pour être utilisés dans des systèmes.

Pour améliorer la coercitivité des aimants, l'introduction de terres rares lourdes (Dy et Tb) est actuellement largement utilisée [61]. Cela permet de porter les aimants à haute température sans craindre une perte irréversible d'aimantation par les champs démagnétisants présents dans les différents systèmes [62]. Trois principaux éléments de substitution (hors terres rares lourdes) permettent l'amélioration des performances des aimants de NdFeB, ce sont le cobalt, l'aluminium et le cuivre [61]. Les développements industriels de ces aimants ont permis de trouver des compositions conduisant à des propriétés magnétiques de plus en plus élevées [63]. Ces améliorations ne permettent cependant pas d'éviter de recourir aux terres rares lourdes pour garantir l'utilisation d'aimants à des températures supérieures à 120 °C. Les perspectives de réduction des ajouts de terres rares lourdes nécessitent de mieux comprendre les effets croisés entre tous ces éléments. Par ailleurs, le contrôle des paramètres d'élaboration (taille des poudres, température de frittage, temps, revenus,...) est primordial pour optimiser les propriétés magnétiques [63].

IV.1.1.1 Le Dysprosium

Le Dysprosium (et le terbium) est une terre rare lourde qui, substituée aux atomes de Nd dans la maille de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ permet d'améliorer l'anisotropie magnétocristalline de la phase et donc la coercitivité des aimants. Cependant, les électrons de sa couche 4f plus qu'à moitié remplie forment des couplages antiparallèles avec les électrons responsables du magnétisme dans le fer, ce qui a tendance à réduire l'aimantation rémanente de l'aimant [64]. De plus, étant présent en faible quantité dans la croûte terrestre (10 fois moins que le Nd, en masse), les réserves connues ne permettent pas de couvrir les perspectives de développement, notamment dans le domaine de la génération d'électricité par les éoliennes. La production est par ailleurs assurée à plus de 98% par la Chine ce qui a conduit à des fluctuations très importantes des prix au cours de la dernière décennie. Pour ces raisons, cet élément fait partie de la liste des matériaux critiques identifiés par la Commission [65]. De ce fait, des études se sont focalisées sur une distribution plus efficace du Dy dans la structure de l'aimant pour réduire sa quantité. Kim et al. [66], [67] ont montré que dans les joints de grain se formaient des précipités de

forme sphérique riches en Dy ne participant pas à l'amélioration de la coercitivité car ne mouillant pas les grains, même après les traitements thermiques de revenus. Li et al. [68] ont également remarqué la présence de zones enrichies en dysprosium aux joints multiples. Ces résultats laissent penser qu'il serait possible d'avoir des propriétés magnétiques équivalentes avec encore moins de Dy en maîtrisant mieux les procédés de frittage et de revenu. Des recherches sont actuellement en cours pour localiser, par diffusion, le dysprosium uniquement à la surface des grains et garder uniquement l'aspect positif de cette substitution en utilisant le moins possible [69].

IV.1.1.2 Le Cuivre

Le cuivre est un des éléments qui a été le plus étudié car il participe à l'amélioration de la coercitivité, même en petites quantités (0,2 at%). Il forme avec le néodyme un eutectique dont la température est de 508°C [70]. Cette phase liquide mouillerait les grains magnétiques de manière optimale pendant le traitement de revenu réalisé au voisinage de cette température [10], [12], [71]–[73].

Sepehri-Amin et al. [12] ont montré qu'après un revenu optimal, du cuivre ségrège à l'interface entre la phase riche en Nd et la phase T1 (2 :14 :1). En plus de favoriser le mouillage, celui-ci aurait pour effet de relaxer les tensions générées par les transitions entre diverses structures cristallographiques. La distribution du Cu a aussi été regardée dans des alliages contenant du dysprosium [66]–[68].

En termes de quantité dans l'aimant, on en retrouve généralement 0,1 at% quand il est en présence de 1 at% environ de cobalt, quantités pour lesquelles la coercitivité est améliorée sans perte de rémanence. L'amélioration de la coercitivité serait aussi accompagnée d'une détérioration du champ rémanent au-delà de 0,2 at% de Cu [74]. Concernant l'amélioration de la coercitivité, Kim et al. [75] ont proposé comme explication que le cuivre permet de stabiliser un oxyde de néodyme, le Nd_2O_3 sous forme cubique ($\text{C-Nd}_2\text{O}_3$) par la transformation $\text{h-Nd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{C-Nd}_2\text{O}_3$ pendant le revenu. Cette phase minimise les défauts de surface de la phase magnétique et rend donc plus difficile le retournement des domaines magnétiques. Toutefois, il convient d'optimiser le temps et la température des revenus pour atteindre l'optimum de coercitivité. De plus Liu et al. [21] ont observé cette transformation de phase durant les revenus pour des aimants ne contenant pas de cuivre. L'explication avancée par Kim et al. [75] est donc à prendre avec précaution.

Liu et Altounian [76] ont effectué des calculs *ab initio* pour comprendre l'origine de la redistribution de cuivre aux interfaces T1/phase riche en néodyme. Les résultats des calculs ont montré qu'à des températures inférieures à 650K, la substitution des atomes de Fe par le Cu est impossible dans la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et donc que le cuivre a tendance à être expulsé de celle-ci. La quantité de cuivre que la phase T1 peut contenir augmente avec la température. Selon les auteurs une faible quantité de

cuivre à hauteur de 1,5 at% pénètre la phase magnétique durant la création de l'alliage par fusion. Celui-ci ségrègerait vers les joints de grains durant le revenu pour minimiser l'énergie du système.

En quantité trop importante, le cuivre peut empêcher la densification [77], [78]. Selon les auteurs le cuivre en trop grande quantité dans la phase liquide pourrait freiner les mécanismes de transport de matière.

IV.1.1.3 *L'aluminium*

Selon Knock et al. [79] l'aluminium est utilisé pour améliorer la mouillabilité de la phase intergranulaire. Ces auteurs ont testé la mouillabilité d'une phase proche en composition de la phase intergranulaire sur un substrat de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dans laquelle ils ont fait varier la quantité d'aluminium. Il s'est avéré que l'angle de contact diminue quand la quantité d'aluminium augmente. Dans un deuxième temps, ils ont fritté des aimants à partir de poudres alliées soit avec de l'aluminium, soit avec de l'alumine (Al_2O_3). La meilleure coercitivité a été atteinte avec un alliage à l'alumine. L'addition d'aluminium améliore la coercitivité mais dans une moindre mesure. Ceci indique le rôle non négligeable de l'oxygène, en plus de celui de l'aluminium, dans l'amélioration de la coercitivité. Toutefois, l'introduction d'oxygène en trop grande quantité empêche la densification des aimants. Mottram et al. [80] ont étudié le rôle de différents éléments d'alliages sur le frittage et ont remarqué que l'aluminium retardait la dernière étape du frittage dominée par des phénomènes de transport de matière en phase solide. Dans un autre article, Mottram et al. [81] ont étudié l'impact de l'aluminium sur les propriétés magnétiques. Celui-ci diffuse dans les grains de phase magnétique et dans la phase riche en néodyme et diminue l'induction rémanente de l'aimant. Il est aussi à l'origine de la formation de la phase paramagnétique $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ qui contribuerait à l'augmentation de la coercitivité des aimants par découplage magnétique des grains. .

IV.1.1.4 *Le cobalt*

Mottram et al. [82] se sont également intéressés aux substitutions avec du cobalt. Cet élément se substitue au fer dans la phase magnétique et permet d'augmenter la température de Curie à hauteur de $10,9^\circ\text{C/at\%}$. Il est aussi à l'origine de la création de la phase intergranulaire ferromagnétique $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ qui est dommageable pour la coercitivité. Il forme aussi des composés avec le bore. Les mêmes auteurs ont également regardé les effets croisés entre le cobalt et le cuivre [78] ainsi qu'entre le cobalt et l'aluminium [81]. Ils ont remarqué que le fait d'ajouter du cuivre avec du cobalt permettait d'augmenter la température de Curie de manière plus importante que ne le ferait le cobalt seul [78]. De plus ils observent une meilleure répartition de la phase riche en néodyme et donc une meilleure coercitivité. En ce qui concerne le cobalt et l'aluminium, ils observent une augmentation de la coercitivité quand ces deux éléments sont ajoutés par rapport au cobalt seul [81]. Les auteurs

l'expliquent par le fait que la présence d'aluminium favorise la formation du composé Nd(Fe,Al)_2 paramagnétique par rapport au composé Nd(Fe,Co)_2 ferromagnétique. En partant d'une teneur de 3% en Al, la coercitivité est améliorée après l'ajout de 5 %Co. Outre l'effet global sur la température de Curie, Le Co combiné à Al favoriserait la distribution des phases autour des grains.

IV.1.1.5 L'oxygène

Bien que n'étant pas un élément d'alliage à proprement dit mais plutôt une pollution, lorsqu'il est utilisé en quantité précise, l'oxygène permet de stabiliser certaines structures cristallographiques de la phase riche en Nd du fait de la grande affinité chimique entre ces deux espèces [83]. Sa présence doit être rigoureusement contrôlée car au-delà d'un certain seuil il peut empêcher le frittage. En effet, si la poudre contient trop d'oxygène, celui-ci va contribuer à la formation d'oxydes de Nd, diminuant ainsi la quantité utile de phase riche en Nd pour former le liquide durant le frittage. Ces oxydes, qui ne sont pas fusibles aux températures de frittage se logent aux joints multiples entre les grains de la phase T1 [12].

IV.1.2 Le traitement de revenu

Les propriétés magnétiques des aimants sont très sensibles à leur histoire thermique. Les aimants sont généralement trempés depuis la température de frittage jusqu'à la température ambiante. A ce stade la coercitivité n'est pas particulièrement élevée. Il est très commun d'effectuer un traitement de revenu pour optimiser les propriétés magnétiques [84]. Il était généralement réalisé autour de 650°C dans les années 90. Puis dans les années 2000, Vial et al. [10] ont remarqué qu'en présence de cuivre le revenu optimum se situe plutôt vers 500°C. Ce traitement thermique et notamment la présence d'un optimum a été étudié à part entière.

Akiya et al. [85] ont remarqué qu'il existe une température de revenu seuil en deçà de laquelle la coercitivité est détériorée par rapport à l'état fritté. Durant le traitement de revenu, la différence de dilatation thermique entre les phases génèrerait des fissures entre les grains. Si la température est trop basse pour qu'apparaisse une phase liquide ou que de la diffusion des espèces ait lieu aux joints de grain, alors ces fissures vont former des dipôles magnétiques parasites à la surface des grains magnétiques, contribuant donc à la désaimantation. La température optimale est donc dépendante de la composition. Dans les travaux de Akiya et al. [85], l'alliage utilisé a une composition proche de celui utilisé par Sepehri-Amin et al. [12] et Vial et al. [10]. Il est donc possible de comparer leurs résultats. En effet Sepehri-Amin et al. [12] ont montré que dans les joints triples était présente après frittage une phase de néodyme métallique dans laquelle on retrouvait des particules de NdCu. Ils ont remarqué qu'après le revenu, les composés NdCu n'étaient plus présents et qu'il y avait eu ségrégation de Cu à toutes les interfaces. Ce serait donc l'eutectique NdCu/Nd qui serait à l'origine du remplissage

des fissures et de l'adoucissement des interfaces. Vial et al. [10] ont supposé un mécanisme différent de revenu en phase solide sans apparition de liquide car la température de revenu était juste en dessous de l'eutectique.

Pour les alliages sans cuivre la plus basse des températures eutectique est plus élevée que la température de l'eutectique NdCu/Nd. L'amélioration des propriétés magnétiques par des revenus à basse température ne résulte donc peut-être pas du même mécanisme. En effet dans la publication de Liu et al. [76] où l'alliage utilisé ne contient que du Pr en plus du Fe, du Nd et du B, l'amélioration de la coercivité par le traitement de revenu serait dû à une transition cristallographique de la phase du Nd dhcp (double hexagonal compact) vers Nd cfc (cubique faces centrées). Dans cette étude, les auteurs ont fait remarquer l'importance du contrôle de la quantité d'oxygène afin de maîtriser la structure cristallographique des oxydes de néodyme. Cela impacterait fortement l'accommodation à l'interface entre la phase magnétique et l'oxyde. Kim et al. [67] ont également observé que cette évolution était très sensible à la nature des traitements de revenu. Dans une autre publication Kim et al. [66] ont suggéré que cette transformation pouvait être induite par la présence de cuivre. Woodcock et Gutfleisch [86] ont au contraire montré que le revenu n'apportait pas de réorganisation des oxydes de Nd dans la phase riche en Nd.

Vial et al. [10] ont proposé une approche métallurgique pour décrire les mécanismes opérant durant le revenu. Selon les auteurs, la trempe depuis la température de frittage génère des dendrites aux interfaces entre les grains magnétiques, celles-ci agissant comme des défauts pouvant, du fait de champs locaux démagnétisants, générer des germes de retournement de l'aimantation. Le traitement de revenu qui est effectué à une température légèrement inférieure à une réaction eutectique observée en DSC à 527°C permet au système de minimiser son énergie interfaciale par la création d'interfaces continues et amorphes entre les grains de phase magnétique. Le gain en coercitivité observé est de 150%.

IV.2 Etude de l'influence des éléments d'alliage et de la température de revenu sur les propriétés magnétiques

IV.2.1 Démarche de l'étude

Pour comprendre le lien entre l'élaboration et les propriétés magnétiques, il a été nécessaire de travailler sur des compositions simplifiées pour voir les effets unitaires et croisés des éléments d'alliage. Cette étude se focalise sur les effets de l'aluminium, du cobalt et du cuivre qui sont les éléments d'alliage courants que l'on retrouve dans la majeure partie des aimants du commerce. Les

fourchettes de concentration ont été choisies autour des compositions dont les propriétés magnétiques sont au meilleur de l'état de l'art. En tout, 25 compositions ont été étudiées (Tableau 13). La dénomination Ax fait référence à la quantité d'aluminium dans l'alliage, où x est le pourcentage massique d'aluminium multiplié par 10. Ax-0 désigne la composition où Al est le seul élément d'alliage et Ax-n (n=1 à 7) représentent les différentes compositions contenant en plus Co et/ou Cu. Les nuances sans aluminium (A0) sont plus nombreuses afin d'étudier de manière plus fine les effets unitaires du cobalt et du cuivre (A0-bis et A0-ter respectivement). Dans chacune des compositions, c'est le fer qui est ajusté par rapport à la nuance sans ajouts. La formule chimique en pourcentage massique de ces alliages est donc :

$(\text{Nd,Pr,Dy})_{31}\text{Fe}_{68-y}\text{B}_1(\text{Al,Co,Cu})_y$, y étant la quantité cumulée en éléments d'alliages. Ici la présence de Dy est à hauteur de 0,5 wt%.

Al = 0 wt%	Co = 0 wt%	Co = 0,5 wt%	Co = 1 wt%	Co = 1,5 wt%
Cu = 0 wt%	A0-0	A0-bis (Co = 0,8%)		A0-1
Cu = 0,05 wt%	A0-ter (Cu=0,08%)	A0-2	A0-3	
Cu = 0,1 wt%		A0-4	A0-5	
Cu = 0,15 wt%	A0-6			A0-7

Al = 0,3 wt%	Co = 0 wt%	Co = 0,5 wt%	Co = 1 wt%	Co = 1,5 wt%
Cu = 0 wt%	A3-0			A3-1
Cu = 0,05 wt%		A3-2	A3-3	
Cu = 0,1 wt%		A3-4	A3-5	
Cu = 0,15 wt%	A3-6			A3-7

Al = 0,7 wt%	Co = 0 wt%	Co = 0,5 wt%	Co = 1 wt%	Co = 1,5 wt%
Cu = 0 wt%	A7-0			A7-1
Cu = 0,05 wt%		A7-2	A7-3	
Cu = 0,1 wt%		A7-4	A7-5	
Cu = 0,15 wt%	A7-6			

Tableau 13. Les différents alliages créés avec leurs quantités d'éléments d'alliage et leur dénomination.

Afin de mener une étude la plus rigoureuse possible, il est nécessaire que les différents alliages possèdent des caractéristiques microstructurales similaires après le frittage, une taille de grain proche, pas de grossissement anormal de grain et une densification complète. C'est pourquoi une étude préliminaire a été menée sur des nuances ne contenant qu'un seul élément d'alliage à la fois et en

quantité importante. Cette étude a permis de déterminer les températures de frittage, mais également de vérifier s'il était possible de déterminer, quelle que soit la composition, la température optimale du traitement de revenu.

Par la suite, les propriétés magnétiques avant et après le traitement de revenu ont été étudiées sur l'ensemble des nuances. Ces propriétés sont :

- La température de Curie (T_c),
- L'induction rémanente (B_r),
- La coercitivité (H_c),
- La rectangularité.

IV.2.2 Etude préliminaire sur mono-alliages concentrés en additifs

Le Tableau 14 présente la composition des nuances utilisées pour l'étude préliminaire. Ici encore, c'est le fer qui est ajusté pour avoir la composition désirée.

Composition	TR (w%) (Nd, Pr, Dy)	Fe (w%)	B (w%)	Al (w%)	Co (w%)	Cu (w%)
TR31	31	68	1	0	0	0
TR31+Al1%	31	67	1	1	0	0
TR31+Co2%	31	66	1	0	2	0
TR31+Cu0,2%	31	67,8	1	0	0	0,2

Tableau 14. Composition en pourcentage massique des nuances utilisées pour l'étude préliminaire.

IV.2.2.1 Frittage à différentes températures

Ces nuances ont été frittées à 4 températures différentes, 1017°C, 1032°C, 1041°C et 1050°C pendant 4 heures avec le cycle I (II.2.4).

IV.2.2.1.1 Densité

Les densités des différentes nuances en fonction de la température de frittage sont inscrites dans le Tableau 15. Les valeurs entre parenthèses sont les densités relatives calculées à partir de la densité théorique de la composition TR31 qui vaut environ 7,58 g/cm³ (calculée à partir de la densité théorique de la phase Nd₂Fe₁₄B, 7,6 g/cm³ [11], et de la densité du Nd en excès 7 g/cm³).

Nom composition	1017°C	1032°C	1041°C	1050°C
TR31	7,6 (1,00)	7,55 (1,00)	7,54 (1,00)	7,57 (1,00)
TR31+Al1%	7,46 (0,98)	7,51 (0,99)	7,51 (0,99)	7,59 (1,00)
TR31+Co2%	7,51 (0,99)	7,59 (1,00)	7,60 (1,00)	7,57 (1,00)
TR31+Cu0,2%	7,23 (0,95)	7,49 (0,99)	7,55 (1,00)	7,49 (0,99)

Tableau 15. Densité en g/cm³ après frittage selon la température et la composition. Les valeurs entre parenthèses sont les densités relatives à la composition TR31 (7,58 g/cm³).

Dans la gamme de température testée pour le frittage des compositions simplifiées, celui-ci est presque totalement densifiant. Il n'y a que dans le cas de l'alliage au cuivre et de l'alliage à l'aluminium que la densification n'est pas complète pour une température de 1017°C. Au-delà de cette température, tous les alliages étudiés affichent une densification quasi complète.

IV.2.2.1.2 Grossissement anormal de grains

Lorsque les grains grossissent durant le frittage, certains d'entre eux peuvent grossir de manière exagérée par rapport aux autres. C'est ce que l'on appelle le grossissement anormal. Liu et al. [87] ont observé dans les aimants NdFeB des grains anormaux pouvant atteindre un diamètre de 400µm alors que le diamètre moyen des autres grains est inférieur à 10µm. Dans un aimant, le grossissement anormal diminue la coercitivité [88]. Dans leurs essais, Liu et al. [87] expliquent le grossissement anormal comme étant une conséquence de la présence d'hydrogène dans l'aimant. Guo et al. [89] ont en effet remarqué que de l'hydrogène résiduel dans l'aimant pouvait créer un phénomène local de HDDR (II.2.4) sur le bord des grains générant des grains sub-micrométriques en bordure des grains normaux et qui seraient à l'origine d'un grossissement anormal.

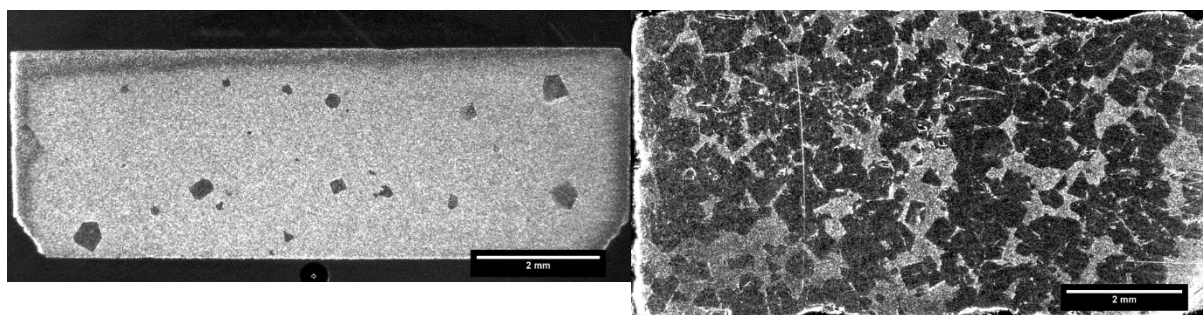
Le Tableau 16 recense la fraction volumique de grains anormaux, estimée à partir de la fraction de surface mesurée par analyse d'images, selon la composition et la température de frittage.

	1017°C	1032°C	1041°C	1050°C
TR31	0%	<1%	5%	85%
TR31+Al1%	0%	0%	<1%	5%
TR31+Co2%	0%	0%	<1%	30%
TR31+Cu0,2%	0%	0%	0%	0%

Tableau 16. Proportion surfacique de grains anormaux dans la microstructure des aimants frittés selon la température.

On constate que les éléments d'alliage ont une influence sur le grossissement anormal de grains. Ainsi, dans la nuance sans ajout va être beaucoup plus susceptible de voir ses grains grossir de manière anormale. L'alliage au cobalt semble également être enclin au grossissement anormal dans la même gamme de températures. Les alliages au cuivre et à l'aluminium sont ceux qui, dans cette gamme de température de frittage, présentent le moins de grains de taille anormale. Ceci est probablement à relier à l'état de densification moins avancé de ces échantillons.

Le grossissement anormal de grains est visible sur la Figure 63 avec des coupes polies de la nuance TR31 observée avec une loupe binoculaire. On peut voir les grains anormaux qui sont facettés. Le grossissement anormal est très sensible à la température dans cet alliage. En effet dans le cas illustré sur la Figure 63, la différence n'est que de quelques degrés et pourtant le grossissement anormal est 16 fois plus important.



Frittage à 1041°C/4h

Frittage à 1050°C/4h

Figure 63. Grossissement anormal de grains sur la nuance TR31 selon la température de frittage.

Le grossissement anormal de grains dans les aimants NdFeB a été étudié par Ghislaine Richard [90]. Ses résultats ont montré que le grossissement anormal de grains était sensible à l'orientation de la poudre. Elle a montré que plus le taux d'orientation des grains est important et moins il y a de grossissement anormal. Ce résultat est intéressant parce qu'il montre que ce n'est pas la texture cristallographique qui déclenche ce phénomène.

IV.2.2.1.3 Propriétés magnétiques

L'induction rémanente et la coercitivité des différentes nuances sont représentées sur la Figure 64 en fonction de la température de frittage.

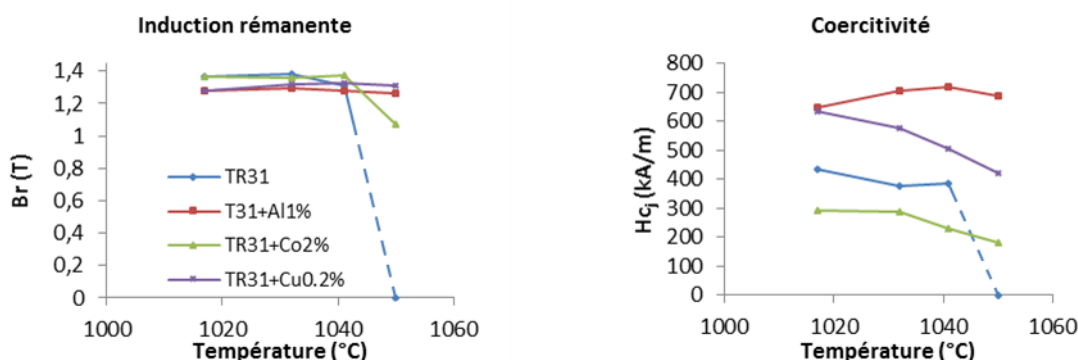


Figure 64. Induction rémanente et coercitivité après le frittage à différentes températures.

L'induction rémanente est assez stable entre 1017 et 1041°C. Elle décroît rapidement au-delà de 1041°C pour la nuance TR31 et moins fortement avec du Co. Pour un frittage à 1050°C la coercitivité est tellement faible pour TR31 que l'appareil n'est pas assez sensible pour permettre de mesurer la coercitivité à partir de la courbe B-H c'est pourquoi les courbes sont extrapolées en pointillé à 0. Ce résultat est probablement à relier au grossissement anormal observé pour cet alliage. La rémanence de la nuance au cobalt diminue également de manière importante à 1050°C. La coercitivité a tendance à diminuer quand la température de frittage augmente, sauf dans le cas de l'alliage à l'aluminium. Cependant la coercitivité n'est pas une propriété figée et peut encore évoluer si le matériau est soumis à des traitements thermiques. Cette propriété est très dépendante de la composition.

IV.2.2.1.4 Conclusion sur la température de frittage optimale

Le facteur microstructural le plus important pour le choix de la température de frittage est l'absence de grains anormalement gros. La température à ne pas dépasser est donc de 1032°C pour les alliages TR31+(1%Al,2%Co,0,2%Cu) et de 1017°C pour TR31. Pour ces températures de frittage les densités sont proches de la densité théorique.

Enfin le dernier paramètre à prendre en compte est la taille de grains. Le Tableau 17 présente les diamètres équivalents moyens de grains pour ces alliages, juste avant l'apparition du grossissement anormal, mesurés par analyse d'image.

Nuance	TR31/1017°C	TR31+Al1%/1032°C	TR31+Co2%/1032°C	TR31+Cu0,2%/1032°C
Diamètre équivalent moyen (2D)	3,1±0,3 µm	3,2±0,35 µm	3,2±0,35 µm	3,3±0,35 µm

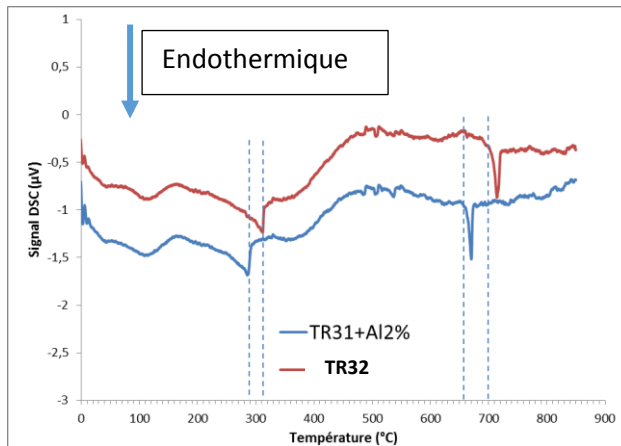
Tableau 17. Diamètres équivalents moyens des grains selon la nuance aux températures sélectionnées.

Les diamètres équivalents moyens sont proches pour ces alliages aux températures choisies et on peut donc considérer que la microstructure n'imposera pas de biais lors de l'étude des revenus. De plus, il est avantageux d'avoir la même température de frittage pour tous les éléments d'alliages.

La température de 1032°C convenant bien dès lors qu'il y a des éléments d'alliage, nous utiliserons cette température pour fritter les alliages plus complexes. Seule la composition sans ajouts (TR31 ou A0-0) sera frittée à 1017°C.

IV.2.2.2 Revenus effectués à des températures déterminées par DSC

En utilisant le même raisonnement que Vial et al. [10], nous avons utilisé un appareil de DSC afin de déterminer la température à laquelle apparait le phénomène thermique (attribué dans leur étude à la formation d'un eutectique profond avec le Cu dans le cas d'alliages avec du Cu). On fera l'hypothèse que la température où l'on détecte un pic dans le diagramme de DSC correspond également, pour des alliages sans cuivre, à un optimum de coercitivité (IV.1.2).



TR32 (rubans)

T apparition du liquide $\approx 700^{\circ}\text{C}$

TR31+Al2% (rubans)

T apparition du liquide $\approx 660^{\circ}\text{C}$

Figure 65. Spectre DSC effectués sur les rubans bruts.

La Figure 65 présente les résultats des mesures en DSC effectués sur les rubans de composition TR32 (Tableau 2) et TR31+Al2%. On a constaté que ces compositions permettent d'accentuer les pics associés aux transformations, de par une quantité de Nd (TR32) et d'élément d'alliage (ici l'aluminium dans TR31+Al2%) plus importante que dans les compositions mono-alliées étudiées. Le premier pic autour de 300°C correspond à la transition d'ordre magnétique (T° de Curie). Un pic endothermique supplémentaire apparaît sur les deux compositions. Ce pic commence à 660°C pour la composition TR31+Al2%, et à 700°C pour la composition TR32. Afin de rechercher l'optimum de coercitivité, nous avons effectué des revenus autour de ces températures pour les alliages précédemment frittés TR31 et TR31+Al1%. Des revenus ont également été effectués sur l'alliage TR31+Cu0,2% en nous basant sur les températures effectuées dans la publication de Vial et al. [10].

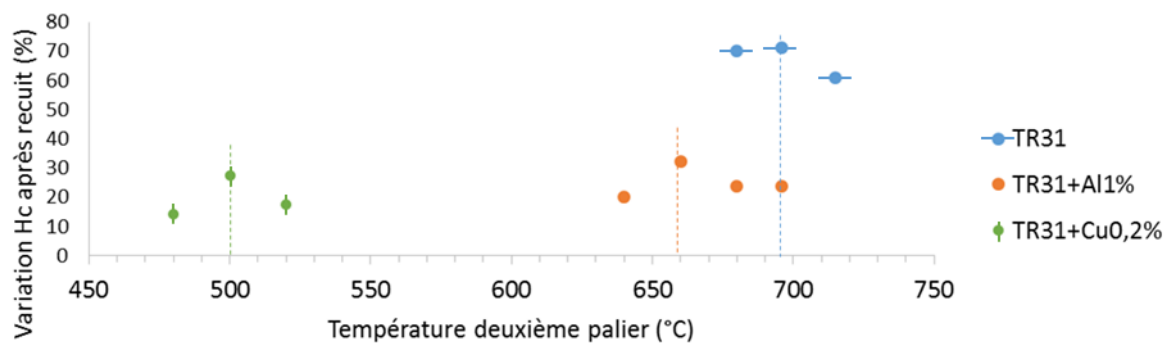


Figure 66. Variation de la coercitivité (en pourcentage de la valeur après frittage) en fonction de la température de revenu autour de la température du premier eutectique (trait en pointillés).

Sur la Figure 66 il est intéressant de constater qu'un optimum existe pour les trois compositions étudiées. De plus, dans chaque cas, l'optimum est proche de la température du pic observé en DSC. Dans le cas de l'alliage TR31, l'optimum paraît plus étalé. Le fait que l'optimum d'amélioration de coercitivité présente une gamme large de température au revenu est un avantage dans l'industrie pour prendre en compte les inhomogénéités en température qui existent dans les fours de production.

IV.2.2.3 Conclusion de l'étude préliminaire

Ces essais préliminaires ont permis de déterminer la température de frittage permettant d'obtenir une microstructure équivalente, avec une densité relative proche de 100 % et sans grossissement anormal pour les nuances alliées. Dans la suite de l'étude sur les compositions pluri-alliées, les échantillons seront frittés à 1032°C en supposant que les variations de compositions n'ont pas d'impact sur les paramètres microstructuraux.

L'étude des traitements de revenu montrent que chaque composition possède une température optimale au voisinage du pic de DSC, spécifique de chaque composition. La corrélation entre cette température optimale de revenu et la coercitivité permet de proposer un mécanisme de coercitivité associé aux transformations au sein de la microstructure. Dans la suite de l'étude nous effectuerons une analyse DSC systématique sur chaque composition pour trouver dans quel domaine de température les revenus doivent être effectués.

IV.2.3 Etude de l'effet de la composition

IV.2.3.1 Présentation générale et mode opératoire

Les échantillons des différentes compositions (Tableau 13) ont été frittés à 1032°C pendant 4 heures selon le cycle I décrit dans le chapitre 2 (hors composition A0-0 qui a été frittée à 1017°C). Une fois frittés ils ont été rectifiés sous forme d'un cylindre de diamètre de 9,5 mm et d'une hauteur de 5 mm environ. Une chute issue de l'étape de rectification a été broyée puis analysée en DSC. Le spectre de DSC permet d'extraire la température de Curie ainsi que de détecter de possibles pics de transformation de phases qui seront utiles pour trouver la plage de revenu pour cette composition comme cela a été effectué dans l'étude préliminaire. Les propriétés magnétiques sont mesurées après frittage et après revenu. 4 aimants de même composition sont frittés de manière à pouvoir effectuer 4 revenus à des températures différentes.

Une première partie de l'étude sera dédiée aux compositions ne contenant qu'un seul élément d'alliage puis en deuxième partie seront étudiées les compositions contenant plusieurs éléments d'alliage

IV.2.3.2 Etudes de compositions mono-alliées NdFeB + (Co ou Cu ou Al)

IV.2.3.2.1 Compositions sondées

Les compositions mono-alliées sondées sont rappelées dans le Tableau 18.

Nom	TR (w%)	Fe (w%)	B (w%)	Al (w%)	Co (w%)	Cu (w%)
A0-0	31	68	1	0	0	0
A3-0	31	67,7	1	0,3	0	0
A7-0	31	67,3	1	0,7	0	0
A0-bis	31	67,2	1	0	0,8	0
A0-1	31	66,5	1	0	1,5	0
A0-ter	31	67,92	1	0	0	0,08
A0-6	31	67,85	1	0	0	0,15

Tableau 18. Compositions des nuances mono-alliées (pourcentage massique).

La composition A0-0 est la composition de référence qui ne contient aucun additif, et qui est également appelée TR31 dans l'étude préliminaire.

IV.2.3.2.2 Propriétés magnétiques à l'état fritté

Les propriétés magnétiques des aimants sont répertoriées dans le Tableau 19. Sont aussi notées les températures des pics observés en DSC qui permettent de déterminer la température optimale de revenu (courbes en ANNEXE G).

Nom	Température de Curie (°C)	Br (T)	Hc (kA/m)	Pic de transformation observé en DSC (°C)
A0-0	314,1	1,34	403,9	695
A3-0 (Al=0,3%)	312,1	1,32	350,6	665
A7-0 (Al=0,7%)	307,1	1,28	517,3	660
A0-bis (Co=0,8%)	324,1	1,31	298,3	555
A0-1 (Co=1,5%)	336,2	1,29	274	545
A0-ter (Cu=0,08%)	314,1	1,3	475,9	480
A0-6 (Cu=0,15%)	314,1	1,28	552,1	480

Tableau 19. Propriétés magnétiques des aimants mono-alliés.

L'aluminium (A3-0 et A7-0) fait diminuer la température de Curie, ce qui prouve que celui-ci est présent à l'intérieur de la phase magnétique en substitution au fer. L'aluminium va également faire augmenter la coercitivité (A3-0 exclu, la valeur mesurée est probablement sous-estimée du fait d'un léger grossissement anormal pour cet échantillon) mais aussi diminuer l'induction rémanente.

Le cobalt (A0-bis et A0-1) augmente la température de Curie, preuve qu'il se substitue lui aussi au fer dans la phase magnétique. Cependant la coercitivité à l'état fritté est plus basse que pour la composition A0-0. Il en est de même pour l'induction rémanente.

Le cuivre (A0-ter et A0-6) ne modifie pas la température de Curie. Il se concentre donc dans la seconde phase riche en Nd. Présent dans la seconde phase, même en très faible quantité, le cuivre permet une augmentation importante de la coercitivité par rapport à la composition A0-0.

IV.2.3.2.3 Evolution de la coercitivité après le traitement de revenu

Ces différentes compositions ont subi des traitements thermiques de revenu autour des températures déterminées en DSC. La coercitivité est tracée en fonction de la température sur la Figure 67.

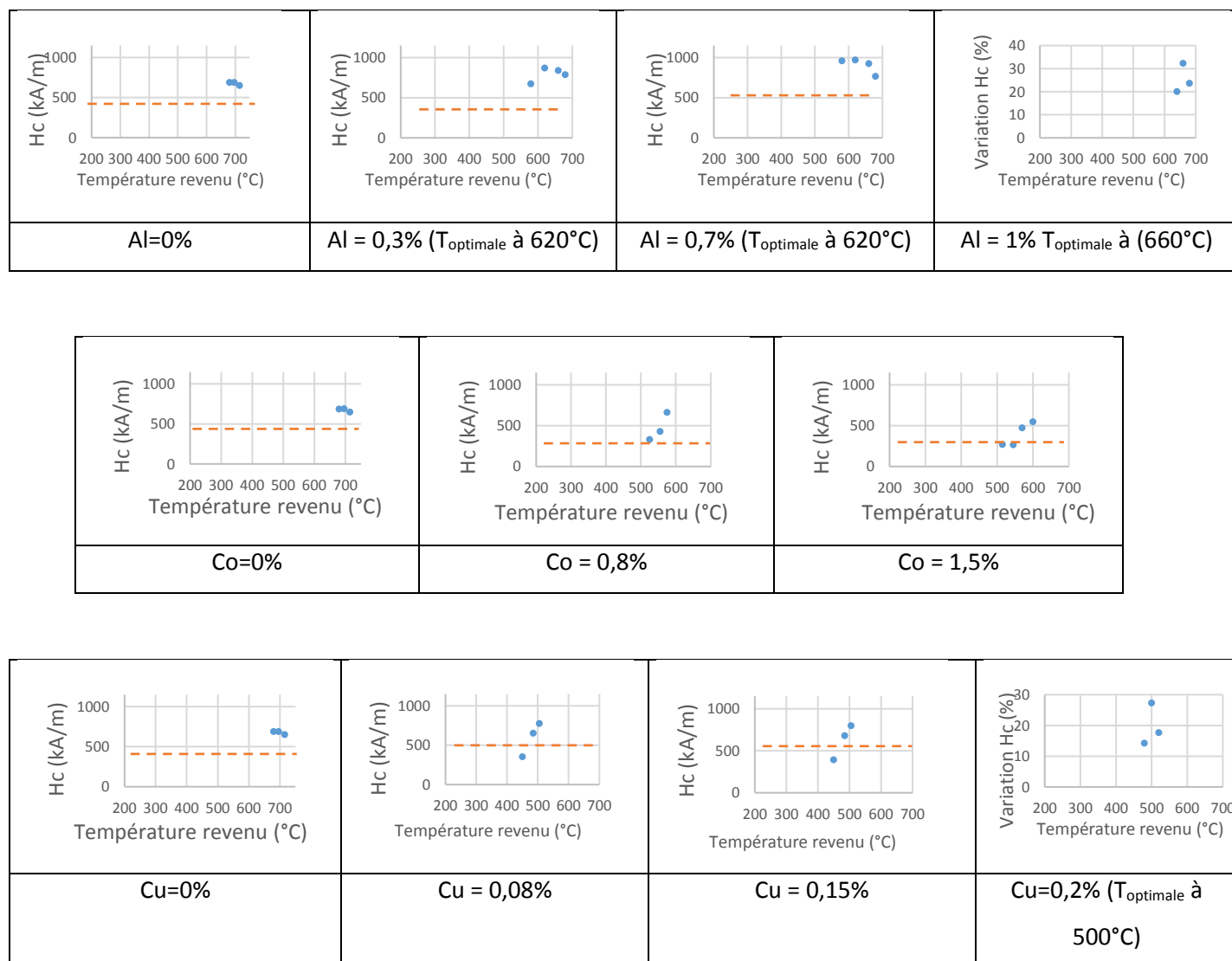


Figure 67. Valeurs de coercitivité après revenu pour les compositions mono alliées en fonction de la température. Pour les compositions avec 1% d'aluminium et 0,2% de cuivre ce sont les variations par rapport à l'état fritté en pourcentage. Le trait en pointillés orange représente la coercitivité à l'état fritté (avant le traitement de revenu).

Dans cette série de revenus sur les mono-alliages, seules les nuances contenant de l'aluminium présentent une courbe avec un maximum en fonction de la température de revenu. Ce maximum est compris entre 620 et 660°C selon la quantité d'aluminium.

Pour les alliages au cobalt et au cuivre, le maximum semble être à plus haute température que celles mesurées en DSC. Cela est contradictoire avec ce qui a été observé en étude préliminaire. Cet écart est sans doute lié à la difficulté d'analyse des courbes de DSC où les pics sont peu visibles (ANNEXE G).

IV.2.3.3 Etude de compositions pluri-alliées NdFeB + (Co et Al et Cu)

Une première sous-partie traitera de l'induction rémanente et de la température de Curie après frittage. Une seconde partie sera dédiée à la coercitivité et à son évolution avant et après le traitement de revenu. Cette partie traitera également de la rectangularité des deuxièmes quadrants du cycle d'hystérésis.

IV.2.3.3.1 Température de Curie et induction rémanente après frittage

Le Tableau 20 présente les températures de Curie mesurées en DSC des différentes compositions.

0 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	314 _(A0-0)	324 _(A0-bis)		336 _(A0-1)
0,05	314 _(A0-ter)	320 _(A0-2)	328 _(A0-3)	
0,1		322 _(A0-4)	330 _(A0-5)	
0,15	314 _(A0-6)			336 _(A0-7)

0,3 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	312 _(A3-0)			331 _(A3-1)
0,05		317 _(A3-2)	324 _(A3-3)	
0,1		318 _(A3-4)	324 _(A3-5)	
0,15	311 _(A3-6)			332 _(A3-7)

0,7 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	307 _(A7-0)			325 _(A7-1)
0,05		312 _(A7-2)	319 _(A7-3)	
0,1		312 _(A7-4)	319 _(A7-5)	
0,15	306 _(A7-6)			

Tableau 20. Température de Curie en °C obtenues en DSC sur les compositions étudiées. Les compositions sont indiquées entre parenthèses.

La température de Curie varie dans la gamme de compositions étudiée. Le cuivre qui ne diffuse pas dans la phase magnétique ne modifie pas la température de Curie dans le domaine de composition étudié (< 0.15 %). Le cobalt et l'aluminium par contre augmentent et diminuent respectivement la température de Curie.

La présence de cuivre ne jouant pas ou peu sur la température de Curie, une possible interaction entre l'aluminium et le cobalt est donc plus évidente à voir. Celle-ci sera discutée dans la partie IV.2.3.3.3.

0 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	1,34 (A0-0)	1,32 (A0-bis)		1,29 (A0-1)
0,05	1,34 (A0-ter)	1,31 (A0-2)	1,31 (A0-3)	
0,1		1,29 (A0-4)	1,31 (A0-5)	
0,15	1,28 (A0-6)			1,30 (A0-7)

0,3 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	1,32 (A3-0)			1,33 (A3-1)
0,05		1,33 (A3-2)	1,33 (A3-3)	
0,1		1,32 (A3-4)	1,32 (A3-5)	
0,15	1,30 (A3-6)			1,30 (A3-7)

0,7 wt%Al	Co (wt%)			
Cu (wt%)	0	0,5	1	1,5
0	1,28 (A7-0)			1,29 (A7-1)
0,05		1,29 (A7-2)	1,29 (A7-3)	
0,1		1,29 (A7-4)	1,28 (A7-5)	
0,15	1,27 (A7-6)			

Tableau 21. Induction rémanente (en T) en fonction des éléments d'alliages. Les noms des compositions sont entre parenthèses.

Le Tableau 21 est le récapitulatif des valeurs des inductions rémanentes après frittage en fonction des éléments d'alliages. Il n'y a pas vraiment de tendance claire qui apparait si ce n'est la concentration en aluminium qui fait globalement diminuer l'induction rémanente. De faibles variations sont notées en fonction de la quantité de cobalt et de cuivre uniquement dans les alliages sans aluminium.

Les seconds quadrants des cycles d'hystérésis de ces aimants après le frittage se trouvent en ANNEXE E. Quatre aimants ayant été élaborés à partir de deux comprimés, l'étude de la reproductibilité du cycle d'hystérésis après frittage est un bon moyen pour voir si les compositions sont homogènes. Pour certaines compositions il y a moins de courbes car les aimants ont été cassés pendant l'étape d'élaboration. Globalement la reproductibilité est bonne sauf pour les compositions A3-0 et A7-0 où seul l'aluminium est ajouté.

IV.2.3.3.2 Coercitivité et rectangularité après frittage

Dans le tableau suivant les valeurs de coercitivité ont été représentées en fonction de la composition de l'alliage. Comme chaque nuance a été déclinée en 4 aimants, c'est la valeur moyenne que l'on retrouve ici. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs de rectangularité.

Al = 0%	Co = 0%	Co = 0,5%	Co = 1%	Co = 1,5%
Cu = 0%	404 kA/m (0,8)	298 kA/m (0,81)		274 kA/m (0,79)
Cu = 0,05%	476 kA/m (0,87)	530 kA/m (0,84)	434 kA/m (0,83)	
Cu = 0,1%		597 kA/m (0,81)	578 kA/m (0,82)	
Cu = 0,15%	552 kA/m (0,78)			628 kA/m (0,79)

Al = 0,3%	Co = 0%	Co = 0,5%	Co = 1%	Co = 1,5%
Cu = 0%	351 kA/m (0,75)			691 kA/m (0,81)
Cu = 0,05%		778 kA/m (0,85)	781 kA/m (0,86)	
Cu = 0,1%		793 kA/m (0,82)	817 kA/m (0,81)	
Cu = 0,15%	783 kA/m (0,79)			832 kA/m (0,76)

Al = 0,7%	Co = 0%	Co = 0,5%	Co = 1%	Co = 1,5%
Cu = 0%	517 kA/m (0,79)			826 kA/m (0,89)
Cu = 0,05%		858 kA/m (0,86)	875 kA/m (0,85)	
Cu = 0,1%		892 kA/m (0,81)	902 kA/m (0,79)	
Cu = 0,15%	899 kA/m (0,76)			

Tableau 22. Coercitivités moyennes et rectangularités moyennes entre parenthèses selon la composition.

Le constat le plus évident que l'on puisse faire est l'augmentation globale de coercitivité lorsque la quantité d'aluminium augmente, avec des valeurs de coercitivité comprises entre 270 et 630 kA/m sans aluminium puis comprises entre 350 et 830 kA/m pour 0,3% d'aluminium et enfin comprises entre 510 et 900 kA/m pour 0,7% d'aluminium. Pour chaque quantité d'aluminium, le maximum de coercitivité est atteint lorsque les ajouts de Co et Cu sont en concentrations maximales, dans les gammes de concentration de l'étude.

Le cobalt seul fait légèrement diminuer la coercitivité. C'est également le cas en présence d'une quantité de cuivre inférieure à 0,15% en masse. En présence d'aluminium, l'inverse se produit et l'ajout de cobalt augmente toujours la coercitivité, même si c'est dans une moindre mesure. Il existe donc des effets croisés entre ces espèces, vis-à-vis de la coercitivité.

En termes de rectangularité il n'y a pas vraiment de tendance qui s'impose selon la composition. Les valeurs sont toutefois faibles et ne dépassent pas 90%.

IV.2.3.3.3 Discussion des résultats après le frittage

Nous avons abordé l'évolution de la température de Curie et de l'induction rémanente en fonction de la concentration en aluminium, cobalt et cuivre. Mottram et al. [80]–[82] ont également étudié les rôles du cobalt, de l'aluminium et du cuivre sur les alliages NdFeB. Les valeurs de température de Curie qu'ils obtiennent sont relativement voisines des nôtres sur des compositions proches. Cependant, dans ces études, les alliages utilisés sont composés de 34 à 35% de terres rares en masse et leurs valeurs de rémanence sont plus faibles.

Ces deux grandeurs sont directement liées à la phase magnétique. L'induction rémanente est une grandeur extensive, qui dépend donc de la fraction volumique de phase magnétique dans l'aimant. Elle dépend également de l'orientation des particules de poudre dans le comprimé et de la polarisation de la phase magnétique, donc de sa composition.

La température de Curie est une valeur intensive qui varie avec la composition de la phase magnétique. Liu et Altounian [76] ont montré par calcul ab-initio que le cuivre ne pénètre pas la phase magnétique à température ambiante. Nos résultats sont en accord avec ces calculs dans la mesure où la température de Curie ne varie pas ou peu en présence de cuivre dans l'alliage. Ce n'est pas le cas pour l'addition d'aluminium et de cobalt qui peuvent se substituer au fer dans la phase magnétique. Il est intéressant de voir s'il existe une compétition entre ces deux espèces et donc un effet croisé qu'il serait possible d'analyser par le biais des variations de la température de Curie. La Figure 68 présente l'évolution de la température de Curie en fonction des quantités de cobalt et d'aluminium.

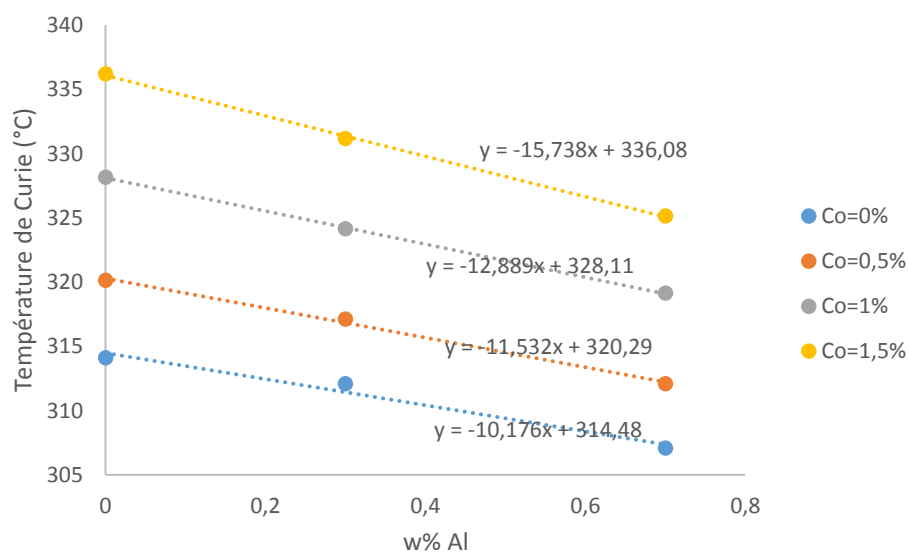


Figure 68. Evolution de la température de Curie en fonction de la quantité d'aluminium pour des quantités fixées de cobalt.

Pour des quantités fixées de cobalt, l'ajout d'aluminium diminue linéairement la température de Curie avec une pente qui augmente légèrement lorsque la quantité de cobalt augmente. L'introduction d'aluminium, non magnétique, réduit l'interaction d'échange et donc la température de Curie. L'interaction d'échange avec le cobalt est plus élevée qu'avec le fer (la température de Curie de la phase $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ est de 727°C [11] contre 312°C pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Le fait que la pente augmente ne semble pas être dû à une interaction entre l'aluminium et le cobalt : quand on ajoute du cobalt, le ratio cobalt/fer augmente dans la phase $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$; lorsque l'on ajoute de l'aluminium, celui-ci se substitue au Co en plus grande proportion quand la quantité de Co est plus importante entraînant donc une baisse plus importante de température de Curie.

C'est la coercitivité qui est la plus sensible à la composition et qui présente les effets croisés les plus intéressants. Le cobalt utilisé comme seul élément d'alliage ou en présence d'une quantité de cuivre inférieure à 0,15% en masse diminue la coercitivité par rapport à A0-0. Ceci peut être relié à la formation de la phase intergranulaire $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ mentionnée dans la littérature [82]. Lorsque de l'aluminium est présent dans l'alliage, alors l'ajout de cobalt permet d'augmenter la coercitivité. De plus la coercitivité est d'autant plus grande que les éléments d'alliages sont en concentration maximale dans notre gamme. La fraction de phase intergranulaire augmente avec la quantité d'ajouts, ce qui permet de mieux séparer magnétiquement les grains. Cela peut également expliquer l'évolution non linéaire de la coercitivité avec la composition, tandis que la température de Curie et l'induction rémanente évoluent plutôt linéairement avec l'adjonction d'éléments d'alliage (dans les gammes de l'étude).

IV.2.3.3.4 Détermination des températures de revenu

Comme dans le chapitre sur les échantillons mono-alliés, des chutes d'échantillons frittés ont été broyées afin d'être analysées en DSC. Le but étant de trouver pour chaque composition un phénomène thermique (eutectique) autre que la transition de Curie, et ensuite d'effectuer des revenus autour de cette température.

Pour certains alliages, les pics de transformation sont plus faciles à voir que d'autres. Il existe aussi des compositions pour lesquelles plusieurs pics apparaissent. Aussi, pour exacerber les comportements des alliages, il s'est avéré plus judicieux d'observer leur comportement en descente en température à $15^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figure 69 montre deux courbes obtenues en DSC. Pour la composition A7-6 ($\text{TR31}+0,7\%\text{Al}+0,15\%\text{Cu}$), le pic est facile à voir, tandis que pour la composition A7-3 ($\text{TR31}+0,7\%\text{Al}+0,05\%\text{Cu}+1\%\text{Co}$) il est plus difficile de détecter un phénomène thermique. Comme ces courbes sont observées au refroidissement, c'est le début de l'évènement à droite du pic qui est pris comme température. Pour la composition A7-6, c'est donc 470°C , quant à la composition A7-3, la

température de 480°C a été déterminée. Les courbes obtenues sur chaque composition sont en ANNEXE G.

Une fois ces températures déterminées pour chaque composition, les revenus ont été effectués à des températures se situant de part et d'autre, en espérant obtenir un optimum sur la coercitivité.

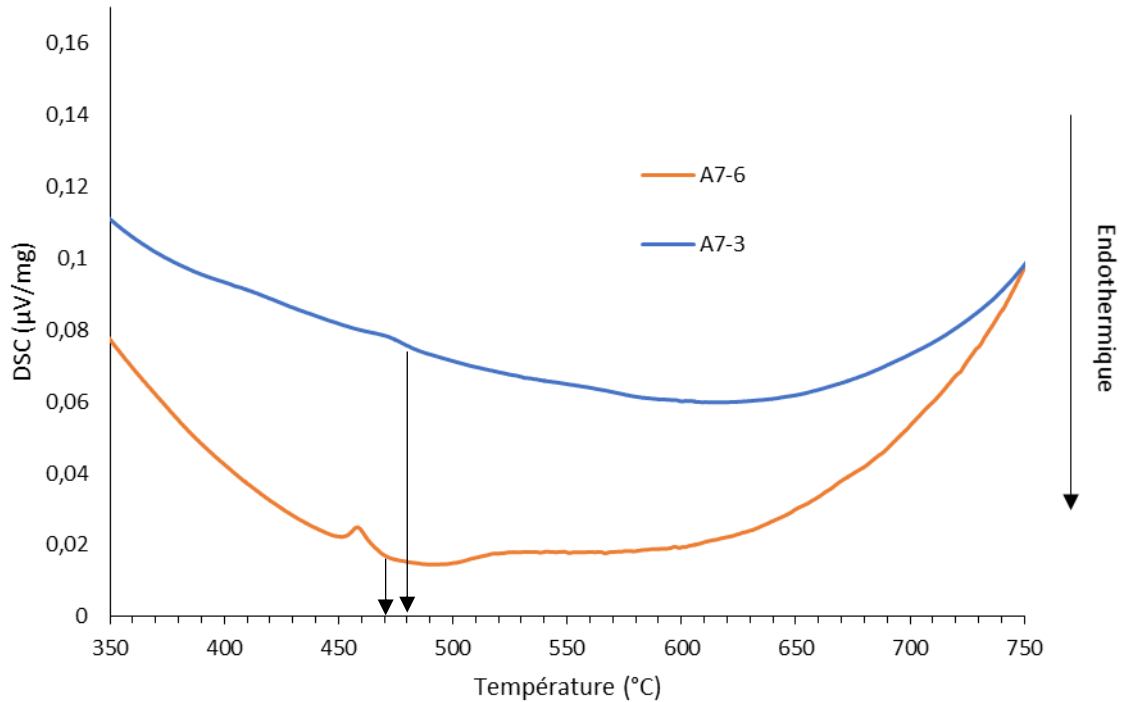


Figure 69. Courbes de DSC en refroidissement à 15°C/min sur deux compositions.

IV.2.3.3.5 Propriétés magnétiques après le traitement de revenu

Les Figure 70, Figure 71 et Figure 72 montrent l'évolution de la coercitivité en fonction de la température de revenu pour les différents alliages. Les courbes de désaimantation correspondantes sont tracées en ANNEXE F. L'induction rémanente n'ayant pas ou peu varié après le revenu, nous ne nous sommes pas intéressés à cette propriété après le traitement de revenu.

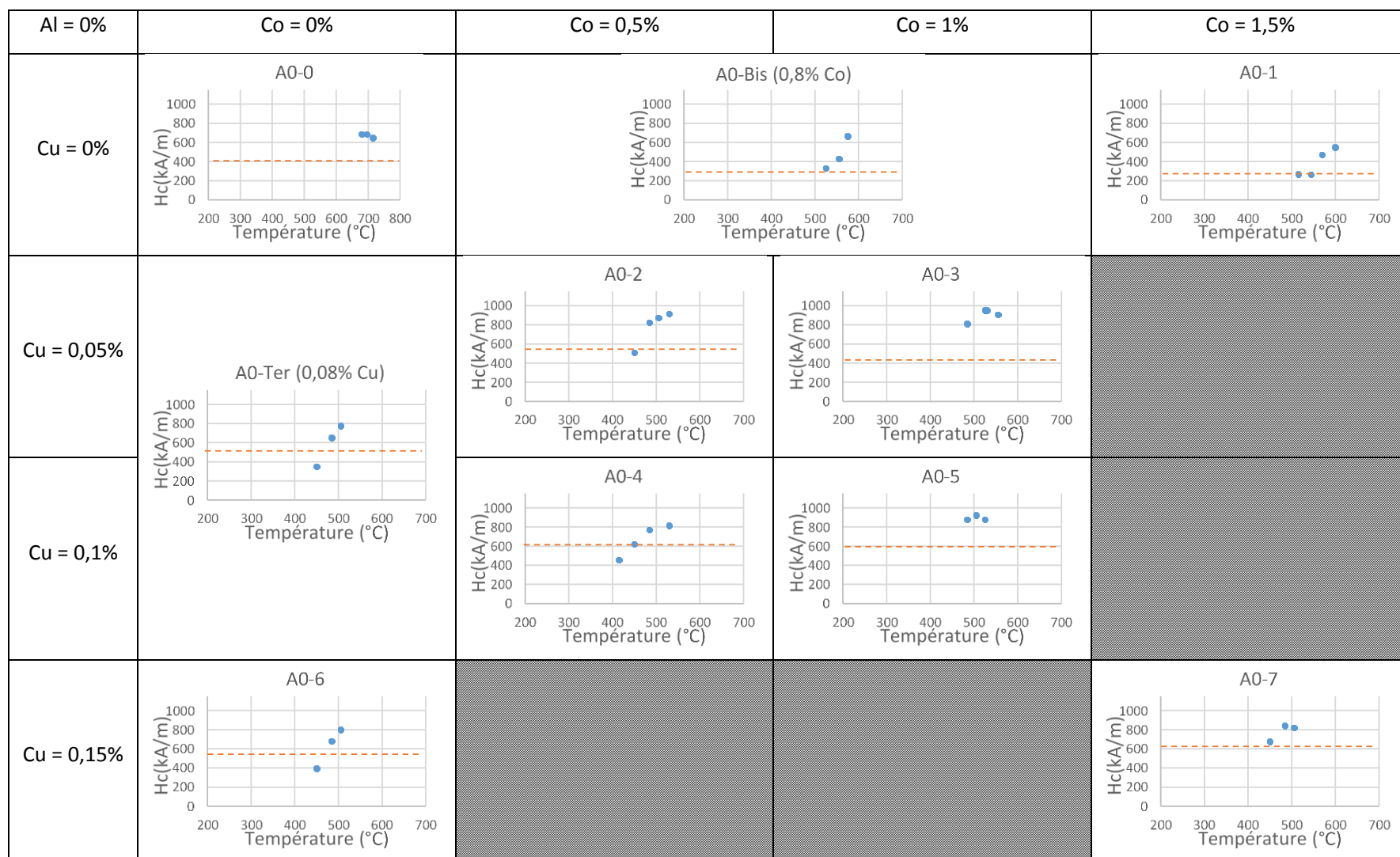


Figure 70. Evolution de la coercitivité en fonction de la température du revenu selon la composition pour les nuances sans aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la coercitivité après le frittage.

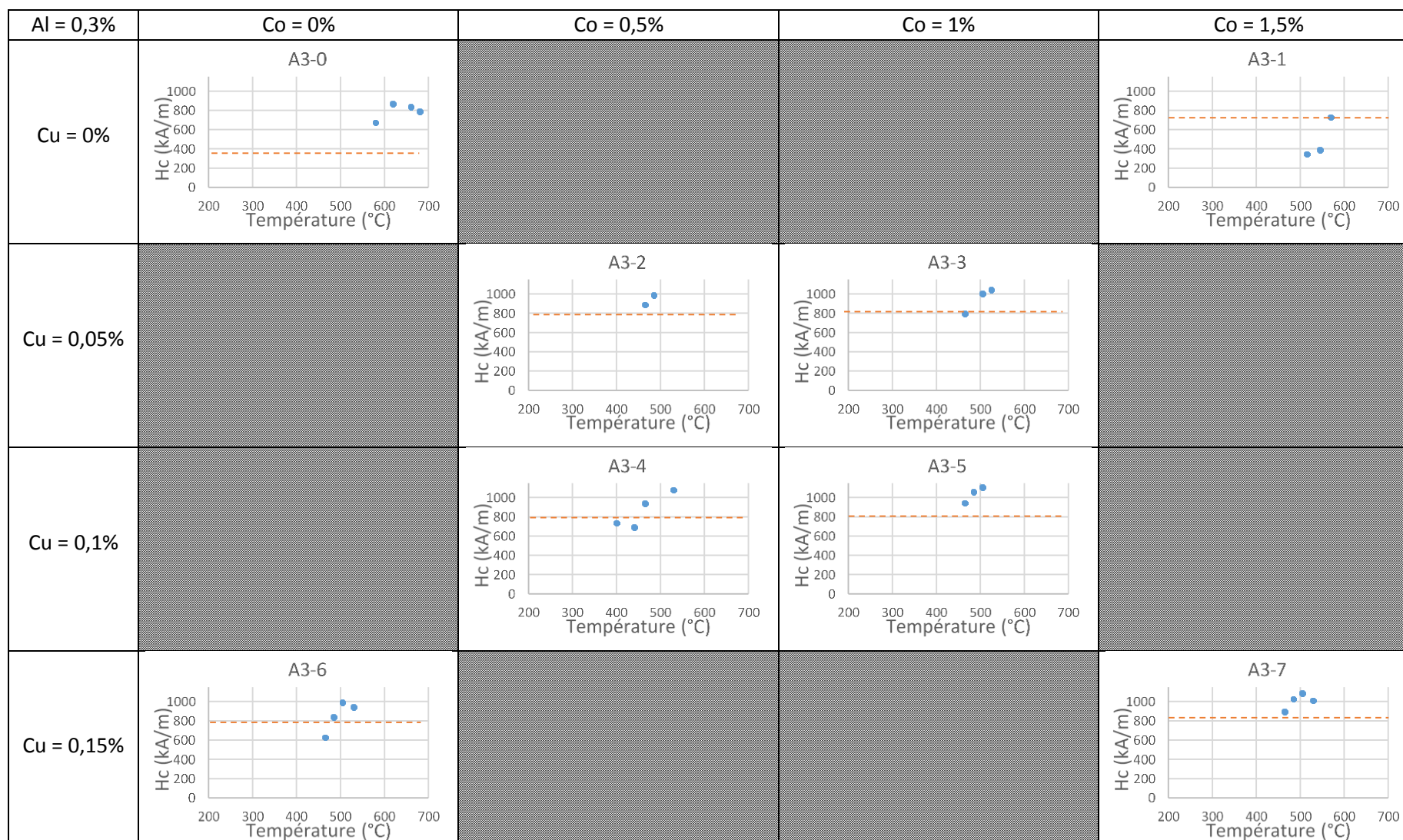


Figure 71. Evolution de la coercitivité en fonction de la température du revenu selon la composition pour les nuances contenant 0,3% d'aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la coercitivité après le frittage.

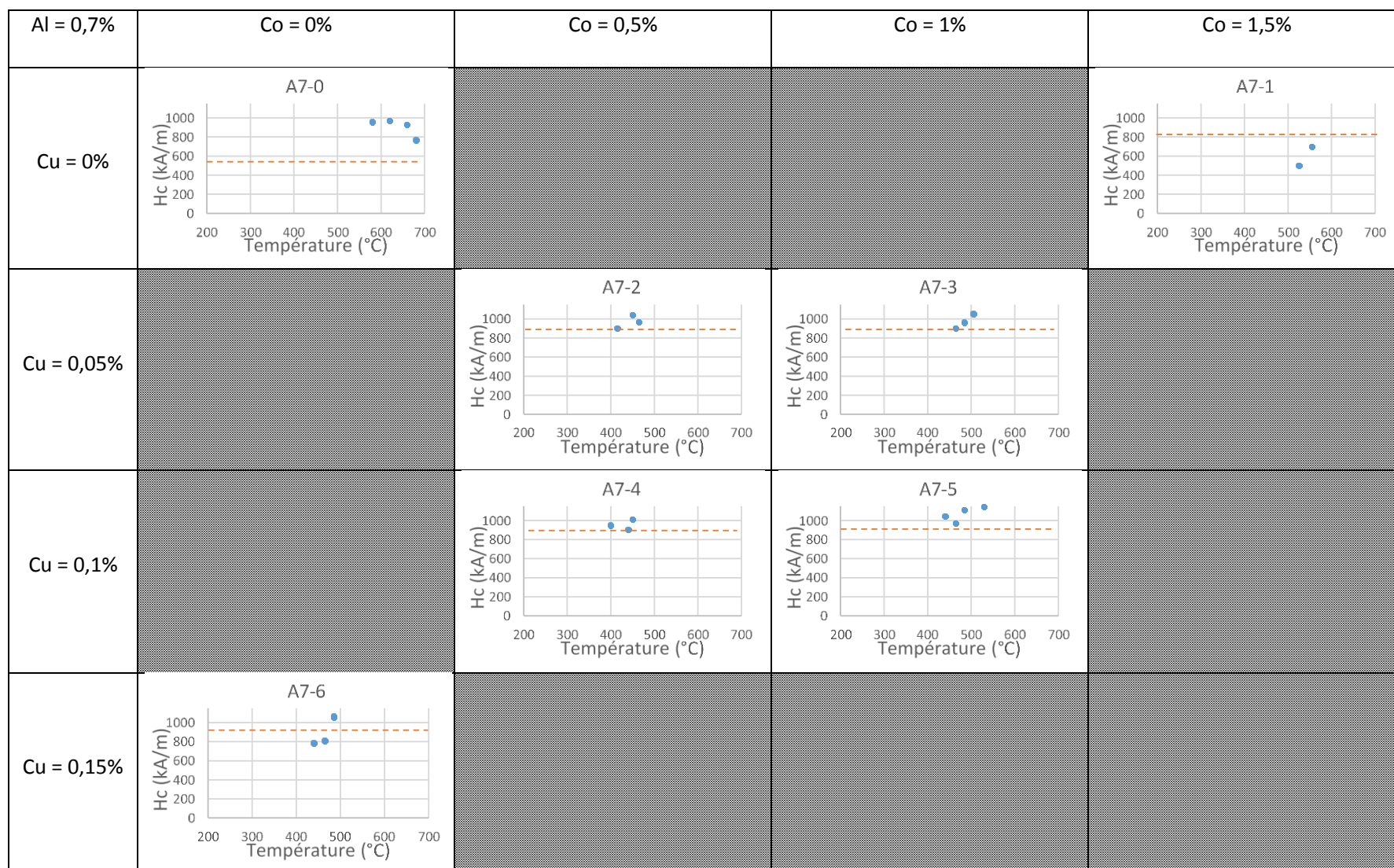


Figure 72. Evolution de la coercitivité en fonction de la température du revenu selon la composition pour les nuances contenant 0,7% d'aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la coercitivité après le frittage.

Il faut remarquer que le maximum de coercitivité en fonction de la température est rarement observé.

Pour les compositions AX-6 qui contiennent la quantité maximale de cuivre et pour la composition A0-ter, les revenus en dessous de 470°C donnent systématiquement des valeurs de coercitivité inférieures à la valeur mesurée après frittage. Cet effet est également présent pour les nuances avec peu de cobalt (A0-2, A0-4, A3-4) mais dans ce cas la température seuil est légèrement inférieure (environ 450°C).

On observe également une diminution de la coercitivité par rapport à la valeur de l'état fritté pour les nuances riches en cobalt et sans cuivre pour des revenus inférieurs à 560°C. La particularité de la composition A0-1 est que la coercitivité après revenu reste celle de l'état fritté en dessous de 560°C.

Généralement, au plus la coercitivité est élevée après le frittage et moins son augmentation est importante après le revenu. Les courbes de coercitivité en fonction de la température du revenu sont plus ou moins étalées mais il est difficile de trouver une corrélation avec la composition.

Enfin la meilleure coercitivité de l'étude est de 1142 kA/m et elle est obtenue pour la nuance A7-5 (TR31+Al0,7%+Co1%+Cu0,1%) avec un revenu à 530°C.

Les Figure 73, Figure 74 et Figure 75 montrent l'évolution de la rectangularité en fonction de la température de revenu selon la composition.

Pour les nuances étudiées et dans les gammes de température de l'étude, la rectangularité ne dépasse jamais 0,9. Pour les nuances A0 il n'y a pas de claire tendance observée. Par contre pour les nuances A3 et A7, on remarque que la rectangularité varie en opposition avec la coercitivité. C'est à dire qu'entre deux températures de revenu, si la coercitivité augmente alors la rectangularité diminue. Cet effet est observé pour toutes les nuances, sauf celles ne contenant que de l'aluminium. La nuance A7-5 dont le revenu a été effectué à 530°C et qui possède la meilleure coercitivité, possède également une des plus mauvaises rectangularité, soit 0,7.

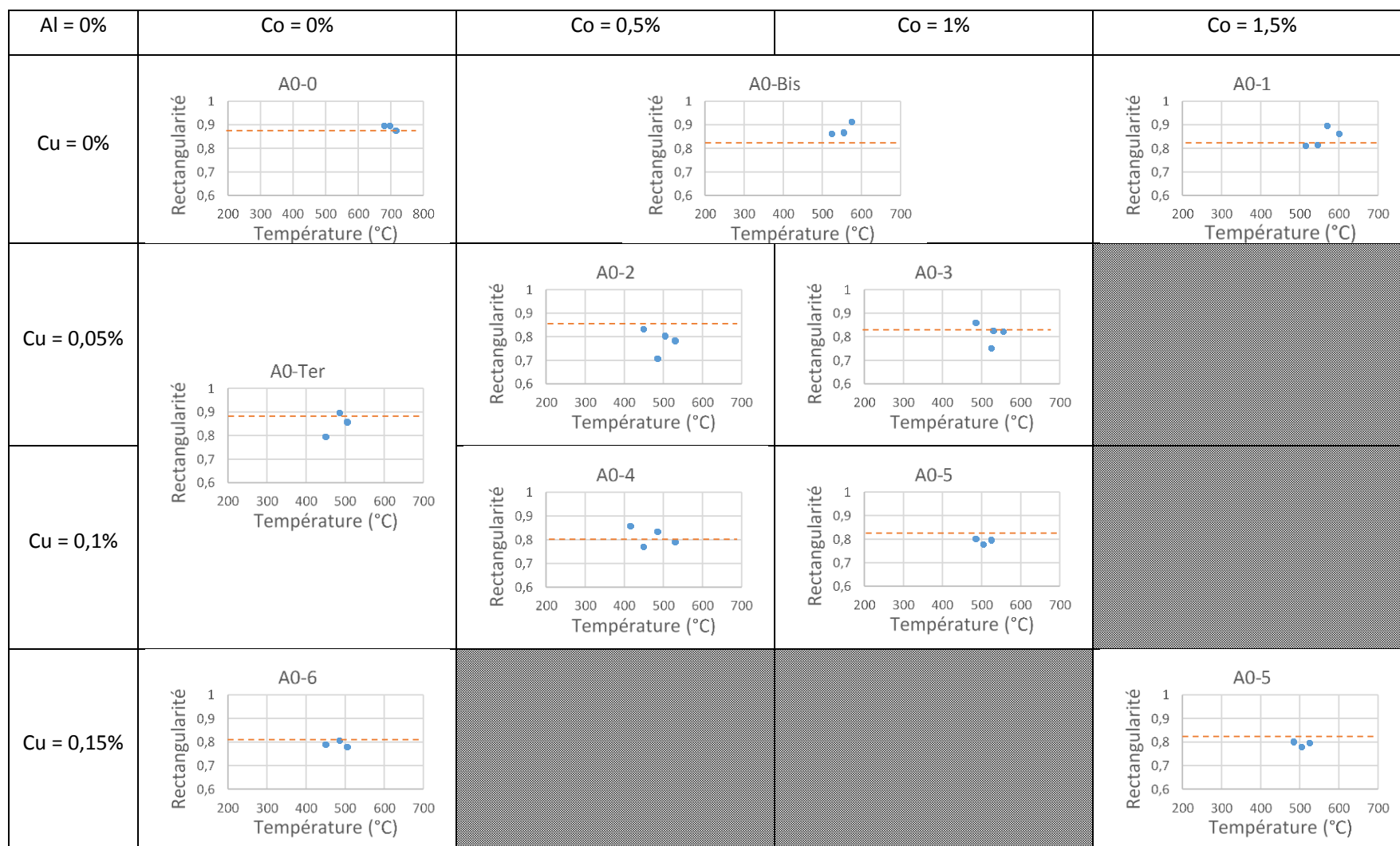


Figure 73. Evolution de la rectangularité en fonction de la température de revenu selon la composition pour les nuances sans aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la rectangularité après le frittage.

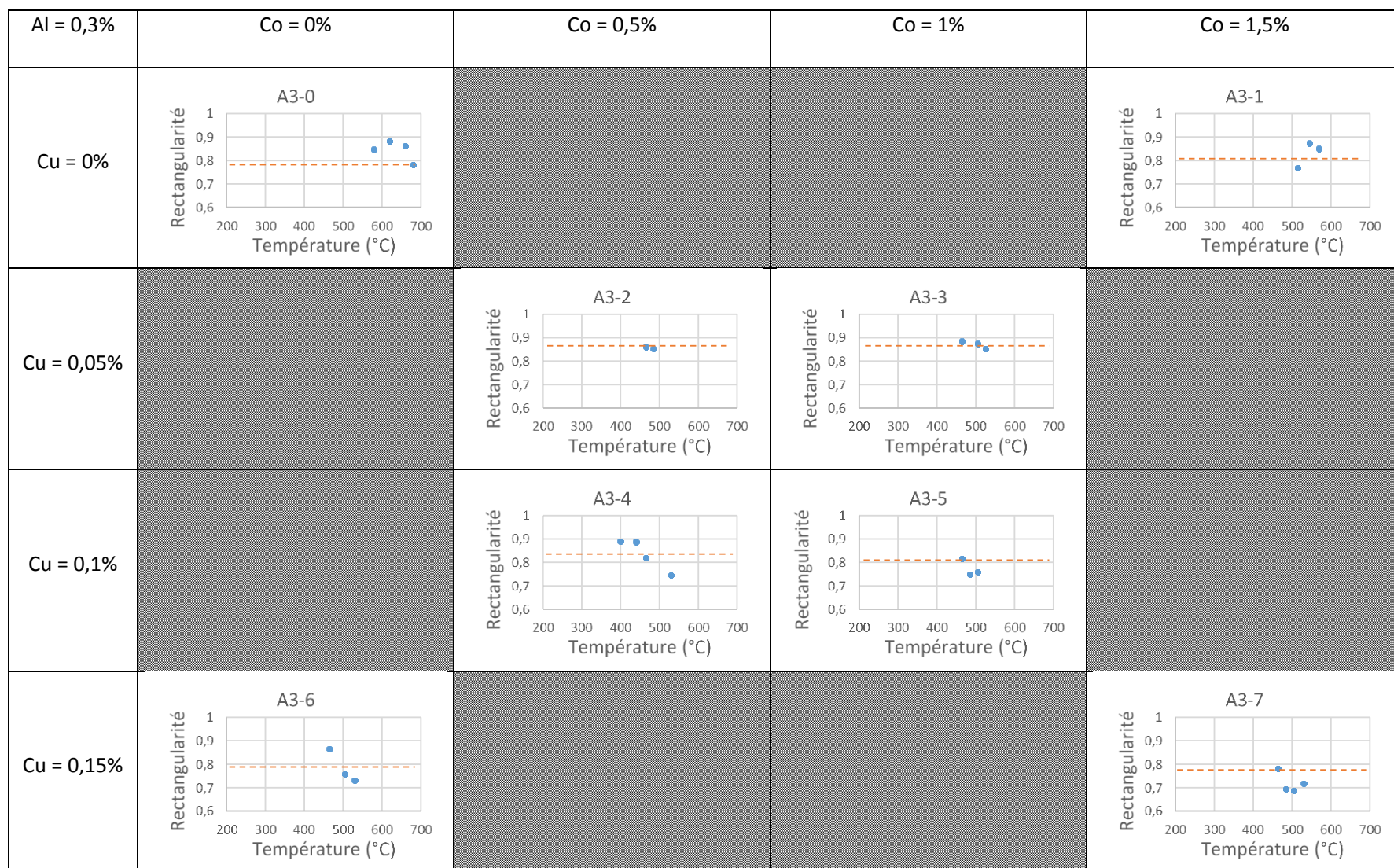


Figure 74. Evolution de la rectangularité en fonction de la température de revenu selon la composition pour les nuances contenant 0,3% d'aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la rectangularité après le frittage.

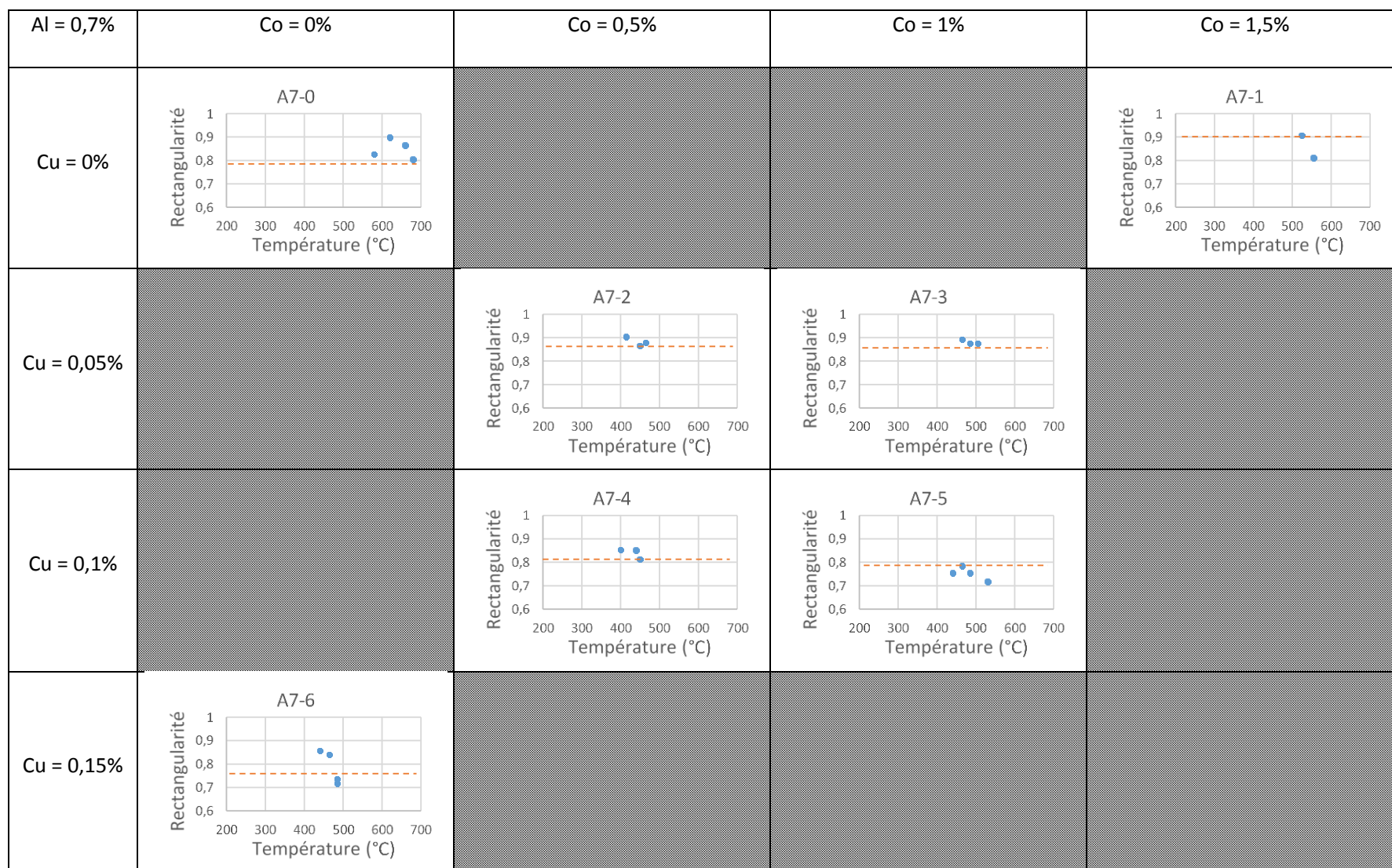


Figure 75. Evolution de la rectangularité en fonction de la température de revenu selon la composition pour les nuances contenant 0,7% d'aluminium. Sur chaque graphique, le trait orange en pointillés est la rectangularité après le frittage.

IV.2.3.3.6 Discussion sur la coercitivité et la rectangularité après revenu selon la composition

Pour certaines nuances, nous avons remarqué une diminution de la coercitivité lors du traitement de revenu. Cet effet a été étudié par Akiya et al. (voir IV.1.2). Ils ont travaillé sur une composition simplifiée comme dans cette étude avec des quantités très proches ($\text{Nd}_{27.0}\text{Pr}_{4.6}\text{B}_{1.0}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.26}\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{70.7}$ en pourcentage massique). C'est ce qu'il semble se produire pour les compositions AX-6 (quantité maximale de cuivre) et A0-ter. Pour les alliages contenant uniquement du cobalt et de l'aluminium (A3-1, A7-1), un phénomène similaire a lieu mais à des températures supérieures et avec une plus grande amplitude. Cela ne semble donc pas être dû aux mêmes évolutions microstructurales que quand l'alliage contient également du cuivre. Mottram et al. [81] ont montré que dans les alliages contenant du cobalt, une nouvelle phase ferromagnétique douce $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ apparaissait aux joints de grains responsable d'une diminution de la coercitivité et que celle-ci disparaissait après un revenu à 630°C. Cette disparition s'accompagne dans leurs essais d'une augmentation de coercitivité. Cela semble correspondre à l'évolution des courbes de coercitivité dans notre cas avec un possible optimum au-delà de 600°C. Ils remarquent également que lorsque de l'aluminium est également présent, une autre phase cette fois-ci paramagnétique, le $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ se formera préférentiellement. Cela peut expliquer pourquoi la coercitivité est relativement élevée quand de l'aluminium est présent en plus du cobalt après le frittage comparé à un alliage au cobalt seul. Ainsi, le pic que l'on observe en DSC pour les alliages A0-1, A3-1 et A7-1 vers 560°C pourrait potentiellement être un pic de formation de la phase $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$ plus stable en dessous de 630°C.

Un autre résultat intéressant sur la coercitivité est l'effet de cuivre. On remarquera que pour la majorité des nuances contenant du cuivre, l'optimum de coercitivité semble se situer entre 500 et 550°C. Ceci est probablement à relier à la température relativement basse de l'eutectique NdCu/Nd (508°C selon H. Okamoto [70]). Il est difficile de corréler la température optimale avec la quantité de cuivre. On peut cependant affirmer que le cuivre est l'élément qui permet l'obtention de valeurs de coercitivité les plus élevées après revenu, du moins dans les gammes de températures et de compositions étudiées. Menushenkov et al. [91] ont montré que plusieurs maxima locaux de coercitivité pouvaient exister pour plusieurs températures de traitement de revenu. Il n'est donc pas impossible d'être passé à côté d'un autre maximum de coercitivité plus élevée.

La rectangularité (définie à II.3.1) prend du sens quand on compare ses variations aux variations de la coercitivité. Sur les échantillons ayant subi un traitement de revenu, lorsqu'il n'y a pas d'aluminium les valeurs de rectangularité ne semblent pas corrélées aux variations de la température. Ce qui est vraiment intéressant, c'est que seuls les mono-alliages à l'aluminium voient l'évolution de leur rectangularité suivre les variations de la coercitivité en fonction de la température de revenu. Pour les autres compositions Al-Cu, Al-Co et Al-Co-Cu, les variations de la rectangularité avec la température

de revenu s'opposent aux variations de la coercitivité avec la température. Pour ces alliages une augmentation de coercitivité s'accompagne d'une diminution de la rectangularité et inversement. Cela permet de sentir que selon les éléments d'alliage et, dans les gammes de température testées, le revenu ne produit pas les mêmes effets microstructuraux.

Dans un modèle simplifié, on peut considérer qu'un aimant fritté polycristallin est composé d'une distribution de défauts magnétiques à la surface des grains qui dégradent la coercitivité locale. On nommera « pouvoir dégradant » la propriété du défaut qui définit l'affaiblissement de la coercitivité du grain auquel il est connecté. On peut imaginer que ces défauts sont uniformément distribués à l'intérieur de l'aimant. Lorsqu'on soumet un aimant à un champ magnétique opposé à son aimantation, les grains vont résister au retournement tant que le champ appliqué est inférieur à la coercitivité locale imposée par le défaut. Si la fonction de distribution du pouvoir dégradant des défauts est large, le retournement dans l'aimant sera progressif. On aura alors une mauvaise rectangularité. La coercitivité H_c telle qu'on la considère dans ce manuscrit correspond au défaut qui dégrade le moins la coercitivité dans l'aimant. Une mauvaise rectangularité correspond donc à une distribution large du pouvoir dégradant des défauts sur la coercitivité. Ainsi même si un revenu améliore la coercitivité, cela ne veut pas forcément dire que la rectangularité sera améliorée.

Ainsi dans le cas des alliages où la coercitivité après revenu augmente en même temps que la rectangularité, cela signifie qu'il y a disparition de certains défauts qui dégradent le plus la coercitivité locale tout en améliorant la coercitivité. Cela correspond donc à un affinement de la fonction de distribution du pouvoir dégradant des défauts sur la coercitivité dans l'aimant. C'est ce qu'il semble se passer lorsque le seul élément d'alliage est l'aluminium. Par contre, dans le cas des alliages Al-Co, Al-Cu et Al-Co-Cu, l'amélioration de coercitivité correspond à un élargissement de la fonction de distribution du pouvoir dégradant des défauts tout en améliorant la coercitivité. L'action de ces éléments d'alliage combinés est donc localisée sur les défauts les moins dégradants tandis qu'elle est plus homogène avec l'aluminium seul, après le revenu. Cela peut également signifier que les types de défauts varient avec la composition et les traitements thermiques.

IV.2.3.4 Conclusions sur le rôle des différents éléments d'alliage

Dans cette partie nous avons vu certains des effets des éléments d'alliage dans une gamme de composition proche des compositions ayant les propriétés magnétiques de l'état de l'art. Une étape préliminaire a été de fixer la température de frittage de manière à éviter le grossissement anormal tout en ayant une bonne densification. La température de 1032°C fonctionne bien pour l'ensemble des compositions alliées. La température des traitements de revenu a ensuite été déterminée à partir d'essais de DSC.

L'étude de la température de Curie a permis de déduire que le cobalt et l'aluminium diffusent dans la phase magnétique sans interaction entre eux. Le cuivre ne s'insère pas dans la phase magnétique.

La coercitivité avant le traitement de revenu est d'autant plus importante que la quantité d'aluminium, de cobalt et de cuivre augmente. Le cobalt quand il est le seul élément d'alliage a tendance à donner une mauvaise coercitivité, ce qui n'est plus le cas en présence des deux autres éléments d'alliage. Cela indique que des équilibres complexes s'établissent entre les 6 éléments chimiques principalement présents dans l'alliage (Fe, Nd, B, Co, Al, Cu). L'ajout de plusieurs éléments d'alliage permet à la fois d'augmenter la quantité de seconde phase, tout en évitant la formation de la phase Nd(Fe, Co)_2 , néfaste pour la coercitivité. En effet une des principales causes de mauvaise coercitivité dans les aimants est le couplage magnétique entre les grains qui permet à une paroi magnétique de facilement passer d'un grain à l'autre. La présence de la seconde phase non magnétique située entre les grains magnétique peut efficacement les découpler.

Enfin les revenus se sont montrés très efficaces pour l'amélioration de la coercitivité même si la variation de coercitivité ne présente pas toujours un maximum dans la gamme de température étudiée. Cependant nous avons vu que la simple étude des variations de la coercitivité en fonction de la composition et de la température de revenu ne prend pas en compte l'ensemble de la microstructure. En effet il est nécessaire également d'étudier la rectangularité des courbes de désaimantation qui représente en quelque sorte l'homogénéité de la microstructure. Ainsi la majorité des alliages voient leur rectangularité diminuer quand la coercitivité augmente ce qui signifie que l'effet du revenu n'est pas homogène. Au contraire pour les alliages où seul l'aluminium est ajouté, l'augmentation de la coercitivité après le traitement de revenu s'accompagne d'une augmentation de la rectangularité. Ainsi l'aluminium homogénéise la microstructure pendant le revenu.

Les avantages et inconvénients des trois éléments d'alliage étudiés sont synthétisés dans le Tableau 23.

Élément d'alliage	Avantages	Inconvénients
Al	Augmente la rectangularité avec le revenu	Diminue la température de Curie
Co	Augmente la température de Curie	Utilisé seul il réduit la coercitivité Dans la gamme de revenu optimal, il diminue la rectangularité quand la coercitivité augmente
Cu	Ne pénètre pas la phase magnétique Une petite quantité a des effets importants sur la coercitivité Améliore la coercitivité	Dans la gamme de revenu optimal, il diminue la rectangularité quand la coercitivité augmente

Tableau 23. Avantages et inconvénients des éléments d'alliage étudiés.

Bien évidemment, ces conclusions ne sont valables que dans le périmètre balayé par cette étude. Il existe donc encore des leviers pour exploiter au maximum les effets de ces éléments d'alliage. Ainsi il serait intéressant d'effectuer plusieurs revenus successifs à des températures ciblées pour profiter des effets bénéfiques de chaque élément d'alliage. Il pourrait par exemple être intéressant d'envisager un revenu autour de 660°C pour permettre à l'aluminium d'homogénéiser l'aimant suivi d'un revenu entre 500 et 550°C afin que l'action du cuivre et du cobalt soit efficace. Il faudrait dans ce cas que l'effet du second revenu ne soit pas conditionné par le premier.

IV.2.4 Etudes complémentaires sur rôle du revenu

D'autres types d'analyses ont été effectués pour compléter la compréhension du lien revenu/microstructure/propriétés magnétiques. Ainsi dans un premier temps, les mesures de coercitivité en fonction de la température ont été analysées à partir d'un modèle de coercitivité afin de déduire ce qui change du point de vue des mécanismes de la coercitivité sur trois alliages simples. Puis dans un deuxième temps des observations au MEB FEG sur des échantillons de composition commerciale ont permis de visualiser les changements de microstructure entre un échantillon fritté puis revenu à la température optimale et également revenu à une température supérieure à la température optimale.

IV.2.4.1 A partir d'un modèle de coercitivité

En se plaçant dans les hypothèses du modèle micromagnétique [6], c'est à dire en supposant que le retournement se fait par nucléation dans une zone où la constante d'anisotropie locale diffère de la valeur de la constante K_1 dans le cristal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, la coercitivité s'écrit :

$$H_c = \alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{eff} M_s \quad (1)$$

α est un indicateur de l'affaiblissement local de l'anisotropie dans la zone de nucléation (maille distordue, phase ferromagnétique douce). N_{eff} représente les effets démagnétisants (forme anguleuse des grains, fissures, whiskers,...). M_s est l'aimantation à saturation de la phase Nd₂Fe₁₄B.

Il est possible de déterminer α et N_{eff} par des mesures de coercitivité en fonction de la température. Si l'on connaît les variations de K_1 et de M_s en fonction de la température pour la phase Nd₂Fe₁₄B, il est alors possible de tracer $\frac{H_c}{M_s}$ en fonction de $\frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2}$. Ce tracé est linéaire entre 135K et 460K [92].

L'idée ici est donc de regarder l'influence du revenu sur ces paramètres afin de comprendre d'où vient l'amélioration ou la diminution de coercitivité. Des mesures $H_c(T)$ ont donc été effectuées sur les compositions préliminaires TR31, TR31+Al1% et TR31+Cu0,2%. La succession de mesures à l'hystérésigraphe fragilise l'échantillon et il n'est pas rare que celui-ci se casse. C'est pourquoi tous les échantillons ne seront pas représentés. Les valeurs de K_1 et de M_s en fonction de la température qui ont été utilisées sont celles tabulées dans les travaux de thèse de G. Ciuta [92]. Les tracés des courbes linéarisées sont reportés dans l'Annexe H. Les valeurs de K_1 et de M_s étant celles de la phase Nd₂Fe₁₄B, il n'est pas possible d'étudier des alliages dans lesquels un autre élément d'alliage pénètre la phase magnétique. Or c'est le cas pour l'alliage TR31+Al1%. Cependant il est possible d'étudier pour une même composition les variations de α et de N_{eff} , relativement aux traitements thermiques subis. Dans cette analyse seules les évolutions des paramètres seront étudiées et non leur valeur, le but étant de connaître l'influence du revenu.

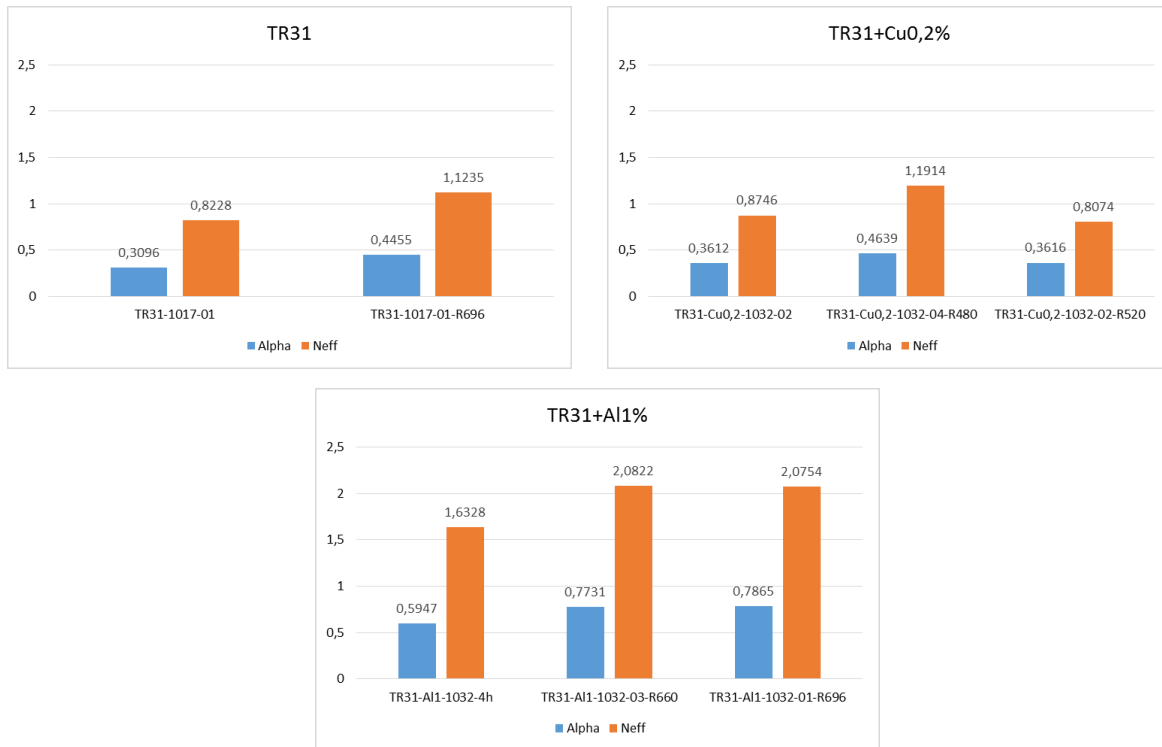


Figure 76. Paramètres α et N_{eff} du modèle micromagnétique sur des échantillons mono alliés et revenus à différentes températures

Sur chaque graphique de la Figure 76, l'histogramme de gauche représente les valeurs de α et de N_{eff} obtenues avant revenu et les histogrammes de droite représentent les valeurs après un revenu. La température du revenu est indiquée dans la légende.

Pour l'alliage TR31, l'augmentation de la coercitivité après un revenu à la température optimale se traduit par l'augmentation de α mais également l'augmentation de N_{eff} . Cela indique une diminution des défauts magnétiques responsables du retournement, mais aussi que les effets du champ démagnétisant sont plus élevés. L'augmentation de α peut signifier que la maille cristalline est moins déformée au voisinage des joints de grains. L'augmentation de N_{eff} signifierait que des zones génératrices de champ démagnétisant apparaissent, probablement des petites fissures, comme dans [85].

L'alliage contenant du cuivre présente les résultats les plus intéressants. Tout d'abord, comme le cuivre ne pénètre pas la phase magnétique, il est possible de comparer les valeurs obtenues à celle de TR31. On constate qu'avant le revenu les deux alliages ont sensiblement les mêmes valeurs de α et de N_{eff} . Pour un revenu à 480°C, soit au voisinage (légèrement en dessous) de la température optimale dans cet alliage (Figure 66), le comportement coercitif est quasiment le même que pour l'alliage TR31 qui a été revenu à sa température optimale. Après avoir passé la température de l'optimum, α revient à une valeur proche de celle déterminée après frittage, sur les alliages avec et sans cuivre, mais on observe

une légère diminution de N_{eff} . G. Ciutta [92] avait observé une diminution de N_{eff} en augmentant la quantité de cuivre dans l'alliage tout en conservant la même valeur de α .

Pour l'alliage contenant de l'aluminium l'augmentation de coercitivité après un revenu se traduit comme dans le cas de TR31 par une augmentation commune de α et de N_{eff} . Pour cet alliage nous pouvons en plus comparer deux revenus effectués à différentes températures. Ces deux revenus donnent les mêmes valeurs pour les paramètres α et N_{eff} .

Il est intéressant de voir que dans la majeure partie des cas l'augmentation de la coercitivité se traduit par une augmentation consécutive de α et de N_{eff} . L'augmentation de α correspond à une amélioration de la microstructure par une diminution de la quantité défauts.

Au contraire l'augmentation de N_{eff} associée à l'effet des champs démagnétisants peut avoir plusieurs origines : l'apparition de microfissures aux joints de grains (à distinguer de défauts réduisant le champ d'anisotropie local) ou encore le découplage des grains par l'apparition d'une phase non magnétique. Ces évolutions microstructurales créent des dipôles magnétiques au niveau des grains susceptibles d'augmenter la valeur de N_{eff} .

La mesure de N_{eff} et de α est donc importante pour connaître l'impact microstructural du revenu sur la coercitivité.

IV.2.4.2 Par observation de surfaces fracturées

Des échantillons de composition commerciale 50SH (Tableau 2) dont le revenu optimum se trouve au voisinage de 500°C ont été observés en surfaces fracturées selon la température de revenu. Trois échantillons ont été observés, le premier est un aimant fritté et non revenu et les autres ont été revenus à 500°C et 543°C, soit à la température optimale et à une température supérieure où l'on sait que l'amélioration de coercitivité est moindre. Les trois microstructures sont visibles sur la Figure 77.

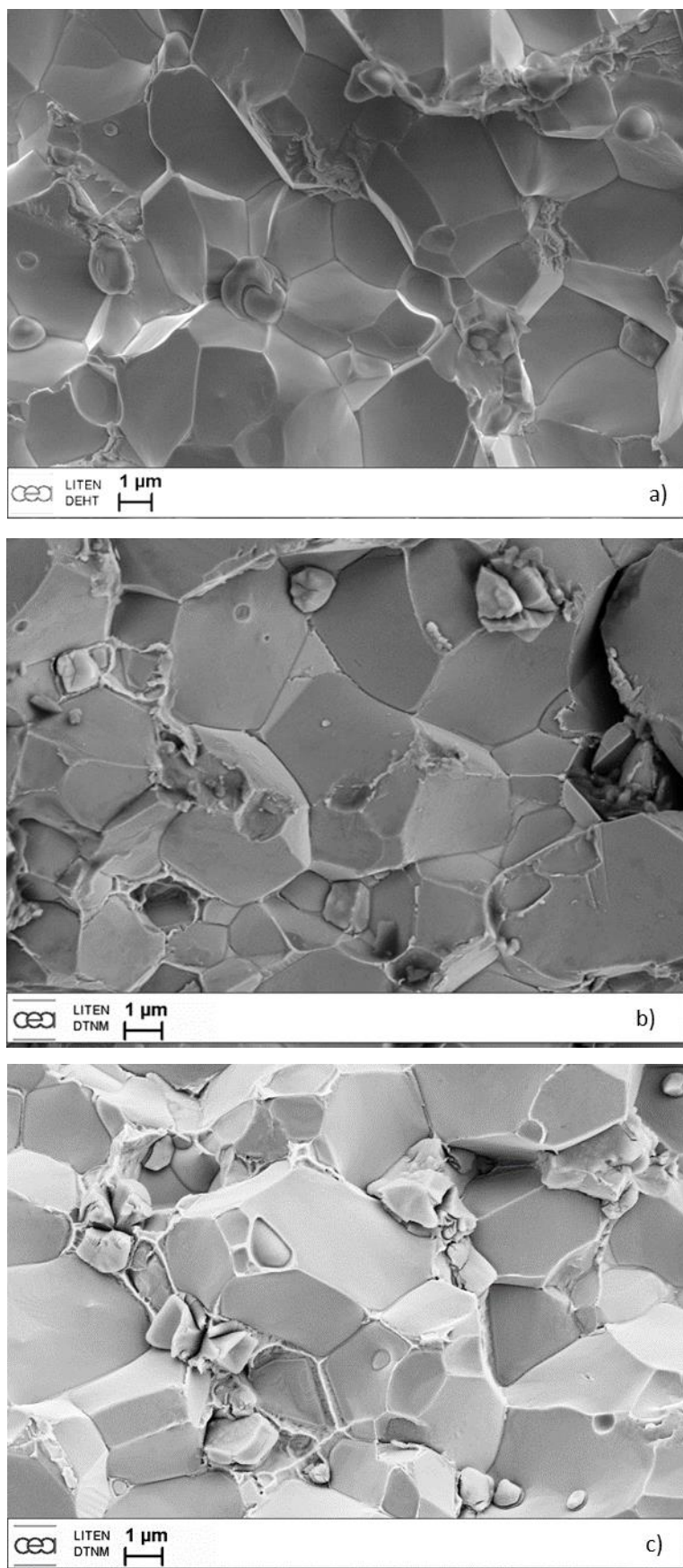


Figure 77. Images MEB en électrons secondaires de la surface fracturée d'un échantillon fritté (a), puis revenu à 500°C (b) ou 543°C (c)

A première vue il est difficile de comparer ces trois microstructures qui semblent être issues d'un même échantillon. Si on compare la phase riche en néodyme et la surface des grains, on peut voir que la surface fracturée de l'échantillon non revenu semble beaucoup plus « propre » et lisse. On remarque que la phase secondaire et les oxydes sont regroupés aux joints triples et aux joints multiples. La phase riche en Nd n'est dans ce sens pas uniformément répartie dans l'échantillon.

Sur l'échantillon revenu à 543°C (Figure 77.c)), soit au-dessus de la température optimale, on peut voir que la seconde phase riche en Nd est présente aux joints triples en plus des joints multiples (Figure 7). Enfin, pour un revenu optimal à 500°C, la seconde phase riche en Nd est présente dans les trois types de joints, le découplage est donc optimal. La différence microstructurale est plus facile à apprécier sur la figure zoomée où l'on voit les joints simples recouvert d'une seconde phase lorsque le revenu est optimal (Figure 78). Sur la Figure 78.a) on voit que la phase riche en Nd est principalement présente aux joints triples et certains joints simples présentent des marches. Sur la Figure 78.c), on voit clairement que dans le cas du revenu à une température supérieure à l'optimum, la seconde phase est concentrée aux joints triples et ne semble pas mouiller de façon idéale la phase magnétique. A ce grossissement, aucune présence de seconde phase n'est décelable au niveau des joints. Sur la Figure 78.b) la seconde phase semble plus étalée et présente aux joints triples comme aux joints simples.

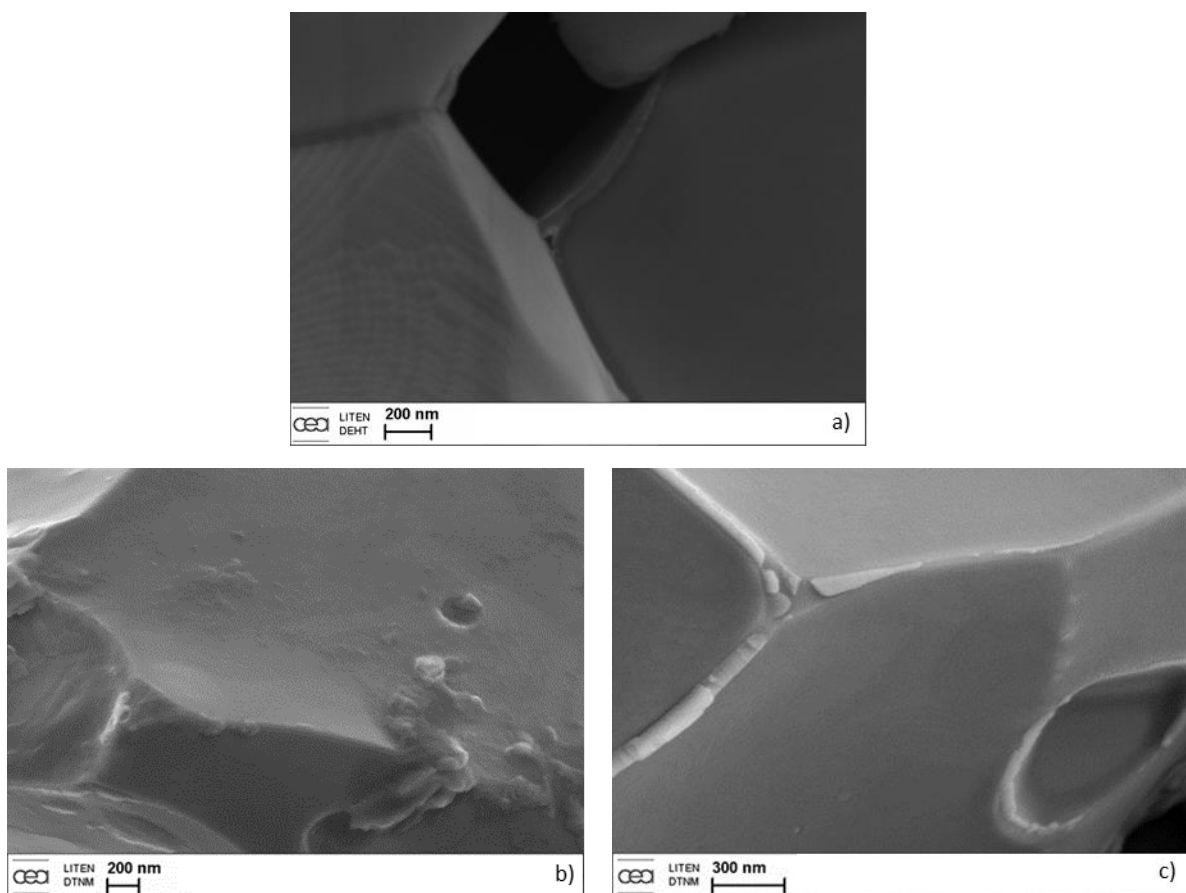


Figure 78. Zooms sur les surfaces fracturées dans aimants non revenu (a) et revenus à 500°C (b) ou 543°C (c)

Les effets du revenu sur la microstructure ont déjà été observés par Vial et al. [10] mais sur des coupes polies en 2D. Ils avaient remarqué que pour un revenu optimal la phase riche en Nd est uniformément répartie aux joints de grains alors qu'elle est discontinue pour une température supérieure. Ici nous avons accès à une dimension supplémentaire permettant de compléter la compréhension de cet effet d'évolution selon une courbe en cloche de la coercitivité avec la température de revenu. Ainsi, après le frittage, la phase riche en Nd est concentrée aux joints multiples. Après un revenu à une température optimale, la phase riche en Nd mouille tous les types d'interfaces. Si l'on augmente la température du revenu, on observe un démoillage des joints simples et la phase riche en Nd se concentre aux joints triples en plus des joints multiples.

IV.3 Discussion sur le lien entre revenu, microstructure et coercitivité

Dans cette partie, de nombreux alliages ont été réalisés avec les éléments chimiques les plus souvent présents dans les aimants NdFeB. Ce sont l'aluminium, le cuivre et le cobalt. Ces alliages ont été frittés puis revenus à différentes températures. La température de Curie, l'induction rémanente ainsi que la coercitivité et la rectangularité ont été analysées. De cette étude sont ressortis un certain nombre de points intéressants. Tout d'abord, lorsque les éléments chimiques sont ajoutés seuls à l'alliage NdFeB, les propriétés magnétiques ne sont pas autant améliorées que lorsqu'ils sont ajoutés ensemble. L'aluminium, bien que réduisant la température de Curie des aimants, est un élément d'alliage ayant un rôle d'homogénéisation des défauts à l'origine d'une diminution de la coercitivité lors de l'étape du revenu autour de 620°C où la rectangularité de la courbe de désaimantation est améliorée. Le cobalt et le cuivre, couplés à l'aluminium permettent d'obtenir les valeurs de coercitivité les plus importantes après le traitement de revenu. Cependant la rectangularité des courbes de désaimantation de ces alliages diminue quand la coercitivité augmente. Cela signifie que les évolutions microstructurales aux températures de revenu étudiées sont localisées sur un certain type de défaut. Il serait intéressant en perspective d'étudier des revenus composés de plusieurs paliers pour tirer parti des bienfaits de chaque élément d'alliage.

Le traitement de revenu a également été étudié sur des compositions mono alliées mais cette fois ci par la détermination des paramètres d'un modèle de coercitivité. Cette analyse appuie le fait que la coercitivité que l'on mesure est la contribution de plusieurs effets, dans les hypothèses du modèle (I.2.3). Deux aimants peuvent avoir la même coercitivité mais des causes de retournement de l'aimantation différentes. Ainsi, un revenu sur un aimant sans ajout ou contenant de l'aluminium aurait tendance à rendre les germes du retournement de l'aimantation plus résistants (augmentation de α) mais en contrepartie génèrerait des effets dipolaires plus importants (augmentation de N_{eff}). Dans l'alliage au cuivre, le revenu à une température supérieure à l'optimum diminuerait les champs démagnétisants locaux sans modifier les défauts où germent les domaines inverses.

Enfin les observations microstructurales ont montré la localisation ainsi que les différences de mouillage de la phase riche en néodyme selon la température de revenu. Après le frittage, celle-ci se trouve aux joints de grains multiples et triples. Lorsque le revenu est effectué à la température optimale, on la retrouve à toutes les interfaces possibles, c'est à dire aux joints multiples, triples et simples. Enfin lorsque la température du revenu est à une température supérieure à la température optimale, on ne la trouve plus qu'aux joints triples et multiples. Ainsi plus la seconde phase est présente aux différentes interfaces, et particulièrement aux joints simples, et plus la coercitivité est importante. Cela confirme le rôle important de la localisation de la seconde phase dans la coercitivité.

Le comportement de la phase riche en Nd en fonction de la température de revenu est étonnant. La meilleure répartition de la phase riche en Nd semble indiquer un meilleur mouillage sur la phase T1 au voisinage de la température optimale de recuit puis un démouillage des joints simples à plus haute température. Or une augmentation de température favorise généralement le mouillage. On peut penser que la phase qui recouvre les joints simples résulte d'une réaction entre Le Nd qui ségrège aux joints de grains [12] et les éléments d'alliages tels que Cu ou Al rejetés par la phase T1 lors du revenu pour tendre vers la composition d'équilibre. Comme l'a fait remarquer Viorel Pop lors de la soutenance, la purification de la phase T1 liée à l'expulsion des espèces en sursaturation est également un élément à prendre en compte pour expliquer l'amélioration de la coercitivité avec la température de revenu. Le produit de réaction, non mouillant, viendrait ensuite se concentrer aux joints triples et aux joints multiples dès qu'il passe à l'état liquide et que la mobilité atomique est suffisante (Figure 79). La microstructure est donc un paramètre clé qu'il faut savoir maîtriser par la compréhension du rôle de chaque élément d'alliage au cours du revenu afin d'être en mesure d'optimiser au mieux les propriétés magnétiques. Il est maintenant bien établi dans la littérature que la seconde phase, lorsqu'elle est présente aux joints simples sous forme d'un mince film continu, permet d'obtenir une bonne coercitivité. Il est également établi que cela se produit autour d'une température optimale de revenu au-delà de laquelle le film devient discontinu et entraîne une chute de coercitivité. Le mécanisme proposé de réaction intergranulaire suivie d'un démouillage à l'état liquide expliquerait cet effet d'optimum.

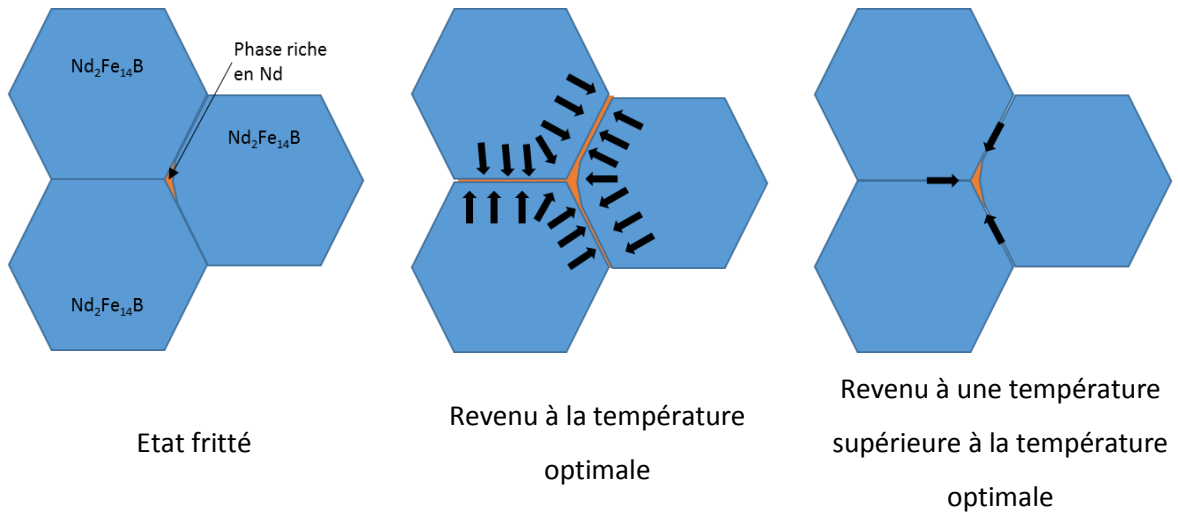


Figure 79. Illustration d'un mécanisme permettant d'expliquer la distribution de la seconde phase en fonction de la température de revenu.

Conclusion

La prise de conscience de l'épuisement des ressources fossiles a poussé l'humanité à chercher des solutions toujours plus performantes pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Dans les générateurs comme dans les moteurs électriques, les aimants NdFeB, qui ont la densité d'énergie la plus élevée du marché, sont quasi incontournables. Leur limite provient de la perte de coercitivité au-delà de 120°C. Deux voies existent actuellement pour améliorer cette propriété : la substitution d'une fraction du néodyme par du dysprosium et l'amélioration de la microstructure. Toutefois, en plus de coûter cher et d'être stratégique, le dysprosium a pour inconvénient de faire diminuer la densité d'énergie des aimants.

Ce travail avait pour but de comprendre et de maîtriser les mécanismes de frittage et d'évolution microstructurale au cours des traitements thermiques en vue d'optimiser les propriétés magnétiques des aimants NdFeB et tout particulièrement la coercitivité.

Le frittage a principalement été étudié sur une nuance commerciale 50SH contenant 31% en masse de terres rares et environ 1% en masse d'éléments d'alliages tels que l'aluminium, le cobalt et le cuivre. Le retrait au frittage a été suivi en dilatométrie et la microstructure a été observée au cours du frittage à l'aide d'essais interrompus.

La densification peut être décomposée en 3 étapes :

- (1) le réarrangement des grains suite à la formation locale d'un liquide correspondant probablement à un eutectique profond avec un élément d'alliage, tel que NdCu-Nd,
- (2) le réarrangement des grains suite à la formation du liquide eutectique principal T_1 - T_2 -Nd,
- (3) l'écoulement et la percolation du liquide dans la porosité et le mouillage partiel ou complet des joints de grains, entraînant la densification massive par les mécanismes de dissolution-précipitation et de diffusion aux joints de grains.

Pour une nuance non alliée, l'étape (1) n'est pas présente. Dans ce cas, l'étape (2) correspond à la formation du premier liquide et elle est d'autant plus marquée que la quantité de Nd, donc de phase liquide, est importante. Lorsque la quantité de liquide augmente, la percolation, le mouillage des joints de grain et la densification qui s'en suit est favorisée.

Le retrait final est entre 1,5 et 2 fois plus important dans la direction d'orientation sous champ, z , que dans la direction transverse. Ceci conduit à une évolution anisotrope du facteur de forme de l'aimant. On explique principalement cet effet par un alignement préférentiel selon la direction z à la fois des contacts entre grains et des normales aux joints de grains contenant le plan base (001) du cristal

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ces joints ayant une énergie potentiellement plus faible. La contribution du grossissement de grains anisotrope n'est pas aussi importante que ce qui est généralement évoqué dans la littérature. L'augmentation de la quantité de liquide tout comme la diminution de la vitesse de chauffe favorise le frittage à basse température, où l'anisotropie d'énergie des joints de grains est la plus grande, et augmente par conséquent l'anisotropie de retrait.

L'effet de la composition sur les propriétés magnétiques a été étudié après frittage et après revenu à différentes températures sur des nuances modèles, en variant les quantités d'éléments d'alliage. Les conditions d'élaboration ont été établies afin d'obtenir des microstructures denses, sans grossissement anormal et avec une taille moyenne de grain similaire quelle que soit la composition. La température de Curie, l'induction rémanente et surtout la coercitivité varient avec la composition.

L'ajout indépendant de cuivre et d'aluminium améliore la coercitivité après frittage. L'ajout de cobalt au contraire diminue la coercitivité du fait de la formation de la phase magnétique douce $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$. En présence d'aluminium et de cuivre, l'effet négatif du cobalt disparaît. Plus généralement, l'ajout conjoint de différents éléments d'alliage est plus efficace pour l'amélioration de la coercitivité. L'amélioration de la coercitivité ne se réduit pas simplement à un effet de volume de la phase intergranulaire mais également à un désordre lié à la présence d'une solution solide complexe qui explique le comportement non linéaire avec la composition.

Le revenu améliore généralement la coercitivité en réduisant la quantité de défauts. Cependant, dans le cas des alliages contenant conjointement du cobalt et de l'aluminium, la coercitivité peut être plus faible après revenu à basse température qu'après frittage, du fait probablement de la disparition de la phase $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ au profit de $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Co})_2$, plus stable à la température de revenu. Pour les alliages contenant du cuivre, une diminution de la coercitivité est également visible après un revenu à basse température, du fait de la formation de fissures liées aux contraintes thermiques, comme cela a été reporté dans la littérature. L'optimum de coercitivité en fonction de la température de revenu n'est observé clairement que dans le cas d'alliages ne contenant que de l'aluminium comme ajout. La présence d'un optimum de coercitivité serait due à la formation d'un film interfacial solide par réaction entre le Nd qui ségrège aux joints de grain et les espèces rejetées par la phase magnétique au cours du revenu. Ce film démouillerait ensuite les joints de grains lors du passage à l'état liquide. La rectangularité est liée aux hétérogénéités des défauts au sein de la microstructure et elle varie aussi avec la composition et la température de revenu. Seulement dans le cas d'ajout d'aluminium, la rectangularité est améliorée en même temps que la coercitivité lors du revenu.

Ce travail a permis de répondre à un certain nombre d'interrogations et ouvre d'ores et déjà des perspectives d'optimisation des propriétés des aimants. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de frittage et de l'évolution microstructurale au cours du revenu.

L'étude du frittage a été effectuée sur des nuances commerciales fortement alliées, rendant l'analyse plus complexe. Il serait intéressant de valider nos interprétations sur des nuances modèles telles que celles utilisées pour l'étude du revenu. Par ailleurs, les effets de percolation liés à la quantité de liquide mériteraient d'être confirmés par des observations microstructurales.

Une observation des angles dièdres selon l'orientation des contacts entre les particules, couplée avec de l'EBS, permettrait de quantifier la contribution de l'anisotropie d'énergie des joints de grains sur l'anisotropie de retrait au frittage.

Concernant les propriétés magnétiques, des observations fines (MET) des phases intergranulaires selon la composition permettraient d'appuyer les interprétations des effets croisés, entre l'aluminium et le cobalt notamment.

L'effet du revenu sur la rectangularité de la courbe de désaimantation et sur la coercitivité mériterait d'être approfondi. Des observations MET apporteraient des éléments sur la nature et la distribution des défauts microstructuraux à l'origine de la désaimantation avant et après revenu. Une analyse Auger sur des fractographies de la composition de surface des joints de grain simples permettrait de valider notre interprétation de l'optimum de coercitivité lié à une réaction intergranulaire suivie d'un démouillage. Des essais avec différents temps de revenu pourraient être menés pour tester la stabilité du film intergranulaire. Par ailleurs, une optimisation du cycle temps-température du revenu devrait être effectuée pour tirer le meilleur parti du caractère métastable du film et obtenir ainsi la coercitivité la plus élevée.

Références

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, p. 2083, 1984.
- [2] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, "High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 1, pp. 148–149, Jan. 1984.
- [3] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 821–842, Feb. 2011.
- [4] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "Interpretation of high coercivity in ferromagnetic materials," *Nature*, vol. 160, no. 4071, pp. 650–651, 1947.
- [5] W. F. Brown Jr., "Virtues and Weaknesses of the Domain Concept," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 15–19, Jan. 1945.
- [6] H. Kronmüller, K.-D. Durst, and M. Sagawa, "Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 74, no. 3, pp. 291–302, Oct. 1988.
- [7] D. Givord, M. Rossignol, and V. M. T. S. Barthém, "The physics of coercivity," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 258–259, pp. 1–5, Mar. 2003.
- [8] S. Bance, H. Oezelt, T. Schrefl, G. Ciuta, N. M. Dempsey, D. Givord, M. Winklhofer, G. Hrkac, G. Zimanyi, O. Gutfleisch, T. G. Woodcock, T. Shoji, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe, "Influence of defect thickness on the angular dependence of coercivity in rare-earth permanent magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 18, p. 182408, May 2014.
- [9] W. Rodewald, "Rare-earth Transition-metal Magnets," *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, vol. 4. 2007.
- [10] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, and K. T. Park, "Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242, pp. 1329–1334, 2002.
- [11] J. F. Herbst, "R2-F14-B materials: Intrinsic properties and technological aspects," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 63, no. 4, p. 819, 1991.
- [12] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, and K. Hono, "Grain boundary and interface chemistry of an Nd-Fe-B-based sintered magnet," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 3, pp. 819–830, février 2012.
- [13] W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, "Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 5, pp. 1337–1346, Mar. 2009.
- [14] B. B. Straumal, O. Kogtenkova, and P. Zięba, "Wetting transition of grain-boundary triple junctions," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 5, pp. 925–933, Mar. 2008.
- [15] B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, G. Schütz, A. B. Straumal, and B. Baretzky, "Observation of Pseudopartial Grain Boundary Wetting in the NdFeB-Based Alloy," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 25, no. 8, pp. 3303–3309, Aug. 2016.
- [16] B. B. Straumal, Y. O. Kucheev, I. L. Yatskovskaya, I. V. Mogilnikova, G. Schütz, A. N. Nekrasov, and B. Baretzky, "Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 24, pp. 8352–8359, Jun. 2012.
- [17] W. Mo, L. Zhang, Q. Liu, A. Shan, J. Wu, and M. Komuro, "Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd-Fe-B sintered magnet," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 179–182, Jul. 2008.
- [18] T. Fukagawa and S. Hirosawa, "Influence of Nd/Nd₂Fe₁₄B interface microstructure on the coercivity of surface Nd₂Fe₁₄B grains in Nd-sputtered Nd-Fe-B sintered magnets," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 183–186, Jul. 2008.
- [19] G. Hrkac, T. G. Woodcock, K. T. Butler, L. Saharan, M. T. Bryan, T. Schrefl, and O. Gutfleisch, "Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd-Fe-B grain ensembles," *Scr. Mater.*, vol. 70, pp. 35–38, Jan. 2014.

- [20] G. Hrkac, T. G. Woodcock, C. Freeman, A. Goncharov, J. Dean, T. Schrefl, and O. Gutfleisch, "The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of Nd₂Fe₁₄B magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 23, p. 232511, Dec. 2010.
- [21] Q. Liu, F. Xu, J. Wang, X. Dong, L. Zhang, and J. Yang, "An investigation of the microstructure in the grain boundary region of Nd-Fe-B sintered magnet during post-sintering annealing," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 9, pp. 687–690, May 2013.
- [22] T. Hattori, N. Fukamachi, R. Goto, N. Tezuka, and S. Sugimoto, "Microstructural Evaluation of Nd-Fe-B Strip Cast Alloys," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 3, p. 479, 2009.
- [23] P. J. McGuinness and I. R. Harris, "The use of hydrogen in the production and characterization of NdFeB magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 5308–5310, Nov. 1988.
- [24] A. J. Williams, P. J. McGuinness, and I. R. Harris, "Mass spectrometer hydrogen desorption studies on some hydrided.pdf," *J. -Common Met.*, vol. 171, pp. 149–155, 1991.
- [25] D. Book and I. R. Harris, "Hydrogen absorption/desorption and HDDR studies on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}," *J. Alloys Compd.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 187–192, 1995.
- [26] T. Hattori, H. Ishihara, S. Sugimoto, R. Goto, N. Tezuka, Y. Une, and M. Sagawa, "Microstructural evaluation of Nd-Fe-B jet-milled powders," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 10, p. 2347, 2009.
- [27] J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, and Y. Hirose, "Microstructural analysis of strip cast Nd-Fe-B alloys for high (BH)_{max} magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, pp. 6396–6398, Jun. 1998.
- [28] G. Yan, P. J. McGuinness, J. P. G. Farr, and I. R. Harris, "Environmental degradation of NdFeB magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 188–192, Jun. 2009.
- [29] R. M. German, *Liquid Phase Sintering*. Springer, 1985.
- [30] V. N. Eremenko, Y. V. Naidich, and I. A. Lavrinenko, "Liquid-phase sintering / [by] V. N. Eremenko, Yu. V. Naidich, and I. A. Lavrinenko. Translated from Russian. - Version details," 1970.
- [31] R. B. Heady and J. W. Cahn, "An analysis of the capillary forces in liquid-phase sintering of spherical particles," *Metall. Trans.*, vol. 1, no. 1, pp. 185–189, 1970.
- [32] W. J. Huppmann and H. Riegger, "Modelling of rearrangement processes in liquid phase sintering," *Acta Metall.*, vol. 23, no. 8, pp. 965–971, Aug. 1975.
- [33] S.-M. Lee, J.-M. Chaix, C. L. Martin, C. H. Allibert, and S.-J. L. Kang, "Computer simulation of particle rearrangement in the presence of liquid," *Met. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 197–203.
- [34] W. D. Kingery, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 3, pp. 301–306, Mar. 1959.
- [35] H. Park, S. Cho, and D. N. Yoon, "PORE FILLING PROCESS IN LIQUID PHASE SINTERING.," *Metall. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 15 A, no. 6, pp. 1075–1080, 1983.
- [36] H.-H. Park, S.-J. L. Kang, and D. N. Yoon, "An analysis of the surface menisci in a mixture of liquid and deformable grains," *Metall. Trans. A*, vol. 17, no. 2, pp. 325–330.
- [37] G. H. Gessinger, H. F. Fischmeister, and H. L. Lukas, "A model for second-stage liquid-phase sintering with a partially wetting liquid," *Acta Metall.*, vol. 21, no. 5, pp. 715–724, May 1973.
- [38] F. Delannay and J.-M. Missiaen, "Assessment of solid state and liquid phase sintering models by comparison of isothermal densification kinetics in W and W-Cu systems," *Acta Mater.*, vol. 106, pp. 22–31, Mar. 2016.
- [39] W. Beere, "A unifying theory of the stability of penetrating liquid phases and sintering pores," *Acta Metall.*, vol. 23, no. 1, pp. 131–138, Jan. 1975.
- [40] F. Delannay, "The role of dihedral angle on the control of skeleton coordination and pore closure in aggregates driven by capillary forces," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 12, pp. 928–933, Jun. 2010.
- [41] S. Tanaka, Y. Kuwano, and K. Uematsu, "Packing Structure of Particles in a Green Compact and Its Influence on Sintering Deformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3717–3719, Nov. 2007.
- [42] G. Besendörfer and A. Roosen, "Particle Shape and Size Effects on Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Ceramic Layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 8, pp. 2514–2520, Aug. 2008.
- [43] S. Krug, J. R. G. Evans, and J. H. H. ter Maat, "Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 2, pp. 173–181, Feb. 2002.

- [44] K. Uematsu, S. Ohsaka, N. Shinohara, and M. Okumiya, "Grain-Oriented Microstructure of Alumina Ceramics Made through the Injection Molding Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 5, pp. 1313–1315, May 1997.
- [45] T. Takahashi, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, "Anisotropic sintering behavior of grain-oriented strontium barium niobate ceramics," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 121, no. 1413, pp. 411–415, 2013.
- [46] A. Shui, L. Zeng, and K. Uematsu, "Relationship between sintering shrinkage anisotropy and particle orientation for alumina powder compacts," *Scr. Mater.*, vol. 55, no. 9, pp. 831–834, Nov. 2006.
- [47] W. R. Cannon and P. M. Raj, "Evolution of Sintering Anisotropy Using a 2D Finite Difference Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 7, pp. 1391–1395, Jul. 2009.
- [48] P. M. Raj and W. R. Cannon, "Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Alumina: Role of Processing Parameters and Particle Shape," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 2619–2625, 1999.
- [49] A. Zavaliangos, J. M. Missiaen, and D. Bouvard, "Anisotropy in shrinkage during sintering," *Sci. Sinter.*, vol. 38, no. 1, pp. 13–25, 2006.
- [50] Y. Sakka, T. S. Suzuki, and T. Uchikoshi, "Fabrication and some properties of textured alumina-related compounds by colloidal processing in high-magnetic field and sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 5, pp. 935–942, Jan. 2008.
- [51] A. Shui, Z. Kato, S. Tanaka, N. Uchida, and K. Uematsu, "Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 3, pp. 311–316, Mar. 2002.
- [52] B. Hallemans, P. Wollants, and J. R. Roos, "Thermodynamic assessment of the Fe-Nd-B phase diagram," *J. Phase Equilibria*, vol. 16, no. 2, pp. 137–149, 1995.
- [53] B. E. Davies, R. S. Mottram, and I. R. Harris, "Recent developments in the sintering of NdFeB," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 1–3, pp. 272–281, Jan. 2001.
- [54] I. R. Harris, C. Noble, and T. Bailey, "The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy," *J. Common Met.*, vol. 106, no. 1, pp. L1–L4, 1985.
- [55] A. G. Popov, E. G. Gerasimov, D. Y. Vasilenko, V. A. Bykov, and K. Y. Shunyaev, "Effect of Powder Filling Density on Properties of Sintered Nd-Fe-B Magnets Prepared without Powder Pressing," presented at the REPM'12 - 22nd International Workshop on Rare-Earth Permanent Magnets and their Applications, 2012.
- [56] P. J. McGuinness, A. J. Williams, I. R. Harris, E. Rozendaal, and J. Ormerod, "Sintering behaviour of NdFeB magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 25, no. 5, pp. 3773–3775, Sep. 1989.
- [57] J. S. Abell and I. R. Harris, "Modification of the microstructure of Nd₁₅Fe₇₇B₈ alloy by controlled solidification," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 24, no. 2, pp. 1620–1622, Mar. 1988.
- [58] G. Lesoult, *Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures*. PPUR Presses polytechniques, 2010.
- [59] P. M. Raj, A. Odulena, and W. R. Cannon, "Anisotropic shrinkage during sintering of particle-oriented systems—numerical simulation and experimental studies," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 10, pp. 2559–2570, Jun. 2002.
- [60] C. Genevois, J.-M. Missiaen, F. Robaut, F. Grillon, and C. P. Carry, "Development of a morphological texture in relation with the crystallographic texture during sintering of strontium hexaferrites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 5, pp. 719–728, Feb. 2005.
- [61] M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, "Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 785–800, Jun. 1987.
- [62] M. T. Thompson, "Practical Issues in the Use of NdFeB Permanent Magnets in Maglev, Motors, Bearings, and Eddy Current Brakes," *Proc. IEEE*, vol. 97, no. 11, pp. 1758–1767, Nov. 2009.
- [63] S. Sugimoto, "Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 6, p. 64001, 2011.
- [64] A. K. Pathak, M. Khan, K. A. Gschneidner, R. W. McCallum, L. Zhou, K. Sun, K. W. Dennis, C. Zhou, F. E. Pinkerton, M. J. Kramer, and V. K. Pecharsky, "Cerium: An Unlikely Replacement of Dysprosium in High Performance Nd-Fe-B Permanent Magnets," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 16, pp. 2663–2667, Apr. 2015.

- [65] "Report on critical raw materials for the EU," Mai 2014.
- [66] T.-H. Kim, S.-R. Lee, S. Namkung, and T.-S. Jang, "A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd-Fe-B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing," *J. Alloys Compd.*, vol. 537, pp. 261–268, Oct. 2012.
- [67] T.-H. Kim, S.-R. Lee, D.-H. Kim, S. Nam-Kung, and T.-S. Jang, "Microstructural evolution of triple junction and grain boundary phases of a Nd-Fe-B sintered magnet by post-sintering annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07A703, Mar. 2011.
- [68] W. F. Li, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, and K. Hono, "Distribution of Dy in high-coercivity (Nd,Dy)-Fe-B sintered magnet," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 8, pp. 3061–3069, mai 2011.
- [69] M. Soderžnik, K. Ž. Rožman, S. Kobe, and P. McGuiness, "The grain-boundary diffusion process in Nd-Fe-B sintered magnets based on the electrophoretic deposition of DyF₃," *Intermetallics*, vol. 23, pp. 158–162, Apr. 2012.
- [70] H. Okamoto, "Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al-Mg, Bi-Sr, Ce-Cu, Co-Nd, Cu-Nd, Dy-Pb, Fe-Nb, Nd-Pb, Pb-Pr, Pb-Tb, Pd-Sb, and Si-W," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 36, no. 2, pp. 183–195, Apr. 2015.
- [71] W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Sagawa, "The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 8, pp. 1100–1105, Apr. 2009.
- [72] S. Nishio, S. Sugimoto, R. Goto, M. Matsuura, and N. Tezuka, "Effect of Cu Addition on the Phase Equilibria in Nd-Fe-B Sintered Magnets," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 4, p. 723, 2009.
- [73] S. Nishio, R. Goto, M. Matsuura, N. Tezuka, and S. Sugimoto, "Wettability between Nd₂Fe₁₄B and Nd-Rich Phase in Nd-Fe-B Alloy System," *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, vol. 72, no. 12, pp. 1010–1014, 2008.
- [74] A. S. Kim and F. E. Camp, "Effect of minor grain boundary additives on the magnetic properties of NdFeB magnets," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 31, no. 6, pp. 3620–3622, 1995.
- [75] T.-H. Kim, S.-R. Lee, M.-W. Lee, T.-S. Jang, J. W. Kim, Y. D. Kim, and H.-J. Kim, "Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd-Fe-B sintered magnet," *Acta Mater.*, vol. 66, pp. 12–21, Mar. 2014.
- [76] X. B. Liu and Z. Altounian, "The Role of Cu in Sintered Nd-Fe-B Magnets: ab initio Study," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, no. 11, pp. 3144–3146, 2012.
- [77] O. M. Ragg and I. R. Harris, "A study of the effects of the addition of various amounts of Cu to sintered Nd₂Fe₁₄B magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 256, no. 1, pp. 252–257, Jul. 1997.
- [78] R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, "The effects of blending additions of copper and cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 234, no. 1, pp. 80–89, Aug. 2001.
- [79] K. G. Knoch, G. Schneider, J. Fidler, E. T. Henig, and H. Kronmuller, "Al-doped Nd-Fe-B permanent magnets: wetting and microstructural investigations," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 25, no. 5, pp. 3426–3428, 1989.
- [80] R. S. Mottram, B. E. Davies, M. G. Taylor, and I. R. Harris, "Effect of blending additions on the sintering behaviour of NdFeB-type magnets.," presented at the Sixteenth International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Japon, 2000.
- [81] R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, "Blending additions of aluminium and cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 222, no. 3, pp. 305–313, Dec. 2000.
- [82] R. S. Mottram, A. J. Williams, and I. R. Harris, "Blending additions of cobalt to Nd₁₆Fe₇₆B₈ milled powder to produce sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 217, no. 1–3, pp. 27–34, Jul. 2000.
- [83] T. G. Woodcock, J. Wright, N. Scheerbaum, J. Liu, and O. Gutfleisch, "The texture of Nd oxide grains in Nd-Fe-B sintered magnets studied by synchrotron radiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 26103, Jul. 2011.
- [84] J. M. D. Coey, *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. Clarendon Press, 1996.

- [85] T. Akiya, T. T. Sasaki, T. Ohkubo, Y. Une, M. Sagawa, H. Kato, and K. Hono, "The origin of the coercivity reduction of Nd–Fe–B sintered magnet annealed below an optimal temperature," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 342, pp. 4–10, Sep. 2013.
- [86] T. G. Woodcock and O. Gutfleisch, "Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 3, pp. 1026–1036, Feb. 2011.
- [87] N. C. Liu and A. S. Kim, "Abnormal grain growth in sintered Nd-Fe-B magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 9, pp. 4629–4631, May 1990.
- [88] Y. Kaneko, K. Tokuhara, and N. Ishigaki, "Research on high performance Nd–Fe–B sintered magnets," *Vacuum*, vol. 47, no. 6, pp. 907–910, 1996.
- [89] S. Guo, Q. Y. Zhou, R. J. Chen, D. Lee, and A. R. Yan, "Microstructure and magnetic properties of sintered Nd–Fe–B magnets with high hydrogen content," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 07A734, Apr. 2011.
- [90] G. Richard, "Etude du grossissement anormal dans les aimants permanents Nd-Fe-B," INP Grenoble, Grenoble, D.E.A. de Science et Génie des Matériaux, Sep. 1996.
- [91] V. P. Menushenkov and A. G. Savchenko, "Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 258–259, pp. 558–560, Mar. 2003.
- [92] G. Ciuta, "Une étude expérimentale de la coercitivité des aimants NdFeB," Thèse, Université de Grenoble, 2013.

ANNEXE A : Reconstruction de l'orientation des joints de grains en 3D à partir d'une distribution en 2D de coupe de joints de grains

La mesure de l'orientation des joints de grain a été effectuée par analyse d'images issues d'un microscope optique sur plusieurs milliers de grains.

Reconstruction de la distribution de l'orientation des joints de grain en 3D

Imaginons la section en deux dimensions (2D) d'un joint de grain dans un plan vertical contenant l'axe d'anisotropie Z. Soit dL un morceau élémentaire de ce joint de grain dans le plan de coupe, dont la normale fait un angle compris entre θ et $\theta+d\theta$ par rapport à Z. La normale du joint de grain lui correspondant en trois dimensions (3D) décrit une bande circulaire dépendant de l'angle ϕ entre la normale 2D et la normale 3D (Figure A1). Pour une valeur donnée de ϕ , notons $\omega(\theta, \phi)$ l'angle entre la normale en 3D et l'axe Z et $S(\omega)$ l'aire surfacique des joints de grains dont la normale fait un angle ω par rapport à l'axe Z, par unité d'angle solide. Cet angle peut être relié à θ et ϕ par de simples considérations géométriques (équation (1)).

$$\omega(\theta, \phi) = \arccos(\cos\theta \cos\phi) \quad (1)$$

L'angle solide $d\Omega(\theta, \phi)$ pour ϕ situé entre ϕ et $\phi+d\phi$ et pour θ situé entre θ et $\theta+d\theta$ vaut :

$$d\Omega(\theta, \phi) = d\theta \cos\phi \, d\phi \quad (2)$$

L'aire surfacique des joints de grain dans l'angle solide $d\Omega$ est:

$$dS(\theta, \phi) = S(\omega(\theta, \phi)) \cos\phi \, d\theta d\phi \quad (3)$$

Soit un élément de surface dS dont la normale en 3D fait un angle ω par rapport à Z. Soit dL l'élément de longueur intersecté par le plan de coupe et dh l'élément de longueur dans l'autre direction tel que $dS = dL dh$. La quantité de tels éléments de surface dans l'angle solide est :

$$dN(\theta, \phi) = \frac{S(\omega(\theta, \phi)) \cos \phi d\theta d\phi}{dL dh} \quad (4)$$

La probabilité pour que dS soit intersecté par le plan de coupe est :

$$dP(\phi) = \frac{dh \cos \phi}{h} \quad (5)$$

Où h est la longueur totale de l'échantillon.

La longueur totale de joint de grains intersectés dont la normale fait un angle compris entre θ et $\theta+d\theta$ par rapport à Z est donnée par :

$$L(\theta)d\theta = 2 \int_0^{\pi/2} dN(\theta, \phi) dP(\theta, \phi) dL \quad (6)$$

Où le facteur 2 rend compte de la symétrie de la bande. Enfin:

$$L(\theta)d\theta = 2 \int_0^{\pi/2} S(\omega(\theta, \phi)) \cos^2 \phi d\theta d\phi \quad (7)$$

La longueur spécifique de joint de grain dans le plan de section est ensuite déduite:

$$L_A(\theta) = \frac{2}{V} \int_0^{\pi/2} S(\omega(\theta, \phi)) \cos^2 \phi d\phi \quad (8)$$

Il n'y a pas de solution générale au problème de reconstruction de la distribution de l'orientation en 3D $S_V(\omega)$ à partir d'une mesure de distribution en 2D $L_A(\theta)$. Dans cette étude sur les aimants NdFeB, nous supposons que la distribution 3D est axisymétrique et qu'elle peut être modélisée par l'équation de March-Dollase :

$$S_V(\omega) = \frac{2}{\pi} \left(r^2 \cos^2 \omega + \frac{1}{r} \sin^2 \omega \right)^{-3/2} \times S_v \quad (9)$$

Où r est un facteur qui permet de moduler l'intensité de la texture ($r \rightarrow 0$ pour des joints de grains parfaitement alignés; $r \rightarrow 1$ pour une distribution isotrope). Ainsi la distribution angulaire en 3D peut être reconstruite à partir de la distribution en ajustant le paramètre r pour fitter avec l'équation (8).

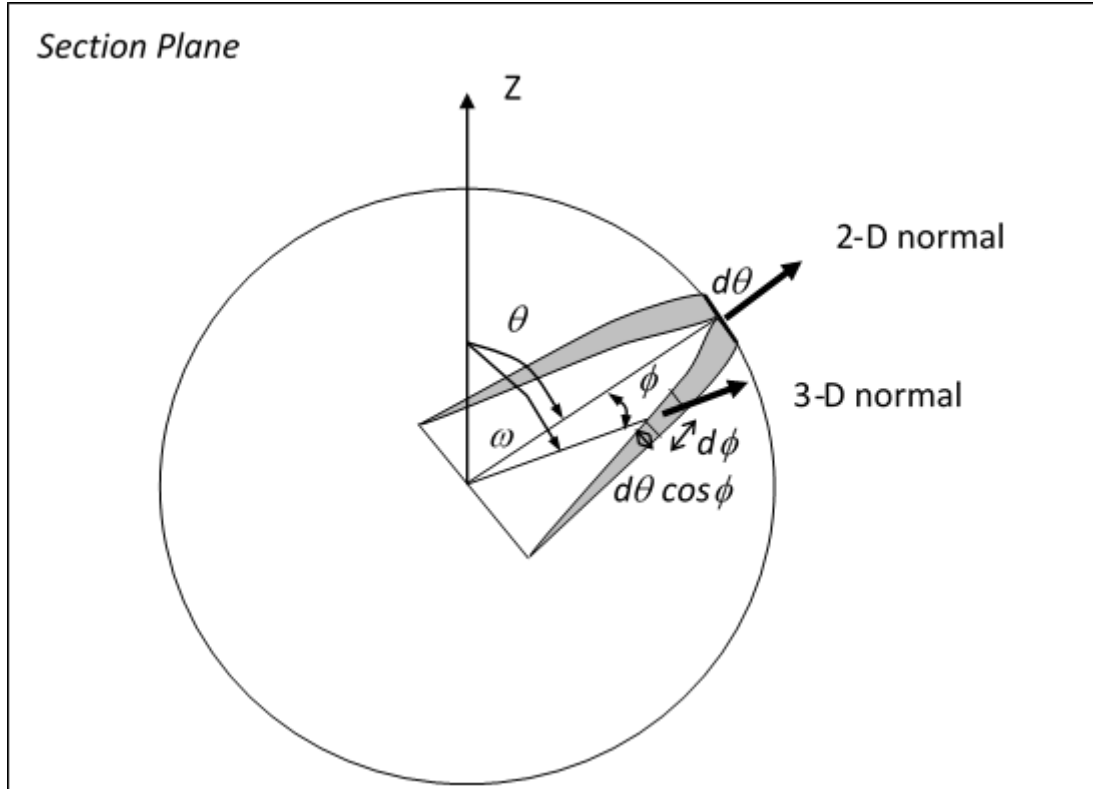


Figure A1. Positions relatives des normales 2D et 3D des joints de grains

ANNEXE B : Effet d'une anisotropie de contacts sur le retrait au cours du frittage

Préliminaire

L'objectif est d'étudier à l'aide d'un modèle si l'anisotropie d'orientation des contacts entre grains peut expliquer l'anisotropie de retrait observée sur les matériaux à grains orientés sous champ magnétique, tels que NdFeB. Le modèle doit rendre compte des observations expérimentales suivantes, dans l'ordre d'importance :

- Le retrait dans la direction d'orientation de la poudre est significativement plus grand (2 à 3 fois) que dans la direction perpendiculaire, tandis que le retrait moyen est identique à celui d'un échantillon obtenu à partir de la même poudre non orientée, compactée sous la même pression.
- L'anisotropie de retrait diminue au cours du frittage
- L'anisotropie de retrait diminue quand on augmente la vitesse de chauffe

Hypothèses

On suppose que l'anisotropie est due à la présence de chaînes de particules en contact alignées préférentiellement selon une direction, comme observé sur les poudres placées sous champ magnétique. On fait les hypothèses suivantes :

- Les particules initiales sont plus ou moins isotropes, de sorte que le retrait local au niveau de chaque contact ne dépend pas en première approximation de l'orientation des contacts.
- Le nombre de contact total, ou le nombre de contact moyen par grain, est fixé par l'équilibre mécanique de l'empilement. Il ne dépend que de la pression de compaction (ou de la densité initiale). Il est le même initialement pour l'échantillon orienté et pour l'échantillon non orienté.

On raisonnera dans la suite sur le retrait mais on pourrait faire le même raisonnement pour la vitesse de retrait.

Effet de l'anisotropie de contacts sur le retrait de l'échantillon orienté et non orienté

On repèrera les orientations en coordonnées sphériques par rapport à l'axe z d'alignement préférentiel des contacts. θ représente l'angle de la normale aux contacts par rapport à l'axe z , et φ l'angle dans le

plan azimutal. L'angle solide élémentaire est $\sin\theta d\theta d\varphi$ (voir Figure). Notons $s_v(\theta)$ la surface spécifique de contact (surface de joints de grains par unité de volume) dont la normale est orientée selon la direction θ , par unité d'angle solide. L'indentation (distance de rapprochement des centres de particules) au niveau de chaque contact à un instant donné est supposée égale à h , quelle que soit l'orientation du contact. Pour les contacts orientés dans la direction θ , l'indentation projetée dans la direction z est $h \cos \theta$. Par ailleurs la stéréologie nous dit que le nombre de ces contacts par unité de longueur dans la direction z est égale à leur surface projetée par unité de volume sur un plan perpendiculaire à z , soit $s_v(\theta) \cos\theta \times \sin\theta d\theta d\varphi$ dans l'angle solide élémentaire. La contribution de ces contacts au retrait dans la direction z est donc égale à $s_v(\theta) \times h \cos^2 \theta \times \sin \theta d\theta d\varphi$ dans l'angle solide élémentaire. Le retrait ε_z dans la direction z s'obtient alors en sommant sur toutes les orientations θ et φ :

$$\varepsilon_z = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_z = \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\int_0^{\pi/2} s_v(\theta) h \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) = 2\pi h \int_0^{\pi/2} s_v(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (1)$$

De même dans la direction azimutale, pour les contacts orientés selon la direction (θ, φ) , l'indentation projetée est $h \sin\theta \cos\varphi$ et la surface projetée par unité de volume sur un plan perpendiculaire est $s_v(\theta) \sin\theta \cos\varphi$ par unité d'angle solide. La contribution au retrait des contacts orientés selon la direction (θ, φ) est donc égale à $s_v(\theta) \times h \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \times \sin \theta d\theta d\varphi$ dans l'angle solide élémentaire et le retrait $\varepsilon_\perp$ s'exprime :

$$\varepsilon_\perp = \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_\perp = \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \left(\int_0^{\pi/2} s_v(\theta) h \sin^2 \theta \sin \theta d\theta \right) = \pi h \int_0^{\pi/2} s_v(\theta) \sin^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (2)$$

Dans la mesure où il y a un alignement préférentiel des contacts selon la direction z , la surface spécifique de contact est plus importante pour les directions θ proche de 0 et comme le terme en $\cos^2 \theta$ pèse alors plus que le terme en $\sin^2 \theta$, le retrait selon z est plus important que celui dans la direction perpendiculaire à z .

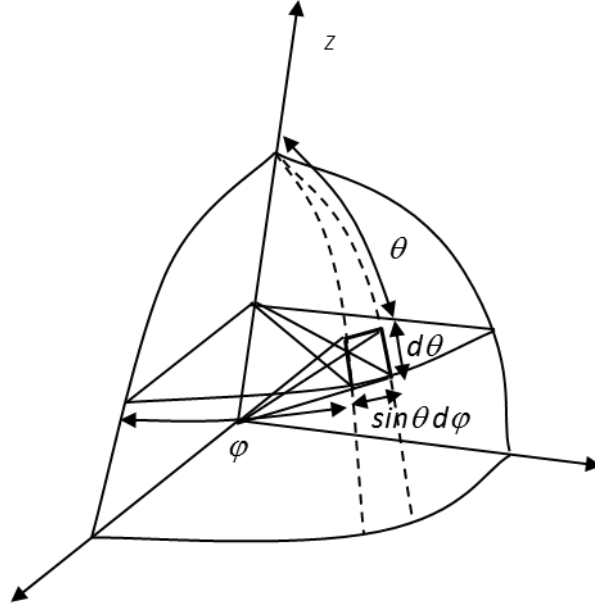


Figure B1. Définition de l'angle solide infinitésimal

Pour aller plus loin, il faut faire une hypothèse sur la distribution d'orientation des contacts. Considérons d'abord une répartition isotrope. S_V étant la surface totale de contact par unité de volume, la surface par unité d'angle solide s'écrit :

$$s_V(\theta) = S_V / 2\pi \Rightarrow \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\int_0^{\pi/2} s_V(\theta) \sin\theta d\theta \right) = S_V \quad (3)$$

Calculons le retrait dans les directions parallèles et perpendiculaires à z en reportant cette expression dans (1) et (2).

$$\varepsilon_z = h S_V \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin\theta d\theta = h S_V \int_0^1 u^2 du = \frac{1}{3} h S_V \quad (4)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{1}{2} h S_V \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{2} h S_V \int_0^1 (1-u^2) du = \frac{1}{3} h S_V \quad (5)$$

Le retrait ne dépend pas de la direction. A noter que le retrait volumique ε_V s'exprime :

$$\varepsilon_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \varepsilon_z + 2\varepsilon_{\perp} = h S_V \quad (6)$$

C'est bien le volume transféré vers les pores par unité de volume, puisque le volume de solide est conservé :

$$\varepsilon_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dV_p}{dt}$$

ANNEXE C : Simulation par éléments discrets de l'anisotropie de retrait en relation avec l'anisotropie d'orientation des joints de grains

Des simulations de frittage en phase solide ont été réalisées par éléments discrets en collaboration avec C. Martin du laboratoire SIMAP, sur une microstructure anisotrope par l'orientation des contacts. Le mécanisme de frittage importe peu dès lors qu'on s'intéresse uniquement à l'anisotropie de retrait et qu'on suppose que tous les contacts se comportent de la même manière.

La Figure C1 représente la distribution des angles de contact pour un empilement de densité relative de 55% dans lequel on a introduit des chainettes orientées. Cette densité relative correspond à la densité relative dans les comprimés prêts à être frittés. A droite de la distribution sont représentés deux grains en contact et l'angle de contact.

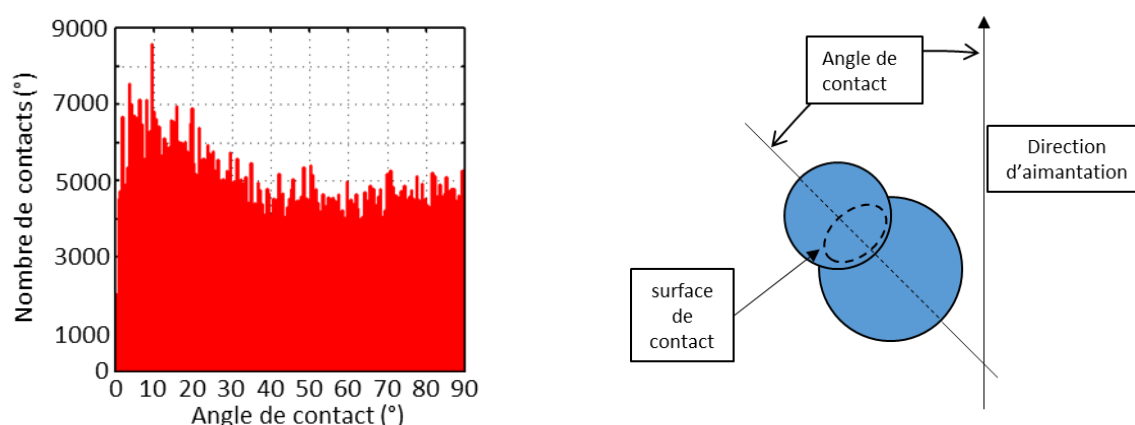


Figure C1. Distribution en nombre de contact en fonction de l'angle de contact pour un comprimé de densité relative de 55% (gauche) et illustration de l'angle de contact entre deux grains (droite)

La microstructure générée est donc bien anisotrope avec un nombre plus important de contacts dont l'angle de contact est compris entre 0 et 40° proche de la direction d'orientation.

La Figure C2 représente la distribution des angles de contact après frittage pour une densité relative de 75%, ce qui est proche de la densité relative de l'échantillon interrompu à 975°C. On peut voir qu'entre 55% et 75% de densité relative la distribution des angles de contact n'a pas changé. Ce résultat est conforme à nos résultats expérimentaux où la distribution d'orientation des contacts ne varie pas entre 55 et 75% de densité relative (Figure 58).

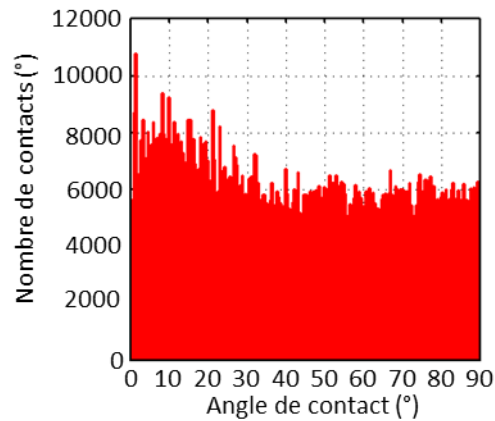


Figure C2. Distribution en nombre de contact en fonction de l'angle de contact pour un comprimé de densité relative de 75%

Contrairement au calcul analytique de l'anisotropie de vitesse de retrait, ici la distribution du nombre de contact est déjà la distribution réelle en 3D. Donc un simple fit avec la fonction de March-Dollase suffit pour calculer analytiquement le rapport des vitesses de retrait. Ici le paramètre r vaut 0,93 ce qui représente une faible anisotropie.

Le calcul analytique du rapport des vitesses issu de la distribution des orientations de contact de la Figure C2 vaut 1,14. La valeur calculée directement à partir de la simulation DEM est compris entre 1,1 et 1,2 (Figure C3). Ces valeurs sont très proches, ce qui montre que le modèle analytique est réaliste pour décrire l'anisotropie de retrait liée à une anisotropie d'orientation des contacts.

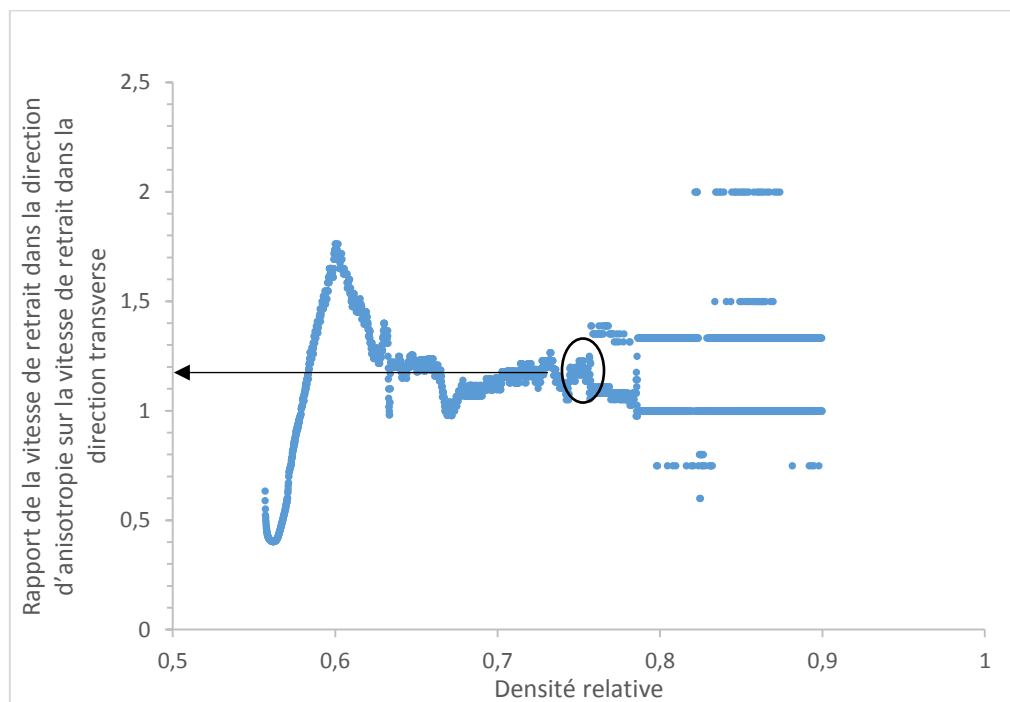


Figure C3. Rapport de la vitesse de retrait dans la direction d'anisotropie sur la vitesse de retrait dans la direction transverse obtenu sur la simulation par éléments discrets.

Cette simulation par éléments discrets a montré dans un premier temps qu'il était possible d'obtenir un retrait anisotrope au frittage dans un arrangement favorisant les contacts alignés dans une direction et ce, même avec des grains sphériques. La comparaison de la simulation avec le modèle analytique a donné des résultats d'anisotropie de vitesse similaires, validant ainsi le modèle analytique dans la mesure où le rapport des vitesses est stabilisé. Par ailleurs, une similitude existe dans l'évolution faible de la distribution d'orientation des contacts au cours du retrait.

ANNEXE D : Calculs des fractions massiques des phases T1, T2 et liquide en fonction de la température sur des alliages TR30, TR31 et TR32 à l'aide du logiciel Gemini

Les compositions des nuances TR30, TR31 et TR32 sont indiquées dans le tableau suivant :

	Nd (w%)	Fe (w%)	B (w%)
TR30	30	69	1
TR31	31	68	1
TR32	32	67	1

Tableau D1. Composition des nuances étudiées

Les calculs thermodynamiques d'équilibres des phases sont effectués à partir des données optimisées par Hallemans et al [1D] et à l'aide du logiciel de calculs GEMINI2 de THERMODATA [2D].

Les calculs permettent de déterminer l'évolution en température de la proportion des différentes phases en équilibre, en fonction des compositions des nuances TR30, TR31 et TR32 (Figures D1 et D2).

T1 est la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et T2 est la phase $\text{Nd}_{1,11}\text{Fe}_4\text{B}_4$.

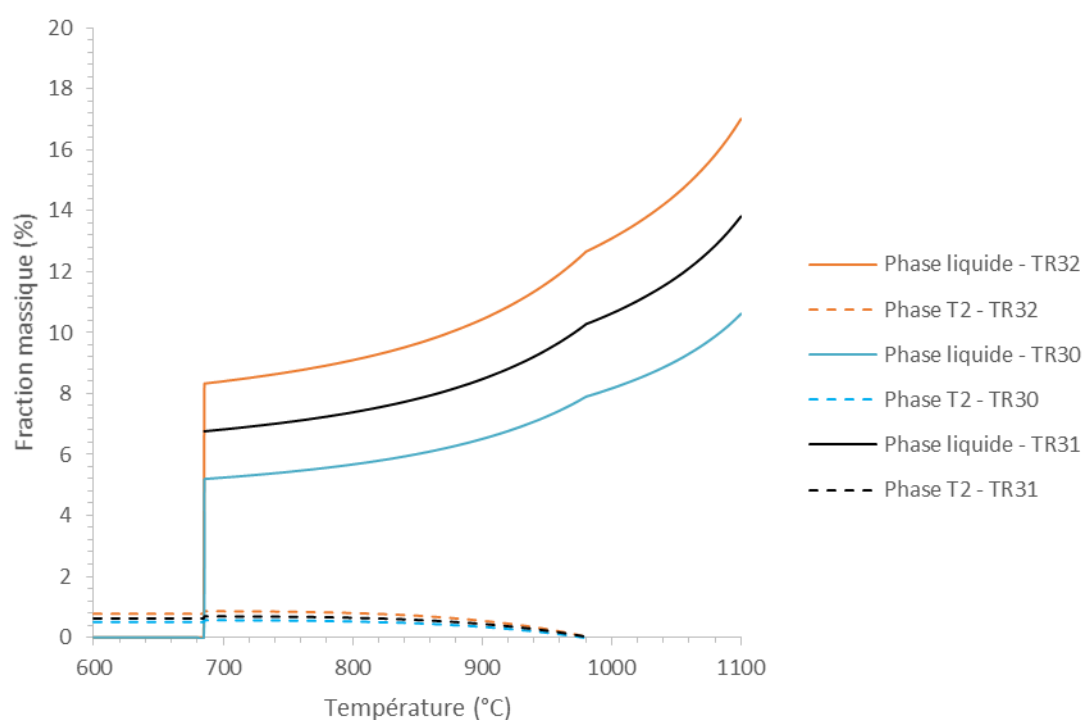


Figure D1. Fraction massique des phases T2 et liquide en fonction de la température pour TR30, TR31 et TR32

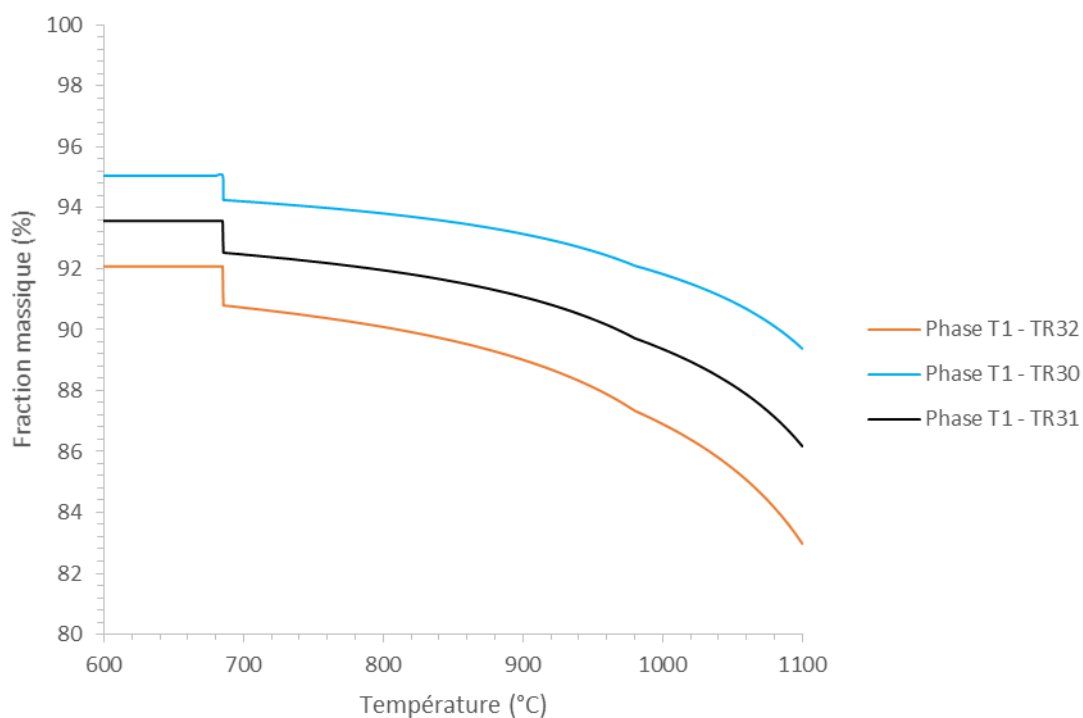


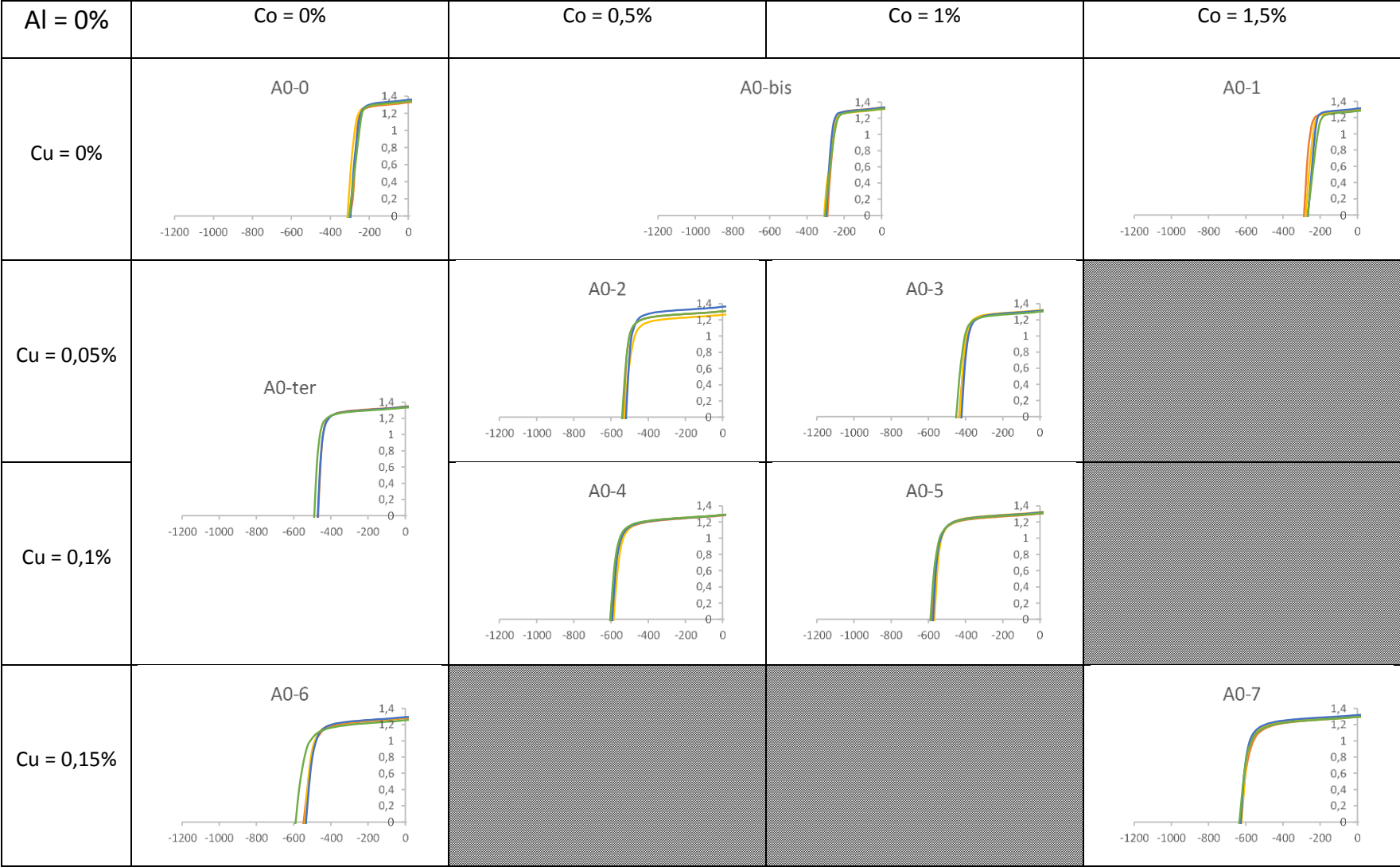
Figure D2. Fraction massique de phase T1 en fonction de la température pour TR30, TR31 et TR32

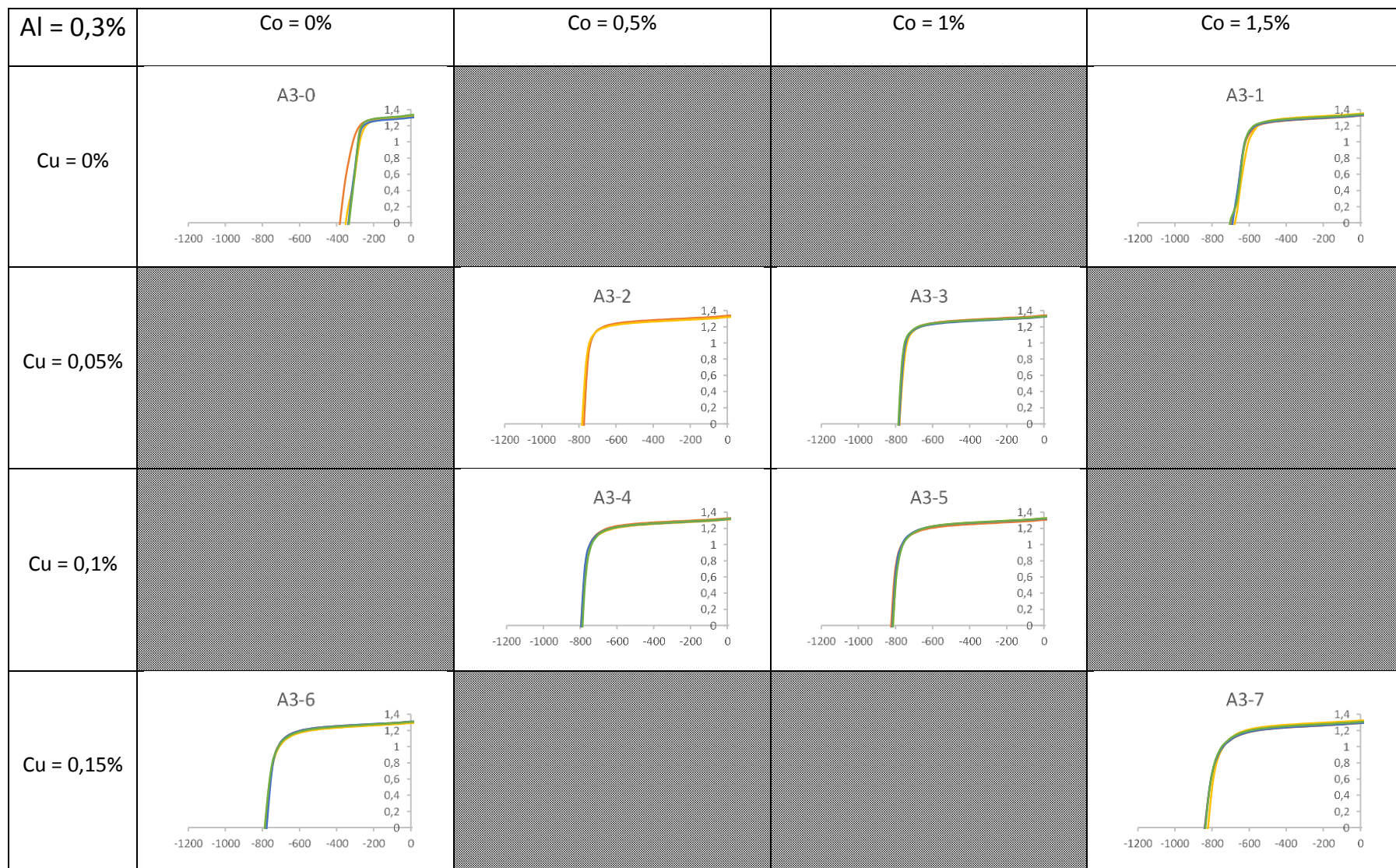
La phase liquide se forme à 685°C pour les trois compositions TR30, TR31 et TR32. Elle se forme principalement par la réaction de la phase Nd avec le composé T1. La proportion de phase liquide augmente avec la température, en consommant les phases T1 et T2. Toute la phase T2 est consommée à 980°C. Dans le diagramme ternaire, les trois compositions TR30, TR31 et TR32 sont alignées avec le composé T1. C'est pourquoi la disparition de T2 se fait à la même température pour les trois alliages.

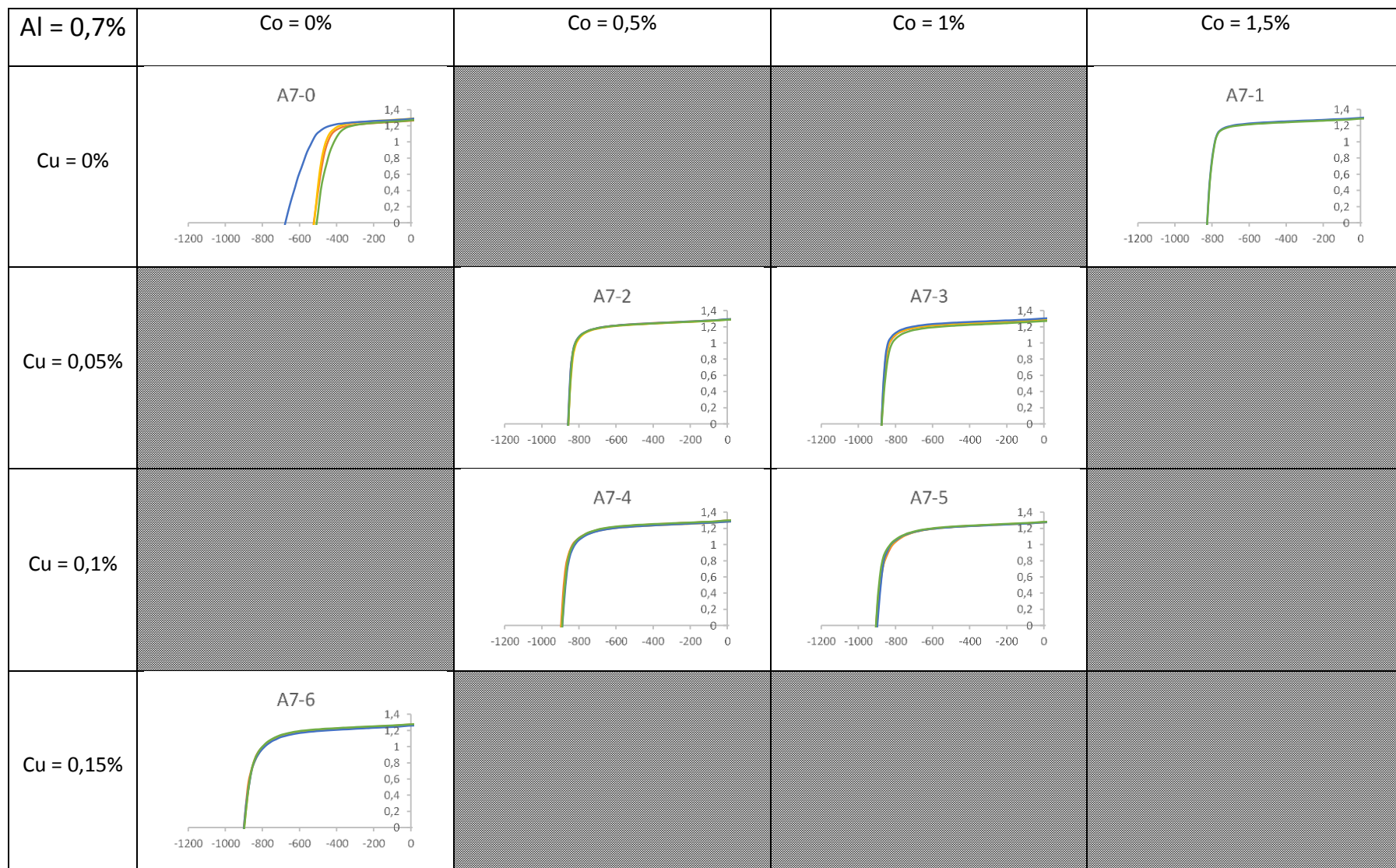
[1D] : B. Hallmans, P. Wollants, J.R. Roos, Thermodynamic Assessment of the Fe-Nd-B Phase Diagram, J. Phase Equilib. 16 (1995) 137–149.

[2D] : THERMODATA, 6 rue du tour de l'eau, 38400 SAINT MARTIN D'HERES

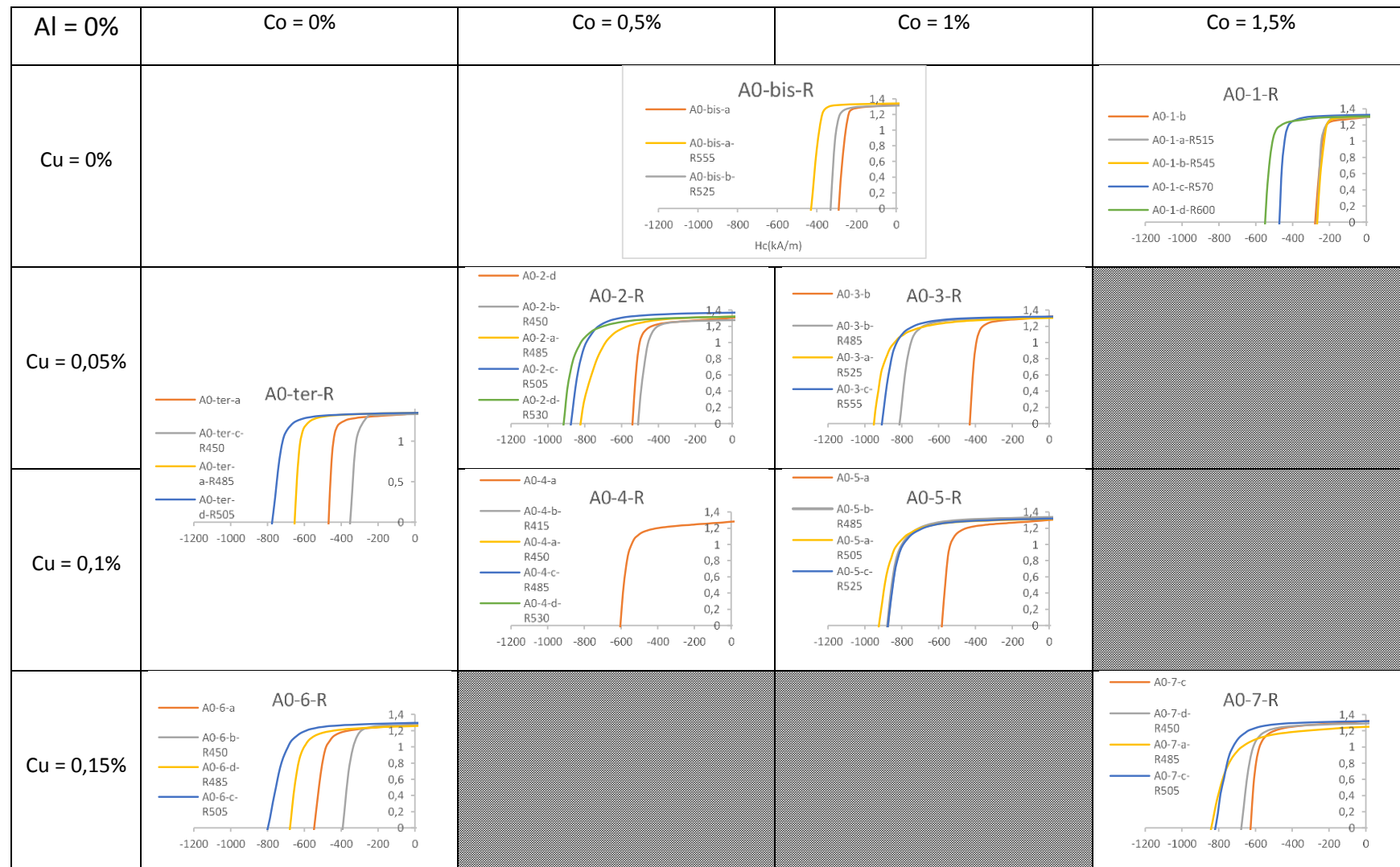
ANNEXE E : Courbes de désaimantation après frittage

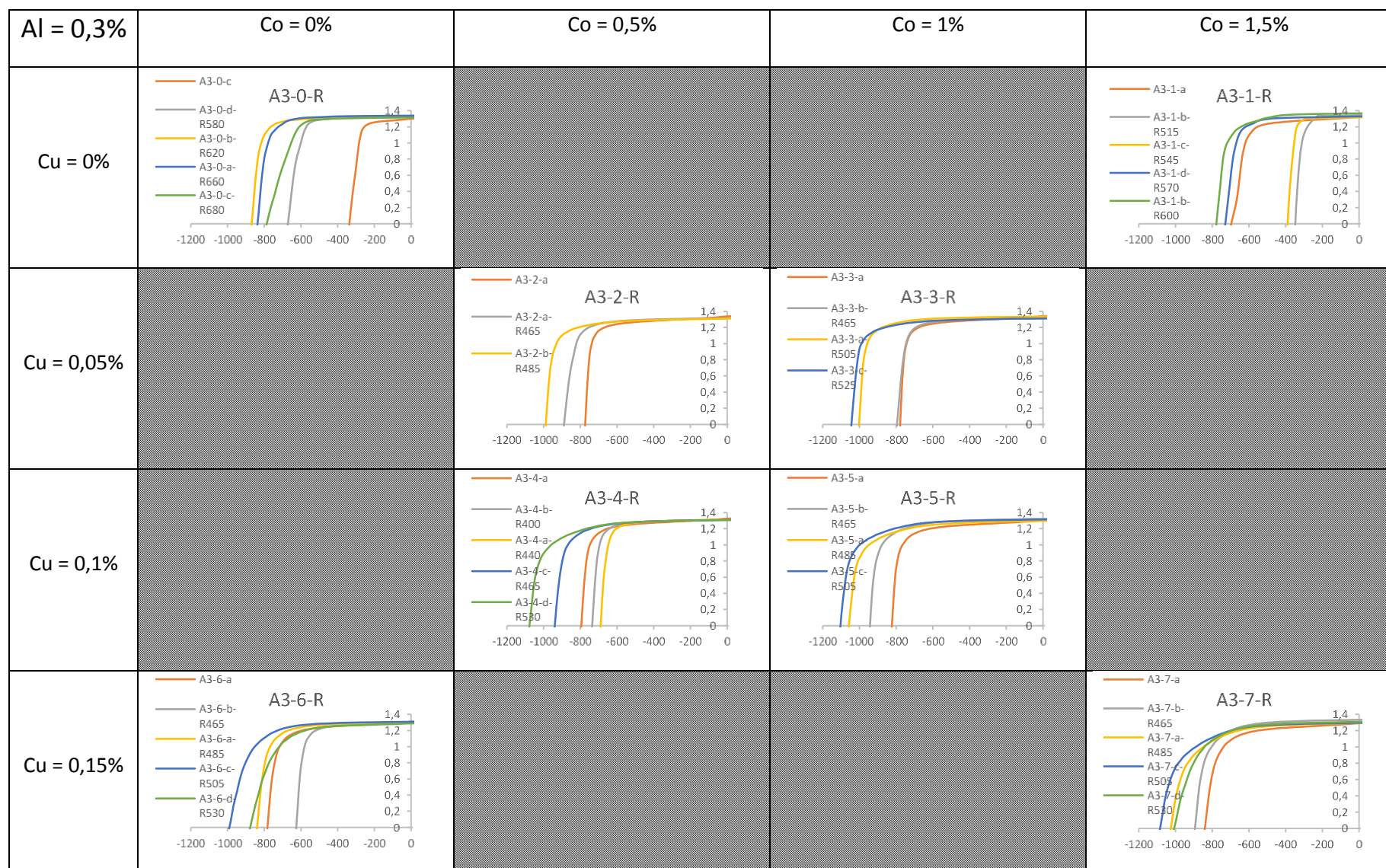


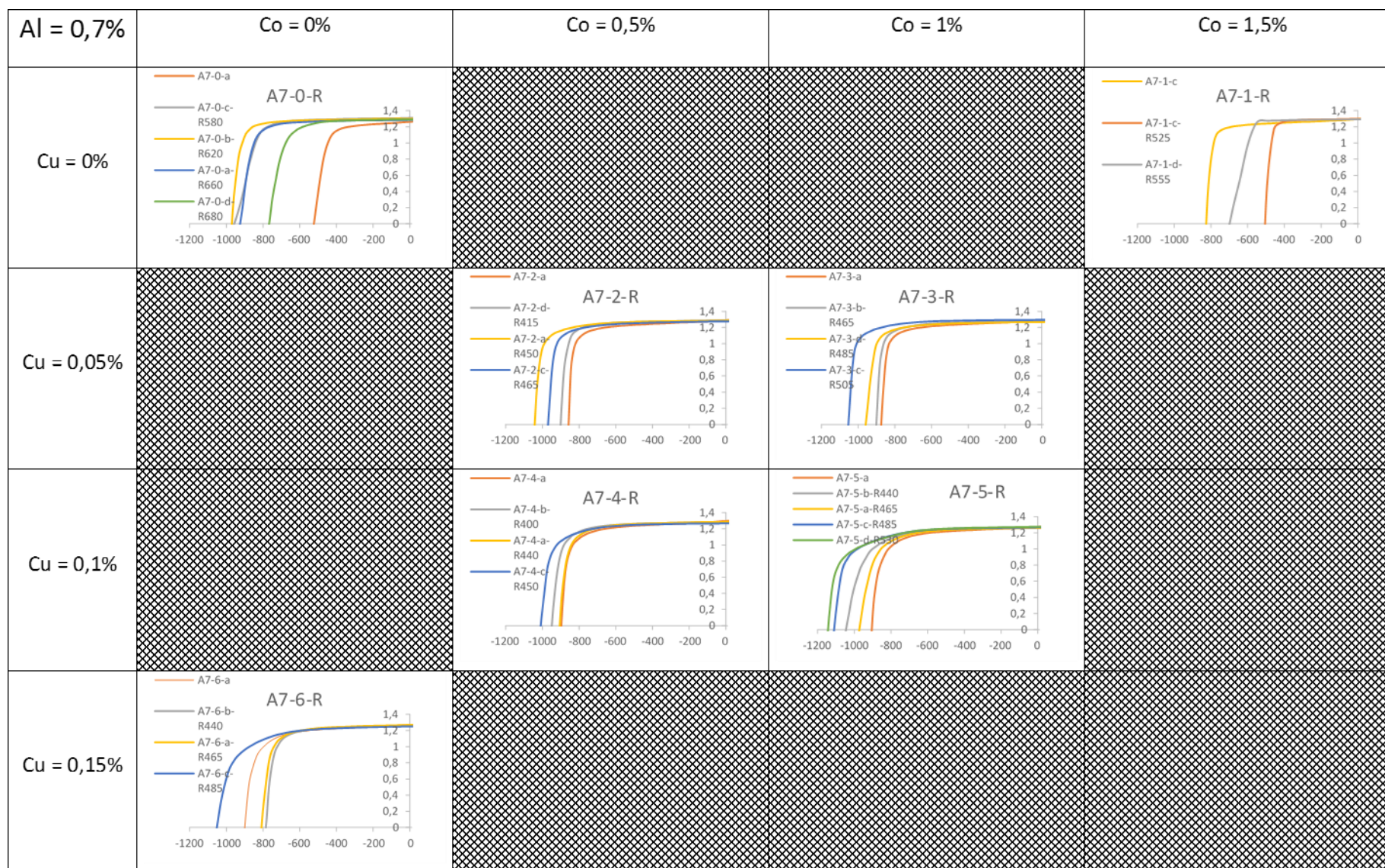




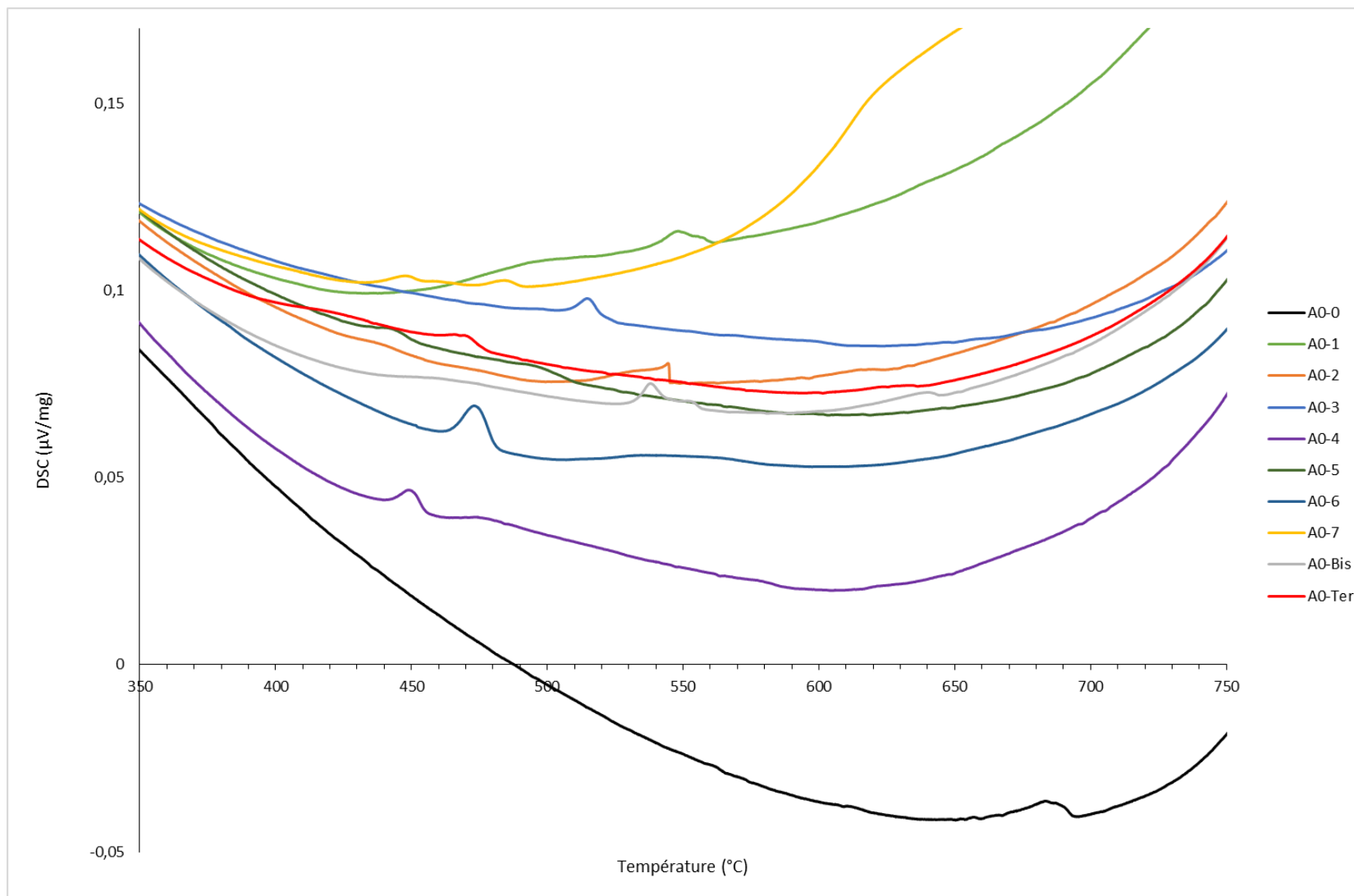
ANNEXE F : Courbes de désaimantation après le traitement de revenu

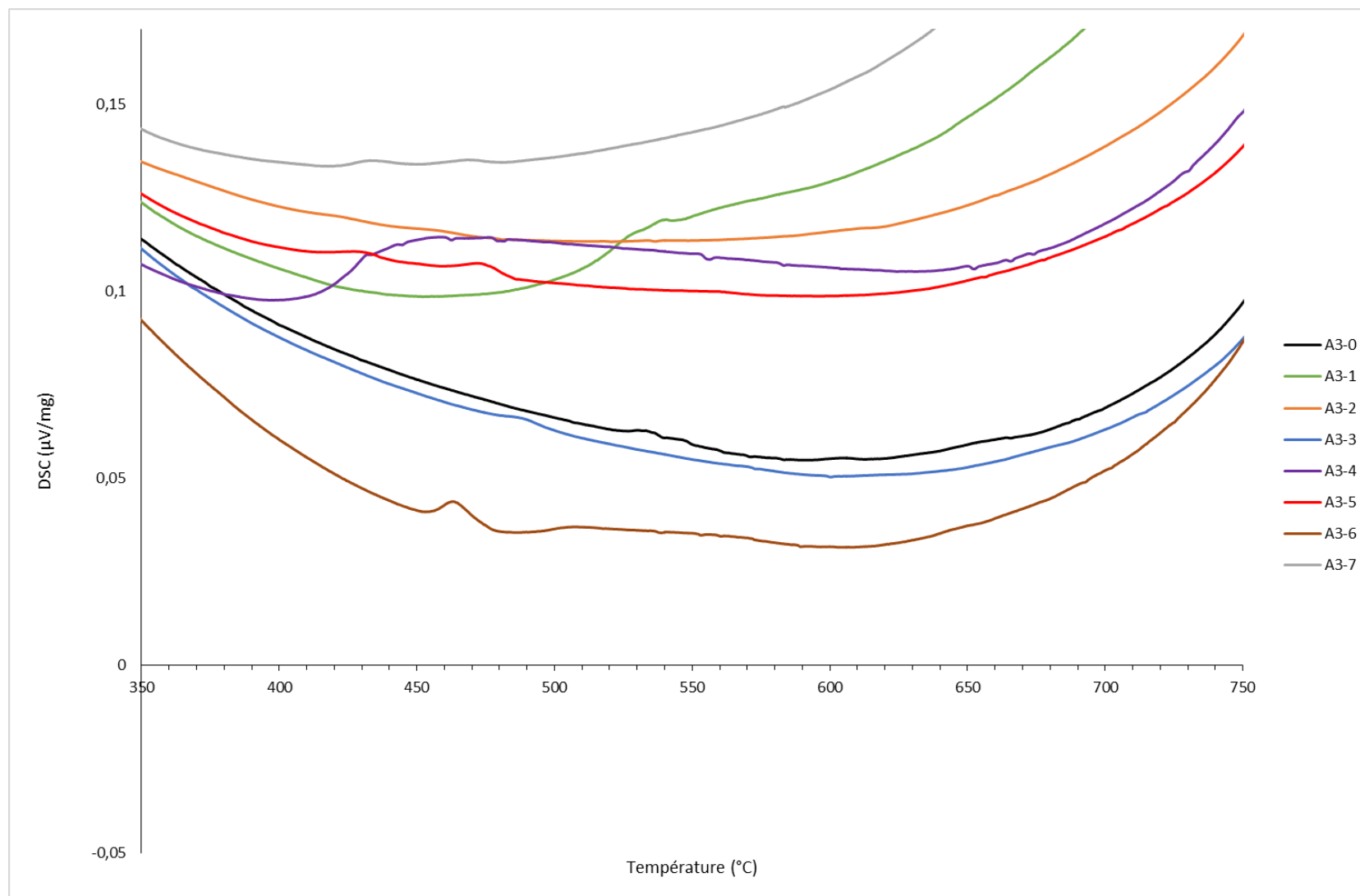


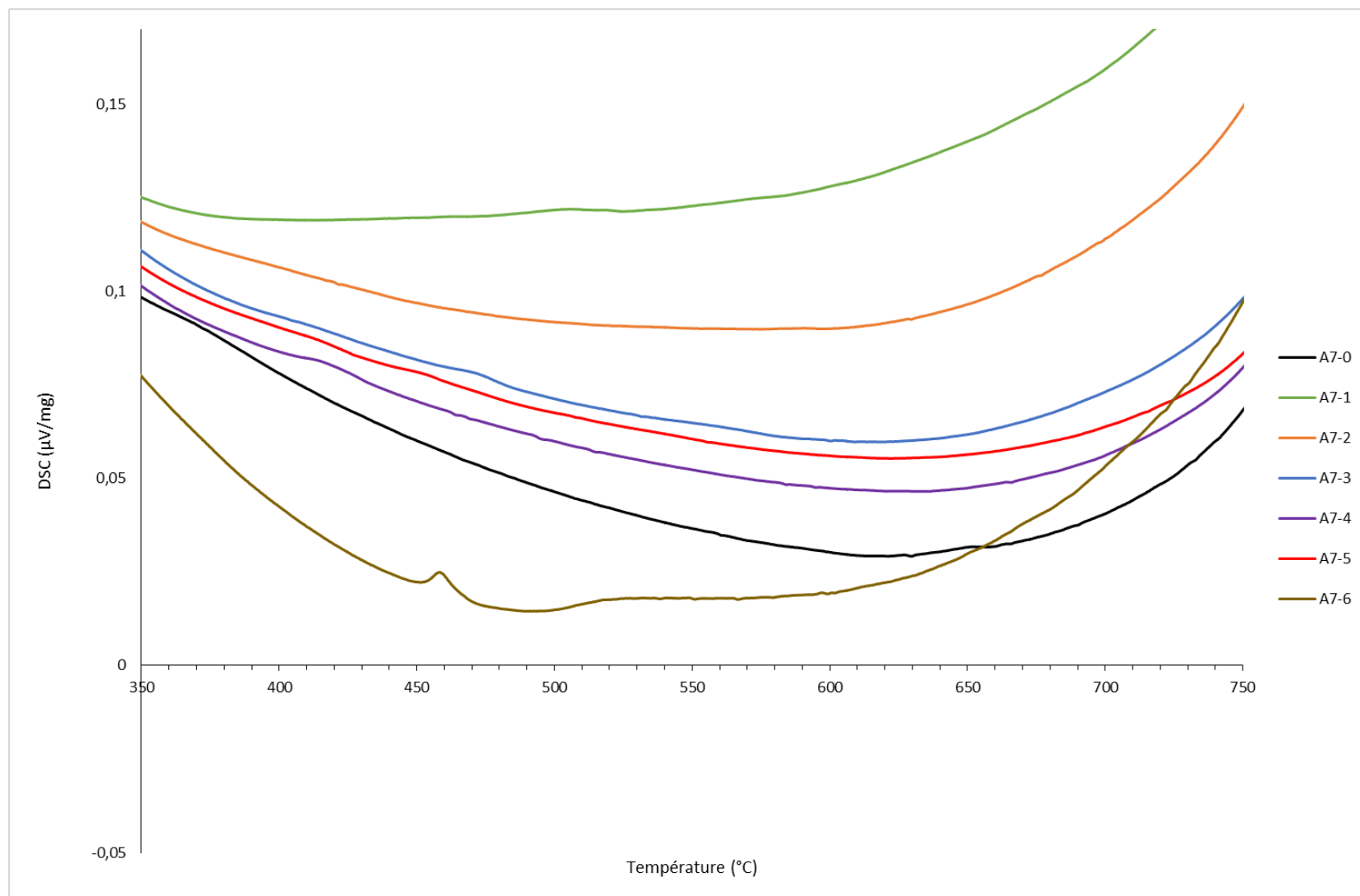




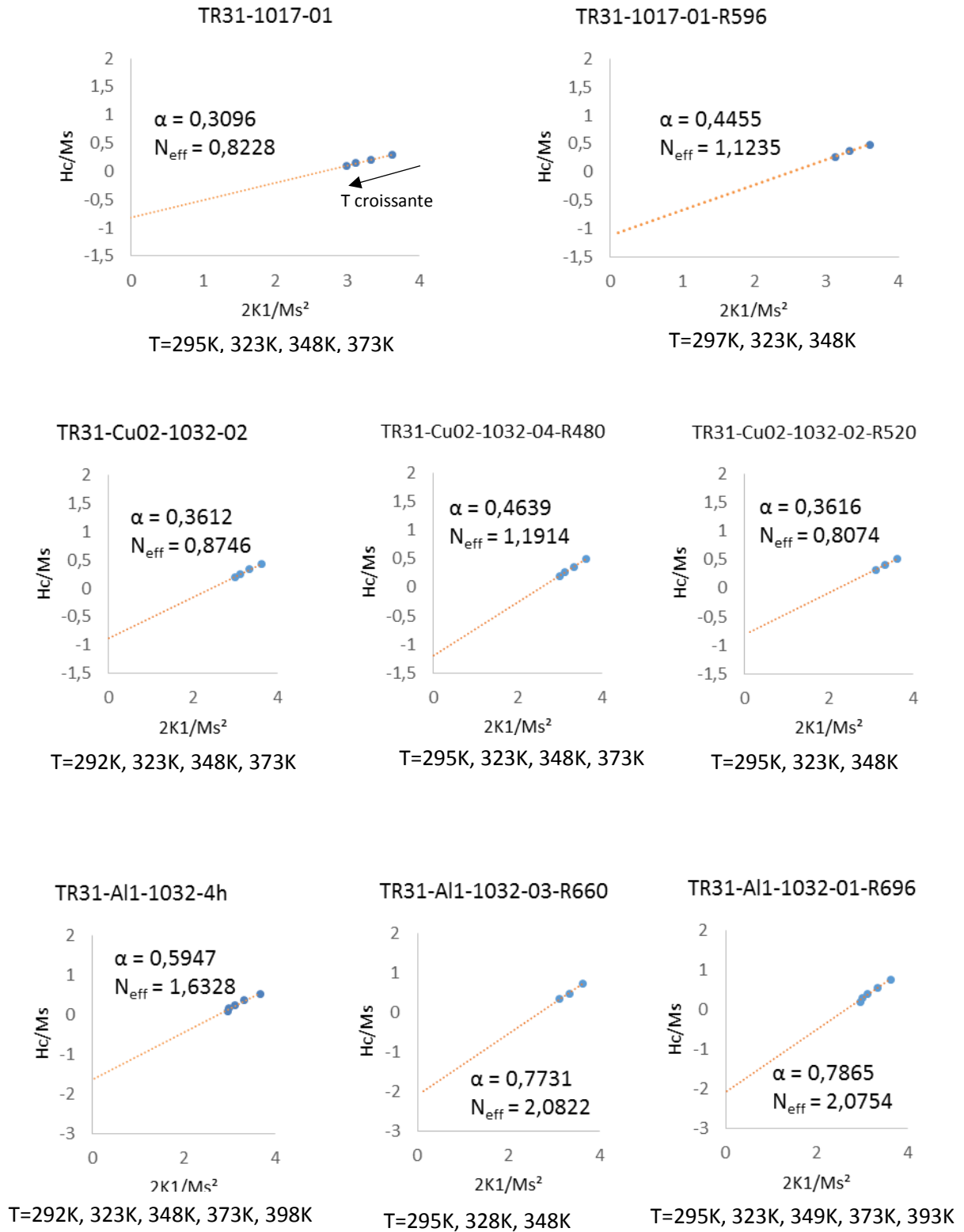
ANNEXE G : Courbes de DSC obtenues sur les nuances modèles







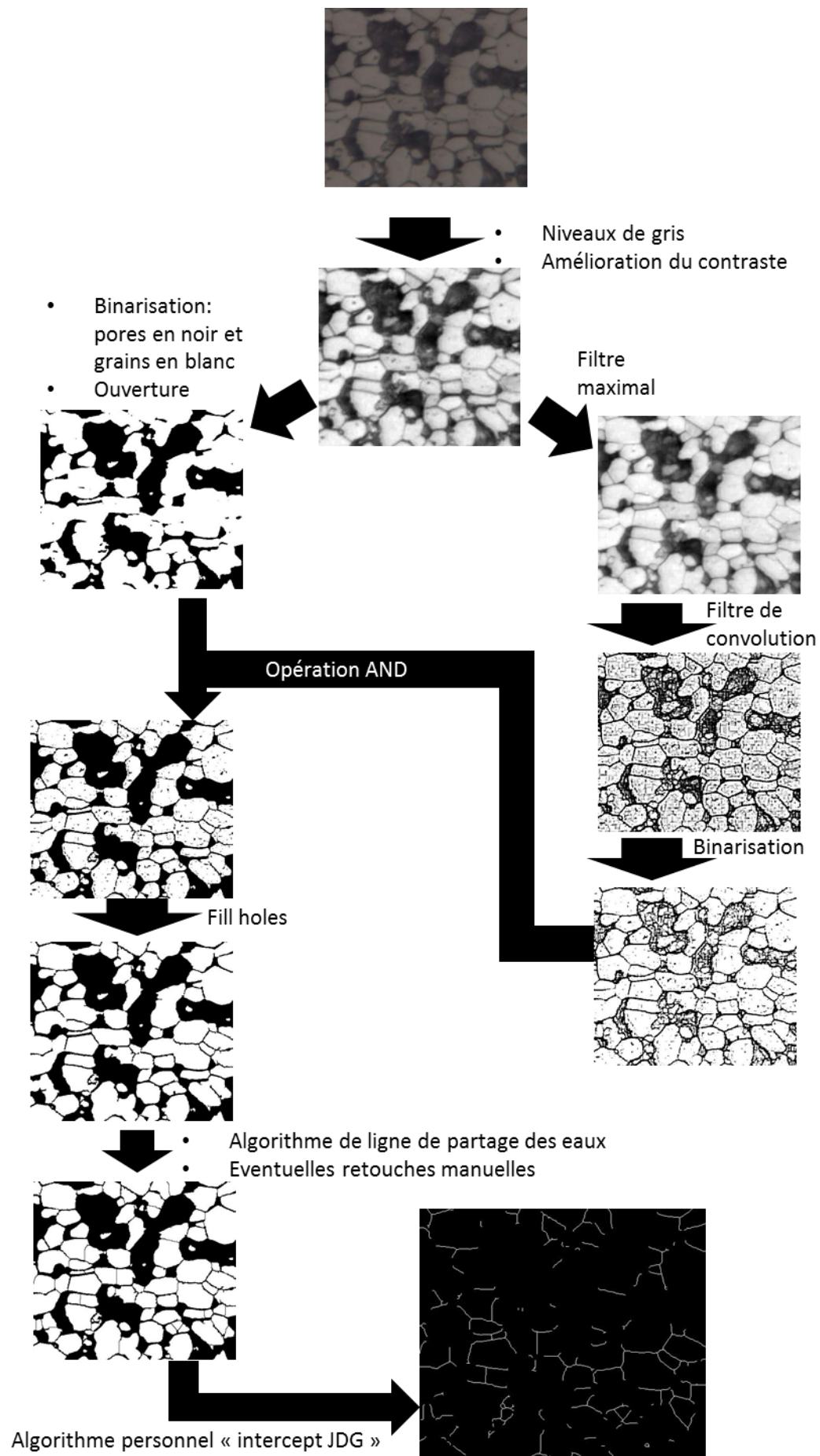
ANNEXE H : Obtention des paramètres α et N_{eff} de l'équation de la coercitivité selon la théorie du micromagnétisme



ANNEXE I : Détail du traitement d'image pour l'obtention des joints de grain à l'aide du logiciel ImageJ

Cette annexe contient le synopsis des traitements successifs à appliquer à une image de microstructure jusqu'à l'obtention de la version binaire contenant les grains en blanc et les joints de grain et la porosité en noir ainsi que l'algorithme qui a été créé pour obtenir l'image ne contenant que les joints de grains.

Le script dans le langage d'ImageJ de cet algorithme est également présent dans cette annexe.



Le filtre de convolution utilisé est le suivant:

-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	49	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1

Script de l'algorithme d'extraction des joints de grains :

```
macro "intercept JDG" {  
  
w=getWidth();  
h=getHeight();  
buffer=newArray(h*w);  
Array.fill(buffer,0);  
seuil=7;  
pas=1;  
nbHParcour=w/pas;  
nbWParcour=h/pas;  
setResult("height",0,h);  
setResult("width",0,w);  
setResult("height",1,nbHParcour);  
setResult("width",1,nbWParcour);  
setColor(255,0,0);  
n=0;  
pore=0;  
poreLength=0;  
for(i=0;i<h;i+=pas){
```

```

pValue=getPixel(0,i);
if(pValue==0) pore=1;
for(j=1;j<w;j++){
    Value=getPixel(j,i);
    result=Value-pValue;
    pValue=Value;

    if(result==255 ) {
        poreLength++;
        if(poreLength<seuil && (j-poreLength-1>=0)){
            doWand(j-poreLength-1,i);
            if(selectionContains(j,i)==0){
                for(a=1;a<=poreLength;a++){
                    buffer[i*w+j-a]=1;
                }
                setResult("Pore Length Perp c",n,poreLength);
                n=n+1;
            }
        }
        poreLength=0;
        pore=0;
    }
    if(result== -255 && j!=w-1) {
        pore=1;
        poreLength=0;
    }
    if(result==0 && pore==1){
        poreLength++;
    }
}

if(pore==1 && poreLength>0) {
//    if(poreLength<6){
//        setResult("Pore Length Perp c",n,poreLength);

```

```

//          n=n+1;
//      }
        pore=0;
        poreLength=0;
    }
    pore=0;
    poreLength=0;
}

n=0;
for(i=0;i<w;i+=pas){
    pValue=getPixel(i,0);
    if(pValue==0) pore=1;
    for(j=1;j<h;j++){
        Value=getPixel(i,j);
        result=Value-pValue;
        pValue=Value;

        if(result==255 ) {
            poreLength++;
            if(poreLength<seuil &&(j-poreLength-1>=0)){

                doWand(i,j-poreLength-1);
                if(selectionContains(i,j)==0){
                    for(a=1;a<=poreLength;a++){
                        buffer[(j-a)*w+i]=1;
                    }
                    setResult("Pore Length Para c",n,poreLength);
                    n=n+1;
                }

            }
            poreLength=0;

```

```

        pore=0;
    }
    if(result==255 && j!=h-1) {
        pore=1;
        poreLength=0;
    }
    if(result==0 && pore==1){
        poreLength++;
    }
}
if(pore==1 && poreLength>0) {
//    if(poreLength<6){
//        setResult("Pore Length Para c",n,poreLength);
//        n=n+1;
//    }
    pore=0;
    poreLength=0;
}
pore=0;
poreLength=0;
}

newImage("JDG", "8-bit Black", w, h, 1);
for(i=0;i<w;i++){
    for(j=0;j<h;j++){
        if(buffer[j*w+i]==1) setPixel(i,j,255);
    }
}
run("Duplicate...", "title=JDG_squelette");
run("Close-");
run("Skeletonize");
}

```