HAL
open science

Contribution à l'étude des propriétés magnétiques du cobalt et des alliages de fer-cobalt

Yves Barnier

To cite this version:

Yves Barnier. Contribution à l'étude des propriétés magnétiques du cobalt et des alliages de fer-cobalt. Physique [physics]. Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, 1963. Français. NNT : . tel-03372927

HAL Id: tel-03372927

https://theses.hal.science/tel-03372927v1

Submitted on 11 Oct 2021

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.

T0171 bis
1963/01

T H E S E S

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de GRENOBLE

pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Yves BARNIER

1re THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES MAGNETIQUES
DU COBALT ET DES ALLIAGES DE FER-COBALT

2e THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 3 MAI 1963 devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL	Président
M. FALLOT R. PAUTHENET	examinateurs

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. FORTRAT P.
M. MORET L. Membre de l'Institut

DOYEN : M. WEIL L.

PROFESSEURS :MM.

WOLFERS F.	PHYSIQUE
NEEL L.	PHYSIQUE EXPERIMENTALE-Membre de l'Institut
DORIER A.	ZOOLOGIE
HEILMANN R.	CHIMIE ORGANIQUE
KRAVTCHENKO J.	MECANIQUE RATIONNELLE
CHABAUTY C.	CALCUL DIFFERENTIEL ET INTEGRAL
PARDE M.	POTAMOLOGIE
BENOIT J.	RADIOELECTRICITE
CHENE M.	CHIMIE PAPETIERE
BESSON J.	ELECTROCHIMIE
WEIL L.	THERMODYNAMIQUE
FELICI N.	ELECTROSTATIQUE
KUNTZMANN J.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
BARBIER R.	GEOLOGIE APPLIQUEE
SANTON L.	MECANIQUE DES FLUIDES
OZENDA P.	BOTANIQUE
FALLOT M.	PHYSIQUE INDUSTRIELLE
MOUSSA A.	CHIMIE NUCLEAIRE
TRAYNARD P.	CHIMIE
SOUTIF M.	PHYSIQUE
CRAYA A.	HYDRODYNAMIQUE
REEB G.	MATHEMATIQUES M.P.C.
BLAMBERT M.	MATHEMATIQUES
BONNIER E.	ELECTROCHIMIE
DESSAUX G.	PHYSIOLOGIE ANIMALE
PILLET E.	ELECTROTECHNIQUE
DEBELMAS J.	GEOLOGIE
VAUQUOIS B.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
PEAUD-LE-NOEL	BIOSYNTHESE DE LA CELLULOSE

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL :

GALVANI O.	MATHEMATIQUES
REULOS R.	THEORIE DES CHAMPS

	AYANT	PHYSIQUE APPROFONDIE
	CALLISSOT F.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
Melle	LUTZ Eliz.	MATHEMATIQUES
	BOUCHEZ R.	PHYSIQUE NUCLEAIRE
	LLIBOUTRY L.	GEOPHYSIQUE
	MICHEL R.	GEOLOGIE & MINERALOGIE
	GERBER R.	MATHEMATIQUES
	PAUTHENET R.	ELECTROTECHNIQUE

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

	SILBER R.	MECANIQUE DES FLUIDES
	MOUSSIEGT J.	ELECTRONIQUE
	BARBIER J.C.	PHYSIQUE
	BUYLE-BODIN	ELECTRONIQUE
Mme	KOFLER	BOTANIQUE
	DREYFUS	THERMODYNAMIQUE
	VAILLANT	ZOOLOGIE ET HYDROBIOLOGIE

PROFESSURS ASSOCIES :

	RADENKOVIC D.	MECANIQUE
	BEUN	THERMODYNAMIQUE
	BORELLI	MECANIQUE
	REIZNICK	PHYSIOLOGIE VEGETALE
	LUMER	MATHEMATIQUE

MAITRES DE CONFERENCES :

Mme	LUMER	MATHEMATIQUES
	PERRET R.	SERVOMECANISMES
	ARNAUD P.	CHIMIE
Mme	BARBIER M.J.	ELECTROCHIMIE
	BRISSONNEAU P.	PHYSIQUE
	COHEN J.	ELECTROTECHNIQUE
Mme	SOUTIF J.	PHYSIQUE
	DEPASSEL R.	MECANIQUE
	ROBERT A.	CHIMIE PAPETIERE
	ANGLES D'AURIAC	- MECANIQUE DES FLUIDES
	BIAREZ J.	MECANIQUE PHYSIQUE
	COUMES A.	ELECTRONIQUE
	DODU J.	MECANIQUE DES FLUIDES
	DUCROS P.	MINERALOGIE ET CRISTALLOGRAPHIE

	GIDON P.	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	GLENAT R.	CHIMIE
	HACQUES G.	CALCUL NUMERIQUE
	LANCIA R.	PHYSIQUE AUTOMATIQUE
	PEBAY-PEROULA J.	- PHYSIQUE
	GASTINEL N.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
	LACAZE A.	THERMODYNAMIQUE
	GAGNAIRE D.	CHIMIE PAPETIERE
	DEGRANGE C.	ZOOLOGIE
	KLEIN J.	MATHEMATIQUES
Mme	KAHANE J.	PHYSIQUE
	RASSAT	CHIMIE SYSTEMATIQUE
	DEPORTES C.	CHIMIE
	DEPOMMIER P.	PHYSIQUE NUCLEAIRE
	POLOUJADOFF M.	ELECTROTECHNIQUE
	BARRA J.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES
Mme	BOUCHE L.	MATHEMATIQUES
	PERRIAUX J.	GEOLOGIE
	SARROT-REYNAUD	GEOLOGIE
	CAUQUIS G.	CHIMIE GENERALE
	LABBE A.	BOTANIQUE
	BETHOUS P.	MATHEMATIQUES APPLIQUEES.

Les travaux faisant l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur L. Néel pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son Laboratoire. Qu'il veuille bien accepter l'expression de toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur R. Pauthenet m'a constamment apporté une aide précieuse et efficace sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien ; ses conseils avisés et quotidiens m'ont permis de m'initier à la recherche. Je l'en remercie tout particulièrement.

L'enseignement de Monsieur le Professeur M. Fallot m'a toujours été utile et je lui en suis sincèrement reconnaissant.

Je remercie Monsieur le Professeur Brissonneau qui m'a laissé profiter des ressources de son laboratoire. Ma gratitude va à Monsieur Rimet et à Monsieur Aléonard pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Mes remerciements vont enfin à tous les camarades et techniciens qui m'ont aidé dans l'accomplissement des réalisations techniques.

Ce travail a été exécuté sous les auspices du Centre d'Information du Cobalt auquel j'exprime ma plus profonde reconnaissance.

PREMIERE PARTIE

ETUDE THERMOMAGNETIQUE D'UN MONOCRISTAL DE COBALT DANS LA PHASE HEXAGONALE

I N T R O D U C T I O N

Par des mesures d'aimantation sur un monocristal de cobalt, nous avons pu préciser un certain nombre de propriétés fondamentales relatives au mécanisme de l'aimantation dans les monocristaux ferromagnétiques, à savoir :

- La loi de variation thermique des constantes d'anisotropie.
- Le processus de changement d'orientation de la direction de facile aimantation.
- Le mécanisme de l'aimantation par phases de domaines élémentaires.

Aussi surprenant que cela puisse paraître, on ne possède, en effet, pour la plupart des substances ferromagnétiques, que fort peu de résultats expérimentaux sur ces divers sujets et encore ceux-ci sont-ils fréquemment imprécis. C'est ainsi que, dans le cas du cobalt, aucune détermination des constantes d'anisotropie n'avait été faite au-dessous de 77°K ; de plus, les valeurs citées avaient été déduites d'expériences dans lesquelles la saturation de la substance n'était pas réalisée. La raison en est que, d'une part, la préparation du cobalt monocristallin est difficile et, d'autre part, les mesures magnétiques sur ce corps exigent des champs magnétiques intenses. S. Kaya (1) en 1928 a fait une détermination à la température ambiante. K. Honda et M. Masumoto (2) utilisant les mêmes échantillons ont effectué une mesure entre la température ambiante et la température de l'azote liquide et

donné des valeurs jusqu'à 660°K ; leurs mesures à la température ordinaire sont en désaccord avec celles de S. Kaya. W. Sucksmith et J.E. Thompson (3) ont mesuré l'anisotropie du cobalt dans la phase hexagonale et la phase cubique au moyen d'une balance magnétique ; ils ne donnent cependant que les résultats de deux mesures au-dessous de la température ambiante et le champ magnétique appliqué ne dépasse pas I4 000 oersteds ; enfin R.M. Bozorth (4) indique une valeur des deux constantes d'anisotropie à 290°K. Il n'y a donc que trois résultats expérimentaux entre 77 et 273°K. Nos mesures nous ont permis de tracer les variations thermiques des deux premières constantes d'anisotropie entre 2,4°K et 670°K ; nous avons comparé les variations obtenues à celles déduites des théories connues (5) à (12). Le champ intérieur réalisé au cours de nos expériences, de l'ordre de 20 000 oe., est largement suffisant pour saturer le matériau.

Nous avons montré que le changement d'orientation de la direction de facile aimantation ne s'effectue pas brusquement à une température définie, comme cela est communément admis, mais s'établit progressivement dans un intervalle de 80 degrés, entre 518 et 598 °K, conformément aux remarques faites récemment à ce sujet par J. Smit (13).

Enfin, nous avons interprété quantitativement, par la théorie des phases de domaines élémentaires de L. NEEL (14) (15), les variations isothermes de l'aimantation avec le champ, pour différentes orientations de ce dernier par rapport à l'axe de facile aimantation. Les travaux antérieurs sur l'aimantation d'un monocristal de Cobalt ne donnent pas d'interprétation quantitative de ces variations (1) à (5), (16).

CHAPITRE I.

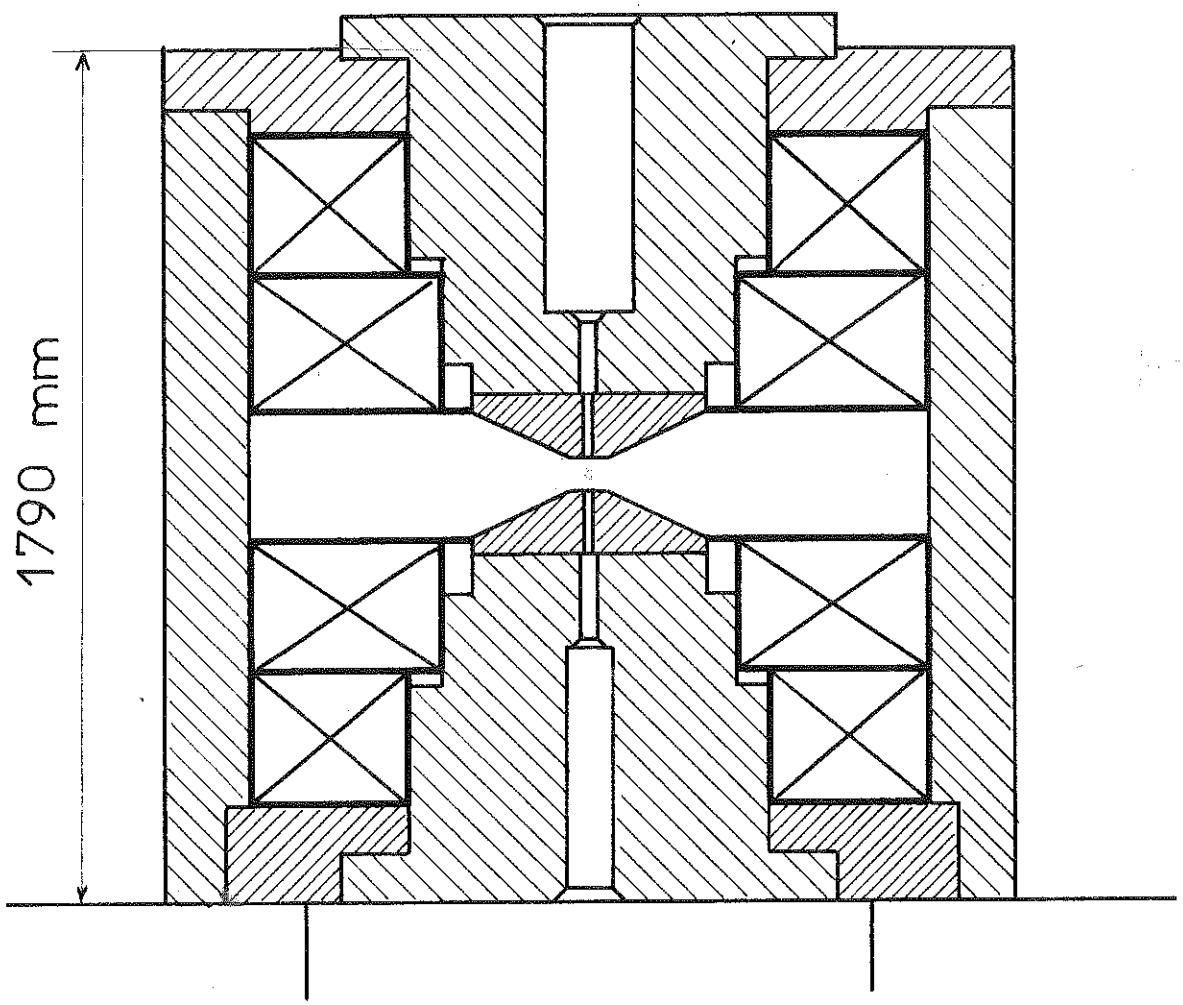
LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

a) PRINCIPE DES MESURES

Nous avons fait nos expériences au moyen d'un appareillage de mesure des aimantations par extraction axiale mis au point par G. Rimet (17). Nous ne donnerons que le principe des mesures ; nous décrirons cependant plus en détail le four que nous avons dû construire afin de réaliser des températures de l'ordre de 1 500 °K, supérieures au point de Curie du cobalt et de ses alliages avec le fer.

L'échantillon de substance à étudier est placé au centre de l'entrefer d'un électro-aimant (figure 1), dans un champ magnétique connu, variable jusqu'à 30 000 oersteds, et à une température déterminée pouvant être réglée de façon continue entre 2°K et 1 500 °K. Les dispositifs de variation de température comprennent un four électrique et un vase isolant métallique conservant plusieurs heures de l'azote, de l'hydrogène ou de l'hélium liquide. L'échantillon est extrait rapidement d'un système de bobines induites reliées à un galvanomètre balistique ; l'aimantation spécifique de la substance est proportionnelle à la déviation du galvanomètre. L'erreur relative sur la mesure de l'aimantation est de 0,5 % ; l'erreur absolue sur la valeur de la température est égale à ± 0,5°, sauf dans la zone comprise entre 4°K et 20°K, où elle doit atteindre 1°.

Figure 1



Echelle $\frac{1}{16}$

b) LES BOBINES DE MESURE

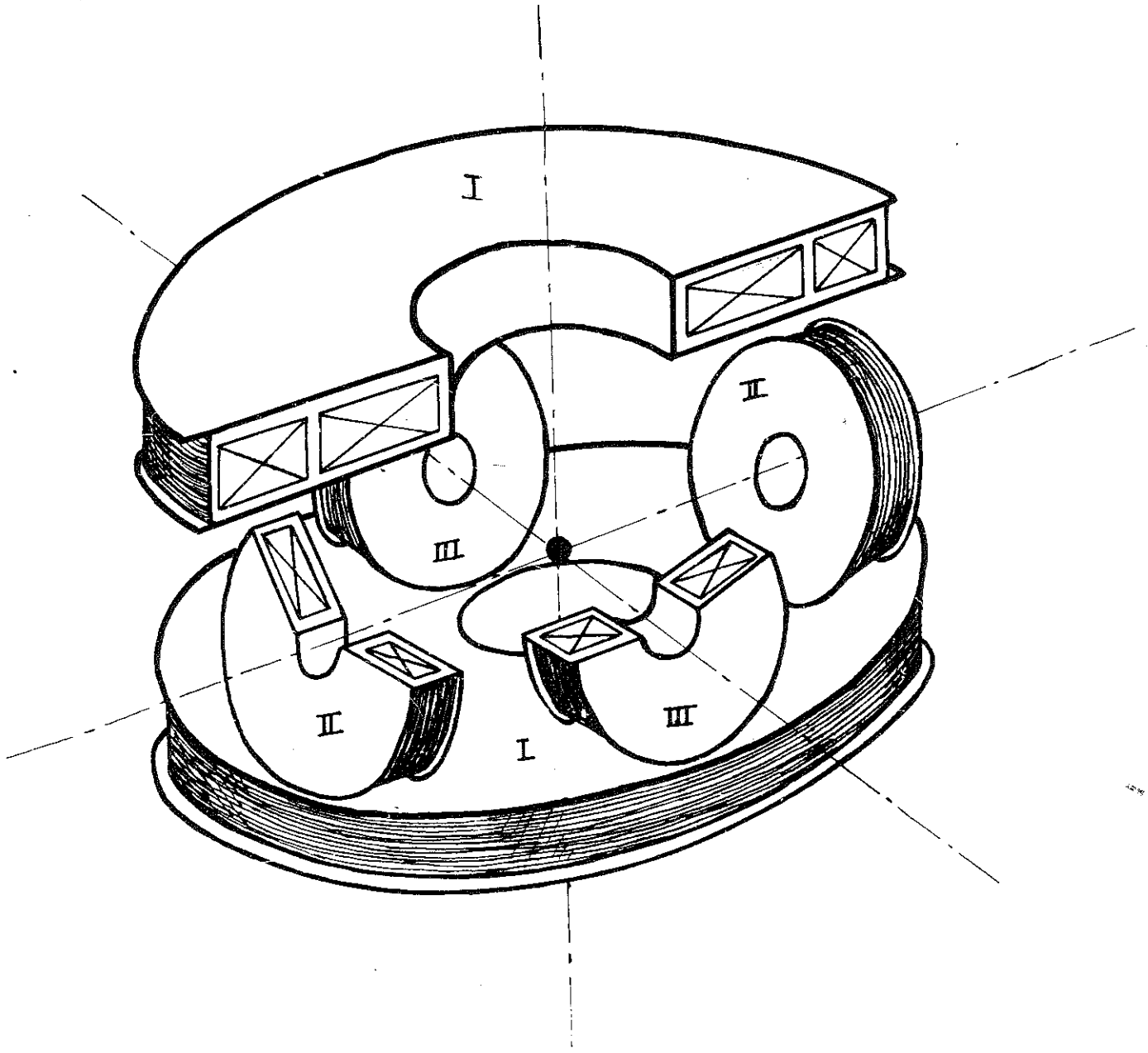
Elles ont été construites par M. Bin, en vue de mesures sur un monocristal de pyrrhotine (18). Il s'agit d'un ensemble de trois paires de bobines induites dont les axes sont à 90° les uns par rapport aux autres (figure 2). L'une des paires de bobines (bobine I) a son axe parallèle à l'axe de l'électro-aimant et mesure ainsi une composante J// de l'aimantation, parallèle au champ appliqué ; cet enroulement est connecté à une bobine de compensation fixe et à une petite bobine de compensation ajustable destinées à corriger les variations résiduelles du champ magnétique ; la correction d'images magnétiques atteint 26% pour un champ de 30 000 oersteds. Les deux autres paires de bobines (II et III) sont identiques ; leurs axes sont perpendiculaires à la direction du champ magnétique et perpendiculaires entre eux ; elles mesurent deux composantes de l'aimantation perpendiculaires au champ appliqué, que nous noterons $J_1\perp$ et $J_2\perp$; les bobines de compensation sont inutiles dans ce cas ; les corrections d'images magnétiques atteignent au maximum 2,9 % . Il est ainsi possible de suivre dans l'espace l'évolution du vecteur intensité d'aimantation J.

c) LE FOUR

Le four construit par G. Rimet (17) permet d'obtenir des températures jusqu'à 1 200 °K ; en profitant de l'expérience acquise, nous avons conçu un four utilisable pour nos expériences jusqu'à des températures de 1 500 °K, (figure 3).

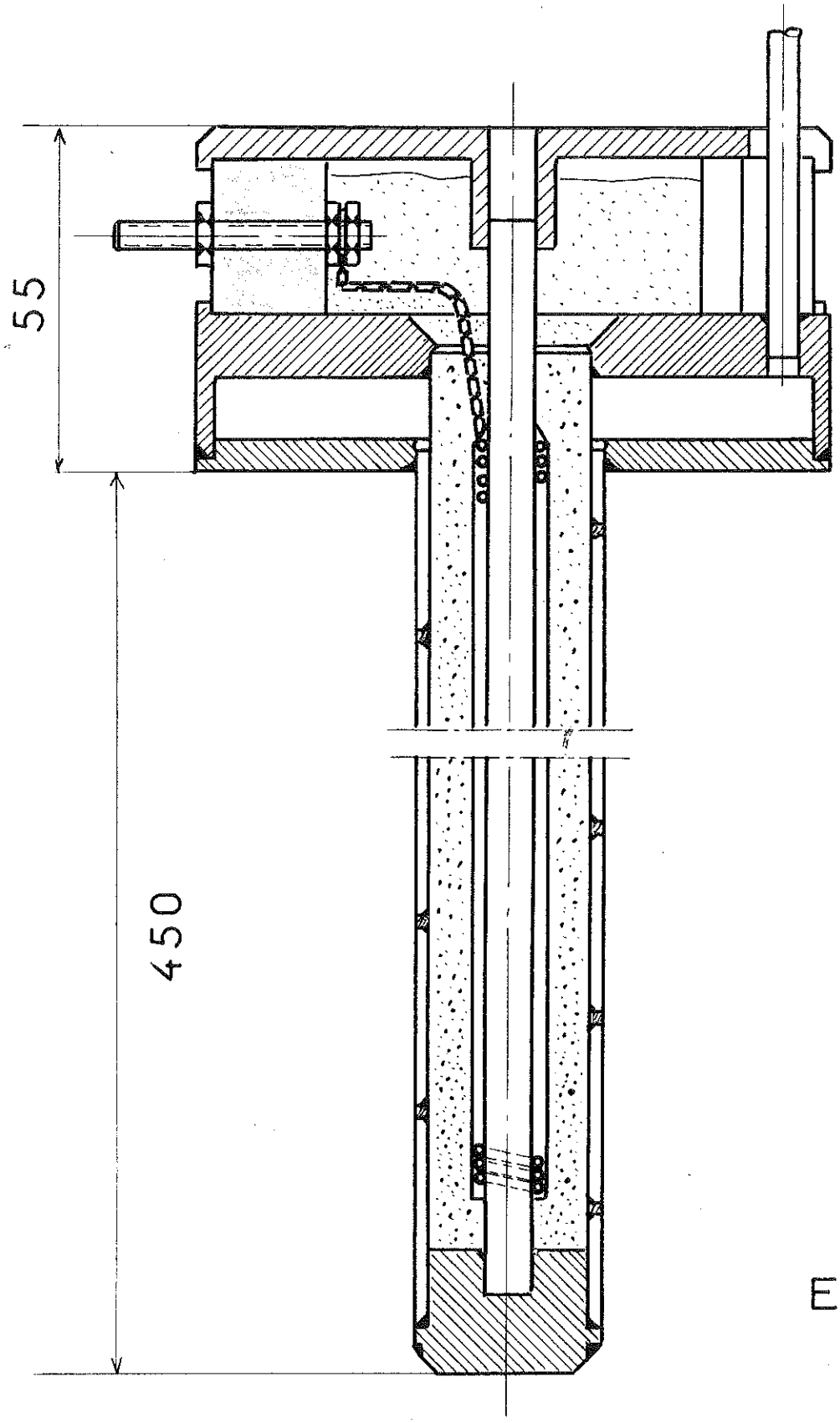
La température doit rester aussi uniforme que possible sur une longueur au moins égale à la course d'extraction,

Figure 2



Echelle 1

Figure 3

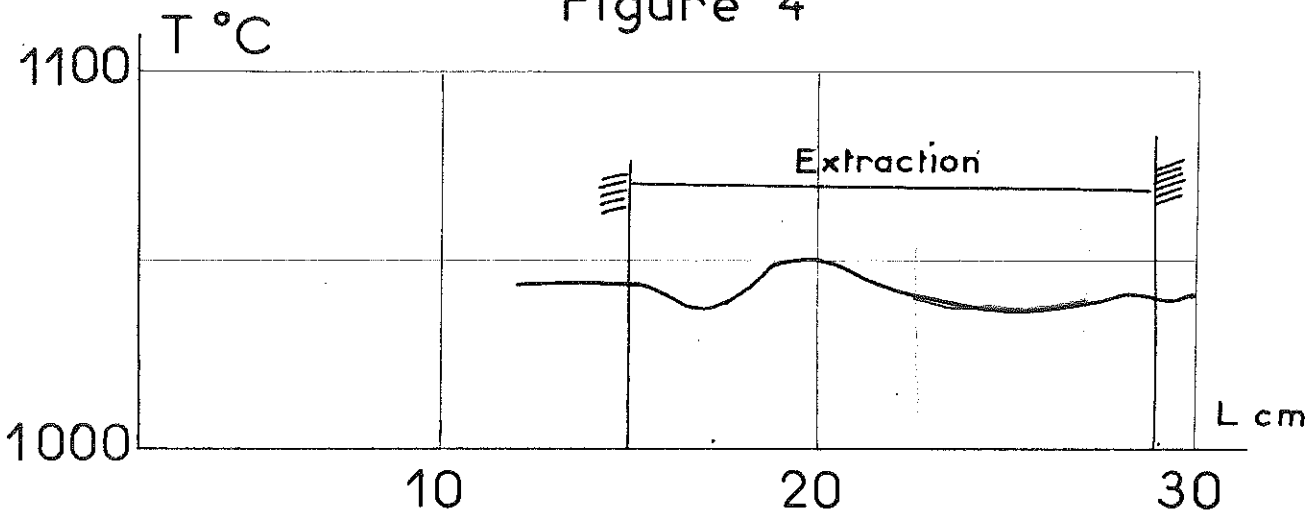


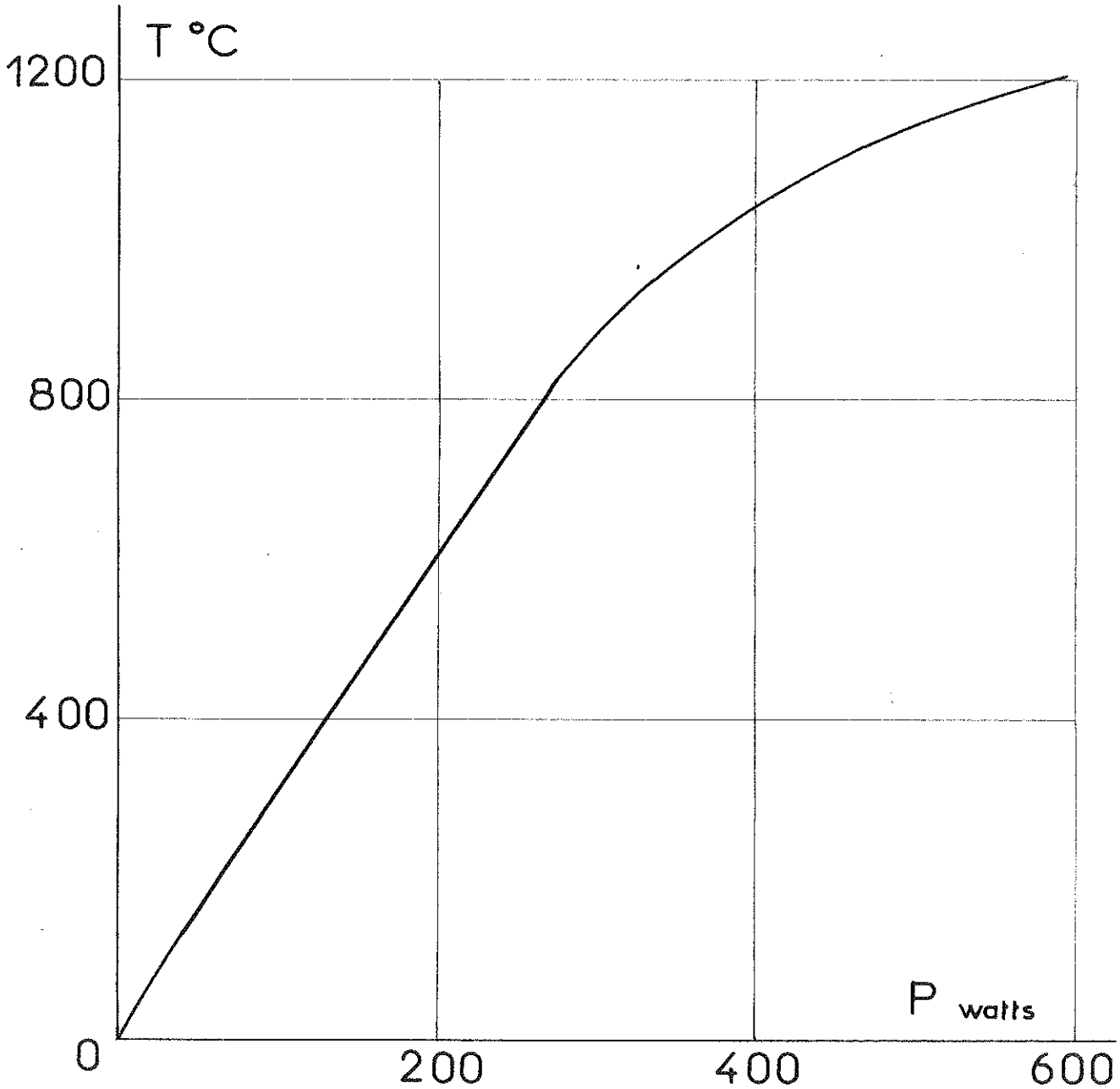
Echelle 1

soit 15 cm environ ; la surface intérieure du four doit être lisse à cause des extractions rapides de l'échantillon ; enfin, au-dessus de 1 000°C, il est nécessaire d'utiliser des matériaux réfractaires. Nous avons constitué l'enceinte chauffante par un tube d'alumine de diamètre intérieur 7 mm, de diamètre extérieur 8 mm et de 500 mm de longueur. L'enroulement chauffant est constitué par un fil de platine rhodié, à 20 % de rhodium, de 54/100 mm de diamètre, enroulé régulièrement en double hélice, directement sur le tube en alumine. La longueur totale du fil est d'environ 5 mètres. L'enroulement est enrobé dans un ciment alumineux ; l'ensemble, bien sec, est fritté à 1 200°C pendant 10 heures ; la mise en service du four produit le frittage définitif de l'alumine. Une circulation d'eau assure le refroidissement de la paroi extérieure. L'isolation thermique est assurée par du noir de fumée calciné ; l'épaisseur d'isolant étant très faible, 6 mm environ, la poudre d'alumine, souvent utilisée pour les installations hautes températures, présente une conductibilité thermique trop élevée. Des essais ont montré que, pour atteindre 1 000°C, il fallait dépenser 450 Watts avec le noir de fumée utilisé comme isolant et 900 Watts avec la poudre d'alumine.

La résistance électrique de l'enroulement est de 4,5Ω à température ambiante et 11,8Ω lorsque le fil est porté à 1 400°C. Nous avons obtenu une température de 1 200°C dans le four avec une puissance électrique de 600 Watts (figure 4). La température est uniforme à 4 ‰ près sur toute la longueur d'extraction de l'échantillon, ce qui est suffisant pour nos expériences. La substance étudiée est placée dans une ampoule en quartz scellée sous vide. On mesure la température au moyen d'un couple thermo-électrique platine-platine rhodié à 10 % de

Figure 4


T °C
1100
1000
Extraction
L cm
10
20
30


T °C
1200
800
400
0
P watts
200
400
600

rhodium avec une précision relative de 3 ‰ .

Cet appareillage nous a donné satisfaction ; il permet d'effectuer des mesures d'aimantation jusqu'aux températures de Curie de tous les corps ferromagnétiques ; il présente cependant l'inconvénient d'être fragile dans les conditions d'emploi imposées par la méthode d'extraction.

CHAPITRE II

PROPRIETES PHYSIQUES DU COBALT

a) L'ECHANTILLON

Nous avons fait toutes nos expériences sur un monocristal de cobalt fourni par W. Sucksmith ; l'échantillon est taillé en forme de sphère de 4 mm de diamètre environ ; cette forme facilite l'interprétation quantitative des résultats. La masse de l'échantillon est 225,7 ± 0,1 mg.

Nous avons pris, pour la densité du cobalt à température ordinaire, la valeur 8,84 g/cm^3. Dans le domaine de nos températures de mesure, le coefficient d'expansion thermique linéaire est égal à 14.10^{-6} par degré (19).

b) STRUCTURE CRISTALLINE

Le cobalt se présente sous deux formes allotropiques, l'une à structure hexagonale compacte stable à température ordinaire et l'autre à structure cubique à faces centrées. La température de changement de phase est controversée pour le cobalt polycristallin ; un mélange des deux phases peut coexister à température ordinaire. W. Sucksmith (3) admet que pour le cobalt monocristallin la transformation allotropique de phase s'effectue à 720°K environ. Nous avons limité notre étude

à la forme hexagonale et arrêté nos expériences à 670°K afin de maintenir notre échantillon dans la forme monocristalline hexagonale aussi parfaite que possible.

c) PROPRIETES MAGNETIQUES

Le cobalt est ferromagnétique ; sa température de Curie ferromagnétique est de 1 397°K. A température ambiante, la direction de facile aimantation est orientée suivant l'axe c qui est l'axe de symétrie sénaire du cristal. Les directions situées dans le plan de base, perpendiculaire à l'axe c, sont relativement de difficile aimantation ; elles présentent une anisotropie très faible entre elles, les trois axes a_1, a_2 et a_3 étant de facile aimantation relative. L'anisotropie dans le plan de base est difficilement mesurable ; R.M. Bozorth (4) indique une valeur incertaine de cette énergie d'anisotropie, de l'ordre de 3 000 ergs par cm^3 ; on la négligera au cours de nos expériences.

Pour des températures supérieures à 600°K, les directions situées dans le plan de base sont de facile aimantation ; la température de changement de direction de facile aimantation était jusqu'à présent assez mal définie dans une zone de 500 à 600 °K.

d) ENERGIE LIBRE DU CRISTAL

Dans la forme hexagonale, le cobalt peut donc être considéré comme une substance uniaxe. Nous désignerons (fig.5) par φ l'angle du champ extérieur H_e avec l'axe c, par θ l'angle du vecteur aimantation spontanée J_S avec ce même axe,

CHAPITRE III.

VARIATION THERMIQUE DES CONSTANTES D'ANISOTROPIE ET DE L'AIMANTATION SPONTANEE DU COBALT HEXAGONAL (20)

a) PRINCIPE DE LA MESURE

Nous avons utilisé une méthode proposée antérieurement par W. Sucksmith et J.E. Thompson (3). Le champ extérieur H_e est appliqué dans une direction perpendiculaire à l'axe de facile aimantation, $\varphi = \Pi/2$; on trace la variation isotherme de l'aimantation J// mesurée suivant le champ, en fonction du champ. Lorsque l'axe c est direction de facile aimantation, à basse température, par exemple, l'énergie de champ démagnétisant F_d est égale à $\frac{1}{2} n J_S^2 \sin^2\theta$ et l'énergie dans le champ extérieur $F_H = - H_e J_S \sin\theta$; dans ces conditions, l'énergie libre du système s'écrit :

$$W = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \frac{1}{2} n J_S^2 \sin^2\theta - H_e J_S \sin\theta \quad .$$

Sachant que l'aimantation suivant le champ, J//, est égale à $J_S \sin\theta$, la condition d'équilibre

$$\frac{dW}{d\theta} = 0$$

conduit à la relation

$$\frac{H_e}{J//} = \left(n + \frac{2K_1}{J_S^2}\right) + \left(\frac{4K_2}{J_S^4}\right) J^2// \quad .$$

champ magnétique d'environ 5 000 oersteds ; l'axe c, qui est de facile aimantation, s'oriente dans la direction du champ magnétique. L'angle entre l'axe du porte-échantillon et la direction du champ auxiliaire est bien repéré. L'échantillon est alors bloqué dans la position qu'il a prise. Nous estimons que l'erreur sur la définition de l'angle φ est de l'ordre de $\pm$ 1 degré.

Les variations (J//, He) ont été tracées à température constante entre 2,4 et 670°K, à des intervalles d'environ 20 degrés et par champs décroissants. On a représenté (figure 5) quelques unes des courbes obtenues dans la zone de températures dans laquelle φ a la valeur Π /2. Aux basses températures, des champs de l'ordre de 20 000 oersteds sont nécessaires pour atteindre la saturation ; pour des champs supérieurs à 22 000 oersteds, à la précision des expériences, l'aimantation est constante et égale à l'aimantation spontanée J_S de la substance.

A partir des résultats ci-dessus, nous avons tracé les variations (He/J//, J^2//) (figure 6), desquelles nous déterminons K_1 et K_2 avec des erreurs respectives de 2 % et 6 % ; l'erreur est évidemment plus grande sur K_1 lorsque cette constante tend vers zéro. Nous avons reporté (figure7 et tableau I) les variations thermiques (K_1, T) et (K_2, T) ; on remarque le changement de signe de K_1 à 518°K ; au zéro absolu,

$$K_1\ (0) = 6{,}8.\ 10^6\ \text{ergs/cm}^3$$
$$K_2\ (0) = 1{,}7.\ 10^6\ \text{ergs/cm}^3$$

Figure 5

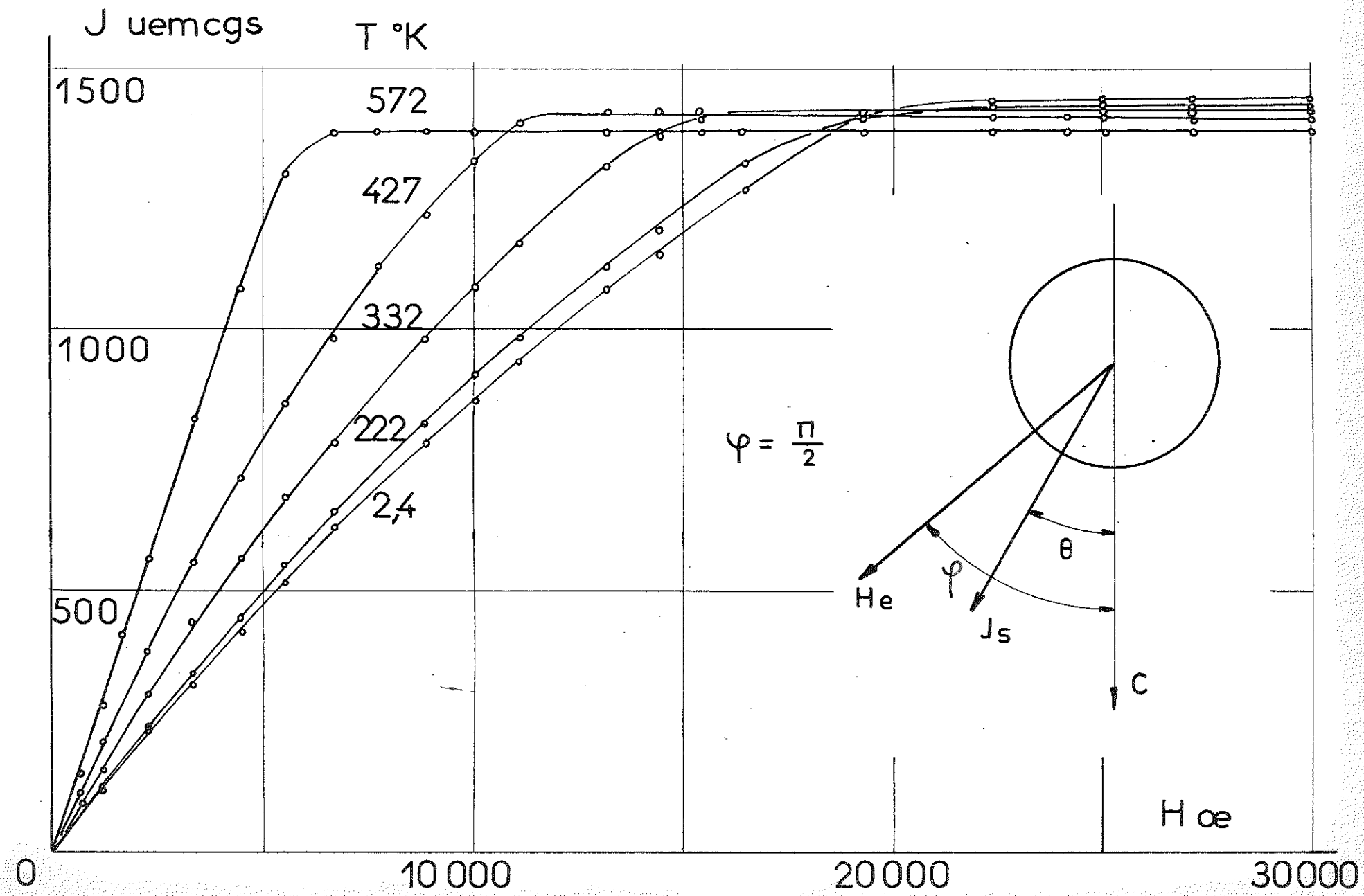

J uemcgs
T °K
1500
1000
500
0
572
427
332
222
2,4
10 000
20 000
30 000
H oe
φ = π/2
He
φ
Js
θ
C

Figure 6

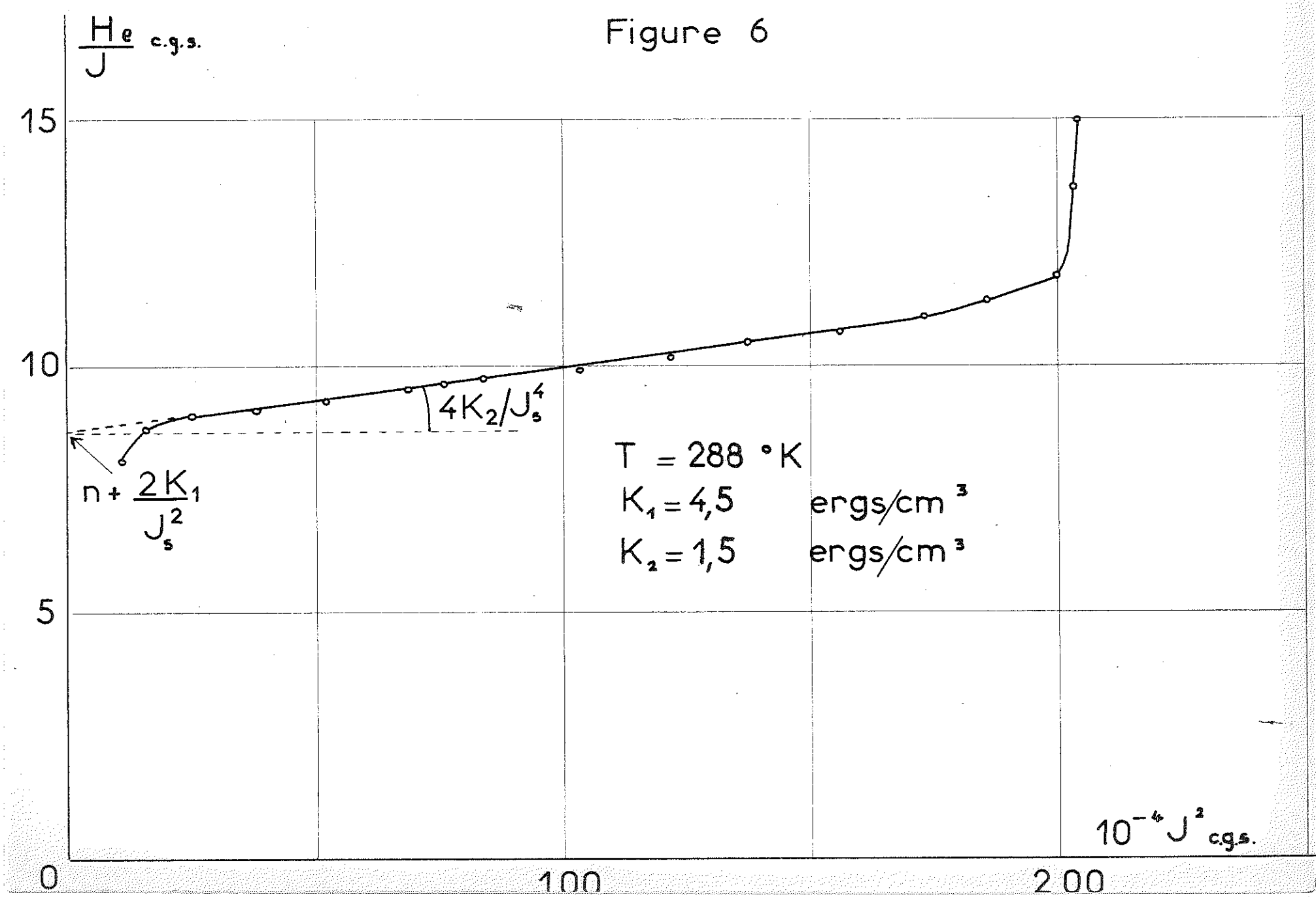
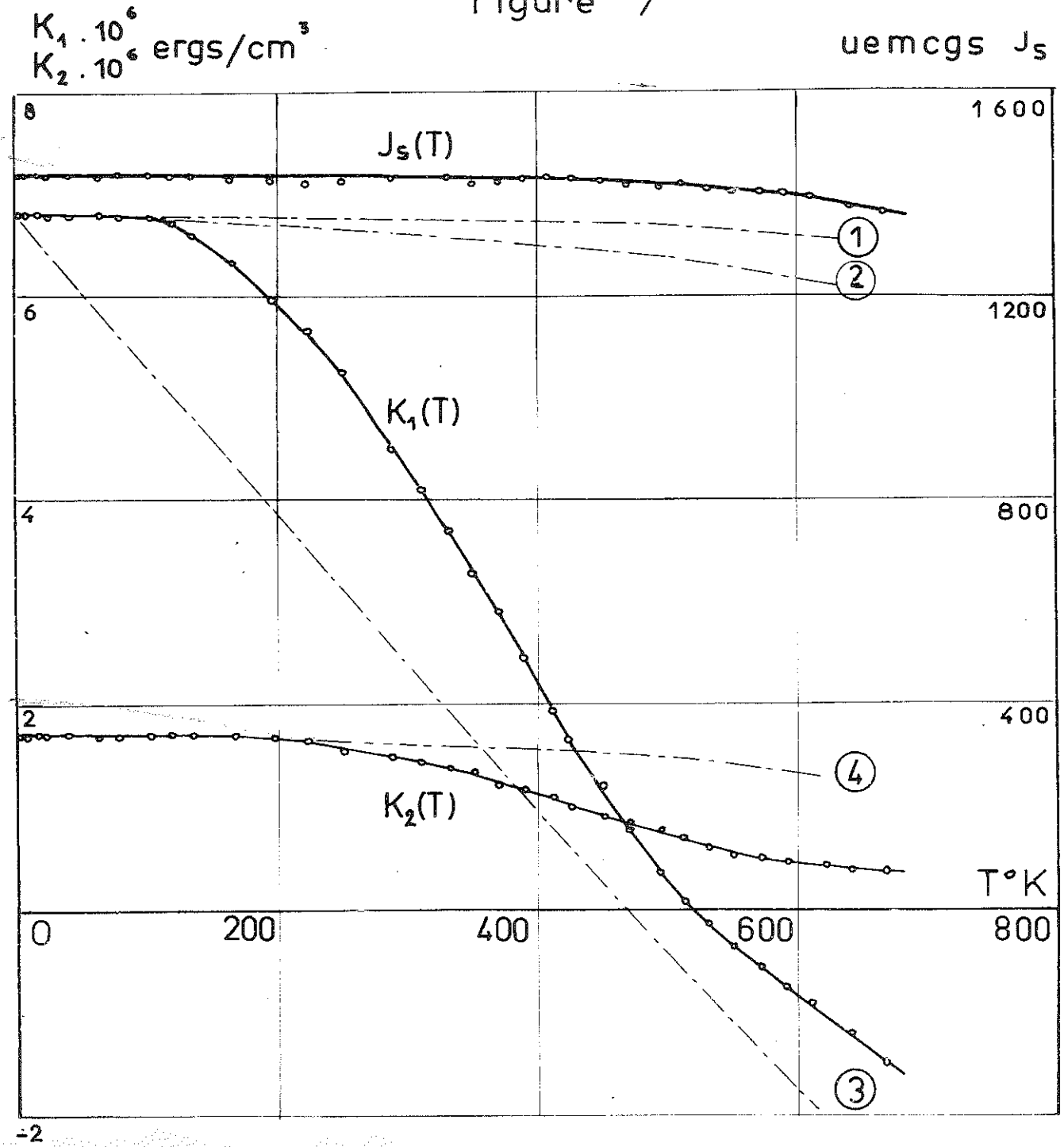

$\frac{H_e}{J}$ c.g.s.
15
10
5
0
100
200
$10^{-4} J^2$ c.g.s.
$4K_2/J_s^4$
$n + \frac{2K_1}{J_s^2}$
T = 288 °K
$K_1 = 4,5$ ergs/cm³
$K_2 = 1,5$ ergs/cm³

Figure 7


$K_1 \cdot 10^6$
$K_2 \cdot 10^6$ ergs/cm^3
uemcgs J_s
8
6
4
2
-2
1600
1200
800
400
$J_s(T)$
$K_1(T)$
$K_2(T)$
1
2
3
4
T°K
0
200
400
600
800

soit le quart de K_1 (0) ; à température ambiante, nous trouvons :

$$K_1 = 4{,}5 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$$
$$K_2 = 1{,}5 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3 \quad ;$$

de leur côté, K. Honda et M. Masumoto (2) ont trouvé :

$$K_1 = 4 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$$
$$K_2 = 2 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$$

alors que R.M. Bozorth (4) donne

$$K_1 = 4{,}3 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$$
$$K_2 = 1{,}2 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3 \quad .$$

Nous avons également représenté (figure 7) les variations théoriques proposées par divers auteurs ; la courbe (1) représente la relation :

$$K_1 (T) = \left[K_1 (0) + \frac{8}{7} K_2 (0)\right] \left(\frac{J_S}{J_o}\right)^3 - \frac{8}{7} K_2 (0) \left(\frac{J_S}{J_o}\right)^{10}$$

déduite de la théorie de C. Zener (9) (11) ; la courbe (2) représente :

$$K_1 (T) = K_1 (0) \left(1 - 3 \frac{J_o - J_S}{J_o}\right)$$

établie par E.A. Turov et A.I. Mitsek (12) ; la courbe (3)

représente :

$$K_1 (T) = K_1 (0) \left(1 - 3 \frac{T}{T_c}\right) \left(\frac{J_S}{J_o}\right)^3$$

de W.J. Carr (11) dans laquelle T_c représente le point de Curie du cobalt ; enfin, la courbe (4) représente :

$$K_2 (T) = K_2 (0) \left(\frac{J_S}{J_o}\right)^{10}$$

proposée par divers auteurs.

On remarque que l'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas très satisfaisant ; seule la relation (3) tenant compte du coefficient d'expansion thermique, permet de retrouver le changement de signe de K_1.

Nous avons reporté (figure 7 et tableau 1) la variation J_S (T) ; la correction de variation thermique de la densité a été effectuée ; aux températures inférieures à 200°K, les variations de J_S sont du même ordre de grandeur que les erreurs de mesure, de l'ordre de 0,5 %. On détermine par une extrapolation facile, la valeur de l'aimantation à saturation absolue J_S (0) = 1442 u.e.m./cm^3, soit 1,72 magnétons de Bohr par atome de cobalt ; ce résultat est en bon accord avec les valeurs 1442 et 1445 u.e.m./cm^3, déterminées antérieurement par extrapolation des courbes (J_S , T) tracées à partir de 77°K (16) et (21).

T ° K	J à 30 000 oe u.e.m./cm^3	10^{-6} K_1 ergs/cm^3	10^{-6} K_2 ergs/cm^3
2,4	1452	6,78	1,68
4,2	1451	6,8	1,68
15,5	1450	6,82	1,68
20,4	1450	6,8	1,68
39	1447	6,78	1,68
62,5	1441	6,78	1,68
77	1447	6,76	1,68
100,5	1446	6,76	1,68
118,5	1445	6,71	1,68
133,4	1443	6,59	1,69
164	1436	6,31	1,67
197	1431	5,94	1,66
222,3	1422	5,65	1,63
249	1424	5,25	1,54
288	1434	4,5	1,49
310,5	1434	4,07	1,43
332	1429	3,69	1,4
350	1414	3,25	1,35
370,6	1420	2,88	1,21
389	1426	2,45	1,17
409,5	1426	1,93	1,11
427,5	1424	1,61	1
450,5	1421	1,21	0,91
470	1407	0,78	0,86
494,5	1403	0,38	0,78
512,5	1409	0,077	0,68
531,5	1396	- 0,15	0,6
551	1390	- 0,39	0,54
572	1387	- 0,58	0,5
592	1391	- 0,76	0,47
612	1397	- 1,03	0,44
642	1356	- 1,22	0,4
668	1347	- 1,51	0,38

TABLEAU I.

CHAPITRE IV.

ETUDE DU PROCESSUS DE CHANGEMENT D'AXE DE FACILE AIMANTATION (22)

---

a) POSITIONS D'EQUILIBRE DE L'AIMANTATION SPONTANEE EN L'ABSENCE DE CHAMP.

Dans un cristal uniaxe parfait, en l'absence de champ extérieur, la position d'équilibre stable de l'aimantation spontanée est définie par le minimum de l'énergie magnétocristalline $F_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$.

En général, θ est égal à 0 ou $\pi/2$. Cependant, si K_1 et K_2 satisfont aux inégalités (13)

$$0 < -\frac{K_1}{2K_2} < 1$$

le minimum de F_K définit un angle d'équilibre

$$\theta_o = \text{Arc sin} \sqrt{-\frac{K_1}{2K_2}} \quad ;$$

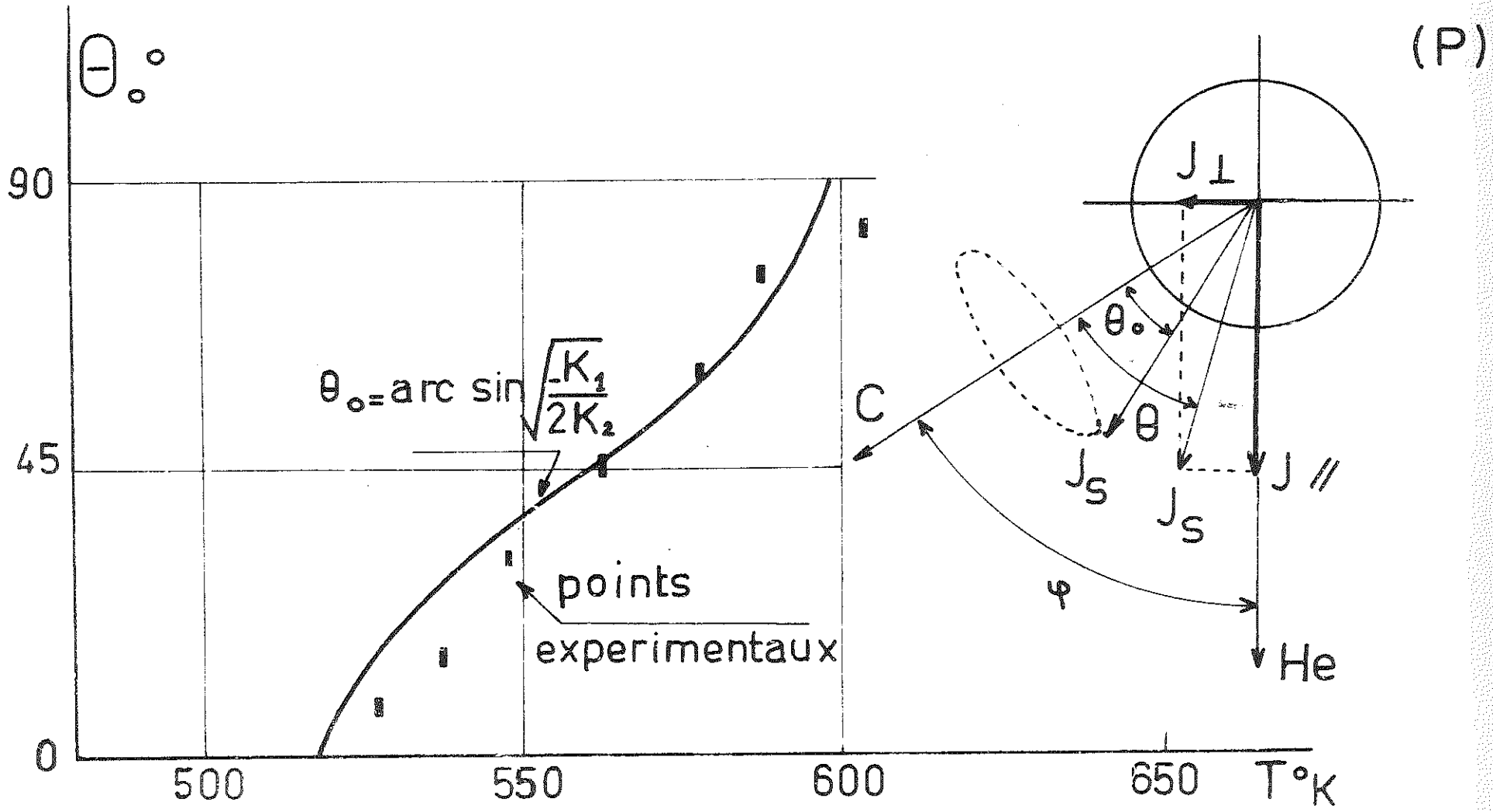
les aimantations spontanées sont alors dirigées suivant les génératrices d'un cône préférentiel d'angle au sommet $2\,\theta_o$. Les variations thermiques des constantes d'anisotropie du cobalt montrent que ces conditions sont réalisées entre

518 et 598 °K. Nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement ce cône préférentiel.

b) METHODE EXPERIMENTALE ET RESULTATS

Appliquons, dans une direction faisant un angle φ avec l'axe c, un champ de l'ordre de 10 000 oersteds, suffisant pour faire disparaître les parois de Bloch entre domaines élémentaires, mais insuffisant pour saturer l'échantillon. L'anisotropie dans le plan de base étant négligeable, on représentera l'aimantation J_S par un vecteur situé dans le plan P défini par les directions du champ H_e et de l'axe c (figure 8) ; la variation d'aimantation résultera de la rotation de J_S dans ce plan. On peut toujours orienter l'échantillon dans le système de bobines induites (figure 2) de façon que le plan P contienne les axes de la bobine (I) qui mesure $J//$ parallèlement au champ et de la bobine (II) qui mesure $J\perp$; la bobine (III) ne mesure, dans ce cas, aucune aimantation. Suivant que l'angle θ_o est plus grand ou plus petit que l'angle φ , le sens de la déviation du cadre du galvanomètre relié à la bobine (II) sera différent ; la déviation sera nulle pour $\theta_o = \varphi$. Nous avons défini à $\pm$ 1 degré près l'angle φ du champ extérieur avec l'axe c en orientant au préalable l'échantillon dans un champ magnétique auxiliaire, comme indiqué au paragraphe III ; en suivant l'évolution de $J\perp$ avec la température, on détermine à $\pm$ 0,5° près la température T_o à laquelle $J\perp$ s'annule et l'on trace ainsi (θ_o , T), (figure 8). La courbe en trait plein représente la variation théorique (arc sin $\sqrt{-K_1/2K_2}$, T_o) déduite des variations thermiques de K_1 et K_2 ; l'accord est satisfaisant. Ce résultat confirme l'existence du cône préférentiel de facile aimantation.

Figure 8


θ°
90
45
0
500
550
600
650
T°K
θ₀=arc sin √(-K₁/2K₂)
points
experimentaux
C
(P)
J⊥
θ₀
θ
Js
Js
J //
φ
He

CHAPITRE V.

ETUDE DE LA VARIATION ISOTHERME DE L'AIMANTATION EN FONCTION DU CHAMP (23)

Au moyen du système des trois bobines induites, nous avons mesuré les variations isothermes des composantes J// et J $\perp$ en fonction du champ appliqué, l'échantillon étant préalablement orienté comme il est indiqué au paragraphe IV. L'expérience a été faite à la température de 15°C et à différentes températures entre 518 et 598°K, dans la région du cône préférentiel. Le champ atteignait 30 000 oe ; au cours des expériences faites à l'ambiante, ce champ était appliqué dans une direction faisant avec l'axe c des angles φ égaux à 0, 30, 45, 60, 75, et 90 degrés ; pour les expériences faites entre 518 et 598°K l'angle φ était réglé de façon à être supérieur ou inférieur à l'angle θ_0 du cône préférentiel.

a) RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) Température ordinaire

Lorsque l'axe de facile aimantation est l'axe c, les résultats expérimentaux sont les suivants (figure 9, traits fins): pour $\varphi = 0$, la composante J $\perp$ est nulle, la composante J// croît proportionnellement au champ avec une susceptibilité égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant

Figure 9

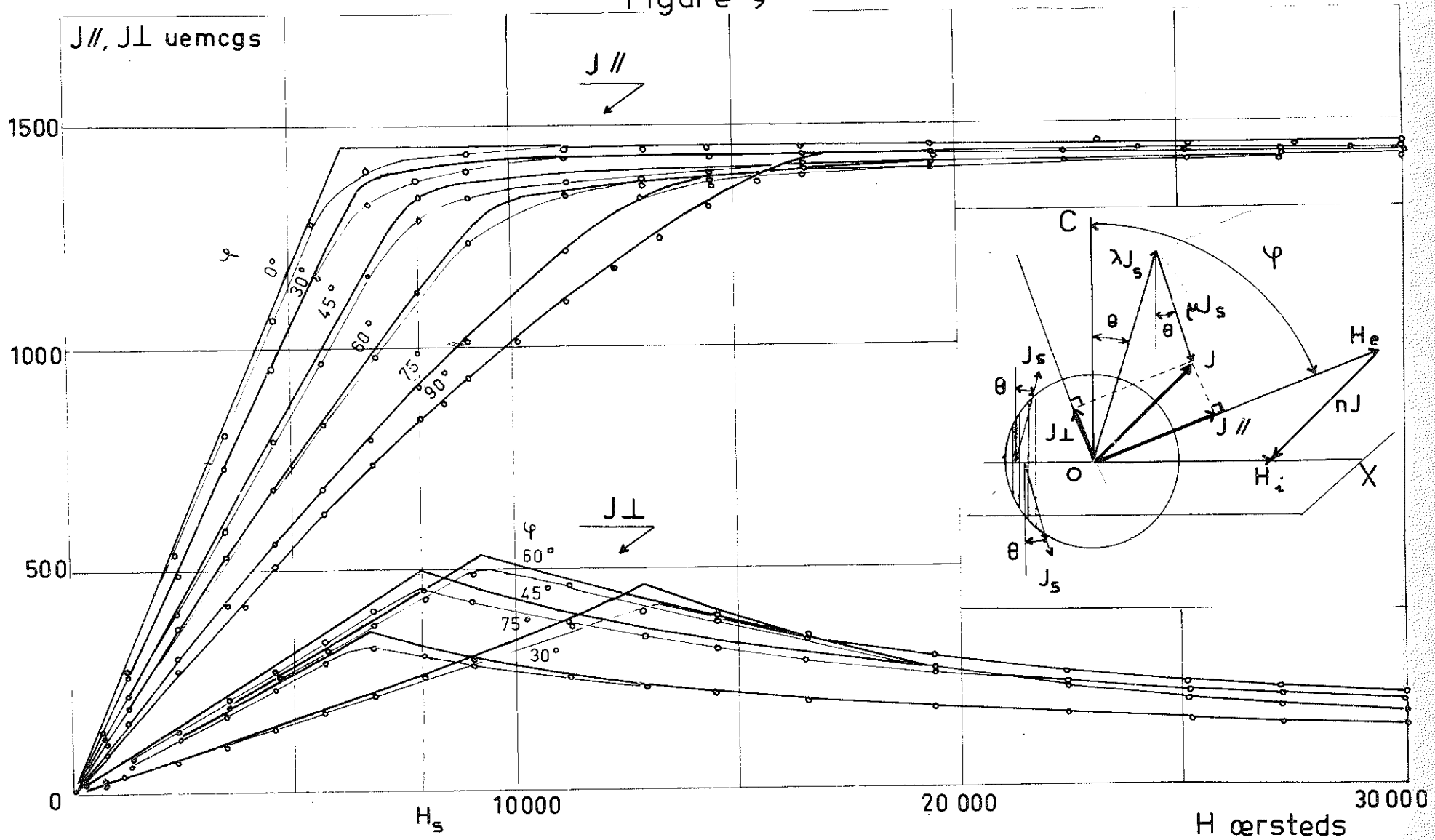

J//, J⊥ uemcgs
J //
J ⊥
φ
0°
30°
45°
60°
75°
90°
1500
1000
500
0
10000
20 000
30 000
H ærsteds
H_s
C
λJ_s
μJ_s
θ
J
H_e
nJ
J_s
$J_\perp$
$J_{//}$
O
H_i
X

Figure 10

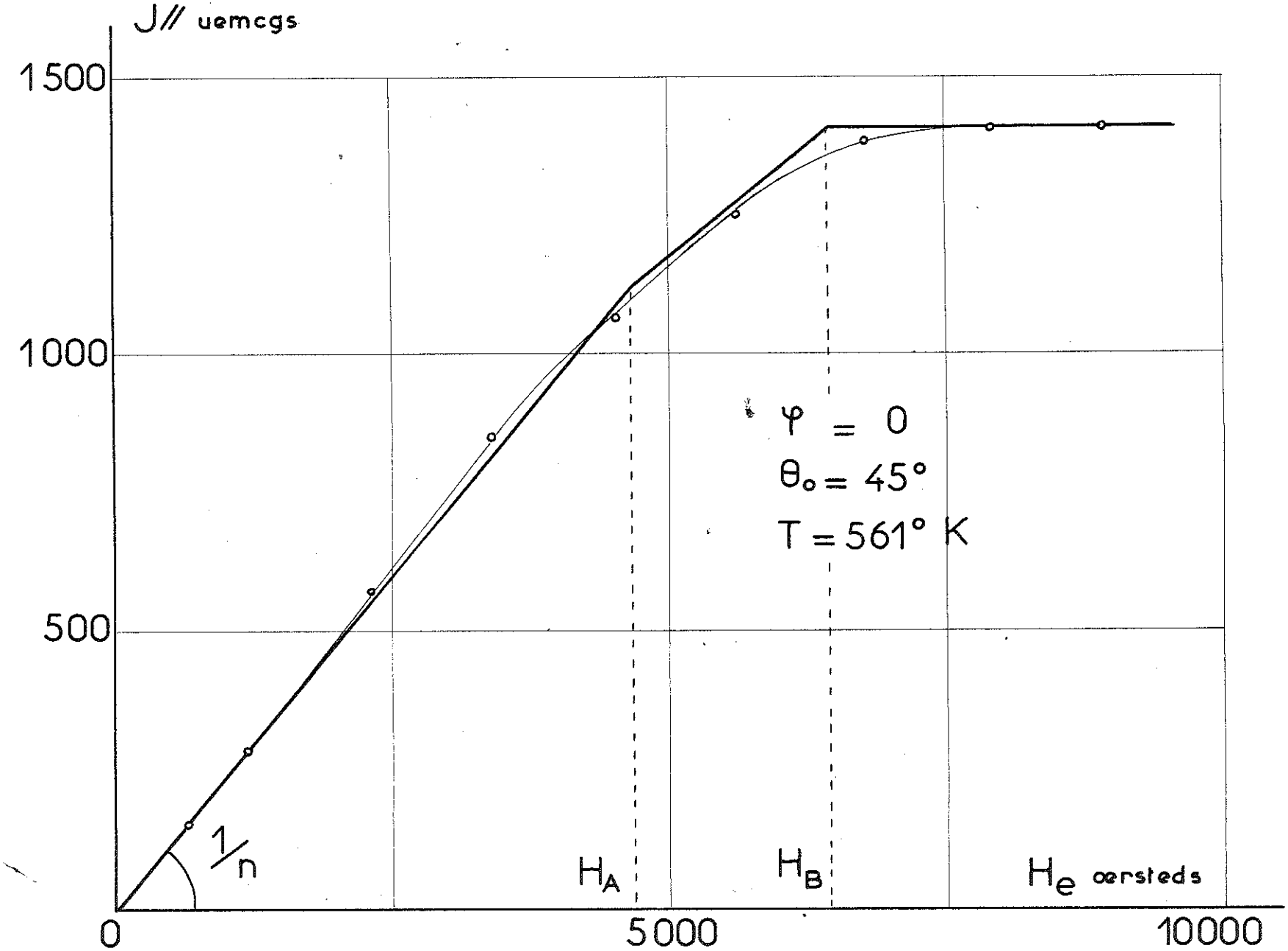

J// uemcgs
1500
1000
500
0
5000
10000
φ = 0
θ₀ = 45°
T = 561° K
1/n
H_A
H_B
H_e oersteds

Figure 11

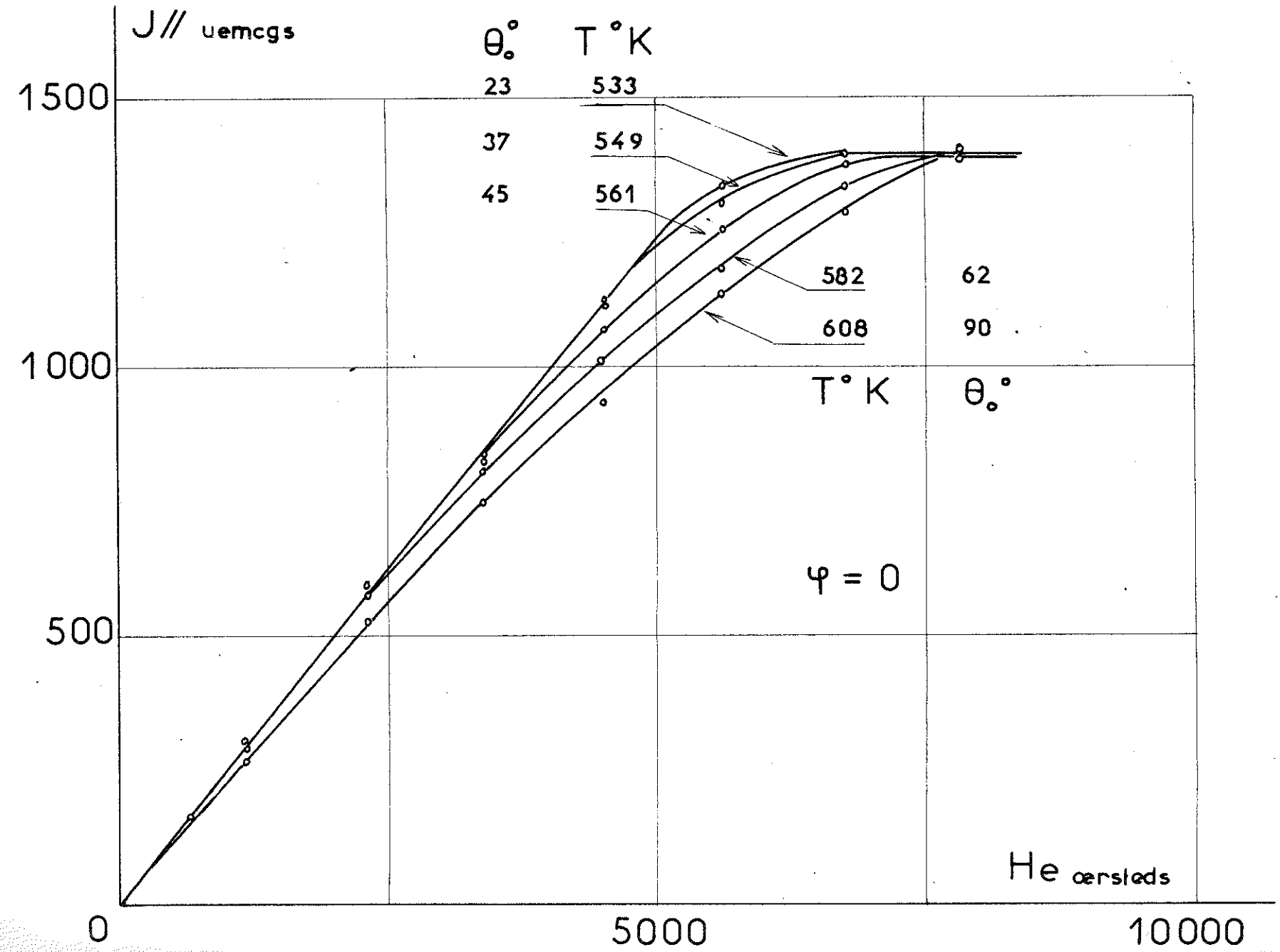

J// uemcgs
θ° T °K
23 533
37 549
45 561
582 62
608 90
T° K θ°
φ = 0
He œrsteds
1500
1000
500
0
5000
10000

Figure 12

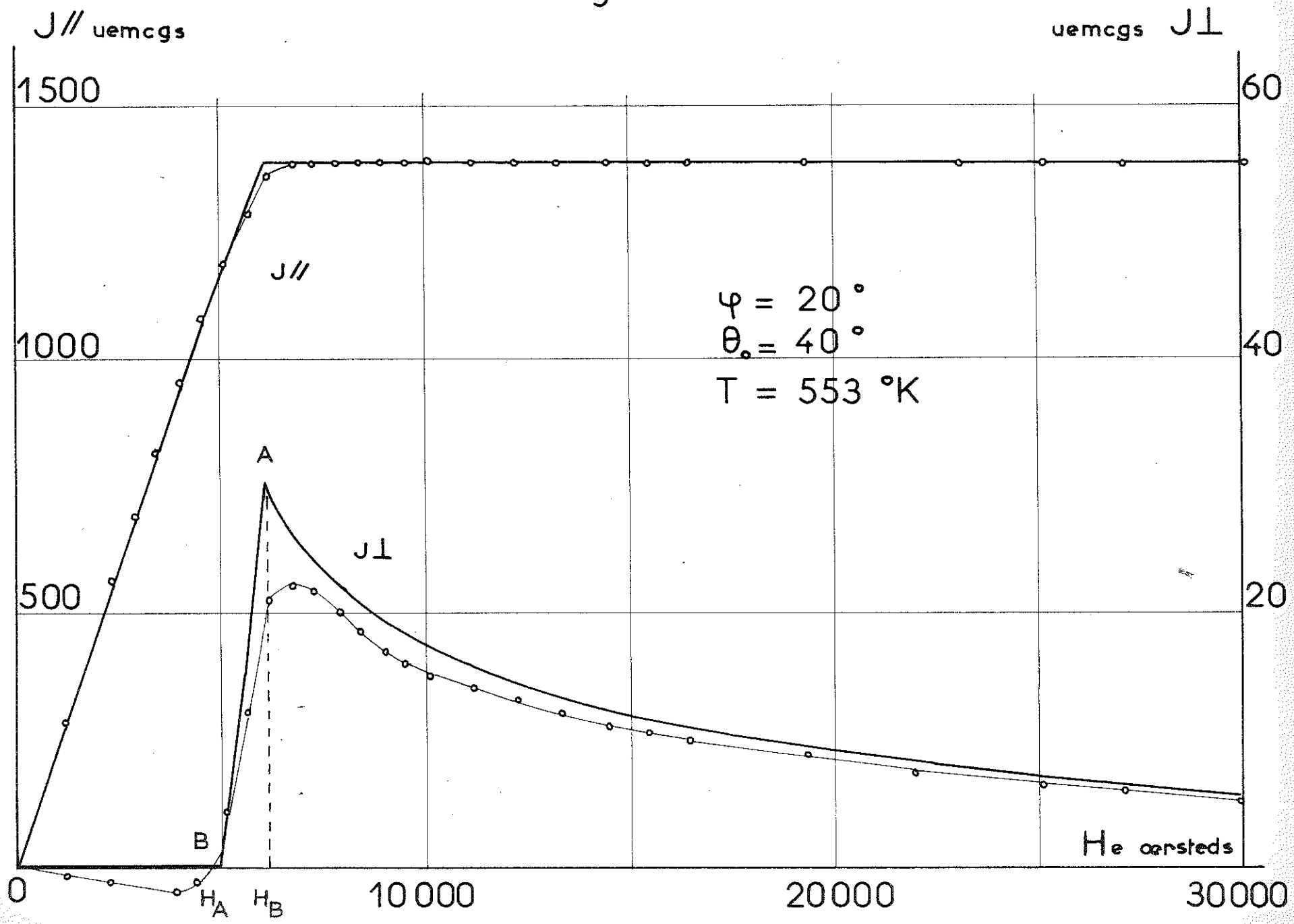
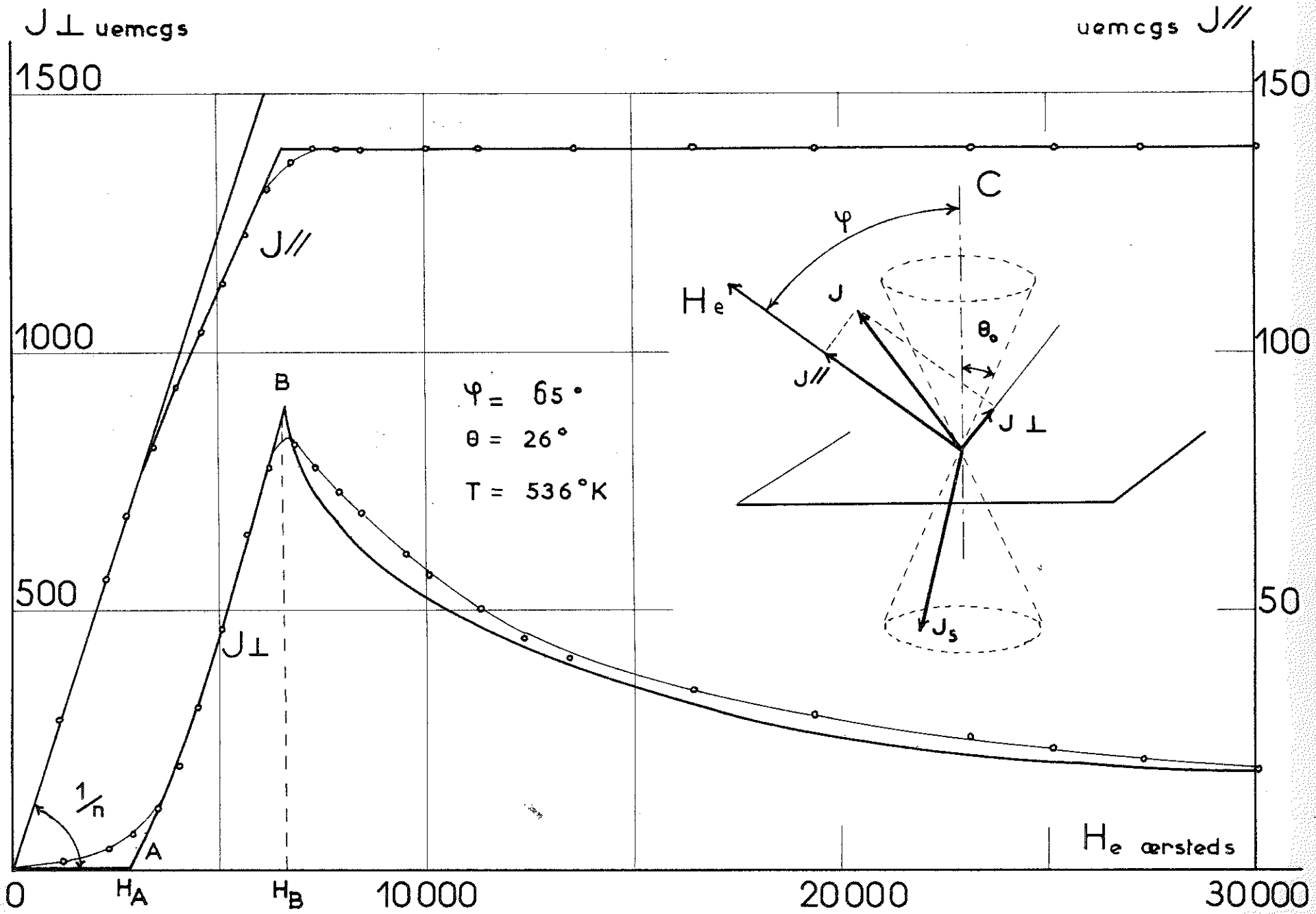

J// uemcgs
uemcgs J⊥
1500
1000
500
60
40
20
J//
J⊥
φ = 20°
θ₀ = 40°
T = 553 °K
A
B
He oersteds
0
H_A
H_B
10 000
20000
30000

Figure 13


J ⊥ uemcgs
uemcgs J//
1500
1000
500
150
100
50
J//
J⊥
B
A
1/n
φ = 65°
θ = 26°
T = 536°K
C
φ
He
J
θ₀
J//
J ⊥
Js
He oersteds
0
HA
HB
10000
20000
30000

$n = 4\pi/3$ de l'échantillon ; à partir d'un champ de 6050 oersteds, l'aimantation $J//$ est constante et égale à l'aimantation spontanée J_S ; sa valeur numérique est 1432 u.e.m./cm^3. Pour φ différent de zéro, $J//$ et $J\perp$ commencent par croître avec le champ jusqu'à une valeur de celui-ci, H_S, au-delà de laquelle $J\perp$ décroît et $J//$ tend vers J_S suivant une loi d'approche à la saturation. La courbe ($J\perp$, H_e) montre nettement que la variation d'aimantation se fait suivant deux modes différents. Pour $\varphi = 90$ degrés, $J\perp$ est nul.

2°) <u>Température comprise entre 518 et 598°K</u>

L'axe de facile aimantation est sur un cône préférentiel d'angle au sommet $2\,\theta_o$.

$\alpha - \varphi = 0$ (figure 10, trait fin)

Pour une température de 561°K, par exemple, l'angle θ_o vaut 4 5° ; $J\perp = 0$; $J//$ croît d'abord linéairement avec le champ, avec une susceptibilité égale à $1/n$, jusqu'à un champ H_A, au-delà duquel, $J//$ croît plus lentement; à partir du champ H_B, l'aimantation est constante et égale à J_S ; pour d'autres valeurs de la température et de l'angle θ_o, les variations ($J//$, H_e) ont une allure semblable (figure 11) ; $J\perp$ reste toujours nul ; les valeurs des champs H_A et H_B sont fonction de la température.

$\beta - \varphi \neq 0$ (figures 12 et 13, trait fin)

Dans les champs faibles, $J// = H_e/n$, jusqu'au champ H_A à partir duquel $J//$ tend vers J_S suivant une loi

d'approche à la saturation. Dans ce cas, la variation de $J\perp$ est particulièrement intéressante ; jusqu'au champ H_A, $J\perp = 0$; pour des champs compris entre H_A et H_B, $J\perp$ croît ; à partir de H_B, $J\perp$ tend lentement vers zéro. Ces résultats nous indiquent que l'on a affaire à trois modes d'aimantation différents.

b) INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous appliquons la théorie du mécanisme d'aimantation par phases de domaines élémentaires de L. Néél (14). Nous savons que les variations d'aimantation résultent des déplacements de parois de Bloch entre domaines élémentaires et des rotations de l'aimantation spontanée.

1°) Température ordinaire. $\varphi = 0$

Lorsque l'axe c est de facile aimantation, à température ordinaire par exemple, en l'absence du champ extérieur, le volume de l'échantillon peut être décomposé en deux phases de domaines élémentaires, en égale proportion, à aimantations spontanées dirigées suivant l'axe c, mais de directions opposées ; on néglige l'effet des domaines de fermeture. Appliquons le champ extérieur suivant l'axe c ; $\varphi = 0$, le volume λ des domaines à moment dirigé dans le sens du champ augmente aux dépens du volume μ des domaines à moment dirigé en sens inverse ; les aimantations spontanées restent alignées selon l'axe c. Si l'on prend $\lambda + \mu = 1$, l'aimantation résultante s'écrit :

$$J = (2\lambda - 1)\, J_S \quad ;$$

le champ à l'intérieur de l'échantillon est égal à :

$$H_i = H_e - n (2 \lambda - 1) J_S \quad ;$$

l'énergie W du système est la somme de l'énergie dans le champ extérieur :

$$F_H = - H_e (2 \lambda - 1) J_S$$

et de l'énergie de champ démagnétisant :

$$F_d = \frac{1}{2} n (2 \lambda - 1)^2 J_S^2$$

la condition d'équilibre

$$\frac{dW}{d\lambda} = 0$$

conduit à la relation :

$$H_e - n (2 \lambda - 1) J_S = 0$$

qui montre que le champ intérieur H_i est nul et que l'aimantation résultante J// est proportionnelle à H_e avec la susceptibilité 1/n. Ce mécanisme d'aimantation par déplacement de parois se poursuit jusqu'à ce que λ soit égal à 1, c'est-à-dire pour une valeur de H_e égale à n J_S ; à température ordinaire, avec J_S = 1432 u.e.m./cm^3, la valeur de ce champ est de 6 000 oersteds. Pour des champs supérieurs, la variation d'aimantation serait due à la variation de l'aimantation spontanée sous l'effet du champ ; elle n'est pas observable expérimentalement.

Ce mécanisme d'aimantation à un mode à deux phases rend parfaitement compte des résultats expérimentaux (courbe $\varphi = 0$, figure 9, traits forts).

2°) Température ordinaire $\varphi \neq 0$

Lorsque le champ extérieur H_e fait avec l'axe c un angle φ différent de zéro, le volume λ de l'une des phases commence par croître alors que μ diminue ; mais pour que deux domaines voisins soient en équilibre l'un par rapport à l'autre , il est nécessaire qu'ils possèdent la même énergie libre ; cela n'est possible que si les aimantations spontanées dans ces domaines tournent du même angle θ à partir de l'axe c et que si le champ intérieur H_i est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation. L'énergie W du système est la somme de l'énergie d'anisotropie (figure 9)

$$F_k = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$$

de l'énergie dans le champ extérieur

$$F_H = - H_e J_S \left[\sin\theta \sin\varphi + (\lambda - \mu) \cos\theta \cos\varphi\right]$$

et de l'énergie de champ démagnétisant

$$F_d = \frac{1}{2} n J_S^2 \left[\sin^2\theta + (\lambda - \mu)^2 \cos^2\theta\right]$$

Les conditions d'équilibre

$$\frac{dW}{d\theta} = 0 \qquad \frac{dW}{d\lambda} = 0$$

jointes à la relation : $\lambda + \mu = 1$
donnent respectivement les relations suivantes :

$$(2K_1 + n\, J_S^{\,2})\, \sin\theta + 4K_2 \sin^3\theta - H_e\, J_S \sin\varphi = 0$$

$$(\lambda - \mu) = 2\lambda - 1 = \frac{H_e \cos\varphi}{n\, J_S \cos\theta}$$

La deuxième de ces relations indique que la composante du champ extérieur suivant l'axe c, $H_e \cos\varphi$, est égale à la composante du champ démagnétisant suivant cette direction $n\,(\lambda - \mu) J_S \cos\theta$, c'est-à-dire que la composante du champ intérieur le long de l'axe c est nulle ; elle ne fait que traduire l'hypothèse faite au début de ce chapitre sur l'orientation du champ intérieur.

Si l'on se donne une valeur de θ, on peut calculer la valeur de H_e au moyen de la première relation, puis les valeurs de λ et μ au moyen de la deuxième et, par suite, les composantes de l'aimantation parallèle et perpendiculaire au champ, au moyen des expressions suivantes :

$$J// = \lambda\, J_S \cos(\varphi - \theta) - \mu\, J_S \cos(\varphi + \theta)$$

$$J\perp = \lambda\, J_S \sin(\varphi - \theta) - \mu\, J_S \sin(\varphi + \theta)$$

Ce mécanisme se poursuit jusqu'au champ pour lequel λ est égal à 1 ; pour des champs supérieurs, la variation d'aimantation provient des rotations de l'aimantation spontanée ; la condition d'équilibre s'écrit :

$$2K_1 \sin\theta \cos\theta + 4K_2 \sin^3\theta \cos\theta - H_e J_S \sin(\varphi - \theta) = 0$$

de laquelle, pour φ donné, on peut calculer le champ H_e correspondant à une valeur de θ et, par suite, les variations $(J//, H_e)$ et $(J\perp, H_e)$ avec les relations :

$$J// = J_S \cos (\varphi - \theta)$$

$$J\perp = J_S \sin (\varphi - \theta)$$

Les courbes théoriques ainsi calculées à partir des valeurs de K_1, K_2 et J_S sont en bon accord avec les courbes expérimentales (figure 9, traits forts). Les écarts sont inférieurs à 2 % sur un large intervalle de champ ; ils s'expliquent, en grande partie, par l'incertitude de un degré sur la détermination de l'angle φ. On remarque que l'écart est plus fort au voisinage du champ H_S où intervient le changement de mode d'aimantation.

3°) Température comprise entre 518 et 598°K-$\theta_o \neq 0$

$\alpha - \varphi = 0$

L'axe de facile aimantation se trouve sur un cône préférentiel d'angle au sommet $2\theta_o$. En l'absence de champ extérieur, on suppose que les aimantations spontanées des domaines élémentaires sont disposées uniformément sur le cône préférentiel et en égales proportions λ et μ de part et d'autre du plan de base. Appliquons le champ extérieur suivant l'axe c ; $\varphi = 0$; le volume λ des domaines à moments situés du même côté que H_e par rapport au plan de base augmente aux dépens du volume μ des domaines à moments situés de l'autre côté. Les variations d'aimantations résultent uniquement des déplacements de parois; les aimantations spontanées restent réparties sur le cône

préférentiel. L'aimantation résultante est dirigée le long de l'axe c et s'écrit, avec $\lambda + \mu = 1$:

$$J = (2\lambda - 1)\, J_S \cos\theta_o$$

l'énergie W du système s'écrit :

$$W = K_1 \sin^2\theta_o + K_2 \sin^4\theta_o + \frac{1}{2}\, n\, J_S^{\,2}\, (\lambda - \mu)^2 \cos^2\theta_o - H_e J_S\, (\lambda - \mu) \cos\theta_o$$

la condition d'équilibre

$$\frac{dW}{d\lambda} = 0$$

conduit à la relation

$$n\, J_S\, (\lambda - \mu)\, \cos\theta_o = H_e$$

qui montre que le champ intérieur est nul et que J// varie proportionnellement à H_e avec une susceptibilité 1/n. La composante $J \perp$ est nulle. Ce premier mode d'aimantation est valable jusqu'au champ $H_A = n\, J_S \cos\theta_o$ pour lequel $\lambda = 1$.

Pour des champs supérieurs à H_A, il ne reste que des domaines à moments situés du même côté que H_e par rapport au plan de base et faisant un angle θ avec l'axe c. L'aimantation varie suivant un second mode, par rotations des aimantations spontanées. La relation

$$H_e = n\, J_S \cos\theta - \frac{2K_1}{J_S} \cos\theta - \frac{4K_2}{J_S} \sin^2\theta \cos\theta$$

définit la condition d'équilibre ; J// est égale à $J_S \cos\theta$ et $J\perp$ est nulle. La pente de la tangente à la courbe (J//, H_e) au champ H_A est égale à :

$$\frac{1}{n + 2\,\dfrac{2K_1 + 4K_2}{J_S^{\,2}}}$$

La variation de J// s'effectue suivant ce mode jusqu'au champ :

$$H_B = n\,J_S - \frac{2K_1}{J_S}$$

pour lequel J// est égale à J_S. Les courbes expérimentales (J//, H_e) (figure 11) tracées pour $\theta_o \neq 0$ et $\varphi = 0$ sont en bon accord avec les courbes calculées ; on a représenté (figure 10) les variations (J//, H_e) expérimentales (trait fin) et calculées (trait fort) à la température T = 561°K.

$$\beta - \varphi \neq 0 \; ; \; \varphi < \theta_o$$

L'angle φ du champ appliqué avec l'axe c est inférieur au demi-angle au sommet θ_o du cône préférentiel ; la variation d'aimantation se fait suivant trois modes distincts. Le premier mode correspond aux champs faibles ; les domaines prennent la forme de feuillets plans parallèles au plan du champ H_e et de l'axe c, afin de rendre minimum l'énergie de champ démagnétisant ; les aimantations spontanées possèdent 4 positions d'équilibre stable qui sont les intersections du cône préférentiel avec le plan de l'axe c et du champ H_e ; la subs-

tance se divise donc en quatre phases de domaines élémentaires ; le champ intérieur est nul ; J// est proportionnelle au champ avec une susceptibilité égale à 1/n ; J $\perp$ est nulle. Ce processus est valable jusqu'au champ limite H_A (figure 11):

$$H_A = \frac{n\ J_S \cos \theta_o}{\cos \varphi}$$

Pour des champs supérieurs à H_A, le champ intérieur n'est pas nul ; il ne reste que deux phases de domaines élémentaires, de proportions relatives λ et μ ; les variations d'aimantation résultent de déplacements de parois et de rotations. Les conditions d'équilibre s'écrivent :

$$H_e \sin \varphi = n\ J_S\ (\lambda - \mu) \sin \theta$$

$$H_e J_S \cos \varphi + 2K_1 \cos\theta + 4K_2 \sin^2\theta \cos \theta - n\ J_S^{\ 2} \cos\theta = 0$$

la première de ces relations montre que le champ intérieur est dirigé le long de l'axe c. Les composantes de l'aimantation sont

$$J// = \lambda\ J_S \cos (\theta - \varphi) + \mu\ J_S \cos (\theta + \varphi)$$

$$J\perp = \lambda\ J_S \sin (\theta - \varphi) - \mu\ J_S \sin (\theta + \varphi)$$

Ce deuxième mode est valable jusqu'au champ limite H_B, au delà duquel la variation d'aimantation résulte uniquement de la rotation de la phase restante, avec la condition d'équilibre

$$2K_1 \sin\theta \cos\theta + 4K_2 \sin^3\theta \cos\theta + H_e J_S \sin (\theta - \varphi) = 0$$

γ $\underline{-\theta_o \neq 0 \quad \varphi > \theta_o}$

Le mécanisme d'aimantation se décompose en trois modes différents comparables respectivement aux modes décrits dans le cas $\varphi < \theta_o$. Le champ limite H_A entre le premier et le second mode devient

$$H_A = \frac{n\ J_S \sin \theta_o}{\sin \varphi}$$

Les conditions d'équilibre s'écrivent, pour le second mode ,

$$H_e \cos \varphi = n\ (\lambda - \mu)\ J_S \cos \theta$$

$$H_e J_S \sin \varphi - (2K_1 + n\ J_S^2)\ \sin \theta - 4K_2 \sin^3 \theta = 0$$

La première relation montre que le champ intérieur H_i est maintenant perpendiculaire à l'axe c. Les composantes de l'aimantation sont :

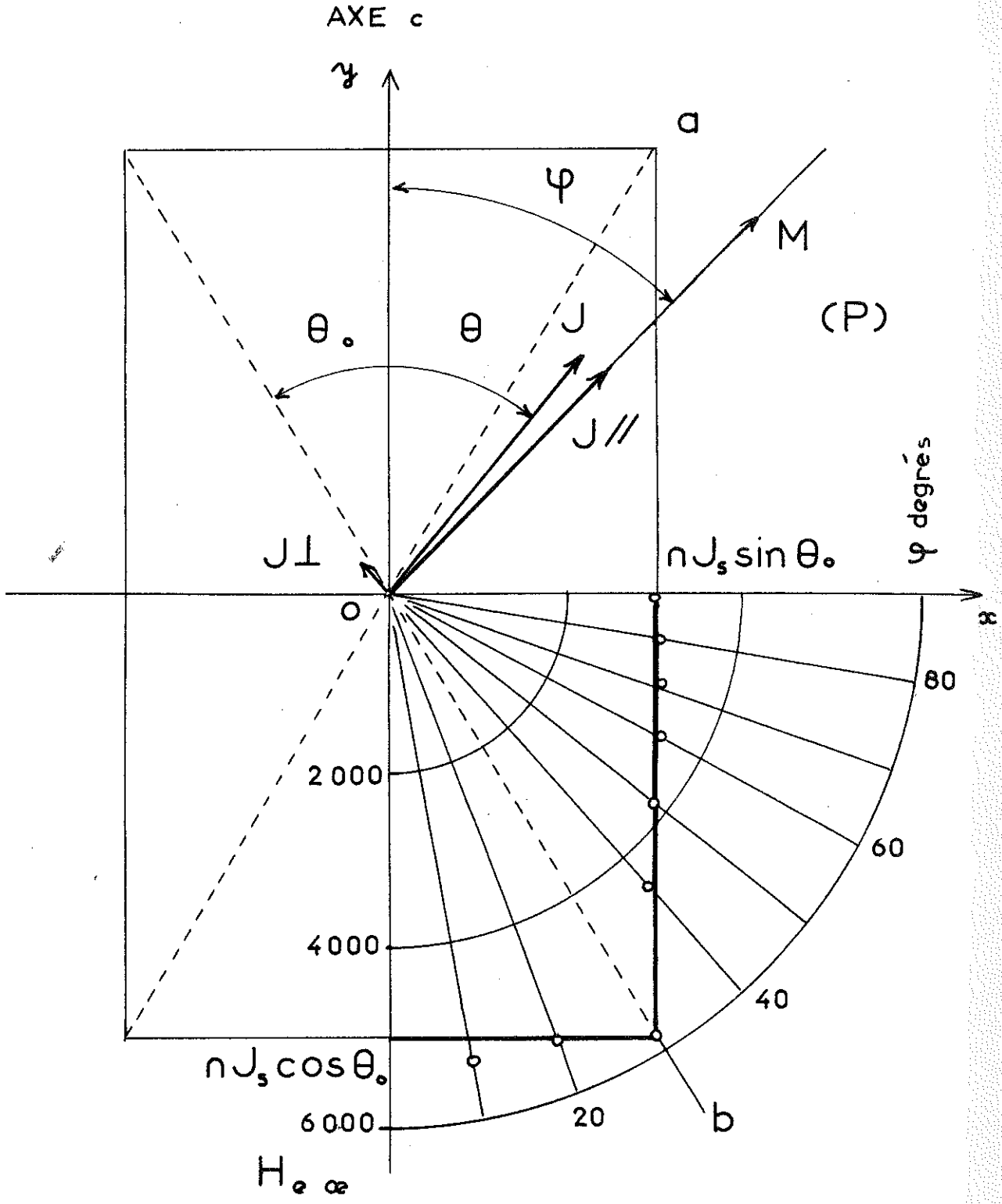
$$J// = \lambda\ J_S \cos\ (\varphi - \theta) - \mu\ J_S \cos\ (\varphi + \theta)$$

$$J\perp = \lambda\ J_S \sin\ (\varphi - \theta) - \mu\ J_S \sin\ (\varphi - \theta)$$

Pour le troisième mode, relatif à des champs supérieurs à H_B, l'équilibre est définit par la même expression que dans le cas $\varphi < \theta_o$.

Nous avons représenté (figure 12 et 13, en traits forts) deux des courbes théoriques obtenues dans les cas $\varphi < \theta_o$

Figure 14



AXE c
y
a
φ
M
(P)
θ₀
θ
J
J//
J⊥
nJ_s sin θ₀
φ degrés
o
x
80
2000
60
4000
40
nJ_s cos θ₀
6000
20
b
H_e ∞

et $\varphi > \theta_o$. L'accord avec les courbes expérimentales (en traits fins) est satisfaisant. Les causes des écarts entre les valeurs mesurées et calculées ont été exposées plus haut ; l'indétermination sur la mesure de θ_o introduit ici une cause d'erreur supplémentaire.

Nous avons enfin représenté (figure 14) la variation (H_A, φ) en coordonées polaires. La détermination expérimentale de H_A est faite par extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses de la portion AB des courbes ($J \perp$, H_e) (figures 11 et 12). L'échantillon était porté à une température de 541°K pour laquelle $\theta_o = 30°$. On vérifie que pour $\varphi > \theta_o$, la projection de H_A sur Ox est indépendante de φ et égale à $nJ_S \sin\theta_o$, alors que, pour $\varphi < \theta_o$, la projection de H_A sur Oy est $n\ J_S \cos\theta_o$. Pour tout champ H_e = OM, dont l'extrémité M est à l'intérieur du cylindre d'axe oy, de rayon $nJ_S \sin\theta_o$, limité par les deux plans $y = \pm\ n\ J_S \cos\theta_o$, l'aimantation varie suivant le premier mode ; le passage du premier au second mode s'effectue lorsque M est sur la surface du cylindre.

B I B L I O G R A P H I E

(1) - S. KAYA - Tôhoku Sc. Report, 17, 1928, p. 1157
(2) - K. HONDA et M. MASUMOTO - Tôhoku Sc. Report, 20, 1931, p.322
(3) - W. SUCKSMITH et J.E. THOMPSON - Proc. Roy. Soc., 225, 1954, p. 362
(4) - R.M. BOZORTH - Phys. Rev., 96, 1954, p. 311
(5) - Z. AKULOV - Z. Phys., 100, 1936, p. 197
(6) - J.H. VAN VLECK - Phys. Rev., 52, 1937, p. 1178
(7) - C. ZENER - Phys. Rev., 96, 1954, p. 1335
(8) - R. BRENNER - Phys. Rev., 107, 1957, p. 1539
(9) - F. KEFFER - Phys. Rev., 100, 1955, p. 1692
(10)- W.J. CARR - Phys. Rev., 108, 1957, p. 1158
(11)- W.J. CARR - Phys. Rev., 109, 1958, p. 1971
(12)- E.A. TUROV et A.I. MITSEK, J.E.T.P. - 37, 1960, p. 801
(13)- J. SMIT - J. Phys. Rad., 20, 1959, p. 360
(14)- L. NEEL - J. Phys. Rad., 5, 1944, p. 241
(15)- L. NEEL - Colloque National de Magnétisme, Strasbourg, 6-10 Juillet 1957
(16)- W. SUCKSMITH - J. Phys. Rad., 12, 1951, p. 431
(17)- G. RIMET - J. Phys. Rad., 22, 1961, p. 121 A
(18)- M. BIN et R. PAUTHENET - Comptes rendus, 254, 1962, p. 3078
(19)- R.M. BOZORTH - Ferromagnétisme , 1951, D. VAN NORSTRAND Co. N. YORK
(20)- Y. BARNIER, R. PAUTHENET, G. RIMET - Comptes rendus, 252, 1961, p. 2839
(21)- P. WEISS et R. FORRER,- Ann. Phys., 12, 1929, p. 279

(22)- Y. BARNIER, R. PAUTHENET, G. RIMET - Comptes rendus, 253, 1961, p. 400

(23)- Y. BARNIER, R. PAUTHENET, G. RIMET - Comptes rendus, 252, 1961, p. 3024

(24)- W.D. CORNER, W.C. ROE, K.N.R. TAYLOR - Proc. Phys. Soc., 80, 1962, p. 927

DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PARAMAGNETISME DES ALLIAGES FER - COBALT

I N T R O D U C T I O N

Lorsque l'on veut avoir des renseignements sur le paramagnétisme des alliages fer-cobalt, on se réfère, en général, à l'importante étude publiée sur le sujet par A. Preuss (1) en 1912. Les mesures de la susceptibilité χ avaient été faites au moyen d'une balance de translation, d'un modèle assez sommaire, jusqu'à des températures T de l'ordre de 1 600°K. Les variations ($1/\chi$,T) présentent les particularités suivantes (figure 1) :

- Pour les alliages de titres compris entre 100 et 80% en poids de cobalt, les courbes ($1/\chi$,T) ont l'allure régulière de droites de Curie-Weiss.

- Pour les alliages de titres entre 70 et 0% de cobalt, ces mêmes courbes présentent une discontinuité à une température θ_d, de l'ordre de 50 à 100° au-dessus du point de Curie θ_f ; de plus, parmi ces alliages, ceux de titres entre 70 et 20 % de cobalt présentent une discontinuité de l'aimantation spontanée au point de Curie alors que, pour tous les autres, la variation de l'aimantation spontanée est régulière au voisinage de θ_f.

Par analogie avec ce que l'on sait sur le fer, il était tentant, ainsi que l'a fait A. Preuss, d'attribuer

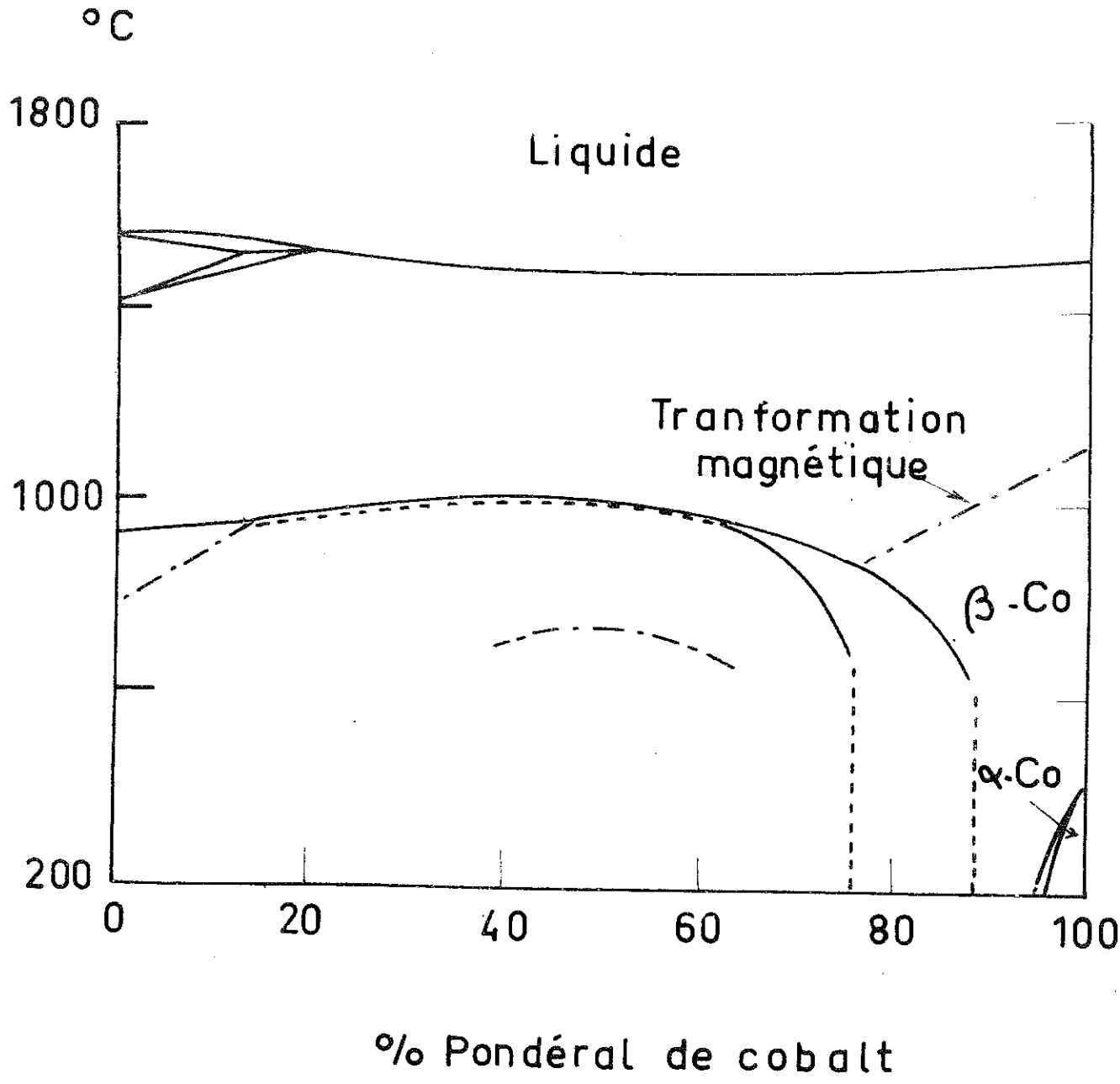
1000°
1100°
1200°
1300°
1400°
1500°
1600°
1700°
1800°
1900°
2000°
2100°
2200°
2300°
2400°
2500°
2600°
2700°
2800°
2900°
3000°
3100°
3200°
3300°
3400°
3500°
3600°
3700°
3800°
3900°
4000°
4100°
4200°
4300°
4400°
4500°
4600°
4700°
4800°
4900°
5000°

la discontinuité du paramagnétisme des alliages fer-cobalt, à la température θ_d, à un changement de structure $\alpha \rightarrow \gamma$; l'autre discontinuité, observée à la température θ_f, sur la courbe de variation thermique de l'aimantation spontanée, serait alors due à un autre changement de phase.

On sait à présent que cette explication n'est pas correcte ; en particulier, elle est incompatible avec le diagramme d'équilibre des phases établi par W. Ellis et E.Greiner (2) (figure 2). On constate, en effet, que les températures de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, pour les alliages de teneur entre 70 et 20% de cobalt, coïncident avec les températures de Curie ferromagnétiques θ_f, alors qu'aucun changement de phases, correspondant aux températures θ_d, n'est signalé sur le diagramme. On considère à présent que les alliages de titres en cobalt inférieurs à 13 % possèdent un point de Curie ferromagnétique ordinaire - le changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$ a lieu à une température supérieure à θ_f ; il s'observe sur la courbe de susceptibilité paramagnétique-pour les alliages de titres compris entre 13 et 76 % de cobalt, la disparition de l'aimantation spontanée est liée au changement de phases $\alpha \rightarrow \gamma$; enfin, les alliages à plus faible teneur en fer sont dans l'état γ à des températures inférieures à leurs points de Curie et, par suite, ne présentent pas de discontinuité de l'aimantation spontanée ou de la susceptibilité paramagnétique.

Il reste alors une question qui n'a pas reçu de réponse dans ce schéma d'interprétation ; c'est celle qui est relative à la discontinuité observée à la température θ_d sur

Figure 2


°C
1800
1000
200
Liquide
Tranformation
magnétique
β-Co
α-Co
0
20
40
60
80
100
% Pondéral de cobalt

les alliages de titres compris entre 70 et 20 % de cobalt. Elle nous a semblé présenter assez d'intérêt pour que nous reprenions l'étude du paramagnétisme des alliages fer-cobalt en général et de la discontinuité à la température θ_d en particulier.

les alliages de titres compris entre 70 et 20 % de cobalt. Elle nous a semblé présenter assez d'intérêt pour que nous reprenions l'étude du paramagnétisme des alliages fer-cobalt en général et de la discontinuité à la température θ_d en particulier.

PARTIE A

LES MESURES DE PARAMAGNETISME

I) PREPARATION DES ALLIAGES

Nous avons utilisé de la poudre de fer ex-carbonyl et de la poudre de cobalt ; l'analyse indique une proportion totale d'impuretés inférieure à 0,6 ‰ . Les poudres mélangées sont frittées pendant deux heures à 900°C, sous atmosphère d'hydrogène purifié et fondues sous vide dans un four à induction. L'homogénéité des lingots obtenus est suffisante pour nos mesures magnétiques.

II) METHODE D'EXPERIMENTATION

Les mesures de susceptibilité en fonction de la température sont effectuées au moyen d'une balance de translation du type Foex et Forrer, mise au point par M. Fallot et P. Maroni (3), puis reprise par R. Aléonard (4). Les susceptibilités χ des échantillons sont mesurées à environ 0,5 % près et les températures avec une erreur maximale de 1° vers 1 000°C. L'étalonnage de la balance a été fait au-moyen de pyrophosphate de manganèse (4).

Les échantillons ont une forme cylindrique, un diamètre de 5 mm et une longueur de 5 mm. Chaque échantillon est placé dans une ampoule de quartz.

III) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Mesure à l'air

Nous avons d'abord fait une mesure de paramagnétisme sur un échantillon d'alliage à 50 % de cobalt dans les conditions mêmes où avait procédé A. Preuss ; l'échantillon n'était pas sous vide ; il était sommairement protégé contre l'oxydation et contre une réaction avec le quartz par une couche de poudre d'alumine. La courbe représentative de $(1/\chi, T)$ ressemble à celle mesurée par A. Preuss sur le même alliage, (figure 3) ; cependant, nous observons que la discontinuité Θ_d n'est pas brusque mais étalée dans un certain intervalle de températures au voisinage de 1350°K, que les valeurs mesurées de la susceptibilité ne sont pas reproductibles d'un essai à l'autre et évoluent même avec le temps, à une température donnée, au cours d'un même essai.

b) Mesure sous vide

Nous avons alors décidé de faire les mesures sous vide ; nous avons obtenu des résultats parfaitement reproductibles que nous résumons ci-dessous (figures 3 et 4).

- Les alliages de titres 100, 92 et 80 % pondéraux de cobalt possèdent un point de Curie ferromagnétique

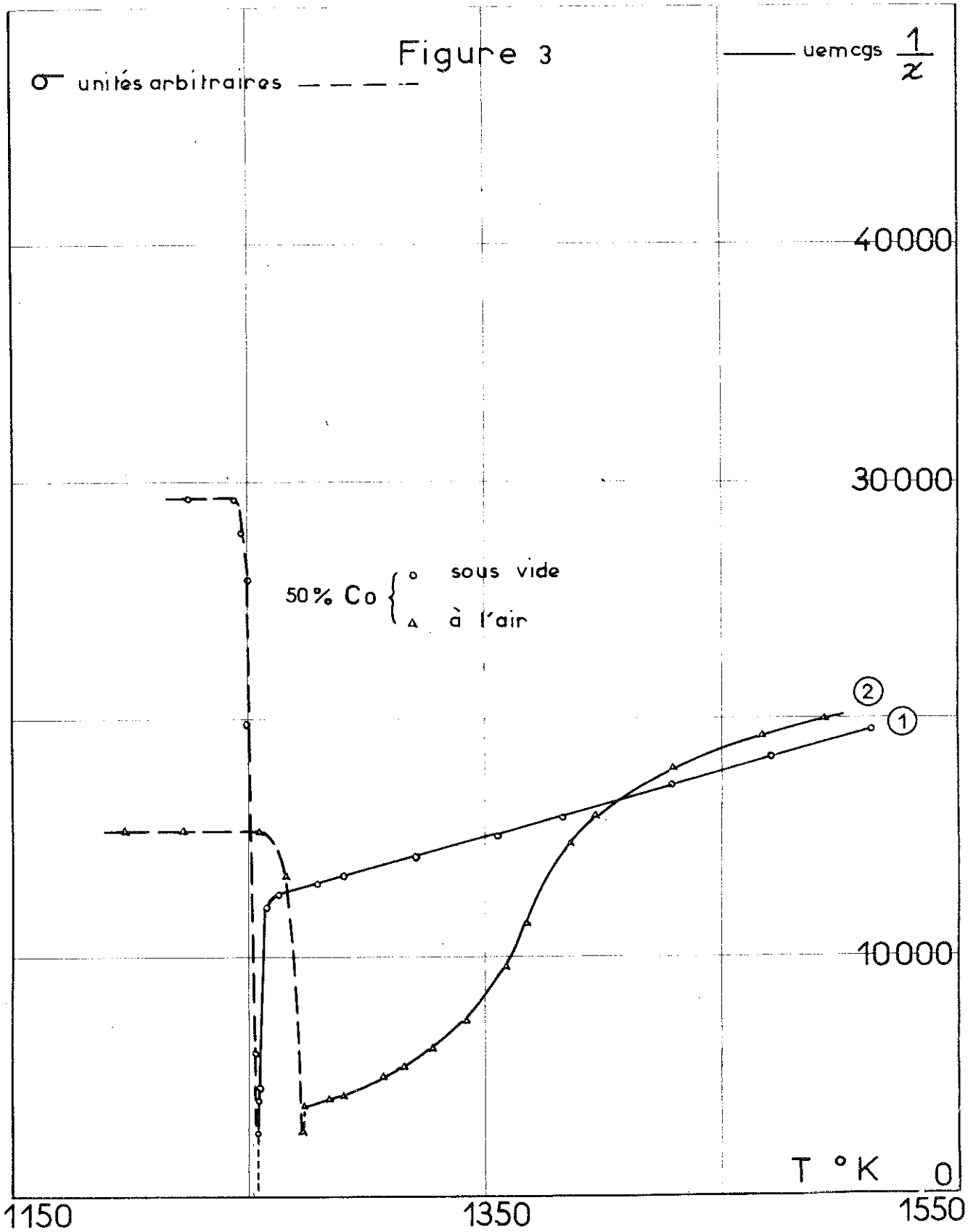


Figure 3
σ unités arbitraires
uemcgs 1/χ
40000
30000
10000
50% Co
sous vide
à l'air
2
1
T °K
0
1150
1350
1550

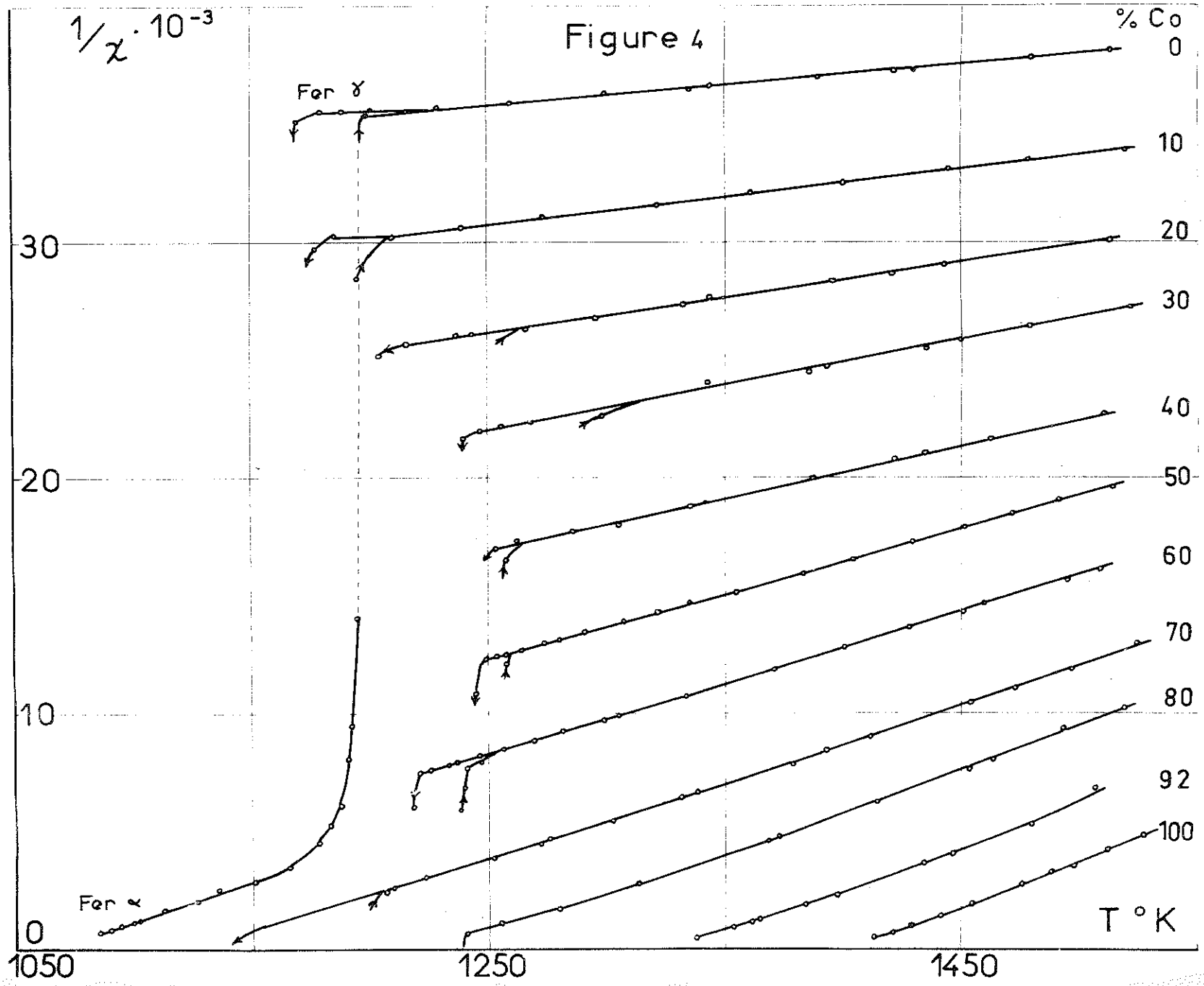


Figure 4
1/χ · 10⁻³
% Co
0
10
20
30
40
50
60
70
80
92
100
Fer γ
Fer α
30
20
10
0
1050
1250
1450
T °K

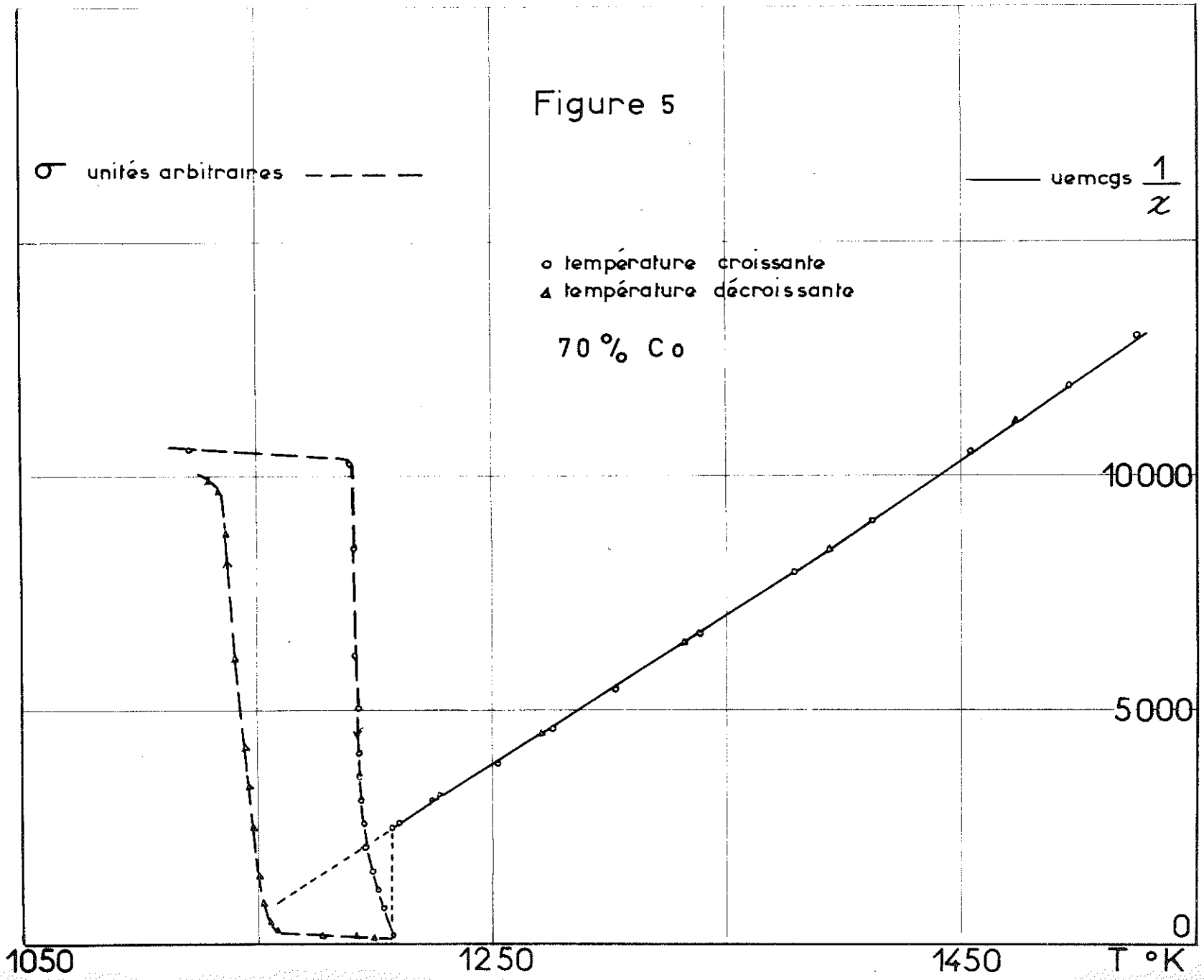


Figure 5
σ unités arbitraires
uemcgs 1/χ
o température croissante
▲ température décroissante
70 % Co
10000
5000
0
1050
1250
1450
T °K

ordinaire et réversible ; les courbes ($1/\chi$, T) présentent une légère courbure près du point de Curie puis deviennent rectilignes à plus haute température.

- Pour les alliages de titres compris entre 70 et 20 % de cobalt, le changement de structure $\alpha \rightarrow \gamma$ occasionne la disparition de l'aimantation spontanée et, par suite, le point de Curie ferromagnétique θ_f ; il en résulte que la valeur de $1/\chi$, dans le domaine paramagnétique, n'est pas nulle à la température θ_f, comme cela est le cas en un point de Curie ordinaire, mais possède une valeur définie par le paramagnétisme de la phase γ dont le point de Curie paramagnétique θ_p est au-dessous de θ_f. Les variations ($1/\chi$, T) sont des droites régulières ; la discontinuité signalée par A. Preuss à la température θ_d a disparu. La température de transition définie par températures croissantes est toujours supérieure à celle définie par températures décroissantes ; le domaine d'irréversibilité est variable avec le titre en cobalt ; il atteint 50° pour l'alliage titrant 70 % de cobalt (figure 5) .

- Le point de Curie des alliages à 10 % et 0 % de cobalt est inférieur à la température de transition $\alpha \rightarrow \gamma$; la courbe ($1/\chi$, T) est formée de deux droites correspondant à chacune des phases. Nous avons retrouvé sur le fer pur les résultats des auteurs précédents (5).

Nous avons eu connaissance, à ce stade des expériences, d'une importante étude de M. Fallot (6) sur le paramagnétisme des alliages fer-cobalt ; nos résultats confirment en tous points ce travail antérieur et sont également en bon

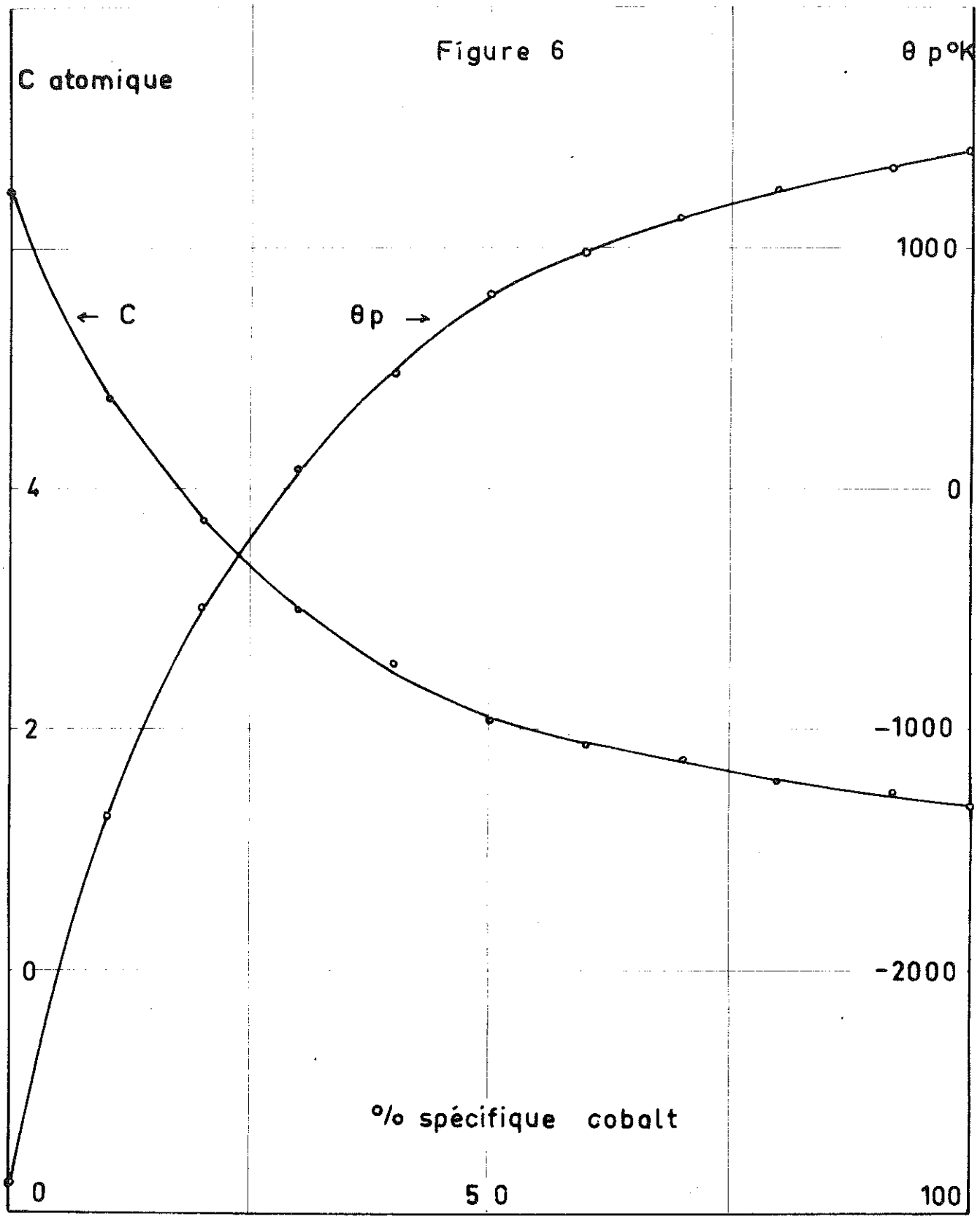
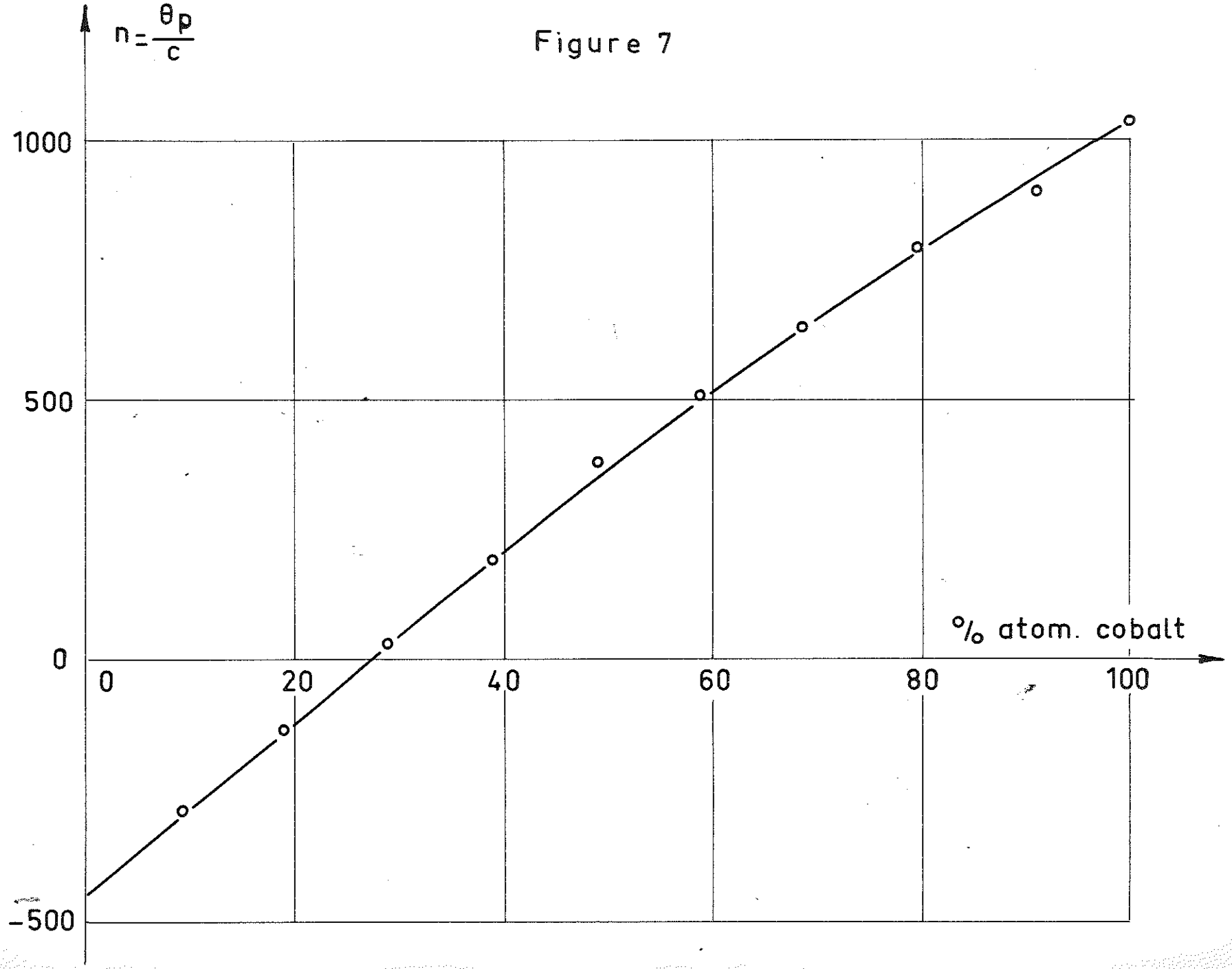


Figure 6
C atomique
θ p°K
← C
θp →
1000
0
-1000
-2000
4
2
0
% spécifique cobalt
0
50
100

Figure 7



% Co spécifi.	% Co atomique	θ_p °K	C spécifi.	C atomique	$n_o = \frac{\theta_p}{C}$	Transf °K $\alpha \rightarrow \gamma$	$\alpha \leftarrow \gamma$
0	0	- 2880	0,II56	6,456	- 446	I198	- 1166
10	9,53	- I356	0,0847	4,758	- 285	1241	- 1229
20	19,2	- 495	0,0666	3,759	- I3I,7	I220	- I2I4
30	28,9	94	0,0527	2,99	3I,44	I242	- I237
40	38,72	486	0,0452	2,57	I89,I	I258	- I246
50	48,7	8II	0,0358	2,055	394,6	I255	- I244
60	58,7	98I	0,0328	I,89	5I9	I235	- I2I8
70	68,86	II34	0,030I	I,762	643,6	II94	- II38
80	79,I3	I244	0,027	I,573	790,8	-	
92	9I,6	I342	0,0255	I,496	897	-	
I00	I00	I4I3	0,023I	I,36I	I038	-	

TABLEAU I

les premiers ont observé un point de Néel à 40°K alors que les seconds l'ont trouvé à 8°K ; le moment du fer déduit des mesures aux neutrons serait d'environ 0,75 μb. Tous ces résultats ne sont d'ailleurs pas compatibles avec nos mesures de paramagnétisme sur le fer.

c) Variation du coefficient de champ moléculaire avec la température

On peut remarquer que, pour les fortes concentrations en fer, les valeurs de C sont bien supérieures aux valeurs théoriques que l'on peut calculer pour les atomes individuels de fer et de cobalt. Ce résultat a déjà été souvent observé sur d'autres alliages (IO) ainsi que sur les ferrites (3) (11). L. Néel (10) (12) en a proposé une explication en rapport avec l'expansion thermique de la substance, qui, en produisant une variation de la distance entre porteurs de moments, entraîne une variation du coefficient de champ moléculaire avec la température. Si l'on adopte une loi linéaire de variation thermique du coefficient de champ moléculaire $n = n_o (1 + \lambda T)$, les vraies valeurs Co et θ_o se déduisent des valeurs expérimentales C et θ au moyen des relations :

$$C_o = \frac{C}{1 + \lambda\theta} \qquad \text{et} \qquad \theta_o = \frac{\theta}{1 + \lambda\theta}$$

La correction est d'autant plus grande que θ est grand. Un cas intéressant est celui avec $\theta = 0$; il correspond à l'alliage à 27,7 % atomique de cobalt ; les valeurs expérimentales C et θ doivent être alors égales aux valeurs théoriques.

Si l'on admet que la constante de Curie de l'alliage est égale à la somme des constantes de Curie des éléments constituants non alliés et si l'on attribue à la constante de Curie du cobalt la valeur corrigée (10) I,I8, on trouve que la vraie valeur de la constante de Curie du fer γ est égale à 3,8 ; elle correspond à un moment effectif de 4,6 magnétons de Bohr, voisin de celui du fer trivalent ; on déduit alors $\lambda = -2,4.10^{-4}$, en bon accord, par exemple, avec la valeur $-2,23.10^{-4}$ calculée théoriquement par L. Néel pour le nickel (10). La théorie montre que $\frac{\theta}{C} = \frac{\theta_o}{C_o}$, ce qui légitime la valeur de n_o déterminée ci-dessus (tableau 1). Le même traitement appliqué aux alliages fer-nickel, en utilisant les résultats d'anciennes mesures de M. Peschard (13) conduit à une valeur de la constante de Curie du fer γ égale à 2,9 ; il nous paraît utile de préciser les mesures de paramagnétisme sur les alliages fer-nickel aux températures élevées.

V) CONCLUSION

Les résultats de nos mesures sous vide du paramagnétisme des alliages fer-cobalt sont en parfait accord avec le diagramme d'équilibre des phases de W. Ellis et E. Greiner. Il s'ensuit que la discontinuité observée par A. Preuss à la température θ_d doit être liée à l'influence de l'air. Des variations de la constante de Curie et du point de Curie paramagnétique de ces alliages avec la teneur en cobalt, nous avons obtenu certains renseignements qui peuvent être utiles pour la compréhension de la liaison métallique.

PARTIE B

ETUDE DE LA DISCONTINUITE, OBSERVEE PAR A. PREUSS SUR LES COURBES DE SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE.

I) GENERALITES

Nous avons montré que les courbes de variation thermique ($1/\chi$, T), mesurées par A. Preuss présentent une discontinuité à une température θ_d (figure 1). Cette discontinuité n'est pas due à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ normale de l'alliage et présente les caractères suivants :

- Elle n'apparaît que lorsque les mesures sont faites à l'air.

- La température θ_d n'est pas la même pour tous les alliages. Elle croît avec la teneur en cobalt.

On ne peut donc pas assimiler cette discontinuité à un point de Curie d'une impureté unique bien définie se formant dans l'alliage par chauffage à l'air. En vue d'expliquer

cette propriété, nous avons recherché systématiquement quelle pouvait être l'influence de l'oxygène ou de l'azote sur les propriétés magnétiques.

II) INFLUENCE DE L'OXYGENE

Nous avons utilisé une méthode d'analyse thermomagnétique en nous efforçant de la rendre aussi quantitative que possible. Nous avons restreint notre étude à l'alliage titrant 5I,3 % atomique de fer et procédé à deux séries d'expériences.

1°) Traitement sous oxygène

L'alliage, réduit en poudre afin d'augmenter la surface active, est fritté pendant 2 heures à 1 000°C ; l'échantillon obtenu est porté, sous vide, à 1 050°C puis mis en présence d'oxygène pendant un temps connu. Nous avons adopté les temps suivants : 15 secondes, 1, 2, 3 et 5 minutes. Seul l'échantillon traité pendant 5 minutes présente, à l'oeil nu, des traces d'oxydation. Sur chacun de ces échantillons, nous avons suivi la variation thermique de l'aimantation σ, dans un champ d'environ I00 Oe et tracé les courbes ($1/\chi$,T), (figure 8). Si on ne considère que les courbes tracées par températures croissantes, pour laisser de côté le domaine d'irréversibilité, on observe les résultats suivants :

- Dans le domaine de mesures, les courbes de paramagnétisme sont approximativement des droites ; les

constantes de Curie décroissent très rapidement tandis que les points de Curie paramagnétiques θ_p croissent, (figure 9) quand la durée du traitement sous oxygène augmente.

- Les variations ($1/\chi$,T) relatives à l'échantillon mesuré sous vide et à ceux traités pendant 15 sec. et 1 minute, présentent une discontinuité caractéristique d'une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, à une température qui décroît légèrement lorsque la durée du traitement sous oxygène croît.

- Les variations (σ ,T) de ces mêmes échantillons présentent aussi une discontinuité au voisinage de la température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, à des températures qui décroissent légèrement lorsque la durée du traitement croît.

- Les variations ($1/\chi$,T) relatives aux échantillons traités pendant 2, 3 et 5 minutes ne présentent plus de discontinuité mais s'annulent à un point de Curie paramagnétique ; les variations (σ ,T) s'annulent également sans discontinuité à un point de Curie ferromagnétique voisin du précédent.

- La température de Curie ferromagnétique croît avec la durée du traitement sous oxygène.

- La variation des températures de Curie θ_p en fonction du temps de traitement ne présente aucune discontinuité au voisinage de la température normale de transformation (figure 9).

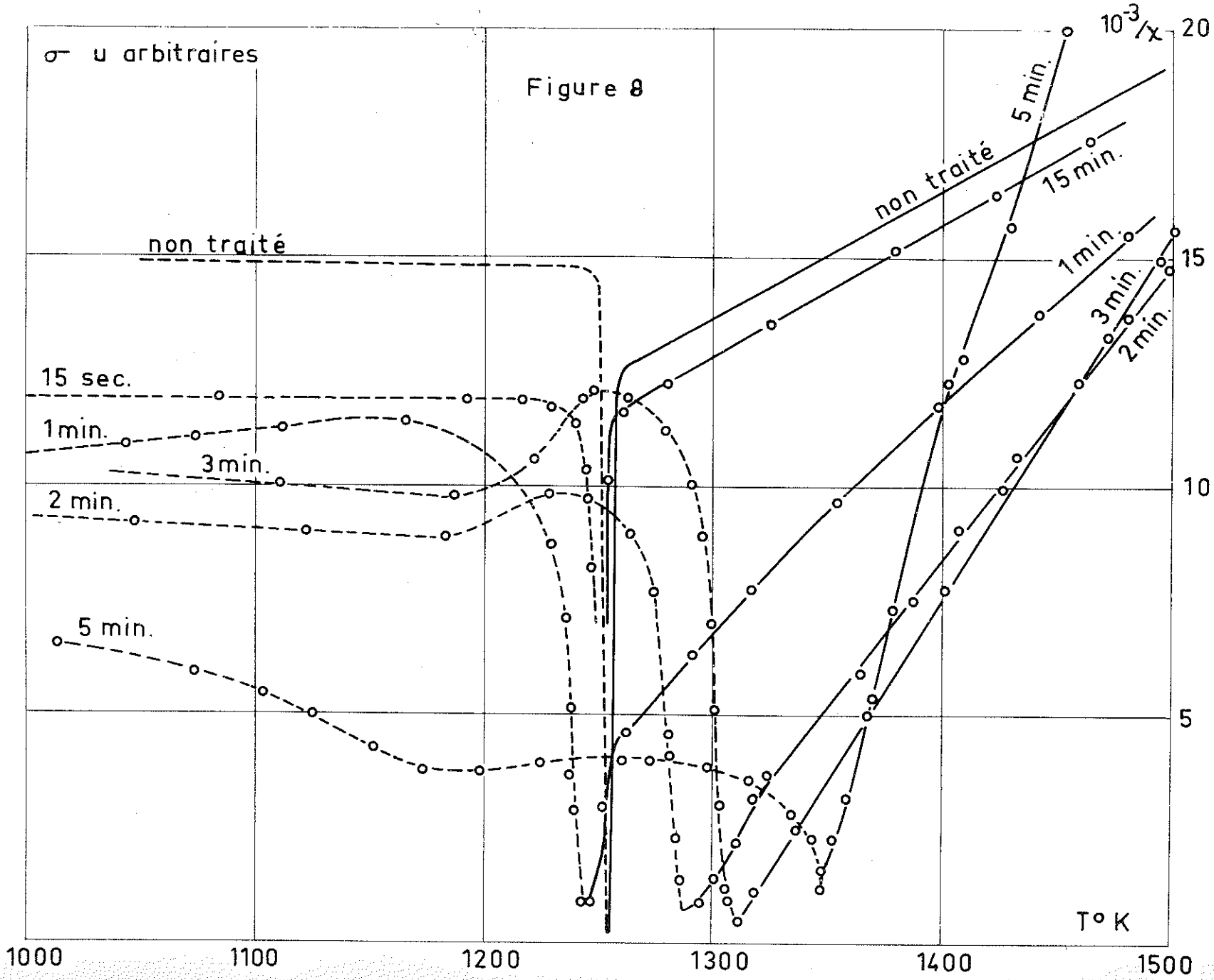
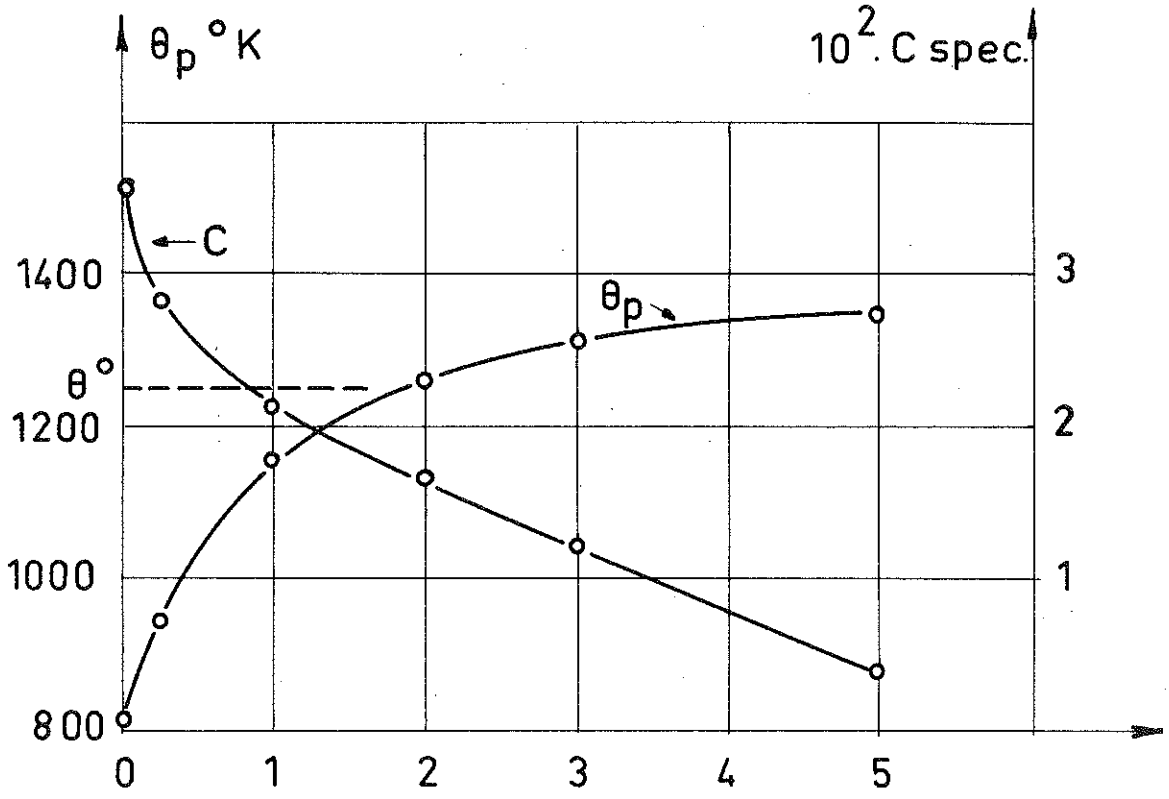

σ u arbitraires
Figure 8
non traité
15 sec.
1min.
3min.
2 min.
5 min.
non traité
5 min.
15 min.
1 min.
3 min.
2 min.
$10^{-3}/\chi$
20
15
10
5
T° K
1000
1100
1200
1300
1400
1500

Figure 9

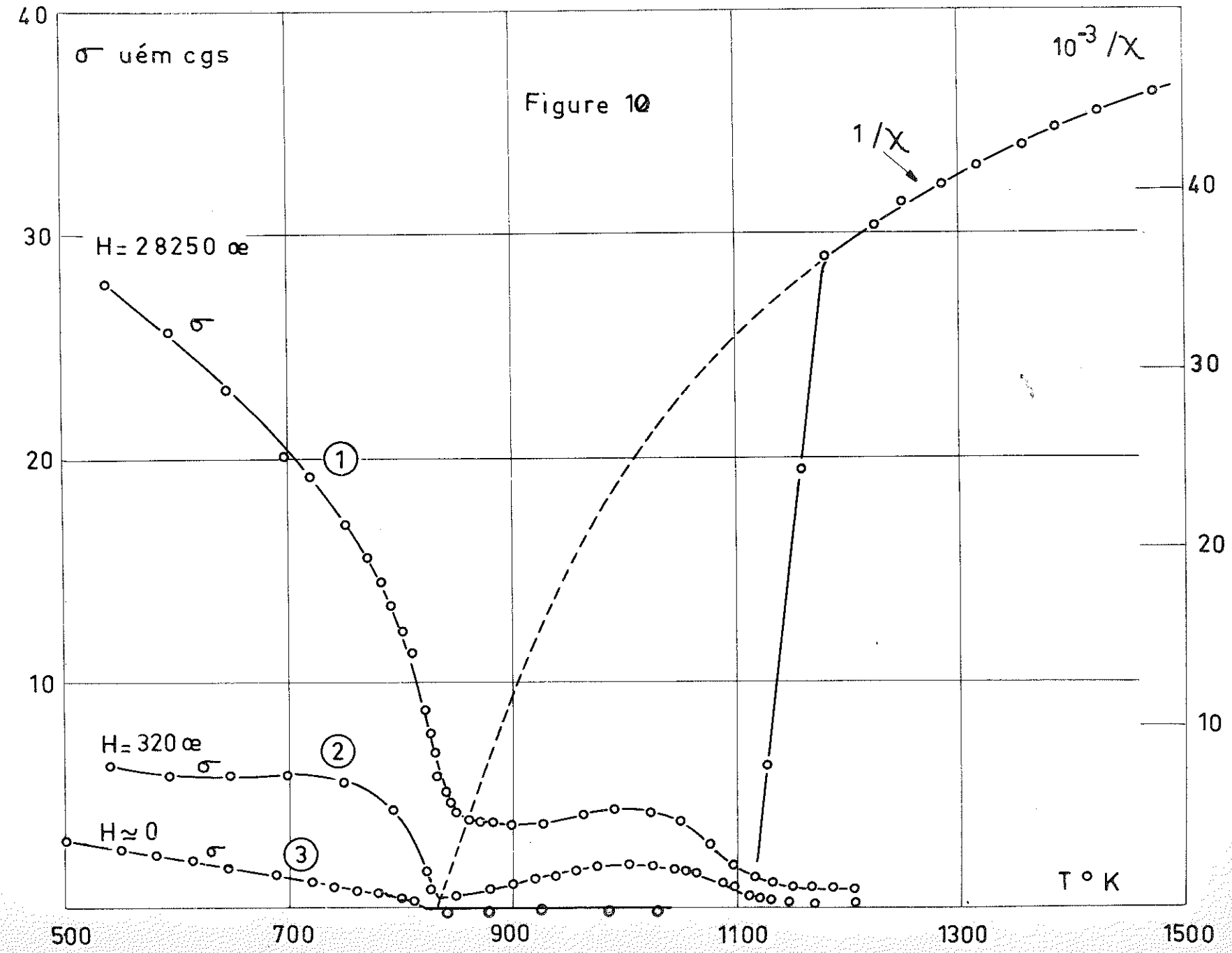


2°) Etude de la phase oxydée

Lorsque le temps de traitement sous oxygène à 1050°C, est de l'ordre de 30 minutes, l'échantillon est très fortement oxydé en surface , la fraction oxydée s'effrite facilement sous forme d'une poudre noire.

L'examen cristallographique montre que cette poudre est constituée en grande partie de ferrite à structure spinelle ; on observe également des raies de diffraction propres à des oxydes de fer ou de cobalt.

Nous avons tracé des courbes de variation de l'aimantation en fonction de la température, à champ constant (figure 10). Dans un champ de 28 250 Oe (courbe 1) l'aimantation, de l'ordre de 36 u.e.m./gr à température ambiante, décroît régulièrement lorsque la température croît, passe par un minimum vers 900°K, croît à nouveau, et tend vers zéro à des températures voisines de 1120°K. Dans un champ de 320 Oe (courbe 2), les variations ont la même allure, mais le minimum est observé vers 840°K. A des températures supérieures à 1120°K, la substance est paramagnétique, la courbe ($1/\chi$,T) présente une discontinuité entre 1120 et 1180°K puis une allure hyperbolique au-dessus de 1180°K. Le minimum observé semble présenter le caractère d'une température de compensation ; nous l'avons vérifié en aimantant l'échantillon dans un champ de l'ordre de 28 000 Oe, puis en suivant l'évolution de l'aimantation rémanente en fonction de la température dans le champ magnétique terrestre seul ; on obtient la courbe 3. L'aimantation rémanente décroît, s'annule vers 820°K, change de signe mais reste très faible à des températures supérieures.


σ uém cgs
Figure 10
$10^{-3}/\chi$
1/χ
H = 28250 œ
σ
1
H = 320 œ
σ
2
H ≃ 0
σ
3
T ° K
40
30
20
10
500
700
900
1100
1300
1500

Remarquons que la température de 840°K est voisine de celle du point de Curie du ferrite de cobalt et de la magnétite ; par contre, la température de 1120°K est supérieure au point de Curie du fer (1057°K) et inférieure au point de Curie du cobalt (1397°K).

3°) Observations complémentaires

Nous avons remarqué qu'en enlevant la partie oxydée d'un échantillon traité sous oxygène et en mesurant son paramagnétisme sous vide, nous n'observons plus la discontinuité à la température Θ_d ; les valeurs $1/\chi$ ne diffèrent pas de celles obtenues sous vide avec un échantillon non traité.

Nous avons fait, enfin, dans les mêmes conditions, des essais avec l'azote au lieu de l'oxygène. A la précision des expériences, il n'y a pas de différences entre les courbes de l'échantillon traité sous azote et celles de l'échantillon non traité.

III) INTERPRETATION DES RESULTATS

Cet ensemble de propriétés résulte du mécanisme particulier d'oxydation des alliages fer-cobalt. Une étude sommaire de ce mécanisme a été faite au point de vue métallurgique(14); une étude plus approfondie a été effectuée sur l'oxydation des alliages fer-nickel qui présentent, sur ce point, une grande analogie avec les alliages fer-cobalt (15). Le fer étant plus facilement oxydable que le cobalt, la couche externe oxydée

est constituée principalement d'oxydes de fer ; le cobalt diffuse vers l'intérieur de l'échantillon pour former un alliage fer-cobalt enrichi en cobalt, à concentration variable avec la profondeur ; la couche oxydée peut également contenir des atomes libres de cobalt. Pour des temps d'oxydation faibles, inférieurs à 5 minutes, la pellicule oxydée est formée de FeO, qui est antiferromagnétique ; la couche interne est un mélange de FeO et d'un alliage Fe-Co riche en cobalt. Cet alliage définit le comportement magnétique de l'échantillon. La concentration en cobalt est d'autant plus élevée que le temps d'oxydation est grand ; en se référant aux résultats donnés par le diagramme de phases (figure2) on comprend que le point de Curie ferromagnétique commence par décroître faiblement, puis croisse avec la durée d'oxydation ; en se reportant aux variations de C et de Θ_p (figure 2) avec la teneur en cobalt, on interprète la décroissance de la constante de Curie et la croissance du point de Curie paramagnétique avec l'augmentation du temps d'oxydation.

Lorsque les temps d'oxydation deviennent importants de l'ordre de 30 minutes, par analogie avec ce qu'il se passe dans les alliages fer-nickel, FeO s'oxyde pour donner de la magnétite, Fe_2O_4, dont on a observé le comportement ferrimagnétique, (figure IO) puis de l'hématite Fe_2O_3 qui est antiferromagnétique. Les couches oxydées se propagent vers l'intérieur de l'échantillon quand l'oxydation se poursuit ; l'oxyde pour lequel la valence du fer est la plus faible est au contact de l'alliage. Enfin, le couplage d'échange entre phases ferrimagnétique et ferromagnétique peut expliquer le point de compensation observée au voisinage du point de Curie du ferrite.

IV) CONCLUSION

La discontinuité observée à Θ_d sur les courbes de paramagnétisme de A. Preuss est due au point de Curie ferromagnétique d'alliages fer-cobalt enrichis en cobalt dont la formation dans l'alliage de départ résulte du mode d'oxydation de ce dernier. Les mesures magnétiques sont très sensibles aux effets de l'oxydation ; elles pourraient être avantageusement développées pour préciser quantitativement le mécanisme de l'oxydation et fournir d'utiles renseignements aux métallurgistes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - A. PREUSS - Thèse Zurich, 1912

(2) - W. ELLIS et E. GREINER - Metals Handbook, 1948, p. 1191

(3) - M. FALLOT et P. MARONI - J. Phys. Rad, 12, 1951, p. 256

(4) - R. ALEONARD - Thèse Grenoble, 1959

(5) - W. SUCKSMITH et R.R. PEARCE - Proc. Roy. Soc. London A, 167, 1938, p. 189

(6) - M. FALLOT - Métaux Corrosion, 28, 1943, p. 214

(7) - Y. NAKAGAWA - J. Phys. Soc. Japan, 11, 1956, p. 855

(8) - E.I. KONDORSKY et V.L. SEDOV - Soviet Phys. JETP, 8, 1959, p. 1104

(9) - S.C. ABRAHAM, L. GUTTMANN, J.S. KASPER - Phys. Rev. 127, 1962, p. 2052

(10) - L. NEEL - Collection Scientifique Institut International de Coopération Intellectuelle , 1940

(11) - R. ALEONARD - J. Phys. Chem. Sol. 15, 1960, p. 167

(12) - L. NEEL - J. Phys. Rad. 12, 1951, p. 259

(13) - M. PESCHARD - Rev. Metallurgie, 22, 1925, p. 490

(14) - R. COLLONGUES - Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air, 1957, n°324.

(15) - J. MOREAU et J. BENARD - Comptes Rendus 232, 1951, p. 1842

J. MOREAU et J. BENARD - L'oxydation des Métaux, 1962,p.326.

VU,

Grenoble, le

Le Président de la thèse,

VU,

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Grenoble,