



HAL
open science

Vers une alternative aux aimants à base de terres rares : hexaferrites nanostructurés et alliages Mn-Al

Muriel Tyrman

► **To cite this version:**

Muriel Tyrman. Vers une alternative aux aimants à base de terres rares : hexaferrites nanostructurés et alliages Mn-Al. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLV022 . tel-03762758

HAL Id: tel-03762758

<https://theses.hal.science/tel-03762758>

Submitted on 29 Aug 2022

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.

NNT : 2017SACLV022

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE
VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Ecole doctorale n°575

EOBE

Spécialité de doctorat : Physique

par

Muriel Tyrman

Vers une alternative aux aimants à base de terres rares :
hexaferrites nanostructurés et alliages Mn-Al

Thèse présentée et soutenue à l'ENS Cachan, le 29/06/2017.

Composition du Jury :

M.	OLIVIER ISNARD	Pr. à l'Univ. Grenoble - Institut Néel	Président
M.	VIORÉL POP	Pr. à l'Univ. Cluj-Napoca - Roumanie	Rapporteur
M.	GUILLAUME VIAU	Pr. à l'Univ. Toulouse, INSA	Rapporteur
Mme	NORA DEMPSEY	DR CNRS, Institut Néel - Grenoble	Examinatrice
M.	RADU FRATILA	IR, Valéo	Examineur
M.	VICTOR H. ETGENS	Pr. à l'UVSQ, LISV	Directeur
M.	FRÉDÉRIC MAZALEYRAT	Pr. à l'ENS Paris-Saclay, SATIE	Co-Directeur
M.	ALEXANDRE PASKO	Ch CNRS, SATIE - Paris-Saclay	Encadrant
M.	JEAN-MARC DUBUS	IR, Valéo	Invité

Remerciements

Avant toute chose, cette thèse s'inscrit dans le cadre de la chaire industrielle **Matinnov** qui relie l'Agence Nationale de la Recherche, l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines et l'entreprise Valéo. Les travaux de ma thèse ont été effectués au laboratoire des *Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie* (SATIE) de l'École Normale Supérieure de Paris-Saclay en collaboration avec le *Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles* (LISV). Par conséquent, la liste des personnes que je souhaiterais remercier est bien longue.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur du laboratoire SATIE **Pascal Larzabal**, le personnel administratif avec pour secrétaire générale **Sophie Abriet** et les secrétaires **Béatrice Bacquet** et **Aurore Gracia**, et enfin les informaticiens **Dominique Bach** et **Gwenaël Robin**, de m'avoir accueillie, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans des conditions rassurantes et chaleureuses, et dont l'aide a été très précieuse au quotidien.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury pour leur analyse de mes travaux, le temps qu'ils ont passé à lire mon manuscrit, leurs questions et discussions : **Olivier Isnard**, **Viorel Pop**, **Guillaume Viau**, **Nora Dempsey** et **Radu Fratila**.

Je remercie également l'*Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est* (ICMPE, Thiais) et particulièrement **Ivan Guillot**, **Loïc Perrière** et **Simon Quetel-Weben** pour leur collaboration et leur aide sur le sujet des alliages Mn-Al.

Je remercie ensuite mes directeurs de thèse : **Victor Etgens** d'une part, sans qui le projet n'aurait pas existé, et **Frédéric Mazaleyrat** d'autre part, sans qui il n'y aurait pas eu autant de résultats, de discussions scientifiques et de discussions non scientifiques (cuisine, mode, etc...).

Puis, je remercie ceux qui ont encadré ma thèse : **Jean-Marc Dubus** du côté de l'entreprise Valéo, qui nous a soutenu, qui a toujours été très réactif, et qui a été d'une aide précieuse tout au long de la thèse ; et **Alexandre Pasko**, mon encadrant principal, qui a été présent à chaque étape de cette thèse et que l'on ne surnomme pas "super Sacha" sans raison.

Et je remercie les autres permanents de l'équipe *Matériaux Magnétiques pour l'Énergie* pour leurs contributions à ce travail et aussi pour leur contribution à la bonne humeur de l'équipe : **Martino Lo-Bue**, **Olivier de la Barrière** et **Vincent Loyau**.

Je veux également remercier tous les doctorants du laboratoire SATIE et plus particulièrement les thésards de l'équipe *Matériaux Magnétiques pour l'Énergie* (ceux qui ne le sont plus, et ceux qui le sont encore) pour leur aide et leur soutien tout au long de ma thèse, et qui ont apporté beaucoup de joie et de rires à cette thèse : **Andras Bartok, Oussama Hamrit, Adrien Mercier, Tayssir Ben Ghzaiel, Alex Aubert** et **Amina Bounar**.

Enfin, je voudrais remercier tous mes proches, mes parents, ma sœur, mes amis, ma belle famille et celui qui partage ma vie, parce que finalement, c'est aussi grâce à vous si je suis arrivée jusque là aujourd'hui.

Et je remercie toutes les personnes que je n'ai pas citées qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

MERCI À VOUS TOUS!!!

Muriel

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Préambule	1
1.2	Cadre général	1
1.3	Objectifs de la thèse	2
1.4	Contributions	4
1.5	Organisation du document	5
1.6	Valorisation	6
2	État de l'art	9
2.1	Attentes de l'automobile (machines électriques)	11
2.1.1	Machines à courant continu	11
2.1.2	Machines synchrones	13
2.1.3	Machine synchrone à commutation de flux à double excitation	16
2.2	Généralités sur les aimants	17
2.2.1	Les matériaux magnétiques durs	18
2.2.2	Les différents aimants permanents	21
	Les hexaferrites de baryum et de strontium	21
	Les aimants à base de terres rares (TR)	22
	Les aimants Alnico	24
	Problématique pour le remplacement des aimants à base de TR	24
	Les possibilités des nouveaux aimants	25
2.3	Objectifs : la nanostructuration des hexaferrites et les alliages Mn-Al	28
2.3.1	Les hexaferrites : exemple des hexaferrites de baryum et de strontium	28
2.3.2	Les alliages MnAl	32
3	Méthodes de synthèse	37
3.1	Synthèse de pastilles d'hexaferrite de baryum	39
3.1.1	Synthèse de l'hexaferrite de baryum nanométrique	39
3.1.2	Formation pastille 1 - Presse	40
3.1.3	Formation pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS	41
	Utilisation d'un aimant Halbach	41
	Frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)	42
3.2	Synthèse d'alliages MnAl	44
3.2.1	Synthèse par trempe rapide sur roue	45
	Mélange des métaux par fusion par induction en lévitation . .	45
	Mise en forme de l'alliage en barreau	46

	Trempe rapide sur roue	47
	Recuit sous atmosphère neutre	48
3.2.2	Incorporation du carbone	49
	Utilisation de cubes de graphite	50
	Utilisation de poudre de graphite	50
	Utilisation de carbure de manganèse	50
4	Origines et détermination des propriétés magnétiques des matériaux à différentes échelles	53
4.1	Types d'ordres magnétiques	55
4.1.1	Diamagnétisme	56
4.1.2	Paramagnétisme	57
	Loi de Curie	58
4.1.3	Antiferromagnétisme	61
4.1.4	Ferrimagnétisme	62
4.1.5	Ferromagnétisme	63
	Loi de Curie-Weiss	64
4.2	Etude de la texture des aimants	68
4.2.1	Modèle de Stoner et Wohlfarth et mise en place d'un programme d'ajustement des cycles d'hystérésis	68
4.2.2	Étude d'un aimant commercial de type SrM	71
	Analyse par diffraction de rayons X	71
	Observations au MEB	72
	Propriétés magnétiques en fonction de la température	73
	Détermination de l'anisotropie du matériau	74
4.3	Étude des processus d'aimantation	78
4.3.1	Modèle de Preisach et courbes de renversement	78
	Courbes de renversement (FORC)	78
4.3.2	Modèle de Preisach	79
	Application à l'aimant commercial de type SrM	80
5	Caractérisation de l'hexaferrite de baryum nanométrique.	85
5.1	Caractérisation structurale (DRX)	87
5.2	Mesures magnétiques	88
5.2.1	Mesures magnétiques sur la poudre	88
5.2.2	Mesures magnétiques sur la pastille « orientée »	91
	Pastille 1 - Presse	91
	Pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS	94
5.3	Conclusion	95
6	Caractérisation des alliages MnAl	97
6.1	Caractérisation structurale	99
6.1.1	Étude préliminaire	99
6.1.2	Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de rayons X	100
	Phase ε	100
	Phase τ	102

6.1.3	Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de neutrons	104
	Principe de la diffraction de neutrons (DN)	104
	Résultats de la diffraction de neutrons (DN)	108
6.2	Caractérisation magnétique	115
6.2.1	Mesures en fonction de la température : $\varepsilon \rightarrow \tau$	115
6.2.2	Cycles d'hystérésis $M(H)$	117
	Cycles d'hystérésis $M(H)$ - VSM	117
	Cycles d'hystérésis $M(H)$ - PPMS	118
6.3	Détermination de la structure magnétique	122
6.3.1	Tracés de Weiss et détermination du moment magnétique porté par les Mn à partir des mesures magnétiques	123
	Moment magnétique moyen par Mn à partir de l'état ferromagnétique.	123
	Tracés de Weiss	130
6.3.2	Moment magnétique des manganèses des sites 1a et 1d (diffraction de neutrons)	135
6.4	Conclusion	137
7	Vers des aimants à base de Mn-Al : substitution au Sb et frittage SPS	139
7.1	Dopage des alliages Mn-Al à l'antimoine (Sb)	141
7.1.1	Caractérisation structurale	142
7.1.2	Caractérisation magnétique	144
7.2	Frittage SPS de la synthèse 3	146
7.2.1	Caractérisation structurale	148
	Cryobroyage	149
	Broyage au mortier	153
7.2.2	Caractérisation magnétique	157
	Cryobroyage	157
	Broyage au mortier	160
7.3	Conclusion	163
8	Conclusion générale et perspectives	167
8.1	Conclusion générale	167
8.2	Perspectives	169

Chapitre 1

Introduction

1.1 Préambule

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la chaire industrielle Matinnov qui relie l'Agence Nationale de la Recherche, l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines et l'entreprise Valéo. Elle s'intègre dans un projet de transport automobile propre pour la mise en place de véhicules décarbonés grand public et innovants.

Les travaux de thèse ont été effectués au laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie (SATIE) de l'École Normale Supérieure de Paris-Saclay en collaboration avec le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes de Versailles (LISV).

1.2 Cadre général

A l'échelle de l'économie mondiale, les terres rares représentent des métaux stratégiques, un seul pays possède le monopole sur leur raffinage. De plus, leur production est polluante. C'est pourquoi il est important de développer des aimants sans terres rares aux propriétés approchantes afin d'assurer notre indépendance économique et de réduire les déchets chimiques et radioactifs liés à leur raffinage. En particulier, il n'est pas nécessaire de disposer d'aimants aussi performants que les aimants Nd-Fe-B, notamment dans le cas des machines électriques de traction automobile. En effet, l'utilisation de la double excitation (aimants et bobinages) et la modification du design des machines permettent de réduire la quantité des aimants à densité de puissance constante. Cependant, afin de réduire le coût énergétique lié au fonctionnement de ces moteurs, l'utilisation d'aimants est obligatoire. Pour les machines électriques, il est nécessaire de disposer d'aimants légers, performants même pour de petites tailles, et résistants à la corrosion et à la désaimantation aux températures élevées.

Le but n'est alors pas tant de dépasser les propriétés des aimants terres rares, mais de trouver des alternatives avec des matériaux peu chers, abondants et non polluants, aux propriétés magnétiques intermédiaires entre les hexaferrites anisotropes de type M et les aimants terres rares. Par ailleurs, la température du moteur d'une

voiture peut aisément atteindre 200°C et les aimants terres rares perdent alors leurs capacités magnétiques à cette température de fonctionnement, à moins d'utiliser du dysprosium qui est la terre rare la plus chère parmi celles utilisées pour les aimants.

La nanostructuration des hexaferrites

Les ferrites hexagonaux ont été découverts autour de 1930 à partir de la magnétoplombite, minéral de référence magnétique de structure cristallographique de type M. Les premières investigations d'hexaferrites de strontium ou de baryum dopés au lanthane et au cobalt ont eu lieu à partir de 1960. La production industrielle de ces aimants existe depuis les années 2000. Ces substitutions permettent d'augmenter significativement les propriétés magnétiques de l'aimant. La voie de la nanostructuration est à explorer afin d'améliorer encore ces aimants. La réduction de la taille des grains de la poudre synthétisée permet d'augmenter le champ coercitif et donc d'augmenter la résistance de ces aimants à la désaimantation magnétique.

Alliages de manganèse-aluminium

Nous assistons depuis peu à un regain d'intérêt pour les aimants MnBi dans la littérature internationale spécialisée [CCP⁺14], alliage qui présenterait justement des performances intermédiaires. Or, cet alliage est très sensible à la corrosion et le bismuth, sans être stratégique, n'en reste pas moins un élément cher et peu abondant qui ferait indubitablement l'objet d'une intense spéculation si ces aimants voyaient le jour à l'échelle industrielle. Notre approche se concentre donc sur l'alliage Mn-Al dont nous avons récemment montré le potentiel et qui ne présente pas les mêmes risques économiques. Bien qu'ayant un champ d'anisotropie très élevé (5 T), le champ coercitif de ces alliages est pour l'instant relativement faible, probablement en relation avec la microstructure.

Par ailleurs, les alliages composés de manganèse et d'aluminium représentent une alternative peu coûteuse, et beaucoup plus propre puisque le manganèse est un sous-produit abondant de l'industrie métallurgique et que les filières de recyclage de l'aluminium sont bien développées. Les propriétés magnétiques de ces alliages sont intermédiaires entre les céramiques magnétiques et les aimants terres rares.

1.3 Objectifs de la thèse

D'après une étude bibliographique des matériaux magnétiques pour aimants permanents existants (particulièrement : [Coe12], [SMK⁺13] et [Coe14]) et d'après la figure 1.1, le but de cette thèse est de combler la zone représentée en rouge, correspondant à un champ coercitif H_{cJ} compris entre 400 et 600 kA m⁻¹ ainsi qu'à un produit énergie volumique $(BH)_{max}$ supérieur à 40 kJ m⁻³. Dès lors, différentes voies peuvent être explorées, et notre choix s'est porté sur la nanostructuration des hexaferrites et les alliages manganèse-aluminium.

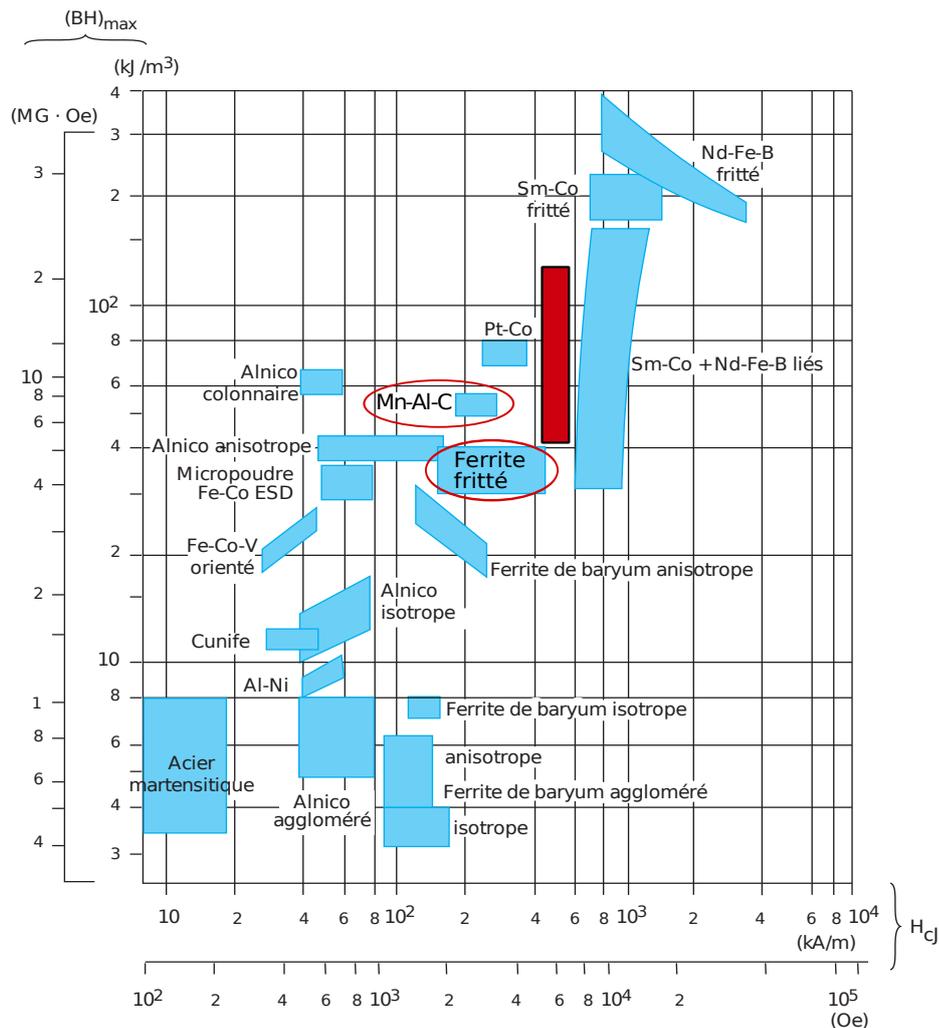


FIGURE 1.1 – Les différents aimants permanents classés selon H_{cJ} et $(BH)_{max}$ [LBLTM09]

Nanostructuration de l'hexaferrite de baryum

Lors de l'intégration des aimants d'hexaferrites de baryum (ou de strontium) dans les moteurs électriques dans le cadre de l'automobile, une des propriétés particulièrement importantes est leur résistance à la température. En effet, contrairement aux aimants terres rares, la rémanence des hexaferrites diminue linéairement avec la température pendant que la coercivité augmente, le phénomène reste réversible, quelle que soit la forme de l'entrefer tant que $\mu_0 H_c(T) > J_r(T)$. Contrairement à presque tous les matériaux magnétiques, l'hexaferrite de type M durci magnétiquement avec la température.

La nanostructuration et l'utilisation de procédés de frittage innovants peuvent permettre de doubler le champ coercitif des hexaferrites de baryum anisotropes. L'enjeu pour les hexaferrites nanostructurés est de mettre au point un procédé pour les rendre anisotropes : l'effet indésirable de la voie des nanopoudres est l'intensité des forces magnétiques à cette échelle qui gêne l'orientation des particules sous

champ. Il est alors nécessaire de mettre en place un protocole de structuration des nanopoudres permettant d'obtenir un matériaux anisotrope.

Alliages de manganèse-aluminium

La phase magnétique dure du Mn-Al étant métastable, son élaboration métallurgique passe avantageusement par la trempe rapide. Cette technique de synthèse nous permet de figer la phase paramagnétique ε , qui après recuit nous permet d'obtenir la phase ferromagnétique τ . L'excès de manganèse et l'ajout de carbone aux alliages stabilisent ces phases. Après avoir fixé la composition chimique des alliages, nous nous intéressons aux différentes possibilités d'incorporation du carbone aux alliages Mn-Al.

Le champ coercitif de ces alliages étant encore actuellement trop faible pour l'utilisation visée de ces aimants, il s'agit du paramètre que nous cherchons particulièrement à augmenter. De la même manière que pour l'hexaferrite de baryum, le passage par les nanopoudres peut permettre d'augmenter significativement le champ coercitif. C'est pourquoi différents broyages suivis d'un frittage flash (*Spark Plasma Sintering*) peuvent alors permettre d'augmenter les propriétés magnétiques de ces alliages.

1.4 Contributions

Nanostructuration de l'hexaferrite de baryum

Le protocole expérimental de synthèse de nanopoudres d'hexaferrites de baryum a été optimisé de manière à obtenir de bonnes propriétés magnétiques. Les résultats magnétiques obtenus sur la poudre permettent d'envisager des aimants présentant des propriétés magnétiques supérieures aux hexaferrites de strontium substitués au lanthane et au cobalt actuellement sur le marché. Les différentes techniques de nanostructurations mises en place donnent de nombreuses pistes à étudier pour obtenir un aimants nanostructuré d'hexaferrite de baryum.

Alliages de manganèse-aluminium

Le carbone permet de stabiliser les phases métastables ε et τ . Comme nous avons choisi d'effectuer nos synthèses par trempe rapide sur roue, nous avons étudié trois différentes méthodes d'incorporation du carbone à nos alliages : sous forme de poudre, de morceaux de graphite ou bien par ajout de carbure de manganèse. Suite à la caractérisation structurale et magnétique, nous avons obtenu des propriétés magnétiques élevées et prometteuses pour la synthèses d'aimants, à partir de la synthèse en utilisant le carbure de manganèse.

Les tracés de Weiss, obtenus à partir des mesures magnétiques des échantillons, ont démontré l'existence d'un couplage antiferromagnétique dans l'alliage. La diffraction de neutrons a non seulement permis de confirmer la présence de ce couplage

antiferromagnétique, mais également de déterminer la valeur du moment magnétique de l'atome central du site 1d. Cet atome présente par ailleurs un moment magnétique beaucoup plus élevé que celui des sites 1a. Cette information est primordiale pour la détermination de solutions visant à améliorer le matériaux.

La difficulté pour les broyages d'alliages Mn-Al est le risque de précipitation des phases non magnétiques β et γ_2 . C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer un broyage cryogénique à 77 K. Nous avons obtenu une nanopoudre de l'alliage Mn-Al-C dans la phase ε synthétisé à partir de carbure de manganèse. Cette poudre est comparée à une poudre issue de la même synthèse mais broyée au mortier. Les poudres obtenues sont ensuite frittées au SPS afin d'effectuer la transformation de la phase ε à la phase τ sous une contrainte de pression de 400 MPa pour des températures autour de 500 °C. Ce protocole bien contrôlé nous a permis d'augmenter le champ coercitif de 20 % concernant la poudre broyée au mortier, et de l'augmenter de 40 % avec la poudre cryobroyée. Nous obtenons également une amorce de texturation par le frittage SPS à haute pression.

Outils de caractérisation des aimants

Afin d'évaluer l'efficacité des méthodes de nanostructuration, nous avons mis en place un outil de caractérisation évaluant la texture des aimants. Cet outil se base sur le modèle de Stoner et Wohlfarth et permet d'ajuster les cycles d'hystérésis. Cet ajustement donne des informations importantes sur le matériaux comme le champ d'anisotropie et la dispersion d'orientation des grains dans le matériau, mais il permet également de déterminer l'aimantation à saturation quand les instruments expérimentaux ne permettent pas d'atteindre la saturation du matériau. Ce programme a été validé par l'étude de la texture par des mesures de diffraction par rayons X.

Un second outil qui s'appuie sur le modèle de Preisach statique a ensuite été mis en place. Cet outil permet d'étudier les processus d'aimantation du matériaux magnétique et fournit de nombreuses informations permettant ensuite de mieux comprendre comment améliorer nos matériaux.

1.5 Organisation du document

Le **deuxième chapitre** présente l'état de l'art du sujet. L'utilisation de nos aimants étant prévue pour l'automobile, les machines électriques à aimants permanents sont d'abord présentées. Les différents aimants existants actuellement sur le marché sont ensuite détaillés et des propositions d'aimants permettant de remplacer les aimants terres rares sont faites. Enfin, les matériaux étudiés dans cette thèse sont présentés.

Le **troisième chapitre** traite des méthodes de synthèse de nos échantillons depuis la synthèse des poudres jusqu'aux échantillons solides concernant l'hexaferrite de baryum. Nous détaillons également les différentes étapes nécessaires pour la synthèse des alliages manganèse-aluminium.

Le **quatrième chapitre** présente la théorie sur les différents types d'ordres magnétiques. Puis la mise en place des deux outils de caractérisation des aimants sont détaillés. Les deux outils sont appliqués à un aimant commercial de manière à les valider.

Le **cinquième chapitre** détaille la caractérisation structurale et magnétique de l'hexaferrite de baryum nanométrique sous sa forme de poudre, puis de solide fritté.

Le **sixième chapitre** traite de la caractérisation des alliages manganèse-aluminium en fonction de la méthode d'incorporation du carbone. L'ordre magnétique est étudié dans ce chapitre.

Le **septième chapitre** présente les résultats du cryobroyage, ainsi que du frittage SPS sur le manganèse-aluminium.

Le **huitième chapitre** conclut ce travail et propose des pistes de réflexion pour la poursuite du sujet.

1.6 Valorisation

Sur deux appels à projet, nous avons obtenu à deux reprises 48 h de temps de faisceau pour la **diffraction de neutron** à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, ce qui a permis d'apporter un savoir-faire nouveau au sein du laboratoire SATIE.

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont donné lieu à la publication des articles suivants :

Articles de revues internationales

Muriel Tyrman, Simon Quetel-Weben, Alexandre Pasko, Loïc Perrière, Ivan Guillot, Victor Etgens and Frédéric Mazaleyrat, *Ferromagnetic L 10 phase formation in the Mn-Al-C alloys induced by high-pressure spark plasma sintering*. IEEE Transactions on Magnetics, Accepté le 16 juillet 2017

Muriel Tyrman, Alexandre Pasko, Loïc Perrière, Victor Etgens, Olivier Isnard and Frédéric Mazaleyrat, *Effect of Carbon Addition on Magnetic Order in Mn-Al-C Alloys*. IEEE Transactions on Magnetics, Accepté le 26 mai 2017

Muriel Tyrman, Alexandre Pasko, Olivier De La Barrière, Frédéric Mazaleyrat, *Structural and magnetic properties of an anisotropic M-type LaCo-substituted strontium hexaferrite*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., 72 (2015) 20601

Conférences

Muriel Tyrman, Simon Quetel-Weben, Alexandre Pasko, Loïc Perrière, Ivan Guillot, Victor Etgens and Frédéric Mazaleyrat. *Ferromagnetic L 10 phase formation in the Mn-Al-C alloys induced by high-pressure spark plasma sintering*. INTERMAG 2017, April 2017, Dublin, Ireland, communication orale

Muriel Tyrman, Alexandre Pasko, Loïc Perrière, Victor Etgens, Olivier Isnard and Frédéric Mazaleyrat. *Effect of Carbon Addition on Magnetic Order in Mn-Al-C Alloys*. INTERMAG 2017, April 2017, Dublin, Ireland, poster

Muriel Tyrman, Alexandre Pasko, Loïc Perrière, Victor Etgens, Olivier Isnard and Frédéric Mazaleyrat. *Effect of carbon on magnetic order in Mn-Al-C alloys*. JEMS 2016, August 2016, Glasgow, United Kingdom, communication orale

Tayssir Ben Ghzaiel, Muriel Tyrman, Quentin Jouguet, Frédéric Mazaleyrat and Wadia Dhaoui. *Anomalous hysteresis loops in Bismuth hexaferrite*. JEMS 2016, August 2016, Glasgow, United Kingdom

Workshop international sur les Matériaux Innovants pour une Voiture Verte (*Innovative Materials for Green Vehicles*, IMGV), Université de Versailles Saint Quentin, 18 Nov 2015, communication orale
Nanostructuring of Hexaferrite and Mn-Al magnets.

Muriel Tyrman, Alexandre Pasko, Olivier De La Barrière, Frederic Mazaleyrat. *Étude d'aimants hexaferrites anisotropes de nouvelle génération*. SGE 2014, Jul 2014, Cachan, France, communication orale

Séminaires

Séminaires, Valéo *Équipements Électriques Moteur*, Créteil, 22 Mai 2014, 21 mai 2015, 26 mai 2016, communications orales
Aimants sans terres rares : hexaferrites nanostructurés et alliages Mn-Al.

Journées Matinnov, Laboratoire LISV, Université de Versailles Saint Quentin, 21 octobre 2014, 4 Mai 2016, communications orales et posters
Nanostructuring of Hexaferrite and Mn-Al magnets.

Séminaires délocalisés à Châtillon-sur-Cluses, présentation des travaux de thèse aux élèves du département EEA de l'ENS Cachan, janv 2015, janv 2016, communications orales

Journée des doctorants du laboratoire SATIE, 13 juin 2014 : poster, 27 mai 2016 : communication orale

Chapitre 2

État de l'art

Sommaire

2.1	Attentes de l'automobile (machines électriques)	11
2.1.1	Machines à courant continu	11
2.1.2	Machines synchrones	13
2.1.3	Machine synchrone à commutation de flux à double excitation	16
2.2	Généralités sur les aimants	17
2.2.1	Les matériaux magnétiques durs	18
2.2.2	Les différents aimants permanents	21
	Les hexaferrites de baryum et de strontium	21
	Les aimants à base de terres rares (TR)	22
	Les aimants Alnico	24
	Problématique pour le remplacement des aimants à base de TR	24
	Les possibilités des nouveaux aimants	25
2.3	Objectifs : la nanostructuration des hexaferrites et les alliages Mn-Al	28
2.3.1	Les hexaferrites : exemple des hexaferrites de baryum et de strontium	28
2.3.2	Les alliages MnAl	32

2.1 Attentes de l'automobile (machines électriques)

Avant de s'intéresser aux aimants utilisés pour les moteurs électriques du domaine de l'automobile, il est nécessaire d'effectuer quelques rappels concernant les aimants placés dans un circuit magnétique. La plus grande quantité d'aimants utilisés dans les appareils électriques concerne les moteurs et les haut-parleurs qui convertissent de l'énergie électrique en énergie mécanique. Concernant les moteurs à aimants permanents, nous pouvons distinguer les moteurs à courant continu et les machines synchrones ([LLBT⁺07]), les machines asynchrones n'utilisent pas d'aimants.

2.1.1 Machines à courant continu

Il s'agit de moteurs composés d'un induit et d'un inducteur, alimentés par un courant continu. En général, l'induit est composé de bobinages en cuivre, tandis que l'inducteur peut être composé de bobines en cuivre ou bien d'aimants. Pour cette famille de moteurs, l'induit correspond au rotor, et l'inducteur correspond au stator, c'est-à-dire que le rotor n'est composé que de bobines et que les aimants seront placés sur le stator. Il est avantageux d'utiliser des aimants plutôt que des bobines pour ces moteurs pour différentes raisons. La première raison favorisant l'utilisation d'aimants est que ces derniers permettent de réduire le diamètre du moteur entre 15 et 30 % en utilisant des ferrites, et de 50 % avec des aimants néodyme-fer-bore (Nd-Fe-B). Si la dimension des moteurs est réduite, leur poids l'est également et peut être réduit jusqu'à 80 % avec des aimants Nd-Fe-B. Le rendement énergétique de ces moteurs est augmenté par la diminution de la consommation de courant. La fabrication est plus aisée lors de l'utilisation d'aimants puisqu'elle nécessite moins de bobines.

Nous considérons un circuit magnétique simple en cadre coupé qui nous servira d'illustration. Le circuit considéré est représenté sur la figure 2.1. Avant toute chose, il est nécessaire de faire deux hypothèses, la première étant que le circuit ne comporte pas de fuite ce qui veut dire que le flux est canalisé dans l'entrefer, la seconde étant que comme la perméabilité du fer est infinie et que le matériau n'est pas saturable, la circulation du champ magnétique dans le fer est négligée devant celle dans l'entrefer. D'après la figure 2.1, il faut considérer trois parties distinctes : l'aimant de dimensions l_a et S_a , respectivement la longueur et la section, le circuit magnétique en fer de dimensions l_f et S_f , et enfin l'entrefer de dimensions l_e et S_e .

Nous appelons H_a le champ dans l'aimant et B_a l'induction associée, et il en est de même pour H_e et B_e pour le champ et l'induction dans l'entrefer avec $B_e = \mu_0 H_e$.

D'après le théorème d'Ampère, en tenant compte des hypothèses proposées ($H_f = 0$), nous pouvons écrire :

$$H_a l_a + H_e l_e = 0. \quad (2.1)$$

D'après la loi de conservation du flux (théorème de Gauss), nous pouvons écrire : $\phi_a = \phi_e = B_a S_a = B_e S_e$ avec $B_e = \mu_0 H_e$.

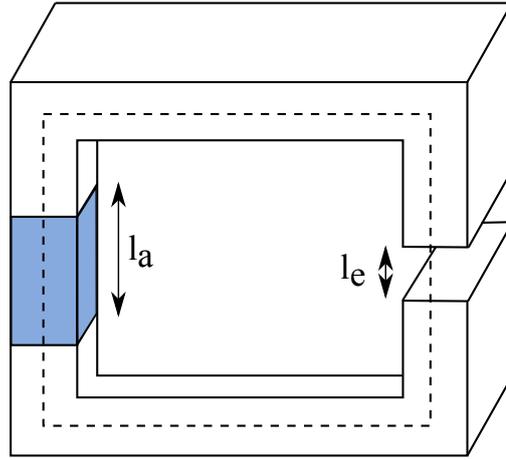


FIGURE 2.1 – Circuit magnétique composé de fer, d'un aimant et d'un entrefer.

Nous en déduisons ensuite :

$$B_e = -\mu_0 H_a \frac{l_a}{l_e}. \quad (2.2)$$

Et finalement, nous obtenons :

$$B_a = B_e \frac{S_e}{S_a} = -\mu_0 H_a \frac{l_a S_e}{l_e S_a}. \quad (2.3)$$

De cette dernière équation, nous en déduisons que la courbe $B_a = f(H_a)$ est une droite appelée *droite de fonctionnement* (ou *droite d'entrefer*, *droite de charge*) dont la pente s'écrit alors selon l'équation 2.4, qui est analogue à un coefficient démagnétisant N . Elle est tracée dans le cadran de de la courbe de désaimantation (Fig. 2.2), donc pour H_a négatif. L'intersection de cette droite avec la courbe de désaimantation correspond au point de fonctionnement de l'aimant dans les conditions d'utilisation considérées. Si le point de fonctionnement est par exemple l'intersection entre la droite de charge n°2 de la figure 2.2 avec la courbe tracée à la température T_2 , il n'y a pas de risque de désaimantation de l'aimant, contrairement à l'intersection entre la droite n°1 et la courbe tracée à T_1 . D'après la pente de cette droite, le point de fonctionnement dépend des dimensions de l'aimant et de l'entrefer. Nous pouvons ainsi relier le volume de l'aimant au volume de l'entrefer, ce qui peut permettre par la suite de fixer les dimensions de l'aimant nécessaire selon la configuration du moteur choisi et donc en fonction de l'entrefer considéré.

$$\alpha = -\frac{l_a S_e}{l_e S_a} \quad (2.4)$$

D'après l'égalité $B_a H_a V_a = B_e H_e V_e$, l'équation obtenue est alors :

$$V_a = -\mu_0 \frac{H_e^2}{B_a H_a} V_e. \quad (2.5)$$

Afin d'obtenir un volume d'aimant minimal, il faut alors que $B_a H_a$ soit maximal. Ce produit $(B_a H_a)_{max}$ qui est homogène à une énergie volumique est appelé *critère d'Evershed*.

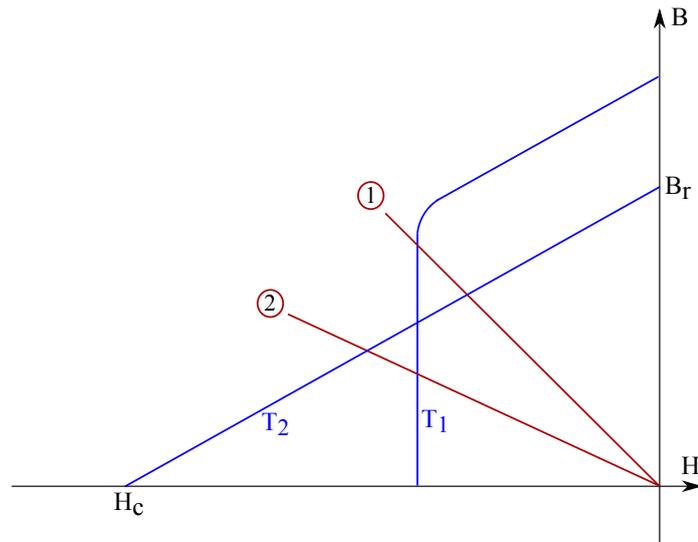


FIGURE 2.2 – Courbe de désaimantation $B(H)$ et droite de charge, exemple du cas d'un ferrite dur avec $T_2 > T_1$.

Toujours en considérant le dimensionnement des aimants pour les moteurs électriques, si nous prenons comme exemple les trois types d'aimants généralement utilisés pour ces machines (ferrites, samarium-cobalt des nuances (2-17) et (1-5), et Nd-Fe-B), si la section est la même pour tout le circuit magnétique ($S_a = S_e$), nous pouvons écrire le rapport entre la longueur de l'aimant et l'épaisseur de l'entrefer selon l'équation :

$$\frac{l_a}{l_e} = -\frac{B_a}{\mu_0 H_a}. \quad (2.6)$$

Les rapports de dimensions obtenus sont alors de 1,00 pour les ferrites, de 0,3 pour la nuance samarium-cobalt (Sm-Co, 2-17), de 0,26 pour le Nd-Fe-B et de 0,17 pour la nuance Sm-Co (1-5). Ces valeurs montrent que l'utilisation de ferrites nécessite d'utiliser des aimants environ 4 fois plus épais qu'avec des aimants Sm-Co ou Nd-Fe-B. Les moteurs sont dans ce cas plus volumineux et puis lourds.

2.1.2 Machines synchrones

Les moteurs à courant continu ne proposent un rendement que de 70 % et nécessitent un entretien important ce qui représente un coût pour l'industrie automobile. C'est pourquoi il existe également des machines synchrones pour lesquelles le rendement est bien supérieur et vaut 90 %. Contrairement aux moteurs à courant continu, pour les machines synchrones présentées dans cette partie 2.1.2 les aimants permanents se trouvent au niveau du rotor. De cette manière, le stator est bobiné ce qui en facilite le refroidissement, alors que pour la machine à courant continu c'est le rotor qui est bobiné. Une machine synchrone est également une machine électrique qui peut fonctionner de deux manières différentes. La première possibilité est le mode *génératrice* auquel cas une énergie mécanique est transformée en énergie électrique. La vitesse de rotation du rotor détermine la fréquence du courant électrique produit alors ([Mul10b],[Mul10a]).

Lorsqu'il se produit l'inverse, c'est-à-dire que l'énergie électrique est transformée en énergie mécanique, la vitesse de rotation du rotor est déterminée par la fréquence du courant électrique fourni.

La principale différence entre la machine à courant continu et la machine synchrone est que l'inducteur est fixe (au stator) pour la machine à courant continu, alors que l'inducteur est mobile pour la machine synchrone, peu importe que le rotor soit à l'intérieur ou à l'extérieur par rapport au stator.

Ces moteurs sont généralement alimentés par une tension sinusoïdale triphasée. Il s'agit d'un alternateur lorsque le moteur est utilisé en générateur électrique. Le principe dans ce cas est de transformer une énergie mécanique en énergie électrique, comme c'est le cas concernant les éoliennes. Il existe des génératrices de forte puissance à aimants permanents pour l'utilisation dans les éoliennes. L'utilisation d'aimants dans ces machines augmente le prix, mais le poids est allégé de presque 25 %. Afin d'obtenir d'une éolienne 1 MW d'énergie, 600 kg d'aimants sont nécessaires parmi lesquels 110 kg sont du Nd et 24 kg sont du Dy.

Il existe différentes configurations pour le placement des aimants dans un rotor et quelques exemples des configurations classiques sont représentés sur la figure 2.3. L'arbre du rotor est représenté au centre de chaque exemple, en gris sont représentés les aimants permanents avec leurs pôles, et enfin la partie blanche correspond à la tôle magnétique.

Parmi les exemples de rotors présentés sur la figure 2.3, le premier en a) représente un inducteur dont les aimants sont positionnés en surface de la tôle et ces derniers sont soit collés, soit frettés, c'est-à-dire que les aimants sont encerclés par un anneau non magnétique qui se nomme *la frette* et qui leur permet d'être bien maintenus aux tôles. Pour cette configuration, l'entrefer magnétique est d'épaisseur constante et il s'agit d'une *machine à pôles saillants*.

L'exemple b) correspond à un rotor pour lequel l'entrefer magnétique a une épaisseur variable et dont les aimants sont en surface et insérés entre des pièces polaires. Ce type de machine porte le nom de *machine à pôles lisses*.

Pour la machine c), les aimants permanents sont enterrés et l'aimantation est radiale. La tenue mécanique de ces machines est meilleure pour l'exemple b) concernant la machine à pôles saillants.

La machine d) présente des aimants qui sont enterrés dans les tôles. Son aimantation est orthoradiale et cette machine possède une structure à concentration de flux. Pour cette configuration, l'induction magnétique qui se crée dans l'entrefer est supérieure à celle présente dans l'aimant ce qui avantage l'utilisation d'aimants moins performants que les Nd-Fe-B comme les ferrites par exemple, permettant également de diminuer le prix de ces machines. Cette configuration permet de réduire les risques de désaimantation des aimants permanents qui la composent.

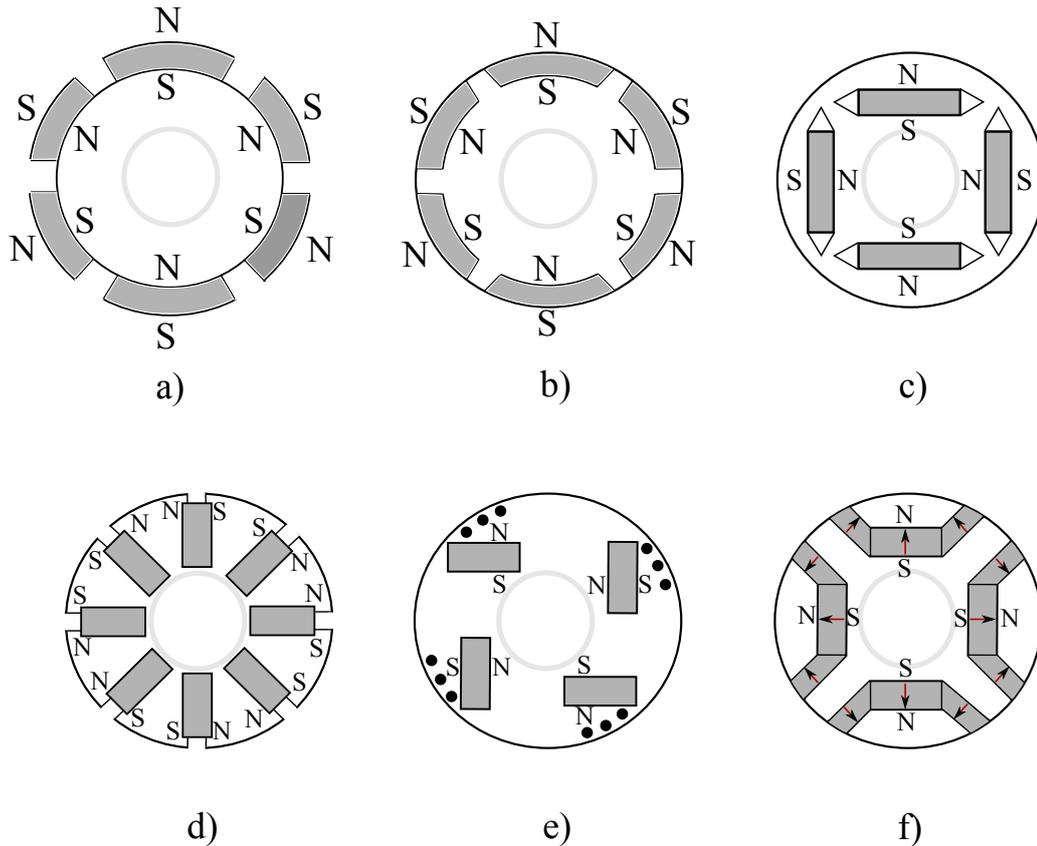


FIGURE 2.3 – Exemples de rotors à aimants permanents de machines synchrones, d'après [LLBT⁺07].

Ensuite, l'exemple de machine e) présente des aimants insérés et une *cage d'écureuil* pour lesquels les cercles noirs représentent les barres de la cage, ceux-ci étant nécessaires pour le démarrage asynchrone. La cage d'écureuil est constituée de barres métalliques identiques qui peuvent être orientées parallèlement ou non à l'axe du rotor. À l'extrémité de ces barres métalliques se trouvent des couronnes métalliques peu résistives. Les machines synchrones ont un couple de démarrage généralement très faible et souvent le démarrage seul en charge leur est impossible. C'est pourquoi de nombreuses machines synchrones ont une cage d'écureuil qui permet le démarrage. Le couple du moteur asynchrone étant nul quand la machine fonctionne en *synchronisme*, la machine synchrone prend alors le dessus.

Et enfin, en f) il s'agit d'une machine à aimants insérés en V pour laquelle la configuration magnétique rappelle les aimants de Halbach. La position des 4 aimants centraux peut être adaptée en fonction des propriétés attendues, et cette configuration peut permettre d'obtenir des machines plus puissantes pour un volume réduit, ou bien en utilisant des aimants moins performant que les Nd-Fe-B ([BVA14]).

2.1.3 Machine synchrone à commutation de flux à double excitation

De nouvelles structures de machines électriques sont actuellement étudiées au laboratoire SATIE dans l'équipe SETE (Systèmes d'Énergies pour les Transports et l'Environnement) qui ont conduit au dépôt de nombreux brevets, comme par exemple pour la machine à commutation de flux à double excitation présentées sur la figure 2.5, machine largement étudiée actuellement pour ses propriétés permettant l'utilisation d'aimants moins performants que les aimants à base de TR ([NGH16], [LLS15]).

Tout d'abord, les premières machines à commutation de flux datent des années 1950 et leur configuration est présentée sur la figure 2.4. La particularité de cette machine synchrone est que tous les éléments actifs comme les aimants ou les bobines sont situés au niveau du stator qui est à l'extérieur du rotor. Ce dernier n'est cependant constitué que de tôles ferromagnétiques, comme c'est déjà le cas pour les machines à réluctance variable, et le rotor est un composant passif.

Ces machines cumulent les avantages des machines synchrones à aimants permanents (présentés au paragraphe 2.1.2) possédant une puissance élevée et les avantages des machines à réluctances variables d'un fonctionnement à haute vitesse. De plus, le refroidissement des bobines est facilité par cette position au stator. Selon la position des dents du rotor par rapport aux dents du stator, le flux va circuler dans un sens, puis le flux *commute* et traverse alors les bobines dans le sens inverse comme cela est illustré sur la figure 2.4.

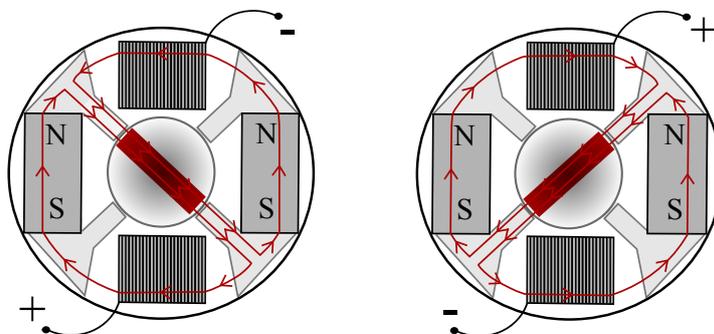


FIGURE 2.4 – Machine monophasée à commutation de flux 4/2 (4 dents au stator et 2 dents au rotor), le sens du flux est indiqué en rouge.

La figure 2.5 présente une partie d'une machine à commutation de flux à double excitation. Le principe de base est le même que pour la figure 2.4. Cette machine est cependant une machine triphasée de type 24/10 et la principale différence avec le cas simple est la double excitation provenant de deux sources différentes de flux qui sont les aimants permanents et les bobines d'excitation. De la même manière que pour les machines à courant continu et les machines synchrones classiques, les machines à commutation de flux à double excitation peuvent fonctionner en mode moteur ou en mode générateur. Le rotor et le stator sont composés d'alliages fer-silicium.

La machine présentée comporte 12 *cellules de commutation*, chacune comportant deux dents, un aimant et les deux encoches pour les bobines d'induit et d'excitation. Sans la présence d'un courant d'excitation, le flux provenant des aimants est alors court-circuité et la culasse sature (vers 1,5 T). Ces phénomènes montrent l'utilité de la double excitation. Les bobines d'excitation créent un flux qui ne se reboucle pas à travers les aimants, ce qui permet de diminuer les risques de désaimantation et d'augmenter l'efficacité de la double aimantation.

La réduction de la hauteur de la culasse, ainsi que l'augmentation de la rémanence des aimants utilisés dans ces machines ont été étudiées dans l'article [NGH16]. Les résultats obtenus sont que l'utilisation d'aimants plus performants permet d'atteindre des puissances plus importante du moteur. En revanche, la diminution de la hauteur de la culasse conduit au fait que la machine sature beaucoup plus rapidement et donc les performances de la machine en sont fortement réduites.

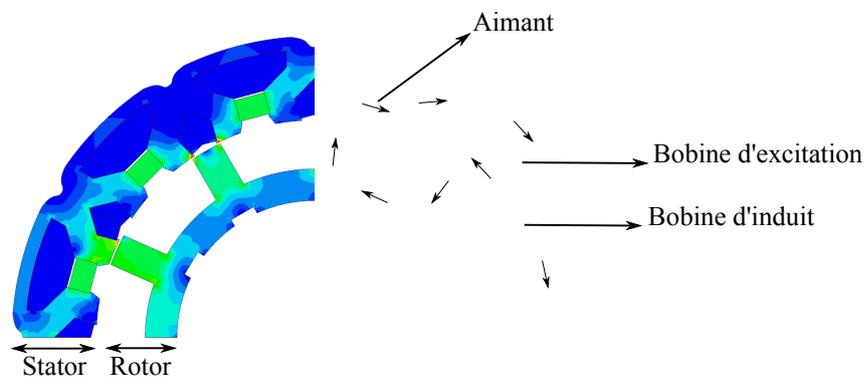


FIGURE 2.5 – Exemple de machine à commutation de flux à double excitation, avec la présence d'aimants et une densité de courant d'excitation non nulle [NGH16].

En théorie, il devrait donc être possible d'augmenter la taille du stator afin de remplacer les aimants actuellement utilisé dans ces machines qui sont généralement des aimants Nd-Fe-B. Les aimants sont actuellement positionnés orthogonalement à la direction des dents. Il devrait également être possible placer les aimants parallèlement à l'axe des dents. Cette machine pourrait alors utiliser des aimants moins performants que les aimants Nd-Fe-B. Le sujet de cette thèse est alors de proposer de nouveaux aimants pouvant remplacer les aimants Nd-Fe-B dans ces machines.

2.2 Généralités sur les aimants

Dans une optique écologique, le développement des voitures électriques implique l'utilisation de matériaux innovants et performants. Pour être énergétiquement efficaces, les moteurs électriques doivent obligatoirement contenir des aimants puisque ceux-ci permettent d'économiser la puissance d'excitation du moteur. Actuellement, les moteurs de traction automobile possèdent environ 1 kg d'aimants dont au moins 300 g de terres rares (TR). Leur raffinage produit des déchets radioactifs et des déchets chimiques issus des procédés de séparation des TR.

De surcroît, les effets géopolitiques liés au quasi-monopole d'un seul pays sur le raffinage de ces éléments, ainsi que l'inexistence de filières de recyclage de ces aimants, sont également à considérer pour le remplacement des aimants à base de TR ([Coe12], [SMK⁺13], [LJV13], [RB⁺14], [Coe14]).

Depuis 2012, le ratio entre le marché des aimants de type Nd-Fe-B et les ferrites durs est de 2 pour 1, sachant que le ratio concernant le coût est de plus de 25 pour 1. Cependant, le produit énergie volumique (BH) est inférieur à 38 kJ m^{-3} pour les ferrites et est supérieur à 200 kJ m^{-3} pour les Nd-Fe-B. Ce qui nous intéresse particulièrement est donc de trouver des matériaux intermédiaire présentant un $(BH)_{max}$ compris entre 100 et 200 kJ m^{-3} .

2.2.1 Les matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont des matériaux céramiques ou des matériaux métalliques qui présentent un large cycle d'hystérésis $M(H)$ (Fig. 2.6). Ce cycle dépend de la microstructure, de la température et de l'historique de l'aimant, c'est-à-dire que le cycle dépend du champ extérieur sous lequel il a été aimanté.

Ils sont caractérisés par leurs propriétés magnétiques macroscopiques extrinsèques comme :

- l'*induction rémanente* B_r : induction du matériau en l'absence de champ extérieur,
- le *champ coercitif de l'aimantation spécifique* H_{c_M} : champ magnétique à appliquer pour démagnétiser le matériau,
- le *produit d'énergie volumique* $(BH)_{max}$: valeur énergétique du matériau.

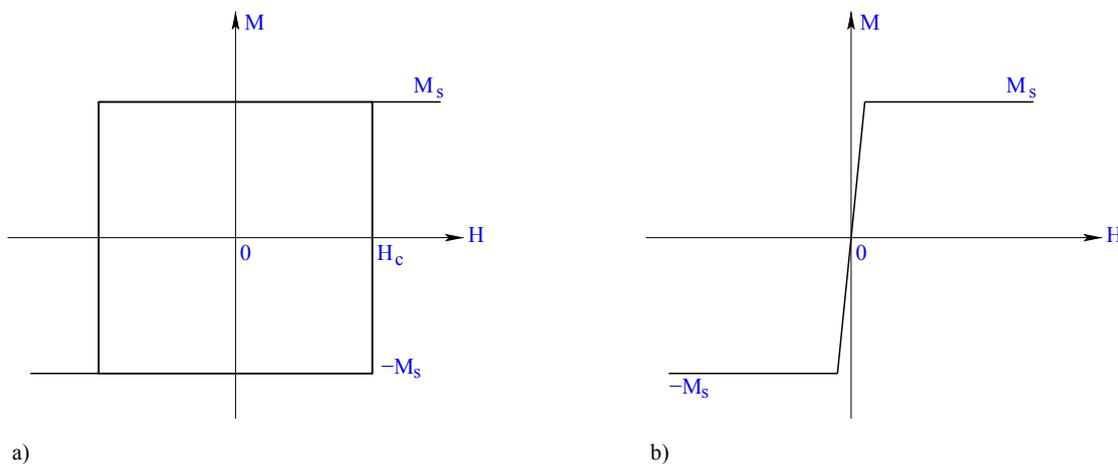


FIGURE 2.6 – Exemple de cycles $M(H)$ pour : a) matériau dur, b) matériau doux.

Les propriétés macroscopiques sont liées aux propriétés magnétiques intrinsèques :

- l'*aimantation à saturation* M_s : aimantation maximale acquise par le matériau lorsqu'il est saturé,
- le *champ d'anisotropie* H_a : champ nécessaire à appliquer pour saturer le matériau,
- la *température de Curie* T_C : température pour laquelle le matériau perd son aimantation.

Ces propriétés magnétiques intrinsèques dépendent de la structure cristalline et de la composition chimique du matériau.

Généralement, la coercivité n'atteint que 10 à 30 % du champ d'anisotropie selon la microstructure du matériau, ce rapport étant défini par le facteur de Kronmüller : $\alpha = H_c/H_a$. La coercivité dépend de deux mécanismes : la nucléation de parois et le piégeage de parois.

L'utilisation de métaux de transition 3d dans les matériaux magnétiques est justifiée par la présence de la sous-couche électrique d incomplète. Ces couches électroniques incomplètes contribuent à un ensemble de phénomènes qui sont à l'origine du moment magnétique élémentaire d'une part au travers du *moment orbital*, et d'autre part au travers du *moment de spin* qui sont des phénomènes quantiques des électrons. Le couplage de ces deux moments cinétiques, appelé *couplage spin-orbite*, crée le moment magnétique atomique.

Il existe des atomes plus lourds parmi les métaux de transition ($4d, 5d$) qui possèdent un moment magnétique, mais du fait de leur structure de bande paramagnétique, leur aimantation est réduite. C'est pourquoi les deux séries de transition les plus utilisées dans le cas des aimants sont les couches $3d$ pour le groupe du fer et $4f$ dont les TR font partie, puisque ces familles conservent des couches internes incomplètes. La présence d'anisotropie signifie que l'énergie magnétique dépend de la direction d'aimantation en fonction des axes cristallographiques. Le champ électrostatique cristallin modifie le mouvement orbital des électrons ce qui a un effet sur le spin total du système au travers du couplage spin-orbite. L'anisotropie des éléments lourds est alors plus élevée, ce qui est le cas pour les TR. La plupart des aimants permanents ont une structure uniaxiale et de ce fait ces aimants ont un seul axe de facile aimantation.

Depuis les années 50, le groupe Philips (Pays-Bas) a rompu *la barrière* de la forme de l'aimant. En effet, auparavant les aimants devaient avoir des formes très particulières afin d'éviter l'auto-désaimantation. C'est ainsi que la forme de fer à cheval permettait de réduire la contribution négative au champ H agissant sur le matériau, que nous écrivons H_d et qui représente le champ démagnétisant produit par l'aimant lui-même. Le champ démagnétisant, lié à la géométrie de l'aimant est à prendre en compte car pour cette famille de matériaux, on ne souhaite généralement pas que l'aimant se démagnétise. Ce champ démagnétisant est ainsi dirigé en sens inverse par rapport au champ extérieur appliqué au matériau (Fig.2.7).

Ce champ H_d est relié à l'aimantation par l'équation 2.7, avec $0 < N < 1$ et ce paramètre ne dépend que de la forme de l'aimant. C'est alors que le champ agissant sur le matériau s'écrit $\vec{H} = \vec{H}_{app} + \vec{H}_d$ avec \vec{H}_{app} étant le champ extérieur appliqué.

$$\vec{H}_d \approx -N\vec{M} \quad (2.7)$$

Le champ démagnétisant est proportionnel à l'aimantation selon l'axe z par exemple, avec $N_x + N_y + N_z = 1$, d'après l'équation 2.8.

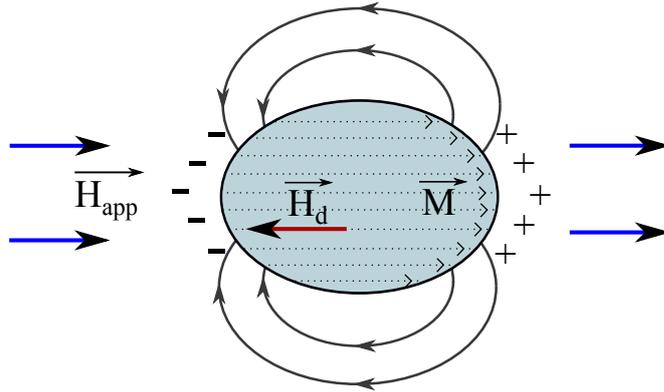


FIGURE 2.7 – Représentation du champ démagnétisant sur un ellipsoïde (aimantation uniforme).

Dans le cas d'une sphère placée dans le vide, les coefficients démagnétisants sont $N_x = \frac{1}{3}$, $N_y = \frac{1}{3}$ et $N_z = \frac{1}{3}$. Pour un plan supposé infini (xy), les coefficients sont $N_x = N_y = 0$ et $N_z = 1$. Les coefficients d'un cylindre de section circulaire et de longueur infinie sont de $N_x = N_y = \frac{1}{2}$ et $N_z = 0$, si le cylindre est aimanté selon l'axe de la longueur du cylindre 0z. Et finalement, le coefficient démagnétisant n'est réellement nul ($N=0$) que pour la géométrie d'un tore.

$$H_{dz} \approx -N_z M_z \quad (2.8)$$

Si le champ coercitif H_{cM} est supérieur à la rémanence M_r , alors le matériau peut être fabriqué de n'importe quelle forme sans se désaimanter lui-même. Plus le cycle d'hystérésis de l'aimant sera large et moins il risquera de se désaimanter, peu importe la géométrie du matériau.

Si nous plaçons un matériau magnétique dans un champ magnétique H , une polarisation magnétique J (ou une aimantation M) propre au matériau apparaît. L'induction B (mesurés en teslas) dépend de l'aimantation M d'après l'équation (J et M étant reliés par l'équation : $\vec{J} = \mu_0 \vec{M}$) :

$$\vec{B} = \vec{J} + \mu_0 \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.9)$$

Dans le vide, comme $M = 0$, B est relié à H par la relation 2.10, avec $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{H m}^{-1}$, la perméabilité absolue du vide.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.10)$$

Nous distinguons deux type de matériaux magnétiques : les matériaux doux et les matériaux durs. Les matériaux doux ne présentent d'aimantation qu'en présence d'une excitation magnétique extérieure, tandis que les matériaux durs présentent une aimantation même en l'absence d'une excitation magnétique extérieure (figure 2.6). Ce que nous nommons "aimants permanents" sont des matériaux magnétiques durs.

Le flux de l'induction magnétique est conservatif, c'est pourquoi la divergence de l'induction est nulle.

$$\phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S} \Leftrightarrow \text{div } \vec{B} = 0 \quad (2.11)$$

L'énergie conservée dans les lignes de champ liée au champ de fuite et créée par l'aimant vaut $\frac{1}{2} \int |BH| dV$ intégré sur tout le volume de l'aimant.

Si nous considérons que M et H sont uniformes, d'après les équations 2.8 et 2.9, il est possible d'écrire :

$$|BH| = \mu_0 M_S^2 (N - N^2). \quad (2.12)$$

L'énergie est alors maximale lorsque $N=1/2$ et nous obtenons l'équation 2.13.

$$|BH|_{max} = \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2 \quad (2.13)$$

Le coefficient $N=1/2$ revient grossièrement à un cylindre court dont la longueur est proche du rayon du cylindre, ce qui correspond à la forme de beaucoup d'aimants modernes. De manière plus générale, en considérant toutes les formes d'aimants, nous écrivons alors :

$$|BH|_{max} < \frac{1}{4} \mu_0 M_S^2. \quad (2.14)$$

Le deuxième quadrant du cycle d'hystérésis $B(H)$ de l'aimant est appelé *courbe de désaimantation*. Cette zone permet de déterminer des caractéristiques magnétiques de l'aimant, comme l'induction rémanente, le champ coercitif de l'induction et le produit d'énergie volumique $|BH|$ (valeur énergétique de l'aimant par unité de volume). Ce dernier permet de déterminer la densité d'énergie volumique $(BH)_{max}$, qui correspond à la valeur maximale du produit d'énergie volumique $|BH|$, et au point de fonctionnement optimal de l'aimant.

2.2.2 Les différents aimants permanents

Dans le but d'une production à grande échelle, de nos jours il existe principalement 2 types d'aimants : les ferrites et les aimants à base de TR. Les aimants permanents sont utilisés dans un grand nombre d'applications comme les moteurs électriques, les haut-parleurs, les serrures, les microphones, ou bien pour les disques durs d'ordinateurs par exemple. Il existe donc actuellement de nombreuses variantes d'aimants permanents aux propriétés magnétiques très différentes selon le but visé ([SMK⁺13]).

Les hexaferrites de baryum et de strontium

Tout d'abord, les ferrites sont développés depuis environ 60 ans tel les hexaferrites de baryum ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) et de strontium ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) qui sont les plus fréquemment rencontrés. Ces ferrites possèdent la structure hexagonale de la magnétoplombite qui est détaillée à la partie 2.3.1.

2. État de l'art

Leur $|BH|_{max}$ est inférieur à 38 kJ m^{-3} , mais ces matériaux sont peu chers ($<5 \$$ par kg) et faciles à produire en grande quantité, et c'est pourquoi ils représentent actuellement 1/3 des aimants permanents du marché.

Les aimants à base de terres rares (TR)

Les TR regroupent 17 éléments métalliques du tableau périodique (Fig. 2.8) correspondant aux 15 lanthanides avec également l'yttrium et le scandium. Ces éléments se trouvent généralement dans le même type de gisements dans des proportions différentes. Les TR sont classées en deux catégories en fonction de leur numéro atomique : les TR *lourdes* et les TR *légères*. Les TR *légères* sont les plus abondantes sur terre et comprennent les éléments : lanthane, cérium, **praséodyme**, **néodyme** et **samarium**. Parmi les TR *lourdes*, qui sont plus précieuses puisque beaucoup moins fréquentes, se trouvent les éléments : europium, **gadolinium**, **terbium**, **dysprosium**, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium et l'yttrium. Les éléments écrits en gras sont utilisés pour les matériaux magnétiques.

1																	2																		
H																	He																		
3	Li	4	Be													5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne								
11	Na	12	Mg													13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar								
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Ru	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
				57	Lanthanides	58	La	59	Ce	60	Pr	61	Nd	62	Pm	63	Sm	64	Eu	65	Gd	66	Tb	67	Dy	68	Ho	69	Er	70	Tm	71	Yb	Lu	
				89	Actinides	90	Ac	91	Th	92	Pa	93	U	94	Np	95	Pu	96	Am	97	Cm	98	Bk	99	Cf	100	Es	101	Fm	102	Md	103	No	104	Lr

FIGURE 2.8 – Tableau périodique des éléments avec mise en évidence du groupe des TR.

Les aimants à base de TR représentent les 2/3 des aimants permanents du marché et les principaux aimants de cette catégorie sont les aimants basés sur du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ces derniers ont une structure tétragonale riche en fer. Ces aimants ont été découverts au Japon et aux USA simultanément autour de 1982. Le $|BH|_{max}$ théorique de ces aimants est de 512 kJ m^{-3} et en pratique, le $|BH|_{max}$ obtenu s'en rapproche très fortement avec un $|BH|_{max}$ qui est au maximum de 470 kJ m^{-3} . Mais généralement, les $|BH|_{max}$ obtenus pour ces aimants est plutôt de 400 kJ m^{-3} , ce qui est déjà presque 10 fois celui des aimants de type ferrite.

Depuis la flambée des prix des TR en 2011, le prix des aimants à base de TR de type Nd-Fe-B est à présent supérieur à 100\$ par kg. Comme il y a eu également une forte augmentation de la demande pour les aimants à base de TR de grades supérieurs présentant de meilleures performances aux températures élevées pour les véhicules électriques et les turbines des éoliennes, cette augmentation du prix des TR pose alors un problème important. Il faut donc chercher une alternative aux aimants à base de TR.

Les cycles d'hystérésis obtenus pour les aimants comme les $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sont raisonnables pour les utilisations considérées ici à condition que ces aimants soient dopés au dysprosium (Dy) ou au terbium (Tb)(TR lourdes) à la place d'une partie du néodyme (Nd). Leur température d'utilisation peut aller seulement jusqu'à 200 °C. Le problème est que le prix de ces TR lourdes est 10 fois plus élevé que celui du Nd qui est déjà lui même 10 fois plus élevé qu'à l'origine de sa découverte et de son utilisation pour les aimants ($>4000 \text{ \$ kg}^{-1}$). Actuellement, le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est l'aimant de hautes performances possédant les propriétés magnétiques les plus proches de l'idéal. Ces aimants sont composés majoritairement de fer qui est peu cher, abondant, avec une forte aimantation. La constante d'anisotropie de ces aimants vaut environ $K=4,9 \text{ MJ m}^{-3}$ et est liée au Nd, qui est une TR légère relativement peu chère et dont l'abondance est proche de celle du Zn. Le Nd est couplé parallèlement au Fe et l'ajout de B permet de stabiliser la structure uniaxiale (présence d'un axe de facile aimantation).

Il existe ensuite des aimants à base de TR de type Sm-Co (samarium-cobalt) et ceux-ci représentent 5% des aimants à base de TR et ces aimants sont développés depuis les années 60. Ils sont relativement équivalents aux aimants Nd-Fe-B substitués au Dy avec un M_s inférieur et un H_c supérieur, mais ils ont surtout une meilleure stabilité en température. L'abondance du Sm est 5 fois inférieure à celle du Nd, et le Sm est un sous-produit de la production de Nd et tant que la demande est faible, le prix du Sm n'augmente pas. Sachant que la production d'aimants Sm-Co ne représente actuellement que 5% de la production des aimants à base de TR, il peut être intéressant d'utiliser plutôt ces aimants que les Nd-Fe-B, malgré le prix relativement élevé du Co.

Cependant, le prix des aimants de type Sm-Co est plus élevé que celui des Nd-Fe-B à cause du prix de fabrication. Le prix du Sm est plus faible que celui du Nd et est 17 fois moins cher que le Dy, leur abondance étant équivalente. Si nous comparons les prix au kg de ces deux types d'aimants, actuellement le prix des matières premières des Nd-Fe-B dopés au Dy à hauteur de 9% est d'environ $340 \text{ \$ kg}^{-1}$ contre $75 \text{ \$ kg}^{-1}$ pour les aimants $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Ce qui montre que le prix d'un élément n'est pas toujours reliée à son abondance. En classant par ordre de prix ces aimants à base de TR, le moins cher est le Nd-Fe-B non substitué, puis vient le Sm-Co, et enfin le plus cher est Nd-Fe-B substitué au Dy. L'actuelle crise des TR vient principalement de la demande des TR lourdes. Les minerais contenant des TR légères telles Pr, Nd et Sm sont abondants dans différentes régions du monde, contrairement aux TR lourdes comme le Dy ou le Tb dont la présence en dehors du territoire chinois est beaucoup moins fréquente.

Les aimants Alnico

Concernant les aimants de type Alnico (composés de fer, de cobalt, de nickel et d'aluminium), il reste une très faible demande de ces aimants. Ces aimants étaient au départ (découverte vers 1932) composés de Al, de Ni et Fe dans différentes proportions. L'ajout du Co à ces alliages est apparu en 1938 et permet d'augmenter l'aimantation à saturation M_s , la rémanence J_r et la température de Curie T_C jusqu'à 800 °C.

Leur synthèse composée de différents traitements thermiques permet de créer une anisotropie de forme par l'allongement des particules en la forme de bâtonnets. Il existe différentes techniques de synthèse pour les aimants de type Alnico contenant différentes proportions de Co. Du fait d'un champ coercitif trop faible et d'un coût de fabrication trop élevé, ces aimants sont aujourd'hui de moins en moins utilisés. L'avantage de ces aimants reste leur forte rémanence (de 0,8 à 1,3 T) et leur forte résistance à la désaimantation thermique jusqu'à des températures voisines de 500 °C.

Problématique pour le remplacement des aimants à base de TR

Généralement, les aimants sont produits par métallurgie des poudres (pour les aimants Nd-Fe-B) ou bien par la méthode céramique (ce qui est le cas des ferrites), puis les aimants sont orientés et enfin frittés. L'étape de texturation, ou autrement dit l'étape d'alignement des axes faciles des cristallites permet quasiment de doubler l'aimantation rémanente, et de multiplier par 4 le produit énergie volumique (BH).

Depuis l'augmentation du prix des TR, 3 voies sont étudiées afin de permettre la réduction des prix des aimants, de recycler les TR ou de trouver de nouvelles substitutions. La première consiste à réduire la quantité de TR lourdes des aimants Nd-Fe-B tout en maintenant les performances à hautes températures puisque le Dy et le Tb sont actuellement nécessaires afin de maintenir la coercivité lorsque la température est au dessus de 200 °C. La seconde voie est basée sur la recherche de nouveaux matériaux de hautes performances pour remplacer les aimants à base de TR. Et enfin, la troisième voie consiste à rechercher de nouveaux matériaux peu chers présentant un $(BH)_{max}$ compris entre celui des ferrites et celui des aimants à base de TR.

Afin de remplacer ces aimants, il existe différents candidats possibles, mais il est d'abord important que H_c soit au moins aussi élevé que M_s sachant que la limite supérieure est fixée par le champ d'anisotropie qui s'écrit :

$$H_a = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}, \quad (2.15)$$

avec K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline du second ordre.

En première approximation, cette constante représente l'énergie volumique nécessaire pour orienter l'aimantation de l'axe de facile (AF) à l'axe difficile (AD).

Un "bon" aimant permanent doit avoir à la fois une forte coercivité et une forte aimantation. Concernant les aimants, il existe un critère empirique appelé le *paramètre de dureté* κ qui doit être supérieur à 1 pour qu'un matériau puisse être un aimant [SC99]. Ce paramètre κ provient du rapport de la *longueur d'échange* l_{ex} et du paramètre d'épaisseur de paroi δ_0 , tout deux dépendent de la constante d'échange A .

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_s^2}} \quad (2.16)$$

$$\delta_0 = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (2.17)$$

Avec $\kappa = \frac{l_{ex}}{\delta_0}$ et d'après les équations 2.16 et 2.17, κ s'écrit :

$$\kappa = \left(\frac{K}{\mu_0 M_s^2} \right)^{\frac{1}{2}} > 1. \quad (2.18)$$

A partir de cette équation, nous en venons au fait que K doit être supérieur à $\mu_0 M_s^2$. Si nous souhaitons obtenir des aimants performants, il faut que l'anisotropie magnétocristalline, qui est liée au couplage spin-orbite, soit très élevée. Afin d'avoir un fort couplage spin-orbite, la présence d'un élément lourd est nécessaire, comme les éléments coûteux des groupes 4d, 4f ou 5d.

La condition permettant d'obtenir un aimant permanent est alors :

$$H_a > H_c > M_s \quad (2.19)$$

et il est donc nécessaire de respecter la condition : $\kappa > 1/\sqrt{2}$. A partir du $(BH)_{max}$ possible pour un aimant, avec $N = 1/2$, nous obtenons la condition que nous devons respecter qui est $H_c > M_s/2$.

Les possibilités des nouveaux aimants

En tenant compte des contraintes de fabrication, de matières premières (prix, abondance), ainsi qu'en tenant compte des propriétés magnétiques attendues, il est important de trouver de nouveaux matériaux aux propriétés intermédiaires entre les ferrites et les aimants à base de TR de type Nd-Fe-B. Différents candidats sont étudiés et le but est alors d'obtenir une aimantation spécifique M (en $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) aussi élevée que possible, tout en satisfaisant la condition : $K > \mu_0 M_s^2$ ([SMK+13] et [Coe14]).

Ensuite, le matériau doit être stable avec la température, c'est-à-dire que le matériau doit conserver de bonnes propriétés magnétiques lorsque la température augmente, et il faut également que la température de Curie soit supérieure à 550 K environ, pour les applications qui nous intéressent ici, comme par exemple dans le cadre de l'automobile.

Cependant, parmi les matériaux candidats possibles existants actuellement, aucun ne combine simultanément toutes les propriétés attendues : T_C , M_s , K et (BH) . C'est pourquoi il faut adapter les bonnes combinaisons de propriétés en fonction de l'utilisation attendue.

Il est possible de créer de nouveaux aimants permanents en améliorant les propriétés extrinsèques par la nanostructuration et également en améliorant les propriétés intrinsèques par la structuration atomique. L'amélioration des matériaux magnétiques déjà existants peut passer par la modification de la composition chimique et de la structure atomique.

Les composés du Mn :

Le manganèse (Mn) est un élément intéressant pour la fabrication de nouveaux aimants, tout d'abord parce qu'il s'agit d'un élément abondant, peu cher puisque c'est un sous-produit. Par ailleurs, le Mn forme des alliages possédant une forte température de Curie T_C . Le moment atomique du Mn peut être supérieur à celui du Fe ou du Co. Ce phénomène vient de la configuration électronique du Mn et du Fe. En effet, le Mn possède la configuration électronique $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ avec une couche $3d$ à demi-remplie avec des spins tous orientés de la même manière, tandis que le Fe est de configuration $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ avec un électron apparié à un autre électron.

Cependant, les atomes de Mn des sites à fort moment magnétique ont tendance à se coupler de manière antiferromagnétique, ce qui est courant concernant certains atomes du milieu du groupe des atomes ayant une couche $3d$ incomplète. Du couplage ferromagnétique entre atomes de Mn est observé pour les alliages contenant $1/2$ à $3/4$ d'éléments diamagnétiques ou paramagnétiques comme les éléments : Al, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Sb, Sn,... Parmi ces alliages, il existe deux catégories distinctes à base de Mn : les alliages de type Heusler MnAB_2 et les alliages MnA (avec A et B = Al, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Sb, Sn,...)

Parmi les alliages binaires à base de Mn, il faut distinguer deux catégories différentes : les structures hexagonales comme MnBi et MnSb par exemple, et les structures L1_0 comme le MnAl. Le MnBi (maille hexagonale équiatomique) peut être un bon candidat avec un prix par kg abordable. Le problème qui se présente pour ces alliages est que le Bi est un élément rare qui est un sous-produit du plomb, et la production de ce type d'aimants augmenterait alors le prix du Bi. Les mêmes arguments montrent pourquoi les compositions avec du Ga ou du Ge ne peuvent pas être de bons candidats. Par ailleurs, le M_s de ces alliages MnBi sont plus faibles que celles des alliages Mn-Al [CCP+14].

La structure tétragonale L1_0 :

Il n'est pas indispensable d'utiliser des TR pour obtenir une forte anisotropie uniaxiale ([ECJ+14]). Les alliages CoPt, FePd et FePt sont de bons candidats pour la fabrication d'aimants, mais leur utilisation est réduite par le prix élevé du Pt et du Pd. Ils présentent une aimantation de $0,8 \text{ MA m}^{-1}$ pour le CoPt et de $1,14 \text{ MA m}^{-1}$

pour le FePt, et ils respectent tous les 2 la conditions de $\kappa > 1$. Leur prix est très élevé, ce qui ne leur permet pas de respecter la condition du prix des éléments.

De plus, les alliages composés de Fe-Co-Pt proposent des propriétés magnétiques intéressantes. Ils sont utilisés sous forme de couches minces d'environ 20 nm d'épaisseur et à la température ambiante avec $\mu_0 H_c = 2,52 \text{ T}$ et $\mu_0 M_s = 1,78 \text{ T}$.

Les alliages CoPt étaient utilisés autrefois dans l'industrie pour fabriquer des aimants massifs, mais le prix du Pt a énormément augmenté. La configuration des couches minces est très loin d'être idéale pour l'utilisation dans les machines électriques puisqu'il est nécessaire de disposer d'aimants massifs résistants à la désaimantation dans des conditions de température élevée (200 °C). Pour ces raisons, l'utilisation du Pt est limité à la couche-mince aujourd'hui et le (Co, Fe)Pt est surtout utilisé pour les disques durs.

Les alliages comme le Mn-Al ont une maille cristallographique de type tétragonale $L1_0$. Cette structure est potentiellement intéressante puisqu'elle présente une énergie d'anisotropie magnétocristalline très élevée. Parmi les matériaux à la structure $L1_0$, il existe alors la phase τ des alliages Mn-Al qui nous intéressent particulièrement dans cette thèse.

Un autre matériau prometteur parmi les structures $L1_0$ est la phase τ des alliages FeNi qui se trouve dans les météorites à base de Fe. Il faut des milliards d'années à ces matériaux pour atteindre l'équilibre thermique nécessaire à la formation de cette phase τ . C'est pour cette raison qu'il n'a pas encore été possible à ce jour de créer un aimant à base de Fe et de Ni.

$\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$:

Le $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ est un matériau intéressant puisque son aimantation approche les 2,5 T, mais la phase magnétique n'est stable qu'à basse température et cette phase est difficile à synthétiser en monophasique sous la forme d'un objet massif. La phase cristallographique non cubique du $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ présente donc une forte aimantation qui est augmentée grâce à la présence de l'azote qui augmente la taille de la maille du Fe. La modification de la structure électronique du Fe (remplissage de la couche $3d$ *up*) permet de maintenir une forte aimantation malgré la dilution provenant de l'ajout de N.

Les nanoparticules de Co :

La synthèse de nanoparticules de Co de dimensions de l'ordre de 10 nm de diamètre et de 130 nm de longueur a pour intérêt de favoriser l'anisotropie de forme. L'avantage important lié à l'utilisation de ces nanoparticules est sa forte résistance à la désaimantation jusqu'à 500 K. De plus, l'anisotropie de forme ainsi que la forme particulière des particules, permettent une texturation plus aisée des matériaux issus de ces particules. Les propriétés magnétiques sont comprises entre 0,23 T et 0,53 T concernant H_c , et l'aimantation à saturation obtenue est autour de $113 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ([CVR⁺03], [AZS⁺13]).

2.3 Objectifs : la nanostructuration des hexaferrites et les alliages Mn-Al

Suite l'étude bibliographique des matériaux magnétiques pour aimants permanents existants déjà sur le marché (particulièrement : [Coe12], [SMK⁺13] et [Coe14]) nous nous sommes intéressés à deux matériaux en particulier dont les propriétés magnétiques peuvent correspondre aux objectifs proposés en introduction de cette thèse : **l'hexaferrite de baryum et les alliages de manganèse-aluminium.**

2.3.1 Les hexaferrites : exemple des hexaferrites de baryum et de strontium

La magnétoplombite, minéral magnétique, a d'abord été découverte vers 1930. Sa composition et sa structure cristalline ont été déterminées en 1938 comme étant de type hexagonal et de formule brute $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, que l'on écrit aussi parfois PbM ([Pul12]).

Les hexaferrites ont des propriétés magnétiques intrinsèquement liées à leur structure cristalline. Ils possèdent tous une anisotropie magnétocristalline qui correspond à l'aimantation induite selon une orientation préférentielle avec la structure cristalline.

La quasi totalité de la production d'hexaferrites est de type M (pour le baryum par exemple $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), mais il existe aussi d'autres structures :

- type W : $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$
- type X : $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$
- type Y : $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
- type Z : $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$
- type U : $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$

où Me est un ion métallique dont les propriétés diffèrent selon le type d'hexaferrite.

Les hexaferrites de type M possèdent un axe facile d'aimantation, tandis que les autres types d'hexaferrites peuvent présenter un axe, un plan ou un cône de facile aimantation, selon leur composition et selon la température. L'anisotropie magnétocristalline est à l'origine de cet axe de facile aimantation. Ce dernier est lié à la structure hexagonale et donc cet axe est selon la direction \vec{c} .

Les matériaux qui nous intéressent ici sont les hexaferrites de type M tels la magnétoplombite, de formule brute $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ où Me est un métal comme le strontium (SrM) ou le baryum (BaM). Les caractéristiques magnétiques de ces deux derniers composés sont très proches. Le groupe d'espace des hexaferrites de type M est le groupe $P6_3/mmm$. Il s'agit d'un empilement d'ions Ba^{2+} , Fe^{3+} et O^{2-} , la maille étant composée de deux unités de formule. La répartition des ions Fe^{3+} se fait sur cinq sites cristallographiques différents : un site bipyramidal ($2b$), un site tétraédrique ($4f_1$) et trois sites octaédriques ($12k$, $2a$, $4f_2$). Chaque ion Fe^{3+} porte un moment magnétique de spin qui peut être dirigé soit de manière parallèle (*up*), soit de manière antiparallèle (*down*).

Les ions Fe^{3+} de la structure cristalline sont disposés sur 2 sites tétraédriques (2 *down*), sur 1 site bipyramidal (*up*) et sur 9 sites octaédriques (7 *up* et 2 *down*), puisque le matériau est ferrimagnétique. Sur la figure 2.10 on distingue les tétraèdres, les octaèdres et les bipyramides à base triangulaire.

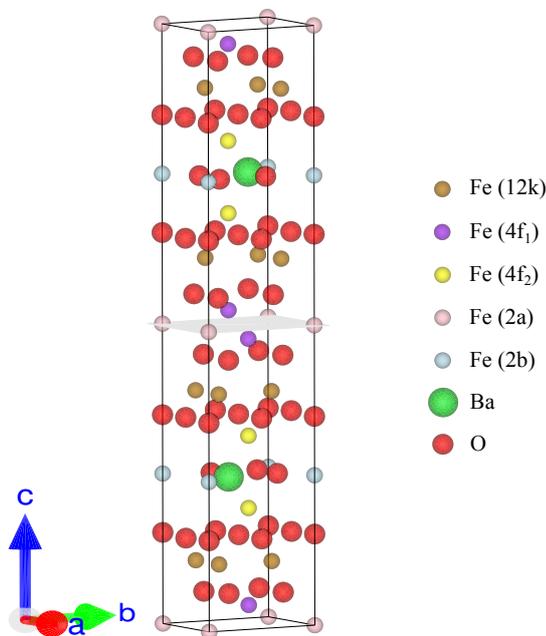


FIGURE 2.9 – Structure cristalline de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

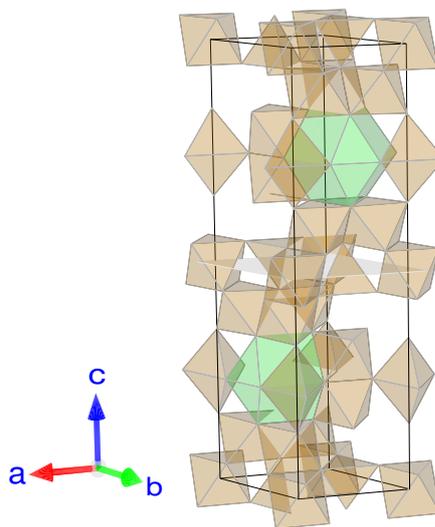


FIGURE 2.10 – Représentation polyédrique de la structure cristalline de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Cette structure complexe est décrite en termes de blocs qui sont tournés de 180° (autour de l'axe c) les uns par rapport aux autres quand on passe par exemple de R à R^* , et de même lorsque l'on passe de S à S^* (figures 2.11 et 2.12).

2. État de l'art

Le bloc S est composé de deux unités de type spinelle. Chaque bloc S consiste en la configuration de deux couches de quatre atomes d'oxygène avec 3 atomes de métal (du fer dans le cas qui nous intéresse) entre les deux couches, placés dans quatre sites octaédriques où le cation (Fe^{3+} ici) est entouré de six O^{2-} , et deux sites tétraédriques où quatre O^{2-} entourent le cation.

Le bloc R, quant à lui, est composé de trois couches hexagonales compactes avec six atomes d'oxygènes par couche. Au centre du bloc des trois couches, un atome d'oxygène O^{2-} est remplacé par un atome de barium Ba^{2+} car celui-ci a un rayon atomique proche de celui de l'anion oxygène O^{2-} .

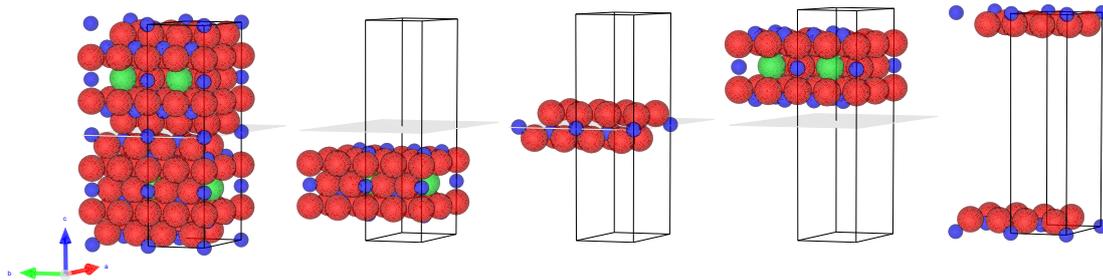


FIGURE 2.11 – Structure cristalline en blocs R et S de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ avec dans l'ordre de gauche à droite les blocs : maille complète, R, S, R^* et S^* , avec en vert : Sr^{2+} , en rouge : O^{2-} et en bleu : Fe^{3+}

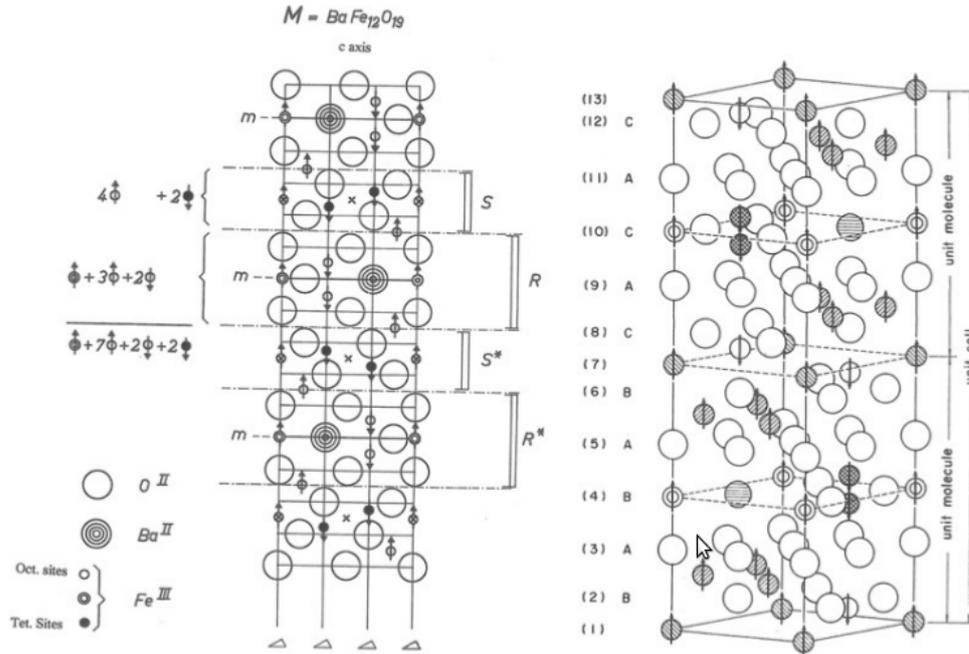


FIGURE 2.12 – Structure cristalline et ordre magnétique pour une cellule unitaire de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [Pul12].

Vers 1950, la magnétoplombite était considérée comme un ferrite inhabituel puisqu'il ne contenait ni cobalt, ni cuivre, en comparaison des ferrites spinelles. Les composés BaM sont rapidement apparus, avec un H_c supérieur à celui des spinelles.

Malgré le fait que son aimantation à saturation soit inférieure à celle généralement observée pour les aimants à base de TR par exemple, cet aimant est beaucoup moins coûteux à produire, possède une résistance électrique élevée (c'est un isolant) et une forte anisotropie magnétique uniaxiale selon l'axe c .

La masse moléculaire de ce ferrite est de 1112 g et sa densité maximale est de 5295 kg m^{-3} , bien qu'en réalité les céramiques ont souvent une densité correspondant à 90% de la densité théorique. La dureté sur l'échelle Mohs de ce matériau est d'environ 6,5. L'hexaferrite de strontium possède des propriétés proches de celles de l'hexaferrite de baryum.

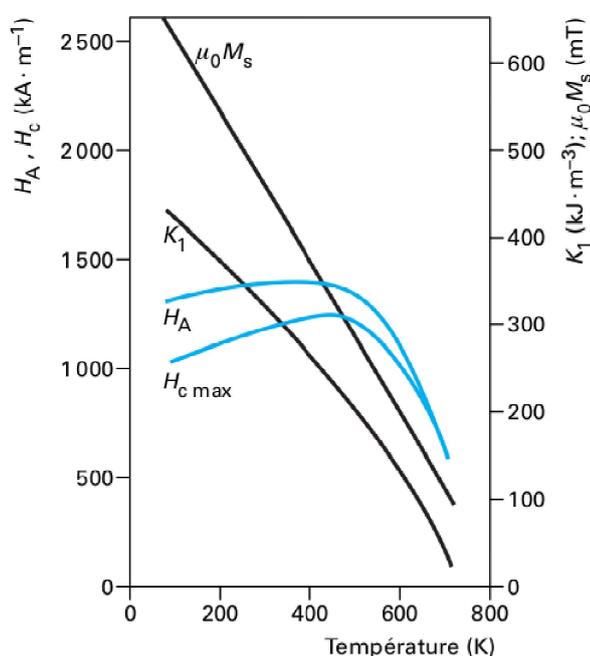


FIGURE 2.13 – Évolution de H_c , H_a , K_1 et $\mu_0 M_S$ en fonction de la température pour l'hexaferrite de baryum [Deg01].

D'après la figure 2.13, contrairement aux aimants à base de TR, le champ coercitif H_c et le champ d'anisotropie H_a augmentent avec la température jusqu'à une température limite proche de T_C .

La diminution de l'aimantation à saturation lorsque la température augmente est donc compensée par l'augmentation de H_c , ce phénomène étant alors réversible. Ce paramètre est particulièrement important puisqu'il montre une grande résistance à la désaimantation liée à l'augmentation de la température, et cela même si le produit $(BH)_{max}$ diminue fortement.

Depuis environ 1970, il existe des aimants hexaferrites de strontium avec des substitutions au lanthane et au cobalt [TMK⁺04]. Ces substitutions permettent d'augmenter sensiblement les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de strontium. Les différentes techniques cristallographiques (comme la résonance magnétique nucléaire, la diffraction de neutrons, la spectroscopie Mössbauer...) ont permis de déterminer la position du lanthane La^{3+} et du cobalt Co^{2+} dans la maille.

L'ion Co^{2+} se substitue donc à l'ion Fe^{3+} ce qui permet l'augmentation de l'anisotropie, et l'ion La^{3+} se substitue à l'ion Sr^{2+} de manière à compenser les charges à l'aide d'un ion (3+) dont le rayon ionique est proche de celui du strontium. Une partie seulement du cobalt s'introduit dans la phase M, ce qui signifie qu'il se crée simultanément une phase secondaire spinelle (ferrite doux) de formule CoFe_2O_4 . Nous nous intéressons à cet aimant $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ *substitué* pour ses propriétés magnétiques améliorées par rapport au $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ classique. Sa méthode de synthèse étant connue par des dépôts de brevets, cet aimant nous a permis de mettre en place des outils de caractérisation des aimants que nous synthétiserons que nous détaillerons au chapitre 4.

2.3.2 Les alliages MnAl

Parmi les aimants permanents, il existe une famille d'alliages moins courants que les aimants à base de TR et les ferrites. Il s'agit des alliages manganèse-aluminium (Mn-Al). Ces alliages sont particulièrement intéressants pour leurs propriétés magnétiques potentiellement supérieures aux ferrites actuels. Ils sont peu chers et possèdent des propriétés technologiques élevées (résistance mécanique, résistance à la corrosion, etc...).

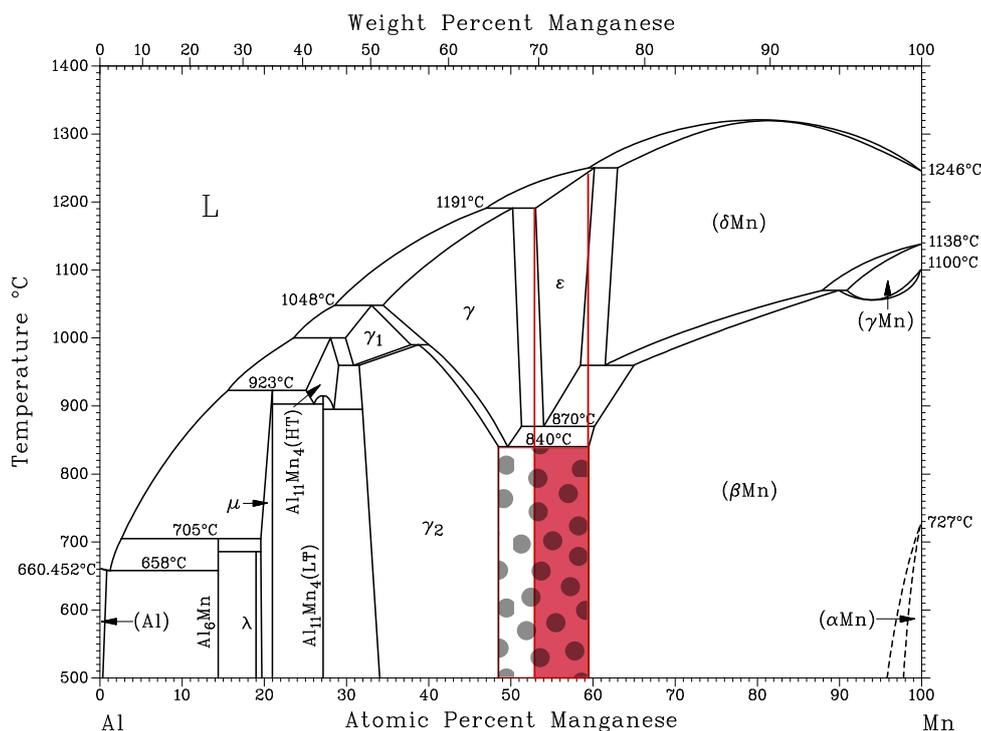


FIGURE 2.14 – Diagramme de phase des alliages Mn-Al (*ASM Alloy Phase Diagram DatabaseTM*).

D'après le diagramme de phases des alliages MnAl (Fig.2.14, [SP09]), nous savons qu'à basse température, pour une proportion en Mn comprise entre 48,5% et 59,5%, il peut coexister les phases non magnétiques γ_2 (phase trigonale, stable lorsqu'en pourcentage atomique $\text{Al} > \text{Mn}$) et β (phase cubique, stable lorsqu'en

pourcentage atomique $\text{Mn} > \text{Al}$), ainsi que la phase ferromagnétique τ (phase tétragonale, métastable), cette coexistence est mise en évidence par la zone à pois du diagramme de phase. Cette dernière nous intéresse donc particulièrement puisqu'elle est la seule phase ferromagnétique ici. Cette phase cristallographique τ possède une forte anisotropie magnétocristalline et provient de la phase antiferromagnétique métastable hexagonale ϵ .

La phase ferromagnétique est obtenue après avoir figé la phase ϵ par trempe rapide, par recuit des rubans obtenus à la température d'environ 550°C ([MSRP96], [YWSR02]). Il existe également des techniques de synthèse passant par des poudres ou des méthodes à refroidissement très lent. L'intérêt de la trempe rapide est de permettre une synthèse rapide de nos alliages avec une très grande fiabilité dans le fait de figer la phase ϵ de manière monophasique.

Par ailleurs, les phases ϵ et τ étant métastables, il est nécessaire d'avoir du Mn en excès dans l'alliage puisque l'excès de manganèse permet de former la phase ϵ . Il est également nécessaire d'ajouter du carbone puisque l'ajout de carbone stabilise la phase τ lors de sa formation, et ralenti la dégradation du matériaux dans le temps. ([HLC93], [ELRL97], [WKYS11], [PML⁺13], [OBC⁺13], [WSY⁺14],[PLF⁺14])

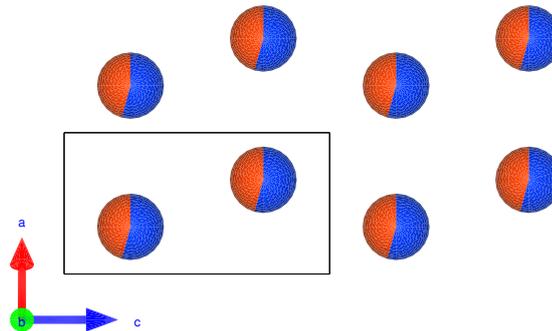


FIGURE 2.15 – Maille unitaire de la phase ϵ de l'alliage Mn-Al (Mn en excès) dans le plan (ac) , Mn en bleu et Al en rouge.

La maille hexagonale ϵ des alliages obtenus par trempe rapide est une maille désordonnée, comme cela est représenté sur la figure 2.15. Chaque site peut être occupé aléatoirement par un atome de Mn ou un atome de Al.

Cette disposition aléatoire des atomes est due à la trempe (rapide). Ce précurseur ϵ de la phase ordonnée τ obtenue à la suite d'un recuit à 550°C est une phase antiferromagnétique (voir Chap. 6 et l'article [JVMS⁺12]).

La phase ferromagnétique tétragonale ordonnée τ fait partie des phases de type $L1_0$ par ses symétries. Il s'agit au départ d'une phase de type cubique faces centrées (cfc) à la différence qu'une phase cfc est composée d'un même atome sur les faces et sur les sommets du cube, tandis que pour la phase $L1_0$ deux faces et les sommets du cube sont composés d'un type d'atome et les autres faces sont occupées d'un autre type d'atome ([LSTW05]). La figure 2.17 montre que la maille de la phase τ peut

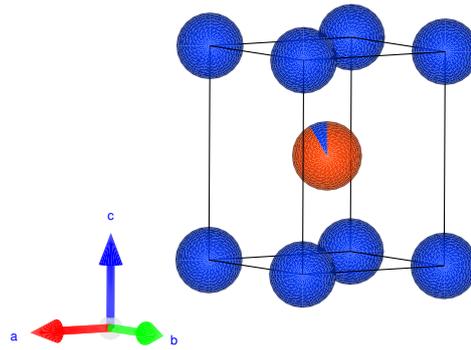


FIGURE 2.16 – Maille unitaire de la phase τ de l'alliage Mn-Al (Mn en excès), Mn en bleu et Al en rouge.

aussi être représentée comme une maille cfc et que par conséquent, cette phase ordonnée est composée de couches successives d'atomes de Mn et d'atomes d'Al. Lorsque nous observons seulement la maille tétragonale élémentaire de la phase τ de la figure 2.16, nous voyons qu'il s'agit d'un cube allongé selon l'axe c . Or, si nous replaçons cette maille élémentaire dans la configuration cfc, nous obtenons une maille de type cubique aplati selon la direction de l'axe c .

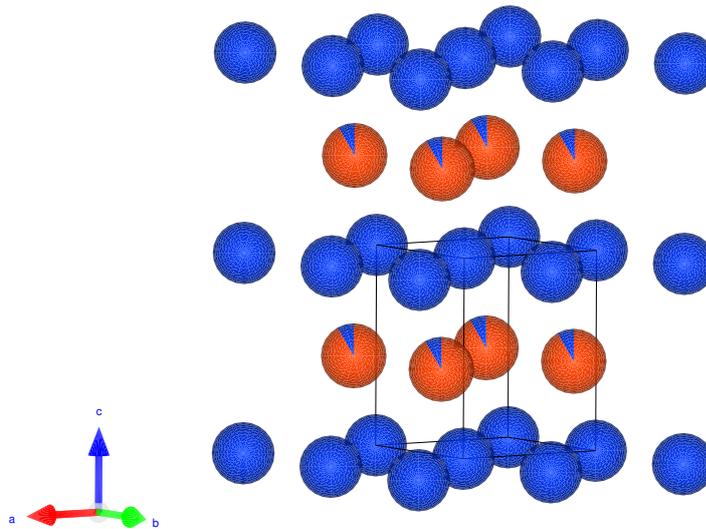


FIGURE 2.17 – Groupement de 8 mailles unitaires de la phase τ .

Les propriétés magnétiques intrinsèques obtenues pour ces alliages sont environ $\mu_0 M_s = 0,75$ T, $K_1 = 1,77$ MJ m⁻³ et de $T_C = 650$ K. Pour des échantillons issus d'une trempe, le champ coercitif est d'environ 75 kA m⁻¹, la rémanence vaut $J_r = 0,29$ T et $(BH)_{max} = 7$ kJ m⁻³ pour un échantillon isotrope [LBLTM09]. Généralement, le produit $(BH)_{max}$ d'un échantillon isotrope est environ 4 fois plus faible que celui d'un échantillon anisotrope.

Cette phase τ présentée sur la figure 2.16 est composée de deux sites cristallographiques appelés site 1a (0,0,0) et site 1d (1/2,1/2,1/2). Tous les sites 1a sont occupés par des atomes de Mn et les sites 1d sont occupés par les atomes de Al

ainsi que par les Mn en excès. Le rayon atomique de l'Al est supérieur à celui du Mn avec respectivement 143 pm contre 137 pm et la maille est allongée selon l'axe c . D'après la littérature ([ZBCY07], [WSY⁺14]), nous savons que les moments portés par les atomes de Mn des sites 1a sont dirigés selon l'axe c et que ces moments sont couplés entre eux ferromagnétiquement. L'aimantation et la température de Curie dépendent fortement des interactions d'échange entre les atomes de Mn. La courbe de Slater-Bethe (Fig. 4.6) montre qu'il faut une distance assez grande entre les atomes de Mn afin que le couplage entre les atomes de Mn des sites 1a soit ferromagnétique. D'après Skomski *et al.* [SMK⁺13], la simulation permet de déterminer les moments magnétiques portés par les atomes de Mn et de Al pour des alliages équiatomiques. Les résultats obtenus sont de $2,420 \mu_B$ pour le Mn et de $-0,061 \mu_B$ pour le Al, ce qui montre un très faible couplage antiferromagnétique entre les atomes de Mn et les atomes de Al. Il est aussi à envisager que l'excès de Mn des sites 1d se couple également antiferromagnétiquement avec les Mn des sites 1a ce qui ne semblait pas encore être connu pour les phases $L1_0$ d'après [LSTW05].

Les distances interatomiques entre les atomes de Mn favorisent ce couplage antiferromagnétique puisque $d_{1a-1a} = a$, $d_{1a-1d} = \sqrt{2a^2 + c^2}/2$, alors $c < \sqrt{2}a$ et $d_{1a-1d} < a$ (voir Chap. 6).

Les substitutions :

Certaines substitutions ont été expérimentées, comme des substitutions au Ga par exemple autour de 1987. Les T_C et M_s obtenues sont bien plus faibles que le Mn-Al non substitué avec une T_C de seulement 330 °C et un M_s maximal de $85 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ qui diminue fortement avec l'ajout de Ga [MPE88].

Les substitutions au Fe ont également été simulées. La formule chimique est alors MnFeAl_2 toujours dans la configuration cristallographique $L1_0$. L'ajout de Fe réduit le moment total de la maille cristallographique. Les moments magnétiques des atomes sont : $2,461 \mu_B$ pour Fe, de $1,899 \mu_B$ pour Mn et de $-0,056 \mu_B$ pour Al. La présence du Fe diminuerait le moment magnétique, mais augmenterait la constante d'anisotropie jusqu'à $2,5 \text{ MJ m}^{-3}$ [SMK⁺13]. Comme il s'agit d'une simulation, la structure est *forcée* et il n'est pas certain que la phase qui se formerait soit une structure de type $L1_0$.

Il existe également des substitutions au Zr d'après l'article de Y. Geng [GLRS15]. Dans ce cas, l'ajout de C permet d'augmenter significativement H_c au détriment de M_s . Les substitutions au Ni, au B, ou même aux TR (Pr ou Dy) ont fournis des résultats du même ordre. Les valeurs obtenues restent inférieures aux propriétés magnétiques obtenues pour la formule brute $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ non substitué au Zr ([Sai03], [FVM07], [PML⁺13], etc...).

Finalement, d'autres substitutions ont été étudiées comme les substitutions au Ti, au Cu, ou bien au Ni ([SNH89],[Sai05]). Beaucoup plus récemment, la substitution au Ni a été étudiée par Mican *et al* [MBH⁺16], et la substitution au Ti a été étudiée par Gavrea *et al* [GHM⁺17]. L'aimantation à saturation de ces alliages reste légèrement inférieure à celle des alliages $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$.

Chapitre 3

Méthodes de synthèse

Sommaire

3.1 Synthèse de pastilles d'hexaferrite de baryum	39
3.1.1 Synthèse de l'hexaferrite de baryum nanométrique	39
3.1.2 Formation pastille 1 - Presse	40
3.1.3 Formation pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS	41
Utilisation d'un aimant Halbach	41
Frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)	42
3.2 Synthèse d'alliages MnAl	44
3.2.1 Synthèse par trempe rapide sur roue	45
Mélange des métaux par fusion par induction en lévitation	45
Mise en forme de l'alliage en barreau	46
Trempe rapide sur roue	47
Recuit sous atmosphère neutre	48
3.2.2 Incorporation du carbone	49
Utilisation de cubes de graphite	50
Utilisation de poudre de graphite	50
Utilisation de carbure de manganèse	50

3.1 Synthèse de pastilles d'hexaferrite de baryum

Il est possible de synthétiser de l'hexaferrite de baryum nanométrique par chimie douce dont les propriétés magnétiques correspondent à certaines de nos attentes, notamment au niveau du champ coercitif [MPBL11]. Dans cette section, nous décrivons la méthode de synthèse de la poudre de ferrite de baryum afin ensuite de la compresser sous forme de pastille tout en orientant les particules.

3.1.1 Synthèse de l'hexaferrite de baryum nanométrique

De manière à synthétiser de la poudre de ferrite de baryum de type M (Chap. 2) nanométrique, le choix s'est porté sur la chimie douce permettant d'obtenir de la poudre aux grains de taille nanométrique. Le changement de couleur du produit à certaines étapes nous permet de vérifier la bonne évolution de la réaction.

Les réactifs utilisés sont : l'hydroxyde de baryum, le nitrate de fer et l'acide citrique. La quantité de réactifs utilisée dépend de la quantité de poudre que l'on souhaite synthétiser. Le nitrate de fer est d'abord dissous dans de l'eau déionisée. Après agitation magnétique, la solution obtenue est de couleur jaune. Puis, par ajout d'une solution d'ammoniac, il se forme un précipité d'hydroxyde de fer d'après l'équation bilan 3.1.



Le précipité est ensuite filtré et rincé à l'eau déionisée jusqu'à élimination de toute trace d'ammoniac. Ce précipité est dissous dans de l'eau déionisée sous agitation magnétique à la température d'environ 70 °C en bain-marie. Puis la quantité appropriée d'acide citrique est ajoutée. Après ajout de l'hydroxyde de baryum au mélange, la température est augmentée jusqu'à environ 100 °C (température du bain). La solution devient verte par ajout d'ammoniac. Et enfin, la solution est chauffée pendant environ 3 h à la même température, jusqu'à évaporation et gélification de la solution. Le gel obtenu doit être transparent.

Afin de sécher le gel, le bécher est directement placé dans un four à 160 °C. Au bout de 2 h, le gel est devenu une mousse noire. Celle-ci est cassée dans un mortier et devient une poudre noire.

Les éléments organiques présents dans la poudre doivent être éliminés, aussi cette dernière est placée dans un creuset en céramique dans le four à 450 °C pendant 2 h. La poudre noire est devenue rouge brique, couleur caractéristique du ferrite de baryum.

Finalement, cette poudre obtenue est calcinée à 950 °C pendant 2 h. La poudre de ferrite de baryum est formée.

3.1.2 Formation pastille 1 - Presse

A partir de la poudre obtenue précédemment, nous cherchons à former une pastille de ferrite de baryum la plus anisotrope possible. Il faut donc presser la poudre sous champ magnétique. Les grains de la poudre obtenue étant nanométriques, les forces magnétiques entre les grains sont élevée et il faut prévoir un champ assez grand afin d'orienter la poudre.

La première technique consiste en l'utilisation d'une cellule et de deux pistons en acier trempé (Fig. 3.1). Autours de la cellule, un aimant Nd-Fe-B annulaire aimanté axialement produisant une induction magnétique maximal de 0,15 T en son centre est placé afin d'orienter les particules magnétiques. La cellule est d'abord remplie de la poudre et est ensuite placée dans une presse hydraulique. La pression appliquée est d'environ 4 tonnes afin de former la pastille de 8 mm de diamètre. Une fois la pastille formée, cette dernière est frittée dans un four à 1000 °C pendant 2 h. L'étape de frittage augmente la densification de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir une pastille d'hexaferrite de baryum dont l'axe de facile aimantation est perpendiculaire à la surface du disque (Fig 3.1).

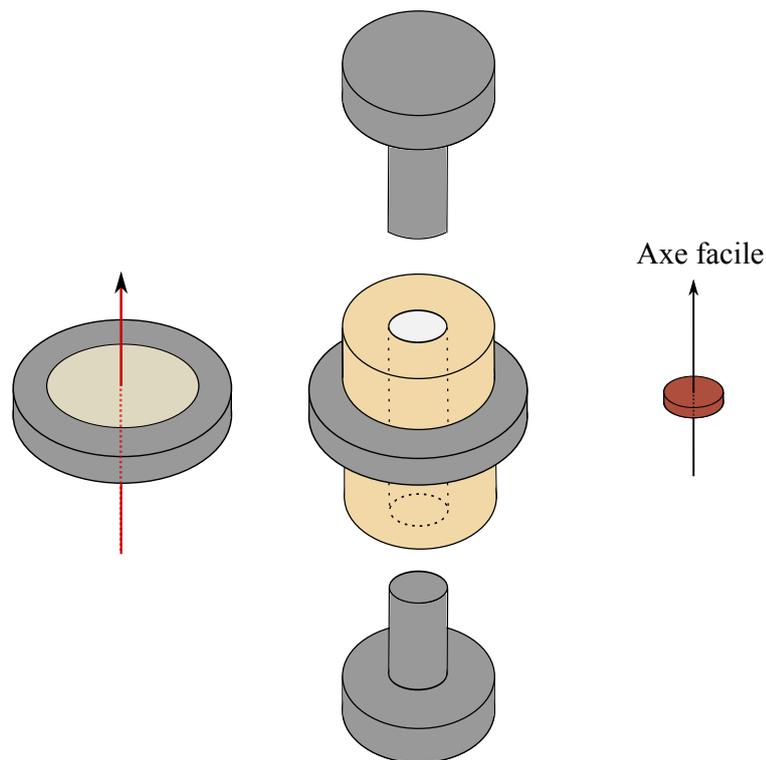


FIGURE 3.1 – L'aimant Nd-Fe-B, la cellule et ses deux pistons, avec l'aimant placé à $L/2$ (L = longueur du cylindre) - diamètre intérieur d'environ 8 mm, et la pastille obtenue.

3.1.3 Formation pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS

Suite au premier essai de nanostructuration et de frittage de la poudre, nous avons cherché à améliorer l'orientation des particules. Pour cela, nous avons mis en place un système de frittage sous champ composé d'un aimant de type Halbach placé dans une installation SPS (Spark Plasma Sintering) afin d'orienter la poudre.

Utilisation d'un aimant Halbach

Notre aimant Halbach est construit de manière à accueillir le moule en graphite prévu pour le SPS. Cet aimant est formé d'un support en aluminium au sein duquel sont placés 8 aimants Nd-Fe-B orientés de façon à obtenir un champ magnétique uniaxial (axe vertical, figure de gauche de Fig. 3.2), le tout étant maintenu par une plaque de plexiglas afin d'éviter de polluer les aimants avec la poudre et d'en faciliter le nettoyage.

La simulation de l'aimant a permis de déterminer la position idéale des aimants afin d'avoir un champ au maximum homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon (figure de droite de Fig. 3.2).

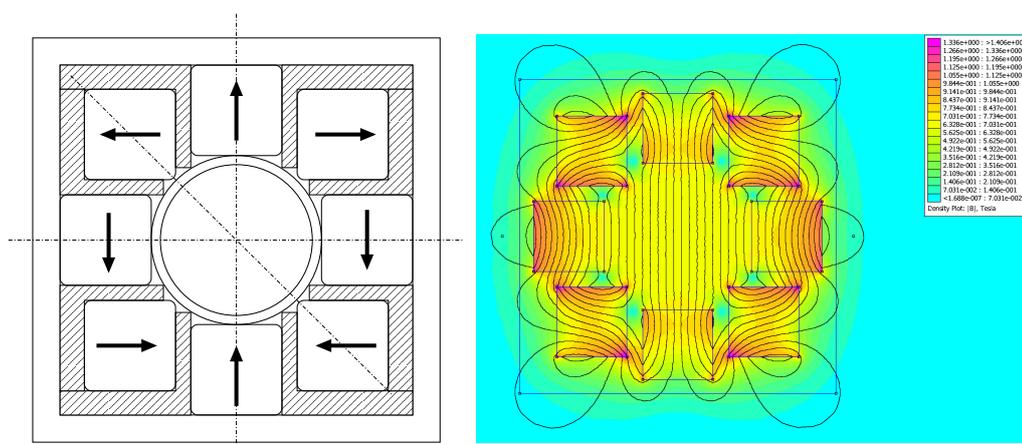


FIGURE 3.2 – Aimant Halbach vu du dessus - positionnement des aimants Nd-Fe-B.

Le bloc aimant a ensuite été fixé sur un support xyz avec une sonde à effet Hall afin de cartographier l'induction à l'intérieur de l'aimant. Les axes sont représentés sur la figure de gauche de la figure 3.3. La figure de droite montre les résultats en fonction de la position de la sonde par rapport au centre de l'aimant selon l'axe considéré, et nous pouvons voir que l'induction magnétique appliquée au centre de l'aimant est autour de 0,63 T.

L'induction magnétique est homogène sur une plus grande distance selon les axes x et y que selon l'axe z. Sachant que l'on cherche à orienter les particules d'une pastille d'environ 2 ou 3 mm d'épaisseur et de maximum 8 mm de diamètre, cet aimant Halbach est donc idéal pour notre application.

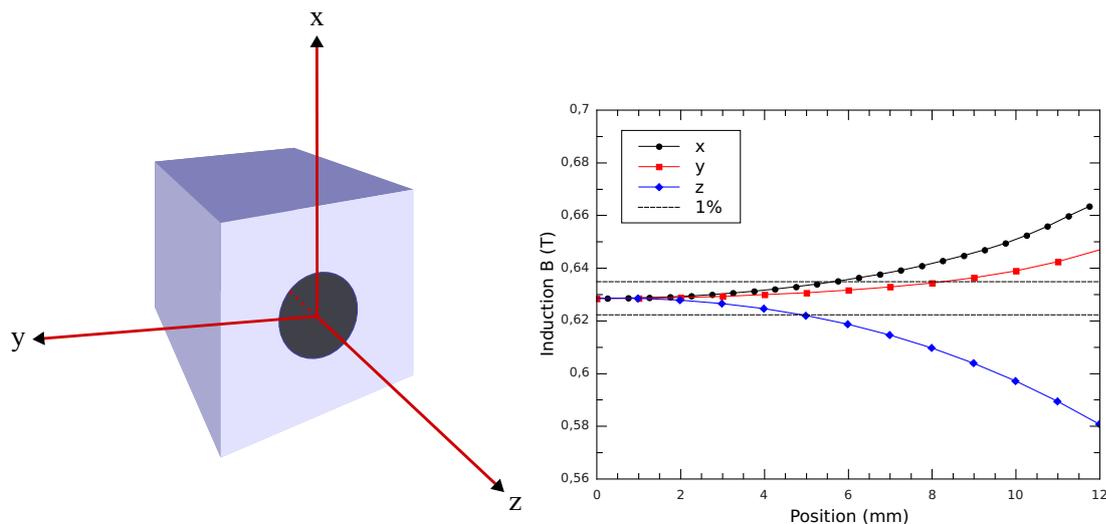


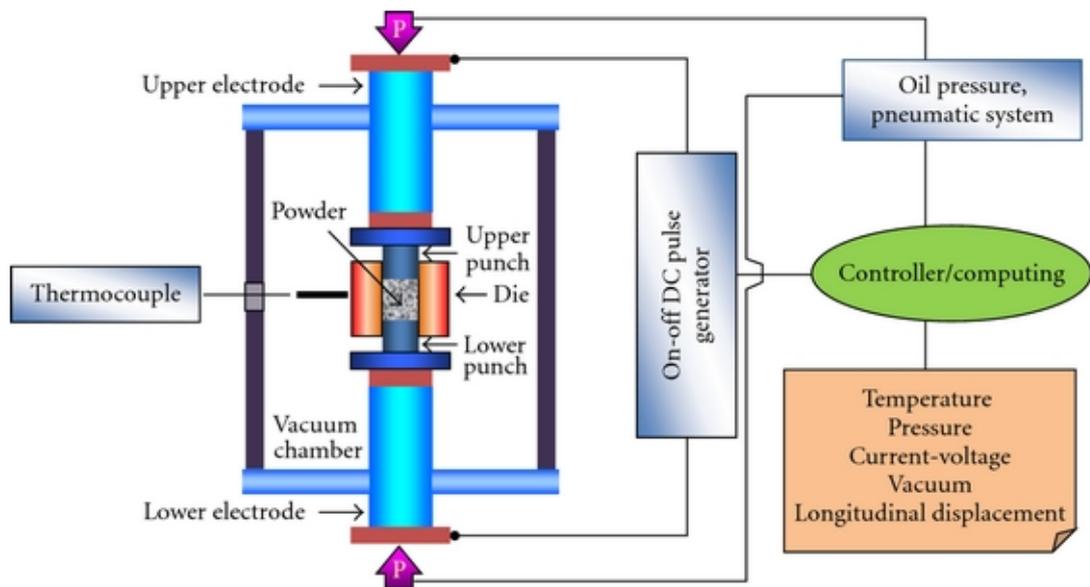
FIGURE 3.3 – Aimant Halbach - mesure de l'induction.

Frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)

Le procédé de frittage flash est similaire au pressage (pression uniaxiale) à chaud conventionnel. Il permet la densification ainsi que la mise en forme du matériau ([Est06]). La particularité de ce procédé de frittage est que la source de chaleur provient d'un courant électrique appliqué à des électrodes, passant au travers de l'enceinte, des pistons et au travers de l'échantillon selon sa conductivité électrique. Le courant est un courant continu appliqué sous forme d'impulsions d'intensité et de tension variables permettant d'atteindre la température de frittage souhaitée.

Le moule en graphite devient aussi source de chauffage et ainsi la chaleur est bien transférée à l'échantillon. Grâce à cette technique de frittage, il est possible d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (600 °C/min environ). Le temps de frittage étant court, l'avantage est que ce procédé limite le grossissement des grains. Généralement, la poudre est placée dans un moule avec des pistons en graphite. Mais ce moule et ces pistons peuvent aussi être en acier ou en carbure de tungstène selon la température et la pression que l'on souhaite appliquer. En effet, le moule en graphite permet d'atteindre une température de 2000 °C et une pression maximale de 200 MPa. Les autres matériaux peuvent permettre d'appliquer une pression uniaxiale supérieure mais à des températures très inférieures. C'est pourquoi nous avons utilisé un moule en graphite pour le frittage de l'hexaferrite de baryum (Chap. 5) et un moule en carbure de tungstène pour l'alliage Mn-Al (Chap. 7).

Du papier de graphite est placé dans le moule ainsi que sur les pistons afin d'éviter l'adhérence de l'échantillon au moule. Le diamètre de l'échantillon est dans notre cas de 8 mm. Le moule en graphite est d'abord placé dans l'aimant Halbach, puis rempli avec la quantité de poudre nécessaire pour obtenir une pastille de quelques millimètres d'épaisseur, en tassant de temps en temps. Le tout est placé dans le SPS et une pression d'environ 75 MPa est appliquée. L'aimant est retiré ensuite puisqu'il serait désaimanté à notre température de frittage. Le frittage est ensuite fait sous gaz argon à 800 °C sous une pression de 75 MPa à nouveau, selon le programme

FIGURE 3.4 – Frittage Flash ou SPS [SIK⁺12].

présenté sur la figure 3.5. La température à laquelle le début du déplacement des pistons est observé correspond à la température minimale nécessaire pour obtenir une bonne densification de la poudre. Celle-ci a été observée autour de 650 °C, la mesure de la température étant faite grâce au thermocouple qui passe au travers du moule en graphite afin d'être au plus près de l'échantillon et qui est visible sur la figure 3.5.

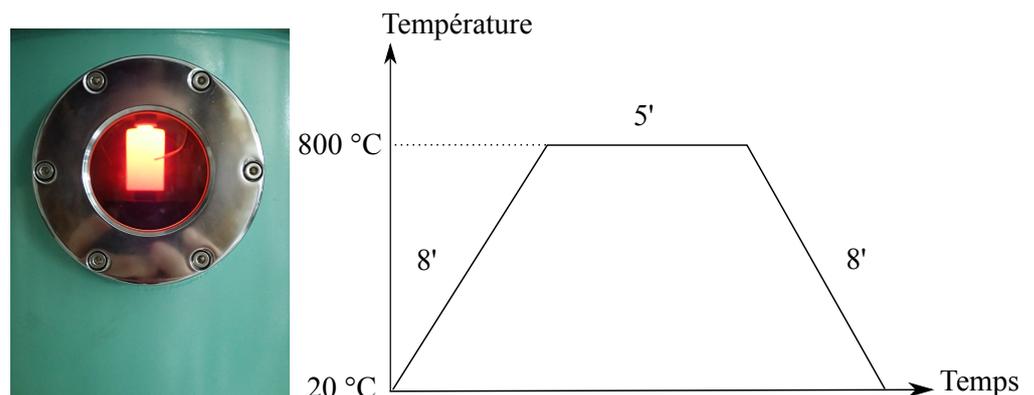


FIGURE 3.5 – Moule en graphite dans SPS - protocole de frittage.

Lors du frittage flash SPS, différentes mesures sont enregistrées par l'ordinateur de contrôle. Il est alors possible en temps réel d'observer le mouvement des pistons au cours du frittage. Un exemple général de déplacement des pistons en fonction de la température est présenté sur la figure 3.6. Cette figure décrit le processus de frittage lors du cycle en température. La zone 1 représente le début du frittage, lorsqu'une pression constante est appliquée et que l'échantillon n'est pas encore

chauffé. De la zone 1 à la zone 2, l'échantillon est essentiellement chauffé et les pistons se déplacent peu. La zone 2 correspond à la température de début du frittage et/ou de transformation. Un changement de la pente du déplacement est alors observé, ce qui peut représenter soit la compaction de l'échantillon, soit une transformation d'une phase à l'autre, soit les deux phénomènes simultanément. Selon la température maximale choisie de frittage, les cas 3 et 4 peuvent être observés. Concernant la zone 3, le frittage continue de se faire à température et à pression constantes, tandis que pour la zone 4, la température maximale atteinte est supérieure mais le résultat final est identique. La zone finale n°5 correspond quant à elle, à la contraction thermique liée au refroidissement de l'échantillon.

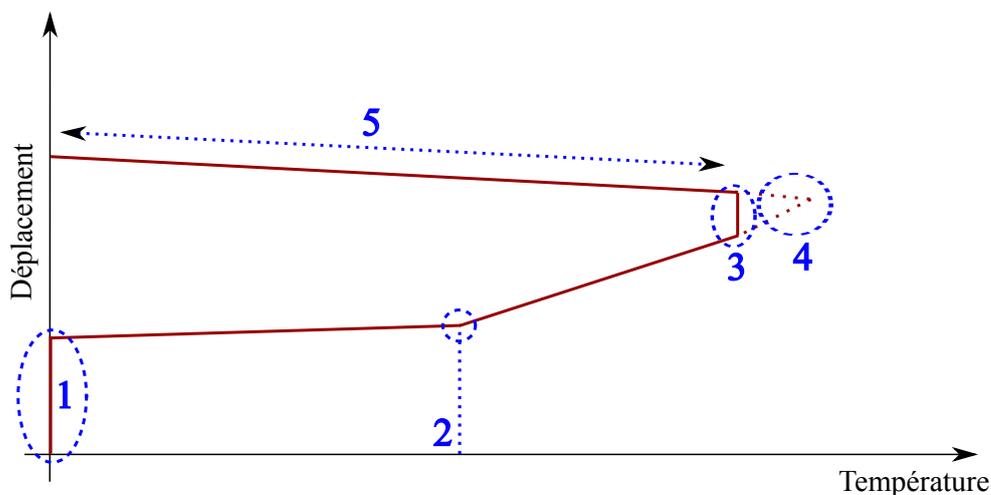


FIGURE 3.6 – Exemple de courbe de déplacement des pistons à pression constante en fonction de la température, lors du frittage SPS.

3.2 Synthèse d'alliages MnAl

Afin de synthétiser la phase magnétique τ , nous avons vu au chapitre 2 qu'il est tout d'abord nécessaire de figer la phase ε . C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer la synthèse des alliages par trempe rapide. De plus, d'après les études préliminaires faites sur le sujet ([PML⁺13], [WSY⁺14] et [PLF⁺14] par exemple) et surtout d'après le diagramme de phase (Fig. 2.14), les alliages $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Mn}_{49}\text{Al}_{49}\text{C}_2$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ ont été préalablement synthétisés. En effet, sur le diagramme de phase, nous mettons en évidence la zone dans laquelle il faut se placer pour s'assurer d'obtenir la phase τ . Tout d'abord, la zone à pois correspond à la zone de mélange des phases β , γ_2 (phases non magnétiques qui ne nous intéressent pas ici) et de la phase ferromagnétique τ . Pour notre méthode de synthèse, nous avons choisi de passer par la synthèse de la phase ε au préalable. Ces conditions nous amènent à nous placer dans les proportions de manganèse et d'aluminium de la zone en rouge sur le diagramme de phase. C'est pour ces raisons que nous avons d'abord choisi de nous fixer sur la composition $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$, l'excès de manganèse permet de stabiliser la phase ε tandis que l'ajout de carbone stabilise la phase τ .

3.2.1 Synthèse par trempe rapide sur roue

Il existe différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir des alliages Mn-Al-C : la trempe rapide sur roue ([SNH89], [FVM07], [LCZ⁺12], [CYB14]), l'atomisation de gaz ([CYB14], [BLW84], [LWZC11]) et la synthèse mécanique ([OBC⁺14]) en sont des exemples. D'après ce qui a déjà été effectué dans l'équipe MME (*Matériaux Magnétiques pour l'Energie*) du laboratoire SATIE, ou bien en collaboration avec d'autres laboratoires, nous avons choisi d'effectuer nos synthèses par trempe rapide sur roue ([FVM07], [PML⁺13], [PLF⁺14] et [PMV⁺14]). L'avantage de cette méthode de synthèse est les temps courts permettant d'obtenir la phase ε .

Les synthèses de nos rubans de la phase ε ont été faites avec l'aide de Loïc Perrière du laboratoire ICMPE à Thiais et nécessitent de procéder par étapes. Les métaux sont en premier mélangés ensemble et la fusion des métaux est faite par induction en lévitation. Ensuite, l'alliage formé est fondu sous forme d'un barreau. Cette étape est une étape de mise en forme afin de préparer l'échantillon pour l'étape suivante qui est la trempe rapide sur roue. À l'issue de cette étape, la phase non magnétique ε est obtenue sous forme de rubans métalliques. Les rubans sont finalement recuits sous atmosphère neutre (sous gaz argon) afin de transformer la phase ε en phase ferromagnétique τ .

Mélange des métaux par fusion par induction en lévitation

L'inducteur est une bobine placée autour d'un creuset à secteurs en cuivre qui sont refroidis par de l'eau et séparés les uns des autres par un intervalle de l'ordre du millimètre permettant de ne pas écranter le champ magnétique produit par l'inducteur (Fig. 3.7). Le champ électromagnétique produit par le système inducteur-creuset provoque l'échauffement puis la fusion des métaux. Le creuset classique de forme cylindrique associé à une position judicieuse de l'inducteur permettent au métal en fusion d'être écarté des parois du creuset par des forces électromagnétiques de répulsion entre le matériau et le creuset. Ce phénomène permet d'éviter la pollution de l'échantillon et surtout de contrôler sa vitesse de refroidissement.

L'utilisation d'un creuset non cylindrique augmente la répulsion jusqu'à provoquer un décollement du matériau du creuset et le mettre en lévitation. Ce système de fusion permet de garantir la pureté du matériau et nous avons donc utilisé un creuset de type "tulipe" ([BCF70]). Par ailleurs, dans le cas de nos alliages, nous avons ajouté une couche de nitrure de bore dans le creuset pour tous nos échantillons (couche blanche dans le creuset). Il s'agit de nitrure de bore hexagonal que l'on vaporise sur le creuset avant la fusion de l'alliage. En effet, il résiste aux chocs thermiques, aux hautes températures, possède des propriétés tribologiques et sert donc de lubrifiant, le nitrure de bore n'étant pas mouillé par la plupart des métaux en fusion. De plus, sa grande résistance aux attaques chimiques permet de s'assurer qu'il n'y a aucune réaction chimique entre nos alliages et le creuset en cuivre.

Nous avons effectué la fusion de manganèse en granules d'une pureté de 99,98 % avec de l'aluminium sous forme d'une barre coupée en morceaux, d'une pureté de 99,99 %.

3. Méthodes de synthèse

Afin d'en assurer l'homogénéité, l'alliage est fondu 2 fois avec un retournement de l'échantillon entre les 2 fontes sous atmosphère neutre (gaz argon). Nous observons de l'évaporation provenant du manganèse. Afin de limiter cette évaporation, et donc de perdre de la matière qui déplacerait l'équilibre de phase, l'alliage est refroidi lentement à chaque fusion.

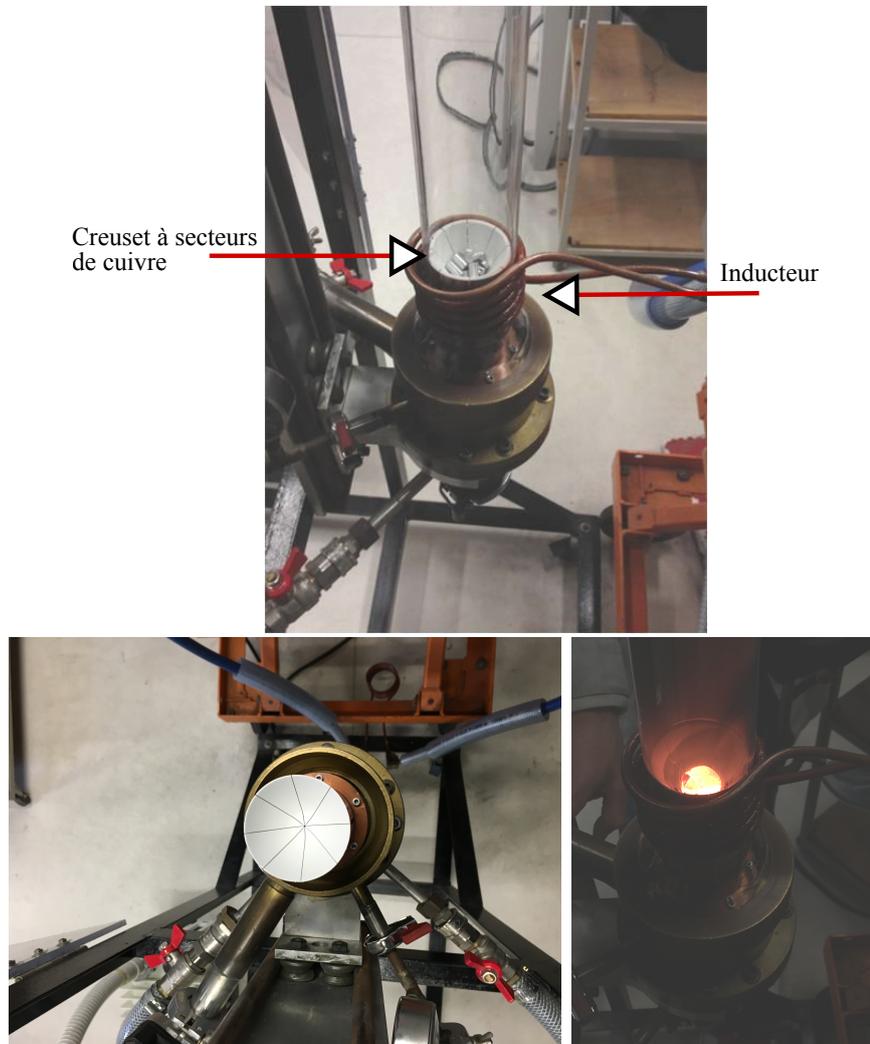


FIGURE 3.7 – Creuset à secteurs refroidis.

Mise en forme de l'alliage en barreau

Malgré la pureté élevée du manganèse métallique utilisé, l'alliage obtenu présente une couche d'oxydes à sa surface. Le manganèse pur est très sensible à l'oxydation, et même s'il est conservé dans une boîte à gants sous argon, la rugosité des morceaux favorisent cette oxydation. Cette couche est éliminée à l'aide d'une Dremel® munie d'une pointe diamant.

Une des solutions permettant d'éviter cette étape consiste à nettoyer chimiquement le manganèse par un mélange 50-50 d'éthanol et d'acide nitrique (HNO_3), HNO_3 dans l'éthanol en "bain-marie" d'eau froide avec glaçons si possible puisque la

réaction acido-basique entre l'acide et l'éthanol est très exothermique. L'utilisation du manganèse issu de ce nettoyage chimique permet d'obtenir directement un alliage "propre".

L'échantillon est fondu sur une nacelle en cuivre, refroidie et sous atmosphère contrôlée (Fig. 3.8). Cette étape a pour principal but la mise en forme de l'alliage. Elle permet aussi la purification et donc la production de métaux de très haute pureté. Nous obtenons ainsi des lingotins de nos alliages Mn-Al-C prévus pour l'étape suivante qui est la trempe rapide sur roue. Sachant qu'il n'est possible de tremper que 10 grammes de métal à la fois, l'avantage de cette mise en forme est qu'il est plus facile de casser l'alliage et d'avoir précisément la quantité de matière nécessaire.

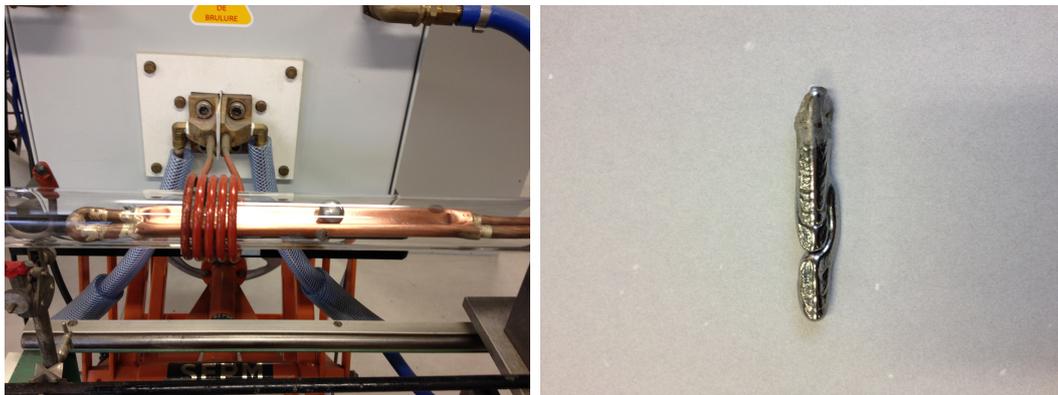


FIGURE 3.8 – Fusion de l'alliage sur nacelle de cuivre refroidie pour la mise en forme d'un barreau.

Trempe rapide sur roue

Le principe de la trempe est de permettre l'obtention de structures hors équilibre. Ici la phase ϵ n'est stable qu'à haute température (diagramme de phase Mn-Al de la figure 2.14), c'est à dire strictement au dessus de 870 °C. Cette technique de refroidissement rapide des liquides fige ainsi cette phase qui est ensuite métastable à température ambiante. Pour nos synthèse, nous avons utilisé la trempe rapide sur roue, aussi appelée en anglais *melt spinning* par la technique du *flot planaire* (ou *planar flow casting* en anglais) [Per97] (Fig. 3.9).

L'alliage est contenu dans une buse en quartz dont l'extrémité est une fente rectangulaire de longueur d'environ 10 mm et de largeur de 0,5 mm. La buse est placée dans une bobine, telle l'inducteur de l'étape 1, permettant la fusion de l'alliage. Le métal en fusion est ensuite éjecté sur une roue froide cylindrique en métal qui doit être un bon conducteur thermique comme du cuivre par exemple. Les paramètres optimaux de cette synthèse sont difficiles à déterminer puisque les résultats dépendent de la distance entre la buse et la roue, ainsi que de son inclinaison, de la nature et de la pression du gaz utilisé pour projeter le métal en fusion, de la vitesse de rotation de la roue, de la température du métal liquide,...etc.

L'avantage de cette technique est qu'il est aisé de choisir l'épaisseur des rubans qui seront obtenus. Le positionnement de la buse est par ailleurs très minutieux, nous avons choisi de placer la buse à $100\ \mu\text{m}$ de la roue tournant à une vitesse de $20\ \text{m/s}$, la fente de la buse étant bien parallèle à la roue. À l'extrémité de la buse, un tuyau est placé et celui-ci contiendra le gaz permettant d'éjecter l'alliage de la buse.

Une fois l'échantillon dans la buse, l'enceinte est fermée hermétiquement. L'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte est purifiée par plusieurs pompages et remplissages de gaz argon (gaz inerte). Elle est ensuite remplie de gaz d'hélium avant la trempe, l'hélium étant également un gaz inerte. L'éjection du fluide peut se faire avec de l'hélium à nouveau ou bien de l'argon. C'est ce dernier gaz que nous avons utilisé. Un pyromètre est placé de manière à mesurer la température de l'alliage lors de la trempe. Les températures de trempe de nos échantillons sont comprises entre $1000\ ^\circ\text{C}$ et $1300\ ^\circ\text{C}$.

Les rubans métalliques solides obtenus présentent des aspects différents sur les deux faces. En effet, l'une des faces est refroidie par le gaz contenu dans l'enceinte, et l'autre est refroidie par le contact de la roue froide. Les rubans sont donc refroidis de deux manières différentes selon la face et il est donc probable que la texture ne soit pas la même sur les deux faces. Les rubans étant recuits par la suite, puis broyés, cela n'affecte en rien la qualité des rubans obtenus.

A ce stade, nous disposons de rubans de l'alliage Mn-Al dans la phase ε . C'est pourquoi un recuit est nécessaire pour passer de la phase ε à la phase τ .

Recuit sous atmosphère neutre

À l'issue de la trempe rapide, nous disposons donc de rubans de la phase ε de l'alliage de manganèse-aluminium. L'alliage étant métallique et sensible à l'oxydation, les rubans ont été recuits dans un four à résistance tubulaire (de type ADAMEL®) comprenant une enceinte étanche dont les joins sont refroidis par une circulation d'eau et remplie de gaz d'argon pour assurer une atmosphère neutre pendant le recuit. Il est donc d'abord nécessaire de pomper l'air contenu dans l'enceinte et ensuite de la remplir de gaz d'argon. Le pompage doit être effectué plusieurs fois afin de s'assurer de n'avoir que de l'argon à l'intérieur.

Par ailleurs, l'utilisation d'un creuset en cuivre permet de capter les éventuels restes d'oxygène présents dans le four, ou qui pourraient entrer dans le four pendant la circulation de gaz argon. Il faut dépasser la température de recuit nécessaire afin de s'assurer une transformation totale d'une phase à l'autre et nous avons donc choisi de recuire les échantillons à $550\ ^\circ\text{C}$.

Le four est donc programmé de manière à atteindre cette température et à y rester pendant 1 heure. Le chauffage du four est ensuite coupé jusqu'à atteindre $100\ ^\circ\text{C}$ environ. À ce stade, le four est rempli en surpression de gaz argon ($P \approx 120\ \text{mbar}$) afin de maintenir une pression suffisante dans le four lors du refroidissement, la circulation de gaz étant coupée.

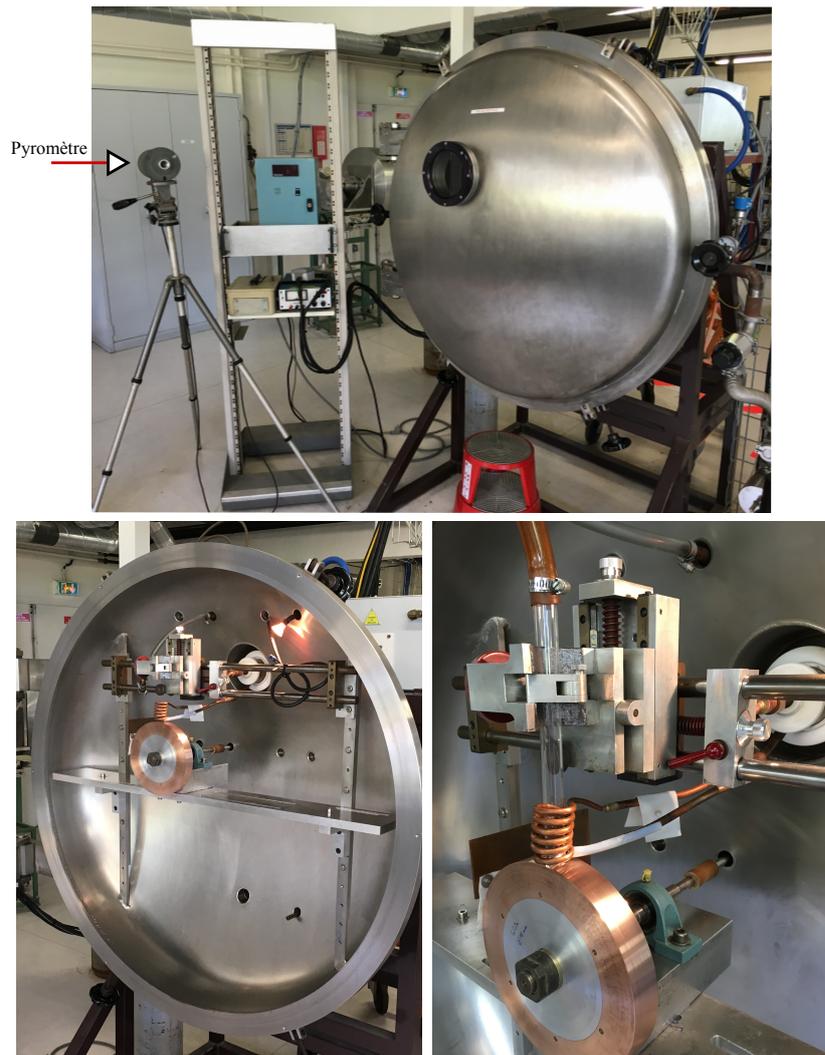


FIGURE 3.9 – Trempe sur roue.

Nous obtenons finalement les rubans de la phase ferromagnétique τ .

3.2.2 Incorporation du carbone

Nous savons d'après la littérature (Chap. 2) que les phases ε et τ sont stabilisées par la présence de manganèse en excès d'une part, mais aussi par l'ajout de carbone, sachant que la limite de solubilité du carbone dans cet alliage est à hauteur de 1,7%. Notre choix s'est porté sur la composition $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$, avec donc 2% atomique de carbone afin de bien atteindre la limite de solubilité. Nous avons donc testé différentes manières d'incorporer le carbone dans nos alliages afin d'en déterminer la meilleure méthode de synthèse.

Tout d'abord, l'incorporation du carbone s'est faite sous forme de cubes de graphite. Ensuite, de la poudre de graphite a été placée dans des tubes en aluminium. Et finalement, du carbure de manganèse est utilisé.

Utilisation de cubes de graphite

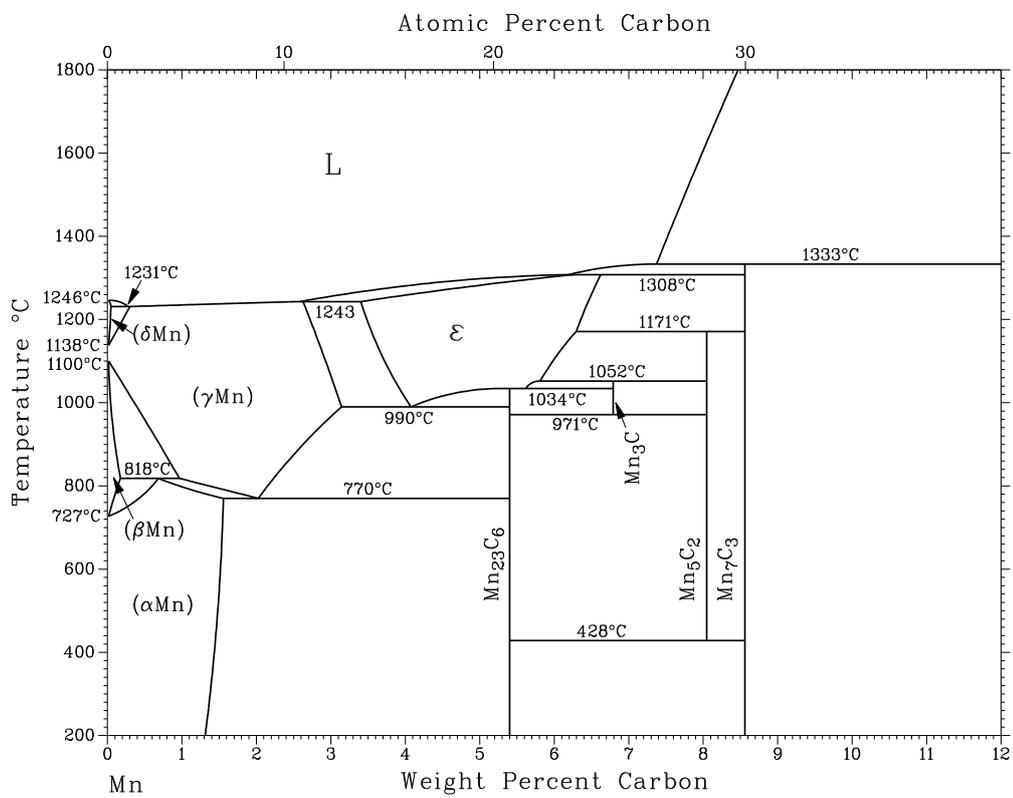
Lors de la première synthèse, nous avons choisi d'incorporer le carbone sous la forme de cubes de graphite d'environ 1 mm de côté. Le manganèse est tout d'abord fondu avec l'aluminium. Ensuite, l'alliage obtenu est percé afin d'y placer les petits cubes de graphite. L'ensemble est fondu à nouveau de manière à homogénéiser l'alliage. Visuellement, il nous semble pouvoir observer les cubes dans l'alliage avant la trempe. Chaque fonte ne dure que 2 minutes et il est à ce stade impossible de savoir si le carbone a bien diffusé dans la maille.

Utilisation de poudre de graphite

Suite à la première synthèse, et sachant que l'utilisation de poudre peut être risquée vue la configuration de la technique de fusion par induction dans les creuset à sections (Fig. 3.7), il a été choisi de remplir des tubes d'aluminium de poudre de graphite. Cette solution permet de créer l'alliage massif (avant la trempe) en une seule étape. Le risque est donc de voir s'échapper de la poudre et que notre alliage final ne contienne pas la quantité de carbone attendue. La fusion est faite lentement afin de permettre au carbone de diffuser. Lorsque les métaux se mettent à fondre, la vitesse de chauffage est volontairement ralentie. À cette étape, nous avons vu le carbone s'échapper de l'alliage. Il se pose alors la question de la quantité de carbone présente dans l'alliage. C'est pourquoi nos échantillons ont ensuite été envoyés chez **Bureau Véritas** afin d'effectuer un dosage du carbone par calcination.

Utilisation de carbure de manganèse

D'après les résultats de la seconde synthèse, l'utilisation directe d'un carbure de manganèse semble être la meilleure option. L'étude du diagramme de phase (Fig 3.10) des alliages manganèse-carbone nous a amenés à choisir l'alliage $Mn_{23}C_6$ qui présente une température de fusion assez basse pour que la fusion avec l'aluminium ait lieu. Ce carbure se présente sous la forme de morceaux métalliques massifs, faciles à briser et d'une pureté de 99,9%. L'homogénéité de l'alliage est donc plus probable que lors des synthèses précédentes, le carbure étant déjà homogène. De plus, les métaux ont été placés dans le creuset en alternance avec l'aluminium afin de favoriser l'homogénéité du mélange. Cette dernière méthode de synthèse permet également de fusionner les éléments manganèse-aluminium-carbone en une seule étape, avec le minimum possible de perte de matière. Plus loin au chapitre 6, les mesures magnétiques confirment la qualité supérieure de cet alliage face aux autres méthodes d'incorporation du carbone.

FIGURE 3.10 – Diagramme de phase Mn-C (*ASM Alloy Phase Diagram DatabaseTM*).

Chapitre 4

Origines et détermination des propriétés magnétiques des matériaux à différentes échelles

Sommaire

4.1	Types d'ordres magnétiques	55
4.1.1	Diamagnétisme	56
4.1.2	Paramagnétisme	57
	Loi de Curie	58
4.1.3	Antiferromagnétisme	61
4.1.4	Ferrimagnétisme	62
4.1.5	Ferromagnétisme	63
	Loi de Curie-Weiss	64
4.2	Etude de la texture des aimants	68
4.2.1	Modèle de Stoner et Wohlfarth et mise en place d'un programme d'ajustement des cycles d'hystérésis	68
4.2.2	Étude d'un aimant commercial de type SrM	71
	Analyse par diffraction de rayons X	71
	Observations au MEB	72
	Propriétés magnétiques en fonction de la température	73
	Détermination de l'anisotropie du matériau	74
4.3	Étude des processus d'aimantation	78
4.3.1	Modèle de Preisach et courbes de renversement	78
	Courbes de renversement (FORC)	78
4.3.2	Modèle de Preisach	79
	Application à l'aimant commercial de type SrM	80

Dans ce chapitre, les différents types d'ordres magnétiques sont d'abord présentés à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique. Ces notions théoriques permettent de cibler celles qui nous permettent par la suite de caractériser nos matériaux.

Ensuite, deux outils de caractérisations ont été mis en place de manière numérique sous le logiciel Matlab®.

Le premier outil permet de retracer les cycles d'hystérésis et d'étudier la texture des aimants à partir du modèle de Stoner et Wohlfarth. Cet outil permet alors de déterminer si les grains d'un aimants sont bien alignés les uns avec les autres ou non.

Le second outil concerne les processus d'aimantations des matériaux magnétiques. Il est basé sur le modèle de Preisach statique. Les résultats obtenus donnent alors des informations sur le type de processus qui opèrent lors de l'aimantation d'un matériau, donc s'il s'agit de nucléation de parois ou bien de piégeage de parois.

Ces deux outils ont été appliqués à un aimant commercial d'hexaferrite de strontium (SrM) dont la méthode de fabrication est connue. Une étude complète de l'aimant a été effectuée au préalable afin de relier les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

4.1 Types d'ordres magnétiques

De manière générale, nous pouvons considérer les matériaux comme un ensemble d'atomes qui sont soit magnétiques, soit non magnétiques. Les propriétés magnétiques de cet ensemble dépendent de différents paramètres comme la nature et la position des atomes voisins, donc de l'interaction entre les atomes, de la température, de l'application de champs magnétiques, etc...

La linéarité de la réponse d'un matériau à l'application d'un champ magnétique extérieur se mesure à partir de la *susceptibilité magnétique* χ (Eq. 4.1). Il s'agit d'un tenseur 3×3 pour le cas général et d'un scalaire pour les matériaux anisotropes.

Les matériaux pour lesquels la susceptibilité est très élevée ne présentent généralement pas une réponse linéaire. La valeur de χ peut être positive et le champ est concentré vers le matériau, ou négative et le champ est repoussé par le matériau, le champ en question provenant de la perturbation créée par la présence du matériau dans un champ uniforme.

$$M = \chi H \tag{4.1}$$

C'est ainsi qu'il existe 5 principaux comportements magnétiques comme le diamagnétisme, le paramagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferromagnétisme et enfin le ferrimagnétisme.

Les valeurs de susceptibilité observées pour ces comportements magnétiques sont :

- diamagnétisme : $-1 < \chi < 0$
- paramagnétisme : $0 < \chi \ll 1$
- antiferromagnétisme : comme pour le paramagnétisme mais avec des valeurs plus faibles
- ferromagnétisme : $\chi \gg 1$
- ferrimagnétisme : comme pour le ferromagnétisme.

Dans tout le manuscrit, les mesures effectuées au magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) fournissent des cycles $M(H)$ avec M correspondant à l'aimantation spécifique en $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$, lié au moment magnétique atomique \mathcal{M} par l'équation 4.2.

$$M = \frac{\mathcal{M}N_a}{m} \quad (4.2)$$

4.1.1 Diamagnétisme

Un matériau diamagnétique est composé d'atomes ne portant pas de moment magnétique, mais qui réagit à l'application d'un champ magnétique extérieur par une aimantation induite faible et de signe opposé au champ appliqué comme cela est représenté schématiquement sur la figure 4.1.

La susceptibilité s'écrit selon l'équation 4.3 pour la susceptibilité volumique avec ρ la masse volumique, μ_0 la perméabilité du vide, et M l'aimantation spécifique. Elle ne dépend presque pas de la température et a une valeur négative.

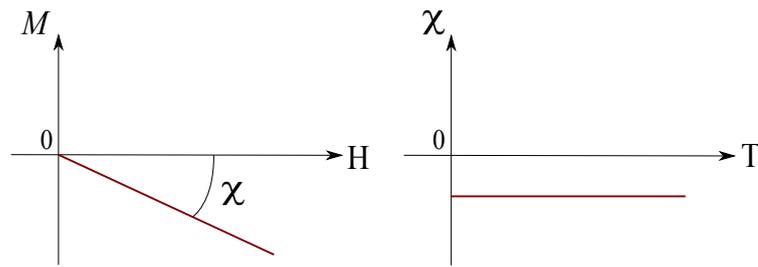
$$\chi = \frac{\rho M}{H} = \frac{J}{\mu_0 H} \quad (4.3)$$

Les gaz rares monoatomiques comme He, Ne, Ar, etc., sont diamagnétiques. Cette caractéristique provient de leurs couches électroniques complètes puisque les spins et les moments orbitaux des électrons qui les composent s'orientent de manière à ce que l'atome ne présente pas de réel moment magnétique. Pour cette même raison, certains gaz polyatomiques comme H_2 ou N_2 par exemple ne présentent pas non plus de moment magnétique par molécule.

Il en est de même des solides ioniques comme le NaCl pour lesquels le transfert d'électrons d'un atome à l'autre produit des ions Na^+ et Cl^- avec des couches électroniques complètes et ces solides sont alors diamagnétiques. En généralisant, la plupart des éléments des périodes Ib, IIb, IIIa à VIIa du tableau périodique des éléments sont des éléments diamagnétiques à la température ambiante.

$$\forall T, -10^{-3} < \chi_{dia} < -10^{-6} \quad (4.4)$$

Le diamagnétisme est interprété classiquement comme la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué.

FIGURE 4.1 – Courbe $M(H)$ et $\chi(T)$ pour un matériau diamagnétique.

D'après la loi de Lenz, une variation de vitesse des électrons est à l'origine de la création d'un flux d'induction opposé à la variation du champ magnétique appliqué.

Tous les atomes porteurs de moment magnétique présentent un caractère diamagnétique, mais celui-ci est masqué par la contribution des atomes magnétiques.

Le diamagnétisme est particulièrement important pour les matériaux supraconducteurs et la susceptibilité vaut alors $\chi = -1$.

4.1.2 Paramagnétisme

Contrairement à un matériau diamagnétique, un matériau paramagnétique est composé en partie ou totalement d'atomes portant un moment magnétique. Ces moments peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction de l'espace (Fig. 4.2), et les interactions entre ces moments sont quasi nulles.

L'application d'un champ magnétique extérieur conduit à une aimantation induite dans la direction du champ appliqué.

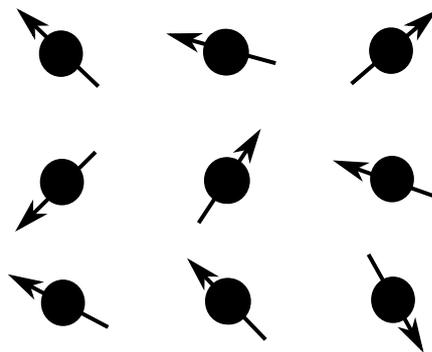


FIGURE 4.2 – Orientation des moments pour un matériau paramagnétique.

Lorsque la température augmente, de T_1 à T_3 sur la figure 4.3), l'agitation thermique augmente et l'aimantation diminue, la courbe $M(H)$ devient alors linéaire. La susceptibilité est positive et infinie au zéro absolu, puis décroît lorsque la température augmente.

$$T \simeq 300\text{K}, 10^{-5} < \chi_{para} < 10^{-3} \quad (4.5)$$

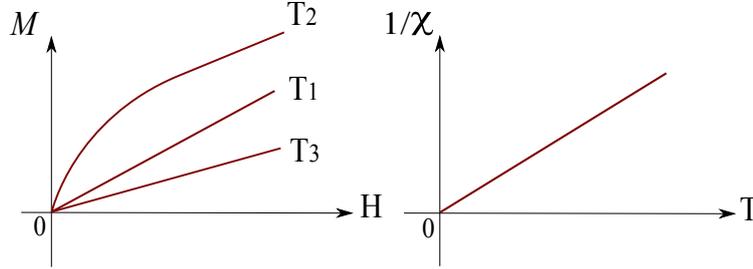


FIGURE 4.3 – Courbe $M(H)$ et $1/\chi(T)$ pour un matériau paramagnétique.

Loi de Curie

La susceptibilité des corps diamagnétiques est indépendante de la température, mais celle des corps paramagnétiques varie inversement avec la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (4.6)$$

avec C , la constante de Curie.

Considérons d'abord un atome de spin $j=1/2$ (appelé aussi moment cinétique). Si l'atome est placé dans un champ magnétique uniforme B , la variation d'énergie entre les deux niveaux d'énergie permis (liée aux deux états de spin possible) s'écrit :

$$\Delta U = \mathcal{M} \cdot B = -gj\mu_B B \quad (4.7)$$

Si le spin est dirigé vers le haut (dit *up* en anglais), la variation d'énergie vaut :

$$j = +\frac{1}{2}, \Delta U_{\uparrow} = -gj\mu_B B = -\mathcal{M}_0 \cdot B. \quad (4.8)$$

Si le spin est dirigé vers le bas (dit *down*), la variation d'énergie vaut :

$$j = -\frac{1}{2}, \Delta U_{\downarrow} = +gj\mu_B B = +\mathcal{M}_0 \cdot B \quad (4.9)$$

avec $\mathcal{M}_0 = \frac{1}{2}g\mu_B$, g le facteur de Landé (qui vaut $g_S \approx 2$ pour le spin) et μ_B le magnéton de Bohr qui vaut $\mu_B = 9,274 * 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ (ou A m^2).

La physique statistique nous dit que la probabilité pour une particule d'avoir une énergie ΔU est proportionnelle à un facteur dit de Boltzman s'écrivant $e^{-\Delta U/k_B T}$. Les nombres de particules de spin *up* et *down* valent :

$$\begin{cases} N_{\uparrow} = ae^{+\mathcal{M}_0 B/k_B T} \\ N_{\downarrow} = ae^{-\mathcal{M}_0 B/k_B T}. \end{cases} \quad (4.10)$$

Sachant que le nombre total d'électrons par unité de volume est $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, a vaut alors :

$$a = \frac{N}{e^{+\mathcal{M}_0 B/k_B T} + e^{-\mathcal{M}_0 B/k_B T}}. \quad (4.11)$$

La moyenne de l'aimantation s'écrit :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{N_{\uparrow} \mathcal{M}_{\uparrow} + N_{\downarrow} \mathcal{M}_{\downarrow}}{N} = \frac{N_{\uparrow} \mathcal{M}_0 - N_{\downarrow} \mathcal{M}_0}{N}. \quad (4.12)$$

Nous obtenons alors :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \mathcal{M}_0 \frac{e^{+\mathcal{M}_0 B/k_B T} - e^{-\mathcal{M}_0 B/k_B T}}{e^{+\mathcal{M}_0 B/k_B T} + e^{-\mathcal{M}_0 B/k_B T}} = \mathcal{M}_0 \tanh \frac{\mathcal{M}_0 B}{k_B T}. \quad (4.13)$$

Comme la polarisation magnétique J est liée à l'aimantation par la relation : $J = \mu_0 \rho M$, avec $\rho M = N \langle \mathcal{M} \rangle$, nous pouvons écrire J en fonction de la température et du champ magnétique appliqué selon l'équation 4.14.

$$J(T, H) = \mu_0 N \langle \mathcal{M} \rangle = \mu_0 N \mathcal{M}_0 \tanh \frac{\mathcal{M}_0 B}{k_B T} \quad (4.14)$$

Sachant que la polarisation absolue s'écrit : $J_0 = J(0, \infty) = \mu_0 N \mathcal{M}_0$, et comme $B = \mu_0 H$ pour un matériau paramagnétique, nous obtenons :

$$\frac{J}{J_0} = \tanh \frac{J_0 H}{N k_B T}. \quad (4.15)$$

Un développement limité au premier ordre de l'équation 4.15, en considérant le rapport H/T petit, nous donne :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{J_0 H}{N k_B T}. \quad (4.16)$$

Nous en déduisons alors que la susceptibilité s'écrit d'après l'équation 4.17.

$$\chi = \frac{J}{\mu_0 H} = \frac{J_0^2}{\mu_0 N k_B T} \quad (4.17)$$

Et finalement, d'après les équations 4.6 et 4.17, nous en déduisons la constante de Curie selon l'équation 4.18.

$$C = \frac{J_0^2}{\mu_0 N k_B} = \frac{\mu_0 N \mathcal{M}_0^2}{k_B} \quad (4.18)$$

Pour le **cas général** avec J qui est quelconque, il faut introduire la fonction de Brillouin. Il s'agit d'une fonction d'ordre J , qui est le nombre quantique du moment cinétique total. Ce nombre quantique se définit d'après la 3ème règle de Hund, selon que la couche externe est plus ou moins qu'à demi remplie, d'après les équations 4.19 et 4.20 pour les 2 cas respectivement, avec S le spin total et L le moment cinétique orbital total.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.19)$$

$$J = |\mathbf{L} - \mathbf{S}| \quad (4.20)$$

La polarisation absolue s'écrit alors : $J_0 = J(0, \infty) = \mu_0 N g_J J \mu_B$. Il faut aussi calculer le facteur de Landé g qui dépend des 3 grandeurs quantiques J , L et S , d'après l'équation 4.21.

$$g_J = g_L \frac{J(J+1) - S(S+1) + L(L+1)}{2J(J+1)} + g_S \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.21)$$

Le facteur de Landé se simplifie selon l'équation 4.22 avec $g_L \approx 1$ et $g_S \approx 2$.

$$g_J \approx 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (4.22)$$

Comme la fonction de Brillouin peut se décomposer en série de Taylor, nous écrivons cette fonction :

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot x - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \cdot x^3 + \dots \quad (4.23)$$

La polarisation J s'écrit alors comme l'équation 4.24.

$$J = J_0 \mathcal{B}_J \left(\frac{\mu_0 \mathcal{M} H_{app}}{k_B T} \right) \quad (4.24)$$

La constante de Curie s'écrit finalement :

$$C = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu_0 M_0^2}{N k_B} = \frac{J(J+1) \mu_0 N g_J^2 \mu_B^2}{3 k_B} \quad (4.25)$$

Le moment magnétique effectif par atome peut être déduit de la constante de Curie sans devoir déterminer la valeur de J grâce à l'équation 4.26.

$$\boxed{\mathcal{M}_{eff}^2 = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 = \frac{3 k_B C}{\mu_0 N}} \quad (4.26)$$

Finalement, le moment effectif s'écrit :

$$\mathcal{M}_{eff} = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B. \quad (4.27)$$

Le moment magnétique maximum quantifié s'écrit quant à lui :

$$\mathcal{M}_z = g_J J \mu_B. \quad (4.28)$$

Les deux moments magnétiques sont reliés par l'équation 4.29.

$$\mathcal{M}_z = \frac{J}{\sqrt{J(J+1)}} \mathcal{M}_{eff} \quad (4.29)$$

Pour $J=1/2$, le moment quantifié s'écrit alors comme une fonction de la constante de Curie d'après l'équation 4.30.

$$\mathcal{M}_z = \sqrt{\frac{k_B C}{\mu_0 N}} \quad (4.30)$$

4.1.3 Antiferromagnétisme

Tel le paramagnétisme, un matériau antiferromagnétique présente un magnétisme faible lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué. La susceptibilité de ces matériaux est faible et de signe positif. Cependant, à l'inverse du matériau paramagnétique, la courbe $1/\chi=f(T)$ présente un minimum à une température spécifique, la température de Néel T_N . Ce minimum correspond au maximum de la susceptibilité et en dessous de la température T_N , les moments magnétiques portés par les atomes s'arrangent de manière antiparallèle avec des moments de même valeur pour notre exemple de la figure 4.4. Dans le cas présenté ici, les moments s'organisent en deux sous-réseaux de même aimantation mais de sens opposé. L'aimantation résultante de ce phénomène est nulle en l'absence de champ extérieur.

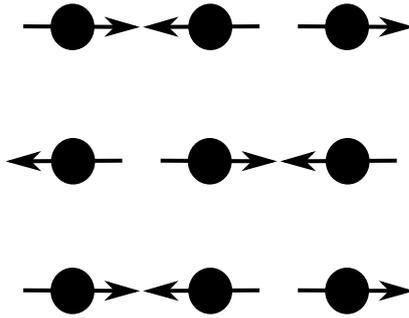


FIGURE 4.4 – Orientation des moments pour un matériau antiferromagnétique.

L'arrangement des atomes de manière antiparallèle résulte d'interaction entre les atomes voisins. Ces interactions sont liées à l'échange d'électrons, elles sont donc appelées *interactions d'échange* (\mathcal{J}_{ex}) et sont négatives dans le cas antiferromagnétique. Pour une température en dessous de T_N , l'agitation thermique diminue et c'est le phénomène antiferromagnétique qui domine. Si la température augmente, l'agitation thermique augmente alors et les moments des atomes vont s'orienter aléatoirement, comme c'est le cas pour un matériau paramagnétique. Il existe donc une transition antiferromagnétique/paramagnétique autour de la température de Néel T_N .

L'intégrale d'échange est liée à l'énergie d'échange selon l'équation 4.31. Si \mathcal{J}_{ex} est positive, l'énergie d'échange est minimale lorsque les spins sont parallèles, donc pour le cas ferromagnétique (Fig. 4.6). De la même manière, si \mathcal{J}_{ex} est négative, l'énergie d'échange est minimale lorsque les spins sont antiparallèles, donc pour le cas antiferromagnétique.

$$E_{ex} = -2\mathcal{J}_{ex}S_i \cdot S_j \quad (4.31)$$

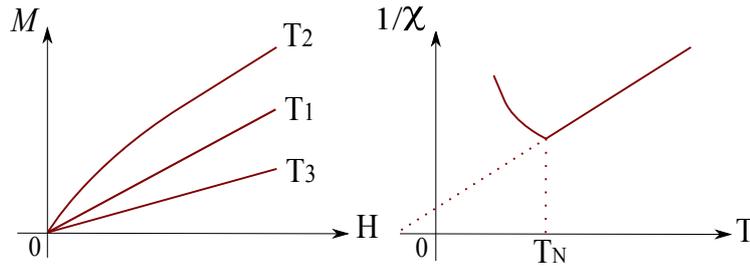


FIGURE 4.5 – Courbe $M(H)$ et $1/\chi(T)$ pour un matériau antiferromagnétique.

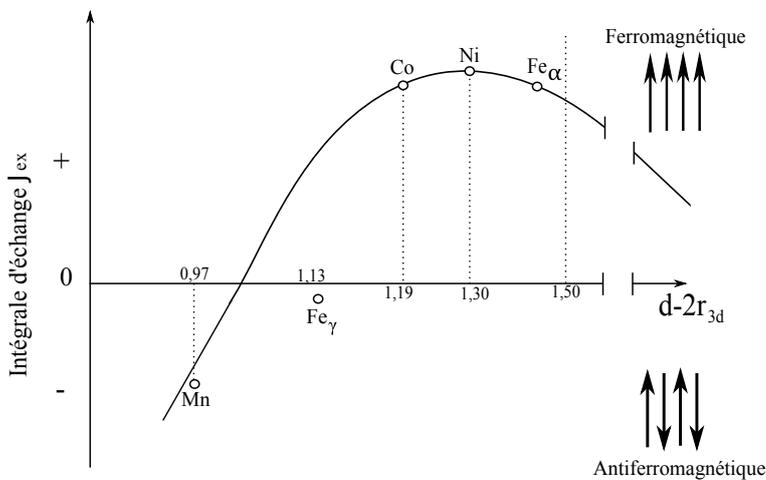


FIGURE 4.6 – Courbe de Néel-Slater-Bethe de l'intégrale d'échange en fonction de $(d-2r_{3d})$ avec d la distance interatomique et r_{3d} le rayon de la couche 3d [Née36].

4.1.4 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est très semblable à l'antiferromagnétisme au niveau de son ordre magnétique puisqu'il s'agit également ici de deux sous-réseaux. Cependant, les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Fig. 4.7), et donc sans la compensation de l'aimantation, il en résulte une aimantation non nulle en dessous de la température de Curie T_C . Au final, les propriétés magnétiques d'un matériau ferrimagnétique sont semblables aux propriétés magnétiques d'un matériau ferromagnétique.

Sur la figure 4.8, les températures croissent selon l'ordre $T_1 < T_C < T_2$. Nous voyons que pour la température $T_1 < T_C$, la courbe est une courbe de première aimantation comme nous pouvons l'observer dans le cas ferromagnétique, tandis que pour $T_C < T_2$ nous obtenons une droite typique du paramagnétisme.

Par ailleurs, la courbe $1/\chi(T)$ n'est pas linéaire autour de la température de Curie contrairement à un matériau parfaitement ferromagnétique. Ces courbes sont particulièrement intéressantes puisqu'elles fournissent de nombreuses informations sur les propriétés magnétiques des matériaux.

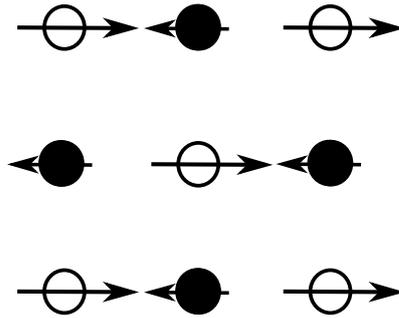
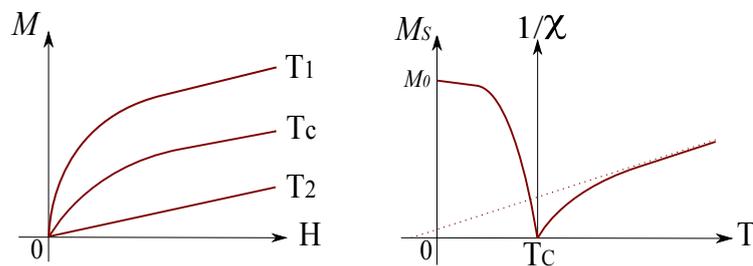


FIGURE 4.7 – Orientation des moments pour un matériau ferrimagnétique.

FIGURE 4.8 – Courbe $M(H)$ $M(T)$ et $1/\chi(T)$ pour un matériau ferrimagnétique.

4.1.5 Ferromagnétisme

Les interactions d'échange évoquées pour le matériau antiferromagnétique sont positives dans le cas d'un matériau ferromagnétique, ce qui signifie que les moments des atomes tendent à s'aligner parallèlement et dans le même sens (Fig. 4.9).

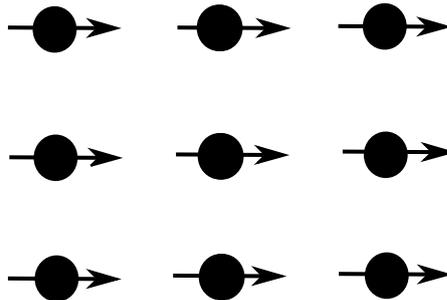


FIGURE 4.9 – Orientation des moments pour un matériau ferromagnétique.

De la même manière que pour les matériaux paramagnétiques, l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est linéaire lorsque la température augmente. La différence entre ces deux matériaux est que l'intersection entre l'axe des abscisses et la courbe n'est pas nulle et se trouve pour une température positive qui correspond à la température de Curie T_c , température à laquelle un matériau magnétique se désaimante. Il s'agit de la *loi de Curie-Weiss*.

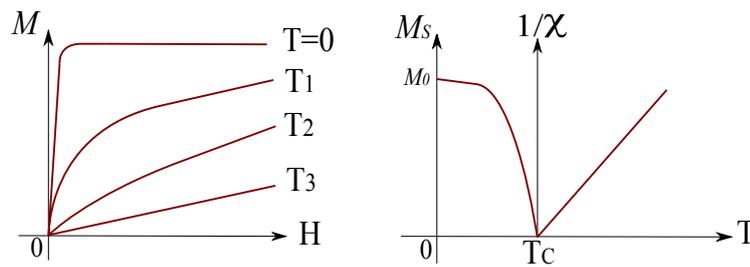


FIGURE 4.10 – Courbe $M(H)$ $M(T)$ et $1/\chi(T)$ pour un matériau ferromagnétique.

En dessous de la température T_C , le matériau présente une aimantation spontanée M en l'absence de champ magnétique extérieur provenant des interactions entre les atomes. L'aimantation sera maximale en absence d'agitation thermique, donc pour une température nulle, les moments sont alors tous alignés.

Un matériau ferromagnétique peut présenter des domaines magnétiques, appelés *domaines de Weiss*, inversement orientés. Le matériau présente alors une aimantation moyenne nulle. Il faudra appliquer un champ magnétique suffisant pour supprimer les domaines et obtenir alors l'aimantation spontanée M_s .

Les courbes de première aimantation sont présentées sur la figure 4.10 et nous voyons que plus la température sera basse, plus le matériau s'aimantera facilement.

Le phénomène d'aimantation de ces matériaux sous l'effet d'un champ magnétique extérieur n'est pas réversible, c'est pourquoi lorsque nous appliquons un champ selon un cycle $H_{max} \rightarrow -H_{max} \rightarrow H_{max}$, nous observons un cycle d'hystérésis dont nous pouvons déterminer l'aimantation rémanente M_r (aimantation du matériau en l'absence de champ appliqué extérieur), l'aimantation à saturation M_s (aimantation maximale du matériau sous l'application d'un champ extérieur) et le champ coercitif H_c (champ à appliquer pour désaimanter le matériau) 4.11.

Loi de Curie-Weiss

Pour les matériaux ferromagnétiques, la loi de Curie décrite pour le paramagnétisme à la section 4.1.2 peut être généralisée d'après la loi de Curie-Weiss selon l'équation 4.32 qui dépend à présent de la température de Curie T_C .

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (4.32)$$

Expérimentalement, la température pour laquelle l'aimantation s'annule est légèrement plus faible que la température de Curie asymptotique. La valeur réelle observée s'appelle alors la température de Weiss T_W . Pour le cas des matériaux ferromagnétiques, l'écart $(T_W - T_C)$ ne vaut que quelques Kelvin.

Par définition de la température de Curie, l'aimantation tend vers zéro lorsque la température tend vers T_C .

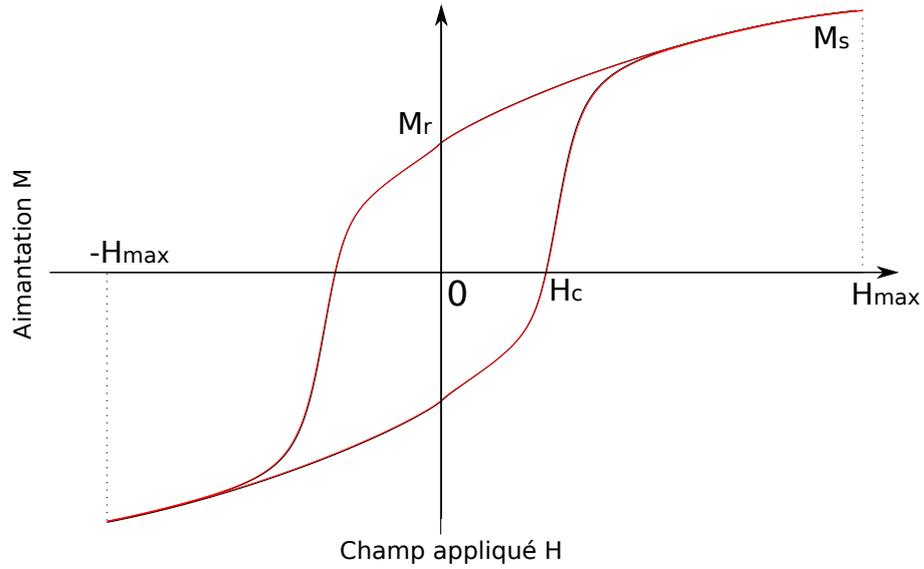


FIGURE 4.11 – Exemple de cycle d'hystérésis.

La loi de Curie-Weiss peut s'expliquer par un champ d'interaction présent entre les moments magnétiques des atomes d'un matériau. C'est ce champ d'interaction qui se nomme le *champ moléculaire de Weiss* ou plus simplement le *champ moléculaire*. Il s'exprime d'après l'équation 4.33, avec w qui représente la constante de champ moléculaire.

$$\mu_0 H_m = wJ \quad (4.33)$$

Le champ total est alors la somme du champ extérieur appliqué et du champ moyen interne d'après l'équation 4.34.

$$H = H_{app} + H_m \quad (4.34)$$

La susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi = \frac{J}{\mu_0 H_{app}} = \frac{J}{\mu_0 H - wJ}. \quad (4.35)$$

D'après la loi de Curie (Eq. 4.6), nous obtenons l'équation 4.36.

$$\chi = \frac{C}{T - wC} \quad (4.36)$$

Et finalement, la température de Curie vaut $T_C = wC$.

Afin de passer de la théorie de Weiss à la théorie semi-quantique, il est nécessaire d'utiliser la fonction de Brillouin en écrivant l'équation 4.37.

$$M = M_0 \mathcal{B}_J \left(\frac{\mu_0 \mathcal{M} (H_{app} + wM)}{k_B T} \right) \quad (4.37)$$

Pour un champ extérieur appliqué faible, $H_{app} \ll wM$, l'équation obtenue est alors :

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \frac{\mathcal{M} w J}{k_B T} = \frac{w J J_0}{\mu_0 N k_B T_C}. \quad (4.38)$$

La décomposition au premier ordre de l'équation 4.37 nous donne, suite à la décomposition en série de Taylor de la fonction de Brillouin :

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \mathcal{B}_J(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu_0 w M M_0}{N k_B T_C} = \frac{M}{M_0}. \quad (4.39)$$

L'expression de la température de Curie dans le cas de la théorie du champ moléculaire est finalement :

$$\boxed{T_C = \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{\mu_0 w M_0^2}{N k_B}}. \quad (4.40)$$

La constante de Curie ne dépend pas du champ moléculaire. C'est pourquoi son expression est celle de l'équation 4.25 et la constante est liée au moment magnétique effectif par l'équation 4.26.

Rhodes et Wohlfarth ont classé en 1963 les rapports entre le nombre de porteurs magnétiques dans l'état paramagnétique P_c et ce nombre dans l'état ferromagnétique P_s en fonction de la température de Curie ([RW63], [Woh78], [Küb00]) pour différents alliages métalliques.

Pour les compositions équiatomiques d'alliages Mn- M (avec M un atome métallique) ainsi que pour le fer, le rapport entre le moment moyen dans la phase paramagnétique et le moment moyen dans la phase ferromagnétique du Mn à sa température de Curie est de 1 ce qui correspond à un *magnétisme d'électrons localisés*.

Concernant les autres matériaux pour lesquels la valeur de P_c/P_s s'éloigne de 1, déviation de $P_c/P_s=1$ aux moments magnétiques provenant d'électrons itinérants, il s'agit alors essentiellement d'un phénomène de délocalisation.

Pour les matériaux ferromagnétiques (ainsi que pour les ferrimagnétiques), les spins sont très fortement couplés entre eux. C'est pourquoi les métaux de transition se comportent comme si leur moment cinétique total valait $J=1/2$ ([CG11] p.123). D'après la figure 4.13 (et [CG11]), il a été démontré que la théorie pour $J=1/2$ et l'expérience pour les métaux de transition concordent bien. Le manganèse atomique par exemple possède un moment cinétique total de $J=5/2$ mais se comporte "macroscopiquement" (sous sa forme métallique par exemple) comme un moment $J=1/2$.

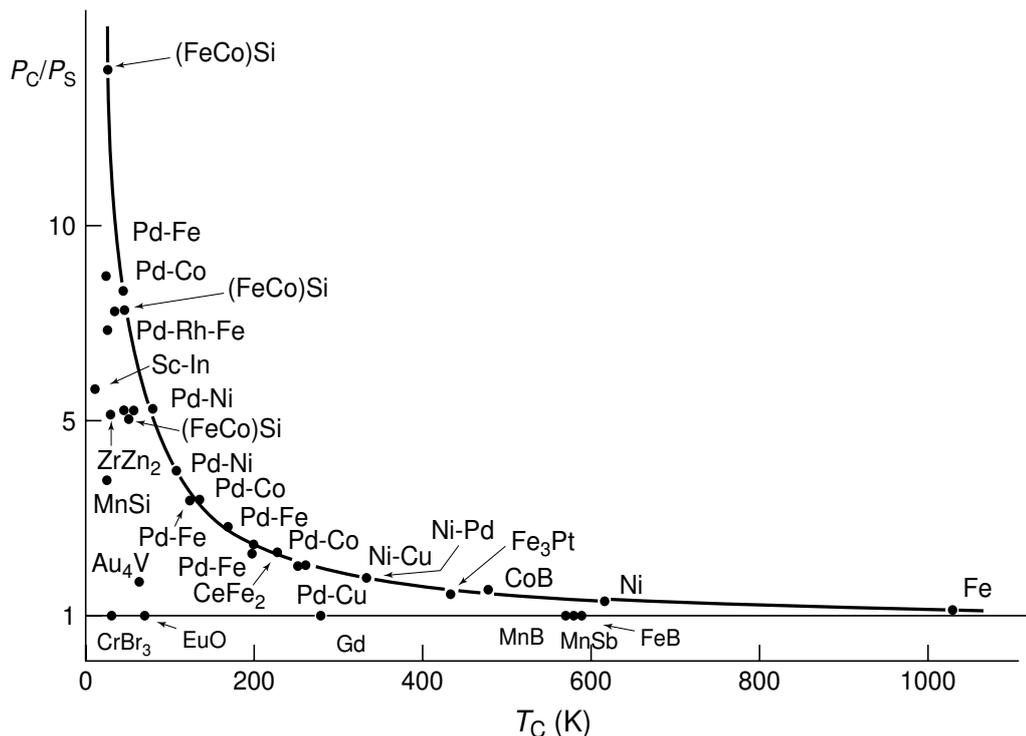


FIGURE 4.12 – Courbe de Rhodes-Wohlfarth : rapport entre le moment moyen dans la phase paramagnétique et le moment moyen dans la phase ferromagnétique en fonction de la température de la température de Curie T_c . [Küb00]

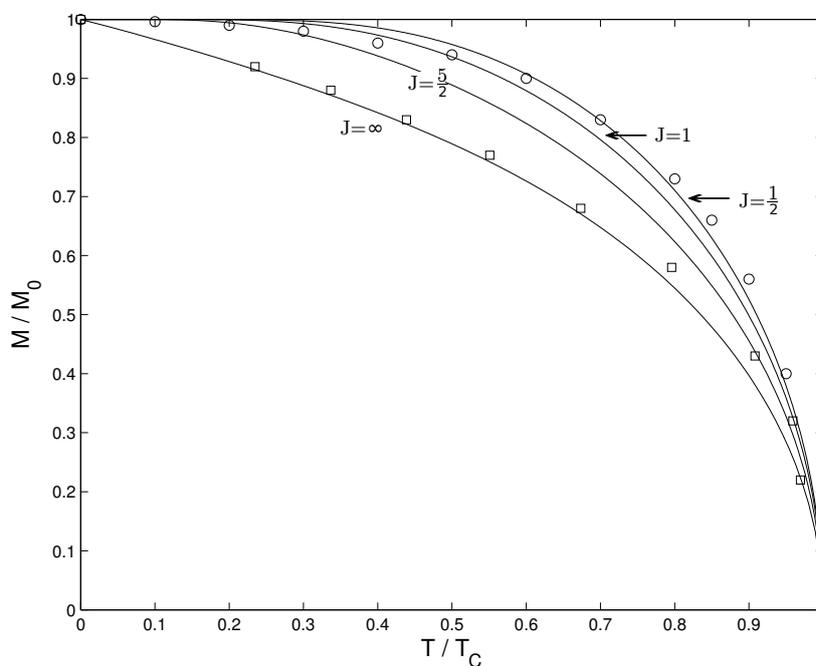


FIGURE 4.13 – Aimantation à saturation relative en fonction de la température relative. Les symboles ronds représentent les mesures expérimentales du nickel et les carré représentent les mesures expérimentales de la magnétite.

4.2 Etude de la texture des aimants

Dans cette section, nous nous intéressons à la texture des aimants, plus exactement nous nous intéressons à l'orientation des particules qui composent les aimants. Si nous considérons que nous disposons de particules mono-domaines (elles ne présentent pas de parois), le meilleur aimant sera obtenu lorsque toutes les particules sont orientées de manière à ce que tous les moments magnétiques soient alignés et orientés dans la même direction.

J'ai alors mis en place un programme basé sur le modèle de Stoner et Wohlfarth permettant de retracer les cycles d'hystérésis en fonction de la direction du champ appliqué par rapport à l'axe facile de l'aimant. A partir de ce programme, nous pouvons déterminer si les particules sont toutes bien orientées ou non, de manière ensuite à améliorer notre protocole d'orientation de ces particules et finalement d'obtenir un aimant plus performant.

4.2.1 Modèle de Stoner et Wohlfarth et mise en place d'un programme d'ajustement des cycles d'hystérésis

Il est possible d'étudier le phénomène d'hystérésis de différentes manières. Pour l'étude de l'hystérésis vectoriel, le *modèle de Stoner et Wohlfarth* est généralement utilisé. Lorsque l'hystérésis scalaire est considéré, le *modèle de Preisach* est utilisé et ce dernier sera présenté dans la section pour l'étude des phénomènes d'aimantation.

Dans ce modèle, nous considérons un ensemble de particules magnétiques, uniaxiales et mono-domaines. Il s'agit d'un modèle physique et non mathématique. Soit un mono-domaine, c'est-à-dire une particule magnétique uniaxiale d'aimantation \vec{M} qui peut changer d'orientation lorsqu'un champ magnétique est appliqué. D'après les symétries du problème, le vecteur \vec{M} de la particule est dans le plan formé par l'axe de facile aimantation et le champ magnétique appliqué \vec{H} .

L'axe de facile aimantation est selon l'axe c et l'énergie d'anisotropie peut s'écrire :

$$E_a = K_0 + K_1.\sin^2\theta + K_2.\sin^4\theta + \dots \quad (4.41)$$

avec θ : l'angle entre le moment M_S et l'axe de facile aimantation.

Pour le cas des aimants, et donc pour le cas d'une symétrie uniaxiale, seule la constante d'anisotropie d'ordre 2, K_1 , est à prendre en compte puisque $K_2 \ll K_1$.

Si le champ appliqué est selon l'axe facile, alors $\theta=0$ et donc $E_a = K_0$. De la même manière, si le champ appliqué est selon l'axe difficile, alors $\theta = \pi/2$ et donc $E_a = K_0 + K_1 + K_2 + \dots$

Finalement, comme nous nous intéressons à la différence d'énergie entre les deux positions correspondantes à la direction de l'axe facile et de l'axe difficile $\Delta E_a = K_1 + K_2$, nous ne cherchons pas à connaître K_0 .

Par la suite, nous limiterons le développement de l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline à l'ordre 2 (Eq. 4.42) car pour les aimants $K_2 \ll K_1$.

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta \quad (4.42)$$

Considérons α , l'angle entre le champ appliqué et l'axe facile (Fig. 4.14). De cette manière, l'énergie potentielle de la particule est :

$$E_p = -HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (4.43)$$

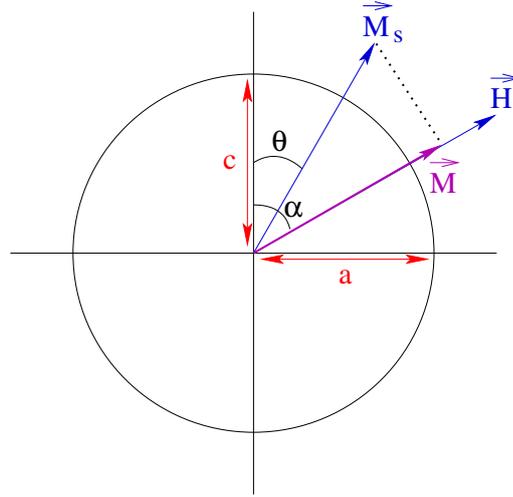


FIGURE 4.14 – Particule magnétique sphérique, avec $c = a$, axe $c =$ axe de facile aimantation

L'énergie totale de la particule est donc : $E = E_a + E_p$

$$E = K_1 \sin^2 \theta - HM_s \cos(\alpha - \theta) \quad (4.44)$$

La position d'équilibre pour M_s est déterminée en dérivant l'énergie par rapport à θ :

$$\frac{dE}{d\theta} = 2.K_1.\sin\theta.\cos\theta - H.M_s.\sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (4.45)$$

avec $M = M_s \cos(\alpha - \theta)$.

Si $\alpha = 90^\circ$, alors $2K_1 \sin\theta \cos\theta = HM_s \cos\theta$ et donc $M = M_s \sin\theta$.

Ainsi, nous obtenons $2K_1 M / M_s = H M_s$.

De manière à normaliser l'aimantation, nous écrivons : $m = M / M_s$ et donc :

$$m = H \frac{M_s}{2K_1}. \quad (4.46)$$

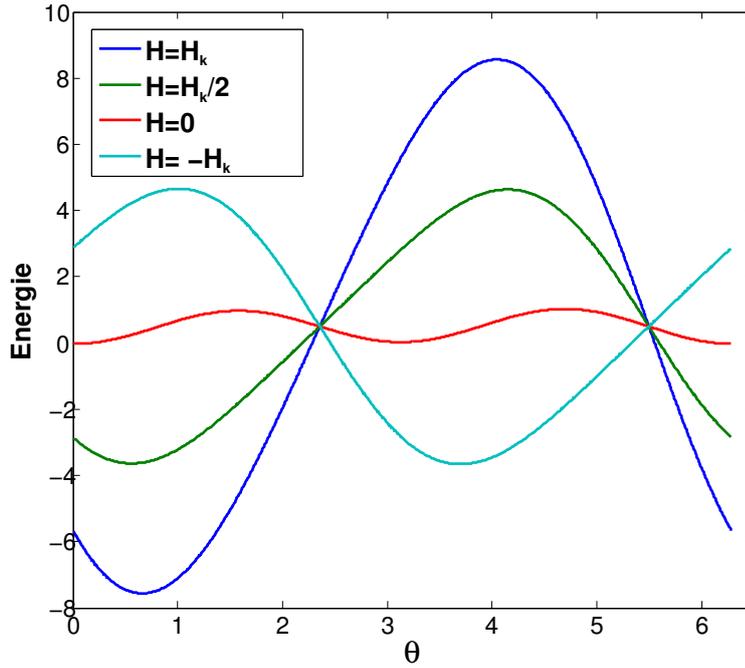


FIGURE 4.15 – Énergie en fonction de θ pour différents champs H appliqués.

La saturation est atteinte lorsque $H = H_k = 2K_1/M_s$ avec H_k le champ d'anisotropie.

De la même manière, le champ magnétique est normalisé par le champ d'anisotropie :

$$h = \frac{H}{H_k}. \quad (4.47)$$

Nous obtenons alors :

$$h = H \frac{M_s}{2K_1} \quad (4.48)$$

avec $m = h$ pour $\alpha=90^\circ$.

De manière générale, d'après l'équation 4.45 nous obtenons les équations :

$$\sin\theta\cos\theta - h\sin(\alpha - \theta) = 0 \quad (4.49)$$

et

$$m = \cos(\alpha - \theta). \quad (4.50)$$

Afin d'obtenir les minima d'énergie, l'équation de l'énergie (Eq. 4.44) est ensuite dérivée une seconde fois par rapport à θ .

$$\frac{d^2E}{d\theta^2} = \cos^2\theta - \sin^2\theta + h.\cos(\alpha - \theta) = 0 \quad (4.51)$$

C'est ainsi que lorsque $\alpha=0^\circ$, $\theta=0^\circ$, alors le cycle d'hystérésis obtenu est rectangulaire (figure 4.16). De plus, lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe facile ($\alpha=90^\circ$), il n'y a pas d'hystérésis.

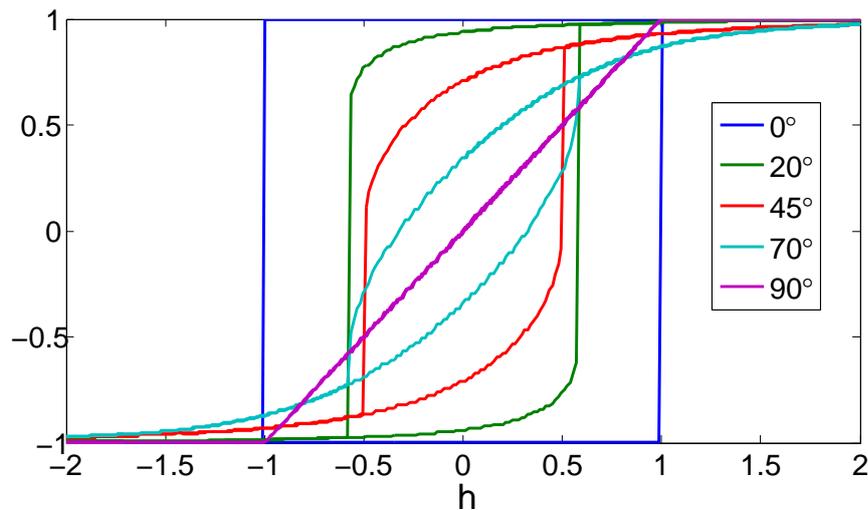


FIGURE 4.16 – Cycles d'hystérésis normalisés en fonction de l'orientation du champ appliqué obtenus par simulation numérique.

4.2.2 Étude d'un aimant commercial de type SrM

Les premières mesures permettant la mise en place des outils de caractérisation ont été faites sur un échantillon commercial de type ferrite de strontium anisotrope, substitué au lanthane et au cobalt. Il nous a été particulièrement utile puisque nous connaissons la composition de celui-ci, ainsi que sa méthode de synthèse. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer une analyse détaillée de cet aimant afin de relier les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

Analyse par diffraction de rayons X

Nous avons choisi de nommer "axe facile" la face de l'aimant normale à l'axe de facile aimantation comme plan de réflexion, et "axe difficile" la face selon l'axe facile (Fig. 4.17).

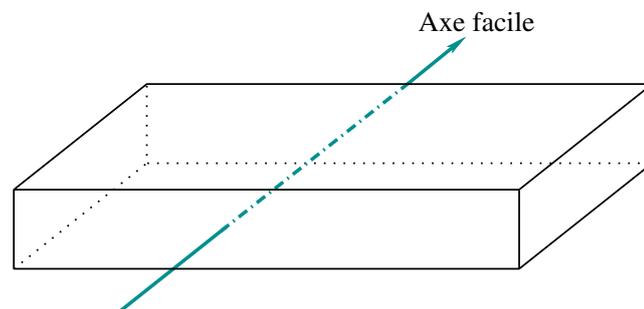


FIGURE 4.17 – Direction de l'axe facile de l'échantillon.

L'indexation des pics observés montre que les plus fortes réflexions correspondent aux plans (001), qui sont les plans parallèles aux axes c des particules qui composent l'échantillon. La quasi-totale extinction de tous les autres pics montre clairement une forte anisotropie structurale.

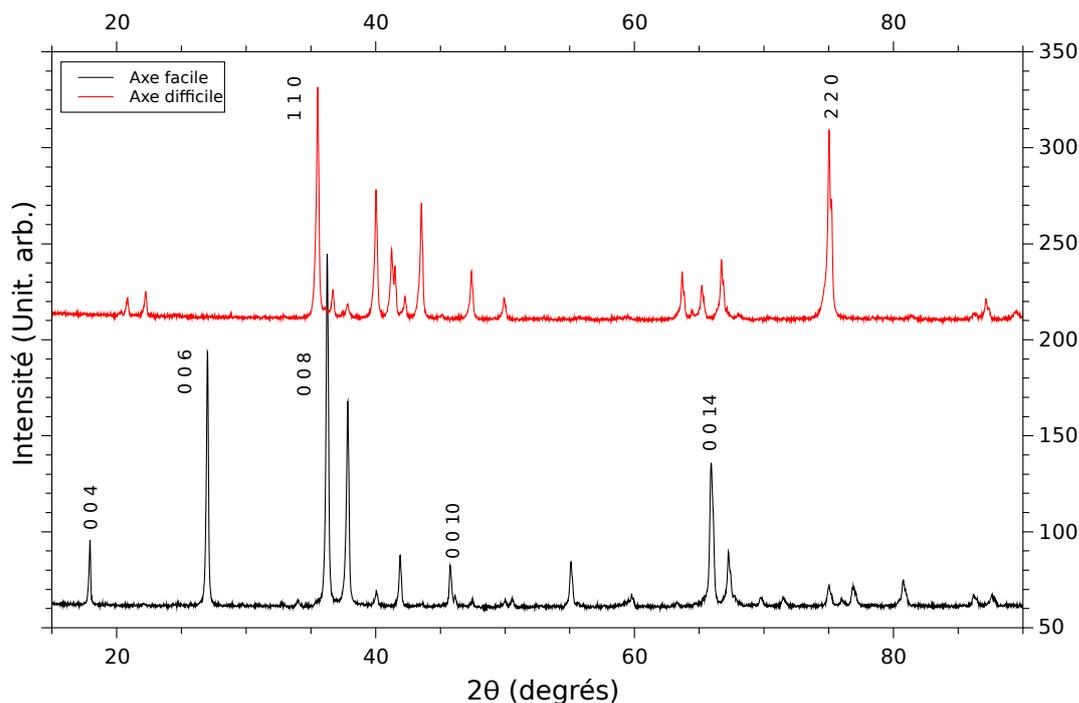


FIGURE 4.18 – Diffractogrammes DRX du $(Sr, La)(Fe, Co)_{12}O_{19}$ commercial.

Le seul pic pertinent à droite du pic (008) correspond au plan (107), ce qui montre qu'il y a une étroite distribution des axes c autour de la direction principale. Si le diffractogramme est enregistré avec pour plan incident la surface parallèle à l'axe de facile aimantation de l'aimant, deux plans de réflexion principaux apparaissent : les plans (110) et (220) (Fig. 4.18). Ces plans de réflexion correspondent aux faces latérales du prisme hexagonal, ce qui montre à nouveau que le matériau est fortement texturé ([BCE⁺15]).

L'affinement Rietveld a été effectué simultanément sur les deux diffractogrammes, en introduisant une texture de la forme d'une distribution gaussienne centrée sur les axes $\langle 00l \rangle$. À partir de cet affinement, nous obtenons les paramètres de maille de $a = 5,8822 \text{ \AA}$ et $c = 23,0490 \text{ \AA}$, et la largeur à mi-hauteur de la gaussienne FWHM = 34° . Les paramètres de maille attendus pour un hexaferrite de strontium non substitué sont dans la même gamme de valeurs avec $a = 5,8844 \text{ \AA}$ et $c = 23,0632 \text{ \AA}$.

À partir des paramètres de maille, nous pouvons déterminer l'angle ϕ entre les plans (008) et (107) qui vaut $\phi \approx 33^\circ$. L'affinement des diffractogrammes nous donne aussi la taille de cristallite qui vaut $D_{DRX} = 174 \text{ nm}$.

Observations au MEB

La composition exacte de l'aimant a été déterminée par microanalyse X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDX), MEB Hitachi S-3400N VP (microscope à balayage électronique) (Tab. 4.1). L'échantillon est alors de formule chimique : $Sr_{0,8}La_{0,2}Co_{0,3}Fe_{11,7}O_{19}$.

Elément chimique	% atomique	% d'erreur	Concentrations molaires
Sr	2,38	10,08	0,75
O	59,27	8,58	18,78
La	0,48	20,99	0,15
Fe	36,91	1,41	11,70
Co	0,96	14,95	0,30

TABLE 4.1 – Détermination de la composition chimique au MEB.

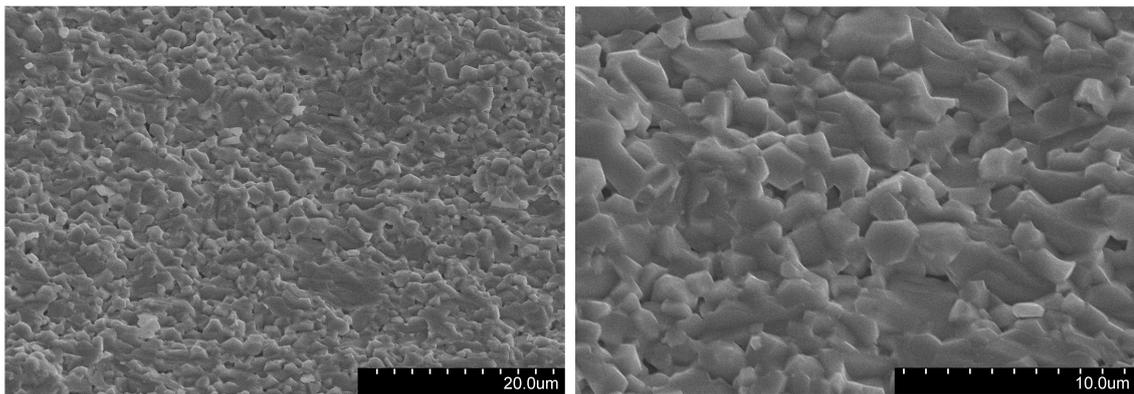


FIGURE 4.19 – Image MEB avec grossissements de 2000 et 5000 fois.

Les images de la figure 4.19 ont été obtenues avec les grossissements de 2000 et 5000 fois. Ces images nous ont permis d'observer des grains de forme hexagonale, ainsi que d'estimer une taille moyenne de grain de $D_{MEB} = 1,5 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0,35 \mu\text{m}$. On peut remarquer que la taille de cristallite obtenue ici est bien plus petite que celle déduite des diffractogrammes DRX. En effet, ces images montrent plus précisément des agglomérats de particules, contrairement à la taille de grain obtenue par affinement des diffractogrammes issus de la DRX.

Propriétés magnétiques en fonction de la température

L'utilisation de ces aimants dépend de la température, c'est pourquoi la caractérisation magnétique des aimants en fonction de la température est importante. Il est à rappeler que la température des moteurs électriques d'un véhicule peut atteindre 200°C . A cette température, des aimants de type Nd-Fe-B peuvent avoir des propriétés magnétiques très réduites. Nous avons alors tracé des cycles d'hystérésis à différentes températures.

Les propriétés magnétiques de notre échantillon ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant, ou VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Pour cela, nous avons préparé un cube de 2 mm de côté. Les premiers cycles d'hystérésis ont été effectués à température ambiante ($T=294 \text{ K}$). Les mesures à différentes température ont été faites ensuite à l'aide d'un cryostat (four) à flux de gaz argon.

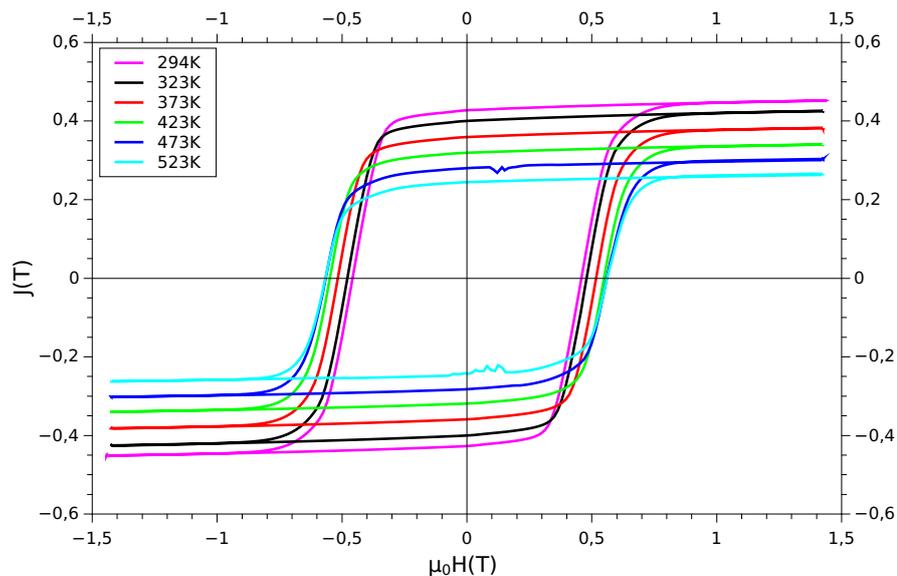


FIGURE 4.20 – Cycles d’hystérésis de l’hexaferrite de strontium substitué à différentes températures.

D’après la figure 4.20, la rémanence ainsi que la saturation diminuent linéairement lorsque la température augmente. En revanche, le taux de rectangularité J_r/J_s est indépendant de la température puisqu’il ne dépend que de l’orientation des grains. Le champ coercitif de l’aimant augmente notablement, puis se stabilise entre 150 °C et 250 °C ($H_c = 0,56$ T), et au delà, une décroissance de H_c jusqu’à la température de Curie est attendue. Cette caractéristique des hexaferrites (contrairement aux aimants à terres rares) permet d’éviter la désaimantation à haute température. Cependant, le produit d’énergie volumique $(BH)_{max}$ diminue (puisque la rémanence diminue) d’un facteur 2 dans la plage de température visée (de 0 à 200 °C) (figure 4.21). En revanche, le phénomène reste parfaitement réversible (il n’y a pas de risque de désaimantation) car $\mu_0 H_c > J_r$. Notre matériau possède un champ coercitif à température ambiante (294 K) d’environ 0,46 T.

Détermination de l’anisotropie du matériau

D’après le modèle de Stoner et Wohlfarth présenté précédemment à la partie 4.2.1, nous considérons ici notre matériau comme un ensemble de particules sphériques (ainsi il n’y a pas d’anisotropie de forme), magnétiques, mono-domaines et uniaxiales. L’axe de facile aimantation est orientée selon l’axe c de la particule.

-Modèle uniforme :

Pour ce modèle théorique, nous considérons un ensemble de particules parfaitement anisotrope et uniforme. La rémanence correspond au cosinus de l’angle (α) entre l’orientation du champ appliqué et l’axe de facile aimantation de l’objet, l’échantillon analysé étant anisotropes. La formule 4.52 permet à partir de la figure 4.23, de déterminer cet angle selon la position de l’aimant par rapport à son axe facile.

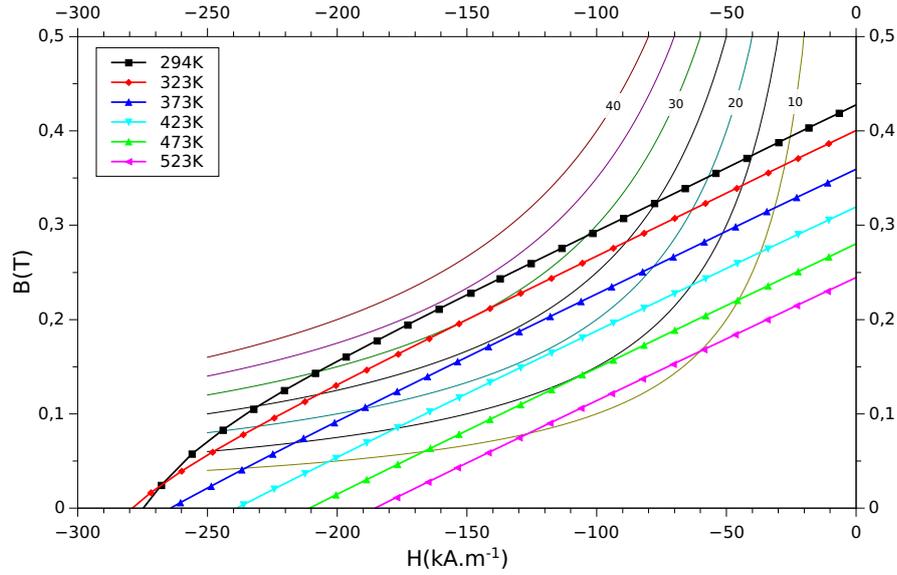


FIGURE 4.21 – Courbes de désaimantation, les lignes correspondent aux courbes à (BH) constant en kJ m^{-3} . Au delà de 323 K (50°C), le champ coercitif dans le plan $B(H)$ $\mu_0 H_{cB} = J_r$.

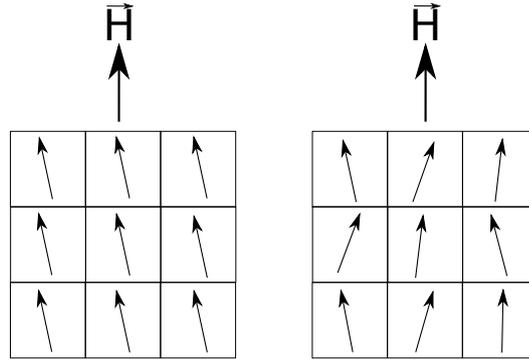


FIGURE 4.22 – a) cas idéal : désorientation uniforme, b) cas réel : désorientation statistique.

$$J_r = J_s \cos(\alpha) \quad (4.52)$$

La mesure de la rémanence pour les 3 orientations étudiées nous donne des mesures de l'angle $\alpha = 80^\circ$ pour l'axe de difficile aimantation, de $\alpha = 48^\circ$ pour l'axe de 45° . Une désorientation d'environ 10° est donc observée ici lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe facile. Par ailleurs, la figure 4.23 permet de déterminer par extrapolation un champ d'anisotropie, dans le cas d'un champ appliqué transverse, de $\mu_0 H_k = 2\text{ T}$. Le ferrite de strontium étant substitué dans notre cas, le champ d'anisotropie obtenu est supérieur à celui attendu dans le cas non substitué ($1,7\text{ T}$ [CG11]). La constante d'anisotropie du premier ordre peut être déterminée, d'après la figure 4.23 et selon l'équation 4.53.

$$K_1 = \frac{J_s H_k}{2} \quad (4.53)$$

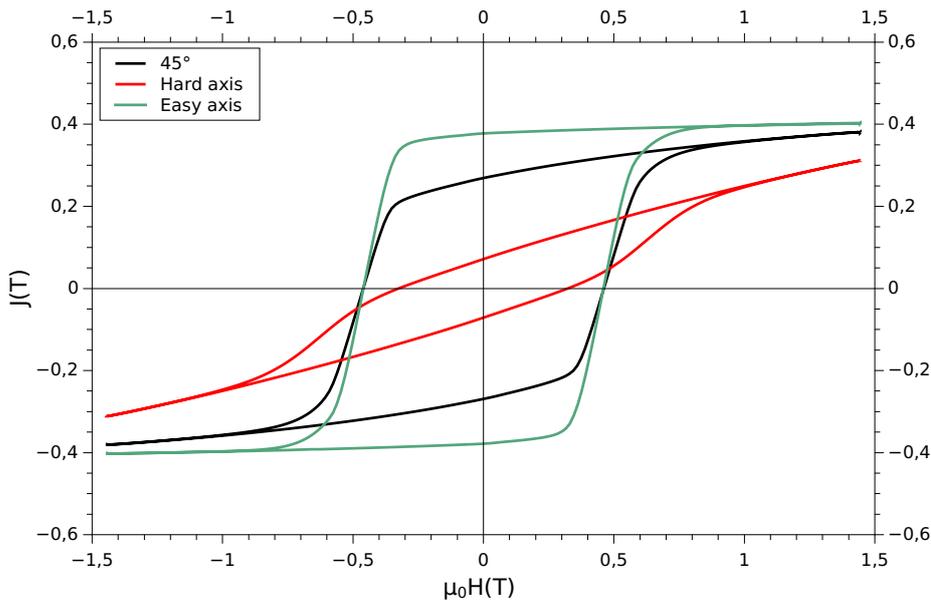


FIGURE 4.23 – Cycles d’hystérésis de l’hexaferrite de strontium en fonction de l’orientation de l’échantillon.

De cette manière, en considérant une désorientation uniforme de notre aimant, celui-ci possède une constante d’anisotropie de $K_1 \approx 3.10^5 \text{ J m}^{-3}$.

-Modèle statistique :

Ici, il s’agit du cas réel, avec une distribution des axes c des particules orientés autour de la direction principale (l’axe de facile aimantation). D’après ce même modèle, il est possible de caractériser notre matériau par simulation numérique.

D’après l’équation 4.44, l’algorithme détermine les minima locaux d’énergie en fonction de l’angle α . L’état magnétique initial de la particule est considéré comme saturé puisque le champ de départ choisi est supérieur au champ d’anisotropie déterminé pour le modèle uniforme. Celui-ci étant donc connu, l’état d’énergie suivant peut être déterminé à partir du dernier état d’énergie connu en choisissant l’état suivant le plus proche. A partir des résultats obtenus pour une particule, il est possible de calculer la répartition des particules autour d’un angle α en supposant une distribution normale.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.54)$$

L’aimant commercial étant un aimant composé d’hexaferrite de strontium, il s’agit à l’origine d’une poudre orientée sous champ magnétique. L’aimant présente donc un axe de facile aimantation et si les particules sont bien orientées, les cycles d’hystérésis devraient être carrés selon l’axe facile, et sans hystérésis selon l’axe difficile (Fig. 4.16). Nous nous sommes alors particulièrement intéressés ici au phénomène d’aimantation lorsque le champ magnétique est selon l’axe de difficile aimantation de notre matériau puisque c’est selon cet axe qu’il ne nous a pas été permis de saturer le matériau expérimentalement (le VSM utilisé ne peut pas appliquer plus de 2 T).

Nous avons utilisé une distribution de particules, pour des angle α compris entre 0 et 90° , selon une gaussienne centrée sur $\alpha = 90^\circ$ (Eq. 4.54 avec α notre espérance mathématique et σ l'écart type). L'ajustement a été fait sur la courbe de désaimantation à partir du champ maximal appliqué, pour $-H_c < H < H_{max}$. Le meilleur ajustement de la courbe, sur la branche de désaimantation, est obtenu en faisant varier les paramètres de la gaussienne (α et σ). Les paramètres obtenus sont : $\alpha = 86^\circ$, $\sigma = 13^\circ$, pour un champ d'anisotropie de $\mu_0 H_k = 1,97$ T et une constante d'anisotropie du second ordre $K_1 \approx 3,13 \cdot 10^5$ J m $^{-3}$. Nous obtenons un cycle d'hystérésis normalisé pour le moment magnétique (Fig. 4.24), les résultats expérimentaux ayant été normalisés au préalable.

Le champ de basculement théorique obtenu est supérieur au champ de basculement expérimental, bien que l'ajustement de la courbe de désaimantation soit réussi. Cette différence peut être liée, soit à la formation de parois, soit aux interactions dipolaires entre les grains du matériau. En effet, les champs coercitifs expérimentaux sont généralement plus faibles que ceux obtenus par des calculs magnétiques qui reposent sur un cristal parfait. Il s'agit du paradoxe de Brown, dont découle l'équation de Kronmüller (équation 4.55), où α_K est le coefficient dépendant de la distribution des axes de facile aimantation et N_{eff} est la contribution des champs démagnétisants locaux ([Deg01]).

$$H_c = \alpha_K \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{eff} M_s \quad (4.55)$$

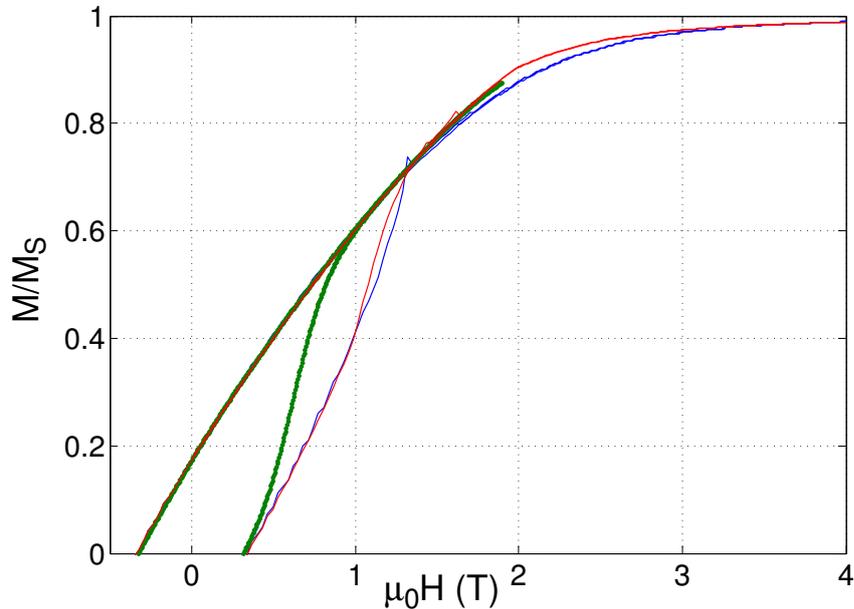


FIGURE 4.24 – Courbe verte : Cycle d'hystérésis expérimental à température ambiante, le champ H est dans la direction de difficile aimantation ; courbe rouge : simulation d'un ensemble de 30 particules réparties selon une gaussienne centrée sur $\alpha=86^\circ$ d'écart-type 13° ; courbe bleue : simulation d'une seule particule dans la direction $\alpha=80^\circ$.

En conclusion, le modèle de Stoner et Wohlfarth permet de bien modéliser les rotations d'aimantations mais pas les basculements. Notre programme nous permet donc principalement de tracer la fin des cycles d'hystérésis. Nous n'en disposons pas de mesures expérimentales à l'aide du VSM. Le programme permet également de déterminer le champ d'anisotropie H_k et la constante d'anisotropie du second ordre K_1 . Si nous comparons ces derniers résultats de simulation numérique à l'affinement de la texture issu de la DRX, nous voyons que nous avons obtenu une largeur à mi-hauteur de la gaussienne de $FWHM = 34^\circ$ par la DRX, ce qui correspond à $\sigma = 14^\circ$ d'après l'équation 4.56. Notre programme d'ajustement des cycles d'hystérésis des aimants permet ainsi en fixant la valeur de l'angle α de déterminer la distribution σ des particules, ainsi que le champ d'anisotropie $\mu_0 H_k$ et la constante d'anisotropie du second ordre K_1 .

$$FWHM = 2,35 * \sigma \quad (4.56)$$

4.3 Étude des processus d'aimantation

Dans cette section 4.3, nous avons mis en place avec l'aide de O. De La Barrière un programme d'étude des processus d'aimantation de nos aimants à partir du modèle de Preisach et de courbes de renversements (FORC) expérimentales. Ce programme est ensuite appliqué à l'aimant commercial d'hexaferrite de strontium qui nous sert de référence ici.

4.3.1 Modèle de Preisach et courbes de renversement

Le modèle de Preisach peut être utilisé de deux manières différentes : le modèle statique et le modèle dynamique. Dans notre cas, le modèle statique est considéré. Ce modèle nous permet de caractériser les processus d'aimantation au sein de notre matériau. L'utilisation du modèle nécessite des mesures expérimentales au préalable. En effet, il faut balayer au maximum le cycle majeur et pour cela, différentes mesures peuvent être effectuées, comme des cycles mineurs ou des courbes de renversement (appelées en anglais *FORC : First Order Reversal Curves*).

Courbes de renversement (FORC)

Nous étudions ici des aimants permanents. Il est donc difficile, voire contraignant, de bien désaimanter le matériau pour obtenir des cycles mineurs. C'est pourquoi, pour des matériaux magnétiques durs, il est plus judicieux d'effectuer des courbes de renversement. Après avoir tracé le cycle d'hystérésis majeur, en partant de l'aimantation à saturation, le champ appliqué est diminué jusqu'à un champ appelé *champ de renversement*. Chaque courbe a donc pour origine une valeur d'aimantation pour un champ de renversement, pour ensuite retourner à l'aimantation à saturation (figure 4.25). Ces courbes sont totalement confinées dans les cycle d'hystérésis majeur. Elles nous permettent ainsi de balayer au maximum le cycle majeur pour un aimant permanent. Le nombre de courbes de renversement à tracer dépend de la précision souhaitée.

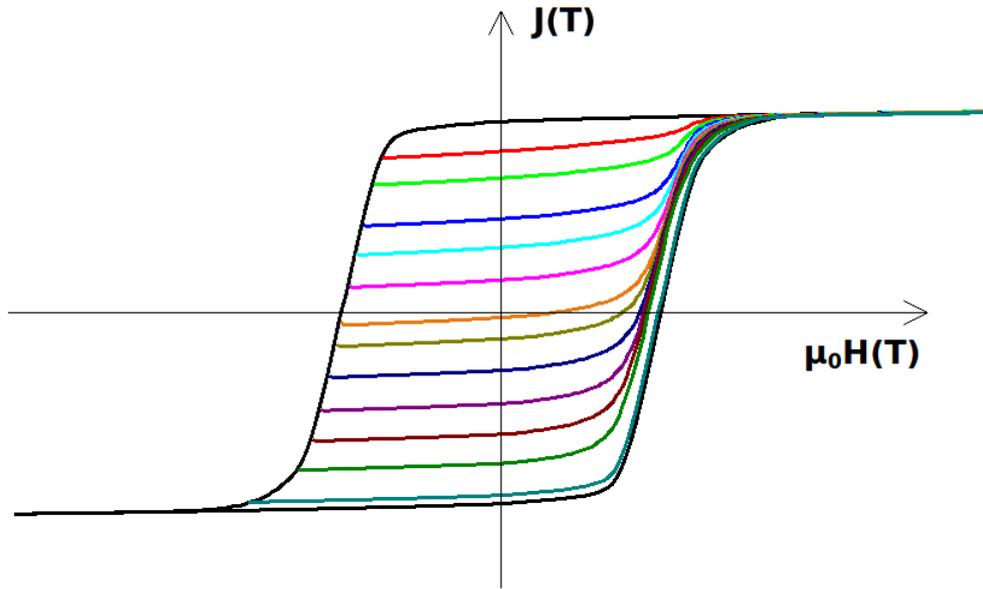


FIGURE 4.25 – Exemple de courbes de renversement.

4.3.2 Modèle de Preisach

Soit un ensemble de particules magnétiques infiniment petites. Chaque particule présente un cycle d'hystérésis $M(H)$ rectangulaire que nous appelons *hystéron élémentaire*. Classiquement, Mayergoys [May86] caractérise l'hystéron $M=f(H)$ par l'aimantation à saturation, ainsi que ses champs de basculement positif (H_α) et négatif (H_β) avec $(H_\alpha) > (H_\beta)$ (Fig. 4.26).

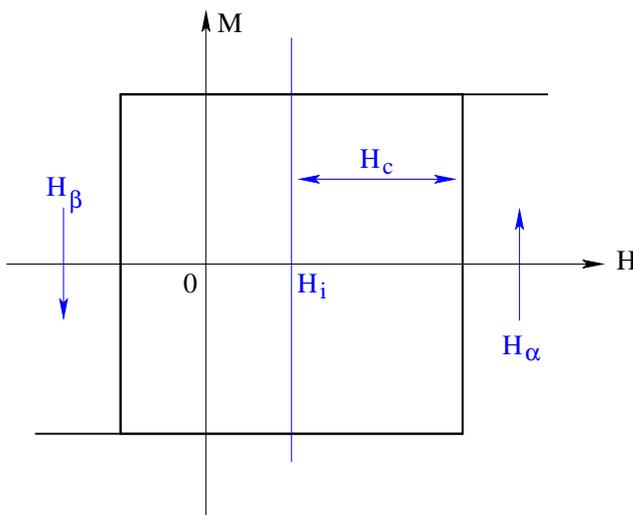
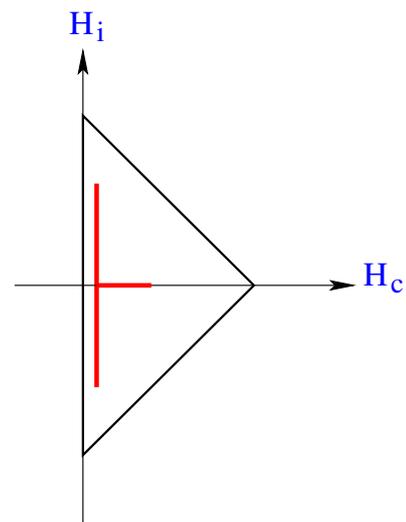


FIGURE 4.26 – Hystéron élémentaire.

FIGURE 4.27 – Figure pour un matériau magnétique dur dans le *plan de Preisach* $H_i(H_c)$.

A partir des hystérons et des courbes de renversement, il est possible de déterminer une fonction d'entrée et une fonction de sortie selon l'équation 4.57 avec comme fonction d'entrée $x(t) = H(t)$ et comme fonction de sortie $y(t) = B(t)$.

La fonction de distribution $\mu(H_\alpha, H_\beta)$ est déterminée à partir des mesures expérimentales, tandis que la fonction $\gamma(H_\alpha, H_\beta, x(t))$ est liée aux caractéristiques d'un hystéron élémentaire.

Cependant, il est aussi possible d'utiliser l'équation 4.58 dans laquelle apparaît la fonction d'Everett $E(H_\alpha, H_\beta)$. Cette dernière est liée à la fonction de distribution par une double intégrale, ce qui permet des calculs plus aisés.

C'est ainsi que la fonction d'Everett est déduite des courbes expérimentales de renversement. Par double dérivation, la fonction de distribution est ensuite obtenue, pour être tracée dans le *plan de Preisach* (H_α, H_β) .

$$y(t) = \int \int_{H_\alpha \geq H_\beta} \mu(H_\alpha, H_\beta) \gamma_{H_\alpha, H_\beta} x(t) dH_\alpha dH_\beta \quad (4.57)$$

$$y(t) = -E(H_{\alpha_0}, H_{\beta_1}) + 2 \sum_{k=1}^n [E(H_{\alpha_k}, H_{\beta_k}) - E(H_{\alpha_k}, H_{\beta_{k+1}})] \quad (4.58)$$

Le choix d'un plan de Preisach en H_i et H_c (Fig. 4.27) est plus approprié pour l'étude des mécanismes d'aimantation, notamment pour les matériaux durs. Ceux-ci sont déterminés selon les équations 4.59 et 4.60.

$$H_c = (H_\alpha - H_\beta)/2 \quad (4.59)$$

$$H_i = (H_\alpha + H_\beta)/2 \quad (4.60)$$

Les champs d'interaction et champs coercitifs déterminés à partir des mesures expérimentales, sont placés dans le plan de Preisach. Lorsque le matériau magnétique est de type dur et anisotrope, il est généralement observé une forme de "T" dans le plan de Preisach.

La branche horizontale du "T" $(0, H_c)$ de la figure 4.27 correspond à un mécanisme de piégeage de paroi (mécanisme appelé *pinning* en anglais). Cette branche seule représenterait des cycles mineurs. La branche verticale $(H_i, 0)$ correspond quant à elle à un mécanisme de nucléation de paroi ([Ber98] p.482). Si ce mécanisme était le seul présent, les cycles d'hystérésis obtenus présenteraient tous le même champ coercitif.

Application à l'aimant commercial de type SrM

Comme expliqué dans la section 4.3.1, la désaimantation thermique est laborieuse et il est généralement préférable d'utiliser les courbes de renversement (Fig. 4.28), comme l'ont proposé à l'origine Bertotti et Lo Bue [LCB⁺99]. Ces courbes permettent ensuite d'étudier une distribution de champs coercitifs et de champs d'interaction.

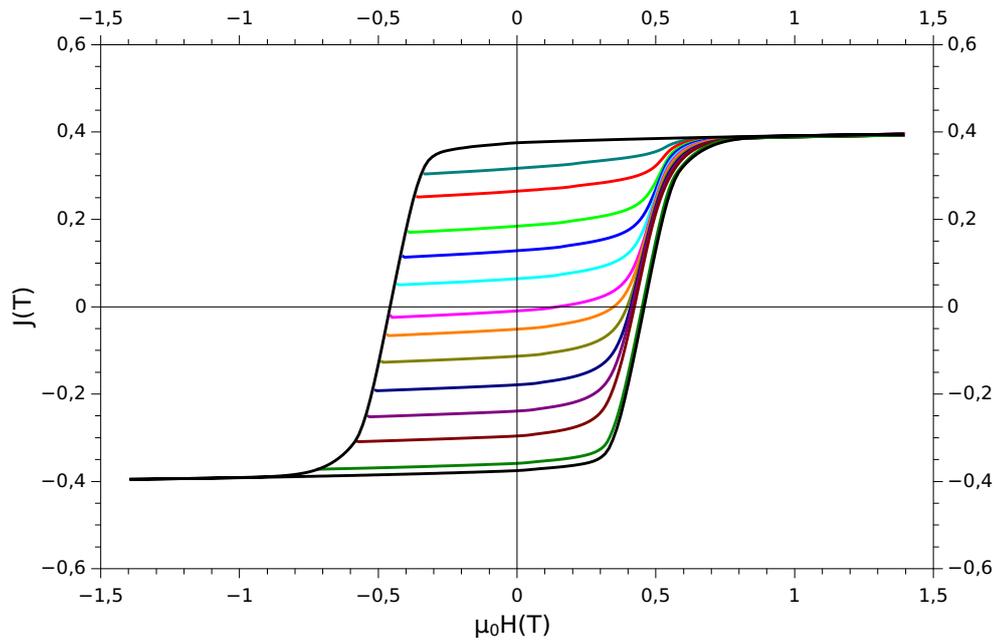
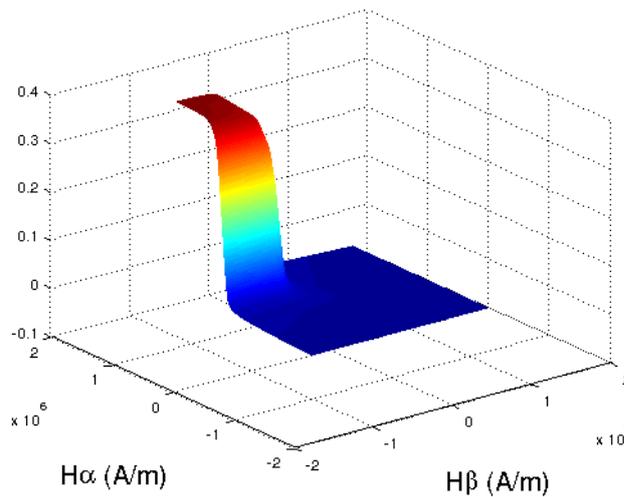
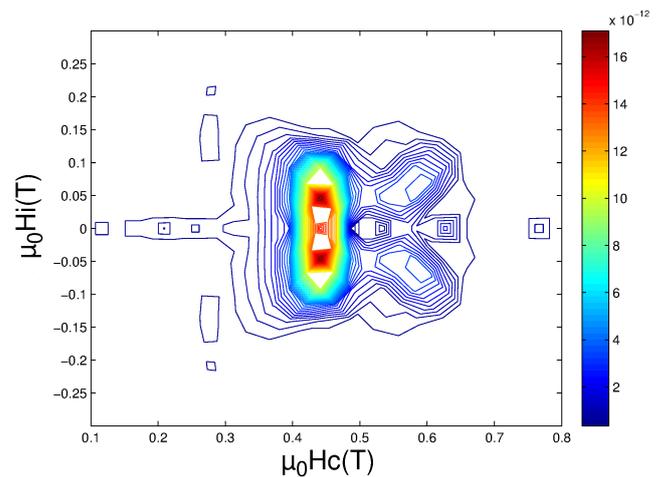


FIGURE 4.28 – Courbes de renversement, hexaferrite de strontium substitué.

En ce qui concerne notre aimant commercial, la fonction d'Everett obtenue à partir des courbes de renversement est présentée sur la figure 4.29. La fonction de distribution est ensuite déduite de la fonction d'Everett par double dérivation de cette dernière. La fonction de distribution obtenue est représentée dans le plan de Preisach en $\mu_0 H_i$ et $\mu_0 H_c$ (Fig. 4.30).

FIGURE 4.29 – Fonction d'Everett $E(H_\alpha, H_\beta)$.FIGURE 4.30 – Répartition des H_c et H_i dans le plan de Preisach.

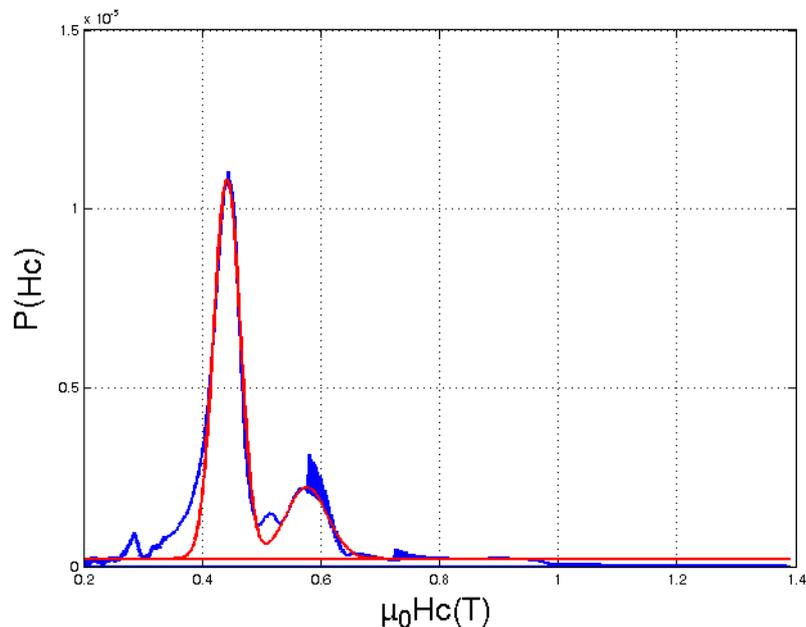


FIGURE 4.31 – Distribution des champs coercitifs : courbe bleue ; ajustement par la somme de deux gaussiennes : courbe rouge.

La distribution obtenue est parfaitement symétrique par rapport à l'axe $\mu_0 H_c$, ce qui montre que le champ maximum appliqué permet de saturer parfaitement le matériau. La distribution de Preisach fait apparaître deux pics principaux pour un champ coercitif de 0,45 T et un champ d'interaction de ± 28 mT. Cette distribution de H_i est étroite, comme nous pouvons nous y attendre pour un matériau bien orienté ou texturé.

Afin d'étudier les mécanismes d'aimantation de l'aimant de manière plus fine, la fonction de distribution est intégrée pour chaque valeur de H_i sur les valeurs de H_c (Fig. 4.31). Nous obtenons ainsi la distribution des champs coercitifs qui, d'après Bertotti [Ber98], peut s'ajuster à l'aide de distributions gaussiennes. La première est centrée sur $\mu_0 H_c = 0,44$ T avec un écart-type de 0,022 T et correspond au mécanisme de nucléation de paroi. La seconde est quant à elle centrée sur $\mu_0 H_c = 0,58$ T, d'écart-type 0,035 T et est attribuée à piégeage de paroi. La valeur de $\mu_0 H_c$ obtenue pour cette seconde gaussienne correspond à la valeur du champ inverse permettant le basculement, à partir duquel les courbes de renversement ayant pour origine un champ inverse $\mu_0 H > 0,58$ T, relie le cycle majeur (Fig. 4.28).

Le rapport entre les surfaces de la deuxième gaussienne et la surface totale représente environ le quart de la distribution, ce qui montre qu'il s'agit essentiellement d'un mécanisme de nucléation de paroi. Les parois disparaissent complètement pour un champ appliqué supérieur à 0,65 T.

Chapitre 5

Caractérisation de l'hexaferrite de baryum nanométrique.

Sommaire

5.1	Caractérisation structurale (DRX)	87
5.2	Mesures magnétiques	88
5.2.1	Mesures magnétiques sur la poudre	88
5.2.2	Mesures magnétiques sur la pastille « orientée »	91
	Pastille 1 - Presse	91
	Pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS	94
5.3	Conclusion	95

Dans ce chapitre, la poudre synthétisée selon le protocole décrit au chapitre 3 est étudiée sous deux formes : directement en poudre après la synthèse, puis sous forme de pastilles (presse, SPS). Une caractérisation structurale des échantillons sous forme de poudre est d'abord effectuée (DRX). La caractérisation magnétique est ensuite effectuée à température ambiante. Finalement, l'outil d'étude de la texture du matériau mis en place au chapitre 4 est utilisé sur la pastille issue de la presse afin d'évaluer l'efficacité de la texturation.

5.1 Caractérisation structurale (DRX)

Sachant qu'à chaque synthèse nous n'obtenons environ que 1,5g, j'ai d'abord effectué différentes synthèses selon le protocole décrit au chapitre 3 afin d'obtenir assez de matière pour la nanostructuration. Tous les échantillons sont passés au diffractomètre à rayons X (DRX) afin de vérifier que la phase attendue a bien été synthétisée, et aussi afin de s'assurer qu'il n'y a pas de phases parasites.

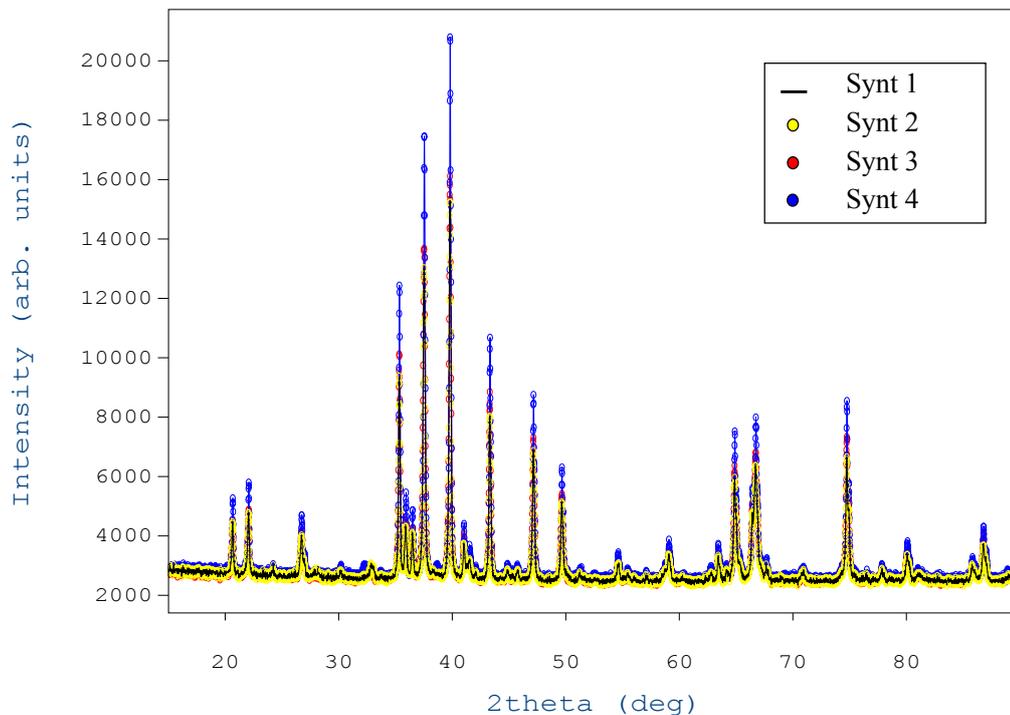


FIGURE 5.1 – DRX sur les différentes synthèses d'hexaferrite de baryum.

Sur la figure 5.1, nous voyons que pour les différentes synthèses (la calcination ayant été faite à 950 °C) les échantillons sont monophasiques pour toutes les synthèses faites après optimisation du protocole expérimental. Nous obtenons les paramètres de maille et la taille des cristallites à partir du raffinement de ces diffractogrammes. Ainsi, les paramètres de maille sont $a = 5,8935 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et $c = 23,212 \pm 0,001 \text{ \AA}$, et la taille des cristallites est autour de 130 nm. La première synthèse effectuée (Synt 1) présente une phase secondaire de carbonate de baryum (BaCO_3) à hauteur d'environ 10% de l'échantillon (Fig 5.2) et les grains étaient plus gros avec des paramètres de maille de $a = 5,8986 \text{ \AA}$ et $c = 23,2306 \text{ \AA}$, et une taille de cristallites de 141 nm.

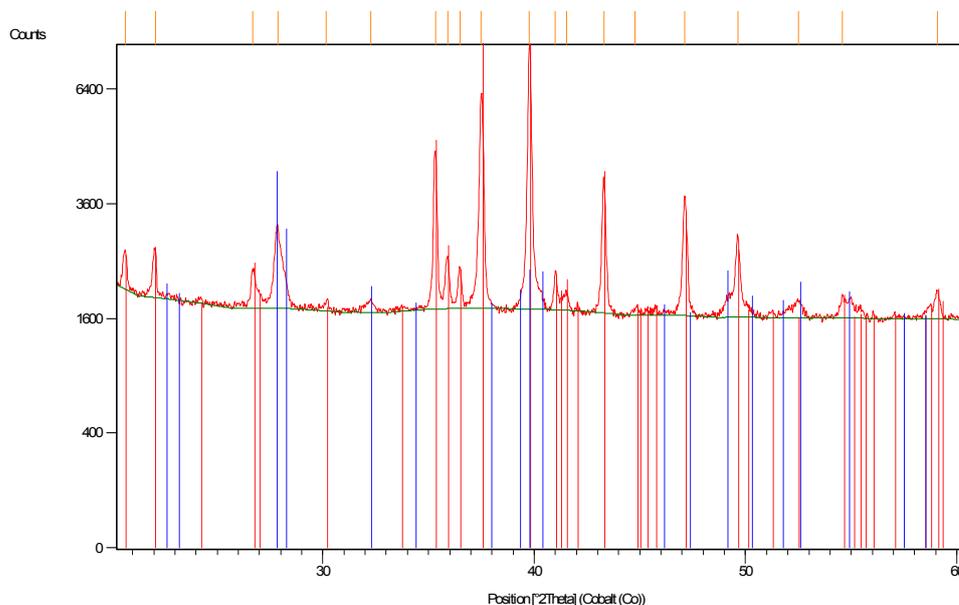


FIGURE 5.2 – Agrandissement du diffractogramme DRX de la première synthèse. Analyse faite avec *PANalytical X’Pert HighScore*. Les barres bleues correspondent aux pics de la phase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et les rouges correspondent à BaCO_3 .

Dans le protocole expérimental de mes synthèses du chapitre 3, il est précisé que les échantillons ont été calcinés à $950\text{ }^\circ\text{C}$. J’ai voulu m’assurer que cette température était optimale, c’est pourquoi les poudres d’une même synthèse ont été calcinées à $950\text{ }^\circ\text{C}$ et à $1050\text{ }^\circ\text{C}$. L’affinement Rietveld des diffractogrammes nous montre que les échantillons sont monophasiques et nous voyons qu’entre $950\text{ }^\circ\text{C}$ et $1050\text{ }^\circ\text{C}$ les grains ont grossi. En effet, la taille des cristallites est passée de 127 nm à 201 nm . Sachant que le champ coercitif dépend de la taille de ces cristallites, que plus cette taille est petite et plus le champ coercitif sera élevé, la calcination à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ne nous semble pas judicieuse. Il est donc important à cette étape de passer à la caractérisation magnétique des échantillons afin de déterminer les conditions optimales de synthèse.

5.2 Mesures magnétiques

Cette section résume les mesures magnétiques qui ont été effectuées sur les échantillons sous forme de poudre au départ, puis sur les pastilles frittées. L’outil de caractérisation de la texture est utilisé sur la pastille 1.

5.2.1 Mesures magnétiques sur la poudre

Nous disposons au laboratoire SATIE d’un magnétomètre à échantillon vibrant (appelé VSM) qui a été mon outil de caractérisation magnétique principal. Sachant qu’il ne nous est pas possible d’appliquer un champ supérieur à environ 2 T avec notre VSM, malgré la plus grande précision des mesures (avec une précision d’environ $0,1\text{ nA m}^2$), nous avons du aussi utiliser un PPMS afin d’atteindre 9 T (dont la précision est alors d’environ 1 nA m^2).

Cet instrument nommé "Physical Properties Measurement System" est composé d'un cryostat modulable que nous avons configuré pour nos mesures comme un VSM et dont la température peut descendre jusqu'à 2 K. Dans ce cas, notre échantillon est refroidi à l'hélium et il n'est pas possible de le chauffer au dessus de 400 K, contrairement au VSM, magnétomètre avec lequel il est possible de chauffer jusqu'à 950 K.

La poudre de ferrite de baryum nanométrique synthétisée a été étudiée au départ au VSM à température ambiante. Comme le montre la figure 5.3, le champ maximal fourni par le VSM n'est pas suffisant pour saturer le matériau. C'est pourquoi la poudre a ensuite été étudiée au PPMS à deux températures différentes : 20 K et 300 K.

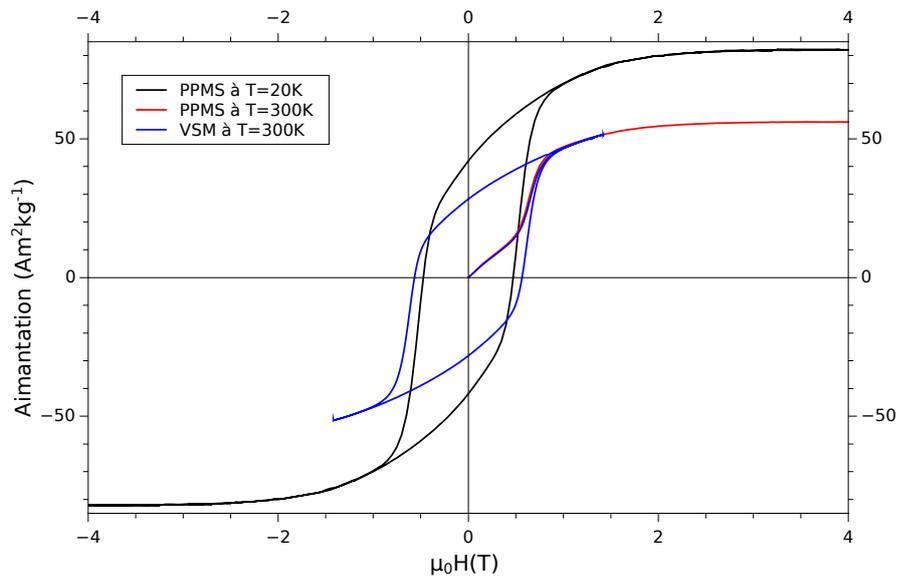


FIGURE 5.3 – Cycles d'hystérésis de la poudre de ferrite de Ba au PPMS et au VSM, à $T=20$ K et $T=300$ K .

A température ambiante, le ferrite de baryum que nous avons obtenu possède une aimantation à saturation d'environ $56 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, ainsi qu'un champ coercitif de $0,56 \text{ T}$. Nous avons obtenu un moment de $61 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$ à 1 T aux synthèses qui ont suivi, ce qui laisse présager un moment à saturation bien supérieur. A basse température ($T=20 \text{ K}$), l'aimantation à saturation augmente jusqu'à $82 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, tandis que le champ coercitif diminue jusqu'à $0,47 \text{ T}$. Ce phénomène est généralement observé pour les hexaferrites et celui-ci a bien été observé pour l'hexaferrite de strontium substitué étudié au chapitre 4. En effet, lorsque la température augmente, l'aimantation à saturation diminue et le champ coercitif augmente jusqu'à une température limite à partir de laquelle celui-ci diminue (Fig. 2.13).

Le fait que l'aimantation à saturation diminue lorsque l'on augmente la température s'explique par le fait que sous l'effet de l'agitation thermique, les moments magnétiques prennent des directions plus aléatoires, bien qu'il reste une direction favorable pour l'orientation des moments magnétiques tant que l'on n'atteint pas la température de Curie.

Toutes les synthèses suivantes effectuées donnent des résultats structuraux et magnétiques quasi-identiques. La seule différence observée concerne la taille de grain, et donc le champ coercitif (Fig. 5.4). Cette différence est significative d'un point de vue métrologique mais pas du point de vue de la reproductibilité.

Nous voyons sur la figure 5.4 que les propriétés magnétiques de la première synthèse sont très différentes de celles des synthèses suivantes pour lesquelles j'ai beaucoup augmenté l'aimantation. J'ai légèrement modifié le protocole expérimental initial avec un meilleur contrôle du pH lors de la synthèse de l'hexaferrite, et en adaptant un meilleur système de filtration pour l'étape du rinçage du précipité de l'hydroxyde de fer. J'ai effectivement choisi d'utiliser un système de filtration sous vide permettant une filtration beaucoup plus rapide et permettant ainsi un meilleur rinçage du précipité avec une élimination totale des traces d'ammoniac liées à l'étape précédente du protocole.

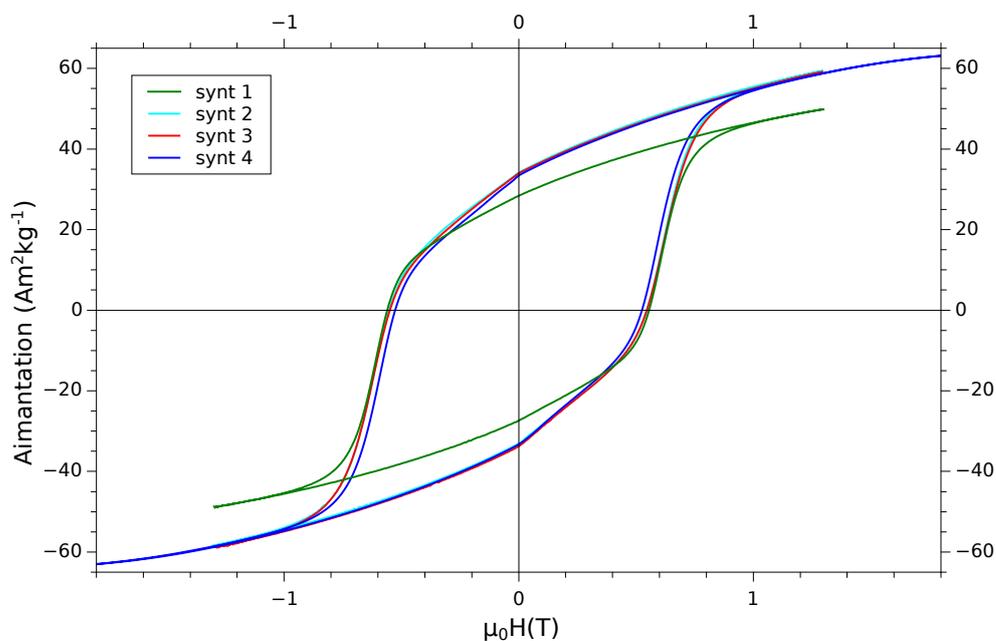


FIGURE 5.4 – Cycles d'hystérésis pour différentes synthèses d'hexaferrite de baryum à $T=300\text{K}$.

Nous avons montré lors de la caractérisation structurale de la poudre que lorsque la calcination de l'hexaferrite de baryum était faite à $1050\text{ }^\circ\text{C}$, les grains obtenus étaient plus gros que ceux obtenus après une calcination à $950\text{ }^\circ\text{C}$. En effet, la taille de grain influe sur la valeur du champ coercitif. La figure 5.5 montre que l'aimantation ne varie pas avec la température de calcination, mais que le champ coercitif est effectivement plus faible lorsque les grains de la poudre sont plus gros pour une calcination à $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

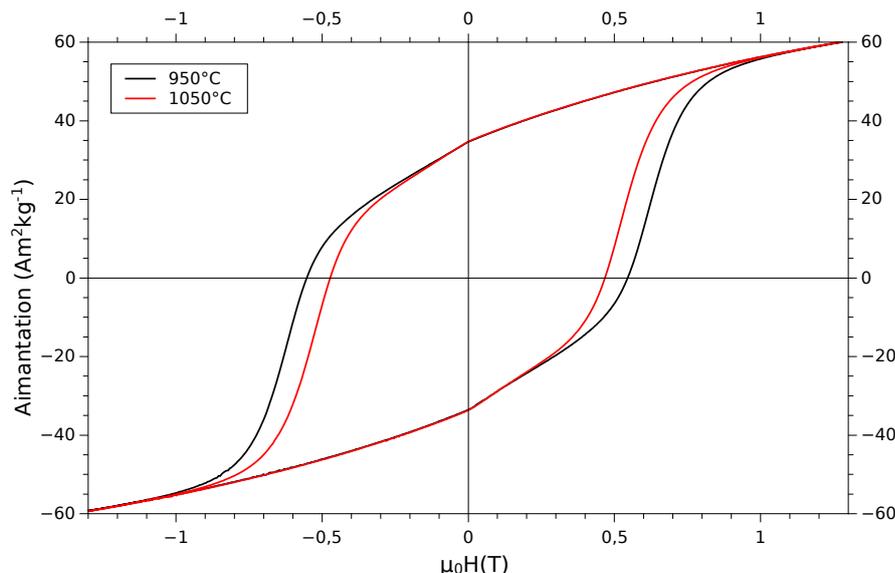


FIGURE 5.5 – Comparaison entre les poudres calcinées à 950 °C et à 1050 °C.

5.2.2 Mesures magnétiques sur la pastille « orientée »

Comme il a été décrit au chapitre 3, nous avons pressé sous champ deux pastilles en utilisant pour chacune deux techniques différentes. La première technique consiste en l'utilisation d'une presse et d'un aimant annulaire de NdFeB suivi d'un frittage classique. La seconde technique consiste en l'utilisation d'un aimant de Halbach que nous avons mis en place, ainsi que de frittage flash sous SPS.

Pastille 1 - Presse

Après avoir placé la poudre de ferrite de baryum dans la presse sous l'induction magnétique de 0,15 T de l'aimant NdFeB (voir chapitre 3), la pastille obtenue mesure environ 8 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. L'axe supposé de facile aimantation (AF) a été déterminé par la géométrie de l'aimant utilisé pour orienter les particules. Puis, cet axe a été marqué avant que la pastille soit brisée, pour être analysée au VSM à température ambiante.

Il s'agit d'un test préalable de manière à savoir si notre aimant, placé dans ces conditions sur une cellule prévue pour la presse, peut orienter les particules. Pour nos mesures, vue l'orientation attendue de nos particules dans la pastille, le porte échantillon utilisé est tel que celui présenté sur la figure 5.6. Par simple rotation selon l'axe du porte échantillon, nous avons tracé le cycle avec le champ appliqué selon l'AF, ainsi que le cycle avec le champ appliqué selon l'axe de difficile aimantation (AD).

Sur la figure 5.7, les cycles sont tracés avec le champ appliqué selon les deux axes perpendiculaires l'un à l'autre, supposés être l'AF et l'AD et nous les comparons au cycle de la poudre. D'après le modèle de Stoner et Wohlfarth, nous nous attendons à obtenir une droite entre les valeurs positives et négatives du champ d'anisotropie (Fig. 5.8) lorsque la mesure est faite avec le champ appliqué dans la direction de l'AD.

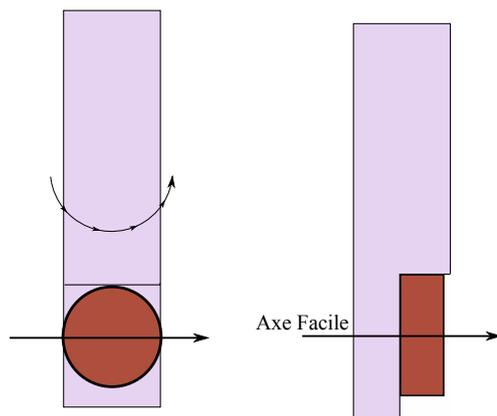


FIGURE 5.6 – Direction du champ appliqué - direction de l'AF de la pastille sur le porte échantillon.

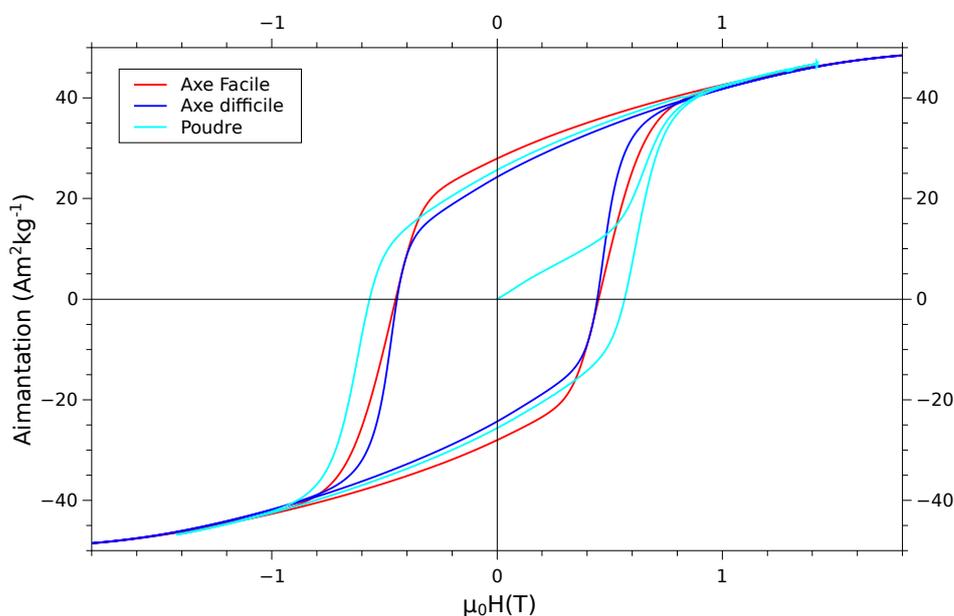


FIGURE 5.7 – Cycles d'hystérésis selon l'AF et l'AD, comparés au cycle de la poudre.

Ici, nous pouvons remarquer que l'effet de l'aimant sur les particules magnétiques est très faible, bien que non négligeable. En effet, sous forme de poudre et dans un espace confiné, le mouvement des particules pour s'aligner avec le champ lors du passage est très limité. Comme nous l'attendions, nous remarquons aussi que l'aimantation rémanente est augmentée par l'orientation des particules.

La diminution du champ coercitif provient du frittage de la pastille après avoir été pressée qui induit une augmentation de la taille de grains. Par ailleurs, il est à noter que même si les effets démagnétisants sont faibles dans les matériaux magnétiques durs, ceux-ci sont plutôt antagonistes pour notre configuration de l'axe facile (Fig. 5.6) et donc les prendre en compte reviendrait à augmenter l'écart entre les cycles selon l'AF et l'AD.

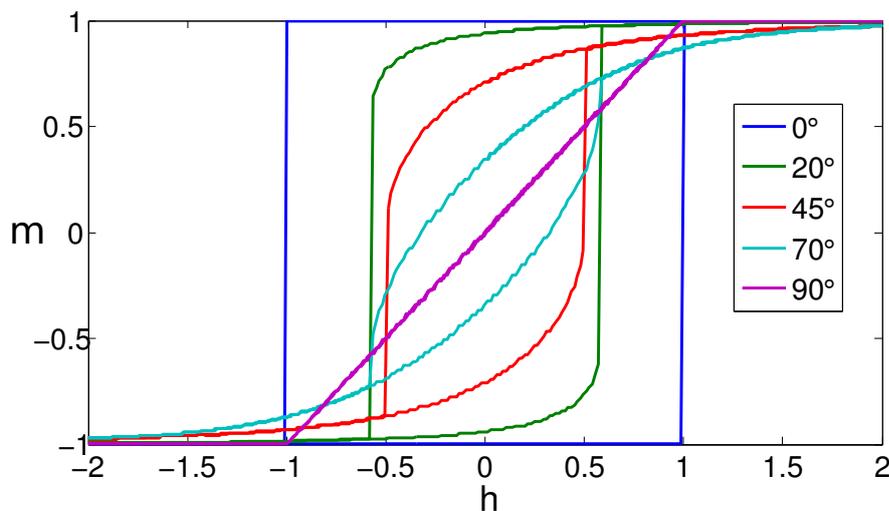


FIGURE 5.8 – Simulation de cycles d’hystérésis d’après Stoner et Wohlfarth en fonction de l’angle entre l’AF et le champ appliqué (voir chapitre 4).

Afin d’approfondir l’étude de l’effet de ce procédé sur l’orientation des particules magnétiques de notre ferrite de baryum, nous avons utilisé notre outil de caractérisation de la texture basé sur le modèle de Stoner et Wohlfarth comme il a été fait précédemment pour l’aimant commercial (Fig 5.9).

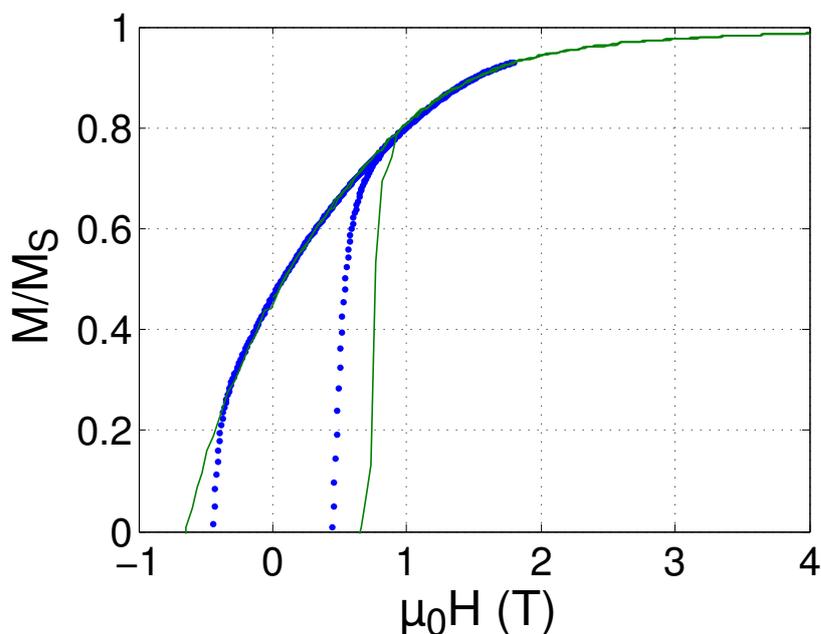


FIGURE 5.9 – Courbe bleue : Cycle d’hystérésis expérimental à température ambiante, le champ H est dans la direction de AD ; courbe verte : simulation d’un ensemble de 30 particules réparties selon une gaussienne d’écart-type $\sigma=16^\circ$, avec $H_{k1}=1,5$ T.

Le VSM utilisé pour nos mesures ne permettant pas d'atteindre un champ magnétique suffisant pour saturer le matériau, nous utilisons notre programme pour ajuster le cycle selon l'AD. Le programme ajuste bien une partie de la courbe de désaimantation et l'écart observé pour le champ de basculement est lié aux interactions entre particules dont nous ne tenons pas compte dans ce programme, certains paramètres étant difficiles à déterminer (Chap. 4, section 4.2).

A l'origine, c'est-à-dire avant pressage de la poudre, les particules sont orientées aléatoirement. Les paramètres d'ajustement obtenus sont : le champ d'anisotropie $H_{k1}=1,5$ T (en négligeant K_2) avec une distribution des particules selon une gaussienne d'écart-type $\sigma=16^\circ$.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus lors de la mise en place du programme sur l'hexaferrite de strontium commercial bien orienté (Chap. 4, section 4.2), tout d'abord les particules sont moins bien orientées puisque l'écart-type est supérieur ($\sigma=13^\circ$ pour $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Ensuite, le champ d'anisotropie est très inférieur avec $H_{k1}=1,5$ T au lieu de $H_{k1}=2$ T pour $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Le champ à appliquer pour aligner les particules est donc inférieur, ce qui est logique puisque les particules n'étant pas bien orientées selon l'AF, il sera plus facile de les orienter dans la direction de l'AD. Mon programme d'ajustement des cycles d'hystérésis montre donc bien que les particules n'ont pas pu s'aligner totalement et correctement selon la direction du champ appliqué.

Pastille 2 - Aimant Halbach et frittage SPS

Dans cette partie, l'induction magnétique appliquée est d'environ 0,63 T et l'axe attendu de facile aimantation de la pastille frittée est radial comme précisé sur la figure 5.10. La pastille est fixée sous un porte échantillon plat permettant une rotation de la pastille (Fig 5.10) afin de mesurer l'aimantation selon l'axe facile et l'axe difficile de la pastille.

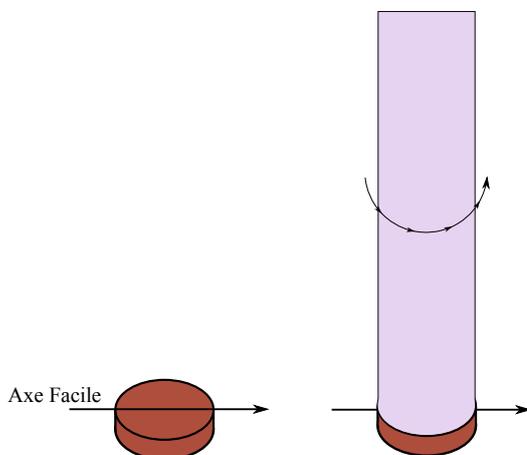


FIGURE 5.10 – Direction de l'axe facile de la pastille seule - direction du champ appliqué.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.11. Bien que l'aimant Halbach produise un champ environ 5 fois plus intense que l'aimant annulaire utilisé dans la presse, nous ne voyons ici aucun effet sur l'orientation de la poudre contrairement à ce qui pourrait être attendu.

Lorsque nous comparons les deux techniques de pressage sous champ, nous remarquons que dans les deux cas l'aimant est retiré après le pressage puis la pastille est frittée. Les pastilles ont un même diamètre de 8 mm. Si nous calculons la pression appliquée dans chacun des cas d'après l'équation $P = \frac{Force}{Surface} = \frac{F}{\pi r^2}$, sachant que nous avons appliqué une force de $F=4 \cdot 10^4$ N lors de l'utilisation d'un presse simple, nous avons donc appliqué une pression de 8 GPa pour la pastille 1 tandis que nous n'avons appliqué que 75 MPa avec le SPS puisque nous sommes beaucoup plus limités en pression par la machine et l'utilisation d'un moule en graphite.

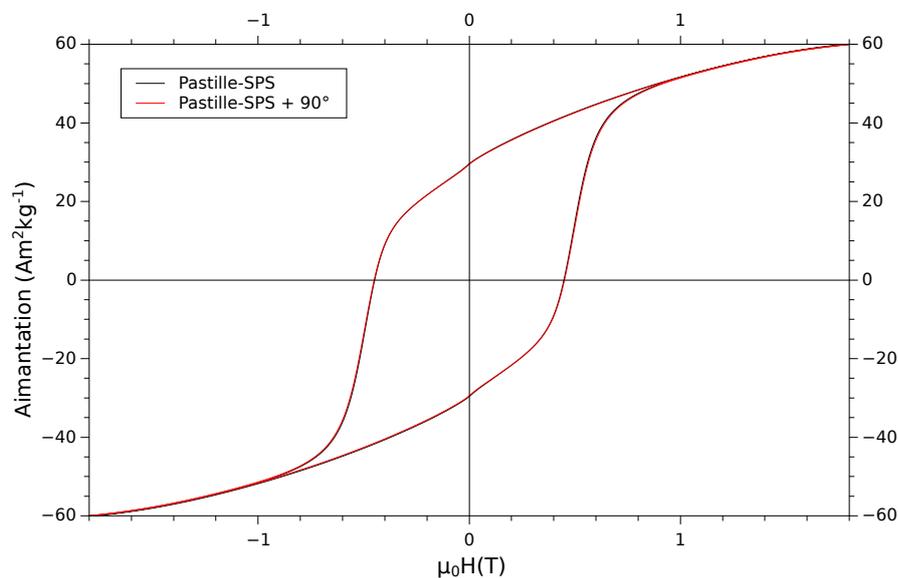


FIGURE 5.11 – Cycles d'hystérésis avec le champ appliqué selon la direction de "facile aimantation" et après rotation de 90 degrés dans le plan.

5.3 Conclusion

La poudre synthétisée par le protocole du chapitre 3 présente de bonnes propriétés magnétiques. L'amélioration du protocole a permis d'augmenter les propriétés magnétiques de ce matériaux. La comparaison avec l'aimant commercial étudié au chapitre 4 montre que cette poudre peut être utilisée de manière à créer de nouveaux aimants, sans devoir être dopés.

L'orientation des particules sous champ de manière à créer de la texture et à obtenir un matériau anisotrope est difficile du fait de la taille nanométrique des particules. L'effet indésirable de la voie des nanopoudres est l'intensité des forces magnétiques à cette échelle qui gêne l'orientation des particules sous champ. Nos deux techniques d'orientation de la poudre n'ont pas été assez concluantes et restent donc à améliorer.

Chapitre 6

Caractérisation des alliages MnAl

Sommaire

6.1	Caractérisation structurale	99
6.1.1	Étude préliminaire	99
6.1.2	Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de rayons X	100
	Phase ε	100
	Phase τ	102
6.1.3	Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de neutrons	104
	Principe de la diffraction de neutrons (DN)	104
	Résultats de la diffraction de neutrons (DN)	108
6.2	Caractérisation magnétique	115
6.2.1	Mesures en fonction de la température : $\varepsilon \rightarrow \tau$	115
6.2.2	Cycles d'hystérésis $M(H)$	117
	Cycles d'hystérésis $M(H)$ - VSM	117
	Cycles d'hystérésis $M(H)$ - PPMS	118
6.3	Détermination de la structure magnétique	122
6.3.1	Tracés de Weiss et détermination du moment magnétique porté par les Mn à partir des mesures magnétiques	123
	Moment magnétique moyen par Mn à partir de l'état ferromagnétique.	123
	Tracés de Weiss	130
6.3.2	Moment magnétique des manganèses des sites 1a et 1d (diffraction de neutrons)	135
6.4	Conclusion	137

Trois échantillons d'alliages Mn-Al-C ont été synthétisés par trempe rapide sur roue, d'après le protocole présenté au chapitre 3. Chaque synthèse correspond à une méthode d'incorporation du carbone. Les échantillons sont étudiés et comparés les uns aux autres sous forme de ruban ou de poudre, dans leurs deux phases : la phase non magnétique ε issue directement de la trempe, et sous la phase ferromagnétique τ obtenue après le recuit de la phase ε .

Une caractérisation structurale des trois échantillons est d'abord effectuée par diffraction de rayons X (DRX) et par diffraction de neutrons (DN).

Ensuite, la caractérisation magnétique est effectuée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et d'un PPMS permettant d'appliquer des champs magnétiques beaucoup plus élevés.

Finalement, la structure magnétique de la phase ferromagnétique τ est déterminée par comparaison à la phase antiferromagnétique ε à partir des mesures magnétiques. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux déduits de la diffraction de neutrons.

6.1 Caractérisation structurale

6.1.1 Étude préliminaire

Des rubans des alliages $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$, $\text{Mn}_{49}\text{Al}_{49}\text{C}_2$, $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ issus de trempes rapides ont été analysés au préalable par Pasko *et al* [PML⁺13] afin de déterminer la composition optimale en manganèse et en aluminium. Selon la composition de l'alliage, les proportions des différentes phases obtenues sont répertoriées dans l'article.

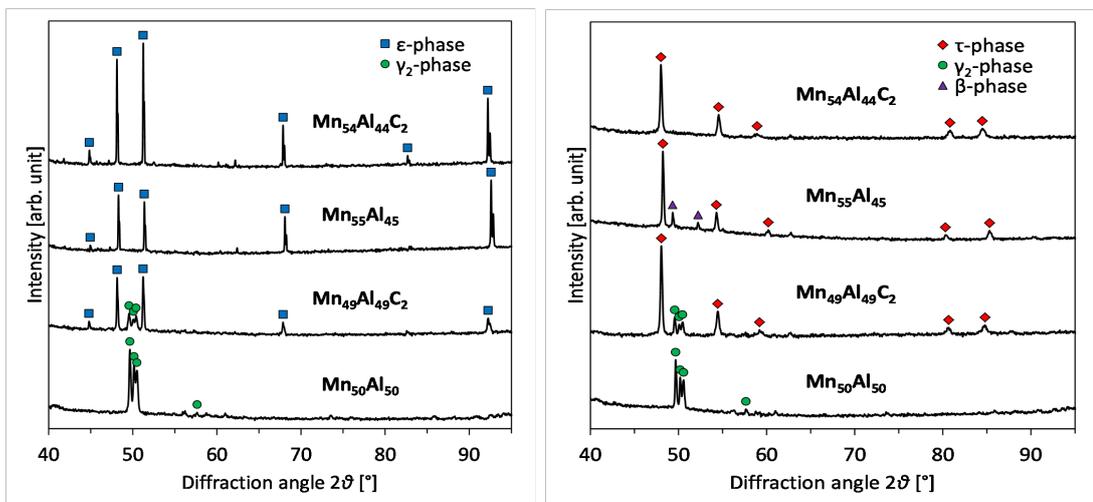


FIGURE 6.1 – Diffractogrammes DRX sur rubans issus de la trempe rapide à gauche, et sur rubans après recuits à droite [PML⁺13].

D'après les diffractogrammes de la figure 6.1, en observant les diffractogrammes des rubans juste après la trempe rapide, nous remarquons d'abord que l'alliage $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ ne possède pas la phase ε qui nous permet d'obtenir la phase ferromagnétique τ . Nous pouvons donc éliminer cet alliage des candidats. Ensuite, concernant l'alliage de formule $\text{Mn}_{49}\text{Al}_{49}\text{C}_2$, la phase ε est bien présente mais nous observons également la présence de la phase γ_2 phase paramagnétique parasite ici, nous éliminons donc cet alliage. Concernant les formules $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$, ces deux dernières sont bien monophasiques de la phase ε avant recuit. Ces premiers résultats confirment que l'excès de Mn assure la formation de la phase ε .

Suite à cette analyse, nous observons les diffractogrammes après recuit. Les alliages $\text{Mn}_{50}\text{Al}_{50}$ et $\text{Mn}_{49}\text{Al}_{49}\text{C}_2$ sont toujours éliminés des candidats pour les raisons précisées juste avant. Concernant les deux derniers alliages, après recuit du $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{45}$, il apparaît la phase β tandis que pour $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ nous n'obtenons que la phase τ . En effet, comme il a été précisé au chapitre 3, l'ajout de carbone permet de stabiliser la phase τ et donc cet ajout assure la transformation de la phase ε à la phase τ sans la création des phases β et γ_2 . C'est ainsi que nous avons fixé notre choix sur l'alliage de composition $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ pour les futures synthèses.

6.1.2 Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de rayons X

Par la suite, je nomme les synthèses de la manière suivante (voir le chapitre 3 pour plus de détails) :

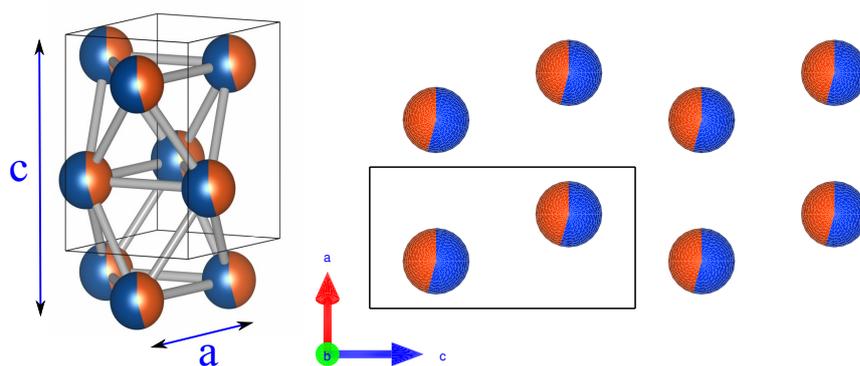
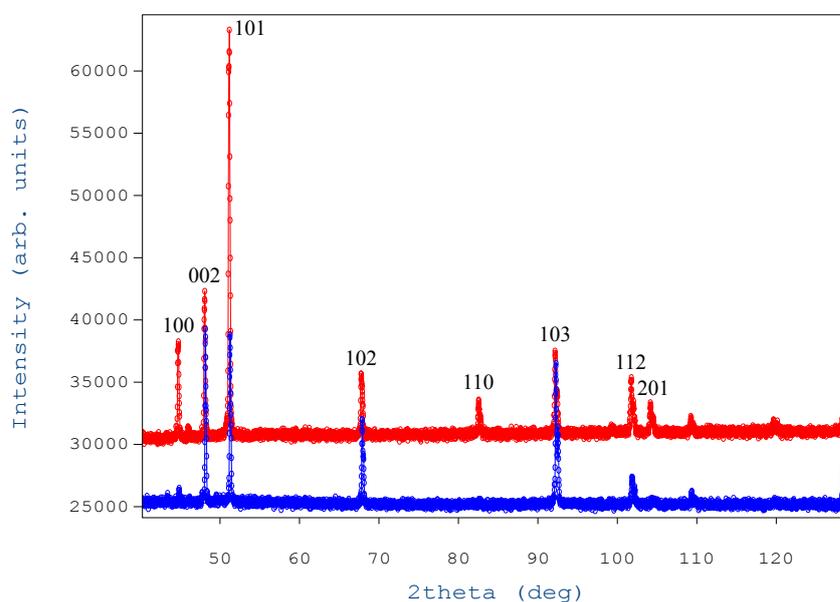
Synt 1 = fusion du Mn et du Al (fusion 1), puis ajout de carbone en petits morceaux (fusion 2)

Synt 2 = ajout de carbone en poudre dans des tubes d'aluminium, puis fusion en une seule étape des tubes remplis et du Mn

Synt 3 = utilisation d'un carbure de Mn pour la fusion en une seule étape du carbure de Mn, du Mn supplémentaire et du Al.

Phase ε

Tous les échantillons synthétisés lors de ma thèse ont été analysés par diffraction de rayons X (DRX). Comme il a été prédit au chapitre 3, sur la figure 6.3 nous voyons que les rubans sont texturés. En effet, l'un des diffractogramme a été fait sur la face du ruban ayant été en contact avec la roue, et l'autre diffractogramme a été fait sur la face qui était du côté opposé. L'analyse des diffractogrammes montre que les échantillons sont bien monophasiques dans la phase ε à ce stade. La maille de la phase ε est présentée sur la figure 6.2. Il s'agit de la solution solide, sachant que les atomes occupent les différents sites avec la proportion de leur concentration dans l'alliage. Le fait que des pics aient une intensité plus élevée sur l'un ou l'autre des diffractogrammes, ainsi que la disparition de certains pics montre bien que cette méthode de synthèse induit une texture dans les rubans. Les paramètres de maille obtenus sont cependant les mêmes peu importe la face du ruban.

FIGURE 6.2 – Maille hexagonale de la phase ε .FIGURE 6.3 – Diffractogrammes DRX sur synt 3 (phase ε) avec en rouge côté roue et en bleu côté air.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus sur les échantillons de la phase ε (nous rappelons que cette phase est hexagonale) avant recuit nous donne les paramètres de maille présentés dans le tableau 6.1.

Pour toutes les synthèses, et particulièrement pour les synthèses Synt 1 et Synt 2, la quantité exacte de carbone présente a été déterminée par dosage du carbone fait par *Bureau Véritas*. Il faut également tenir compte du fait que la fusion est faite sur un temps relativement court ne permettant pas à priori la diffusion totale du carbone dans la maille. Ceci correspond aux résultats présentés dans ce tableau 6.1.

Les paramètres de maille attendus pour la phase ε lorsque qu'elle est dépourvue de carbone sont $a = 2,697 \text{ \AA}$, $c = 4,356 \text{ \AA}$ et $c/a = 1,615$. L'ajout de carbone induit donc une légère augmentation du paramètre a , mais la différence est beaucoup plus important selon le paramètre c et cet ajout augmente le volume de la maille.

Synt.	% _{at} de C	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	taille cristallites (nm)
Synt 1	1,88	2,7026	4,3754	1,6189	414
Synt 2	0,98	2,7083	4,3813	1,6177	502
Synt 3	1,88	2,7091	4,3865	1,6192	413

TABLE 6.1 – Paramètres de maille des synthèses 1 à 3 à partir de diffractogrammes DRX sur la phase ε .

D'après le rapport c/a , nous voyons qu'avec l'ajout de carbone, la maille se déforme et s'allonge selon l'axe c grâce à la présence du carbone.

Ainsi, la maille la plus volumineuse et aussi la plus déformée selon l'axe c , est celle de la synthèse 3, ce qui s'explique par le fait qu'il y a plus de carbone dans la maille ε pour cet échantillon que pour la Synt1 pour un même dosage de carbone, les morceaux de carbone n'ayant pas totalement pu diffuser dans la maille (présence de précipités de carbone pour Synt1). La contenance en carbone n'étant au final pas exactement de 2% atomique, la composition exacte de nos échantillons doit s'écrire $(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{100-x}\text{C}_x$ et la correspondance des compositions en fonction du taux de carbone est présentée dans le tableau 6.2.

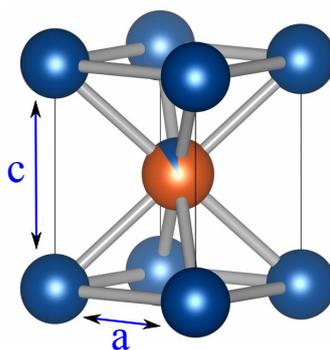
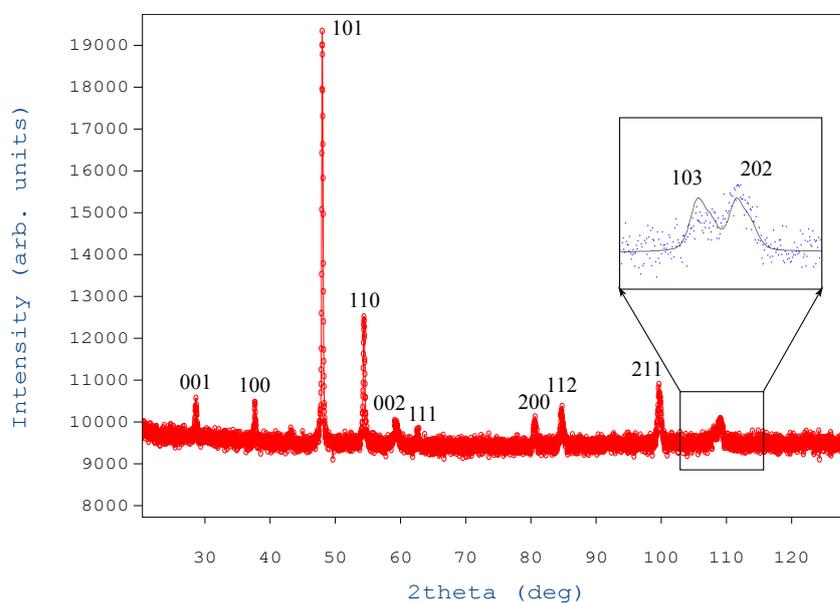
$(\text{Mn}_{0,55}\text{Al}_{0,45})_{100-x}\text{C}_x$	% _{at} C	% _{at} Mn	% _{at} Al
x=0,98	0,98	54,461	44,559
x=1	1	54,45	44,55
x=1,5	1,5	54,175	44,325
x=1,88	1,88	53,966	44,154
x=2	2	53,9	44,1

TABLE 6.2 – Correspondance des compositions.

Phase τ

La phase ε étant la phase antiferromagnétique, nous nous intéressons à présent à la phase ferromagnétique τ , maille ordonnée dont les sites 1a sont occupée à 100% par Mn et les sites 1d sont occupés par Al et par l'excès de Mn. Pour cette étude cristallographique, j'ai effectué des recuits de rubans de la phase ε dans un four à résistance tubulaire (de type ADAMEL®) sous gaz argon dans une "boîte" en cuivre, comme cela est précisé au chapitre 3, afin de m'assurer que les rubans métalliques ne s'oxydent pas et que la transformation de la phase ε à la phase τ se fasse totalement, sans la formation des phases parasites (β et γ_2).

Nous avons analysé nos rubans recuits par diffraction de rayons X. Pour toutes les synthèses, nous n'obtenons que la phase τ attendue. Les paramètres de maille ainsi que la taille des cristallites sont déterminés par affinement Rietveld et les résultats sont présentés dans le tableau 6.3.

FIGURE 6.4 – Maille tétragonale de la phase τ .FIGURE 6.5 – Diffractogramme DRX sur la phase τ de synt 2.

Pour les synthèses Synt 2 et 3 le carbone est mieux réparti dans la maille que pour la synthèse 1 (morceaux de carbone) et nous voyons que la déformation de la maille semble se faire de la même manière pour ces deux échantillons, les rapports c/a de ces échantillons étant très proches et le volume de la maille de l'échantillon étant plus élevé pour Synt 3.

L'échantillon de Synt 1 est cependant plus déformé selon l'axe c . Nous remarquons aussi que la taille des cristallites est très inférieure pour ce dernier échantillon. Sans l'ajout de carbone, les paramètres de maille attendus en théorie sont autour de $a = 2,77 \text{ \AA}$, $c = 3,54 \text{ \AA}$ et $c/a = 1,278$. L'ajout de carbone à l'alliage montre que la déformation se fait donc exclusivement dans la direction de l'axe c puisque seul ce paramètre augmente significativement. Ce résultat correspond bien à ceux obtenus dans la littérature ([ELRL97], [WSY⁺14]).

Synt.	% _{at} de C	a (Å)	c (Å)	c/a	taille cristallites (nm)
Synt 1	1,88	2,7669	3,6228	1,3093	226
Synt 2	0,98	2,7662	3,6159	1,3072	139
Synt 3	1,88	2,7678	3,6192	1,3076	114

TABLE 6.3 – Paramètres de maille des synthèses 1 à 3 à partir de diffractogrammes DRX sur la phase τ .

6.1.3 Étude structurale des échantillons synthétisés-Diffraction de neutrons

Les mesures faites par diffraction de neutrons ont un double intérêt : elles permettent de déterminer les paramètres de maille en fonction de la température, et elles permettent aussi de déterminer les moments magnétiques portés par certains atomes en particulier comme le manganèse dans notre cas. Ces mesures pourraient en théorie nous permettre de déterminer la position du carbone dans la maille. Plusieurs études ont déjà été faites à ce sujet, soit par DRX par Han *et al* en 1993 [HLC93] par exemple, soit par DN par Wei *et al* en 2014 [WSY⁺14]. Des propositions de position du carbone ont été faites, mais avec moins de 2% atomique de carbone dans la composition, il faudrait prendre en compte un trop grand nombre d'atomes pour l'affinement des diffractogrammes. L'effet de la présence de carbone sur les diffractogrammes est négligeable. Nous nous sommes alors limités à la détermination des paramètres de maille afin de comparer ces résultats aux mesures faites par DRX. Puis la DN nous a permis de déterminer les moments magnétiques portés par les atomes de Mn dans la section 6.3.2.

Principe de la diffraction de neutrons (DN)

Pour les expériences de diffusion de neutrons, les neutrons dit "thermiques" sont exclusivement utilisés, c'est-à-dire que leur vitesse a été diminuée par des interactions inélastiques avec un milieu thermalisé ([Tei10], [Squ12]). Pour la source thermique, le milieu thermalisé est un bidon réflecteur rempli d'eau lourde maintenue à une température proche de l'ambiante (autour de 300 K). Il existe aussi les neutrons "froid" thermalisés à 20 K avec de l'hydrogène liquide, et les neutrons "chauds" thermalisés à l'aide d'un bloc de graphite porté à 1000 K. Chaque source est liée à une gamme de longueur d'onde et la thermalisation des neutrons a lieu après un nombre suffisant de collisions dans la substance adaptée. Plus la température est basse et plus la longueur d'onde obtenue sera élevée (autour de $\lambda \approx 7\text{Å}$ pour une source froide à 20 K et autour de $\lambda \approx 1\text{Å}$ pour une source chaude à 1000 K).

Il est d'abord nécessaire de faire quelques rappels sur les propriétés des neutrons utiles pour la suite ([Tei10]) :

- Masse = $1,675 \cdot 10^{-24}$ g
- Charge = 0
- Durée de vie = 880,3 s
- Spin = 1/2
- Moment magnétique = $-1,913 \mu_N = -1,041 \cdot 10^{-3} \mu_B$

Le moment magnétique du neutron est négatif, alors son moment cinétique aura tendance à s'aligner de manière antiparallèle à un champ magnétique parallèle. Comme il est non nul, cela indique que ce n'est pas une particule élémentaire, car il ne porte pas de charge nette, mais interagit avec un champ magnétique. Ne portant pas de charge électrique, le neutron n'a pas d'interaction électrostatique avec le nuage électronique des atomes contrairement aux rayons X. Il est cependant sensible aux nucléons du noyau ce qui permet donc de déterminer les positions des noyaux des atomes dans un milieu cristallin, et donc de différencier deux isotopes. Contrairement aux rayons X pour lesquels l'interaction avec la matière est proportionnelle au nombre d'électrons présents (plus le numéro atomique Z est élevée, plus l'atome est facile à détecter), l'interaction nucléaire des neutrons varie sans corrélation avec le numéro atomique Z . La diffraction de neutrons est ainsi directement sensible à la position des noyaux des atomes et cette propriété d'interaction des neutrons permet également de déceler certains atomes légers peu visibles aux rayons X (Fig. 6.6) et de différencier des atomes de Z proches comme Fe/Co par exemple.

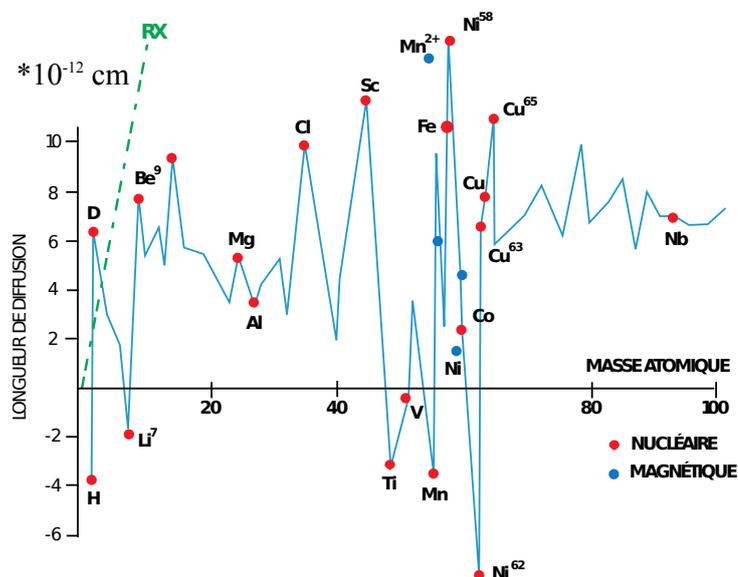


FIGURE 6.6 – Longueur de diffusion des neutrons thermiques pour différents atomes. ([http : //www – llb.cea.fr/presllb/Part1.pdf](http://www-llb.cea.fr/presllb/Part1.pdf))

Les faibles interaction du neutron avec la matière lui procure un grand pouvoir de pénétration dans la matière. Tandis que les rayons X ne permettent de sonder la matière qu'en surface ou sur seulement quelques μm de profondeur, les neutrons permettent de sonder la totalité de la matière sur un échantillon massif.

Une autre différence importante avec la DRX est que pour la DN, la diffusion est principalement due à la petite dimension des noyaux des atomes. Cela veut dire que le facteur de forme atomique ne doit pas décrire la forme du nuage électronique de l'atome et que l'amplitude de diffusion d'un atome ne diminue pas avec l'angle de diffusion comme c'est le cas pour la DRX. La résolution des pics de diffraction pour des angles élevés reste donc très élevée, en particulier à basse température. En effet, l'expérience que nous avons utilisée dispose d'un système de refroidissement

de l'échantillon à l'hélium liquide qui permet à l'échantillon d'atteindre de basses températures autour de 1 K. Cette haute résolution pour les angles élevés fournit une très bonne précision sur les positions atomiques.

Contrairement au rayonnement laser, le faisceau de neutrons n'est pas cohérent et avec une densité de neutrons d'environ 10 particules par cm^3 nous pouvons considérer chaque neutron comme une particule classique et isolée dans le faisceau incident. Ils constituent chacun une onde plane qui se couple avec les spins des atomes de l'échantillon à étudier à la fois de manière parallèle et anti-parallèle, et l'onde plane associée à un neutron a une polarisation aléatoire. L'onde plane incidente interagit avec les noyau et génère une onde sphérique d'amplitude b , aussi nommée "longueur de diffusion cohérente".

Considérons un système de diffusion composé d'un seul élément pour lequel la longueur de diffusion b varie d'un noyau à l'autre en raison de la présence d'un spin nucléaire, d'isotopes ou bien des deux. L'amplitude b_i apparaît avec la fréquence relative f_i .

$$\sum_i f_i = 1 \quad (6.1)$$

La valeur moyenne de la longueur de diffusion cohérente pour le système s'écrit alors :

$$\bar{b} = \sum_i f_i b_i. \quad (6.2)$$

et la valeur moyenne de \bar{b}^2 est :

$$\bar{b}^2 = \sum_i f_i b_i^2. \quad (6.3)$$

Nous considérons qu'il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de b pour 2 noyaux pris au hasard, ce qui veut dire que peut importe la valeur de b pour un noyau, la probabilité qu'un autre noyau ait l'amplitude b_i est tout simplement f_i .

Le cas le plus simple apparaît lorsque le système de diffusion est composé d'un seul isotope avec spin nucléaire nul. Dans ce cas, toutes les amplitudes b ont la même valeur et la diffusion est entièrement cohérente.

Si on suppose à présent que le système est composé d'un seul isotope avec un spin nucléaire I , le spin total de l'ensemble noyau-neutron peut prendre les valeurs $I + \frac{1}{2}$ ou $I - \frac{1}{2}$. Nommons les longueurs de diffusion associées aux deux spins b^+ et b^- .

Le nombre d'états associés au spin $I + \frac{1}{2}$ est de $2I + 2$, et celui associé au spin $I - \frac{1}{2}$ est de $2I$.

Si les neutrons ne sont pas polarisés (ce qui est notre cas ici) et que les spins nucléaires sont orientés aléatoirement, chaque état de spin aura la même fréquence. Ainsi, la fréquence associée à la longueur de diffusion b^+ sera :

$$f^+ = \frac{2I + 2}{4I + 2} = \frac{I + 1}{2I + 1}, \quad (6.4)$$

et la fréquence associée à b^- sera :

$$f^- = \frac{2I}{4I + 2} = \frac{I}{2I + 1}. \quad (6.5)$$

Finalement, la longueur de diffusion cohérente moyenne (valeur fournie dans la littérature en fonction de l'isotope) s'écrit :

$$\bar{b} = \frac{1}{2I + 1} \{(I + 1)b^+ + Ib^-\}. \quad (6.6)$$

Il est aussi d'usage pour les éléments naturels de calculer un b moyen pondéré par la concentration isotopique.

Sachant que l'atome considéré est lié aux autres atomes de la matière, les interférences constructives obtenues dans certaines directions de l'espace proviennent des interférences entre les ondes sphériques issues de plusieurs atomes.

-Désordre :

Jusque là nous avons considéré que les atomes diffuseurs de l'échantillon sont tous strictement identiques, c'est à dire qu'ils ne sont composés que d'un seul isotope. Si nous supposons que les longueurs de diffusion varient aléatoirement d'un site à l'autre, nous pouvons imaginer que chaque site cristallographique est occupé par 2 "diffuseurs", dont l'un a une longueur de diffusion \bar{b} avec une émission des ondes en phase qui vont donc interférer et \bar{b} correspond à la longueur de diffusion cohérente, et l'autre a une longueur de diffusion δb qui varie aléatoirement selon le site et les phases réémises sont donc elles aussi aléatoires et ne créent pas d'interférences. Nous obtenons donc une longueur de diffusion incohérente qui s'écrit :

$$b_{inc} = \sqrt{\overline{b^2} - (\bar{b})^2}. \quad (6.7)$$

La longueur de diffusion totale présente ainsi une composante cohérente et une composante incohérente. Ces fluctuations de la longueur de diffusion peuvent provenir de la présence de différents isotopes dans l'échantillon puisque nous savons que chaque isotope a sa propre longueur de diffusion, et que la longueur de diffusion moyenne tient compte des concentrations en isotopes et des longueurs de diffusion propre à chaque isotope.

Un autre cas où le désordre apparaît est lorsque le désordre est chimique, c'est-à-dire lorsque les atomes sont répartis aléatoirement sur les sites et que nous ne sommes plus en présence de plans cristallographiques ordonnés, ce qui est le cas de notre phase ε comme nous le verrons dans la section présentant les résultats issus de la diffraction de neutrons.

Il se crée une fluctuation de site en site de la longueur de diffusion et il apparaît alors un terme de diffusion incohérente. Par ailleurs, ce désordre de position modifie également les termes cohérents puisqu'il modifie les corrélations entre site. Ce désordre est caractérisé par l'apparition d'une intensité diffusée entre les pics de Bragg et on appelle ce phénomène la "diffusion diffuse".

-Diffusion magnétique :

Bien que les neutrons ne possèdent pas de charge, ils portent un spin et interagissent donc avec les moments magnétiques, y compris ceux provenant du nuage électronique autour de l'atome. En effet, le spin porté par le neutron est équivalent à un moment magnétique qui est sensible aux champs magnétiques créés par les électrons non appariés comme c'est le cas par exemple pour le manganèse dont la structure électronique est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, la couche 3d n'étant qu'à demi remplie. Il apparaît un terme de couplage "spin du neutron - moment magnétique de l'atome" qui permet d'étudier l'ordre magnétique du matériau.

La diffraction de neutrons permet ainsi de mettre en évidence la structure magnétique du matériau. En principe, cela devrait être possible aussi par la diffraction de rayons X, mais au vu des faibles interactions entre les rayons X et les moments magnétiques, les temps de mesure seraient très longs ou bien il faudrait utiliser un synchrotron.

Sachant que le nuage électronique d'un atome portant un moment magnétique est de taille comparable à la longueur d'onde des neutrons, l'intensité de la contribution magnétique aux pics de diffraction va donc diminuer vers des angles plus élevés. Cette diffusion magnétique se produit alors lorsque les atomes du matériau ont des couches électroniques incomplètes et possèdent un moment magnétique de l'ordre de quelques magnétons de Bohr.

Lorsqu'un matériau se trouve dans une phase paramagnétique ou antiferromagnétique, le désordre des moments magnétiques produit de la diffusion incohérente de neutrons, de la même façon que cela se produit pour la distribution des isotopes d'un élément ou bien pour le désordre chimique.

Résultats de la diffraction de neutrons (DN)

Nos mesures de DN ont d'abord été faites à la longueur d'onde de $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ avec un monochromateur en graphite pyrolytique. Cette longueur d'onde correspond à une vitesse des neutrons dans le faisceau de $v \approx 1570 \text{ m/s}$ et une énergie de $E \approx 0,013 \text{ eV}$. Puis les acquisitions ont été faites à $\lambda = 1,287 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une vitesse des neutrons dans le faisceau de $v \approx 3074 \text{ m/s}$ et à une énergie de $E \approx 0,049 \text{ eV}$. L'instrument dispose d'un détecteur tous les $0,1^\circ$ et nous pouvons balayer de 0 à 130° . Les porte-échantillons utilisés sont en vanadium puisqu'il donne très peu d'intensité diffractée et sa longueur de diffusion cohérente est quasi-nulle avec une valeur de $\bar{b} = -0,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (Fig. 6.6).

Sur la figure 6.7 nous comparons les diffractogrammes faits à température ambiante, issus de la diffraction de rayons X et de la diffraction de neutrons sur la même poudre broyée au mortier de l'échantillon Synt2. Je précise par ailleurs que la diffraction de neutrons a été faite sur tous les échantillons broyés au mortier. Afin de mieux les comparer, les diffractogrammes ont été tracés en fonction de la distance interréticulaire d_{hkl} , les indices des plans réticulaires correspondant aux pics de diffraction étant indiqués sur la figure.

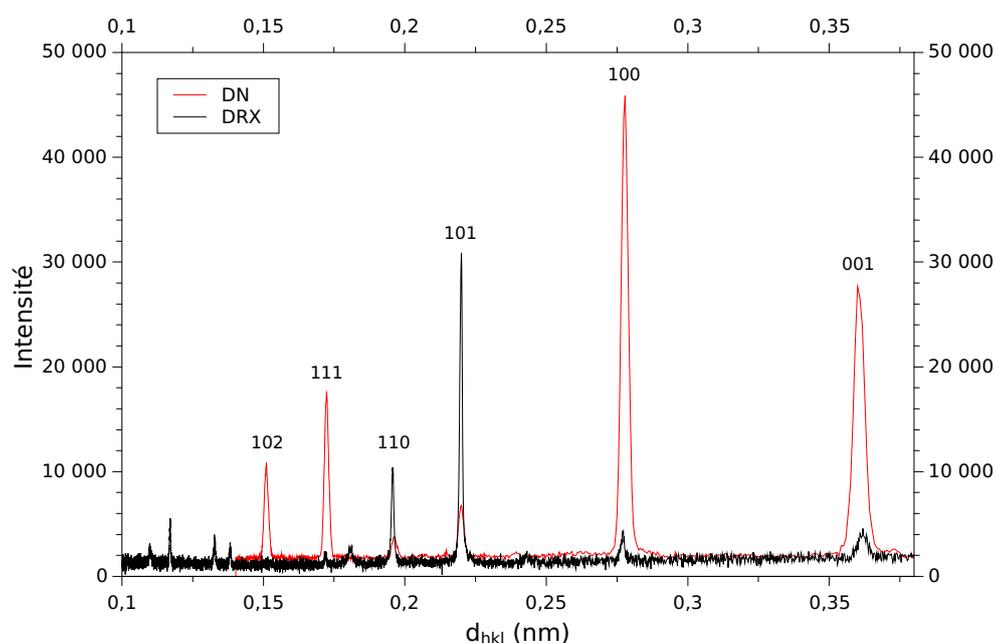


FIGURE 6.7 – Comparaison entre un diffractogramme DRX (en noir) et un diffractogramme DN (en rouge) à T_{ambiante} sur Synt2 en fonction de la distance interréticulaire.

Certains pics comme ceux correspondant aux plans (001) et (100) sont très intenses par diffraction de neutrons alors qu'ils sont très faibles par diffraction de rayons X, et inversement les pics correspondant aux plans (101) et (110) sont très intenses par diffraction de rayons X alors qu'ils sont très faibles par diffraction de neutrons. Certains pics peuvent même n'être visible que par l'une ou l'autre des méthodes de diffraction comme par exemple le pic du plan (102) qui n'apparaît que par diffraction de neutrons. C'est pourquoi ces deux techniques d'analyse cristallographiques sont complémentaires, même lorsque nous ne nous intéressons pas au moment magnétique.

-Phase τ à $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$.

Dans cette partie, l'évolution des paramètres de maille est présentée en fonction de la température de 2 K à l'ambiante. Les résultats magnétiques déduits des diffractogrammes seront présentés dans la section 6.3.2. Pour cela, les mesures doivent être faites sur les échantillons dans la phase τ sous la forme de poudre broyée au mortier à partir des rubans recuit à $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il est important à noter que la phase τ est composée de couches alternées d'atomes de manganèse et d'aluminium, chaque couche n'étant composée seulement de manganèse ou bien presque seulement d'aluminium.

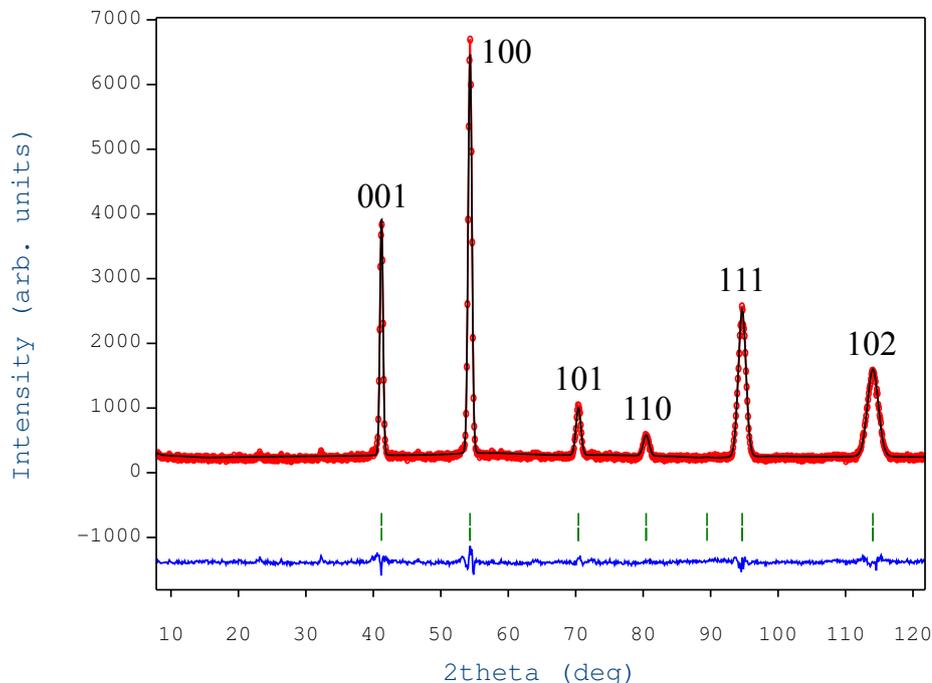


FIGURE 6.8 – Exemple d'affinement de diffractogramme de diffraction de neutrons sous FullProf sur Synt 1.

La figure 6.8 présente un diffractogramme issu de la diffraction de neutron sur l'échantillon Synt 1. Par ailleurs, par DN le bruit de fond est beaucoup plus faible que par DRX ce qui permet de mettre en évidence les éventuelles phases parasites (β et γ_2) même en très faibles proportions. Nous voyons donc à nouveau que nous pouvons considérer nos échantillons comme monophasiques.

L'évolution des diffractogrammes de diffraction de neutrons pour la synthèse 2 est présentée sur la figure 6.9 en fonction de la température, d'une part avec les diffractogrammes ayant en ordonnée l'intensité des pics en linéaire (figure de gauche), et d'autre part avec les diffractogrammes ayant en ordonnée l'intensité des pics en logarithme de manière à mettre en évidence la variation de l'intensité des pics plus faibles.

Lorsque la température dépasse la température ambiante, la figure 6.9 montre que les pics se déplacent tous vers les bas angles, ce qui est caractéristique de la dilatation thermique de la maille, c'est à dire que les plans cristallographiques s'éloignent les uns des autres lorsque la température augmente. Ce résultats est cohérent avec les résultats obtenus en observant l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température.

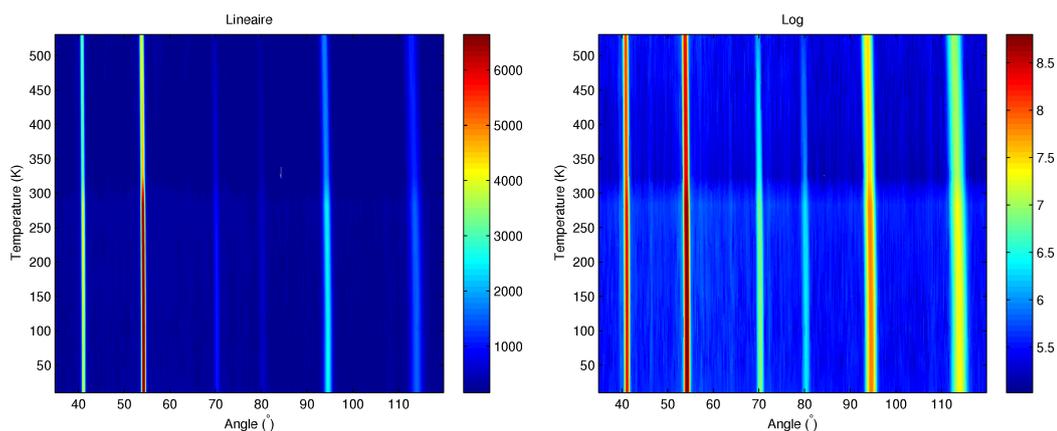


FIGURE 6.9 – Variation de des diffractogrammes de DN en fonction de la température en linéaire (en intensité) à gauche, et en logarithme de l'intensité à droite.

Ce que nous pouvons aussi remarquer est la diminution de l'intensité de tous les pics, mais plus particulièrement nous remarquons que la diminution de l'intensité des pics est bien supérieure pour les plans (101) et (110), et que la diminution de l'intensité du pic concernant le plan (001) est très faible comparée à celle de tous les autres pics comme nous pouvons le voir sur la figure 6.10.

Ces résultats nous permettent déjà de penser que le magnétisme de la maille n'est pas porté par le plan (001) et que les moments magnétiques sont alors perpendiculaires à ce plan, c'est-à-dire selon l'axe [001]. L'affinement des diffractogrammes confirme cette hypothèse lorsque nous ajoutons la phase magnétique au fichier d'affinement de nos diffractogrammes.

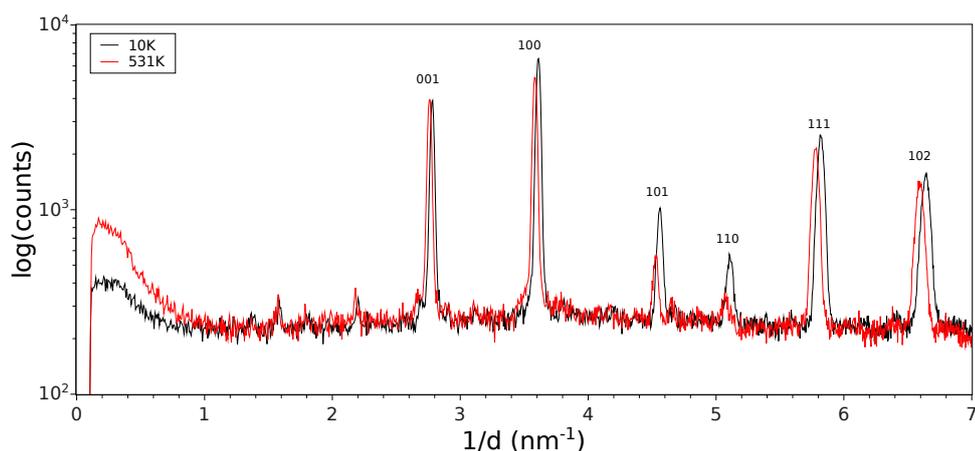


FIGURE 6.10 – Comparaison des diffractogrammes en $1/d$ faits à 10 K et 531 K pour la Synt 2.

L'affinement des diffractogrammes de la DN se fait à l'aide du logiciel Full-Prof qui permet d'effectuer simultanément l'affinement des paramètres de maille des échantillons et l'affinement des moments magnétiques. Les résultats en fonction de la température sont présentés sur les graphes de la figure 6.11.

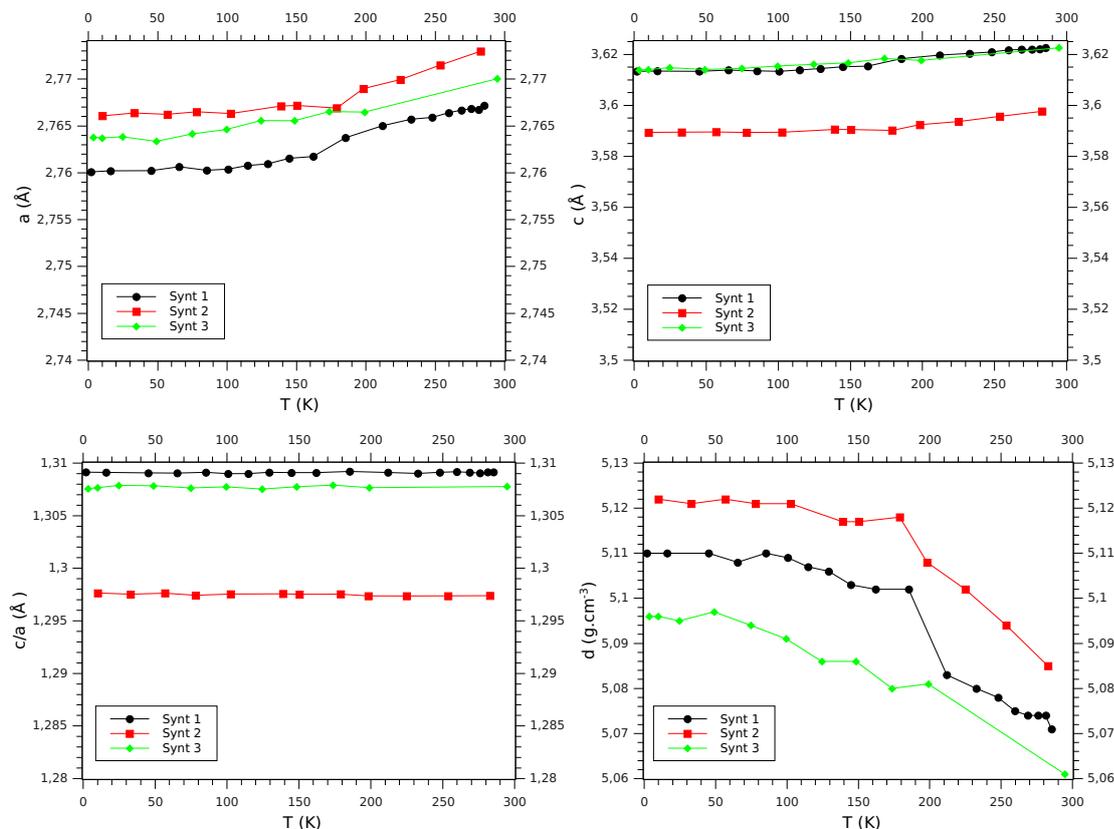


FIGURE 6.11 – Paramètres de maille et densité volumique pour les 3 synthèses en fonction de la température, déterminés à partir de la diffraction de neutrons.

Comme nous le voyons sur cette dernière figure, les paramètres a et c augmentent légèrement lorsque la température augmente du fait de l'expansion thermique puisque l'on voit que le rapport c/a ne varie pas avec la température. Sachant que le pourcentage atomique en carbone est de 1,88% pour les Synt 1 et 3, et de 0,98% pour Synt 2, ces mesures confirment l'influence de la présence de carbone dans la maille sur le paramètre c puisque les valeurs obtenues sont identiques pour les Synt 1 et 3, contrairement aux valeurs obtenues pour l'échantillon Synt 2. Le graphe représentant le rapport c/a montre à nouveau que l'ajout de carbone déforme la maille particulièrement dans la direction de l'axe c . A température ambiante, les synthèses 1, 2 et 3 ont respectivement un volume de $27,72 \text{ \AA}^3$, $27,66 \text{ \AA}^3$ et $27,77 \text{ \AA}^3$. Sachant que sans l'ajout de carbone le volume théorique de la maille est de $26,19 \text{ \AA}^3$, cet ajout permet au volume d'être augmenté d'environ 6% concernant Synt3 par exemple.

Par ailleurs, les courbes de densité en fonction de la température montrent tout d'abord une diminution de la densité des 3 échantillons lorsque la température augmente, ce qui est en adéquation avec l'augmentation de volume de la maille cristallographique ainsi qu'avec l'ordre de ce volume en fonction de l'échantillon. C'est ainsi que l'échantillon Synt3 présente le plus grand volume de maille et la plus faible densité volumique.

-Phase τ à $\lambda = 1,287\text{\AA}$.

Afin d'obtenir plus de précision sur les paramètres de maille a et c , nous avons abaissé la longueur d'onde à $\lambda=1,287\text{\AA}$. Ces neutrons possèdent une énergie presque 4 fois supérieure à celle des neutrons des mesures faites à la longueur d'onde de $\lambda=2,52\text{\AA}$. Nous obtenons ainsi le diffractogramme de la figure 6.12.

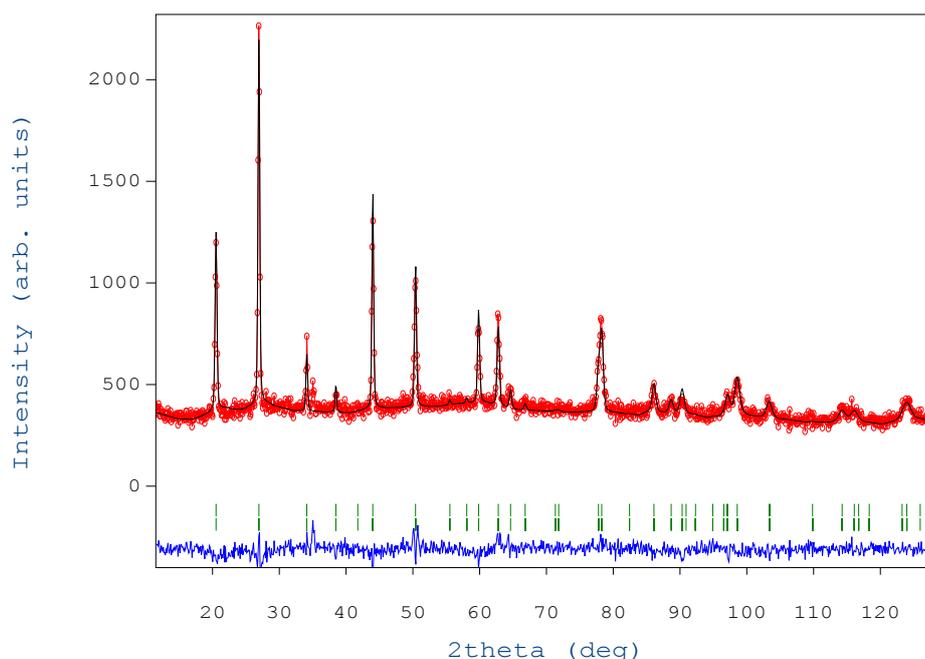


FIGURE 6.12 – Diffraction de neutrons sur la phase τ de la Synt 3 à $\lambda=1,287\text{\AA}$ à $T=298\text{ K}$.

Comme d'après la loi de Bragg nous avons $n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$ avec d_{hkl} la distance interréticulaire, c'est-à-dire qu'il s'agit de la distance entre deux plans cristallographiques, lorsque nous réduisons la longueur d'onde les pics correspondants aux plans cristallographiques se trouvent pour des angles plus petits.

De cette manière, sachant que la DN nous permet d'observer les angles de réflexion de 0° à 130° , nous observons beaucoup plus de pics comme nous le voyons sur la figure 6.12.

A nouveau, nous déduisons de l'affinement Rietveld les paramètres de maille de l'échantillon Synt 3 ici et nous obtenons les paramètres suivants : $a = 2,7636\text{\AA}$, $c = 3,6136\text{\AA}$ et $c/a = 1,3076$.

Les paramètres de maille obtenus à température ambiante avec un faisceau de neutrons de longueur d'onde $\lambda = 2,52\text{\AA}$ étaient de $a = 2,7700\text{\AA}$, $c = 3,6226\text{\AA}$ et $c/a = 1,3078$. Le rapport c/a est identique, avec a et c légèrement inférieurs avec l'utilisation de la plus petite longueur d'onde.

-Phase ε à $\lambda=2,52 \text{ \AA}$.

Nous avons aussi souhaité observer les diffractogrammes de la phase ε à la longueur d'onde du faisceau de neutrons de $\lambda=2,52 \text{ \AA}$ afin de comparer les paramètres de maille obtenus par DRX et par DN (diffraction de neutrons). Nous avons obtenu le diffractogramme de la figure 6.13.

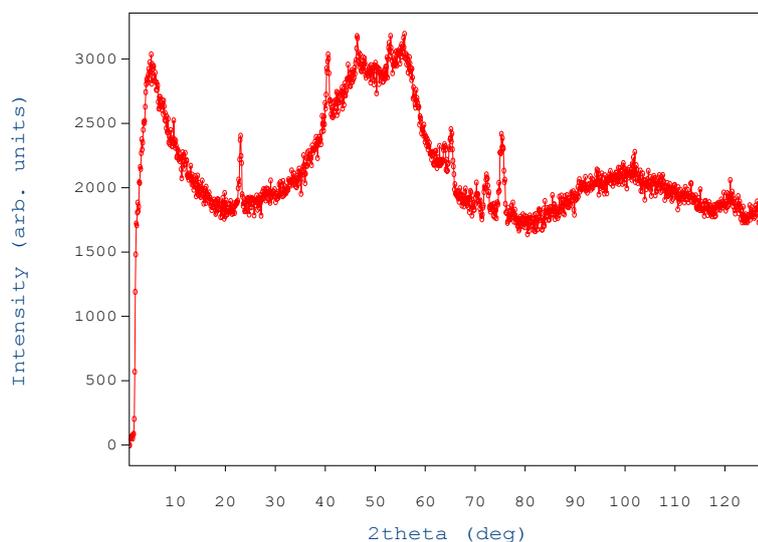


FIGURE 6.13 – Diffractogramme de la phase ε de Synt 3.

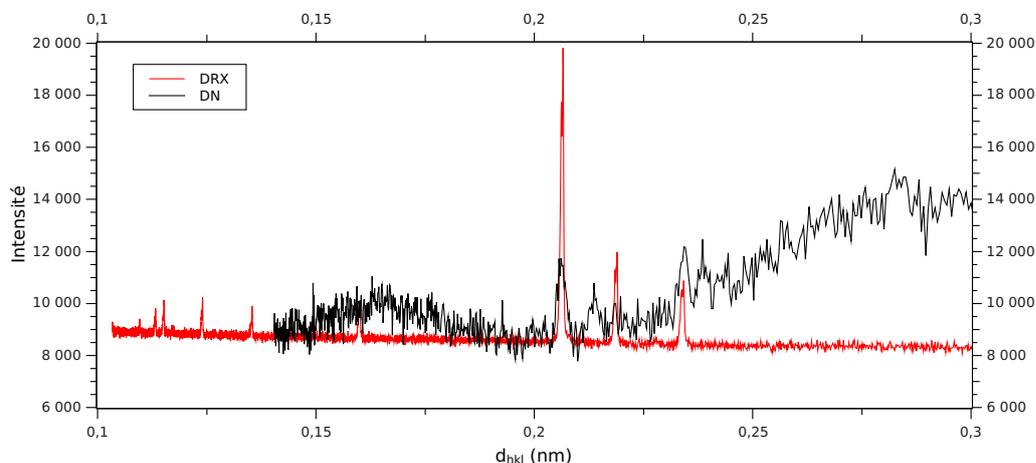


FIGURE 6.14 – Comparaison entre un diffractogramme DRX (en rouge) et un diffractogramme DN (en noir) à T_{ambiante} de la phase ε de Synt3 en fonction de la distance interréticulaire.

Nous observons ici deux halos typiques d'un diffractogramme de diffraction d'amorphes. Les pics attendus n'apparaissent pas clairement pour ces mesures, contrairement aux résultats par DRX (Fig.6.14) pour différentes raisons. Tout d'abord, la phase ε est une phase désordonnée comme nous le voyons au chapitre 2 avec une position aléatoire des atomes de manganèse et d'aluminium.

Ensuite, les valeurs de longueur de diffusion cohérente sont de $\bar{b} = 0,3449.10^{-12}$ cm pour l'aluminium, de $\bar{b} = -0,3730.10^{-12}$ cm pour le manganèse et de $\bar{b} = 0,6646.10^{-12}$ cm pour le carbone pour les interactions avec les neutrons thermiques [Cot99].

Comme la formule chimique des échantillons est $Mn_{54}Al_{44}C_2$, la longueur de diffusion cohérente totale obtenue est d'environ $\bar{b} = -0,03637.10^{-12}$ cm. Comme précisé au dessus lorsque nous sommes en présence de désordre chimique, ces paramètres expliquent pourquoi certains pics sont malgré tout visibles bien que fondus dans la ligne de base du diffractogramme qui montre de la "diffusion diffuse". Le fait que les longueurs de diffusion cohérente soient du même ordre de grandeur et de signe opposé pour les atomes de Mn et de Al est un hasard ici.

Ces diffractogrammes ne sont cependant pas exploitables et ces résultats montrent l'intérêt d'effectuer des mesures de diffraction de neutrons et de diffraction de rayons X afin d'obtenir une meilleure caractérisation du matériaux, à la fois au niveau cristallographique qu'au niveau magnétique. Cependant, ces informations démontrent d'une part que la phase ε est bien une phase désordonnée, d'autre part que la phase τ est par contre une phase **hautement ordonnée**.

6.2 Caractérisation magnétique

D'après les diffractogrammes DRX et DN, nous avons remarqué que les dimensions de la maille élémentaire sont différentes en fonction de la synthèse, donc surtout en fonction de la méthode d'incorporation du carbone. La caractérisation structurale de nos alliages nous a ainsi permis d'observer la déformation induite par l'ajout de carbone dans la maille cristallographique, comme l'augmentation du volume de la maille d'environ 6 % concernant Synt3 par exemple. Nous nous intéressons à présent aux conséquences magnétiques dues à cet augmentation du volume de la maille et à sa déformation particulièrement selon l'axe c .

6.2.1 Mesures en fonction de la température : $\varepsilon \rightarrow \tau$

Les mesures magnétiques en fonction de la température présentées ici ont été faites sur des alliages de formule $Mn_{54}Al_{44}C_2$ avant recuit afin de déterminer la température de changement de phase, de la phase ε à la phase τ .

À cet effet, nous avons placé un échantillon juste trempé dans le magnétomètre (VSM) et nous avons fait un cycle en température sous argon en chauffant de 300 K à 900 K, puis en refroidissant de 900 K à 300 K. Sur la figure 6.15, nous visualisons ce cycle en température et nous remarquons que le changement de phase est marqué par une légère "bosse" autour de 767 K pour l'exemple présenté sur la figure. En effet, l'aimantation est quasi nulle lors du réchauffement jusqu'à environ 740 K, température autour de laquelle on observe le changement de phase. Nous chauffons jusqu'à 900 K, puis lorsque l'échantillon refroidit nous observons une très forte augmentation de l'aimantation jusqu'à la température ambiante. Il s'agit donc bien de la transition de la phase ε à la phase τ ([PML⁺13], [PLF⁺14]).

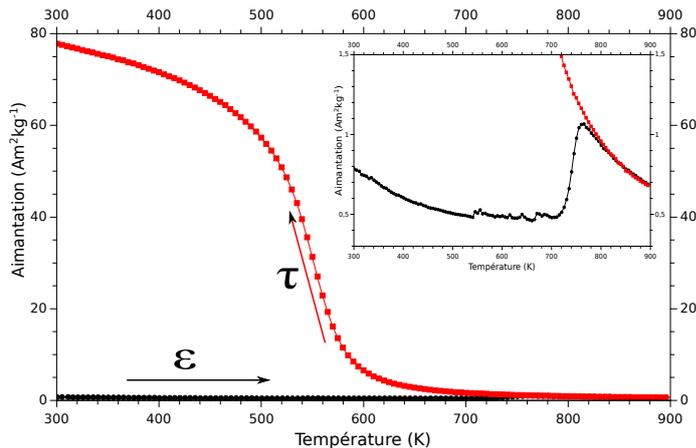


FIGURE 6.15 – Mesure magnétique $M(T)$ sur Synt1 avec un cycle en température : 300 K \rightarrow 900 K \rightarrow 300 K.

Nous traçons ainsi les mesures faites en fonction de la température afin de comparer les températures de transition dans la période de chauffe où l'échantillon se trouve dans la phase ε au départ.

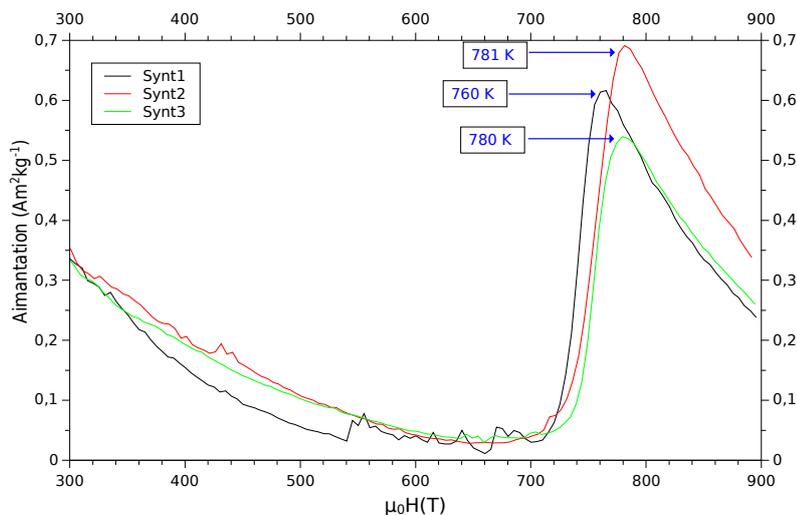


FIGURE 6.16 – Mesures magnétiques lors de la phase de chauffage.

Nous remarquons que la température de transition est inférieure pour la synthèse 1. D'après Liu *et al* [LCZ⁺12], la présence de carbone diminue la température de transition. Lorsque nous comparons les températures de transformation, nous voyons que la température la plus élevée est pour l'échantillon Synt2, ce qui est cohérent avec la quantité de carbone présente dans l'échantillon qui est plus faible que pour les deux autres échantillons. Cependant, cette différence reste faible par rapport à la température de transformation de Synt3. La température de transformation la plus faible est pour Synt1, ce qui pourrait laisser penser que cet échantillon possède la quantité de carbone la plus élevée. Le carbone ayant été incorporé sous forme de morceaux, la diffusion de celui-ci dans la maille n'est pas encore bien montrée.

6.2.2 Cycles d'hystérésis $M(H)$

Nous cherchons à présent à observer l'influence des dimensions structurales, donc l'influence de l'augmentation du volume de la maille cristallographique sur les propriétés magnétiques du cycle d'hystérésis $M(H)$ de nos échantillons. Je présente tout d'abord les mesures effectuées au VSM et ensuite celles effectuées au PPMS permettant de compléter les premières, les alliages Mn-Al étant difficiles à saturer et notre VSM nous permettant d'atteindre seulement 2 T.

Cycles d'hystérésis $M(H)$ - VSM

Afin de comparer de la manière la plus précise nos échantillons, et sachant que les rubans sont texturés, comme je l'ai montré par exemple par DRX avec la figure 6.3, j'ai choisi d'effectuer les mesures magnétiques sur de la poudre broyée au mortier. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 6.17. Nous rappelons que les échantillons Synt1 et Synt3 possèdent un pourcentage de carbone de 1,88 % et que Synt2 n'en possède que 0,98 %.

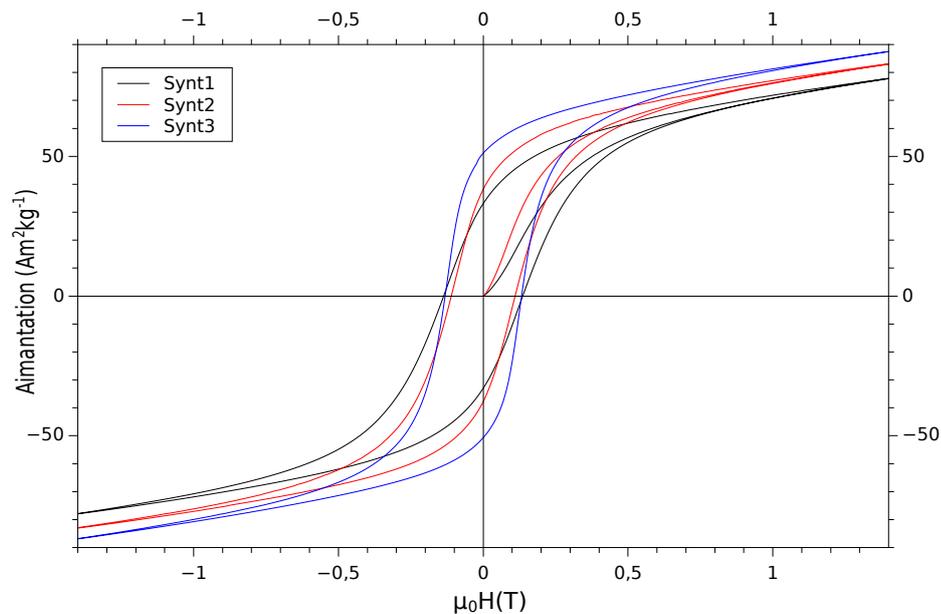


FIGURE 6.17 – Cycle $M(H)$ pour les trois échantillons.

Ce que nous remarquons en premier concerne les valeurs de champ coercitif très proches pour Synt1 et Synt3 avec respectivement $\mu_0 H_c = 0,136$ T et $\mu_0 H_c = 0,133$ T. Le pourcentage atomique de carbone étant identique pour ces deux échantillons et bien supérieur au pourcentage atomique de carbone présent dans la synthèse Synt2, la quantité de carbone peut être reliée à la valeur du champ coercitif [MH16]. Les valeurs de champ coercitif obtenues sont plus faibles à ce stade que ce qui a été obtenu précédemment par Pasko *et al* [PML⁺13] et dans la littérature ([FVM07], [LCZ⁺12]), mais les valeurs d'aimantation que nous obtenons avant même toute nanostructuration sont supérieures et doubleraient une fois que nos échantillons seraient nanostructurés [WSY⁺14].

Les trois cycles présentent une tendance similaire à champ élevé et nous pouvons déjà supposer que l'approche à la saturation gardera l'ordre d'intensité de l'aimantation en fonction de l'échantillon. L'échantillon Synt1 nous donne les valeurs les plus faibles de rémanence et d'aimantation à 1,4 T comme cela est présenté dans le tableau 6.4.

Synt.	% _{at} de C	$\mu_0 H_c$ (T)	M_R (A m ² kg ⁻¹)	M à 1,4 T (A m ² kg ⁻¹)
Synt 1	1,88	0,136	32,9	77,9
Synt 2	0,98	0,110	39	83
Synt 3	1,88	0,133	51,3	87,5

TABLE 6.4 – Paramètres magnétiques des trois échantillons sous forme de poudre broyée au mortier.

L'importance de la méthode d'incorporation du carbone dans l'alliage est donc bien mise en évidence ici puisque les propriétés magnétiques obtenues sont différentes, y compris lorsque le pourcentage atomique de carbone est le même, comme pour les échantillons Synt1 et Syn3. En effet, la quantité de carbone présente est un premier paramètre à prendre en compte. Cependant, si cette quantité de carbone ne diffuse pas, l'alliage n'est pas homogène. Nous pouvons déduire de ces cycles $M(H)$ que l'alliage possédant la plus grande quantité de carbone et étant le plus homogène est Synt3 et nous obtenons avec cet alliage les meilleures propriétés magnétiques.

Cycles d'hystérésis $M(H)$ - PPMS

Comme nous le remarquons sur la figure 6.17, lorsque nous appliquons un champ de 1,4 T nos échantillons ne sont pas encore saturés, c'est pourquoi nous avons effectué les mesures au PPMS présentées dans cette partie. Un paramètre important observé ici est que même en appliquant un champ magnétique de 9 T, les échantillons ne sont pas totalement saturés et nous n'atteignons qu'environ 95 % de la saturation.

Lorsque nous comparons les cycles d'hystérésis $M(H)$ de nos échantillons à 20 K et à 300 K (Fig. 6.18 et Fig. 6.19) nous pouvons voir que l'aimantation diminue lorsque la température augmente. Mais contrairement aux hexaferrites, nous remarquons également que le champ coercitif diminue aussi très légèrement mais nettement moins que l'aimantation. Les résultats sont présentés dans les tableaux 6.5 et 6.6. Ces résultats vont bien dans le même sens que les résultats obtenus par Zeng *et al* [ZBCY07].

Il est important d'étudier cette évolution des paramètres magnétiques avec la température puisque je rappelle qu'à terme, cette poudre formera un aimant qui a pour but d'être utilisé dans les moteurs électriques des voitures et que pour le bon fonctionnement du moteur, il faut que l'aimant présente une bonne résistance à la désaimantation jusqu'à une température de 200 °C au minimum.

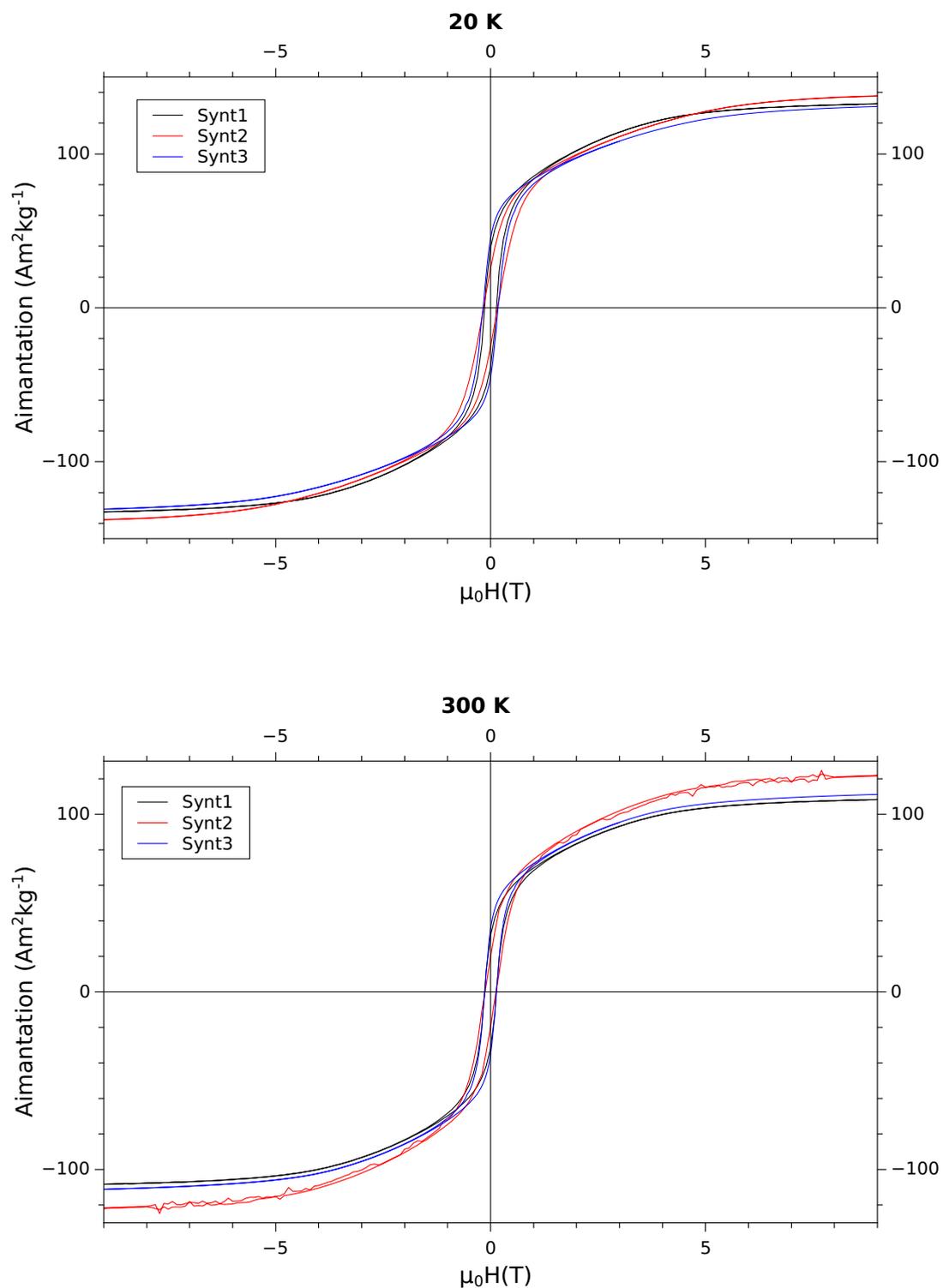


FIGURE 6.18 – Cycle $M(H)$ pour les trois échantillons effectués au PPMS à 20 K et à 300 K.

Nous remarquons également que l'ajout de carbone permet d'atteindre la saturation plus rapidement puisque sur la figure 6.18, nous voyons que pour ces deux températures l'échantillon Synt2 sature plus difficilement que les deux autres synthèses qui possèdent le plus de carbone. Par ailleurs, la rémanence de l'échantillon Synt2 est plus faible que pour les autres échantillons.

Synt.	% _{at} de C	$\mu_0 H_c$ à 20 K (T)	M à 9 T et à 20 K (A m ² kg ⁻¹)
Synt 1	1,88	0,138	132,6
Synt 2	0,98	0,164	137,7
Synt 3	1,88	0,173	130,8

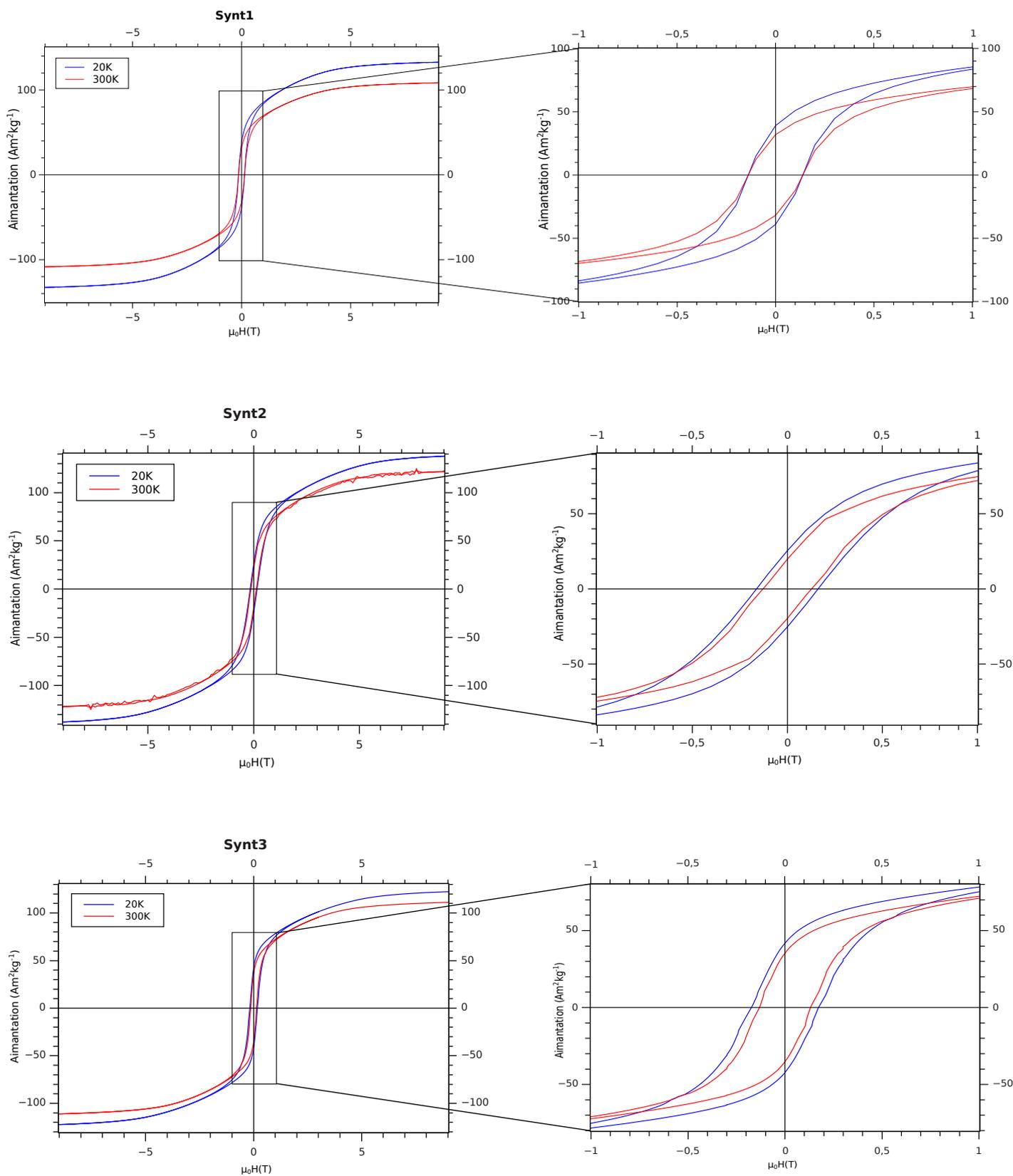
TABLE 6.5 – Paramètres magnétiques des trois échantillons à 20 K.

Synt.	% _{at} de C	$\mu_0 H_c$ à 300 K (T)	M à 9 T et à 300 K (A m ² kg ⁻¹)
Synt 1	1,88	0,128	108,3
Synt 2	0,98	0,127	121,6
Synt 3	1,88	0,132	111,2

TABLE 6.6 – Paramètres magnétiques des trois échantillons à 300 K.

Sachant que pour Synt1 et Synt2 la mesure a été faite à l'origine sur un morceau de ruban, tandis que pour Synt3 la mesure a été faite sur de la poudre broyée au mortier, nous avons ensuite comparé nos résultats à des mesures faites au VSM, donc à champ beaucoup plus faible, mais sur ces premières synthèses broyées au mortier également. L'importance de la texture des rubans a été mise en évidence au fur et à mesure que de nouvelles synthèses ont été faites. Comme je l'ai précisé au sujet des mesures au VSM et afin de toujours se placer dans les mêmes conditions de mesures j'ai donc effectué ensuite toutes les mesures sur de la poudre. Les possibilités de mesures au PPMS dépendent de campagnes de mesures et n'ont pas encore pu être faites à nouveau sur les deux premières synthèses Synt1 et Synt2 mais ces mesures sont en prévision.

Par ailleurs, la précision des mesures faites au VSM dont nous disposons étant supérieure à celle des mesures faites au PPMS, les mesures ont été recalées sur celles effectuées au VSM à basse température. D'après la courbe $M(T)$ de la figure 6.20, nous remarquons qu'entre 10 K et 90 K, l'aimantation ne diminue que de 0,8%. C'est pourquoi par la suite, nous avons pu effectuer des mesures au VSM à 90 K afin de comparer les résultats. Ces mesures nous ont tout d'abord permis de voir que l'aimantation et le champ coercitif diminuent lorsque la température augmente. Ensuite, l'ajout de carbone diminue l'aimantation, mais notre méthode de synthèse utilisant du carbure de manganèse permet d'augmenter sensiblement le champ coercitif.

FIGURE 6.19 – Cycle $M(H)$ effectués au PPMS à 20 K et à 300 K par échantillons.

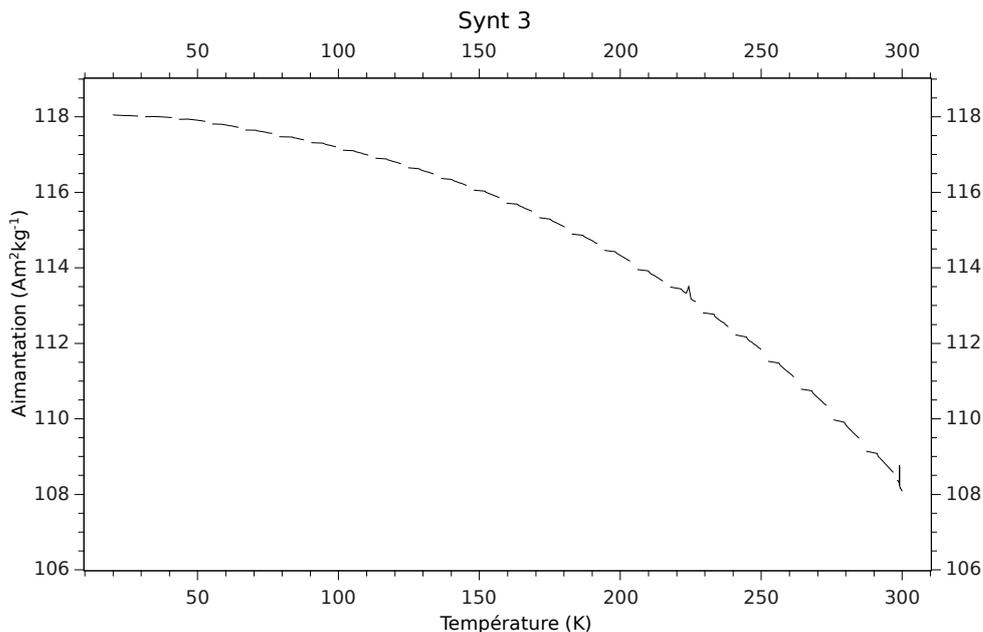


FIGURE 6.20 – Courbe $M(T)$ de l'échantillon Synt3, PPMS de 20 K à 300 K.

6.3 Détermination de la structure magnétique

Nous disposons à ce stade d'une vision globale du magnétisme de nos alliages de manganèse-aluminium et nous souhaitons en améliorer les propriétés magnétiques, c'est-à-dire que nous souhaitons augmenter l'aimantation rémanente, l'aimantation à saturation, ainsi que le champ coercitif. Pour cela, il faut réduire l'échelle d'observation de nos matériaux et s'intéresser à la structure magnétique au niveau de l'atome.

Je rappelle que le magnétisme est porté par les atomes de manganèse et que le manganèse pur présente un couplage antiferromagnétique entre les atomes de manganèse. L'aluminium permet de réduire ce couplage en éloignant les atomes de manganèse les uns des autres.

Nous souhaitons connaître le moment magnétique porté par ces atomes selon la position dans la maille. A partir des mesures magnétiques faites en fonction de la température, il est possible de visualiser et d'analyser les tracés de Weiss. Pour cela il a fallu distinguer l'état paramagnétique à haute température de la phase τ de son état ferromagnétique à basse température.

Les résultats de ces mesures ont ensuite été comparées aux résultats obtenus à partir de la diffraction de neutrons afin de valider notre approche par les mesures magnétiques.

6.3.1 Tracés de Weiss et détermination du moment magnétique porté par les Mn à partir des mesures magnétiques

Dans le but de déterminer le moment magnétique moyen porté par les atomes de manganèse de nos alliages, nous avons du considérer les deux états magnétiques de la phase τ qui sont l'état ferromagnétique pour une température inférieure à environ 600 K et l'état paramagnétique au dessus de 600 K. A haute température, les moments magnétiques des atomes de manganèse sont orientés de manière aléatoire car nous sommes au dessus de la température de Curie, qui est pour rappel la température d'ordre magnétique, propriété intrinsèque des matériaux magnétiques représentant la température de transition de l'état ferromagnétique (état magnétique ordonné) à l'état paramagnétique (état magnétique désordonné). A l'inverse, à basse température, les moment des atomes de manganèse sont très ordonnés d'où l'état ferromagnétique.

Moment magnétique moyen par Mn à partir de l'état ferromagnétique.

Comme il a été montré par les cycles faits au PPMS, l'échantillon n'est pas saturé même lorsque nous appliquons un champ de 9 T. C'est pourquoi la valeur du moment a saturation est extrapolée ici à partir d'un cycle d'hystérésis tracé à la température de 20 K afin d'être certain que les moments sont tous figés dans l'état ferromagnétique. Pour cela, en s'appuyant sur l'équation 6.8 et comme le montre la figure 6.21, nous traçons le moment en fonction de $(1/(\mu_0 H)^2)$ et l'asymptote linéaire à la courbe pour $(1/(\mu_0 H)^2)=0$ nous donne la valeur de ce moment que je note M_0 et pour simplifier la notation, nous écrirons dans cette partie alors l'aimantation en fonction du champ appliqué et $M_0 = M(\infty)$ puisqu'il s'agit d'un moment extrapolé.

$$M(H) = M_S + a/H^2 \quad (6.8)$$

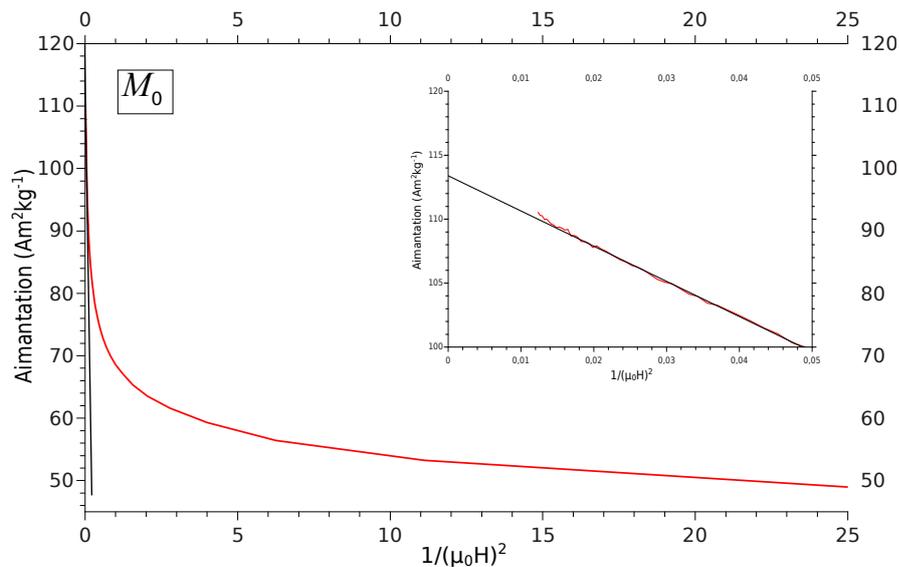


FIGURE 6.21 – Courbe $M=f(1/(\mu_0 H)^2)$ de l'échantillon Synt1.

6. Caractérisation des alliages MnAl

Le moment moyen par atome de manganèse s'écrit : $\mathcal{M} = q * \mu_B$.

Nous pouvons donc écrire l'équation :

$$M = \frac{\mathcal{N}_A \cdot \mathcal{M}}{M_{mol}} = \frac{\mathcal{N}_A \cdot q \cdot \mu_B}{M_{mol}} \quad (6.9)$$

avec : \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro et M_{mol} la masse molaire.

Dans notre cas, $M = M(\infty)$ qui est donc l'aimantation à saturation extrapolée comme il a été précisé précédemment, et M a $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ pour unité. La masse molaire calculée de notre alliage de formule brute $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$ s'écrit $M_{mol} = 0,54 M_{\text{Mn}} + 0,44 M_{\text{Al}} + 0,02 M_{\text{C}}$ et vaut $M_{mol} = 41,77836 \text{ g/mol}$.

Sachant que le nombre "q" de l'équation 6.9 représente le nombre moyen de magnétons de Bohr, celui-ci s'écrit aussi $q = 0,54 q_{\text{Mn}} + 0,44 q_{\text{Al}} + 0,02 q_{\text{C}}$. Par ailleurs, je rappelle que seuls les atomes de manganèse sont porteurs d'un moment magnétique, d'où $q_{\text{Al}} = q_{\text{C}} = 0$ ici.

Ensuite, afin de relier le moment moyen au nombre de moles de manganèse et obtenir le moment moyen par atome de manganèse, il faut tout simplement écrire : $q = 0,54 q_{\text{Mn}}$.

Finalement, le moment moyen par atome de manganèse s'écrit aussi parfois μ_z et par convention, nous l'écrirons ainsi par la suite, et nous obtenons ce moment en écrivant : $\|\langle \vec{\mathcal{M}}_z \rangle\| = \frac{q}{0.54} \mu_B$.

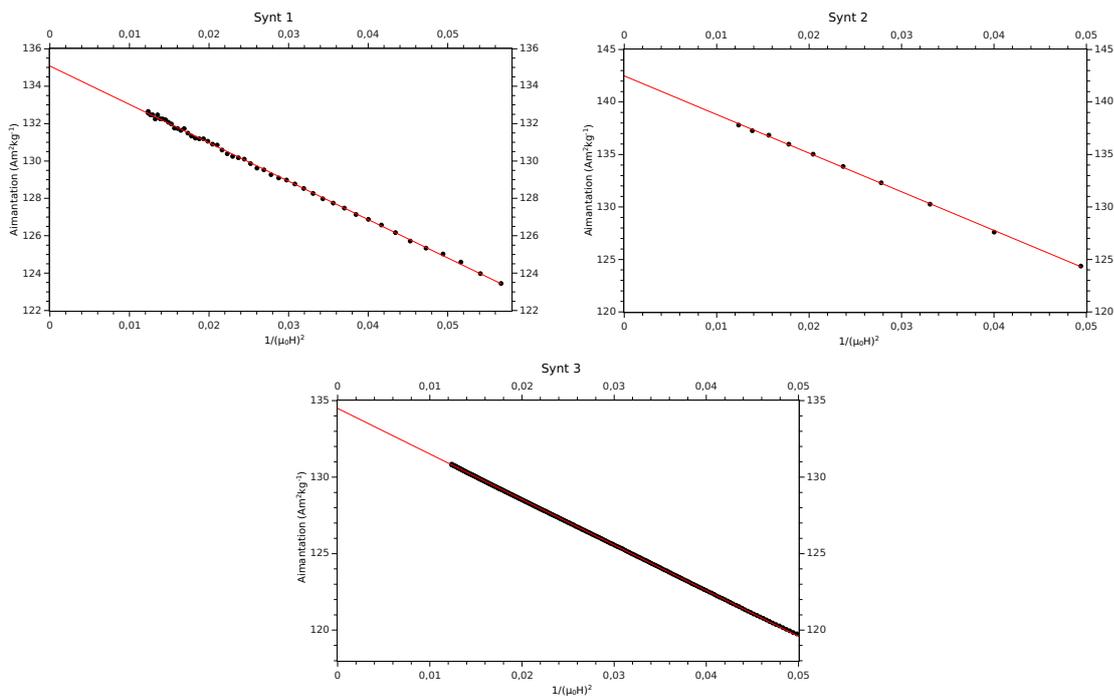


FIGURE 6.22 – Courbe $M=f(1/(\mu_0H)^2)$ pour les 3 échantillons.

Il s'agit ici d'une moyenne vectorielle du moment magnétique. C'est à dire qu'en considérant les moments portés par les sites 1a et 1d, la moyenne calculée ici peut s'écrire comme l'équation 6.10 avec n_{1a} et n_{1d} le nombre d'atomes de Mn dans le site 1a et dans le site 1d respectivement.

$$\langle \vec{\mathcal{M}}_z \rangle = \frac{1}{n_{1a} + n_{1d}} (n_{1a} \vec{\mathcal{M}}_{1a} + n_{1d} \vec{\mathcal{M}}_{1d}) \quad (6.10)$$

A partir de ce calcul et d'après les courbes de la figure 6.22, les valeurs obtenues de ce moment moyen porté par les atomes de manganèse pour les trois échantillons sont présentées dans le tableau 6.7.

La polarisation magnétique J est déduite de l'aimantation par la relation $J = \mu_0 \rho_v M$, avec ρ_v la masse volumique calculée à partir des paramètres de maille obtenus par la DN. La masse volumique théorique des alliages Mn-Al sans carbone et à température ambiante est de 5170 kg/m³ contre environ 5070 kg/m³ en moyenne avec ajout de carbone.

Synt.	% _{at} de carbone	$\ \langle \vec{\mathcal{M}}_z \rangle\ $ (* μ_B)	$M(9)$ (Am ² kg ⁻¹)	$M(\infty)$ (Am ² kg ⁻¹)	J_0 (T)	ρ_v (kg.m ⁻³)
Synt 1	1,88	1,871	132,57	135,08	0,867	5109
Synt 2	0,98	1,974	137,82	142,49	0,917	5122
Synt 3	1,88	1,863	130,84	134,49	0,861	5096

TABLE 6.7 – Résultats pour les trois échantillons dans l'état ferromagnétique à 20 K.

Nous remarquons à nouveau que l'ajout de carbone à l'alliage diminue le moment magnétique moyen lorsque la phase τ est dans l'état ferromagnétique, donc lorsque les atomes de manganèse sont couplés magnétiquement et les moments alignés les uns avec les autres.

A partir de l'ajustement linéaire des courbes de la figure 6.22, et d'après Danan [DM58], nous pouvons écrire l'équation 6.11.

$$J = J_s \left(1 - \frac{4}{15} \frac{K_1^2}{J_s^2} \frac{1}{H^2} \right) \quad (6.11)$$

La pente " α " des droites obtenues par l'ajustement linéaire ($Y = -\alpha X + \beta$) nous permettent alors de déterminer la valeur de la constante d'anisotropie du second ordre K_1 , et de déterminer alors le champ d'anisotropie H_k par la relation $K_1 = \frac{1}{2} J_s H_k$. La constante d'anisotropie K_1 se détermine alors à partir de l'équation 6.12.

$$K_1 = \sqrt{\frac{15}{4} \frac{J_s \alpha}{\mu_0^2}} \quad (6.12)$$

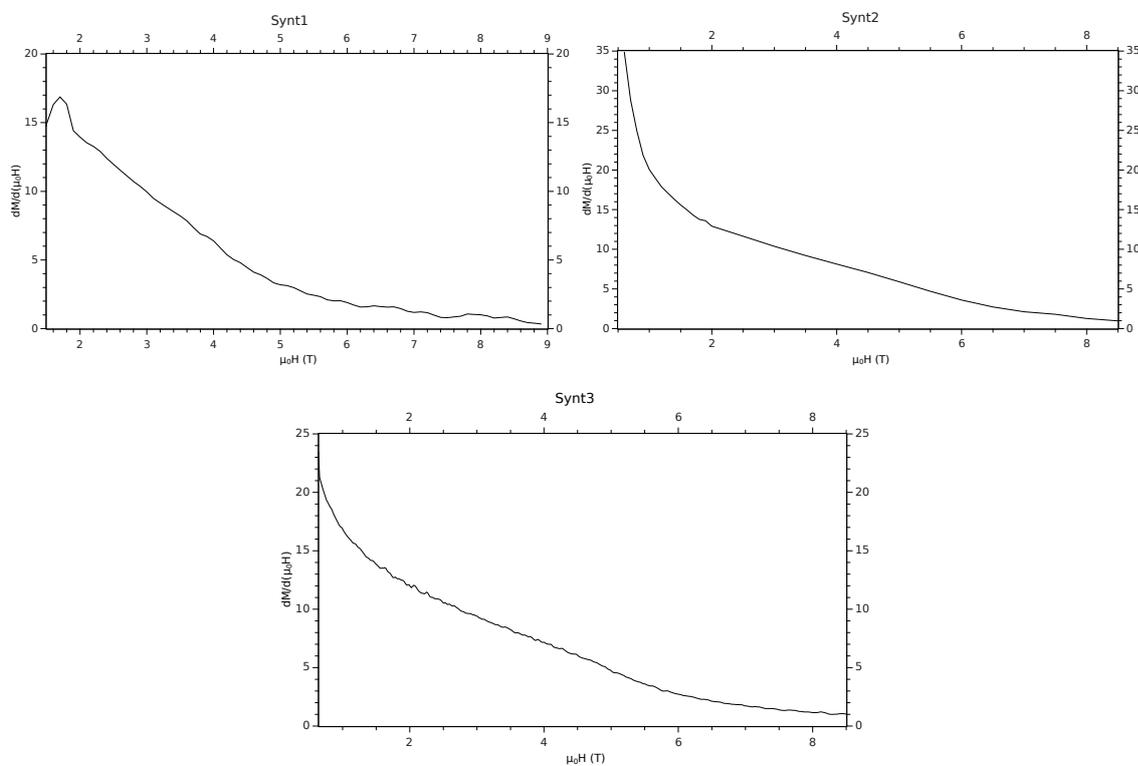
Les résultats que nous obtenons par ce calcul sont présentés dans le tableau 6.8.

Synt.	% _{at} de carbone	K_1 (*10 ⁶ J m ⁻³)	H_k (T)
Synt 1	1,88	1,69	4,64
Synt 2	0,98	2,27	6,22
Synt 3	1,88	2,04	5,59

TABLE 6.8 – K_1 et H_k déterminés à partir des courbes $M=f(1/(\mu_0H)^2)$ à 20 K.

Les champs d'anisotropie des échantillons présentés dans le tableau 6.8 sont de l'ordre de grandeur des valeurs attendues qui doivent être autour de 5 T. J'ai dérivé les courbes $M(H)$ obtenues au PPMS (le champ appliqué est de maximum 9 T) par rapport au champ appliqué, comme cela est présenté sur la figure 6.23. Nous sommes contents de la dérivée première, la dérivée seconde n'est pas possible du fait de la présence d'un bruit de mesure trop important.

Le champ d'anisotropie n'est pas clairement mis en évidence, mais le point d'inflexion autour de 5 T met en évidence la présence de ce champ autour de 5 T. De plus, la gamme de champ magnétique utilisée pour l'ajustement linéaire de la figure 6.23 est environ de 4,5 T à 9 T, donc le champ d'anisotropie H_k est compris dans cette gamme et nous obtenons bien par le calcul une valeur autour de 5 T.

FIGURE 6.23 – Courbe $\frac{dM}{d(\mu_0H)}=f(\mu_0H)$ pour les trois échantillons à 20 K.

A partir de ces résultats, l'échantillon Synt 3 a été mesuré dans un magnéto-
mètre à champ pulsé au Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses
de Toulouse (LNCMI). Les alliages Mn-Al étant difficiles à saturer, l'avantage de
cette mesure est qu'il est alors possible d'atteindre des champs magnétiques très
élevés. La courbe $M(H)$ obtenue a été faite à 4 K jusqu'à 65 T, et a ensuite été re-
calée sur celle obtenue précédemment au PPMS comme représenté sur la figure 6.24.

$$J(T) = J_s \left(1 - \frac{a}{H^2}\right) + \chi \mu_0 H \quad (6.13)$$

D'après l'équation 6.13, il est possible de tracer $J(T) = f(1/H^2)$ (Fig. 6.25).
Nous voyons que l'ajustement de la courbe expérimentale nécessite l'ajout d'un fac-
teur $\chi \mu_0 H$. Le paramètre χ correspond alors soit à un "forçage" des ondes de spin
c'est à dire que le champ appliqué en diminue l'amplitude, soit au réseau antifer-
romagnétique qui "bouge" ce qui voudrait dire que le moment du site 1d tend à
s'aligner avec les autres moments.

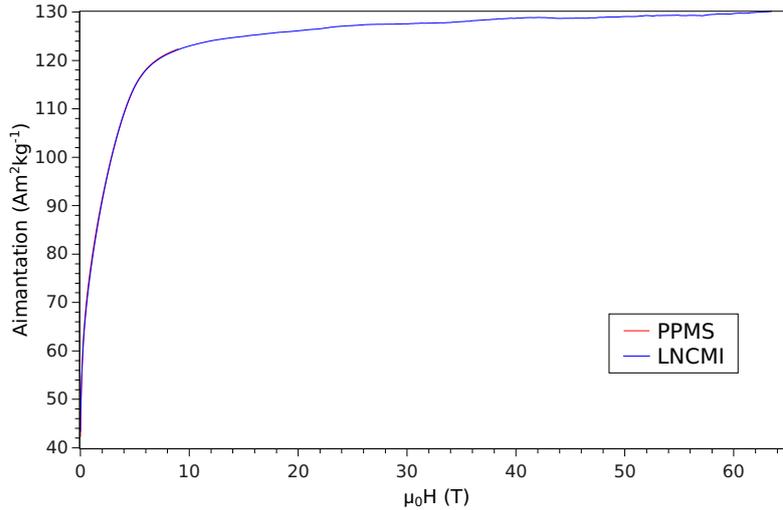


FIGURE 6.24 – Comparaison entre la mesure faite au PPMS et celle faite du LNCMI
sur Synt 3 à 20 K.

$$V_2 = N_2 \frac{d\phi}{dt} = \alpha N_2 S_2 \frac{dB}{dt} \quad (6.14)$$

Comme la mesure magnétique de champ pulsé est une mesure fluxmétrique, nous
mesurons la force électromotrice (fem) V_2 et donc nous mesurons directement la dé-
rivée du flux ϕ . En considérant une bobine de détection pour la mesure fluxmétrique
de section S_2 et de nombre de spires N_2 , d'après l'équation 6.14, nous pouvons écrire :

$$V_2 = \alpha N_2 S_2 \frac{d(J + \mu_0 H)}{dt}, \quad (6.15)$$

avec α , coefficient qui dépend de la géométrie et du volume de l'échantillon.

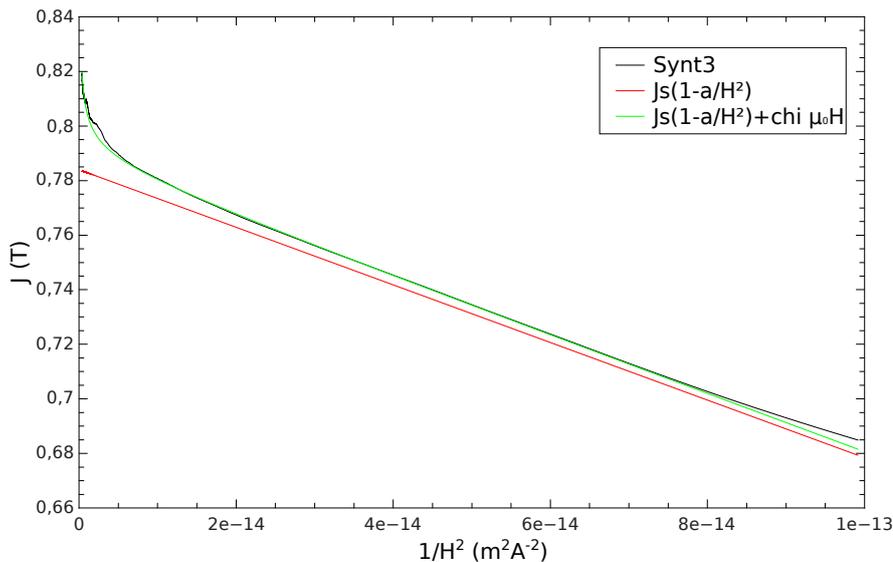


FIGURE 6.25 – Ajustement de la courbe $J = f(1/H^2)$ de Synt 3 du LNCMI.

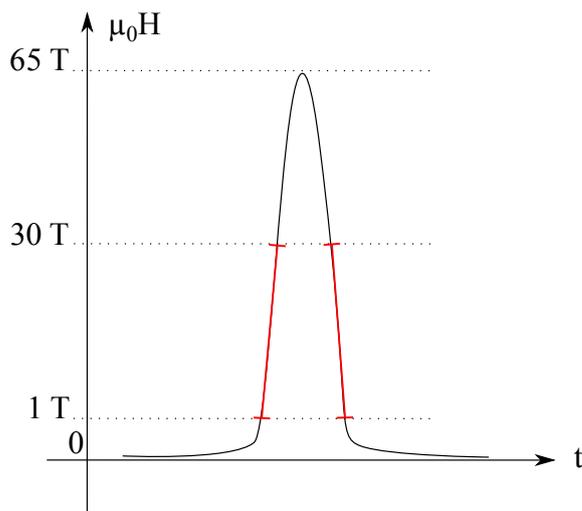


FIGURE 6.26 – Exemple de champ pulsé en $\mu_0 H(t)$, les zones en rouge sont linéaires.

Les zones représentées en rouge sur la figure 6.26 correspondent aux parties linéaires permettant de considérer que le champ pulsé est linéaire selon l'équation $H = at + b$, et alors $dH/dt = a$.

L'équation 6.15 est ensuite développée selon l'équation :

$$V_2 = \alpha N_2 S_2 \left(\frac{dJ}{dt} + \mu_0 \frac{dH}{dt} \right). \quad (6.16)$$

La dérivée de V_2 par rapport au champ H donne l'équation :

$$\frac{dV_2}{dH} \propto \frac{d}{dH} \left(\frac{dJ}{dt} \right) + \mu_0 \frac{d}{dH} \left(\frac{dH}{dt} \right). \quad (6.17)$$

Puisque $dH = a dt$, l'équation devient :

$$\frac{dV_2}{dH} \propto \frac{d}{dH} \left(a \frac{dJ}{dH} \right) + \mu_0 \frac{d}{dH} \left(a \frac{dH}{dH} \right). \quad (6.18)$$

Finalement, comme :

$$\mu_0 \frac{d}{dH} \left(a \frac{dH}{dH} \right) = 0, \quad (6.19)$$

alors :

$$\frac{dV_2}{dH} \propto \frac{d^2 J}{dH^2}. \quad (6.20)$$

En dérivant alors la fem en fonction du champ appliqué comme cela est représenté sur la figure 6.27, une singularité apparaît sur la courbe. Cette singularité permet de déterminer le champ d'anisotropie et la constante d'anisotropie du second ordre K_1 . Les valeurs obtenues sont alors de $H_k=4,9$ T et $K_1=1,52$ MJ m⁻³. Nous obtenons à nouveau un champ d'anisotropie H_k autour de 5 T, ce qui est 2,5 fois plus élevé que pour les hexaferrites. Cette méthode permettant de déterminer le champ d'anisotropie d'un matériau se nomme en anglais : *Single Point Detection* ([AR74], [PBLE86], [BC04]).

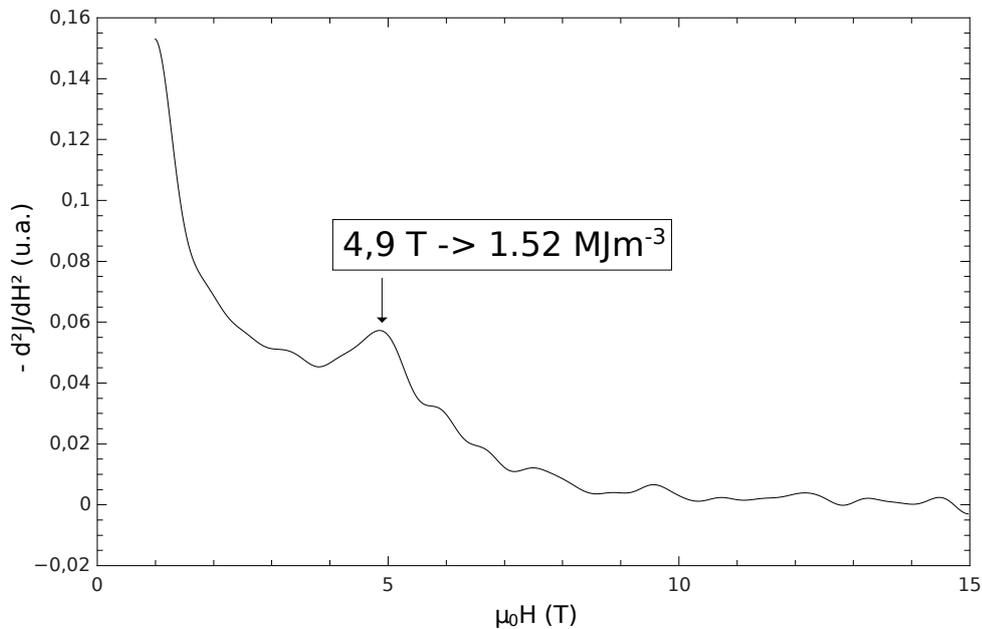


FIGURE 6.27 – Courbe $-\frac{d^2 J}{dH^2} = f(\mu_0 H)$ sur Synt 3 à 20 K.

Tracés de Weiss

Nous avons vu au chapitre 4 qu'il est possible de tracer l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température et ces courbes se nomment les tracés de Weiss [RW63].

Ces tracés sont présentés pour les 3 méthodes d'incorporation du carbone sur la figure 6.28. La courbe noire correspond à la période de chauffage de l'échantillon qui est au départ dans la phase ε , et la courbe rouge représente la période de refroidissement de l'échantillon qui s'est transformé en phase τ . Les trois échantillons sont paramagnétiques au dessus de 600 K et la décroissance de $1/\chi$ avec la diminution de la température se fait linéairement ce qui est représenté par la droite bleue sur cette même figure pour tous les échantillons.

Nous pouvons déduire de cette droite la valeur de la température de Curie paramagnétique qui correspond à l'intersection entre cette droite et l'axe des abscisses, ainsi que la constante de Curie "C" qui quant à elle correspond à l'inverse de la valeur de la pente de cette droite puisque, comme nous l'avons vu précédemment au chapitre 4, la susceptibilité s'écrit d'après la loi de Curie-Weiss selon l'équation 6.21, sachant que nous considérons ici une susceptibilité volumique, et χ est alors sans unité.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (6.21)$$

Nous rappelons que la masse molaire de notre alliage est de $M_{mol}=41,77836$ g/mol.

D'après la démonstration de l'équation 4.30 du chapitre 4, le moment scalaire moyen par atome porteur de moment magnétique s'écrit :

$$\langle \|\vec{\mathcal{M}}_z\| \rangle = \sqrt{\frac{Ck_B}{\mu_0 N}} \quad (6.22)$$

avec $k_B=1,380\ 648\ 52 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ la constante de Boltzmann et $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ H/m la perméabilité du vide.

Il ne nous reste ensuite qu'à déterminer le nombre de particules par unité de volume N. Cette constante se calcule à partir l'équation suivante :

$$N = \frac{\rho_v \cdot \mathcal{N}_A}{M} \quad (6.23)$$

avec $\mathcal{N}_A=6,022\ 140\ 857 \times 10^{23}$ mol⁻¹ le nombre d'Avogadro, et $\rho_v=5170$ kg m⁻³ la densité théorique à température ambiante de notre matériau. Le nombre de particules par unité de volume pour nos alliages vaut alors $N \approx 7,452 \times 10^{28}$ part m⁻³.

Nous calculons finalement le moment moyen par atome à partir duquel nous déterminons le moment moyen par atome de manganèse à partir de l'équation :

$$\mathcal{M} = 0,54\mathcal{M}_{Mn} + 0,44\mathcal{M}_{Al} + 0,02\mathcal{M}_C \quad (6.24)$$

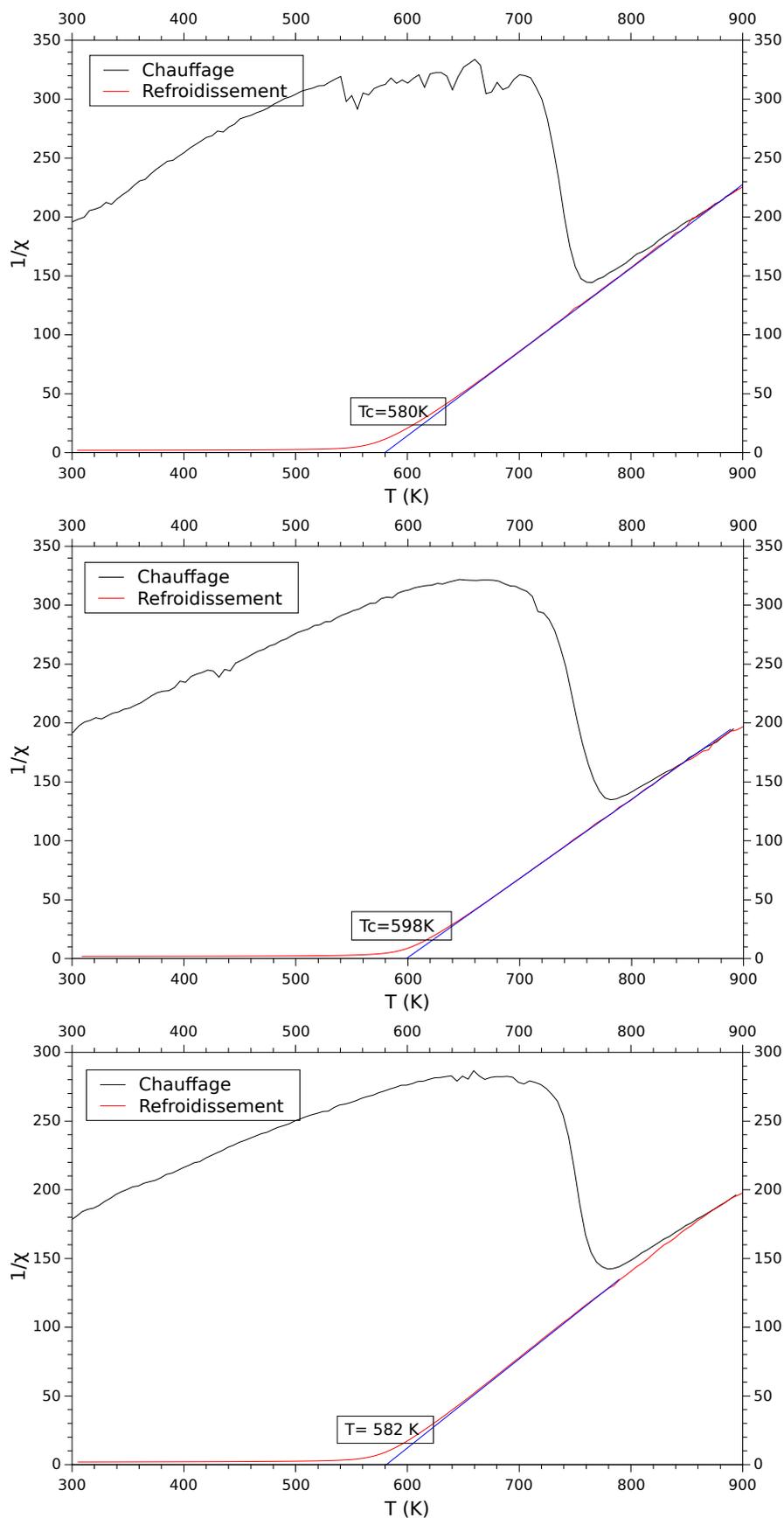


FIGURE 6.28 – Tracés de Weiss $1/\chi=f(T)$ pour les trois échantillons, de haut en bas : Synt1, Synt2 et Synt3.

A nouveau, sachant que seuls les atomes de manganèse sont porteurs d'un moment magnétique, nous savons que $0,44\mathcal{M}_{Al} = 0,02\mathcal{M}_C = 0$ et finalement nous obtenons pour l'état paramagnétique de la phase τ le moment moyen par atome de manganèse : $\langle \|\vec{\mathcal{M}}_z\| \rangle = \mathcal{M}/0,54$.

La moyenne considérée à présent est une moyenne scalaire, c'est-à-dire que nous pouvons écrire ce moment moyen en fonction de moments portés par les atomes de Mn des sites 1a et 1d, donc selon l'équation 6.25 avec n_{1a} et n_{1d} le nombre d'atomes de Mn dans le site 1a et dans le site 1d respectivement.

$$\langle \|\vec{\mathcal{M}}_z\| \rangle = \frac{1}{n_{1a} + n_{1d}} (n_{1a} \|\vec{\mathcal{M}}_{1a}\| + n_{1d} \|\vec{\mathcal{M}}_{1d}\|) \quad (6.25)$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 6.9 dans lequel il est présenté à la fois les résultats de la détermination du moment moyen par atome de manganèse dans l'état ferromagnétique de la phase τ et à la fois ce moment déterminé à partir de l'état paramagnétique de cette même phase.

Synt.	% _{at} carbone	T _{trans} (K)	T _{Curie} (K)	$\ \langle \vec{\mathcal{M}}_z \rangle\ $ ferro (* μ_B) à 20 K	$\langle \ \vec{\mathcal{M}}_z\ \rangle$ para (* μ_B) T > 600 K
Synt 1	1,88	760	580	1,871	2,88
Synt 2	0,98	781	598	1,974	2,91
Synt 3	1,88	780	582	1,863	3,01

TABLE 6.9 – Paramètres magnétiques des trois échantillons à 300 K.

Dans l'état paramagnétique (au dessus de la température de Curie T_C), les moments magnétiques de l'échantillon sont distribués aléatoirement et nous avons donc une distribution isotrope des moments. Lors du refroidissement de l'échantillon, les moments vont s'organiser et s'aligner en fonction du couplage entre les moments et l'échantillon devient ferromagnétique. Le tableau nous montre très clairement que le moment magnétique moyen est beaucoup plus élevé dans l'état paramagnétique que dans l'état ferromagnétique, ce qui met en évidence la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les atomes de manganèse comme cela est représenté sur la figure 6.29. Cette affirmation peut être confirmée par la diffraction de neutrons.

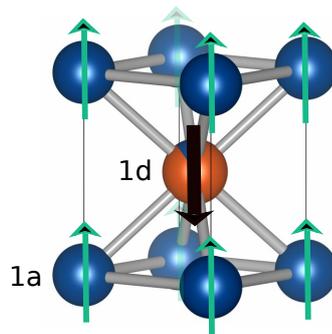


FIGURE 6.29 – Moments magnétiques selon le site de la phase τ .

Le couplage antiferromagnétique mis en évidence permet alors d'écrire les équations 6.26 et 6.27 avec n_{1a} et n_{1d} le nombre d'atomes de Mn, q_{1a} et q_{1d} le nombre de μ_B dans le site 1a et dans le site 1d respectivement. Concernant le site 1d, il faut considérer la valeur absolue du moment magnétique porté par le Mn de ce site et alors q_{1d} est positif.

$$\langle \|\overrightarrow{\mathcal{M}}_z\| \rangle_{\text{para}} = \frac{n_{1a}q_{1a} + n_{1d}q_{1d}}{n_{1a} + n_{1d}} \quad (6.26)$$

$$\langle \|\overrightarrow{\mathcal{M}}_z\| \rangle_{\text{ferro}} = \frac{n_{1a}q_{1a} - n_{1d}q_{1d}}{n_{1a} + n_{1d}} \quad (6.27)$$

En principe, selon la courbe de Rhodes-Wohlfarth (Rhodes et Wohlfarth, 1963) de la figure 4.12 du chapitre 4, pour une composition équiatomique d'alliages Mn- M (avec M un atome métallique), le rapport entre le moment moyen dans l'état paramagnétique et le moment moyen dans l'état ferromagnétique du Mn à sa température de Curie est de 1. La variable P_c est déterminée à partir de la loi de Curie-Weiss définie par l'équation 6.21 et déduite de la constante de Curie d'après l'équation 6.28 donc dans l'état paramagnétique. La variable P_s est quant à elle déterminée par l'aimantation à saturation et est déduite de la mesure effectuée dans l'état ferromagnétique. Il s'agit donc d'un *magnétisme d'électrons localisés*. Le Mn est en excès dans la composition de nos alliages, et notre résultat montrant que le moment moyen de l'état paramagnétique est très supérieur à celui de l'état ferromagnétique devrait correspondre alors à un phénomène de magnétisme d'électrons itinérants. La théorie confirme alors également l'anti-colinéarité entre les moments magnétiques des atomes de Mn des sites 1a et des sites 1d.

$$C = \frac{1}{3}P_c(P_c + 2)\mu_B^2/k_B \quad (6.28)$$

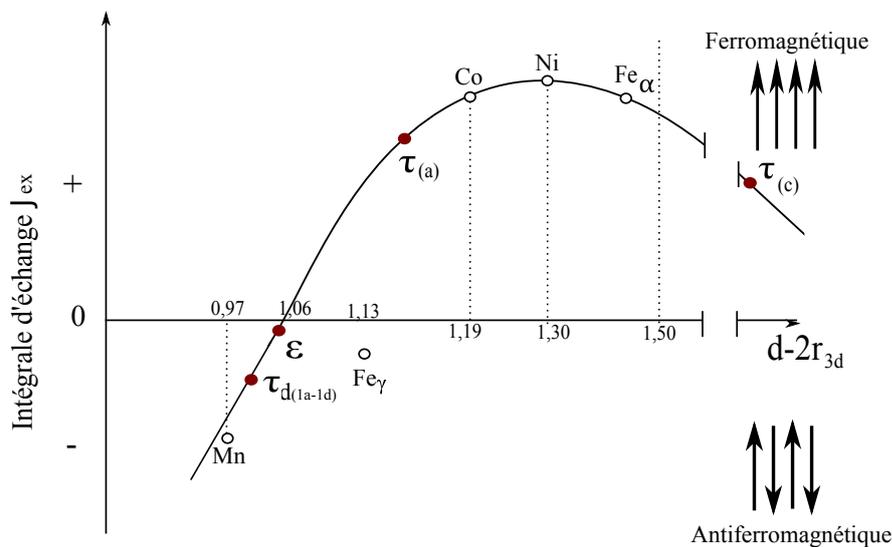
Ensuite, nous rappelons que la température de Curie d'un matériau magnétique caractérise les interactions d'échange entre les atomes qui dépendent de la composition du matériau et des distances interatomiques. Nous disposons de 3 distances à considérer : la distance a entre deux atomes de Mn, la distance c également entre deux atomes de Mn et la distance entre les sites 1a et 1d qui vaut $d_{1a-1d} = \sqrt{2a^2 + c^2}/2$. Si nous comparons ces distances aux distances possibles entre atomes de Mn dans la phase ε , la dispersion des atomes de Mn et Al étant aléatoire dans cette phase, pour cette dernière la distance entre deux atomes (Mn ou Al) est égale partout dans l'espace et nous appelons d_ε la plus petite distance possible entre deux atomes de Mn. Nous avons déterminé cette distance à l'aide du logiciel de cristallographie VESTA.

Comme nous le voyons dans le tableau 6.10, la plus petite distance entre atomes de manganèse est la distance entre les sites 1a et les sites 1d. L'ajout de carbone augmente le volume de la maille en augmentant principalement le paramètre de maille c et en diminuant légèrement le paramètre a . Cet ajout éloigne alors les atomes de manganèses les uns des autres, diminuant de la même manière le couplage magnétique entre ces atomes, ce qui explique aussi la diminution de la température de Curie avec l'augmentation du volume de la maille.

Synt. (Phase)	% _{at} de carbone	a (Å) τ	c (Å) τ	d_{1a-1d} (Å) τ	d_ε (Å) ε
référence	0	2,77	3,54	2,6399	2,6774
Synt 1	1,88	2,7669	3,6228	2,6663	2,6871
Synt 2	0,98	2,7662	3,6159	2,6636	2,6914
Synt 3	1,88	2,7678	3,6192	2,6655	2,6938

TABLE 6.10 – Distances interatomiques des phases τ et ε (DRX).

Le tableau 6.10 met également en évidence le fait que la distance d_ε entre 2 atomes de Mn de la phase ε et de dimension proche de la distance a de la phase τ , et plus particulièrement, cette distance d_ε est très proche de la distance d_{1a-1d} de la phase τ . La transformation de la phase ε à la phase τ est ainsi facilitée par les distances interatomiques entre les atomes de Mn.

FIGURE 6.30 – Courbe de Néel-Slater-Bethe de l'intégrale d'échange en fonction de la distance entre couches magnétiques ($d-2r_{3d}$).

A partir des distances interatomiques de nos alliages, nous pouvons retracer la courbe de Slater-Bethe de la figure 6.30 qui représente l'intégrale d'échange \mathcal{J}_{ex} , en fonction de la distance ($d-2r_{3d}$) avec d la distance entre 2 atomes de Mn et r_{3d} le rayon de la couche magnétique 3d qui vaut $r_{3d} = 0,805\text{Å}$ pour le Mn d'après Néel [Née36].

L'intégrale d'échange est reliée à l'énergie d'échange selon l'équation 4.31. J'ai ainsi pu placer sur cette courbe les distances entre atomes de Mn de nos alliages, et nous remarquons bien que les interactions entre ces atomes sont ferromagnétiques pour toutes les distances, sauf pour la distance d_{1a-1d} qui représente bien quant à elle un couplage antiferromagnétique.

Ensuite, lorsque nous isolons du tracé de Weiss la partie de chauffage de l'échantillon dans l'état paramagnétique de la phase ε , nous voyons qu'il ne nous a pas été possible de descendre assez bas en température pour tracer la fin de la courbe. Cependant, il devrait être possible à nouveau d'ajuster la partie linéaire et alors de tracer la droite en bleue comme cela est représenté sur la courbe 6.31.

La pente de cette droite étant bien plus difficile à déterminer ici que pour la température de Curie, nous pouvons seulement certifier ici que l'intersection entre la droite en question et l'axe des abscisses se trouve pour une température négative, ce qui montre que l'échantillon dans sa phase ε présente une température de transition de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique, l'état antiferromagnétique étant pour la plus basse température, c'est-à-dire en dessous de la température de Néel T_N que nous estimons autour de 77 K.

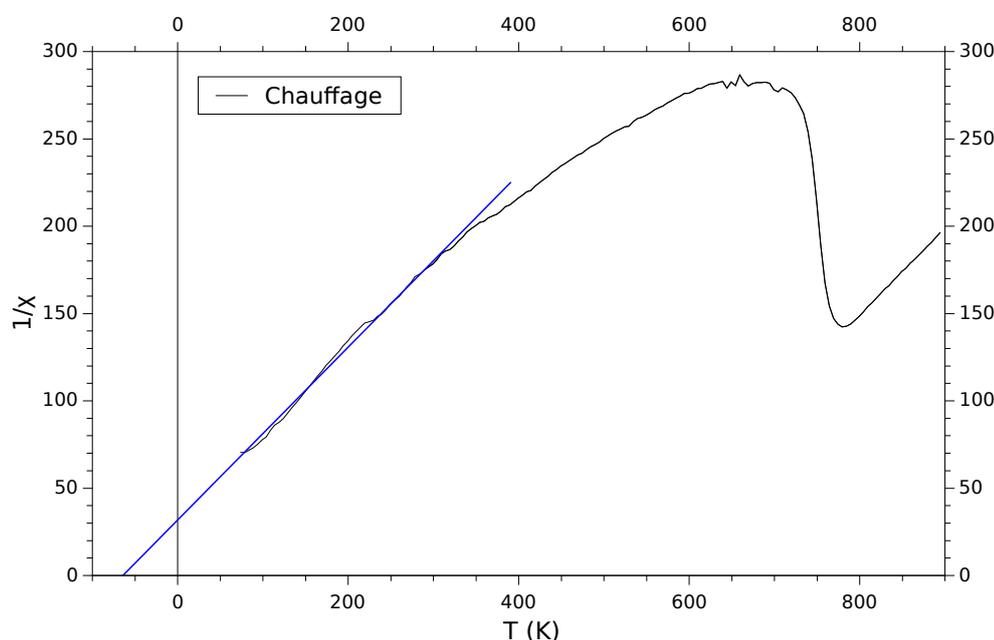


FIGURE 6.31 – Tracé de Weiss $1/\chi=f(T)$ pour la partie de chauffage de Synt3.

6.3.2 Moment magnétique des manganèses des sites 1a et 1d (diffraction de neutrons)

Suite aux mesures de diffraction de neutrons, comme il a été expliqué à la section 6.1.3, l'affinement des diffractogrammes permet de déterminer non seulement les paramètres de maille et de mettre en évidence d'éventuelles phases parasites, mais il permet également de déterminer le moment magnétique porté par les atomes de manganèse en fonction de leur site cristallographique ([ELRL97], [Tei10], [WSY⁺14]).

Nous rappelons ici qu'*a priori*, tous les sites 1a sont comblés par des atomes de manganèse et que les sites 1d portent l'excès de manganèse et ensuite les atomes d'aluminium.

Les deux sites ont d'abord été affinés simultanément à l'aide du logiciel FullProf. Pour tous les diffractogrammes de nos échantillons, nous avons obtenu que le moment magnétique du site 1d est de signe opposé au moment du site 1a, comme nous l'avons déjà suggéré dans la partie précédente et comme cela est représenté sur la figure 6.29.

Les variations du moment porté par le site 1d avec la température étant quasi-nulles, ces résultats m'ont permis ensuite d'en fixer la valeur à $\mu_z = -2,95\mu_B$ pour tous les échantillons et d'affiner la valeur du moment du site 1a. Le choix de fixer la valeur du moment du site 1d vient de la forte incertitude sur ce moment. Il n'est porté par des atomes de Mn que à hauteur de 5% des atomes de ces alliages Mn-Al et nous avons alors choisi de prendre la valeur moyenne des moments obtenus en fonction de la température. La figure 6.32 représente l'évolution du moment du site 1a en fonction de la température pour les 3 échantillons.

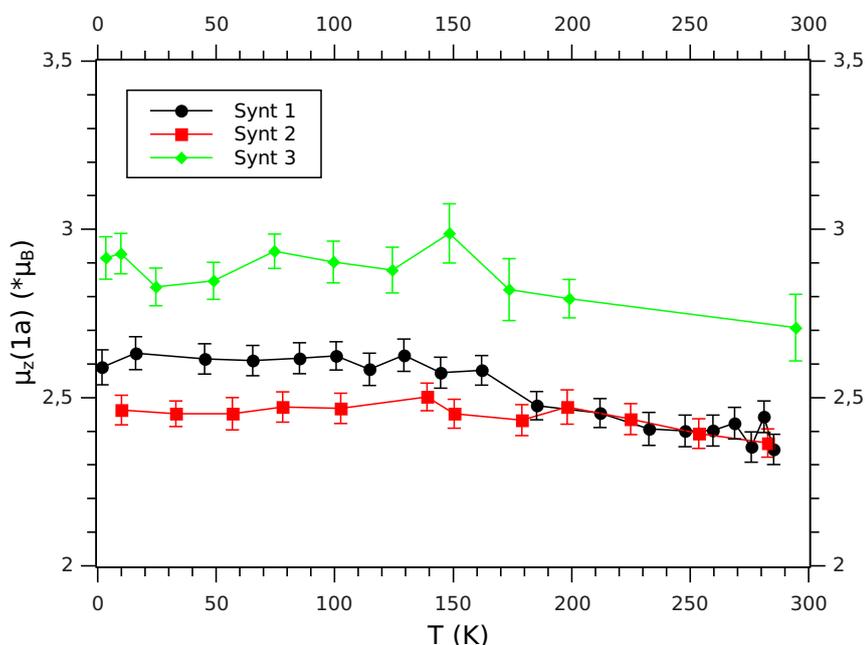


FIGURE 6.32 – Moments magnétiques du site (1a) de la phase τ pour les 3 échantillons.

L'échelle de cette figure permet de voir que le moment magnétique porté par les atomes de manganèse des sites 1a diminue sensiblement lorsque la température augmente, alors que pour les mesures magnétiques, nous avons fait l'hypothèse que la valeur de ce moment ne dépendait pas de la température. Nous voyons alors que c'est pourtant le cas, et nous pouvons aussi relier cette diminution du moment à l'augmentation du volume de la maille cristallographique lorsque la température augmente. La diminution de la valeur du moment du site 1a lorsque la température augmente provient de l'agitation thermique qui augmente. Comme nous l'avons montré avec la courbe de Slater-Bethe de la figure 6.30, le matériaux présente un couplage ferromagnétique entre les sites 1a et un couplage antiferromagnétique entre les sites 1a et 1d.

Cependant, il est aussi mis en évidence que l'échantillon de la Synt3, dont la synthèse a été faite à partir de carbure de manganèse, présente un moment magnétique du site 1a supérieur aux autres synthèses. Sachant que cet échantillon possède le volume de la maille cristallographique le plus élevé des synthèses effectuées indépendamment de la température, et en rappelant que nos résultats montrent que les atomes de manganèse portés par les sites 1d possèdent un moment nettement plus élevé que les manganèses portés par les sites 1a, l'éloignement des sites 1a et 1d diminue le couplage antiferromagnétique entre ces deux sites. De cette manière, les électrons des atomes de ces deux sites sont plus localisés, ce qui explique aussi l'augmentation du moment magnétique des atomes de manganèse des sites 1a de l'échantillon Synt3.

6.4 Conclusion

L'étude structurale et magnétique des différents alliages de Mn-Al-C synthétisés nous ont montrés que l'ajout de carbone permettait de stabiliser la phase magnétique en augmentant le volume de la cellule unitaire de la phase τ . La méthode d'incorporation du carbone est particulièrement importante puisque nous avons mis en évidence des différences structurales et magnétiques significatives entre les différentes synthèses. L'échantillon présentant les meilleures propriétés magnétiques est alors la synthèse 3 issue de la synthèse faite à partir de carbure de manganèse.

Les différentes mesures magnétiques et la diffraction de neutrons ont permis de montrer qu'en réalité, la phase ordonnée τ des alliages Mn-Al est plutôt **ferrimagnétique** puisque le moment magnétique porté par le site 1d est de signe opposé à celui porté par le site 1a d'une part, et puisque ce moment central a une valeur très supérieure à celui du site 1a.

Lorsque nous relient les paramètres cristallographiques aux paramètres magnétiques issus des neutrons, l'échantillon Synt3 correspond le plus à nos attentes industrielles, c'est à dire que parmi nos échantillons, celui le moins dense et dont l'aimantation est la plus élevée est l'échantillon Synt3. Nous avons de cette manière optimisé notre méthode de synthèse et nous nous sommes fixés par la suite à une incorporation du carbone à partir de carbure de manganèse pour une composition de $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$. Dans le chapitre suivant 7, nous utilisons justement cette même synthèse.

Chapitre 7

Vers des aimants à base de Mn-Al : substitution au Sb et frittage SPS

Sommaire

7.1	Dopage des alliages Mn-Al à l'antimoine (Sb)	141
7.1.1	Caractérisation structurale	142
7.1.2	Caractérisation magnétique	144
7.2	Frittage SPS de la synthèse 3	146
7.2.1	Caractérisation structurale	148
	Cryobroyage	149
	Broyage au mortier	153
7.2.2	Caractérisation magnétique	157
	Cryobroyage	157
	Broyage au mortier	160
7.3	Conclusion	163

Suite à l'optimisation de notre méthode de synthèse pour les alliages Mn-Al, le champ coercitif H_c reste relativement faible à ce jour. C'est pourquoi dans ce chapitre nous nous sommes tout d'abord intéressés au dopage à l'antimoine qui est un atome métalloïde non magnétique qui possède la même dimension que l'Al. Cet atome peut alors en théorie remplacer l'Al dans nos alliages Mn-Al. Une étude structurale (DRX) et magnétique (VSM) a été effectuée sur les alliages dopés au Sb, avec ou sans carbone.

Nous avons ensuite choisi d'effectuer la transformation de la phase ε à la τ par frittage flash (SPS) à l'aide d'un moule en carbure de tungstène afin de ne pas devoir atteindre de trop hautes températures lors du frittage, tout en appliquant une pression de 400 MPa. En effet, une trop haute température de transformation favorise la précipitation des phases parasites β et γ_2 . Le frittage SPS a été effectué sur des échantillons cryobroyés, puis sur des échantillons broyés au mortier. La caractérisation structurale et magnétique a été faite sur les échantillons frittés.

7.1 Dopage des alliages Mn-Al à l'antimoine (Sb)

De manière à améliorer les propriétés magnétiques des alliages Mn-Al, nous nous sommes intéressés dans cette section au dopage de ces alliages par de l'antimoine (Sb). Comment nous l'avons présenté au chapitre 2, différentes substitutions ont été faites sur des alliages Mn-Al, mais ce dopage au Sb n'avait pas encore été étudié.

Tout d'abord, le Sb est un atome métalloïde, c'est-à-dire que c'est un atome dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, et cet atome est non magnétique. Son rayon atomique est de 145 pm, donc sachant que celui de l'aluminium est de 143 pm, sa dimension peut lui permettre d'occuper le même site 1d que l'Al et peut en théorie remplacer l'aluminium dans l'alliage Mn-Al puisque l'alliage équiatomique MnSb est stable (Fig. 7.1). Le MnSb est un alliage présentant des propriétés magnétiques. La configuration électronique du Sb est $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$, alors que celle de l'Al est $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$.

Comme le Sb doit remplacer l'Al, nous avons choisi de synthétiser 2 formules différentes d'alliages Mn-Al dopées au Sb, l'une contenant du carbone, de formule brute $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$ et l'autre n'en contenant pas, de formule brute $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$. Les synthèses ont été effectuées à partir du protocole expérimental décrit à la section 3 pour les alliages non dopés, les températures de trempe sont également autour de 1100 °C.

Le Sb est intégré sous forme d'un alliage équiatomique de Mn et de Sb de pureté 99,95 %, dont la température de fusion est de 840 °C d'après le diagramme de phase de la figure 7.1. Le pourcentage massique de Sb incorporé dans l'alliage contenant du carbone est de 5,57 % sous forme d'alliage MnSb correspondant à un pourcentage massique de MnSb dans l'alliage de 8,09 %, et de 5,50 % pour celui ne contenant pas de carbone correspondant à un pourcentage massique de MnSb dans l'alliage de 7,99 %.

Le carbone a été incorporé selon le protocole de l'échantillon Synt3, c'est-à-dire qu'il a été incorporé à partir de carbure de manganèse.

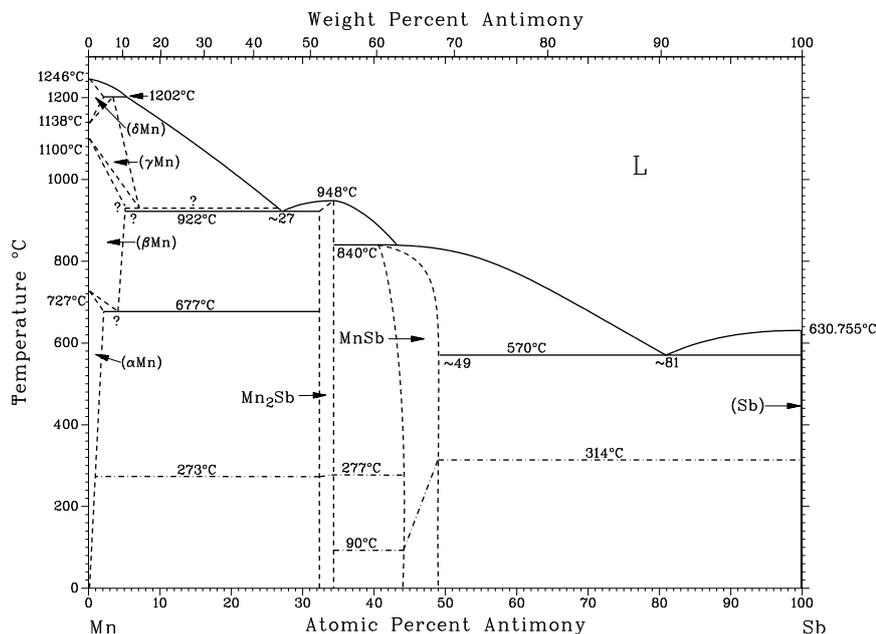


FIGURE 7.1 – Diagramme de phase des alliages MnSb (*ASM Alloy Phase Diagram DatabaseTM*).

Nous avons ensuite vérifié par DRX que la formation de la phase ϵ s'est bien produite, ainsi que la bonne répartition du Sb dans la maille, avant d'effectuer les mesures magnétiques.

7.1.1 Caractérisation structurale

L'ajout de MnSb à l'alliage Mn-Al et le fait que la fusion par induction est un protocole relativement rapide, la question qui se pose ici est de savoir si le MnSb s'est dissout et si le mélange s'est homogénéisé. Nous avons alors commencé par déterminer la composition cristallographique des alliages synthétisés par DRX.

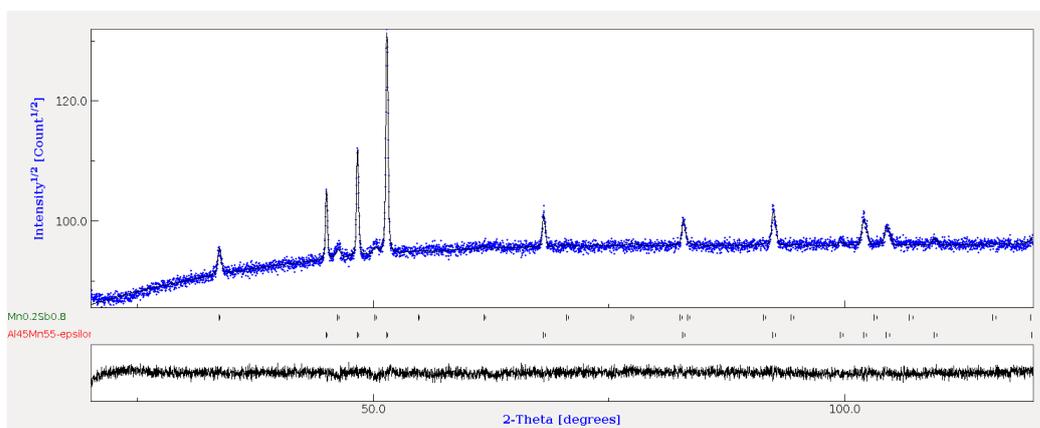


FIGURE 7.2 – Diffractogramme DRX de l'alliage Mn₅₄Al₄₂Sb₂C₂.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la figure 7.2 de l'alliage $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$ nous montre que la phase ε s'est bien formée et qu'elle est bien restée figée à la suite de la trempe rapide. Les paramètres de mailles obtenus pour cette phase ε sont de $a = 2,7077 \text{ \AA}$, $c = 4,3859 \text{ \AA}$ avec le ratio $c/a=1,6198$ et une taille de cristallite de 101 nm.

Les paramètres de maille que nous avons obtenus pour la phase ε de Synt3 par le même protocole de synthèse sont $a = 2,7091 \text{ \AA}$, $c = 4,3865 \text{ \AA}$ avec le ratio $c/a=1,6192$ et une taille de cristallite de 413 nm et ces valeurs sont très proches de celles obtenues avec le dopage au Sb, sauf la dimension des cristallites.

Nous voyons ensuite que l'alliage MnSb incorporé ne s'est pas totalement dissout dans l'alliage total lors de la synthèse puisque nous mesurons toujours la présence de 5,29 % environ de $\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ non dissout alors que nous avons introduit 8,09 % de MnSb équiatomique dans l'alliage. Le MnSb possède une maille hexagonale, tandis que $\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$ possède une maille trigonale. Nous pouvons en déduire que le Sb ne diffuse par totalement dans la maille ε . La fusion lors du mélange initial des métaux dure au maximum 3 min et afin que le Sb diffuse totalement et que le mélange s'homogénéise, il faudrait augmenter le temps de fusion.

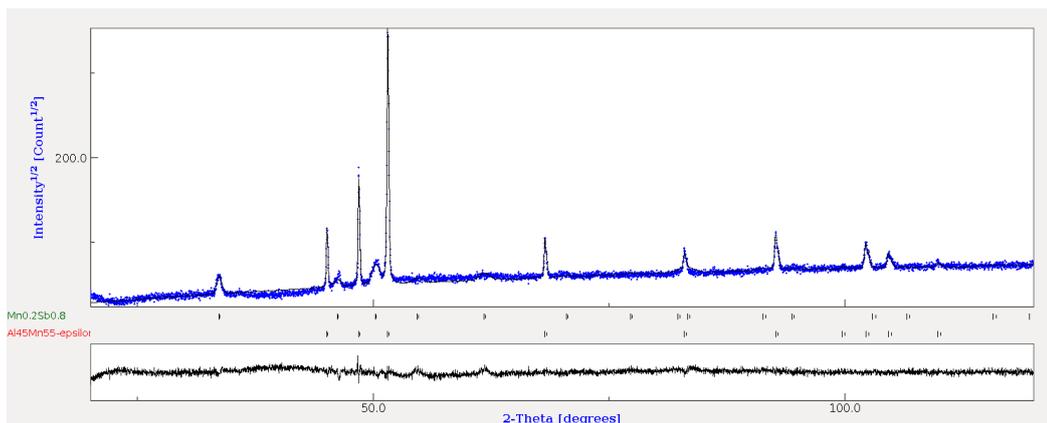


FIGURE 7.3 – Diffractogramme DRX de l'alliage $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$.

Il apparaît le même phénomène lors de la synthèse de l'alliage dépourvu de carbone de formule brute $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$, et le diffractogramme de la figure 7.3 met également en évidence la présence de 12,46 % de $\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}_{0,8}$. Les paramètres de maille obtenus pour cet alliage sont de $a = 2,7055 \text{ \AA}$, $c = 4,3766 \text{ \AA}$ avec le ratio $c/a=1,6177$ et une taille de cristallite de 121 nm.

Sachant que l'alliage MnSb équiatomique est un matériau magnétique doux ($M_r \approx 0$ et $\mu_0 H_c \approx 0$) comme nous le voyons sur la figure 7.4, le fait que le MnSb ne se soit pas totalement dissout peut avoir un impact sur les résultats magnétiques.

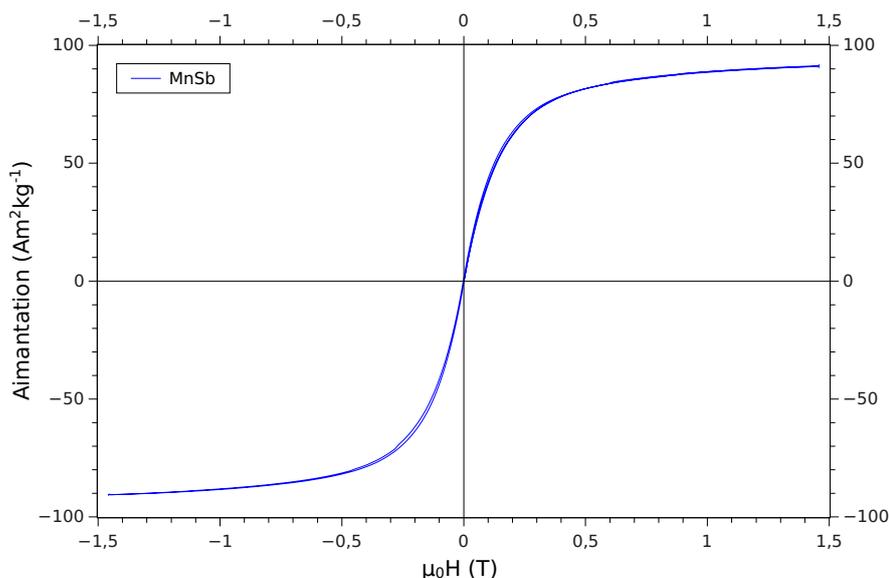
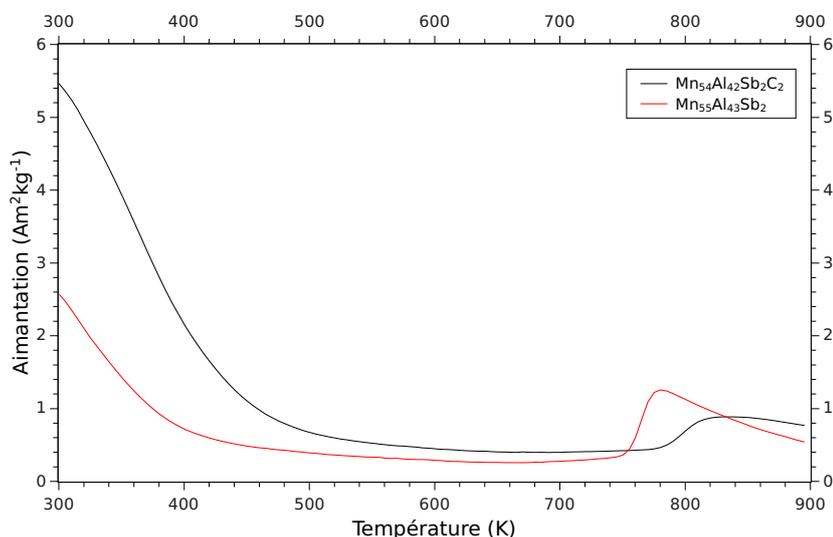


FIGURE 7.4 – Cycle d'hystérésis de MnSb équiatomique.

7.1.2 Caractérisation magnétique

Nous avons effectué les mêmes cycles en température au VSM sur ces nouveaux échantillons dopés au Sb, que lors de la caractérisation des alliages Mn-Al de la section 6, c'est à dire que nous avons faire un cycle thermique de 300 K à 900 K, puis de 900 K à 300 K sous un champ magnétique appliqué de 1,4 T.

FIGURE 7.5 – Mesures magnétiques en température de 300 K à 900 K sous un champ de 1,4 T des alliages $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$.

La première partie de la courbe qui est présentée sur la figure 7.5 nous permet de déterminer la température de transformation de la phase ε à la phase magnétique τ pour les deux alliages, avec et sans carbone. Les températures de transition obtenues sont de 780 K et de 830 K environ pour les compositions $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$ respectivement.

Par ailleurs, la comparaison du début de la courbe de 300 K à 500 K aux courbes tracées pour les alliages non dopés met en évidence une décroissance du moment, comme nous l'observons pour un matériau magnétique. La phase ε n'étant pas magnétique, ces décroissances ne peuvent provenir que de l'alliage MnSb non dissout dans la phase ε du Mn-Al.

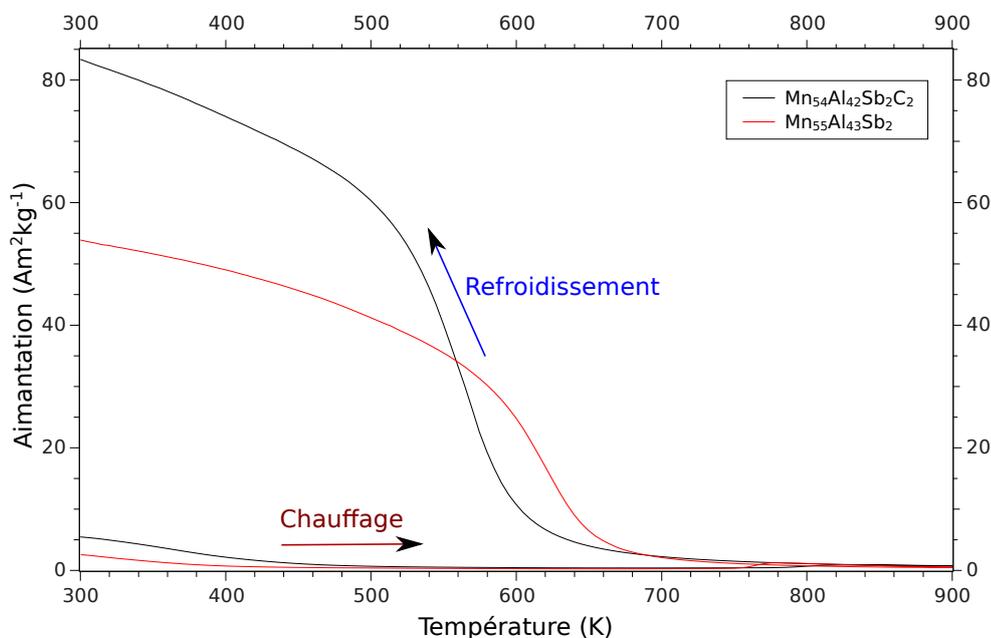


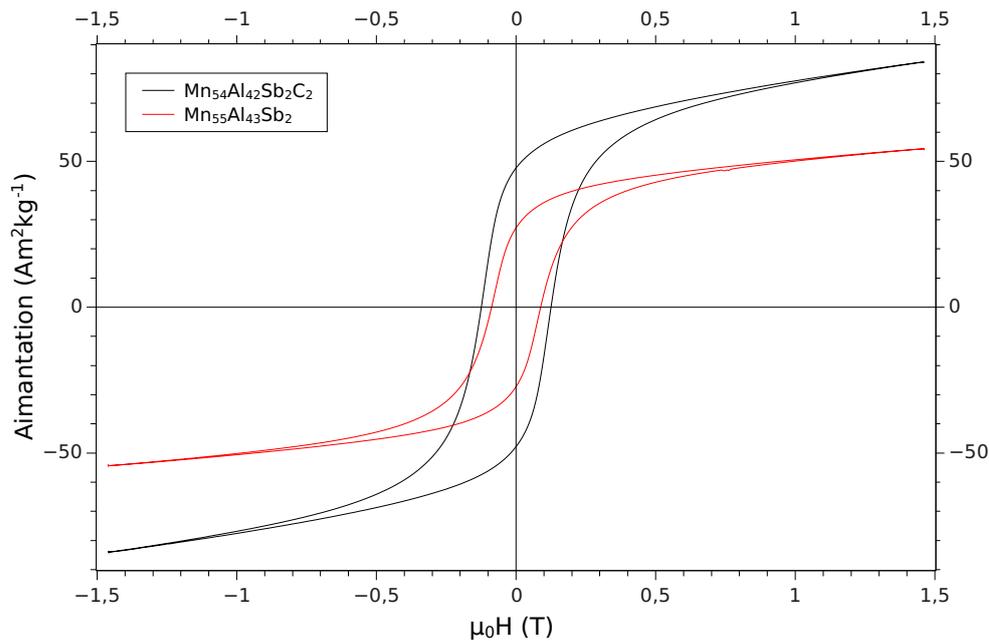
FIGURE 7.6 – Cycles magnétiques en température sous un champ de 1,4 T des alliages $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$.

Les cycles en température présentés sur la figure 7.6 sont très semblables sur leur totalité aux cycles présentés au chapitre 6 pour les alliages non dopés, avec une très forte croissance de l'aimantation lors du refroidissement qui caractérise la formation de la phase magnétique τ . L'ajout de carbone permet ici une très forte augmentation de l'aimantation par rapport à l'échantillon qui en est dépourvu.

Sachant à ce stade que la formation de la phase magnétique s'est bien produite, nous avons tracé alors les cycles d'hystérésis de nos deux alliages dopés au Sb (Fig. 7.7). Les résultats des propriétés magnétiques de ces deux alliages sont résumés dans le tableau 7.1.

Échantillon	T_{trans} (K)	$\mu_0 H_c$ (T)	M_r ($\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$)	M à 1,2 T ($\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$)
$\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$	780	0,088	27,09	52,06
$\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$	830	0,126	47,65	80,34
Synt3 : $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$	780	0,133	51,3	84,23

TABLE 7.1 – Caractérisation magnétique des alliages de Mn-Al dopés au Sb.

FIGURE 7.7 – Cycles d’hystérésis des alliages $\text{Mn}_{55}\text{Al}_{43}\text{Sb}_2$ et $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$.

Lorsque nous comparons les propriétés magnétiques des alliages dopés au Sb avec l'échantillon Synt3 non dopés, nous remarquons d'une part que l'absence de carbone pour l'échantillon dopé en réduit fortement toutes les propriétés magnétiques. D'autre part, le dopage au Sb réduit sensiblement $\mu_0 H_c$ par rapport à l'alliage sans Sb, tout en augmentant aussi sensiblement M_r (Fig. 7.8). Puisque la voie de la nanostructuration peut permettre d'augmenter considérablement M_r , le paramètre qui est important ici est principalement $\mu_0 H_c$ qui est alors plus intéressant pour l'échantillon non dopé.

Finalement, même l'échantillon dopé au Sb contenant du carbone présente des propriétés magnétiques moins intéressantes pour la conception d'aimants que notre échantillon Synt3, c'est pourquoi nous avons choisi de ne pas poursuivre avec le Sb comme atome dopant.

7.2 Frittage SPS de la synthèse 3

Suite aux mesures de caractérisation structurale et magnétique faites sur les rubans directement issus de la trempe rapide (phase ε) ou après recuit (phase τ), ainsi qu'aux mesures faites de la même manière sur les poudres issues du broyage au mortier de ces mêmes rubans, nous avons souhaité étudier l'effet d'un broyage beaucoup plus fin sur ces rubans, ainsi que les effets d'un frittage SPS simple (sans l'aimant de Halbach comme cela a été présenté pour l'hexaferrite de baryum) à partir de cette dernière poudre. D'après la bibliographie du chapitre 2 et particulièrement d'après l'article [ZBCY07], nous savons que le broyage des rubans d'alliages Mn-Al est délicat, les phases ε et τ étant métastables. Lors du broyage, il peut se former les phases β et γ_2 qui sont des phases paramagnétiques et la formation de ces précipités est bien évidemment à éviter ([ZBY06]).

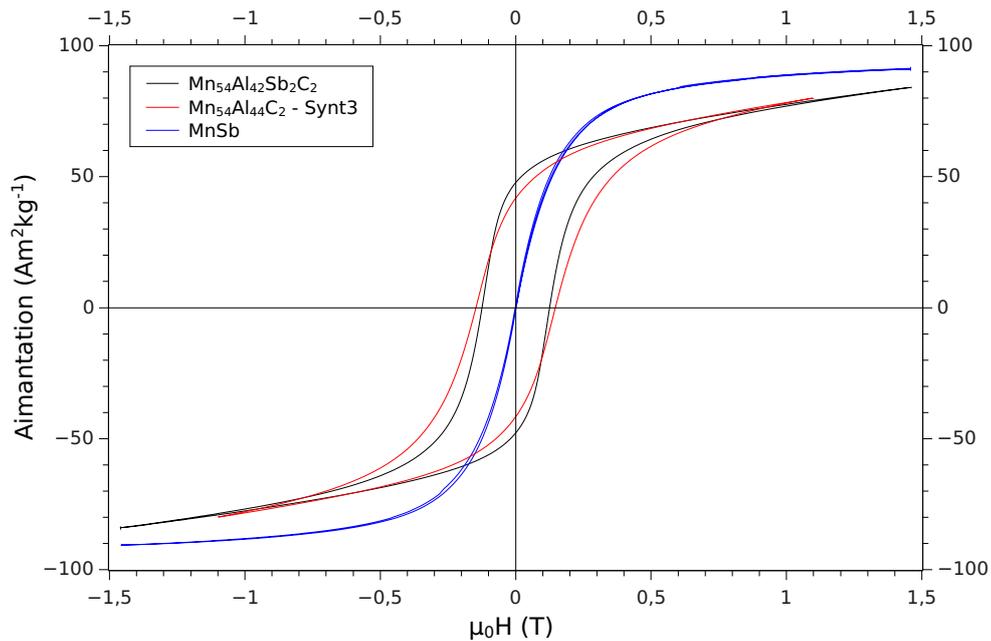
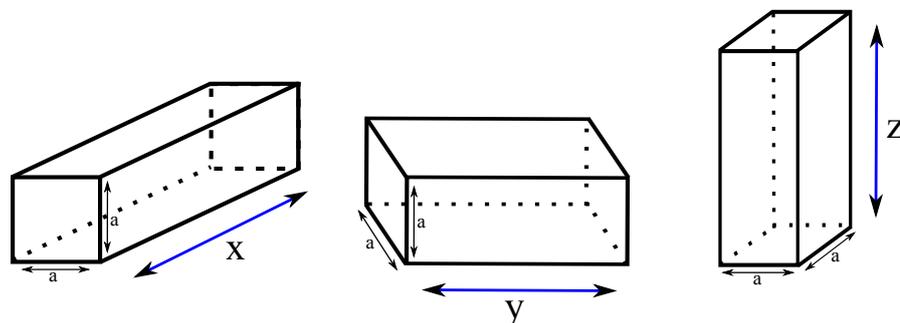


FIGURE 7.8 – Comparaison des cycles d’hystérésis des alliages $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{42}\text{Sb}_2\text{C}_2$, du MnSb seul et de Synt3 ($\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$).

L’aimantation de nos alliages étant déjà le double de l’aimantation de notre hexaferrite de baryum, nous cherchons en particulier ici à augmenter le champ coercitif de nos alliages, qui lui est trop faible à ce stade.

A la suite des résultats présentés au chapitre 6, nous souhaitons augmenter le champ coercitif de nos alliages et créer de la texture au sein de notre matériau. Pour cela, il faut diminuer la taille de grain par un broyage sans précipiter les phases β et γ_2 . Nous avons alors commencé par effectuer un broyage cryogénique de 2 h de rubans de l’échantillon Synt3 dans la phase ε , c’est à dire que le broyage a été effectué dans un creuset refroidi à l’azote liquide, donc à la température de 77 K, avec un ratio massique bille/poudre de 6/1. La poudre obtenue a été analysée au DRX, une partie est recuite ensuite à environ 564 °C pendant environ 1 h ([PHB⁺10]), analysée à nouveau au DRX puis au VSM afin de comparer ces résultats à ceux obtenus ensuite lors de la transformation et du frittage par SPS. Le broyage de la phase ε donne de meilleures propriétés magnétiques après recuit que le broyage de la phase τ directement [LPJ⁺14].

Cette poudre cryobroyée dans la phase ε est ensuite placée dans le SPS afin d’effectuer un frittage flash, et l’idée majeure ici est d’effectuer la transformation de la phase ε à la phase τ dans le SPS. L’utilité de la démarche est de pouvoir appliquer une forte pression sur l’échantillon lors de la transformation de la phase hexagonale à la phase tétragonale afin de créer de la texture. Comme le montre la figure 7.9, la maille de la phase tétragonale peut être dirigée dans les 3 directions : x , y ou z . L’intérêt du frittage SPS est en particulier de densifier l’échantillon obtenu, tout en limitant la précipitation des phases parasites et la haute pression permet une amorce de texturation.

FIGURE 7.9 – Orientations possibles de la phase τ .

Comme cela a été présenté au chapitre 3, nous appliquons une force uniaxiale sur l'échantillon lors du frittage. Cependant, comme nous ne souhaitons pas précipiter les phases β et γ_2 , il est important de ne pas fritter à des températures trop élevées, c'est-à-dire que nous limitons la température de frittage à environ 600 °C. Il est dans ce cas nécessaire de compenser la faible température en augmentant la pression à appliquer afin d'obtenir un matériau dense. C'est pourquoi nous avons utilisé un moule en carbure de tungstène qui est beaucoup plus résistant aux fortes pression, ce qui nous a permis d'appliquer une pression de 400 MPa. De manière générale, avec les moules en carbure de tungstène, il est possible d'appliquer une pression maximale de 500 MPa pour une température de 500 °C.

Il est possible d'augmenter la température en diminuant la pression appliquée. Nous avons alors fixé la pression à 400 MPa et nous avons fait varier la température de frittage. Les pastilles obtenues ont toutes été analysées par DRX. Les premières ont également été analysées par magnétométrie au VSM après les avoir coupées en petits cubes d'environ 3 mm de côté.

A la suite du frittage par SPS de la poudre cryobroyée, nous avons souhaité observer l'utilité de ce broyage. Des rubans de la même synthèse ont ainsi été broyés à la main au mortier. La poudre obtenue a été ensuite frittée à la même pression que précédemment (400 MPa), aux températures de 500 °C, 550 °C et 600 °C, le choix des température ayant été fait en fonction des paramètres de frittage qui dépendent de la compaction de la pastille, donc de la taille de grain de la poudre utilisée.

7.2.1 Caractérisation structurale

Seule la phase τ étant magnétique, la caractérisation structurale peut apporter un grand nombre d'informations avant toute mesure magnétique. Le pourcentage massique de la phase en question permet d'anticiper la valeur du moment magnétique de l'échantillon puisque nous avons déterminé au chapitre 6 l'aimantation à saturation de la mesure à basse température et à fort champ de l'échantillon Synt3.

Cryobroyage

Avant tout frittage, il est important de connaître la composition de la poudre cryobroyée. C'est pourquoi l'étape de la diffraction de rayons X est particulièrement importante.

Sur la figure 7.10, nous pouvons voir que la poudre comporte moins de 5% de phases parasites, c'est pourquoi nous pouvons considérer que cette poudre est monophasique de la phase ϵ . Cette information est très importante pour la suite.

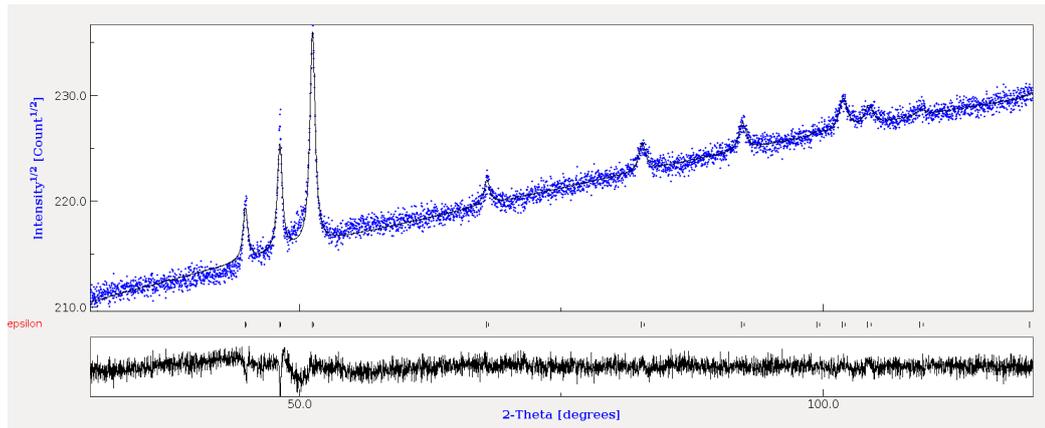


FIGURE 7.10 – Diffractogramme de la poudre cryobroyée 2 h dans la phase ϵ .

Par affinement Rietveld de ce diffractogramme nous obtenons les valeurs des paramètres de maille $a = 2,7087 \text{ \AA}$ et $c = 4,3889 \text{ \AA}$, ainsi qu'une taille de cristallite d'en moyenne 26 nm.

En comparant ces résultats à ceux présentés dans le tableau 6.1, nous voyons que les paramètres de maille sont quasi identiques et que le cryobroyage a été très efficace, puisque les cristallites passent d'une taille de 413 nm à environ 26 nm, sans la formation des phases parasites β et γ_2 .

Nous avons par ailleurs pu comparer les paramètres de maille, ainsi que la taille de cristallite pour de la poudre broyée exactement 2 h, et pour de la poudre broyée entre 1 h et 2 h (le broyeur s'étant arrêté par lui même dans cet intervalle de temps). Sur la figure 7.11, nous comparons les diffractogrammes de la même synthèse cryobroyée pendant ces deux durées différentes. Nous savons que la largeur des pics dépend de la taille de grain, et plus les pics sont larges, plus les grains seront fins. Les pics de la courbe rouge correspondant à 2 h de broyage exactement sont plus large que ceux de la courbe noire. Les grains sont ainsi plus fins pour la courbe rouge, ce qui est cohérent avec un temps de broyage plus long.

Cependant, la base des pics de cette même courbe est plus élargie, ce qui correspond à une dispersion de la taille de grain. Nous en déduisons que les grains sont en moyenne plus petits pour 2 h de broyage exactement, mais avec une plus grande dispersion de la taille de grain.

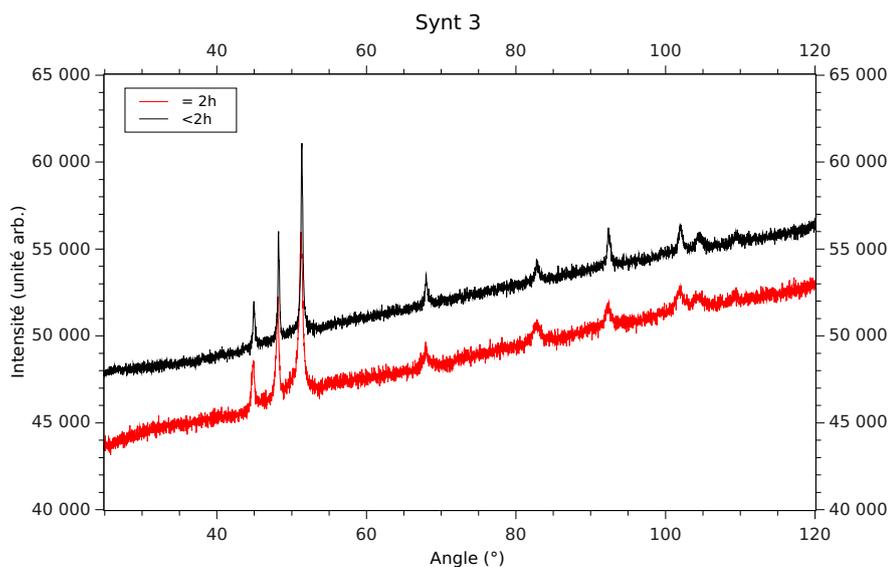


FIGURE 7.11 – Comparaison des diffractogrammes pour 2h de cryobroyage (en rouge) et moins de 2h (en noire).

Les paramètres de mailles a et c , ainsi que la taille de cristallite obtenus pour la seconde poudre, broyée légèrement moins de 2h, sont respectivement de $a = 2,7085 \text{ \AA}$, $c = 4,3866 \text{ \AA}$ et de 65 nm. Ces valeurs montrent l'importance de la précision sur le temps de broyage de l'échantillon.

La poudre cryobroyée, toujours dans la phase ε , est alors frittée au SPS sous une pression de 400 MPa aux températures de 550 °C et de 500 °C pour les pastilles que nous nommons respectivement SPS1 et SPS2.

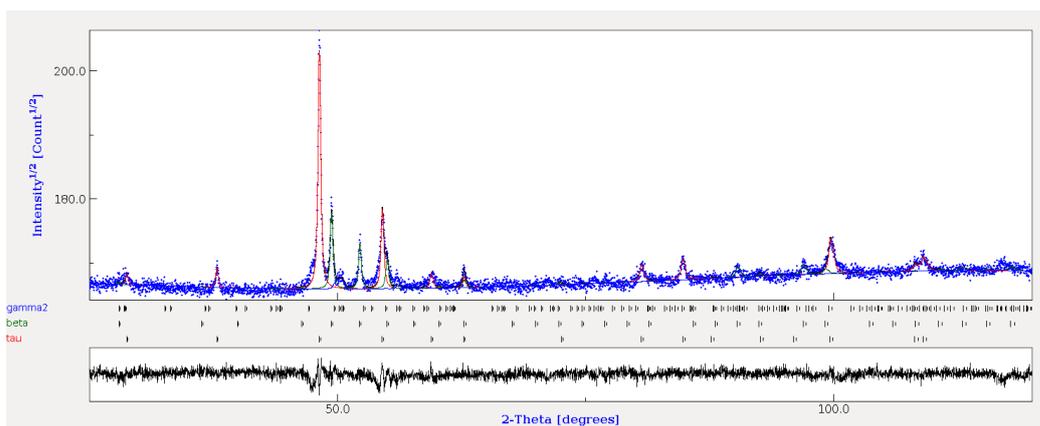


FIGURE 7.12 – Diffractogramme de la pastille SPS1 frittée à 550 °C, issue de la poudre cryobroyée 2h.

Le diffractogramme présenté sur la figure 7.12 montre que le frittage SPS effectué à la température de 550 °C précipite les deux phases paramagnétiques β et γ_2 respectivement dans les proportions massiques de 29,38 % et de 4,91 %.

Nous obtenons donc finalement par ce protocole de frittage un pourcentage massique de la phase τ de seulement 65,71 %. Ces phases n'étant pas présentes dans la poudre de la phase ε que nous utilisons ici, nous avons donc choisi de diminuer la température de frittage. Le résultat est présenté sur la figure 7.13.

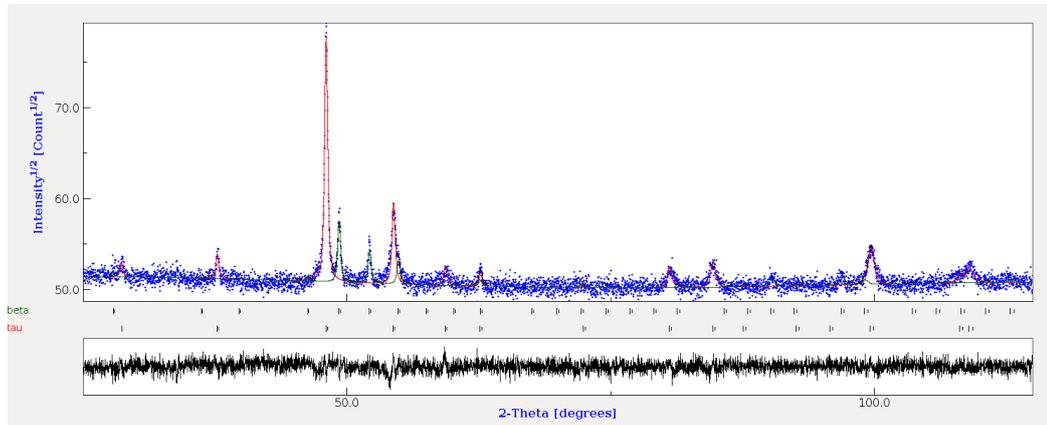


FIGURE 7.13 – Diffractogramme de la pastille SPS2 frittée à 500 °C, issue de la poudre cryobroyée 2 h.

Le frittage SPS de la pastille SPS2 a ainsi été effectué à 500 °C et nous obtenons alors un pourcentage massique de phase τ de 74,65 %, soit 10 % de plus que pour la pastille SPS1. Par ailleurs, la pastille ne possède plus que 25,35 % de phase β et la phase γ_2 n'a quant à elle pas été précipitée ici.

Comme lors du frittage le contrôle de la température est compliqué et qu'elle est généralement supérieure à la consigne de température, vu que nous appliquons simultanément une forte pression, nous remarquons l'importance d'abaisser la température de frittage.

Nous frittons un métal qui est donc conducteur, et la température est mesurée au niveau du moule et non au niveau de l'échantillon. Afin de vérifier l'hypothèse que la température de frittage joue un rôle important sur la précipitation des phases parasites, nous avons ensuite recuit une partie de cette poudre à 564 °C dans un four tubulaire.

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la figure 7.14 montre seulement la présence de la phase β . Lors du broyage manuel des rubans de la phase ε , puis du recuit effectué dans le même four tubulaire à cette même température de 564 °C effectué pour la diffraction de neutrons, les diffractogrammes ne montraient la présence d'aucune phase parasite. Nous en déduisons ici que la finesse de grains de la poudre cryobroyée en augmente la réactivité.

La précipitation des phases β et γ_2 lors du frittage SPS peut avoir pour origine la température de frittage, comme il a été proposé dans ce paragraphe, mais elle peut aussi avoir pour origine la pression appliquée ou bien la présence en très faible quantité du précipité β après le broyage.

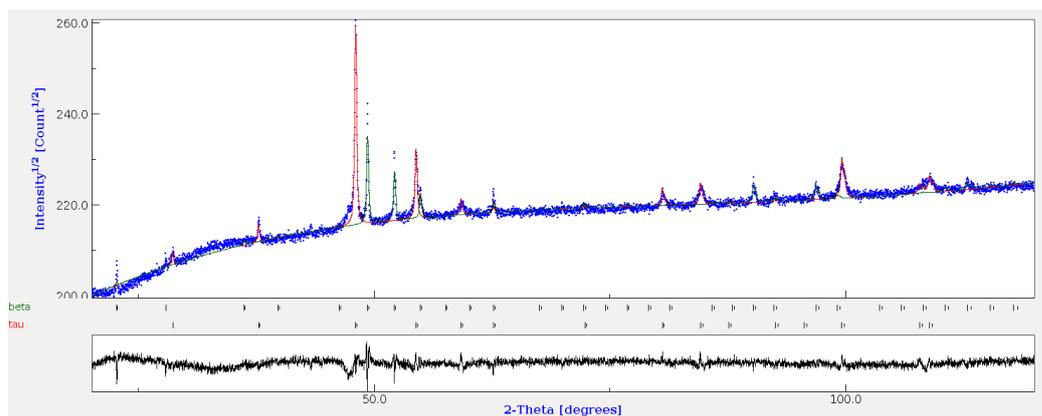


FIGURE 7.14 – Diffractogramme de la poudre cryobroyée 2 h, puis recuite à 564 °C.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	c/a	taille crist. (nm)	phase τ % $_{mass}$	phases parasites % $_{mass}$
Poudre cryo. 2h recuite à 564 °C	2,7673	3,6227	1,309	101	63,5	β : 36,5
SPS1 frittage à 550 °C	2,7680	3,6159	1,306	59	65,71	β : 29,38 γ_2 : 4,91
SPS2 frittage à 500 °C	2,7677	3,6171	1,307	67	74,65	β : 25,35

TABLE 7.2 – Résultats de l'étude structurale, poudre cryobroyée.

Les résultats de ces mesures sont résumés dans le tableau 7.2. La comparaison des résultats par DRX de la poudre cryobroyée recuite à 564 °C avec la pastille SPS1 frittée à 550 °C met en évidence une déformation de la maille, particulièrement selon l'axe c , et la taille de cristallite de la poudre vaut presque deux fois celle des cristallites de la pastille SPS1. La proportion de phase τ que nous obtenons est très proche pour ces deux échantillons et autour de 65 %.

Par ailleurs, nous avons mesuré la densité des pastilles obtenues par le principe d'Archimède en comparant la masse de l'échantillon dans l'air à celle dans l'eau. Nous pouvons comparer la densité mesurée à la densité théorique attendue que nous calculons à partir des paramètres de maille obtenus par DRX.

Le tableau 7.3 présente ces résultats pour les pastilles SPS1 et SPS2. La densité de la pastille est donc inférieure lorsque la température diminue, mais le pourcentage massique de phases parasites est aussi inférieur.

Échantillon	d_{mes} mesurée (kg m^{-3})	d_{th} calculée (kg m^{-3})	d_{mes}/d_{th} (%)
SPS1 frittage à 550 °C	5060	5089	99,4
SPS2 frittage à 500 °C	4860	5092	95,4

TABLE 7.3 – Densités mesurées (principe d’Archimède) et théoriques calculées (à partir des paramètres de maille) des échantillons issus de la poudre cryobroyée.

Il faut donc trouver le bon compromis pour la température de frittage qui permettrait d’obtenir la plus grande densité de la pastille avec le moins possible de phases parasites. Nous pouvons alors conclure ici qu’il faut abaisser la température de frittage SPS lorsque nous utilisons la poudre cryobroyée.

Broyage au mortier

Avant toute mesure magnétique, il est à nouveau nécessaire de savoir si la transformation s’est bien totalement produite lors du frittage SPS. L’analyse DRX des pastilles issues de la poudre broyée manuellement et de la poudre seule a alors été effectuée. Les diffractogrammes de ces mesures effectuées sur les pastilles sont présentés sur les figures 7.16 (SPS3), 7.17 (SPS4) et 7.18 (SPS5), pour des frittages effectués aux températures de 550 °C 600 °C et 500 °C respectivement.

Mais tout d’abord, nous analysons le diffractogramme de la poudre broyée au mortier dans la phase ϵ .

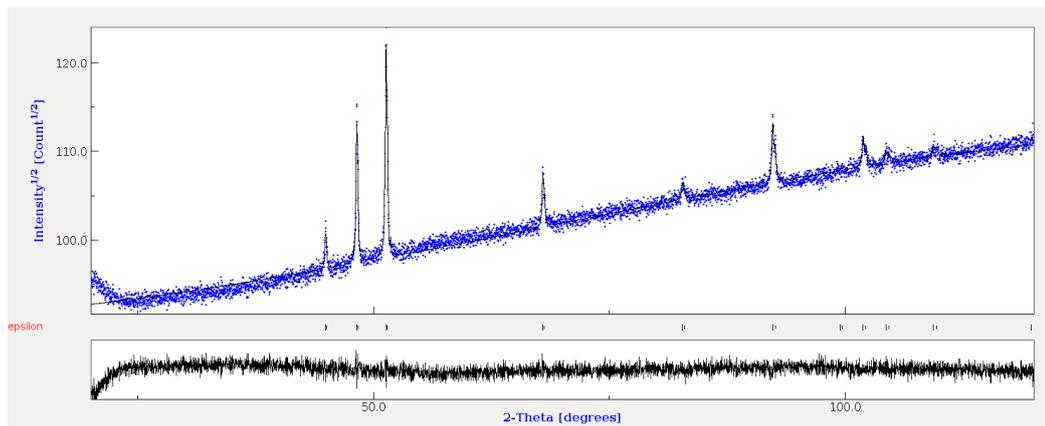


FIGURE 7.15 – Diffractogramme de la poudre broyée manuellement dans la phase ϵ .

Le broyage manuel de nos rubans de l’échantillon Synt3 nous permet d’obtenir de la poudre monophasique de la phase ϵ . L’affinement Rietveld du diffractogramme de la figure 7.15 nous permet de déterminer les valeurs des paramètres de maille $a = 2,7086 \text{ \AA}$ et $c = 4,3864 \text{ \AA}$, ainsi qu’une taille de cristallite d’en moyenne 116 nm.

Les paramètres que nous avons obtenus lors du cryobroyage étant de $a = 2,7087 \text{ \AA}$ et $c = 4,3889 \text{ \AA}$, pour une taille de cristallite de 26 nm, les paramètres de maille sont donc quasi identiques dans les deux cas de broyage. La différence la plus remarquable est alors la taille de cristallite qui est 4,5 fois supérieure pour le broyage manuel. Les grains étant au final plus gros par le broyage manuel, nous étudions la réactivité de cette poudre lors du frittage par SPS.

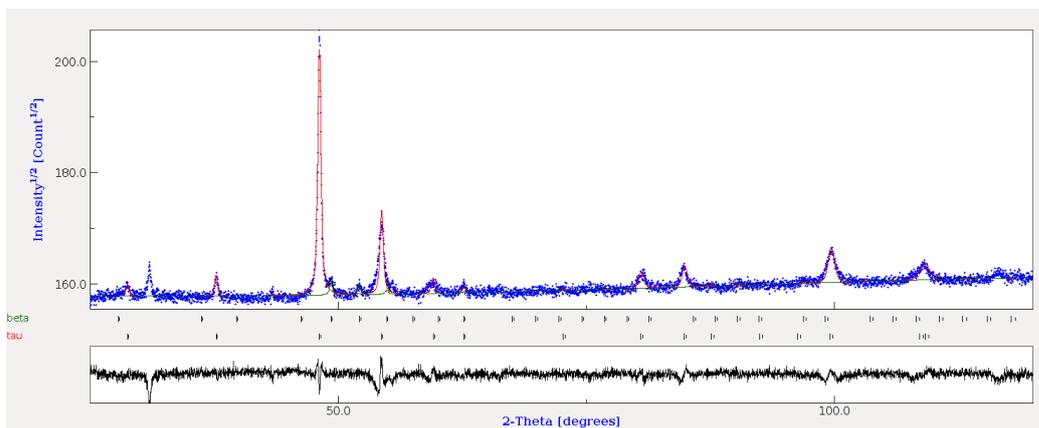


FIGURE 7.16 – Diffractogramme de la pastille SPS3 frittée à 550 °C, broyage manuel.

D'après le diagramme de phase et les mesures magnétiques présentées au chapitre 6, nous avons choisi de commencer par fritter à la température de 550 °C. La pastille obtenue est composée des phases τ et β à hauteur de 92,76 % et de 7,24 % respectivement, alors qu'à cette température de frittage nous n'avons obtenu que 65,71 % à partir de la poudre cryobroyée. La poudre broyée manuellement est donc moins réactive que la poudre cryobroyée.

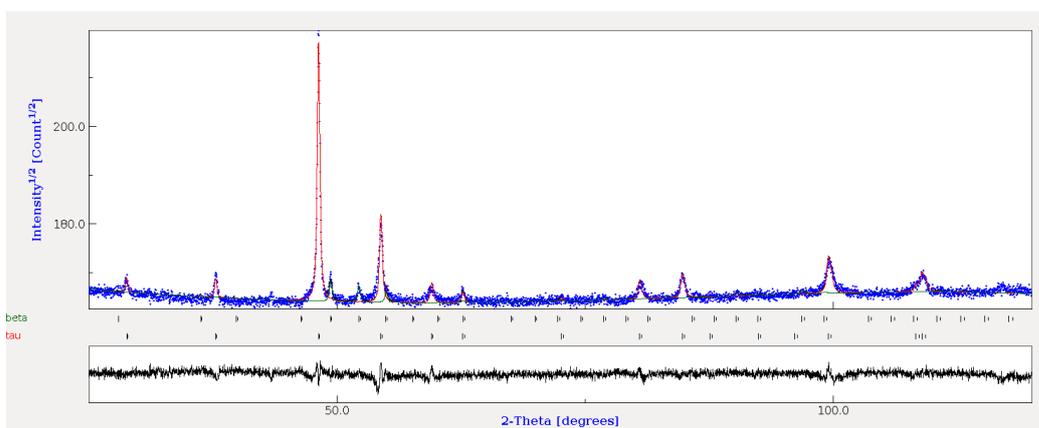


FIGURE 7.17 – Diffractogramme de la pastille SPS4 frittée à 600 °C, broyage manuel.

Pour l'échantillon suivant SPS4, nous avons augmenté la température de frittage afin de nous assurer que la transformation de la phase ε à la phase τ s'est totalement effectuée et nous l'avons fixée à 600 °C. Pour cet échantillon, nous n'obtenons que 90,13 % de la phase τ . L'augmentation de la température de frittage n'est donc pas bénéfique ici, et nous avons choisi de diminuer la température de frittage à 500 °C pour la pastille SPS5.

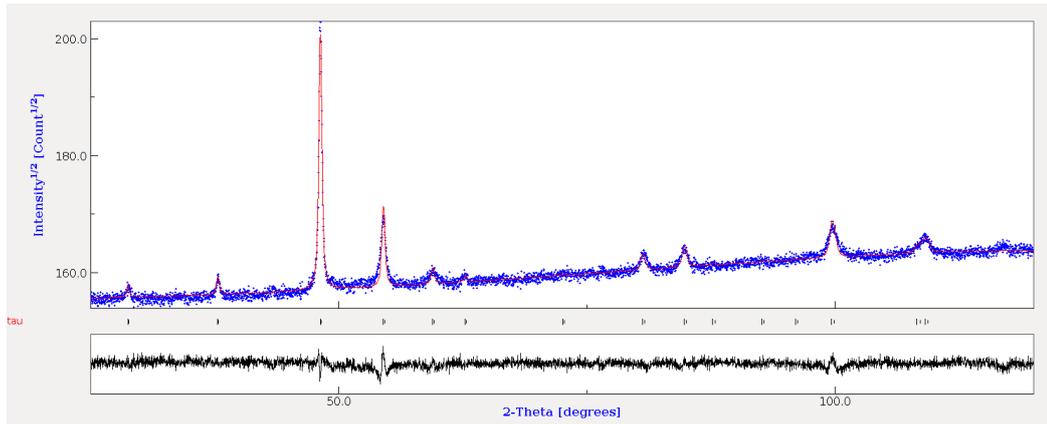


FIGURE 7.18 – Diffractogramme de la pastille SPS5 frittée à 500 °C, broyage manuel.

Ce dernier échantillon n'est composé que de la phase τ , ce qui montre dans ce cas que la température dans l'échantillon dans le moule lors du frittage n'est pas exacte puisque nous avons déterminé au chapitre 6 que la température de transformation de l'échantillon Synt3 est de 507 °C. Cependant, si la température dans l'échantillon est supérieure à la consigne de température, ce paramètre explique pourquoi nous devons diminuer la température de frittage afin de ne pas précipiter les phases parasites.

Échantillon	a (Å)	c (Å)	c/a	taille crist. (nm)	phase τ % _{mass}	autres % _{mass}
SPS4 frittage à 600 °C	2,7717	3,6090	1,302	70	90,13	β : 9,87
SPS3 frittage à 550 °C	2,7688	3,6011	1,301	56	92,76	β : 7,24
SPS5 frittage à 500 °C	2,7681	3,6127	1,305	54	100	—

TABLE 7.4 – Résultats de l'étude structurale, poudre broyage manuel.

Les résultats de l'analyse des diffractogrammes des échantillons SPS3, SPS4 et SPS5 sont présentés dans le tableau 7.4 dans l'ordre de température de frittage décroissante.

Nous remarquons d'abord que la taille de cristallite augmente avec la température de frittage, ce qui est un phénomène tout à fait attendu puisque la température favorise la croissance des grains. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la diminution de la température permet également de n'obtenir que la phase magnétique τ .

L'observation des paramètres de maille montre que la maille est la plus déformée selon l'axe c pour la plus basse température, tandis que la maille est moins déformée et plus carrée pour les pastilles SPS3 et SPS4, sachant que ces échantillons présentent un peu moins de 10 % de la phase β qui est une maille cubique.

D'autre part, la courbe en noir de tous les diffractogrammes correspond à la différence entre les points expérimentaux et l'affinement Rietveld effectué. Les différences observées ici à la base des différents pics correspondent à une dispersion de taille de grain dans nos échantillons.

Échantillon	d_{mes} mesurée (kg m^{-3})	d_{th} calculée (kg m^{-3})	d_{mes}/d_{th} (%)
SPS4 frittage à 600 °C	5080	5085	99,9
SPS3 frittage à 550 °C	4880	5111	95,5
SPS5 frittage à 500 °C	4680	5094	91,9

TABLE 7.5 – Densités mesurées (principe d'Archimède) et théoriques calculées (à partir des paramètres de maille) des échantillons issus de la poudre broyée manuellement.

À nouveau, nous avons mesuré la densité des pastilles par le principe d'Archimède et nous l'avons comparé à la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille déterminés au DRX.

L'échantillon le plus dense et dont la densité se rapproche le plus de la densité théorique calculée est celui fritté à 600 °C. Cette information nous montre bien qu'il n'est pas nécessaire de fritter à une température plus élevée, d'une part parce que la densité est déjà maximale, d'autre part parce que les phases parasites précipiteraient en plus grande quantité.

Il est important à présent de savoir quel est l'effet de la densité sur les propriétés magnétiques. Nous savons à ce stade des mesures qu'il faut que l'échantillon possède un maximum de pourcentage massique de la phase τ , mais sachant que la densité est inférieure à celle attendue, il faudra en observer l'effet sur les mesures magnétiques.

7.2.2 Caractérisation magnétique

Suite à la caractérisation structurale des pastilles frittées au SPS à partir du broyage de ruban de l'échantillon Synt3, broyés par cryobroyage ou au mortier, nous avons déterminé les paramètres de mailles, la taille de cristallite et le pourcentage de phase τ ferromagnétique dans les échantillons. Toutes les pastilles ont été polies en miroir à la polisseuse afin d'éliminer toute trace de papiex (feuille de carbone) ayant servi au frittage permettant d'éviter toute adhérence entre la poudre et le moule en carbure de tungstène. Puis les pastilles ont été découpées à la scie à fil afin d'en faire des cubes d'environ 3 mm de côté, en gardant visible les faces de compression qui ont été polies.

Nous nous sommes intéressés ici aux cycles d'hystérésis des différents cubes, en appliquant le champ du magnétomètre VSM selon les 3 axes du cube, comme cela est présenté sur la figure 7.19.

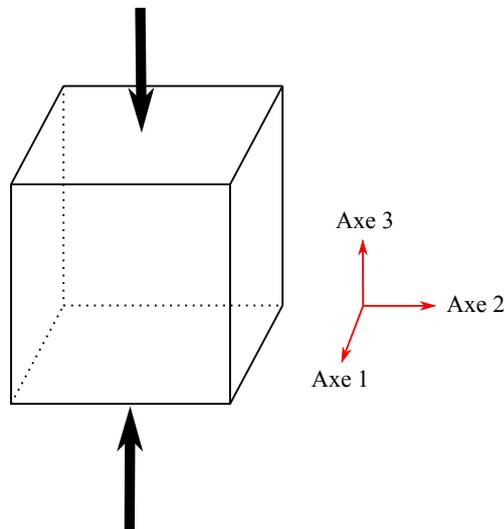


FIGURE 7.19 – Détermination des axes de mesures avec l'axe 3 comme axe de compression lors du frittage SPS.

Cryobroyage

D'après la caractérisation structurale des pastilles SPS1 (frittée à 550 °C) et SPS2 (frittée à 500 °C), nous avons déterminé que la pastille SPS2 frittée à la plus basse température est composée de 74,65 % de la phase magnétique τ , tandis que la pastille SPS1 possède que 65,71 % de cette phase magnétique. Les paramètres de maille ainsi que la taille de cristallite sont similaires pour les deux échantillons.

Les mesures magnétiques au VSM ont ensuite été effectuées à température ambiante sur des cubes d'environ 3 mm de côté issus des pastilles SPS1 et SPS2. Les mesures ont été faites selon les trois axes de chaque cube, sachant que l'axe de pression du frittage par SPS est selon l'axe 3 d'après la figure 7.19.

Les cycles d'hystérésis présentés sur les figures 7.20 et 7.21 obtenus pour les deux échantillons mettent en évidence une différence des propriétés magnétiques lorsque le champ appliqué est dans la direction de l'axe 3 qui est l'axe de compression du frittage SPS. Le champ coercitif est sensiblement plus élevé selon cet axe 3 que selon les deux autres axes pour lesquels nous remarquons que les propriétés magnétiques sont identiques. Nous n'avons donc pas ici d'axe favorable à l'aimantation qui représenterait un axe de facile aimantation, mais nos échantillons ont un axe selon lequel les propriétés magnétiques sont légèrement différentes des deux autres. Nous pouvons seulement dire alors que nos échantillons sont isotropes dans le plan (axe 1, axe 2). Hormis le champ coercitif dont la valeur est plus élevée selon l'axe de compression, l'aimantation rémanente et l'aimantation à 1,2 T sont plus faibles dans cette direction pour les 2 échantillons. On observe finalement une amorce de texturation de l'échantillon.

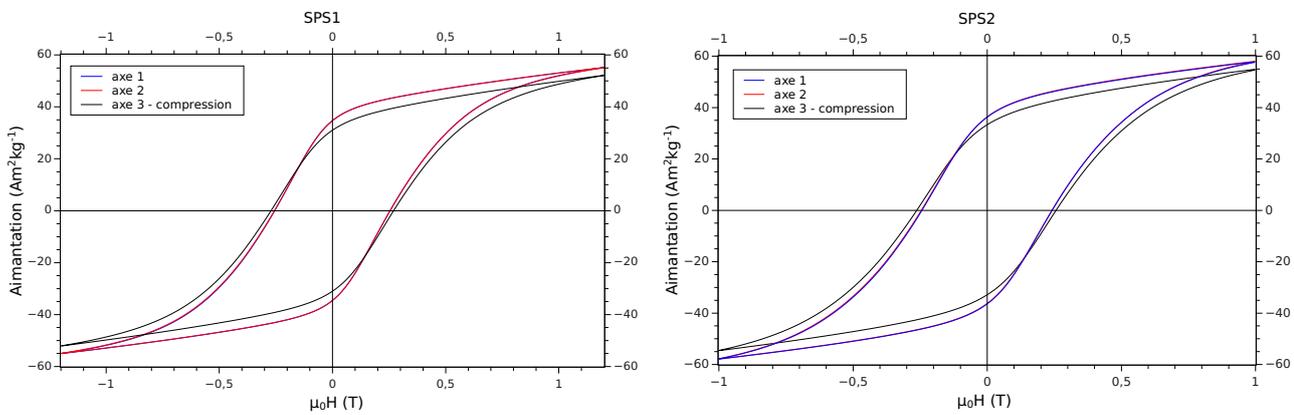


FIGURE 7.20 – Cycle d'hystérésis des échantillons SPS1 et SPS2, H_{app} est selon les 3 axes du cubes, l'axe de compression est selon l'axe 3.

Lorsque nous comparons les propriétés magnétiques des deux échantillons SPS1 et SPS2, nous voyons que l'aimantation rémanente et l'aimantation à 1,2 T sont supérieures pour SPS2, ce qui est cohérent avec le pourcentage massique de phase magnétique τ présent dans l'échantillon. En effet, SPS2 contient presque 10 % de plus de phase τ que SPS1. En contrepartie, le champ coercitif est plus faible selon les axes 1 et 2 que selon l'axe 3, comme nous le voyons dans le tableau 7.6. Bien que le champ coercitif soit plus faible, le fait d'abaisser la température de frittage permet d'augmenter l'aimantation du matériau, comme nous l'attendions.

La comparaison des propriétés magnétiques des échantillons SPS1 et SPS2 avec celles de la poudre utilisée pour leur synthèse après un recuit à 564 °C (Fig. 7.22) nous montre de fortes similarités magnétiques entre l'échantillon SPS2 et la poudre. Les valeurs d'aimantation rémanente et d'aimantation à 1,2 T sont relativement identiques. La différence majeure concerne la rectangularité du cycle d'hystérésis de l'échantillon SPS2 qui est très supérieure à celle de la poudre, ce qui vient de la forte augmentation de presque 44 % du champ coercitif. Nous pouvons ainsi en déduire que le frittage par SPS en faisant opérer la transformation de la phase ε à la phase τ sous une forte pression permet d'augmenter significativement le champ coercitif.

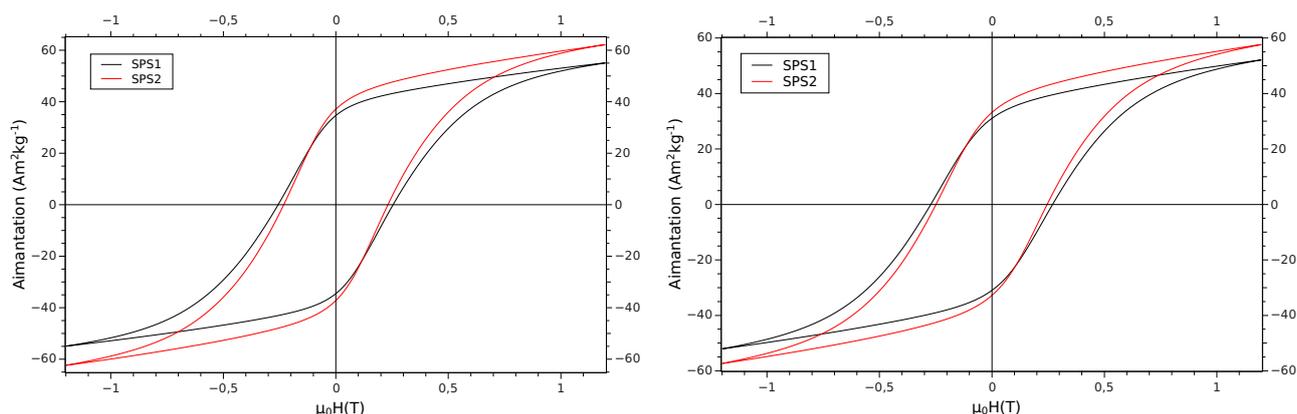


FIGURE 7.21 – Comparaison des échantillons SPS1 et SPS2 selon les axes 1 et 2 (figure de gauche) et l'axe 3, axe de compression (figure de droite).

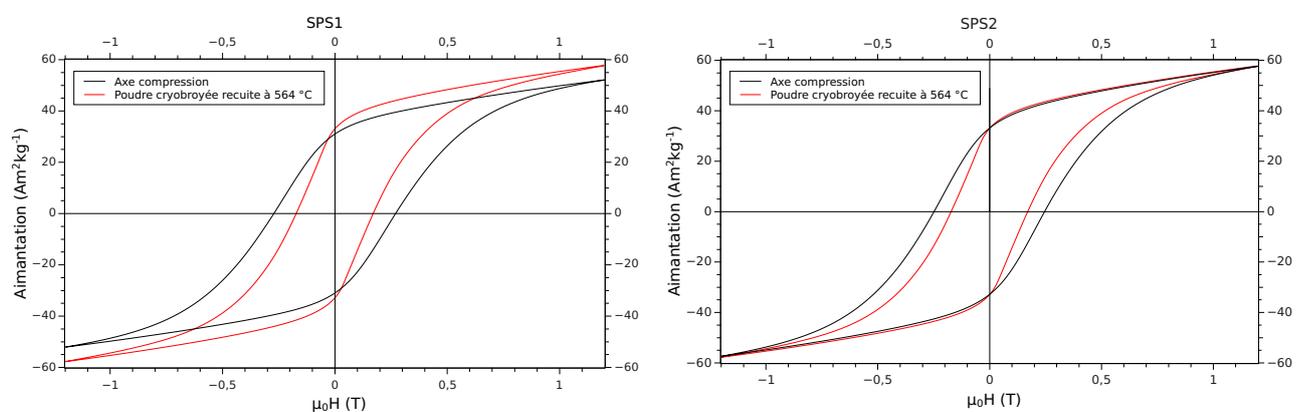


FIGURE 7.22 – Comparaison des cycles d'hystérésis des échantillons SPS1 et SPS2 avec H_{app} dans la direction de l'axe de compression, et de la poudre cryobroyée.

Échantillon	% phase τ DRX	$\mu_0 H_c$ (T)	M_r (A m² kg⁻¹)	J_r (T)	M à 1,2 T (A m² kg⁻¹)	J à 1,2 T (T)	$(BH)_{max}$ (kJ m⁻³)
Axes 1 et 2							
SPS1 frittage à 550 °C	65,71	0,255	34,61	0,220	55,09	0,351	6,1
SPS2 frittage à 500 °C	74,65	0,232	37,08	0,226	62,09	0,379	6,1
Axes 3 - comp.							
SPS1 frittage à 550 °C	65,71	0,271	30,97	0,197	52,08	0,332	5,3
SPS2 frittage à 500 °C	74,65	0,246	33,09	0,202	57,66	0,352	5,3
Poudre cryo. 2h recuite à 564 °C	63,5	0,171	33,11	—	57,71	—	—

TABLE 7.6 – Résultats de la caractérisation magnétique pour les échantillons SPS1 et SPS2, avec H_{app} selon les 3 axes du cubes.

En comparant les caractéristiques magnétiques obtenues selon les différents axes du cubes, nous en concluons que le champ coercitif est supérieur dans la direction de l'axe de compression, mais aussi nous en concluons que l'aimantation rémanente, l'aimantation à 1,2 T (et donc probablement l'aimantation à saturation), ainsi que le produit $(BH)_{max}$ sont supérieurs selon les axes perpendiculaires à l'axe de compression.

Il faut ensuite comparer ces derniers résultats aux mesures magnétiques faites sur les échantillons SPS3, SPS4 et SPS5, pastille préparées à partir de la poudre broyée au mortier, sachant que nous avons déjà pu déterminer que la pastille SPS5 est composée à 100 % de la phase τ , mais possède la densité la plus faible de 4680 kg m^{-3} .

Broyage au mortier

Suite à la caractérisation structurale, nous avons vu que les échantillons issus de la poudre broyée au mortier présentent un pourcentage de phase ferromagnétique τ compris entre 90 % et 100 %, tandis que pour les poudres cryobroyées ce pourcentage est compris entre 65 % et 75 %. Ce résultat doit avoir un impacte sur les mesures magnétiques et c'est ce que nous étudions dans cette section.

Pour cela, les cycles d'hystérésis ont été tracés de la même manière que pour les pastilles issues de la poudre cryobroyée, avec le champ appliqué dirigé selon les trois axes des cubes découpés dans les pastilles SPS3, SPS4 et SPS5, déterminés sur la figure 7.19.

D'après la figure 7.23, nous voyons à nouveau quelques différences selon l'axe choisi pour le champ appliqué. Le champ coercitif est à nouveau plus élevé lorsque le champ est appliqué selon l'axe de compression que pour les 2 autres axes, au détriment de la rémanence et de l'aimantation à 1,2 T. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 7.7.

Le frittage SPS des poudres d'alliages Mn-Al-C dans les conditions de température et de pression présentées dans ce chapitre montrent qu'il y a une amorce de texturation qui est induite par ce protocole de frittage.

Nous cherchons à créer un aimant, c'est donc le produit énergie volumique $(BH)_{max}$ que nous comparons ensuite. Des 5 échantillons, celui présentant le $(BH)_{max}$ le plus élevé est l'échantillon SPS4 fritté à la température de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et possédant 90,13 % de phase ferromagnétique. Cet échantillon est le plus dense et atteint 99,9 % de la densité théorique calculée. Dans ce même but, nous avons cherché ici à augmenter le champ coercitif de nos alliages, et nous obtenons une augmentation d'environ 20 % de H_c pour cet échantillon, alors que nous avons réussi à augmenter H_c d'environ 40 % pour l'échantillon SPS1.

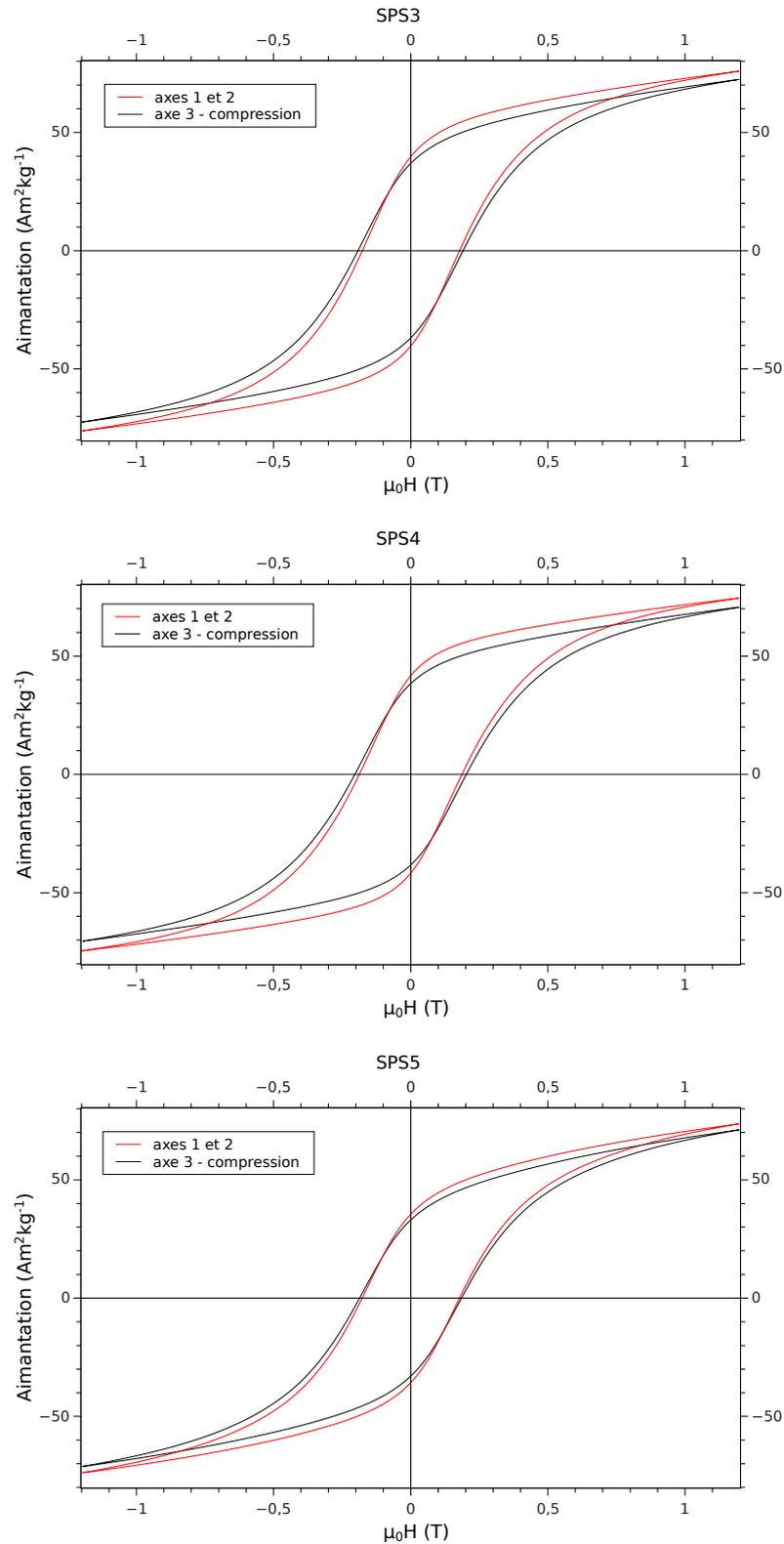


FIGURE 7.23 – Cycle d’hystérésis des échantillons SPS3, SPS4 et SPS5, H_{app} est selon les 3 axes du cubes, l’axe de compression est selon l’axe 3.

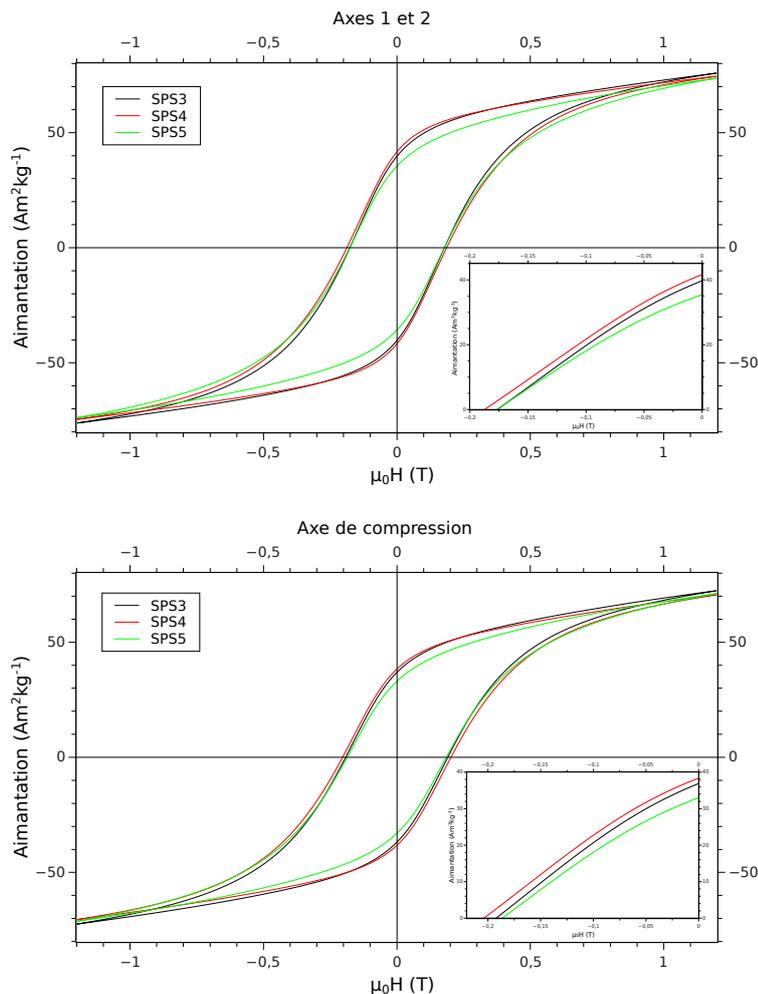


FIGURE 7.24 – Comparaison des échantillons SPS3, SPS4 et SPS5 selon les axes 1 et 2 (figure de gauche) et l'axe 3, axe de compression (figure de droite).

Nous voyons finalement que le broyage cryogénique permet d'augmenter H_c au détriment de l'aimantation rémanente M_r . Comme la nanostructuration permet d'augmenter M_r , l'augmentation de H_c induite par le frittage SPS dans un moule en carbure de tungstène est importante. Dans la littérature, la texture est généralement obtenue en utilisant une résine époxy ([ZBCY07], [WSY⁺14]). Notre objectif étant de créer des aimants pour les machines électriques dans le domaine de l'automobile, la résine époxy ne résisterait pas aux températures de fonctionnement qui sont autour de 200 °C. Le frittage SPS étudié ici permet par contre d'obtenir un matériau dense sans l'utilisation de résine époxy.

Échantillon	% phase τ DRX	$\mu_0 H_c$ (T)	M_r (A m ² kg ⁻¹)	J_r (T)	M à 1,2 T (A m ² kg ⁻¹)	J à 1,2 T (T)	$(BH)_{max}$ (kJ m ⁻³)
Axes 1 et 2							
SPS4 frittage à 600 °C	90,13	0,187	41,68	0,266	74,52	0,476	6,6
SPS3 frittage à 550 °C	92,76	0,177	39,99	0,245	76,02	0,466	5,7
SPS5 frittage à 500 °C	100	0,177	35,58	0,209	73,73	0,434	4,6
Axes 3 - comp.							
SPS4 frittage à 600 °C	90,13	0,203	38,31	0,245	70,59	0,451	6,4
SPS3 frittage à 550 °C	92,76	0,192	36,87	0,226	72,39	0,444	5,4
SPS5 frittage à 500 °C	100	0,186	32,99	0,194	71,14	0,418	4,3

TABLE 7.7 – Résultats de la caractérisation magnétique pour les échantillons SPS3, SPS4 et SPS5, avec H_{app} selon les 3 axes du cubes.

7.3 Conclusion

La comparaison des propriétés magnétiques des alliages dopés au Sb avec l'échantillon Synt3 non dopés montre tout d'abord que la substitution au Sb nécessite l'ajout de carbone puisque l'absence de carbone diminue fortement les propriétés magnétiques. D'autre part, le dopage au Sb réduit sensiblement $\mu_0 H_c$ par rapport à l'alliage sans Sb et nous cherchons au contraire à augmenter ce paramètre.

Les échantillons dopés au Sb présentent des propriétés magnétiques moins intéressantes pour la conception d'aimants que notre échantillon Synt3. Nous nous sommes alors intéressés à une autre voie d'amélioration de l'échantillon Synt3 qui concerne la transformation de la phase ε à la phase τ simultanément avec le frittage au SPS.

Ensuite, concernant les échantillons issus du frittage SPS, nous avons vu lors de la caractérisation structurale que lorsque nous diminuons la température de frittage (et donc la température de transformation) le pourcentage de phase τ augmente, et la densité des échantillons diminue.

Nous remarquons ensuite dans la caractérisation magnétique que le champ coercitif diminue également lorsque de la température de frittage diminue. Nous nous attendions à ce qu'un plus fort pourcentage de phase τ augmente l'aimantation des échantillons, ce qui est le cas lorsque nous comparons les échantillons SPS1 et SPS2 (issus de la poudre cryobroyée) aux échantillons SPS3 et SPS4 (issus de la poudre broyée manuellement). En effet, ces échantillons présentent des pourcentages de phase τ très supérieurs, et que M_r et M à 1,2 T sont supérieurs. Nous obtenons un champ coercitif H_c plus élevé pour les échantillons issus de la poudre cryobroyée,

sachant que ces échantillons présentent la plus grande proportion de phase β . La présence de cette phase dans les échantillons joue le rôle d'impuretés, utile pour le piégeage de parois, ce qui permet l'augmentation de H_c .

Cependant, contrairement à ce que nous aurions pu penser, l'échantillon SPS5 possédant 100 % de la phase τ , mais qui du fait de la plus faible température de frittage possède la plus faible densité (4680 kg m^{-3} représentant seulement 91,9 % de la densité théorique calculée), présente les propriétés magnétiques les plus faibles des 3 échantillons issus de la poudre broyée au mortier. Cet échantillon possède le produit $(BH)_{max}$ le plus faible de tous les 5 échantillons.

Le frittage SPS combiné à un broyage au mortier a permis d'augmenter H_c d'environ 20 % et de l'augmenter d'environ 40 % par un cryobroyage. Cette étape est alors primordiale dans la fabrication d'aimants performants à base de Mn-Al.

Il faut donc trouver le bon compromis entre la température de frittage et la taille de grain de la poudre à fritter. Il sera intéressant par la suite de faire varier également la pression appliquée lors du frittage.

La combinaison de la synthèse par trempe rapide du roue au cryobroyage et enfin au frittage SPS produit des échantillons présentant de très bonnes propriétés magnétiques ([SVČ⁺15]). L'amélioration de la méthode de texturation permettrait alors d'obtenir des échantillons anisotropes. Les aimants qui seraient obtenus possèderaient les propriétés magnétiques nécessaires pour remplacer les aimants terres rares dans les moteurs électriques.

Chapitre 8

Conclusion générale et perspectives

8.1 Conclusion générale

Nanostructuration de l'hexaferrite de baryum

Nous avons utilisé des méthodes de chimie douce (ou sol-gel) pour produire les nanopoudres de ferrite et nous étudions l'effet de la composition, des conditions de synthèse et de frittage sur les propriétés structurales et magnétiques. Les propriétés magnétiques des poudres obtenues sont à ce stade significativement supérieures aux hexaferrites anisotropes commercialisés. Un **meilleur contrôle du pH** et une **meilleure filtration des précipités** nous ont permis d'optimiser le protocole de synthèse de l'hexaferrite de baryum. La poudre nanométrique présente des **propriétés magnétiques supérieures** à certains aimants commerciaux à base d'hexaferrite de strontium substitués au lanthane et au cobalt.

Nous avons d'abord mis en place un **outil de presse** contenant un aimant terres rares cylindrique, puis comparé nos résultats à ceux que nous avons obtenus par l'utilisation d'un aimant de configuration de type **Halbach** lors de **frittage flash** (*Spark Plasma Sintering*). L'efficacité de l'orientation des particules dans les deux cas n'est pas concluante du fait de la taille nanométrique des particules. Cette efficacité a ensuite été évaluée de manière par la suite à nous permettre d'améliorer notre protocole de texturation.

L'évaluation de l'effet obtenu a été faite à l'aide d'un **programme d'affinement des cycles mis au point à partir du modèle de Stoner et Wohlfarth**. Notre programme a été mis en place au travers de l'étude d'un aimant commercial d'hexaferrite de strontium substitué dont la méthode de synthèse est bien connue. Cet outil de caractérisation permet d'étudier la **texture des aimants** et celui-ci nous permet d'estimer l'efficacité du protocole d'orientation. La comparaison des paramètres obtenus à partir de cet outil à ceux obtenus par **affinement Rietveld de diffractogrammes DRX** a permis de **valider** cet outil.

Nous avons également mis en place un programme basé sur le **modèle de Preisach statique** permettant d'étudier les processus d'aimantation au sein du matériau, comme les mécanismes de nucléation ou de piégeage de parois. La figure obtenue pour l'aimant commercial présente une forme de "T" typique des matériaux magnétiques durs anisotropes.

Alliages de manganèse-aluminium

Nous avons étudié trois différentes méthodes d'incorporation du carbone dans nos alliages, c'est à dire par diffusion d'une poudre ou de morceaux de graphite dans l'alliage, puis par utilisation de carbure de manganèse. Il est possible de comparer la quantité ayant diffusé lors de la synthèse, la température de Curie dépendant de cette quantité. Les résultats magnétiques confirment la plus grande quantité de carbone dans les échantillons synthétisés à partir des morceaux de carbone et à partir du carbure de manganèse. La fusion par induction en lévitation étant un protocole de courte durée, le carbone ne peut pas diffuser correctement dans l'échantillon lors de l'utilisation de morceaux. L'analyse par DRX des paramètres de maille démontre que le carbure de manganèse permet d'obtenir un maille élémentaire d'un plus grand volume, ce qui confirme la meilleure homogénéité de l'échantillon.

Nous pouvons déterminer la température de transformation de la phase ε à la phase τ à partir des mesures d'aimantation en fonction de la température. La courbe de Weiss (susceptibilité réciproque $1/\chi$ en fonction de la température) présente deux asymptotes ayant la même pente permettant de déterminer la température de Curie et la constante de Curie. Nous avons déduit de ces mesures le moment magnétique par atome de manganèse dans l'état paramagnétique des deux phases. Par comparaison avec le moment magnétique des atomes de manganèse dans l'état ferromagnétique à basse température ($T=20$ K), nous observons que le moment dans l'état paramagnétique est supérieur à celui de l'état ferromagnétique pour les trois méthodes d'incorporation du carbone. Nous en déduisons que ces alliages présentent un couplage partiellement antiferromagnétique.

Nous avons obtenu à deux reprises 48h de temps de faisceau pour la diffraction de neutrons à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble sur appel à projet. Nous avons pu déduire de nos diffractogrammes de diffraction de neutrons les paramètres de maille de nos alliages, ainsi que les moments magnétiques portés par les atomes de manganèse selon leur site cristallographique (1a ou 1d). De cette manière, les valeurs obtenues confirment notre résultat obtenu par les mesures magnétiques, c'est à dire la présence d'un couplage partiellement antiferromagnétique entre les atomes de manganèse des sites 1a et 1d de la phase τ . Nous avons aussi pu déterminer les valeurs des moments magnétiques portés par les atomes de Mn des deux sites et le moment du site 1d est très supérieur à celui du site 1a.

La caractérisation structurale et la caractérisation magnétique ont montré que l'échantillon synthétisé à partir de **carbure de manganèse présente les meilleures propriétés magnétiques**. Nous avons donc **optimisé le protocole de synthèse**.

Différents alliages ternaires à base de Mn-Al ont été étudiés, mais les **substitutions à l'antimoine (Sb)** n'avaient pas encore été étudiées. L'alliage binaire MnSb est stable et présente des propriétés magnétiques. L'atome d'antimoine est de dimension similaire à l'aluminium et il s'agit d'un atome non magnétique. C'est pour ces raisons que notre choix s'est porté sur cette substitution. Le Sb a été incorporé sous forme d'alliage MnSb par le même protocole de synthèse de trempe rapide que pour le Mn-Al non substitué, avec à partir de carbure de manganèse à nouveau, et sans carbone. Les résultats obtenus montrent soit la re-précipitation du MnSb, soit la non dissolution du MnSb lors de la synthèse. Cependant, les propriétés magnétiques des alliages obtenus ne sont pas supérieures à celles de l'alliage non substitué qui est donc l'échantillon qui a été retenu pour la suite.

La maille cristallographique de ces alliages étant tétragonale de la famille $L1_0$, la synthèse génère différentes variantes liées à l'orientation des grains. Afin de réduire la quantité de variantes et d'obtenir une poudre aux grains de taille nanométrique, un **broyage cryogénique (à 77 K) a été effectué à partir des rubans issus de la trempe rapide de l'échantillon retenu** (Synt3). La théorie montre que la diminution de la taille de grain permet d'augmenter le champ coercitif de l'échantillon. Ce broyage permet également de favoriser une bonne densification de l'échantillon lors la fabrication de l'échantillon solide. Nous avons choisi pour cela d'effectuer la **transformation de la phase ε à la phase τ sous une contrainte de pression élevée lors de la transformation par frittage flash SPS**. L'utilisation d'un **moule en carbure de tungstène** a permis de limiter la température de frittage à 500 °C sous une pression de 400 MPa. Les premiers résultats montrent que cette technique de frittage sur la phase ε des alliages Mn-Al permet **d'augmenter de 40 % le champ coercitif tout en créant une amorce de texture** afin d'obtenir un aimant anisotrope.

8.2 Perspectives

Nanostructuration de l'hexaferrite de baryum

Les deux outils de caractérisations sont encore à développer. Le premier concernant l'étude de la texture des matériaux magnétiques par le modèle de Stoner et Wohlfarth ne tient actuellement pas compte des interactions entre les particules. De manière à mieux ajuster les cycles d'hystérésis magnétiques, notamment au niveau du champ coercitif, il faudrait modifier le programme afin d'intégrer ces interactions.

Concernant l'outil d'étude des processus d'aimantation basé sur le modèle de Preisach, le programme fonctionne parfaitement pour un matériau anisotrope bien orienté. Pour les autres matériaux, il est encore nécessaire d'effectuer une amélioration du programme afin qu'il fonctionne sur tous les types de matériaux magnétiques.

Différentes voies à étudier peuvent en théorie permettre d'obtenir une bonne texturation des nanopoudres. Par exemple, l'utilisation de différentes matrices polymères peuvent permettre de figer la poudre selon une configuration magnétique précise. Un protocole qui permettrait de casser les interactions électrostatiques entre nanoparticules pourrait être mis en place, soit en utilisant des protocoles chimiques du type *ferrofluide* par différentes méthodes de synthèses [MMM11], soit par un protocole mécanique sous champ magnétique.

Il est également intéressant d'envisager différents mélanges de matériaux magnétiques durs avec des matériaux magnétiques doux présentant une aimantation plus élevée, comme cela a été proposé au départ dans la thèse de Renuka Tayade [Tay14] mais en utilisant des oxydes pour la phase ferromagnétique. Même si le gain en aimantation sera limité par rapport aux métaux, une meilleure stabilité chimique serait attendue.

Alliages de manganèse-aluminium

L'alliage substitué au Sb n'a pas donné de résultats concluants. Cependant, les alliages ternaires Mn-Al- M sont encore à étudier avec différents atomes possibles pour l'atome M à différentes proportions. Les substitutions peuvent se faire de trois types :

- des substitutions du Mn par d'autres éléments porteurs d'un moment magnétique comme le fer, le cobalt ou le nickel,
- des substitutions de l'Al par des éléments du bloc p du tableau périodique, comme le silicium, le bore, le gallium, le bismuth, etc...
- et des substitutions du C par de l'azote ou de l'hydrogène par exemple.

Il serait également intéressant de substituer un élément non magnétique aux atomes Mn des sites 1d afin de supprimer le couplage antiferromagnétique entre les sites 1a et 1d.

La dimension des atomes substituants est à prendre en compte et il faudrait alors calculer la distance minimale entre les sites 1a et 1d permettant de renverser le moment magnétique des atomes de Mn des sites 1d. De cette manière, les atomes de Mn de ces deux sites seraient couplé ferromagnétiquement.

Le cryobroyage a certes été efficace concernant la réduction de la taille de grain, mais il a aussi rendu la poudre très réactive (formation aisée des phases β et γ_2). Une étude précise de ce type de broyage sur les alliages Mn-Al serait à effectuer, en faisant varier les temps de broyage, les proportions de billes et de poudre, et en faisant varier la nature des billes de broyage par exemple.

Suite à l'étude du frittage SPS à différentes températures, il faut à présent faire varier également la pression de frittage.

Projets sur les alliages Mn-Al

La possibilité d'une thèse CIFRE financée par l'entreprise Valéo est actuellement en cours d'étude.

Une demande de financement sur projet ANR au sujet des alliages Mn-Al a été effectuée par le laboratoire SATIE en collaboration avec l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) à Thiais.

Bibliographie

- [AR74] G Asti and S Rinaldi. Singular points in the magnetization curve of a polycrystalline ferromagnet. *Journal of Applied Physics*, 45(8) :3600–3610, 1974.
- [AZS⁺13] Kahina Ait Atmane, Fatih Zighem, Yaghoub Soumare, Mona Ibrahim, Rym Boubekri, Thomas Maurer, Jeremie Margueritat, Jean-Yves Piquemal, Frédéric Ott, Gregory Chaboussant, et al. High temperature structural and magnetic properties of cobalt nanorods. *Journal of Solid State Chemistry*, 197 :297–303, 2013.
- [BC04] F Bolzoni and R Cabassi. Review of singular point detection techniques. *Physica B : Condensed Matter*, 346 :524–527, 2004.
- [BCE⁺15] Thierry Baudin, Daniel Chateigner, Claude Esling, Luca Lutterotti, and Magali Morales. Analyse des textures cristallographiques et des microstructures. *Reflète de la physique*, (44-45) :80–85, 2015.
- [BCF70] O Bethoux, B Cornut, and M Ferrari. Four de laboratoire pour fusion de métaux et alliages «propres». *Revue de Physique Appliquée*, 5(6) :865–867, 1970.
- [Ber98] Giorgio Bertotti. *Hysteresis in magnetism : for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic press, 1998.
- [BLW84] AE Berkowitz, JD Livingston, and JL Walter. Properties of Mn-Al-C magnets prepared by spark erosion and other rapid solidification techniques. *Journal of applied physics*, 55(6) :2106–2108, 1984.
- [BVA14] Hiba Bouker, Lionel Vido, and Hamid Ben Ahmed. Comparaison structures de machines synchrones à aimants permanents vis-à-vis des critères compacité-rendement. In *Symposium de Génie Électrique 2014*, 2014.
- [CCP⁺14] Jun Cui, Jung-Pyung Choi, Evgueni Polikarpov, Mark E Bowden, Wei Xie, Guosheng Li, Zimin Nie, Nikolai Zarkevich, Matthew J Kramer, and Duane Johnson. Effect of composition and heat treatment on MnBi magnetic materials. *Acta Materialia*, 79 :374–381, 2014.
- [CG11] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [Coe12] JMD Coey. Permanent magnets : Plugging the gap. *Scripta Materialia*, 67(6) :524–529, 2012.
- [Coe14] JMD Coey. New permanent magnets ; manganese compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(6) :064211, 2014.

- [Cot99] Jean-Pierre Cotton. *Diffraction et spectrométrie des neutrons*. Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- [CVR⁺03] Nassira Chakroune, Guillaume Viau, Christian Ricolleau, Françoise Fiévet-Vincent, and Ferand Fiévet. Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process. *Journal of materials chemistry*, 13(2) :312–318, 2003.
- [CYB14] Anurag Chaturvedi, Rumana Yaqub, and Ian Baker. A comparison of τ -MnAl particulates produced via different routes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(6) :064201, 2014.
- [Deg01] Jacques Degauque. Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M4601) :M4601–1, 2001.
- [DM58] MH Danan and AJP Meyer. Colloque nationale de magnétisme. *Centre national de la recherche scientifique : Paris*, 1958.
- [ECJ⁺14] Alexander Edström, Jonathan Chico, Adam Jakobsson, Anders Bergman, and Jan Ruzs. Electronic structure and magnetic properties of L1₀ binary alloys. *Physical Review B*, 90(1) :014402, 2014.
- [ELRL97] VT Em, IS Latergaus, A Sh Remeev, and CT Lee. Neutron diffraction study of the τ -phase of carbon-doped Mn–Al alloy. *physica status solidi (a)*, 159(2) :323–326, 1997.
- [Est06] Claude Estournes. *Mise en forme de matériaux par frittage flash*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- [FVM07] E Fazakas, LK Varga, and F Mazaleyrat. Preparation of nanocrystalline Mn–Al–C magnets by melt spinning and subsequent heat treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, 434 :611–613, 2007.
- [GHM⁺17] R Gavrea, R Hirian, S Micán, D Benea, O Isnard, M Coldea, and V Pop. Structural, electronic and magnetic properties of the Mn_{54-x}Al₄₆Ti_x (x= 2; 4) alloys. *Intermetallics*, 82 :101–106, 2017.
- [GLRS15] Yunlong Geng, Michael J Lucis, Pamela Rasmussen, and Jeffrey E Shield. Phase transformation and magnetic properties of rapidly solidified Mn-Al-C alloys modified with Zr. *Journal of Applied Physics*, 118(3) :033905, 2015.
- [HLC93] Kwan Hee Han, Chong Tak Lee, and Woong Kil Choo. On the position of carbon atom in the τ -phase of carbon-doped Mn-Al permanent magnets. *physica status solidi (a)*, 136(1) :21–28, 1993.
- [JVMS⁺12] F Jiménez-Villacorta, JL Marion, T Sepehrifar, M Daniil, MA Willard, and LH Lewis. Exchange anisotropy in the nanostructured MnAl system. *Applied Physics Letters*, 100(11) :112408, 2012.
- [Küb00] Jürgen Kübler. *Theory of itinerant electron magnetism*, volume 106. Oxford University Press, 2000.
- [LBLTM09] Jean-Marie Le Breton, Luc Lechevallier, Philippe Tenaud, and Antoine Morel. Aimants permanents : Matériaux et propriétés. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 2(D2100v2), 2009.

-
- [LCB⁺99] M LoBue, DR Cornejo, V Basso, FP Missell, and G Bertotti. Analysis of magnetic aftereffects in nanocrystalline SmFeCo by the Preisach hysteresis model. *IEEE transactions on magnetics*, 35(4) :2194–2196, 1999.
- [LCZ⁺12] ZW Liu, C Chen, ZG Zheng, BH Tan, and Raju V Ramanujan. Phase transitions and hard magnetic properties for rapidly solidified MnAl alloys doped with C, B, and rare earth elements. *Journal of Materials Science*, 47(5) :2333–2338, 2012.
- [LJV13] Laura H Lewis and Félix Jiménez-Villacorta. Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(1) :2–20, 2013.
- [LLBT⁺07] Luc Lechevallier, Jean-Marie Le Breton, Philippe Tenaud, Antoine Morel, and Serge Brassard. Aimants permanents : Applications et perspectives. *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, 2(D2102), 2007.
- [LLS15] Silong Li, Yingjie Li, and Bulent Sarlioglu. Partial irreversible demagnetization assessment of flux-switching permanent magnet machine using ferrite permanent magnet material. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(7) :1–9, 2015.
- [LPJ⁺14] Michael J Lucis, Timothy E Prost, Xiujuan Jiang, Meiyu Wang, and Jeffrey E Shield. Phase transitions in mechanically milled Mn-Al-C permanent magnets. *Metals*, 4(2) :130–140, 2014.
- [LSTW05] David E Laughlin, Kumar Srinivasan, Mihaela Tanase, and Lisha Wang. Crystallographic aspects of L1₀ magnetic materials. *Scripta Materialia*, 53(4) :383–388, 2005.
- [LWZC11] Jung-Goo Lee, Xiao-Lei Wang, Zhi-Dong Zhang, and ChuI-Jin Choi. Effect of mechanical milling and heat treatment on the structure and magnetic properties of gas atomized Mn–Al alloy powders. *Thin Solid Films*, 519(23) :8312–8316, 2011.
- [May86] Isaak D Mayergoyz. Mathematical models of hysteresis. *Magnetism, IEEE Transactions on*, 22(5) :603–608, 1986.
- [MBH⁺16] Sever Mican, Diana Benea, Razvan Hirian, Radu Gavrea, Olivier Isnard, Viorel Pop, and Marin Coldea. Structural, electronic and magnetic properties of the Mn₅₀Al₄₆Ni₄ alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401 :841–847, 2016.
- [MH16] Rajasekhar Madugundo and George C Hadjipanayis. Anisotropic Mn-Al-(C) hot-deformed bulk magnets. *Journal of Applied Physics*, 119(1) :013904, 2016.
- [MMM11] Irena Milosevic, Laurence Motte, and Frederic Mazaleyrat. *Ferrofluides-Nanoparticules superparamagnétiques*. Ed. Techniques Ingénieur, 2011.
- [MPBL11] Frederic Mazaleyrat, Alexander Pasko, Andras Bartok, and Martino Lobue. Giant coercivity of dense nanostructured spark plasma sintered barium hexaferrite. *Journal of Applied Physics*, 109(7) :07A708, 2011.
-

- [MPE88] O Moze, L Pareti, and AE Ermakov. Neutron diffraction and magnetic investigations of Ga substituted MnAl permanent magnet materials. *Journal of applied physics*, 63(9) :4616–4619, 1988.
- [MSRP96] Ch Müller, HH Stadelmaier, B Reinsch, and G Petzow. Metallurgy of the magnetic τ -phase in Mn-Al and Mn-Al-C. *Zeitschrift fuer Metallkunde*, 87(7) :594–597, 1996.
- [Mul10a] Bernard Multon. *Application des aimants aux machines électriques*. PhD thesis, Ecole normale supérieure de Rennes, 2010.
- [Mul10b] Bernard Multon. Les machines synchrones autopilotées. 2010.
- [Née36] Louis Néel. Propriétés magnétiques de l'état magnétique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. de Phys*, 5 :232–279, 1936.
- [NGH16] Andre Nasr, Mohamed Gabsi, and Sami Hlioui. Machine à commutation de flux à double excitation. analyse des performances : Fonctionnement alerno-démarrreur. In *Conférence Internationale en Sciences et Technologies Electriques au Maghreb*, 2016.
- [OBC⁺13] Ogheneyunume Obi, Lee Burns, Yajie Chen, Steven Bennett, Mathew Sawicki, Daniel Kaplan, Ana M Arango, Laura H Lewis, and Vincent G Harris. Effect of ambient aging on heat-treated mechanically alloyed Mn-Al-C powders. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(7) :3372–3374, 2013.
- [OBC⁺14] O Obi, L Burns, Y Chen, T Fitchorov, S Kim, K Hsu, D Heiman, LH Lewis, and VG Harris. Magnetic and structural properties of heat-treated high-moment mechanically alloyed MnAlC powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 582 :598–602, 2014.
- [PBLE86] L Pareti, F Bolzoni, F Leccabue, and AE Ermakov. Magnetic anisotropy of MnAl and MnAlC permanent magnet materials. *Journal of applied physics*, 59(11) :3824–3828, 1986.
- [Per97] Jean-Claude Perron. *Matériaux ferromagnétiques amorphes et nanocristallins*. Ed. Techniques Ingénieur, 1997.
- [PHB⁺10] JH Park, YK Hong, S Bae, JJ Lee, J Jalli, GS Abo, N Neveu, SG Kim, CJ Choi, and JG Lee. Saturation magnetization and crystalline anisotropy calculations for MnAl permanent magnet. *Journal of Applied Physics*, 107(9) :09A731–09A731, 2010.
- [PLF⁺14] Alexandre Pasko, Martino Lobue, E Fazakas, LK Varga, and Frederic Mazaleyrat. Spark plasma sintering of Mn–Al–C hard magnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(6) :064203, 2014.
- [PML⁺13] Alexandre Pasko, Frederic Mazaleyrat, Martino LoBue, E Fazakas, and LK Varga. Hard magnetic properties of melt-spun Mn-Al-C alloys. In *EPJ Web of Conferences*, volume 40, page 06008. EDP Sciences, 2013.
- [PMV⁺14] Alexandre Pasko, Frédéric Mazaleyrat, Lajos K Varga, Plamen S Stamenov, and John Michael David Coey. High-field magnetization behavior of Mn-Al-C alloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(11) :1–4, 2014.

-
- [Pul12] Robert C Pullar. Hexagonal ferrites : a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7) :1191–1334, 2012.
- [RB⁺14] Filip Ronning, Sam Bader, et al. Rare earth replacement magnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(6) :060301, 2014.
- [RW63] P Rhodes and Eo P Wohlfarth. The effective curie-weiss constant of ferromagnetic metals and alloys. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 273, pages 247–258. The Royal Society, 1963.
- [Sai03] Tetsuji Saito. Magnetic properties of Mn–Al system alloys produced by mechanical alloying. *Journal of applied physics*, 93(10) :8686–8688, 2003.
- [Sai05] Tetsuji Saito. Magnetic properties of Mn–Al–C alloy powders produced by mechanical grinding. *Journal of applied physics*, 97(10) :10F304, 2005.
- [SC99] Ralph Skomski and JMD Coey. *Permanent magnetism*. Institute of Physics Pub., 1999.
- [SIK⁺12] Nouari Saheb, Zafar Iqbal, Abdullah Khalil, Abbas Saeed Hakeem, Nasser Al Aqeeli, Tahar Laoui, Amro Al-Qutub, and René Kirchner. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites : a review. *Journal of Nanomaterials*, 2012 :18, 2012.
- [SMK⁺13] Ralph Skomski, Priyanka Manchanda, Pankaj Kumar, B Balamurugan, Arti Kashyap, and David J Sellmyer. Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49(7) :3215–3220, 2013.
- [SNH89] Y Sakka, M Nakamura, and K Hoshimoto. Rapid quenching and properties of hard magnetic materials in MnAl–X (X= Ti, Cu, Ni, C, B) systems. *Journal of materials science*, 24(12) :4331–4338, 1989.
- [SP09] Adarsh Shukla and Arthur D Pelton. Thermodynamic assessment of the Al–Mn and Mg–Al–Mn systems. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 30(1) :28–39, 2009.
- [Squ12] Gordon Leslie Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge university press, 2012.
- [SVČ⁺15] P Saravanan, VTP Vinod, Miroslav Černík, A Selvapriya, Dibyendu Chakravarty, and SV Kamat. Processing of Mn–Al nanostructured magnets by spark plasma sintering and subsequent rapid thermal annealing. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374 :427–432, 2015.
- [Tay14] Renuka Tayade. *Theoretical and experimental contribution to the study of exchange-spring magnets*. PhD thesis, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2014.
- [Tei10] J Teixeira. Remarques sur la notion de cohérence en diffusion de neutrons aux petits angles. *École thématique de la Société Française de la Neutronique*, 11 :7–15, 2010.
-

-
- [TMK⁺04] P Tenaud, A Morel, F Kools, JM Le Breton, and L Lechevallier. Recent improvement of hard ferrite permanent magnets based on La–Co substitution. *Journal of alloys and compounds*, 370(1) :331–334, 2004.
- [WKYS11] Jorg MK Wiezorek, Andreas K Kulovits, Cagatay Yanar, and William A Soffa. Grain boundary mediated displacive–diffusional formation of τ -phase MnAl. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(3) :594–604, 2011.
- [Woh78] EP Wohlfarth. Magnetic properties of crystalline and amorphous alloys : A systematic discussion based on the rhodes-wohlfarth plot. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 7(1-4) :113–120, 1978.
- [WSY⁺14] JZ Wei, ZG Song, YB Yang, SQ Liu, HL Du, JZ Han, D Zhou, CS Wang, YC Yang, A Franz, et al. τ -MnAl with high coercivity and saturation magnetization. *AIP Advances*, 4(12) :127113, 2014.
- [YWSR02] C Yanar, JMK Wiezorek, WA Soffa, and V Radmilovic. Massive transformation and the formation of the ferromagnetic L1₀ phase in manganese-aluminum-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(8) :2413–2423, 2002.
- [ZBCY07] Q Zeng, I Baker, JB Cui, and ZC Yan. Structural and magnetic properties of nanostructured Mn–Al–C magnetic materials. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 308(2) :214–226, 2007.
- [ZBY06] Qi Zeng, Ian Baker, and Zhi-cheng Yan. Nanostructured Mn–Al permanent magnets produced by mechanical milling. *Journal of applied physics*, 99(8) :08E902, 2006.
-

Titre : Vers une alternative aux aimants à base de terres rares : hexaferrites nanostructurées et alliages Mn-Al

Mots clés : Aimants sans terres rares, Hexaferrites, Nanostructuration, Alliages Mn-Al, Diffraction de neutrons

Résumé : Dans le cadre d'un projet de transport automobile propre pour la mise en place de véhicules électriques décarbonés grand public, les aimants représentent un enjeu important au niveau des moteurs électriques. Il est alors nécessaire de se passer des aimants à base de terres rares, peu écologiques et dont un seul pays détient le monopole. Deux voies sont explorées ici : la nanostructuration des hexaferrites de type M par frittage flash de type SPS (*Spark Plasma Sintering*), et la synthèse d'alliages Mn-Al-C par la méthode de la trempe rapide sur roue. Concernant le premier matériau, l'optimisation proposée du protocole de synthèse a permis d'augmenter le champ coercitif d'un facteur 2. Deux outils de caractérisation

des aimants ont été mis en place : le premier évalue la texture du matériau (modèle de Stoner et Wohlfarth), le second étudie les processus d'aimantation (Preisach). Pour les alliages Mn-Al-C, nous avons pu démontrer la présence d'un couplage antiferromagnétique entre les atomes de Mn des sites 1a et 1d. La diffraction de neutrons a également pu montrer que le moment magnétique du Mn du site 1d est par ailleurs très supérieur à celui du site 1a. Un broyage cryogénique suivi d'un frittage SPS à haute pression (400 MPa) a permis d'augmenter la valeur du champ coercitif de 40 %. Les résultats obtenus sont très prometteurs quant à la faisabilité d'alternatives aux aimants à base de terres rares.

Title : Towards an alternative to rare-earth magnets : nanostructuration of hexaferrites and Mn-Al alloys

Keywords : Rare-earth-free magnets, Hexaferrites, Nanostructuration, Mn-Al alloys, Neutron diffraction

Abstract : In the context of green car development for mass market, development of low cost rare-earth-free magnets is clearly a milestone, because the rare-earth are expensive and their production is not ecological and a monopoly of one country. Two routes are explored herein : nanostructuration of M-type hexaferrites by flash sintering (*Spark Plasma Sintering*), and the synthesis of Mn-Al-C alloys by melt spinning. Concerning the first material, the proposed optimization of the synthesis protocol allowed to increase the coercive field by a factor of 2. Two characterization tools of the magnets were set-up : the first evaluates the

texture of the material (Stoner and Wohlfarth model), the second, based on Preisach model, is used to infer the magnetization processes. For Mn-Al-C alloys, we have evidenced from Weiss plots the antiferromagnetic coupling between 1a and 1d-sites Mn atoms. Neutron diffraction confirmed this result and shown that the magnetic moment of the 1d-site Mn is also much larger than that of 1a-site. Cryogenic ball milling followed by high-pressure SPS (400 MPa) increased the coercive field by 40 %. The results obtained are very promising as to the feasibility of alternatives to rare-earth magnets.

