



Etudes des matériaux magnétiques nanocristallins FeCuNbSiB pour applications en électronique de puissance

Yunxia Yao

► **To cite this version:**

Yunxia Yao. Etudes des matériaux magnétiques nanocristallins FeCuNbSiB pour applications en électronique de puissance. Énergie électrique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. <NNT : 2015GREAT125>. <tel-01278096>

HAL Id: tel-01278096

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01278096>

Submitted on 23 Feb 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Génie électrique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2006

Présentée par

Yunxia YAO

Thèse dirigée par **James ROUDET** et

Co-encadrée par **Olivier GEOFFROY** et **Hervé CHAZAL**

préparée au sein du **Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,**
Automatique et Traitement du Signal

Etudes des matériaux magnétiques nanocristallins FeCuNbSiB pour applications en électronique de puissance

Thèse soutenue publiquement le **14 Décembre 2015**,
devant le jury composé de :

Mr. Frédéric BOUILLAULT

Professeur à l'Université de Paris Sud, Président, Rapporteur

Mr. Martino LO BUE

Chargé de recherche au CNRS, Rapporteur

Mr. James ROUDET

Professeur à l'Université Grenoble-Alpes, Directeur de thèse

Mr. Olivier GEOFFROY

Maître de conférences à l'Université Grenoble-Alpes, Examineur

Membres invités

Mr. Hervé CHAZAL

Maître de conférences à l'Université Grenoble-Alpes

Mr. Thierry WAECKERLE

Ingénieur, Aperam Alloys Imphy

Mme. Sophie RIVOIRARD

Ingénieur de Recherche, CNRS/CRETA



REMERCIEMENTS

Mes travaux de thèse ont été réalisés en partenariat entre le G2Elab, Aperam Alloys Amilly et Aperam alloys Imphy dans le cadre d'un contrat CIFRE.

Premièrement, je tiens à remercier tous les membres de mon jury. Tout d'abord, Frédéric Bouillault, président du jury et l'un des rapporteurs de mon manuscrit, qui est aussi mon responsable de magistère pendant mes études de master à Paris. Martino Lo-Bue, autre rapporteur de ces travaux. Je les remercie tous deux pour avoir consacré beaucoup de leur temps à lire mon manuscrit, pour les remarques pertinentes sur la partie théorique et les questions intéressantes qu'ils m'ont adressées le jour de la soutenance.

Je remercie Sophie Rivoirard, Ingénieur de recherche du CRETA, pour avoir participé à mon jury, et pour l'intérêt qu'elle a manifesté sur la partie expérimentale.

Je remercie mes encadrants du G2Elab et Aperam. J'ai eu l'honneur de passer mes trois ans de thèse avec ces personnes exceptionnelles. Je remercie James Roudet, directeur du G2Elab et directeur de cette thèse, pour m'avoir suivie tout au long de ces trois ans. Je remercie Thierry Waeckerlé, mon responsable scientifique industriel, qui m'a apporté conseils et encouragements et a toujours enrichi les débats en offrant des ouvertures sur de nouvelles pistes. Je remercie Olivier Geoffroy, qui a toujours eu les bonnes idées et a partagé ses connaissances scientifiques enrichissantes, et aussi m'a aidé dans la vie aux premiers jours quand j'ai débarqué avec trois grandes valises. Je remercie Hervé Chazal, pour ses conseils, sa réactivité et ses aides sur la modélisation. Grand merci à tous les deux pour tout, vous m'avez beaucoup apporté.

Je remercie tous les collègues dans l'entreprise, particulièrement Alain Demier, qui m'a préparé des centaines d'échantillons, et prodigué ses conseils sur les mesures caractéristiques ; Françoise Riblet, qui a optimisé le nouveau protocole de caractérisation X ; Stéphane Camus, qui m'a aidé à mener à bien le projet d'étude hors thèse et à préparer les échantillons bruts.

Je remercie Sébastien Flury, Florian Dumas et Claude Brun, pour la construction du nouveau four, bébé arrivé à terme après trois ans, même si je n'ai pas eu la chance d'en profiter pendant ma thèse. Je remercie Sylvie, Nadine, Elise et Catherine pour leur gentillesse. Et je tiens à remercier tout le service informatique, Corine, Hervé, Vincent, Julien et Philippe, pour leur aide sur tous les problèmes rencontrés avec les logiciels.

Maintenant, c'est le moment de remercier tous les amis au labo. Ces trois ans de thèse n'ont pas été faciles, grand merci pour votre bonne humeur et votre soutien.

Merci Olivier, le coach, toujours sérieux sur la recherche, qui jamais ne dit non à aucune demande : je te remercie pour tous tes conseils, ta gentillesse et ta motivation. Merci Guilherme, pour ta bonne humeur et tes mots spécifiques. Merci Hakim, le grand fournisseur de sucré, pour tes encouragements. Merci Julie, pour toutes tes propositions au cinéma. Merci Oualid, le coach scientifique. Merci Ando, le grand fan quand il s'agit de boire, qui m'a accueilli si chaleureusement. Merci Benjamin, mon co-bureau sur le campus. Merci Papis, Nicolas, Vincent, Hajer, Melissa, Vinh, Long, Bertrand, Diego, Farshid, Manel, Morgan,

Wahid, Sylvain, pour tous les moments sympas au labo.

最后，我要感谢我家人对我的支持，我的爷爷奶奶，从小我就在他们身边长大，虽然他们很不舍得我一个人在异国他乡，但他们总是支持我每一次的决定；我的爸爸妈妈，给了我精神和物质上的支持，让我没有后顾之忧；我的弟弟，我出门在外的时间里，他已经长成一个有担当的男子汉，弥补了我不能在家人身边的缺憾；最后还要感谢我的好友高苗苗，在我走过的人生中有一半的时间有她相伴，是我最大的收获。我能够获得博士学位离不开你们的默默支持，衷心感谢。

SOMMAIRE

<u>CONTENU</u>	11
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	15
CHAPITRE I	19
<u>Panorama</u>	
I. INTRODUCTION.....	21
II. PROPRIETES MAGNETIQUES D'USAGE	21
II.1. Grandeurs de base	21
II.2. Comportement dynamique	22
II.3. Effet de la température.....	23
II.4. Magnétostriction.....	23
II.5. Maitrise de la forme du cycle via l'anisotropie induite.....	24
III. L'ANISOTROPIE INDUITE ET SES CONCURRENTES	25
III.1. Analyse d'un cycle transverse.....	25
III.2. L'anisotropie magnétocristalline.....	27
III.3. Magnétostriction et anisotropie magnétoélastique.....	29
III.4. Bilan.....	31
IV. ALLIAGES MAGNETIQUES AMORPHES ET NANOCRISTALLINS	32
IV.1. Les amorphes.....	33
IV.2. Les nanocristallins.....	35
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	46
CHAPITRE II	49
<u>Anisotropie induite par recuit sous champ</u>	

I. INTRODUCTION	51
I.1. Plan du chapitre	51
I.2. Principes généraux du recuit sous champ et mise en œuvre vus à travers le modèle des paires	51
II. LE MODELE DES PAIRES.....	51
II.1. Expressions générales	52
II.2. Cas des solution très diluées	54
II.3. Solutions concentrées	55
II.4. Influence de la température sur le paramètre d'ordre magnétique	58
II.5. Mise en place de K_u en présence d'un ordre chimique à longue distance: Résultats d'Iwata.....	60
II.6. Transposition à l'alliage Fe-Si.....	63
III. COMPORTEMENT THERMOMAGNETIQUE DES ALLIAGES FE-SI MASSIFS.....	68
III.1. Data de base : J_{S0}, J_{S290}, T_C	68
III.2. Caractérisation de la loi $J_s(T)$	70
IV. CONFRONTATION DU MODELE AUX MESURES SUR FE-SI MASSIFS.....	72
IV.1. Synthèse des expressions.....	72
IV.2. Confrontation avec les mesures et conclusions.....	73
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....	76

CHAPITRE III..... 77

Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet

Partie 1 : Formalisme

I. INTRODUCTION.....	79
II. CONCEPTS DE BASE.....	79
II.1. La particule assimilée à un macro-dipôle.....	79
II.2. Température de blocage	80
II.3. Le superparamagnétisme des particules très faiblement concentrées.....	82
II.4. Particules concentrées et superferromagnétisme	83

III. MODELISATION CLASSIQUE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES.....	84
III.1. Le champ local : aspects historiques.....	84
III.2. Le superferromagnétisme dans l'approximation du champ de Lorentz.....	89
III.3. Analyse des failles de l'AL.....	92
IV. MODELISATION AFFINEE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES.....	95
IV.1. Principe général du modèle de la coquille.....	95
IV.2. Equilibre du système.....	97
IV.3. Mise en place de la démarche pour déterminer χ_T	98
IV.4. Détermination de $\chi_{T_{tr}}$ et du coefficient d'atténuation $S_{T_{tr}}$	101
V. LE MODELE DE LA COQUILLE CONFRONTE A L'EXPERIENCE.....	102
V.1. Confrontation de l'approche T_{tr}^{co} avec les résultats publiés.....	102
V.2. L'impact de l'approche T_{tr}^{co} comparé aux incertitudes expérimentales.....	104
VI. CONCLUSION.....	107
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.....	108

CHAPITRE IV.....	111
------------------	-----

Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet

Partie 2 : Mise en œuvre

I. INTRODUCTION.....	113
II. MODELISATION DE LA POLARISATION SPONTANEE SUPERFERROMAGNETIQUE.....	113
II.1. Formulations.....	113
II.2. Résolution du système.....	116
II.3. Confrontation aux courbes publiées.....	117
II.4. Premières conclusions.....	119
III. MODELISATION DE LA POLARISATION SUPERFERROMAGNETIQUE SOUS CHAMP.....	119
III.1. Formulations.....	119
III.2. Résolution.....	120
III.3. Prise en compte des effets de forme.....	120

III.4. Simulation de polarisation sous champ	123
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	125
CHAPITRE V	127
<u>Analyse des propriétés structurales</u>	
I. INTRODUCTION	129
II. A PROPOS DE L'HYPOTHESE DE DIFFUSION TOTALE	129
II.1. Expression de la loi $y_{to}(f_c)$ associée à l'hypothèse de diffusion totale	130
II.2. Confrontation avec les données de Herzer	133
III. A PROPOS DES COULEES APERAM : FIABILITE DES PROPRIETES RENSEIGNEES.....	134
III.1. Compositions de base	134
III.2. La technique XRD	136
III.3. Analyse des propriétés structurales des coulées Aperam	139
III.4. Bilan	145
IV. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	146
IV.1. Motivations de l'étude	146
IV.2. Eléments de modélisation : formalisme de Johnson-Mehl-Avrami	146
IV.3. Représentation universelle et formulations	148
IV.4. Détermination de l'énergie d'activation	150
IV.5. Application du formalisme aux données de Hernando et Mazaleyrat	151
IV.6. Vers une formulation plus robuste.....	152
IV.7. Bilan.....	153
V. PERSPECTIVES	154
V.1. Mise en œuvre de caractérisations magnétothermiques.....	154
V.2. Points forts et inconvénients des caractérisations magnétothermiques.....	156
V.3. Le four de recuit sous Hydrogène du G2Elab	157
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	161

CHAPITRE VI.....	163
<u>Confrontation du modèle avec les mesures d'anisotropie induite K_u^{al}</u>	
I. INTRODUCTION.....	165
II. SYNTHÈSE DES POINTS CLEF DU MODÈLE D'ANISOTROPIE SOUS CHAMP	165
III. CONFRONTATION AVEC LES DONNÉES DE K_u^{al} DE HERZER	169
III.1. Comparaison simulation / mesures	169
III.2. De la sensibilité de la simulation aux paramètres	172
IV. CONFRONTATION DU MODÈLE AVEC LES COULEES APERAM.....	173
IV.1. Caractéristiques des traitements thermiques retenus.....	174
IV.2. Banc et protocole de mesure de K_u	174
IV.3. Confrontation aux temps longs	177
IV.4. Evolution de l'anisotropie induite avec la durée de recuit sous champ.....	183
V. CONCLUSION	184
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI	186
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	187
<u>ANNEXES</u>	189
ANNEXE 1 : Evolution de l'anisotropie cristalline et de la polarisation spontanée avec la température d'utilisation.....	189
ANNEXE 2 : Propriétés thermomagnétiques des alliages Fe-Si	190
ANNEXE 3 : Comportement magnétothermique classique	196
ANNEXE 4 : Détermination de l'état d'équilibre de l'ensemble particule + coquille + milieu lointain uniformément polarisé en présence d'un champ macroscopique.....	199
ANNEXE 5 : Mesure XRD.....	202
ANNEXE 6 : Mesure de l'anisotropie induite	204

CONTENU

Introduction générale

On présente les objectifs de cette thèse (motivations, enjeux, contexte) et décrit les ressources qui lui furent consacrées : partenaires, moyens matériels et humains.

I : Panorama

Ce chapitre offre un panorama des propriétés fonctionnelles d'un matériau magnétique doux et explique les critères qu'il doit respecter pour qu'on puisse y développer une anisotropie induite cohérente par recuit sous champ en resituant l'anisotropie induite par rapport aux autres sources d'anisotropie.

Trois familles de matériaux émergent qui sont les alliages FeNi de type permalloys, les amorphes à base cobalt et les nanocristallins doux. Un comparatif de ces matériaux est établi, qui fait ressortir les avantages de la famille nanocristallins.

On présente alors les différents membres de cette belle famille. Ce sont finalement les nanocristallins de type Finemet qui présentent le meilleur compromis performances / maturité industrielle et c'est donc logiquement sur l'étude de cette famille que nos efforts ont portés.

II : Anisotropie induite par recuit sous champ

La propriété au cœur de l'étude est l'anisotropie induite obtenue par recuit sous champ. C'est dans le cadre du modèle des paires développé par Louis Néel que nous expliquons cette propriété. Le chapitre II propose donc d'abord une relecture approfondie de ce modèle.

Émerge un paramètre d'interaction magnétique L dont la valeur, caractéristique de la phase cristalline concernée (FeSi), conditionne l'efficacité du recuit. Malheureusement, dans le segment de composition FeSi typique des matériaux nanocristallins, une mise en ordre d'origine chimique intervient également, contrariant l'efficacité du champ. L'amplitude de l'anisotropie induite résulte de cette compétition, comme l'illustrent les travaux d'Iwata. La transposition de ses travaux à notre cas de figure nous permet de construire le modèle analytique qui arbitre cette compétition et décrit l'amplitude K_u de l'anisotropie induite résultante.

Un point important est que l'équilibre de la compétition entre l'ordre magnétique et l'ordre chimique (et donc la valeur de K_u) est déterminé par la valeur de la polarisation magnétique locale expérimentée pendant le recuit. Il est donc fondamental de bien comprendre la loi de comportement magnétique de l'alliage aux températures où on pratique les recuits, c'est-à-dire autour de 800 K, pour pouvoir relier l'amplitude du champ qu'on applique à la polarisation obtenue, et pour pouvoir ensuite prédire le niveau d'anisotropie auquel s'attendre.

Dans les cas classiques où la phase concernée se présente à l'état massif, la loi de comportement magnétothermique se confond avec la loi $J_s(T)$ qui décrit l'évolution de la polarisation spontanée ferromagnétique avec la température. La confrontation du modèle aux données expérimentales publiées par Sixtus concernant l'anisotropie induite dans des échantillons Fe-Si massifs ne pose ainsi pas de problème particulier et les résultats qu'on obtient valident notre approche.

Malheureusement, la loi de comportement magnétothermique de la phase FeSi dans les nanocristallins est bien différente de la loi $J_s(T)$, de sorte qu'une étude spécifique doit être consacrée à cette question pour

pouvoir étendre le champ d'application du modèle à ces matériaux. Les chapitres III et IV remplissent cet office :

III : Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet Partie 1 : Formalisme

Ce chapitre présente d'abord le comportement superparamagnétique, dont la compréhension constitue un prérequis pour les développements à suivre. Arrive ensuite la présentation du superferromagnétisme, et une étude détaillée de l'état de l'art. On montre que des lacunes demeurent quant à la compréhension de ces effets, la modélisation qui en est faite, basée sur la prise en compte d'un champ orientateur de type Lorentz, ne permettant pas de reproduire les résultats observés.

Ce constat nous conduit à aménager la théorie, en prenant en compte des phénomènes d'écrantage à l'échelle locale. Nous obtenons un modèle que nous baptisons "modèle de la coquille". Les prédictions du modèle sont confrontées avec succès aux données existantes concernant la température de transition Superferromagnétique / Superparamagnétique T_{tr} .

IV : Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet Partie 2 : mise en œuvre

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent. Le formalisme issu du modèle de la coquille est étendu pour décrire dans un premier temps l'évolution de la polarisation spontanée superferromagnétique avec la température $T < T_{tr}$. Il est à nouveau confronté avec succès aux données de la littérature.

Une dernière extension est alors mise en œuvre pour aboutir à une description complète de la loi de comportement magnétothermique de la phase FeSi en fonction du champ appliqué, du coefficient démagnétisant de l'échantillon, de la fraction cristalline, de la taille des nanograins et de leur composition.

A ce stade, tous les éléments de modélisation sont en place : l'outil de simulation peut être mis en œuvre sur le cas des matériaux nanocristallins. On doit alors révéler par anticipation un constat que l'on développera au chapitre VI, à savoir que la valeur de l'anisotropie induite simulée dépend de manière critique des paramètres structuraux de la phase $Fe_{1-y}Si_y$, c'est-à-dire sa composition y , la taille moyenne D des nanograins, et la fraction cristalline f_c .

La confrontation du modèle avec les mesures expérimentales n'a donc de sens que si les paramètres y , D , f_c sont renseignés avec précision. Le chapitre V a pour but de répondre à cette question :

V : Analyse des propriétés structurales

Ce chapitre étudie d'abord les data cristallographiques publiées par Herzer concernant les valeurs des paramètres y et f_c caractérisant différents échantillons nanocristallins. Cette étude nous permet de valider l'hypothèse selon laquelle tout le silicium présent dans l'alliage de base diffuse dans la phase Fe-Si lors du processus de nanocristallisation, dès lors que le processus est suffisamment avancé ($f_c > 70\%$ pour fixer les idées).

L'application de ce critère aux données cristallographiques qui nous sont fournies concernant les coulées Aperam nous permet de démontrer la fiabilité des caractérisations structurales opérées sur les coulées NY041 et FT1.

- On valorise alors les banques de données très complètes renseignées par le CRY en établissant les lois cinétiques qui décrivent analytiquement les lois d'évolution $f_c(T_{cr}, t_{cr})$ pour les coulées NY041 et FT1, les paramètres T_{cr} et t_{cr} indiquant les température et durée du recuit de cristallisation.

- Surtout, on établit ainsi que les coulées NY041 et FT1 peuvent être mises à contribution pour confronter le modèle d'anisotropie induite que nous avons développé aux mesures expérimentales d'anisotropie obtenues. C'est l'objet du chapitre VI.

VI : Confrontation du modèle avec les mesures d'anisotropie induite K_u^{al}

Ce chapitre met fin au suspense et entreprend enfin la confrontation du modèle aux mesures d'anisotropie induites obtenues sur des alliages nanocristallins ayant subis un premier recuit de cristallisation suivi d'un deuxième recuit sous champ.

On consacre d'abord de gros efforts à synthétiser le modèle d'anisotropie induite, dont la longue digression du chapitre V nous a un peu éloigné. Cette synthèse rassemble les formulations égrenées au long des chapitres II et IV, et reprecise la manière dont interfèrent les différents facteurs (paramètres structuraux, température et durée de recuit sous champ, champ appliqué...) de manière concise. Une figure offre un panorama global et complet de la manière dont tout cela s'intrique.

Le modèle est alors confronté aux data publiées par Herzer. Les ajustements que le modèle n'avait pu arbitrer d'un point de vue théorique sont déterminés par cette première confrontation. Nous constatons à cette occasion la grande sensibilité des résultats de simulation à la valeur des paramètres structuraux introduits.

Le modèle est ensuite confronté aux mesures d'anisotropie obtenues sur les coulées Aperam NY041 et FT1. Les traits de comportement généraux sont correctement rendus par le modèle et le celui-ci apporte les éléments de compréhension expliquant la manière dont les coulées Herzer, NY041 et FT1 se positionnent les unes par rapport aux autres vis-à-vis des anisotropies obtenues pour des traitements thermiques identiques.

Enfin, on met en évidence des indices indiquant que pour les températures de recuit sous champ les plus hautes (disons à partir de 530 °C), le champ appliqué interfère avec les propriétés cristallographiques avec pour conséquence une efficacité du recuit sous champ renforcé.

Ce dernier point indique que nous ne sommes pas encore au bout de nos peines par rapport à la compréhension des mécanismes à l'œuvre. Quelques perspectives pour les travaux futurs sont enfin proposées.

Conclusion générale

Où l'on conclut, de manière générale.

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est le fruit d'une collaboration tripartite entre le G2Elab, laboratoire académique spécialisé dans le Génie Electrique, et les filiales Aperam Alloys Amilly (Mécagis) et Aperam Imphy du groupe Aperam.

Pour situer le travail effectué pendant cette thèse, il est utile d'en décrire le contexte collaboratif du point de vue industriel pour présenter les partenaires et du point de vue scientifique pour en dévoiler les motivations.

Contexte industriel

L'entreprise Mécagis, située dans le Loiret, est spécialisée dans la fabrication de pièces magnétiques. Les savoir-faire en découpe et en traitement thermique permettent au site d'Amilly de répondre aux exigences de marchés techniques comme la sécurité différentielle (pièces de relais haute sensibilité en FeNi, tores en alliages nanocristallins FeCuNbSiB pour les disjoncteurs différentiels), l'électronique de puissance, et l'électrotechnique embarquée (noyaux de transformateurs, stators et rotors pour l'aéronautique). Pour ces marchés, les alliages nanocristallins font figures d'ovnis et leurs propriétés magnétiques étonnantes marquent une rupture dans nombre de domaines du génie électrique. C'est dans le cadre en plein essor de leur application à l'électronique de puissance et au domaine des capteurs qu'il faut inscrire les travaux présentés ici.

Ces alliages n'ont débuté leur histoire industrielle qu'en 1987 (brevet de Hitachi-Metals) et leur production industrielle, longtemps cantonnée aux seules sociétés licenciées (VACuumschmelze en Allemagne et Imphy jusqu'en 2005), s'étend depuis l'expiration du brevet fondateur à bien d'autres, dont l'acteur chinois Advanced Technology & Materials (ATM), pour n'en citer qu'un. Ce paysage s'étoffe encore d'autres sociétés qui, comme Mécagis, fabriquent les noyaux magnétiques en effectuant le traitement thermique de rubans produits ailleurs. Notons que les producteurs historiques VAC et Hitachi fournissent à la fois alliages amorphes précurseurs et rubans finis et restent en première ligne, bénéficiant en interne d'une remarquable synergie Elaboration-Utilisation-Développement.

C'est donc dans un paysage très concurrentiel que se situe Aperam Alloys Amilly, à la fois client et concurrent d'autres acteurs. Et c'est donc logiquement la carte de l'excellence que M. Bruno Boulogne, directeur de Aperam Alloys Amilly, a décidé de jouer, fidèle à la stratégie de l'entreprise, en proposant une collaboration entre acteurs capables de produire le même type de synergie.

Contexte collaboratif

Pour participer pleinement à l'essor industriel des alliages nanocristallins, un effort de compréhension et d'amélioration continue des procédés est nécessaire. C'est dans cette perspective qu'une première collaboration entre le G2Elab, le Laboratoire Louis Néel et le centre de recherche Pierre Chevenard à Imphy eut lieu, entre 2001 et 2004. Le but que nous poursuivons actuellement est de mettre au point un modèle capable de prédire les propriétés d'usage induites par le traitement (température de recuit, durée, amplitude du champ magnétique). En effet, les nanocristallins sont des matériaux à anisotropies magnéto-cristalline et magnéto-élastique évanescents, ce qui permet par le biais de recuits sous champ magnétique ou contrainte mécanique, d'induire en retour une anisotropie à même de contrôler la forme du cycle d'Hystérésis et les grandeurs d'usage. D'un point de vue applicatif, il s'agit d'une aptitude capitale puisque les caractéristiques du circuit magnétique peuvent être adaptées pour répondre à des cahiers des charges spécifiques.

Il faut pour répondre à ces questions de compréhension et de modélisation réunir les compétences en matériaux et en physique du magnétisme présentes au G2Elab et au Centre de Recherche d'Imphy.

Le Centre de Recherche d'Imphy (CRY) est spécialisé dans la métallurgie de précision d'alliages magnétiques et est garant pour les filiales du groupe de développements rapides et performants. Sa maîtrise des procédés d'élaboration est assise sur plus d'un siècle d'une pratique industrielle de grande exigence, illustrée par le prix Nobel de physique attribuée en 1920 à Charles-Edouard Guillaume, pour sa découverte de l'Invar.

Cette excellence a permis au CRY de capitaliser une expérience irremplaçable vis-à-vis des relations entre procédés, propriétés structurales et propriétés magnétiques. Cette thèse tire ainsi profit des inestimables banques de données patiemment documentées depuis le début des années 2000 sur les alliages nanocristallins. Bien plus essentiellement, ce travail a bénéficié de la grande expertise des personnes qui évoluent au sein du CRY et des relations de confiance qui se sont développées au fil du temps entre le G2Elab et nos interlocuteurs coutumiers du CRY, Thierry Waeckerlé, lui-même ancien chercheur du G2Elab, et Alain Demier.

Il est trivial d'écrire que la modélisation se nourrit de résultats expérimentaux. C'est pourtant ce simple fait qui mit fin à l'activité de modélisation du comportement magnétique des nanocristallins au G2Elab quand, en 2005, le site d'Imphy abandonna l'objectif d'industrialiser la production de rubans amorphes précurseurs par trempe sur roue. Plus de vingt-cinq ans après leur découverte, les nanocristallins restent une grande curiosité dans le monde des matériaux magnétiques. C'est à l'automne 2012 que le démarrage de la thèse ici présentée signifia la réouverture de la chambre des merveilles.

Le G2Elab se situe au cœur du bassin scientifique Grenoblois dont Louis Néel fut l'architecte, et profite de cet environnement très favorable. Le G2Elab dispose d'outils de caractérisation des grandeurs d'usage des matériaux et profite de la proximité de l'Institut Néel et du CRETA (Consortium de Recherche Pour l'Emergence de Technologies Avancées) pour les caractérisations thermomagnétiques et structurales. L'équipe MATériaux et Dispositifs Electromagnétiques Avancés (MADEA), plus spécialement impliquée dans cette collaboration, ne produit pas de matériaux mais étudie ceux-ci en connexion étroite avec les développements applicatifs. Une part significative de l'activité de cette équipe est dédiée à la modélisation des dispositifs. Elle peut alors s'appuyer sur la très grande expérience capitalisée par l'équipe Modèles, méthodes et méthodologies Appliquées au Génie Electrique (MAGE) dans le développement d'environnements et techniques dédiés à la modélisation Electromagnétique (au sens large), tels que le célèbre Flux2D, maintenant développé par la société CEDRAT. Dans le contexte de l'opération présentée ici, les aspects de modélisation ont porté uniquement sur les propriétés physiques des matériaux étudiés et résultent plutôt d'une démarche de compréhension "amont". La fin du chapitre IV illustre néanmoins la manière dont cette modélisation amont profite des outils de simulation portés par le laboratoire (Flux2D en l'occurrence) pour en arriver à la détermination concrète de la polarisation obtenue lors d'un traitement thermique sur un noyau magnétique.

Objectifs et démarche

D'un point de vue scientifique, Il faut à présent préciser les questions posées en regard des attentes industrielles. Ces dernières résultent d'un constat incontournable : la mise en œuvre des seuls savoir-faire pour caler les paramètres des traitements thermiques conduit à des coûts d'optimisation importants (lourdeur des plans d'expérience, durée, immobilisation de ressources humaines et matérielles...) et qu'il faut régulièrement payer pour mettre au point de nouvelles nuances, car qui n'avance pas recule ! La nécessité d'un outil de simulation quantitativement précis est ainsi clairement établie, et la mise au point de cet outil constitue la mission qui nous a été confiée.

La réussite de cet objectif passe par la maîtrise de la physique à l'œuvre dans l'établissement de l'anisotropie induite. Cette problématique a été labourée sur le plan théorique par de prestigieux aînés au premier rang desquels Louis Néel, prix Nobel de Physique en 1970, mais l'articulation qui permet de relier le soc théorique à un outil de simulation quantitativement précis manque. Nous entendons y remédier.

Il faut pour conduire à bien ce labeur repasser la herse et méticuleusement briser chaque motte pour arriver à une représentation idéalement aussi fine que possible des phénomènes impliqués, en prenant toutefois garde à ne pas s'enliser dans cette démarche. Les difficultés de l'entreprise nous ont ainsi conduits à prendre quelques raccourcis, et privilégier par exemple une démarche de transposition assez simple pour rendre compte de la compétition entre mises en ordre magnétique et structurale.

La modélisation doit être nourrie de résultats expérimentaux, nous l'avons dit. Evoquons les ressources qui furent mises en œuvre pour les acquérir :

Les moyens

Citons en premier lieu la mise à contribution des banques de données accumulées au CRY : celles-ci se révélèrent précieuses pour ensemercer le terreau de notre modèle de toutes les données structurales sans lesquelles nous n'aurions pu simuler quoi que ce soit. Celles-ci concernent deux coulées historiques nomenclaturées NY041 et FT1.

Les noyaux magnétiques traités et commercialisés aujourd'hui par Aperam Amilly sont approvisionnés sous forme de rubans amorphes précurseurs auprès des producteurs VAC et ATM. Il est donc logiquement paru utile de compléter les lots d'échantillons issus des deux coulées historiques par des échantillons issus de ces deux fournisseurs.

La préparation d'un échantillon consiste à d'abord fabriquer un circuit magnétique de forme torique. Une bobine mère fournit le ruban que l'on enroule sur un mandrin d'un nombre de tours établi pour obtenir le tore désiré. Un point de soudure conclut l'affaire. Ces opérations ont été réalisées à Amilly sous la supervision de Stéphane Camus, à Imphy sous la direction d'Alain Demier, et à Grenoble par nos soins.

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont d'abord subi un recuit de cristallisation, puis un deuxième recuit, sous champ magnétique cette fois. Nous ambitionnions d'en réaliser la plus grosse part à Grenoble, et d'importants moyens ont été mobilisés au G2Elab afin de construire un four dédié à cet usage. Sébastien Flury consacra une large partie de son temps à la conception de ce bel équipement et au suivi de sa réalisation. Des contretemps retardèrent malheureusement sa mise en œuvre. C'est finalement sur les fours du CRY qu'il fut décidé de réaliser l'intégralité des opérations de recuit. Alain Demier orchestra tout cela.

Arrive alors le temps des mesures expérimentales. Le CRY mit ses équipements de diffraction X en œuvre pour caractériser les propriétés structurales des échantillons VAC et ATM sur lesquelles aucune information n'était documentée et à cette fin Françoise Riblet ne ménagea ni son temps, ni sa peine. Des mesures de résistivité furent également effectuées au CRY, par ou sous la houlette d'Alain Demier. Les caractérisations magnétiques furent pour leur part essentiellement effectuées au G2Elab.

I. INTRODUCTION	21
II. PROPRIETES MAGNETIQUES D'USAGE	21
II.1. Grandeurs de base	21
II.2. Comportement dynamique	22
II.3. Effet de la température	23
II.4. Magnétostriction.....	23
II.5. Maitrise de la forme du cycle via l'anisotropie induite.....	24
III. L'ANISOTROPIE INDUITE ET SES CONCURRENTES	25
III.1. Analyse d'un cycle transverse.....	25
III.2. L'anisotropie magnétocristalline.....	27
III.2.1. A l'échelle de la cristallite	27
III.2.2. A l'échelle du polycristal	28
III.3. Magnétostriction et anisotropie magnétoélastique.....	29
III.4. Bilan	31
IV. ALLIAGES MAGNETIQUES AMORPHES ET NANOCRISTALLINS	32
IV.1. Les amorphes.....	33
IV.1.1. Elaboration.....	33
IV.1.2. Performances.....	34
IV.2. Les nanocristallins	35
IV.2.1. Le modèle d'anisotropie aléatoire (RAM).....	36
IV.2.2. Propriétés de magnétostriction	39
IV.2.3. Applications des nanocristallins.....	43
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I.....	46

I. INTRODUCTION

Nous allons dans ce chapitre resituer dans un contexte très général la problématique qui va nous occuper. En particulier, nous expliquerons les critères que doit respecter un matériau magnétique doux pour qu'on puisse y développer une anisotropie induite cohérente par recuit sous champ. Cela nous conduira à évoquer les différentes sources d'anisotropie magnétique et les leviers qu'il faut actionner pour mettre en avant l'anisotropie induite.

A l'issue de cette étude, trois familles de matériaux émergent : les alliages FeNi de type permalloys, les amorphes à base cobalt et les nanocristallins doux. Nous établirons un comparatif de ces matériaux, faisant ressortir les avantages de la famille nanocristallins.

On présentera alors les différents membres de cette belle famille en expliquant pourquoi nos efforts se sont portés sur l'étude de la famille Finemet-Nanophy.

II. PROPRIETES MAGNETIQUES D'USAGE

Nous nous adressons à un public maîtrisant les notions de base de magnétisme. Les grandeurs que nous passons en revue ne sont donc pas explicitées de manière détaillée mais simplement resituées par rapport à leur importance vis-à-vis du contexte applicatif. Il s'agit de ce qu'on appelle les propriétés d'usage

II.1. Grandeurs de base

Dans les matériaux ferromagnétiques doux, les propriétés d'usage importantes vis-à-vis des applications du génie électrique sont la polarisation spontanée J_s , la perméabilité μ , le champ coercitif H_c . Le champ coercitif traduit les propriétés statistiques des points d'ancrage expérimentées par les parois de Bloch eu cours de leurs déplacements. Si la valeur de H_c est déterminée de manière claire, sur un cycle d'hystérésis réalisé de manière quasistatique pour une excursion de polarisation J_{max} caractéristique de l'approche à saturation, le concept de perméabilité est bien plus flou car cette grandeur sous-entend un comportement $B(H)$ linéaire qui est démenti par la réalité du cycle d'hystérésis.

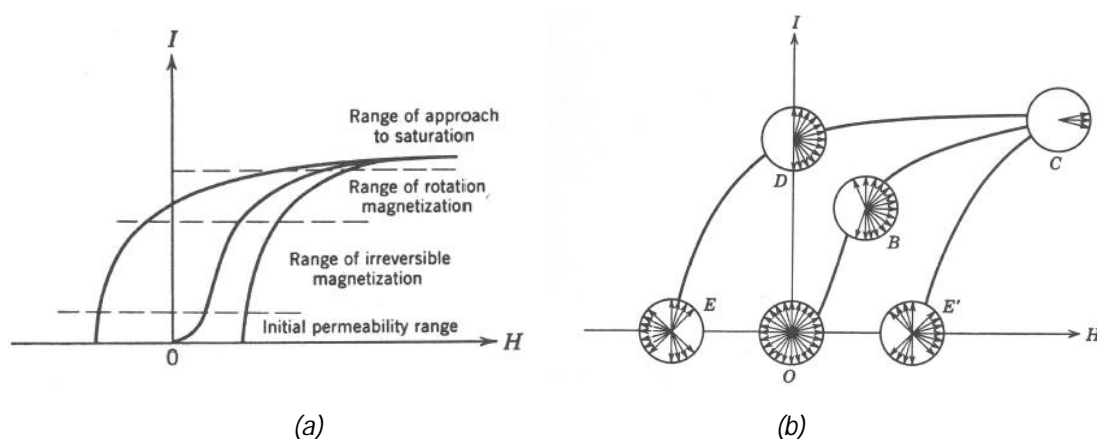


Figure I - 1 : courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis statique : (a) [1, p. 245] : classification des mécanismes d'aimantation ; (b) [1, p. 249] : distribution de la direction d'aimantation à différents étapes en considérant une symétrie uniaxiale et une distribution isotrope de l'axe facile

En fait, la loi linéarité de la loi $B(H)$ est vérifiée sur un matériau ayant subi une procédure de désaimantation, à condition de rester dans le domaine des petites aimantations (= "initial

permeability range" sur la Figure I - 1(a)). On parle alors de perméabilité initiale, notée $\mu_0 \mu_{ri}$, la courbe d'aimantation obtenue à partir de l'état désaimanté étant appelée courbe de première aimantation.

On indique souvent une grandeur plus utile d'un point de vue applicatif : il s'agit de la perméabilité relative d'amplitude $B_{max}/(\mu_0 H_{max})$ lue sur un cycle décrit de manière quasistatique. Cette grandeur est-elle-même fonction de l'excursion B_{max} à laquelle le cycle est réalisé, et c'est la valeur $\mu_{r_{max}} = (B_{max}/(\mu_0 H_{max}))_{max}$ qui est souvent tabulée.

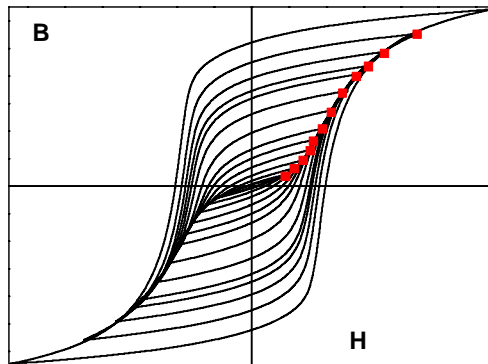


Figure I - 2 : Relevé des points B_{max}/H_{max} associés aux cycles quasistatiques. L'ensemble de ces points coïncide avec la courbe de première aimantation

II.2. Comportement dynamique

En fait, les propriétés statiques ne suffisent pas à caractériser les performances d'un matériau doux car celui-ci est rarement mis en œuvre de manière quasi statique, si l'on excepte certaines applications de blindage (tubes cathodiques, chambres RMN...).

Les matériaux doux sont le plus souvent sollicités de manière cyclique, et l'évolution des pertes (et de la perméabilité) avec la fréquence doivent être prises en compte. Celles-ci sont conditionnées par la résistivité ρ du matériau, l'épaisseur des tôles ou rubans et la nature des mécanismes d'aimantation : rotation cohérente du vecteur aimantation ou déplacements de parois. C'est en particulier au mécanisme de déplacement de parois que l'on doit les pertes quasi statiques (pertes dites par hystérésis) et les pertes en excès par rapport aux pertes classiques dites de Foucault.

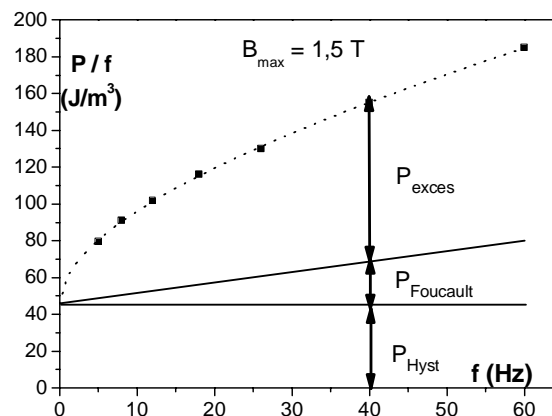


Figure I - 3: Illustration de l'évolution des pertes avec la fréquence pour une tôle de transformateur électrique

Notons qu'en régime cyclique c'est alors plutôt la perméabilité d'impédance μ_r^f qui est tabulée, c'est-à-dire la perméabilité relative d'amplitude lue sur un cycle effectué à une fréquence caractéristique du domaine applicatif visé : 50 Hz en Electrotechnique classique, 400 Hz pour l'Electrotechnique embarquée, 20 kHz et plus en Electronique de puissance...

II.3. Effet de la température

Dans le cas où les variations de températures sont importantes dans l'environnement applicatif, le comportement de ces diverses grandeurs avec la température doit être pris en compte, et en premier lieu, l'évolution de la polarisation spontanée. La température de Curie est alors un paramètre de première importance et on cherche souvent à repousser au maximum cette température en jouant sur la composition de l'alliage, le cas extrême étant obtenu pour les alliages FeCo utilisés pour réaliser les pompes de métal liquide. Précisons que pour certains matériaux, ça n'est pas directement la stabilité des propriétés magnétiques qui entre en jeu, mais la stabilité des propriétés structurales. Cela concerne les matériaux amorphes et nanocristallins.

Signalons également que la stabilité des grandeurs d'usage avec la température présente un intérêt critique, même quand l'excursion de celle-ci est limitée, quand il s'agit de capteurs. Le cas des compteurs d'énergie est spécialement amusant car la stabilisation thermique du dispositif est obtenue grâce à la mise en œuvre d'un matériau très sensible à la température ! On utilise en effet pour pallier la dépendance de la polarisation spontanée avec la température de l'aimant mis en œuvre, un shunt magnétique qui dérive une portion ϕ_d du flux ϕ_a généré par l'aimant de plus en plus petite à mesure que la température croît, stabilisant ainsi le flux envoyé dans le reste du circuit : le matériau constituant le shunt est un alliage Fe-Ni dont la composition règle le point de Curie à une valeur proche de l'ambiante et adaptée pour réaliser au mieux la fonction de compensation.

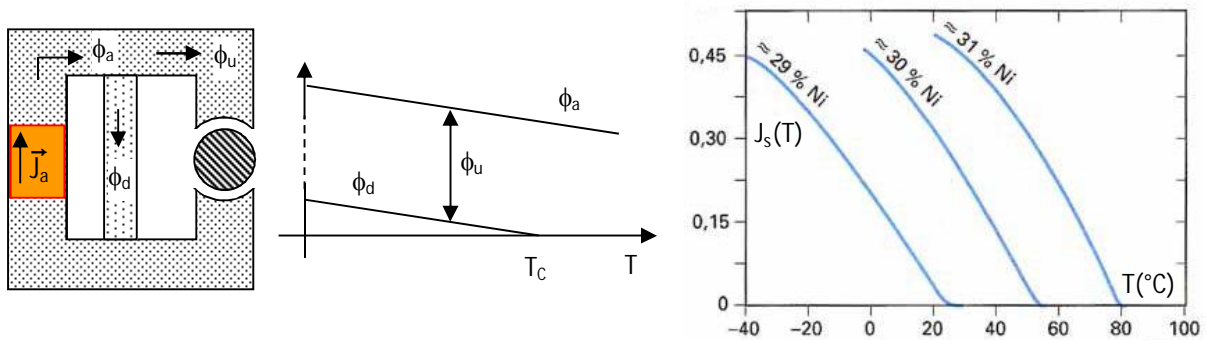


Figure I-3 : (a) Principe de la stabilisation thermique des aimants ; (b) Extrait de [2, p. 10] Polarisation spontanée au voisinage de la température de Curie de différents alliages FeNi pour compensation

II.4. Magnétostriction

Le couplage magnéto-élastique est quantifié par le coefficient de magnétostriction à saturation λ_s ou mieux encore, s'agissant d'alliages cristallins classiques, les coefficients caractéristiques de l'échelle cristalline λ_{100} et λ_{111} . Ces coefficients traduisent la sensibilité des propriétés de perméabilité aux contraintes élastiques et on cherche généralement à les réduire le plus possible en jouant sur la composition de l'alliage pour garantir les propriétés d'aimantation même en situation dégradée (contraintes de mise en œuvre liées à l'empilement et au maintien des tôles lors de la réalisation des noyaux magnétiques, à l'imprégnation des circuits, aux opérations de bobinages...).

En régime cyclique, ce couplage est également responsable d'une part des nuisances acoustiques (ronflement des transformateurs...).

Certaines applications sont au contraire basées sur ce couplage, telles que les étiquettes antivol RFID basées sur le principe de la résonance magnétomécanique. La composition du ruban amorphe mis en œuvre est réglée pour optimiser ce couplage [3]. De manière plus confidentielle, les qualités magnétostrictives de l'amorphe à base fer sont également primordiales dans l'actionneur sans bobine décrit dans [4].

II.5. Maîtrise de la forme du cycle via l'anisotropie induite

De manière très générale, la forme du cycle est arrondie et non contrôlable, à l'image du cycle de la Figure I - 1. Certains alliages se singularisent néanmoins, exhibant des formes de cycles rectangulaires ou penchées. Dans certains cas, cet effet est obtenu via la texturation, procédé qui induit une orientation plus ou moins cohérente des cristallites. Il s'agit alors d'un procédé métallurgique "lourd", associé à la combinaison d'opérations de recuits et laminages complexes.

Dans d'autres cas, la maîtrise de la forme du cycle est acquise via la mise en place d'une direction d'aimantation préférentielle cohérente indépendante de l'orientation cristallographique, comme figuré sur la Figure I - 4. Les traitements dédiés (recuits sous champ magnétique ou sous contraintes de traction mécanique) sont bien plus légers que dans le premier cas et facilement réglables.

Ce point est spécialement important dans le cas des recuits conférant un comportement linéaire (on parle alors de recuit transverse, cf. Figure I - 4(a) et Figure I - 4(b) de droite), car on peut alors régler la perméabilité du matériau pour répondre aux impératifs du cahier des charges associé à l'application visée. Le Tableau I - 1 indique ainsi la forme du cycle et la perméabilité souhaitée en fonction de l'application visée. On note que ce tableau se réfère à la perméabilité initiale, notion qui, comme indiquée plus haut, reste définie même en présence d'un caractère hystérétique marqué, cas des cycles ronds ou rectangulaires.

Application	Demanded properties
Power transformers	Very low BF losses, very low magnetizing power (X or C)
Broadband transformer	Large band-pass (F)
Flux gate sensor	low H_c , high remanence (Z)
Telecommunication transformers	High initial and max. permeability, large induction (X)
Radio-frequency transformers	Low RF losses, large induction (X,C or F)
Choke coil	High linearity (G or F)
Forward type Switch mode power supplies (SMPS)	Low MF losses, low magnetizing power (X or F)
Fly-back type SMPS	Low MF losses, high induction with low thermal dependence (G)
Magnetic switch	Square loop, low core loss (Z)
Magnetic amplifier	Large excursion of reversible permeability, square loop (Z)
Current transformer	Very high initial permeability, linearity, low coercive field.

Tableau I - 1 : Cycles associés à quelques applications : X = cycle rond, $30\ 000 < \mu_{ri} < 200\ 000$; F = cycle couché, $1000 < \mu_{ri} < 10\ 000$; Z = cycle rectangulaire, $300\ 000 < \mu_{ri}$; G = cycle rond, $\mu_{ri} \approx 10$ [5, p. 111]

En fait, comme on l'expliquera bientôt, la perméabilité obtenue après un recuit transverse est directement liée à une anisotropie induite par le traitement et quantifiée par un paramètre K_u . Dans le cas du recuit sous contrainte, on joue sur l'amplitude de cette dernière pour régler la valeur de K_u . Dans le cas du recuit sous champ, le jeu d'interdépendance entre K_u et les paramètres du recuit est plus délicat à quantifier, spécialement dans le cas des matériaux de type nanocristallins. C'est tout l'enjeu de cette thèse.

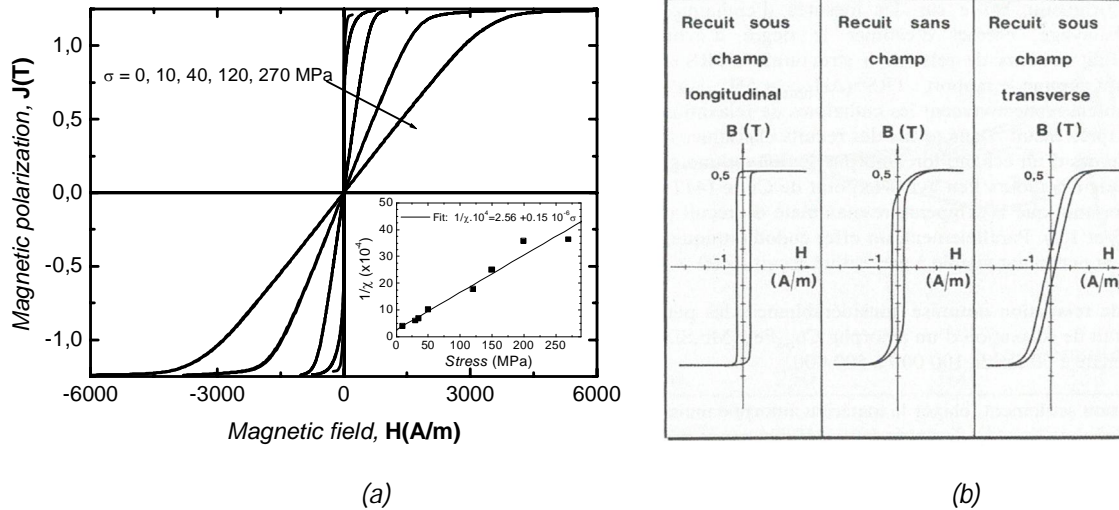


Figure I - 4 : Contrôle de la forme du cycle via le recuit : (a) extrait de [6] : linéarisation du cycle par application d'une traction mécanique : la susceptibilité est inversement proportionnelle à l'intensité de la contrainte ; (b) extrait de [7, p. 57] Cycles d'hystérésis accessibles à un amorphe base cobalt par recuits sous champs magnétiques (données Imphy Alloys)

Il nous faut maintenant aller plus avant dans l'analyse physique des phénomènes impliqués.

III. L'ANISOTROPIE INDUITE ET SES CONCURRENTES

Pour mieux l'apprivoiser, nous commencerons par faire connaissance avec l'anisotropie induite en explicitant ses conséquences au niveau du cycle transverse :

III.1. Analyse d'un cycle transverse

En fait, le champ \vec{H}_{re} appliqué pendant le recuit induit une direction d'aimantation préférentielle qui lui est parallèle, et qui est conservée après refroidissement. On quantifie la force de cet effet en indiquant l'énergie volumique $U_K(\theta)$ qu'il faut alors fournir pour faire tourner la polarisation locale d'un angle θ référencé par rapport à la direction facile. Cette énergie s'écrit

$$U_K(\theta) = K_u \sin^2\theta \tag{I-1}$$

Le coefficient K_u quantifie l'amplitude de l'anisotropie induite par le recuit, et on consacra le chapitre II à préciser comment K_u dépend de la température de recuit. On obtient alors à l'échelle de l'échantillon des domaines de Weiss dont l'aimantation est alignée suivant cette direction.

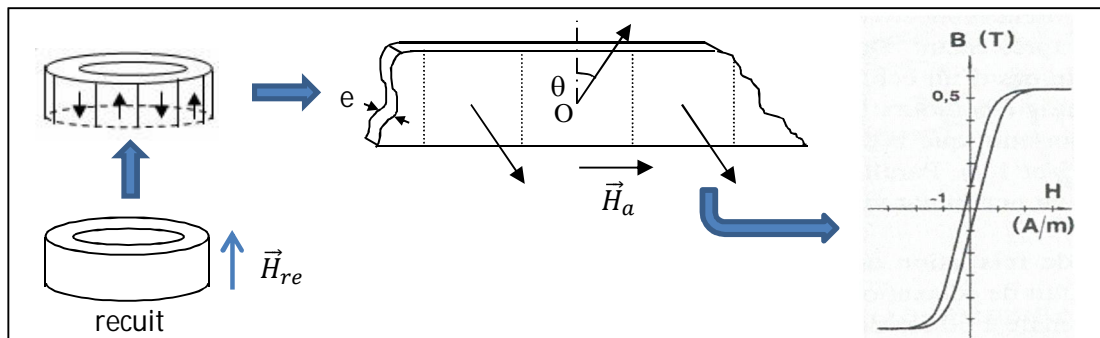


Figure I - 5 : Illustration du mécanisme de rotation cohérente du vecteur aimantation, à l'œuvre après un recuit transverse

Considérons le cas concret d'un ruban magnétique doux qu'on a enroulé sur lui-même pour former un tore, doté par le recuit d'une direction facile axiale. La minimisation de l'énergie magnétostatique conduit, après refroidissement et suppression du champ de recuit, à une structure en domaines d'égales largeurs et d'aimantations axiales alternées, comme indiqué sur la Figure I - 5.

Ce tore recevra un bobinage d'excitation lors de la réalisation du composant magnétique. Au sein de l'application, le tore sera donc excité par un champ \vec{H}_a orthoradial, et donc orthogonal à la direction de l'aimantation dans les domaines, de sorte que les parois de Bloch ne se déplaceront pas. On obtient alors une rotation progressive de l'aimantation hors de la direction initiale, comme indiqué sur la Figure I - 5, où l'on a par la pensée déroulé le ruban pour faciliter la représentation. L'angle d'équilibre θ est obtenu en minimisant l'énergie totale, somme de l'énergie d'anisotropie U_K et de l'énergie volumique Zeeman E_Z d'interaction avec le champ appliqué. Cette dernière s'écrit en fonction de la polarisation locale \vec{J}_l (= polarisation à l'échelle d'un domaine)

$$E_Z = -\vec{H}_a \cdot \vec{J}_l \quad (I-2)$$

Compte-tenu de la structure en domaines symétriques, l'énergie Zeeman est identique partout et s'écrit simplement

$$E_Z = -H_a J_s \cos \theta \quad (I-3)$$

Un calcul élémentaire montre alors que le module J de la polarisation moyennée spatialement vérifie

$$J = \mu_0 \chi H_a, \quad \chi = \frac{J_s^2}{2 \mu_0 K_u}, \quad H_a < H_{sat} = \frac{2 K_u}{J_s} \quad (I-4)$$

On obtient ainsi un comportement linéaire de perméabilité relative $\mu_r = \chi + 1 \approx \chi$. Le champ H_{sat} est sans surprise dénommé champ de saturation.

Comme le montre la relation (I-4), la susceptibilité χ est inversement proportionnelle à K_u , d'où le caractère crucial de cette grandeur.

Soulignons également que la nature du mécanisme d'aimantation par rotation cohérente du vecteur polarisation est extrêmement avantageux en lui-même : en effet,

- le champ coercitif est nul, d'où une loi de comportement parfaitement univoque, point de première importance pour un capteur.
- En utilisation cyclique (filtrage...), on annule les pertes en excès car l'aimantation varie uniformément dans l'échantillon.

Evidemment, la situation décrite est quelque peu idéalisée, spécialement quand l'anisotropie transverse est obtenue par un recuit sous champ car l'amplitude de celle-ci reste faible. Les parois restent donc impliquées pour une part des variations d'aimantation, comme le démontre le champ coercitif non nul du cycle de la Figure I - 4(b) droite, ou, de manière plus directe, la Figure I - 23.

Le mode opératoire que l'on vient d'indiquer est idéalement simple mais a peu de chance d'être couronné de succès si on l'applique à n'importe quel matériau doux car l'anisotropie induite n'est perceptible que si les autres sources d'anisotropies lui sont minoritaires. Malheureusement, l'amplitude de K_u obtenue par ce procédé est de l'ordre de quelques J/m^3 à quelques dizaines de

J/m^3 au plus et généralement très inférieure aux énergies mises en jeu par les autres sources d'anisotropie.

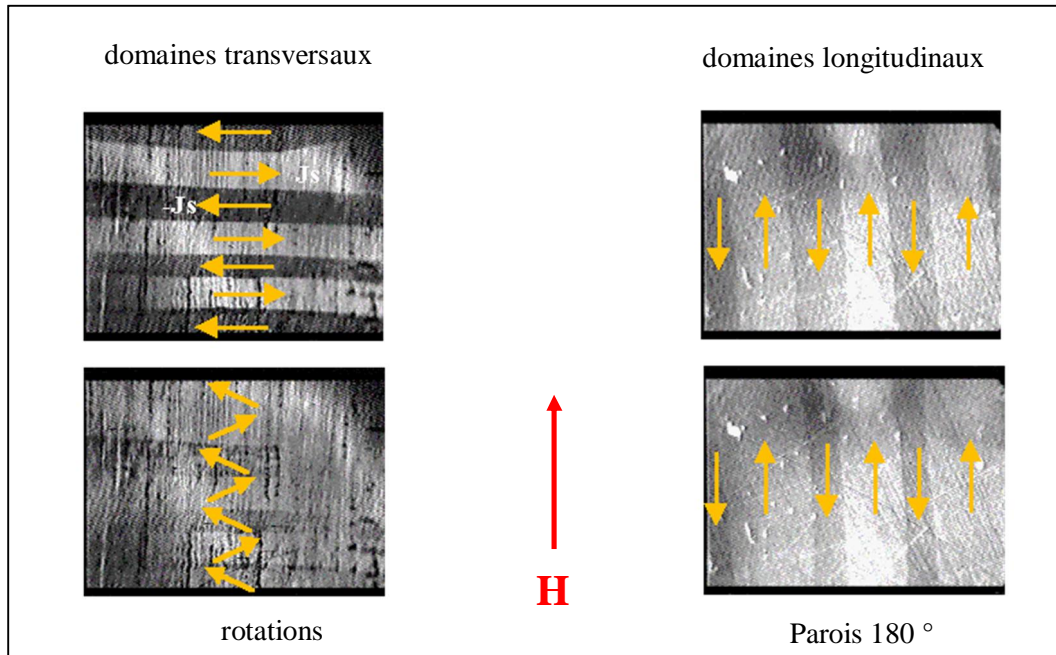


Figure I - 6 : Illustration par effet magnétooptique de Kerr des mécanismes d'aimantation par rotation cohérente de l'aimantation et par déplacement de parois (Copyright Alves, Barrué)

Il faut maintenant préciser la nature de celles-ci pour progresser dans l'analyse.

III.2. L'anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est très généralement la source principale d'anisotropie. C'est d'abord à l'échelle du cristallite qu'on l'appréhende :

III.2.1. A l'échelle de la cristallite

Cette anisotropie trouve son origine dans le couplage spin-orbite. Ce couplage explique que, en raison de l'anisotropie de l'environnement cristallin vu par un atome, le moment magnétique de celui-ci ressent des directions d'alignement préférentielles. Pour cette raison, on dénomme cette anisotropie "anisotropie magnétocristalline". On notera l'énergie volumique associée E_a .

E_a se formalise comme une somme de termes d'importances décroissantes dont l'expression analytique dépend de la symétrie du cristal. Les matériaux cristallins doux réalisent pratiquement tous une symétrie cubique. Dans ce cas, on obtient en se cantonnant au terme le plus important

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \quad (I-5)$$

Où les termes $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ représentent les cosinus directeurs de l'aimantation dans le repère lié aux arêtes de la maille cubique. La Figure I - 7(b) décrit cette énergie dans une représentation polaire.

Enfin, la valeur de K_1 dépend de la composition.

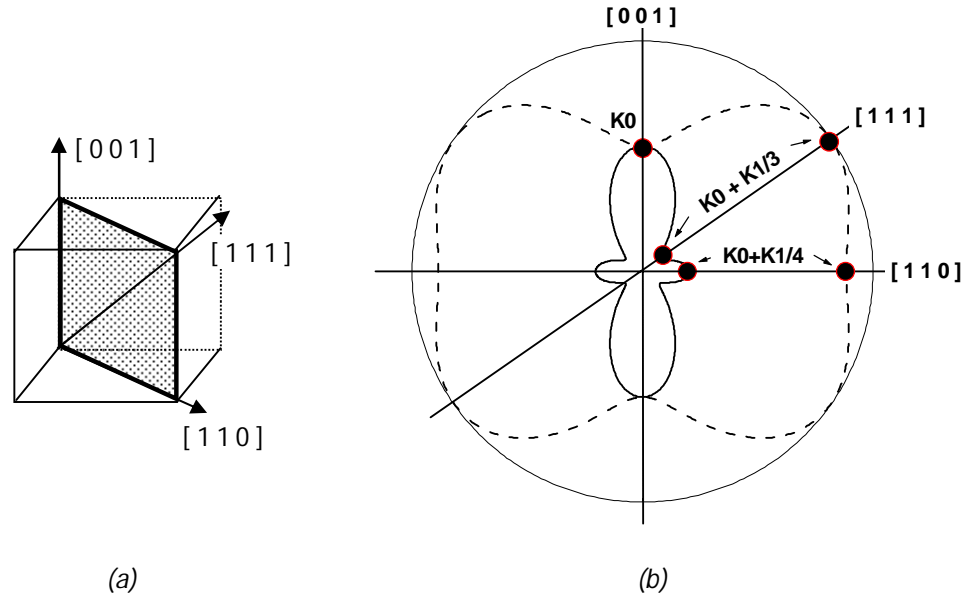


Figure I - 7 : Représentation polaire de la densité d'énergie E_a en symétrie cubique, pour une aimantation dans le plan (grisé à gauche) contenant les trois directions principales. L'énergie étant définie à une constante près, on attribue à la direction $[001]$ l'énergie K_0 afin de faciliter la représentation.

Pointillés : $K_1 > 0$: directions faciles = arêtes de la maille, directions difficiles = grandes diagonales.

Trait continu : $K_1 < 0$: directions faciles = grandes diagonales, directions difficiles = arêtes

Cas des alliages $Fe_{1-y}Si_y$:

K_1 est positif : les directions faciles coïncident avec les arêtes de la maille. On a à l'ambiante, en indiquant les compositions atomiques : $K_1(y = 0) = 47 \text{ kJ/m}^3$, $K_1(y = 0,2) = 8 \text{ kJ/m}^3$. Ce dernier cas correspond à la composition de la phase Fe-Si que l'on rencontre dans les nanocristallins Finemet.

Précisons maintenant l'impact de ce terme d'anisotropie à l'échelle du polycristal.

III.2.2. A l'échelle du polycristal

L'échelle du monocristal est importante pour comprendre l'origine de l'anisotropie magnétocristalline. C'est également à cette échelle que l'on appréhende, dans les matériaux classiques, les propriétés fondamentales des parois de Bloch (énergie, épaisseur), leurs caractéristiques statistiques (= champ coercitif) et la structuration en domaines.

C'est par contre à l'échelle du polycristal que l'on doit raisonner pour expliquer l'allure globale du cycle d'hystérésis. Dans un matériau texturé, une orientation plus ou moins cohérente des cristallites fait que l'anisotropie d'origine magnétocristalline se propage jusqu'à l'échelle du polycristal et donc de l'échantillon. C'est par exemple le cas que l'on rencontre dans les tôles de transformateurs "orientées", lesquelles réalisent un cycle d'hystérésis de forme rectangulaire.

A l'inverse, on comprend que dans un matériau où les cristallites réalisent des orientations cristallines aléatoires, aucune anisotropie ne pourra être décelée à l'échelle macroscopique : le cycle d'hystérésis est indépendant de la direction dans laquelle on applique le champ car à cette échelle, toutes les directions se valent. En conclure que l'anisotropie magnétocristalline est peu gênante car transparente et incapable de masquer l'anisotropie induite serait un grave contre-sens. En effet :

- En métallurgie classique, les opérations de laminage confèrent toujours un embryon de texturation, généralement inintéressante au plan pratique, mais qui suffit à générer une anisotropie macroscopique perceptible contre laquelle l'anisotropie induite viendra buter.
- Surtout, l'anisotropie magnétocristalline, même compensée à l'échelle macroscopique, reste présente à l'échelle locale : la belle structure en domaines transversaux représentée sur la Figure I - 5 ne pourra jamais s'établir. En particulier, les déplacements de parois constitueront un mécanisme d'aimantation important, avec à la clef une coercitivité retrouvée, des pertes dynamiques accentuées et une linéarité dégradée.

Il est ainsi nécessaire de ramener le terme K_1 autour de quelques J/m^3 ou moins pour pouvoir induire une anisotropie cohérente performante.

Evoquons maintenant la dernière source d'anisotropie à combattre :

III.3. Magnétostriction et anisotropie magnétoélastique

Les propriétés magnétiques présentent généralement un couplage avec les propriétés mécaniques, comme l'illustre magnifiquement le cas de l'alliage Invar, dont les propriétés de dilatation thermiques sont compensées en dessous du point de Curie du fait de la variation de volume spontanée induite par le passage à l'état ferromagnétique.

A température donnée, le volume est constant et le couplage magnéto-mécanique se traduit par des déformations élastiques induites par les variations de polarisations et réciproquement. Les deux situations sont schématisées pour un matériau isotrope sur la Figure I - 8.

Dans les matériaux doux, les déformations d'origine magnétoélastique sont toujours très faibles, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} [8, p. 341].

C'est encore une fois à l'échelle d'un cristal qu'il faut raisonner pour formaliser proprement les choses. On établit alors l'existence d'une énergie d'origine magnétique F_m dépendant linéairement de l'état de déformation $[\varepsilon_{ij}]$. En symétrie cubique, seuls deux termes sont à considérer pour rendre compte des contributions faisant intervenir la direction de l'aimantation. Ils sont associés aux constantes λ_{100} et λ_{111} dans l'expression (I-6).

De manière conventionnelle, on note $[\lambda_{ij}]$ le tenseur des déformations d'équilibre correspondant à une direction d'aimantation. On détermine celles-ci en minimisant par rapport aux déformations ε_{ij} l'énergie totale F_{me} , somme de l'énergie magnétique F_m et de l'énergie élastique F_{el} . F_{me} s'écrit

$$F_{me} = \frac{1}{2} C_{12} (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})^2 + \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) (\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) + 2C_{44} (\varepsilon_{12}^2 + \varepsilon_{23}^2 + \varepsilon_{31}^2) - \frac{3}{2} (C_{11} - C_{12}) \lambda_{100} (\varepsilon_{11} \alpha_1^2 + \varepsilon_{22} \alpha_2^2 + \varepsilon_{33} \alpha_3^2) - 6C_{44} \lambda_{111} (\varepsilon_{12} \alpha_1 \alpha_2 + \varepsilon_{23} \alpha_2 \alpha_3 + \varepsilon_{31} \alpha_3 \alpha_1) \quad (I-6)$$

Où $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ représentent les cosinus directeurs de l'aimantation et C_{11}, C_{12}, C_{44} les constantes élastiques du cristal.

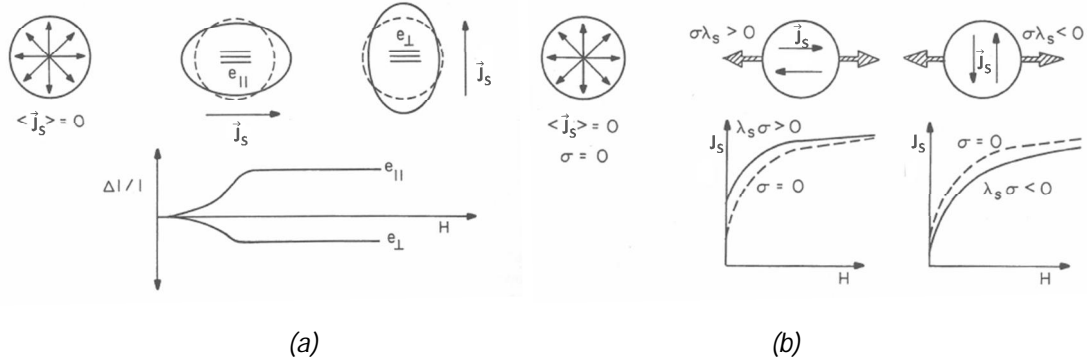


Figure I - 8 : (a) Magnétostriction anisotrope induite par la polarisation [9, p. 220]. (b) Genèse dans un matériau initialement isotrope d'une direction d'aimantation facile ou difficile sous l'effet d'une contrainte mécanique, illustrée par les courbes B-H [9, p. 221]

Le tenseur des déformations d'équilibre induites par la polarisation a alors pour matrice dans un repère lié aux arêtes de la maille cristalline

$$[\lambda_{ij}] = \frac{3}{2} \begin{bmatrix} \lambda_{100}(\alpha_1^2 - 1/3) & \lambda_{111}\alpha_1\alpha_2 & \lambda_{111}\alpha_1\alpha_3 \\ \lambda_{111}\alpha_1\alpha_2 & \lambda_{100}(\alpha_2^2 - 1/3) & \lambda_{111}\alpha_2\alpha_3 \\ \lambda_{111}\alpha_1\alpha_3 & \lambda_{111}\alpha_2\alpha_3 & \lambda_{100}(\alpha_3^2 - 1/3) \end{bmatrix} \quad (I-7)$$

La variation de longueur d'un barreau à l'équilibre repéré par ses cosinus directeurs β_i et aimanté selon la direction repérée par (α_i) s'écrit alors avec (I-7) :

$$\frac{\Delta \ell}{\ell}_e = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\sum \alpha_i^2 \beta_i^2 - 1/3 \right) + 3 \lambda_{111} \sum \alpha_i \alpha_j \beta_i \beta_j \quad (I-8)$$

Si la direction du barreau coïncide avec la direction d'aimantation ($\beta_i = \alpha_i$), on a alors

$$\frac{\Delta \ell}{\ell}_e = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left(\sum \alpha_i^4 - 1/3 \right) + 3 \lambda_{111} \sum \alpha_i^2 \alpha_j^2 \quad (I-9)$$

Si le cristal est aimanté suivant une arête, donc selon 100, on obtient l'élongation d'équilibre λ_{100} , s'il est aimanté suivant une grande diagonale, donc selon 111, on obtient l'élongation d'équilibre λ_{111} . Ce explique les notations indicielles adoptées pour ces deux grandeurs.

On détermine l'énergie à l'équilibre magnétostrictif en appliquant la relation (I-6) à l'état de déformation (I-7). On obtient aux termes constants près

$$F_{me}^\lambda = \frac{9}{4} [(C_{11} - C_{12})\lambda_{100}^2 - 2C_{44}\lambda_{111}^2] (\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \quad (I-10)$$

La relation (I-10) montre que l'énergie d'origine magnétostrictive engendre une anisotropie de symétrie cubique de facteur

$$K_{me}^\lambda = \frac{9}{4} [(C_{11} - C_{12})\lambda_{100}^2 - 2C_{44}\lambda_{111}^2] \quad (I-11)$$

Celle-ci s'ajoute à la symétrie magnétocristalline, de même symétrie, conduisant à une anisotropie de symétrie cubique résultante de facteur $K_1 + K_{me}^\lambda$. Les constantes C_{ij} , de l'ordre de 10^{11} Pa, et les

déformations magnétostrictives, souvent de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6}$ dans les matériaux doux, conduisent à une amplitude du facteur K_{me}^λ de l'ordre de 100 J/m^3 , généralement très inférieure à celle de K_1 .

Dans les matériaux classiques, K_{me}^λ est donc toujours négligé devant K_1 , mais dans le cas de figure où l'on s'intéresse aux matériaux réalisant un facteur K_1 évanescent, on doit prendre en compte K_{me}^λ et œuvrer pour rendre les constantes λ_{100} et λ_{111} aussi faibles que possibles pour conserver une anisotropie résultante évanescente. Des valeurs de λ_{100} et λ_{111} de l'ordre de 10^{-6} conviendront.

Pour être complet, notre exposé devrait formaliser l'effet des contraintes élastiques. Nous y renonçons car le formalisme conduit à des expressions simples uniquement dans des cas triviaux assez éloignés des contraintes réellement expérimentées (contraintes de packaging, de trempe sur roue...). Contentons-nous d'indiquer que l'état de contrainte détermine à l'échelle locale des directions d'aimantations faciles qui fluctuent avec l'état de contrainte et l'orientation cristalline.

On récupère ainsi une nouvelle source d'anisotropie incohérente qu'on notera K_{me}^σ et qu'il faudra également rendre aussi faible que possible pour que l'anisotropie cohérente induite par le traitement thermique puisse s'exprimer sans entrave. C'est encore en travaillant sur des matériaux réalisant des constantes λ_{100} et λ_{111} de l'ordre de 10^{-6} ou moins que l'on annihilera ce terme parasite.

Remarque

Il est intéressant d'expliciter le cas d'un matériau isotrope, car cette situation correspond au cas des matériaux nanocristallins qui nous intéressent au premier chef. Précisons d'abord que le concept d'isotropie s'applique aux propriétés élastiques et se traduisent alors par la relation

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

La relation (I-11) s'écrit alors

$$K_{me}^\lambda = \frac{9}{4}(C_{11} - C_{12})[\lambda_{100}^2 - \lambda_{111}^2] \quad \text{(I-12)}$$

Il faut ensuite appliquer le concept d'isotropie aux propriétés de magnétostriction. Le cas isotrope se déduit du cas cubique en considérant que λ_{100} est égal à λ_{111} . La constante est alors notée λ_s .

On obtient alors que le terme K_{me}^λ s'annule, ce qui est d'ailleurs conforme à ce que l'on attend d'un matériau parfaitement isotrope. On en conclut que l'anisotropie parasite d'origine magnétoélastique est dans ce cas entièrement due au terme K_{me}^σ associé à l'état de contraintes expérimentées. Là encore, il est souhaitable d'obtenir un coefficient λ_s de l'ordre de 10^{-6} ou moins pour ne pas pénaliser l'anisotropie induite par le traitement.

III.4. Bilan

Annuler à la fois l'anisotropie magnétocristalline et les coefficients de magnétostriction pour pouvoir induire une anisotropie cohérente constitue un sérieux défi dans le monde des alliages classiques. En effet, l'anisotropie intrinsèque à l'état cristallin rend très difficile l'obtention d'une situation d'anisotropie magnétocristalline nulle. Après quoi il faut encore travailler pour annuler λ_{100} et λ_{111} .

Comme l'indique la Figure I - 9, cette situation miraculeuse existe pourtant, au sein des alliages FeNi, pour des compositions autour de 55% de Ni et 80% Ni (en masse). La Figure I - 9(b) montre que dans

le premier cas K_{me}^{λ} est annulé par compensation. Le deuxième cas correspond à la famille des permalloy, alliages de composition $Fe_{15}Ni_{80}Mb_5$ de propriétés encore supérieures, puisque les coefficients λ_{100} et λ_{111} y sont réellement évanescents. La Figure I - 10 illustre la manière dont on contrôle la forme du cycle dans un alliage Permalloy par un recuit sous champ adapté.

La polarisation spontanée de ces alliages est de l'ordre de 0,8 T. Ils sont pénalisés par un coût important, directement lié à leur composition, très riche en Nickel, et donc réservés aux applications les plus exigeantes.

Maîtres incontestés de la famille des alliages à très hautes perméabilités jusque dans les années 1990, leur statut fut d'abord quelque peu remis en cause par la famille des amorphes à base Cobalt, mais c'est surtout l'arrivée des nanocristallins qui sonna le glas de leur suprématie.

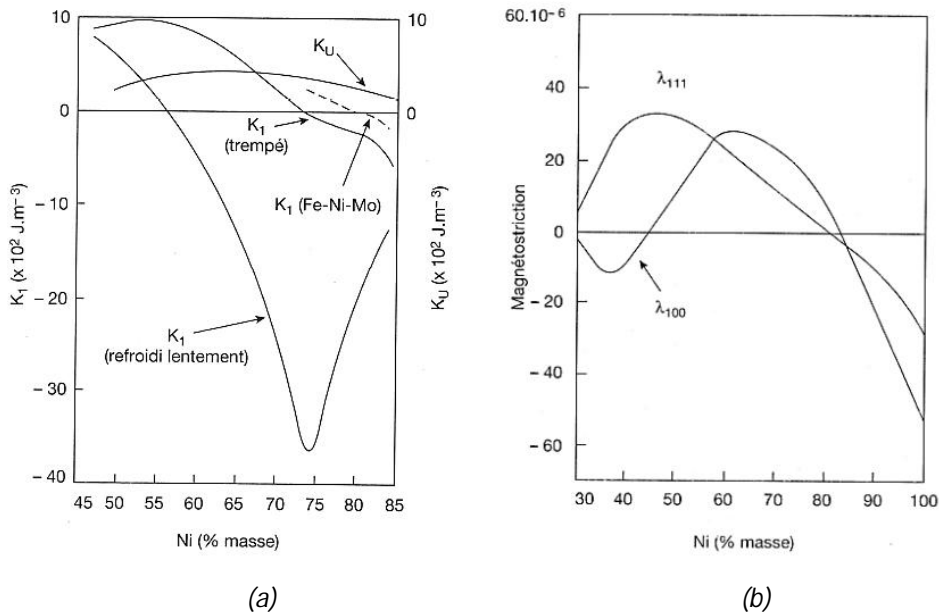


Figure I - 9: Extrait de [7, pp. 52,55] (a) : Evolution de quelques propriétés des alliages Fe-Ni en fonction de la composition : (a) : Constante d'anisotropie K_1 (b) : Constantes de magnétostriction λ_{100} et λ_{111}

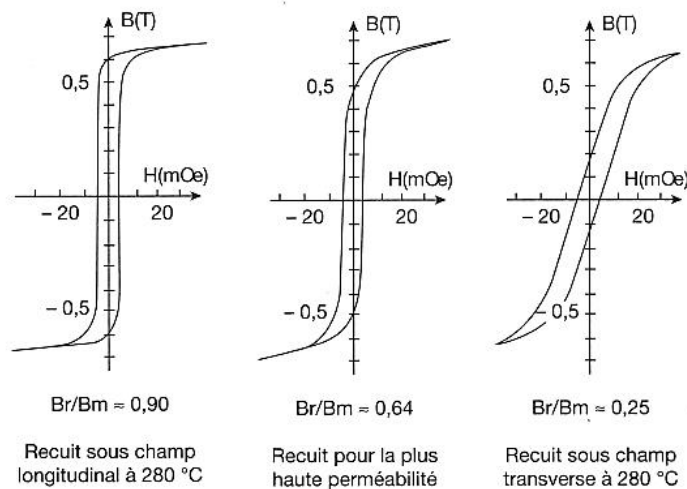


Figure I - 10: Extrait de [7, p. 57] : Cycles d'hystérésis obtenus avec le même alliage $Fe_{15}Ni_{80}Mb_5$ pour différents recuits

IV. ALLIAGES MAGNETIQUES AMORPHES ET NANOCRISTALLINS

Les deux familles que nous évoquons maintenant constituent une rupture par rapport aux alliages antérieurs, à la fois par leur mode d'élaboration et par la physique qui gouverne leur comportement.

IV.1. Les amorphes

C'est à partir des années 1960 qu'a été envisagée la possibilité de ferromagnétisme dans un alliage amorphe, mais leur développement industriel n'a véritablement commencé qu'en 1971. Le premier amorphe commercial, le Metglas 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$) de la société Allied Chemical, est apparu en 1973. Cette famille n'a cessé de progresser depuis, l'apparition d'amorphes à faible magnétostriction constituant sans doute le point le plus intéressant.

Ces matériaux réalisent une structure désordonnée à longue distance. Comme dans les liquides, il existe toutefois un ordre imparfait à courte distance. Leur état désordonné leur confère de remarquables qualités, la plus importante dans notre contexte étant l'absence d'anisotropie magnétocristalline. Il apparaît donc qu'une des deux sources d'anisotropie parasites évoquées au § III est naturellement absente dans ces alliages, ce qui les rend évidemment intéressants vis-à-vis du contrôle de la forme du cycle via l'anisotropie induite.

IV.1.1. Elaboration

Les amorphes sont obtenus directement sous forme de rubans minces, par refroidissement très rapide à partir de l'état liquide, le gradient de température étant un paramètre clé pour éviter la cristallisation (cf. Figure I - 11(a)). La vitesse de trempe nécessaire est de l'ordre de 10^6 K/s pour les alliages métalliques.

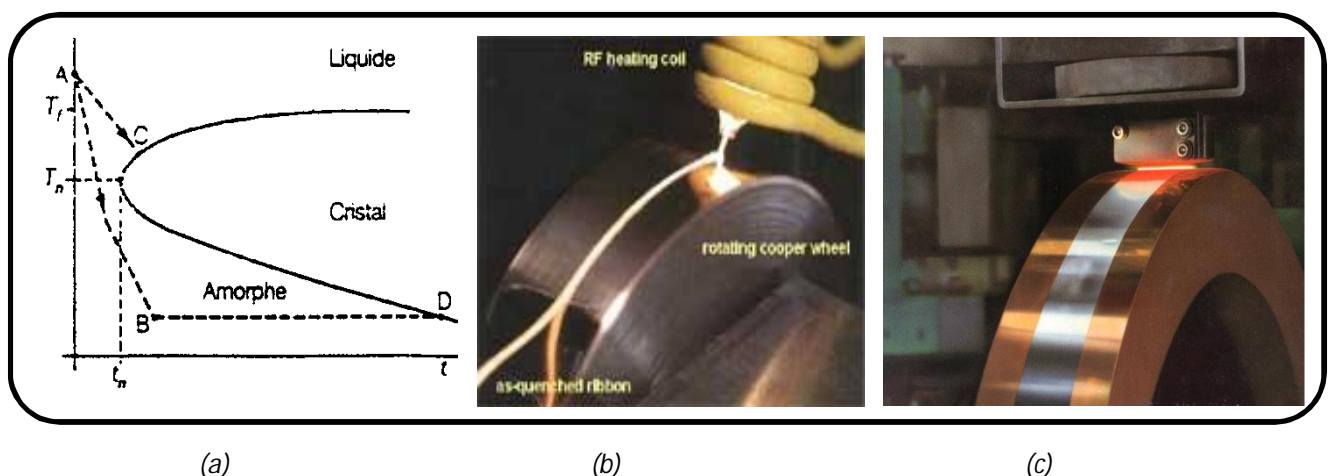


Figure I - 11 : (a) Diagramme temps-température-transformation ; (b) Trempe par la technique Melt-spun ; (c) Trempe par la technique du flot planaire

Cette vitesse de trempe est obtenue par projection du métal liquide à travers une buse sur un substrat en rotation rapide (vitesse de défilement de l'ordre de 30 m/s). On récupère un ruban d'épaisseur typique de l'ordre de $20 \mu\text{m}$. La technique du flot planaire (planar flow) utilise une buse dont l'extrémité forme une fente rectangulaire qui détermine la largeur du ruban (cf. Figure I - 11 (c)). On parvient ainsi à obtenir des largeurs de l'ordre de 10 à 20 cm.

Notons que le mode d'élaboration par trempe conduit à un état de contraintes internes important. On relaxe ces contraintes par un recuit conduit à une température de l'ordre de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ suffisamment faible pour ne pas entraîner une cristallisation de l'alliage.

IV.1.2. Performances

L'état amorphe étant métastable, on est obligé d'enrichir l'alliage d'au moins 20 % de métalloïdes (B,C,Si,P...) pour maintenir une stabilité suffisante, moyennant quoi les produits commercialisés sont utilisables jusqu'à des températures de l'ordre de 140 °C au maximum. Cette limitation constitue un certain handicap qui leur complique l'accès aux applications de puissance.

On prépare industriellement deux grandes classes d'amorphes :

- Les alliages riches en fer, de composition typique $Fe_{82}B_{13}Si_{2.5}C_{2.5}$. Caractérisés par une aimantation à saturation relativement importante, cette classe d'amorphe essaye de concurrencer les FeSi classiques. Dans notre contexte, elle est pénalisée par un coefficient de magnétostriction λ_s de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6}$ important et d'autant plus gênant que le recuit de relaxation des contraintes de trempe est susceptible d'en laisser quelques traces en raison de la température limitée à laquelle il est conduit. On ne s'attardera pas davantage sur cette nuance.
- Les alliages à base fer-nickel aux performances intermédiaires entre les alliages riches en fer et les alliages à base Cobalt
- Les alliages à base Cobalt, pour usages spécialisés. Ceux-ci réalisent un coefficient de magnétostriction λ_s à la limite du mesurable, de l'ordre de $3 \cdot 10^{-7}$ pour fixer les idées. Cela annule ipso-facto les termes parasite K_{me}^λ et K_{me}^σ , comme l'illustre la Figure I - 12.

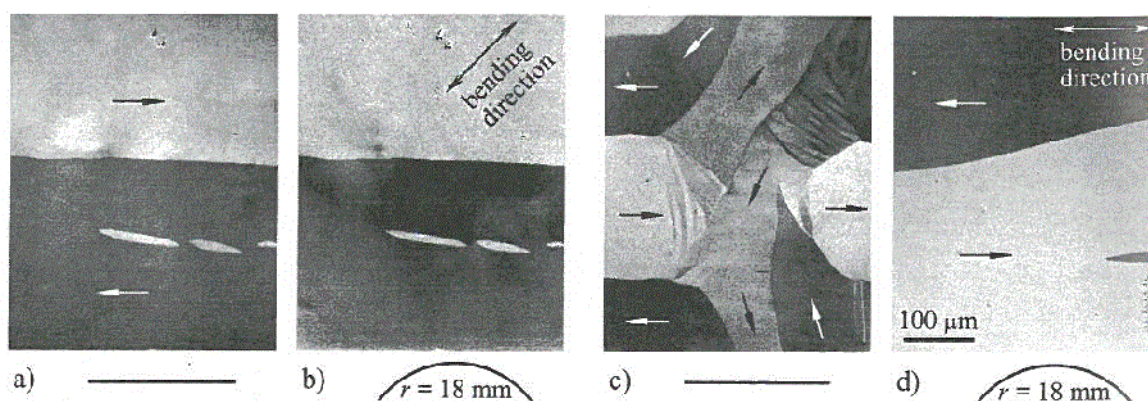


Figure I - 12 : Extrait de [10, p. 544]: Illustration de l'effet d'une contrainte mécanique (flambage) sur la structure en domaines : A gauche, un amorphe à base Cobalt (Vitrovac 6030) insensible aux contraintes ; A droite, un amorphe $Fe_{39.5}Co_{39.5}Si_6B_{15}$ brut de trempe. La structure en domaines initiale reflète la diversité des directions faciles. A droite, l'anisotropie cohérente due au flambage induit une structure en domaines régulière.

On comprend que vis-à-vis des critères dégagés au § III, les amorphes à base Cobalt semblent des candidats idéaux pour y développer une anisotropie cohérente contrôlée. C'est effectivement le cas, comme le montre la Figure I - 4 (b). Il est donc pertinent d'examiner plus complètement leurs spécificités. On note alors que la polarisation spontanée de ces alliages est de l'ordre de 0,8 T au maximum et qu'ils sont pénalisés par un coût important, directement lié à leur composition, très riche en Cobalt, de sorte que ces nuances sont réservées aux applications les plus exigeantes.

On obtient donc finalement que les amorphes à base Cobalt concurrencent les Permalloys dans la catégorie des alliages à anisotropies évanescentes, tout en étant, comme ces derniers, pénalisés par une polarisation spontanée relativement faible ainsi que par un coût élevé.

Il reste enfin à évoquer le cas des nanocristallins, derniers-nés dans la famille des alliages à très hautes performances :

IV.2. Les nanocristallins

Les alliages nanocristallins sont apparus en 1988 [11]. Ils reprennent la technologie de la trempe sur roue et se présentent donc d'abord sous formes de rubans amorphes, mais subissent ensuite un recuit de recristallisation vers 550 °C qui leur confère leur spécificité : en effet, on obtient après ce recuit une phase cristalline constituée de nanograins de diamètres typiques compris entre 10 et 20 nm, environnés par un résidu de phase amorphe. Nous détaillons le cas de la branche Finemet, ainée de cette famille.

La fraction cristalline est de l'ordre de 70 %, les nanograins réalisant une composition atomique approximative $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$. A l'issue du recuit, le silicium initialement présent est entièrement passé dans la phase nanocristalline. Le processus de cristallisation et la nanostructure obtenues sont illustrées sur la Figure I - 13. Celle-ci est initiée par la germination d'îlots de cuivre purs au voisinage desquels les nanograins se cristallisent. C'est le Niobium qui, comme on le verra plus loin, limite la croissance des nanograins.

La structure cristalline extrêmement atypique de ces alliages leur confèrent des propriétés d'aimantation analogues à celles des permalloys ou des fer-cobalt et complètement inexplicables si on considère par exemple l'anisotropie magnétocristalline des nanograins, de l'ordre de $K_1 = 8000 \text{ J/m}^3$ pour la composition atomique $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$.

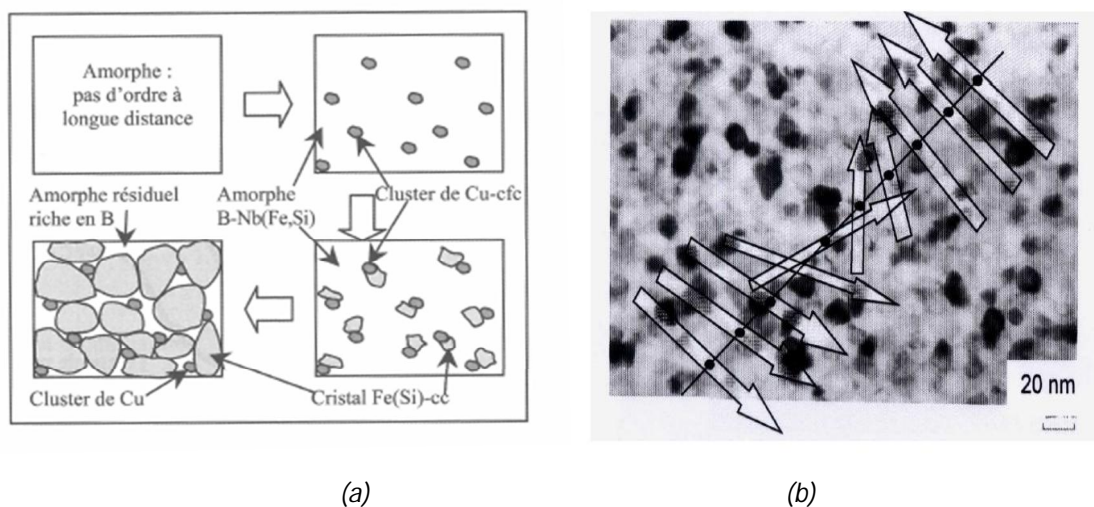


Figure I - 13 : (a) Processus de la nanocristallisation des alliages FeCuNbSiB ; (b) Nanostructure (TEM) de l'alliage Nanophy et comparaison avec l'épaisseur de paroi (échelles non respectées) [12, p. 83]

En fait, et comme pour les autres matériaux à très haute perméabilité, ce comportement implique à priori l'évanescence des anisotropies magnétocristallines et de magnétostriction. C'est d'ailleurs ce que confirment les observations magnéto-optiques par effet Kerr, révélant de grands domaines séparés par des parois larges et courbées (cf. Figure I - 15), tout-à-fait comparables aux domaines observés dans les amorphes.

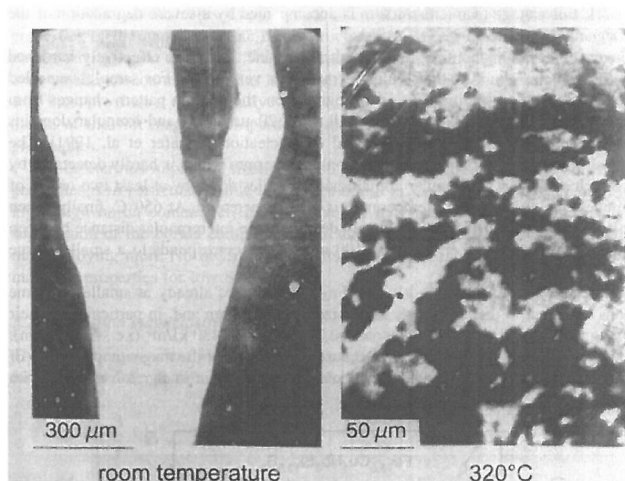


Figure I - 14 : Extrait de [13]: Structure en domaines dans un nanocristallin $Fe_{73.5}Cu_7Nb_3Si_{13.5}B_9$ recuit 1 h à 540 °C observée à l'ambiante (à gauche) et à 320 °C (à droite)

Le modèle de l'anisotropie aléatoire, initialement appliqué aux amorphes [14] et étendu par Herzer aux nanocristallins [15] permet d'expliquer ce paradoxe :

IV.2.1. Le modèle d'anisotropie aléatoire (RAM)

Dans les matériaux classiques, l'épaisseur d'une paroi de Bloch est directement liée à la longueur de corrélation magnétique $L_0 = \sqrt{A/K}$, où A désigne la constante d'échange ferromagnétique, de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-11}$ J/m, et K la constante principale d'anisotropie cristalline. Dans les matériaux cristallins classiques, tels le Fer, on obtient des épaisseurs de parois de l'ordre de 70 nm extrêmement faibles à l'échelle d'un cristallite et la décomposition en domaines de Weiss s'établit à l'intérieur de ceux-ci.

Avec une constante d'anisotropie de 8000 J/m^3 caractéristique des nanocristaux FeSi, on obtiendrait une épaisseur de paroi de l'ordre de 200 nm, donc de l'ordre de 15 fois le diamètre d'un nanocristal. Clairement, les parois ne peuvent se développer qu'à une échelle supérieure. Ce faisant, elles intègrent dans leur épaisseur un nombre élevé de nanograins, comme illustré sur la Figure I - 13(b).

Considérons pour simplifier que les propriétés d'anisotropie magnétocristallines associées à un nanograin conduisent à une seule direction d'aimantation facile (on remplace donc la symétrie cubique réelle par une symétrie uniaxiale de constante K). Les orientations cristallines des nanograins étant aléatoires, à chacun est associée un axe d'aimantation facile de direction également aléatoire, comme illustré sur la Figure I - 15. La paroi voit alors, par simple effet de moyennage, un milieu d'anisotropie effective K_{eff} très faible. On reformule alors l'expression de la longueur de corrélation magnétique selon

$$L_0 = \sqrt{A/K_{eff}} \quad (I-13)$$

On obtient alors que l'épaisseur de paroi est bien plus importante que celle qu'on aurait dans un cristallite de taille classique, ce qui renforce l'efficacité du moyennage et conduit finalement à une épaisseur de paroi de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ [17] et un facteur K_{eff} du même ordre que celui que l'on rencontre dans les amorphes à base cobalt ou dans les permalloys.

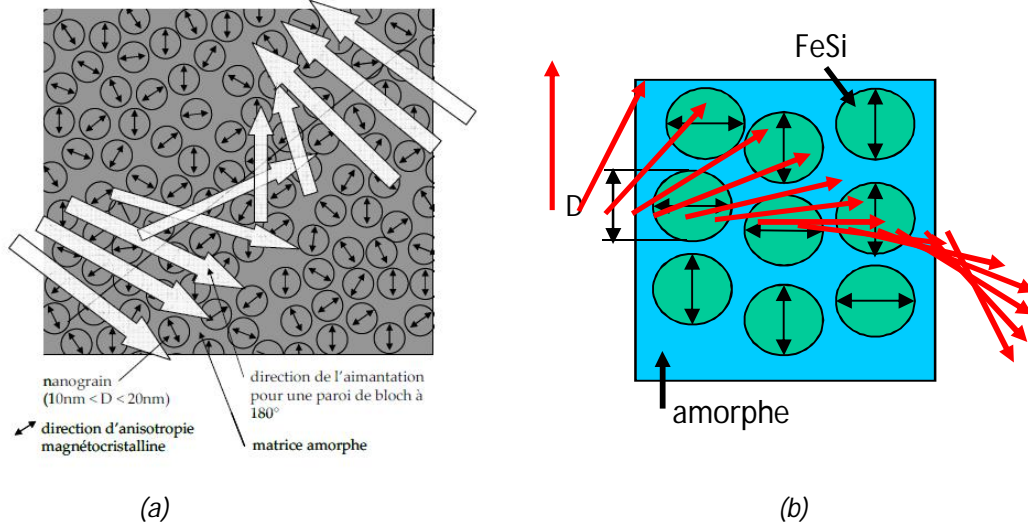


Figure I - 15 : (a) : Représentation schématique de la structure (nanograin FeSi et matrice amorphe) et les directions d'aimantation faciles [16, p. 21] ; (b) : binarisation des directions faciles

Pour pouvoir formaliser les choses de manière pas trop complexe, on caricature encore un peu en considérant que deux seules directions faciles existent, perpendiculaires entre elles, comme indiqué sur la Figure I - 14(b). On raisonne à l'échelle du Volume de Corrélation (VC) magnétique $V_0 = L_0^3$. De manière schématique, on considère que la direction de l'aimantation est invariante sur ce volume et qu'il réalise donc des variations d'aimantations "monobloc". C'est donc la différence d'énergie magnétocristalline entre deux orientations orthogonales du macromoment équivalent qui déterminera l'anisotropie K_{eff} à l'échelle de ce VC. On notera ΔE_N cette variation d'énergie, où N désigne le nombre de nanograins contenus dans le VC, exprimé selon

$$N = f_c (L_0/D)^3 \quad (I-14)$$

ΔE_N est bien sûr nul en moyenne, mais c'est la manière dont fluctue cette grandeur qui importe. Ce caractère est traduit par l'écart-type σ_N . La loi des grands nombres nous enseigne alors que l'écart-type caractérisant la mesure de ΔE_N vérifie

$$\sigma_N = \sigma_1/\sqrt{N}$$

Où σ_1 représente l'écart-type associé la mesure de ΔE effectuée sur un unique nanograin. Compte-tenu de la binarisation que nous avons adoptée, σ_1 s'identifie à K . Pour déterminer, K_{eff} on doit respecter le caractère volumique de cette énergie. Il faut alors tenir compte du fait que l'anisotropie intervient dans les nanograins mais pas dans la matrice amorphe, soit $K_{eff} = f_c \sigma_N$, ou encore :

$$K_{eff} = f_c K/\sqrt{N} \quad (I-15)$$

On obtient avec (I-14) :

$$K_{eff} = K f_c^{1/2} (D/L_0)^{3/2} \quad (I-16)$$

D'où avec (I-13) :

$$K_{eff} = f_c^2 K_1^4 D^6/A^3 \quad (I-17)$$

En considérant une taille de grain de l'ordre de 13 nm et une fraction volumique égale à 0,7 on obtient une anisotropie effective de l'ordre de 1 J/m^3 .

C'est donc par l'effet de moyennage formalisé par le modèle de l'anisotropie aléatoire que l'anisotropie magnétocristalline se trouve annulée à l'échelle du volume de corrélation, c'est-à-dire à l'échelle des parois. La dépendance de K_{eff} en D^6 indiquée par la loi (I-17) et magnifiquement illustrée par célèbre Figure I - 16 nous enseigne que le contrôle de la taille des nanograins est essentiel.

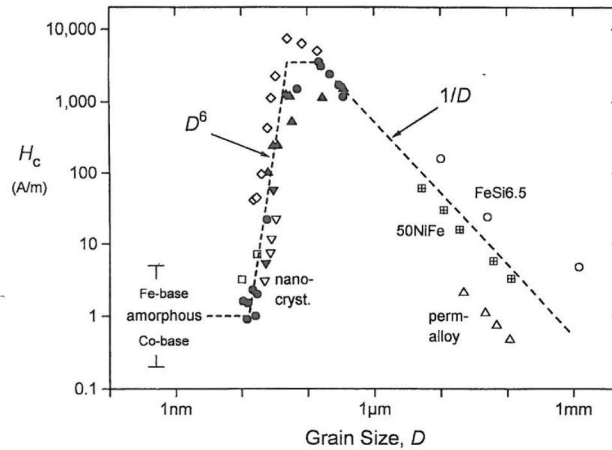


Figure I - 16 : Extrait de [13] : Illustration expérimentale de la loi $H_c \propto D^6$ caractéristique des milieux nanocristallins. On retrouve pour $D > 1 \mu\text{m}$ la loi $H_c \propto 1/D$ typique des matériaux cristallins conventionnels

Alors que dans les matériaux classiques, on cherche généralement à augmenter la taille des grains pour diminuer la coercitivité, il est ici primordial de la maintenir en deçà d'une quinzaine de nm.

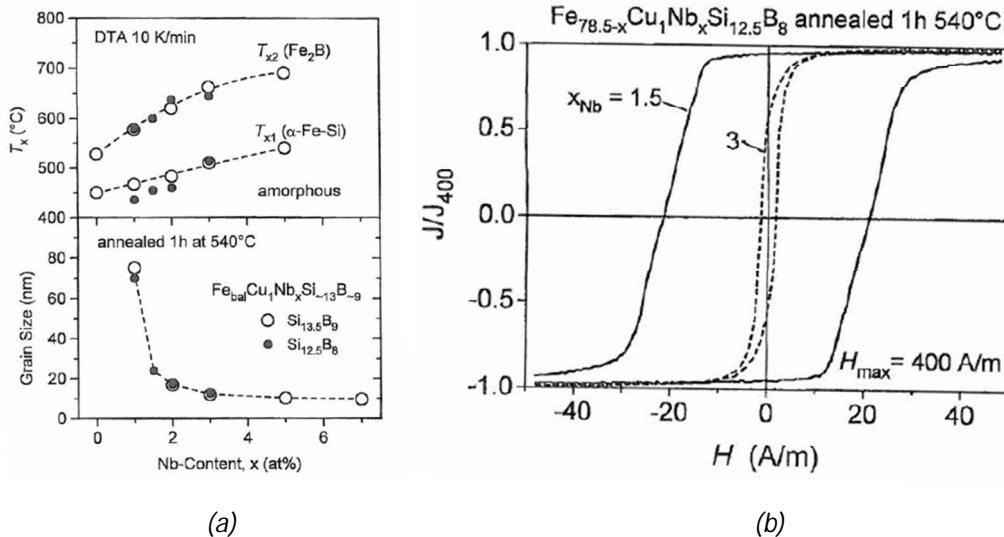


Figure I - 17 : Pour un nanocristallin $\text{Fe}_{78.5-x}\text{Cu}_1\text{Nb}_x\text{Si}_{12.5}\text{B}_8$: (a) Evolution de la température de cristallisation T_x et de la taille de grain D avec le taux de Nb de la composition de base ; (b) Cycles d'hystérésis obtenus pour deux matériaux nanocristallins réalisant $D = 25 \text{ nm}$ pour $x_{\text{Nb}} = 1,5 \text{ at\%}$, et $D = 12 \text{ nm}$ pour $x_{\text{Nb}} = 3 \text{ at\%}$ [13]

La taille des nanograins dépend de la composition de base, et tout spécialement du taux de Niobium. Cet élément a en effet tendance à retarder la croissance des grains en limitant la diffusion, comme l'illustre la Figure I - 17(a). La Figure I - 17(b) indique alors le changement du cycle d'hystérésis constaté en faisant varier la taille des nanograins grâce à ce levier. On constate ainsi une dégradation

colossale du cycle quand on passe d'une taille $D = 12$ nm à $D = 25$ nm, en accord avec les prédictions du RAM.

Enfin, il nous faut rappeler une hypothèse essentielle du modèle de l'anisotropie aléatoire, celle du milieu moyen, dont la validité repose en fait sur la continuité de l'échange entre grains. Celle-ci est assurée par la phase amorphe périphérique. La phase amorphe devenant paramagnétique vers 320 °C, le couplage entre grains diminue fortement, et l'on constate une brutale augmentation du champ coercitif vers cette température, comme l'illustre la Figure I - 18.

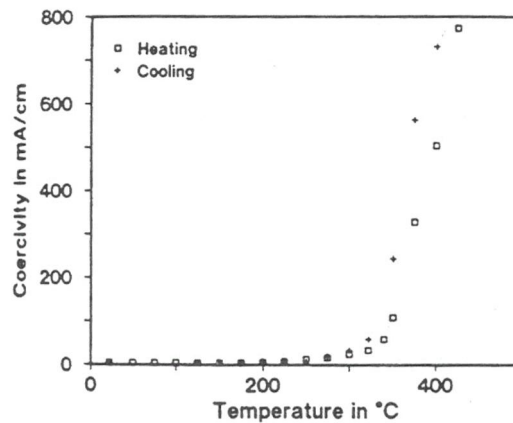


Figure I - 18 : Evolution de la coercivité avec la température de mesure pour un nanocristallin $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ [18]

Reste enfin à évoquer les propriétés magnétoélastiques :

IV.2.2. Propriétés de magnétostriction

Comme on l'a vu, le matériau nanocristallin est constitué de deux phases très dissemblables. Cette dissemblance s'étend aux propriétés magnétostrictives, la phase FeSi étant caractérisée, eu égard à sa symétrie cubique, par deux coefficients λ_{100} et λ_{111} , alors que la phase amorphe, isotrope, est caractérisée par un seul coefficient, λ_s^a . Heureusement, c'est bien sûr encore à l'échelle du volume de corrélation magnétique qu'il convient d'apprécier les effets magnétoélastiques. A cette échelle

- il est pertinent de considérer un milieu homogène dont les propriétés sont obtenues par simple moyennage.
- le matériau apparaît isotrope, compte-tenu de la cristallisation aléatoire.

On note que la propriété d'isotropie s'applique à la phase cristalline considérée isolément. On peut donc décomposer le problème en effectuant une première opération de moyennage concernant la phase Fe-Si afin d'en déterminer la constante de magnétostriction équivalente λ_s^c qui correspond, comme on l'a vu plus haut, à la déformation d'équilibre mesurée dans la direction de l'aimantation. On recycle alors un résultat de calcul très classique, lequel établit que dans le cas d'une population de cristallites réalisant des orientations cristallines aléatoires, la déformation d'équilibre mesurée dans la direction de l'aimantation (supposée uniforme à l'échelle de la population)¹ vérifie

¹ Notons qu'une aimantation locale uniforme à l'échelle de toute la population signifie qu'on est à l'état magnétiquement saturé, ce qui explique l'indice s utilisé dans la notation λ_s^c . On garde l'indice s pour désigner la constante de magnétostriction d'un milieu intrinsèquement isotrope, bien qu'elle ne justifie plus alors.

$$\lambda_s^c = (2 \lambda_{100} + 3 \lambda_{111})/5$$

On doit ensuite remouliner en intégrant la phase amorphe. Il s'agit alors de calculer la magnétostriction équivalente résultant de la combinaison de deux milieux isotropes de coefficients λ_s^c et λ_s^a . Le résultat de l'opération de moyennage dépend de la topologie que l'on adopte pour représenter le milieu résultant :

Une façon simple de faire consiste à raisonner sur la manière de juxtaposer des cellules élémentaires relevant de l'un ou l'autre milieu pour constituer une macro-cellule, respectant les proportions f_c de phase cristalline et $1-f_c$ de phase amorphe, elle-même immergée dans un milieu "moyen". Chacun des trois milieux est alors doté d'une loi de comportement simplifiée (= loi de Hooke généralisée), du type

$$\sigma^i = E^i(\lambda^i - \lambda_s^i) \quad i = c, a \text{ ou } m$$

où E^i représente le module d'Young du milieu i et σ^i la contrainte qui lui est appliquée.

Notons que le formalisme proposé s'applique plutôt à des contraintes de compression alors qu'il s'agit en réalité de contraintes à la fois de cisaillement et de compression, nées du caractère frustré des interactions entre les deux phases qui ne peuvent atteindre leur déformation d'équilibre, de sorte que E^i apparaît comme un module d'Young « équivalent ». Faute de mieux, on considérera les modules d'Young tabulés, considérant que les ordres de grandeurs sont préservés.

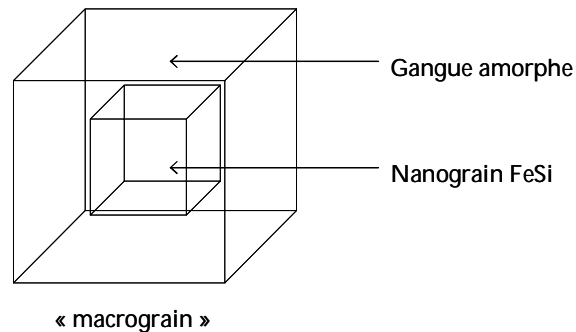


Figure I - 19 : Arrangement mixte pour décrire les caractéristiques du milieu moyen associé à la coexistence des phases amorphe et nanocristalline au sein du volume de corrélation

L'arrangement le plus simple correspond à la disposition série, où les trois milieux expérimentent la même contrainte. Vient ensuite la disposition parallèle, où les trois milieux expérimentent la même déformation, et pour finir la disposition mixte, où la phase amorphe englobe le nanograin FeSi (cf. Figure I - 19). Cette dernière respecte évidemment mieux l'agencement réel que les deux premières.

On obtient :

$$\text{Disposition série : } \lambda_s = f_c \lambda_s^c + (1 - f_c) \lambda_s^a \quad (I-18)$$

$$\text{Disposition parallèle : } \lambda_s = \frac{f_c E^c \lambda_s^c + (1 - f_c) E^a \lambda_s^a}{f_c E^c + (1 - f_c) E^a} \quad (I-19)$$

La disposition mixte étant d'expression assez lourde, on ne la rapporte pas ici (l'étude détaillée de ces différentes dispositions a été faite dans [16, p. 46]). Les résultats qui lui sont associés sont finalement très proches de ceux de la disposition parallèle.

On constate que les formulations (I-18) et (I-19) coïncident si $E^c = E^a$. Compte-tenu des ordres de grandeurs des valeurs de modules d'Young qu'il est réaliste d'attribuer à ces deux phases ($E^c = 200$ GPa [19, p. 18], $E^a = 110$ à 150 GPa [20]), les résultats associés aux deux formulations diffèrent un peu, comme illustré sur la Figure I - 22. C'est la formulation (I-18) qui est très généralement reprise dans la littérature.

Reste alors à préciser la valeur des paramètres λ_s^c et λ_s^a .

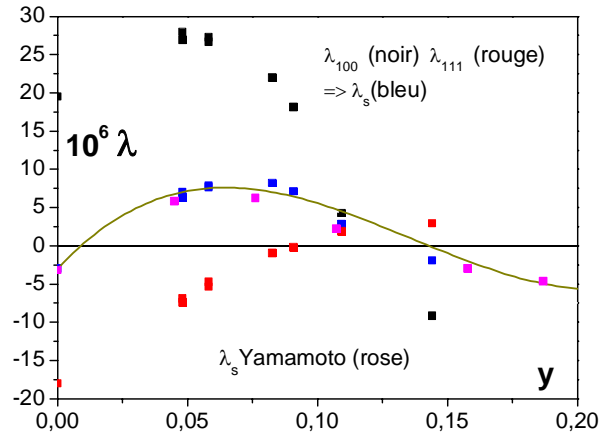


Figure I - 20 : Evolution des coefficients de magnétostriction d'un alliage $Fe_{1-y}Si_y$ (atomique) avec la composition

L'évolution des coefficients λ_{100} et λ_{111} avec la composition de la phase $Fe_{1-y}Si_y$ est bien documentée jusque $y = 0,145$ [21], les mesures (indiquées en noir et rouge sur la Figure I - 20) étant effectuées sur des monocristaux. Les valeurs de λ_s^c déduites sont indiquées en bleu. Malheureusement, on manque de données pour les concentrations en Si supérieures. On complète avec les data issues de [19] (en rose). Obtenues sur barreaux polycristallins, celles-ci concernent donc directement λ_s .

On reporte en jaune sombre la courbe d'expression

$$10^6 \lambda_s^c = -3,0 + 367,5y - 3733y^2 + 9176y^3 \quad (I-20)$$

On obtient ainsi l'estimation $\lambda_s^c(y = 0,2) = -5,510^{-6}$.

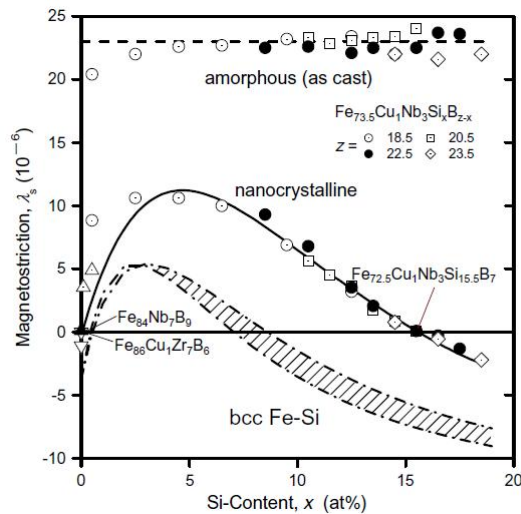


Figure I - 21 : Evolution des magnétostrictions de l'amorphe brut de trempe, du ruban nanocristallin et de la phase FeSi qui lui est associée avec la teneur de Si de la composition de base [22]

λ_s^a est quant à elle généralement mesurée sur les rubans bruts de trempe, donc à l'état amorphe. La Figure I - 21 indique ainsi une valeur de l'ordre de $23 \cdot 10^{-6}$.

la Figure I - 22 représente l'évolution de la valeur de λ_s mesurée sur des rubans nanocristallins réalisant différentes valeurs de f_c . Les points expérimentaux s'ajustent remarquablement bien sur une droite obtenue en fittant les valeurs de paramètres $\lambda_s^a = 24,4 \cdot 10^{-6}$ et $\lambda_s^c = -7 \cdot 10^{-6}$ très proches des valeurs indiquées plus haut, ce qui semble conforter la formulation (I-18).

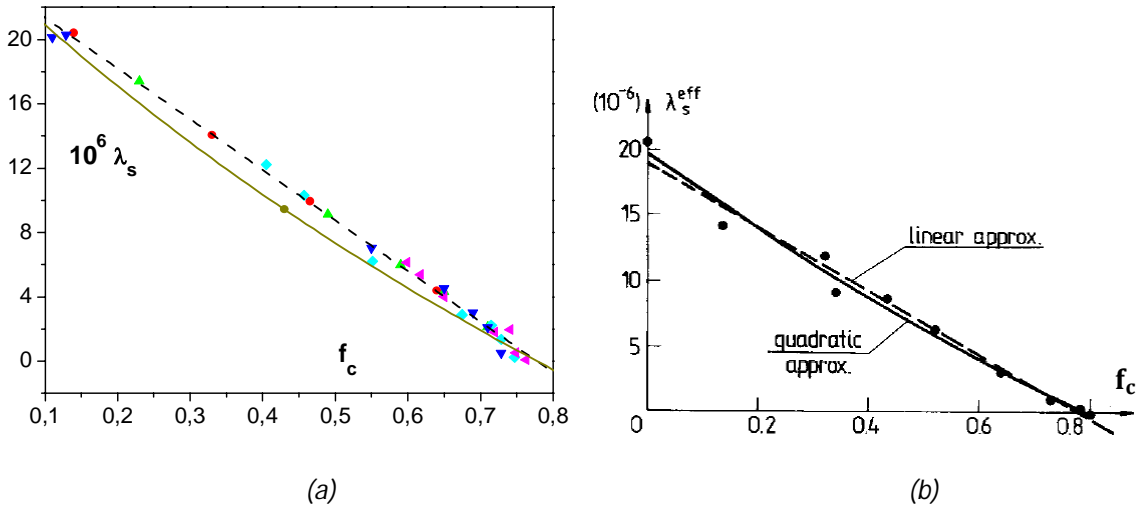


Figure I - 22 : Evolution de λ_s avec la fraction cristallisée pour un nanocristallin $Fe_{73,5}Si_{15,5}B_7Nb_3Cu_1$
 (a) Coulée NY041 (data CRY) et courbes associées aux formulations (I-18) : $\lambda_s^a = 24,4 \cdot 10^{-6}$ et $\lambda_s^c = -7 \cdot 10^{-6}$ (pointillés) et (I-19) : $\lambda_s^a = 25 \cdot 10^{-6}$ et $\lambda_s^c = -5 \cdot 10^{-6}$, $E^c = 200 \text{ GPa}$, $E^a = 140 \text{ GPa}$ (continu jaune foncé)
 (b) : Extrait de [23]

On peut néanmoins remarquer que la composition de la phase amorphe évoluant au cours de la cristallisation, coefficient λ_s^a est susceptible d'évoluer avec f_c . Cette idée, défendue dans [23], conduit les auteurs à proposer une loi d'évolution linéaire pour λ_s^a , soit

$$\lambda_s = f_c \lambda_s^c + (1 - f_c)(\lambda_s^{a0} + k f_c) \quad \lambda_s^{a0} = \lambda_s^a(f_c = 0) \quad (I-21)$$

Cette variante apparaît de peu d'intérêt si on modélise l'évolution de λ_s selon la loi linéaire (I-18), ce qui est pourtant la démarche préconisée dans [23], mais pourrait éventuellement être considérée si l'on considérait la loi plus réaliste (I-19)². Cette loi reproduit en effet moins bien le comportement expérimental indiqué sur la Figure I - 22(a) si on l'associe à des coefficients de magnétostriction invariants.

Le point essentiel est que, indépendamment de la modélisation qui en est faite, le coefficient λ_s s'évanouit pour une fraction cristalline de l'ordre de 0,75 correspondant aux nuances effectivement utilisées.

Il apparaît donc finalement que les critères d'anisotropies magnétocristalline et magnétoélastique évanescents sont remplies, de sorte que les matériaux nanocristallins sont à ranger dans la même

² Il est amusant de constater que les auteurs de [21] revendiquent l'intérêt de la formulation (I-21) pour rendre compte de la très légère concavité qu'ils pensent déceler sur l'évolution expérimentale de la loi $\lambda_s(f_c)$ reproduite sur la Figure I - 22(b), alors que cette concavité est naturellement rendue par la formulation (I-19).

catégorie que les Permalloys et les amorphes à base Cobalt. La Figure I - 23 illustre ce constat en figurant la belle structure en domaines obtenue après un recuit transverse, concrétisant la représentation schématique de la Figure I - 5. On note néanmoins que malgré cela, les variations d'aimantations ne sont pas entièrement obtenues par rotation cohérente de l'aimantation, les parois persistant à participer pour partie.

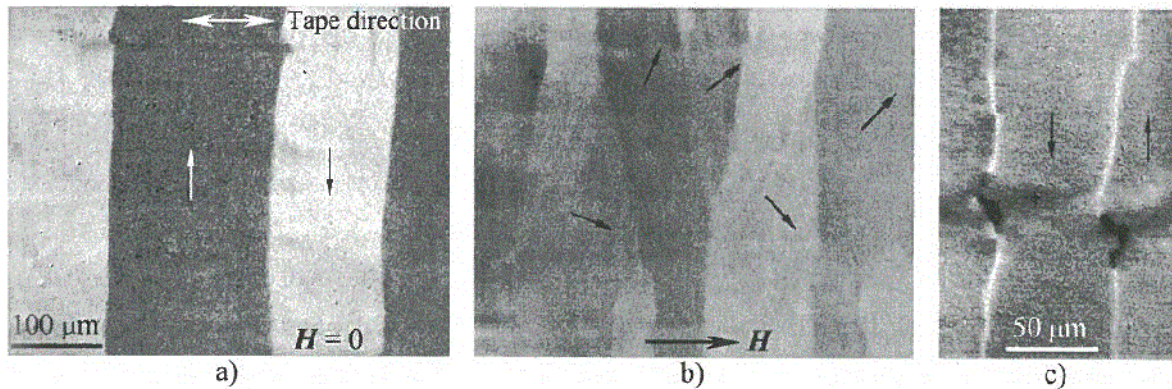


Figure I - 23: (a) : Extrait de [10, p. 547]: Structure en domaine obtenue après un recuit transverse sur un nanocristallin de type Finemet. La figure (b) montre que les déplacements de parois constituent malgré tout pour une part à la variation d'aimantation, la figure (c) illustrant quelques points d'ancrage, probablement associés aux bulles d'air qui se forment à l'interface ruban / roue

Le Tableau I - 2 synthétise les différentes stratégies qui conduisent à l'évanescence de K et λ_s pour les trois familles de matériaux identifiées.

Il est donc pertinent d'examiner plus avant les spécificités des nanocristallins. On note alors que

- la polarisation spontanée de ces alliages est bien plus élevée (de l'ordre de 1,3 T) que celle de leurs concurrents grâce à la contribution de la phase Fe-Si
- et qu'aucun élément stratégique n'intervient dans leur composition, de sorte que leur prix de revient est bien plus attractif que celui de leurs concurrents.

On comprend donc l'essor que connaît cette famille dans le domaine applicatif. Précisons néanmoins que en raison du caractère métastable de sa structure, la température limite d'utilisation de ce matériau est de l'ordre de 140 °C, comme les amorphes, limitation qui ne touche pas les Permalloys.

Material families	Preparation methods	Approaches	
		$K_1 \rightarrow 0$	$\lambda_s \rightarrow 0$
Conventional materials	Melting and casting	Composition	Composition
Amorphous alloys	Rapid solidification (amorphization)	Exchange interaction	Composition
Nanocrystalline alloys	Rapid solidification (amorphization) and crystallization	Exchange interaction	Composition and proportion of phases

Tableau I - 2 : Comparaison des méthodes d'élaboration des trois familles de matériaux doux à anisotropies évanescentes et des leviers mis en œuvre pour réaliser ces performances [24, p. 368]

IV.2.3. Applications des nanocristallins

La Figure I - 24 illustre l'intérêt de la mise en œuvre des nanocristallins dans les applications de puissance. On constate sur le cas d'un transformateur de puissance que la limite théorique des pertes par courants de Foucault (eddy currents theory), discutée au § III.1 est en effet atteinte par le représentant de cette famille.

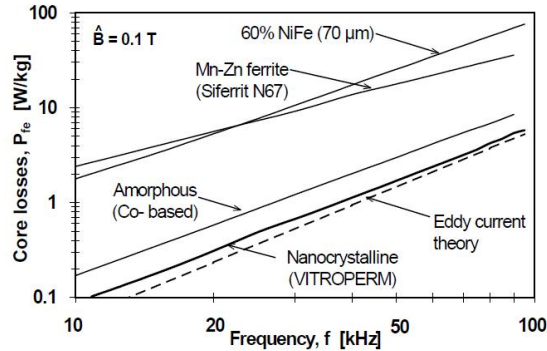


Figure I - 24 : Comparaison de pertes magnétiques pour différents matériaux sur l'application de transformateur de puissance [25]

De manière plus complète, les domaines que les nanocristallins peuvent actuellement couvrir sont listés dans le Tableau I - 3.

Nous avons jusqu'à présent évoqué les nanocristallins de type FINEMET, auxquels appartient la nuance NANOPHY commercialisée par le groupe Aperam. Evoquons maintenant les deux autres membres de cette famille : il s'agit des cousins NANOPERM et HITPERM.

En fait, les trois nuances se distinguent essentiellement par la nature de la phase cristalline, constituée par FeSi pour les FINEMET, Fe pour les NANOPERM et FeCo pour les HITPERM, comme indiqué sur le Tableau I - 4. Evidemment, on obtient ce résultat en partant d'une composition de base adaptée (cf. Tableau I - 4). La polarisation à saturation est donc directement impactée, avantage essentiel de la nuance Nanoperm, ainsi que la température de Curie de la phase nano, avantage essentiel de la nuance Hitperm auquel elle doit sa dénommination.

Application area	Application	Material requirements
Power supplies	Power transformer	$P_{fe}; B_s$
	Common mode choke	$\mu(f); B_s$
	Storage choke	$\mu(H_{DC}); B_s; P_{fe}$
	PFC-choke	$\mu(H_{DC}); P_{fe}$
	Drive transformer	$P_{fe}; \text{linearity}$
	Magnetic amplifier Pulse power core	$\Delta B_{RS}; P_{fe}; B_s$ $B_s; P_{fe}$
ISDN telecomm.	Signal transformer S_0	$\mu(f); \mu(H_{DC})$
	Common mode choke	$\mu(f); B_s$
Installation techniques	Earth leakage circuit breaker (AC-sensitive)	$\mu_i; \mu_{max}; \mu(T); B_s$
	Earth leakage circuit breaker (Pulse sensitive)	$\mu_i; \mu(T); P_{fe}; B_s; \text{linearity}$
	Current transformer	$\mu_i; B_s; \text{linearity}$
Automotive electronics	DC/DC-Converter	$\mu(H_{DC}); B_s; P_{fe}$ (flakes!)

Tableau I - 3 : Principales applications des nanocristallins [25]

Les avantages présentées par les nuances NANOPERM et HITPERM ont cependant un coût. La nuance NANOPERM demande un procédé d'élaboration beaucoup plus exigeant que la nuance Finemet à

cause de sa moins bonne stabilité de l'état amorphe et de la réactivité à l'oxygène que manifeste le Zirconium [26]. Les HITPERM manifestent pour leur part un coût accru à cause du Cobalt introduit mais aussi une bien moins bonne perméabilité que les deux autres nuances, les perméabilités des FINEMET restant sans égales.

Les domaines applicatifs des FINEMET et des NANOPERM se chevauchent, mais les FINEMET couvrent une gamme de fréquences plus étendue grâce à leur résistivité plus élevée, directement liée à la phase nanocristalline, plus riche en Si que celle des NANOPERM (fer pur), alors que les NANOPERM mettent en avant leur polarisation plus élevée. La nuance HITPERM se réserve le domaine des hautes températures avec un domaine applicatif revendiqué jusqu'à 550 °C grâce à l'ajout de Hf [27].

Alliage	Composition typique	Phase nano	J_s (T)	H_c (A/m)	μ_{r1} (1 kHz)	$10^6 \lambda_s$	ρ ($\mu\Omega$.cm)	P_{Fe} (W/kg)
FINEMET	Fe _{73,5} Si _{13,5} B ₉ Nb ₃ Cu ₁ [13]	FeSi	1,24	0,5	100 000	2,1	118	38*
NANOPERM	Fe ₈₆ Zr ₇ B ₆ Cu ₁ [13]	Fe	1,52	3,2	48 000	~0	56	116*
HITPERM	Fe ₄₄ Co ₄₄ B ₄ Zr ₇ Cu ₁ [28]	FeCo	1,6-2,0	80-200	1000-2500			84*

Tableau I - 4 : Présentation de compositions typiques d'alliages de 3 différentes classes de nanocristallins (P_{Fe} est mesurée pour $B_{max} = 0,2T$ et $f = 100$ kHz * ou 10 kHz *)

Il apparaît donc finalement que la nuance FINEMET, première née des nanocristallins, reste inégalée vis-à-vis des propriétés de perméabilité et de coercitivité. Cela constitue un avantage décisif vis-à-vis de la nuance HITPERM, quand les aspects de température ne sont pas cruciaux. Elle est également bien plus facile à produire industriellement que les NANOPEREM tout en couvrant une gamme de fréquence plus étendue. Pour toutes ces raisons, on comprend que l'essentiel de l'effort industriel porte sur la nuance FINEMET et apparentées, dont les produits commercialisés par Aperam sous la dénomination NANOPHY.

C'est donc de manière naturelle que les efforts développés dans le cadre de la collaboration industrielle que nous rapportons ici se sont portés vers cette nuance.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] S. Chikazumi, *Physics of magnetism*, John Wiley, 1964.
- [2] G. Couderchon, «Alliages Fer-Nickel et Fer-Cobalt : propriétés magnétiques,» *Techniques de l'ingénieur*, D2130.
- [3] G. Herzer, «Magnetic materials for electronic articles surveillance,» *J. Mag. Mag. Mater.* , Vols. 254-255, pp. 598-602, 2003.
- [4] O. Geoffroy, D. O'Brien, O. Cugat et J. Delamare, «Practical and theoretical investigations of a rotative coilless actuator using the iverse magnetostrictive effect,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 46, n°12, pp. 606-609, 2010.
- [5] Z. Gercsi, «Influence de la structure et de la température sur les propriétés magnétiques douces de matériaux nanostructuré à base de fer et de cobalt,» thèse de doctorant, Cachan, 2004.
- [6] F. Alves, F. Simon, S. Kane, F. Mazaleyrat, T. Waeckerlé, T. Save et A. Gupta, «Influence of rapid stress annealing on magnetic and structural properties of nanocrystalline Fe_{74.5}Cu₁Nb₃Si_{15.5}B₆ alloy,» *J. Mag. Mag. Mater.* , vol. 294, pp. e141-e144, 2005.
- [7] G. Couderchon et J. Porteseil, «Quelques propriétés des alliages FeNi industriels riches en nickel,» dans *Les alliages de Fer et de Nickel*, G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet et J. Tiers, Éd., Lavoisier, 1996.
- [8] S. Chikazumi, *Physics of ferromagnetism*, Oxford Science Publications, 1997.
- [9] R. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley, 2000.
- [10] A. Hubert et R. Schäfer, *Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures*, Springer, 1998.
- [11] Y. Yoshizawa, S. Oguma et K. Yamauchi, «New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure,» *Journal of Applied physics*, vol. 64, pp. 6044-6046, 1988.
- [12] T. Waeckerlé et F. Alves, «Alliages magnétiques nanocristallins,» dans *Matériaux magnétiques en génie électrique 2*, Lavoisier, 2006.
- [13] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» dans *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Buschow, 1997.
- [14] R. Alben et J. Becker, « Random Anisotropy in Amorphous Ferromagnets,» *Journal of applied physics*, vol. 49, pp. 1653-1658, 1978.
- [15] G. Herzer, «Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets,» *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 26, n°15, pp. 1397-1402, 1990.
- [16] H. Chazal, «Caractérisations physicochimique et magnétique de rubans nanocristallins à haute perméabilité et étude de leur intégration en électronique de puissance,» 2004, thèse de l'UJF.
- [17] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic materials,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 112, pp. 258-262, 1992.
- [18] G. Herzer, «Grain Structure and Magnetism of Nanocrystalline Ferromagnets,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 25, pp. 3327-3329 , 1989.
- [19] T. Yamamoto, «On the Magnetic and Electrical Properties of the Fe-Si-Al System Ternary Ferromagnetic Alloys,» dans *The development of Sendust and Other Ferromagnetic Alloys*, Chiba, Japan, Komiyama Printing, 1980.
- [20] J. Perron, «Matériaux magnétiques amorphes et nanocristallins,» *Techniques de l'Ingénieur*, D2150.
- [21] E. D. T. D. Lacheisserie, *Magnetostriction Theory and application of Magnetoelasticity*, CRC Press, 1993.

- [22] G. Herzer, «Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials,» *Acta Materialia*, vol. 61, pp. 718-734, 2013.
- [23] K. Twarowski, M. Kuimiński, A. Slawska-Waniewska, H. Lachowicz et G. Herzer, «Magnetostriction and its temperature dependence in FeCuNbSiB nanocrystalline alloy,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 150, pp. 85-92, 1995.
- [24] K. Suzuki et G. Herzer, «Soft magnetic nanostructures and applications,» dans *Advanced magnetic nanostructure*, 2006.
- [25] J. Petzold, «Advantages of softmagnetic nanocrystalline materials for modern electronic applications,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 242-245, pp. 84-89, 2002.
- [26] G. Herzer, «Soft magnetic materials : nanocrystalline alloys,» dans *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, vol. 4, John Wiley and sons,, 2007.
- [27] T. Kulik, J. Ferenc, A. Kolano-Burian, X. Liang et M. Kowalczyk, «Magnetically soft nanomaterials for high-temperature applications,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434–435, p. 623–627, 2007.
- [28] M. A. Willard, M. Gingras, M. J. Lee, V. G. Harris, D. E. Laughlin et M. E. McHenry, «Magnetic properties of HITPERM (Fe,Co) 88Zr7B 4Cu Nanocrystalline magnets,» *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 577, pp. 469-479, 1999.

I. INTRODUCTION	51
I.1. Plan du chapitre	51
I.2. Principes généraux du recuit sous champ et mise en œuvre vus à travers le modèle des paires	51
II. LE MODELE DES PAIRES.....	51
II.1. Expressions générales	52
II.1.1. Identification du terme relevant	52
II.1.2. Introduction du paramètre d'interaction magnétique.....	53
II.2. Cas des solution très diluées	54
II.3. Solutions concentrées	55
II.3.1. Solutions idéales.....	57
II.3.2. Illustration de la tendance à la mise en ordre d'origine chimique.....	58
II.4. Influence de la température sur le paramètre d'ordre magnétique	58
II.5. Mise en place de K_u en présence d'un ordre chimique à longue distance: Résultats d'Iwata.....	60
II.5.1. Principe de la modélisation d'Iwata	60
II.5.2. Résultats.....	61
II.6. Transposition à l'alliage Fe-Si.....	63
II.6.1. Transition ordre-désordre.....	63
II.6.2. Courbes associées au régime "b"	64
III. COMPORTEMENT THERMOMAGNETIQUE DES ALLIAGES FE-SI MASSIFS.....	68
III.1. Data de base : J_{s0}, J_{s290}, T_C	68
III.2. Caractérisation de la loi $J_s(T)$	70
IV. CONFRONTATION DU MODELE AUX MESURES SUR FE-SI MASSIFS.....	72
IV.1. Synthèse des expressions.....	72
IV.2. Confrontation avec les mesures et conclusions	73

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II.....76

I. INTRODUCTION

I.1. Plan du chapitre

Nous adoptons le cadre général du modèle des paires proposé par Louis Néel [1] pour décrire l'anisotropie induite par un recuit sous champ. Dans cette partie introductive, nous exposons qualitativement le principe général et la manière de procéder afin de donner une base concrète aux aspects formels qui suivront. Vient en effet ensuite un exposé détaillé du modèle. On adapte dans la foulée le modèle au cas particulier d'un alliage FeSi, pertinent pour les alliages nanocristallins de type Finemet qui constituent notre fil rouge. Pour finir, on confrontera les prédictions du modèle aux mesures réalisées par Sixtus sur des échantillons FeSi.

I.2. Principes généraux du recuit sous champ et mise en œuvre vus à travers le modèle des paires

Le modèle des paires repose sur l'idée que dans un matériau réalisant une aimantation locale \vec{m} , une paire d'atomes proches voisins interagit avec \vec{m} au travers d'un terme d'énergie dépendant de l'angle entre la direction liant les deux atomes et la direction de \vec{m} (cf. Figure II - 1), et que cette énergie dépend de la nature de la paire.

Dans un alliage binaire constitué de deux éléments A et B coexistent trois types de paires : AA, AB et BB. S'ils sont libres de diffuser, les atomes auront alors tendance à adopter la répartition qui distribue les paires de la manière la plus avantageuse, c'est-à-dire de manière à minimiser l'énergie résultante. Cette condition de diffusion sera obtenue lors d'un recuit à une température adaptée T_{re} , conduisant à l'établissement de ce que Néel a nommé une surstructure d'orientation [1].

Notons \vec{m}_{re} l'aimantation locale associée au recuit : une fois l'alliage refroidi, la distribution spatiale des paires est figée, et constitue alors l'empreinte de la direction de \vec{m}_{re} . La direction de \vec{m}_{re} constitue ainsi une direction d'aimantation facile au niveau local.

Pour obtenir un effet cohérent à l'échelle macroscopique, on doit s'assurer que la direction de \vec{m}_{re} est identique en tout point de l'échantillon. Pour ce faire, on applique pendant le recuit un champ de saturation dans la direction que l'on souhaite (on notera \vec{M}_{re} l'aimantation uniforme résultante) et on maintient ce champ jusqu'au refroidissement. A l'issue du recuit, la direction de \vec{M}_{re} est direction d'aimantation facile en tout point : on a alors induit une anisotropie uniaxiale cohérente.

II. LE MODELE DES PAIRES

Comme indiqué en introduction, on postule que l'énergie élémentaire d'une paire d'atome (i, j) dépend de l'angle ϕ_{ij} entre l'orientation de l'aimantation spontanée et la ligne joignant les centres des deux atomes, et de la distance interatomique r_{ij} (cf. Figure II - 1).

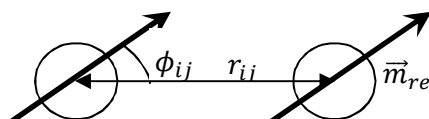


Figure II - 1 : définition des variables d'espace utilisées pour caractériser les interactions entre deux atomes magnétique dans le formalisme des paires

Nous formalisons les choses en reprenant la démarche de Néel [1] :

II.1. Expressions générales

L'énergie de la paire (i, j) peut être exprimée sous forme d'un développement suivant les puissances successives de $\cos\phi_{ij}$. En se limitant aux trois premiers termes on obtient :

$$w(r_{ij}, \phi_{ij}) = g_{ij}(r_{ij}) + n_{ij}(r_{ij}) \left(\cos^2\phi_{ij} - \frac{1}{3} \right) + q_{ij}(r_{ij}) \left(\cos^4\phi_{ij} - \frac{6}{7}\cos^2\phi_{ij} + \frac{3}{35} \right) \quad (\text{II-1})$$

Ou encore, en introduisant le paramètre $l_{ij} = n_{ij} - 6 q_{ij}/7$:

$$w(r_{ij}, \phi_{ij}) = g_{ij}(r_{ij}) + l_{ij}(r_{ij}) \left(\cos^2\phi_{ij} - 1/3 \right) + q_{ij}(r_{ij}) \left(\cos^4\phi_{ij} - 1/5 \right) \quad (\text{II-2})$$

Le terme en g ne dépend pas de ϕ et peut donc être omis car sans influence sur les propriétés d'anisotropie. On note que le terme en l intègre l'énergie d'interaction magnétostatique $w_m(r, \phi)$ des moments \vec{m}_i et \vec{m}_j . Celui-ci s'écrit en effet :

$$w_m(r, \phi) = -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi r^3} (\cos^2\phi - 1/3) \quad (\text{II-3})$$

C'est en référence à w_m que le terme en l_{ij} de la relation (II-2) est souvent appelé terme d'interaction pseudo-dipolaire. On note néanmoins que w_m ne dépend pas de la nature de la liaison. w_m sera donc sans influence sur l'établissement de la surstructure d'orientation.

II.1.1. Identification du terme relevant

En général, les matériaux magnétiques doux cristallins présentent une symétrie cubique.

Dans le cas d'un élément pur, l'indiçage disparaît de la relation (II-1) car il n'y a qu'une sorte de paires. La dépendance en r peut être également omise car r est constant entre proches voisins. L'énergie sommée sur toutes les paires est proportionnelle à $\langle w \rangle$ qui s'écrit alors

$$\langle w \rangle = l \langle (\cos^2\phi) - 1/3 \rangle + q \langle (\cos^4\phi) - 1/5 \rangle$$

On exploite alors une propriété remarquable des réseaux cubiques, qui est que $\langle \cos^2\phi \rangle$ est égale à $1/3$. Il s'ensuit que les propriétés d'anisotropie sont rendues uniquement par le terme en q . Par contre, l'étude du couplage magnétoélastique prend en compte les déformations anisotropes, pour lesquelles la symétrie cubique est brisée. Le terme $\langle \cos^2\phi \rangle$ dépend alors de la direction de l'aimantation de sorte que les effets magnéto-élastiques seront essentiellement liées au terme en l , d'amplitude bien supérieure au terme en q .

Dans le cas d'un alliage binaire AB, on a trois sortes de paires (AA, AB, BB), chacune décrite par un triplet de coefficients (g, n, q) spécifique de sorte que l'indiçage doit être mis en place. On obtient :

$$\langle w \rangle = \langle w_1 \rangle + \langle w_2 \rangle \quad \text{avec} \quad \langle w_1 \rangle = \langle l_{ij} \cos^2\phi_{ij} - l_{ij}/3 \rangle \quad \langle w_2 \rangle = \langle q_{ij} \cos^4\phi_{ij} - q_{ij}/5 \rangle$$

Intéressons-nous au terme $\langle w_1 \rangle$: En notant N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} le nombre total de paires AA, BB, AB par unité de volume et $N_t = N_{AA} + N_{BB} + N_{AB}$ le nombre total de paires, on obtient

$$N_t \langle w_1 \rangle = N_{AA} l_{AA} \langle \cos^2\phi_{AA} \rangle + N_{AB} l_{AB} \langle \cos^2\phi_{AB} \rangle + N_{BB} l_{BB} \langle \cos^2\phi_{BB} \rangle - \frac{N_{AA} l_{AA} + N_{AB} l_{AB} + N_{BB} l_{BB}}{3}$$

Le point important est que grâce à la diffusion des atomes qu'autorise le recuit sous champ, une répartition anisotrope des liaisons peut s'établir de sorte que chaque type de liaison réalise une valeur de $\langle \cos^2 \phi_{ij} \rangle$ susceptible de dépendre de la direction d'aimantation. Le terme $\langle w_1 \rangle$ dépend alors de la direction de l'aimantation et conditionne ainsi l'anisotropie induite, l'apport de $\langle w_2 \rangle$ étant quantitativement négligeable.

On note de plus que la magnétostriction et l'anisotropie induite sont conditionnées par des termes de même nature, de sorte que les propriétés de magnétostriction et d'anisotropie induite sont liées, comme l'a magnifiquement établi Néel à propos des alliages FeNi [1].

II.1.2. Introduction du paramètre d'interaction magnétique

En accord avec le paragraphe précédent, nous limitons l'étude de l'énergie d'interaction E_a au terme en l . Si on désigne par N_{AAi} (N_{BBi} , N_{ABi}) le nombre de paires AA (BB, AB) dans la direction i , on aura donc l'énergie d'anisotrope totale d'origine magnétique :

$$E_a = \sum_{i=1}^{z/2} (N_{AAi} l_{AA} + N_{BBi} l_{BB} + N_{ABi} l_{AB}) (\cos^2 \phi_i - 1/3) \quad (\text{II-4})$$

Où z désigne le nombre de proches voisins et $z/2$ le nombre de directions différentes pour les paires.

Les quantités N_{AAi} , N_{BBi} , N_{ABi} ne sont pas indépendantes :

Dénombrons par exemple le nombre de paires faisant intervenir un atome A. On a

$$z N_A = \sum_{i=1}^{z/2} (2N_{AAi} + N_{ABi}) = (2N_{AAi} + N_{ABi}) z/2$$

Où N_A désigne le nombre total par unité de volume d'atomes A. On obtient la relation complémentaire en échangeant les indices A et B, de sorte que finalement

$$2N_{AAi} + N_{ABi} = 2N_A, \quad 2N_{BBi} + N_{ABi} = 2N_B \quad (\text{II-5})$$

Les relations (II-5) permettent d'exprimer deux des grandeurs N_{AAi} , N_{BBi} , N_{ABi} en fonction de la troisième. Nous privilégions la grandeur N_{BBi} , en désignant par B l'espèce minoritaire. On a ainsi

$$N_{AAi} = N_A - N_B + N_{BBi}, \quad N_{ABi} = 2N_B - 2N_{BBi}$$

En réinjectant dans (II-4), on obtient

$$E_a = \sum_{i=1}^{z/2} ((N_A - N_B + N_{BBi}) l_{AA} + N_{BBi} l_{BB} + (2N_B - 2N_{BBi}) l_{AB}) (\cos^2 \phi_i - 1/3)$$

On introduit le paramètre d'interaction magnétique défini selon :

$$L = l_{AA} + l_{BB} - 2 l_{AB} \quad (\text{II-6})$$

On obtient alors

$$E_a = L \sum_{i=1}^{z/2} N_{BBi} (\cos^2 \phi_i - 1/3) \quad (\text{II-7})$$

Concrètement, L représente le quantum d'énergie associé à la permutation d'un atome A avec un atome B, comme on peut le vérifier au sein d'une séquence A-A-B-A par exemple.

Si $L < 0$, l'énergie est minimum pour la liaison BB dont la direction est la plus proche de la direction d'aimantation, mais l'énergie sommée E_a dépendra de la direction d'aimantation seulement si les N_{BBi} diffèrent. C'est précisément le rôle du traitement thermique. En effet, la relation (II-7) s'applique encore pendant le recuit, à condition de considérer la valeur du paramètre L_{re} à la température de recuit T_{re} (du coup, et pour éviter toute ambiguïté par rapport à la notation générique L , on notera L_a la valeur du paramètre magnétique à l'ambiante et adopterons cette convention d'indigage pour toutes les grandeurs dépendant de la température). La diffusion des atomes a alors pour conséquence de maximiser le nombre de paires BB dont la direction est la plus proche de la direction d'aimantation effective pendant le recuit, opérant une différenciation des grandeurs N_{BBi} , laquelle déterminera à l'ambiante une énergie d'anisotropie dépendante de la direction de l'aimantation.

II.2. Cas des solution très diluées

La direction de l'aimantation à l'ambiante étant différente de la direction de l'aimantation pendant le recuit, on affectera les angles $\phi_{i_{re}}$ associés au recuit d'un prime pour éviter les confusions.

Dans le cas des solutions très diluées, les paires n'interagissent pas entre elles. La répartition des paires, à la température T_{re} où s'établit l'équilibre, sera décrite par une statistique de Boltzmann, soit :

$$N_{BBi} = N_{BB} \frac{\exp [-L_{re} (\cos^2 \phi_{i_{re}} - 1/3) / (k_B T_{re})]}{\sum_i \exp [-L_{re} (\cos^2 \phi_{i_{re}} - 1/3) / (k_B T_{re})]} \quad (II-8)$$

En considérant $L_{re} \ll kT_{re}$, on obtient :

$$N_{BBi} = \frac{2N_{BB}}{z} [1 - L_{re} (\cos^2 \phi_{i_{re}} - 1/3) / (k_B T_{re})] \quad (II-9)$$

Où z désigne le nombre d'orientations différentes pour les liaisons entre proches voisins. On détermine N_{BB} en remarquant que la probabilité d'observer un atome B sur un site donné est égale à c_B . Dans les solutions extrêmement diluées, les occupations de sites sont indépendantes les unes des autres, la probabilité p_{BB} d'observer une paire B-B est donc égale à c_B^2 . On a ainsi :

$$N_{BB} = \frac{z}{2} N c_B^2 \quad (II-10)$$

Où $N = N_A + N_B$ est le nombre total d'atomes par unité de volume. On obtient finalement :

$$N_{BBi} = N c_B^2 [1 - L_{re} (\cos^2 \phi_{i_{re}} - 1/3) / (k_B T_{re})] \quad (II-11)$$

On obtient alors en réinjectant (II-11) dans (II-7), à une constante près :

$$E_a = -\frac{z}{2} N c_B^2 \frac{L_a L_{re}}{k_B T_{re}} \langle \cos^2 \phi_{i_{re}} \cos^2 \phi_i \rangle \quad (II-12)$$

Notons bien que ce sont les termes en ϕ_i et $\phi_{i_{re}}$ issus de (II-7) et (II-11) qui déterminent (II-12), à l'exclusion des constantes.

La valeur de la quantité $\langle \cos^2 \phi_{i_{re}} \cos^2 \phi_i \rangle$ dépend de la symétrie cristalline (cs, cc, cfc, polycristal non orienté). Dans le cas du polycristal non orienté qui nous occupe, et après un calcul fastidieux détaillé dans [2], on obtient en ne gardant que les termes non constants :

$$E_a = -\frac{z}{15} N c_B^2 \frac{L_a L_{re}}{k_B T_{re}} \cos^2 \theta \quad (II-13)$$

Où θ désigne l'angle entre la direction de l'aimantation locale pendant le recuit et la direction de l'aimantation locale pendant l'utilisation. On obtient donc une anisotropie de type uniaxiale, caractérisée par la constante d'anisotropie induite K_u :

$$K_u = \frac{z}{15} N c_B^2 \frac{L_a L_{re}}{k_B T_{re}} \quad (II-14)$$

II.3. Solutions concentrées

Quand la concentration augmente, les probabilités d'obtenir deux atomes identiques sur des sites voisins ne sont plus indépendantes l'une de l'autre et conditionnées par la tendance à la mise en ordre. Quand celle-ci est d'origine chimique, la probabilité d'obtenir une paire BB s'exprime en fonction du paramètre d'interaction chimique $V = V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}$ représentant, de manière analogue à L , le quantum d'énergie chimique associé à la permutation d'un atome A avec un atome B. On a :

$$p_{BB} = \frac{1 + 2c_B u - \sqrt{1 + 4c_A c_B u}}{2u} \quad u = \exp[-V/(k_B T_{re})] - 1 \quad (II-15)$$

Notons bien que nous parlons seulement de tendance : l'ordre à longue distance (au sens de la surstructure) n'est pas installé, la tendance n'est perceptible que dans la modification qu'elle induit sur la distribution des paires.

On fait l'hypothèse que V ne dépend pas de la température. On vérifie que pour $V = 0$ ou $c_B \ll 1$, $p_{BB} = c_B^2$.

Dans notre contexte, il faut ajouter à $-V/(k_B T_{re})$ le terme d'origine magnétique $x_i = -L_{re}(\cos^2 \phi_{i_{re}} - 1/3)/(k_B T_{re})$ qui introduit le caractère anisotrope et donc distinguer les différentes orientations. On écrit alors en indiquant par rapport à la direction considérée :

$$p_{BBi} = f(0) \frac{f(x_i)}{\sum_i f(x_i)} \quad (II-16)$$

Avec $f(x_i) = \frac{1 + 2c_B u_i - \sqrt{1 + 4c_A c_B u_i}}{2u_i}$ où $u_i = \exp[-V/(k_B T_{re}) + x_i] - 1$

On note que x_i étant très petit devant 1, on peut adopter l'expression approchée :

$$f(x_i) = f(0) + \frac{df}{dx_i} x_i$$

Dans la mesure où $\sum_i x_i = 0$, on obtient $\sum_i f(x_i) = f(0) z/2$. D'où, en réinjectant dans (II-16):

$$p_{BBi} = f(x_i) 2/z = \left(f(0) + \frac{df}{dx_i} x_i \right) 2/z \quad (II-17)$$

Et finalement :

$$N_{BBi} = N \left(f(0) + \frac{df}{dx_i} x_i \right) \quad (II-18)$$

Nous avons souligné à propos de la relation (II-12) que N_{BBi} conditionnait E_a uniquement via les termes en $\phi_{i_{re}}$. La comparaison de (II-18) avec (II-11) montre alors qu'il suffit d'y remplacer L_{re} par $df/dx_i)_0 L_{re}/c_B^2$ pour intégrer l'effet de la concentration. Il en est donc de même pour la relation (II-14). On obtient ainsi

$$K_u = \frac{z}{15} N \frac{L_a L_{re}}{k_B T_{re}} \frac{df}{dx_i} \quad (II-19)$$

Avec

$$\frac{df}{dx_i} = \frac{4 c_A^2 c_B^2 \exp(-1/T_{re}')}{g (1 + g)^2} \quad g = \sqrt{1 + 4c_A c_B [\exp(-1/T_{re}') - 1]} \quad (II-20)$$

Où T_{re}' désigne la température réduite $k_B T_{re} / V^1$.

(II-19) montre ainsi que, à température donnée, K_u n'est pas proportionnelle à $N_{BB} \sim f(0)$ mais plus précisément au terme $df/dx_i)_0$ qui dépend bien sûr du nombre de paires mais quantifie également la facilité avec laquelle celles-ci redistribuent leurs orientations sous l'action du terme magnétique x_i . On écrira donc que l'efficacité du recuit est lié au nombre de paires et à leur réactivité.

On peut schématiser cette idée en considérant un simple réseau plan à 4 voisins avec les atomes B (A) en noir (rouge), où seules les paires BB interagissent avec l'aimantation, avec une énergie $-\varepsilon$ dans la situation \parallel et une énergie ε dans la configuration \perp . La diffusion va donc favoriser une répartition des atomes B en chaînes parallèles à l'aimantation, si possible espacées, comme indiqué sur les schémas dans la Figure II - 2 en considérant une aimantation horizontale pendant le recuit.

¹ De manière générale, l'introduction de la température réduite T' est légèrement problématique dans la mesure où celle-ci peut être négative (selon le signe de V). On éviterait cet écueil en lui préférant le paramètre d'interaction chimique réduit $V' = 1/T'$ qui, représentant une énergie, peut exhiber un signe négatif sans complexe. Dans notre étude, c'est la température qui sera amenée à varier, de sorte que l'on préfère mettre en avant le paramètre T' . Comme ici V est positif, il n'y a pas de problème.

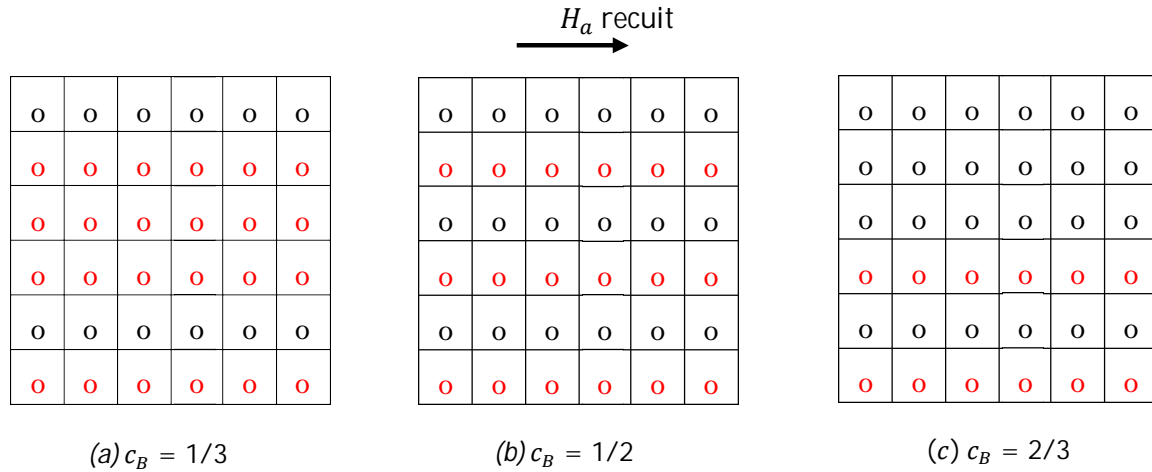


Figure II - 2 : Illustration du concept de réactivité

L'énergie d'anisotropie résultante est égale à la différence d'énergie ΔE entre les directions d'aimantation difficile (=verticale) et facile (=horizontale). Dans le cas traité, il suffit donc de décompter le nombre de liaisons BB horizontales et verticales dans chaque cas. On obtient (en corrigeant les effets de bord) :

c_B	$n_{BB} \text{ hor}$	$n_{BB} \text{ vert}$	$\Delta E/\varepsilon$
1/3	12	0	12
1/2	18	0	18
2/3	24	12	12

Tableau II - 1 : Différence d'énergie dans les différents cas

On illustre ainsi le fait que l'énergie d'anisotropie est maximale pour la composition équiatomique. Dans le cas $c_B = 2/3$, la réactivité des paires BB est dégradée dans le sens où leur surabondance ne permet plus de les orienter toutes de manière optimale : l'énergie d'anisotropie diminue.

Nous allons maintenant détailler quelques situations types :

II.3.1. Solutions idéales

On considère dans un premier temps que V est nul (pas de tendance à la mise en ordre d'origine chimique). On a alors $g = 1$, d'où :

$$K_u = \frac{z}{15} N \frac{L_a L_{re}}{k_B T_{re}} c_A^2 c_B^2 \quad (\text{II-21})$$

On retrouve (II-14) dans la limite des faibles concentrations.

(II-20) montre que l'anisotropie induite sera maximale pour les compositions équiatomiques.

A noter cependant que si on se bagarre contre un reste d'anisotropie magnétocristalline dont la valeur est elle-même dépendante de la composition, c'est plutôt à la composition où cette contribution parasite s'évanouit qu'on percevra le mieux l'effet de l'anisotropie induite.

II.3.2. Illustration de la tendance à la mise en ordre d'origine chimique

Si V est négatif, l'alliage a tendance à distribuer les atomes pour maximiser le nombre de liaisons AA et BB au détriment des liaisons AB (\rightarrow tendance à la ségrégation). Si V est positif, tendance contraire pour maximiser le nombre de liaisons AB. Les expressions (II-20) et (II-16) montrent que $f(0) = p_{BB}$ ($\propto N_{BB}$) et $df/dx_i)_0$ sont pilotées par la température réduite T_{re}' . C'est donc cette grandeur qui paramètre les courbes de p_{BB} et $df/dx_i)_0$ indiquées sur les Figure II - 3(a) et Figure II - 3(b).

A température donnée, la Figure II - 3 indique que bien que le nombre de liaisons BB soit plus important pour $V < 0$ (en rouge) que dans la répartition aléatoire (courbe noire, $V = 0$), $df/dx_i)_0$ ($\propto K_u$) est d'amplitude moindre pour $c_B > 0,33$. Cela est lié au fait que les atomes B ont tendance à former des amas quand c_B augmente, obérant ainsi l'efficacité de la redistribution angulaire des liaisons BB. C'est ce phénomène qu'on a illustré naïvement sur la Figure II - 2. Cela explique également que la courbe verte rejoigne la courbe rouge pour $c_B = 0,5$. Le déficit de liaisons BB associé à $V > 0$ est alors compensé par le fait que les paires BB sont plutôt dispersées et donc plus libres de se réorienter sous l'action des interactions magnétiques. Ces courbes illustrent les idées discutées dans la dernière section, à savoir que K_u dépend du nombre de paires BB et de leur réactivité.

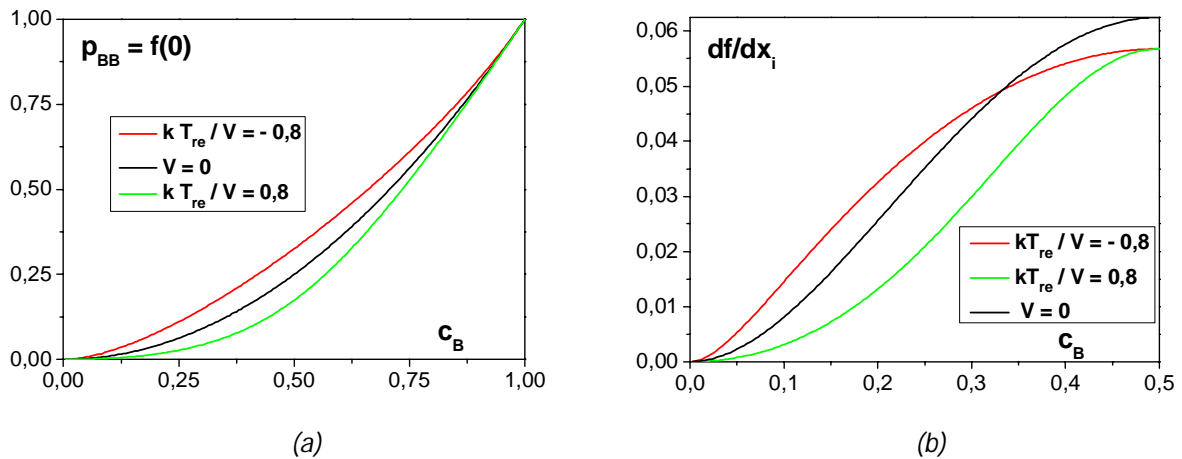


Figure II - 3 : Influence de la tendance à la mise en ordre chimique pour un alliage binaire en fonction de la concentration des atomes B : (a) probabilité d'obtenir une paire BB; (b) constante réduite d'anisotropie induite

II.4. Influence de la température sur le paramètre d'ordre magnétique

Comme le montre (II-19), l'anisotropie induite dépend de la valeur du paramètre magnétique à l'ambiante (L_a), mais aussi à la température où on pratique le recuit (L_{re}). Il est donc utile de connaître l'évolution de ce paramètre avec la température.

Comme l'indique la Figure II - 1, le terme L traduit l'énergie d'interaction entre une paire d'atomes et la polarisation locale, laquelle s'identifie dans les alliages classiques à la polarisation spontanée, de module J_s . Il est donc naturel de prédire une dépendance de L avec J_s . On rend classiquement cette dépendance par une loi puissance. On reformule alors (II-19) selon

$$K_u = \frac{z}{15} N \frac{L_a^2}{V} K_{ur} \left(\frac{J_{sre}}{J_{sa}} \right)^n \quad (II-22)$$

C'est ainsi au travers de la loi $J_s(T)$ que le paramètre magnétique dépend de T .

K_{ur} désigne une anisotropie uniaxiale réduite exprimée d'après (II-19) dans le présent contexte, soit

$$K_{ur}^a = \frac{df}{dx_i} / T_{re}' \quad (II-23)$$

Il est difficile d'instituer avec rigueur la valeur de l'exposant. La littérature évoque les valeurs $n = 2$ ou 3. Chez plusieurs auteurs [3] [4], l'argument en faveur d'un exposant 2 repose sur la dépendance en $\cos^2\phi$ des termes d'énergie associés à K_u (cf. relation (II-1)), caractéristique partagée par le terme d'interaction dipolaire (II-2), lequel varie effectivement comme le carré de l'aimantation. La faiblesse du raisonnement semble manifeste, dans la mesure où, comme on l'a dit, le terme d'interaction dipolaire ne contribue même pas à l'anisotropie induite !!! Cela ne suffit cependant pas à disqualifier cette hypothèse, qui est d'après [4] confortée par de nombreux résultats expérimentaux.

Taniguchi [5] milite également pour l'exposant 2 en se basant sur une comparaison avec des mesures de Chikazumi effectuées sur un permalloy polycristallin (cf. Figure II - 4).

Enfin, d'autres supportent la loi $L \propto J_s^2$ [6] [7], mais en citant simplement les auteurs qui précèdent.

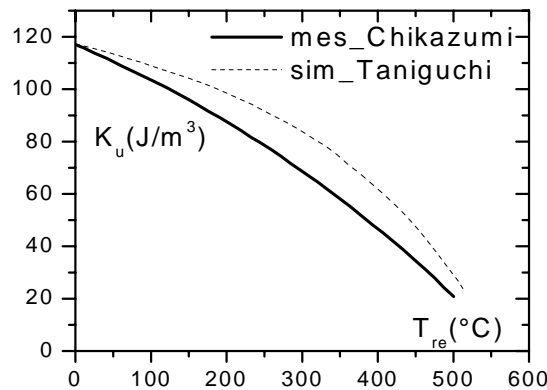


Figure II - 4 : Evolution de K_u pour le permalloy 78,5 avec la température de recuit et comparaison avec le résultat théorique [5]

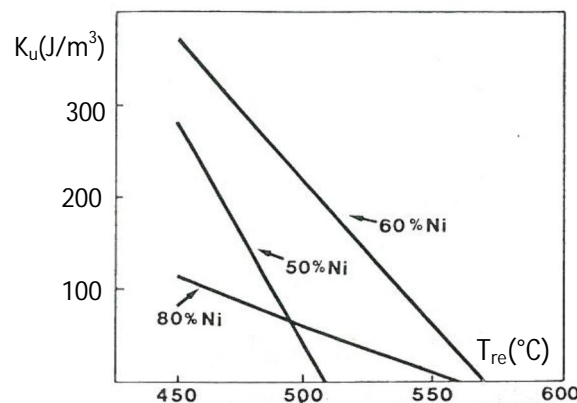


Figure II - 5 : Anisotropie induite dans des alliages Fe-Ni de différentes compositions en fonction de la température de recuit (proche de T_C) [8]

Les résultats publiés par Ferguson à propos d'alliages FeNi vérifient pour leur part $K_u \approx (T_C - T_{re})$ [8] (cf. Figure II - 5). Si on interprète ces résultats dans le cadre simplifié du champ moléculaire, on a alors $J_{s_{re}} \approx \sqrt{T_C - T_{re}}$, de sorte que le comportement expérimental est compatible avec l'exposant $n = 2$. En fait, on sait que le modèle du champ moléculaire est approximatif, la polarisation

spontanée obéissant plutôt à une loi $J_s(T) \approx \sqrt[3]{T_C - T}$ dans un milieu tridimensionnel, comme indiqué par Skomski [9]. On obtiendrait donc en suivant cette logique plutôt une loi $L(T) \approx J_s(T)^3$.

L'hypothèse de l'exposant 3 est quant à elle confortée par l'analyse de l'influence de la température sur les propriétés de magnétostriction. Cette influence se matérialise en effet au niveau des coefficients λ_{100} et λ_{111} par une dépendance en J_s^3 selon [10], coefficients eux-mêmes directement liés à L , comme indiqué par Néel [1].

Enfin, Chikazumi raisonne sur l'évolution de l'anisotropie en fonction de la température *d'utilisation* T_u . Dans notre cas, on généralise (II-22) au cas $T_u \neq T_a$ selon :

$$K_u \propto L_u^2 \left(\frac{J_{sre}}{J_{su}} \right)^n = L_a^2 \left(\frac{J_{su}}{J_{sa}} \right)^{2n} \left(\frac{J_{sre}}{J_{su}} \right)^n = L_a^2 \left(\frac{J_{sre}}{J_{sa}} \right)^n \left(\frac{J_{su}}{J_{sa}} \right)^n \quad (\text{II-24})$$

On sait par ailleurs que l'anisotropie *magnétocristalline* varie comme J_{su}^3 pour une symétrie uniaxiale (cf. Annexe 1). Cette symétrie étant partagée par l'anisotropie induite, Chikazumi milite par analogie pour un exposant $n = 3$ [2].

Finalement, il semble prudent de considérer que la question de la valeur de l'exposant n'est pas tranchée. Nous retiendrons donc les deux options dans le cadre de nos simulations.

II.5. Mise en place de K_u en présence d'un ordre chimique à longue distance: Résultats d'Iwata

La Figure II - 3(b) qui illustre l'expression (II-20) indique que K_u augmente régulièrement avec c_B jusqu'à son maximum, atteint pour $c_B = 0,5$. Cela est en contradiction avec les résultats de mesures obtenus par Sixtus [11], reportés la Figure II - 6 : on constate que le maximum de K_u se situe autour de 10% de Si pour l'alliage binaire FeSi.

N.B. : Sauf indication contraire, on mentionnera toujours les compositions atomiques.

Herzer associe ce comportement à l'apparition de la surstructure ordonnée Fe_3Si [12]. K_u résulterait ainsi d'une compétition entre la mise en ordre à longue distance d'origine chimique et l'établissement de l'ordre à courte-distance magnétique. Cette hypothèse est faite aussi par Taniguchi [5] à propos du permalloy. Malheureusement, il ne donne pas de démonstration théorique pour supporter cette idée.

N.B. : Dans la suite, l'adjectif "ordonné" utilisé seul désignera l'ordre à longue distance (par opposition à l'ordre à courte distance caractéristique des solutions) et qualifiera donc uniquement la surstructure d'origine chimique.

Les simulations d'Iwata [13] présentent par contre le résultat de cette compétition d'un point de vue quantitatif (cf. Figure II - 7). Compte-tenu de l'importance que vont présenter ses travaux pour notre problème, il n'est pas inutile de consacrer quelques mots à la présentation de son approche.

II.5.1. Principe de la modélisation d'Iwata

Iwata procède à un traitement thermodynamique statistique pour déterminer les caractéristiques de la distribution anisotrope des atomes dans une solution solide binaire, en incluant l'effet d'un recuit sous champ magnétique (ou d'une contrainte appliquée pendant le recuit), traités conjointement aux

effets de mise en ordre d'origine chimique. Les tendances à la mise en ordre d'origine chimique ou magnétique sont rendues par les paramètres d'interaction L et V que nous avons déjà présentés.

Pour caractériser la distribution anisotrope des atomes à l'équilibre, Iwata exprime l'enthalpie libre de Gibbs du système $G = U + K - TS$ par rapport aux paramètres d'ordres décrivant son état. K désigne, pour ce qui nous concerne, l'énergie magnétique associée au champ appliqué pendant le recuit, U désignant l'énergie interne, d'origine chimique. Le dénombrement du nombre Ω de configurations associées à un état macroscopique donné, est particularisé au cas d'une structure cubique-centrée, donnant accès à l'entropie $S = k_B \ln \Omega$.

Les paramètres d'ordre intervenant dans les différents termes participant à l'expression de G rendent compte de l'ordre à longue distance, isotrope et d'origine chimique, et de l'ordre à courte distance, les caractéristiques anisotropes du tenseur associé traduisant l'influence directionnelle du recuit sous champ.

L'état d'équilibre thermodynamique est enfin déterminé en minimisant G par rapport aux paramètres d'ordres, et est arbitré par les amplitudes relatives des paramètres V et L . Les différents termes d'énergie à l'équilibre varient avec la température et la concentration. C'est évidemment le terme K qui nous intéresse.

II.5.2. Résultats

Iwata applique son approche au cas d'une phase ordonnée équiatomique AB.

Les courbes de la Figure II - 7 permettent de distinguer deux régimes "a" et "b" séparés par une cassure. Dans le régime "a" (= partie gauche des courbes), la surstructure à longue distance n'est pas installée. On a affaire à une solution non idéale, avec une anisotropie réduite (qu'on notera K_{ur}^a) parfaitement décrite par l'équation (II-23). Dans le régime "b" (= partie droite), la surstructure à longue distance est installée, conditionnant la valeur de l'anisotropie réduite, qu'on notera dans ce cas K_{ur}^b .

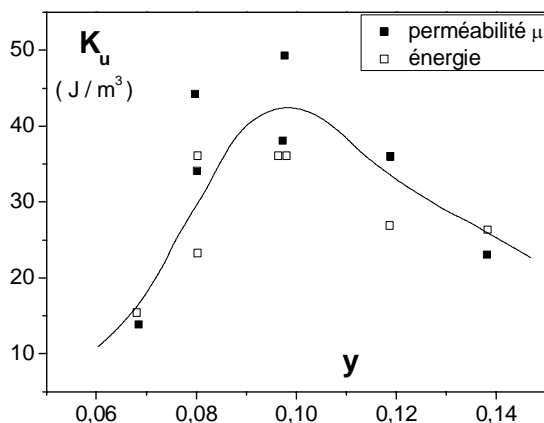


Figure II - 6: Anisotropie induite dans des monocristaux $Fe_{1-y}Si_y$ en fonction de la composition après un recuit sous champ appliqué à partir de $600^\circ C$ lors d'un refroidissement à $5^\circ C/mn$. Les points sont déterminés en mesurant l'énergie stockée $\int H dJ$ ou la perméabilité [11]

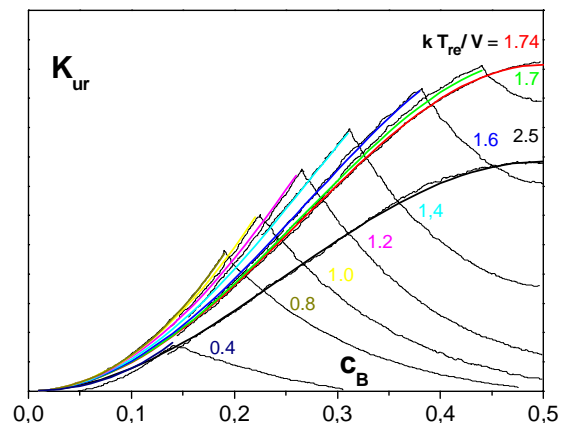


Figure II - 7: présentation de la compétition entre la mise en ordre magnétique et la mise en ordre chimique pour différentes températures de recuit sous champ [13]. On superpose en couleur les courbes obtenues avec l'équation (II-23).

Finalement, l'expression (II-22) est valable dans toutes les situations, à condition d'exprimer K_{ur} sous la forme K_{ur}^a ou K_{ur}^b selon le cas.

On propose d'expliquer qualitativement l'allure d'une courbe isotherme de la manière suivante :

Partons de la composition stœchiométrique : chaque type d'élément est alors situé de manière préférentielle dans un sous-réseau, ce qui contrarie la formation des paires BB, puisqu'un des deux atomes de la paire (entouré sur la Figure II - 8(a)) occupe obligatoirement le sous-réseau A. De plus, cet atome étant naturellement environné de z proches voisins B, les liaisons BB se trouvent groupées par paquets de z ($z = 8$ dans le cas illustré) et forment donc des amas, ce qui, comme on l'a indiqué plus haut, induit une réactivité médiocre.

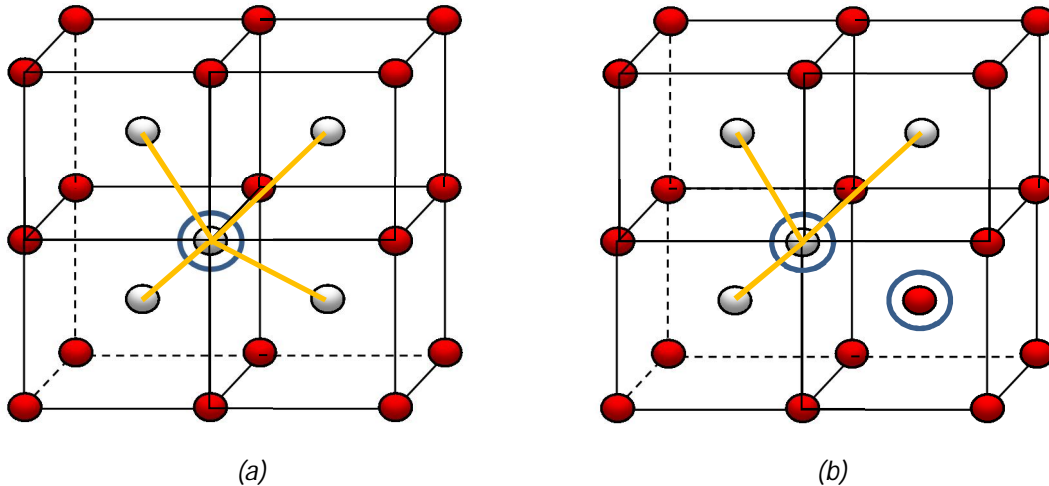


Figure II - 8: Illustration qualitative de la disposition des paires BB dans le cas d'une surstructure équatominale
(a) : concentration stœchiométrique (b) : c_B sous-stœchiométrique

Si on diminue c_B , N_{BB} diminue évidemment, mais on s'écarte également de la stœchiométrie. Certains atomes A surnuméraires colonisent le sous-réseau B (cf. atome entouré sur Figure II - 8(b)). Cela induit une diminution de la taille des amas avec une meilleure réactivité des paires BB. Les courbes d'Iwata amènent à conclure que cet effet surcompense la diminution de N_{BB} .

Evidemment, la situation la plus favorable est obtenue quand la barrière associée à l'existence des sous-réseaux disparaît, c'est-à-dire quand la surstructure ordonnée disparaît. On est alors à la composition du point de cassure. On tombe ensuite dans le régime "a", avec une anisotropie qui diminue quand c_B diminue à cause de la raréfaction des paires BB.

On peut réciproquement évoquer l'influence de la température pour une composition donnée :

- Dans le régime "a", K_{ur} diminue en général quand T_{re} augmente parce que l'agitation thermique s'oppose à la mise en ordre magnétique. Le facteur $1/T_{re}'$ présent dans la définition de K_{ur} (cf. (II-23)) suffit à expliquer cet effet. Mais T_{re}' intervient aussi dans les exponentielles présentes dans le terme de réactivité $df/dx_i)_0$ (cf. (II-20)). Aux faibles températures (T_{re}' voisin de 0,4), l'influence de ce terme l'emporte sur le facteur $1/T_{re}'$, entraînant une inversion de comportement.
- Dans le régime "b", K_{ur} augmente quand T_{re}' augmente malgré le facteur $1/T_{re}'$ parce que l'agitation thermique rend plus perméable la barrière associée aux sous-réseaux.

L'influence de T_{re}' sur K_{ur} s'additionne à l'influence de T_{re}' sur $L \propto J_s^n$ via la loi $J_s(T)$ (cf. (II-22)), le tout conditionnant K_u . Dans l'état ordonné (régime "b"), les deux influences s'opposent : l'enjeu de la thèse est de démêler tout cela d'un point de vue quantitatif.

On ne dispose malheureusement pas de formulation analytique pour décrire le régime "b". On note de surcroît que les simulations d'Iwata ont été faites pour une stœchiométrie équiatomique de la surstructure. On doit, pour valoriser son approche dans notre cadre, l'adapter au cas d'une phase ordonnée de stœchiométrie différente, puisqu'il s'agit ici de Fe_3Si . Iwata traite d'ailleurs ce cas dans [14], mais choisit malheureusement d'illustrer ses calculs par des courbes qui ne permettent pas d'exploiter ses résultats, et la complexité de ses travaux ne nous permet pas de les reproduire.

Le challenge va donc consister à transposer d'une manière empirique la démarche qu'Iwata a détaillé pour une phase ordonnée de stœchiométrie équiatomique au cas de la stœchiométrie Fe_3Si .

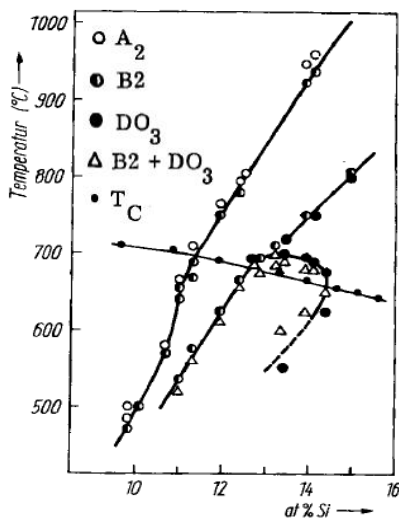
II.6. Transposition à l'alliage Fe-Si

La transposition concerne l'identification de la courbe de transition (lieu des cassures), les courbes associées au régime "b", et la valeur du paramètre chimique V_{FeSi} , laquelle intervient dans la définition de la température réduite.

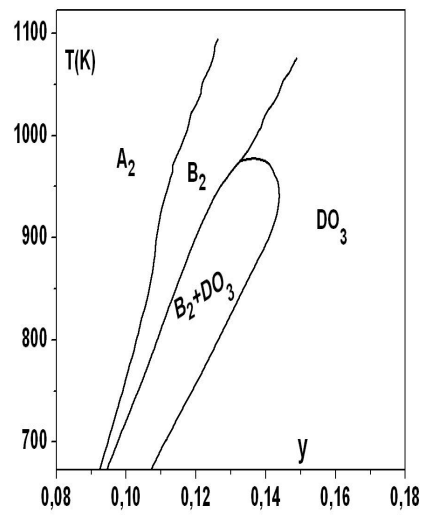
N. B. : Pour alléger la transposition des formulations, la concentration de la phase cristalline en Silicium sera simplement notée y , comprise entre 0 et 1, sauf dans la notation chiffrée $Fe_{100-y}Si_y$ où, toujours pour alléger, la valeur numérique de y désigne le pourcentage. La valeur de y caractérisant la transition ordre-désordre à une température donnée sera quant à elle notée y_l .

II.6.1. Transition ordre-désordre

La courbe qui sépare les deux régimes (lieu des cassures) est la courbe de transition ordre/désordre. Elle est identifiée à l'aide du diagramme de phase Fe-Si et ne constitue pas a priori un gros problème en elle-même.



a : [15]



b : [16]

Figure II - 9 : Structures des états ordonnés B2 et DO_3 dans les alliages FeSi

Les Figure II - 9(a) et Figure II - 9(b) présentent deux diagrammes de phase concordants issus respectivement de [15] et [16]. Dans notre contexte, les températures portées en ordonnées

coïncident avec les températures de recuits, puisque c'est le recuit qui détermine l'état d'équilibre. Ces diagrammes sont donc centrés sur une portion qui nous intéresse spécialement compte-tenu des températures de recuit sous champ pratiquées ou simulées ($300\text{ °C} < T_{re} < 600\text{ °C}$). Dans la même logique, on notera T_{re} la température dans l'expression des courbes limites lues sur les diagrammes.

On constate que la situation est assez complexe, car nous n'avons pas affaire à une simple transition entre un état ordonné et un état désordonné mais à plusieurs transitions voisines, faisant intervenir les surstructures B_2 et DO_3 (décrites sur la Figure II - 10), éventuellement mélangées. De manière pragmatique, nous envisagerons pour la simulation les deux courbes de transition ordre-désordre extrêmes indiquées par le diagramme de phase, c.-à-d. solution désordonnée $A_2 \rightarrow$ surstructure B_2 et mélange de surstructures $B_2, DO_3 \rightarrow$ surstructure DO_3 .

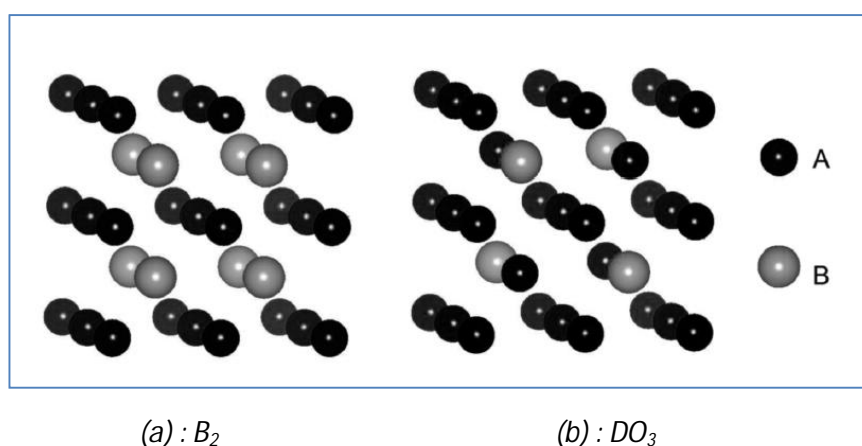


Figure II - 10: Structures des états ordonnés B_2 et DO_3 dans les alliages FeSi. A = Fe, B = Si [17]

La concentration limite y_l vérifie alors dans la gamme de températures comprises entre 300 °C et 600 °C :

$$y_l^{DO3} = 2 \cdot 10^{-4} + 17 \cdot 10^{-5} T_{re} \quad (\text{II-25})$$

$$y_l^{B2} = 0,0407 + 8,6 \cdot 10^{-5} T_{re} \quad (\text{II-26})$$

Où T_{re} est exprimée en Kelvins

On trouve par ailleurs dans [17], une indication de la valeur du paramètre d'ordre chimique $V_{FeSi} = 16,7\text{ kJ/mol}$. On obtient ainsi la correspondance entre la température absolue et la température réduite :

$$T_{re}' = \frac{k_B T_{re}}{V_{FeSi}} = 4,97 \times 10^{-4} T_{re} \quad (\text{II-27})$$

L'intervalle de température $300\text{ °C} < T_{re} < 570\text{ °C}$ auquel on s'intéresse correspond alors à la plage de températures réduites $[0,28 ; 0,42]$. Si on injecte (II-27) dans (II-26) et (II-25), alors on a :

$$y_l^{DO3} = 2 \cdot 10^{-4} + 0,342 T_{re}' \quad (\text{II-28})$$

$$y_l^{B2} = 0,0407 + 0,173 T_{re}' \quad (\text{II-29})$$

II.6.2. Courbes associées au régime "b"

La transposition des courbes associées au régime "b" est délicate car nous n'avons pas de support analytique. Pour clarifier, nous retraçons les courbes d'Iwata en semi-log (cf. Figure II - 11). K_{ur} décroît d'abord quasi exponentiellement avec c_B . Aux fortes concentrations, on dévie du régime exponentiel.

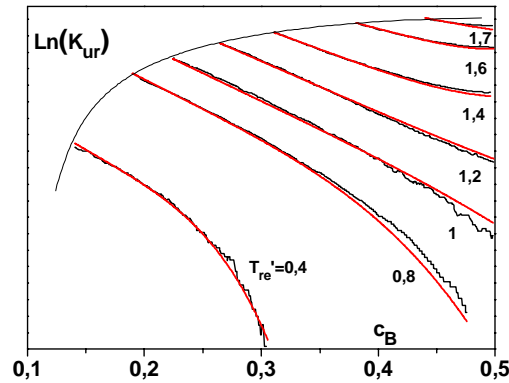


Figure II - 11: courbes d'Iwata (régime "b") en semi-log ; en rouge, courbes obtenues selon (II-30)

Le comportement est correctement rendu avec une loi :

$$K_{ur}^b = K_{ur}^m \exp[(\alpha_{Iw} (c_B - c_{B_l}) + \beta_{Iw} (c_B - c_{B_l})^4)] \quad (II-30)$$

Où $K_{ur}^m = K_{ur}^a(c_{B_l})$, désigne l'anisotropie maximum obtenue à la température T_{re}' considérée. Les coefficients α_{Iw} , β_{Iw} évoluent avec la température. On fitte les lois :

$$\alpha_{Iw} = -13,7 + 12,69 T_{re}' - 12,64 T_{re}'^2 + 5,169 T_{re}'^3 \quad (II-31)$$

$$\beta_{Iw} = 19,9 + 391,1 (T_{re}' - 1,2) + 1712(T_{re}' - 1,2)^2 + 4937(T_{re}' - 1,2)^3 \quad (II-32)$$

Le problème est que (II-31) et (II-32) ne présentent pas de caractère universel et la paramétrisation des paramètres α_{Iw} et β_{Iw} par rapport T_{re}' n'offre pas d'élément de compréhension pour transposer ces lois au cas de Fe-Si.

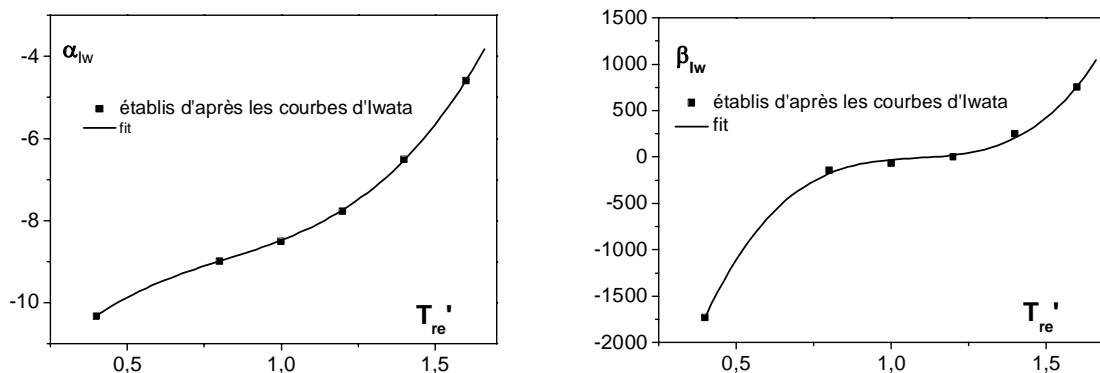


Figure II - 12 : Evolution avec T_{re}' des coefficients α_{Iw} , β_{Iw} établis pour chaque courbe fournie par Iwata (points) et expressions fittées correspondantes (II-31) et (II-32)

Confrontés à cette impasse, nous orientons notre stratégie différemment :

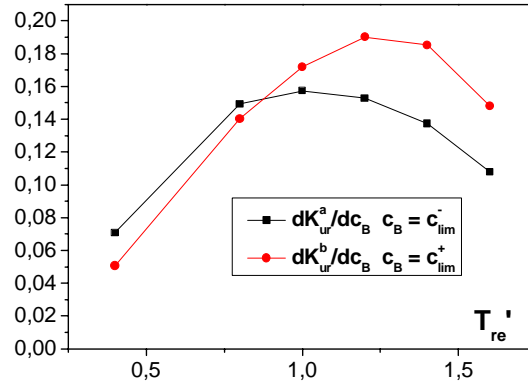


Figure II - 13 : Comparaison des dérivées dK_{ur}/dc_B avant et après le point de transition d'après les courbes d'Iwata

L'ordre à longue distance se traduit comme on l'a écrit au § II.5 par l'apparition de deux sous-réseaux entraînant une diminution brutale du nombre de paires BB et de leur réactivité. Nous proposons de rendre compte de cette situation complexe de manière globale, en postulant l'existence d'une équivalence entre la chute de K_{ur} associée à l'apparition de l'ordre à longue distance et la diminution de K_{ur} qu'induirait une brutale diminution de la concentration c_B dans un schéma de solution désordonnée. Si cette équivalence existe, on intuite que l'effet de la mise en ordre sur $K_{ur}^b(T_{re}')$ est d'autant plus fort que la loi $K_{ur}^a(T_{re}')$ est elle-même sensible à la concentration c_B . En d'autres termes, les grandeurs $\partial K_{ur}^a/\partial c_B)_{c_{B_l}^-}$ et $\partial K_{ur}^b/\partial c_B)_{c_{B_l}^+} = \alpha_{lw} K_{ur}^a(c_{B_l})$ doivent être corrélées. C'est bien ce que montre la Figure II - 13, établie d'après les courbes d'Iwata [13].

Nous adoptons cette idée en définissant le coefficient α selon :

$$\alpha = - \left. \frac{\partial K_{ur}^a}{\partial c_B} \right)_{c_B=0,9c_{B_l}} / K_{ur}^a(c_{B_l}) \quad (II-33)$$

La dérivée est faite pour $c_B = 0,9 c_{B_l}$ afin de tenir compte de l'effet retardé que présente la courbe $\partial K_{ur}^b/\partial c_B)_{c_{B_l}^+}$ par rapport à la courbe $\partial K_{ur}^a/\partial c_B)_{c_{B_l}^-}$. (II-33) se formalise explicitement selon

$$\alpha = -2(1 - 1,8 c_{B_l}) \frac{0,9c_{B_l}(1 - 0,9 c_{B_l})}{c_{B_l}^2(1 - c_{B_l})^2} \frac{g(c_{B_l})[1 + g(c_{B_l})]^2}{g(0,9 c_{B_l})[1 + g(0,9 c_{B_l})]^2} \left(1 - \frac{0,9 c_{B_l}(1 - 0,9 c_{B_l})[1 + 4g(0,9 c_{B_l}) + 3g(0,9 c_{B_l})^2][\exp(-1/T_{re}') - 1]}{g(0,9 c_{B_l})^2[1 + g(0,9 c_{B_l})]^2} \right) \quad (II-34)$$

Où g est exprimée par (II-20).

Le point fort est que l'hypothèse de corrélation que l'on a exprimée et vérifiée dans le cas d'Iwata présente un caractère universel, ce qui pérennise la transposition au cas Fe-Si en considérant dans (II-33) la composition limite y_l correspondant à l'alliage FeSi.

La Figure II - 14 compare les valeurs de α et α_{lw} . L'accord n'est qu'approximatif, surtout pour les faibles valeurs de T_{re}' . Cette limitation est à nos yeux largement compensée par la levée de l'arbitraire associé à la stratégie de transposition.

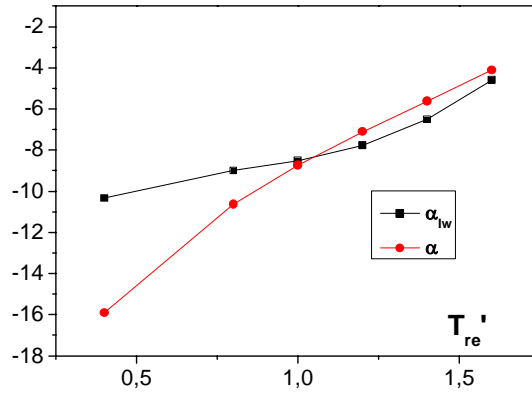


Figure II - 14 : comparaison du coefficient α obtenu selon (II-34) avec le coefficient α_{Iw} fitté

On aimerait disposer également d'une voie d'approche pour rationaliser la transposition de l'expression de β . On note à cet égard que le terme en β traduit une déviation qui intervient à mesure que l'on s'écarte de c_{B_l} , de sorte qu'il semble peu pertinent de paramétrer ce paramètre par rapport à c_{B_l} .

Il semble plus indiqué d'exprimer une condition sur β en rapport avec les fortes concentrations. On peut à cette fin avancer l'idée que la mise en ordre chimique est le plus pénalisant quand la composition de la phase cristalline est égale à la composition stœchiométrique de la phase ordonnée. Dans le cas traité par Iwata, on s'attendrait ainsi à observer un minimum de K_{ur} pour $c_B = 0,5$. Les Figure II - 7 et Figure II - 11 montrent que cela n'est vrai que pour T_{re}' élevé, et on a bien du mal à expliquer pourquoi. Nous sommes donc dans l'impossibilité de dégager un critère de transposition rationnel pour β de sorte que, pour ne pas donner dans l'arbitraire, nous préférons négliger purement et simplement le terme correctif associé à ce terme dans (II-30), quitte à dégrader encore plus la description du régime ordonné.

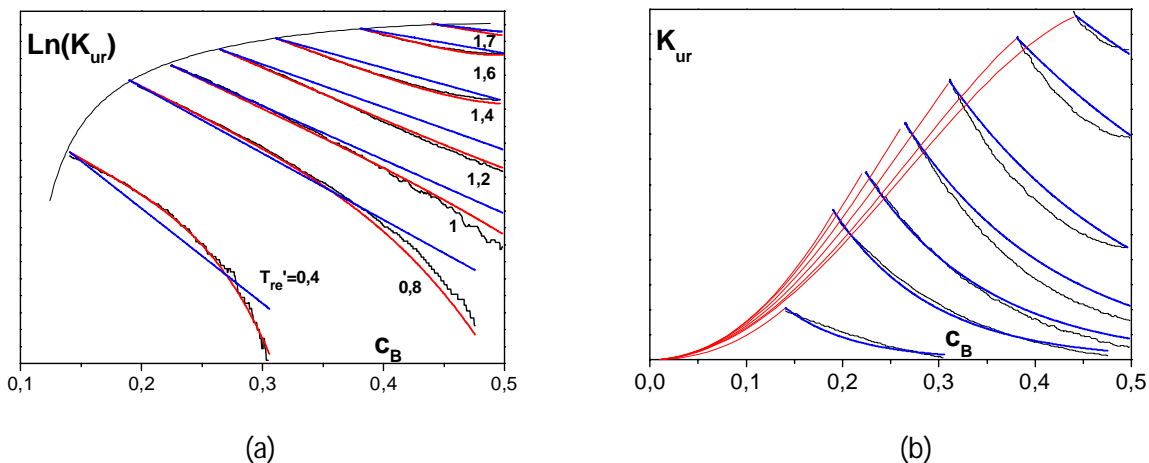


Figure II - 15 : (a) Comparaison des régimes ordonnés en représentation semi-Log : En noir, Iwata. En rouge, relation (II-30) avec paramètres α_{Iw} et β_{Iw} donnés par (II-31) et (II-32). En bleu, solution dégradée : α donné par (II-34), $\beta = 0$. (b) représentation linéaire incluant le régime de solution non ordonnée.

Les Figure II - 15(a) et Figure II - 15(b) illustrent dans la configuration d'Iwata les différentes stratégies pour représenter l'évolution de K_{ur} avec la composition dans l'état ordonné. On considère que les courbes obéissant au régime exponentiel simple formalisé par (II-35), en bleu, restent acceptables.

$$K_{ur}^b = K_{ur}^m \exp [\alpha(c_B - c_{B_l})] \quad (II-35)$$

La Figure II - 16 illustre alors la transposition du régime "b" à l'alliage FeSi . Ce régime est défini par (II-35) dans laquelle on remplace c_B par y , c_{B_l} par y_l . α est elle-même défini par (II-34) dans lequel on remplace c_{B_l} par y_l , y_l étant enfin défini par (II-28) ou (II-29), avec l'équivalence $T_{re} \Leftrightarrow T_{re}'$ formalisée par (II-27).

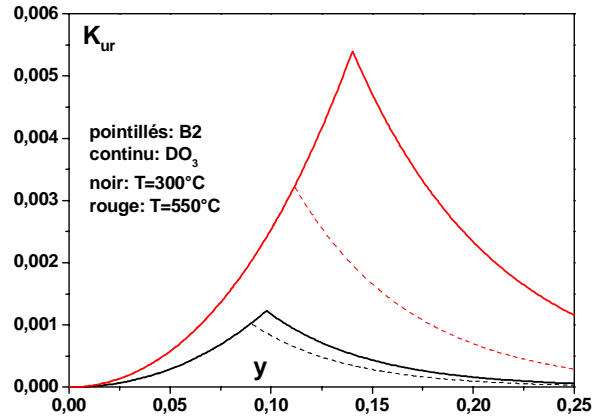


Figure II - 16 : Evolution de la constante réduite d'anisotropie induite réduite avec la concentration Si pour les deux transitions envisagées (B₂ et DO₃)

Nous disposons à ce stade d'une description complète du terme d'anisotropie réduite K_{ur} , exprimé par K_{ur}^a ou K_{ur}^b selon que l'alliage présente une surstructure ordonnée ou non. Il reste à préciser la loi de comportement thermomagnétique pour disposer avec (II-22) d'une description complète de l'anisotropie induite K_u .

III. COMPORTEMENT THERMOMAGNETIQUE DES ALLIAGES FE-SI MASSIFS

Les nanocristallins de type Finemet sont constitués de la phase FeSi nanocristalline et de la phase amorphe résiduelle. On note T_C la température de Curie de la phase FeSi et T_C^a la température de Curie de la phase amorphe. T_C^a étant environ 300 °C [18], la phase amorphe est non magnétique lors d'un recuit sous champ classique (T_{re} de l'ordre de 550 °C). On en déduit que l'anisotropie induite se développe essentiellement dans les nanograins FeSi.

Comme on l'a vu (cf. (II-22)), l'anisotropie K_u est proportionnelle au carré ou au cube de la polarisation expérimentée pendant le recuit. Il importe donc de déterminer précisément la loi de comportement magnéto-thermique $J(T)$. Nous allons donc préciser cette loi pour un alliage FeSi.

Nous procéderons par étape et considérerons d'abord les alliages Fe-Si massifs. La loi de comportement magnéto-thermique étant précisée, nous posséderons alors tous les éléments nécessaires à la simulation de K_u et pourrons confronter la simulation aux résultats obtenus par Sixtus (représentés sur la Figure II - 6) sur des alliages FeSi massifs.

Les spécificités du comportement magnéto-thermique liées à la faible dimension des nanograins dans les alliages nanocristallins feront l'objet d'une étude séparée.

III.1. Data de base : J_{s0}, J_{s290}, T_C

Dans les alliages massifs à l'état ferromagnétique, le module de la polarisation locale est égal à la polarisation spontanée J_s car le champ de saturation est bien trop faible pour impacter significativement l'amplitude du moment atomique, dès que l'on s'éloigne un tant soit peu de la température de Curie. C'est donc le comportement magnétothermique de la polarisation spontanée qui nous intéresse.

Nous présentons dans un premier temps la compilation de données concernant les polarisations spontanées mesurées à 0 K, à 290K, et la température de Curie :

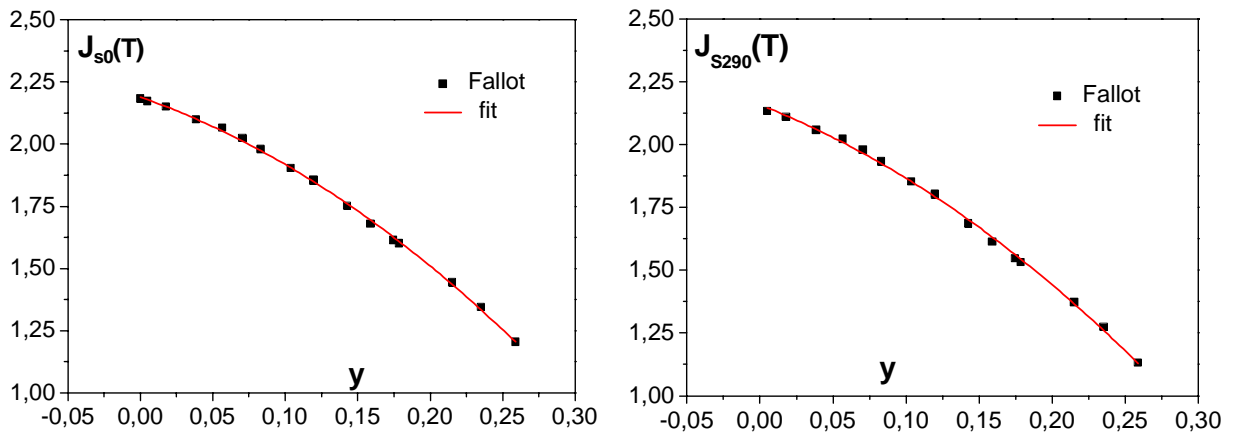


Figure II - 17 : Evolution des polarisations spontanées à 0K et 290K en fonction de la concentration Si pour les alliages FeSi

On reporte sur la Figure II - 17 les data concernant J_{s0} et J_{s290} indiquées par Fallot [19]. On reporte également sur ces figures les courbes obtenues à l'aide des expressions (II-36) et (II-37) que l'on a fittées d'après les points.

$$J_{s0}(y) = 2,189 - 2,028 y - 6,853 y^2 \quad 0 < y < 0,25 \quad (\text{II-36})$$

$$J_{s290}(y) = 2,158 - 2,253 y - 6,648 y^2 \quad 0 < y < 0,25 \quad (\text{II-37})$$

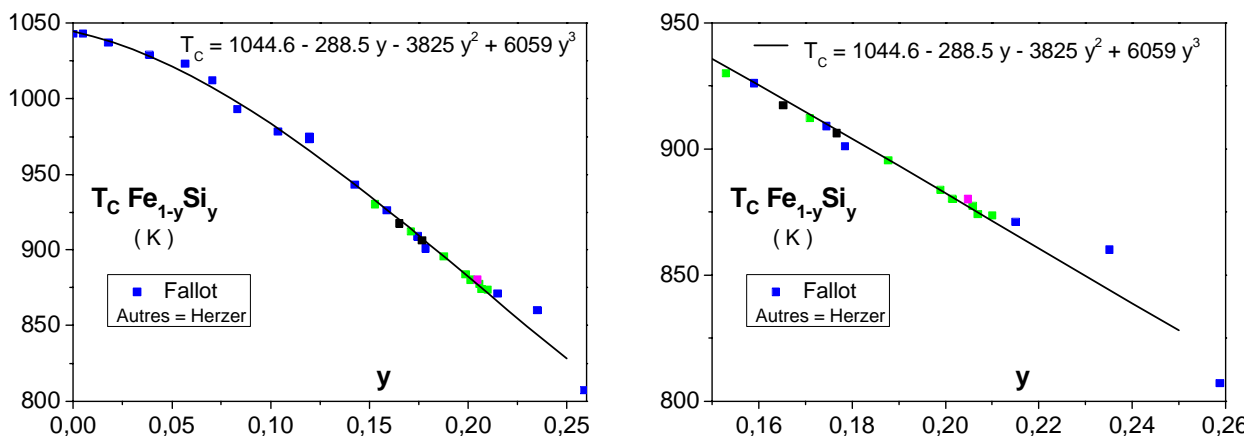


Figure II - 18 : Evolution de la température de Curie en fonction de la concentration Si pour les alliages FeSi. La figure de droite offre un zoom sur les compositions intéressantes dans le contexte nanocristallin

La Figure II - 18 reporte quant à elle les data concernant T_c . Celles-ci ont été obtenues d'après Fallot [19] et Herzer [18]. On reporte également sur cette figure la courbe obtenue à l'aide de l'expression fittée (II-38).

$$T_C = 1044,6 - 288,5 y - 3825 y^2 + 6059 y^3 \quad 0 < y < 0,25 \quad (\text{II-38})$$

III.2. Caractérisation de la loi $J_s(T)$

De manière générale, on sait [20] qu'au voisinage de T_C , J_s suit une loi puissance

$$J_s(T) = J_0 (1 - T/T_C)^\beta \quad (\text{II-39})$$

Où β désigne un exposant dit critique. La valeur de β a été établie par Herzer [18] et Slawska [21] sur des échantillons nanocristallins présentant des phases Fe-Si de compositions différentes, étudiés à des températures supérieures à T_C^a . Ces auteurs obtiennent $\beta = 0,36$, en accord avec le modèle Heisenberg [9].

De manière moins consensuelle, ces auteurs étendent la validité de cette expression bien au-delà du voisinage de T_C . Herzer en revendique même la validité jusque l'ambiante [18]. Il nous a donc paru utile de vérifier cela par nous-mêmes. L'étude thermomagnétique d'un échantillon FeSi massif a ainsi été faite par O. Geoffroy. Elle est rapportée de manière détaillée en Annexe 2. La valeur de β a été confirmée, et la validité de la loi puissance confirmée jusque T de l'ordre de 600 K. Le point important est que la loi (II-39) est donc valable dans le domaine de températures habituellement pratiquées pour les recuits sous champ.

Ces observations sont illustrées sur la Figure II - 19. Celle-ci rassemble les courbes thermomagnétiques expérimentales obtenues sur échantillons massifs concernant Fe (d'après [22]), $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ (d'après [23]) et $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{21}$ (d'après Geoffroy), complétées par les courbes obtenues selon (II-39) pour les compositions $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{21}$ (échantillon massif, d'après Geoffroy), $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$ et $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ (échantillons nanocristallins, d'après [21] et [18]). Les data concernant les valeurs ponctuelles J_{s0} , J_{s290} , T_C , obtenues selon (II-36), (II-37), (II-38) sont également reportées.

Pour l'alliage $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$, on note une incohérence sur la température de Curie lue sur la courbe (848 K) et le résultat du fit (828 K). L'expression (II-39) paraît d'ailleurs ici fragile, comme en atteste le peu de points de mesures utilisés autour de cette composition pour établir le fit (cf. Figure II - 18). On pense néanmoins que l'incohérence est très essentiellement due à la réponse paramagnétique qui parasite la courbe expérimentale, trahie par l'inflexion de la courbe au voisinage de T_C .

A part cela, les valeurs ponctuelles obtenues d'après Fallot sont en excellent accord avec les mesures expérimentales obtenues selon les trois autres sources. Cela confirme, s'il en était besoin, la robustesse des expressions (II-36), (II-37) et (II-38).

Les résultats concernant $\text{Fe}_{79}\text{Si}_{21}$ sont les seuls offrant une confrontation directe entre la mesure (étoiles) et l'expression (II-39) (courbe pointillée). C'est d'après cette confrontation que l'on admet que l'expression (II-39) est valable pour des températures supérieures à 600 K.

Soulignons enfin que le paramètre J_0 figurant dans (II-39) doit être distingué de la polarisation spontanée absolue J_{s0} (= polarisation spontanée à 0 K), pour la bonne raison que la loi (II-39) n'est pas valide à cette température. On illustre cela (cf. Figure II - 19 et données chiffrées du Tableau II - 2) en comparant les valeurs de J_0 obtenues par Herzer [18], Slawska [21] et Geoffroy avec les valeurs de J_{s0} obtenues pour des alliages de mêmes compositions d'après la loi (II-36).

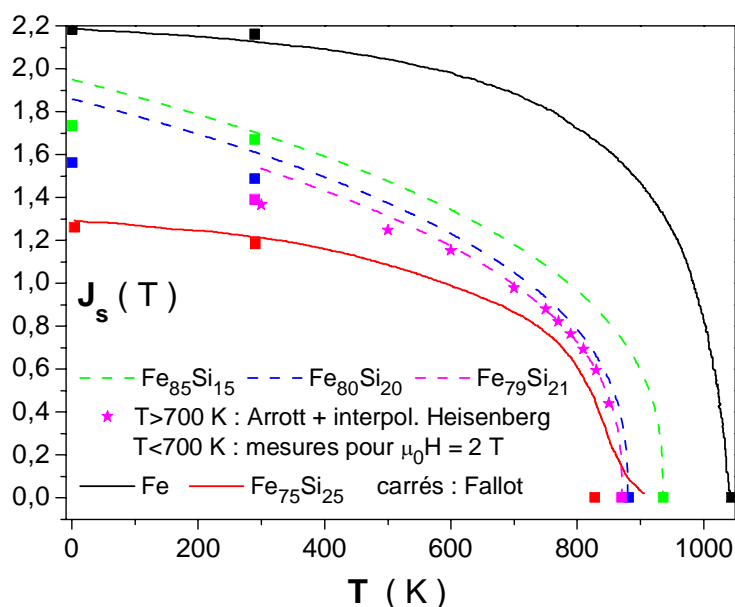


Figure II - 19: Illustration du comportement thermomagnétique des alliages Fe-Si
 Courbes continues : mesures sur échantillons massifs issues de la littérature ($Fe_{75}Si_{25}$ d'après [23])
 Carrés = valeurs obtenues selon (II-36), (II-37), (II-38) (expressions fittées d'après [19])
 Etoiles = Echantillon massif $Fe_{79}Si_{21}$ (d'après Geoffroy, cf. Annexe 2) : $T > 700$ K : valeurs déduites des plots d'Arrott (exposants Heisenberg) ; $T < 700$ K : mesures directes avec $\mu_0 H_a = 2T$
 Courbes pointillées obtenues à l'aide de (II-39).

J_0 constitue ainsi un paramètre sans signification particulière. Les valeurs reportées dans le Tableau II - 2 sont simplement fittées d'après les courbes thermomagnétique mesurées.

Sauf exception, les résultats publiés ne mentionnent hélas pas la valeur de J_0 . Une loi $J_0(y)$ identifiée constituerait un outil bien pratique, puisque alors, avec (II-38), la connaissance de y ou T_C suffirait à déterminer complètement la loi de comportement thermomagnétique (II-39).

Malheureusement, on ne peut pas déterminer directement la loi $J_0(y)$ avec précision car nous ne disposons que des compositions $Fe_{85}Si_{15}$, $Fe_{80}Si_{20}$ et $Fe_{79}Si_{21}$ pour lesquelles cette valeur est connue.

	compo	T_C (K)	J_0 (T)	J_{S600} (T)	J_{S0} (compo)
Becker et Döring	Fe			1,98	
Slawska	$Fe_{85}Si_{15}$	936	1,95	1,34	1,73
Herzer	$Fe_{80}Si_{20}$	880	1,86	1,23	1,51
Geoffroy	$Fe_{79}Si_{21}$	871	1,79	1,18	1,46
Shinjo	$Fe_{75}Si_{25}$			0,99	

Tableau II - 2: grandeurs de référence concernant la loi de comportement thermomagnétique pour différentes compositions. Les lignes en bleu concernent des compositions rencontrées dans les alliages nanocristallins. La colonne J_{S0} est complétée à l'aide de (II-36)

Nous allons donc déterminer cette loi de manière indirecte, via la grandeur J_{s600} . On note en effet que 600 K est la température la plus basse pour laquelle la loi (II-39) s'applique. On obtient alors

$$J_0 = J_{s600} (1 - 600/T_c)^{-\beta} \quad (II-40)$$

L'intérêt de la démarche réside dans le fait que la valeur de J_{s600} peut être lue sur une courbe expérimentale, au contraire de J_0 . On peut donc mettre à contribution les courbes de la Figure II - 19 concernant Fe et Fe₇₅Si₂₅. On dispose alors des valeurs $J_{s600}(0)$, $J_{s600}(0,15)$, $J_{s600}(0,20)$, $J_{s600}(0,21)$, $J_{s600}(0,25)$ reportées dans le tableau.

On propose alors l'expression fittée :

$$J_{s600}(y) = 1,98 - 9,12 y + 50,8 y^2 - 120 y^3 \quad 0 < y < 0,25 \quad (II-41)$$

La courbe correspondante est représentée sur la Figure II - 20. Evidemment, compte-tenu du manque de points dans la plage]0, 0,15[, la fiabilité du fit est questionable sur ce segment.

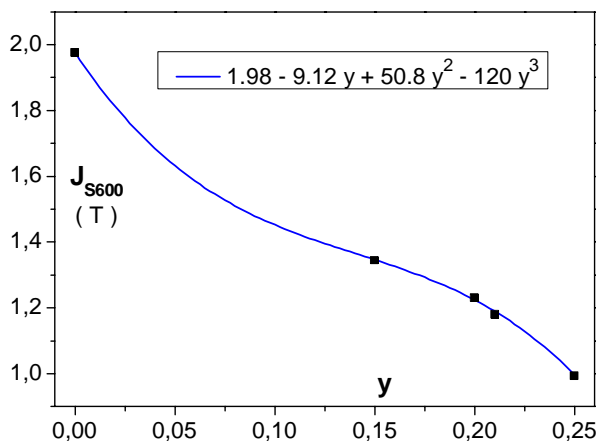


Figure II - 20 : Illustration du comportement thermomagnétique des alliages FeSi

En réinjectant (II-40) dans (II-39), on obtient finalement

$$J_s(T) = J_{s600} \left(\frac{T_c - T}{T_c - 600} \right)^\beta, \quad \beta = 0,36 \quad (II-42)$$

A ce stade, nous considérons que la loi de comportement thermomagnétique de la phase cristalline FeSi est entièrement déterminée.

IV. CONFRONTATION DU MODELE AUX MESURES SUR FE-SI MASSIFS

Nous voici en mesure de confronter les prédictions du modèle concernant K_u avec les mesures effectuées par Sixtus représentées sur la Figure II - 6.

Par souci de commodité, nous commençons par rassembler les expressions utiles, présentées avec les notations liées à l'alliage FeSi :

IV.1. Synthèse des expressions

L'anisotropie induite dans la phase cristalline a pour amplitude à partir de (II-22)

$$K_u = \kappa K_{ur} \left(\frac{J_{sre}}{J_{sa}} \right)^n, n = 2 \text{ ou } 3 \quad \kappa = \frac{z}{15} N \frac{L^2}{V_{FeSi}} \quad (\text{II-43})$$

Rappelons que

- κ désigne un coefficient lié au nombre z de proches voisins, au nombre N d'atomes par unité de volume, au paramètre d'ordre chimique V_{FeSi} , au paramètre d'ordre magnétique à l'ambiante L , lui-même lié aux coefficients de magnétostriction de l'alliage [1]. Nous n'essayerons pas ici de déterminer la valeur de κ . L'anisotropie est donc modélisée à un facteur près.
- J_{sre} désigne le module de la polarisation spontanée à la température de recuit T_{re} (cf. (II-42) et (II-41)), J_{sa} désignant le module de la polarisation spontanée à la température ambiante 290 K (supposée être la température d'utilisation) (cf. (II-37)).
- K_{ur} désigne une anisotropie réduite qui s'exprime différemment, selon que l'alliage présente une surstructure ordonnée (= régime "b") ou non (= régime "a").

On constate que Sixtus a balayé une gamme de compositions telle que certains échantillons présentent la surstructure ordonnée et d'autres non. Il est donc utile de raccorder les expressions de K_{ur} associées aux régimes "a" et "b" décrits dans la partie II afin de disposer d'une formulation unique. On met donc en place une relation pondérée (II-44) en recourant à la fonction de pondération P_{y_l} définie par la relation (II-45).

$$K_{ur} = P_{y_l} K_{ur}^a + (1 - P_{y_l}) K_{ur}^b \quad (\text{II-44})$$

$$P_{y_l} = 0.5 (1 - \text{Tanh}[120(y - y_l)]) \quad (\text{II-45})$$

De manière logique, y_l , défini par (II-28) ou (II-29), constitue le pivot de la fonction de pondération. On indique sur la Figure II - 21 l'allure de la fonction de pondération pour les deux transitions ordre-désordre envisagées

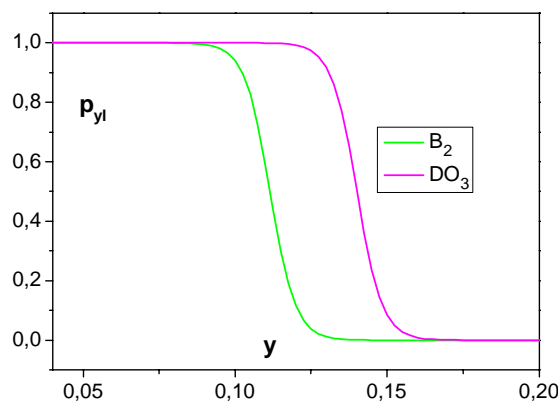


Figure II - 21 : allure de la fonction de pondération pour les deux transitions ordre-désordre envisagées

Enfin, les autres grandeurs intervenant dans (II-44) sont définies par les relations : K_{ur}^a par (II-23) et (II-20), K_{ur}^b par (II-35), (II-34) et (II-27), avec c_B remplacée par y et c_{B_l} remplacée par y_l .

IV.2. Confrontation avec les mesures et conclusions

Sixtus procède en appliquant le même profil de température à des échantillons de compositions différentes. Une difficulté est qu'il n'applique pas un palier de température bien défini : le champ de saturation est appliqué lors du refroidissement, à partir de $T = 600\text{ °C}$, alors que T décroît avec une vitesse de 5 °C par minute. Pour simuler correctement les résultats de Sixtus, on devrait en conséquence intégrer les aspects cinétiques liés à l'établissement de K_u , alors que les relations qui précèdent caractérisent uniquement un état d'équilibre.

Nous nous efforcerons malgré tout, à titre exploratoire, d'établir une confrontation. Le choix de la température de recuit équivalente T_{eq} à considérer dans la simulation constitue évidemment un point délicat. De manière arbitraire, nous choisissons $T_{eq} = T_{re} - 50\text{ °C} = 550\text{ °C}$.

Le résultat de la confrontation est présenté sur la Figure II - 22. Afin de faciliter la comparaison, le nuage de points expérimentaux présenté sur la Figure II - 6 a été compacté comme indiqué dans la légende.

Les simulations ont été faites en considérant :

- les deux courbes de transition ordre-désordre envisagées, décrites par les relations (II-28) (magenta) et (II-29) (vert)
- les valeurs de l'exposant (cf. (II-43)) $n = 3$ (pointillé) ou $n = 2$ (trait continu)

La valeur de la constante κ a été fixée arbitrairement afin que le maximum de chaque courbe coïncide avec le maximum expérimental.

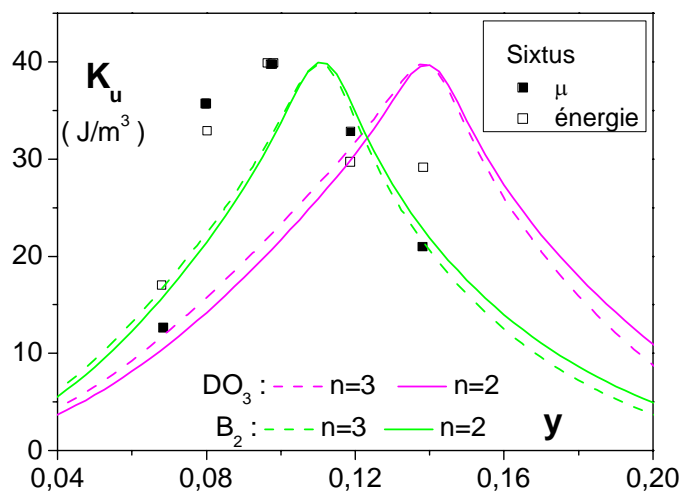


Figure II - 22 : Comparaison entre les valeurs de K_u mesurées sur différents monocristaux Fe-Si refroidis à $5\text{ °C} / \text{mn}$ à partir de 600 °C [11] et les simulations, normalisées pour que leurs valeurs max coïncident avec la valeur mesurée. Les mesures, obtenues par deux méthodes différentes, génèrent deux familles de points. Pour faciliter la vision globale, les points de chaque famille obtenus pour une même composition sont moyennés entre eux et les deux familles de points sont normalisées pour faire coïncider les maxima ($= 40\text{ J/m}^3$). Les data brutes sont représentées sur la Figure II - 5. Les simulations sont effectuées en considérant une température de recuit équivalente égale à 550 °C

Cette première confrontation montre que le schéma général envisagé pour décrire l'établissement de K_u en fonction de la composition semble vérifié, avec un premier régime correspondant à la solution solide et un deuxième régime associé à l'existence d'une surstructure ordonnée. La

transition B_2 convient mieux que DO_3 pour décrire le lieu du maximum. Par contre, la valeur de l'exposant n conditionne simplement l'amplitude du facteur κ que l'on met en place pour faire coïncider la valeur des maxima expérimental et simulé.

Cela étant, on doit garder en tête que la simulation décrit un état à l'équilibre qui ne correspond pas à la situation expérimentale hors équilibre, compte-tenu de l'application du champ lors du refroidissement. Les confrontations du modèle aux mesures sur nanocristallins seront de ce point de vue plus satisfaisantes.

Comme nous allons maintenant l'établir, de sérieux aménagements du modèle doivent être mis en place avant d'en arriver là.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] L. Néel, «Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation,» *J. Phys. Radium*, vol. 15, p. 225, 1954.
- [2] S. Chikazumi, *Physics of magnetism*, John Wiley, 1964
- [3] J. Slonczewski, *Magnetic annealing in G.T. RADO, H. SUHL editors: Magnetism*, vol. 1, NewYork Academic Press, 1966.
- [4] R. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, John Wiley, 2000.
- [5] S. Taniguchi, «A theory of the uniaxial ferromagnetic anisotropy induced by magnetic annealing in cubic solid solution,» *The research institute for iron, steel and other metals*, p. 269, 1955.
- [6] F. Luborsky, «Magnetic properties of amorphous alloys,» *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 7, pp. 143-149, 1978.
- [7] P. Ohodnický, J. Long, D. Laughlin, M. Mchenri, V. Keylin et J. Huth, « Composition dependence of field induced anisotropy in ferromagnetic (Co,Fe)₈₉Zr₇B₄ and (Co,Fe)₈₈Zr₇B₄Cu₁ amorphous and nanocrystalline ribbons,» *J. Appl. Phys.*, vol. 104, n°113909, 2008.
- [8] E. Ferguson, «Uniaxial Magnetic Anisotropy Induced in FeNi Alloys by Magnetic Anneal,» *J. Appl. Phys.*, vol. 29, p. 252, 1958.
- [9] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*, Oxford, 2008, p. 186.
- [10] C. Kittel et J. V. Vleck, «Theory of the temperature dependence of the magnetoelastic constant of cubic crystals,» *Phys. Rev.*, vol. 118, p. 1231, 1960.
- [11] K. Sixtus, «Anisotropie in Eisen-Einkristallen nach Glühen im Magnetfeld,» *Z. Angew. Phys.*, vol. 28, pp. 270-274, 1970.
- [12] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» dans *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Buschow, 1997.
- [13] T. Iwata, «Statistical thermodynamics of binary solid solutions with anisotropic distribution of atoms,» *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ. Ser.*, vol. A10, p. 34, 1958.
- [14] T. Iwata, «Correlation of the Magnetically Induced Directional Order with the AB₃-Type Superlattice,» *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ. Ser.*, vol. A13, pp. 337-355, 1961.
- [15] G. Schlatter, «Eine Ergänzung zum Zustandsschaubild des systems FeSi im eisenreichen Gebiet,» *Phys. Stat. Sol.(a)*, vol. 23, p. K91, 1974.
- [16] J. Degauque et F. Fiorillo, «Alliages magnétiques doux enrichis en silicium,» dans *Matériaux magnétiques en génie électrique 1*, A. Kedous-Lebouc, Éd., Lavoisier, 2006.
- [17] F. Gonzalez et Y. Houbaert, «A review of ordering phenomena in iron-silicon alloys,» *Revista de Metalurgia*, vol. 49(3), pp. 178-199, 2013.
- [18] G. Herzer, «Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 25, pp. 3327-3329, 1989.
- [19] M. Fallot, « Ferromagnétisme des alliages de fer, Thèse de la faculté des sciences de l'université de Strasbourg,» 1934.
- [20] S. Kaul, «Static Critical Phenomena in Ferromagnets, 53, , pp.,» *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 53, pp. 5-53, 1985.
- [21] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski et H. Lachowicz, «Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass,» *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 14594, 1992.
- [22] R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, Berlin: Springer, 1939.
- [23] T. Shinjo, Y. Nakamura et N. Shikazono, «Magnetic Study of Fe₃Si and Fe₅Si₃ by Mössbauer Effect,» *J. Phys Soc Jap*, vol. 18, p. 797, 1963.

 Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet

Partie 1 : Formalisme

I. INTRODUCTION	79
II. CONCEPTS DE BASE	79
II.1. La particule assimilée à un macro-dipôle	79
II.2. Température de blocage	80
II.3. Le superparamagnétisme des particules très faiblement concentrées.....	82
II.4. Particules concentrées et superferromagnétisme	83
III. MODELISATION CLASSIQUE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES.....	84
III.1. Le champ local : aspects historiques.....	84
III.1.1. Le modèle du champ de Lorentz	85
III.1.2. Le malentendu historique et l'approche d'Onsager	86
III.1.3. Retour sur la notion d'interaction nulle ou faible	88
III.2. Le superferromagnétisme dans l'approximation du champ de Lorentz.....	89
III.2.1. Formulations	89
III.2.2. Confrontation de l'approche T_{tr}^L avec la mesure expérimentale.....	91
III.3. Analyse des failles de l'AL	92
IV. MODELISATION AFFINEE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES	95
IV.1. Principe général du modèle de la coquille	95
IV.2. Equilibre du système.....	97
IV.3. Mise en place de la démarche pour déterminer χ_T	98
IV.3.1. Formulations	98
IV.3.2. Spécificités	100
IV.4. Détermination de $\chi_{T_{tr}}$ et du coefficient d'atténuation $S_{T_{tr}}$	101
V. LE MODELE DE LA COQUILLE CONFRONTE A L'EXPERIENCE	102
V.1. Confrontation de l'approche T_{tr}^{CO} avec les résultats publiés.....	102
V.2. L'impact de l'approche T_{tr}^{CO} comparé aux incertitudes expérimentales	104

V.2.1. A propos de la taille des nanograins	104
V.2.2. A propos de l'incertitude de mesure de T_{tr}	106
VI. CONCLUSION	107
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.....	108

I. INTRODUCTION

Nous modélisons à la fin du chapitre II l'évolution de K_u avec la température de recuit pour des échantillons FeSi massifs. La transposition au cas des nanocristallins justifie une étude séparée car la loi de comportement thermomagnétique de la phase FeSi diffère notablement.

En effet, celle-ci se présente sous forme de nanograins, jointoyés par un résidu de phase amorphe. Aux températures de recuit T_{re} industriellement pratiquées, la phase amorphe est non magnétique puisque T_{re} , aux alentours de 550 °C, est supérieure à T_C^a , de l'ordre de 300 °C [1]. La phase FeSi réalise quant à elle une température de Curie T_C inférieure à 600 °C. Elle est donc ferromagnétique en dessous de T_C^a et paramagnétique au-dessus de T_C . Comme nous allons le voir, sa topologie nanocristalline induit entre ces bornes un comportement complexe, conséquence de l'état non magnétique de la phase amorphe. On doit comprendre et modéliser précisément ce comportement puisqu'il concerne les conditions de recuit sous lesquelles le matériau acquiert l'anisotropie K_u . C'est l'ambition de ce chapitre.

En fait, le comportement magnétothermique des nanograins est impacté de manière complexe par leurs tailles, mais aussi par la fraction cristalline et leur composition.

Nous privilégions une présentation qui brossera d'abord à gros traits les points les plus basiques concernant les lois de comportement superparamagnétique et superferromagnétique, analysés dans le cadre des interactions dipolaires. Ces comportements extrêmes seront dans un premier temps associés à la situation caricaturale de nanograins respectivement peu ou fortement concentrés.

Des calculs plus précis permettront d'affiner cette vision en précisant en particulier le concept d'interaction modérée. Ces calculs accompagnent une démarche de présentation d'abord historique, que l'on a choisi pour le caractère progressif qu'elle autorise dans la présentation des concepts, depuis le modèle du champ de Lorentz jusqu'à l'approche d'Onsager.

Un premier essai, simpliste, pour décrire les propriétés superferromagnétiques dans l'esprit d'Onsager révèle les difficultés de l'entreprise en nous ramenant à l'approximation du champ de Lorentz. La confrontation avec des données de la littérature en démontre l'insuffisance.

La suite sera consacrée à la présentation du formalisme que l'on propose pour rendre compte quantitativement du comportement superferromagnétique dans un esprit qui respecte la vision d'Onsager. Nous détaillerons à cette occasion le modèle de la coquille qui permet de contourner simplement les difficultés d'une modélisation que nous avons souhaitée analytique.

La confrontation avec l'expérience sera cantonnée à l'analyse de la température de transition superparamagnétique superferromagnétique, qui servira en quelque sorte de fil rouge. La description de la loi de comportement superferromagnétisme sera reportée au chapitre suivant pour limiter le volume du chapitre.

II. CONCEPTS DE BASE

Aux températures de recuit T_{re} industriellement pratiquées, les nanograins sont séparés les uns des autres par la phase amorphe non magnétique. La faible dimension du nanograin impacte alors son comportement magnétique de manière drastique.

II.1. La particule assimilée à un macro-dipôle

Considérons un nanograin : celui-ci étant bordé par un milieu non magnétique, son état d'aimantation détermine une énergie démagnétisante. Compte-tenu de sa faible taille ($D \cong 12$ nm), le gain d'énergie magnétostatique associé à l'état bi-domaine n'est pas compensé par le coût lié à la paroi de Bloch qui en résulte, de sorte que c'est l'état monodomaine qui prévaut, donc une polarisation magnétique approximativement uniforme. Les nanograins peuvent alors être considérés comme des macro-dipôles (notés MDs dans la suite) de moments d'amplitude \mathcal{M}_p vérifiant :

$$p = \mu_0 \mathcal{M}_p = J_S(T) \mathcal{V} \quad (\text{III-1})$$

Où \mathcal{V} désigne le volume du nanograin, et $J_S(T)$ la polarisation spontanée ferromagnétique décrite par les relations (II-41) et (II-40) mises en place au chapitre précédent.

N. B. : Ici et dans la suite, l'indice p se rapporte à une particule ou nanograin

II.2. Température de blocage

L'état monocristallin détermine l'existence d'une ou plusieurs directions d'aimantation facile correspondant à des puits d'énergie. Le MD adopte naturellement l'une d'elles mais expérimente également des fluctuations d'énergie thermique d'amplitude $E_{th} = k_B T$ qui lui permettent d'explorer les autres puits ou de retomber dans le puits initial avec une polarisation éventuellement inversée. Néel [2] a établi l'expression du temps d'activation τ_N caractéristique de ce phénomène :

$$\tau_N = \tau_0 \exp(E_K/k_B T) \quad (\text{III-2})$$

Où τ_0 désigne un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-9} s et E_K la hauteur de la barrière énergétique, d'origine magnétocristalline ici (d'où l'indice K) en l'absence d'effet de forme.

Concrètement, si τ_N est petit devant le temps d'observation, le MD visite toutes les directions d'aimantation avec une probabilité régie par une statistique de Boltzmann, déterminant une loi de comportement superparamagnétique que nous détaillerons plus loin. Dans le cas contraire, le MD est piégé dans un état d'aimantation invariant à l'échelle du temps de mesure, de sorte que la loi ferromagnétique intrinsèque au matériau $J_S(T)$ caractérise aussi le comportement de la particule à l'échelle du temps de mesure.

Cullity [3] adopte une valeur $\tau_N = 100$ s pour définir la température de transition T_b entre les deux régimes. De manière naturelle, T_b est dénommée température de blocage. En remplaçant τ_0 par sa valeur dans (III-2), on obtient :

$$T_b = E_K / (25 k_B) \quad (\text{III-3})$$

Exprimons maintenant E_K :

Pour une particule de symétrie cubique, la différence d'énergie entre une direction d'aimantation facile et une direction difficile est égale à $K\mathcal{V}/3$, où K désigne la constante principale d'anisotropie magnétocristalline. La particule peut cependant inverser sa direction d'aimantation sans passer par l'état d'aimantation le plus difficile, associé à la direction $[111]$.

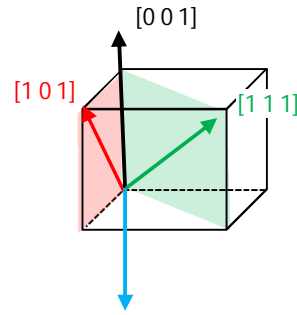


Figure III - 1 : Exemples de séquences d'inversion de la direction d'aimantation (en noir/bleu : direction initiale/finale) obtenues en confinant la direction d'aimantation dans deux plans de directions difficiles respectives $[1\ 0\ 1]$ et $[1\ 1\ 1]$ référencées par rapport à la maille élémentaire cubique

En confinant par exemple les directions d'aimantations successives dans le plan d'une face du cube élémentaire (en rouge, sur la Figure III - 1), on obtient en effet une barrière énergétique de hauteur $K\mathcal{V}/4$, associée à la direction $[101]$. C'est cette valeur que nous identifierons à E_K .

Précisons bien que la constante K qui intervient est la constante intrinsèque (celle qu'on mesure à 0 K), et qu'on notera K_0 pour lever toute ambiguïté. On trouve parfois le paramètre $K(T_b)$, voire K_a (mesure à l'ambiante), mentionné à la place de K_0 . Ces valeurs sont non pertinentes dans la mesure où elles incluent déjà des effets d'agitation thermique.

On obtient alors en réinjectant dans (III-3):

$$T_b = K_0\mathcal{V}/(100 k_B) \quad (\text{III-4})$$

Il reste à préciser la valeur de K_0 :

La Figure III - 2, établie d'après [4], décrit l'évolution à température ambiante de la constante K_a (indice a comme ambiante) d'un alliage $\text{Fe}_{1-y}\text{Si}_y$ en fonction de y . Pour ce qui concerne la dépendance en température, on suit la démarche décrite dans [5, p. 151]. On y montre que le comportement thermique de K est lié à celui de la polarisation spontanée par une loi puissance $K(T) \propto J_s(T)^n$, avec $n = 10$ pour une symétrie cubique. On écrit alors :

$$K_0 = K_a \left(\frac{J_{s0}}{J_{sa}} \right)^{10} \quad (\text{III-5})$$

Raisonnons sur un alliage de composition indicative $y = 0,15$ (atomique) : on adopte les valeurs $J_{s0} = 1,73$ T et $J_{sa} = 1,67$ T indiquées par la Figure II - 18 et les relations (II-35), (II-36) établies au chapitre précédent. Pour K_a , on retient la valeur $14,5$ kJ/m³ indiquée par la Figure III - 2. On obtient alors pour un nanograin de diamètre indicatif $D = 12$ nm : $T_b = K_a \frac{J_{s0}^{10}}{100 k_B J_{sa}^{10}} \mathcal{V} = 13,5$ K.

Les températures qui nous intéressent étant largement supérieures à T_b , on en déduit que les particules isolées ou très faiblement concentrées doivent adopter un comportement superparamagnétique. Il convient donc maintenant d'explicitier cette loi de comportement.

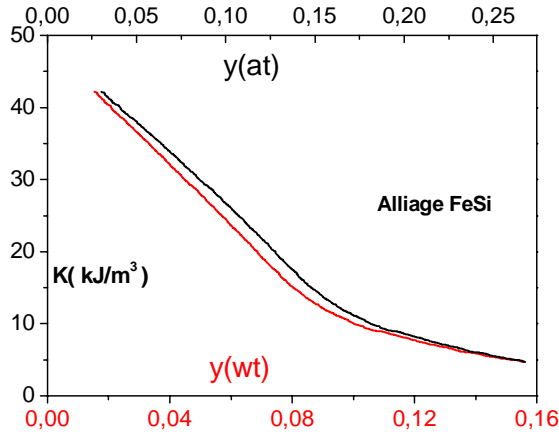


Figure III - 2: Constante principale d'anisotropie magnétocristalline en fonction de la concentration Si [4]

II.3. Le superparamagnétisme des particules très faiblement concentrées

Nous considérons ici le cas où les interactions entre nanograins sont complètement négligeables, pour pouvoir exposer de manière simple les caractéristiques de base de la loi de comportement magnétique. Cette hypothèse correspond à la situation des très faibles fractions cristallines. Les interactions entre grains et leurs conséquences sur la loi de comportement seront évoquées ensuite.

De manière synthétique, nous écrivons que le superparamagnétisme reproduit à l'échelle du MD le comportement paramagnétique caractéristique de l'échelle atomique.

Comme déjà signalé, la polarisation \vec{J}_p du MD associé à une particule p visite toutes les directions avec une probabilité régie par une statistique de Boltzmann. Il en résulte que la moyenne temporelle de sa polarisation $\overline{\vec{J}_p}$ est colinéaire au champ local \vec{H}_{loc} , avec une amplitude $J_m = \|\overline{\vec{J}_p}\|$ vérifiant

$$\frac{J_m(T)}{J_s(T)} = \mathcal{L} \left[\frac{J_s(T) \mathcal{V}}{k_B T} H_{loc} \right] \quad (\text{III-6})$$

Précisons que eu égard à l'ergodicité du système, $\overline{\vec{J}_p}$ s'identifie à la polarisation instantanée moyennée spatialement ($\langle \vec{J}_p \rangle$) de sorte que J_m représente également le module de la polarisation moyenne spatiale (on note les notations spécifiques différenciant les deux sortes de moyennages, le moyennage spatial s'entendant sur toutes les particules).

La relation (III-6) diffère de la loi paramagnétique (cf. (2) dans l'Annexe 3) par l'expression de l'amplitude du moment intervenant dans l'argument de la fonction de Langevin : pour un matériau constitutif donné, celui-ci dépend en effet de la température via $J_s(T)$ et du volume via \mathcal{V} , alors que l'amplitude du moment atomique $\mu_0 \mathcal{M}_0$ intervenant dans la relation (1) (cf. l'Annexe 3) est un paramètre invariant.

On note donc que l'énergie magnétique est proportionnelle au volume \mathcal{V} du nanograin, alors que l'énergie thermique qui s'oppose à la mise en ordre des moments est toujours égale à $k_B T$. On en déduit que l'efficacité orienteuse du champ croît très rapidement avec le diamètre D des nanograins de sorte que la loi de comportement est très fortement impactée par D .

Enfin, signalons que pour des nanograins isolés ou considérés comme tels, \vec{H}_{loc} peut être assimilé au champ macroscopique \vec{H} .

Illustrons concrètement cette situation :

Le cas étudié par Slawska dans [6] est intéressant dans notre contexte. L'amorphe précurseur est de composition $Fe_{66}Cr_8Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$. Les nanograins obtenus sont de composition $Fe_{85}Si_{15}$ et réalisent un diamètre moyen $D = 10$ nm. Enfin, la fraction cristalline résultante est égale à 0,18. Cette faible valeur place les nanograins dans une situation où à priori ils interfèrent peu. Slawska observe bien un comportement superparamagnétique, la loi (III-6) étant vérifiée (en assimilant H_{loc} à H) dans la gamme de températures vérifiant $T > T_c^a = 490$ K, comme illustré sur la Figure III - 3. Nous reviendrons sur l'approximation $H_{loc} \Leftrightarrow H$ au § III.1.3 et précisons à cette occasion le concept de "moments interférant peu".

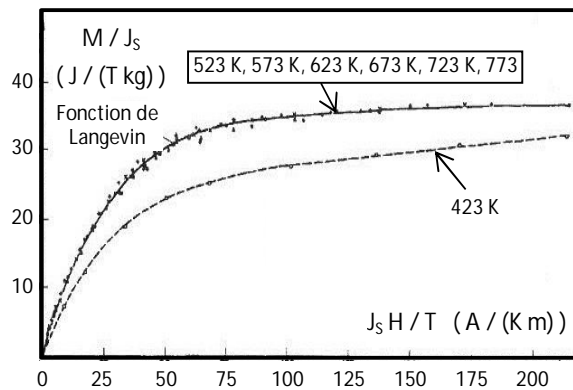


Figure III - 3: Polarisation réduite pour différentes températures dans le $Fe_{66}Cr_8Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ [6]

II.4. Particules concentrées et superferromagnétisme

Dans le cas précédent, f_c est égale à 0,18, valeur très inférieure aux fractions cristallines de l'ordre de 0,6 à 0,8 présentées par les nanocristallins Finemet industriels. Slawska présente également dans [7] un cas représentatif de cette gamme, obtenu à partir d'un précurseur de composition $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, avec $f_c = 0,8$ et un amorphe résiduel réalisant une valeur de T_c^a égale à 620 K. A l'évidence, le comportement thermomagnétique illustré sur la Figure III - 4 n'est pas superparamagnétique, les courbes obtenues pour $T > T_c^a$ n'obéissant pas au comportement universel superparamagnétique décrit par la relation (III-6).

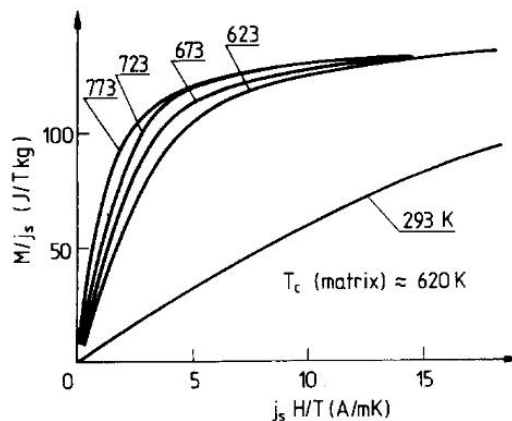


Figure III - 4 : Comportement thermomagnétique de l'échantillon $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ [7]

La Figure III - 4, tirée de [1], illustre différemment le même constat : l'échantillon décrit dans [1] présente en effet une induction rémanente pour $T > T_c^a = 564$ K incompatible avec le comportement superparamagnétique attendu.

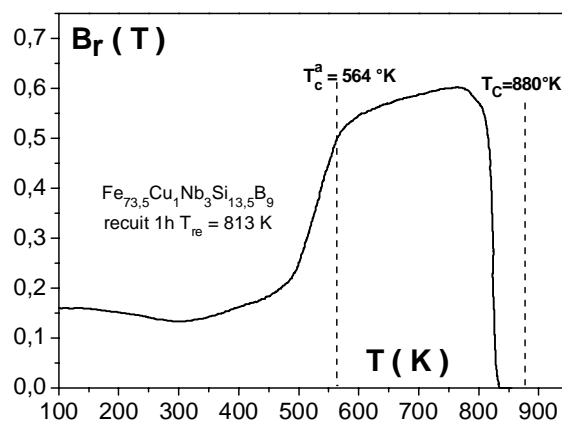


Figure III - 5: Evolution de l'induction rémanente de l'alliage nanocristallin $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ avec la température [1]

Cette polarisation rémanente démontre l'existence d'une polarisation spontanée (on notera son module J_s^{sf}), donc d'un effet coopératif entre nanograins. On dénomme le comportement qui en résulte "Superferromagnétisme" par analogie avec le ferromagnétisme¹. Reste à préciser la nature de l'effet coopératif.

Dans [7] et [8], on attribue cet effet aux interactions dipolaires, alors que [9] avance l'hypothèse d'interactions d'échange résiduelles entre nanograins voisins via la phase amorphe. Les deux hypothèses ne sont pas contradictoires, mais on note que les interactions dipolaires présentent un caractère universel, alors que l'hypothèse d'un couplage d'échange résiduel ne peut raisonnablement concerner que les fortes valeurs de f_c . Nous allons nous focaliser sur l'hypothèse magnétostatique, dont nous verrons qu'elle suffit largement à rendre compte des phénomènes observés.

III. MODELISATION CLASSIQUE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES

La description des interactions est une question délicate, qui s'organise autour du concept de champ local. Nous choisissons une démarche de présentation d'abord historique, pour le caractère progressif qu'elle autorise dans la présentation des concepts, depuis le modèle du champ de Lorentz jusqu'à l'approche d'Onsager. Nous verrons ensuite la manière de mettre en œuvre les concepts pour rendre compte de manière précise du comportement superferromagnétique. C'est à cette occasion que nous apporterons notre modeste contribution à la modélisation de cet effet.

III.1. Le champ local : aspects historiques

Herzer décrit les interactions dipolaires à l'origine du comportement Superferromagnétique dans le cadre du champ de cavité de Lorentz. Cette approche s'inscrit dans la délicate problématique liée à la description du champ local \vec{H}_{loc} , c'est-à-dire du champ agissant sur un MD donné.

¹ Notons que, curieusement, Slawska utilise également le terme superferromagnétique pour qualifier le comportement de l'échantillon de la Figure III - 4, bien que celui-ci ne manifeste pas de comportement hystérique et donc pas de polarisation spontanée.

Nous allons revisiter dans un premier temps quelques aspects historiques liés à cette question, en commençant comme nous y invite la chronologie par le modèle du champ de Lorentz, transposé à l'échelle de nos macro-dipôles, et exposerons progressivement les aménagements mis en place pour améliorer la description du comportement superferromagnétique.

III.1.1. Le modèle du champ de Lorentz

Pour déterminer le champ local, on part sur l'idée de sommer le champ créé par tous les MDs considérés un par un à l'endroit d'un MD particulier, ambition malheureusement irréaliste à l'échelle de tout l'échantillon. La procédure consiste à partitionner le problème :

On est ainsi amené à calculer \vec{H}_{loc} en considérant un élément de volume ΔV sphérique centré sur le MD considéré (en rouge sur la Figure III - 6(b)). Le volume ΔV est assez petit pour que l'on puisse considérer que tous les MDs inclus ont la même valeur de moment \vec{p} . \vec{H}_{loc} est alors la somme du champ \vec{H}_{int} créé par les moments $\vec{p}_j = \vec{p}$ intérieurs à la sphère (à l'exclusion du MD considéré) et du champ \vec{H}_{ext} créé par les moments extérieurs à la sphère.

Le volume ΔV est par ailleurs assez grand pour que, compte-tenu de *l'éloignement* des moments extérieurs par rapport au dipôle central, \vec{H}_{ext} puisse être calculé en remplaçant la distribution exacte des moments par une distribution continue et en considérant qu'au voisinage de la sphère la polarisation est uniforme de valeur $\vec{J} = N \vec{p}$, $N = 1/\mathcal{V}$ désignant le nombre de MDs par unité de volume.

On obtient alors aisément $\vec{H}_{ext} = \vec{H}_d + \vec{J}/(3\mu_0)$, où $\vec{J}/(3\mu_0)$ (en noir sur la Figure III - 6(a)) représente le champ lié à la densité surfacique de charges magnétiques générées par le milieu extérieur sur les parois du trou sphérique, et \vec{H}_d (en bleu) représente le champ créé par les autres charges (charges associées à la divergence éventuelle de la polarisation et charges surfaciques distribuées à l'interface de l'échantillon).

Compte tenu de la situation rapprochée des moments internes à la sphère par rapport au dipôle central, on doit pour calculer \vec{H}_{int} tenir compte de la localisation de ceux-ci. Les MDs étant distribués de manière aléatoire (à l'image des nanograins), on montre [10, p. 28] que \vec{H}_{int} s'annule.

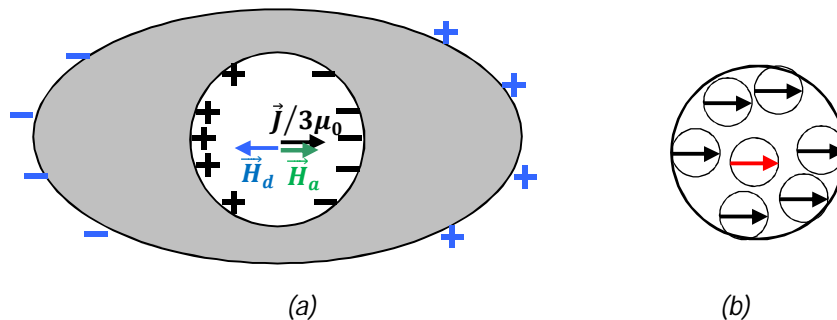


Figure III - 6: détermination du champ local dans l'approche de Lorentz : (a) milieu lointain (grisé) décrit dans l'approximation continue; (b) Population de MDs proches décrits de manière discrète.

On écrira donc $\vec{H}_{loc} = \vec{H}_d + \vec{J}/(3\mu_0) + \vec{H}_a$, \vec{H}_a (en vert) rassemblant les contributions d'origine externe à l'échantillon (= champ appliqué). $\vec{H}_d + \vec{H}_a$ constitue le champ total \vec{H} qui règne à l'endroit du dipôle, de sorte qu'on écrira finalement en notant \vec{H}_L le champ local établi selon cette approche

$$\vec{H}_L = \vec{H} + \vec{j}/(3\mu_0) \quad (III-7)$$

III.1.2. Le malentendu historique et l'approche d'Onsager

L'identification systématique du champ local avec le champ de Lorentz résulte d'un défaut d'analyse qu'on comprend mieux en explicitant le contexte dans lequel le champ de Lorentz a été formulé. On doit pour appréhender correctement les choses se placer dans le contexte précis des matériaux considérés, à savoir les diélectriques.

Le but était de décrire la relation entre la grandeur macroscopique χ et la polarisabilité α , laquelle relie le moment dipolaire moléculaire induit \vec{p} au champ local selon

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}_{loc}$$

On doit garder en tête que le mécanisme de polarisation moléculaire, quel qu'il soit, a pour effet de dissocier les barycentres + et – des charges associées au dipôle élémentaire. Le dipôle induit se comporte alors comme un ressort exerçant une force de rappel \vec{F} et son énergie de constitution est égale au travail de la force $\vec{F}_L = Q \vec{E}_L$ qui s'oppose à \vec{F} , en imaginant le barycentre – immobile. C'est donc bien le champ de Lorentz qui agit, cela conduisant à la célèbre relation de Clausius-Mossotti :

$$\chi = \frac{N \alpha}{1 - N \alpha/3} \quad \text{où } N = \text{nombre de dipôles par m}^3 \quad (III-8)$$

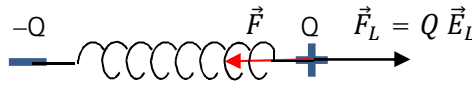


Figure III - 7: Visualisation du travail de constitution d'un dipôle induit

Pour faire le lien entre grandeurs macroscopiques et locales dans le contexte des matériaux constitués de moments permanents, le premier réflexe consiste à tenter de recycler la formulation de Clausius Mossotti. Une difficulté est que, s'agissant de moments permanents, le concept de polarisabilité est plus difficile à saisir en raisonnant directement à l'échelle d'une molécule. On prend alors comme point de départ le comportement paramagnétique illustré par la relation (2) de l'Annexe 3, soit, dans le contexte diélectrique, en notant $p_m = \|\vec{p}\| = \|\langle \vec{p} \rangle\|$:

$$\frac{p_m}{p_0} = \mathcal{L} \left[\frac{p_0}{k_B T} E_{loc} \right] \quad (III-9)$$

En considérant que l'argument de la fonction de Langevin est petit devant 1, on développe celle-ci au premier ordre et on obtient une polarisabilité qui s'écrit

$$\alpha_o = \frac{p_0^2}{3 \varepsilon_0 k_B T} \quad (III-10)$$

Le problème est qu'alors la grandeur $N \alpha_o/3$ est susceptible de prendre de grandes valeurs (on obtient $N \alpha_o/3 \cong 4$ à l'ambiante pour H₂O), ce qui conduit à des valeurs de χ négatives quand on applique la formule de Clausius-Mossotti.

L'explication de ce paradoxe est que la polarisation qu'on observe à l'échelle macroscopique résulte simplement de l'orientation collective de dipôles qu'on ne construit pas. Il ne s'agit donc pas de quantifier l'énergie de constitution d'un dipôle élémentaire (pour nous, un MD), mais simplement le travail associé à l'orientation de ces dipôles (d'où l'indice σ dont on a affublé la polarisabilité associée à ce mécanisme). Dans ces conditions, le champ local, que l'on peut ici qualifier de champ orienteur et qu'on notera dans la suite \vec{H}_o , agit par effet de couple et n'a a priori rien à voir avec le champ de Lorentz. On note de plus que la situation, pour être correctement appréhendée, ne peut être décrite en considérant les grandeurs moyennes : en effet, champs et moments dipolaires moyens sont colinéaires et ne permettent pas d'identifier les composantes de champ réellement actives. Il faut alors raisonner sur les états d'équilibre *instantanés*².

C'est à Onsager que l'on doit cette progression dans l'analyse [11]³. Il considère ainsi un dipôle donné réalisant une orientation instantané quelconque et décrit les propriétés moyennes via une statistique de Boltzmann, adoptant donc logiquement la relation (III-9) et la polarisabilité (III-10) qui en découle. Onsager se démarque alors de la démarche précédente en étudiant directement l'équilibre du dipôle central avec son entourage. Il montre à cette occasion que \vec{H}_o s'identifie au champ de cavité \vec{H}_{ca} , c'est-à-dire au champ qui existe dans une cavité virtuelle évidée à l'emplacement du dipôle considéré et de volume \mathcal{V} bien inférieur au volume de la cavité de Lorentz ΔV , le reste du matériau étant décrit dans l'approximation continue. On note donc une différence importante par rapport au partitionnement de l'espace associé au modèle de Lorentz, le proche voisinage du dipôle central étant englobé par Onsager dans la représentation continue.

Enfin, \vec{H}_{ca} est calculé sans tenir compte de la réaction du milieu environnant au champ du dipôle central : cette deuxième contribution s'identifie au champ de réaction \vec{H}_r et est sans effet orienteur car parallèle au dipôle. Il s'agit là d'une différence fondamentale par rapport au modèle du champ de Lorentz, qui, comme l'indique la relation (III-11), inclut cette contribution.

$$\vec{H}_o = \vec{H}_{ca} = \vec{H}_L - \vec{H}_r \quad (\text{III-11})$$

Finalement, Onsager reformule la relation d'interdépendance entre χ et α_o selon

$$\frac{\chi (2\chi + 3)}{\chi + 1} = 3 N \alpha_o \quad (\text{III-12})$$

La Figure III - 8 illustre l'apport que présente la démarche d'Onsager vis-vis de la compréhension des propriétés macroscopiques d'une population de moments permanents.

² Cette contrainte ne concerne pas les dipôles induits de la Figure III - 7, la force \vec{F}_L étant colinéaire au moment, que l'on considère les grandeurs instantanées ou moyennes. Le traitement de l'équilibre en choisissant les valeurs moyennes, comme l'illustre l'alignement parfait des moments individuels sur la Figure III - 6, est alors viable.

³ Nous renonçons ici à une mise en équation détaillée du modèle d'Onsager pour nous consacrer à la présentation des concepts. Le § IV.3 nous donnera l'occasion de détailler les formulations.

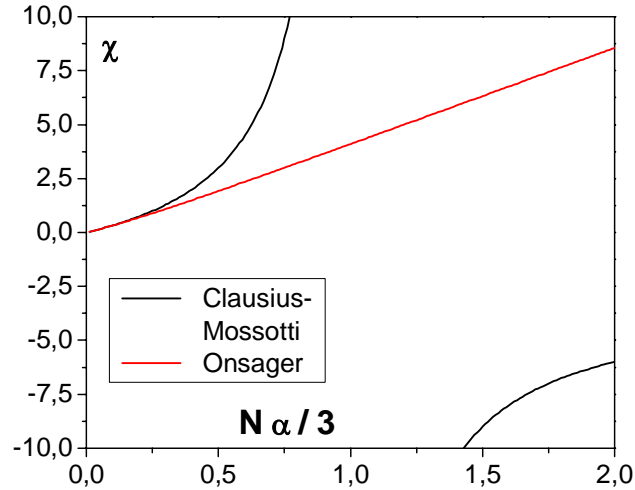


Figure III - 8 : évolution comparée de χ dans les modèle Clausius-Mossotti et d'Onsager en fonction de $N\alpha_0/3$

III.1.3. Retour sur la notion d'interaction nulle ou faible

La Figure III - 8 nous donne l'occasion de préciser une notion qu'on a pour l'instant laissée dans le flou, à savoir la notion de moments isolés ou peu interférents :

Comme le montre cette figure, les modèles de Clausius-Mossotti et Onsager coïncident aux valeurs de $N\alpha_0/3$ inférieures à 0,2 (écart relatif inférieur à 7%). Cela est simplement lié au fait que champs de cavité, de Lorentz et macroscopique se distinguent alors peu les uns des autres. Nous pouvons ainsi adopter comme critère pour définir la transition entre particules isolées et en interactions la relation

$$(N\alpha_0)_{lim} = 0,6$$

On comprend accessoirement pourquoi la présentation du paramagnétisme passe sous silence le problème de la définition du champ orienteur : Cela est dû à l'ordre de grandeur des polarisabilités d'orientation. Pour les matériaux paramagnétiques on a en effet $\alpha_0 = \mu_0 \mathcal{M}_0^2 / (3k_B T)$. Avec $\mathcal{M}_0 \cong 1 \mu_B = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$, on obtient à l'ambiante $\alpha_0 \cong 0.01 \text{ \AA}^3$. La quantité $N\alpha_0$ est donc toujours très inférieure à 0,6, situation où les champs \vec{H}_{ca} , \vec{H}_L , \vec{H} coïncident.

Enfin, dans le contexte des MDs associés aux nanograins dans les alliages nanocristallins, on obtient

$$N\alpha_0 = \frac{f_c J_s^2(T) \mathcal{V}}{3 \mu_0 k_B T} \quad (\text{III-13})$$

On vérifie ainsi que les fractions cristallines évanescences correspondent à la situation où le champ orienteur peut être confondu avec le champ macroscopique.

Il est intéressant d'effectuer l'application numérique correspondant à l'échantillon de Slawska étudié au § II.3. Plaçons-nous à une température indicative de 600 K : la Figure II - 20 du chapitre précédent indique alors pour $y = 0,15$ une polarisation $J_s(600) = 1,35 \text{ T}$. On obtient alors avec $f_c = 0,18$ et $D = 10 \text{ nm}$, $N\alpha_0 = 5,4$. Il apparaît donc que le champ orienteur ne peut être confondu avec le champ macroscopique, de sorte qu'en toute rigueur, la Figure III - 3 est sujette à caution. Une étude affinée basée sur la relation (III-35) montre cependant que sur la gamme de températures étudiées, H_o et H

différent d'un facteur pratiquement constant égal à 1,4 pour cet échantillon (nous ne détaillons pas ce calcul pour ne pas trop délayer le propos). Il suffit donc de corriger l'échelle des abscisses pour obtenir les courbes exactes. Les courbes restent donc superposées, critère avancé par Slawska pour justifier du caractère Superparamagnétique⁴.

Ce calcul nous amène à conclure que, de manière générale, les interactions d'origine magnétostatiques sont perceptibles dès que les fractions cristallines dépassent 2%, mêmes si elles ne se traduisent pas forcément par l'existence d'une polarisation spontanée (que nous considérons comme signature du comportement superferromagnétique). On pourra alors parler d'interactions modérées.

III.2. Le superferromagnétisme dans l'approximation du champ de Lorentz

Nous allons transposer les concepts que nous venons de présenter avec pour fil conducteur l'objectif de rendre compte de l'existence d'une polarisation spontanée d'origine dipolaire. A ce stade, nous considérerons une géométrie d'échantillon sans champ démagnétisant.

III.2.1. Formulations

De manière naturelle, s'agissant de décrire un équilibre entre moments permanents, on reprend la philosophie d'Onsager⁵ : on évite donc une cavité d'Onsager autour du MD considéré (en rouge sur la Figure III - 9(a)) pour définir le champ local, en excluant le MD central, comme indiqué sur la Figure III - 9(b), le reste du milieu étant décrit dans l'approche continue. Concrètement, la cavité correspond au volume du nanograin augmenté d'une portion non magnétique au prorata de la fraction cristalline. Cette portion non magnétique est représentée par un entrefer (en blanc) d'épaisseur $e = D(f_c^{-1/3} - 1)/2$. Dans la suite, on dénommera particule effective l'ensemble du MD et de sa région entrefer. La particule effective réalise un diamètre $D_{eff} = D + 2e = Df_c^{-1/3}$.

Nous sommes alors confrontés à une difficulté que n'a pas rencontrée Onsager. En effet, celui-ci s'intéresse aux matériaux linéaires, et il lui est simple de traiter le caractère instantané de l'équilibre au niveau du milieu continu en usant simplement de la loi de comportement $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$, \vec{P} adoptant alors automatiquement le caractère instantané du champ. C'est ainsi qu'il détermine les propriétés d'équilibre qui lui permettent d'exprimer le champ de réaction. On note par ailleurs que dans son cas le caractère instantané ne s'étend pas au champ de cavité, la source de ce champ étant alors le champ appliqué, grandeur statique.

Nous modélisons quant à nous un matériau présentant une polarisation spontanée. Pour calculer J_s^{sf} , on doit considérer un champ appliqué nul (sinon, on ne modélise plus une polarisation spontanée !). La source orienteuse est donc constituée exclusivement par les autres MDs, eux-mêmes en équilibre avec le MD central. Leurs orientations présentent donc le même caractère instantané que celle du MD central. Nous ne possédons malheureusement pas la loi de

⁴ On aimerait reproduire la même analyse à propos de l'échantillon de la Figure III - 4 pour voir si l'on peut justifier de manière plus rigoureuse du fait que les courbes ne se superposent pas. La taille de grains n'est pas précisée dans [7] mais on la trouve dans [22]. Bizarrement, l'auteur avance une taille moyenne de 26 nm, sans commune mesure avec les valeurs usuellement rapportées, de l'ordre de 13 nm, pour ce type d'échantillons. On est conduit à supposer une erreur de frappe. Toujours est-il que nous sommes dans l'incapacité de pousser l'analyse.

⁵ On peut s'étonner du titre du paragraphe, lequel mentionne l'approximation du champ de Lorentz alors que nous privilégions la vision d'Onsager. L'explication apparaît en cours de texte.

comportement qui permettrait de préserver ce caractère instantané dans la manière de mettre en place cette source de champ et en sommes réduits, comme indiqué sur la Figure III - 9(b), à affubler le milieu continu d'une polarisation uniforme $\vec{J}_{eq} = \langle \vec{J} \rangle = f_c J_s^{sf} \vec{u}_z$, où \vec{u}_z désigne un vecteur unitaire de direction inconnue. On obtient :

$$\vec{H}_{ca} = \langle \vec{J} \rangle / (3 \mu_0) = f_c J_s^{sf} \vec{u}_z / (3 \mu_0) = \vec{H}_L$$

Nous voici donc malgré nous ramenés à une description qui paraît bien fragile puisque le champ local s'identifie au champ de Lorentz, lequel ne convient a priori pas pour décrire l'équilibre de dipôles permanents ! Clairement, la manière dont on décrit l'état du milieu continu est trop caricaturale, et a pour effet de réinjecter le champ de réaction dans l'expression du champ orienteur. Comme on le démontrera plus loin, le problème est lié au fait que l'on recourt à l'approximation $\vec{J}_{eq} = \langle \vec{J} \rangle$ jusqu'au voisinage immédiat du MD central.

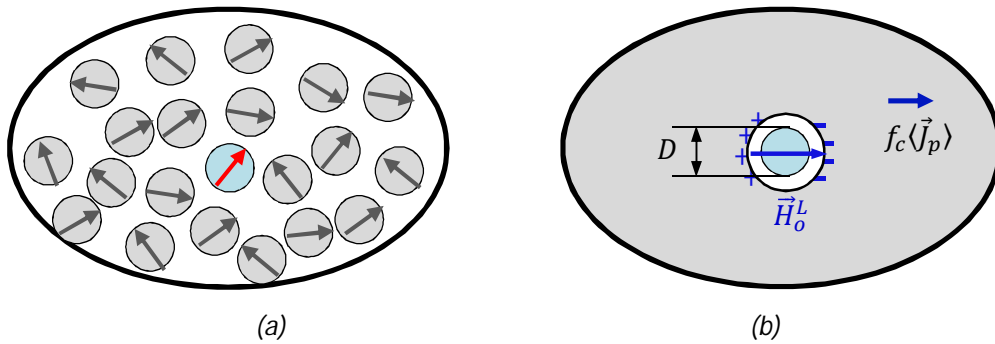


Figure III - 9 : concept du milieu moyen uniformément polarisé

Dans la mesure où Herzer (comme d'ailleurs Mazaleyrat [12]) adopte ce formalisme pour décrire les résultats d'expérience (Figure III - 10), il est quand-même utile d'aller jusqu'au bout de la démarche et de quantifier les résultats attendus. Nous nous focaliserons sur la température de transition.

On remarque pour cela que le champ orienteur de Lorentz a exactement la même structure que le champ moléculaire introduit pour décrire le ferromagnétisme (cf. l'Annexe 3). On définit donc, par analogie avec la relation (3) de l'Annexe 3, le coefficient de champ moléculaire de Lorentz $\lambda_L = f_c/3$. La polarisation spontanée vérifie alors

$$J_s^{sf}(T) = J_s(T) \mathcal{L} \left[\frac{J_s(T) \mathcal{V}}{k_B T} H_o^L \right] = J_s(T) \mathcal{L} \left[\frac{J_s(T) \mathcal{V}}{k_B T} \frac{\lambda_L J_s^{sf}(T)}{\mu_0} \right] \quad (\text{III-14})$$

En notant T_{tr}^L la température de transition obtenue en suivant cette approche, on obtient alors par analogie avec la relation (3) dans l'Annexe 3:

$$T_{tr}^L = \frac{\lambda_L \mathcal{V} J_s(T_{tr}^L)^2}{3 \mu_0 k_B} = \frac{f_c \mathcal{V} J_s(T_{tr}^L)^2}{9 \mu_0 k_B} \quad (\text{III-15})$$

D'où, pour des nanograins de composition $\text{Fe}_{1-y}\text{Si}_y$, avec la relation (II-38) établie au chapitre précédent

$$\frac{T_{tr}^L}{(1 - T_{tr}^L/T_c(y))^{0.72}} = \frac{f_c \pi D^3 J_0(y)^2}{54 \mu_0 k_B} \quad (\text{III-16})$$

La relation (III-16) montre que T_{tr}^L est déterminée par les paramètres structuraux y , f_c , D , eux-mêmes déterminés par le recuit de cristallisation. Pour confronter cette approche aux mesures de T_{tr} , les valeurs de D , f_c et y sont donc requises et nous étudions maintenant en détail deux cas tirés de la littérature où ces paramètres sont renseignés précisément... ainsi que la température expérimentale de transition.

III.2.2. Confrontation de l'approche T_{tr}^L avec la mesure expérimentale

Expérimentalement, T_{tr} peut être déduite de plusieurs manières. Sur la Figure III - 10 extraite de [1], Herzer superpose pour un même échantillon les mesures de polarisation rémanente réduite et de champ coercitif, grandeurs qui s'annulent brutalement à la température de transition. Il présente également la mesure de la perméabilité initiale, laquelle manifeste un pic significatif à la température T_{tr} , mieux visible sur la Figure III - 26. Le Tableau III - 1 rassemble les caractéristiques de cet échantillon.

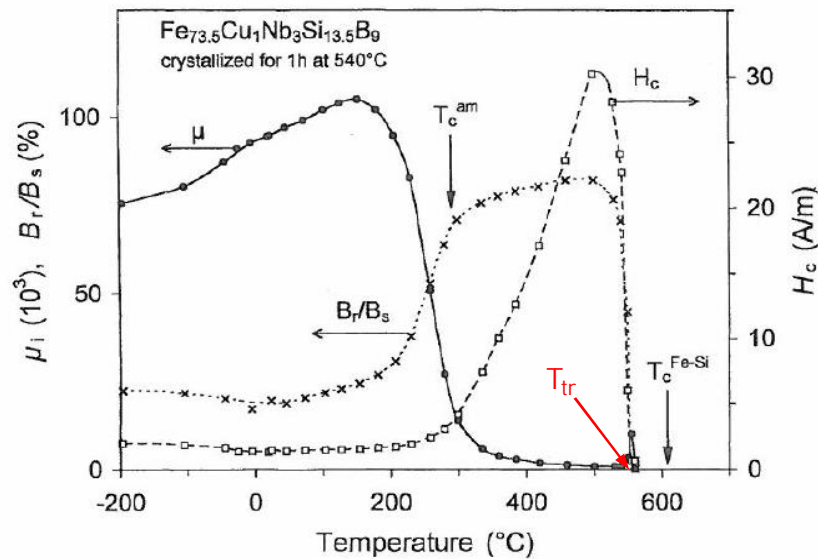


Figure III - 10: perméabilité initiale, champ coercitif et polarisation rémanente réduite en fonction de la température de mesure pour le matériau $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ (recuit de cristallisation de 1h à 540 °C [1])

On présente également dans ce tableau les caractéristiques de l'échantillon décrit dans [6], déjà évoqué au § II.3 (Figure III - 3). Slawska mentionne une borne supérieure de T_{tr} égale à 523 K (= colonne bleue sur la Figure III - 11). En fait, comme on l'a vu, l'échantillon est encore superparamagnétique à cette température mais la recherche expérimentale de T_{tr} n'est pas possible en caractérisant le comportement thermomagnétique à des températures inférieures puisque alors la phase amorphe redevient ferromagnétique ($T_c^a = 490$ K).

Composition	J_0 (T)	T_c (K)	f_c	D (nm)	T_{tr} (K)	T_{tr}^L (K)
$Fe_{80}Si_{20}$ [1] [13]	1,86	880	0,7	13	833	867
$Fe_{85}Si_{15}$ [6]	1,95	936	0,18	10	< 523	740

Tableau III - 1 : comparaison entre les valeurs expérimentales de T_{tr} et calculées T_{tr}^L

Pour l'échantillon de Herzer [1] (en rouge dans la Figure III - 11), le modèle est en assez bon accord avec la mesure. Par contre, pour le point de Slawska [6] (en bleu), le calcul surestime la température de transition de plus de 217 K. Il faut donc se poser la question de ce qui distingue ces deux résultats.

Remarquons que la structure de la relation (III-15) fait que T_{tr}^L est limitée supérieurement par T_C (lignes pointillées sur la Figure III - 11). Pour Herzer, les températures T_{tr} et T_C sont proches de sorte que ce cas ne permet pas de déceler un caractère éventuellement surestimeur de l'approche T_{tr}^L . Par contre, dans le cas de Slawska, T_{tr} est loin de T_C , et l'approche T_{tr}^L expose au grand jour sa faiblesse.

En conclusion, il apparaît que les interactions magnéto-statiques suffisent à rendre compte du caractère superferromagnétique à des températures où les MDs isolés seraient superparamagnétiques, mais les valeurs obtenues dans le cadre de l'approche T_{tr}^L semblent surestimées. On en déduit que le champ de Lorentz surestime le caractère coopératif. Cela est lié au peu de liberté accordé au système pour minimiser l'énergie magnéto-statique, ce qui conduit le MD à aligner son aimantation sur l'aimantation du milieu moyen d'une manière trop forte. Nous allons donc proposer une démarche plus réaliste pour modéliser les interactions magnéto-statiques et commencer par déterminer plus précisément où résident les failles de l'AL.

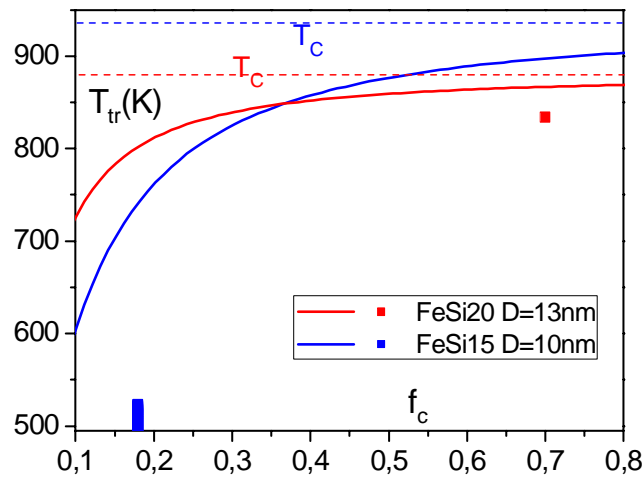


Figure III - 11 : comparaison entre les valeurs de T_{tr} mesurées ([1] $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ en rouge et [6] $Fe_{66}Cr_8Cu_1Nb_3Si_{13}B_9$ en bleu) et les courbes de T_{tr}^L simulées en fonction de f_c . Les valeurs de T_C sont indiquées en pointillés.

III.3. Analyse des failles de l'AL

Nous avons pour l'instant affublé le milieu continu d'une polarisation uniforme $\vec{J}_{eq} = \langle \vec{J} \rangle = f_c J_s^{sf} \vec{u}_z$. Cependant, comme mentionné plus haut, on doit décrire un état d'équilibre instantané entre le MD central de moment \vec{M}_p et le milieu continu. Pour préciser dans quelle limite les MDs environnants peuvent être décrits par une polarisation uniforme $f_c \vec{J}_p$, il est utile d'explicitier l'énergie d'interaction dipolaire [14, p. 451] entre \vec{M}_p et un autre moment \vec{M}_i . On a :

$$U_{ip} = \frac{\mu_0}{4\pi r_i^5} [r_i^2 \vec{M}_p \cdot \vec{M}_i - 3(\vec{M}_p \cdot \vec{r}_i)(\vec{M}_i \cdot \vec{r}_i)] \quad (III-17)$$

Où \vec{r}_i repère la position de \vec{M}_p par rapport à \vec{M}_i .

Compte tenu de (III-17), les MDs qui présentent des positions \vec{r}_i comparables peuvent être regroupés pour décrire leurs interactions avec le MD central. Cela impose que les distances r_i au MD central soient du même ordre et que la dispersion des directions soit limitée.

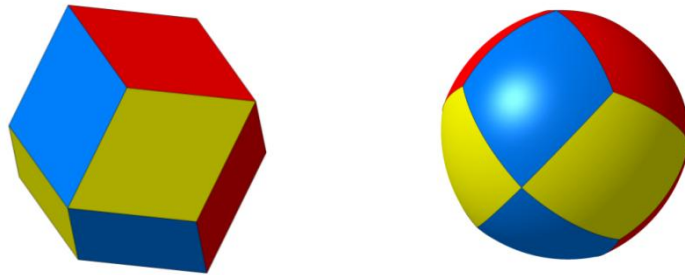


Figure III - 12: Elaboration d'une partition de l'espace régulière pour décrire un environnement à 12 proches voisins au moyen d'un dodécaèdre rhombique (rhombos = losange en grec) intersecté par une boule

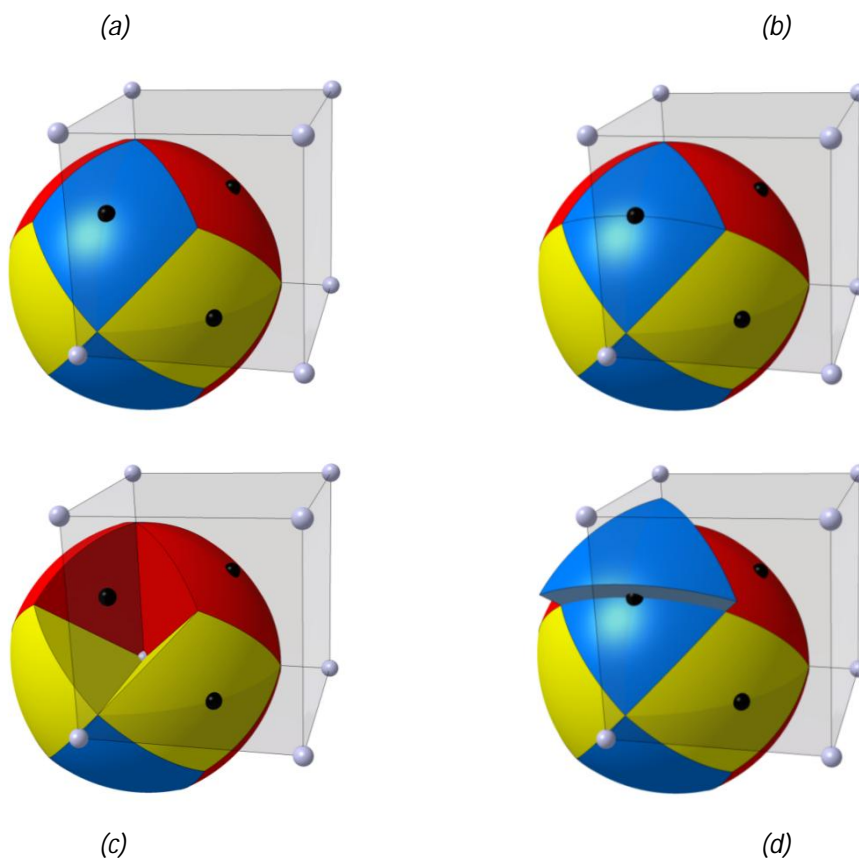


Figure III - 13: Illustration de la façon de regrouper les MDs interagissant de la même façon avec le MD central. Celui-ci coïncide avec le coin inférieur gauche du fond du cube représentant la maille élémentaire de l'arrangement cfc choisi (cf. (c)). Les secteurs associés au dodécaèdre rhombique (cf. (a)) sont découpés en deux (cf. (b)) pour améliorer la résolution angulaire de l'ouverture spatiale. Ne reste plus qu'à compter le nombre de MDs contenus dans les volumes que l'on obtient par extrusions successives à partir des 24 secteurs initiaux (cf. (d)) (Reproduit avec l'aimable autorisation de Richard Haettel, dompteur intrépide de la délicieuse Catia).

Nous concrétisons cette idée en raisonnant sur le cas facile à illustrer d'un arrangement régulier, choisi cubique face centrée. Un MD est alors entouré de 12 proches voisins, nombre comparable au nombre 13 de premiers voisins dans un arrangement aléatoire [15, p. 372]. Nous découpons l'espace qui entoure le MD central en 12 régions identiques, construites en mettant en place autour du MD central un dodécaèdre rhombique intersecté par une boule (cf. Figure III - 12). Comme l'illustre la

Figure III - 13, chacune des 12 facettes du dodécaèdre initial engendre une région matérialisant l'ouverture sur l'espace englobant en son centre un proche voisin (en noir, seulement 3 représentés).

On découpe ensuite chacune des régions en deux pour améliorer la résolution de l'ouverture spatiale correspondant à chaque secteur. Il s'agit alors de dénombrer les MDs qui seront inclus dans les secteurs obtenus par extrusions successives en s'éloignant progressivement du MD central. Le graphe de la Figure III - 13 illustre le décompte en considérant le dénombrement des voisins rassemblé dans le Tableau III - 2 et des cellules réalisant une épaisseur indicative $d_e - d_i = d/4$, où d désigne la distance du centre de la cellule au dipôle central et d_e, d_i les distances du plafond et du plancher au MD central. Les cellules sont empilées les unes sur les autres en centrant (en terme d'altitude) la première sur l'altitude du plus proche voisin, repéré par la distance d_p .

Rang voisin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d/d_p	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	$2\sqrt{2}$	3	$\sqrt{10}$
Nb total	12	6	24	12	24	8	48	6	36	12

Tableau III - 2: décompte des voisins dans un arrangement cfc

On retrouve que la première cellule contient un demi MD, puisqu'elle partage un premier voisin avec une cellule voisine. La cellule empilée par-dessus la première partage un MD avec ses trois voisines, etc...

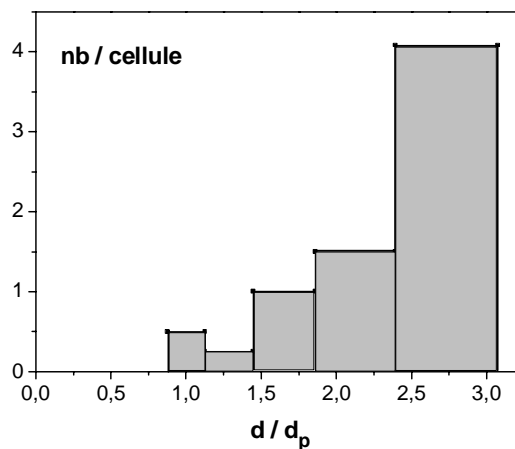


Figure III - 14 : Présentation de nombre de MDs par cellule en fonction de la distance de proche voisin

Evidemment, le décompte associé à un arrangement réel aléatoire est plus complexe.

Nous retiendrons cependant l'idée que les n MDs appartenant à une cellule peuvent être remplacés par n MDs moyens de moments $\vec{\mathcal{M}}_{eq} = \sum_1^n \vec{\mathcal{M}}_l / n$. Si n est assez grand, $\vec{\mathcal{M}}_{eq}$ représente la moyenne spatiale des MDs et l'approximation de la polarisation uniforme $f_c \vec{J}_p$ est justifiée. C'est ce qu'exprime la Figure III - 15 avec les MDs lointains représentés en noir.

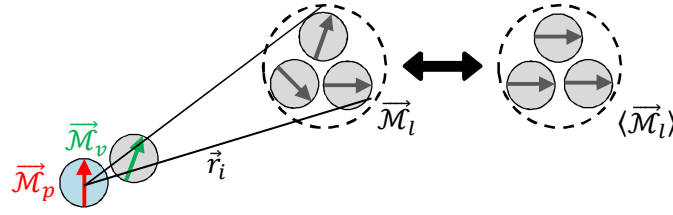


Figure III - 15: présentation d'un secteur de l'interaction instantanée entre le \vec{M}_p et ses environnants

En revanche, une cellule voisine de \vec{M}_p ne compte qu'un (ou zéro) MD, représenté par \vec{M}_v en vert sur la Figure III - 15. On ne peut alors rien moyenner et le caractère instantané de l'orientation de \vec{M}_v doit être préservé pour décrire son interaction avec le MD central. De manière plus précise, \vec{M}_v réagit instantanément aux fluctuations d'aimantation de \vec{M}_p et accommode avec ses alter ego la situation énergétique bien mieux que ne le décrit une polarisation figée. Les orientations du MD central non parallèles à la polarisation lointaine sont du coup représentées plus favorablement dans la statistique de Boltzmann, de sorte que l'effet coopératif est moins marqué que dans l'approximation du champ de Lorentz (notée AL dans la suite). On s'attend donc à une diminution de T_{tr} , ce qui nous fait bien plaisir, puisque nous savons que l'AL surestime celle-ci.

IV. MODELISATION AFFINEE DES INTERACTIONS DIPOLAIRES

Nous venons d'établir que le proche voisinage du MD central ne pouvait être décrit par une polarisation uniforme. Résoudre l'état équilibre du système en considérant chaque MD proche individuellement n'est cependant pas possible dans le cadre d'une approche analytique.

Nous persistons donc à décrire le voisinage du MD central dans l'approximation continue, mais nous abandonnons l'approximation grossière de la polarisation uniforme.

IV.1. Principe général du modèle de la coquille

Pour guider notre stratégie, reprenons les conclusions du paragraphe précédent concernant T_{tr} . Nous savons qu'une description plus précise des interactions doit conduire à la diminution de T_{tr} . Nous sommes malheureusement bien incapables de mettre en place ces aménagements de manière rigoureuse. Par contre, la relation (III-15) indique que T_{tr} est proportionnelle au coefficient λ_L , qui reflète lui-même l'amplitude du champ de Lorentz.

L'idée qui germe est donc d'user d'un artifice en remplaçant conceptuellement le proche voisinage du MD central par une coquille perméable (on notera sa susceptibilité χ_T) qui assurera l'écrantage partiel du champ de Lorentz : il s'agit donc tout simplement d'insérer un blindage sphérique autour du MD central (cf. Figure III - 16) pour imposer manu-militari une diminution du champ orienteur par un facteur d'atténuation que l'on notera S_T , l'indice T indiquant, comme pour χ_T , une dépendance éventuelle de ce paramètre avec la température. On écrira ainsi

$$\vec{H}_o^{co} = \vec{H}_L / S_T \quad (\text{III-18})$$

L'exposant co indique que les grandeurs sont établies dans le cadre du modèle de la coquille.

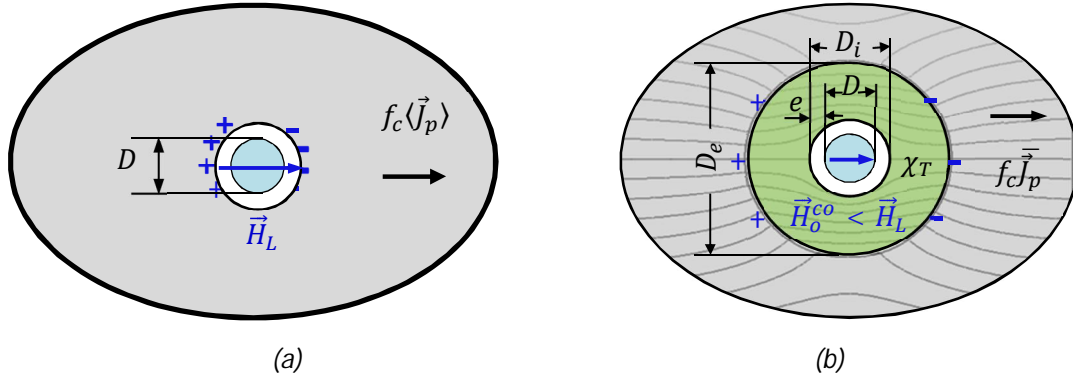


Figure III - 16 : modèle d'écrantage avec coquille(b) comparé à l'approximation de Lorentz(a)

La relation (III-14) doit être corrigée selon

$$J_S^{sf}(T) = J_S(T) \mathcal{L}\left[\frac{J_S(T) \mathcal{V}}{k_B T} H_o^{co}\right] = J_S(T) \mathcal{L}\left[\frac{J_S(T) \mathcal{V}}{k_B T} \frac{f_c J_S^{sf}(T)}{3 S_T \mu_0}\right] \quad (\text{III-19})$$

L'atténuation se répercute sur l'expression du coefficient de champ moléculaire et finalement sur la température de transition T_{tr}^{co} . On formulera alors celle-ci en fonction du coefficient d'atténuation S_{Ttr} établi à cette même température en modifiant (III-15) et (III-16) selon

$$T_{tr}^{co} = \frac{f_c \mathcal{V} J_S(T_{tr}^L)^2}{9 \mu_0 k_B S_{Ttr}} \quad (\text{III-20})$$

$$\frac{T_{tr}^{co}}{(1 - T_{tr}^{co}/T_C(y))^{0,72}} = \frac{f_c \pi D^3 J_0(y)^2}{54 \mu_0 k_B S_{Ttr}} \quad (\text{III-21})$$

Le coefficient d'atténuation caractéristique des blindages sphériques est bien connu des praticiens en Compatibilité ElectroMagnétique et s'exprime avec [16, p. 440] selon

$$S_T = \frac{(3 + \chi_T)(2\chi_T + 3) - 2\chi_T^2 D_i^3/D_e^3}{9(\chi_T + 1)} \quad (\text{III-22})$$

On constate que S_T est conditionné par la géométrie de la coquille via le terme D_i^3/D_e^3 . La coquille épouse la particule effective et son diamètre intérieur vérifie donc $D_i = D_{eff} = D f_c^{-1/3}$. Le diamètre extérieur n'est pas connu avec précision. On note cependant que sa valeur minimum, obtenue en décidant de remplacer uniquement les premiers voisins par la coquille, est égal à $3 D_i$. Le terme D_i^3/D_e^3 est donc inférieur à $1/27$ et on négligera purement et simplement sa contribution dans la suite. On admet alors

$$S_T = \frac{(3 + \chi_T)(2\chi_T + 3)}{9(\chi_T + 1)} \quad (\text{III-23})$$

On obtient donc que le coefficient d'atténuation est entièrement conditionné par χ_T . La détermination de ce paramètre et de sa dépendance en température revêt donc une importance stratégique. Nous y consacrerons les efforts qu'elle mérite.

Nous allons d'abord établir les relations générales décrivant l'équilibre du système.

IV.2. Equilibre du système

Pour alléger l'écriture, nous écrivons les relations par rapport aux polarisations et champs réduits adimensionnels $\vec{j}(T) = \vec{J}(T)/J_s(T)$, $\vec{h}(T) = \mu_0 \vec{H}(T)/J_s(T)$. Dans le même esprit, nous renonçons à affubler les grandeurs de l'exposant co , la confusion avec l'AL n'étant plus à craindre.

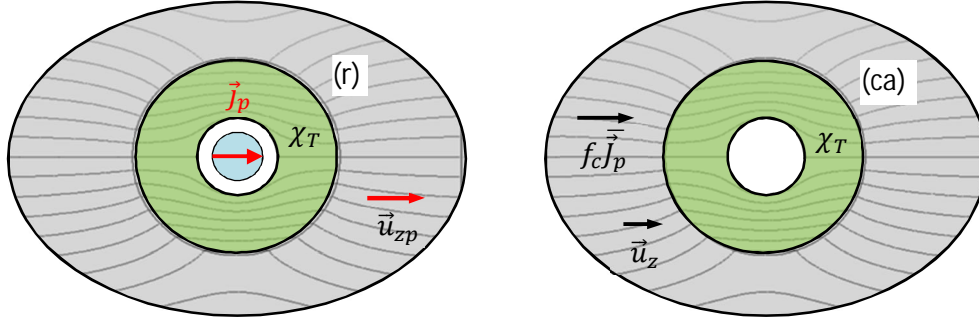


Figure III - 17: Traitement séparé des sources de champ

Les sources de champ sont la particule centrale de polarisation \vec{J}_p et la polarisation du milieu lointain $f_c \vec{J}_p = f_c J_s^{sf} \vec{u}_z$. La loi de comportement linéaire que l'on a postulée pour la coquille autorise à déterminer les états d'équilibre en considérant séparément les deux sources, comme indiqué sur la Figure III - 17, et à sommer pour chaque région les champs calculés. On travaille dans les systèmes polaires d'axes respectifs \vec{J}_p et \vec{u}_z avec θ_p et θ pour angles associés. Les indices p (particule) ou co (coquille) désignent le milieu, les exposants ca (cavité) ou r (réaction) précisant la source considérée. Le détail des calculs figure en Annexe 4. On obtient en négligeant les termes en D_i^3/D_e^3 et en introduisant le rayon $R_i = D_i/2$

$$\vec{h}_{co}^{ca}(r, \theta) = \frac{f_c J_s^{sf}}{3 + \chi_T} \left(\vec{u}_z - \frac{\chi_T}{3 + 2\chi_T} \frac{R_i^3}{r^3} (2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta) \right) \quad (\text{III-24})$$

$$\vec{h}_p^{ca} = \frac{9(1 + \chi_T)}{(3 + 2\chi_T)(3 + \chi_T)} \frac{f_c J_s^{sf}}{3} \vec{u}_z \quad (\text{III-25})$$

$$\vec{h}_{co}^r(r, \theta_p) = \frac{1}{3 + 2\chi_T} \frac{R^3}{r^3} (2 \cos\theta_p \vec{u}_r + \sin\theta_p \vec{u}_{\theta_p}) \quad (\text{III-26})$$

$$\vec{h}_p^r = \left(\frac{2\chi_T R^3/R_i^3}{3 + 2\chi_T} - 1 \right) \frac{\vec{J}_p}{3} \quad (\text{III-27})$$

Le champ qui baigne le MD central s'écrit $\vec{H}_p = \vec{H}_p^r + \vec{H}_p^{ca}$, celui qui règne dans la coquille vérifiant $\vec{H}_{co} = \vec{H}_{co}^r + \vec{H}_{co}^{ca}$. Comme on l'a écrit, \vec{H}_p^{ca} représente le champ orienteur \vec{H}_o , exprimé par (III-18). On vérifie donc logiquement la similitude des relations (III-25) et (III-18), compte-tenu de l'expression de S_T indiquée par (III-23). Comme attendu, \vec{H}_o est égal à \vec{H}_L si χ_T est nul, l'effet d'écrantage disparaissant.

Il nous faut maintenant déterminer la susceptibilité χ_T .

IV.3. Mise en place de la démarche pour déterminer χ_T

Pour déterminer χ_T , nous considérons la situation virtuelle où le MD central est entouré d'un milieu linéaire de susceptibilité χ_T s'étendant à l'infini. Dans ce cas, le comportement magnétique du MD central ne reflète plus les propriétés du matériau réel mais celles du milieu linéaire.

IV.3.1. Formulations

Pour bien distinguer les situations, nous adopterons des notations distinctes de l'étude conduite au § IV.2 et les grandeurs seront pour cela indicées par la lettre χ . C'est ainsi que l'on transpose la relation (III-19) selon

$$\|\overline{\vec{J}_{p\chi}}\| (T) = \mathcal{L}[x_\chi] \quad x_\chi = \frac{J_S^2 \mathcal{V}}{\mu_0 k_B T} h_{o\chi} \quad (\text{III-28})$$

On note que ce système est identique à celui traité par Onsager [11]. On déterminera χ_T en étudiant la réponse du système à un champ appliqué $\vec{H}_{a\chi}$ de direction arbitraire \vec{u}_z mais dont l'amplitude sera représentative du champ *instantané* $\vec{H}_{co} = \vec{H}_{co}^r + \vec{H}_{co}^{ca}$ vu par la coquille *en situation réelle*. C'est sur ce point que notre analyse diffèrera de celle d'Onsager.

Nous ambitionnons de décrire la coquille par une susceptibilité unique et considérerons donc comme représentative l'amplitude du champ \vec{H}_{co} moyennée sur la coquille, soit

$$H_{a\chi}(T) = \langle \|\vec{H}_{co}^{ca}(T) + \vec{H}_{co}^r(T)\| \rangle \quad (\text{III-29})$$

On exprime les champs dans les différents milieux en remplaçant dans l'étude du § IV.2 $f_c j_S^{sf} \vec{u}_z$ par $f_c \overline{\vec{J}_{p\chi}} + 3 \vec{h}_{a\chi}$. Les composantes de réaction ne sont ainsi pas modifiées (à l'indice χ près) alors que les composantes de cavité se transforment selon :

$$\begin{aligned} & (3 + \chi_T) \vec{h}_{co\chi}^{ca}(r, \theta) \\ &= f_c \overline{\vec{J}_{p\chi}} + 3 \vec{h}_{a\chi} - \frac{\chi_T}{(3 + 2\chi_T)} (f_c \|\overline{\vec{J}_{p\chi}}\| + 3h_{a\chi}) \frac{R_i^3}{r^3} (2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta) \end{aligned} \quad (\text{III-30})$$

$$\vec{h}_{o\chi} = \frac{3(1 + \chi_T)}{(3 + 2\chi_T)(3 + \chi_T)} (f_c \overline{\vec{J}_{p\chi}} + 3 \vec{h}_{a\chi}) \quad (\text{III-31})$$

On note par ailleurs que la macro-cellule distinguée ne joue pas de rôle particulier et appartiendrait au milieu linéaire si on en avait distingué une autre. La polarisation moyenne de la macro-cellule est donc identique à la polarisation moyenne en un point M quelconque du milieu linéaire⁶, soit

$$f_c \overline{\vec{J}_{p\chi}} = \chi_T \overline{\vec{h}_{co\chi}}(M) \quad (\text{III-32})$$

L'orientation moyenne du MD central coïncidant avec \vec{u}_z , (III-26) donne une contribution dipolaire globale en $2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta$ que l'on peut regrouper avec la contribution de même type issue de

⁶ Cette propriété de similarité ne s'applique bien sûr pas à la coquille en situation réelle, car elle agit alors en tant que corps étranger.

(III-30). La contribution associée à ces deux termes s'identifie alors avec le champ généré par un MD central équivalent de moment $\vec{p}_{p\chi}^{eq} = j_{p\chi}^{eq} \nu \vec{u}_z$ vérifiant

$$j_{p\chi}^{eq} = 3 \frac{(3 + \chi_T) - \chi_T (\|\vec{j}_{p\chi}\| + 3h_{a\chi}/f_c)}{(3 + \chi_T) (3 + 2\chi_T)}$$

Il convient alors de remarquer que, comme l'illustre la figure ci-dessous, n'importe quel nanograin peut jouer le rôle du nanograin central interférant avec le volume élémentaire dv pointé par M.

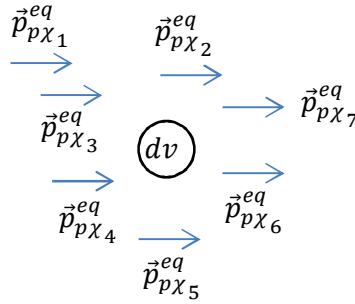


Figure III - 18 : illustration de contribution équivalente de nanograin

Il nous faut donc moyenniser la contribution en $j_{p\chi}^{eq}$ par rapport à l'ensemble des positions i que le MD central est susceptible d'occuper autour du point M. On écrit ainsi

$$(3 + \chi_T) \overline{\vec{h}_{co\chi}}(r, \theta)(M) = f_c \overline{\vec{j}_{p\chi}} + 3 \vec{h}_{a\chi} + (3 + \chi_T) \left\langle \frac{j_{p\chi}^{eq} R^3}{3 r^3} (2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta) \right\rangle_i$$

Le terme entre crochets correspond au champ créé en un point par une population de dipôles identiques $\vec{p}_{p\chi_i}^{eq}$ répartis au hasard, normalisé par le nombre de dipôles. On a déjà rencontré cette distribution au § III.1.1, où on a indiqué que la contribution résultante s'annulait [10, p. 28]. On a ainsi

$$(3 + \chi_T) \overline{\vec{h}_{co\chi}} = f_c \overline{\vec{j}_{p\chi}} + 3 \vec{h}_{a\chi} \quad (III-33)$$

En injectant (III-33) dans (III-32), on obtient

$$f_c \overline{\vec{j}_{p\chi}} = \chi_T \vec{h}_{a\chi} \quad (III-34)$$

Avec (III-31), (III-34) conduit à

$$h_{o\chi} = \frac{3(\chi_T + 1)}{2\chi_T + 3} h_{a\chi} \quad (III-35)$$

Avec (III-28) et (III-34), on réécrit l'équilibre de la particule centrale selon

$$\chi_T h_{a\chi} = f_c \mathcal{L}[x_\chi] \quad (III-36)$$

L'argument x_χ s'écrit compte-tenu de la relation (III-35) vérifiée par le champ orienteur

$$x_\chi = \frac{1 + \chi_T}{3 + 2\chi_T} \frac{3 J_S(T)^2 \mathcal{V}}{\mu_0 k_B T} h_{a\chi} \quad (\text{III-37})$$

Avec (III-21) et (III-23), et compte-tenu de (III-36), on établit à partir de (III-37) l'expression de χ_T en fonction de x_χ :

$$\chi_T = \frac{3 \mathcal{L}[x_\chi]}{x_\chi \omega_T - \mathcal{L}[x_\chi]} \quad \omega_T = \frac{S_T}{3 S_{Ttr}} \frac{J_S(T_{Ttr})^2}{J_S(T)^2} \frac{T}{T_{tr}} \quad (\text{III-38})$$

Enfin, avec (III-38) on simplifie (III-36) selon

$$(3 + \chi_T) h_{a\chi} = f_c \omega_T x_\chi \quad (\text{III-39})$$

IV.3.2. Spécificités

La situation que l'on a traitée au § IV.3.1 est virtuelle dans la mesure où elle concerne le matériau dont est faite notre coquille virtuelle, mais rien n'interdit de raisonner sur un matériau réel, qui serait soumis à un champ appliqué réel et contrôlable. Si $\vec{H}_{a\chi}$ réalise une amplitude assez faible pour que x_χ soit petit devant 1, on peut développer \mathcal{L} à l'ordre 1 dans (III-36). Cela conduit avec (III-37) à :

$$\mu_0 \chi_T (2\chi_T + 3) / (1 + \chi_T) = f_c \mathcal{V} J_S^2(T) / (k_B T) \quad (\text{III-40})$$

On reconnaît, sous une forme légèrement simplifiée, la relation (31) de Onsager [11], (III-40) synthétisant les relations (III-12) et (III-13) présentées dans l'aperçu historique.

C'est à ce niveau que les spécificités de notre cas doivent être appréhendées : La définition de ω_T indiquée en (III-38) montre en effet que ω_{Ttr} est égal à 1/3. On obtient alors avec (III-38)

$$\chi_{Ttr} = \frac{3 \mathcal{L}[x_\chi^{Ttr}]}{x_\chi / 3 - \mathcal{L}[x_\chi^{Ttr}]} \quad (\text{III-41})$$

On constate alors que développer \mathcal{L} à l'ordre 1 dans (III-41) entraîne des valeurs de χ_{Ttr} et S_{Ttr} infinies, prévenant de ce fait l'apparition du superferromagnétisme alors même que T_{tr} définit la température où ce comportement apparaît. Clairement, on ne peut pas développer \mathcal{L} au premier ordre dans les expressions si on ambitionne de déterminer une température de transition ! On justifie cette interdiction en notant que, $j_S^{sf}(T_{tr})$ étant nul, l'amplitude du champ instantané expérimenté par la coquille à la température de transition vérifie avec (III-26) :

$$h_{co}^{Ttr}(r, \theta_p) = \frac{1}{3 + 2\chi_{Ttr}} \frac{R^3}{r^3} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_p} \quad (\text{III-42})$$

Comme indiqué par la relation (III-29), $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$ représente $h_{a\chi}^{Ttr}$. On constate avec (III-42) que cette grandeur n'est pas évanescence, spécificité liée au fait que nous considérons des grandeurs instantanées⁷. On ne peut donc pas a priori se contenter de développer à l'ordre 1 la fonction de

⁷ Soulignons que l'on considère une amplitude moyenne, et non pas l'amplitude d'un vecteur moyen, auquel cas la résultante serait nulle.

Langevin dans (III-41) pour caractériser la coquille au voisinage de T_{tr} , de sorte que χ_{Ttr} se révèle être une susceptibilité d'amplitude, dépendant du point de fonctionnement figuré par x_{χ}^{Ttr} .

On note pour finir que la valeur de χ_{Ttr} infinie associée au mauvais usage de la relation (III-41) encourage la confusion avec la susceptibilité différentielle classique, elle-même infinie à la température de transition. La susceptibilité classique concerne en fait une polarisation moyennée dans le temps, elle ne doit donc pas être confondue avec χ_T , laquelle se réfère à une polarisation instantanée.

IV.4. Détermination de χ_{Ttr} et du coefficient d'atténuation S_{Ttr}

Comme (III-29) l'indique, nous privilégions une vision globale de la coquille. Cette démarche est recevable si l'amplitude de champ h_{co}^{Ttr} de varie pas trop d'un point à l'autre de la coquille. (III-42) montre que h_{co}^{Ttr} varie avec θ_p d'un facteur deux entre valeurs min et max. On en conclut que remplacer h_{co}^{Ttr} par sa moyenne angulaire $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta}$ n'introduit pas d'approximation rédhitoire, au moins dans le cadre de l'approche exploratoire proposée ici. On obtient ainsi à partir de (III-42)

$$\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta_p}(r) = \frac{A}{3 + 2\chi_{Ttr}} \frac{R^3}{r^3} \quad A = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sqrt{1 + 3 \cos^2 \theta_p} \sin \theta_p d\theta_p = 1,38 \quad (III-43)$$

La question de la dépendance en r est plus délicate. En effet, l'intervalle des distances r caractérisant les points de la région proche voisine de la particule centrale est égal à $[R_i, 3R_i]$, ce qui entraîne une variation de R^3/r^3 dans un rapport de 27 à 1. On ne peut donc évacuer la question de la dépendance en r par un simple moyennage comme on l'a fait pour θ_p . A la place, nous proposons d'élire une distance caractéristique r_c et de considérer comme représentative l'amplitude $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta_p}(r_c)$. Nous déterminons r_c en gardant en tête que le milieu homogénéisé est constitué de particules, et que le comportement d'une particule donnée est surtout conditionné par la portion qui voit le champ le plus intense en raison de son état monodomaine. C'est donc la distance $r_c = R_i$ que nous choisissons pour calculer l'amplitude représentative du champ, soit $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle_{\theta_p}(R_i)$, que l'on notera simplement $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$. On obtient avec (III-43)

$$\langle h_{co}^{Ttr} \rangle = A f_c / (3 + 2\chi_{Ttr}) \quad (III-44)$$

En injectant $\langle h_{co}^{Ttr} \rangle$ exprimé par (III-44) dans (III-36) et en remplaçant χ_{Ttr} par son expression (III-41), on obtient :

$$A - x_{\chi}^{Ttr} / 3 = \mathcal{L}[x_{\chi}^{Ttr}] \quad (III-45)$$

La résolution de (III-45) conduit à la valeur $x_{\chi}^{Ttr} = 2,36$, l'illustration graphique de cette équation étant représentée sur la Figure III - 19. Avec (III-41), on en déduit $\chi_{Ttr} = 9,28$.

En injectant la valeur de χ_{Ttr} dans (III-23), on établit $S_{Ttr} = 2,86$. La valeur de S_{Ttr} étant fixée, la température de transition T_{tr}^{co} formulée par (III-21) est alors parfaitement déterminée.

Le moment est donc venu de confronter le modèle de la coquille aux résultats publiés.

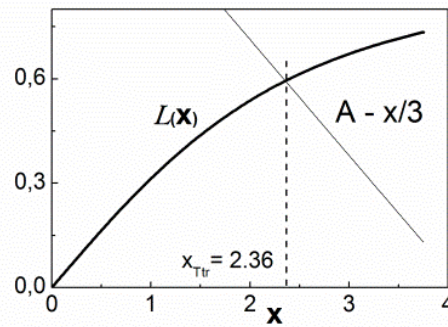


Figure III - 19 : Illustration de la détermination de l'argument x_{χ}^{tr} [17]

V. LE MODELE DE LA COQUILLE CONFRONTE A L'EXPERIENCE

De manière naturelle, nous allons dans un premier temps confronter le modèle aux résultats publiés. Dans un second temps, nous prendrons un peu de recul pour évoquer la pertinence des raffinements opérés comparés à l'incertitude dont l'expérience est malheureusement tributaire, en nous consacrant essentiellement aux effets relatifs à la taille des grains. Là encore, les réflexions seront supportées par des résultats issus de la littérature.

V.1. Confrontation de l'approche T_{tr}^{co} avec les résultats publiés

Le Tableau III - 3 reprend les données du Tableau III - 1, complétées par les valeurs de T_{tr}^{co} calculées. Pour $Fe_{80}Si_{20}$, T_{tr}^{co} se rapproche déjà de la valeur expérimentale, mais c'est surtout vis-à-vis de $Fe_{85}Si_{15}$ que le gain est manifeste, avec une diminution spectaculaire par rapport T_{tr}^L et une estimation T_{tr}^{co} de ce fait compatible avec l'expérience.

Composition	$J_0(T)$	$T_c(K)$	f_c	$D(nm)$	$T_{tr}(K)$	$T_{tr}^L(K)$	$T_{tr}^{co}(K)$
$FeSi_{20}$ [1] [13]	1,86	880	0,7	13	833	867	827
$FeSi_{15}$ [6]	1,95	936	0,18	10	< 523	740	479

Tableau III - 3 : représentation de données mesurées et simulées pour comparer les deux modèles

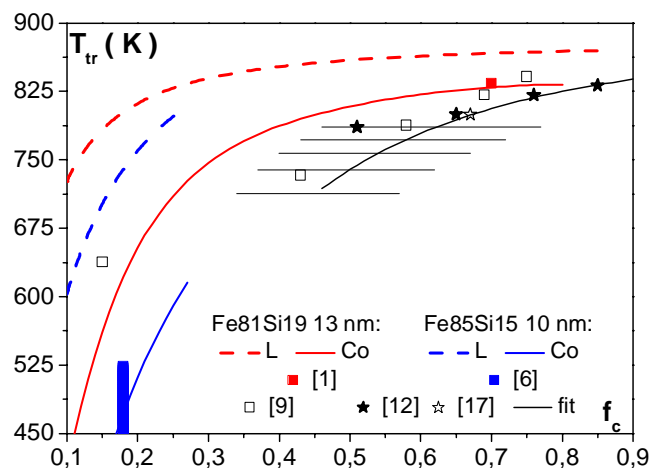


Figure III - 20 : Comparaison entre les mesures expérimentales de T_{tr} (points) et les courbes calculées (en pointillé T_{tr}^L , en continu T_{tr}^{co}). Les paramètres structuraux utilisés pour tracer les courbes en rouge et en bleu sont repris de [1] et [6]. La courbe en noir est calculée dans le cadre du Mco avec la relation $D(f_c)$ correspondant au fit représenté en bas de la Figure III - 21. Les barres horizontales traduisent l'impact sur la simulation de l'incertitude sur D .

La Figure III - 20, obtenue à l'aide de données complémentaires issues de [9], [12], [18], offre une illustration plus globale de l'apport que présente le modèle de la coquille, que l'on désignera dans la suite par son acronyme Mco. La courbe rouge, obtenue en considérant $D = 13$ nm, reproduit à peu près correctement les températures mesurées, et on note que la valeur retenue pour D coïncide avec la valeur moyenne des diamètres expérimentaux reportés sur la Figure III - 21.

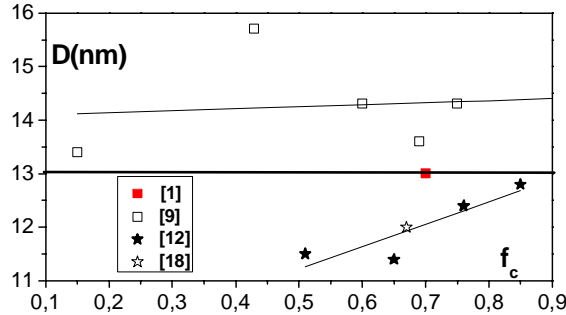


Figure III - 21 : Diamètres expérimentaux des nanograins associés aux températures T_{tr} reportées sur la Figure III - 20. Les droites représentent les fits $D(f_c)$ établis sur les points issus de [12] et [18] d'une part, les points issus de [9] d'autre part.

On doit souligner ce point car la relation (III-21) montre que le Mco induit une simple correction numérique sur la détermination de T_{tr} , que l'on peut mettre en place dans le cadre de l'AL en adoptant le diamètre $D' = D / S_{T_{tr}}^{1/3} = D/1,42$. Cela explique que la courbe de la Figure III - 20 (Mco, $D = 13$ nm) est comparable à la courbe proposée par Herzer (AL, $D = 10$ nm), cf. Figure III - 22, reprise de [8]. Il reste que la valeur 10 nm ne reflète pas les valeurs expérimentales. De la même manière, on devrait choisir pour l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$ un diamètre d'environ 7 nm au lieu de 10 nm déterminé expérimentalement pour rendre compte dans le cadre du AL de la valeur de T_{tr} estimée expérimentalement.

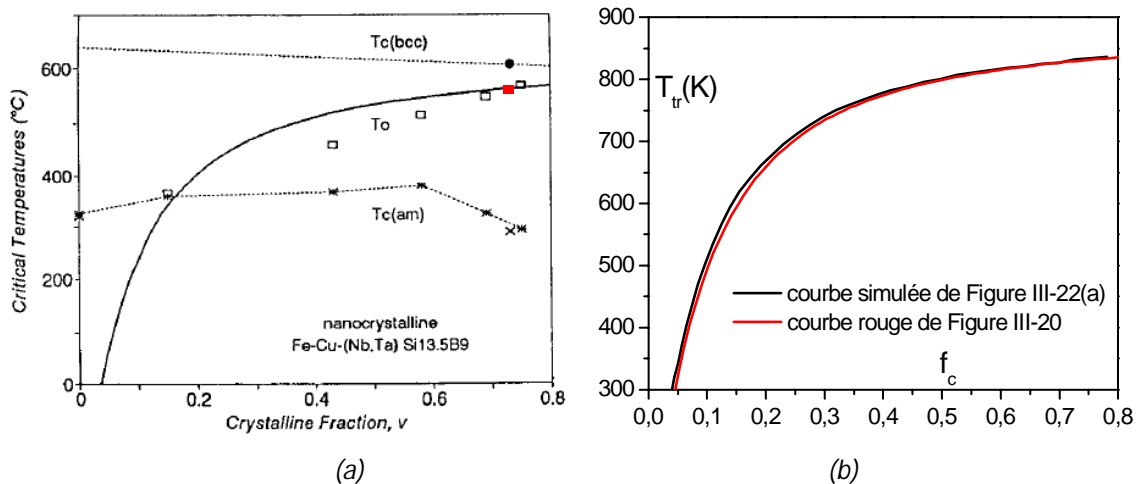


Figure III - 22 : (a) Reprise de [8] : Simulation par Herzer de la température T_{tr} (courbe continue) en utilisant l'AL avec $D = 10$ nm (\square et \blacksquare = points expérimentaux identiques à ceux de la Figure III - 20) ; (b) comparaison entre la simulation en utilisant l'AL avec $D = 10$ nm (courbe continue (a)) et la simulation en utilisant le Mco avec $D = 13$ nm (courbe rouge continue dans la Figure III - 20)

⁸ Sur cette figure le point \blacksquare est associé à une fraction cristalline $f_c = 0,73$ mais une étude précise des data publiées dans [1] amène à lui attribuer une fraction cristalline égale à 0,7, comme indiqué sur la Figure III - 20.

V.2. L'impact de l'approche T_{tr}^{co} comparé aux incertitudes expérimentales⁹

Posons-nous maintenant la question du bénéfice réel qu'apporte le Mco vis-à-vis des incertitudes expérimentales. Le problème est le suivant : le gain de précision offert par le Mco n'est-il pas quelque peu ridicule au regard de sa complexité mais surtout vis-à-vis des barres d'erreurs introduites au niveau de la mesure des données sources que sont f_c , la composition des nanograins FeSi, la taille moyenne D_m des nanograins mais aussi la dispersion de taille, et des données résultats concernant la mesure de T_{tr} elle-même ?

L'étude systématique de toutes les causes d'incertitude et leur quantification serait très fastidieuse et nous ne possédons pas l'intégralité des informations pour les quantifier toutes précisément. Nous proposons ici quelques éléments de réponse en nous focalisant sur certains paramètres qui nous paraissent essentiels.

V.2.1. A propos de la taille des nanograins

Nous consacrons une place importante à cette question, souvent évoquée en raison des difficultés de caractérisation expérimentale

Intéressons-nous d'abord à l'incertitude sur la taille moyenne D_m .

Nous avons vu que la mise en place du MCo était équivalente à une diminution de 3 nm de D_m , ou encore d'un facteur 2,86 sur le volume moyen. L'incertitude rapportée par Mazaleyrat *et al.* [19] sur D_m est d'environ 1 nm. La correction apportée par le MCo excède donc largement l'impact de l'incertitude sur D_m . L'impact de l'incertitude sur D_m est illustré sur la Figure III - 20, comme expliqué à la fin de ce paragraphe.

Intéressons-nous maintenant aux effets de dispersions de taille

Nous convoquons pour ce faire les rares échantillons que nous avons trouvés pour lesquels ces informations ont été rapportées :

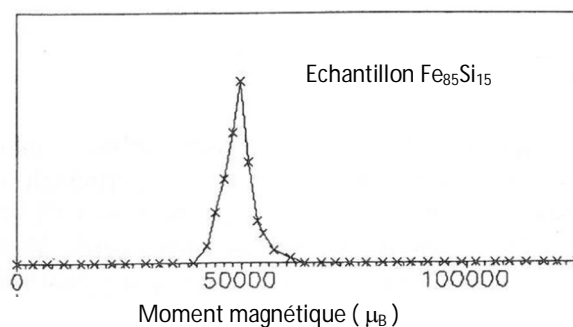


Figure III - 23 reprise de de [20] : Distribution des moments des particules constituant l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$

Les propriétés de dispersion de tailles sont abordées par Slawska-Waniewska *et al.* dans [20], dont nous tirons la Figure III - 23, laquelle reproduit la distribution de tailles de l'échantillon $Fe_{85}Si_{15}$ (le moment magnétique porté en abscisse est proportionnel au volume des particules). Il apparaît clairement que, dans ce cas spécialement intéressant pour notre étude, la dispersion de tailles peut être négligée dans une première approche.

⁹ L'écriture de ce paragraphe a largement bénéficié des remarques incisives et musclées dont les rapporteurs des publications [17] et [23] nous ont gratifiés. Qu'ils soient ici remerciés de leurs bons offices.

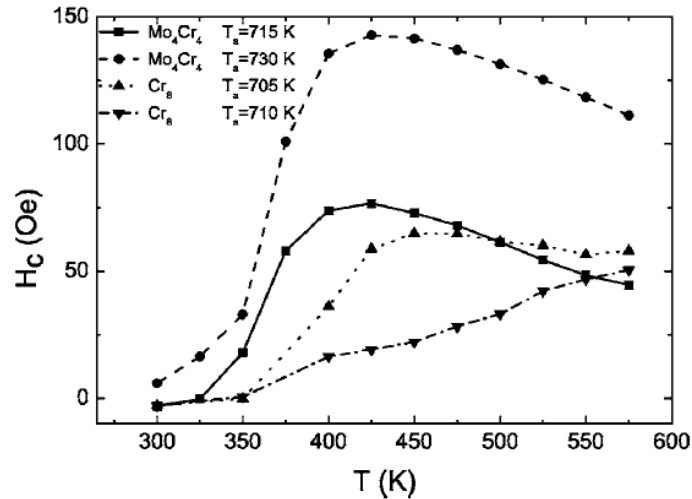


Figure III - 24 extraite de [21] : Evolution de H_c avec la température pour deux échantillons $Fe_{76}Cr_8Cu_1B_{15}$ (Cr_8 dans la figure) et $Fe_{76}Mo_4Cr_4Cu_1B_{15}$ (Mo_4Cr_4 dans la figure). Comme les échantillons sans Mo ont une T_C^{am} assez haute qui ne sont pas adéquats à analyser l'interaction dipolaire entre nanograins, et le début de la température à cristalliser est 727K pour le $Fe_{76}Mo_4Cr_4Cu_1B_{15}$, on considère la courbe de Mo_4Cr_4 qui est prérecuit à 730 K dans notre cas.

De manière complémentaire, intéressons-nous au cas des échantillons illustrant les Figure III - 26 et Figure III - 10 (représentés par les symboles \star et \blacksquare sur les Figure III - 20 et Figure III - 21). Bien que nous n'ayons pas d'information directe sur leurs caractéristiques de dispersion, on remarque le caractère extrêmement abrupt avec lequel le champ coercitif H_c et la polarisation rémanente J_R s'écroulent vers T_{tr} . En particulier, l'évolution de H_c avec T peut être comparée avec celle d'un échantillon réalisant une distribution de tailles étalée (cf. Figure III - 24 extraite de [21]). On observe que H_c s'annule pour $T(H_{cmax})^+ \cong 50$ sur la Figure III - 10 et pour $T(H_{cmax})^+ \cong 100$ sur la Figure III - 26, alors que les courbes de la Figure III - 24 manifestent clairement un caractère bien plus étalé, même si elles ne sont pas tracées jusqu'à annulation de H_c (les auteurs s'interdisent des caractérisations à haute température pour limiter le risque de recristallisation). Cette comparaison incite donc à penser que la dispersion de tailles est sans doute très limitée dans les échantillons \star et \blacksquare que l'on a mis à contribution pour valider le Mco.

Ces éléments nous amènent à conclure que, au moins dans le cas des échantillons \blacksquare, \star , il est pertinent de mettre en place le Mco. Au-delà de ça, la prise en compte de la distribution de taille est bien sûr souhaitable, et ne pose d'ailleurs aucun problème de principe. Constatons simplement que les données disponibles concernent souvent D_m uniquement... ce qui complique la prise en compte des effets de dispersion !

Complétons notre analyse en étudiant le cas d'un échantillon présentant des caractéristiques de dispersion importantes : nous nous en remettons encore à Slawska-Waniewska qui, toujours dans [20], présente, à côté de $Fe_{85}Si_{15}$ déjà évoqué, un échantillon B réalisant une distribution de tailles étalée (cf. Figure III - 25). L'écart entre volumes max et min mesuré à mi-hauteur du maximum (double flèche) est égale à 55 % du volume moyen V_m , repéré par la barre continue. La mise en place du Mco impacte pour sa part les résultats avec une ampleur que l'on rendrait, dans le cadre de l'AL, par une diminution de V_m d'un facteur 2,86, ce qui ramènerait le volume moyen au niveau de la barre pointillée. On montre ainsi que même dans le cas d'une distribution étalée, il vaut mieux

travailler dans le cadre du Mco en négligeant la dispersion qu'avec une distribution correcte dans le cadre de l'AL.

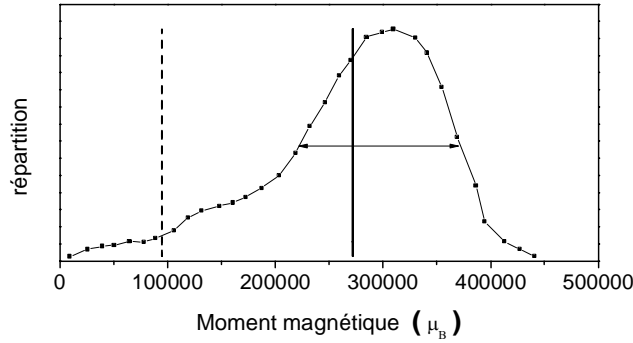


Figure III - 25 : Illustration de l'impact associé à la prise en compte du Mco comparé aux effets de dispersion (data reprises de [20], figure 5, sample B).

Intéressons-nous enfin à la prise en compte de la relation de dépendance $D_m(f_c)$.

La prise en compte de la relation de dépendance $D_m(f_c)$ ne présente là encore aucune incompatibilité par rapport au Mco. On réécrit simplement (III-21) sous la forme plus générale

$$\frac{T_{tr}^{co}}{(1 - T_{tr}^{co}/T_C)^{0.72}} = \frac{f_c \pi D_m(f_c)^3 J_0^2}{54 \mu_0 k_B S_{Ttr}} \quad (III-46)$$

Comme pour le cas des dispersions, il faut simplement que les données expérimentales soient suffisamment bien renseignées pour autoriser cette prise en compte. A titre d'illustration, le fit linéaire $D_m(f_c)$ obtenu avec les données de Kulik *et al* [9] représentées sur la Figure III - 21 détermine une variation de D_m égale à 0,23 nm sur la plage des fractions cristallines couvertes, très faible au regard du caractère dispersé que présentent ces données¹⁰. Intégrer cette dépendance n'aurait alors guère de sens. On peut par contre aller au bout de la démarche avec les données publiées par Mazaleyrat *et al.* [12] [19]. La courbe $T_{tr}^{co}(f_c)$ obtenue ainsi est tracée sur la Figure III - 20. La correspondance avec les valeurs expérimentales de T_{tr} est excellente pour les derniers points, moins bonne pour $f_c = 0,5$. On peut compléter ce tracé en illustrant l'impact associé à l'incertitude sur la loi $D_m(f_c)$ retenue, directement liée à l'incertitude expérimentale $\Delta D_m = 1$ nm avancée par Mazaleyrat [19]. La relation (III-46) montre que l'impact sur le calcul de T_{tr}^{co} est le même que celui d'une incertitude sur f_c vérifiant

$$\frac{\Delta f_c^{eq}}{f_c} = 3 \frac{\Delta D_m}{D_m} \quad (III-47)$$

En moyennant les 5 points représentés sur la Figure III - 21, on obtient la valeur indicative $D_m = 12$ nm que l'on injecte dans (III-47). On en déduit l'incertitude équivalente $\Delta f_c^{eq}/f_c = 25\%$, que l'on reporte (barres horizontales) en quelques points de la courbe de la Figure III - 20 calculée avec la loi fittée $D_m(f_c)$. La zone couverte ainsi illustre l'impact associé aux incertitudes de mesure de D_m .

V.2.2. A propos de l'incertitude de mesure de T_{tr}

¹⁰ La dispersion concerne ici une collection de mesures de D_m obtenue à l'aide d'échantillons différents et ne doit pas être confondue avec la dispersion des tailles au sein d'un échantillon donné discutée plus haut.

On peut pour terminer sur les aspects expérimentaux évoquer les incertitudes concernant la détermination de la température de transition elle-même. On complète à cet effet la Figure III - 10 par la Figure III - 26, tirée de [18]. On constate sur cette figure que la détermination de T_{tr} basée sur la mesure de J_R est supérieure aux autres déterminations d'environ 25 K. En l'absence de protocole standardisé, on peut considérer que cet écart donne une idée de l'incertitude de caractérisation attachée à T_{tr} .

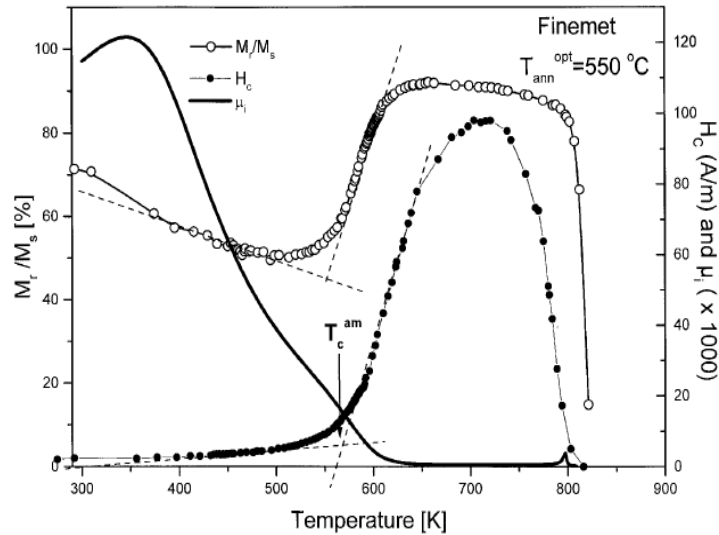


Figure III - 26: Illustration des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser T_{tr} (extrait de [18])

Il reste enfin à indiquer un point potentiellement important concernant les mesures sur les échantillons faiblement cristallisés : ceux-ci présentent une structure cristallographique instable, et il est important de s'assurer que la cristallisation ne se poursuit pas pendant la caractérisation expérimentale de T_{tr} , comme indiqué dans [21]. Dans cette optique, les valeurs expérimentales obtenues aux faibles f_c doivent être considérées comme des bornes supérieures pour T_{tr} .

VI. CONCLUSION

Ce chapitre avait pour but d'établir la manière dont nous modélisons le comportement thermomagnétique des nanograins FeSi aux températures de recuit usuellement pratiquées. Une part très importante a été consacrée à la présentation des concepts, et l'approche du Mco a été valorisée uniquement vis-à-vis de la description de la température de transition T_{tr} .

La confrontation avec les données de la littérature établit clairement le bien-fondé de l'approche. On peut donc étendre le champ d'application du Mco à la description de la courbe $J_s^{sf}(T)$. Cette étude va révéler en particulier que le Mco influe de manière bien plus complexe sur les états d'équilibre que le simple facteur $S_{tr} = 2,86$ mis en place sur le membre de droite de la relation (III-21) pour corriger l'AL. Nous réservons ces enseignements pour le prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» *Handbook of magnetic materials*, vol. 10, 1997.
- [2] L. Néel, «Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites,» *Annales de géophysique*, pp. 99-136, 1949.
- [3] B. Cullity, Introduction to magnetic materials, Addison-Wesley Publishing company, 1972, p. 413.
- [4] H. Gengnagel et H. Wagner, «Magnetfeldinduzierte Anisotropie an FeAl- und FeSi-Einkristallen,» *Z. angew. Phys.*, vol. 8, p. 174, 1961.
- [5] S. Chikazumi, Physics of ferromagnetism, Oxford Science Publications, 1997, p. 273.
- [6] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski et H. Lachowicz, «Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass,» *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 22, 1992.
- [7] H. Lachowicz et A. Slawska-Waniewska, «Coexistence of various magnetic phases in nanocrystalline Fe-based metallic glasses,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 133, pp. 238-242, 1994.
- [8] G. Herzer, «soft magnetic nanocrystalline materials,» *Script. Met. Mater.*, vol. 33, pp. 1741-1756, 1995.
- [9] T. Kulik et A. Hernando, «Magnetic properties of two-phase nanocrystalline alloy determined by anisotropy and exchange interactions through amorphous matrix,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 138, pp. 270-280, 1994.
- [10] A. Herpin, Théorie du magnétisme, Presses Universitaires de France, 1968.
- [11] L. Onsager, «Electric moments of molecules in liquids,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, p. 1486, 1936.
- [12] F. Mazaleyrat et L. Varga, «Thermo-magnetic transitions in two-phase nanostructured materials,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 37, p. 2232, 2001.
- [13] G. Herzer, «Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 25, pp. 3327-3329, 1989.
- [14] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, Physique statistique, Hermann, 2001.
- [15] J. Sivardiere, La symétrie en Mathématiques, Physique et Chimie, Presses Universitaires de Grenoble Grenoble, 1995, p. 373.
- [16] P. Vérin, «Le blindage magnétique,» dans *les alliages de Fer et de Nickel*, Lavoisier, 1996, p. 433.
- [17] O. Geoffroy, H. Chazal, Y. YAO, T. Waeckerle et J. Roudet, «Modelization of superferromagnetism in soft nanocrystalline materials based on an accurate description of magnetostatic interactions,» *IEEE Transactions on Magnetic*, vol. 50, pp. 1-4, 2014.
- [18] L. Varga, F. Mazaleyrat, G. Kovacs et A. Katay, «the role of the residual amorphous matrix in determining the temperature dependence of soft magnetic properties of nc alloys,» *J. Mag. Magn. Mat.*, Vols. 226-230, pp. 1550-1552, 2001.
- [19] F. Mazaleyrat, Z. Gerzi et L. Varga, «Induced anisotropy and magnetic properties at elevated temperatures of Co-substituted Finemet alloys,» dans *properties and applications of nanocrystalline alloys from amorphous precursors*, Nato Science II, vol. 184, Kluwer Academic Publisher, 2005, pp. 135-145.
- [20] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, E. Dynowska et H. Lachowicz, «Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Cr based metallic glasses,» dans *Nanophase Materials*, vol. 260, G. C. Hadjipanayis et R. W. Siegel, Éd., 1994, pp. 721-728.
- [21] V. Franco, C. Conde, A. Conde et L. Kiss, «Relationship between coercivity and magnetic moment of superparamagnetic particles with dipolar interaction,» *Phys. Rev.*, vol. B72, pp. 174424-

1/174424-10, 2005.

- [22] A. Slawska-Waniewska, M. Kuzminski, M. Gutowski et H. Lachowicz, «Nanocrystalline Metallic Glass-an Unusual Particulate Medium,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 29, n°16, pp. 2628-2630, 1993.
- [23] O. Geoffroy, H. Chazal, Y. Yao, T. Waeckerlé et J. Roudet, «Relecture des interactions dipolaires dans les matériaux nanocristallins en régime d'aimantation superferromagnétique,» dans *Symposium de Génie Électrique (SGE)*, Cachan, France, 2014.

Comportement magnétique à haute température des nanocristallins Finemet**Partie 2 : Mise en œuvre**

I. INTRODUCTION	113
II. MODELISATION DE LA POLARISATION SPONTANEE SUPERFERROMAGNETIQUE	113
II.1. Formulations	113
II.2. Résolution du système	116
II.3. Confrontation aux courbes publiées	117
II.4. Premières conclusions	119
III. MODELISATION DE LA POLARISATION SUPERFERROMAGNETIQUE SOUS CHAMP	119
III.1. Formulations	119
III.2. Résolution	120
III.3. Prise en compte des effets de forme	120
III.3.1. Adaptation des formulations	121
III.3.2. Apports de l'environnement de simulation par éléments finis Flux2D	121
III.4. Simulation de polarisation sous champ	123
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV	125

I. INTRODUCTION

Nous avons dans le chapitre précédent décrit le cadre dans lequel nous allons modéliser le comportement magnétothermique des nanocristallins. Nous avons à cette occasion testé avec succès l'approche du modèle de la coquille (Mco) vis-à-vis de la description de la température de transition T_{tr} entre l'état superparamagnétique et l'état superferromagnétique.

Nous poursuivons ici l'étude du comportement magnétothermique en nous consacrant en premier lieu à la courbe $J_s^{sf}(T)$, pour $T < T_{tr}$. Cette étape s'inscrit dans une progression logique mais est également essentielle dans la mesure où, comme nous l'avons fait à propos de T_{tr} , nous pourrions confronter les prédictions du Mco avec des résultats de mesure issus de la littérature.

Confortés par le succès de cette confrontation, nous étendrons alors la description du comportement magnétothermique en intégrant le champ appliqué et des effets de champ démagnétisant de forme éventuels. A ce stade, nous disposerons enfin d'un outil pleinement opérationnel dans le contexte de la modélisation de l'anisotropie induite par recuit sous champ dans les nanocristallins.

II. MODELISATION DE LA POLARISATION SPONTANEE SUPERFERROMAGNETIQUE

Pour établir la valeur de la polarisation réduite $j_s^{sf}(T)$ dans la gamme $T < T_{tr}$, on doit résoudre l'équation (III-19). Le paramètre d'entrée naturelle est alors la température T . Le problème est que le coefficient d'atténuation S_T , susceptible de dépendre de la température, est alors inconnu, de sorte que l'équation ne peut être résolue directement. Nous sommes ainsi amenés à reformuler légèrement le problème pour le rendre tractable :

II.1. Formulations

On réécrit (III-19) en fonction de la polarisation spontanée réduite j_s^{sf} sous la forme

$$j_s^{sf}(T) = \mathcal{L}[x] \quad (IV-1)$$

Avec

$$x = \frac{J_s(T)^2 \mathcal{V} f_c j_s^{sf}(T)}{k_B T 3 S_T \mu_0} \quad (IV-2)$$

A l'aide de de (III-20), on reformule (IV-1) en fonction du paramètre $\omega_T = \frac{S_T}{3 S_{Ttr}} \frac{J_s(T_{tr})^2}{J_s(T)^2} \frac{T}{T_{tr}}$ introduit en (III-38) selon

$$\mathcal{L}[x] = \omega_T x \quad (IV-3)$$

En considérant ω_T comme paramètre d'entrée, on détermine aisément x avec (IV-2) et j_s^{sf} avec (IV-1). Le problème est alors reporté sur la détermination de T et S_T qui interviennent conjointement dans la définition de ω_T . S_T étant lui-même fonction de χ_T , on doit donc s'intéresser à la grandeur $H_{a\chi} = \langle H_{co} \rangle$ qui, comme expliqué au § IV.3.1 du chapitre III, conditionne la valeur de χ_T .

$H_{a\chi} = \langle \|H_{co}\| \rangle$ est exprimée par la relation (III-29) et, comme expliqué au § IV.4 du chapitre III, calculée en $r = R_i$. On commence donc par exprimer le champ réduit $\vec{h}_{co}(R_i)$, noté simplement \vec{h}_{co} dans la suite, qu'on obtient à l'aide des relations (III-24) et (III-26), soit :

$$\frac{2\chi_T + 3}{f_c} \vec{h}_{co} = \frac{2\chi_T + 3}{3 + \chi_T} j_s^{sf} \vec{u}_z - \frac{\chi_T j_s^{sf}}{3 + \chi_T} [2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta] + 2 \cos\theta_p \vec{u}_r + \sin\theta_p \vec{u}_{\theta_p} \quad (IV-4)$$

Pour pouvoir tracter analytiquement les calculs de valeur moyenne à venir, on considère ici que la polarisation instantanée \vec{J}_p , de module J_s , ne visite pas toutes les directions de l'espace mais seulement un cône de demi angle d'ouverture θ_0 , comme l'illustre la Figure IV - 1. L'angle θ_0 est bien sur déterminé par la température et respectivement égal à $\pi/2$ (0) pour $T = T_{tr}$ (0 K). On adopte ainsi un schéma simplifié déjà pratiqué avec succès pour modéliser la variation thermique de l'anisotropie [1, p. 352] (figure 10-14), calcul reproduit en Annexe I du chapitre II. La polarisation réduite s'exprime alors en fonction de θ_0 ou de son angle complémentaire $\varepsilon = \pi/2 - \theta_0$ selon

$$\|\vec{J}_p\| = \cos\theta_0 = \sin\varepsilon \quad (IV-5)$$

Soit, dans le présent contexte

$$j_s^{sf} = \sin\varepsilon \quad (IV-6)$$

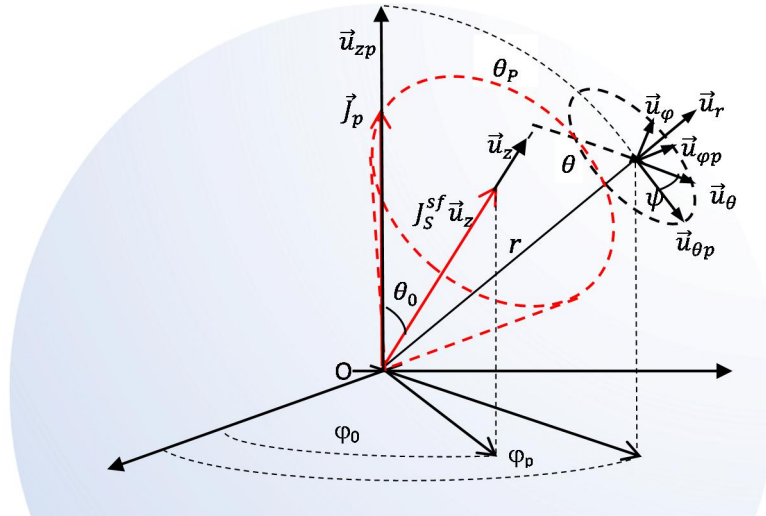


Figure IV - 1: Représentation des différents repères et grandeurs déterminant le champ \vec{H}_{co} dans le domaine superferromagnétique. L'ellipse en noire matérialise simplement le plan d'appartenance des vecteurs $\vec{u}_{\theta_p}, \vec{u}_\theta, \vec{u}_{\phi_p}, \vec{u}_\phi$, l'ellipse en rouge illustrant l'ensemble des positions instantanées visitées par \vec{J}_p pour une température donnée reliée à l'angle θ_0 , rendant ainsi compte, de manière simplifiée, des effets associés à l'agitation thermique.

Compte-tenu de (IV-6), et après quelques manipulations trigonométriques, on obtient que \vec{h}_{co} a pour composantes dans le repère sphérique $(\vec{u}_r, \vec{u}_{\theta_p}, \vec{u}_{\phi_p})$ associé à \vec{J}_p :

$$h_{co}^r = f_c \frac{2(\chi_T + 3) \cos\theta_p + 3 \cos\theta_0 \cos\theta}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (IV-7)$$

$$h_{co}^{\theta_p} = f_c \frac{(\chi_T + 3) \sin \theta_p - 3(1 + \chi_T) \cos \theta_0 \sin \theta \cos \psi}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (IV-8)$$

$$h_{co}^{\varphi_p} = -f_c \frac{3(1 + \chi_T) \cos \theta_0 \sin \theta \sin \psi}{(\chi_T + 3)(3 + 2\chi_T)} \quad (IV-9)$$

Où les différentes variables angulaires sont définies sur la Figure IV - 1.

On a par ailleurs $\cos \psi = \vec{u}_\varphi \vec{u}_{\varphi_p}$ et $\cos \theta = \vec{u}_z \vec{u}_r$, relations que l'on traduit par

$$\sin \theta \cos \psi = \cos \theta_0 \sin \theta_p - \cos \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0) \quad (IV-10)$$

$$\cos \theta = \cos \theta_0 \cos \theta_p + \sin \theta_p \sin \theta_0 \cos(\varphi_p - \varphi_0) \quad (IV-11)$$

En injectant (IV-10) et (IV-11) dans (IV-7), (IV-8), (IV-9), on obtient des expressions où toutes les variables sont référencées par rapport à la direction de \vec{J}_p . L'amplitude du champ réduit vérifie alors

$$h_{co} = \frac{f_c}{(3 + \chi_T)(3 + 2\chi_T)} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \quad (IV-12)$$

Avec, en notant $\varphi_{pr} = \varphi_p - \varphi_0$ et en privilégiant la variable ε plutôt que θ_0 :

$$\alpha = 3 \sin \varepsilon (\sin \varepsilon \cos \theta_p + \sin \theta_p \cos \varepsilon \cos \varphi_{pr}) + 2(3 + \chi_T) \cos \theta_p \quad (IV-13)$$

$$\beta = -3(\sin \varepsilon \sin \theta_p - \cos \theta_p \cos \varepsilon \cos \varphi_{pr})(1 + \chi_T) \sin \varepsilon + (3 + \chi_T) \sin \theta_p \quad (IV-14)$$

$$\gamma = 3(1 + \chi_T) \cos \varepsilon \sin \varepsilon \sin \varphi_{pr} \quad (IV-15)$$

Reste à moyenner h_{co} sur la sphère de rayon $r = R_i$ figurée en transparence sur la Figure IV - 1. On doit donc évaluer l'expression

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta_p=0}^{\pi} \int_{\varphi_{pr}=0}^{2\pi} \|\vec{h}_{co}\|(\theta_p, \varphi_{pr}) \sin \theta_p d\varphi_{pr} d\theta_p \quad (IV-16)$$

Où encore, en remplaçant dans (IV-16) $\|\vec{h}_{co}\|$ par son expression (IV-12):

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{f_c}{4\pi(3 + \chi_T)(3 + 2\chi_T)} \int_{\theta_p=0}^{\pi} \int_{\varphi_{pr}=0}^{2\pi} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2} \sin \theta_p d\varphi_{pr} d\theta_p \quad (IV-17)$$

L'expression (IV-17) n'admettant pas d'expression analytique, on se contente d'effectuer un développement de $\langle h_{co} \rangle$ au voisinage de T_{tr} . On évalue donc (IV-17) en se contentant du premier terme non nul en ε . On obtient ainsi :

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{A f_c}{3 + 2\chi_T} \left(1 + \frac{2,39 + 2,07\chi_T + 1,31\chi_T^2}{(3 + \chi_T)^2} \arcsin^2 j_s^{sf} \right) \quad (IV-18)$$

On vérifie que pour χ_T infini, $\langle h_{co} \rangle$ est nul, résultat prévisible puisque le coefficient d'atténuation S_T exprimé par (III-23) est alors infini. On vérifie également que si J_s^{sf} est nul, $\langle h_{co} \rangle$ coïncide avec $\langle h_{co}^{tr} \rangle$ exprimé par (III-44).

II.2. Résolution du système

On peut résoudre le problème de manière séquentielle en considérant une valeur de ω_T donnée, qui, comme indiqué plus haut, joue donc le rôle de paramètre d'entrée. Comme l'indique la définition de ω_T , les valeurs à considérer vérifient $\omega_T < 1/3$. En effet, T étant inférieur à T_{tr} , on a par évidence $J_s(T_{tr}) < J_s(T)$ et on intuite également que S_T sera inférieur à $S_{T_{tr}}$ car la polarisation de la coquille augmentant du fait de l'augmentation de \vec{H}_{co}^{ca} , sa susceptibilité χ_T doit diminuer et le coefficient d'atténuation S_{tr} aussi.

ω_T donné, on détermine la valeur de la variable x avec (IV-3) puis j_s^{sf} avec (IV-1). Il reste à déterminer la température T associée au paramètre ω_T pour accéder à J_s via la relation (II-38) et donc à J_s^{sf} à partir de la polarisation réduite j_s^{sf} que l'on connaît.

Pour cela nous invoquons la relation d'équilibre de la coquille (III-39) dans laquelle on remplace $\|\vec{h}_{a\chi}\|$ par $\langle \|\vec{h}_{co}\| \rangle$ exprimé par (IV-18). On obtient

$$\frac{(3 + \chi_T) A}{3 + 2\chi_T} \left(1 + \frac{2,39 + 2,07\chi_T + 1,31\chi_T^2}{(3 + \chi_T)^2} \arcsin^2 j_s^{sf} \right) = \omega_T x_\chi \quad (IV-19)$$

En remplaçant dans (IV-19) χ_T par son expression (III-38), on obtient une équation (IV-19b) en x_χ que l'on n'explicitera pas vu sa lourdeur. La valeur de x_χ qui solutionne cette équation est alors reportée dans (IV-19), donnant accès à la valeur de χ_T . On reformule enfin ω_T en exprimant dans (III-38), $J_s(T)$ à l'aide de (II-38) et en remplaçant S_T par son expression (III-23). On obtient ainsi la relation

$$\omega_T = \frac{1}{27 S_{tr}} \frac{(3 + \chi_T)(3 + 2\chi_T)}{1 + \chi_T} \frac{(T_C - T_{tr})^{0.72}}{(T_C - T)^{0.72}} \frac{T}{T_{tr}} \quad (IV-20)$$

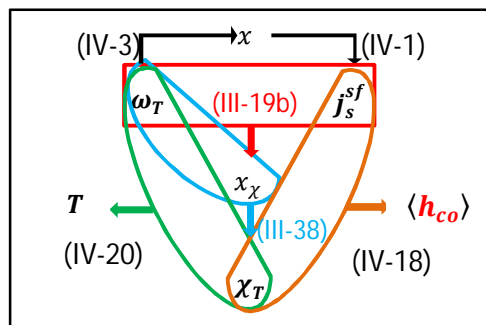


Figure IV - 2 : Organigramme de résolution de l'état d'équilibre du système à l'état superferromagnétique

En reportant dans (IV-20) la valeur de χ_T que l'on vient d'établir et celles de S_{tr} et T_{tr} établies au § IV.3. du chapitre III, on obtient une équation en T dont tous les termes sont déterminés. La résolution de (IV-20) permet de reboucler sur $J_s^{sf}(T)$ à l'aide de (II-38). Le couple de valeurs (T, J_s^{sf}) est alors entièrement déterminé, de même que la susceptibilité χ_T et le champ de polarisation de la

coquille $\langle h_{co} \rangle$ dont il est intéressant de suivre l'évolution avec T . La Figure IV - 2 synthétise l'organigramme de résolution que l'on vient d'expliquer.

Cette stratégie est élégante et économe en ressource mais on lui préfère finalement une méthode qui garde T en variable d'entrée. Dans ces conditions, la polarisation J_s , exprimée par (II-38), est donc également prédéterminée.

On résout alors un système de deux équations constitué à partir des relations de base

* (IV-1) dans laquelle on remplace x par son expression (IV-2) et S_T par son expression (III-23),

* (III-36) dans laquelle on remplace x_χ par son expression (III-37) puis $\langle h_{co} \rangle$ à l'aide de (IV-18).

Subsistent alors les inconnues j_s^{sf} et χ_T . On utilise la fonction `fsolve` de Matlab pour résoudre ce système. On obtient finalement J_s^{sf} en multipliant j_s^{sf} par J_s .

Le moment est donc venu de confronter le modèle aux résultats publiés.

II.3. Confrontation aux courbes publiées

Contrairement à la pratique en usage concernant la détermination expérimentale de la polarisation spontanée ferromagnétique, on ne peut pas appliquer de champ de saturation pour déterminer J_s^{sf} car celui-ci impacterait la valeur apparente de J_s^{sf} , à cause de la faiblesse du champ moléculaire équivalent aux interactions dipolaires. En effet, le champ moléculaire $H_{mol} = H_L / S_T$ intervient dans l'équilibre du système de la même manière que H_a / S_T , comme on l'établira au prochain paragraphe. Il nous faut donc comparer les grandeurs H_L et H_a . Pour ce faire, raisonnons sur un échantillon réalisant $f_c = 0,7$ et une polarisation spontanée J_s^{sf} de l'ordre de 0,5 T à la température de recuit considérée. On obtient alors

$$H_L = f_c J_s^{sf} / (3 \mu_0) \cong 800000 \times 0,7 \times 0,5 / 3 = 93\ 000 \text{ A/m}$$

On obtient alors qu'un champ appliqué de 9000 A/m engendre une variation de 9,7% de H_{mol} et est donc susceptible d'impacter significativement la valeur de la polarisation. On préfère donc utiliser la polarisation rémanente J_r comme indicateur de la polarisation spontanée.

Quand on s'intéresse à la polarisation spontanée ferromagnétique dans les échantillons massifs, cette démarche est irrecevable car, au retour de la saturation, l'aimantation dans les cristallites s'aligne sur les directions faciles déterminées par l'orientation cristalline, et l'éventail des directions d'aimantation qui en résulte fait que la polarisation rémanente peut être très inférieure à la polarisation spontanée, effet renforcé par la structuration en domaines susceptible d'apparaître.

Dans notre cas, l'anisotropie magnétocristalline est sans effet et la structuration en domaines résulte plutôt d'effets de forme macroscopiques. Dans le cas concret où un échantillon torique est sollicité dans la direction orthoradiale, on peut espérer que la structuration en domaines à la rémanence impactera peu la valeur de la polarisation mesurée. J_r ne constitue néanmoins en toute rigueur qu'une estimation par défaut de J_s^{sf} .

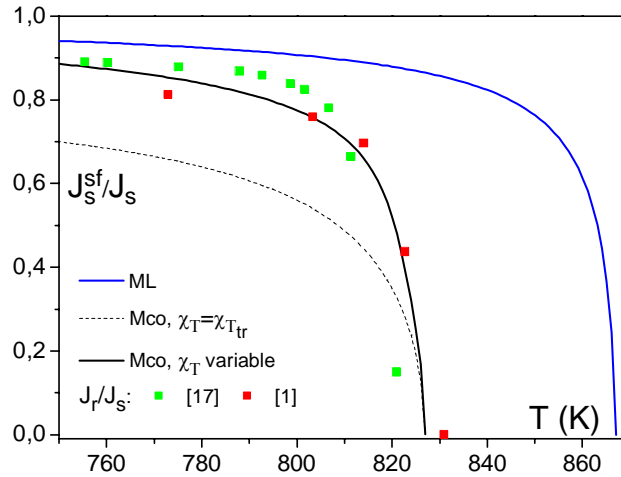


Figure IV - 3 : Comparaison des courbes de polarisation spontanée réduite $j_s^{sf}(T)$ calculées avec les courbes expérimentales de polarisation rémanente réduite $j_r(T)$ tirées de [2] et [3]. Les caractéristiques structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [2]

On compare sur la Figure IV - 3 les courbes expérimentales de polarisation rémanentes $J_r(T)$ tirées de [2] et [3] aux courbes calculées avec les paramètres de l'échantillon FeSi_{20} déjà évoqué dans l'étude de T_{tr} effectuée au chapitre III.

Les courbes de polarisation spontanée calculées avec différentes approches sont représentées. On constate sans surprise la faillite du modèle du champ de Lorentz (courbe en bleu). On a également reporté en pointillés courts la courbe calculée sur la base de la température T_{tr} déterminée dans le cadre du Mco mais en supposant invariante la susceptibilité de la coquille. On a donc imposé $\chi_T = \chi_{T_{tr}}$. Il en résulte un coefficient d'écrantage S_T lui aussi invariant et égal à $S_{T_{tr}}$. Le coefficient de champ moléculaire équivalent aux interactions dipolaires décrit par cette version dégradée du Mco s'écrit ainsi $\lambda = f_c / (3 S_{T_{tr}})$. On observe alors que la polarisation spontanée réduite obéit au comportement en $\sqrt{T_{tr} - T}$ associé à un coefficient de champ moléculaire invariant, comme dans le modèle du champ moléculaire ferromagnétique.

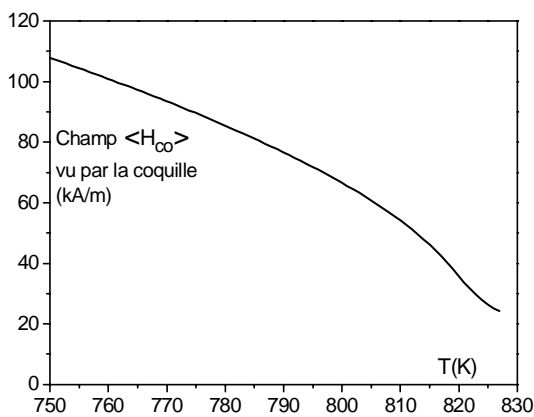


Figure IV - 4 : Evolution du champ vu par la coquille avec la température. Les données structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [2]

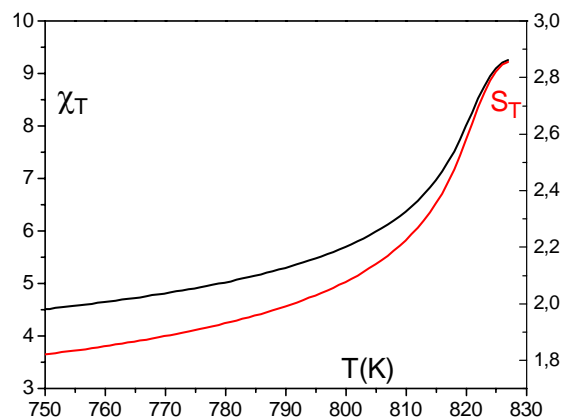


Figure IV - 5 : Evolution de la susceptibilité χ_T de la coquille et du coefficient d'écrantage S_T avec la température. Les données structurales utilisées pour les courbes calculées sont reprises de [2]

Le comportement expérimental manifeste un caractère bien plus abrupt, et il faut mettre en œuvre le Mco en respectant l'intégralité de la démarche décrite au § II.2 pour en rendre compte (courbe continue). La Figure IV - 4 montre clairement l'augmentation du champ de polarisation $\langle h_{co} \rangle$ de la coquille à mesure que T décroît, avec pour conséquence une diminution de la susceptibilité de la coquille et du coefficient d'écrantage S_T , comme l'indique la Figure IV - 5. Le champ moléculaire augmente donc du fait de J_s^{sf} , mais également du fait de l'augmentation du coefficient de champ moléculaire $\lambda = f_c / (3 S_T)$. Ce dernier effet explique la raideur de la courbe j_s^{sf} au voisinage de T_{tr} .

II.4. Premières conclusions

La modélisation de la courbe $j_s^{sf}(T)$ s'inscrit dans une progression logique, après l'étude de la température de transition effectuée au chapitre précédent, mais est également essentielle dans la mesure où, comme nous l'avons fait à propos de T_{tr} , nous sommes en mesure de confronter les prédictions du Mco avec des résultats de mesure issus de la littérature.

Confortés par le succès de cette confrontation, nous étendons maintenant la description du comportement magnétothermique en incluant les effets du champ appliqué et des champs démagnétisants de forme éventuels. Notons que nous ne disposons pas de résultats expérimentaux concernant ces développements. Le degré de confiance que l'on attribuera aux simulations résulte donc in fine des premières étapes dans la mise en œuvre du Mco, à savoir l'étude de la température T_{tr} et de la loi de comportement $j_s^{sf}(T)$ pour $T < T_{tr}$. Cela justifie, nous-semble-t-il, l'importance que nous avons consacré à l'exposé de ces deux études.

A ce stade, nous disposerons enfin d'un outil opérationnel dans le contexte de la modélisation de l'anisotropie induite par recuit sous champ dans les nanocristallins.

III. MODELISATION DE LA POLARISATION SUPERFERROMAGNETIQUE SOUS CHAMP

Nous raisonnons toujours pour l'instant sur une géométrie sans champ démagnétisant.

En présence d'un champ appliqué, la polarisation moyenne \bar{j}_p n'a plus pour module j_s^{sf} . Les champs de cavités sont également impactés. On est donc conduit à réécrire les formulations sous une forme plus générale :

III.1. Formulations

Il est ici primordial de considérer H_a et T comme variables d'entrée, de manière à pouvoir tracer les courbes fonctionnelles iso H_a ou iso T . La variable ω_T ne présente donc plus guère d'intérêt et nous en ferons l'économie dans les formulations.

La relation (IV-1) se transforme selon

$$\|\bar{j}_p\|(T) = \mathcal{L}[x] \quad (IV-21)$$

Dans la même veine, \bar{H}_a impacte le champ de cavité. Il faut remplacer dans les relations (III-24) et (III-25) le terme $f_c j_s^{sf}$ par $f_c \|\bar{j}_p\| + 3 h_a$. On obtient :

$$\vec{h}_{co}^{ca} = \frac{f_c \|\vec{j}_p\| + 3 h_a}{3 + \chi_T} \left(\vec{u}_z - \frac{\chi_T}{3 + 2\chi_T} \frac{R_i^3}{r^3} (2 \cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta) \right) \quad (IV-22)$$

$$\vec{h}_p^{ca} = \vec{h}_o = \frac{1}{3S_T} (f_c \|\vec{j}_p\| + 3 h_a) \vec{u}_z \quad (IV-23)$$

Cette nouvelle expression du champ orienteur impacte l'expression de l'argument x défini en (IV-2).

On réécrit les différentes expressions en introduisant la grandeur

$$\delta = 1 + 3 h_a / (f_c \|\vec{j}_p\|) \quad (IV-24)$$

A l'aide de (IV-5) on réécrit alors x sous la forme

$$x = \frac{J_s^2 \nu f_c \|\vec{j}_p\| \delta}{k_B T 3 S_T \mu_0} \quad (IV-25)$$

On généralise enfin les relations (IV-13) à (IV-15) sous la forme

$$\alpha = 3 \delta \sin \varepsilon (\sin \varepsilon \cos \theta_p + \sin \theta_p \cos \varepsilon \cos \varphi_{pr}) + 2(3 + \chi_T) \cos \theta_p \quad (IV-26)$$

$$\beta = -3 \delta \sin \varepsilon (\sin \varepsilon \sin \theta_p - \cos \theta_p \cos \varepsilon \cos \varphi_{pr})(1 + \chi_T) + (3 + \chi_T) \sin \theta_p \quad (IV-27)$$

$$\gamma = 3 \delta \sin \varepsilon \cos \varepsilon (1 + \chi_T) \sin \varphi_{pr} \quad (IV-28)$$

On obtient finalement à la place de la relation (IV-18)

$$\langle h_{co} \rangle = \frac{A f_c}{2\chi_T + 3} \left(1 + \frac{(10,14 \delta - 0,58) + (10,78 \delta - 2,50) \chi_T + (6 \delta - 0,77) \chi_T^2}{4 (3 + \chi_T)^2} \delta \arcsin^2 \|\vec{j}_p\| \right) \quad (IV-29)$$

On vérifie que (IV-29) coïncide avec (IV-18) pour $h_a = 0$ soit $\delta = 1$.

III.2. Résolution

H_a et T étant les variables d'entrées, la polarisation J_s , exprimée par (II-38), est également prédéterminée et h_a aussi. On résout alors un système de trois équations constitué à partir des relations de base

* (IV-24)

* (IV-1) dans laquelle on remplace x par son expression (IV-2) et S_T par son expression (III-23),

* (III-36) dans laquelle on remplace x_χ par son expression (III-37) puis $\langle h_{co} \rangle$ à l'aide de (IV-18).

Subsistent alors les inconnues δ , $\|\vec{j}_p\|$ et χ_T . On utilise la fonction `fsolve` de Matlab pour résoudre ce système. On obtient finalement $\|\vec{j}_p\|$ en multipliant $\|\vec{j}_p\|$ par J_s .

III.3. Prise en compte des effets de forme

D'un point de vue utilitaire, on doit intégrer les effets démagnétisants que l'on est susceptible de rencontrer en fonction de la géométrie des échantillons étudiés. Nous exprimerons les effets démagnétisants au travers d'un simple coefficient macroscopique N .

III.3.1. Adaptation des formulations

En fait, l'équilibre que nous avons traité jusqu'à présent intègre déjà un effet de forme, implicite, dans le coefficient $1/3$ qui affuble le champ de Lorentz et qui est bien sur associé à la forme sphérique de la cavité. Notons que cet effet de forme est alors magnétisant. On intégrera alors aisément l'effet d'un coefficient démagnétisant N macroscopique en remplaçant partout le facteur $1/3$ qui accompagnent les termes en $f_c \left\| \vec{j}_p \right\|$ par le coefficient $1/3 - N$.

On note au passage que le caractère superferromagnétique est ainsi directement impacté par la forme de l'échantillon. Avec un échantillon sphérique, le champ orienteur superferromagnétique disparaît carrément. Cela constitue évidemment une grosse différence par rapport au caractère ferromagnétique, géré par des interactions bien plus efficaces que la magnétostatique à l'œuvre dans le superferromagnétisme et pour lequel le problème des champs démagnétisants est géré au niveau de la structuration en domaines.

Les expressions du § III.1 restent alors valables si on remplace δ par le paramètre δ' défini selon

$$\delta' = 1 - 3N + 3h_a / (f_c \left\| \vec{j}_p \right\|) \quad (\text{IV-27})$$

Les échantillons qui nous concernent ont une géométrie torique. Les traitements qu'on leur applique sont essentiellement destinés à leur conférer une anisotropie transverse. Ils sont donc, pendant le recuit, aimantés dans la direction axiale. Il est utile de connaître la valeur de N correspondant à cette configuration afin de déterminer la polarisation en fonction du champ que l'on applique.

III.3.2. Apports de l'environnement de simulation par éléments finis Flux2D

Les résultats présentés ont été acquis dans l'environnement de simulation par Éléments finis Flux2D.

Nous effectuons la simulation de deux géométries types. Les deux situations concernent un échantillon isolé et une brochette de tores. Dans ce dernier cas, les deux seuls échantillons centraux sont objets d'étude, les autres tores étant dénommés tores de remplissage, ou de manière encore moins flatteuse, tores de bourrage. Ces martyrs ne reçoivent aucune attention. La configuration "brochette" reproduit les conditions de recuit pratiquées au CRY alors que la configuration "isolée" représente, pense-t-on, la situation des échantillons recuits par Herzer (une incertitude demeure car Herzer ne parle pas de brochette mais n'indique pas non plus explicitement que les échantillons traités sont isolés). La configuration en brochette est évidemment motivée par l'objectif de minimiser le champ démagnétisant vu par les échantillons centraux.

Les dimensions de l'échantillon Herzer vérifient $D_i \times D_e \times H = 16 \times 22 \times 15 \text{ mm}^3$ [4] ; La brochette CRY réalise pour sa part un encombrement global $D_i \times D_e \times H = 14 \times 20 \times 200 \text{ mm}^3$. Elle est obtenue par empilement de 20 tores de hauteurs unitaires 10 mm.

Nous adoptons pour l'échantillon Herzer un champ appliqué de 200 k A/m, en suivant [4], et un champ de 40 k A/m pour la brochette, tel que pratiqué usuellement au CRY.

Reste à implanter la courbe d'aimantation. Nous déterminons la loi d'aimantation magnétothermique comme indiqué au § III.2, en choisissant une température représentative de 540 °C et avec les données structurales des échantillons recuits sous champ de Herzer [2]. La loi d'aimantation obtenue est représentée sur la Figure IV - 6.

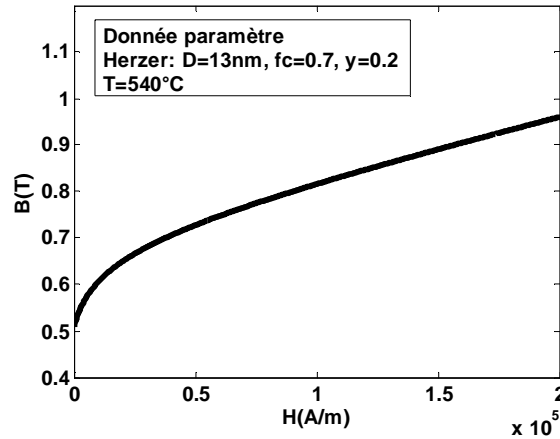


Figure IV - 6 : Comportement B-H simulé à 540°C avec des données structurales de Herzer

Les résultats de simulation montrent sans surprise que l'aimantation est bien plus homogène dans un des deux tores centraux de la brochette que dans le tore isolé (cf. Figure IV - 7(b) et Figure IV - 8(b)). L'écart entre la polarisation au centre du système ($z=0$) et la polarisation de surface ($z=10$ mm) au niveau du rayon moyen $R_m^{bro} = 8,5$ mm réalise $1 - J_{10}^{bro}/J_0^{bro} = 0,01\%$, alors qu'on a pour l'échantillon isolé ($R_m^{iso} = 9,5$ mm) $1 - J_{7.5}^{iso}/J_0^{iso} = 37,6\%$.

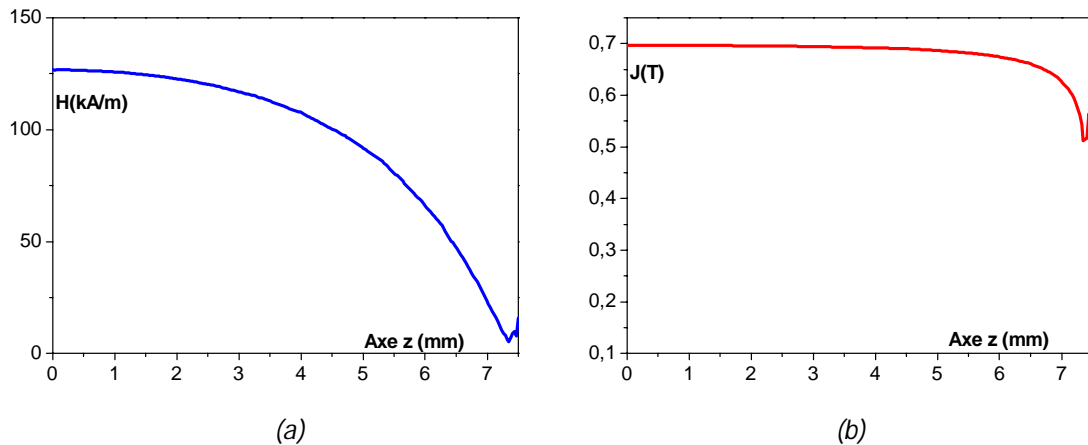


Figure IV - 7: Représentation des champ interne (a) et de la polarisation (b) dans l'échantillon isolé, le long d'une droite parallèle à l'axe située à une distance $R_m^{iso} = 9,5$ mm de l'axe, Les figures sont symétriques par rapport à $z = 0$.

On constate donc que la configuration en brochette est intéressante pour diminuer le coefficient démagnétisant mais également pour garantir une bonne homogénéité de la polarisation des échantillons étudiés.

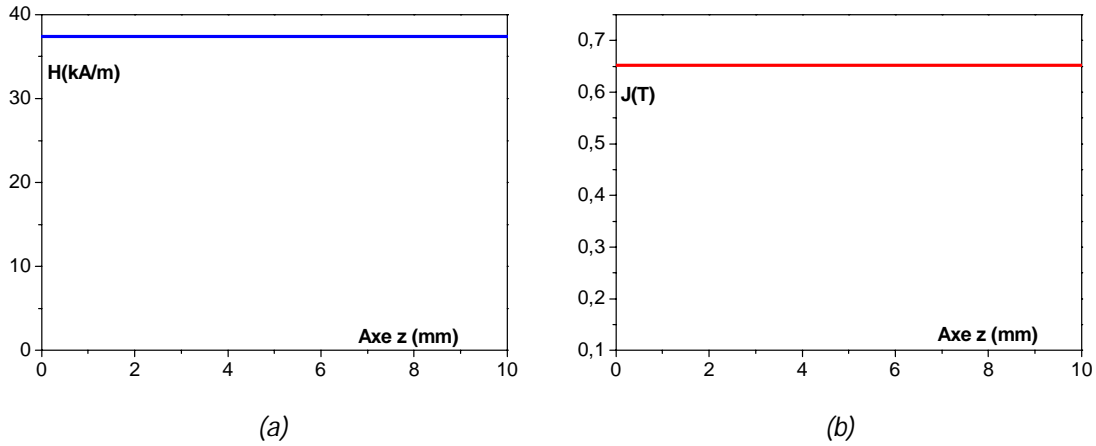


Figure IV - 8 : Représentation des champ interne (a) et de la polarisation (b) dans l'échantillon en centre de brochette, le long d'une droite parallèle à l'axe située à une distance $R_m^{iso} = 8,5$ mm de l'axe

Enfin, ces simulations donnent accès au coefficient démagnétisant. Celui-ci vérifie

$$N = -\mu_0 \langle H_{d_z} / J_z \rangle \quad (IV-28)$$

Les crochets indiquent une opération de moyennage limitée au volume d'un échantillon central quand on s'intéresse à la configuration "brochette". On obtient alors $N_{cen}^{bro} = 0,005$ et $N_{iso} = 0,191$.

Nous utiliserons ces deux valeurs dans les simulations de K_u .

III.4. Simulation de polarisation sous champ

Nous avons au paragraphe qui précède présenté une courbe magnétothermique $J(H)$ obtenue pour une température de 540 °C représentative des conditions de recuits. Les caractéristiques de la phase FeSi choisies sont $\gamma = 0,2$, $D = 13$ nm, $f_c = 0,7$. Elles correspondent à l'échantillon Herzer qui fut discuté au chapitre III (carré rouge sur la Figure III - 20) et aux échantillons Herzer qui seront discutés au chapitre VI.

Nous complétons cette illustration en proposant quelques courbes $J(T)$ obtenues cette fois à champ appliqué constant, toujours pour la même phase nanocristalline. La Figure IV - 9 présente la courbe obtenue en reprenant le coefficient démagnétisant $N_{iso} = 0,191$ déterminé au paragraphe précédent et un champ appliqué de 200 k A/m, caractéristiques des conditions de recuit de Herzer. En admettant un coefficient de foisonnement k_f de l'ordre de 0,8, on obtient un coefficient démagnétisant effectif $N_e = k_f N_{iso} \cong 0,15$. C'est cette valeur qu'on utilise pour simuler.

On trouve sur la même figure la courbe de polarisation spontanée superferromagnétique $J_s^{sf}(T)$. C'est en pratique la courbe de polarisation que l'on observerait en champ interne nul. On constate que l'application du champ permet de réaliser un gain de polarisation important, contre-point à la discussion présentée au début du § II.3 à propos de la mesure expérimentale de la courbe $J_s^{sf}(T)$.

On observe également que la polarisation $J(T)$ est très voisine de la polarisation asymptotique $J_s(T)$, également représentée. On en conclut que Herzer réalise des conditions de recuit qui optimisent la valeur du moteur magnétique, ce dernier étant directement lié à l'amplitude de la polarisation pendant le recuit.

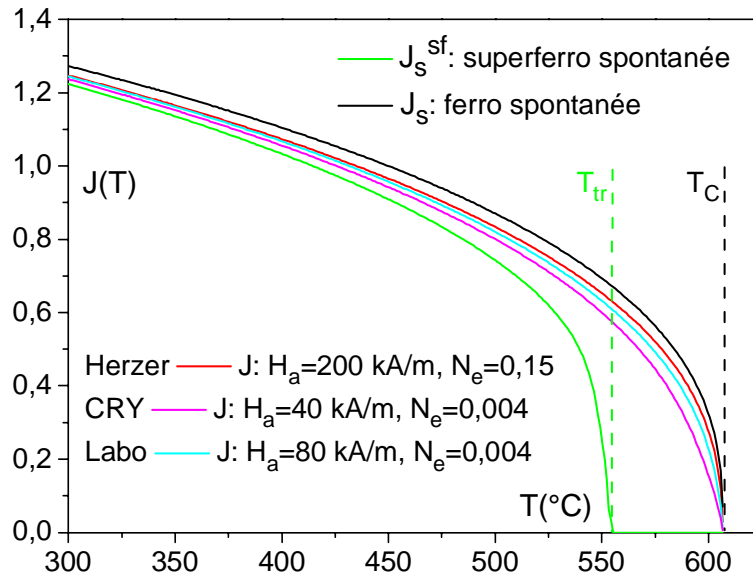


Figure IV - 9: comportement magnétothermique pour la phase nanocristalline FeSi

La Figure IV - 9 présente quant à elle la courbe obtenue avec un coefficient démagnétisant effectif $N_e = 0,005 \times 0,8 = 0,004$, et un champ appliqué de 40 kA/m, caractéristiques des conditions de recuit au CRY. A 550 °C, on obtient une polarisation égale à 86 % de la polarisation spontanée ferromagnétique, ce pourcentage tombant à 80 % pour une température de 570 °C. En gardant en tête que le moteur magnétique met en jeu le carré ou le cube de cette polarisation, on en conclut que les conditions de recuit pratiquées au CRY ne sont pas optimales.

Enfin, on représente également sur cette figure la courbe obtenue pour un champ appliqué égal à 80 kA/m, caractéristique du four construit au G2Elab, lequel sera évoqué en détail au chapitre V. Les grandeurs précitées ont pour nouvelles valeurs 91 % et 88 %. A titre de comparaison, celles-ci prennent pour valeurs avec les conditions de recuit de Herzer 94% et 91%.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] A. Herpin, Théorie du magnétisme, Presses Universitaires de France, 1968.
- [2] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» *Handbook of magnetic materials*, vol. 10, 1997.
- [3] L. Varga, F. Mazaleyrat, G. Kovacs et A. Katay, «the role of the residual amorphous matrix in determining the temperature dependence of soft magnetic properties of nc alloys,» *J. Mag. Magn. Mat.*, Vols. 226-230, pp. 1550-1552, 2001.
- [4] G. Herzer, «magnetic field induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 133, p. 248, 1994.

I. INTRODUCTION	129
II. A PROPOS DE L'HYPOTHESE DE DIFFUSION TOTALE	129
II.1. Expression de la loi $y_{to}(f_c)$ associée à l'hypothèse de diffusion totale	130
II.2. Confrontation avec les données de Herzer	133
III. A PROPOS DES COULEES APERAM : FIABILITE DES PROPRIETES RENSEIGNEES.....	134
III.1. Compositions de base	134
III.2. La technique XRD	136
III.3. Analyse des propriétés structurales des coulées Aperam	139
III.3.1. Protocole "ancien" sur coulées NY041 et FT1 : résultats bruts.....	139
III.3.2. Le critère de diffusion totale appliqué au protocole "ancien"	140
III.3.3. A propos de la taille des grains.....	142
III.3.4. Analyse des protocoles "Alpha" et "3 pics"	143
III.4. Bilan.....	145
IV. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE CRISTALLISATION	146
IV.1. Motivations de l'étude	146
IV.2. Eléments de modélisation : formalisme de Johnson-Mehl-Avrami	146
IV.3. Représentation universelle et formulations	148
IV.4. Détermination de l'énergie d'activation	150
IV.5. Application du formalisme aux données de Hernando et Mazaleyrat	151
IV.6. Vers une formulation plus robuste	152
IV.7. Bilan.....	153
V. PERSPECTIVES	154
V.1. Mise en œuvre de caractérisations magnétothermiques.....	154
V.2. Points forts et inconvénients des caractérisations magnétothermiques	156
V.3. Le four de recuit sous Hydrogène du G2Elab	157

Chapitre V Analyse des propriétés structurales

V.3.1. Aspects thermiques.....	158
V.3.2. A propos du champ	158
V.3.3. Sécurités et Atmosphère	159
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	161

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre II, nous avons décrit les points importants concernant la modélisation de l'anisotropie induite sous champ dans les alliages Fe-Si à savoir le rôle du moteur magnétique et les effets de compétition ordre magnétique / ordre chimique. Les chapitres III et IV nous ont permis de préciser la manière de modéliser le comportement magnétothermique des nanocristaux FeSi, lequel détermine l'amplitude du moteur magnétique.

Il faut alors distinguer les deux protocoles auxquels on peut recourir pour conférer à l'échantillon ses propriétés d'anisotropie induite :

- Protocole A : on pratique deux recuits séparés : l'échantillon acquiert ses propriétés structurales définitives lors du premier recuit. Le deuxième recuit lui octroie ses propriétés d'anisotropie induite, sans modifier - en principe - les caractéristiques structurales acquises lors de premier recuit. Le cas le plus simple consiste donc à réaliser le premier recuit dans des conditions telles que la structure cristallographique soit à l'équilibre.
- Le protocole B réunit les deux étapes en un seul recuit. La situation est évidemment plus complexe que dans le premier cas puisque la diffusion intervient sur des nanograins dont la composition évolue, de sorte que l'état d'équilibre n'est jamais atteint. La modélisation de l'établissement d'anisotropie nanocristallin K_u^{al} nécessite alors de prendre en compte les aspects cinétiques.

La démarche logique est de vérifier dans un premier temps la pertinence des prédictions sur le protocole A. C'est d'ailleurs le seul protocole que l'on a pu étudier, le temps imparti à la thèse ne nous ayant pas permis de traiter des aspects cinétiques concernant l'établissement de K_u^{al} nécessaires à la description du protocole B.

Les paramètres structuraux D , f_c et y (= composition Fe-Si du nanograin) sont évidemment déterminés par le recuit de cristallisation (durée t_{cr} , température T_{cr}) et par la composition de l'alliage de base, en particulier sa teneur x en Silicium. La loi de comportement magnétothermique ferromagnétique $J_s(T)$ est également déterminée par ce recuit, via le paramètre y .

Le moteur $(J_{re}/J_{sa})^n$ est quant à lui déterminé par les paramètres structuraux D , f_c et la loi $J_s(T)$ via les paramètres J_0 et T_c d'une part, et par les paramètres du recuit sous champ (température T_{re} , champ appliqué H_a , coefficient démagnétisant N de la brochette) d'autre part.

A tous points de vue, la connaissance précise des paramètres structuraux, acquis lors du recuit de cristallisation, apparaît essentielle. Cela est d'autant plus vrai que les résultats de simulation, que l'on examinera au prochain chapitre, établissent une très grande sensibilité des anisotropies induites calculées à la valeur des paramètres introduits, une variation de 4 % sur le paramètre f_c conduisant par exemple à une variation de K_u^{al} de l'ordre de 21 %.

Nous consacrons donc le présent chapitre à l'analyse des propriétés structurales. Nous étudierons d'abord les datas publiées par Herzer avant de recentrer notre propos sur les coulées Aperam.

II. A PROPOS DE L'HYPOTHESE DE DIFFUSION TOTALE

Selon Herzer [1], on peut considérer que le silicium initialement présent dans l'alliage de base diffuse entièrement dans la phase nanocristalline quand le processus de cristallisation est suffisamment avancé. Cette hypothèse, si elle est vérifiée, constitue une aide inestimable dans la mesure où elle

permet de contrôler la pertinence des caractérisations structurales proposées, et de pallier dans une certaine mesure leurs insuffisances, le cas échéant.

De manière logique, nous allons étudier la validité de cette hypothèse en commençant par déterminer le plus précisément possible l'expression de la courbe limite $y_{to}(f_c)$ qui lui est associée.

II.1. Expression de la loi $y_{to}(f_c)$ associée à l'hypothèse de diffusion totale

On part d'une mole FeCuNbSiB et on raisonne sur une pondération atomique de base notée $\text{Fe}_b\text{Cu}_{1-b-x-c-d}\text{Nb}_c\text{Si}_x\text{B}_d$, une pondération de la phase nanocristalline $\text{Fe}_{1-y}\text{Si}_y$ et une pondération de la phase amorphe résiduelle $\text{Fe}_{1-z}\text{B}_z$. On fait l'hypothèse avec [2] que le cuivre et le niobium peuvent être considérés à part, le cuivre étant rassemblé sous forme de nucléotides et le niobium étant surtout concentré à la périphérie des nanograins.

En accord avec l'hypothèse de diffusion totale ($\rightarrow y = y_{to}$), le nombre de moles Si vérifie en fonction du nombre i de moles FeSi :

$$x = y i \quad (V-1)$$

Les nombres de moles Fe et B vérifient par ailleurs en fonction du nombre j de moles FeB :

$$b = (1 - y)i + (1 - z)j \quad (V-2)$$

$$d = z j \quad (V-3)$$

On a donc 3 équations et 4 inconnues y, z, i, j . Il faut pour pouvoir résoudre une relation en plus. On l'obtient en exprimant f_c , soit

$$f_c = \frac{V_{\text{FeSi}}}{V_{\text{FeSi}} + V_{\text{FeB}} + V_{\text{Cu}} + V_{\text{Nb}}} = \frac{i M_{\text{FeSi}} / \rho_{\text{FeSi}}}{i M_{\text{FeSi}} / \rho_{\text{FeSi}} + j M_{\text{FeB}} / \rho_{\text{FeB}} + (1 - b - c - d - x) M_{\text{Cu}} / \rho_{\text{Cu}} + c M_{\text{Nb}} / \rho_{\text{Nb}}} \quad (V-4)$$

Où M et ρ désignent de manière générique la masse molaire et la masse volumique.

On va établir la relation recherchée entre f_c et y_{to} en exprimant dans la relation (V-4) les termes à droite du signe égal en fonction de la seule variable $y = y_{to}$. On exprime pour cela les masses molaires M_{FeSi} et M_{FeB} selon

$$M_{\text{FeSi}} = (1 - y)M_{\text{Fe}} + yM_{\text{Si}} \quad (V-5)$$

$$M_{\text{FeB}} = (1 - z)M_{\text{Fe}} + zM_{\text{B}} \quad (V-6)$$

On exprime la variable z intervenant dans (V-6) en fonction de y via les relations (V-1), (V-2) et (V-3), soit

$$z = \frac{d}{b + x + d - x/y}, \quad 0 < z < 1 \quad (V-7)$$

Attaquons-nous maintenant aux masses volumiques ρ_{FeSi} et ρ_{FeB} . On a

$$\rho_{Fe_{1-y}Si_y} = \frac{n(M_{Fe}(1-y) + M_{Si}y)}{a^3 N_A} \quad (V-8)$$

Où $n = 2$ désigne le nombre d'atomes par maille pour la structure cc (caractéristique de FeSi), $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ /mol le nombre d'Avogadro, lequel indique le nombre d'entités dans une mole. Enfin a^3 désigne le volume d'une maille, où a représente le paramètre de maille. Son évolution avec y est représentée sur la Figure V - 1, reprise de [3, p. 74], d'où on tire l'expression fittée

$$a(\text{Å}) = 2,875 - 0,220 y, \quad y > 0,1 \quad (V-9)$$

On obtient en injectant l'expression (V-9) dans (V-8) et en remplaçant les paramètres M_{Fe} et M_{Si} par leurs valeurs numériques $M_{Fe} = 55,8$ g/mol, $M_{Si} = 28,1$ g/mol :

$$\rho_{Fe_{1-y}Si_y} (g/cm^3) = \frac{185,31 - 91,99 y}{(2,875 - 0,220 y)^3} \quad (V-10)$$

Pour ρ_{FeB} , on reprend les valeurs indiquées par Hasegawa [4, p. 27], que l'on représente en carré sur la Figure V - 2. On doit prendre garde au fait que les valeurs de z que l'on est susceptible de rencontrer peuvent excéder la gamme couverte par la plage des points de Hasegawa. On obtient par exemple pour la composition de base $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ et $y = 0,2$ (cas des échantillons de Herzer recuits sous champ) la valeur $z = 0,316$ à l'aide de la relation (V-7). Pour prévenir toute divergence du fit autour de cette valeur, on complète les points de Hasegawa par la valeur associée au bore pur amorphe $\rho_B = 2,37$ g/cm³. On obtient l'expression fittée

$$\begin{aligned} \rho_{Fe_{1-z}B_z} (g/cm^3) & \quad (V-11) \\ & = (7,45 - 0,30 z - 4,78 \times 10^3 z^7) \text{pon}(z) + (7,80 - 1,67 z - 3,76 z^2)(1 - \text{pon}(z)) \\ & \text{avec } \text{pon}(z) = 0,5[1 - \tanh(50(z - 0,20))] \end{aligned}$$

Introduisons maintenant les fonctions

$$k(y) = \frac{M_{FeSi}}{y \rho_{FeSi}} \quad h(y) = \frac{M_{FeB}}{z \rho_{FeB}} \quad (V-12)$$

Où le z est remplacé par la relation (V-7). La relation (V-4) peut alors être réécrite sous la forme

$$f_c = \frac{x k(y)}{x k(y) + d h(y) + \alpha} \quad (V-13)$$

Avec $\alpha = (1 - b - c - d - x)M_{Cu}/\rho_{Cu} + cM_{Nb}/\rho_{Nb}$.

Dans notre contexte (relation (V-4)), y est égal à y_{to} . L'expression (V-13) explicite ainsi de manière analytique la relation entre y_{to} et f_c .

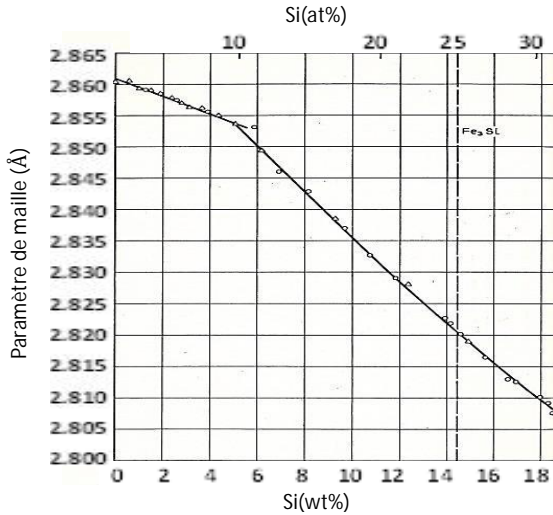


Figure V - 1 : Evolution du paramètre de maille a de l'alliage FeSi en fonction de la teneur Si [2, p. 74]

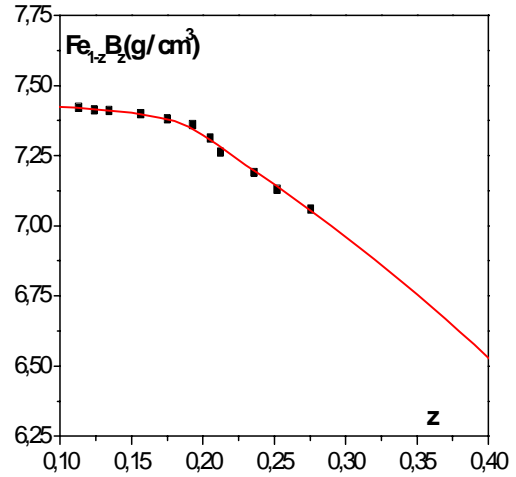


Figure V - 2 : comparaison du fit avec les mesures [3, p. 27] de masse volumique pour l'amorphe FeB en fonction de la teneur de B

On complète enfin les données de base par les masses molaires $M_B = 10,8 \text{ g/mol}$, $M_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$ et $M_{Nb} = 92,9 \text{ g/mol}$. Faute de mieux, on adopte pour ρ_{Cu} et ρ_{Nb} les valeurs à l'état cristallin, soit $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{Nb} = 8,57 \text{ g/cm}^3$.

Connaissant le multiplet (b, c, d, x) associé à la composition de base, on obtient la courbe $y_{to}(f_c)$ en utilisant la relation (V-13) dans laquelle les fonctions k et h sont explicitées via les relations (V-5), (V-6), (V-7), (V-10) et (V-11). La courbe $y_{to}(f_c)$ est représentée en noir sur la Figure V - 3 pour la composition de base $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ correspondant aux échantillons de Herzer recuits sous champ, et comparée avec la courbe $y_{to}^{appr}(f_c)$ associée à la relation approchée (V-14) (en rouge).

$$y_{to}^{appr} = x/f_c \tag{V-14}$$

Les courbes sont heureusement proches. On obtient un écart indicatif relatif

$$\frac{y_{to}(0,7) - y_{to}^{appr}(0,7)}{y_{to}(0,7)} = 1,8 \%$$

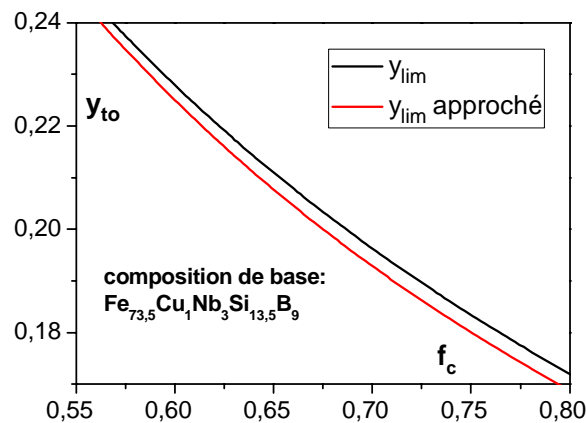


Figure V - 3 : Comparaison entre les compositions limites de la phase FeSi calculée selon la relation (V-14) (en rouge) et la relation (V-13).

Compte-tenu de la grande sensibilité de la simulation aux paramètres, on peut considérer que cet écart n'est pas tout à fait anodin. Nous retiendrons pour les simulations la formulation $y_{to}(f_c)$ que nous venons d'établir, considérée plus exacte.

II.2. Confrontation avec les données de Herzer

On reprend des données expérimentales indiquées dans [1], concernant une panoplie d'échantillons réalisant des compositions de bases diversifiées, soumis à un même recuit de cristallisation d'une durée égale à une heure à une température de 540 °C. On indique sur la Figure V - 4 les courbes théoriques associées à l'expression (V-13) et on reporte sur la même figure les points (f_c, y) indiqués par Herzer, avec le même code couleur. Nous retenons uniquement les points réalisant $f_c > 0,69$ pour tester l'hypothèse de diffusion limite, considérant que pour les valeurs de f_c plus faibles, le silicium n'a pas eu le temps de diffuser entièrement, comme le suggèrent les points noir et rouge, situés bien à gauche de la courbe limite théorique correspondant à leurs compositions de bases respectives. Nous disposons donc de 9 points pour étudier la validité de l'hypothèse.

Pour vérifier la validité de l'hypothèse de diffusion limite, nous calculons pour chaque point expérimental (f_c, y) les grandeurs $f_{cto}^y = f_{cto}(y)$ et $y_{to}^{f_c} = y_{to}(f_c)$ puis représentons le nuage de points $f_c(f_{cto}^y)$ d'une part et $y(y_{to}^{f_c})$ d'autre part. Comme on le voit sur les figures Figure V - 5(a) et Figure V - 5(b), les points se rangent grosso-modo sur des droites de sorte qu'il est pertinent de fitter la distribution des points par des lois linéaires, l'idée étant de quantifier l'écart à l'hypothèse de diffusion totale. On postule ainsi

$$f_c = \eta f_{cto}^y \quad y = \zeta y_{to}^{f_c} \quad (V-15)$$

Le logiciel de dépouillement "Origine" fitte les valeurs $\eta = \zeta = 1,006 \pm 0,008$. On en conclut que l'hypothèse de diffusion totale, correspondant à la valeur $\eta = \zeta = 1$, est remarquablement vérifiée par les données de Herzer.

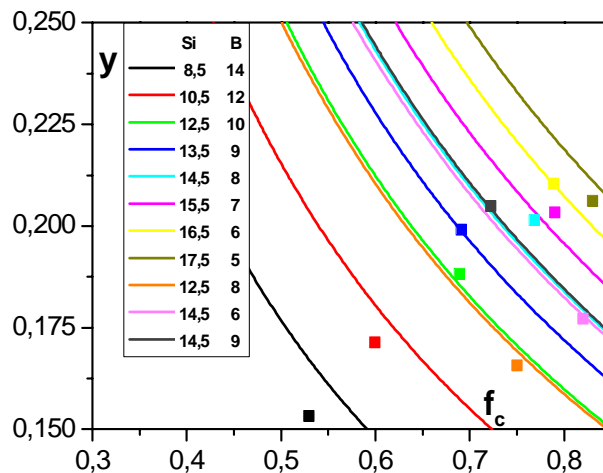


Figure V - 4 : comparaison entre les mesures [1] et les limites de diffusion totales simulées

Remarque

En reprenant la démarche avec l'expression approchée (V-14), on obtient la valeur $\eta = 1,016 \pm 0,009$. L'impact sur la valeur de η est limité mais conduit néanmoins à une valeur de η qui irait au-delà de la limite autorisée par le critère de diffusion totale.

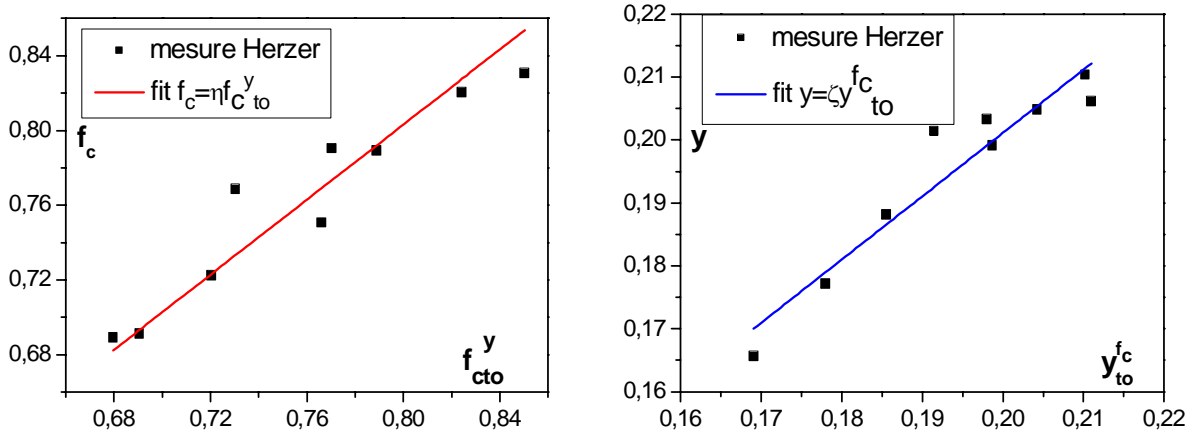


Figure V - 5 : Détermination des courbes de tendance $f_c(f_{cto}^y)$ et $y(y_{to}^{f_c})$ associées aux data de Herzer [1] pour statuer sur l'hypothèse de diffusion totale

Les grandeurs $\eta = f_c / f_{cto}^y$ et $\zeta = y / y_{to}^{f_c}$ réalisent une dispersion autour de la valeur moyenne rendue par l'écart-type $\sigma_n = 0,008$, où $n = 9$ désigne le nombre de points. En écrivant $\sigma_n = \sigma / \sqrt{n}$ (loi des grands nombres), où σ désigne l'écart-type associé à une mesure individuelle (que l'on assimile à l'incertitude), on obtient une incertitude aléatoire relative

$$\frac{\delta f_c}{f_{cto}^y} = \frac{\delta y}{y_{to}^{f_c}} = \sigma = \sqrt{n} \sigma_n = 3 \times 0,008 = 2,4 \%$$

Notons que les représentations $f_c(f_{cto}^y)$ et $y(y_{to}^{f_c})$ supposent implicitement que les grandeurs f_{cto}^y et $y_{to}^{f_c}$ portées en abscisse sont exactes, donc que les paramètres y ou f_c utilisés pour calculer ces valeurs sont non bruités, ce qui n'est évidemment pas vrai. On en conclut que l'incertitude de 2,4 % constitue une borne supérieure, ou encore que cette valeur caractérise la somme $\delta f_c / f_{cto}^y + \delta y / y_{to}^{f_c}$.

En raisonnant sur les valeurs moyennes de f_{cto}^y et $y_{to}^{f_c}$ associées aux 9 points, on en déduit les bornes supérieures des incertitudes absolues $\delta f_c = 1,8 \cdot 10^{-2}$ et $\delta y = 4,6 \cdot 10^{-3}$.

A ce stade, nous considérons que l'hypothèse de diffusion totale est valide pour $f_c \geq 0,69$. Nous pouvons donc utiliser ce critère pour passer en revue les coulées Aperam, qui nous intéressent évidemment spécialement.

III. A PROPOS DES COULEES APERAM : FIABILITE DES PROPRIETES RENSEIGNEES

Rappelons que dans le cadre de la thèse, nous nous intéressons à quatre coulées, regroupées sous le chapeau "Aperam" : NY041 et FT1 désignent deux coulées "historiques", très étudiées dans le passé au CRY, et largement documentées en interne [5]. Le CRY a mis à notre disposition les bases de données correspondantes. Les acronymes VAC et ATM désignent deux coulées récentes fournies par Aperam-Amilly et spécialement intéressantes puisque utilisées pour fabriquer les composants commercialisés par cette entreprise.

Comme on l'a vu, la loi $y_{to}(f_c)$ est impactée par la composition de l'alliage de base. On doit donc connaître la composition de base pour déterminer la loi $y_{to}(f_c)$ et c'est à cette question que nous nous consacrons maintenant.

III.1. Compositions de base

Le Tableau V - 1 rassemble les résultats d'analyse de la composition de base concernant les quatre coulées. Certaines analyses, référencées "APE02", ont été effectuées par le laboratoire de chimie d'Aperam Imphy en 2002 pour les coulées FT1 et NY041. Ce laboratoire est situé sur le site de production d'Imphy et fait partie de l'Acierie. Son activité première est de vérifier à différentes étapes de l'élaboration d'une coulée le respect de sa composition.

Coulée	Source de l'analyse	Fe	Si	Nb	B	Cu
ATM	EAG	75,33	13,59	2,90	7,21	0,96
	APE15	73,03	15,51	3,19	7,24	1,03
VAC	EAG	74,98	14,18	2,85	7,06	0,93
	APE15	73,14	15,77	3,04	7,05	0,99
NY041	APE02	75,30	14,60	2,84	6,20	1,00
	EAG	75,91	13,63	2,73	6,77	0,96
	APE15	72,95	15,86	3,06	7,05	1,08
FT1	APE02	76,10	13,30	2,87	6,70	1,00
	EAG	76,41	12,73	2,44	7,44	0,98
	APE15	74,98	13,92	2,60	7,44	1,06

Tableau V - 1 : analyse chimique des 4 coulées APERAM (compositions atomiques)

Les analyses de base concernant les deux autres coulées ont d'abord été faites ailleurs, au laboratoire du groupe EAG situé à Toulouse. Ce laboratoire a utilisé la technique ICP-OES (Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma Induit). Les analyses des coulées NY041 et FT1 ont été également reprises à Toulouse selon la même technique afin de disposer d'informations comparatives entre les coulées caractérisées de la même manière.

Un gros souci apparaît, les résultats d'analyse APE02 et EAG effectués sur une même coulée étant différents. Il s'ensuit que les courbes $y_{to}(f_c)$ diffèrent notablement (cf. Figure V - 6), selon que l'on considère l'une ou l'autre analyse de base. On comprend que l'incertitude qui en résulte rend plus que délicat l'application du critère de diffusion totale.

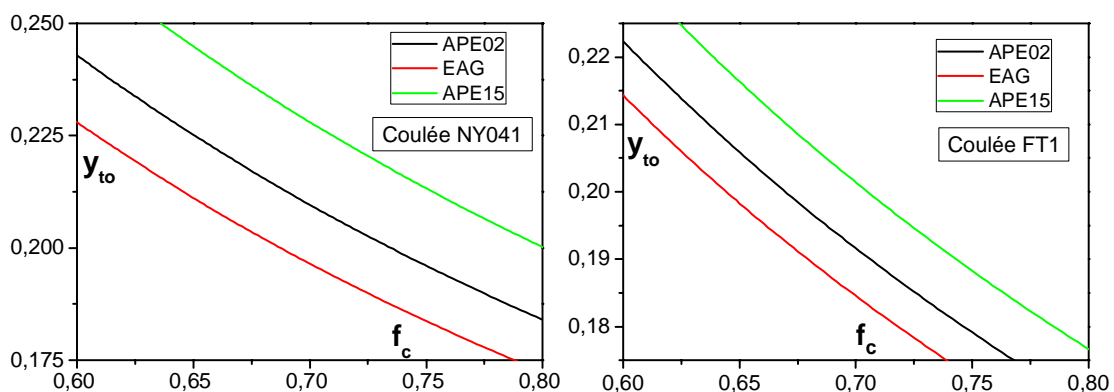


Figure V - 6 : courbes limites des coulées FT1 et NY041 associées aux deux analyses de bases

Au vu de ces résultats décevants, et après concertation avec nos partenaires, deux alliages tests de compositions connues et représentatives des nanocristallins étudiés ont été réalisés, afin de pouvoir établir le degré de fiabilité des caractérisations opérées par le laboratoire mandaté pour reprendre les analyses de base. C'est le Laboratoire de chimie d'Aperam Imphy qui, comme pour les analyses de 2002, fut l'heureux élu. La caractérisation mise en œuvre repose sur la technique ICP (Spectrométrie d'Emission Optique à Source Plasma).

Les compositions tests ont été réalisées par induction haute fréquence en creuset froid, en considérant que ce type d'élaboration minimisait le risque d'évaporation des éléments, de sorte que la composition de l'alliage doit coïncider avec la composition du mélange introduit dans le creuset. L'élaboration a été faite au département NanoSciences de l'Institut Néel par Richard Haettel. Le CRY a fourni pour chacune des deux compositions les éléments (Fe, FeNb, Cu, FeB, Si) dans les quantités requises et sous forme séparées. Les éléments ont été incorporés successivement jusqu'à obtention des deux compositions finales. Les lingotins obtenus ont été ensuite broyés puis refondus deux ou trois fois afin d'assurer une bonne homogénéité des alliages finaux.

Les deux alliages ont alors été transmis au CRY qui les a confiés au laboratoire de chimie d'Aperam. Elles sont dénommées "Ref Si 7,6" et "Ref Si 8,7" dans le Tableau V - 2, à l'image de la teneur x (massique) de la poudre de base. Comme on l'a vu, la valeur du paramètre x est spécialement importante pour déterminer la courbe limite et c'est donc ce paramètre que nous considérons pour quantifier la fiabilité de l'analyse. On constate alors que la valeur de x mesurée sur les compositions test diffère de 2,1 % par rapport à la valeur de x estimée à l'aide de la composition de la poudre de départ, et nous considérons que ce pourcentage donne une indication par excès de l'incertitude sur l'analyse, somme toute satisfaisante.

La fiabilité des analyses du laboratoire de chimie d'Aperam étant acquise, les quatre coulées APERAM lui sont confiées. Les résultats communiqués sont indiqués sur le Tableau V - 1. Les courbes limites concernant NY041 et FT1 issues de cette nouvelle analyse sont reportées sur la Figure V - 6. Comme on le voit, elles se démarquent très nettement des courbes obtenues avec les précédentes analyses, en accord avec l'évolution du taux de Silicium x mesuré. Ce sont bien sûr ces dernières courbes que nous retiendrons pour mettre en œuvre le critère de diffusion totale.

Coulée		Fe	Si	Nb	B	Cu
Ref Si 7,6	Poudre de base	75,36	13,53	2,91	7,18	1,02
	Analyse APE15	75,42	13,82	2,96	6,77	1,03
Ref Si 8,7	Poudre de base	74,57	15,48	2,91	6,02	1,02
	Analyse APE15	En cours	En cours	En cours	En cours	En cours

Tableau V - 2 : analyse chimique des 2 coulées test (compositions atomiques) réalisées en septembre 2015

Passons maintenant à l'analyse des paramètres structuraux concernant les échantillons recristallisés :

III.2. La technique XRD

Les paramètres structuraux y (= composition de la phase $Fe_{1-y}Si_y$), f_c et D sont déterminés au CRY par la diffraction de rayons X (X-ray diffraction), noté XRD par la suite. Présentons d'abord succinctement cette technique :

La Diffraction des Rayons X (XRD) est une technique d'analyse importante pour la science des matériaux, en particulier pour la cristallographie. Les rayons X ont une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la distance interatomique, soit de l'ordre de l'Angstrom. Un rayon X incident est diffracté par un réseau d'atomes, dans des directions spécifiques, caractéristiques de ce réseau. Le principe de diffraction est présenté sur la Figure V - 7.

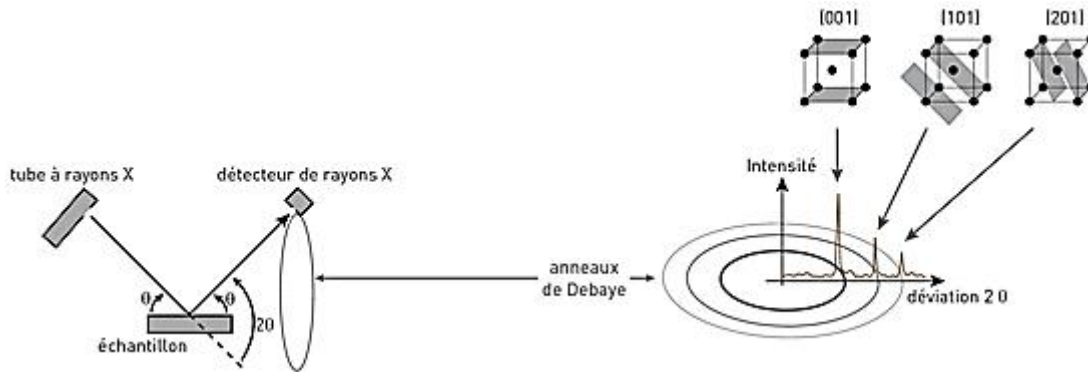


Figure V - 7 : principe de diffraction de rayons X [6]

La Figure V - 7 représente un faisceau de rayons X produit par une source métallique et réfléchi par un échantillon. La longueur d'onde du faisceau émise dépend du métal (Cu, Co, Mo, W, Au et Ag) de la source. Ce faisceau de rayons X est diffracté par les plans atomiques du cristal qu'il rencontre. Après interférence des ondes réfléchies, un diagramme d'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau est obtenu (diffractogramme). Il est caractéristique de la structure du cristal et de la nature des phases présentes.

L'interaction entre le rayon X et les atomes du cristal peut être vue comme la diffusion de la lumière par un réseau optique, comme l'illustre la Figure V - 8. Pour satisfaire la condition d'interférence maximale, la différence de trajet de deux ondes réfléchies doit obéir à la loi de Bragg

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad n \text{ entier} \quad (V-16)$$

Où λ désigne la longueur d'onde du faisceau X incident, θ , l'angle d'incidence et d la distance entre deux plans atomiques.

Les plans atomiques dans un cristal peuvent être désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) , ces trois nombres étant entiers et tous non nuls. Dans un repère ayant pour origine un nœud du réseau cristallin, tout plan atomique passant par 3 nœuds situés sur les 3 axes, aura pour équation :

$$hx + ky + lz = n$$

Où n désigne le même nombre entier que dans l'équation (V-16).

Si le plan est parallèle à un axe, l'indice de Miller correspondant est nul. La variation de n permet d'obtenir l'ensemble des plans atomiques de la même famille et parallèles entre eux. Sur un diffractogramme, on peut ainsi relier chaque pic obtenu à un plan (h, k, l) . Les indices de Miller du plan sont les indices du pic.

De plus, le réseau cristallin étant un empilement de mailles élémentaires, la distance entre deux plans atomiques d et les indices de Miller (h, k, l) sont liés aux paramètres de maille (a, b, c) . Pour le cristal cubique [7, p. 21], $a = b = c$. On a ainsi :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (V-17)$$

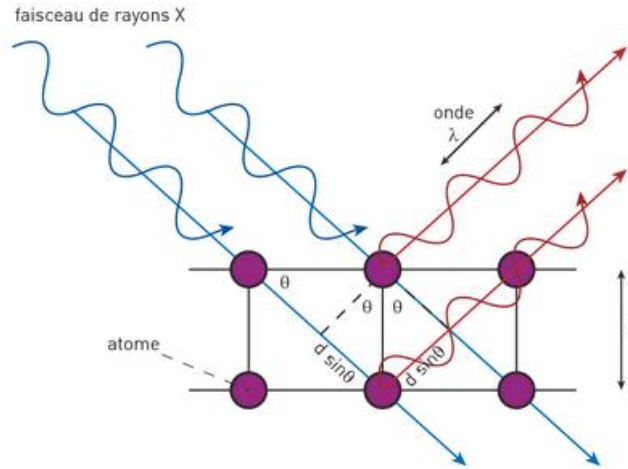


Figure V - 8 : Interaction de rayons X et des atomes de cristal dans l'échantillon [6]

La Figure V - 9(a) représente un diagramme de diffraction. A chaque pic de position 2θ , est associé un triplet (h, k, l) et une valeur d , déterminée par le logiciel de traitement selon (V-16). En injectant la valeur de d et du triplet (h, k, l) dans (V-17), on calcule le paramètre de maille a . Cette valeur de a est corrélée directement à la teneur en Si dans le nanograin FeSi, comme l'indique la Figure V - 1, et permet donc de remonter à la composition.

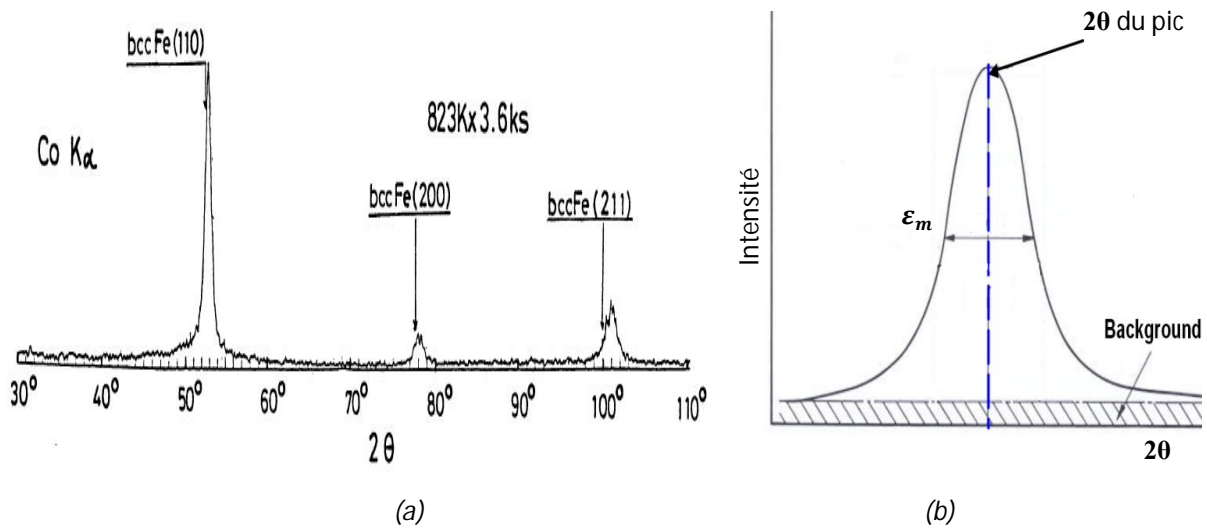


Figure V - 9 : (a) Diagramme de diffraction de $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ recuit 1h à 550°C avec rayonnement de $CoK\alpha$ [9] (b) Présentation du pic étudié avec un fitting

Pour calculer la taille de grains submicroniques, on utilise la formule de Debye-Scherrer [8]

$$D = \frac{K \lambda}{\sqrt{\epsilon_m^2 - \epsilon_{inst}^2} \cos\theta} \quad (V-18)$$

où θ désigne la valeur de l'angle correspondant au barycentre du pic étudié. K est un facteur sans dimension, lié à la forme des cristallites, proche de 1 (on prend en général 0,9 pour des cristallites

relativement équiaxes), ε_m la largeur à mi-hauteur du pic étudié, ε_{inst} la largeur à mi-hauteur instrumentale. ε_{inst} diffère de ε_m à cause d'un élargissement du pic de diffraction dû à l'optique de l'instrumentation. Cet élargissement est calibré à l'aide d'échantillons standard avant toute mesure.

Enfin, la forme d'un pic de diffraction contient également des informations sur la cristallinité de la phase qu'il représente. Plus le volume de réseau cristallin diffractant est large et sans défaut, plus le pic de diffraction associé est fin et intense. A contrario, si la zone qui diffracte est mal ordonnée (cas d'une zone amorphe, par exemple) ou de très faible taille, le pic présentera un élargissement important et une faible intensité. Dans un matériau nanocristallin de type FeSi présentant des zones amorphes et des zones cristallisées, chaque pic du diffractogramme contient la contribution de ces deux fractions respectives.

Ainsi, pour calculer la fraction cristalline, on a besoin de traiter le signal obtenu comme la somme d'une fonction Gaussienne, représentant la contribution de la fraction cristallisée et d'une fonction Lorentzienne, qui représente la contribution de la phase amorphe. Le pic est ainsi déconvolué par rapport aux fonctions gaussiennes et lorentziennes de référence (références respectivement définies avec phase 100% cristallisée, représentée dans la formule ci-dessous par le paramètre K_c et phase 100% amorphe, représentée par le paramètre K_a). Sur la courbe expérimentale fittée, on calcule l'aire de la contribution gaussienne I_c et celle de la contribution lorentzienne I_a . On détermine alors [8] f_c selon :

$$f_c = \frac{I_c}{I_c + I_a K_c / K_a} \quad (V-19)$$

III.3. Analyse des propriétés structurales des coulées Aperam

Concernant les coulées Aperam, trois protocoles de caractérisation XRD ont été utilisés :

- le protocole noté "ancien" fut effectué sur les coulées NY041 et FT1 avec un appareillage et un environnement logiciel aujourd'hui disparus, par un technicien qui a depuis quitté le CRY.
- Les protocoles "alpha" et "3 pics" sont pratiqués actuellement au CRY. Un nouvel appareillage équipé d'un nouvel environnement logiciel est mis en œuvre par Françoise Riblet, en charge des caractérisations X au CRY. Le protocole "alpha" ne prend en compte que le pic alpha (le premier pic) alors que le protocole "3 pics" cumule les informations issues des trois premiers pics. Les coulées ATM et VAC ont été caractérisées selon ces deux protocoles. A titre comparatif, quelques points de mesures ont également été réalisés sur la coulée NY041. Françoise Riblet nous a communiqué les résultats dépouillés.

Les données de mesure sont reportées dans l'Annexe 5.

III.3.1. Protocole "ancien" sur coulées NY041 et FT1 : résultats bruts

La Figure V - 10 présente l'évolution des trois paramètres de structure (f_c , γ et D) en fonction du temps de recuit de cristallisation t_{cr} pour différentes températures de recuit T_{cr} . On note qu'aux faibles fractions cristallines, la composition de la phase Fe-Si est bien plus pauvre en Si pour FT1 que pour NY041.

Il faut, avant de se lancer dans une exploitation quantitative de cette masse d'information, déterminer le degré de fiabilité qu'elles présentent. Nous mettons pour cela en œuvre le critère de diffusion totale énoncé plus haut.

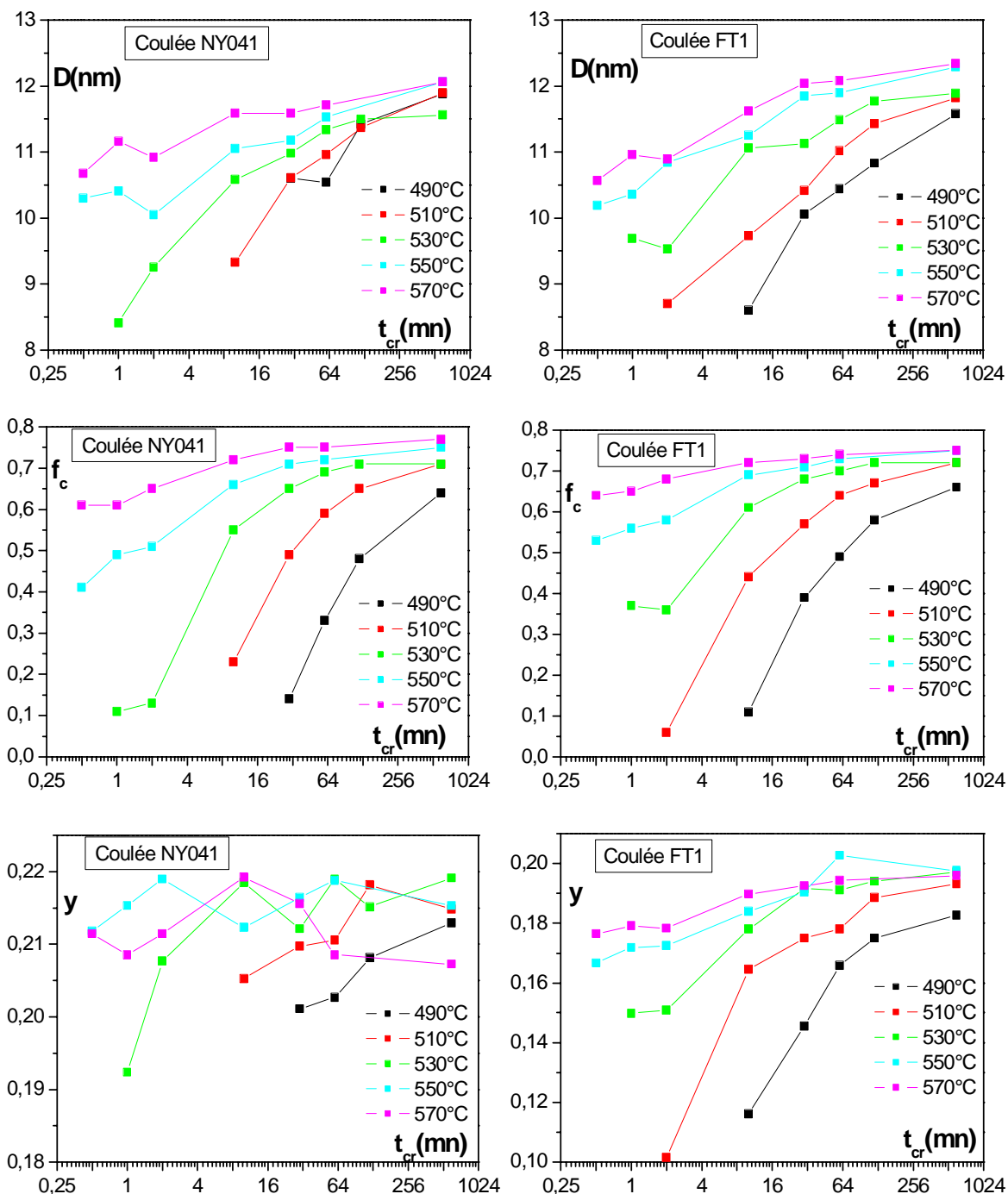


Figure V - 10 : Représentation de données structurales en fonction de la durée de recuit de cristallisation t_{cr} en utilisant le protocole de dépouillement "ancien": à gauche, la coulée NY04; à droite, la coulée FT1

III.3.2. Le critère de diffusion totale appliqué au protocole "ancien"

On note que les échantillons qui nous concernent ici réalisent seulement deux compositions de base, correspondant aux coulées NY041 et FT1, recuits sous différentes conditions. Il n'y a donc que deux courbes limites à tracer, alors que dans le cas des points publiés par Herzer, il y avait autant de compositions de base, et donc de courbes limites, que d'échantillons. L'analyse semble donc a priori plus simple à mettre en œuvre.

Rappelons que l'étude des échantillons de Herzer nous a permis de conclure que l'hypothèse de diffusion totale est validé pour $f_c \geq 0,69$. Une première idée consiste donc à piocher tous les points

réalisant $f_c \geq 0,69$ dans les bases de données concernant les coulées NY041 et FT1 pour procéder à la même analyse que pour les points de Herzer mais avec un objectif ici différent : il ne s'agit pas de valider l'hypothèse de diffusion totale, mais, cette hypothèse étant dorénavant admise, de déterminer le degré de fiabilité du protocole de dépouillement. Dans ces conditions, la sélection des points d'après la valeur de f_c mesurée est irrecevable car si le protocole "ancien" entache la mesure de f_c d'une erreur systématique, certains des points que nous sélectionnons peuvent finalement ne pas appartenir à l'intervalle autorisé, biaisant le résultat de l'analyse. La Figure V - 11(b), consacrée à la coulée FT1, illustre bien ce problème : plusieurs points réalisent une fraction cristalline mesurée supérieure à 0,69 alors même que le taux de Si continue à croître avec f_c : cela démontre que ces points ne vérifient pas le critère de diffusion totale et ne doivent pas être sélectionnés.

Il est bien plus indiqué de repérer les points pertinents en appréciant le comportement collectif du nuage de points : les points inféodés au régime de diffusion totale doivent globalement adopter une disposition parallèle à la courbe limite, ou, plus simplement, un comportement $y(f_c)$ décroissant, en partant du principe que cette tendance doit être vérifiée même en présence d'une erreur systématique¹. Il reste que, compte-tenu de la dispersion, la sélection des points constitue une entreprise délicate. La Figure V - 11 présente le résultat de cet exercice : En partant du principe que mieux valait rater un point autorisé (on appauvrit alors simplement la statistique) qu'introduire un point non pertinent (on biaise le résultat), nous avons sélectionné les points encadrés (six points pour la coulée NY041 et trois points pour la coulée FT1).

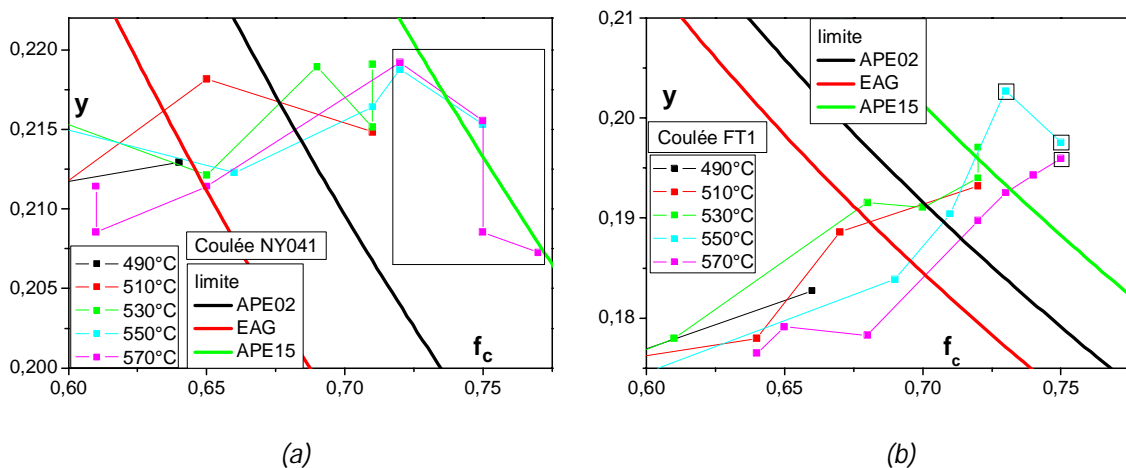


Figure V - 11 : sélection des points appartenant au régime de diffusion totale dans la cadre du protocole "ancien": (a) = coulée NY041 (b) = coulée FT1

Comme indiqué au § III.1, nous retenons la courbe limite obtenue avec l'analyse APE15 pour poursuivre l'exploitation des données. Nous reprenons alors la démarche détaillée à propos des points de Herzer, en considérant que l'erreur systématique éventuelle est associée au protocole et indépendante de la coulée étudiée. On regroupe donc les 3 points issus de FT1 (en rouge sur la Figure V - 12) avec les 6 points issus de NY041 (en noir). Les nuages de points reproduisent un comportement linéaire sympathique. On obtient alors $\eta^{ancien} = 1,01 \pm 0,009$, $\zeta^{ancien} = 1,009 \pm 0,009$. Compte-tenu de l'incertitude, on considère que l'erreur systématique de 1 % n'est pas significative.

¹ Notons que nous ne pouvons pas procéder de cette manière à propos des points de Herzer, puisqu'un seul recuit est pratiqué pour chaque composition. L'identification d'une tendance n'est alors pas possible.

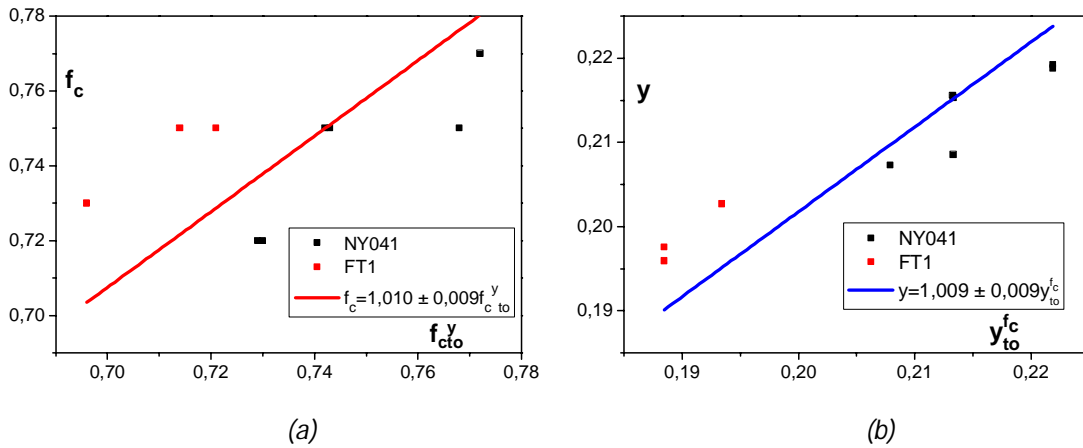


Figure V - 12 : Détermination des courbes de tendance $f_c(f_c^y)$ et $y(ycto^f_c)$ associées aux data obtenues avec le protocole "ancien" (coulées NY041 en noir, FT1 en rouge) pour quantifier son degré de fiabilité

L'incertitude aléatoire associée à une mesure ponctuelle vérifie pour sa part

$$\frac{\delta f_c}{f_c^y} = \frac{\delta y}{ycto^f_c} = \sqrt{n} \sigma_n = \sqrt{9} \times 0,009 = 2,7 \% \quad (V-20)$$

Plus vraisemblablement, en reprenant le même raisonnement que pour les échantillons de Herzer, cette valeur caractérise la somme $\delta f_c / f_c^y + \delta y / ycto^f_c$.

On obtient donc que les mesures de y et f_c issues du protocole "ancien" sont tout à fait exploitables.

III.3.3. A propos de la taille des grains

Nous n'avons identifié aucun moyen qui nous permette de quantifier le degré de fiabilité des mesures de taille des grains obtenues dans le cadre du protocole "ancien".

On peut néanmoins comparer les data avancées avec les data publiées obtenues sur des compositions voisines (indiquées dans le Tableau V - 3) avec des recuits de cristallisation de mêmes durées égales à une heure et pour des températures équivalentes.

source	Composition de base
Hernando	$Fe_{73,5}Cu_1Ta_3Si_{13,5}B_9$
Herzer	$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$
Mazaleytrat	$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$
NY041	$Fe_{73}Cu_1Nb_3Si_{16}B_7$
FT1	$Fe_{75}Cu_1Nb_3Si_{14}B_7$

Tableau V - 3 : Présentation de composition de base pour les différentes sources

La Figure V - 13 indique alors que les tailles de grains obtenues pour FT1 et NY041 sont cohérentes avec les data rapportées par Mazaleytrat [10] mais inférieures à l'estimation rapportée par Herzer d'environ 1,5 nm, les tailles de grain rapportées par Hernando [2] culminant bien au-dessus des autres. Compte-tenu de l'aspect très dispersé des tailles avancées par Hernando, il semble légitime de nourrir quelques doutes sur la précision de ces dernières données.

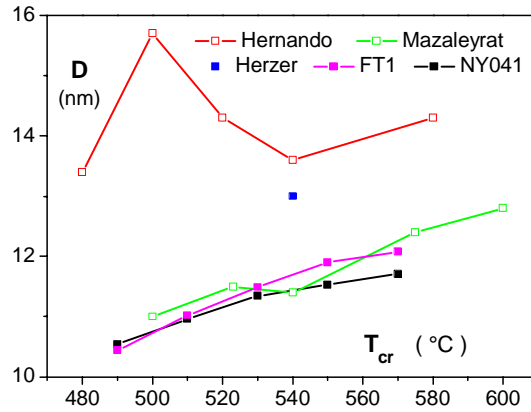
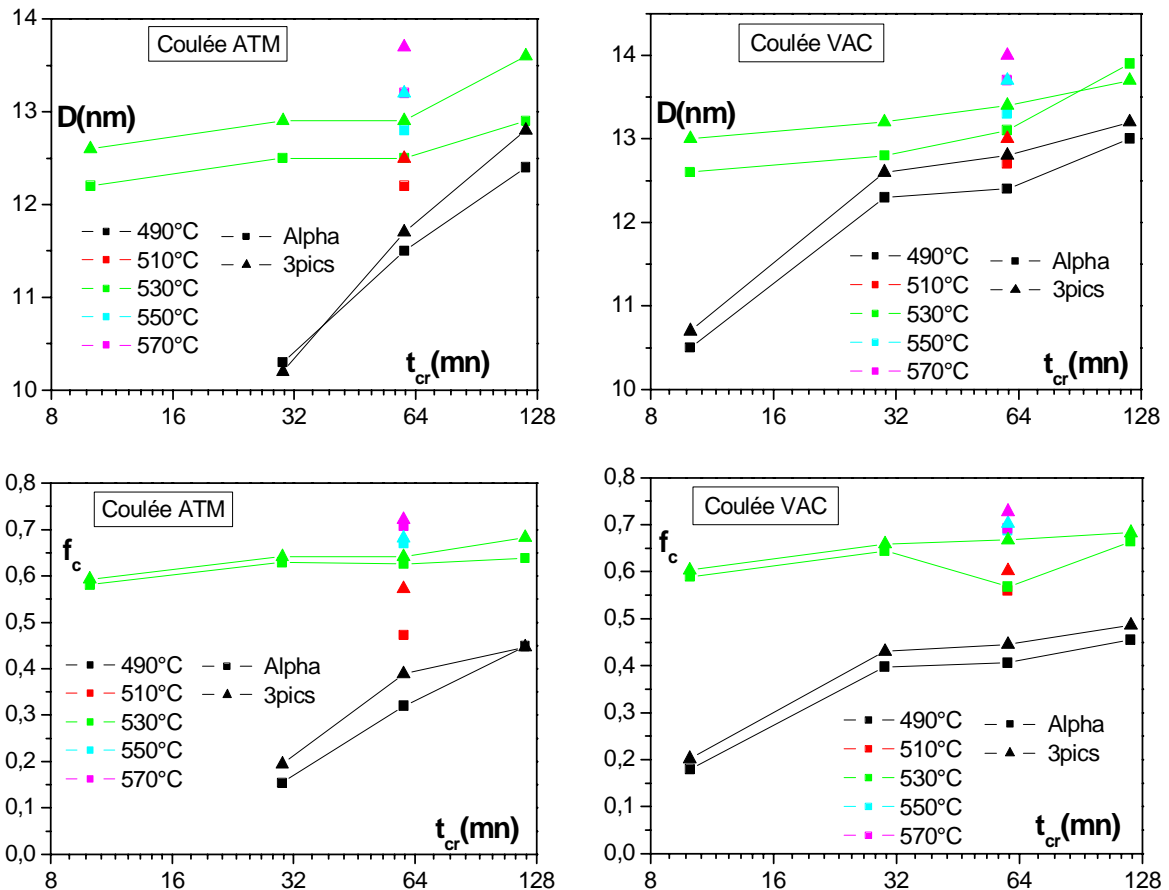


Figure V - 13 : Comparaison des tailles de grains rapportées pour des recuits de cristallisation identiques pratiqués sur les compositions de base indiquées sur le Tableau V - 3

III.3.4. Analyse des protocoles "Alpha" et "3 pics"

Le nombre de mesures issues de ces protocoles est plus restreint que pour le protocole "ancien" et les datas issues de ces deux protocoles sont représentées sur la même figure. La Figure V - 14 présente l'évolution des trois paramètres de structure (f_c , γ et D) pour les coulées ATM et VAC en fonction du temps de recuit de cristallisation pour différentes températures de recuit.



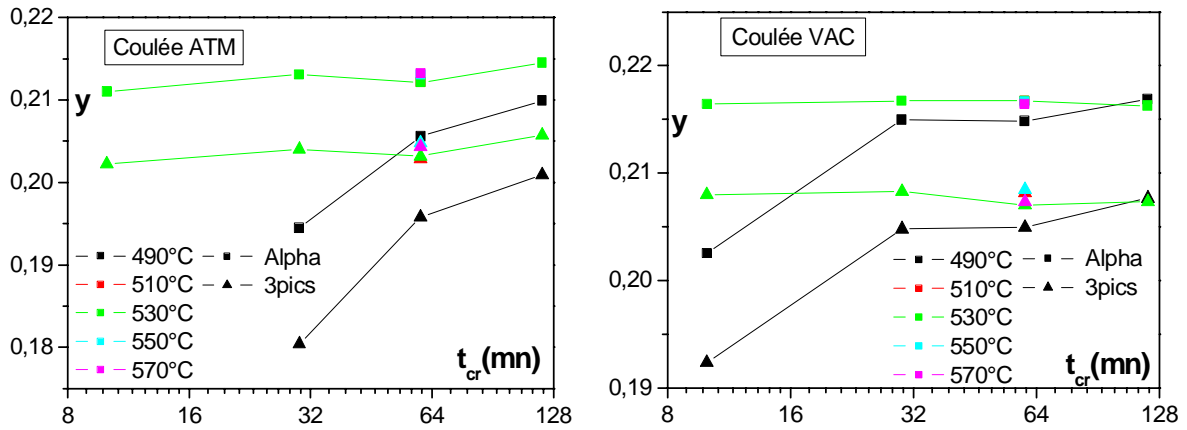


Figure V - 14 : Représentation de données structurales en fonction de la durée de recuit de cristallisation en utilisant les protocoles "alpha" et "3 pics" : à gauche, la coulée ATM ; à droite, la coulée VAC

On constate pour commencer un désaccord important entre les deux protocoles concernant les compositions y . Il est donc plus que jamais nécessaire de déterminer leurs degrés de fiabilité. On souhaiterait reprendre pour cela la démarche mise en œuvre à propos du protocole "ancien". Malheureusement, nous ne pouvons pas finaliser cette démarche car nous sommes incapables de détecter les points susceptibles d'appartenir au régime de diffusion totale : comme on le voit sur la Figure V - 15 (à comparer avec la Figure V - 11, tracée avec des échelles comparables), les points correspondants aux fortes valeurs de f_c ne manifestent pas le comportement décroissant attendu mais plutôt un plateau dont on ne sait trop que penser. Il est vrai que les fractions cristallisées maximales tournent autour de 0,72, alors que 7 des 9 points sélectionnés pour expertiser le protocole "ancien" excédaient cette valeur. On peut donc penser que le régime de diffusion totale n'est peut-être pas encore vraiment installé.

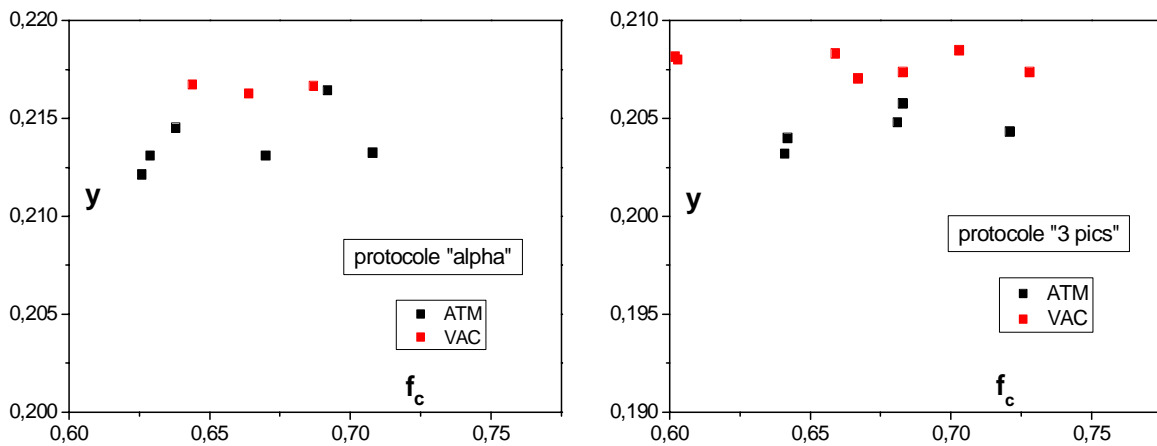


Figure V - 15 : Représentation de la différence de composition y entre deux coulées ATM et VAC (a) protocole "alpha" (b) protocole "3 pics"

En complément, le Tableau V - 4 indique quelques mesures comparatives obtenues selon les trois protocoles pour des échantillons traités à l'identique ($t_{cr} = 10$ min, $T_{cr} = 510$ °C; $t_{cr} = 1$ h, 530 °C, 570 °C). En accord avec les conclusions du paragraphe précédent, nous considérons que les valeurs obtenues avec le protocole "ancien" sont fiables, avec une estimation par excès de l'incertitude de $\pm 2,7$ % déterminant l'intervalle de confiance.

Les colonnes pourcentages accompagnant les mesures "alpha" et "3 pics" indiquent les écarts relatifs par rapport aux mesures "ancien". Les écarts, souvent supérieurs à $\pm 2,7$ %, démontrent que

beaucoup de mesures issues des protocoles alpha et 3 pics sont fausses. De plus, la valeur fluctuante de l'écart indique qu'il ne s'agit pas d'une erreur systématique qu'on pourrait facilement corriger.

Références	f_c			γ		
	ancien	alpha	3 pics	ancien	alpha	3 pics
510-10	23	18,7 (-19%)	22,5 (-2,2%)	20,53	19,60 (-4,5%)	18,44 (-10%)
530-1h	69	63,5 (-8%)	64,9 (-5,9%)	21,89	21,64 (-1,1%)	20,88 (-4,6%)
570-1h	75	70,2 (-6,4%)	71,5 (-4,7%)	20,81	21,73 (+4,4%)	20,99 (+0,8%)

Tableau V - 4 : Comparaison entre les protocoles pour la coulée NY041 (écarts relatifs par rapport aux mesures "ancien" dans les parenthèses)

Clairement, il semble peu sûr d'exploiter quantitativement les données mesurées avec ces deux protocoles. Nous ne nous y aventurerons pas.

En fait, comme l'indique le Tableau V - 1 relatif aux compositions de base, si FT1 se démarque nettement de NY041, VAC et ATM en sont proches. En se focalisant une nouvelle fois sur le taux de silicium, et en reprenant les data APE15, on a en effet

$$\frac{x_{NY041} - x_{FT1}}{x_{NY041}} = 12,2\% \quad \frac{x_{NY041} - x_{VAC}}{x_{NY041}} = 0,6\% \quad \frac{x_{NY041} - x_{ATM}}{x_{NY041}} = 2,2\%$$

On s'attend donc à ce que les coulées VAC et ATM aient un comportement comparable à la coulée NY041. Dans ces conditions, la simulation de la coulée NY041 devrait convenir également pour représenter les coulées VAC et ATM.

III.4. Bilan

La grande sensibilité de la simulation de K_u à la valeur des paramètres introduits que nous établirons au chapitre VI nous a conduit à scruter de très près les résultats de caractérisation qui nous ont été communiqués. Synthétisons le bilan de nos investigations :

- La fiabilité des analyses de base référencées "APE15" a été démontrée.
- Le protocole XRD "ancien" concerne les coulées NY041 et FT1. Sa fiabilité a été démontrée en recourant au critère de diffusion totale appliqué avec les analyses de base "APE15".
- Les protocoles "alpha" et "3 pics" concernent essentiellement les coulées VAC et ATM et manifestent entre eux un décalage systématique sur la mesure de la composition. La fiabilité de ces protocoles n'a pas pu être étudiée via le critère de diffusion totale, mais quelques points de mesures comparatifs établis par rapport au protocole "ancien" amènent à conclure qu'ils ne sont pas fiables. Ces conclusions sont fragiles en raison du petit nombre de points de comparaison.
- Le protocole "ancien" ayant été appliqué aux coulées NY041 et FT1 uniquement, seules ces deux coulées peuvent faire l'objet de simulations de K_u . La simulation concernant NY041 devrait cependant convenir, dans les grandes lignes, pour les coulées VAC et ATM, dont la composition de base est proche. Gardons néanmoins à l'esprit que nous n'avons identifié aucun moyen qui nous permette de quantifier le degré de fiabilité des mesures de taille des grains obtenues dans le cadre du protocole "ancien".

Nous proposerons en fin de chapitre quelques idées pour compléter le panel de techniques consacrées aux caractérisations structurales.

IV. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE CRISTALLISATION

Notre but affiché est de modéliser les propriétés d'anisotropie obtenues en effectuant des recuits séparés. Le recuit sous champ s'applique alors à un matériau dont la cristallographie est censée ne plus évoluer. Dans ce contexte, l'étude des caractéristiques de la cinétique de cristallisation ne présente pas forcément un gros intérêt en elle-même. Quelques mots sur notre motivation sont donc utiles.

IV.1. Motivations de l'étude

Comme indiqué plus haut, ce sont d'abord les propriétés d'anisotropie obtenues en effectuant des recuits séparés que nous envisageons de simuler. La procédure est pertinente à condition que les propriétés cristallographiques ne soient pas impactées par le recuit sous champ, ce qui conduit à mettre en place un recuit de cristallisation garantissant un état d'équilibre stable. Malheureusement, cet état ne peut qu'être approché si on pratique des temps de recuits de l'ordre d'une heure, comme c'est l'usage. Dans ces conditions, il reste intéressant de connaître les lois d'évolution des paramètres f_c , D et γ avec la température et la durée du recuit de cristallisation, ne fut-ce que pour pouvoir quantifier l'écart aux valeurs asymptotiques et l'amplitude des phénomènes de recristallisation partielle qui pourraient malgré tout advenir lors du deuxième recuit.

Si on adopte une perspective élargie, ces lois d'évolution seront évidemment mises à contribution quand il s'agira de s'attaquer à la modélisation de l'anisotropie induite par un unique recuit.

Confessons finalement que la modélisation de la cinétique de cristallisation constitue un problème tout simplement intéressant. La démarche que nous retiendrons n'est cependant pas basée sur l'analyse des phénomènes à l'œuvre, qui pourrait sans doute constituer à part entière le sujet d'une thèse et met en jeu une culture scientifique qui n'est pas la nôtre. Nous retiendrons une démarche plus pragmatique, orientée vers la mise au point de formulations si possible simples et performantes, au risque d'occulter le lien avec les phénomènes physiques sous-jacents.

Nous avons établi au paragraphe précédent que les banques de données concernant les propriétés cristallographiques des coulées NY041 et FT1 étaient exploitables, moyennant quelques ajustements. L'idéal serait de disposer d'une représentation analytique des lois d'évolution des différents paramètres avec la température de recuit et la durée. Nous allons ici creuser cette question à propos du paramètre f_c . Les expressions seront établies en nous basant sur les mesures documentées dans les bases de données concernant FT1 et NY041.

Présentons d'abord brièvement le formalisme habituellement mis en oeuvre dans ce contexte :

IV.2. Éléments de modélisation : formalisme de Johnson-Mehl-Avrami

La cinétique de croissance cristalline est habituellement décrite au moyen du formalisme de Johnson-Mehl-Avrami, lequel prévoit une évolution dans le temps de la fraction cristalline selon

$$f_c(t) = 1 - \exp[-t_{eq}^n], \quad t_{eq} = \lambda t \quad \lambda = \lambda_0 \exp[-E/(k_B T)] \quad (V-21)$$

E désigne une énergie d'activation thermique et n un exposant dont la valeur dépend du mécanisme. Par exemple, s'il s'agit d'une croissance dans l'espace et que tous les germes de nucléations sont

présents à l'état initial, on a $n = 3$. L'état de l'art synthétisé dans [11] fait apparaître des énergies d'activation assez consensuelles autour de $E \approx 3,8$ eV/atome. Par contre, les valeurs d'exposants proposées sont largement contradictoires, comprises entre 1,3 et 4. Dans [12], Pradell réconcilie les points de vue en expliquant que la valeur de n change en fonction de l'état de cristallisation et doit donc être représenté par une fonction $n = h(f_c)$ (cf. Figure V - 16). On est alors amené à formuler les choses sous forme différentielle, soit

$$\frac{df_c}{dt_{eq}} = n t_{eq}^{n-1} \exp[-t_{eq}^n], \quad n = h(f_c) \quad (V-22)$$

Cette relation est malheureusement généralement non intégrable analytiquement, même en introduisant une fonction h simplissime du style $n = \alpha - \beta f_c$.

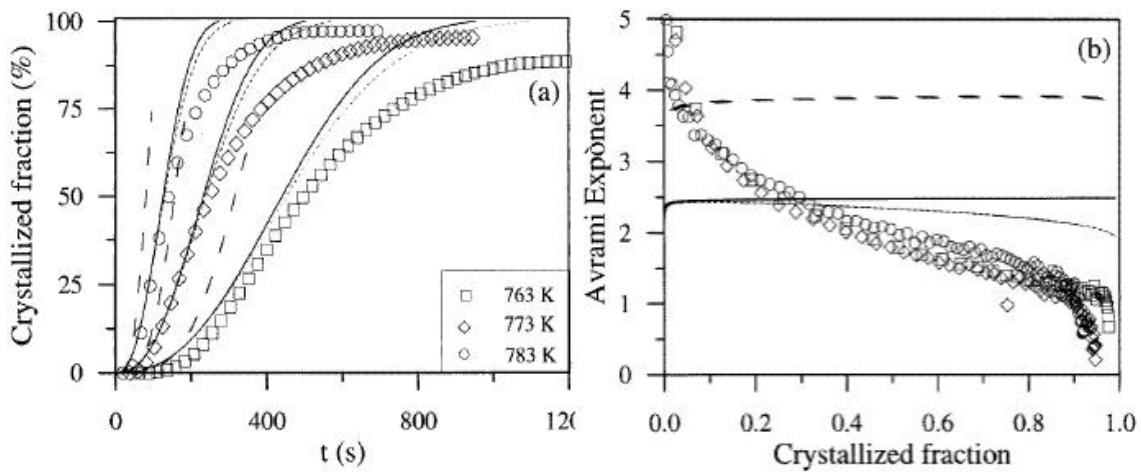


Figure V - 16 : Extraite de [12] : (a) cinétique de cristallisation observée sur une composition $Fe_{73,5}Si_{17,5}Cu_1Nb_3B_5$. Comparaison entre mesure expérimentale (points) et différentes simulations (courbes) effectuées selon des scénarii invoquant des évolutions de n avec f_c rendues sur la figure (b) ; les points de la figure (b) indiquent l'évolution qu'il faudrait donner à n pour obtenir les courbes expérimentales de la figure (a)

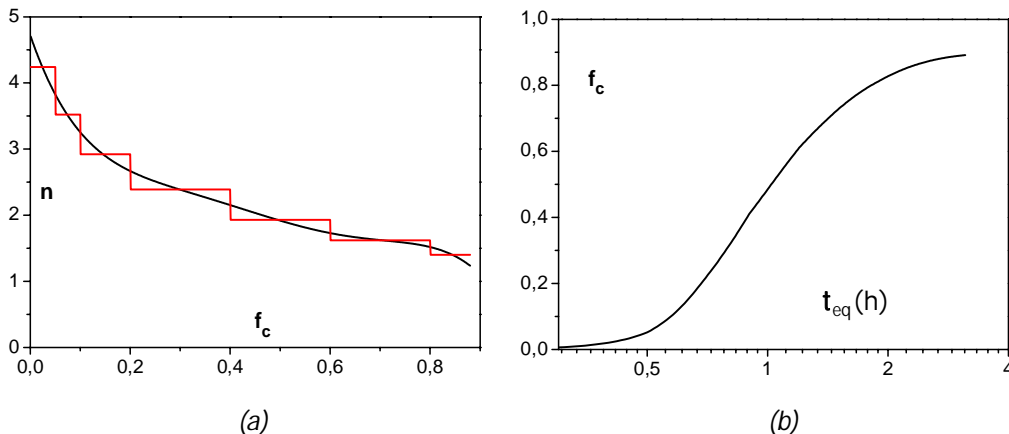


Figure V - 17 : (a) Représentation de la loi moyenne $n_{moy}(f_c)$ associée aux courbes de la Figure V - 16(b) et de sa représentation discrétisée (b) Reconstitution de la loi $f_c(t_{eq})$ à l'aide de la représentation discrétisée de la loi $n_{moy}(f_c)$ dans la figure (a)

On peut néanmoins rester dans le cadre d'une démarche analytique en échantillonnant la fonction h . La Figure V - 17 montre ainsi la reconstitution de la loi $f_c(t_{eq})$ obtenue en échantillonnant la loi $n(f_c)$ représentée sur la Figure V - 16 par 7 fonctions $n_j(f_c)$ couvrant l'intervalle $0 \leq f_c \leq 0,88$. Pour ce

faire, on considère que les courbes $n(f_c, T_{cr})$ de la Figure V - 16(b) associées aux trois températures $T_{cr} = 763 \text{ K}, 773 \text{ K}, 783 \text{ K}$ peuvent être assimilées à une courbe moyenne $n_{moy}(f_c)$, fittée par commodité par un polynôme d'ordre 5, de manière à faciliter le calcul des différents coefficients n_j moyennés sur chaque intervalle.

Nous allons maintenant nous replacer dans le contexte de notre étude.

IV.3. Représentation universelle et formulations

On retient de ces premiers éléments l'intérêt de rechercher une représentation universelle en introduisant une durée équivalente. On détermine techniquement celle-ci en introduisant pour chaque température de recuit un facteur multiplicatif $\lambda(T_{cr})$ défini par

$$t_{eq}(T_{cr}, t_{cr}) = \lambda(T_{cr}) t_{cr} \quad (V-23)$$

La valeur de λ est obtenue par tâtonnement de manière à ce que les courbes $f_c = f(t_{eq})$ se superposent. La démarche est illustrée ci-dessous à propos des coulées NY041 et FT1, les valeurs de λ étant reportées dans le Tableau V - 5. On choisit la courbe $f_c(t_{cr}, 530 \text{ °C})$ pour référence de la coulée NY041, en raison de la position centrale de sa température de recuit par rapport à la gamme étudiée, et la courbe $f_c(t_{cr}, 510 \text{ °C})$ pour référence de la coulée FT1, car cette courbe est peu bruitée et présente la gamme de f_c la plus étendue.

$T_{cr}(\text{°C})$	490	510	530	550	570
$\lambda_{NY041}(\text{min}^{-1})$	0,0625	0,25	1	4,5	20,8
$\lambda_{FT1}(\text{min}^{-1})$	0,24	1	4	20	70

Tableau V - 5 : Valeurs des paramètres $\lambda(T_{cr})$ déterminés à partir des courbes $f_c(t_{cr}, T_{cr})$ issues des figures Figure V - 18(a) et Figure V - 19(a) pour générer les courbes universelles $f_c(t_{eq})$ représentées sur les figures Figure V - 18(b) et Figure V - 19(b)

On constate que l'hypothèse d'une courbe universelle est correcte, à condition de ne pas prendre en compte les points concernant les durées de recuit égales à 0,5 et 1 minute (encadrés sur la Figure V - 18(b) et la Figure V - 19(b)), cette limitation s'appliquant aux deux coulées. On peut peut-être expliquer cette singularité en invoquant les incertitudes sur l'évaluation de la durée effective liées à l'incidence non négligeable des phases de montée-descente pour des paliers aussi courts.

Il reste alors à déterminer l'expression analytique la plus adaptée (les points correspondants aux faibles durées sont écartés pour la procédure de fit). L'expression (V-21) intéresse la modélisation dans la mesure où la valeur de l'exposant signe le mécanisme pilotant la croissance à un instant donné, mais il n'entre pas dans les objectifs de cette thèse d'arbitrer ces délicates et passionnantes questions. D'un point de vue pragmatique, cette formulation ne présente alors pas d'intérêt, compte-tenu de la valeur changeante de l'exposant et de l'inconfort analytique qui en résulte. On propose à la place l'expression particulièrement simple

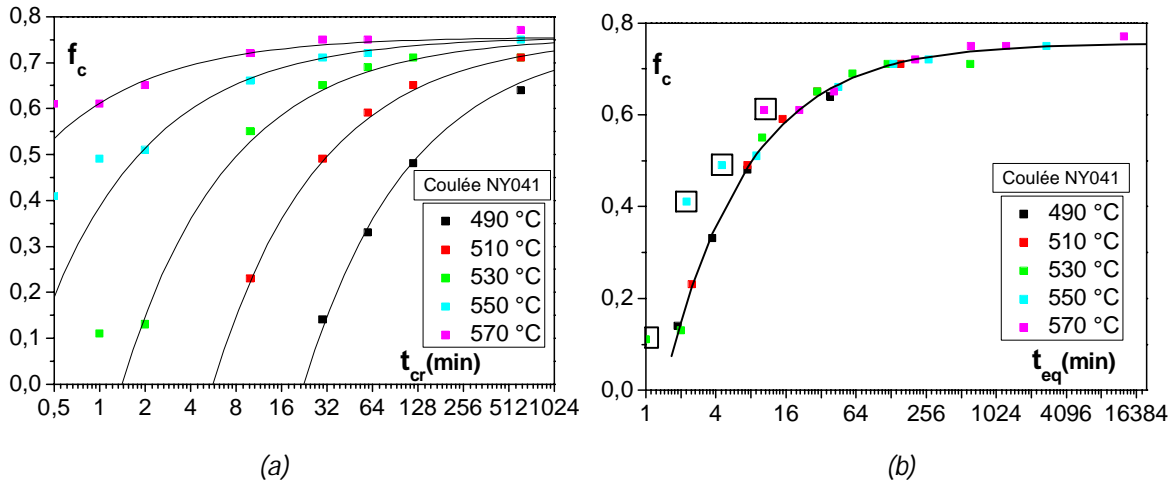


Figure V - 18 : (a) Evolution des fractions cristallisées pour NY041 en fonction de la durée pour différentes températures. Superposées, les courbes obtenues d'après le fit (V-24) de la courbe universelle représentée en (b) ; (b) Représentation unifiée des courbes de cristallisations. Superposée, la courbe $f_c(t_{eq})$ fittée (V-24).

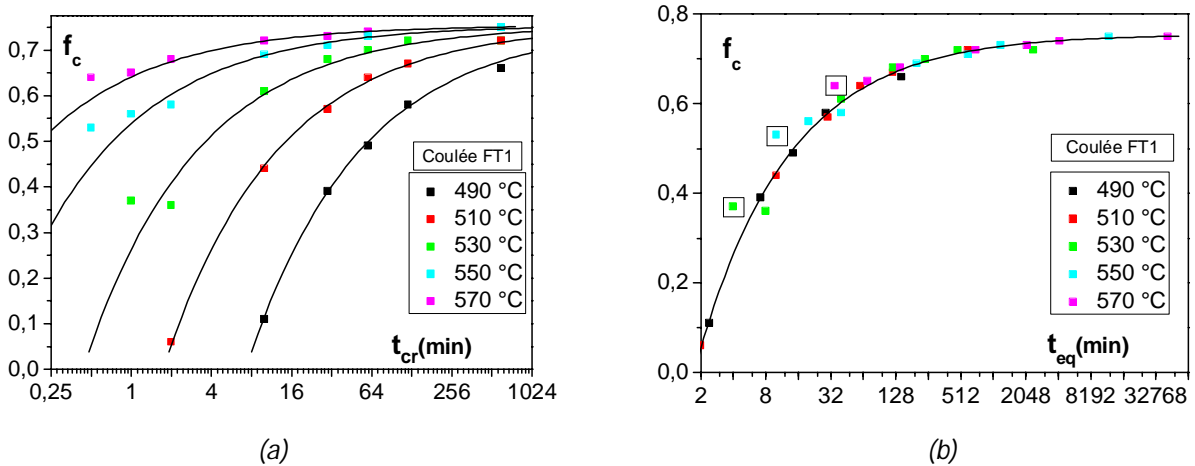


Figure V - 19 : (a) Evolution des fractions cristallisées pour FT1 en fonction de la durée pour différentes températures. Superposées, les courbes obtenues d'après le fit (V-24) de la courbe universelle représentée en (b) ; (b) Représentation unifiée des courbes de cristallisations. Superposée, la courbe $f_c(t_{eq})$ fittée (V-24)

$$f_c = f_c^l (1 - \beta / t_{eq}^\gamma) \quad (V-24)$$

On fitte les coefficients

$$(f_c^l, \beta, \gamma)_{NY041} = (0,756, 1,232, 0,614) \rightarrow t_{eq} > \beta^{1/\gamma} = 1,40$$

$$(f_c^l, \beta, \gamma)_{FT1} = (0,755, 1,325, 0,511) \rightarrow t_{eq} > \beta^{1/\gamma} = 1,73$$

Les courbes correspondant aux fits sont représentées sur les Figure V - 18(b) et Figure V - 19(b). On reconstitue alors les courbes $f_c(t_{cr}, T_{cr})$ en remplaçant dans l'expression (V-24) la grandeur t_{eq} par son expression (V-23) avec les valeurs de λ listées dans le Tableau V - 5. Les courbes $f_c(t_{cr}, T_{cr})$ déduites des lois génériques $f_c(t_{eq})$ sont représentées sur les Figure V - 18(a) et Figure V - 19(a). Les représentations analytiques restituent correctement le comportement global, même si la cinétique aux premiers instants est évidemment mal rendue, la latence initiale, harmonieusement traduite sur la reconstitution de la Figure V - 17, étant ici matérialisée par un simple temps d'incubation

équivalent $\beta^{1/\gamma}$, lequel représente concrètement le temps d'incubation observé pour un recuit conduit à la température de référence. Mentionnons également au besoin que f_c^l représente la fraction cristalline asymptotique.

Soulignons que, bien que les deux expressions soient proches pour les coulées FT1 et NY041, les cinétiques sont différentes car la température de référence diffère pour chaque coulée. Il faut pour comparer repasser aux durées réelles. On obtient ainsi par exemple :

$$f_c^{NY041}(530^\circ C) = 0,756 - 0,9311/t_{eq}^{0,614}$$

$$f_c^{FT1}(530^\circ C) = 0,755 - 0,490/t_{eq}^{0,511}$$

On vérifie alors que, conformément aux mesures, la cristallisation est plus rapide pour FT1 que pour NY041. Ce constat, indépendant des expressions qui ont été établies, semble paradoxal, dans la mesure où FT1 est plus riche en amorphisant B que NY041. Par contre, FT1 a moins de Nb qui a pour effet de retarder la croissance des grain et alors la fraction cristalline. On note cependant que le ratio Fe/Si des compositions de base est différent, ce qui, d'après [12], peut jouer également sur la cinétique.

Enfin, on note que sur les représentations universelles des Figure V - 18(b) et Figure V - 19(b), la dispersion des points par rapport à la courbe fittée correspond à un écart-type $\sigma = 2,2 \%$, image de l'incertitude aléatoire associée à une mesure ponctuelle (les points correspondants aux faibles durées évoqués plus haut sont bien sur écartés pour évaluer l'écart-type). Cette évaluation a le mérite de ne pas faire intervenir les valeurs de γ , contrairement à l'évaluation par excès de 2,7 % établie au § III.3.2.

IV.4. Détermination de l'énergie d'activation

Déterminons maintenant la valeur de l'énergie d'activation E , présentée au § IV.2, et censée vérifier dans notre contexte :

$$\lambda(T_{cr}) = \lambda_u \exp[E/(k_B T_{ref})] \exp[-E/(k_B T_{cr})] \quad (V-25)$$

Où $\lambda_u = 1 \text{ min}^{-1}$ désigne la constante unitaire, les températures étant exprimées en K .

La courbe représentative de $\ln[\lambda/\lambda_u]$ (notée abusivement et par simplicité $\ln[\lambda]$ sur la Figure V - 20), tracée en fonction de $1/T_{cr}$, doit alors être une droite de pente $-b = -E/k_B$ et de valeur à l'origine $a = E/(k_B T_{ref})$.

La Figure V - 20 montre qu'on obtient bien des droites, les coefficients fittés vérifiant

$$(a_{NY041}, b_{NY041}) = (58,17, 46594)$$

$$(a_{FT1}, b_{FT1}) = (58,96, 46127)$$

D'où l'on déduit

$$E_{NY041} = 46594 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 4,02 \text{ eV}, \quad T_{ref}^{NY041} = 801 \text{ K} = 528^\circ \text{C}$$

$$E_{FT1} = 46127,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 3,98 \text{ eV}, \quad T_{ref}^{FT1} = 782 \text{ K} = 509 \text{ }^\circ\text{C}$$

Les valeurs des températures de référence déduites des fits sont bien celles que l'on a choisies (aux incertitudes près) et montrent que les droites obtenues ne présentent pas de caractère forçuit. Les deux valeurs de E sont identiques à 1 % près (écart non significatif) et en bon accord avec les données tirées de la littérature [11, p. 345].

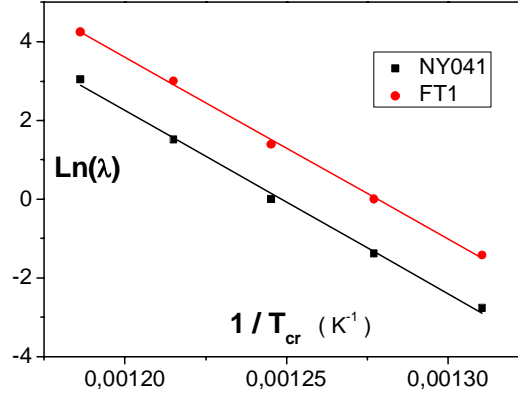


Figure V - 20 : Evolution de $\text{Ln}[\lambda]$ avec $1/T_{cr}$ pour les coulées NY041 et FT1. La pente des droites est proportionnelle à l'énergie d'activation

Enfin, soulignons que, comme l'illustre la relation (V-25), la démarche que nous avons suivi conduit à une identification de la loi $\lambda(T_{cr})$ directement impactée par le choix de la température de référence.

IV.5. Application du formalisme aux données de Hernando et Mazaleyrat

Les data publiées par Hernando et Mazaleyrat dans [2] et [10] ont déjà été évoquées au § III.3.3. à propos de la taille des grains. Nous allons tester le formalisme que nous proposons concernant la cinétique de cristallisation sur leurs data concernant f_c .

On note que les durées de recuit étant invariantes (durée égale à une heure), on ne peut déterminer expérimentalement aucune valeur de λ , et donc pas davantage l'énergie d'activation.

Nous allons simplement faire l'hypothèse que λ obéit à la loi (V-25) avec la même valeur de E que pour les coulées NY041 et FT1. Dans la mesure où c'est le Niobium ou le Tantale qui est réputé déterminer sa valeur, que ces deux éléments sont réputés comparables dans leurs effets (d'où l'indication de filiation suggérée par le patronyme de ces éléments), et qu'ils sont présents dans des proportions très voisines dans les alliages de base (cf. Tableau V - 3), cette hypothèse semble logique.

On peut alors reprendre la démarche précédente à rebrousse-poil. La relation (V-24) s'écrit

$$f_c = f_c^l \left(1 - \beta / (\lambda^\gamma t_{cr}^\gamma) \right) \quad t_{cr} = 60 \text{ min}$$

En remplaçant λ par son expression (V-25), on obtient alors

$$f_c = f_c^l \left(1 - \beta' \exp\left(\frac{\gamma'}{T_{cr}}\right) \right) \quad \beta' = \frac{\beta}{60^\gamma} \exp\left(-\frac{\gamma E}{k_B T_{ref}}\right) \quad \gamma' = \frac{\gamma E}{k_B} \quad (\text{V-26})$$

Les paramètres f_c^l, β', γ' sont déterminés expérimentalement et leurs valeurs utilisées pour déterminer la valeur des paramètres β et γ de la loi universelle (V-24).

Compte-tenu du peu de points dont on dispose (5 ou 6 températures de recuit ont été rapportées par les auteurs), il ne semble pas très pertinent de tester la formulation (V-26) en considérant les trois paramètres ajustables. On choisit donc d'imposer la valeur $f_c^l = 0,78$, comparable à ce que l'on a établi pour FT1 et NY041. Les points expérimentaux fittés d'après (V-26) nous procurent alors

$$(\beta', \gamma')_{Hernando} = (1,12510^{-11}, 18642 K) \rightarrow \gamma_{Hernando} = 0,402$$

$$(\beta', \gamma')_{Mazaleyrat} = (1,63610^{-11}, 22342 K) \rightarrow \gamma_{mazaleyrat} = 0,482$$

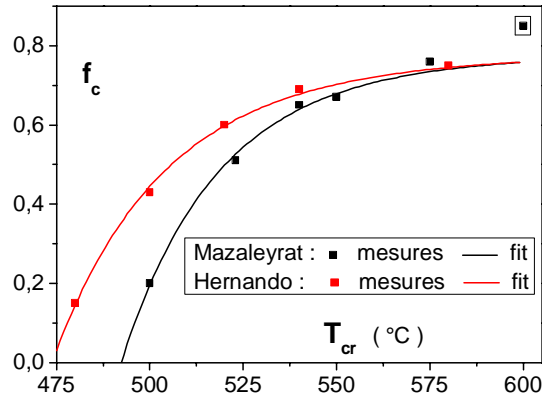


Figure V - 21 : Evolution des fractions cristallines avec la température de recuit pour une durée de 60 minutes et comparaison avec les courbes issues des expressions fittées d'après la formulation (V-26)

Les courbes correspondantes sont représentées sur la Figure V - 21. On note que le dernier point de Mazaleyrat (encadré) a été écarté pour établir le fit, car clairement erroné.

Les valeurs de γ déduites sont à comparer aux grandeurs $\gamma_{NY041} = 0,565$ et $\gamma_{FT1} = 0,511$ établies plus haut. Les coefficients γ ont finalement des valeurs assez proches, avec un écart maximum de 22 % .

IV.6. Vers une formulation plus robuste

On remarque à l'examen des relations (V-26) que la valeur de γ n'est pas impactée par le choix de la température T_{ref} . γ est donc un paramètre naturellement robuste.

Par contre, on note que le choix de la température T_{ref} (arbitraire) conditionne la valeur de β . Ce constat est à rapprocher de la remarque que nous avons formulé à propos de la loi $\lambda(T_{cr})$, impactée de la même façon par le choix de T_{ref} . Cela nous invite à proposer une nouvelle loi d'équivalence t_{eq}' basée sur la fonction $\lambda'(T_{cr}) = \lambda(T_{cr})/\beta^{1/\gamma}$

La loi (V-24) se transforme alors selon

$$f_c = f_c^l (1 - 1/t_{eq}'^\gamma) \quad t_{eq}' = \lambda'(T_{cr}) t_{cr} \quad (V-27)$$

On explicite la fonction $\lambda'(T_{cr})$ à l'aide de la relation (V-25) sous la forme

$$\lambda'(T_{cr}) = \lambda_u \frac{\exp[E/(k_B T_{ref})]}{\beta^{1/\gamma}} \exp[-E/(k_B T_{cr})]$$

Où encore

$$\lambda'(T_{cr}) = \lambda_u \exp[E/(k_B T_{ref}')] \exp[-E/(k_B T_{cr})] \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T'_{ref}} = \frac{1}{T_{ref}} - \frac{k_B}{E} \frac{\ln \beta}{\gamma}$$

On obtient par exemple pour la coulée NY041 $T'_{ref} = 808 \text{ K} = 535 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il est intéressant de remarquer que la température de référence T'_{ref} associée à la loi (V-27) a une signification précise : c'est la température pour laquelle le temps d'incubation est égal à une minute.

IV.7. Bilan

Nous considérons que notre objectif, orienté vers la mise au point d'une formulation utilitaire simple et performante, est atteint. Cette formulation convient pour décrire la cinétique de cristallisation des coulées Aperam, mais aussi la cinétique de cristallisation des coulées Hernando et Mazaleyrat. Il est important de repréciser que la relation (V-27) repose implicitement sur le choix de la température de référence T'_{ref} . C'est la température pour laquelle le temps d'incubation est égal à une minute.

Il est par ailleurs réconfortant de constater que la valeur obtenue pour l'énergie d'activation (d'ailleurs indépendante de la formulation (V-24)) est conforme aux valeurs reportées.

La manière dont on peut rattacher plus précisément le paramètre γ que nous avons introduits à la physique des mécanismes de cristallisation, ou simplement à la composition, est ouverte. Cela étant, on peut tirer bénéfice de la formulation (V-24) en restant dans le cadre conceptuel du formalisme JMA, utilisé sous sa forme différentielle (V-22). Il suffit en effet de différencier (V-24) par rapport à f_c et d'identifier avec (V-22) pour obtenir la relation

$$n_0 \left(\frac{\beta}{1 - f_c^{rel}} \right)^{n_0} \exp \left[- \left(\frac{\beta}{1 - f_c^{rel}} \right)^{n_0} \right] = f_c^l (1 - f_c^{rel}) \quad f_c^{rel} = \frac{f_c}{f_c^l} \quad n_0 = \frac{n}{\gamma} \quad (\text{V-28})$$

La relation (V-28) est sympathique dans la mesure où elle établit l'existence d'une loi $n(f_c)$ indépendante du temps ou de la durée de recuit, conformément à ce que laissait pressentir sur la Figure V - 16(b) le caractère regroupé des courbes expérimentales $n(f_c)$ tracées pour les différentes températures de recuit. L'usage de la relation (V-28) n'est cependant pertinent que dans le domaine où la relation (V-24) restitue correctement le comportement observé, c'est-à-dire au-delà de la période de latence.

Nous allons illustrer sa mise en oeuvre sur le cas de la cinétique de cristallisation décrite par la Figure V - 16. On identifie le triplet (f_c^l, β, γ) en fittant la courbe $f_c(t_{eq})$ reconstituée sur la Figure V - 17(b) par la loi (V-24), en nous restreignant bien sûr à la portion de courbe où cette opération est pertinente, c'est-à-dire en excluant la zone dite de latence, située en-deça du point d'inflexion. On obtient ainsi $(f_c^l, \beta, \gamma) = (0,99, 0,498, 1,55)$. La courbe correspondant au fit est représentée en rouge sur la Figure V - 22. On considère que le fit est suffisamment fidèle à l'original pour que la mise en oeuvre de la relation (V-28) ait un sens sur le segment de cristallisation $f_c \in [0,36, 0,86]$.

On constate sur la Figure V - 23 que la loi $n(f_c)$ associée au triplet (f_c^l, β, γ) , représentée en rouge, diffère notablement de la loi de départ. Ce constat n'est pas forcément surprenant en soit, dans la mesure où l'identification repose sur l'analyse de la grandeur dérivée df_c/dt_{eq} . Remarquons simplement qu'il nous paraît difficile d'obtenir expérimentalement la résolution nécessaire pour statuer sur la courbe $n(f_c)$ exacte si, comme nous l'avons fait à propos des coulées NY041 et FT1, on part des courbes $f_c(t)$ pour construire la courbe $f_c(t_{eq})$, que l'on différencie ensuite.

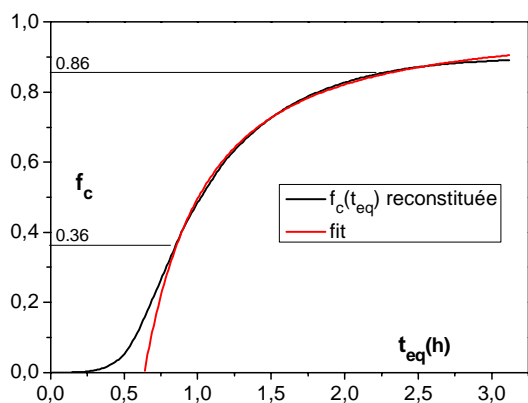


Figure V - 22: Fit par la loi (V-24) de la courbe $f_c(t_{eq})$ reconstituée sur la Figure V - 17.

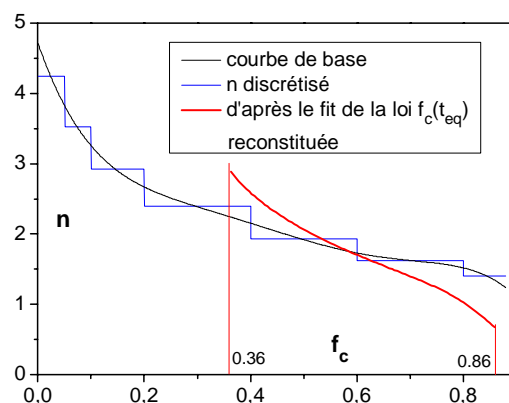


Figure V - 23: Comparaison de la loi $n(f_c)$ déterminée via le fit de la courbe $f_c(t_{eq})$ reconstituée (cf. Figure V - 22) et comparaison avec les lois $n(f_c)$ initiales, reprises de la Figure V - 17(a).

En fait, l'exploitation de la relation (V-28) est problématique pour une raison bien plus fondamentale : elle est en effet associée à un triplet (f_c^l, β, γ) dans lequel le paramètre β n'est pas défini de manière unique, mais dépend de la température de référence, choisie arbitrairement.

Nous verrons au prochain chapitre l'usage plus gratifiant que l'on peut faire de la formulation (V-24) ou de sa variante (V-27) dans le cadre précis de nos investigations.

V. PERSPECTIVES

Nous avons au cours de ce chapitre étudié les propriétés cristallographiques des rubans nanocristallins sous de multiples aspects. Il nous semble utile de revenir sur la question de la caractérisation des propriétés structurales, évoquée de manière très approfondie au § III.

Les déconvenues que nous avons expérimentées à propos des caractérisations XRD actuellement mises en œuvre au CRY résultent, nous semble-t-il, d'un simple problème de rodage. La fiabilité du protocole "ancien" appliqué aux nanocristallins, mise en question un temps, a finalement été démontrée, et donc il n'y a pas de raison que ce qui a été fait dans le passé ne soit plus possible. Simplement, nous ne possédons pas au G2Elab l'expertise qui nous autoriserait à produire des recommandations pour amener les protocoles mis en œuvre actuellement au CRY au niveau de performance du protocole "ancien".

Nous orientons donc notre réflexion dans une voie complémentaire, en notant que les datas structurales publiées par Herzer semblent très précises, mais qu'il n'utilise pas les rayons X pour caractériser f_c et γ , mentionnant plutôt des caractérisations thermomagnétiques, auxquelles nous avons d'ailleurs fait écho au chapitre II. Il semble donc intéressant d'étudier l'apport de ce type de caractérisations pour la suite et nous allons donner quelques suggestions sur la manière de procéder.

V.1. Mise en œuvre de caractérisations magnétothermiques

Rappelons que nous avons mis en œuvre (cf. Annexe 2 du chapitre II) le protocole d'Arrott pour caractériser, sur un échantillon massif, la valeur de l'exposant β de la loi (II-38) (rappelée ci-dessous), le domaine de validité de cette loi, et la valeur de la température de Curie T_C . Nous considérons à présent que la valeur $\beta = 0,36$ est établie une fois pour toute et que cette loi est valide à partir de 600 K pour la phase FeSi.

$$J_s(T) = J_0(1 - T/T_C)^{0,36} \quad (II-38)$$

Le protocole adopté par Herzer ou Slawska est plus simple, ces auteurs opérant à amplitude de champ constant, de l'ordre de 600 k A/m [13] et 500 k A/m [14]. Cela indique qu'ils n'ont pas eu besoin de corriger la réponse paramagnétique parasite qui nous avait bien gêné au voisinage de T_C .

En fait, Herzer indique [13] qu'il suffit de tracer la courbe $J_s^{al}(T)^{1/0,36}$, où J_s^{al} désigne la polarisation spontanée de l'alliage, exprimée par la relation (V-29) en fonction des polarisations J_s et J_{sa} des phases cristalline et amorphe.

$$J_s^{al}(T) = f_c J_s(T) + (1 - f_c) J_{sa}(T) \quad (V-29)$$

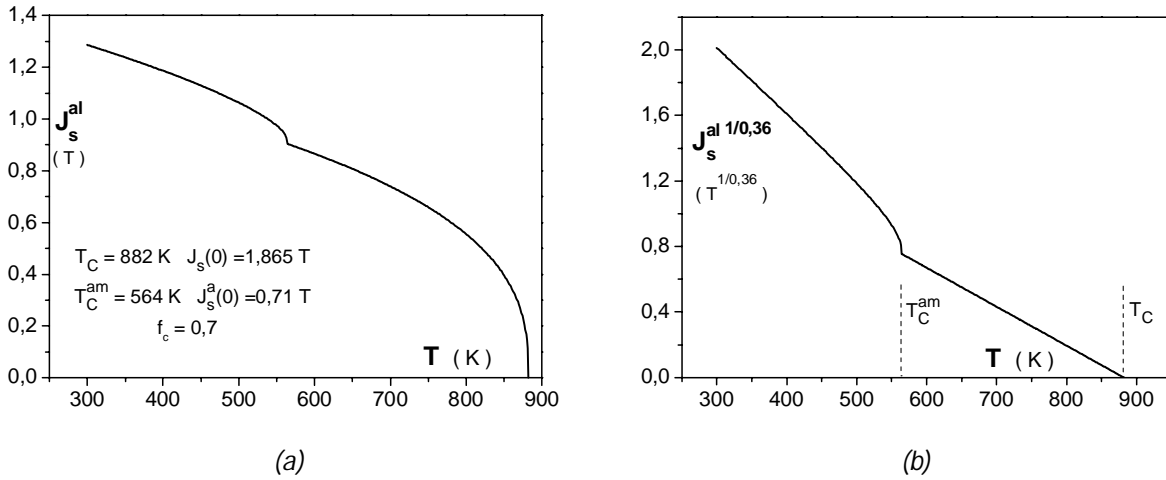


Figure V - 24 : Simulations effectuées avec les data issues de [1]Fig. 3.5. On trouve un relevé expérimental dans [13]Fig. 2

Pour $T > T_C^{am}$, il ne reste que la contribution de la phase Fe-Si de sorte que, comme l'illustre la Figure V - 24(b), cette courbe s'identifie à une droite croisant l'axe des abscisses en T_C et de pente p vérifiant

$$p = \frac{(f_c J_0)^{1/0,36}}{T_C} \quad (V-30)$$

T_C étant déterminé par le croisement avec l'axe des abscisses, on obtient y à l'aide de la loi (II-37) établie au chapitre II.

Connaissant y , on peut déterminer J_{s600} à l'aide de la relation (II-40) puis J_0 à l'aide la relation (II-39), soit finalement

$$J_0 = \frac{1,98 - 9,12 y + 50,8 y^2 - 120 y^3}{(1 - 600/T_C)^{0,36}} \quad (V-31)$$

Enfin, connaissant J_0 , on obtient f_c à partir de la pente p mesurée sur le tracé de $J_s(T)^{1/0,36}$ en utilisant la relation (V-30), soit

$$f_c = \frac{(p T_C)^{0,36}}{J_0}$$

Reste enfin à déterminer la valeur de D . Nous avons déjà mentionné l'usage que l'on peut faire de la relation (V-18) de Debye-Scherrer. Herzer ne semble pas recourir à cette formulation, utilisant plutôt une technique d'imagerie par Microscopie Electronique en Transmission. Cette technique est réputée lourde à mettre en œuvre, en particulier à cause de la nécessité d'amincir l'échantillon suffisamment afin de permettre la transmission des électrons du faisceau. Il nous semble peu réaliste d'envisager cette technique de manière routinière.

Nous proposons à la place de mettre encore en œuvre une caractérisation magnétothermique, focalisée cette fois sur la mesure de la température de transition Superparamagnétique / Superferromagnétique T_{tr} , laquelle s'exprime, à partir de la relation (III-21) établie au chapitre III, selon

$$D^3 = \frac{T_{tr}}{(1 - T_{tr}/T_C)^{0,72}} \frac{54 \mu_0 k_B S_{tr}}{f_c \pi J_0^2} \quad S_{tr} = 2,86 \quad (V-32)$$

La manière de procéder, détaillée au chapitre III, consiste à décrire des cycles d'hystérésis en fonction de la température, de manière à caractériser la température pour laquelle la polarisation rémanente et le champ coercitif s'évanouissent, un pic étant alors également observé sur la valeur de la perméabilité initiale.

V.2. Points forts et inconvénients des caractérisations magnétothermiques

Bien que nous ne possédions pas encore au G2Elab la pratique de telles mesures, le principe des caractérisations magnétothermiques sur alliages nanocristallins semble robuste et relativement simple à mettre en œuvre. Les écueils à éviter concernent en particulier le risque de recristallisation. Chaque mesure doit ainsi être opérée en quelques secondes, ce qui rend par exemple impossible l'utilisation à cette fin du magnétomètre BS1 que l'on a utilisé (cf Annexe 2 du chapitre II) pour caractériser un échantillon Fe-Si massif, les opérations d'extraction par translation de la cane porte-échantillon étant bien trop lentes.

Indépendamment des aspects techniques, un inconvénient certain du recours *exclusif* aux caractérisations magnétothermiques est que les grandeurs sont interdépendantes et déterminées en cascade dans l'ordre $T_C \rightarrow y \rightarrow J_0 \rightarrow f_c \rightarrow D$. Une erreur ou une incertitude de détermination sur un paramètre impacte donc la détermination de ceux qui suivent.

Il serait donc utile de mettre en œuvre des techniques de caractérisation complémentaires d'essences différentes. Les caractérisations XRD sont évidemment à prendre en compte, mais, indépendamment des réglages délicats à opérer pour fiabiliser les mesures, restent trop lourdes à mettre en œuvre pour être envisagées dans un cadre routinier. On peut alors, vis-à-vis des paramètres y et f_c , songer à des mesures de résistivité sur rubans plans, dont la simplicité de mise en œuvre (mesure 4 points) n'a pas d'égal. Mentionnons également la mesure de magnétostriction, toujours sur ruban plan, de mise en œuvre plus sophistiquée, mais déjà pratiquée avec succès au laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE), à l'aide de la technique SAMR [15].

En fait, concernant les coulées NY041 et FT1, ces mesures existent déjà et la modélisation des propriétés résultantes au niveau de l'alliage en partant des caractéristiques des phases constitutives

(nanocristalline et amorphe) est en cours au sein de l'équipe MADEA. Une difficulté est que les modèles associés doivent être quantitativement très précis pour que la mesure de ces grandeurs soit intéressante d'un point de vue utilitaire, alors que les caractéristiques de base de la phase amorphe (résistivité et magnétostriction), ne sont pas connues avec grande précision en fonction de sa composition, laquelle évolue au cours de la cristallisation. La formalisation des propriétés de magnétostriction que nous avons légèrement détaillée dans le chapitre introductif (§ IV.2.2) illustre bien ce problème.

V.3. Le four de recuit sous Hydrogène du G2Elab

Le moment est venu de mentionner que, parallèlement à cette thèse, la construction d'un four de recuit sous champ magnétique et atmosphère d'hydrogène a été effectuée au G2Elab, sous la maîtrise d'œuvre de Sébastien Flury -à qui l'on doit la conception générale du four et le suivi des différentes étapes de la réalisation-, et Hervé Chazal qui l'a accompagné dans cette démarche. Une énergie colossale fut dépensée par ces deux acteurs pour relever les multiples défis réglementaires associés à l'utilisation de l'Hydrogène. La multitude des échanges qui furent nécessaires, d'abord avec l'Ingénieur sécurité de Grenoble-INP, ensuite avec l'organisme de certification qui fut finalement mandaté pour expertiser le dossier, explique en grande partie que ce four, initialement prévu pour être utilisé dans le cadre de la thèse, n'a pas pu l'être. Les idées de base concernant la conception de cette belle réalisation doivent d'abord beaucoup à nos partenaires du CRY, Thierry Waeckerlé et Alain Demier, qui nous ont fait visiter leurs installations en expliquant les choix techniques qui avaient été faits et en partageant avec nous certains plans de leurs installations. Même si les choix opérés pour le four du G2Elab furent différents, les caractéristiques et performances des fours du CRY constituèrent une référence très précieuse.

En fait, les choix qui furent arrêtés pour le four grenoblois doivent énormément à Richard Haettel, du département Nanosciences de l'Institut Néel de Grenoble, qui a bien voulu partager sa grande expertise : les presses-étoupes ont par exemple été réalisés d'après les plans qu'il a gentiment mis à disposition. La réalisation de certaines pièces fut sous-traitée à l'extérieur, d'autres furent confiées aux Service Etudes et Réalisations d'Appareillages Scientifiques (SERAS) du CNRS de Grenoble, quelques reprises et interventions délicates furent enfin réalisées grâce aux bons soins de Florian Dumas, en charge des aspects mécaniques concernant les réalisations techniques au G2Elab.

Le four du G2Elab est destiné en particulier

- aux recuits de cristallisation (avec ou sans champ) des échantillons (tores ou rubans plans) fournis à l'état amorphe brut de trempé par nos partenaires.
- aux recuits sous champs d'échantillons déjà cristallisés
- aux mesures thermomagnétiques. Le four bénéficie en particulier d'une zone froide permettant, comme son nom l'indique, de refroidir instantanément les échantillons portés à haute température par simple déplacement de la cane porte-échantillon hors de la zone de chauffe, ce qui devrait permettre d'annuler tout risque de recristallisation intempestive pendant les caractérisations.

Le four est dimensionné pour pouvoir atteindre une température maximale de 950 °C, via deux enroulements chauffants de marque Thermocoax, enchassés puis brasés à l'argent dans une double hélice usinée dans un manchon conducteur en alliage Inconel. La longueur importante du manchon

conducteur (70 cm) garantit une bonne homogénéité en température de la zone centrale. Le manchon entoure un tube de Quartz de diamètre intérieur égal à 6 cm.

V.3.1. Aspects thermiques

Le four est maintenant réalisé, sa fonction de transfert caractérisée et les paramètres PID du régulateur de chauffe calés. La régulation a pour l'instant été testée avec succès jusque 600 °C, permettant d'atteindre dans cette gamme de température un taux de montée en température de 33 °C par minute (cf. Figure V - 25).

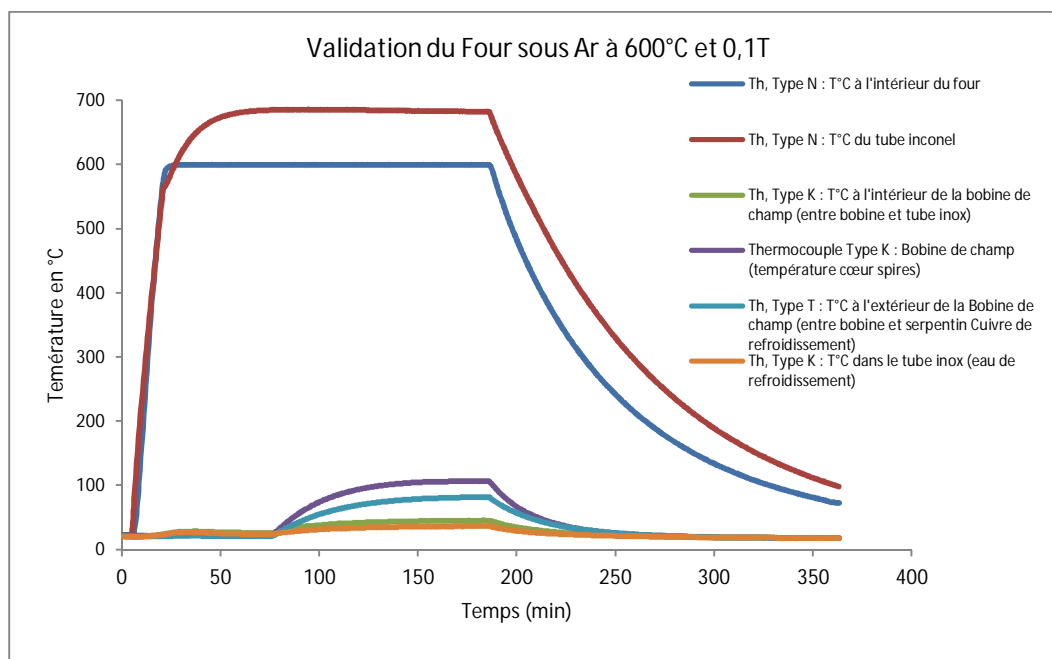


Figure V - 25 : Suivi des températures du four pour une consigne de 600°C sous un champ $\mu_0 H = 0,1T$ et validation du fonctionnement en régime permanent

V.3.2. A propos du champ

La bobine de champ qui équipe le four a été dimensionnée afin d'assurer une homogénéité du champ sur l'axe de 1,6 % à 10 cm du centre. Ses diamètre interne, épaisseur et longueur ont pour valeurs 120mm, 40 mm, 550mm. Elle compte environ 1500 spires réalisées en 17 couches avec un méplat de section 5 x 2 mm². La Figure V - 26 illustre l'homogénéité du champ obtenu sur une distance de 10 cm le long de l'axe, et sur une même distance en s'écartant de deux centimètres de l'axe où il porte la même homogénéité.

La bobine a pour l'instant été alimentée en courant continu sous une intensité maximale de 30 A. Elle délivre alors un champ $\mu_0 H = 0,1 T$, un serpentin à spires jointives parcouru par l'eau de refroidissement et disposé sur sa face extérieure permettant d'assurer dans ces conditions une température au cœur de l'enroulement égale à 92 °C. La température de l'enroulement est mesurée via plusieurs thermocouples, disposés stratégiquement lors de la réalisation de l'enroulement. Notons que la valeur de champ pour l'instant atteinte ($\mu_0 H = 0,1 T$) est largement suffisante pour l'élaboration des recuits sous champs et convient également pour générer les cycles destinés à la caractérisation de la température T_{tr} , ce pour quoi elle a été conçue, mais est a priori trop faible pour l'étude magnétothermique de la polarisation spontanée ferromagnétique.

Compte-tenu de cette difficulté, nous envisageons de travailler pour ces caractérisations sur des morceaux de rubans plans, de manière à rendre négligeable le champ démagnétisant, et avec une stratégie de champ plus ou moins pulsée, en escomptant qu'un rapport cyclique favorable, associé à l'inertie thermique de la bobine, permettra d'atteindre des champs au moins deux fois plus importants en maintenant la température à cœur en deçà de la limite de 200 °C imposée par l'isolation du conducteur. On atteindrait ainsi un champ de l'ordre de 160 k A/m, amplitude qui reste malgré tout bien faible comparée aux champs de l'ordre de 500 k A/m évoqués dans [13] et [14].

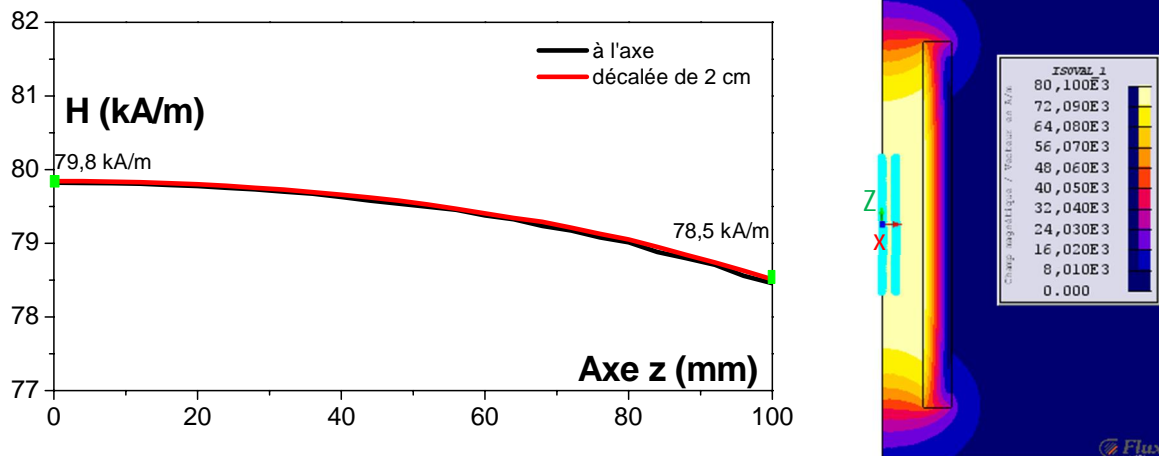


Figure V - 26 : Présentation de l'homogénéité du champ sur une plage de ± 10 cm autour du centre du four

Soulignons néanmoins que, comme indiqué plus haut, un champ constant semble suffisant pour caractériser la courbe $J_s(T)$. Cela signifie que la dynamique que permet notre bobine résistive n'est pas spécialement requise pour cette caractérisation. Les techniques d'extraction, trop lentes, étant proscrites à cause du risque de recristallisation, on est amené à lorgner du côté des fours équipés de balances Faraday. Le CRETA en particulier est bien pourvu à cet égard, et constituerait un partenaire naturel dans ce contexte.

V.3.3. Sécurité et Atmosphère

Les aspects Refroidissement / Sécurité ont évidemment été sérieusement considérés. Le refroidissement ne concerne pas que le serpentín que l'on vient d'évoquer à propos de la bobine, mais également les joints assurant l'étanchéité au niveau des presse-étoupes qui équipent les extrémités du tube de quartz. Enfin, la face interne de la bobine est également équipée d'une circulation d'eau qui permet de découpler thermiquement l'élément chauffant et la bobine de champ. Les différentes circulations sont conçues pour fonctionner avec le circuit d'eau industriel, une sécurité permettant de basculer sur le circuit d'eau de ville en cas de défaillance du circuit industriel. Evidemment, les alimentations électriques des enroulements chauffants et de la bobine de champ sont interrompues en cas de défaillance de ce deuxième circuit, ainsi que la circulation d'hydrogène, le four étant alors instantanément purgé à l'Argon pour prévenir toute fuite d'hydrogène dans le local en cas de détérioration des joints équipant les presse-étoupes.

Le niveau de vide, obtenu en 6 heures de pompage, est de l'ordre de $1 \cdot 10^{-6}$ Torr, avant mise en place du flux d'hydrogène. Ce gaz a été choisi en vertu de ses propriétés réductrices et caloporteuses. Ce dernier point est bien utile vis-à-vis des recuits de cristallisation, permettant de limiter l'impact sur la température de l'échantillon du pic exothermique associé à l'apparition de la phase Fe-Si. De

manière plus terre-à-terre, on peut anticiper que le choix de cette atmosphère et de la valeur du flux de balayage, identiques à ceux pratiqués dans les fours utilisés au CRY et à Aperam-Amilly pour la production industrielle, facilitera la transposition des stratégies de recuit, qu'on espère mettre au point de manière autonome au G2Elab, vers les installations de nos partenaires.

Des limitations réglementaires interdisaient de faire fonctionner ce four sous Hydrogène dans les anciens locaux du G2Elab. Depuis le déménagement dans les nouveaux locaux, effectif depuis juillet 2015, ces limitations sont caduques. Ne reste alors plus qu'à réaliser la cane porte-échantillon déplaçable et la connectique pour permettre les mesures magnétiques in-situ.

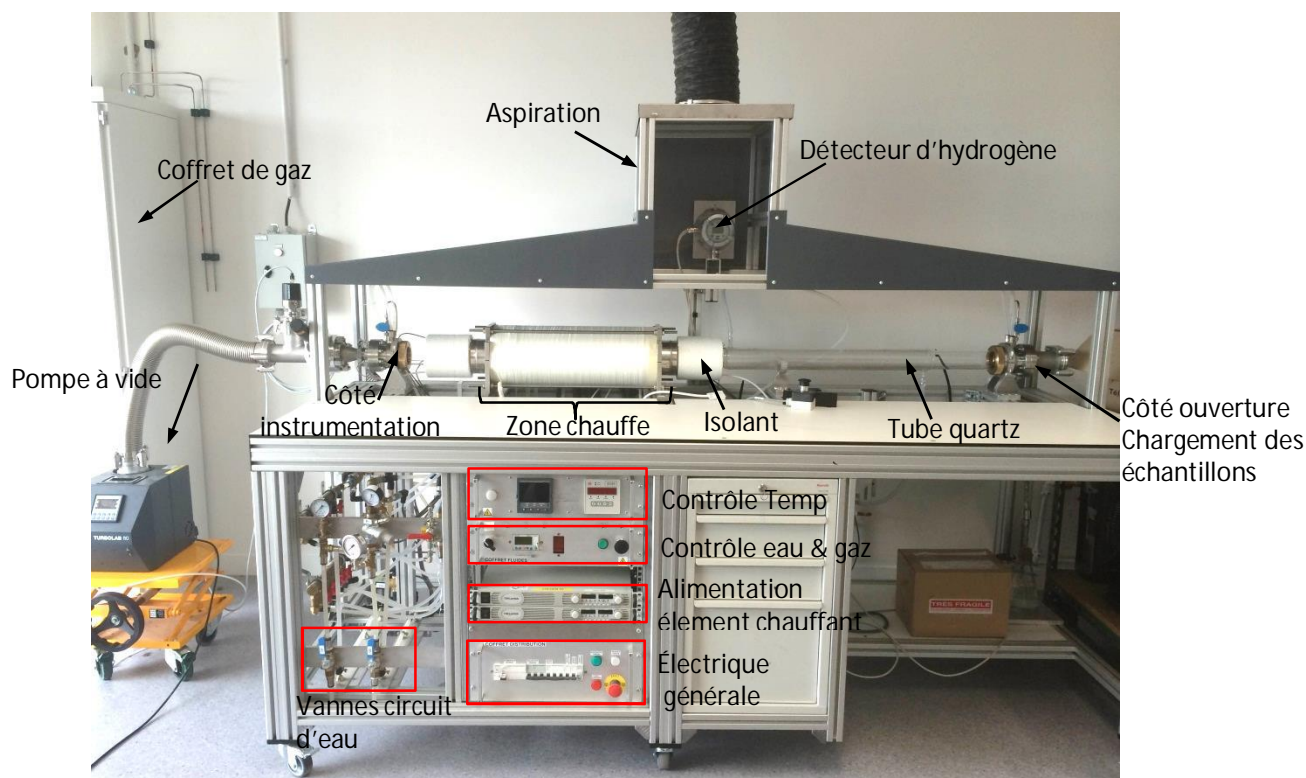


Figure V - 27 : Le four de recuit sous Hydrogène du G2Elab

Nous espérons que cet appareillage fournira de grands services dans le cadre de la poursuite des travaux initiés par cette thèse.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- [1] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» dans *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Buschow, 1997.
- [2] T. Kulik et A. Hernando, «Magnetic properties of two-phase nanocrystalline alloy determined by anisotropy and exchange interactions through amorphous matrix,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 138, pp. 270-280, 1994.
- [3] R. Bozorth, *Ferromagnétisme*, IEEE Press, 1993.
- [4] R. Hasegawa, *Glassy metals: Magnetic, Chemical and structural properties*, CRC Press, 1983.
- [5] C. d. R. à. Imphy, «Rapport n° 24259».
- [6] «Institut Néel,» [En ligne]. Available: <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article1010>.
- [7] B. Warren, *X ray diffraction*, Dover Publications, 1990.
- [8] «Rapport CRE 1767,» 2002.
- [9] Y. Yoshizawa et K. Yamauchi, «Fe-based soft magnetic alloys composed of untrafine grain structure,» *Materials Transaction, JIM*, vol. 31, n°14, pp. 307-314, 1990.
- [10] F. Mazaleyrat et L. Varga, «Thermo-magnetic transitions in two-phase nanostructured materials,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 37, p. 2232, 2001.
- [11] M. McHenry, M. Willard et D. Laughlin, «Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets,» *Progress in Mat Sci* 44, pp. 291-433, 1999.
- [12] T. Pradell, D. Crespo, N. Clavaguera et M. Clavaguera-Mora, «Diffusion controlled grain growth in primary crystallization: Avrami exponents revisited,» *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, pp. 3833-3844, 1998.
- [13] G. Herzer, «Grain Structure and Magnetism of Nanocrystalline Ferromagnets,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 25, pp. 3327-3329, 1989.
- [14] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski et H. Lachowicz, «Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass,» *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 14594, 1992.
- [15] F. Alves, P. Houée, M. Lécrivain et F. Mazaleyrat, «New design of small angle magnetization rotation device: Evolution of saturation magnetostriction in wide thin ribbons,» *J. Appl. Phys.*, vol. 81, n°18, pp. 4322-4324, 1997.

 Confrontation du modèle avec les mesures d'anisotropie induite K_u^{al}

I. INTRODUCTION	165
II. SYNTHÈSE DES POINTS CLÉ DU MODÈLE D'ANISOTROPIE SOUS CHAMP	165
III. CONFRONTATION AVEC LES DONNÉES DE K_u^{al} DE HERZER	169
III.1. Comparaison simulation / mesures	169
III.2. De la sensibilité de la simulation aux paramètres	172
IV. CONFRONTATION DU MODÈLE AVEC LES COULEES APERAM	173
IV.1. Caractéristiques des traitements thermiques retenus	174
IV.2. Banc et protocole de mesure de K_u	174
IV.3. Confrontation aux temps longs	177
IV.3.1. Aspects généraux	177
IV.3.2. A propos de l'hypothèse de recristallisation	179
IV.4.1. Perspectives	182
IV.4. Evolution de l'anisotropie induite avec la durée de recuit sous champ	183
V. CONCLUSION	184
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI	186

I. INTRODUCTION

Le chapitre V nous a permis de préciser les caractéristiques structurales associées au recuit de cristallisation pour les coulées NY041 et FT1. Les éléments de modélisation développés dans les chapitres II, III et IV nous donnent quant à eux le cadre qui nous permet de simuler les anisotropies induites quand les recuits sous champ et de cristallisation sont séparés.

Le chapitre qui termine ce manuscrit va donc nous permettre de confronter le modèle de K_u à l'équilibre aux mesures obtenues selon ce protocole. Nous nous intéresserons d'abord aux data publiées par Herzer avant de nous consacrer aux résultats obtenus avec les coulées Aperam. L'exploitation de ces données nous permettra de valoriser quelque peu l'étude cinétique de la cristallisation que nous avons produite au chapitre V.

Avant cela, il nous paraît utile de présenter une synthèse du modèle d'anisotropie induite que nous avons développé.

II. SYNTHÈSE DES POINTS CLEF DU MODÈLE D'ANISOTROPIE SOUS CHAMP

Comme on l'a vu au chapitre II, deux points importants gouvernent l'anisotropie induite sous champ dans les alliages Fe-Si.

- L'anisotropie induite résulte de la diffusion des atomes pendant le recuit sous champ, aboutissant à un ordre à courte distance, dit "magnétique". Cette mise en ordre est contrariée par la tendance à la mise en ordre chimique qui promeut l'établissement de surstructures B_2 et DO_3 , comme l'indique le diagramme de phase FeSi. Les formulations qui régissent cette compétition à l'état d'équilibre ont été établies au chapitre II.
- Le paramètre d'ordre magnétique L constitue le "moteur" : il est à la source de la mise en ordre magnétique et la valeur L_{re} qu'il prend à la température T_{re} où l'on pratique le recuit de diffusion à courte distance est donc spécialement déterminante vis-à-vis de K_u . L_{re} est proportionnel au ratio $(J_{re}/J_{sa})^n$, avec $n = 2$ ou 3 , où J_{sa} désigne la polarisation spontanée à l'ambiante de la phase Fe-Si et J_{re} la polarisation à la température de recuit. La connaissance de J_{re} constitue donc un point essentiel, et ne présente pas de difficulté quand on s'intéresse aux alliages FeSi massifs. Le cas des alliages nanocristallins est bien plus complexe et l'exposé du comportement magnétothermique des nanocristaux FeSi a nécessité la rédaction des chapitres III et IV.

A ce stade, nous sommes donc en mesure de confronter les prédictions du modèle d'anisotropie à l'expérience. Comme expliqué au chapitre V, deux protocoles de recuit peuvent être mis en œuvre pour induire l'anisotropie. Nous nous intéressons prioritairement au protocole A, où deux recuits séparés sont pratiqués : l'échantillon acquiert ses propriétés structurales définitives lors du premier recuit, alors que le deuxième recuit lui octroie ses propriétés d'anisotropie induite, sans modifier -en principe- les caractéristiques structurales acquises lors de premier recuit.

La Figure VI - 1 synthétise ainsi les différents aspects de la modélisation de K_u associée au protocole A, où les deux recuits sont représentés par les cadres violets. Les paramètres clefs ont été indiqués et des valeurs numériques typiques ont été reportées pour fixer les idées.

Les paramètres structuraux D , f_c et γ sont déterminés par le recuit de cristallisation (durée t_{cr} , température T_{cr}) et par la composition de l'alliage de base, en particulier sa teneur x en Silicium. La

loi de comportement magnétothermique ferromagnétique $J_s(T)$ est également déterminée par ce recuit, via le paramètre y .

Le moteur $(J_{re}/J_{sa})^n$ est quant à lui déterminé par les paramètres structuraux D , f_c et la loi $J_s(T)$ via les paramètres J_0 et T_C d'une part, et par les paramètres du recuit sous champ (température T_{re} , champ appliqué H_a , coefficient démagnétisant N de la brochette) d'autre part.

Le moteur a pour valeur asymptotique $(J_{s_{re}}/J_{s_a})^n$, dans la limite des champs appliqués suffisamment importants ($\mu_0 H_a - N f_c J_{s_{re}} > 0,2 \text{ T}$ pour fixer les idées). La courbe décrivant l'évolution du moteur avec la température T_{re} est représentée en bleu clair pour $N = 0,004$ et $H_a = 40 \text{ kA/m}$ (champ de recuit pratiqué au CRY), la courbe asymptotique étant représentée en bleu foncé. On constate qu'aux températures usuelles de recuit industrielles (autour de 550 °C), les deux courbes diffèrent d'un facteur 2. C'est tout à fait considérable.

Comme l'indique la Figure VI - 1, la valeur de T_{re} n'impacte pas seulement le moteur magnétique mais également l'équilibre de la compétition ordre magnétique / ordre chimique. En effet, T_{re} détermine via le diagramme de phase FeSi la composition limite (= paramètre y_l) pour laquelle l'ordre chimique à longue distance s'installe.

Rappelons alors que la rationalisation de K_u par le moteur magnétique définit l'anisotropie réduite

$$K_{ur}(y, T_{re}) = \frac{K_u}{\kappa (J_{re}/J_{sa})^n}$$

Cette grandeur permet d'illustrer l'impact de T_{re} sur la compétition ordre magnétique / ordre chimique indépendamment de son effet sur le moteur.

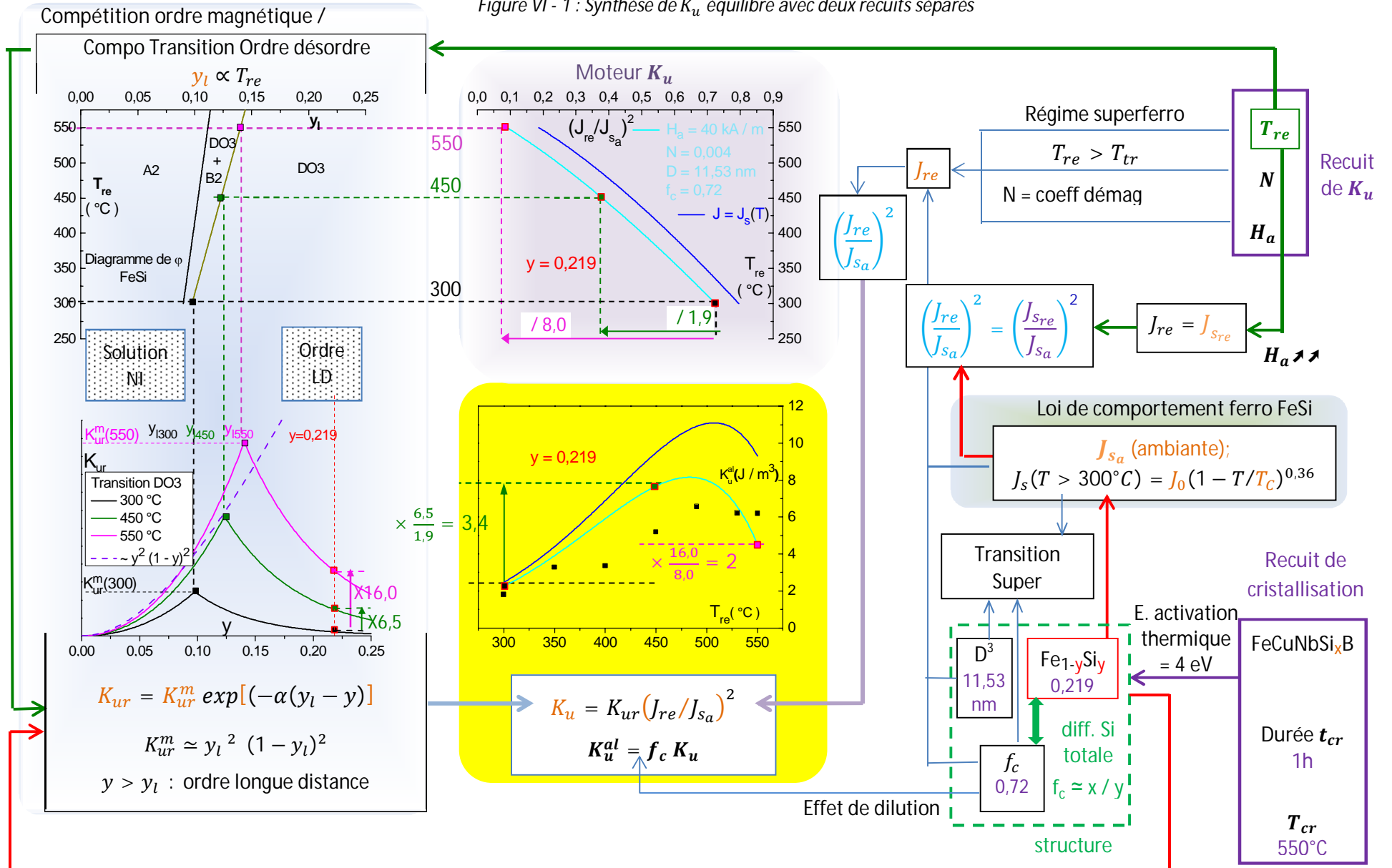
Ainsi, si on simplifie en décrivant le faisceau de courbes associées au régime de Solution Non Idéale par une courbe moyenne (indiquée en pointillé sur la Figure VI - 1), on obtient que le préfacteur K_{ur}^m de la loi K_{ur}^b valable pour $y > y_l$ (cf. Eq. (VI-2)) est proportionnel à $y_l^2 (1 - y_l)^2$. C'est donc T_{re} qui détermine K_{ur}^m . Comme on l'a vu au chapitre II, il en va de même pour la constante α . L'anisotropie réduite est donc en définitive entièrement paramétrée par T_{re} , sa valeur étant réglée par y .

Pour finir, il suffit d'intégrer l'effet de dilution quantifié par f_c pour déterminer l'anisotropie induite K_u^{al} au niveau de l'alliage, soit

$$K_u^{al} = f_c K_u \tag{VI-1}$$

Le graphe central (sur fond jaune) décrit enfin, en fonction de T_{re} , l'évolution de l'anisotropie K_u^{al} , produit de l'anisotropie réduite par le moteur magnétique. La compétition des mises en ordre est défavorable aux basses températures, alors que dans les températures hautes, voisines de T_C , c'est le moteur magnétique qui s'effondre. On observe donc en toute logique une température de recuit pour laquelle l'effet est maximum. Comme évoqué plus haut, la simulation indique qu'on peut améliorer significativement l'amplitude de K_u^{al} associée au protocole Aperam en augmentant la valeur du champ de recuit. Nous reviendrons sur ce point.

Figure VI - 1 : Synthèse de K_u équilibre avec deux recuits séparés



D'où, en réinjectant (VI-1) dans l'expression (II-42) et en remplaçant la polarisation spontanée J_{sre} , pertinente pour les alliages classiques, par la grandeur plus générale J_{re} :

$$K_u^{al} = f_c \kappa K_{ur}^b \left(\frac{J_{re}}{J_{sa}} \right)^{n=2 \text{ ou } 3} \quad \kappa = \frac{z}{15} N \frac{L_a^2}{V_{FeSi}} \quad K_{ur}^b = K_{ur}^m \exp[(\alpha(y - y_l))] \quad (VI-2)$$

Où le paramètre α est défini par la relation (II-33).

Passons à la mise en œuvre :

III. CONFRONTATION AVEC LES DONNEES DE K_u^{al} DE HERZER

Rappelons que le modèle a été testé avec succès au chapitre II vis-à-vis des alliages massifs, sans qu'il soit à ce stade possible de trancher entre la valeur de l'exposant $n = 2$ ou 3 , celle-ci conditionnant simplement l'amplitude du facteur arbitraire κ .

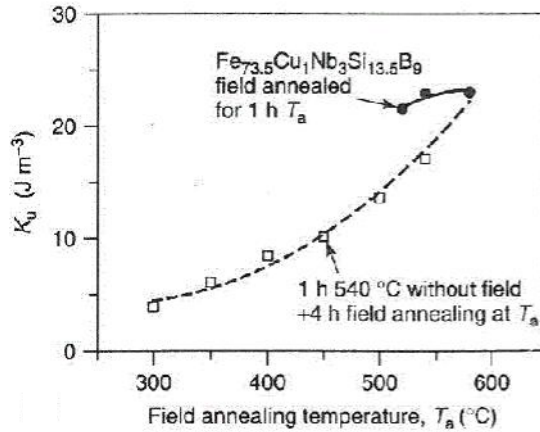


Figure VI - 2 : extraite de [1]: Anisotropie induite en fonction de la température de recuit pour deux recuits séparés (en pointillé) ou un seul recuit (trait continu)

Herzer nous offre la possibilité de tester le modèle sur des échantillons nanocristallins traités selon le protocole qui nous intéresse, à savoir deux recuits séparés [1]. Ces échantillons réalisent les mêmes caractéristiques de base que celui qui a servi à illustrer les chapitres III et IV. Issus d'un alliage de composition de base $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$, ils ont subi un recuit de cristallisation d'une durée de 1h à la température $T_{cr} = 540$ °C, avec pour effet les paramètres structuraux $D = 13$ nm, $y = 0,20$ et $f_c = 0,70$ [1]. Les échantillons ont été ensuite recuits sous un champ appliqué de 200 kA/m [2] pendant 4 heures à des températures T_{re} différenciées, comprises entre 300 °C et 540 °C. La Figure VI - 2 présente les résultats de mesure de K_u^{al} .

III.1. Comparaison simulation / mesures

Pour la simulation, nous reprenons la courbe J_{re} que l'on a simulée au chapitre IV (cf. Figure IV - 10), en fonction des valeurs de champ H_a et des caractéristiques géométriques indiquées dans [2]. Le coefficient démagnétisant effectif $N = 0,15$ est obtenu en multipliant le coefficient géométrique déterminé à l'aide de l'environnement Flux2D – cf. chapitre IV – par un coefficient de foisonnement estimé à 0,8. La polarisation J_{sa} est donnée par la relation (II-36).

Dans la mesure où c'est la transition B_2 qui est la plus indiquée pour reproduire les résultats de mesure de Sixtus sur échantillons massifs, nous simulons d'abord en considérant cette courbe de

mise en ordre pour définir la loi $y_l(T_{re})$. La constante κ est déterminée en se basant sur le point initial $K_u^{al}(300\text{ °C})$. Le résultat de la simulation, visible sur la Figure VI - 3(a), est décevant, quelque soit la valeur de l'exposant choisie.

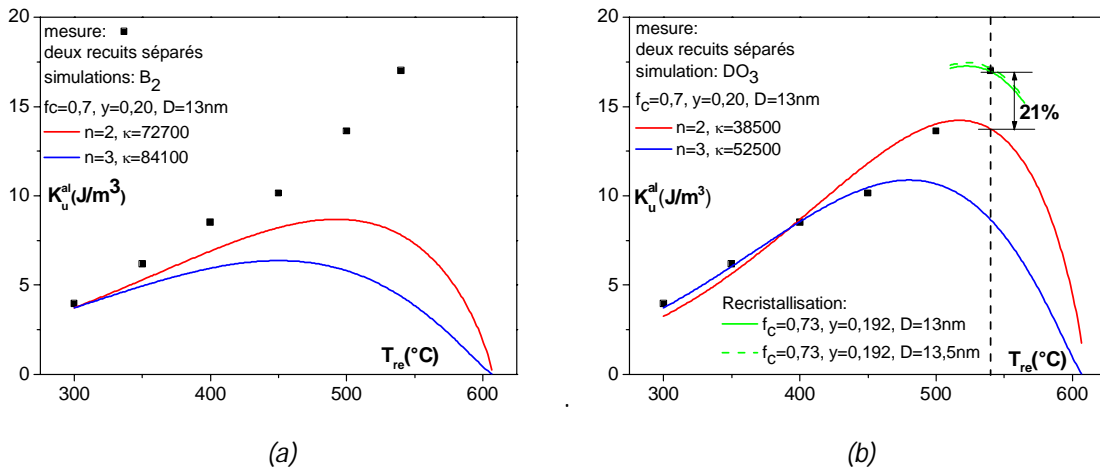


Figure VI - 3: Comparaison entre les valeurs expérimentales de K_u de la Figure VI - 2 et les courbes simulées.

On reprend alors la simulation en considérant la transition DO_3 , présente dans la Figure VI - 3(b).

De manière générale, le caractère initialement croissant de K_u avec T_{re} est plus prononcé que dans le cas de la transition B_2 . Cela résulte du fait que, comme l'indique la Figure VI - 4(a), $K_{ur}^{DO_3}$ croît beaucoup plus avec T_{re} que $K_{ur}^{B_2}$. Les courbes s'affaissent néanmoins pour les hautes valeurs de T_{re} à cause de l'effondrement de J_{re} et donc du moteur $(J_{re}/J_{sa})^n$, représenté sur la Figure VI - 5 pour le cas $n = 2$, qui survient quand T_{re} voisine T_C (précisons que la phase $Fe_{80}Si_{20}$ réalise $T_C = 609\text{ °C}$, comme l'indique la relation (II-37). La courbe simulée avec l'exposant 3, en bleu sur la Figure VI - 3(b), reproduit correctement l'évolution de K_u^{al} aux basses températures de recuit mais s'effondre encore bien trop tôt, avec un maximum pour $T_{re}(K_{umax}^{n=3}) = 480\text{ °C}$. Les résultats de simulation obtenus avec $n = 2$, en rouge sur Figure VI - 3(b), se révèlent plus sympathiques, avec cette fois $T_{re}(K_{umax}^{n=2}) = 517\text{ °C}$. Cette dernière courbe est obtenue moyennant un coefficient κ égal à 38500.

L'observation d'un maximum sur les courbes simulées, bien que logique, est en contradiction avec la courbe expérimentale. Envisageons alors que l'échantillon recristallise partiellement lors du recuit sous champ si celui-ci est conduit à une température T_{re} comparable à T_{cr} pour une durée au moins égale. C'est le cas du dernier point expérimental, obtenu pour $T_{re} = 540\text{ °C} = T_{cr}$.

Cette hypothèse ne peut expliquer l'absence d'un maximum autour de 480 °C sur la courbe expérimentale car nous sommes alors trop loin de la température envisageable pour une recristallisation partielle. Cela disqualifie l'hypothèse de l'exposant 3, que nous abandonnons maintenant. Elle mérite par contre d'être envisagée pour le cas $n = 2$.

Pour illustrer cette idée, nous simulons K_u^{al} avec $n = 2$ en considérant que la fraction cristalline passe de 0,70 à 0,73 lors du recuit sous champ, d'une durée de 4 heures à 540 °C (alors que le recuit de cristallisation durerait une heure)¹. En toute logique, un changement de composition de la phase

¹ Notons qu'en toute rigueur notre approche est alors insuffisante car la recristallisation envisagée se produit en même temps que l'établissement de K_u : il ne s'agit plus d'état d'équilibre.

nanocristalline doit également se produire. Comme nous l'avons vu au chapitre V, pour des fractions cristallines de cet ordre, on peut considérer que tout le silicium a diffusé dans les nanograins. L'augmentation de f_c se traduit donc par un appauvrissement en Si de la phase Fe-Si. On peut rendre compte simplement du déplacement du point de fonctionnement (f_c, y) en mettant à contribution la loi approchée (V-14).

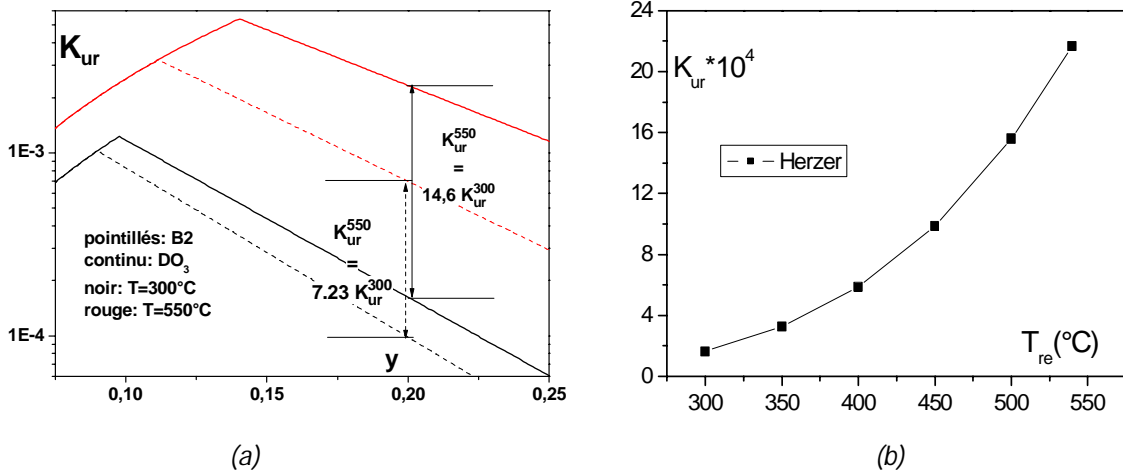


Figure VI - 4 : (a) : Reprise en semi-Log de la Figure II - 17 : évolution de K_{ur} avec le taux de Si associée aux transitions B_2 (pointillés) et DO_3 (continu) pour $T_{re} = 300$ °C (noir) et 550 °C (rouge). On compare les variations de K_{ur} avec T_{re} pour la composition $y = 0,2$ caractéristique des échantillons de Herzer recuits sous champ (b) : Courbe d'anisotropie réduite en fonction de T_{re} associée à la transition DO_3 pour la composition $y = 0,2$. Le point obtenu pour $T_{re} = 300$ °C est repéré sur la figure (a) par le bas de la double flèche continue.

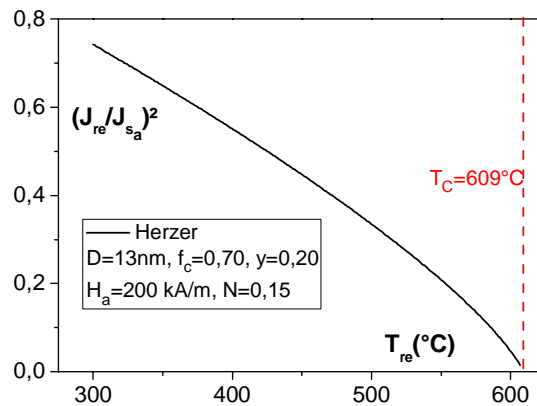


Figure VI - 5 : présentation du moteur $(J_{re}/J_{sa})^n$ en fonction de la température de recuit sous champ pour $n = 2$

On obtient alors $y(f_c=0,73) = y(f_c=0,70) \times 0,70/0,73 = 0,2 \times 0,70/0,73 = 0,192$

On constate ainsi que la variation de 4 % opérée sur la composition et sur la fraction cristalline engendre une augmentation de 21 % sur la valeur de K_u^{al} simulée, maintenant comparable à la valeur mesurée (courbe verte continue sur la Figure VI - 3(b)).

A ce stade, nous pensons donc pouvoir écrire que l'environnement de modélisation que nous proposons permet de reproduire, dans les grandes lignes, les résultats obtenus par Herzer. Nous constatons cependant que la courbe de transition ordre / désordre que l'on doit mettre en place n'est pas la même que pour les alliages massifs. Cela conduirait à penser que la route métallurgique conduisant à la phase Fe-Si par recristallisation partielle d'un ruban amorphe est associée à un diagramme de phase quelque peu différent du procédé classique associé aux alliages Fe-Si massifs.

A vrai dire, on peut sans doute résoudre simplement ce paradoxe en remarquant que la formulation analytique que nous avons proposée pour rendre compte de la compétition ordre chimique / ordre magnétique (Eq. (II-34)) repose, comme nous l'avons expliqué au chapitre II, sur un schéma de transposition assez approximatif.

La gamme de températures réduites $T_{re}' = k_B T_{re} / V_{FeSi}$ à laquelle on s'intéresse ($T_{re}' \in [0,28 ; 0,42]$) exacerbe ce caractère car dans cette plage, l'étude de référence d'Iwata ne présente qu'une seule courbe, tracée pour la température $T_{re}' = 0,4$ (cf. Figures II - 8 et II - 12), située à l'extrémité de la plage qui nous intéresse.

De plus, le régime simplement exponentiel que nous avons considéré doit être corrigé par un terme figurant dans la relation II - 29, dont l'importance est liée à l'amplitude du coefficient β . Comme l'illustre la Figure II - 13, nous nous intéressons précisément à la gamme de températures réduites où ce terme, non pris en compte dans notre schéma de transposition, est particulièrement influent.

Reconnaissons donc que la valeur du paramètre α déterminée d'après la courbe de transition $y_l(T_{re})$ via la relation (II-33) ne constitue qu'un ordre de grandeur. Dans ces conditions, il est fort possible que la nécessité de recourir à la courbe limite DO₃ plutôt que B₂ pour rendre compte du comportement expérimental traduise un simple effet d'ajustement exigé par les lacunes de notre représentation.

III.2. De la sensibilité de la simulation aux paramètres

Nous remarquons que l'amplitude de K_u^{al} est très sensible à la valeur des paramètres introduits, comme le montre l'amplitude de la correction (21 %) obtenue (cf. Figure VI - 3(b)) en postulant une variation de f_c de seulement 4 % (laquelle impacte y dans le même rapport compte-tenu de l'hypothèse de diffusion totale). L'explication réside dans le fait que l'augmentation de f_c

- amplifie les interactions dipolaires entre nanograins et favorise donc l'aimantation, donc le moteur magnétique,
- induit un appauvrissement de la phase Fe-Si en Si qui
 - * conduit à une composition plus magnétique boostant le moteur magnétique,
 - * favorise la mise en place de l'ordre magnétique dans sa compétition avec l'ordre chimique en éloignant la composition de la valeur stœchiométrique Fe₇₅Si₂₅ associée à la phase chimiquement ordonnée,
- renforce K_u^{al} compte-tenu du simple effet de dilution associé à f_c

Ces quatre effets allant dans le même sens, cela explique l'importance de l'effet résultant.

On peut de plus légitimement supposer que la recristallisation supposée induit un changement de taille de grains. La courbe verte pointillée que nous indiquons également sur la Figure VI - 3(b) reprend les paramètres de la courbe verte continue, en modifiant simplement la taille des nanograins, augmentée de 4 %, ce qui revient à supposer que l'augmentation de f_c est entièrement obtenue par croissance des grains déjà existants. D passe ainsi de 13 nm à 13,5 nm. L'évolution est alors pratiquement indiscernable, probablement parce que le champ appliqué pendant le recuit est suffisamment important pour que la polarisation J_{re} soit très proche de J_{sre} et donc peu dépendante de D (comme de f_c d'ailleurs).

On peut compléter l'étude de sensibilité en se plaçant dans la situation où f_c et D impactent davantage le moteur magnétique. On raisonne pour cela sur les conditions de recuit pratiquées par Aperam en retenant un champ appliqué de 40 kA/m et un coefficient démagnétisant égal à 0,004, concernant un échantillon présentant les mêmes caractéristiques structurales que celui de Herzer, soit $D = 13$ nm, $y = 0,20$ et $f_c = 0,70$. Nous présentons comme précédemment la courbe $K_u^{al}(T_{re})$ de base, la courbe obtenue en supposant une augmentation de f_c de 4 % et en tenant compte de la variation de y de -4% associée, et enfin la courbe obtenue en supposant de plus une augmentation de 4 % de la taille des nanograins.

Comme on le voit sur la Figure VI - 6, les courbes sont encore plus impactées par la variation des paramètres que dans le cas "Herzer", simplement parce que les variations de f_c et D ont un impact sur le moteur magnétique bien plus important que dans le cas précédent.

Remarquons pour finir que nous avons choisi d'illustrer la sensibilité de la simulation aux paramètres en considérant le cas concret d'une hypothèse de recristallisation partielle. Nous aurions pu nous placer du point de vue des incertitudes associées à la détermination des différents paramètres, que nous avons déjà évoquées partiellement au chapitre V. Gercsi indique ainsi une incertitude sur la détermination expérimentale de 1 nm pour D et de 5 % pour f_c [3], ordre de grandeur compatible avec le caractère décalé du point encadré sur la Figure V - 21 du chapitre V. Rappelons que nous avons pour notre part estimé au chapitre V un ordre de grandeur de 2,4 % pour la précision de f_c caractéristique des data "Herzer". Nous illustrerons au § IV.3 l'impact de cette incertitude sur les simulations des coulées NY041 et FT1.

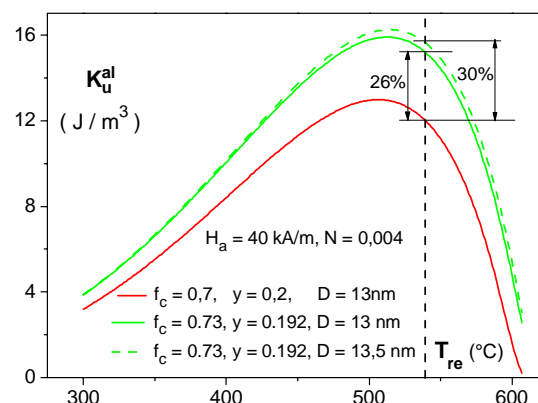


Figure VI - 6 : Illustration de la sensibilité de K_u aux paramètres structuraux dans les conditions de recuits pratiquées au CRY

IV. CONFRONTATION DU MODELE AVEC LES COULEES APERAM

Nous avons au chapitre V donné un aperçu des caractéristiques structurales mesurées sur les échantillons issus des quatre coulées Aperam et précisé le degré de fiabilité de ces mesures. Le recours aux bases de données très complètes du CRY, et à la stratégie de correction que l'on a détaillée, permet, pour les coulées NY041 et FT1, de renseigner les paramètres (D, y, f_c) issus du recuit de cristallisation nécessaires à la simulation des propriétés d'anisotropie induite sous champ.

A ce stade, il reste donc

- à décider des caractéristiques du panel d'échantillons que nous allons étudier,
- à procéder aux différents recuits (cristallisation et K_u),

- à mesurer les anisotropies induites obtenues,
- et enfin à confronter aux résultats de simulation.

IV.1. Caractéristiques des traitements thermiques retenus

Rappelons que le modèle que nous avons mis en place raisonne sur les anisotropies d'équilibre. Il est donc important que le recuit sous champ agisse sur des échantillons dont les caractéristiques structurales ne varient pas, pour que l'anisotropie qui s'installe soit l'anisotropie d'équilibre. Dans cette optique, nous sommes convenus avec nos partenaires d'étudier un panel d'échantillons ayant tous subi un recuit de cristallisation identique, d'une durée égale à une heure, conduit à 550 °C. Nous considérons que, comme indiqué par la Figure V - 10, la structure cristalline est alors suffisamment stable pour que le recuit sous champ consécutif ne modifie pas de manière appréciable les paramètres structuraux. De plus, ce recuit de cristallisation est très voisin de celui opéré par Herzer (1 h à 540 °C) sur les échantillons exploités au §IV.3, offrant un point de comparaison intéressant.

Concernant les recuits sous champ, nous recherchons des conditions expérimentales qui garantissent au mieux l'obtention de l'état d'équilibre, donc des durées longues. Nous sommes arrêtés sur une durée de 8 heures, quand les températures étaient inférieures ou égales à 450 °C, cette durée étant ramenée à 4 heures pour les températures de recuit supérieures, considérant qu'à haute température l'équilibre est plus vite atteint et qu'il vaut mieux limiter un peu la durée pour ne pas s'exposer à un début de recristallisation, phénomène que l'on ne peut pas totalement exclure a priori, même si le recuit de cristallisation choisi minimise en principe ce risque.

Enfin, des températures de recuit sous champ de durées limitées, supérieures ou égales à 30 minutes, ont également été réalisées, afin de commencer à collecter les informations qui permettront de préciser les aspects cinétiques associés à l'établissement de K_u . Cette démarche s'inscrit dans la perspective plus lointaine de décrire les états hors équilibre, caractéristiques de l'anisotropie induite obtenue quand les deux recuits sont confondus.

Enfin, les traitements thermiques ont été effectués sur les quatre coulées Aperam, bien que la simulation ne concerne que les coulées FT1 et NY041. Les traitements ont tous été effectués sur les fours du CRY, sur des échantillons de géométrie torique obtenus par enroulement du précurseur amorphe. Les tores ont ensuite été envoyés au G2Elab pour la caractérisation des anisotropies induites. Chaque traitement a été pratiqué sur deux tores, de manière à s'assurer de la cohérence des résultats mesurés. Le nombre de tores qu'il a fallu réaliser pour cette seule opération s'élève ainsi à 128 unités. Précisons enfin que, concernant les recuits sous champ, la disposition en brochette présentée au chapitre IV a été retenue, les deux seuls tores centraux étant utilisés. Nous laissons au lecteur le soin de calculer le nombre total de recuits qui furent mis en œuvre au CRY, par ou sous la direction d'Alain Demier.

Il est maintenant temps de présenter le protocole de mesures que nous avons mis en œuvre au G2Elab pour caractériser l'anisotropie induite des échantillons que nous a transmis le CRY :

IV.2. Banc et protocole de mesure de K_u

L'anisotropie induite est caractérisée au G2Elab sur le banc de mesure présenté sur la Figure VI - 7. Les tores, de dimensions $D_e \times D_i \times H = 20 \times 14 \times 10 \text{ mm}^3$ sont placés dans des boîtiers plastiques puis bobinés. Un générateur AFG 320 pilote en tension le courant circulant dans le circuit, constitué du bobinage primaire en série avec une résistance de shunt $R = 10 \Omega$.

Le multimètre HP3458A indiqué sur la figure mesure la tension aux bornes du shunt, déterminant ainsi la valeur du courant. Le champ d'excitation est déterminé à partir du courant via le théorème d'Ampère. Le bobinage secondaire est connecté à un fluxmètre EF5 qui intègre le signal tension et détermine via la loi de Faraday le flux d'induction magnétique traversant l'échantillon.

Avant chaque mesure, on effectue une désaimantation de l'échantillon. Plusieurs cycles d'aimantation sont réalisés, à une fréquence de 0,01 Hz, le courant étant réglé pour obtenir un champ d'excitation maximum de 40 A/m. On vérifie que

- * les cycles obtenus se referment bien, ce qui garantit l'exactitude de la correction de dérive réalisée par le fluxmètre
- * les cycles sont bien centrés en H, ce qui garantit qu'aucune composante continue ne parasite le courant
- * les cycles sont bien centrés en B, ce qui garantit la qualité de la procédure de désaimantation

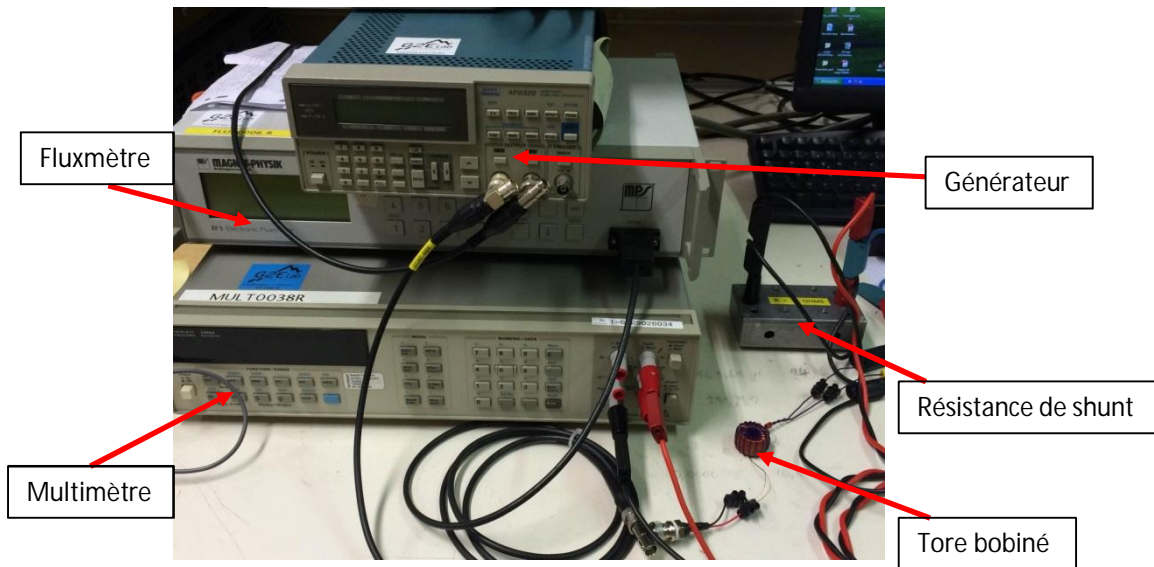


Figure VI - 7 : Banc de mesure de l'anisotropie induite

Les cycles sont enregistrés sur ordinateur, la Figure VI - 8 constitue un enregistrement typique.

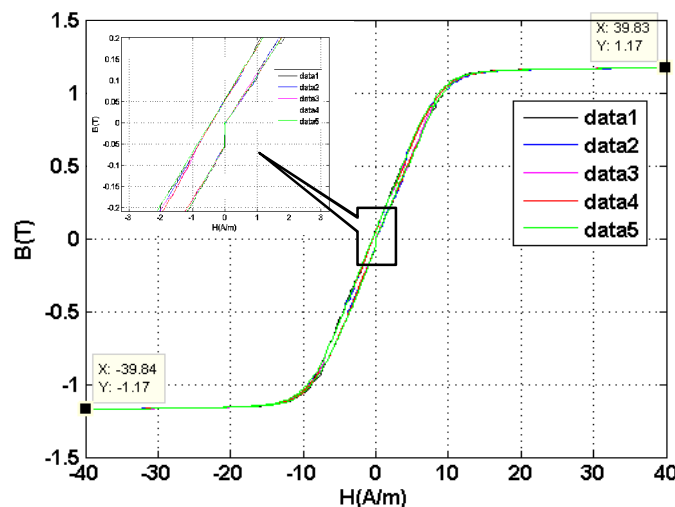


Figure VI - 8 : Les cycles enregistrés à calculer l'anisotropie induite

On détermine l'anisotropie induite en remarquant que

- * Lors du processus d'aimantation, l'énergie volumique stockée quand la direction d'aimantation passe de la direction facile à la direction difficile s'écrit K_u .
- * A l'état désaimanté, les directions d'aimantation coïncident avec les directions faciles
- * l'énergie volumique fournie à l'échantillon est mesurée par la surface délimitée par la courbe B(H) et l'axe vertical
- * Si aucune énergie n'est dissipée dans l'échantillon, l'énergie stockée est égale à l'énergie fournie

On doit néanmoins prendre garde au fait que l'énergie stockée peut inclure des contributions autres que celle liée à l'anisotropie induite. Par exemple, certains phénomènes peuvent être responsables de l'existence de directions faciles locales incohérentes, donc non perceptibles à l'échelle macroscopique. On ne pense pas ici à l'anisotropie magnétocristalline, dont les effets sont gommés par le moyennage décrit par le RAM, mais plutôt à une anisotropie induite lors du refroidissement consécutif au recuit de cristallisation, au moment où, l'amorphe redevenu magnétique, l'échantillon acquiert une aimantation locale dont la direction varie d'un endroit à l'autre. Notons que dans ce scénario, l'anisotropie induite incohérente parasite se développe également dans la phase amorphe.

On élimine les contributions parasites en soustrayant la surface mesurée sur un échantillon ayant subi le seul recuit de cristallisation (= surface de référence) à la surface obtenue sur l'échantillon ayant subi les deux recuits (= surface étudiée). Notons que le recuit de cristallisation étant identique pour tous, on doit déterminer la valeur d'une seule surface de référence.

Enfin, on doit pour être rigoureux remarquer qu'une certaine part de l'énergie fournie est dissipée, comme l'atteste la surface non nulle d'un cycle ou encore l'existence d'un champ coercitif et d'une induction rémanente non nuls. De manière plus exacte, il faudrait donc considérer la courbe B(H) obtenue au retour de la saturation pour délimiter la surface calculée plutôt que la courbe de première aimantation, comme on le fait habituellement. Nous avons pu vérifier que cet aménagement n'entraîne pas de différence sur le résultat final, compte-tenu de la procédure différentielle retenue (corrections identiques sur la surface de référence et la surface étudiée).

La Figure VI - 9 illustre le protocole différentiel que l'on vient d'expliquer.

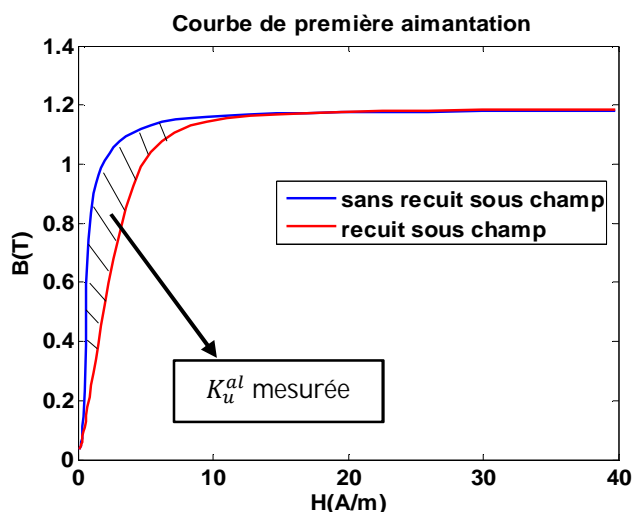


Figure VI - 9: l'anisotropie induite mesurée

Les valeurs de K_u^{al} finalement tabulées ont été obtenues après moyennage de cinq mesures consécutives pratiquées pour chaque échantillon, puis moyennage des deux valeurs moyennes correspondant aux deux échantillons ayant subis les mêmes traitements.

Enfin, la validité des mesures a été contrôlée en comparant avec les résultats obtenus sur le banc du CRY sur un échantillon test. L'écart entre les deux valeurs fut de 3%, et du même ordre de grandeur que l'écart-type typique associé aux cinq mesures effectuées sur un échantillon quelconque.

IV.3. Confrontation aux temps longs

Comme indiqué plus haut, nous considérons a priori que les recuits sous champ de durée égale à 8 heures à basses températures ($T \leq 450$ °C) ou 4 heures à plus hautes températures confèrent au matériau une anisotropie induite proche de son niveau d'équilibre. Nous allons donc confronter mesures et simulations, comme nous l'avons fait à propos des data reportées par Herzer.

IV.3.1. Aspects généraux

La première chose à faire est de caractériser les paramètres structuraux conférés par le recuit de cristallisation. Nous invoquons pour cela l'étude détaillée de la cinétique de cristallisation que nous avons conduite au chapitre V. On obtient alors en mettant en œuvre les formulations établies, ou en se reportant directement aux courbes correspondantes illustrées sur les Figures V - 18(a) et V - 19(a).

$$f_c^{NY041} = 0,72 \quad f_c^{FT1} = 0,73$$

En appliquant le critère de diffusion totale et en se basant sur l'analyse de base APE15, discutée au chapitre V, on en déduit les teneurs en silicium rapportées dans le Tableau VI - 1. Les tailles moyennes de grains indiquées dans le tableau sont quant à elles basées sur les données de la Figure V - 13.

Coulée	D (nm)	f_c	y
NY041	11,5	0,720	0.219
FT1	11,9	0,730	0,203

Tableau VI - 1: Données structurelles des coulées NY041 et FT1 pour un recuit de cristallisation d'1 h à 550 °C

On doit ensuite préciser les caractéristiques du moteur magnétique $(J_{re}/J_{sa})^2$

On retient pour cela les caractéristiques structurales rapportées dans le Tableau VI - 1, et comme pour l'étude de sensibilité, un champ appliqué de 40 kA/m et un coefficient démagnétisant égal à 0,004. La courbe $J(T)$ est alors déterminée comme indiquée au chapitre IV et indiquée sur la Figure VI - 10(a), ainsi que la courbe de polarisation spontanée ferromagnétique $J_s(T)$. Le produit $f_c D^3$ étant plus faible que dans le cas traité au chapitre IV, le déficit de J_{re} par rapport à J_s est encore plus marqué ici.

La polarisation J_{sa} est comme toujours donnée par la relation (II-36). La Figure VI - 10(b) indique l'évolution de l'amplitude du moteur magnétique $(J_{re}/J_{sa})^2$ avec la température et présente à titre comparatif la grandeur $(J_s/J_{sa})^2$ indiquant la valeur asymptotique du moteur, c'est-à-dire celle que l'on obtiendrait en appliquant un champ très élevé. Le passage au carré creuse le déficit !

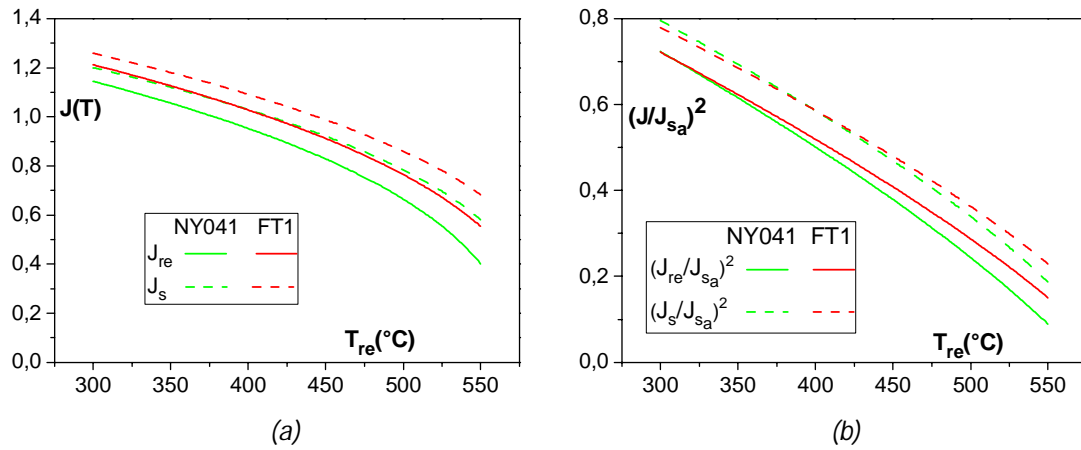


Figure VI - 10 : Pour la coulée NY041 et FT1 (a) Evolution de polarisations $J_{re}(T)$ et $J_s(T)$ avec la température (b) Evolution de moteur magnétique $(J_{re}/J_{sa})^2$ avec la température

Les comparaisons entre mesures et simulations sont effectuées sur les Figure VI - 11(a) et Figure VI - 11(b).

On constate d'abord un curieux "trou d'air" au niveau des points expérimentaux pour la température de recuit égale à 400 °C. Nous avons observé cette même dépression pour les deux autres coulées Aperam et suspectons pour cette raison un problème sur le paramétrage du four de recuit concernant cette température.

On remarque ensuite que les tendances générales indiquées par l'expérience sont reproduites par les simulations, mais par excès. Celles-ci reprennent les mêmes paramètres que pour les data "Herzer", à savoir la transition DO_3 et un coefficient κ égal à 38500. Aucun paramètre n'est donc ajusté. On note alors que la précision de 2,4 % estimée sur la valeur de f_c caractéristique des data "Herzer" impacte directement la précision de la détermination du coefficient κ , puisqu'il est réglé par rapport à ces data. Nous avons vu plus haut qu'une variation relative de 4 % sur la valeur de f_c induisait une variation de 21 % sur la valeur de K_u^{al} simulée pour les data "Herzer". Une simple règle de trois indique alors qu'une incertitude relative de 2,4 % sur f_c entraîne une incertitude de 12,6 % sur κ , incertitude que l'on reporte sous forme de courbes enveloppes sur les Figure VI - 11 concernant la simulation des coulées NY041 et FT1.

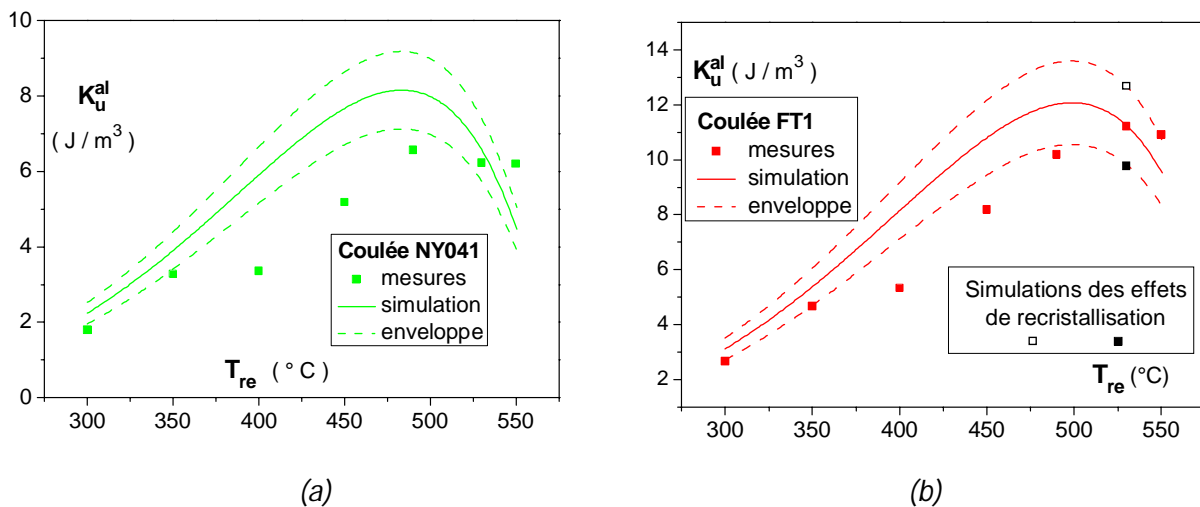


Figure VI - 11 : Comparaison simulation / mesure de K_u^{al} pour les coulées NY041 (a) et FT1 (b)

En fait, les résultats de simulation se révèlent sous un jour plus flatteur si on les présente d'un point de vue comparatif, comme l'illustrent les Figure VI - 12(a) et Figure VI - 12(b), tracées avec les mêmes échelles.

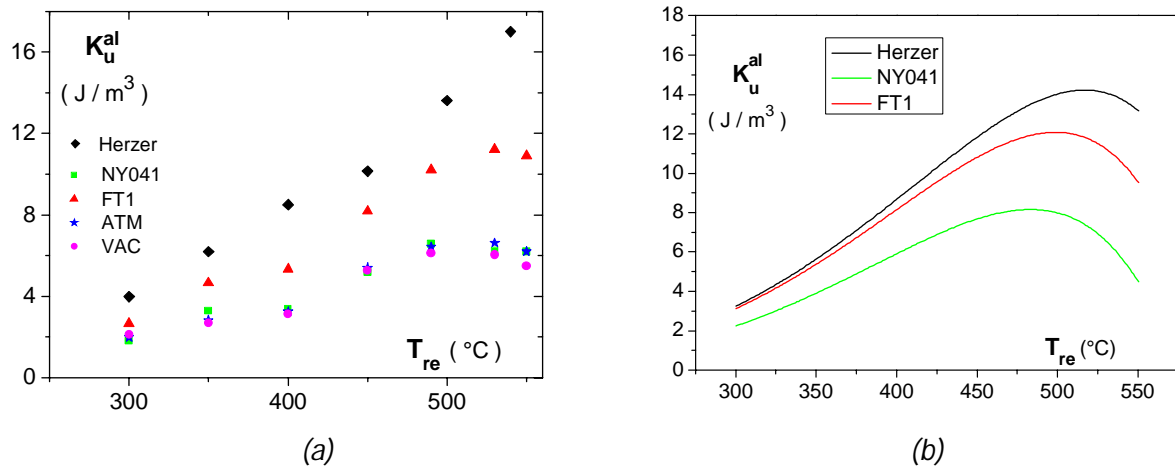


Figure VI - 12 : Comparaison des différentes coulées : mesures de K_u^{al} (a) et simulation (b)

On remarque à cette occasion que conformément à ce que nous présentions dans la Figure VI - 12(a), les coulées VAC et ATM réalisent un comportement très proche de NY041. La simulation de NY041 peut donc être adoptée pour ces coulées également.

On explique la manière dont se rangent les courbes les unes par rapport aux autres en notant que la coulée NY041 réalise les moins bonnes performances à cause d'une phase FeSi plus riche en Si que ses concurrentes FT1 et "Herzer". La phase FeSi de FT1 réalise quant à elle la même composition que celle d'Herzer, mais est pénalisée par une polarisation de recuit moindre que celle des échantillons "Herzer" et réalise donc des performances inférieures.

On note également que les coulées Aperam se démarquent des points "Herzer" par la présence de maxima sur les courbes expérimentales, comme le prédit la simulation, mais pour des températures de recuit supérieures d'une quinzaine de degrés aux températures correspondantes simulées.

IV.3.2. A propos de l'hypothèse de recristallisation

Nous avons plus haut proposé d'interpréter l'absence de maximum sur la courbe de Herzer en adoptant l'hypothèse d'une recristallisation partielle intervenant pendant un recuit sous champ de 4 heures pratiqué à 540 $^{\circ}C$. Les échantillons Aperam nous offrent la possibilité de creuser expérimentalement cette hypothèse.

Rappelons que, de manière sans doute un peu caricaturale, nous avons envisagé l'hypothèse d'une recristallisation provoquée par le recuit sous champ si celui-ci était mis en œuvre à une température $T_{re} = T_{cr}$ pour une durée $t_{re} > t_{cr}$. Pour vérifier la pertinence de cette hypothèse, l'idéal est tout simplement de comparer l'état de cristallisation d'un échantillon avant et après recuit sous champ, mais compte-tenu de la petitesse des variations de f_c attendues, il nous a semblé plus indiqué de procéder différemment.

Pour cela, nous proposons d'étudier l'hypothèse d'une recristallisation éventuelle par son impact sur une grandeur qui lui est très sensible, c'est-à-dire l'anisotropie induite elle-même. L'anisotropie K_u^{al} joue ici le rôle de sonde expérimentale pour détecter une recristallisation éventuelle, mais le recuit

qui lui est associé ne doit alors pas induire lui-même cette recristallisation, sous peine de changer de manière non contrôlée les caractéristiques de "l'instrument de mesure" K_u^{al} . Le recuit de cristallisation étant opéré à la température habituelle $T_{cr} = 550$ °C, le recuit sous champ sera pour cette raison conduit à la température inférieure $T_{re} = 530$ °C. On sélectionne deux durées comparatives pour le recuit de cristallisation, à savoir la durée de cristallisation standard $t_{cr} = 1$ h et une durée identique à la durée du recuit sous champ standard, soit $t'_{cr} = 4$ h. On s'attend à ce que la valeur de K_u^{al} mesurée sur ces deux échantillons diffère, trahissant la légère différence de fraction cristalline.

L'étude de la cinétique de cristallisation que nous avons présentée au chapitre V va nous permettre de justifier ces choix d'un point de vue quantitatif, en supposant que la loi de la cinétique de cristallisation n'est pas affectée par la présence du champ. Nous illustrons la démarche sur le cas de la coulée FT1, dont la cinétique de cristallisation établie au chapitre V vérifie

$$f_c = f_c^l \left(1 - \frac{\beta}{(\lambda_{T_{cr}} t)^\gamma} \right), f_c^l = 0,755, \beta = 1,325, \gamma = 0,511, \lambda_{530} = 4, \lambda_{550} = 20 \quad (VI-3)$$

On obtient $f_c(1 \text{ h}, 550 \text{ °C}) = 0,729$, $f_c(5 \text{ h}, 550 \text{ °C}) = 0,745$, soit $\Delta f_c / f_c = 2$ %.

Pour étudier l'impact sur f_c du recuit sous champ consécutif au recuit de cristallisation court, on détermine d'abord la durée $t_{530}^{0,729}$ de recuit qu'il aurait fallu pratiquer à 530 °C pour obtenir $f_c = 0,729$, soit 105,4 min, et nous calculons la fraction cristallisée que l'on obtiendrait en poursuivant ce recuit pendant 4 heures, soit $f_c(t_{530}^{0,729} = 105,4 \text{ min} + 240 \text{ min}, 530 \text{ °C}) = 0,731$. On obtient donc que le recuit sous champ n'a a priori pas d'impact appréciable sur la cristallisation (c'est bien sur encore plus vrai après le recuit de cristallisation long). La sonde " K_u^{al} " simulée d'après la loi (VI-3) est donc fiable pour apprécier l'impact du recuit de cristallisation long sur f_c par rapport au recuit de courte durée.

Nous avons vu plus haut qu'une variation relative de 4 % sur la valeur de f_c induisait une variation de l'ordre de 26 % sur la valeur de K_u^{al} simulée pour les conditions de recuit "CRY". Une simple règle de trois indique alors qu'une variation relative de 2 % sur f_c doit entraîner une augmentation de K_u^{al} de l'ordre de 13 %. Le point correspondant simulé est indiqué en noir (carré creux) sur la Figure VI - 11(b).

En fait, comme l'indique le Tableau VI - 2, la variation ΔK_u^{al} observée pour FT1 est égale à $-0,41 \text{ J/m}^3$! L'expérience, pratiquée sur les autres coulées Aperam, donne des résultats fluctuants mais comparables en valeur absolue. Notons enfin que si on moyenne les résultats pour les trois coulées jugées équivalentes NY041, ATM, VAC, donc pour un lot de 6 échantillons, on obtient un écart moyen de $-0,07 \text{ J/m}^3$, faible mais également négatif. Si on assimile l'écart moyen constaté ($|\Delta\langle K \rangle|$) = $0,21 \text{ J/m}^3$ sur la mesure de K_u^{al} concernant 2 tores ayant subis les mêmes recuits (cf. Annexe 6) à l'écart-type σ , on obtient que l'écart-type associé au paquet vérifie $\sigma_6 = \sigma / \sqrt{6-1} = 0,09 \text{ J/m}^3$. L'écart de $-0,07 \text{ J/m}^3$ lui est comparable et semble donc non significatif.

Une lecture superficielle de ces résultats invite à considérer qu'aucune recristallisation n'intervient, et d'ailleurs la présence d'un K_u^{al} maximum sur les courbes Aperam indiquerait volontiers que l'hypothèse de recristallisation n'est pas requise pour expliquer les résultats d'anisotropie induite.

		FT1	NY041	ATM	VAC
$t_{cr} = 1 \text{ h } T_{cr} = 550 \text{ °C}$	$K_u^{al} \text{ (J/m}^3\text{)}$	11,22	6,22	6,61	6,04
$t_{cr} = 5 \text{ h } T_{cr} = 550 \text{ °C}$	$K_u^{al} \text{ (J/m}^3\text{)}$	10,81	6,57	6,42	5,70
	$\Delta K_u^{al} \text{ (J/m}^3\text{)}$	-0,41	0,33	-0,19	-0,34
	$\langle \Delta K_u^{al} \rangle \text{ (J/m}^3\text{)}$			-0,07	

Tableau VI - 2 : Vérification de l'hypothèse de recristallisation : Valeurs de K_u^{al} obtenues pour deux recuits de cristallisation différents suivis de recuits sous champs identiques (4 h, 530 °C)

Le résultat de notre comparatif est néanmoins perturbant car les prédictions concernant cette expérience étaient somme toute entièrement basée sur la loi cinétique de cristallisation que nous avons établie avec soin au chapitre V en exploitant une base de données expérimentales très complète. Le comparatif aurait donc logiquement dû conduire à un effet détectable... à moins d'imaginer que la sonde K_u^{al} n'est pas fiable. Cela impliquerait que la loi de la cinétique de cristallisation est boostée par la présence du champ, rendant possible une recristallisation partielle à $T_{re} < T_{cr}$ et finalement un K_u^{al} du même ordre après le recuit de cristallisation court que celui obtenu après le recuit de cristallisation long. La recristallisation associée au recuit long et l'augmentation de K_u^{al} consécutive aurait ainsi bien eu lieu mais n'aurait pas pu être détectée.

En poussant ce raisonnement jusqu'au bout, on conclut que la valeur de K_u^{al} que l'on devrait obtenir après un recuit de cristallisation court ($T_{cr} = 550 \text{ °C}$, $t_{cr} = 1 \text{ h}$) suivi d'un recuit sous champ à 530 °C ($T_{re} = 530 \text{ °C}$, $t_{re} = 4 \text{ h}$) devrait être inférieur de 13 % à la valeur expérimentalement mesurée si ce dernier n'induisait aucun changement structural. Le point correspondant à cette construction intellectuelle est représenté en noir (carré plein) sur la Figure VI - 11(b). Précisons ici que le positionnement des deux points associés à la recristallisation sur les courbes enveloppes est totalement fortuit et résulte du simple fait que l'enveloppe est déterminée par l'incertitude sur κ dont on a vu plus haut qu'elle était de l'ordre de 12,6 %, alors que les variations de K_u^{al} associées à l'hypothèse de recristallisation sont de l'ordre de $\pm 13 \%$.

Il semble utile, à la lumière de ces derniers développements, de revisiter la question de la recristallisation à propos des échantillons "Herzer" : En fait, les courbes de base de la Figure VI - 12(b) montrent que l'on simule un maximum de K_u^{al} pour $T_{re} = 499 \text{ °C}$ dans le cas de la coulée FT1 et un maximum de K_u^{al} pour $T_{re} = 516 \text{ °C}$ dans le cas Herzer, alors que le maximum constaté expérimentalement pour la coulée FT1 s'établit pour $T_{re} = 530 \text{ °C}$. Si on applique le même décalage Simulation/Mesure pour la coulée Herzer, on obtient que le maximum expérimental doit s'établir autour de $T_{re} = 547 \text{ °C}$, ce qui reste compatible avec les mesures, puisque celles-ci ne dépassent pas $T_{re} = 540 \text{ °C}$. Il reste que le dernier point de Herzer s'envole indubitablement, alors que l'approche de T_C devrait plutôt conduire à un tassement des valeurs de K_u^{al} .

Il semble donc tout de même bien difficile de se passer de l'hypothèse de recristallisation pour expliquer l'évolution de la courbe expérimentale "Herzer" vers les hautes températures. On note d'ailleurs que la fraction cristalline de base ($f_c = 0,7$) est relativement faible, ce qui en quelque sorte laisse de la place pour le scénario de recristallisation que nous avons simulé. Evidemment, sans loi cinétique pour étayer quantitativement notre propos, on ne peut guère aller plus loin dans l'analyse.

Contentons-nous de signaler que le champ pratiqué par Herzer ($H_a = 200 \text{ kA/m} \rightarrow H_i = 117 \text{ kA/m}$ à $540 \text{ }^\circ\text{C}$ après correction des effets démagnétisants) est bien plus important qu'au CRY, de sorte que l'impact du champ sur la loi cinétique doit, en toute logique, s'il existe, être plus marqué pour les échantillons "Herzer" que pour les échantillons Aperam.

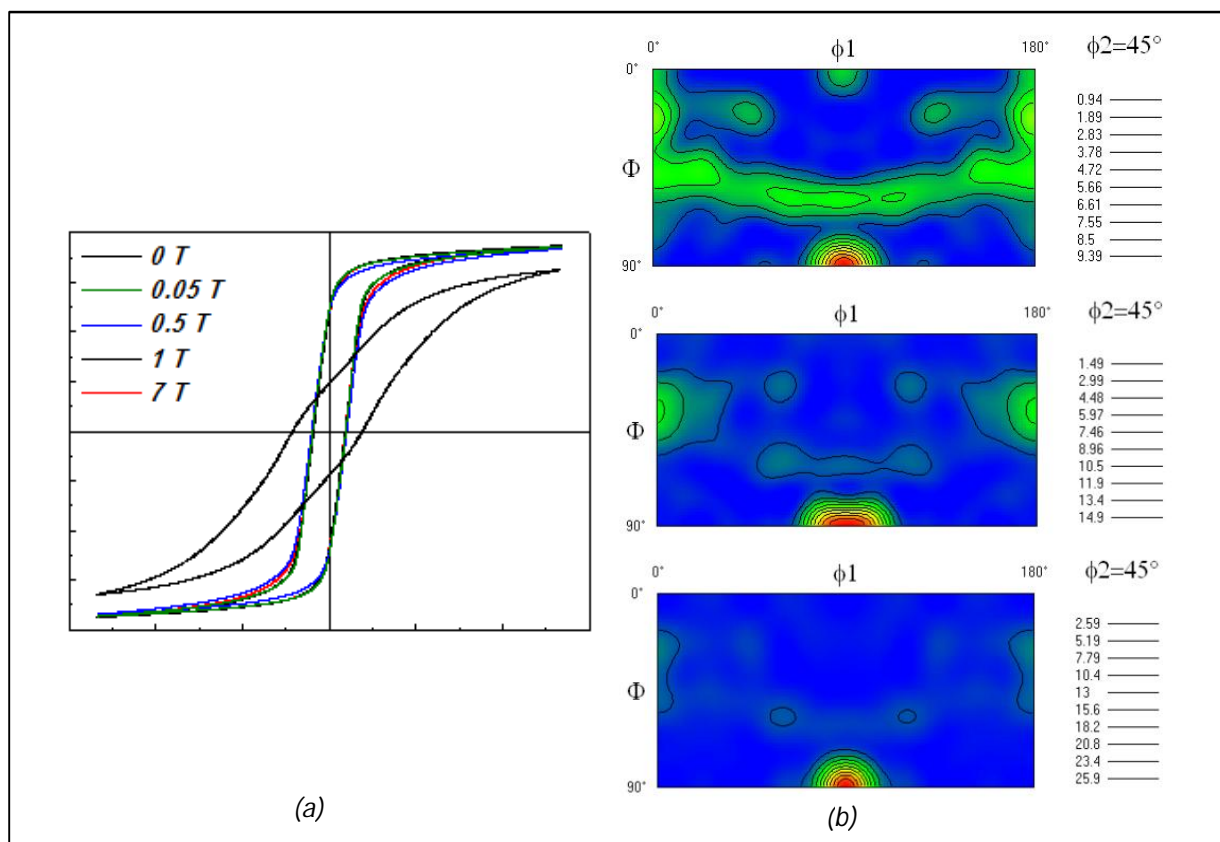


Figure VI - 13 : Extrait de [4] : (a) Evolution du cycle $B(H)$ d'un alliage Fe-Co en fonction de l'amplitude du champ appliqué pendant le recuit. (b) Evolution des textures obtenues en fin de recuit pour des champs de recuits de 0 T, 0,05 T, 7 T. La composante de texture de fibre bien visible sur l'échantillon recuit sans champ a déjà presque disparu après un recuit à 0,05 T. L'échelle du code couleur indique un gain de composante de GOSS (matérialisée par le point rouge) égal à 175 % sous un champ de 7 T mais déjà de 59 % sous un champ de 0,05 T

Nous avons bien conscience que le scénario d'une interaction champ / cristallisation pour des champs appliqués si faibles est de prime abord difficile à concevoir. Signalons tout de même que des effets significatifs ont été observés sur la texturation d'alliages FeCo pour des champs de recuit encore plus faible [5], comme indiqué sur la Figure VI - 13, extraite de [4].

IV.4.1. Perspectives

La compréhension de ce qui se passe à haute température reste incomplète mais l'interaction du champ avec les propriétés structurales nous paraît très probable, même quand le recuit de cristallisation est a priori dissocié du recuit sous champ.

Au niveau du protocole à mettre en œuvre pour caractériser les effets de recristallisation, nous pensons que l'expérience différentielle que l'on vient d'exposer est potentiellement très intéressante au vu de sa sensibilité intrinsèque et gagnerait à être reproduite. Vis-à-vis des points rapportés sur les Figure VI - 11(a) et (b), il faudrait répéter l'expérience au moins pour la température $T_{re} = 490 \text{ }^\circ\text{C}$. On s'attend à ce que l'interaction champ / propriétés structurales soit de moins en moins efficace à mesure que T_{re} diminue, et donc à mesurer une anisotropie K_u^{al} après recuit de cristallisation long

supérieure à l'anisotropie associée au recuit de cristallisation court, le déficit entre la prédiction et la mesure constituant l'empreinte de l'interaction champ / structure à cette température. Si on détecte un résidu d'interaction, il faudra reprendre l'expérience pour $T_{re} = 450\text{ °C}$ et de manière générale jusqu'à la température T_{re} pour laquelle l'interaction champ / structure disparaît. Le problème est que l'on tomberait alors dans la zone du "trou d'air" dont on ne sait trop que penser. Sans doute n'est-il pas raisonnable de dissenter sur des difficultés qui nous seront peut-être épargnées.

Il semble également intéressant de procéder à de nouveaux recuits sous champ sur les coulées Aperam de manière à obtenir un même champ interne que Herzer et examiner si le même phénomène (envol de K_u^{al} vers $T_{re} = 540\text{ °C}$) apparaît également. Compte-tenu de la quasi-absence de champ démagnétisant dans la configuration brochette, la bobine de champ du four G2Elab devrait convenir pour ce plan d'expérience. Le protocole de caractérisation différentiel pourrait être utilisé pour quantifier l'effet du champ et vérifier si effectivement l'amplitude du champ conditionne l'interaction champ / structure. Ce plan d'expérience aurait également le mérite de nous fournir une indication supplémentaire sur la valeur de l'exposant caractéristique du moteur magnétique, celui-ci étant déterminé sur la gamme de températures de recuit ou le champ n'interfère pas avec la structure.

IV.4. Evolution de l'anisotropie induite avec la durée de recuit sous champ

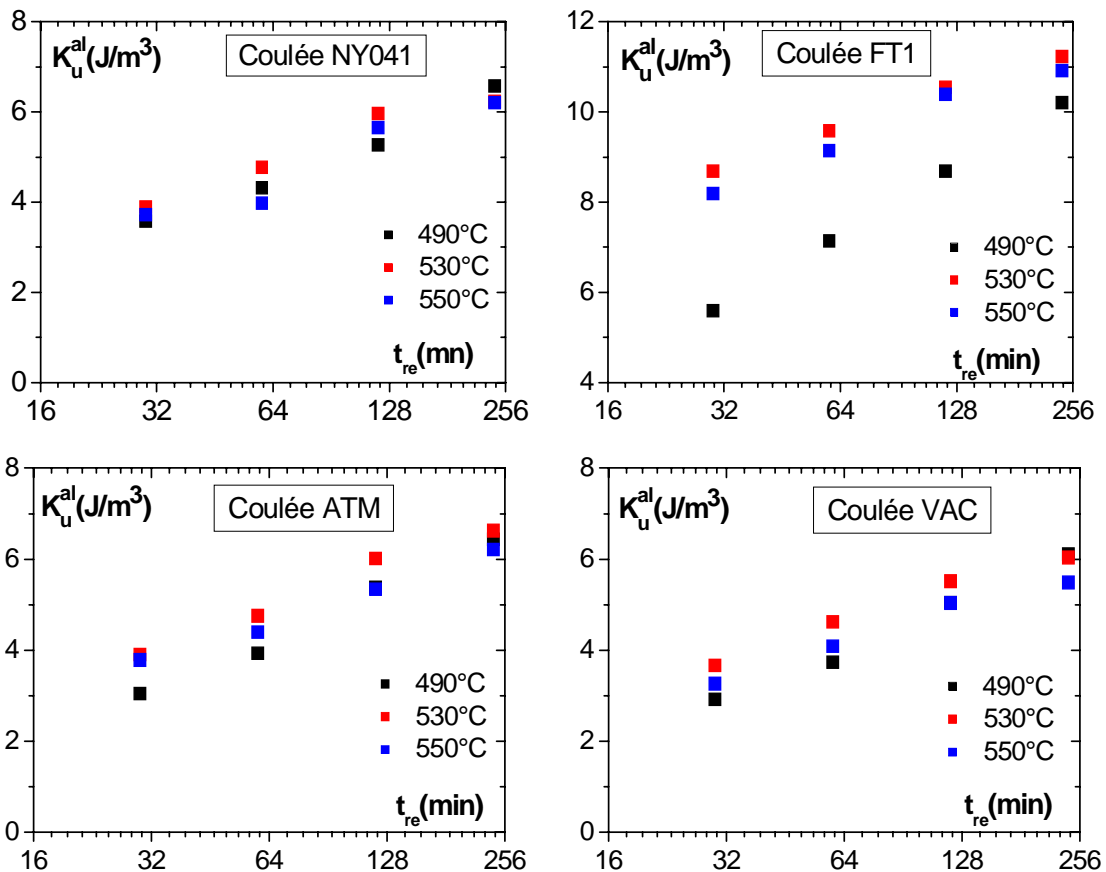


Figure VI - 14 : comparaison des anisotropies induites K_u^{al} en fonction de la durée de recuit sous champ

Evoquons enfin les dernières campagnes de mesures effectuées : celles-ci concernent les temps de recuit de courtes durées, et furent planifiées dans le but de préparer le terrain à la modélisation de la cinétique d'établissement de l'anisotropie induite. Les températures de recuit sous champ

sélectionnées furent 490 °C, 530 °C et 550 °C pour des durées de 30 mn, 1 h, 2 h, avec la disposition en brochette et le champ appliqué de 500 Oe pratiqués au CRY. Le recuit de cristallisation est le même que celui pratiqué au temps longs, soit 1h à 550 °C.

Les valeurs d'anisotropies induites obtenues sont reportées en Annexe 6 et les courbes indiquées sur la Figure VI - 14. On a indiqué également les valeurs obtenues pour une durée de recuit sous champ de 4 heures, déjà exploitées au précédent paragraphe.

On constate sans surprise que l'anisotropie induite augmente avec le temps de recuit, mais on est très surpris de constater qu'après 4 heures de recuit le caractère asymptotique qui devrait signaler l'approche de l'état d'équilibre n'est pas encore discernable, même à la température de 550 °C.

Il semble donc qu'un recuit de 4 heures nous positionne encore loin de la valeur de K_u^{al} à l'équilibre, de sorte que les points expérimentaux exploités au paragraphe précédent sont sans doute peu fiables dans le contexte d'une modélisation *quantitative* précise des états d'équilibre. Nous avons néanmoins pris le parti de commenter les résultats d'un point de vue essentiellement comparatif, et pensons que les commentaires et tentatives d'interprétation qui furent faits à cette occasion restent intéressants.

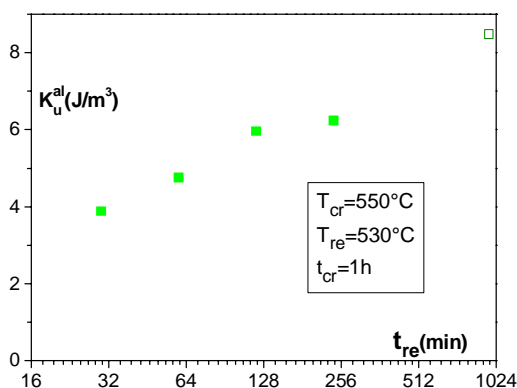


Figure VI - 15 : K_u^{al} mesurée en fonction de la durée de recuit sous champ pour la coulée NY041, tous les points correspondent à des recuits à $T_{cr} = 530$ °C et $T_{re} = 550$ °C, les points pleins sont repris de la Figure VI - 14, le point creux est fait en traitant avec une même cristallisation que les points pleins et sous champ pendant 16 h

Enfin, une ultime expérience fut programmée sur le dernier échantillon disponible, dans le but d'identifier, si possible, l'amorce de ce fameux régime asymptotique : un échantillon de la coulée NY041 fut pour cela recuit pendant 16 heures à 530 °C. La Figure VI - 15 rassemble les points de mesures obtenus pour cette température de recuit sous champ et un recuit de cristallisation standard. Force nous est de constater que le régime asymptotique nous échappe toujours, la loi $K_u^{al}(t_{re})$ exhibant plutôt un comportement logarithmique.

Là encore, on peut se demander si une interaction champ / structure cristalline n'est pas responsable de ce comportement inattendu.

V. CONCLUSION

Ce chapitre terminal présente la synthèse des différents aspects du modèle que nous avons construit pour quantifier les propriétés d'anisotropie induite obtenues en pratiquant deux recuits séparés. L'application du modèle aux données de Herzer nous permet de régler les ajustements (valeur du coefficient κ , choix de la courbe de transition ordre / désordre, valeur de l'exposant n). Le modèle est ensuite appliqué aux données collectées sur les coulées Aperam.

Les tendances générales constatées expérimentalement sont rendues par le modèle. Nous pensons que même si d'un point de vue quantitatif, celui-ci reste approximatif, il a le mérite d'offrir un cadre de compréhension sur la manière dont les différents paramètres interagissent pour conditionner le résultat final, comme nous avons tenté de l'expliquer lors de l'étude de sensibilité au § III.2 et sur la figure synthétique VI - 1.

Il reste que aux températures de recuit sous champ importantes, des indices concordants constatés directement sur les échantillons Herzer et indirectement sur les échantillons Aperam indiquent que le champ interagit avec les propriétés cristallographiques avec pour conséquence une efficacité du recuit sous champ magnifiée. Les indices en question sont :

- Envol de K_u^{al} pour T_{re} de l'ordre de 540 °C (data Herzer)
- Défaillance de la sonde K_u^{al} pour caractériser la différence de f_c associée à un recuit de cristallisation court ou long (data Aperam)
- Impossibilité d'observer une valeur asymptotique de K_u^{al} malgré l'expérimentation de temps de recuits $T_{re} = 16 h$ très longs (data Aperam).

La compréhension de cette interaction reste à établir, et constitue la clé qui permettra de modéliser les propriétés d'anisotropie conférées lors d'un unique recuit.

Dans cette optique, les investigations cristallographiques XRD présentent évidemment un intérêt crucial, mais la question de savoir si elles offrent un degré de finesse suffisant pour déceler des changements de cristallographie opérés par le champ, sans doute mineurs, reste ouverte. La technique qui utilise l'anisotropie induite comme sonde de détection des modifications structurales, et que nous avons mise en œuvre à titre exploratoire, nous paraît intéressante par sa sensibilité, même si elle ne permet pas de préciser sur quel(s) paramètre(s) cristallographique(s) précis influe le champ. Enfin, les caractérisations magnétothermiques évoquées à la fin du chapitre V aideront sans doute à déceler les éventuels changements structuraux induits par le champ, éventuellement complétées par la mise en œuvre des mesures de résistivité ou magnétostriction. Là encore, on décèle des effets conséquences des modifications structurales.

L'analyse statistique a constitué un apport précieux au travail que nous avons effectué, spécialement au regard de la sensibilité de K_u^{al} à la valeur des paramètres introduits. La richesse des banques de données Aperam fut dans ce contexte un atout absolument déterminant sans lequel rien de précis n'aurait pu être établi.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] G. Herzer, «Nanocrystalline soft magnetic alloys,» chez *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 10, Buschow, 1997.
- [2] G. Herzer, «magnetic field induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 133, p. 248, 1994.
- [3] Z. Gercsi, F. Mazaleyrat et L. Varga, «High-temperature soft magnetic properties of Co-doped nanocrystalline alloys,» *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 302, pp. 454-458, 2005.
- [4] B. Frincu, «High magnetic field processing for soft magnetic properties improvement in FeCo and FeNi alloys,» Grenoble, 2012.
- [5] R. Smoluchowski et R. Turner, «Continuous pole figure study of magnetic recrystallization,» *Physica*, vol. 16, n°14, pp. 397-401, 1950.

CONCLUSION GENERALE

La rédaction de ce document fut entreprise avec l'ambition d'offrir au lecteur la perspective sereine d'un long fleuve tranquille, garante d'une lecture aussi agréable que possible, nous l'espérons.

En fait, les trois années écoulées furent plutôt riches en émotions. Partageons-en quelques-unes :

- Les lacunes que nous avons mises à jour dans la manière de modéliser le comportement Superferromagnétique constituèrent à nos yeux une superbe et très inattendue pépite. Nous ne nous imaginions certes pas qu'une question aussi conceptuelle que l'ergodicité (ou plutôt son applicabilité) trouverait sa place dans le travail de modélisation de l'anisotropie induite que nous venions à peine de mettre en chantier.
- Des émotions autrement désagréables nous furent offertes quand, après les premières simulations très positives obtenues sur les coulées NY041 et FT1, le soufflé s'effondra avec les ratés enregistrés sur les coulées VAC et ATM. Avouons-le : c'est à ce moment-là seulement que nous avons réalisé la nécessité d'entreprendre le travail de détective qui nous amena à passer au crible l'ensemble des caractérisations structurales dont nous disposions. A ce stade, plus rien ne fonctionnait guerre.
- C'est encore une émotion forte, bien plus sympathique cette fois, qui nous fut assénée quand les résultats des dernières analyses de base nous parvinrent, en septembre 2015, alors que le manuscrit était au deux-tiers achevé. Celles-ci démontraient qu'une pleine confiance pouvait être accordée aux banques de données structurales documentées sur les coulées NY041 et FT1, rétablissant du coup la pertinence de nos simulations sur ces coulées. La nécessité de reprendre un manuscrit ne fut sans doute jamais plus agréablement perçue.
- Enfin, c'est mi-figue mi-raisin que nous réalisâmes que la situation à haute température était encore plus compliquée que ce que nous pensons avoir clarifié, avec une très forte suspicion d'interaction entre le champ et les propriétés structurales. Au moins est-on sûr que le prochain à reprendre le flambeau aura de quoi s'amuser.

Pour finir, nous espérons que la récolte obtenue après ces trois années de défrichage intéressera nos partenaires, même si l'effort reste à poursuivre, nous en sommes conscients, pour en engranger tous les bénéfices.

ANNEXE 1 : EVOLUTION DE L'ANISOTROPIE CRISTALLINE ET DE LA POLARISATION SPONTANEE AVEC LA TEMPERATURE D'UTILISATION

La notion de température d'utilisation implique que la structure du matériau ne varie pas avec la température. On décrit de manière détaillée l'évolution de l'anisotropie pour la symétrie cristalline la plus simple, c'est-à-dire uniaxiale.

Les grandeurs associées à l'orientation spontanée du moment magnétique sont représentées en rouge sur la figure et l'axe d'aimantation facile est représenté verticalement. On considère que sous l'effet de l'agitation thermique, le moment magnétique décrit un cône de demi-angle d'ouverture ε , l'axe du cône définissant la direction moyenne du moment. L'angle ε est nul à 0 K et croît avec la température. L'indice 0 caractérisant l'amplitude de la polarisation spontanée à 0 K, L'indice un présente uniaxiale, on écrit

$$\vec{J} = \langle \vec{J} \rangle + \delta \vec{J} \Rightarrow J_0 \cos \theta = J_0 \cos \varepsilon \cos \langle \theta \rangle - J_0 \sin \varepsilon \cos \varphi \sin \langle \theta \rangle$$

$$\Rightarrow \cos^2 \theta = [\cos \langle \theta \rangle (1 - \varepsilon^2/2) - \varepsilon \cos \varphi \sin \langle \theta \rangle]^2 = 1 - \sin^2 \theta$$

$$\sin^2 \theta = 1 - [\cos^2 \langle \theta \rangle (1 - \varepsilon^2) + \varepsilon^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \langle \theta \rangle - \varepsilon \cos \varphi \sin 2 \langle \theta \rangle (1 - \varepsilon^2/2)]$$

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = 1 - \cos^2 \langle \theta \rangle (1 - \varepsilon^2) - \varepsilon^2 \langle \cos^2 \varphi \rangle \sin^2 \langle \theta \rangle = \varepsilon^2 + \sin^2 \langle \theta \rangle [1 - 3/2 \varepsilon^2]$$

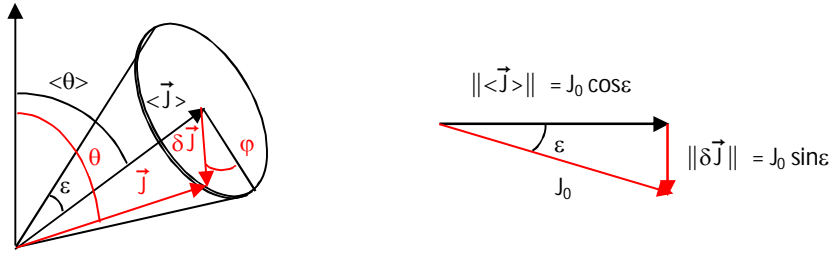


Figure A1 - 1 : Illustration des effets d'agitation thermique

En ne gardant que les termes anisotropes, l'énergie d'anisotropie s'écrit donc en désignant par K_{un0} la constante d'anisotropie mesurée à 0 K :

$$E_a = K_{un0} \langle \sin^2 \theta \rangle = K_{un} \sin^2 \langle \theta \rangle, \quad K_{un} = K_{un0} [1 - 3/2 \varepsilon^2] \quad (1)$$

Le module J_s de la polarisation moyenne spontanée $\langle \vec{J} \rangle$ s'écrit par ailleurs

$$J_s = J_0 \cos \varepsilon = J_0 (1 - \varepsilon^2/2) \quad (2)$$

En réinjectant (2) dans (1), on obtient la relation

$$K_{un} = K_{un0} (J_s/J_0)^3 \quad (3)$$

Cette démarche, complétée par la prise en compte de l'expansion thermique, permet de reproduire correctement la dépendance avec la température de l'anisotropie magnétocristalline du cobalt, dont la symétrie hexagonale permet d'appliquer le développement analytique ci-dessus [1, p. 151].

En reprenant le calcul ci-dessus dans le cas de la symétrie cubique, on obtiendrait un exposant 10 à la place de l'exposant 3.

[1] S. Chikazumi, Physics of magnetism, John Wiley, 1964.

ANNEXE 2 : PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES ALLIAGES FE-SI

1. Caractérisation thermomagnétique des échantillons Fe-Si

Pour préciser le domaine de validité de la loi d'aimantation (II-38) et rappelée ci-dessous (Eq. (1), $\alpha = 0,36$), on a entrepris la caractérisation thermomagnétique de différentes nuances Fe-Si, préparées au CRY par Alain Demier. Ces caractérisations ont été faites sur le magnétomètre à extraction BS1 du département Nanosciences de l'Institut Néel, au CNRS de Grenoble, sous la houlette bienveillante de Yves Deschanel et Didier Dufeu. Malheureusement, la température maximale autorisée par BS1 est égale à 850 K, de sorte que seule la nuance la plus riche en Si a pu être caractérisée jusqu'à une valeur raisonnablement proche du point de Curie. Nous présentons donc les résultats de mesures issus de ce seul échantillon. On se console en notant que comme il réalise une composition voisine de $y = 0,2$, il est particulièrement indiqué dans notre contexte, puisque la composition des nanocristaux Fe-Si évolue autour de cette valeur.

$$J_s(T) = J_0 T_{rel}^\alpha, \quad T_{rel} = 1 - T/T_C \quad (1)$$

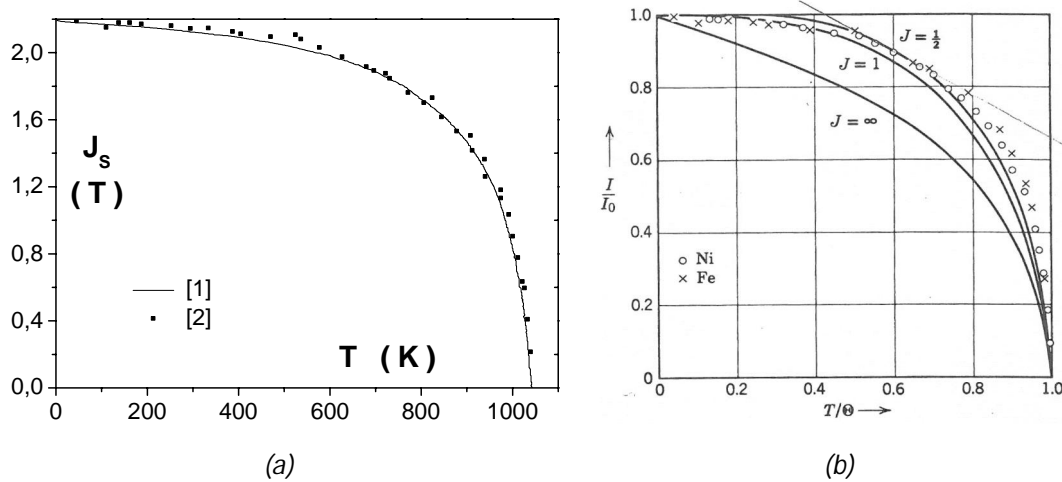


Figure A2 - 1 : (a) Evolution de la polarisation spontanée ferromagnétique avec la température, courbe continue : [1], point : repris de (b). (b) Extrait de [2, p. 69]

Tels Saint-Thomas, nous considérons que la valeur de l'exposant α de la loi puissance (1) n'est pas encore établie. Nous ambitionons, entre autres, de déterminer sa valeur. Pour ce faire, on peut envisager de tracer $J_s(T)$ en fonction de la température réduite T_{rel} dans une représentation Log-Log.

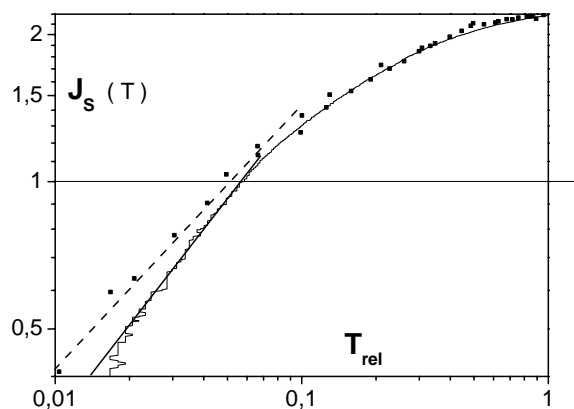


Figure A2 - 2 : Evolution de $J_s(T)$ avec T_{rel}

On va illustrer cette démarche dans le cas du fer pur, dont la loi d'aimantation thermomagnétique est représentée sur la Figure A2 - 1(a), reprise de [1] (trait) ou de [2, p. 69] (points). Dans ce dernier cas, on a converti en J_s et T les grandeurs réduites J_s/J_{s0} et T/T_C lues sur la source (= Figure A2 - 1(b)) en adoptant $J_{s0} = 2,2$ T et $T_C = 1044$ K. On a par ailleurs triché en conservant les points du Nickel avec les points correspondants au Fer, les deux groupes de points décrivant une même courbe $J_s/J_{s0} = f(T/T_C)$. Cette malhonnêteté permet d'augmenter le nombre de points disponibles pour ajuster la pente de la droite permettant d'accéder à l'exposant α de la loi puissance (cf. Figure A2 - 2).

On constate alors que la détermination de α est incertaine : on obtient $\alpha = 0,65$ (trait plein) avec la courbe issue de [1] et $\alpha = 0,54$ (pointillés) avec les points issus de [2, p. 69], alors que les courbes de la Figure A2 - 1(a) sont très proches. On peut comparer ces estimations aux valeurs rassemblées par Kaul dans [3], lequel indique $\alpha_{Fe} = 0,389$ pour le fer pur, valeur déterminée sur un intervalle réalisant $T_{rel} < 0,1$. Kaul reporte également la valeur $\alpha_{Ni} = 0,378$ pour le Nickel, valeur déterminée sur un intervalle réalisant $T_{rel} < 0,02$. α_{Fe} et α_{Ni} sont très proches, ce qui contribue à justifier le regroupement des data que l'on a opéré.

La précision avec laquelle est relevée la courbe thermomagnétique paraît donc primordiale vis-à-vis de la détermination de α . On note une autre contrainte, ce protocole exigeant que T_C soit connu au préalable, puisque c'est T_{rel} qui figure en abscisse. Il faut donc connaître la composition de l'échantillon au préalable. Celle-ci peut être déterminée par XRD, mais on verra au chapitre V que la précision des résultats obtenus au CRY sur les échantillons nanocristallins laisse à désirer. Le fin du fin est donc que la caractérisation thermomagnétique renseigne à la fois la valeur de α et la valeur de T_C , de sorte que ce premier protocole ne peut être exploité.

On adopte donc un autre protocole basé sur la représentation modifiée d'Arrott (cf. équation 3.1 de [3]), en supposant une loi de comportement caractéristique des régimes critiques associés aux transitions ordre/désordre du type

$$J^{1/\alpha} = J_0^{1/\alpha} T_{rel} + b \left(\frac{\mu_0 H}{J} \right)^{1/\gamma} \quad (2)$$

La loi (1) particularise la loi (2) au cas $H = 0$.

Le tracé de $J^{1/\alpha}$ en fonction de $(\mu_0 H/J)^{1/\gamma}$ pour différentes valeurs de T doit donc aboutir à un faisceau de droites si et seulement si les exposants choisis pour la représentation sont bien ceux que vérifie la loi de comportement. La collecte des ordonnées à l'origine permet alors d'obtenir la loi thermomagnétique par interpolation linéaire en champ nul avec une excellente précision. La température de Curie correspond à la droite isotherme d'origine nulle.

On entreprend donc de tester ce protocole en effectuant plusieurs séquences de caractérisations, sous différents champ appliqué constant $\mu_0 H_a = 3$ T, 2T, 1T, 0,5 T, 0,25 T. Une condition nécessaire est que le champ appliqué doit être suffisant pour saturer l'échantillon, donc supérieur au champ démagnétisant associé à l'état saturé. Les champs appliqués de faible amplitude ne sont donc pratiqués que quand la polarisation spontanée le permet, donc pour des températures suffisamment élevées. Les températures de caractérisation sont comprises entre 300 K et 850 K.

On déduit du moment mesuré le moment volumique (= polarisation) connaissant le volume de l'échantillon. Celui-ci est déterminé à partir de la masse (mesurée) et de la densité ρ , cette dernière grandeur s'exprimant, comme on le détaillera au chapitre V, selon

$$\rho_{Fe_{1-y}Si_y} (g/cm^3) = \frac{185,31 - 91,99 y}{(2,875 - 0,220 y)^3} \quad (3)$$

La relation (3) indique que la masse volumique varie de 0,5 % entre les compositions 0,2 et 0,22 envisagées pour l'échantillon mesuré. Pour simplifier, nous avons considéré une masse volumique moyenne correspondant à la composition $y = 0,2$. Nous considérons donc que le volume est connu à 0,5 % près, ce qui induira la même incertitude sur la valeur de la polarisation déduite du moment mesuré.

Une nouvelle difficulté est liée à la forme mal définie de l'échantillon. Il s'agit en fait d'un éclat prélevé à l'aide d'un coupe-boulon (soigneusement nettoyé au préalable) dans un morceau massif. Il est de ce fait difficile de quantifier le champ démagnétisant, ce qui introduit une légère incertitude sur la valeur du champ interne H . Les Figure A2 - 3(a) et (b) ont été tracées en considérant un coefficient démagnétisant égal à $1/3$, certainement surestimé.

Afin de tester les performances discriminatoires de la représentation d'Arrott modifiée, nous avons réalisé deux familles de courbes en retenant le couple d'exposants caractéristique du modèle d'Heisenberg ($\alpha = 0,36$, $\gamma = 1,39$) [4, p. 186] (cf. Figure A2 - 3(a)) et le couple d'exposants associé au modèle du champ moléculaire ($\alpha = 0,5$, $\gamma = 1$) (cf. Figure A2 - 3(b)). Chaque isotherme comprend 4 points de mesure, nombre que l'on a jugé suffisant pour pouvoir caractériser le caractère affine ou non des courbes.

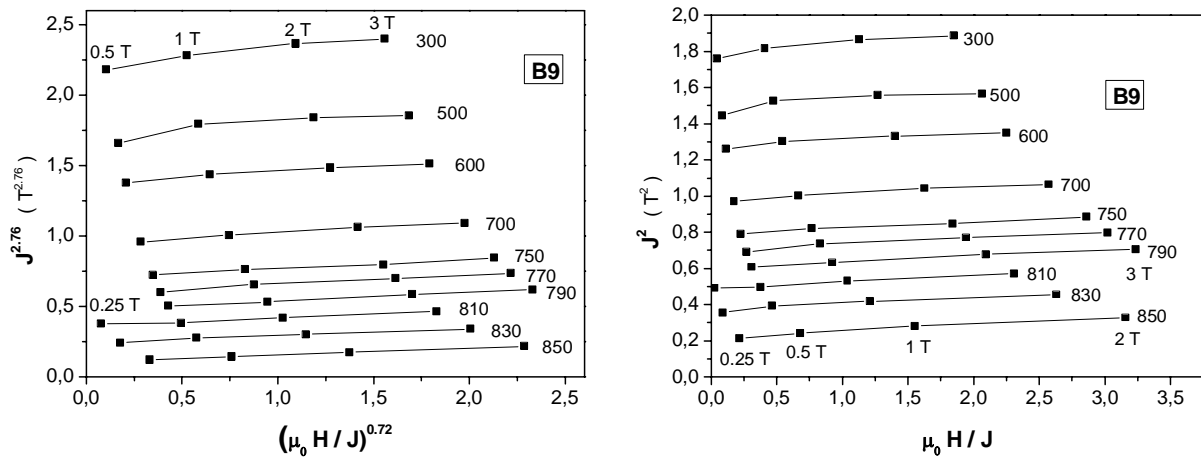


Figure A2 - 3 : (a) $J^{2.76}$ en fonction de $(\mu_0 H / J)^{0.72}$ [4, p. 186] (b) J^2 en fonction de $\mu_0 H / J$

On est un peu déçu de ne pas constater de différence flagrante sur les deux figures. Certains points semblent un peu bruités (cf. premiers points des isothermes 810 K, 790 K et 500 K par exemple), de sorte qu'il est difficile de conclure quoi que ce soit de précis. Par ailleurs, les jolis faisceaux de courbes présentés par Kaul (cf. figure 1 et 2 de [3]) intéressent un intervalle de température de 50 K centré sur T_C , ce qui pour nous correspondrait à une température minimum de 845 K. Notre tentative d'appliquer une description valable a priori au voisinage du point de Curie sur un intervalle de températures bien plus étendu explique peut-être le caractère peu discriminant des Figure A2 - 3(a) et (b). La Figure A2 - 5 permettra de creuser cette question.

On peut au moins avancer que T_C est supérieure à 850 K, l'ordonnée de la droite correspondant à cette isotherme étant positive.

Afin de voir si des choses plus nettes apparaissent, nous poussons la démarche jusqu'au bout en collectant les ordonnées à l'origine de chaque courbe par interpolation linéaire afin d'obtenir la courbe thermomagnétique $J_s(T)$.

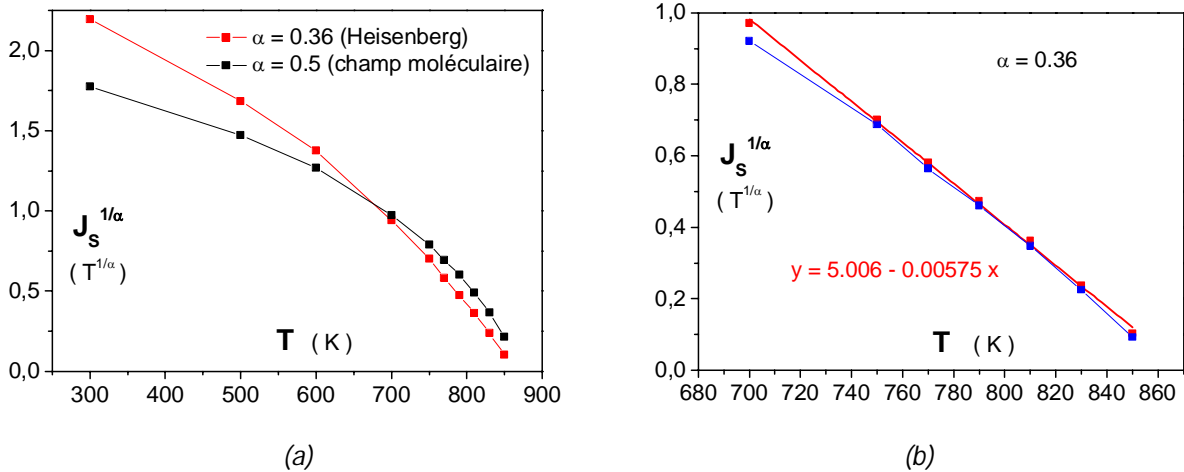


Figure A2 - 4 : (a) $J^{1/\alpha}$ en fonction de T (b) courbe droite en haute température pour $J^{1/\alpha}$ en fonction de T

Remarque

Fitter les isothermes par des lois affines n'est a priori justifié que si les exposants de la représentation coïncident avec les exposants de la loi de comportement. Sur le plan des principes, il serait préférable de fitter les courbes par des polynômes de degré plus élevé pour éviter ce présupposé. Le nombre de points définissant une isotherme est malheureusement trop faible dans notre cas pour autoriser cette démarche, d'autant plus que le bruit peut expliquer en partie les écarts à l'affinité, et que la loi fittée doit être idéalement insensible à cet effet. La Figure A2 - 5 illustre l'importance de ce point.

Nous procédons alors au tracé de la grandeur $J_s^{1/\alpha}$ en fonction de T (cf. Figure A2 - 4(a)). On s'attend à obtenir une droite d'ordonnée à l'origine $J_0^{1/\alpha}$ et de pente $-J_0^{1/\alpha}/T_c$ si l'exposant choisi pour la représentation graphique de la Figure A2 - 3 correspond à celui de la loi de comportement (1). Les courbes obtenues montrent qu'on peut alors statuer sur la pertinence des scénarii envisagés : l'hypothèse du champ moléculaire est inadéquate, alors que la loi d'Heisenberg est vérifiée pour $T > 700$ K. La Figure A2 - 4(b) montre ainsi la droite fittée (en rouge) à l'aide des derniers points de la courbe thermomagnétique.

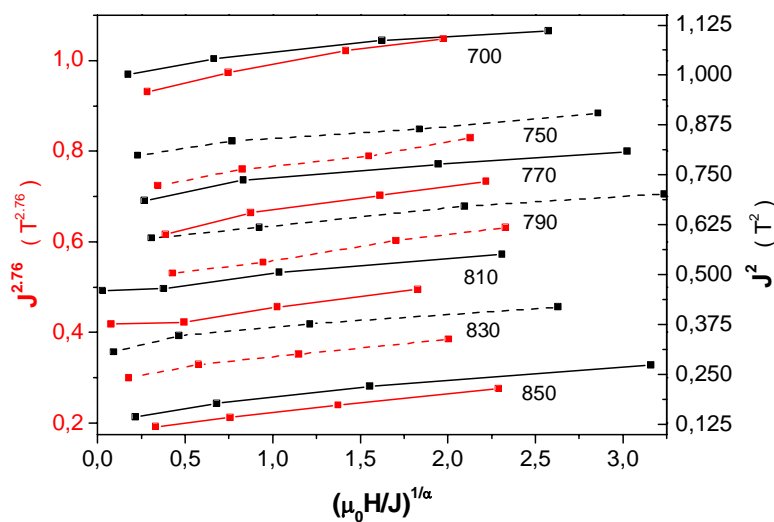


Figure A2 - 5 : Figure de creuser la Figure A2 - 3(a) et (b)

Il est alors intéressant de comparer les data des Figure A2 - 3(a) et (b) sur l'intervalle de températures pertinent ($T > 700$ K) pour vérifier à l'œil si une des deux représentations paraît enfin meilleure que l'autre (cf. Figure A2 - 5). Curieusement, de manière persistante, rien ne ressort. On en déduit que c'est grâce à l'interpolation linéaire que la valeur de l'exposant se révèle, les 4 points définissant chaque isotherme étant suffisants pour éliminer le bruit associé aux mesures.

On déduit du fit indiqué sur la Figure A2 - 4(b) la valeur des paramètres $J_0 = 1,79$ T, $T_c = 871$ K. Cette valeur de T_c correspondrait d'après la relation (II-37) rappelée ci-dessous à une composition $y = 0,21$.

$$T_c = 1044,6 - 288,5 y - 3825 y^2 + 6059 y^3 \quad 0 < y < 0,25 \quad (\text{II-1})$$

Pour en avoir le cœur net, une caractérisation de la composition de l'échantillon a été effectuée après coup par Arnaud Quillery sur un microscope électronique hébergé dans les locaux du Consorsium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées (CRETA) au CNRS de Grenoble. La composition mesurée vérifie $y = 0,20$ avec une précision indiquée de 0,45 %. Les deux estimations sont donc un peu décalées.

On départage ces deux estimations en notant que la polarisation mesurée à 300 K sous un champ de 2 T est égale à 1,36 T, alors que la relation (II-36) rappelée ci-dessous indique $J_{S290}(0,20) = 1,44$ T, $J_{S290}(0,21) = 1,39$ T. C'est donc la composition $y = 0,21$ que nous retiendrons pour cet échantillon.

$$J_{S290}(y) = 2,158 - 2,253 y - 6,648 y^2 \quad 0 < y < 0,25 \quad (\text{II-2})$$

La Figure A2 - 6 montre la loi thermomagnétique de l'échantillon obtenue par interpolation linéaire des courbes de la Figure A2 - 3(a) (points rouge) et la loi fittée qui en est proposée (courbe continue). Les points expérimentaux en jaune sombre sont établis sous un champ appliqué $\mu_0 H = 1$ T et illustrent le biais systématique associé à la réponse paramagnétique parasite. L'erreur est égale à 20 % pour $T = 850$ K alors qu'on est encore à 21 degrés de T_c .

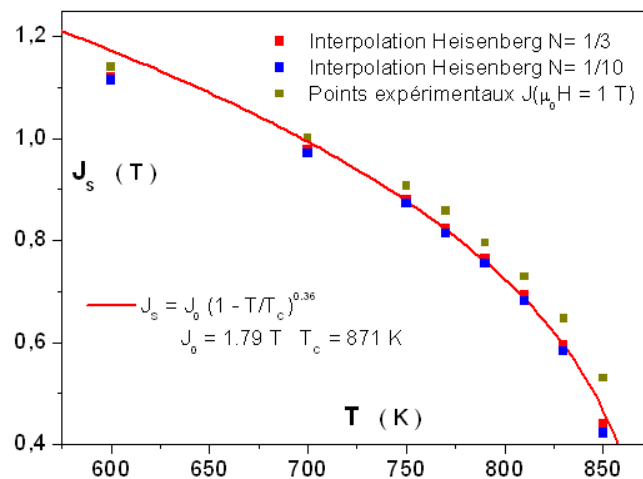


Figure A2 - 6 : Comparaison de loi thermomagnétique entre résultat expérimental, interpolation linéaire des courbes de Figure A2 - 3(a) et la loi fittée

On peut pour finir étudier l'impact de l'incertitude associée aux effets démagnétisants. On a représenté en bleu sur les Figure A2 - 4(b) et Figure A2 - 6, le dépouillement des points de mesures obtenus en considérant $N = 0,1$ plutôt que 1/3. Le point correspondant à $T = 700$ K semble sortir du régime linéaire. On obtiendrait en considérant les points réalisant $T \geq 750$ K les paramètres $J_0 =$

1,796 T et $T_c = 867$ K. On en conclut que l'incertitude sur la valeur de N n'introduit pas d'effet réducteur.

2. Conclusion

Nos mesures indiquent que la loi de comportement (1) proposée par Herzer avec l'exposant 0,36 est vérifiée, mais sur un intervalle de températures plus faible que ce qu'il indique dans [5] (remarque [3]), où il revendique la validité de la loi puissance jusqu'à la température ambiante, ce qui correspondrait à $T_{rel} \approx 0,66$, alors qu'on obtient ici une estimation de la température relative limite $(871 - 700)/871 = 0,2$, plus en accord avec la température limite égale à 0,1 proposée par Kaul.

L'application de (1) pour la température 300 K conduit ainsi sur l'échantillon que nous venons d'étudier à l'estimation erronée $J_{s300}^{(1)} = 1,54$ T, en excès de 13 % par rapport à la valeur mesurée égale à 1,36 T.

La relation (1) n'est valable que à partir de 420 °C, mais on se permettra quand-même de la mettre en oeuvre à partir de 300 °C malgré la petite imprécision qui en résulte, pour ne pas se priver d'un précieux point de mesure dans l'exploitation des data de Herzer au chapitre V. L'écart entre la valeur du point mesuré à 600 K sous un champ de 1 T (point jaune sur la Figure A2 - 6) et l'estimation (1) (courbe rouge) n'est alors que de 2,8 %.

[1] G. Couderchon, «Alliages magnétiques doux,» Techniques de L'ingénieur.

[2] S. Chikazumi, Physics of magnetism, John Wiley, 1964.

[3] S. Kaul, «Static Critical Phenomena in Ferromagnets, 53, , pp.,» *J.Magn.Magn.Mat.*, vol. 53, pp. 5-53, 1985.

[4] R. Skomski, Simple Models of Magnetism, Oxford, 2008.

[5] G. Herzer, «Grain Structure and Magnetism of Nanocrystalline Ferromagnets,» *IEEE Trans on Mag*, vol. 25, pp. 3327-3329, 1989.

ANNEXE 3 : COMPORTEMENT MAGNETOTHERMIQUE CLASSIQUE

1. Paramagnétisme

Le paramagnétisme décrit la loi de comportement magnétique d'une population de moments qui n'interagissent pas. On considère une population comportant N atomes par m^3 porteurs de moments magnétiques $\vec{\mathcal{M}}$ de normes identiques \mathcal{M}_0 .

L'état d'équilibre est déterminée par la minimisation de l'énergie libre $F = U - TS$, où U désigne l'énergie interne, T la température absolue, S l'entropie. En absence d'un champ, l'énergie U est nulle et F est minimale pour S maximale : la direction du moment magnétique moyen est nulle.

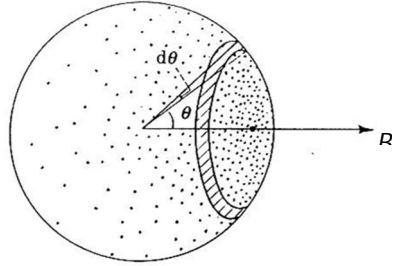


Figure A3 - 1: Distribution angulaire de moment paramagnétique sous champ externe

En présence d'un champ local $\mu_0 \vec{H}_{loc}$, (cf. Figure A3 - 1), un moment possède l'énergie potentielle $U = -\mu_0 \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{H}_{loc} = -\mu_0 \mathcal{M}_0 H_{loc} \cos\theta$, θ désignant l'angle qu'il réalise avec \vec{H}_{loc} . L'état d'énergie libre minimale est alors associé à une statistique de Maxwell-Boltzmann, la probabilité $p(\theta)$ d'observer un moment magnétique dans la direction θ vérifiant :

$$p(\theta)d\theta = C \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta = C \exp\left(\frac{\mu_0 \mathcal{M}_0 H_{loc} \cos\theta}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta \quad (1)$$

En physique classique, où toutes les orientations des moments atomiques sont possibles ($0 < \theta < \pi$), la polarisation moyenne est parallèle à \vec{H}_{loc} et son module J_m vérifie :

$$\frac{J_m}{J_0} = \overline{\cos\theta} = \int_0^\pi \cos\theta p(\theta) d\theta = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 \mathcal{M}_0 H_{loc}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Où $J_0 = \mu_0 N \mathcal{M}_0$ désigne la polarisation maximale, obtenue à la température de 0 K, $\mathcal{L}(x)$ désignant la fonction de Langevin. Notons que J_m désigne aussi bien le module de la moyenne temporelle que spatiale, compte-tenu de l'hypothèse d'ergodicité.

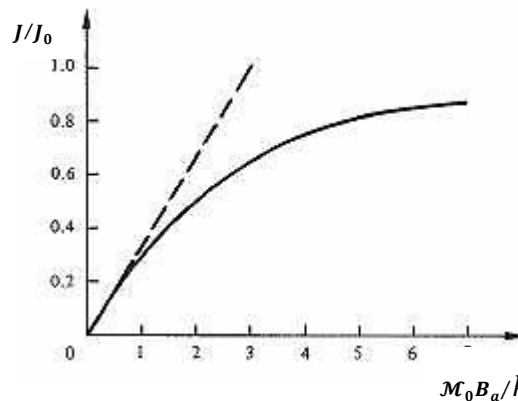


Figure A3 - 2 : Évolution de la polarisation avec la température dans le cas paramagnétique

Dans le contexte du paramagnétisme, le champ local est confondu avec le champ appliqué $\mu_0 \vec{H}_a$. La loi de comportement est illustrée sur la Figure A3 - 2.

2. Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme se distingue du paramagnétisme par l'existence d'une polarisation en absence de champ externe appliqué, appelée pour cette raison polarisation spontanée. L'effet orienteur qui rend compte de l'existence de la polarisation spontanée J_s trouve son origine dans les interactions d'échanges ferromagnétiques qui promeuvent un alignement des moments magnétiques entre proches voisins. Comme pour le paramagnétisme, la température s'oppose à la mise en ordre. La polarisation spontanée s'annule à la température de Curie T_c , le matériau retrouvant une loi de comportement paramagnétique aux températures supérieures.

On modélise de manière simple l'effet des interactions d'échange en reprenant la description paramagnétique, mais en additionnant au champ $\mu_0 \vec{H}_e$ un champ macroscopique fictif \vec{B}_m dénommé champ moléculaire, proportionnel à la polarisation moyenne spatiale et d'expression :

$$\vec{B}_m = \lambda \langle \vec{J} \rangle \quad \lambda = \frac{zE}{\mu_0 N} \quad (3)$$

λ est appelé coefficient de champ moléculaire. z désigne le nombre de proches voisins, N le nombre d'atomes porteurs de moment par unité de volume. E est un paramètre représentant l'intensité des interactions d'échange ferromagnétique. A titre d'illustration, on a pour le fer à l'ambiante $B_m = 2,04 \times 10^3 T$ [1].

On recycle alors (2), on obtient en introduisant la variable $x = \frac{\mathcal{M}_0(B_e + \lambda J_m)}{k_B T}$:

$$\frac{J_m}{J_0} = \mathcal{L}(x) \quad (4)$$

Enfin, l'argument x de la fonction de Langevin vérifie compte-tenu de sa définition

$$\frac{J_m}{J_0} = -\frac{B_e}{\lambda J_0} + \frac{k_B T}{\mathcal{M}_0 \lambda J_0} x \quad (5)$$

La polarisation relative J_m/J_0 obtenue pour une température donnée coïncide avec les points d'intersection des courbes d'expression (4) et (5) comme indiqué sur la Figure A3 - 3.

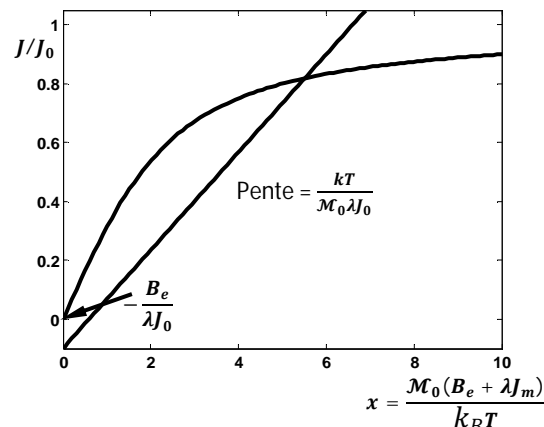


Figure A3 - 3 : Évolution de la polarisation avec la température dans le cas ferromagnétique

La Figure A3 - 4 illustre le résultat de la démarche sur le cas d'un matériau de type Permalloy pour deux valeurs de B_e . Comme on le voit, il faut appliquer un champ de plusieurs Teslas pour que le module de la polarisation moyenne s'écarte significativement de J_s .

Explicitons le cas $B_e = 0$: le module J_m s'identifie alors par définition à J_s : On obtient

$$\frac{J_s}{J_0} = \mathcal{L} \left[\frac{\mathcal{M}_0 \lambda J_s}{k_B T} \right] \quad (6)$$

On détermine T_C en remplaçant dans (6) l'expression de la fonction de Langevin par son développement limité au premier ordre, soit $\mathcal{L}(x) \approx x/3$. On obtient alors :

$$T_C = \frac{\mathcal{M}_0 \lambda J_0}{3 k_B} \quad (7)$$

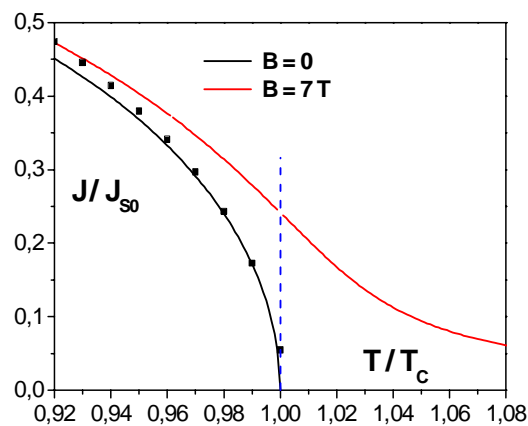


Figure A3 - 4 : Evolution de la polarisation en fonction du champ pour un permalloy

[1] O. Geoffroy, «Physique de matériaux magnétiques,» Techniques de l'ingénieur génie électrique, 2006.

ANNEXE 4 : DETERMINATION DE L'ETAT EQUILIBRE DE L'ENSEMBLE PARTICULE + COQUILLE + MILIEU LOINTAIN UNIFORMEMENT POLARISE EN PRESENCE D'UN CHAMP MACROSCOPIQUE

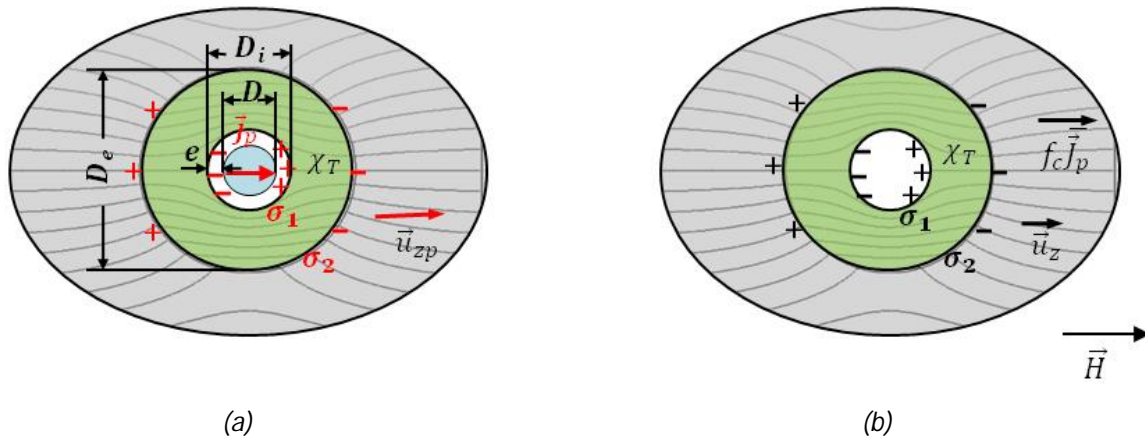
Par hypothèse, le milieu intercalaire (= coquille) est décrit par une susceptibilité χ_T . Il réagit à

- l'existence éventuelle d'un champ macroscopique $\vec{H} = H \vec{u}_z$
- la présence d'une polarisation uniforme lointaine $f_c \langle \vec{J}_p \rangle = f_c J_m \vec{u}_z$
- la polarisation uniforme $\vec{J}_p = J_s \vec{u}_{zp}$ de la particule centrale

La loi de comportement linéaire autorise à déterminer les états d'équilibre en considérant séparément deux sources, comme indiqué sur la Figure III - 17, et à sommer pour chaque région les champs calculés. La particule étant extraite du deuxième système, les grandeurs associées seront affublées de l'exposant ca (pour cavité). Les grandeurs associées au premier système recevront l'exposant r (pour réaction). On travaille dans les systèmes polaires d'axes respectifs \vec{u}_{zp} et \vec{u}_z avec θ_p et θ pour angles associés.

Les grandeurs calculées à l'emplacement de la particule (présente ou non) seront indicées p, les grandeurs calculées dans la zone entrefer seront indicées e, les grandeurs calculées dans la zone intercalaire seront indicées co. On écrit donc la loi de comportement linéaire de la coquille selon

$$\vec{J}_{co} = \mu_0 \chi_T \vec{H}_{co} \quad (1)$$



I. Contribution de réaction

On postule la présence de densités superficielles de charges aux deux interfaces $r = R_i$ et $r = R_e$ vérifiant :

$$\sigma_1(R_i, \theta_p) = -\lambda_1^r \cos\theta_p, \quad \sigma_2(R_e, \theta_p) = \lambda_2^r \cos\theta_p \quad (2)$$

L'hypothèse sera validée a posteriori, après avoir vérifié que la résolution de l'état d'équilibre est effectivement compatible avec cette hypothèse et en s'appuyant sur la propriété d'unicité de la solution. On obtient pour les différents milieux :

$$\mu_0 \vec{H}_{co}^r(r, \theta_p) = -\frac{\lambda_2^r}{3} \vec{u}_{zp} + \left(\frac{J_s R^3}{3 r^3} - \frac{\lambda_1^r R_i^3}{3 r^3} \right) [2\cos\theta_p \vec{u}_r + \sin\theta_p \vec{u}_{\theta_p}] = \frac{\vec{J}_{co}^r(r, \theta_p)}{\chi_T} \quad (3)$$

$$\mu_0 \vec{H}_p^r(r, \theta_p) = \frac{\lambda_1^r - \lambda_2^r - J_s}{3} \vec{u}_{zp} \quad (4)$$

$$\mu_0 \vec{H}_e^r(r, \theta_p) = \frac{\lambda_1^r - \lambda_2^r}{3} \vec{u}_{zp} + \frac{J_s R^3}{3 r^3} [2 \cos \theta_p \vec{u}_r + \sin \theta_p \vec{u}_{\theta_p}] \quad (5)$$

Les densités de charges vérifient par ailleurs :

$$\sigma_1(\theta_p) = -\vec{J}_{co}^r(R_i, \theta_p) \vec{u}_r, \quad \sigma_2(\theta_p) = \vec{J}_{co}^r(R_e, \theta_p) \vec{u}_r \quad (6)$$

On obtient avec (3) :

$$\vec{J}_{co}^r(R_i, \theta_p) \vec{u}_r = -\frac{\chi_T \lambda_2^r}{3} \cos \theta_p + \frac{2\chi_T}{3} \left(J_s \frac{R^3}{R_i^3} - \lambda_1^r \right) \cos \theta_p$$

$$\vec{J}_{co}^r(R_e, \theta_p) \vec{u}_r = -\frac{\chi_T \lambda_2^r}{3} \cos \theta_p + \frac{2\chi_T}{3} \left(J_s \frac{R^3}{R_e^3} - \lambda_1^r \frac{R_i^3}{R_e^3} \right) \cos \theta_p$$

D'où, avec (2) et (6), et en négligeant les termes en R_i^3/R_e^3 et R^3/R_e^3 :

$$\lambda_1^r = \frac{R^3}{R_i^3} \frac{2\chi_T}{2\chi_T + 3} J_s \quad \lambda_2^r = 0$$

L'hypothèse de travail (2) se trouve ainsi validée. On obtient en réinjectant les expressions de λ_1^r et λ_2^r dans (3), (4) et (7) :

$$\mu_0 \vec{H}_{co}^r(r, \theta_p) = \frac{J_s}{2\chi_T + 3} \frac{R^3}{r^3} [2 \cos \theta_p \vec{u}_r + \sin \theta_p \vec{u}_{\theta_p}] \quad (8)$$

$$\mu_0 \vec{H}_p^r(r, \theta_p) = \left[\frac{R^3}{R_i^3} \frac{2\chi_T}{2\chi_T + 3} - 1 \right] \frac{\vec{J}_p}{3} \quad (9)$$

$$\mu_0 \vec{H}_e^r(r, \theta_p) = \frac{R^3}{R_i^3} \frac{2\chi_T}{2\chi_T + 3} \frac{J_s \vec{u}_{zp}}{3} + \frac{J_s R^3}{3 r^3} [2 \cos \theta_p \vec{u}_r + \sin \theta_p \vec{u}_{\theta_p}] \quad (10)$$

II. Contribution de cavité

On postule cette fois-ci :

$$\sigma_1(R_1, \theta) = -\lambda_1^{ca} \cos \theta, \quad \sigma_2(R_2, \theta) = \lambda_2^{ca} \cos \theta \quad (11)$$

Le champ excitation s'écrit dans la coquille :

$$\mu_0 \vec{H}_{co}^{ca}(r, \theta) = \left(\mu_0 H - \frac{\lambda_2^{ca}}{3} \right) \vec{u}_z - \frac{\lambda_1^{ca} R_i^3}{3 r^3} [2 \cos \theta \vec{u}_r + \sin \theta \vec{u}_{\theta}] = \frac{\vec{J}_{co}^{ca}(r, \theta)}{\chi_T} \quad (12)$$

Et dans la région centrale :

$$\mu_0 \vec{H}_p^{ca}(r, \theta) = \mu_0 \vec{H}_e^{ca}(r, \theta) = \left(\mu_0 H + \frac{\lambda_1^{ca} - \lambda_2^{ca}}{3} \right) \vec{u}_z \quad (13)$$

Les densités de charges vérifient par ailleurs :

$$\sigma_1(\theta) = -\vec{J}_{co}^{ca}(R_i, \theta) \vec{u}_r, \quad \sigma_2(\theta) = \vec{J}_{co}^{ca}(R_e, \theta) \vec{u}_r - f_c \vec{J}_p \vec{u}_r \quad (14)$$

On obtient avec (11) :

$$\vec{J}_{co}^{ca}(R_i, \theta) \vec{u}_r = -\frac{\chi_T \lambda_2^{ca}}{3} \cos\theta - \frac{2\chi_T \lambda_1^{ca}}{3} \cos\theta$$

$$\vec{J}_{co}^{ca}(R_e, \theta) \vec{u}_r = -\frac{\chi_T \lambda_2^{ca}}{3} \cos\theta - \frac{2\chi_T \lambda_1^{ca}}{3} \frac{R_i^3}{R_e^3} \cos\theta$$

D'où, avec (11) et (14), et en négligeant les termes en R_i^3/R_e^3 et R^3/R_e^3 :

$$\lambda_1^{ca} = \frac{3 \chi_T}{(3 + \chi_T)(2\chi_T + 3)} (f_c J_m + 3 \mu_0 H) \quad \lambda_2^{ca} = \frac{3}{(3 + \chi_T)} (\mu_0 \chi_T H - f_c J_m)$$

On obtient en réinjectant les expressions de λ_1^r et λ_2^r dans (3) et (4) :

$$\mu_0(3 + \chi_T) \vec{H}_{co}^{ca}(r, \theta) = (f_c J_m + 3 \mu_0 H) \left(\vec{u}_z - \frac{\chi_T}{3 + 2\chi_T} \frac{R_i^3}{r^3} [2\cos\theta \vec{u}_r + \sin\theta \vec{u}_\theta] \right) \quad (15)$$

$$\mu_0 \vec{H}_p^{ca} = \mu_0 \vec{H}_e^{ca} = \frac{3(\chi_T + 1)}{(3 + \chi_T)(2\chi_T + 3)} (f_c J_m + 3 \mu_0 H) \vec{u}_z \quad (16)$$

ANNEXE 5 : MESURE XRD

1. Protocole « ancien »

T (°C)	t (mn)	Coulée NY041				Coulée FT1			
		D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)	D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)
490	10					8,60	0,11	0,0620	0,1160
	30	10,60	0,14	0,1125	0,2011	10,06	0,39	0,0790	0,1455
	60	10,54	0,33	0,1135	0,2027	10,44	0,49	0,0910	0,1658
	120	11,42	0,48	0,1169	0,2082	10,83	0,58	0,0965	0,1750
	600	11,88	0,64	0,1199	0,2129	11,58	0,66	0,1012	0,1827
510	2					8,70	0,06	0,0538	0,1015
	10	9,33	0,23	0,1151	0,2053	9,73	0,44	0,0902	0,1645
	30	10,61	0,49	0,1179	0,2097	10,42	0,57	0,0965	0,1750
	60	10,96	0,59	0,1184	0,2105	11,02	0,64	0,0983	0,1780
	120	11,37	0,65	0,1232	0,2182	11,43	0,67	0,1048	0,1886
	600	11,90	0,71	0,1211	0,2148	11,82	0,72	0,1076	0,1932
530	1	8,41	0,11	0,1071	0,1924	9,69	0,37	0,0815	0,1498
	2	9,25	0,13	0,1166	0,2077	9,53	0,36	0,0821	0,1508
	10	10,58	0,55	0,1234	0,2185	11,06	0,61	0,0983	0,1780
	30	10,98	0,65	0,1194	0,2121	11,13	0,68	0,1066	0,1916
	60	11,34	0,69	0,1237	0,2189	11,49	0,70	0,1063	0,1911
	120	11,50	0,71	0,1213	0,2152	11,77	0,72	0,1081	0,1940
	600	11,56	0,71	0,1238	0,2191	11,89	0,72	0,1100	0,1971
550	0,5	10,30	0,41	0,1192	0,2118	10,19	0,53	0,0915	0,1667
	1	10,41	0,49	0,1214	0,2153	10,36	0,56	0,0946	0,1718
	2	10,05	0,51	0,1237	0,2189	10,84	0,58	0,0950	0,1725
	10	11,05	0,66	0,1195	0,2123	11,25	0,69	0,1019	0,1839
	30	11,18	0,71	0,1221	0,2164	11,85	0,71	0,1059	0,1904
	60	11,53	0,72	0,1236	0,2188	11,90	0,73	0,1135	0,2027
	600	12,06	0,75	0,1214	0,2153	12,29	0,75	0,1103	0,1976
570	0,5	10,68	0,61	0,1187	0,2114	10,57	0,64	0,0974	0,1765
	1	11,16	0,61	0,1169	0,2085	10,96	0,65	0,0990	0,1791
	2	10,92	0,65	0,1187	0,2114	10,89	0,68	0,0985	0,1783
	10	11,59	0,72	0,1236	0,2192	11,62	0,72	0,1055	0,1898
	30	11,59	0,75	0,1213	0,2156	12,04	0,73	0,1072	0,1925
	60	11,71	0,75	0,1169	0,2085	12,08	0,74	0,1083	0,1943
	600	12,06	0,77	0,1161	0,2073	12,34	0,75	0,1093	0,1959

2. Protocoles « alpha » et « 3 pics »

Coulée NY041

T (°C)	t(min)	alpha				3 pics			
		D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)	D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)
510	10	10,1	0,187	0,1093	0,1959	10,1	0,225	0,1022	0,1844
530	60	12,5	0,635	0,1221	0,2164	12,9	0,649	0,1173	0,2088
570	60	13,1	0,702	0,1227	0,2174	13,6	0,715	0,1180	0,2099

Coulée ATM

T (°C)	t (min)	Protocole alpha				Protocole 3 pics			
		D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)	D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)
490	30	10,3	0,154	0,1084	0,1945	10,2	0,194	0,0998	0,1804
	60	11,5	0,320	0,1153	0,2056	11,7	0,389	0,1092	0,1958
	120	12,4	0,448	0,118	0,2099	12,8	0,447	0,1124	0,2009
510	60	12,2	0,472	0,1194	0,2121	12,5	0,573	0,1136	0,2029
530	10	12,2	0,581	0,1187	0,2110	12,6	0,593	0,1132	0,2022
	30	12,5	0,629	0,1200	0,2131	12,9	0,642	0,1143	0,2040
	60	12,5	0,626	0,1194	0,2121	12,9	0,641	0,1138	0,2032
	120	12,9	0,638	0,1209	0,2145	13,6	0,683	0,1154	0,2058
550	60	12,8	0,670	0,1200	0,2131	13,2	0,681	0,1148	0,2048
570	60	13,2	0,708	0,1201	0,2132	13,7	0,721	0,1145	0,2043

Coulée VAC

T (°C)	t (min)	Protocole alpha				Protocole 3 pics			
		D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)	D (nm)	f _c	Si (wt)	Si (at)
490	30	10,5	0,180	0,1134	0,2025	10,7	0,202	0,1071	0,1924
	60	12,3	0,398	0,1212	0,2150	12,6	0,430	0,1148	0,2048
	120	12,4	0,406	0,1211	0,2148	12,8	0,445	0,1149	0,2050
510	60	13,0	0,455	0,1224	0,2169	13,2	0,486	0,1166	0,2077
530	10	12,7	0,560	0,1223	0,2167	13,0	0,602	0,1169	0,2081
	30	12,6	0,589	0,1221	0,2164	13,0	0,603	0,1168	0,2080
	60	12,8	0,644	0,1223	0,2167	13,2	0,659	0,1170	0,2083
	120	13,1	0,568	0,1223	0,2167	13,4	0,667	0,1162	0,2070
550	60	13,9	0,664	0,1220	0,2163	13,7	0,683	0,1164	0,2074
570	60	13,3	0,687	0,12225	0,2167	13,7	0,703	0,1171	0,2085

ANNEXE 6 : MESURE DE L'ANISOTROPIE INDUITE

1. Résultats de mesure avec $T_{cr}=550\text{ °C}$, $t_{cr}=1\text{ h}$, T_{re} et t indiqués dans le tableau au-dessous.

Le champ appliqué est de 40 kA/m, les deux échantillons sont au milieu de brochette de 20 cm, les tores martyrs sont de même dimension.

$\langle K_i \rangle$ = moyennage sur 5 mesures

$$\langle K \rangle = (\langle K_1 \rangle + \langle K_2 \rangle) / 2 \quad 2\Delta\langle K \rangle = \langle K_1 \rangle - \langle K_2 \rangle$$

$$K_u^{al} = \langle K \rangle - \langle K \rangle_{ref}$$

Coulée NY041

Repères	T_{re} (°C)	t_{re} (h)	$\langle K_1 \rangle$ (J/m ³)	σ_1 (%)	$\langle K_2 \rangle$ (J/m ³)	σ_2 (%)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)	$2 \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	$ \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	K_u^{al} (J/m ³)
Réf22 Réf32	-		1,76	1,13	1,85	1,12	1,81	0,09		
1 2	300	8	3,63	1,61	3,58	0,15	3,61	0,05		1,80
3 4	350	8	5,21	2,38	4,96	2,77	5,09	0,25		3,28
5 6	400	8	5,27	3,99	5,04	3,00	5,16	0,23		3,35
7 8	450	8	7,04	2,24	6,95	1,99	7,00	0,09		5,19
9 10	490	0,5	5,38	0,18	5,37	0,76	5,38	0,01	0,11	3,57
11 12		1	6,16	0,36	6,08	1,66	6,12	0,08		4,32
13 14		2	7,05	2,06	7,06	2,26	7,06	0,01		5,25
15 16		4	8,06	1,65	8,69	0,69	8,38	0,63		6,57
17 18	530	0,5	5,89	0,29	5,47	2,25	5,68	0,42		3,88
19 20		1	6,85	2,08	6,28	0,24	6,57	0,57		4,76
21 22		2	7,67	1,05	7,86	0,65	7,77	0,19		5,96
23 24		4	8,02	0,66	8,03	0,46	8,03	0,01		6,22
25b 26b ¹		16	10,08	1,22	10,49	1,68	10,29	0,41		8,48
25 26	550	0,5	5,51	0,29	5,51	1,09	5,51	0		3,71
27 28		1	5,51	1,63	6,04	0,71	5,78	0,53		3,97
29 30		2	7,30	0,45	7,59	1,55	7,45	0,29		5,64
31 32		4	8,09	0,96	7,92	0,13	8,01	0,17	6,20	

¹ Ce point de mesure n'est fait que sur la coulée NY041 pour vérifier l'état équilibre

Coulée FT1

Repères	T_{re} (°C)	t_{re} (h)	$\langle K_1 \rangle$ (J/m ³)	σ_1 (%)	$\langle K_2 \rangle$ (J/m ³)	σ_2 (%)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)	$2 \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	$\langle \Delta\langle K \rangle \rangle$ (J/m ³)	K_u^{al} (J/m ³)
Réf22 Réf32	-		1,9	0,81	1,93	1,39	1,92	0,03	0,07	
1 2	300	8	4,84	1,28	4,32	1,74	4,58	0,52		2,67
3 4	350	8	6,58	2,27	6,58	2,52	6,58	0,00		4,67
5 6	400	8	7,12	2,11	7,38	2,92	7,25	0,26		5,34
7 8	450	8	10,02	1,41	10,18	0,98	10,10	0,16		8,19
9 10	490	0,5	7,48	1,09	7,52	0,77	7,50	0,04		5,59
11 12		1	9	0,78	9,12	1,37	9,06	0,12		7,15
13 14		2	10,41	0,94	10,78	1,19	10,60	0,37		8,68
15 16		4	12,04	0,98	12,19	0,57	12,12	0,15		10,20
17 18	530	0,5	10,62	0,43	10,58	1,35	10,60	0,04		8,69
19 20		1	11,54	1,08	11,43	1,48	11,49	0,11		9,57
21 22		2	12,43	0,61	12,47	1,06	12,45	0,04		10,54
23 24		4	13,06	0,33	13,21	0,55	13,14	0,15		11,22
25 26	550	0,5	10,14	1,24	10,05	0,54	10,10	0,09		8,18
27 28		1	11,03	0,91	11,06	1,61	11,05	0,03		9,13
29 30		2	12,39	1,33	12,22	0,49	12,31	0,17		10,39
31 32		4	12,74	0,4	12,91	0,86	12,83	0,17	10,91	

Coulée ATM

Repères	T_{re} (°C)	t_{re} (h)	$\langle K_1 \rangle$ (J/m ³)	σ_1 (%)	$\langle K_2 \rangle$ (J/m ³)	σ_2 (%)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)	$2 \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	$\langle \Delta\langle K \rangle \rangle$ (J/m ³)	K_u^{al} (J/m ³)
Réf22 Réf32	-		1,64	1,32	1,86	1,53	1,75	0,22	0,08	
1 2	300	8	3,67		3,45		3,56	0,22		1,81
3 4	350	8	4,46		4,57		4,52	0,11		2,77
5 6	400	8	4,82		5,04		4,93	0,22		3,18
7 8	450	8	7,07		7,11		7,09	0,04		5,34
9 10	490	0,5	4,79	1,84	4,78	1,30	4,79	0,01		3,04
11 12		1	5,48	1,48	5,87	1,30	5,68	0,39		3,93
13 14		2	6,97	1,76	7,25	1,30	7,11	0,28		5,36
15 16		4	8,06	0,72	8,29	0,71	8,18	0,23		6,43
17 18	530	0,5	5,66	1,63	5,63	1,56	5,65	0,03		3,90
19 20		1	6,35	0,99	6,63	1,13	6,49	0,28		4,74
21 22		2	7,70	1,15	7,81	2,36	7,76	0,11		6,01
23 24		4	8,29	0,60	8,43	1,45	8,36	0,14		6,61
25 26	550	0,5	5,46	0,92	5,57	1,49	5,52	0,11		3,77
27 28		1	6,14	1,12	6,12	0,89	6,13	0,02		4,38
29 30		2	7,00	1,47	7,16	1,32	7,08	0,16		5,33
31 32		4	7,89	1,22	7,99	0,96	7,94	0,10	6,19	

Coulée VAC

Repères	T_{re} (°C)	t_{re} (h)	$\langle K_1 \rangle$ (J/m ³)	σ_1 (%)	$\langle K_2 \rangle$ (J/m ³)	σ_2 (%)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)	$2 \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	$\langle \Delta\langle K \rangle \rangle$ (J/m ³)	K_u^{al} (J/m ³)
Réf22 Réf32	-		1,26	1,89	1,34	1,51	1,30	0,08	0,04	
1 2	300	8	3,48	1,20	3,38	1,81	3,43	0,10		2,13
3 4	350	8	3,97	1,32	3,99	1,94	3,98	0,02		2,68
5 6	400	8	4,34	1,52	4,50	2,67	4,42	0,16		3,12
7 8	450	8	6,53	0,80	6,60	0,71	6,57	0,07		5,27
9 10	490	0,5	4,23	2,02	4,22	1,40	4,23	0,01		2,93
11 12		1	4,92	2,00	5,15	1,06	5,04	0,23		3,74
13 14		2	6,23	0,92	6,46	1,19	6,35	0,23		5,05
15 16		4	7,40	1,22	7,43	0,89	7,42	0,03		6,12
17 18	530	0,5	4,97	1,38	4,95	0,84	4,96	0,02		3,66
19 20		1	5,83	1,51	6,00	1,52	5,92	0,17		4,62
21 22		2	6,78	1,43	6,84	0,66	6,81	0,06		5,51
23 24		4	7,37	1,81	7,30	1,78	7,34	0,07		6,04
25 26	550	0,5	4,55	2,31	4,58	1,62	4,57	0,03		3,27
27 28		1	5,33	2,35	5,43	1,29	5,38	0,10		4,08
29 30		2	6,31	1,53	6,36	0,74	6,34	0,05		5,04
31 32		4	6,78	1,49	6,78	1,30	6,78	0,00	5,48	

2. Résultats de mesure avec $T_{cr}=550$ °C, $t_{cr}=5$ h, $T_{re}=530$ °C et $t=4$ h indiqués dans le tableau au-dessous.

Coulée	Repères	$\langle K_1 \rangle$ (J/m ³)	σ_1 (%)	$\langle K_2 \rangle$ (J/m ³)	σ_2 (%)	$\langle K \rangle$ (J/m ³)	$2 \Delta\langle K \rangle $ (J/m ³)	$\langle \Delta\langle K \rangle \rangle$ (J/m ³)	K_u^{al} (J/m ³)
NY041	Réf33 Réf34	1,72		1,79		1,76	0,07	0,07	
	33 34	8,22	1,10	8,42	1,39	8,32	0,20		6,57
FT1	Réf33 Réf34	1,81		1,78		1,80	0,03	0,05	
	33 34	12,53	1,11	12,68	1,15	12,61	0,15		10,81
ATM	Réf33 Réf34	2,03		1,98		2,01	0,05	0,04	
	33 34	8,37	2,00	8,47	0,77	8,42	0,10		6,42
VAC	Réf33 Réf34	1,50		1,40		1,45	0,10	0,08	
	33 34	7,26	1,45	7,04	1,88	7,15	0,22		5,70