

-10012
FERIDS

ÉTUDE DE L'ORDRE DIRECTIONNEL DES ALLIAGES BINAIRES

Thèses présentées à la Faculté des Sciences
de l'Université de Grenoble,
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences,
et soutenues le 23 juin 1962
devant la Commission d'Examen

L. NÉEL	<i>Président</i>
J.-C. BARBIER	}
P. BRISSONNEAU	

Examineurs

par

Eric Tapley FERGUSON

Imprimerie Louis-Jean, Gap. 1962

Numéro d'Ordre :

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Doyens honoraires

M. FORTRAT R.
M. MORET L. Membre de l'institut

Doyen

M. WEIL L.

Professeurs

MM. WOLFERS F.	Physique.
NEEL L.	Physique expérimentale
	Membre de l'institut.
DORIER A.	Zoologie.
HEILMANN R.	Chimie organique.
KRAVTSCHENKO J.	Mécanique rationnelle.
PARDE M.	Potamologie.
BENOIT J.	Radioélectricité.
CHENE M.	Chimie papetière.
BESSON J.	Electrochimie.
WEIL L.	Thermodynamique.
FELICI N.	Electrostatique.
KUNTZMANN J.	Mathématiques appliquées.
BARBIER R.	Géologie appliquée.
SANTON L.	Mécanique des fluides.
CHABAUTY C.	Calcul différentiel et intégral.
OZENDA P.	Botanique.
FALLOT M.	Physique industrielle.
MOUSSA A.	Chimie nucléaire.
SOUTIF M.	Physique.
CRAYA A.	Hydrodynamique.
BLAMBERT M.	Mathématiques.
BONNIER E.	Electrochimie.
DESSAUX G.	Physiologie animale.
PILLET E.	Electrotechnique.
DEBELMAS J.	Géologie.

Professeurs à titre personnel

MM. GALVANI O.	Mathématiques.
TRAYNARD P.	Chimie.
REEB G.	Mathématiques.
REULOS R.	Théorie des champs.
AYANT Y.	Physique approfondie.
GALLISSOT F.	Mathématiques appliquées.
Mlle LUTZ E.	Mathématiques.
BOUCHEZ R.	Physique nucléaire.
LLIBOUTRY L.	Géophysique.
MICHEL R.	Géologie et minéralogie
GERBER R.	Mathématiques.
PAUTHENET R.	Electrotechnique.

Professeurs associés

MM. RADENKOWITCH D.	Mécanique.
BEUN	Thermodynamique.
LORRAIN	Physique nucléaire.
BORELI	Mécanique.

Professeurs sans chaire

MM. SILBER R.	Mécanique des fluides.
MOUSSIEGT J.	Electronique.
BARBIER J.C.	Physique.
BUYLE BODIN	Electronique.
Mme KOFLER L.	Botanique.

Maîtres de conférences

MM. VAILLANT F.	Zoologie.
DREYFUS B.	Thermodynamique.
Mme LUMER L.	Mathématiques.
PERRET R.	Servomécanismes.
ARNAUD P.	Chimie.
Mme BARBIER M.	Electrochimie.
BRISSONNEAU P.	Physique.
COHEN J.	Electrotechnique.
Mme SOUTIF J.	Physique.
VAUQUOIS B.	Mathématiques appliquées.
DEPASSEL R.	Mécanique.
ROBERT A.	Chimie papetière.
ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des fluides.
BIAREZ Jean	Mécanique physique.
COUMES A.	Electronique.
DODU J.	Mécanique des fluides.
DUCROS P.	Minéralogie et cristallographie.
GIDON P.	Géologie et minéralogie.
CHENAT R.	Chimie.
HACQUES G.	Calcul numérique.
LANCIA R.	Physique automatique.
PEBAY-PEYROULA J.	Physique.
GASTINEL N.	Mathématiques appliquées.
LACAZE A.	Thermodynamique.
GAGNAIRE D.	Chimie papetière.
DEGRANCE C.	Zoologie.
KLEIN J.	Mathématiques.
Mme KAHANE J.	Physique.
RASSAT	Chimie systématique.
DEPORTES C.	Chimie.
DEPOMMIER P.	Physique nucléaire.
BETHOUX P.	Mathématiques appliquées.
PELOUJADOFF M.	Electrotechnique.

Les travaux dont traite ce mémoire ont été effectués dans le Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, à Grenoble, que dirige M. le Professeur Néel. Je le remercie tout particulièrement de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir dirigé mon travail.

Qu'il me soit permis de remercier M. Barbier, qui a guidé le début de mes expériences en me donnant une aide précieuse, ainsi que M. Brissonneau, qui a suivi de près la partie finale de cette étude, en me prodiguant ses encouragements et conseils. De nombreuses discussions avec M. Vergne ont largement contribué au développement de la partie théorique de ce mémoire.

Le Laboratoire des Rayons-X a aimablement mis ses ressources à ma disposition, et je tiens à remercier tous les membres de ce laboratoire pour l'accueil très fraternel qu'ils m'ont accordé. Les études expérimentales n'auraient pu aboutir sans la compétence de l'atelier de mécanique.

Je ne peux pas nommer ici toutes les personnes qui m'ont aidé et rendu service, mais je tiens à les remercier, et à dire combien j'ai apprécié la façon dont on m'a accueilli dans ce laboratoire.

J'exprime ma reconnaissance à la Nederlandse Organisatie voor Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek (Z.W.O.) et au Centre National de la Recherche Scientifique, qui ont rendu possible mon séjour à Grenoble.

SUMMARY

In the theoretical part, a general treatment of the equilibrium properties of binary alloys is given, based on an expression of the total energy as a sum of "bond energies" attributed to the atoms taken in pairs. The bond energy is taken to depend on the nature of the two atoms, on their distance, and on the change in volume of the lattice, and is therefore more general than a central-force approximation. Terms up to the second degree in the strain are included. To describe magnetic alloys also, the normal dipolar energy is included, as well as terms giving the variation of the bond energy with the direction of the magnetic saturation. Only first and second neighbour interaction are taken into consideration.

A large number of unknown coefficients have thus been introduced. They can only be determined by comparison with experiment. To this end, a large number of properties, such as the lattice parameter, the magnetic anisotropy, the magnetostriction, the elastic constants are expressed in these coefficients as functions of the concentration of the two components and of the long- and short-range order parameters. The variation of the magnetic constants with temperature is also discussed.

At temperatures where atomic diffusion is possible, external forces can induce directional ordering in these alloys. The necessary anisotropic order parameters are introduced for the cubic face-centred and body-centred lattices. The entropy is calculated in the quasi-chemical approximation for first neighbours only, but the results are given in such a form that the results of better entropy calculations can be introduced simply. Five forms of experiment involving this high-temperature diffusion are quantitatively treated: the mechanical after-effect, the uniaxial magnetic anisotropy induced by field annealing, and by annealing under stress, the magnetic after-effect, and the after-effect of magnetostriction. The simultaneous presence of normal long-range order, which hinders the directional ordering, everywhere taken into account. A new term of magnetic anisotropy that appears at high temperatures is also given. The results are obtained for single crystals, but can be extended to polycrystalline samples. A summary of the new results obtained is given in chapter 8. At present experimental data are insufficient to determine most coefficients, and only the order of magnitude can be given. It is, however, certain that agreement with experiment cannot be obtained without taking into account the second neighbour interactions.

In the experimental part, the anisotropy induced by field annealing in some polycrystalline binary alloys of Fe, Ni and Co was studied. In the Fe-Ni alloys, the results agree well with theory. A search for ordering in Ni_3Co gave a negative result. Field-induced anisotropy was measured in NiCo . The Fe-Co alloys clearly show the influence of normal long-range order, but the spread of the time constants is so great that no quantitative measurement of the equilibrium values is possible.

INTRODUCTION

Dans les dernières décades on a accompli des grands progrès dans le calcul quantitatif, à partir des premiers principes, des propriétés des corps ioniques. La situation est moins favorable dans le cas des métaux. Dans ceux-ci, on n'a pas des ions juxtaposés, mais un nuage d'électrons de conduction, qui entoure un réseau d'ions positifs. A présent, il n'est pas encore possible de traiter ce problème de façon rigoureuse.

Nous avons une situation semblable pour les interactions magnétiques. On sait maintenant calculer en partie les interactions d'échange et de super-échange dans les composés non-métalliques, mais dans les métaux, si on sait que les interactions d'échange sont à l'origine des couplages entre les spins, on ignore même si les électrons de conduction jouent un rôle essentiel. A plus forte raison, tout calcul quantitatif est à présent illusoire, et seule une méthode phénoménologique peut être employée.

On introduit, comme hypothèse, une expression pour représenter l'interaction entre les atomes, en se laissant guider par une raisonnable intuition physique. A partir de cette expression, on peut évaluer les propriétés du métal. La comparaison avec l'expérience permet alors de déterminer les valeurs des coefficients inconnus qui ont été introduits dans l'hypothèse de départ.

Cette méthode n'a de l'intérêt que si on peut faire des recoupements sur la valeur d'un même coefficient à partir de divers résultats expérimentaux. Dans le cas contraire, on n'aurait qu'une façon compliquée de décrire ces résultats. Si on trouve toujours les mêmes valeurs des coefficients, on peut espérer que l'expression phénoménologique est une bonne représentation de la réalité physique. Par contre, si les valeurs sont en désaccord, on doit conclure que l'hypothèse initiale est une représentation inadéquate des interactions dans le métal.

Pour la description des métaux, un certain nombre d'auteurs ont utilisé, implicitement ou explicitement, l'hypothèse des "interactions entre paires d'atomes". Ceci consiste à supposer que l'énergie totale du cristal peut être considérée comme la somme d'un nombre de termes correspondant chacun à une paire d'atomes.

Zener [Ze 47, 48] a utilisé cette méthode pour l'interprétation du frottement interne des alliages binaires de substitution A-B. Le phénomène essentiel apparaît clairement. A une température où la diffusion est possible, la distribution des trois types de liaisons possibles entre proches voisins (AA, AB, BB) devient anisotrope sous l'influence de la tension. Cet "ordre directionnel" entraîne une déformation supplémentaire du réseau, qui se manifeste par le frottement interne. La théorie est peu développée du point de vue quantitatif, et en particulier il semble erroné de relier l'amplitude de traînage uniquement à la différence des diamètres des deux espèces d'atomes. Il prévoit qu'il y aura aussi un traînage de la compressibilité, mais dans son livre [Ze 48] il traite ces deux phénomènes d'une façon complètement distincte, sans qu'apparaisse leur liaison étroite.

Le Claire et Lomer [LC 54] font une étude plus rigoureuse du traînage mécanique dans les alliages binaires A-B. Ils partent de l'hypothèse que l'énergie d'une liaison entre proches voisins ne dépend que de la distance des deux atomes et de leur nature. Aux températures où la diffusion est possible, le nombre de liaisons de chacun des trois types dans chaque direction peut se modifier. Ils trouvent qu'il existe un traînage de la compressibilité K et des autres constantes élastiques, qui est proportionnel au carré d'une seule constante Δ' . Ils déterminent Δ' à partir de la variation de la maille a avec le degré d'ordre à courte distance. Dans une deuxième expression, ils déduisent Δ' de la variation de a et K avec la concentration p , mais négligent un terme qui correspond à l'écart à la loi de Vegard. Il aurait pourtant été facile de retenir ce terme, car il suffit de remplacer $(a^{-1} da/dp)$ ($K^{-1} dK/dp$) dans leur formule par la forme $(aK)^{-1} d(aK da/dp)/dp$, qu'on déduit tout aussi facilement des données expérimentales de $a(p)$ et $K(p)$.

Néel [Ne 54] et Taniguchi [Ta 55] ont appliqué la méthode phénoménologique au calcul de l'ordre directionnel induit dans les alliages binaires ferromagnétiques par un recuit dans un champ magnétique. Ils prennent comme hypothèse, que l'énergie d'une liaison entre proches voisins dépend de l'angle entre la liaison et l'aimantation, de la distance des deux atomes, et de leur nature. Ils évaluent l'anisotropie uniaxiale que l'on peut mesurer après avoir figé l'ordre directionnel par une trempe, et déterminent les constantes l et m qu'ils ont introduites à partir des constantes de magnétostriction. A part les différences de notation, leurs résultats sont presque identiques. Taniguchi étudie aussi, de façon sommaire, la variation de l et m avec la température, mais se limite aux solutions idéales diluées. Néel étudie aussi les solutions non-idéales de toutes concentrations, en l'absence de l'ordre à longue distance. Iwata [Iw 58] a d'ailleurs complété ces travaux, en les étendant aux alliages avec ordre à longue distance.

Néel a aussi étudié l'anisotropie magnétique uniaxiale induite par un recuit sous tension mécanique, en introduisant une constante D_0 analogue au Δ' de Le Claire et Lomer. Il calcule D_0 à partir de l'écart à la loi de Vegard, mais ne tient pas compte de la variation de la compressibilité K avec la concentration, et ne fait pas la liaison avec les expériences de traînage mécanique.

Dans les travaux que nous venons de citer, les auteurs ne font pas une étude générale du métal dans l'hypothèse de l'interaction entre paires d'atomes, mais retiennent seulement les quelques termes qui correspondent à l'effet particulier étudié. Chaque auteur néglige ainsi des effets mesurables, découlant de cette même hypothèse, qui permettent d'effectuer des recoupements sur les coefficients introduits. En plus, ils négligent les interactions des seconds voisins, et l'interaction magnétique dipolaire, et supposent que les forces d'interaction entre les atomes sont centrales. Par comparaison avec l'expérience, on voit que ces simplifications ne sont pas justifiées.

Dans notre travail théorique, nous avons introduit l'expression pour l'interaction entre paires dans une forme générale, et nous exprimons la plupart des propriétés mécaniques et magnétiques des alliages binaires en fonction des coefficients de cette expression. A la fin, nous résumons les résultats dans la mesure où ils diffèrent de ceux des auteurs cités ci-dessus.

Nous avons aussi entrepris une étude expérimentale de l'anisotropie induite par un recuit dans un champ magnétique, dans l'espoir de pouvoir faire le recoupement avec la magnétostriction que laisse prévoir ces théories. Les résultats sont présentés dans la seconde partie de ce travail.

PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE I

MÉTHODE DE CALCUL

1.1 - HYPOTHESES -

Le but de cette partie théorique est d'établir, dans un seul exposé, un certain nombre de relations entre les propriétés physiques des alliages binaires ferromagnétiques, dans l'hypothèse où l'énergie du métal est la somme d'un nombre de termes d'énergie relatives aux atomes pris deux à deux. Ces termes, que nous appellerons les "énergies des liaisons", contiennent un nombre de constantes qui restent à déterminer.

Considérons un monocristal d'un tel alliage, de composants A et B, aimanté à saturation. Nous nous limitons aux métaux à réseau cubique centré ou cubique à faces centrées. L'état de l'alliage sera décrit par un nombre de paramètres, qui caractérisent la concentration, les degrés d'ordre à longue et à courte distance, l'ordre directionnel, la direction de l'aimantation, et la déformation mécanique. Nous nous proposons d'exprimer l'énergie E et l'entropie S en fonction de ces paramètres. On obtient alors l'état d'équilibre de l'alliage en prenant le minimum de l'énergie libre de Helmholtz, $F = E - TS$, par rapport à tous les paramètres qui peuvent se modifier librement.

Pour inclure les phénomènes magnétiques dans ce traitement, il faut considérer chaque atome comme porteur d'un moment magnétique localisé. L'énergie d'une liaison dépendra de la nature des deux atomes, de leur distance, et de la valeur et la direction de leurs moments magnétiques. Sauf pour l'interaction magnétique dipolaire, nous supposons que l'énergie de la liaison décroît assez rapidement avec la distance pour que nous puissions ne considérer que les termes qui correspondent aux proches et aux seconds voisins.

Nous pouvons ainsi construire un modèle de métal, qui vérifie l'hypothèse des forces centrales entre les atomes. Or, il est bien connu que cette hypothèse ne donne qu'une mauvaise approximation des interactions dans les métaux, car elle conduit aux relations de Cauchy pour les constantes élastiques. Ces relations, qui dans un corps cubique s'écrivent $c_{12} = c_{44}$, sont loin d'être satisfaites par les métaux réels. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire, dans le modèle, des termes de caractère non-central, si on veut donner une représentation raisonnable des interactions réelles.

Nous avons, à priori, une grande liberté de choix pour la forme de ces termes, car notre connaissance de leur origine physique est trop incomplète pour que l'on puisse préférer une forme particulière. Il faut évidemment que ces termes fassent intervenir les coordonnées de plus de deux atomes. On pourrait prendre des termes d'énergie correspondant à des groupes de trois atomes, mais il est plus simple de modifier l'expression de l'énergie d'une liaison pour tenir compte des positions des atomes environnants.

L'énergie d'une liaison dépend de la distance entre les deux atomes. Or, la variation de cette distance provient de deux origines distinctes. D'une part, le cristal peut être déformé à volume constant (déformation anisotrope). D'autre part, le cristal peut subir des déformations isotropes, changeant le volume. Ces deux types de déformation ont des conséquences de nature physique différente. Par exemple, dans le premier cas la densité électronique reste constante, mais dans le second cas elle varie, modifiant l'énergie et l'occupation des bandes électroniques. Dans l'hypothèse des forces centrales, on exprime l'influence de ces deux types de déformation sur l'énergie par un seul coefficient, ce qui semble être une approximation physique injustifiable. Nous introduisons donc, dans l'expression de l'énergie d'une liaison, des termes distincts pour représenter sa variation avec les déformations isotropes et anisotropes.

Nous établirons sur cette base une expression générale pour l'énergie E du cristal, comprenant à la fois les termes mécaniques et magnétiques. Nous retenons partout les termes d'interaction des seconds voisins. Nous conservons aussi les termes magnétiques dipolaires, qui fournissent une interaction magnétique à longue distance, mais on montre que le plus souvent leur influence sera faible.

La seule contribution à l'entropie S qui nous intéresse est l'entropie de configuration, qui est calculée dans l'approximation quasi-chimique pour les premiers voisins. Il n'a pas été possible de tenir compte des seconds voisins, et il faut souhaiter que cette lacune puisse être comblée. Pour plus de clarté, le calcul de l'entropie a été complètement séparé de celui de l'énergie, et il sera donc facile d'adapter nos résultats à une expression améliorée de l'entropie.

Ce modèle permet d'évaluer un grand nombre de propriétés physiques, en particulier la dimension de la maille, les constantes élastiques et magnéto-élastiques, l'apparition de l'ordre à courte et à longue distance, et l'ordre directionnel produit par des traitements mécaniques ou magnétiques à haute température. Cet ordre directionnel se manifeste à basse température par une déformation mécanique et une anisotropie magnétique, et à haute température comme un trainage mécanique ou magnétique. Tous ces résultats s'expriment en fonction des coefficients introduits dans l'expression de l'énergie de liaison.

Au départ, on ignore la valeur de ces coefficients, mais il est heureusement assez facile d'estimer leur ordre de grandeur. A présent, on manque encore trop de données expérimentales pour déterminer leurs valeurs numériques. Dans le chapitre 7.2, nous indiquerons des groupes de plusieurs expériences qui permettraient de contrôler nos résultats par un recoupement sur la valeur de certains coefficients. En dernier lieu, ce sont de telles comparaisons qui montreront si notre modèle représente les propriétés des alliages de manière satisfaisante, ou s'il faudra prendre comme base des hypothèses plus près de la réalité que les nôtres.

1.2 - NOTATIONS -

Pour plus de clarté, nous avons réuni ici les notations que nous utiliserons ultérieurement pour le calcul de l'énergie E et l'entropie S .

a) Alliages sans ordre à longue distance.

$N = (A) + (B)$	Nombre total d'atomes dans le cristal de l'alliage binaire
N_a	Nombre d'Avogadro
V	Volume du cristal
V_o	Volume du cristal dans "l'état de référence" (voir ci-dessous)
$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_o \delta_{ij} + \varepsilon_{ij}'$	Tenseur de déformation (défini ci-dessous)
ρ	Paramètre de concentration, défini par :
$(A) = \frac{N}{2} (1 + \rho) = N - (B)$	Nombre d'atomes A dans le cristal (1.1)
η	Désigne les $\eta^{ième}$ (premiers, seconds, ...) voisins.
z_η	Nombre de $\eta^{ième}$ voisins d'un site.
$k \left(k = 1 \dots \frac{1}{2} z_\eta \right)$	Désigne les directions des liaisons avec les voisins de la $\eta^{ième}$ couche, que le cristal soit déformé ou non.
$\vec{k}$	Vecteur unité dans la direction k pour $\varepsilon_{ij} = 0$.
k_1, k_2, k_3	Composantes de $\vec{k}$ sur les axes du cristal.
M_k	Indique la moyenne sur toutes les directions k d'une couche.
r_η	Distance entre deux atomes en position de $\eta^{ième}$ voisin pour $\varepsilon_{ij} = 0$.
a	Maille de référence (voir ci-après).

v	Nombre d'atomes par maille cubique élémentaire.
$\vec{J}_s$	Aimantation à saturation, de valeur absolue J_s .
$\beta_1, \beta_2, \beta_3$	Composantes d'un vecteur unité dans la direction de $\vec{J}_s$ pendant un recuit.
$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$	" " " " " " " " " " une mesure.
φ_k	Angle entre $\vec{J}$ et la $k^{ième}$ liaison sous la déformation ε_{ij} .
$\sigma_{\eta k}$	Paramètres d'ordre à courte distance, définis par :
$(AA)_{\eta k} = \frac{N}{4}(1+2\rho+\rho^2-\sigma_{\eta k})$	Nombre de liaisons A-A de $\eta^{ième}$ voisin dans la direction k .
$(AB)_{\eta k} = \frac{N}{2}(1-\rho^2+\sigma_{\eta k})$	" " " A-B " " " " " " " "
$(BB)_{\eta k} = \frac{N}{4}(1-2\rho+\rho^2-\sigma_{\eta k})$	" " " B-B " " " " " " " "

(1.2)

Nous décrirons tous les alliages des composants A et B, dans la mesure où ils ont une même structure cristalline, par rapport à une structure cubique, dont la maille a est de l'ordre de la maille moyenne de cette série d'alliages. Soit ε_{ij} le tenseur qui décrit le réseau de l'alliage par rapport à cette base.

Dans la suite, nous étudierons souvent un alliage donné dans un nombre d'états rapprochés les uns des autres. Définissons un "état de référence", proche de ces états, dans lequel tous les $\sigma_{\eta k}$ pour un même η ont la même valeur $\sigma_{\eta 0}$, l'ordre à longue distance a une valeur donnée, et on suppose éliminées les contraintes extérieures et les interactions magnétiques de caractère anisotrope. Le réseau sera alors cubique, et la déformation par rapport à la maille a sera décrite par un tenseur diagonal $\varepsilon_0 \delta_{ij}$, δ_{ij} étant le symbole de Kronecker.

Nous caractérisons maintenant un état de l'alliage par :

$$\delta \sigma_{\eta 0} = M_k(\sigma_{\eta k}) - \sigma_{\eta 0} \quad \text{et} \quad \delta \sigma_{\eta k} = \sigma_{\eta k} - \sigma_{\eta 0} - \delta \sigma_{\eta 0} \quad (1.3)$$

qui représentent respectivement les changements isotropes et anisotropes de $\sigma_{\eta k}$ par rapport à l'état de référence. On a évidemment $M_k(\delta \sigma_{\eta k}) = 0$.

Nous pouvons également distinguer deux parties dans ε_{ij} . D'abord $\varepsilon_0 \delta_{ij}$, qui peut être assez grand, de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} , car elle comprend la variation de la maille avec ρ et les $\sigma_{\eta 0}$. Ensuite $\varepsilon'_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_0 \delta_{ij}$, due aux $\delta \sigma_{\eta 0}$, aux $\delta \sigma_{\eta k}$, aux contraintes mécaniques et à la magnétostriction, et qui sera au plus de l'ordre de 10^{-4} .

Pour simplifier l'écriture, nous adoptons dans tout notre travail la convention de sommation sur tout indice répété ("indice muet") dans un monôme. Ainsi :

$$\beta_i \beta_i \beta_i \beta_i = \sum_i \beta_i^4 ; \quad \beta_i \beta_j \varepsilon_{ik} \equiv \beta_j \sum_i \beta_i \varepsilon_{ik} ; \quad \varepsilon_{ii} \equiv \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}.$$

b) Alliages avec ordre à longue distance.

Pour les alliages où s'est établi un ordre à longue distance, les notations doivent devenir plus compliquées, et diffèrent selon les réseaux cristallins.

i) Réseau cubique centré. (figure 1.1).

Dans ce système, nous distinguons deux sous-réseaux cubiques simples, 1 et 2, comportant chacun $\frac{1}{2} N$ sites. Soit s le paramètre d'ordre à longue distance, défini par :

$$\begin{aligned} (A_1) &= \frac{1}{2} N - (B_1) = \frac{1}{4} N (1 + \rho + s) & \text{Nombre d'atomes A sur sous-réseau 1} \\ (A_2) &= \frac{1}{2} N - (B_2) = \frac{1}{4} N (1 + \rho - s) & \text{Nombre d'atomes B sur sous-réseau 2} \end{aligned} \quad (1.4)$$

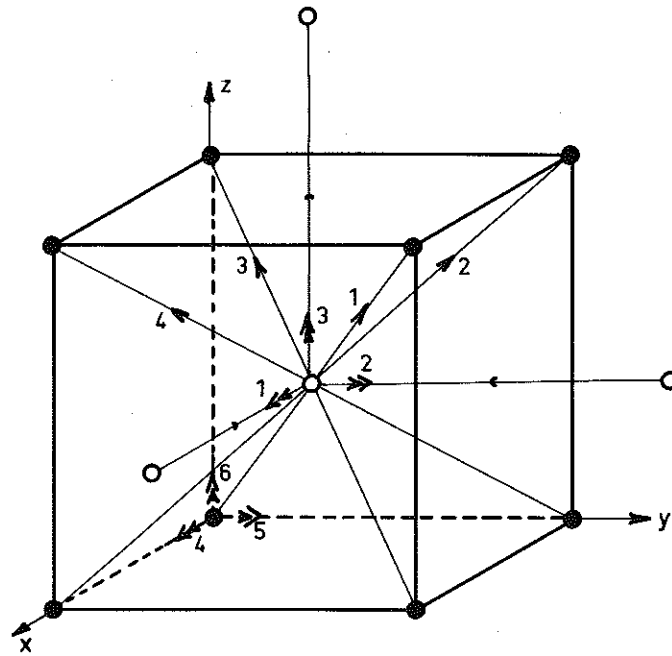


Figure 1.1 - Réseau cubique centré.

○ et ● : atomes des sous-réseaux 1 et 2 respectivement.

Flèches simples : Les quatre vecteurs $\vec{k} \langle \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \rangle$ entre premiers voisins ($\eta = 1$). Flèches doubles : Les six vecteurs $\vec{k} \langle 100 \rangle$ entre seconds voisins ($\eta = 2$).

Premiers voisins ($\eta = 1$). $z_1 = 8$. Nous définissons les quatre paramètres σ_{1k} comme ci-dessus, et trouvons que le nombre de proches voisins de (A sur sous-réseau 1) avec (B sur sous-réseau 2) est :

$$\begin{aligned} (A_1 B_2)_{1k} &= \frac{1}{4} N (1 + 2s - \rho^2 + \sigma_{1k}), & \text{et similairement} \\ (B_1 A_2)_{1k} &= \frac{1}{4} N (1 - 2s - \rho^2 + \sigma_{1k}). \end{aligned} \quad (1.5)$$

Les définitions de σ_{10} , $\delta\sigma_{10}$ et $\delta\sigma_{1k}$ demeurent inchangées.

Seconds voisins ($\eta = 2$). $z_2 = 6$. Il y a trois directions des $\vec{k}$, mais une paire de seconds voisins appartient toujours au même sous-réseau, et les deux sous-réseaux ne sont pas équivalents si $s \neq 0$. Nous définissons donc six paramètres σ_{2k} , au lieu de trois, par :

$$\begin{aligned} (AA)_{2k} &= \frac{1}{8} N (1 + 2\rho' + \rho'^2 - \sigma_{2k}) & \text{où } \rho' &= \rho + s & \text{pour } k = 1, 2, 3 \text{ (sous-réseau 1)} \\ (AB)_{2k} &= \frac{1}{4} N (1 - \rho'^2 + \sigma_{2k}) & \rho' &= \rho - s & \text{pour } k = 4, 5, 6 \text{ (sous-réseau 2)} \\ (BB)_{2k} &= \frac{1}{8} N (1 - 2\rho' + \rho'^2 - \sigma_{2k}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Pour le sous-réseau 1, nous définissons $\sigma_{20}^{(1)}$ (état de référence), $\delta\sigma_{20}^{(1)}$ et $\delta\sigma_{2k}$ ($k = 1, 2, 3$) comme ci-dessus, et de même $\sigma_{20}^{(2)}$, $\delta\sigma_{20}^{(2)}$ et $\delta\sigma_{2k}$ ($k = 4, 5, 6$) pour le sous-réseau 2. Nous pouvons conserver la même formule d'énergie (3.16) si en introduisant les abréviations :

$$\sigma_{20} = \frac{1}{2} (\sigma_{20}^{(1)} + \sigma_{20}^{(2)}) \quad ; \quad \delta \sigma_{20} = \frac{1}{2} (\delta \sigma_{20}^{(1)} + \delta \sigma_{20}^{(2)}) \quad ; \quad (1.7)$$

et M_k signifie la moyenne sur toutes les valeurs $k = 1 \dots 6$.

ii) Réseau cubique à faces centrées. (figure 1.2).

Dans ce système, nous distinguons quatre sous-réseaux cubiques simples, 1...4, comportant chacun $\frac{1}{4} N$ sites. Soient :

$$\begin{aligned} s_i \quad (i = 1 \dots 4) & \quad \text{les paramètres d'ordre à longue distance, définis par :} \\ (A_i) = \frac{1}{4} N - (B_i) = \frac{1}{8} N (1 + \rho + s_i) & \quad \text{Nombre d'atomes A sur le sous-réseau i. Il en résulte que :} \\ \sum_i s_i = 0 & \end{aligned} \quad (1.8)$$

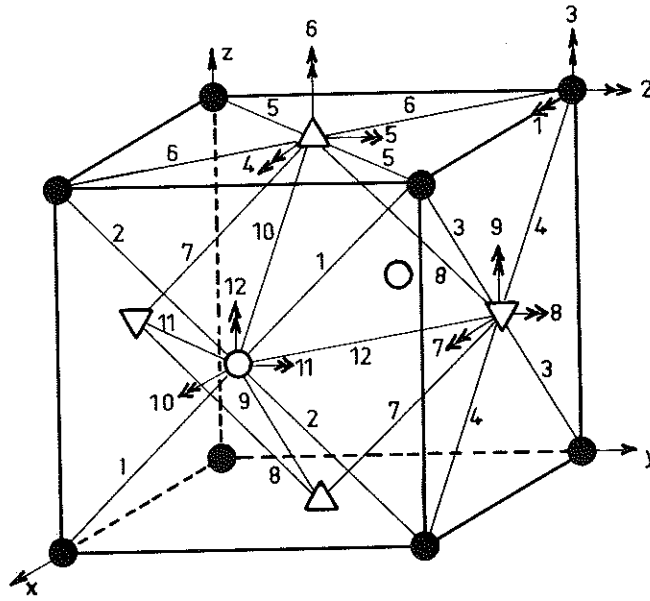


Figure 1.2 - Réseau cubique à faces centrées.

● △ ▽ ○ atomes des sous-réseaux 1, 2, 3, 4 respectivement. Les liaisons numérotées (sans flèches) donnent les douze vecteurs $\vec{k} \langle \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} 0 \rangle$ entre proches voisins ($\eta = 1$). Pour chaque direction il y a deux valeurs de k , correspondant à deux paires différentes de sous-réseaux (il est sans signification de distinguer $\vec{k}$ et $-\vec{k}$). Les doubles flèches numérotées donnent les douze vecteurs $k \langle 100 \rangle$ entre seconds voisins ($\eta = 2$). Pour chaque direction il y a quatre valeurs de k , correspondant aux quatre sous-réseaux.

Premiers voisins ($\eta = 1$). $z_1 = 12$. Il y a six directions de $\vec{k}$, mais dans une direction donnée les liaisons se divisent en deux groupes distincts, reliant des paires différentes de sous-réseaux (voir figure 1.2). Nous introduirons donc douze vecteurs $\vec{k}$ ($k = 1 \dots 12$). A chaque vecteur correspond $\frac{1}{2} N$ liaisons, reliant les sous-réseaux selon la figure.

Nous définissons douze paramètres d'ordre à courte distance σ_{1k} par :

$$\begin{aligned}
(A_i A_j)_{1k} &= \frac{1}{8} N (1 + 2\rho + \rho^2 + s_i + s_j - \sigma_{1k}) \\
(A_i B_j)_{1k} &= \frac{1}{8} N (1 - \rho^2 + s_i - s_j + \sigma_{1k}) \\
(B_i A_j)_{1k} &= \frac{1}{8} N (1 - \rho^2 - s_i + s_j + \sigma_{1k}) \\
(B_i B_j)_{1k} &= \frac{1}{8} N (1 - 2\rho + \rho^2 - s_i - s_j - \sigma_{1k})
\end{aligned} \tag{1.9}$$

où i et j sont les numéros des sous-réseaux reliés par le vecteur $\vec{k}$, et par exemple $(A_i B_j)_{1k}$ est le nombre de proches voisins entre (atome A sur sous-réseau i) et (atome B sur sous-réseau j) dans la direction k . Ainsi, pour $k = 1$ et 2 on aura $i = 1$, $j = 4$, etc.

Dans la section 6.2 nous traitons les complications particulières à cette structure. Le seul cas qui nous intéressera est celui où, dans l'état de référence, $s_2 = s_3 = s_4 = -\frac{1}{3} s_1$; $\sigma_{1k} = \sigma_{10}^{(1)}$ pour $k = 1 \dots 6$ (paires de sous-réseaux 1-2, 1-3 et 1-4) et $\sigma_{1k} = \sigma_{10}^{(2)}$ pour $k = 7 \dots 12$ (paires de sous-réseaux 2-3, 3-4 et 2-4). Nous définissons $\delta\sigma_{10}^{(1)}$ et $\delta\sigma_{10}^{(2)}$, et les douze $\delta\sigma_{1k}$ de la manière habituelle, et nous pouvons conserver la formule (3.16) en posant :

$$\sigma_{10} = \frac{1}{2} (\sigma_{10}^{(1)} + \sigma_{10}^{(2)}) \quad \text{et} \quad \delta\sigma_{10} = \frac{1}{2} (\delta\sigma_{10}^{(1)} + \delta\sigma_{10}^{(2)})$$

Seconds voisins ($\eta = 2$). $z_2 = 6$. Il y a trois directions $\vec{k}$, mais une paire de seconds voisins appartient toujours au même sous-réseau. Nous définissons donc douze paramètres σ_{2k} par les équations (1.6), avec $\rho' = \rho + s_i$ pour le sous-réseau i ($i = 1 \dots 4$), les valeurs associées des k étant $(3i-2)$, $(3i-1)$ et $3i$.

Nous conservons la notation de (3.16) en introduisant $\sigma_{20}^{(i)}$, $\delta\sigma_{20}^{(i)}$ et $\delta\sigma_{2k}$ comme pour le réseau cubique centré, et les abréviations :

$$\sigma_{20} = \frac{1}{4} \sum_i \sigma_{20}^{(i)} \quad ; \quad \delta\sigma_{20} = \frac{1}{4} \sum_i \delta\sigma_{20}^{(i)} \quad (i = 1 \dots 4)$$

M_k signifiant la moyenne sur $k = 1 \dots 12$.

CHAPITRE II

CALCUL DE L'ENTROPIE

Dans tout ce chapitre, nous ne considérons que la distribution des premiers voisins ($\eta = 1$). Pour simplifier l'écriture, nous supprimons partout l'indice η , en écrivant $z, \sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_{12}$ au lieu de $z_1, \sigma_{1,1}, \sigma_{1,2}, \dots, \sigma_{1,12}$. Nous choisissons la méthode approximative dite "quasi-chimique". On connaît actuellement des approximations meilleures, qui ont été utilisées pour l'étude des transformations ordre-désordre, mais leur adaptation à l'étude de l'ordre directionnel conduit à de grandes difficultés mathématiques.

2.1 - RESEAU CUBIQUE CENTRE -

Nous cherchons une expression pour l'entropie, pour des valeurs données des paramètres $\rho, s, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$. Considérons d'abord la seule direction $k = 1$, et distribuons les atomes sur les deux sous-réseaux de telle sorte que ρ, s et σ_1 aient les valeurs correctes. Comme nous n'imposons aucune condition pour les autres directions k , la valeur des autres σ_k sera celle qui correspond à la répartition au hasard, ($\sigma_k = s^2$). Le nombre de ces distributions possibles est donné par l'expression exacte :

$$\bar{\omega}(\rho, s, \sigma_1, \sigma_2 = s^2, \sigma_3 = s^2, \sigma_4 = s^2) = \frac{(A_1)!}{\frac{(A_1 A_2)_1}{2}!} \cdot \frac{(B_1)!}{\frac{(B_1 B_2)_1}{2}!} \cdot \frac{(A_2)!}{\frac{(A_1 A_2)_1}{2}!} \cdot \frac{(B_2)!}{\frac{(B_1 B_2)_1}{2}!} \dots (2.1)$$

Dans l'approximation quasi-chimique, on suppose que l'ordre à courte distance s'établit isolément dans les différentes directions k , ce qui revient à négliger les boucles formées par des suites d'atomes proches voisins. On écrit donc que le nombre total de distributions correspondant aux $(\rho, s, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$ donnés sera :

$$\bar{\omega}(\rho, s, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) = C(\rho, s) \bar{\omega}(\rho, s, \sigma_1, s^2, s^2, s^2) \bar{\omega}(\rho, s, s^2, \sigma_2, s^2, s^2) \bar{\omega}(\rho, s, s^2, s^2, \sigma_3, s^2) \bar{\omega}(\rho, s, s^2, s^2, s^2, \sigma_4) \dots (2.2)$$

Comme on doit retrouver (2.1) si $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = s^2$, on obtient la valeur de la constante :

$$C(\rho, s) = \{\bar{\omega}(\rho, s, s^2, s^2, s^2, s^2)\}^{-3}$$

En substituant les expressions pour $(A_1), (A_1 A_2)_k$, etc., on trouve l'entropie S :

$$\frac{S}{kN} = \frac{\ln \bar{\omega}(\rho, s, \sigma_1 \dots \sigma_4)}{N} = \ln 2 + \frac{7}{4} \left[\begin{aligned} & (1+s+\rho) \ln(1+s+\rho) + (1-s+\rho) \ln(1-s+\rho) \\ & + (1+s-\rho) \ln(1+s-\rho) + (1-s-\rho) \ln(1-s-\rho) \end{aligned} \right] \\ - \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 \left[\begin{aligned} & (1+2\rho+\rho^2-\sigma_k) \ln(1+2\rho+\rho^2-\sigma_k) + (1-2\rho+\rho^2-\sigma_k) \ln(1-2\rho+\rho^2-\sigma_k) \\ & + (1+2s-\rho^2+\sigma_k) \ln(1+2s-\rho^2+\sigma_k) + (1-2s-\rho^2+\sigma_k) \ln(1-2s-\rho^2+\sigma_k) \end{aligned} \right] \dots (2.3)$$

Cette expression est la même que celle déjà trouvée par Iwata [Iw 58] (1)

(1) On ne confondra pas la constante de Boltzmann avec l'indice k .

2.2 - RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES -

Nous cherchons l'entropie pour des valeurs données de $\rho, s_1 \dots s_4, \sigma_1 \dots \sigma_{12}$. Comme dans le paragraphe précédent, on considère d'abord une seule direction de liaison de proches voisins. Ceci correspond à deux valeurs de k , reliant des sites de deux paires de sous-réseaux, par exemple $k = \vec{1}$ et $k = \vec{7}$, reliant les sous-réseaux 1 à 4 et 2 à 3. (figure 1.2). Le nombre de distributions possibles est alors donné par l'expression exacte :

$$\bar{\omega}_1 = \bar{\omega}(\rho, s_1, s_2, s_3, s_4, \sigma_1, \sigma_7) = \frac{(A_1)!}{\frac{(A_1 A_4)_1}{2} \cdot \frac{(A_1 B_4)_1}{2}} \cdot \frac{(A_4)!}{\frac{(A_1 A_4)_1}{2} \cdot \frac{(B_1 A_4)_1}{2}} \cdot \frac{(B_1)!}{\frac{(B_1 A_4)_1}{2} \cdot \frac{(B_1 B_4)_1}{2}} \cdot \frac{(B_4)!}{\frac{(A_1 B_4)_1}{2} \cdot \frac{(B_1 B_4)_1}{2}} \cdot$$

$$\times \frac{(A_2)!}{\frac{(A_2 A_3)_7}{2} \cdot \frac{(A_2 B_3)_7}{2}} \cdot \frac{(A_3)!}{\frac{(A_2 A_3)_7}{2} \cdot \frac{(B_2 A_3)_7}{2}} \cdot \frac{(B_2)!}{\frac{(B_2 A_3)_7}{2} \cdot \frac{(B_2 B_3)_7}{2}} \cdot \frac{(B_3)!}{\frac{(A_2 B_3)_7}{2} \cdot \frac{(B_2 B_3)_7}{2}} \quad (2.4)$$

Les autres σ_k n'ont été soumis à aucune restriction, et auront les valeurs qui correspondent à la distribution au hasard. Si i et j désignent les deux sous-réseaux reliés par le vecteur k , on aura évidemment :

$$\frac{(A_i A_j)_k}{N/2} = \frac{(A_i)}{N/4} \cdot \frac{(A_j)}{N/4} \quad (2.5)$$

d'où on trouve :

$$\sigma_k = \rho^2 - (\rho + s_i)(\rho + s_j) \quad (2.6)$$

Dans l'approximation quasi-chimique, nous supposons, comme ci-dessus, que le nombre de distributions qui correspond à $\rho, s_1 \dots s_4, \sigma_1 \dots \sigma_{12}$, est :

$$\bar{\omega}(\rho, s_1 \dots s_4, \sigma_1 \dots \sigma_{12}) = C(\rho, s_1 \dots s_4) \bar{\omega}_1 \bar{\omega}_2 \bar{\omega}_3 \bar{\omega}_4 \bar{\omega}_5 \bar{\omega}_6 \quad (2.7)$$

où chaque $\bar{\omega}_i$ désigne une expression analogue à (2.4), correspondant aux deux vecteurs $\vec{k}$ parallèles $k = i$ et $k = i + 6$.

On détermine la constante C de (2.7), comme précédemment :

$$C(\rho, s_1 \dots s_4) = \{\bar{\omega}(\rho, s_1 \dots s_4, \sigma_k = \rho^2 - (\rho + s_i)(\rho + s_j))\}^5 \quad (2.8)$$

Tous calculs faits, on trouve l'entropie S ,

$$\frac{S}{kN} = \frac{\ln \omega(\rho, s_1 \dots s_4, \sigma_1 \dots \sigma_{12})}{N} = \ln 2 + \frac{11}{8} \sum_{i=1}^4 \{ (1 + \rho + s_i) \ln(1 + \rho + s_i) + (1 - \rho - s_i) \ln(1 - \rho - s_i) \}$$

$$- \frac{1}{8} \sum_{k=1}^{12} \left\{ (1 + 2\rho + \rho^2 + s_i + s_j - \sigma_k) \ln(1 + 2\rho + \rho^2 + s_i + s_j - \sigma_k) + (1 - \rho^2 + s_i - s_j + \sigma_k) \ln(1 - \rho^2 + s_i - s_j + \sigma_k) \right\}$$

$$+ (1 - 2\rho + \rho^2 + s_i + s_j - \sigma_k) \ln(1 - 2\rho + \rho^2 + s_i + s_j - \sigma_k) + (1 - \rho^2 - s_i + s_j + \sigma_k) \ln(1 - \rho^2 - s_i + s_j + \sigma_k) \quad \dots (2.9)$$

Dans la dernière somme, i et j désignent les deux sous-réseaux reliés par le vecteur $\vec{k}$ (voir figure 1.2).

Dans les calculs ultérieurs, nous aurons besoin de certaines dérivées partielles, que nous n'explicitons ici que pour le réseau cubique centré. Posons :

$$-\frac{1}{kN} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \sigma_k \partial \sigma_l} \right)_{s, \rho} = d_1 + d_2 \delta_{kl} \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \sigma_k \partial s_\rho} \right)_{s, \rho} = d_3 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial s^2} \right)_{s, \rho} = d_4 \quad (2.10)$$

En substituant l'expression (2.3), nous trouvons dans cette approximation quasi-chimique :

$$d_1 = 0$$

$$d_2 = \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{1 + 2\rho + \rho^2 - \sigma_k} + \frac{1}{1 - 2\rho + \rho^2 - \sigma_k} + \frac{1}{1 + 2s - \rho^2 + \sigma_k} + \frac{1}{1 - 2s - \rho^2 + \sigma_k} \right\}$$

$$d_3 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{1 + 2s - \rho^2 + \sigma_k} - \frac{1}{1 - 2s - \rho^2 + \sigma_k} \right\} \quad (2.11)$$

$$d_4 = -\frac{7}{4} \left\{ \frac{1}{1 + s + \rho} + \frac{1}{1 - s + \rho} + \frac{1}{1 + s - \rho} + \frac{1}{1 - s - \rho} \right\} + \sum_{k=1}^4 \left\{ \frac{1}{1 + 2s - \rho^2 + \sigma_k} + \frac{1}{1 - 2s - \rho^2 + \sigma_k} \right\}$$

Cette méthode quasi-chimique, que nous avons choisie pour sa simplicité, ne donne qu'une première approximation pour l'entropie. Il est probable que cette approximation est meilleure pour la structure cubique centrée, où les plus petites boucles de proches voisins contiennent quatre atomes, que pour la structure cubique à faces centrées, où on trouve des tétraèdres d'atomes proches voisins.

Nous exprimerons nos résultats en utilisant des coefficients sans dimension comme d_1 et d_2 , sans leur substituer les expressions explicites que nous avons trouvées. On pourra ainsi introduire ultérieurement les expressions provenant d'un calcul plus précis de l'entropie.

La méthode d'approximation quasi-chimique du calcul de l'entropie a aussi le grand désavantage de ne pas permettre la prise en considération des seconds voisins. Nous avons introduit précédemment, sans trop de difficultés, les paramètres qui décrivent la distribution des seconds voisins, et nous donnons ci-dessous les termes d'énergie qui correspondent à ces liaisons. Il serait utile de chercher une méthode approximative de calcul de l'entropie dans ce cas. Une possibilité consisterait à utiliser une méthode analogue à la méthode de tétraèdres de Iwata [Iw 61], en considérant comme groupe élémentaire un atome central et ses douze proches voisins, mais un tel calcul serait excessivement laborieux.

CHAPITRE III

CALCUL DE L'ÉNERGIE

3.1 - QUELQUES MOYENNES -

Dans le calcul de l'énergie et la détermination des états d'équilibre, nous rencontrerons un certain nombre de moyennes de la forme $M_k\{f(k_i, \beta_j, \epsilon_{kl})\}$. Il est plus commode d'évaluer ces moyennes au préalable, pour alléger la suite des calculs, et nous le ferons pour quatre répartitions des directions admises de $\vec{k}$:

a) "is." (isotrope). Toute orientation de $\vec{k}$ est également probable. Quoique cette répartition ne correspond à aucun réseau cristallin, on peut l'utiliser pour l'étude d'échantillons polycristallins.

b) "c.s." (cubique simple). 6 directions à probabilité égale $\langle 100 \rangle$

c) "c.c." (cubique centré). 8 " " " " $\langle \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{3}} \rangle$

d) "c.f.c." (cubique à faces centrées). 12 " " " " $\langle \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} 0 \rangle$

Les deux premières répartitions correspondent aux directions de $\vec{k}$ des premiers voisins dans les deux réseaux cubiques, et la répartition "c.s." aux directions des seconds voisins. Pour les voisins plus distants ($\eta > 2$) nous conservons les notations, sans évaluer les coefficients numériques.

Considérons d'abord les monômes formés des composantes k_i de $\vec{k}$. Dans toutes les répartitions, les directions $(k_1, \pm k_2, \pm k_3)$ ont la même probabilité, et les monômes de degré impair en un ou plusieurs des k_i auront une moyenne nulle. Les autres moyennes prennent les valeurs du tableau suivant :

Tableau 3.1

Moyenne	Symbole et valeur	Répartition des $\vec{k}$			
		"is."	"c.s."	"c.c."	"c.f.c."
$M_k(k_1^2)$ etc.	$s_2 = \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$M_k(k_1^4)$ "	s_4	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{6}$
$M_k(k_1^2 k_2^2)$ "	$s_{22} = \frac{1}{6} - \frac{1}{2} s_4$	$\frac{1}{15}$	0	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$
$M_k(k_1^6)$ "	s_6	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{12}$
$M_k(k_1^4 k_2^2)$ "	$s_{42} = \frac{1}{2} s_4 - \frac{1}{2} s_6$	$\frac{1}{35}$	0	$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{24}$
$M_k(k_1^2 k_2^2 k_3^2)$	$s_{222} = \frac{1}{6} - \frac{3}{2} s_4 + s_6$	$\frac{1}{105}$	0	$\frac{1}{27}$	0

La deuxième colonne donne les symboles utilisés pour ces moyennes par Néel [Ne 54], et montre qu'on peut les exprimer en s_4 et s_6 seulement.

Nous pouvons présenter ces résultats d'une autre façon, en introduisant le symbole de Kronecker δ_{ij} , et des symboles analogues :

$$\begin{aligned} \delta_{ij} &= 1 \quad \text{si } i = j \\ &= 0 \quad \text{si } i \neq j \\ \delta_{ijkl} &= 1 \quad \text{si } i = j = k = l \\ &= 0 \quad \text{autres cas} \\ \delta_{ijklmn} &= 1 \quad \text{si } i = j = k = l = m = n \\ &= 0 \quad \text{autres cas} \end{aligned} \quad (3.1)$$

On a alors :

$$\begin{aligned} M_k(k_i k_j) &= s_2 \delta_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \\ M_k(k_i k_j k_k k_l) &= \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2} s_4 \right) (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \delta_{ijkl} \\ M_k(k_i k_j k_k k_l k_m k_n) &= \left(\frac{1}{6} - \frac{3}{2} s_4 + s_6 \right) (\delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + \dots (15 \text{ termes})) + \left(-\frac{1}{2} + 5s_4 - \frac{7}{2} s_6 \right) (\delta_{ij} \delta_{kl} \delta_{mn} + \dots (15 \text{ termes})) \\ &\quad + \left(5 - \frac{105}{2} s_4 + \frac{77}{2} s_6 \right) \delta_{ijklmn} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Prenons maintenant comme exemple le calcul de la moyenne $M_k(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3})$. Dans le réseau déformé, les composantes d'un vecteur unité dans la direction de la $k^{\text{ième}}$ liaison sur les axes du cristal non déformé seront $C(k_i + \epsilon_{ij} k_j)$. La normalisation $k_i k_i = 1$ nous donne $C = (1 - k_i k_j \epsilon_{ij})$. Si φ_k est l'angle entre β , la direction de l'aimantation, et la direction de cette liaison, nous avons

$$\cos \varphi_k = \beta_i (k_i + k_j \epsilon_{ij}) (1 - k_k k_l \epsilon_{kl}) = \beta_i k_i + \beta_i k_j \epsilon_{ij} - \beta_i k_i k_j k_k \epsilon_{jk}. \quad (3.3)$$

Nous négligeons, ici et dans la suite, les termes quadratiques en ϵ'_{ij} , tandis que les termes en ϵ_0 disparaissent ($\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \epsilon'_{ij}$). On a ainsi :

$$\begin{aligned} M_k(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3}) &= \beta_i \beta_j M_k(k_i k_j) + 2 \beta_i \beta_j \epsilon_{ik} M_k(k_j k_k) - 2 \beta_i \beta_j \epsilon_{kl} M_k(k_i k_j k_k k_l) - \frac{1}{3} \\ &= 2 s_4 (\beta_i \beta_j \epsilon'_{ij} - \beta_i \beta_i \epsilon'_{ii}) + (1 - 3 s_4) \left(\beta_i \beta_i \epsilon'_{ii} - \frac{1}{3} \epsilon'_{ii} \right) \\ &= \Phi_1 + \Phi_2 \end{aligned}$$

Le tableau suivant résume les résultats analogues pour les moyennes cherchées. Chaque moyenne est égale à la somme des expressions de la 3^{ème} colonne multipliée par les coefficients correspondants.

3.2 - TERMES D'INTERACTION MAGNETIQUE DIPOLAIRE -

Considérons un monocristal ferromagnétique, de forme ellipsoïdale, aimanté à saturation, et en un site intérieur quelconque O un atome, porteur d'un moment magnétique $\vec{\mu}$. Divisons l'échantillon en deux par une sphère de rayon ξ_0 et de centre O, ξ_0 étant de l'ordre de quelques dizaines de distances interatomiques. Nous supposons que O est suffisamment loin de la surface pour que cette sphère soit entièrement dans l'échantillon, et négligeons ainsi des effets qui contribuent à l'anisotropie de surface [voir Néel Ne 54].

En dehors de la sphère, les atomes porteurs de moment sont assez éloignés de O, et on peut remplacer les moments localisés par une polarisation uniforme $\vec{I}_0$, ou plus simplement par une distribution équivalente de charges magnétiques sur les surfaces de la sphère et de l'ellipsoïde. Le champ magnétique en O produit par les autres atomes est alors la somme de trois termes :

Tableau 3.2

Moyenne	Symbole	Fonctions	Coefficients				
			Symbole	Expression générale	Valeur dans le cas :		
					"i.s."	"c.s."	"c.f.c."
$M_k \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right)$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} (\beta_i \beta_j \epsilon_{ij} - \beta_i \beta_i \epsilon_{ij}) \\ (\beta_i \beta_i - \frac{1}{3} \delta_{ii} \epsilon_{ii}) \end{array} \right\}$	θ_1 θ_2	$2 s_4$ $1 - 3 s_4$	$\frac{2}{5}$ $\frac{2}{5}$	$\frac{2}{9}$ $\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$
$M_k \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right)$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_3 \\ \Phi_4 \\ \Phi_5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} (\beta_i \beta_i \beta_j \beta_i - \frac{3}{5}) \\ (\beta_i \beta_i \beta_i \beta_j \epsilon_{ij} - \beta_i \beta_i \beta_i \beta_i \epsilon_{ii} - \frac{3}{7} \beta_i \beta_j \epsilon_{ij} + \frac{3}{7} \beta_i \beta_i \epsilon_{ii}) \\ (\beta_i \beta_i \beta_i \beta_i - \frac{1}{3} \beta_j \beta_j \beta_j \beta_j \delta_{ii} - \frac{6}{7} \beta_i \beta_i + \frac{2}{7} \delta_{ii}) \epsilon_{ii} \end{array} \right\}$	θ_3 θ_4 θ_5	$\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2}$ $14 - 150 s_4 + 112 s_6$ $-6 + 60 s_4 - 42 s_6$	0 0 0	$\frac{1}{3}$ $\frac{4}{3}$ 0	$-\frac{1}{12}$ $-\frac{5}{3}$ $\frac{1}{2}$
$M_k \left\{ \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \epsilon_{ij} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{array} \right\}$	(voir ci-dessus)	θ'_1 θ'_2	$\frac{1}{3} - s_4$ $\frac{3}{2} s_4 - \frac{1}{6}$	$\frac{2}{15}$ $\frac{2}{15}$	0 $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$ $\frac{1}{12}$
$M_k \left\{ \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \epsilon_{ij} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_4 \\ \Phi_5 \end{array} \right\}$	(voir ci-dessus)	θ'_4 θ'_5	$-4 + 40 s_4 - 28 s_6$ $1 - \frac{25}{2} s_4 + \frac{21}{2} s_6$	0 0	0 $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$ $-\frac{5}{24}$
$M_k \left\{ \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left(k_k k_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) X_{ij} Y_{kl} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_6 \\ \Phi_7 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} X_{ij} Y_{ij} - X_{ii} Y_{ii} \\ X_{ii} Y_{ii} - \frac{1}{3} X_{ii} Y_{jj} \end{array} \right\}$	θ'_1 θ'_2	$\frac{1}{3} - s_4$ $\frac{3}{2} s_4 - \frac{1}{6}$	$\frac{2}{15}$ $\frac{2}{15}$	0 $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$ $\frac{1}{12}$

Dans la dernière moyenne, X et Y sont des tenseurs symétriques quelconques.

- 1/ $\vec{H}_1$, dû aux charges à la surface de l'échantillon,
- 2/ $\vec{H}_2$, " " " " " " la sphère,
- 3/ $\vec{H}_3$, " aux atomes à l'intérieur de la sphère.

Nous allons considérer ces trois termes dans le cas général, où l'échantillon, et donc aussi sa surface et la sphère autour de O, ont subi une déformation ϵ_{ij} .

i) $\vec{H}_1$.

Ce champ est uniforme dans tout l'échantillon, et n'est autre que le champ démagnétisant. Il se manifeste par une anisotropie magnétique et la magnétostriction "de forme". Ces effets dépendent de la forme de l'échantillon, et ne présentent pas d'intérêt pour notre étude. On trouvera un calcul de cette magnétostriction dans le § 2.4 de Birss [Bi 59] ou dans l'étude détaillée de Gersdorf [Ge 60, 61a, 61b]. Ce dernier montre que la magnétostriction de forme donne une déformation non-uniforme.

ii) $\vec{H}_2$.

Ceci est le "champ de Lorentz", uniforme dans tout l'échantillon, et de valeur égale et signe opposé au champ $\vec{H}_1$ pour un échantillon ayant une forme extérieure sphérique avant la déformation ϵ_{ij} . $\vec{H}_2$ sera donné par une formule semblable à celle de $\vec{H}_1$, et donnera une contribution correspondante à la magnétostriction. A cause de cette ressemblance, il est plus facile de traiter $\vec{H}_1$ et $\vec{H}_2$ ensemble.

Ici nous n'évaluerons pas $\vec{H}_1$ et $\vec{H}_2$, laissant à l'expérimentateur le soin de corriger ses valeurs expérimentales de la magnétostriction pour l'influence de ces deux contributions avant de les comparer avec la théorie. Nous insistons sur l'importance de ces corrections qui peuvent dans certains cas dépasser la magnétostriction mesurée.

iii) $\vec{H}_3$.

Ce champ donne une contribution à l'énergie totale qui est responsable de la "magnétostriction dipolaire" déjà calculée par Akulov [Ak 28] et Becker [Be 30] dans le cas des métaux purs.

Rangeons les atomes à l'intérieur de la sphère par couches de rayon croissant. L'énergie d'interaction d'un dipole $\vec{\mu}_1$ en O avec un dipole parallèle $\vec{\mu}_2$ ayant les coordonnées $r_i = r_\eta k_i$ ($i = 1, 2, 3$), est :

$$- \frac{3 \mu_1 \mu_2}{4 \pi \mu_0} \cdot r_\eta^{-3} \left(k_i k_j \beta_i \beta_j - \frac{1}{3} \right) \quad (3.4)$$

$\vec{\beta}$ étant la direction de l'aimantation. Admettons que chaque atome A porte un moment μ_A et chaque atome B un moment μ_B . Nous posons :

$$\delta \mu = \frac{1}{2} (\mu_A - \mu_B) \quad (3.5)$$

et :

$$\mu = \frac{1}{2} (1 + \rho) \mu_A + \frac{1}{2} (1 - \rho) \mu_B. \quad (3.6)$$

Dans le cristal déformé, les coordonnées de l'autre atome deviendront :

$$r_i = r_\eta (k_i + k_i \epsilon_{ij}). \quad (3.7)$$

La contribution à l'énergie du cristal venant des termes $-\vec{\mu}_1 \cdot \vec{H}_3$ est alors :

$$E_1 = \sum_{r_\eta < r_0} \frac{1}{2} N z_\eta M_k \left[\frac{-3}{4 \pi \mu_0 r_\eta^3} \{ \mu_A^2 (AA)_{\eta k} + \mu_A \mu_B (AB)_{\eta k} + \mu_B^2 (BB)_{\eta k} \} \left\{ k_i k_j (\beta_i \beta_j + 2 \epsilon_{ik} \beta_j \beta_k + \epsilon_{ij}) - \frac{1}{3} - 5 \epsilon_{ij} \beta_k \beta_l k_i k_j k_k k_l \right\} \right] \quad \dots (3.8)$$

En utilisant les expressions (3.2) pour $M_k(k_i k_j)$ et $M_k(k_i k_j k_k k_l)$, et en prenant la limite $\xi_0 \rightarrow \infty$, nous obtenons finalement :

$$E_1 = - \frac{N}{\pi \mu_0 a^3} (2\Phi_1 - 3\Phi_2) \left\{ \mu^2 \Sigma_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \sigma_{\eta_0} \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta \right\} \\ + \frac{3N}{8\pi \mu_0} \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} z_\eta M_k \left\{ r_\eta^{-3} \delta \sigma_{\eta k} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \beta_i \beta_j \right\} \quad (3.9)$$

où Σ_0 est la somme $\sum_{\eta=1}^{\infty} \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta$. Il est évident que s_4 est partout une fonction de η . Par calcul numérique on trouve les valeurs :

$$\Sigma_0 = -0,64 \pm 0,03 \quad \text{dans le réseau cubique à faces centrées} \\ \Sigma_0 = -0,36 \pm 0,02 \quad \text{" " " cubique centré} \quad (3.10)$$

Cette même somme a été calculée avec une moindre précision par Becker et par Akulov. Pour une discussion de ces résultats nous renvoyons au travail de Powell [Po 31].

Dans les alliages ordonnés, où σ_{η_0} peut beaucoup varier d'une couche à l'autre, la seconde somme dans (3.9) peut même dépasser Σ_0 . Par exemple, dans un alliage AB cubique centré, avec un ordre total, $\sigma_{\eta_0} = \pm 1$ selon la valeur de η , et :

$$\sum_{\eta=1}^{\infty} \sigma_{\eta_0} \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta = -1,52 \pm 0,05 \quad (3.11)$$

Pour un alliage AB_3 , de structure cubique à faces centrées, avec un ordre total, $\sigma = +\frac{1}{4}$ ou $-\frac{3}{4}$ selon la couche η , et cette même somme est $-0,74 \pm 0,05$. Nous avons partout estimé les erreurs dans les sommations qui ont été faites pour un nombre fini de couches seulement ($\xi_0 \approx 5a$).

En cours de ce calcul nous avons supposé que μ_A et μ_B , et donc le moment moyen μ et l'aimantation à saturation, sont indépendants des degrés d'ordre σ_{η_0} et de ϵ_0 . On peut espérer que l'erreur introduite dans (3.9) ne dépassera pas 10 %. Nous avons aussi négligé les termes contenant les produits $\delta \sigma_{\eta k} \epsilon_{ij}$. Comme les $\delta \sigma_{\eta k}$ sont faibles, ces termes donneraient une contribution faible par rapport aux termes principaux.

3.3 - TERMES D'INTERACTION A COURTE DISTANCE -

Soit $E_{\eta PQ}^k$ l'énergie d'une liaison dans la direction k entre un atome P, et un atome Q, situés en positions de premiers voisins ($\eta = 1$) ou de seconds voisins ($\eta = 2$).

$$E_{\eta PQ}^k = u_{\eta PQ} + l_{\eta PQ} \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + p_{\eta PQ} \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) + e_{\eta PQ} (\epsilon_{ii})^2 \\ + \left\{ v_{\eta PQ} + m_{\eta PQ} \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + q_{\eta PQ} \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \epsilon_{ii} + f_{\eta PQ} (\epsilon_{ii}) \left\{ \epsilon_{jk} \left(k_j k_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \right) \right\} \\ + \left\{ w_{\eta PQ} + n_{\eta PQ} \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + t_{\eta PQ} \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + g_{\eta PQ} \left\{ \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\}^2 \quad (3.12)$$

P et Q peuvent être de l'espèce A ou B. Chaque terme de cette expression a une signification physique claire. u représente l'énergie dans le cristal non déformé, en absence des interactions magnétiques. Comme cette énergie varie avec la distance des deux atomes, nous ajoutons les termes en v et w qui traduisent respectivement la variation de l'énergie de la liaison avec les déformations isotropes en anisotropes du réseau. Nos hypothèses diffèrent ici de celles utilisées par les auteurs antérieurs, qui supposent que seule la distance des deux atomes intervient, et ne prennent qu'un seul terme de la forme $w_{\eta PQ} \epsilon_{ij} k_i k_j$, ce qui revient à poser $v_{\eta PQ} = \frac{1}{3} w_{\eta PQ}$ dans (3.12).

Les interactions magnétiques dipolaires ayant déjà été traitées à part, nous ne considérons que les interactions magnétiques à courte distance, provenant de la proximité des couches électroniques des atomes voisins. Nous supposons que l'énergie d'interaction ne dépend que de l'angle φ_k entre l'aimantation et la liaison dans le réseau déformé. Par symétrie, cette énergie doit être une fonction paire de $\cos \varphi_k$. Nous ne retenons que les deux premiers termes du développement en polynômes de Legendre $P_\eta(\cos \varphi_k)$. Les coefficients de ce développement dépendront, comme u, de la distance des deux atomes, et nous introduisons des termes analogues pour représenter l'influence des déformations isotropes et anisotropes. En comparant, on voit que le traitement de Néel [Ne 54] revient à poser $m_{\eta PQ} = \frac{1}{3} n_{\eta PQ}$ et $q_{\eta PQ} = \frac{1}{3} t_{\eta PQ}$.

Slonczewski [Sl 61] a fait la remarque, que ce développement est raisonnable dans les nombreux cas où la liaison entre les atomes a une symétrie hexagonale ou tétragonale. Par contre, la liaison entre premiers voisins dans le réseau cubique à faces centrées a la symétrie orthorhombique. Le terme quadratique en $\cos \varphi_k$ devrait alors prendre la forme :

$$l_{1PQ}^{(1)} \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + l_{1PQ}^{(2)} \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) \cos 2 \psi_k$$

où φ_k et ψ_k sont des coordonnées polaires de l'aimantation par rapport à la liaison. De même façon, il faudrait ajouter des coefficients supplémentaires à m, n, p, q, t.

Nous n'avons pas introduit cette complication additionnelle. Le nombre de nos coefficients est déjà grand, et ces termes n'apporteraient probablement pas de changement essentiel à nos conclusions, tandis que leur détermination expérimentale se heurte à de grandes difficultés.

Nous désirons que la formule (3.12) contienne aussi des termes quadratiques en ϵ_{ij} , qui correspondent aux constantes élastiques, ce qui conduit naturellement aux trois termes avec les coefficients e, f et g.

Nous posons maintenant :

$$\begin{aligned} u_\eta(\rho) &= \frac{1}{4} \{ u_{\eta AA}(1+\rho)^2 + 2 u_{\eta AB}(1-\rho)(1+\rho) + u_{\eta BB}(1-\rho)^2 \} \\ u'_\eta &= \frac{1}{4} \{ u_{\eta AA} - 2 u_{\eta AB} + u_{\eta BB} \} \end{aligned} \quad (3.13)$$

et des formules analogues pour les autres coefficients. L'énergie du cristal due aux termes (3.12) est ainsi :

$$\begin{aligned} E_2 &= \sum_{\eta=1,2} \frac{1}{2} z_\eta M_k \{ E_{\eta AA}^k (AA)_{\eta k} + E_{\eta AB}^k (AB)_{\eta k} + E_{\eta BB}^k (BB)_{\eta k} \} \\ &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_\eta}{2} M_k \left[\begin{aligned} &u_\eta(\rho) + l_\eta(\rho) \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + p_\eta(\rho) \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) + e_\eta(\rho) (\epsilon_{ii})^2 \\ &+ \left\{ v_\eta(\rho) + m_\eta(\rho) \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + q_\eta(\rho) \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} (\epsilon_{ii}) + f_\eta(\rho) (\epsilon_{ii}) \left\{ \epsilon_{jk} \left(k_j k_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \right) \right\} \\ &+ \left\{ w_\eta(\rho) + n_\eta(\rho) \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + t_\eta(\rho) \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + g_\eta(\rho) \left\{ \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\}^2 \\ &- \sigma_{\eta k} \left[\begin{aligned} &u'_\eta + l'_\eta \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + p'_\eta \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) + e'_\eta (\epsilon_{ii})^2 \\ &+ \left\{ v'_\eta + m'_\eta \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + q'_\eta \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} (\epsilon_{ii}) + f'_\eta (\epsilon_{ii}) \left\{ \epsilon_{jk} \left(k_j k_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \right) \right\} \\ &+ \left\{ w'_\eta + n'_\eta \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + t'_\eta \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + g'_\eta \left\{ \epsilon_{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\}^2 \end{aligned} \right] \end{aligned} \right] \quad (3.14)$$

3.4 - FORCES EXTERIEURES -

Si nous appelons τ_{ij} le tenseur des contraintes appliquées au cristal, il faut ajouter à l'énergie un terme :

$$E_3 = - V_0 \varepsilon_{ij} \tau_{ij} \quad (3.15)$$

en négligeant les termes quadratiques en ε_{ij} .

3.5 - ENERGIE LIBRE -

L'énergie libre du cristal est $F = E_1 + E_2 + E_3 - TS$. Nous obtenons :

$$F = \frac{-N}{\pi \mu_0 a^3} (2\Phi_1 - 3\Phi_2) \left\{ \mu^2 \Sigma_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \sigma_{\eta 0} \cdot \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta \left(\frac{5}{2} \varepsilon_4 - \frac{1}{2} \right) \right\} \\ + \frac{3N}{8\pi \mu_0} \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} z_\eta \cdot \frac{1}{r_\eta^3} \beta_i \beta_j M_k \left\{ \delta \sigma_{\eta k} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\} \\ + \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_\eta}{2} \left[\begin{aligned} & \left\{ \begin{aligned} & (u_\eta(\rho) + 3\varepsilon_0 v_\eta(\rho) + 9\varepsilon_0^2 e_\eta(\rho)) + (l_\eta(\rho) + 3\varepsilon_0 m_\eta(\rho)) (\theta_1 \Phi_1 + \theta_2 \Phi_2) + (p_\eta(\rho) + 3\varepsilon_0 q_\eta(\rho)) (\theta_3 \Phi_3 + \theta_4 \Phi_4 + \theta_5 \Phi_5) \\ & + (v_\eta(\rho) + 6\varepsilon_0 e_\eta(\rho)) \varepsilon_{ii}^{ij} + q_\eta(\rho) \theta_3 \Phi_3 \varepsilon_{ii}^{ij} + \varepsilon_\eta(\rho) (\varepsilon_{ii}^{ij})^2 \\ & + n_\eta(\rho) (\theta_1^2 \Phi_1 + \theta_2^2 \Phi_2) + t_\eta(\rho) (\theta_4^2 \Phi_4 + \theta_5^2 \Phi_5) + g_\eta(\rho) (\theta_1^2 \Phi_1 (\varepsilon_{ij}^{ij} \varepsilon_{ij}^{ij}) + \theta_2^2 \Phi_2 (\varepsilon_{ij}^{ij} \varepsilon_{ij}^{ij})) \end{aligned} \right\} \\ & - (\sigma_{\eta 0} + \delta \sigma_{\eta 0}) \left\{ \begin{aligned} & (u_\eta^1 + 3\varepsilon_0 v_\eta^1 + 9\varepsilon_0^2 e_\eta^1) + (l_\eta^1 + 3\varepsilon_0 m_\eta^1) (\theta_1 \Phi_1 + \theta_2 \Phi_2) + (p_\eta^1 + 3\varepsilon_0 q_\eta^1) (\theta_3 \Phi_3 + \theta_4 \Phi_4 + \theta_5 \Phi_5) \\ & + (u_\eta^1 + 6\varepsilon_0 e_\eta^1) \varepsilon_{ii}^{ij} + q_\eta^1 \theta_3 \Phi_3 \varepsilon_{ii}^{ij} + l_\eta^1 (\varepsilon_{ii}^{ij})^2 \\ & + n_\eta^1 (\theta_1^2 \Phi_1 + \theta_2^2 \Phi_2) + t_\eta^1 (\theta_4^2 \Phi_4 + \theta_5^2 \Phi_5) + g_\eta^1 (\theta_1^2 \Phi_1 (\varepsilon_{ij}^{ij} \varepsilon_{ij}^{ij}) + \theta_2^2 \Phi_2 (\varepsilon_{ij}^{ij} \varepsilon_{ij}^{ij})) \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \\ & - M_k \delta \sigma_{\eta k} \left\{ \begin{aligned} & \left\{ (l_\eta^1 + 3\varepsilon_0 m_\eta^1) \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + (p_\eta^1 + 3\varepsilon_0 q_\eta^1) \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \\ & + \left\{ m_\eta^1 \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + q_\eta^1 \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \varepsilon_{ii}^{ij} + f_\eta^1 (\varepsilon_{ii}^{ij}) \left\{ \varepsilon_{ij}^{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\} \right\} \\ & + \left\{ (w_\eta^1 + 3\varepsilon_0 f_\eta^1) + n_\eta^1 \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) + t_\eta^1 \left(\cos^4 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \right\} \varepsilon_{ij}^{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + g_\eta^1 \left\{ \varepsilon_{ij}^{ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\}^2 \end{aligned} \right\} \\ & - V_0 \tau_{ij} \varepsilon_{ij} - TS \end{aligned} \right] \quad (3.16)$$

Dans cette expression on peut introduire toute expression voulue pour S. Nous avons utilisé $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + \varepsilon_{ij}^1$, et avons négligé tous les termes quadratiques en ε_{ij}^1 sauf ceux avec les coefficients e, f et g.

Cette expression contient un grand nombre de coefficients. L'évaluation de quelques grandeurs physiques de l'alliage nous fournira l'ordre de grandeur de certains coefficients (Ch.4). On peut ensuite déterminer les valeurs du $\delta \sigma_{\eta k}$ après un recuit (Ch.6), et calculer les changements des propriétés physiques dus à cet ordre directionnel (Ch.7).

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Nous considérons un alliage avec les valeurs données de δs , $\delta \sigma_{\eta_0}$ et $\delta \sigma_{\eta k}$, et exprimerons certaines grandeurs en fonction des constantes de la formule (3.16).

4.1 - L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE -

Considérons un échantillon que nous empêchons de se déformer librement, en imposant que $\epsilon'_{ij} = \epsilon' \delta_{ij}$. L'énergie libre est alors :

$$F = \left(\beta_1^4 + \beta_2^4 + \beta_3^4 - \frac{3}{5} \right) \sum_{\eta=1,2} \frac{1}{2} N z_{\eta} \frac{\sigma_{\eta}}{3} \left[p_{\eta}(\rho) + 3(\epsilon_0 + \epsilon') q_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta \sigma_{\eta_0}) \{ p'_{\eta} + 3(\epsilon_0 + \epsilon') q'_{\eta} \} \right] \\ + \beta_i \beta_j \left[\frac{3N}{8\pi \mu_0} \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \frac{z_{\eta}}{r_{\eta}^3} - \frac{N}{2} \sum_{\eta=1,2} z_{\eta} \{ l'_{\eta} + 3(\epsilon_0 + \epsilon') m'_{\eta} \} \right] M_k \left\{ \delta \sigma_{\eta k} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\} \quad (4.1) \\ + Cte$$

Nous avons groupé les termes indépendants des β dans une constante, et négligé un terme contenant $\delta \sigma_{\eta k} \{ p'_{\eta} + 3(\epsilon_0 + \epsilon') q'_{\eta} \}$, qui est petit par rapport au premier terme.

Le premier terme représente l'anisotropie magnétocristalline ordinaire. Habituellement, elle est mesurée sur un cristal libre ($\tau_{ij} = 0$), mais il est facile de faire la correction pour le cas $\epsilon'_{ij} = \epsilon' \delta_{ij}$ quand la magnétostriction est connue. En écrivant cette énergie dans la forme habituelle $VK_1(\beta_1^2\beta_2^2 + \beta_2^2\beta_3^2 + \beta_3^2\beta_1^2)$, on a :

$$VK_1 = -2 \sum_{\eta=1,2} \frac{1}{2} N z_{\eta} \left[\{ (p_{\eta AA} + 2p_{\eta AB} + p_{\eta BB}) + 2\rho(p_{\eta AA} - p_{\eta BB}) + (\rho^2 - \sigma_{\eta_0})(p_{\eta AA} - 2p_{\eta AB} + p_{\eta BB}) \} \right. \\ \left. + 3(\epsilon_0 + \epsilon') \{ (q_{\eta AA} + 2q_{\eta AB} + q_{\eta BB}) + 2\rho(q_{\eta AA} - q_{\eta BB}) + (\rho^2 - \sigma_{\eta_0})(q_{\eta AA} - 2q_{\eta AB} + q_{\eta BB}) \} \right] \quad \dots (4.2)$$

Cette expression nous conduit aux conclusions suivantes :

1/ $VK_1 = V_0(1 + 3\epsilon_0 + 3\epsilon') K_1$, l'anisotropie d'un échantillon de masse donnée, varie linéairement avec ϵ' , et donc avec la pression.

2/ Le coefficient $\frac{\partial}{\partial \epsilon'} (VK_1)$ est une fonction parabolique de ρ pour les alliages désordonnés ($\sigma_{\eta_0} = 0$).

3/ VK_1 n'est pas, en général, une fonction parabolique de ρ , car ϵ_0 est aussi une fonction de ρ (voir le paragraphe suivant), mais $VK_1 - \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial \epsilon'} (VK_1)$ doit être une fonction parabolique de ρ dans les alliages désordonnés.

4/ Dans les alliages ordonnés, σ_{η_0} n'a pas la même valeur pour $\eta = 1$ et $\eta = 2$, et on ne peut pas prévoir le sens de variation de VK_1 d'après le signe des termes quadratiques en ρ dans (2) et (3) ci-dessus, même si on a tenu compte de la variation de ϵ_0 lors de l'établissement de l'ordre.

Le deuxième terme dans (4.1) représente l'anisotropie uniaxiale due à la distribution anisotrope des liaisons. Elle comporte une partie "dipolaire" et une partie due aux interactions à courte distance. Nous avons évidemment supposé qu'à la température de mesure, la diffusion est impossible. Dans le cas contraire, ce terme donne une contribution à la valeur mesurée de K_1 (voir Ch.7.3).
Ordre de grandeur.

Il est probable que les interactions des premiers voisins seront le plus souvent prépondérantes. La majeure partie de K_1 proviendra alors des termes en p_{1AA} , p_{1AB} et p_{1BB} . Comme K_1 est au maximum de l'ordre de $4 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ ($4 \cdot 10^5 \text{ erg cm}^{-3}$), on peut prévoir comme ordre de grandeur maximal :

$$\frac{Nz_1}{2V_0} p_{1AA} \text{ (etc.)} \lesssim 10^5 \text{ Jm}^{-3} \quad (4.3)$$

4.2 - LA DEFORMATION DU RESEAU -

Nous allons déterminer :

- a/ Les constantes élastiques.
- b/ La valeur moyenne de la maille.
- c/ La magnétostriction.

Les conditions d'équilibre sont $\frac{\partial F}{\partial \epsilon_{ij}^i} = 0$, ce qui nous donne les équations (1) :

$$0 = \frac{N}{\pi \mu_0 a^3} \left\{ \mu^2 \bar{\epsilon}_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^3 \sigma_{\eta 0} \frac{3a^3}{8r_{\eta}^3} z_{\eta} \left(\frac{5}{2} s_{\eta} - \frac{1}{2} \right) \right\} + 3 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + \left\{ \begin{aligned} & \left((l_{\eta}(\rho) + 3\epsilon_0 m_{\eta}(\rho)) \theta_2 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + (p_{\eta}(\rho) + 3\epsilon_0 q_{\eta}(\rho)) \theta_3 \left\{ \frac{2\beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_3^2}{3} - \frac{6}{7} \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} + 2e_{\eta}(\rho) (3\epsilon_0 + \epsilon_{ii}^i) \right. \right. \\ & \quad + v_{\eta}(\rho) \quad \quad \quad + q_{\eta}(\rho) \theta_3 \left\{ \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 - \frac{3}{5} \right\} \\ & \quad \left. \left. + n_{\eta}(\rho) \theta_2 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + t_{\eta}(\rho) \theta_3 \left\{ \frac{2\beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_3^2}{3} - \frac{6}{7} \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} + 2g_{\eta}(\rho) \theta_3 \frac{2}{3} (2\epsilon_{11}^i - \epsilon_{22}^i - \epsilon_{33}^i) \right\} \right. \\ & \quad \left. - (\sigma_{\eta 0} + \delta \sigma_{\eta 0}) \left((l_{\eta}^i + 3\epsilon_0 m_{\eta}^i) \theta_2 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + (p_{\eta}^i + 3\epsilon_0 q_{\eta}^i) \theta_3 \left\{ \frac{2\beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_3^2}{3} - \frac{6}{7} \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} + 2e_{\eta}^i (3\epsilon_0 + \epsilon_{ii}^i) \right. \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + v_{\eta}^i \quad \quad \quad + q_{\eta}^i \theta_3 \left\{ \beta_1^2 + \beta_2^2 + \beta_3^2 - \frac{3}{5} \right\} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + n_{\eta}^i \theta_2 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + t_{\eta}^i \theta_3 \left\{ \frac{2\beta_1^2 - \beta_2^2 - \beta_3^2}{3} - \frac{6}{7} \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} + 2g_{\eta}^i \theta_3 \frac{2}{3} (2\epsilon_{11}^i - \epsilon_{22}^i - \epsilon_{33}^i) \right\} \right) \right\} \\ & - M_k \delta \sigma_{\eta k} \left\{ \begin{aligned} & \left((l_{\eta}^i + 3\epsilon_0 m_{\eta}^i) (2\beta_1 k_i \beta_i k_i - 2\beta_i \beta_j k_j k_i k_j) + (p_{\eta}^i + 3\epsilon_0 q_{\eta}^i) \left\{ 4\beta_i \beta_j \beta_k k_i k_j k_k \beta_i k_i - 4\beta_i \beta_j \beta_k \beta_i k_i k_j k_k k_i k_i + \frac{12}{7} \beta_i \beta_j k_i k_j k_i^2 - \frac{12}{7} \beta_i k_i \beta_i k_i \right\} \right. \right. \\ & \quad + m_{\eta}^i \left(\beta_i \beta_j k_i k_j - \frac{1}{3} \right) \quad \quad \quad + q_{\eta}^i \left\{ (\beta_i k_i)^2 - \frac{6}{7} (\beta_i k_i)^2 + \frac{3}{35} \right\} \quad \quad \quad + t_{\eta}^i \left\{ \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \epsilon_{ij}^i + (3\epsilon_0 + \epsilon_{ij}^i) \left(k_i^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} \\ & \quad \left. + w_{\eta}^i \left(k_i^2 - \frac{1}{3} \right) + n_{\eta}^i \left(\beta_i \beta_j k_i k_j - \frac{1}{3} \right) \left(k_i^2 - \frac{1}{3} \right) + t_{\eta}^i \left\{ (\beta_i k_i)^2 - \frac{6}{7} (\beta_i k_i)^2 + \frac{3}{35} \right\} \left(k_i^2 - \frac{1}{3} \right) + 2g_{\eta}^i \left\{ \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \epsilon_{ij}^i \right\} \left(k_i^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

et les deux autres permutations cycliques.

(1) Les termes en e_{η}^i et v_{η}^i sous le M_k disparaissent à cause de la condition $M_k \delta \sigma_{\eta k} = 0$.

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{N}{\pi \mu_0 a^3} \left\{ \mu^2 \bar{\lambda}_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \sigma_{\eta 0} \frac{3 a^3}{8 r_{\eta}^3} z_{\eta} \left(\frac{5}{2} s_{\eta} - \frac{1}{2} \right) \right\} \cdot (-2 \beta_1 \beta_2) \\
& + \frac{\sum_{\eta=1,2} N z_{\eta}}{2} \left[\begin{aligned} & \left\{ (l_{\eta}(\rho) + 3 \varepsilon_{\eta} m_{\eta}(\rho)) \theta_1 \beta_1 \beta_2 + (p_{\eta}(\rho) + 3 \varepsilon_{\eta} q_{\eta}(\rho)) \theta_4 \left\{ \frac{\beta_1^3 \beta_2 + \beta_1 \beta_2^3}{2} - \frac{3}{7} \beta_1 \beta_2 \right\} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + n_{\eta}(\rho) \theta_1^t \beta_1 \beta_2 + t_{\eta}(\rho) \theta_4^t \left\{ \frac{\beta_1^3 \beta_2 + \beta_2^3 \beta_1}{2} - \frac{3}{7} \beta_1 \beta_2 \right\} + g_{\eta}(\rho) \theta_1^t (\varepsilon_{21}^t + \varepsilon_{12}^t) \right\} \right. \\ & - (\sigma_{\eta 0} + \delta \sigma_{\eta 0}) \left\{ (l_{\eta}^t + 3 \varepsilon_{\eta} m_{\eta}^t) \theta_1 \beta_1 \beta_2 + (p_{\eta}^t + 3 \varepsilon_{\eta} q_{\eta}^t) \theta_4 \left\{ \frac{\beta_1^3 \beta_2 + \beta_1 \beta_2^3}{2} - \frac{3}{7} \beta_1 \beta_2 \right\} \right. \\ & \quad \left. \left. + n_{\eta}^t \theta_1^t \beta_1 \beta_2 + t_{\eta}^t \theta_4^t \left\{ \frac{\beta_1^3 \beta_2 + \beta_2^3 \beta_1}{2} - \frac{3}{7} \beta_1 \beta_2 \right\} + g_{\eta}^t \theta_1^t (\varepsilon_{21}^t + \varepsilon_{12}^t) \right\} \right. \\ & - M_k \delta \sigma_{\eta k} \left\{ (l_{\eta}^t + 3 \varepsilon_{\eta} m_{\eta}^t) \{ \beta_i k_i (\beta_1 k_2 + \beta_2 k_1) - 2 \beta_i k_i^2 k_1 k_2 \} \right. \\ & \quad \left. + (p_{\eta}^t + 3 \varepsilon_{\eta} q_{\eta}^t) \left\{ 2 (\beta_i k_i)^3 (\beta_1 k_2 + \beta_2 k_1) - 4 (\beta_i k_i)^4 k_1 k_2 + \frac{12}{7} (\beta_i k_i)^2 k_1 k_2 - \frac{6}{7} \beta_i k_i (\beta_1 k_2 + \beta_2 k_1) \right\} \right. \\ & \quad \left. + w_{\eta}^t k_1 k_2 + n_{\eta}^t \beta_i \beta_j k_i k_j - \frac{1}{3} k_1 k_2 + t_{\eta}^t \left\{ (\beta_i k_i)^4 - \frac{6}{7} (\beta_i k_i)^2 + \frac{3}{35} \right\} k_1 k_2 \right. \\ & \quad \left. + f_{\eta}^t (3 \varepsilon_{\eta} + \varepsilon_{ij}^t) k_1 k_2 + 2 g_{\eta}^t \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \varepsilon_{ij}^t k_1 k_2 \right\} \end{aligned} \right] \\
= & V_0 \tau_{12} \quad (4.5)
\end{aligned}$$

et les deux autres permutations cycliques.

a) Les constantes élastiques.

Dans le cas général, le cristal a 21 constantes élastiques, définies par $c^{ijkl} = \partial \tau_{ij} / \partial \varepsilon_{kl}$. On obtient facilement des expressions explicites pour les c^{ijkl} en dérivant les relations précédentes. Dans l'état de référence, $\delta \sigma_{\eta 0} = \delta \sigma_{\eta k} = 0$, et tous les c^{ijkl} sont nuls sauf $c^{1111} = c^{2222} = c^{3333}$; $c^{1122} = c^{2233} = c^{3311}$ (etc.) et $c^{1212} = c^{2323} = c^{3131}$, que nous désignons respectivement par c_{11} , c_{12} et c_{44} .

On trouve alors :

$$\begin{aligned}
c_{11} + 2c_{12} &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \cdot 6 (e_{\eta}(\rho) - \sigma_{\eta 0} e_{\eta}^t) \\
c_{44} &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \cdot 2 \vartheta_1^t (g_{\eta}(\rho) - \sigma_{\eta 0} g_{\eta}^t) \\
c_{11} - c_{12} &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \cdot 2 \vartheta_2^t (g_{\eta}(\rho) - \sigma_{\eta 0} g_{\eta}^t)
\end{aligned} \quad (4.6)$$

En mesurant c_{11} , c_{12} et c_{44} en fonction de ρ et des $\sigma_{\eta 0}$, nous pouvons déterminer $g_1(\rho)$, $g_2(\rho)$, $\{z_1 e_1(\rho) + z_2 e_2(\rho)\}$, g_1^t , g_2^t et $\{z_1 e_1^t + z_2 e_2^t\}$. Selon la théorie, les trois premiers doivent être des fonctions quadratiques de ρ , et les coefficients de ρ^2 doivent donner les mêmes g_1^t , g_2^t et $\{z_1 e_1^t + z_2 e_2^t\}$ que la détermination à partir des $\sigma_{\eta 0}$. Ces deux conséquences permettent une vérification expérimentale de la théorie.

Ordre de grandeur

En prenant les chiffres de Zener (Ze 48, page 19) pour le Fe, nous pouvons voir l'ordre de grandeur des e et g :

$$\begin{aligned}
c_{11} + 2c_{12} &= 5,19 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2} & \frac{N}{2 V_0} (8e_{1\text{FeFe}} + 6e_{2\text{FeFe}}) &= 0,86 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2} \\
c_{11} - c_{12} &= 0,96 & \text{ " } & \text{ d'où } \frac{N}{2 V_0} 8g_{1\text{FeFe}} &= 5,2 & \text{ " } \\
c_{44} &= 1,16 & \text{ " } & \frac{N}{2 V_0} 6g_{2\text{FeFe}} &= 1,44 & \text{ " }
\end{aligned} \quad (4.7)$$

Comme il fallait s'y attendre, les interactions g_1 de premiers voisins sont plus grandes que celles des seconds voisins.

Dans un état où les $\delta\sigma_{\eta_0}$ et $\delta\sigma_{\eta_k}$ ne sont pas nuls, les constantes élastiques sont un peu modifiées. On trouve :

$$c^{1111} - c_{11} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \left[\delta\sigma_{\eta_0} \left(2e_{\eta}^1 + \frac{4}{3} g_{\eta}^1 g_{\eta}^1 \right) + M_k \left\{ \delta\sigma_{\eta_k} \left(2f_{\eta}^1 \left(k_1^2 - \frac{1}{3} \right) + 2g_{\eta}^1 \left(k_1^2 - \frac{1}{3} \right)^2 \right) \right\} \right] \quad (\text{cycl.})$$

$$c^{1122} - c_{12} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \left[\delta\sigma_{\eta_0} \left(2e_{\eta}^1 - \frac{2}{3} g_{\eta}^1 g_{\eta}^1 \right) + M_k \left\{ \delta\sigma_{\eta_k} \left(f_{\eta}^1 \left(k_1^2 + k_2^2 - \frac{2}{3} \right) + 2g_{\eta}^1 \left(k_1^2 - \frac{1}{3} \right) \left(k_2^2 - \frac{1}{3} \right) \right) \right\} \right] \quad (\text{cycl.})$$

$$c^{1112} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} M_k \delta\sigma_{\eta_k} \left\{ f_{\eta}^1 k_1 k_2 + 2g_{\eta}^1 k_1 k_2 \left(k_1^2 - \frac{1}{3} \right) \right\} \quad (\text{cycl.})$$

$$c^{1212} - c_{44} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \left[\delta\sigma_{\eta_0} g_{\eta}^1 g_{\eta}^1 + M_k \left\{ \delta\sigma_{\eta_k} \cdot 2g_{\eta}^1 k_1^2 k_2^2 \right\} \right] \quad (\text{cycl.})$$

$$c^{1213} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} M_k \delta\sigma_{\eta_k} \cdot 2g_{\eta}^1 k_1^2 k_2 k_3 \quad (\text{cycl.})$$

...(4.8)

Ces changements des constantes élastiques sont petits, en valeur relative, puisque les $\delta\sigma_{\eta_0}$ et $\delta\sigma_{\eta_k}$ sont toujours beaucoup plus petits que l'unité. Il doit pourtant être possible de faire des mesures précises des constantes élastiques en mesurant les fréquences propres des vibrations d'un échantillon en forme de barreau. Il serait intéressant de vérifier la variation de ces constantes avec l'ordre directionnel (les $\delta\sigma_{\eta_k}$) et de trouver ainsi une confirmation nouvelle de ce mécanisme. Les changements des constantes élastiques font aussi intervenir les coefficients f_{η}^1 , qui n'apparaissent pas dans les expressions pour c_{11} , c_{12} et c_{44} . Les mesures permettraient de déterminer les valeurs de certaines expressions contenant $\delta\sigma_{\eta_k} f_{\eta}^1$, et de faire des recoupements avec des expressions similaires que nous rencontrerons plus loin.

b) Valeur moyenne de la maille.

Les formules (4.4) et (4.5) nous donnent les contraintes τ_{ij} qu'il faut appliquer à l'échantillon pour le maintenir dans un état donné avec un réseau cubique, $\varepsilon_{ij}^1 = \varepsilon^1 \delta_{ij}$. Ces τ_{ij} dépendent encore de la direction de $\vec{J}_s$. Nous éliminerons ces termes magnétiques en prenant leurs moyennes sur toutes les directions de $\vec{\beta}$, en posant $\beta_i \beta_j = \frac{1}{3} \delta_{ij}$ et $\beta_i \beta_j \beta_k \beta_l = \frac{1}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$. Si nous imposons que $\tau_{ii} = 0$, ce qui signifie l'absence de pression hydrostatique, nous trouvons que la "maille moyenne" ainsi obtenue est donnée par :

$$\varepsilon_0 + \varepsilon^1 = - \frac{\sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \{ v_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) v_{\eta}^1 \}}{6 \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \{ e_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) e_{\eta}^1 \}} \quad (4.10)$$

Par définition, $\varepsilon^1 = 0$ quand les $\delta\sigma_{\eta_0}$ sont tous nuls. On remarquera que le dénominateur n'est autre que $(c_{11} + 2c_{12})$.

Ce résultat a déjà été trouvé en partie par Dienes [Di 58], qui se limita aux interactions des premiers voisins seulement. On désigne habituellement comme "loi de Végard" une relation linéaire en ε_0 et ρ , et on suppose souvent que ε_0 sera une fonction parabolique de ρ si cette "loi" n'est pas suivie. Notre résultat montre qu'en général ε_0 sera une fonction plus compliquée de ρ . Si nous utilisons le résultat de la section a), nous voyons par contre que $\varepsilon_0(c_{11} + 2c_{12})$ doit être une fonction parabolique de ρ pour $\sigma_{\eta_0} = 0$, et doit varier linéairement avec les σ_{η_0} .

Nous ne possédons pas suffisamment de données sur les modules de compressibilité $(c_{11} + 2c_{12})$ d'alliages pour déterminer les valeurs de $v(\rho)$ dans un cas particulier. Nous savons seulement que les variations de la maille avec la composition ou le degré d'ordre dans une série continue de solutions solides ne dépassent que rarement quelques pour cent. $(Nz_{\eta}/2V_0) v_{\eta}(\rho)$ et $(Nz_{\eta}/2V_0) v_{\eta}^1$ seront donc au maximum de l'ordre de $\varepsilon_0(c_{11} + 2c_{12})$, c.à.d. de 10^{10} Jm^{-3} .

La dilatation thermique est représentée dans notre notation par la variation de certains coefficients ou paramètres avec la température. Nous n'en ferons pas le calcul, mais rappelons qu'elle comporte les composantes suivantes :

i) Un terme non-magnétique, lié aux vibrations des atomes. Ceci se traduit dans notre notation par une modification de $v_\eta(\rho)$ et v_η^i .

ii) Un terme magnétique, provenant du désalignement progressif des spins quand la température croît. Dans notre notation, ces interactions à courte distance aussi entraînent une variation de $v_\eta(\rho)$ et v_η^i . Il faut également tenir compte de la partie des interactions dipolaires à longue distance, que nous avons omis dans notre analyse.

iii) Si la diffusion est possible, les degrés d'ordre $(\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0})$ peuvent se modifier, et ainsi changer la valeur apparente de la dilatation, ou faire apparaître un hystérésis thermique de la dilatation.

c) La Magnétostriction.

La magnétostriction est normalement exprimée par la formule utilisée par Becker et Doring, qui se limite aux termes de premier et second ordre.

$$\begin{aligned} \frac{\delta l}{l} = & h_1(\beta_1^2 \alpha_1^2 + \beta_2^2 \alpha_2^2 + \beta_3^2 \alpha_3^2) \\ & + 2h_2(\beta_2 \beta_3 \alpha_2 \alpha_3 + \beta_3 \beta_1 \alpha_3 \alpha_1 + \beta_1 \beta_2 \alpha_1 \alpha_2) \\ & + h_3(\beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_3^2 \beta_1^2 + \beta_1^2 \beta_2^2) \\ & + h_4(\beta_1^4 \alpha_1^2 + \beta_2^4 \alpha_2^2 + \beta_3^4 \alpha_3^2) \\ & + 2h_5(\beta_2 \beta_3 \beta_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + \beta_3 \beta_1 \beta_2^2 \alpha_3 \alpha_1 + \beta_1 \beta_2 \beta_3^2 \alpha_1 \alpha_2) \end{aligned} \quad (4.11)$$

$\vec{\beta}$ est la direction de $\vec{J}_s$, et $\vec{\alpha}$ la direction de mesure du changement relatif de longueur $\delta l/l$. On a donc $\delta l/l = \epsilon_{ij}^i \alpha_i \alpha_j$.

Les formules (4.4) et (4.5) donnent les valeurs des ϵ_{ij}^i pour un cristal sans contraintes extérieures ($\tau_{ij} = 0$). Tous calculs faits, on obtient les valeurs de $h_1 \dots h_5$ ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{-\Omega_1 + \frac{6}{7} \Omega_4}{c_{11} - c_{12}} & h_3 &= \frac{2\Omega_3}{c_{11} + 2c_{12}} - \frac{2\Omega_4}{3(c_{11} - c_{12})} \\ h_2 &= -\frac{\Omega_2}{-2c_{44}} - \frac{\Omega_5}{28c_{44}} & h_4 &= -\frac{\Omega_4}{c_{11} - c_{12}} \\ h_5 &= +\frac{\Omega_5}{4c_{44}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

où nous avons introduit les abréviations :

$$\begin{aligned} \Omega_1 &= \left[\frac{3N}{\pi \mu_0 a^3 V_0} \left\{ \mu^2 \Sigma_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \delta \sigma_{\eta_0} \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_\eta}{2V_0} [\{l_\eta(\rho) + 3\epsilon_0 m_\eta(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0})(l_\eta^i + 3\epsilon_0 m_\eta^i)\} \vartheta_2 + \{n_\eta(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) n_\eta^i\} \vartheta_2^i] \right] \\ \Omega_2 &= \left[\frac{-2N}{\pi \mu_0 a^3 V_0} \left\{ \mu^2 \Sigma_0 - \delta \mu^2 \sum_{\eta=1}^{\infty} \delta \sigma_{\eta_0} \frac{3a^3}{8r_\eta^3} z_\eta \left(\frac{5}{2} s_4 - \frac{1}{2} \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_\eta}{2V_0} [\{l_\eta(\rho) + 3\epsilon_0 m_\eta(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0})(l_\eta^i + 3\epsilon_0 m_\eta^i)\} \vartheta_1 + \{n_\eta(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) n_\eta^i\} \vartheta_1^i] \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

(1) Gersdorf [Ge 61] propose des définitions plus logiques des constantes de magnétostriction : ces cinq constantes $\underline{h}_1 \dots \underline{h}_5$ sont données par :

$$\begin{aligned} \underline{h}_1 &= h_1 + \frac{6}{7} h_4 = -\frac{\Omega_1}{c_{11} - c_{12}} & \underline{h}_2 &= h_2 + \frac{1}{7} h_5 = -\frac{\Omega_2}{2c_{44}} \\ \underline{h}_3 &= h_3 & \underline{h}_4 &= h_4 & \underline{h}_5 &= h_5 \end{aligned} \quad (4.12a)$$

$$\begin{aligned}
\Omega_3 &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \{q_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) q_{\eta}^t\} \\
\Omega_4 &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \{[p_{\eta}(\rho) + 3\varepsilon_0 q_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) (p_{\eta}^t + 3\varepsilon_0 q_{\eta}^t)] \vartheta_{\eta} + [t_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) t_{\eta}^t] \vartheta_{\eta}^t\} \\
\Omega_5 &= \sum_{\eta=1,2} \frac{N z_{\eta}}{2 V_0} \{[p_{\eta}(\rho) + 3\varepsilon_0 q_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) (p_{\eta}^t + 3\varepsilon_0 q_{\eta}^t)] \vartheta_{\eta} + [t_{\eta}(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) t_{\eta}^t] \vartheta_{\eta}^t\} \quad (4.13)
\end{aligned}$$

Nous devons ajouter que les formules trouvées ici pour h_3 , h_4 et h_5 sont incomplètes, à cause de la limitation arbitraire du développement en série en ε_{ij} et $\cos^2\varphi$ dans notre expression (3.12) pour l'énergie d'une liaison. Dans sa forme la plus générale, le développement de l'énergie E d'un cristal en fonction de ε_{ij} et β doit s'écrire :

$$\begin{aligned}
E = E_0 &+ A^{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + A^{ijkln} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{mn} + \dots \\
&+ B^{ij} \beta_i \beta_j + B^{ijkl} \varepsilon_{ij} \beta_k \beta_l + B^{ijkln} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \beta_m \beta_n + \dots \\
&+ C^{ijkl} \beta_i \beta_j \beta_k \beta_l + C^{ijkln} \varepsilon_{ij} \beta_k \beta_l \beta_m \beta_n + \dots \\
&+ D^{ijkln} \beta_i \beta_j \beta_k \beta_l \beta_m \beta_n + \dots \\
&+ \dots
\end{aligned} \quad (4.14)$$

où les A , B , C ,... sont des tenseurs élastiques, magnétoélastiques et magnétiques. Les conditions d'équilibre $\partial E / \partial \varepsilon_{ij} = 0$ s'écrivent :

$$\begin{aligned}
0 = & A^{ijkl} \varepsilon_{kl} + B^{ijkl} \beta_k \beta_l \\
& + A^{ijkln} \varepsilon_{kl} \varepsilon_{mn} + B^{ijkln} \varepsilon_{kl} \beta_m \beta_n + C^{ijkln} \beta_k \beta_l \beta_m \beta_n + \dots
\end{aligned} \quad (4.15)$$

Ce système d'équations donne la déformation ε_{ij} pour une direction β donnée. En première approximation, on retient seulement les termes de la première ligne, et on trouve une expression de la forme $\varepsilon_{ij} = h_{ij}^k \beta_k$; h_{ij}^k correspond à h_1 et h_2 dans le système cubique.

En substituant ce résultat dans la deuxième ligne de (4.15), on voit qu'en deuxième approximation ε_{ij} contiendra des termes de quatrième degré dans les β_i provenant des coefficients A^{ijkln} , B^{ijkln} et C^{ijkln} . Dans notre expression (3.12), nous n'avons retenu que les termes correspondant à C^{ijkln} , de sorte que la contribution des A^{ijkln} et B^{ijkln} fait défaut dans nos expressions (4.12) pour h_3 , h_4 et h_5 . Il est difficile d'estimer l'ordre de grandeur de ces termes, et il n'y a aucune raison de les tenir à priori pour négligeables.

Dans les expressions de h_1 , ..., h_5 , les constantes élastiques c^{ijkl} du cristal avec ordre directionnel ont été remplacées par leurs valeurs dans l'état de référence, c_{11} , c_{12} et c_{44} . Ceci introduit une erreur négligeable, car les constantes élastiques ne sont que très peu modifiées par l'ordre directionnel, et la magnétostriction n'a jamais été mesurée avec une aussi grande précision.

Ordres de grandeur.

Toutes les mesures récentes montrent que les valeurs de h_3 , h_4 et h_5 sont faibles, peut-être zéro, pour les matériaux étudiés jusqu'à présent. On peut admettre, par exemple, une limite supérieure de $4 \cdot 10^{-6}$ pour ces constantes. Il est vraiment très improbable que ces faibles valeurs aient comme origine le fait que les trois types de termes cités ci-dessus se compensent. En utilisant les valeurs de c_{11} , c_{12} et c_{44} on trouve pour Ω_3 , Ω_4 et Ω_5 des limites supérieures de l'ordre de 10^6 Jm^{-3} .

Nous pouvons aussi remarquer que les premiers termes dans Ω_4 et Ω_5 sont semblables à l'expression (4.2) pour K_1 . Négligeons, pour le moment, les interactions des seconds voisins. Les expressions pour Ω_4 et Ω_5 commencent alors respectivement par $-\vartheta_5 K_1 / 2 \vartheta_3$ et $-\vartheta_4 K_1 / 2 \vartheta_3$. Pour le Fe, où $K_1 \approx +4,5 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, $\vartheta_3 = -2/9$, $\vartheta_4 = 40/27$, $\vartheta_5 = -8/9$, ces termes s'élèvent à $-9 \cdot 10^4$ et $+15 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$. Pour le Ni, $K_1 \approx -5 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, $\vartheta_3 = 1/6$, $\vartheta_4 = -5/3$, $\vartheta_5 = 1/2$, et ces termes s'élèvent respectivement à $7,5 \cdot 10^4$ et $-25 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$. Ces valeurs sont en accord avec la limite supérieure déduite ci-dessus.

Le tableau 4.1 donne, à titre d'exemple, le calcul de Ω_1 et Ω_2 pour le Fe et le Ni. Les valeurs de h_1 et h_2 utilisées ont été mesurées par Gersdorf [Ge 61a, 61b] (Fe) et par Bozorth et Hamming [Bo 53] (Ni). Nous avons pris les constantes élastiques citées par Zener [Ze 48] pour le Fe et par Huntingdon [Hu 58] pour le Ni. Ces dernières diffèrent un peu de celles utilisées par Néel [Ne 54].

Les valeurs de h_1 et h_2 ont été corrigées pour l'effet de forme (Gersdorf), ou cet effet est faible et a été négligé (B et H), mais il faut encore déduire les contributions du champ de Lorentz ($\vec{H}_2$, page 21). Celles-ci sont égales et opposées à la magnétostriction de forme pour un échantillon sphérique. Le calcul a été fait par Gersdorf [Ge 61a, 61b], et donne des contributions égales de $J_s^2/5\mu_0$ à $-h_1(c_{11} - c_{12})$ et à $-2c_{44}h_2$.

Dans les Ω , nous distinguons les termes "dipolaires" et "courte distance". Pour les premiers, le coefficient $N\mu^2/\pi\mu_0 a^3 V$ peut s'écrire aussi $J_s^2/\pi\mu_0 v$. Dans ces métaux purs, $\delta\mu = 0$.

Tableau 4.1

Grandeur	Unités	Fe	Ni	Grandeur	Fe	Ni
J_s	$Vs m^{-2}$	2,16	0,61			
Σ_0/v (eq. 3.11)	-	-0,18	-0,16			
h_1 mesuré	$\times 10^{-6}$	+36,2	-68,8	h_2 mesuré	-34,0	-36,5
$c_{11} - c_{12}$ mesuré	$10^{11} \frac{N}{m^2}$	0,96	0,99	c_{44} mesuré	1,16	1,25
$-h_1(c_{11} - c_{12})$	$10^6 J/m^3$	-3,48	+6,81	$-2h_2c_{44}$	+7,89	+9,12
$J_s^2/5\mu_0$	$10^6 J/m^3$	+0,74	+0,06	$J_s^2/5\mu_0$	+0,74	+0,06
Ω_1	$10^6 J/m^3$	-4,22	+6,75	Ω_2	+7,15	+9,06
$\Omega_{1 dip} = +3 \frac{J_s^2}{\pi\mu_0} \cdot \frac{\Sigma_0}{v}$	$10^6 J/m^3$	-0,64	-0,05	$\Omega_{2 dip} = -2 \frac{J_s^2}{\pi\mu_0} \cdot \frac{\Sigma_0}{v}$	+0,43	+0,03
Ω_1 courte distance	$10^6 J/m^3$	-3,58	+6,80	Ω_2 courte distance	+6,72	+9,03

Si nous supposons que seules les interactions des premiers voisins contribuent aux Ω , nous pouvons calculer :

$$\text{Fe} : \frac{8N}{2V_0} (l_1 + 3\varepsilon_0 m_1) = -5,37 \cdot 10^6 Jm^{-3} ; \frac{8N}{2V_0} n_1 = +35,6 \cdot 10^6 Jm^{-3}$$

$$\text{Ni} : \frac{12N}{2V_0} (l_1 + 3\varepsilon_0 m_1) = +6,86 \cdot 10^6 Jm^{-3} ; \frac{12N}{2V_0} n_1 = +40,5 \cdot 10^6 Jm^{-3}$$

Pour pouvoir calculer l et m séparément, il faut connaître h_1 et h_2 en fonction de la pression hydrostatique. A notre connaissance, aucune étude de la variation des h avec la pression n'a encore été faite.

Les équations (3.13) et (4.13) montrent, que dans les alliages désordonnés ($\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0} = 0$), les constantes magnéto-élastiques Ω_1 et Ω_2 sont des fonctions paraboliques de la concentration si ε_0 est constant, et le terme quadratique nous donne les coefficients l_1^1 et n_1^1 si on suppose que $l_2^1 = n_2^1 = 0$. Par contre, si ε_0 est une fonction de ρ , ou si les interactions des seconds voisins ne sont pas négligeables, nous ne pouvons plus déduire l_1^1 et n_1^1 de ces courbes. A plus forte raison, la variation de h_1 et h_2 avec ρ ne peut donner ces constantes. L'étude des alliages Ni-Co nous fournira un exemple, où même le signe de l_1^1 est en doute, à cause de la variation des constantes élastiques avec la concentration.

Notons aussi, qu'il sera souvent difficile d'obtenir une série d'alliages désordonnés, car l'ordre à courte distance subsiste souvent, même après une trempe depuis une température élevée.

Actuellement, on sait faire des mesures très précises de la magnétostriction au moyen des jauges à résistance, mais certains auteurs omettent d'appliquer toutes les corrections nécessaires pour obtenir des valeurs de h_1 et h_2 caractéristiques pour la substance. Nous avons déjà mentionné la magnétostriction de forme (Ch.3.2), qui donne une déformation non-uniforme [Ge 60, 61a]. Il faut

aussi introduire des corrections pour la magnéto-résistance des jauges, en tenant compte du champ démagnétisant de l'échantillon. En outre, le champ magnétique sera toujours inhomogène à cause des "images magnétiques", même s'il est homogène en l'absence de l'échantillon, et ceci modifie la magnétostriction mesurée. La magnétostriction contient aussi un terme linéaire en fonction du champ, la "magnétostriction forcée", qui a des composantes isotropes et anisotropes [Bi 59, Ge 61b], et il faut donc extrapoler à $H = 0$. Ces corrections, et surtout les extrapolations à $H = 0$, deviennent difficiles si on utilise, comme cela se fait souvent, des échantillons en forme de disque à bord cylindrique. Un tel disque, même mince, a des régions près du bord qui ont un grand facteur démagnétisant, et n'atteindra la saturation que dans les champs forts, de l'ordre de J_s/μ_0 .

4.3 - LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE -

L'alliage décrit par (3.16) aura souvent une transformation ordre-désordre, avec une température critique T_c . Pour un alliage cubique centré équiatomique, ($\rho = 0$), on sait que [Gu 56, p.195]:

$$kT_c \approx 3,4 \times 2 u_1^i \quad (4.16)$$

On trouve alors l'ordre de grandeur de u_1^i , en posant $T_c \approx 1000^\circ K$, et en prenant un volume atomique V_a de $7.10^{-3} m^3$:

$$\frac{N z_\eta}{2 V_a} u_1^i \sim \frac{R.8.10^3}{2.3,4.V_a} = 7.10^8 Jm^{-3}$$

Nous n'entrerons pas dans le détail de ces phénomènes, car ceci dépasserait le cadre de ce travail.

4.4 - LA VARIATION DES PROPRIETES AVEC LA CONCENTRATION -

Dans les sections précédentes, nous avons souvent rencontré des expressions de la forme :

$$X = x_\eta(\rho) - (\sigma_{\eta_0} + \delta\sigma_{\eta_0}) x_\eta^i \quad (4.17)$$

où x représente un coefficient comme $u, v, w, l, m, n, p, q, \dots$. Simplifions, en considérant seulement l'état de référence ($\delta\sigma_{\eta_0} = 0$). En utilisant (3.13), l'expression devient :

$$X = \frac{1}{4} (x_{\eta_{AA}} + 2 x_{\eta_{AB}} + x_{\eta_{BB}}) + \frac{1}{2} \rho (x_{\eta_{AA}} - x_{\eta_{BB}}) + \frac{1}{4} (\rho^2 - \sigma_{\eta_0}) (x_{\eta_{AA}} - 2 x_{\eta_{AB}} + x_{\eta_{BB}}) \quad (4.18)$$

La figure 4.1 montre la forme de cette fonction. Dans l'alliage désordonné, $X(\rho)$ est parabolique, tandis que $X(\rho)$ suit les tangentes à $\rho = \pm 1$ dans l'état totalement ordonné.

Si les interactions des premiers voisins existent seules, beaucoup de grandeurs, comme l'anisotropie magnétocristalline K_1 , les constantes magnéto-élastiques, la compressibilité K et les autres constantes élastiques, K fois la maille, etc., doivent suivre des courbes ayant cette même forme en fonction de ρ et de σ . Ceci est contraire à l'expérience. Par exemple, les constantes de magnétostriction h_1 et h_2 du $FeNi_3$ ordonné (voir Ch.II.I) ou la maille du $FeCo$ ordonné [El 41] sont très loin des tangentes prévues selon la figure 4.1.

Si nous tenons compte des interactions des seconds voisins, il est possible de lever cette contradiction. Dans l'état ordonné, les seconds voisins tendent à être semblables. On a alors $\sigma_{20} = -(1 - \rho^2)$, ce qui correspond à la ségrégation. La valeur de X dans l'état ordonné peut être quelconque par rapport à la parabole de l'état désordonné, selon les valeurs et signes des divers coefficients. La forme de $X(\rho, \sigma_{10}, \sigma_{20})$ sera alors différente pour chaque grandeur considérée.

Remarquons encore, que le facteur ϵ_0 dépend aussi de ρ et du degré d'ordre, et que pour toutes les grandeurs citées les termes contenant ϵ_0 peuvent aussi les faire dévier de la forme idéale de la figure 4.1.

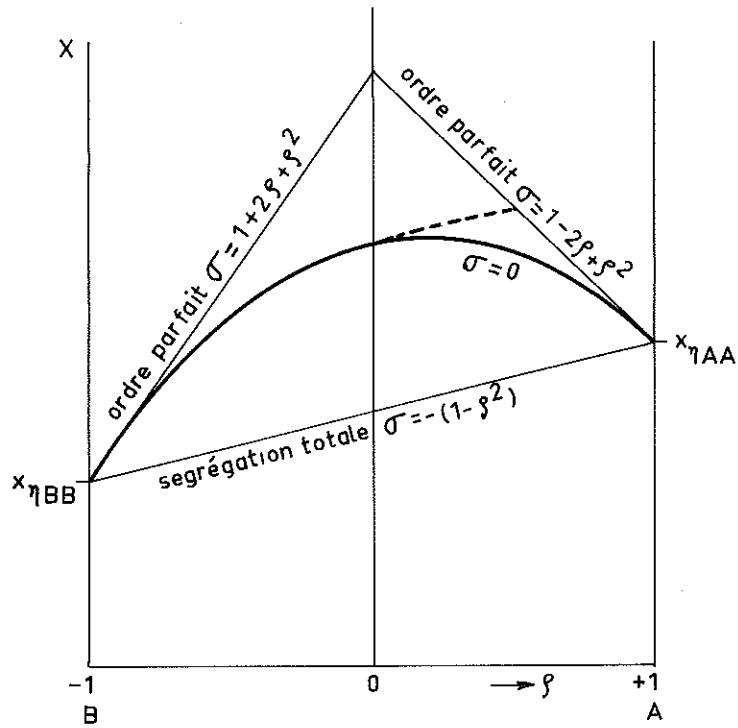


Figure 4.1 - Variation d'une grandeur X selon eq.(4.18), pour les alliages ordonnés, désordonnés ($\sigma = 0$) et avec ségrégation, s'il existe un état ordonné à la composition AB. Dans l'alliage AB ordonné, le point se place à l'intersection des tangentes à 0 et 100 % ($\rho = \pm 1$) ; pour le A_3B ordonné, on trouve l'intersection des tangentes à $\rho = 1$ et à $\rho = 0$ (en pointillé).

CHAPITRE V

VARIATION THERMIQUE DES CONSTANTES D'INTERACTION

Les constantes qui ont été introduites dans l'expression (3.12) pour l'énergie d'une liaison, dépendent de la température. Cette variation peut avoir deux causes : d'une part le désalignement progressif des spins quand la température croît vers le point de Curie, d'autre part la vibration des atomes autour de leurs positions moyennes et la dilatation thermique qui en résulte.

Comme nous n'étudions pas ici l'influence des vibrations des atomes, nous laissons de côté les constantes u, v, w, e, f, g , qui sont pour leur plus grande partie d'origine non-magnétique, quoiqu'elles comportent aussi une partie d'origine magnétique. On retrouve ainsi dans u la partie de l'énergie d'échange qui est indépendante de l'angle entre les spins et la direction de la liaison. Par contre, les constantes purement magnétiques l, m, n, p, q, t ne dépendent que de l'interaction entre les spins et de sa variation thermique.

Considérons une liaison donnée, de i^{er} ou 2^{nd} voisins, dans le cristal qui est saturé dans une direction arbitraire. Même près du point de Curie, la corrélation à courte distance entre les directions des spins est grande, et elle se maintient même assez loin au-dessus de cette température. Nous pouvons, en première approximation, considérer que les directions des deux spins aux extrémités de la liaison sont parallèles.

Choisissons, pour simplifier, un système d'axes tel que l'axe Oz est dans la direction de l'aimantation macroscopique $\vec{J}$. Soit $\vec{a}$ un vecteur unité dans la direction des deux spins, fluctuant dans le temps, et $\vec{k}$ la direction de la liaison. Soit ϕ_k l'angle entre $\vec{a}$ et $\vec{k}$, et, comme précédemment, écrivons φ_k pour l'angle entre $\vec{J}$ et $\vec{k}$. Ainsi $\cos \phi_k = k_z$ et $\cos \varphi_k = \alpha_i k_i$.

Nous supposons que l'expression (3.12), reste valable à toute température avec les mêmes constantes qu'au zéro absolu, si on y remplace φ_k par ϕ_k . Cette énergie varie dans le temps.

En langage classique, le mouvement des spins sera une précession rapide autour de la direction de l'aimantation Oz . La phase et l'amplitude de cette précession ne sont pas les mêmes en différents points du cristal, et varient dans le temps. Pour des temps courts, α_j sera constant, et :

$$\alpha_1 = \sqrt{1 - \alpha_j^2} \cos \omega t \quad , \quad \alpha_2 = \sqrt{1 - \alpha_j^2} \sin \omega t$$

d'où nous obtenons les moyennes :

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1^2 \rangle &= \langle \alpha_2^2 \rangle = \frac{1}{2} (1 - \alpha_j^2) \\ \langle \alpha_1^4 \rangle &= \langle \alpha_2^4 \rangle = \frac{3}{8} (1 - \alpha_j^2)^2 \\ \langle \alpha_1^2 \alpha_2^2 \rangle &= \frac{1}{8} (1 - \alpha_j^2)^2 \quad \langle \alpha_1^2 \alpha_j^2 \rangle = \langle \alpha_2^2 \alpha_j^2 \rangle = \frac{1}{2} \alpha_j^2 (1 - \alpha_j^2) \end{aligned} \tag{5.1}$$

Par substitution :

$$\begin{aligned} \left\langle \cos^2 \phi_k - \frac{1}{3} \right\rangle &= \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{3}{2} \left(\alpha_j^2 - \frac{1}{3} \right) \\ \left\langle \cos^4 \phi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \phi_k + \frac{3}{35} \right\rangle &= \left(\cos^2 \varphi_k - \frac{6}{7} \cos^2 \varphi_k + \frac{3}{35} \right) \cdot \frac{35}{8} \left(\alpha_j^4 - \frac{6}{7} \alpha_j^2 + \frac{3}{35} \right) \end{aligned} \tag{5.2}$$

On ne connaît aucune théorie qui donne la distribution exacte $P(\alpha_3)$ de α_3 sur l'intervalle permis $[-1, +1]$, et il faut se contenter d'une hypothèse raisonnable. Zener [Ze 54] prend la distribution qui provient d'un "random walk" à partir de $\alpha_3 = 1$. Nous suivons, par contre, Keffer [Ke 55], qui propose une distribution de Boltzmann :

$$P(\alpha_3) d\alpha_3 = C^{te} \cdot \exp(a\alpha_3) d\alpha_3 \quad (5.3)$$

On trouve alors :

$$\begin{aligned} \alpha_{3 moy} &= \Theta_1 = J_s(T)/J_s(0) = \coth a - \frac{1}{a} \\ \frac{3}{2} \left(\alpha_3^2 - \frac{1}{3} \right)_{moy} &= \Theta_2 = 1 - \frac{3}{a} \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \\ \frac{35}{8} \left(\alpha_3^4 - \frac{6}{7} \alpha_3^2 + \frac{3}{35} \right)_{moy} &= \Theta_4 = 1 - \frac{10}{a} \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) - \frac{105}{a} \left(\coth a - \frac{1}{a} - \frac{a}{3} \right) \end{aligned} \quad (5.4)$$

En introduisant ces moyennes dans (3.12), nous voyons qu'on peut garder la même forme pour l'énergie, en multipliant les valeurs de $l_{\eta\eta_0}$, $m_{\eta\eta_0}$ et $n_{\eta\eta_0}$ au zéro absolu par le facteur thermique Θ_2 , et $p_{\eta\eta_0}$, $q_{\eta\eta_0}$ et $t_{\eta\eta_0}$ par le facteur Θ_4 . Nous pouvons ainsi comparer la variation des constantes à celle de l'aimantation à saturation, qui est proportionnelle à Θ_1 , sans avoir besoin d'explicitier la constante a de (5.4). En particulier, il n'est pas nécessaire que a soit indépendant de la température, mais il suffit si la forme de la distribution des α_3 est donnée par une formule de Boltzmann (5.3) à toute température.

Les parties dipolaires des constantes magnétoélastiques Ω_1 et Ω_2 seront proportionnelles à Θ_2 , si l'on admet que la corrélation reste bonne entre les premières couches de voisins. Les constantes Ω_1 et Ω_2 seront donc proportionnelles à Θ_2 . Nous ne pouvons pas transposer ces résultats aux constantes h_1 et h_2 , car $(c_{11} - c_{12})$ et c_{44} peuvent varier notablement avec la température, (par exemple 20 % entre 0 et 400°C, voir Zener, Ze 48, page 24).

La constante d'anisotropie K_1 doit être proportionnelle à Θ_4 , si elle est définie, comme dans toute cette étude, à déformation constante. Pour obtenir l'anisotropie à contraintes constantes qui est habituellement mesurée, il faut ajouter à K_1 un terme, généralement petit, qui dépend du carré de la magnétostriction [Néel, Ne 54], et dont la variation avec T est différente. En plus, l'existence des phénomènes d'ordre directionnel peut donner une contribution à K_1 à des températures élevées (voir Ch. 7.3).

Sur la figure 5.1, Θ_2 est porté en fonction de Θ_1^2 . A basse température, $\Theta_2 \approx \Theta_1^3$, en accord avec les calculs rigoureux de Turov et Micek [Tu 60] et Kittel et Van Vleck [Ki 60]. A haute température, $\Theta_2 \approx 0,6 \Theta_1^2$. Ceci est en accord avec certaines approximations théoriques [Akulov Ak 39, Vonsovskij Vo 40] et avec les résultats expérimentaux sur la magnétostriction cités par Lee [Le 55].

Sur la figure 5.2, Θ_4 est porté en fonction de Θ_1^4 . A basse température, $\Theta_4 \approx \Theta_1^6$, en accord avec les résultats exacts de Zener [Ze 54], Kittel et Van Vleck [Ki 60] et Turov et Micek [Tu 59]. A haute température, $\Theta_4 \approx \frac{3}{35} \Theta_1^4$.

Sur les deux figures, nous avons aussi tracé pour des comparaisons les courbes $\Theta_2 = \Theta_1^3$, et $\Theta_4 = \Theta_1^6$ que l'on obtient comme solution à toute température dans l'hypothèse de la distribution "random walk" de α_3 . Les écarts ne deviennent importants que près du point de Curie, vers $\Theta_1 < 0,5$. Il sera ainsi difficile de distinguer expérimentalement entre les deux hypothèses sur la distribution des α_3 .

Nous avons jusqu'ici supposé que ϵ_0 reste constant, c.à.d. qu'il n'y a pas de dilatation thermique. On peut en tenir compte en introduisant le ϵ_0 correspondant à chaque température dans les expressions pour K_1 et les Ω . Il apparaît alors un facteur linéaire supplémentaire $(1 + C\alpha T)$ dans leur variation thermique, α étant le coefficient de dilatation, et C une constante, qui indique la variation avec le volume. Dans nos hypothèses, on peut déterminer cette même constante C à partir de la variation de K_1 et des Ω avec la pression hydrostatique. Si les m et q sont beaucoup plus grands que les l et p , C est grand, et la forme de la variation thermique peut être complètement modifiée. Carr [Ca 58] a utilisé ce facteur linéaire pour représenter le changement de signe de K_1 du Ni et du Co, mais il ne donne aucune justification théorique de la valeur de C choisie. Les mesures récentes de Graham sur les alliages Fer-silicium [Gr 59,60] montrent aussi des écarts

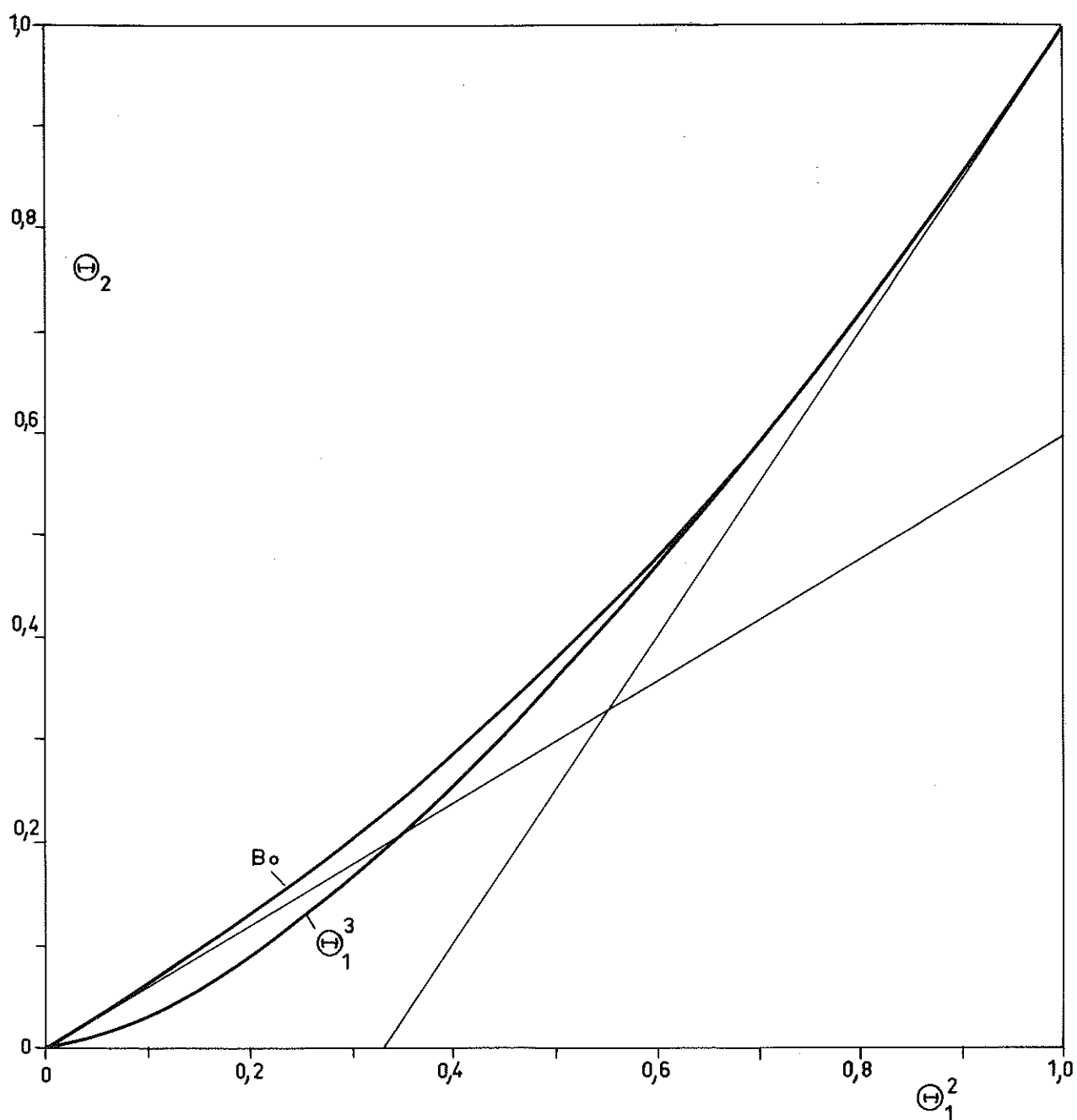


Figure 5.1 - Variation du coefficient Θ_2 avec Θ_1 pour une distribution de Boltzman (courbe Bo, voir texte), comparée à la loi en Θ_1^3 .

importants de la loi en Θ_1^{10} , surtout à basse température. Pourtant, dans ce domaine on peut établir la validité de cette loi par une théorie rigoureuse. Il est donc probable que l'influence de l'expansion thermique ne peut pas être négligée.

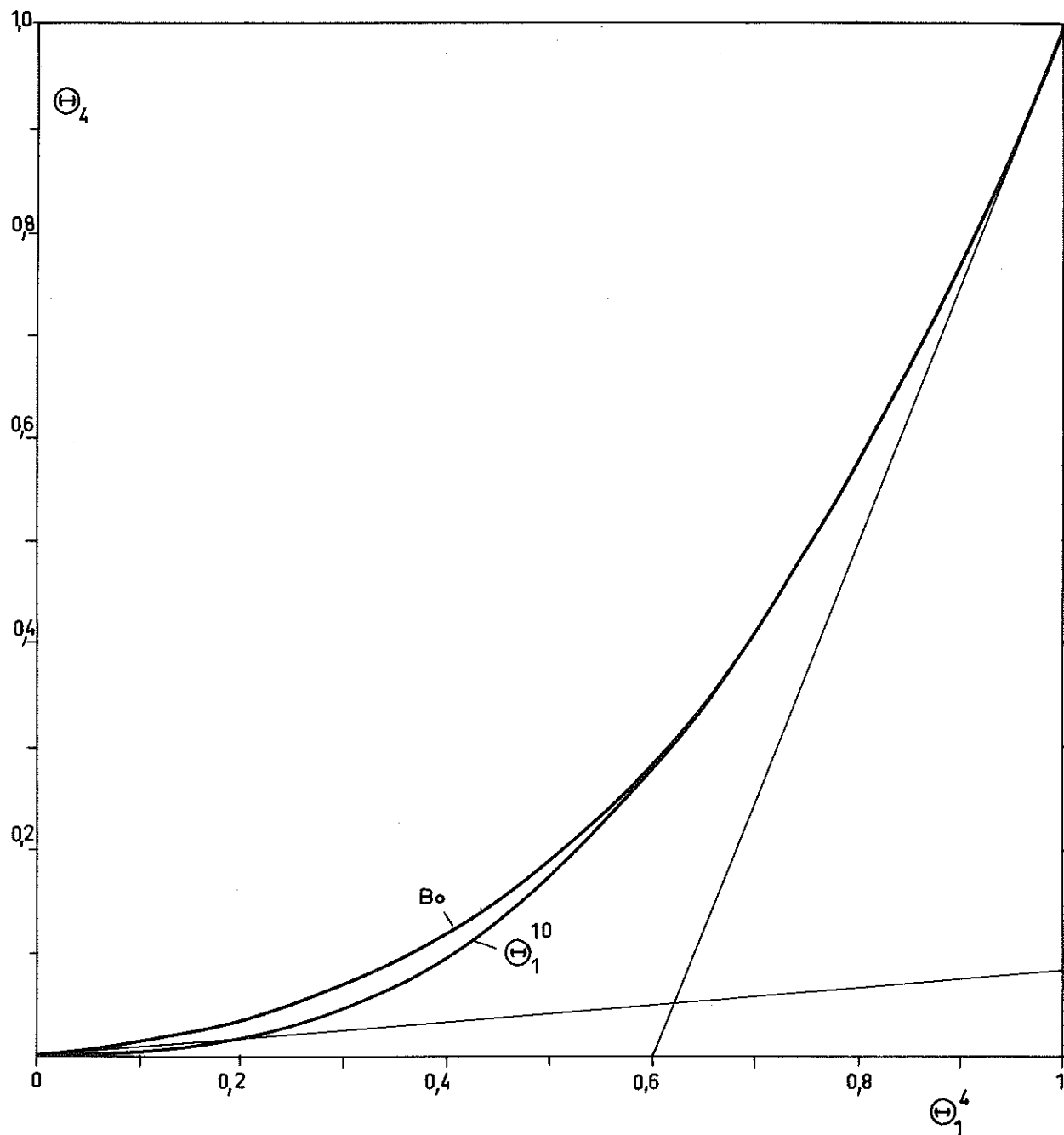


Figure 5.2 - Variation du coefficient Θ_4 avec Θ_1 pour une distribution de Boltzman (courbe B_0 , voir texte), comparée à la loi Θ_1^{10} . La tangente à l'origine est $\Theta_4 = \frac{3}{35} \Theta_1^4$.

CHAPITRE VI

CHANGEMENTS D'ORDRE QUI APPARAISSENT PAR UN RECUIT

Quand le cristal est porté à une température T_1 où la diffusion est possible, pendant qu'on impose une déformation ε_{ij} et une direction donnée β de l'aimantation, les atomes se redistribuent sur le réseau pour que l'énergie libre F atteigne son minimum. Les degrés d'ordre à courte et à longue distance seront modifiés par rapport à l'état de référence, pour lequel nous prenons l'état d'équilibre à la même température en l'absence des interactions magnétiques anisotropes et des contraintes extérieures.

6.1 - RESEAU CUBIQUE CENTRE -

Ces changements de l'ordre comportent une partie isotrope, représentée par δs et les $\delta \sigma_{\eta_0}$, et une partie anisotrope, représentée par les $\delta \sigma_{\eta_k}$. Seule une compression isotrope du cristal fait apparaître une partie isotrope ; celle-ci se manifeste par un changement de volume supplémentaire. On ne pourra détecter cet effet qu'en mesurant la relaxation de la compressibilité. Par contre, les modifications anisotropes de l'ordre à courte distance, $\delta \sigma_{\eta_k}$, peuvent provenir seulement des influences extérieures anisotropes, et font apparaître des propriétés non-cubiques qui sont plus facilement accessibles à la mesure.

Pour obtenir leurs valeurs théoriques, la difficulté majeure est l'absence de toute expression pour l'entropie, même approchée, qui tienne compte de la distribution des seconds voisins. Pour obtenir un résultat explicite, on doit négliger les interactions des seconds voisins, et calculer δs , $\delta \sigma_{\eta_0}$ et $\delta \sigma_{\eta_k}$ seulement, en utilisant l'expression approchée déjà établie pour $S(s, \sigma_{\eta_k})$.

Après calcul, les relations $\partial F / \partial \sigma_{\eta_k} = 0$ et $\partial F / \partial s = 0$ nous donnent :

$$\delta \sigma_{\eta_0} = -\frac{d_4}{d_3} \delta s = \frac{2 V_0}{z_1 N k T_1} \cdot \frac{z_1 N}{2 V_0} [v_1' + 6 \varepsilon_0 e_1']_{T_1} \varepsilon_{ii}' \cdot \frac{1}{(d_2 + 4 d_1) - 4 (d_3^2 / d_4)} \quad (6.1)$$

où $d_1 \dots d_4$ sont donnés par (2.10) et (2.11). Ici, nous avons admis que δs et $\delta \sigma_{\eta_0}$ atteignent tous deux leurs valeurs d'équilibre. Pourtant, on sait que δs varie toujours beaucoup plus lentement que $\delta \sigma_{\eta_0}$, et on peut aussi considérer le cas où le temps disponible permet seul à $\delta \sigma_{\eta_0}$ d'atteindre l'équilibre, sans que δs puisse "suivre". On remplacera la condition $\partial F / \partial s = 0$ par $\delta s = 0$, et on trouve le même résultat pour $\delta \sigma_{\eta_0}$, en posant $4 (d_3^2 / d_4) = 0$ dans le dernier facteur.

Les relations d'équilibre nous donnent aussi l'ordre directionnel :

$$\delta \sigma_{\eta_k} = Q_{1ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right)$$

où :

$$Q_{1ij} = \frac{2 V_0}{z_1 N k T_1} \cdot \frac{N z_1}{2 V_0} \left[\left\{ \frac{-3 \delta \mu^2}{4 \pi \mu_0 r_1^3} + l_1' + 3 \varepsilon_0 m_1' \right\} \beta_i \beta_j + (w_1' + 3 \varepsilon_0 f_1') \varepsilon_{ij}' \right]_{T_1} \cdot \frac{1}{d_2} \quad (6.2)$$

Ordres de grandeur.

Les facteurs $d_1 \dots d_4$ sont de l'ordre de l'unité, et $2 V_0 / z_1 N k T_1$ est de l'ordre de $10^{10} \text{ m}^3 \text{ J}^{-1}$ pour les alliages ferromagnétiques traités vers 500°C . Nous avons vu que $(N z_1 / 2 V_0) v_1'$ et $(N z_1 / 2 V_0) \varepsilon_0 e_1'$ sont de l'ordre de 10^{10} Jm^{-3} , que $(N z_1 / 2 V_0) (l_1' + 3 \varepsilon_0 m_1')$ est de l'ordre de 10^7 Jm^{-3} , et que les termes dipolaires (cf. eq. 4.13) sont de l'ordre de $5 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ au maximum.

Aucune mesure, hormis l'étude de l'ordre directionnel dont nous faisons le calcul, ne nous permet de déterminer l'ordre de grandeur de w_1^i et f_1^i . Nous pouvons seulement supposer que v_1^i et w_1^i , qui représentent les parties isotropes et anisotropes d'une même interaction, seront du même ordre, et de même pour e_1^i , f_1^i et g_1^i . On peut ainsi estimer que $(Nz_1/2V_0) w_1^i$ et $(Nz_1/2V_0) \epsilon_0 f_1^i$ sont de l'ordre de 10^{10} Jm^{-3} , ϵ_0 étant de l'ordre de 10^{-2} .

Dans les expressions (6.1) et (6.2), nous avons omis des termes avec coefficients $l_1^i \epsilon_{ij}^i, n_1^i \epsilon_{ij}^i, p_1^i, q_1^i$ et t_1^i , qui sont négligeables devant les termes retenus. Nous avons aussi omis des termes avec coefficients comme $(\epsilon_{ij}^i)^2 e_1^i$. Comme ϵ_{ij}^i , la déformation élastique pendant le recuit, ne peut guère dépasser 10^{-4} , à cause de la faible résistance au fluage des métaux à ces températures, leur contribution sera négligeable.

Q_{ij} , δs et $\delta \sigma_{10}$ pourront donc comporter des contributions de l'ordre de ϵ_{ij}^i (10^{-4}) dues aux interactions mécaniques, à laquelle s'ajoute pour Q_{ij} une contribution de l'ordre de 10^{-3} due aux interactions magnétiques.

Nous ne ferons pas ici l'étude du coefficient d_2 , car nos résultats concordent exactement avec ceux de Iwata [Iw 58]. Dans la notation qu'il utilise, d_2 est remplacé par $1/\psi$.

Dans son analyse de l'influence de la non-idéalité des alliages, Néel [Ne 54] ne considère que les alliages sans ordre à longue distance. Ses résultats ne sont donc valables qu'au-dessus de la température critique d'ordre T_{cr} , et dans ce domaine s'accordent complètement avec les nôtres.

Nous remarquons encore, que pendant un traitement thermique sous champ seulement, ϵ_{ij}^i diffère de zéro à cause de la magnétostriction de l'échantillon. En toute rigueur, il faudrait tenir compte de ce terme dans (6.2) pour déterminer le Q_{ij} obtenu, mais le plus souvent il sera négligeable devant le terme d'interaction magnétique.

Si nous tenons compte des interactions des seconds voisins, nous trouverons, à la place de (6.2) :

$$\delta \sigma_{\eta k} = Q_{\eta ij} \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad \eta = 1, 2 \quad (6.3)$$

où :

$$Q_{\eta ij} = \frac{1}{d_{\eta 1}} \cdot \frac{1}{kT_1} \left[\left(\frac{-3\delta\mu^2}{4\pi\mu_0 r_1^3} + l_1^i + 3\epsilon_0 m_1^i \right) \beta_i \beta_j \right] + \frac{1}{d_{\eta 2}} \cdot \frac{1}{kT_1} \left[\left(\frac{-3\delta\mu^2}{4\pi\mu_0 r_2^3} + l_2^i + 3\epsilon_0 m_2^i \right) \beta_i \beta_j \right] + \frac{1}{d_{\eta 1}} \cdot \frac{1}{kT_1} \left[\left(w_1^i + 3\epsilon_0 f_1^i \right) \epsilon_{ij}^i \right] + \frac{1}{d_{\eta 2}} \cdot \frac{1}{kT_1} \left[\left(w_2^i + 3\epsilon_0 f_2^i \right) \epsilon_{ij}^i \right]$$

$d_{\eta 1}$ et $d_{\eta 2}$ sont des expressions qui contiennent des dérivées de l'entropie S , et qui jouent un rôle analogue à d_2 dans la théorie limitée aux premiers voisins.

De même, (6.1) sera remplacé par les équations :

$$\delta \sigma_{\eta 0} = \frac{1}{kT_1} \cdot \frac{1}{d_{\eta 1}^i} [v_1^i + 3\epsilon_0 e_1^i]_{T_1} + \frac{1}{kT_1} \cdot \frac{1}{d_{\eta 2}^i} [v_2^i + 3\epsilon_0 e_2^i]_{T_1} \quad (6.4)$$

et une forme analogue pour δs ; $d_{\eta 1}^i$, etc., étant encore d'autres expressions qui contiennent des dérivées de S .

6.2 - RESEAU CUBIQUE A FACES CENTREES -

La situation est ici plus complexe, car on a quatre sous-réseaux cubiques simples. Dans certains de ces alliages on peut rencontrer un ordre à longue distance près de la composition AB, où deux sous-réseaux ont une prépondérance d'atomes A et les deux autres d'atomes B. Une telle structure, qui s'établit spontanément sans contraintes extérieures anisotropes, est tétragonale, et présente ce qu'on pourrait appeler un "ordre directionnel spontané", car une grande majorité des liaisons AB ont une orientation le plus près possible de l'un des axes $\langle 100 \rangle$. Ce cas ne peut pas être traité par notre méthode théorique. D'une part, les $\delta \sigma_{\eta k}$ ne sont plus petits devant l'unité, et nous ne pouvons plus les traiter comme des perturbations de l'état de référence. D'autre part, l'établissement d'un ordre directionnel macroscopique procède par le mécanisme suivant, très différent de celui que nous avons étudié.

Dans ce réseau, il y a six manières de former deux paires de sous-réseaux. En l'absence de contraintes anisotropes mécaniques ou magnétiques, le cristal se divisera en six "phases" tétra-gonales, séparées par des "frontières de phase", qui forment une structure cellulaire ("soup-froth structure", voir Guttman 56, p.214-6). Une telle structure est relativement stable, et ne manifeste pas d'ordre directionnel à l'échelle macroscopique, car les six phases occupent des fractions égales du volume, de sorte que les effets non-cubiques se compensent. En présence de contraintes anisotropes extérieures, certaines phases pourront croître au dépens d'autres par déplacement des "frontières de phase", mais les changements des $\delta\sigma_{\eta k}$ à l'intérieur de chaque phase seront insignifiants. L'apparition d'effets directionnels macroscopiques est ainsi essentiellement déterminée par la dynamique des déplacements des frontières de phase. En général, ces déplacements sont lents, et l'état d'équilibre, où une seule phase subsiste, ne serait atteint qu'après des recuits de longueur inaccessible.

Il serait intéressant de faire des expériences sur des échantillons monocristallins possédant cette structure, par exemple sur les alliages ferromagnétiques CoPt et FePt (Gu 56, p.217). Si on pouvait faire un monocristal à une seule phase d'ordre, les résultats du chapitre précédent laissent prévoir une anisotropie uniaxiale magnétique de l'ordre de 10^6 à 10^7 Jm⁻³, dépassant largement toute valeur obtenue jusqu'à présent dans une substance ferromagnétique. Ces prévisions ont reçu récemment une confirmation par le travail de Paulevé [Pa 62], qui a obtenu quelques pour cent d'orientation macroscopique d'une telle phase dans un échantillon polycristallin FeNi, associée à une anisotropie magnétique uniaxiale anormalement grande.

Ce phénomène de "phases" à grande anisotropie uniaxiale explique aussi le champ coercitif très élevé de CoPt et FePt polycristallins. Selon que l'anisotropie magnétique est positive ou négative, le lieu d'énergie minimum de l'aimantation sera l'axe [001] ou le plan (001). Il faudra des champs extérieurs très grands pour tourner l'aimantation en dehors de cette direction. En plus, l'énergie très grande des "domaines de fermeture" aux frontières de phase et aux frontières de grains rendra très difficile tout déplacement des parois à 180° qui pourraient exister à l'intérieur d'une région à une phase. Les deux mécanismes d'aimantation, rotation et déplacement de parois, sont donc bloqués jusqu'à des champs élevés.

Dans ce qui suit, nous ne considérons plus ces structures avec "ordre directionnel spontané", mais seulement celles qui restent cubiques en l'absence de contraintes extérieures. On a alors obligatoirement un état de référence avec $s_1 = 3s$, $s_2 = s_3 = s_4 = -s$. Ceci correspond à une structure du type Fe₃Al ou FeNi₃, (y compris l'absence d'ordre à longue distance quand $s = 0$). Dans ce même état, σ_k ne prend que deux valeurs : $\sigma_k = \sigma$ pour les paires de sous-réseaux 1-2, 1-3, 1-4, ($k = 1...6$), et $\sigma_k = \sigma'$ pour les paires 2-3, 2-4, 3-4, ($k = 7...12$).

Les conditions d'équilibre s'écrivent alors :

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma_{1k}} = 0 \quad k = 1...12 \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial s_1} = \frac{\partial F}{\partial s_2} = \frac{\partial F}{\partial s_3} = \frac{\partial F}{\partial s_4}, \quad \text{avec} \quad s_1 + s_2 + s_3 + s_4 = 0 \quad (6.5)$$

Après un traitement thermique avec des contraintes extérieures anisotropes, nous constatons que non seulement les σ_k , mais aussi les s_i doivent se modifier pour satisfaire ces conditions. Après quelques calculs, on trouve que les valeurs des δs_i et $\delta \sigma_k$ satisfont aux équations suivantes (1) :

$$\begin{aligned} \delta s_1 &= 0 \\ \delta s_2 &\left[-11 \left(\frac{1}{1-\rho+s} + \frac{1}{1+\rho-s} \right) + 2(A+B+C+D) \right] + (\delta \sigma_5 + \delta \sigma_6)(-A-B+C-D) + (\delta \sigma_{11} + \delta \sigma_{12})(E+F) = 0 \\ &\quad + 2(E+F) + 8G \\ -\{E(\vec{5}) + E(\vec{6})\} + 2\delta s_2(-A-B+C-D) + (\delta \sigma_5 + \delta \sigma_6)(A+B+C+D) &= 0 \\ -\{E(\vec{11}) + E(\vec{12})\} + 2\delta s_2(E+F) + (\delta \sigma_{11} + \delta \sigma_{12})(E+F+2G) &= 0 \\ -\{E(\vec{5}) - E(\vec{6})\} + (\delta \sigma_5 - \delta \sigma_6)(A+B+C+D) &= 0 \\ -\{E(\vec{11}) - E(\vec{12})\} + (\delta \sigma_{11} - \delta \sigma_{12})(E+F+2G) &= 0 \\ &\dots(6.6) \end{aligned}$$

(1) Nous avons remplacé $\delta \sigma_{1k}$ par $\delta \sigma_k$ pour alléger l'écriture.

où nous avons utilisé les abréviations :

$$\begin{aligned}
 1 + 2\rho + \rho^2 + 2s - \sigma &= 1/A & 1 + 2\rho + \rho^2 - 2s - \sigma' &= 1/E \\
 1 - 2\rho + \rho^2 + 2s - \sigma &= 1/B & 1 - 2\rho + \rho^2 - 2s - \sigma' &= 1/F \\
 1 - \rho^2 - 4s + \sigma &= 1/C & 1 - \rho^2 + \sigma' &= 1/G \\
 1 - \rho^2 + 4s + \sigma &= 1/D
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

et :

$$\Xi(\vec{k}) = \frac{4}{kT} \left[\left(-\frac{3\delta\mu^2}{4\pi\mu_0 r_1^3} + l_1^1 + 3\varepsilon_0 m_1^1 \right) \beta_i \beta_j + (w_1^1 + 3\varepsilon_0 f_1^1) \varepsilon_{ij}^1 \right] \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right).$$

Notons en passant que $\Xi(\vec{k}) = \Xi(\vec{k+6})$ ($k = 1 \dots 6$).

On a des formules analogues pour $(\delta s_3, \delta \sigma_3, \delta \sigma_4, \delta \sigma_9, \delta \sigma_{10})$ et pour $(\delta s_4, \delta \sigma_1, \delta \sigma_2, \delta \sigma_7, \delta \sigma_8)$.

Finalement, on peut écrire $\delta \sigma_k$ sous une forme analogue à (6.2), avec la seule différence que l'on doit remplacer d_2 par l'une de deux expressions plus compliquées, l'une pour $k = 1 \dots 6$ (initialement $\sigma_k = \sigma$), et l'autre pour $k = 7 \dots 12$ (initialement $\sigma_k = \sigma'$).

Nous n'explicitons pas ici le cas "isotrope". On procède de façon analogue, et obtient des expressions qui sont semblables à (6.1), seul le dernier facteur étant remplacé par des formes plus compliquées.

Nous avons ici utilisé l'expression quasi-chimique (2.9) pour l'entropie, mais nos conclusions restent valables pour toute autre approximation. On trouve toujours des expressions analogues à (6.1) et (6.2), le dernier facteur étant obtenu par un calcul analogue à (6.6).

Dans les paragraphes précédents, où nous n'avons considéré que l'ordre directionnel des premiers voisins, aucun ordre directionnel n'est possible si l'ordre ordinaire prend sa valeur maximum. On trouve effectivement qu'alors $d_2^{-1} = 0$, même pour un alliage qui n'a pas la composition stœchiométrique $\rho = 0$ (AB) ou $\rho = \frac{1}{2}$ (A_3B).

La situation est différente pour l'ordre directionnel des seconds voisins. Si dans les alliages stœchiométriques AB(c.c) ou A_3B (c.f.c.) complètement ordonnées tout ordre directionnel est impossible, car il n'existe plus aucune liberté sur les positions des atomes, dans les alliages non-stœchiométriques ayant le degré d'ordre maximum on garde encore une certaine liberté dans la répartition des atomes, qui permet d'envisager un ordre directionnel des seconds voisins.

CHAPITRE VII

PROPRIÉTÉS DES CRISTAUX AVEC ORDRE INDUIT

7.1 - LA DEFORMATION ET L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE -

Considérons les propriétés à la température T_0 d'un cristal ayant un ordre induit, caractérisé selon (6.1) et (6.2) par $\delta\sigma_{\eta_0}$ et $Q_{\eta ij}$. Si nous maintenons le cristal à déformation zéro ($\epsilon_{ij}^I = 0$), les contraintes qui apparaissent comme conséquence de l'ordre induit sont données par (4.4) et (4.5) :

$$\tau_{kl} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \left[(w_{\eta}^I + 3\epsilon_0 f_{\eta}^I)_{T_0} Q_{\eta ij} M_k \left\{ \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \right) \left(k_k k_l - \frac{1}{3} \right) \right\} - (v_{\eta}^I + 6\epsilon_0 e_{\eta}^I)_{T_0} \delta\sigma_{\eta_0} \delta_{kl} \right] \quad (7.1)$$

Nous avons omis ici des termes petits par rapport aux termes principaux, comme ceux qui représentent la variation de la magnétostriction avec l'ordre induit. La magnétostriction elle-même n'est évidemment pas incluse.

La formule (4.1) nous donne aussi la partie non-cubique de l'anisotropie magnétique :

$$\frac{F_v}{V_0} = - \sum_{\eta=1,2} \frac{Nz_{\eta}}{2V_0} \left(- \frac{3\delta\mu^2}{4\pi\mu_0 r_{\eta}^3} + l_{\eta}^I + 3\epsilon_0 m_{\eta}^I \right)_{T_0} Q_{\eta ij} \gamma_k \gamma_l M_k \left\{ \left(k_i k_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \left(k_k k_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} \right) \right\} \quad (7.2)$$

où $\vec{\gamma}$ est la direction du champ magnétique pendant la mesure. Nous avons omis, pour simplifier, les termes dipolaires pour $\eta > 2$.

7.2 - APPLICATION A DES EXPERIENCES PARTICULIERES -

Nous étudierons plusieurs types d'expériences que nous pouvons faire sur ces alliages. Il est inutile d'entrer dans les détails de chaque type d'expérience, et pour cette raison nous nous limitons aux formules pour les premiers voisins. On se rapportera à (7.1), (7.2), (6.1) et (6.2) dans chaque cas particulier pour obtenir les expressions complètes. Nous utilisons les abréviations :

$$v_0 = (v_1^I + 6\epsilon_0 e_1^I)_{T_0} ; \quad w_0 = (w_1^I + 3\epsilon_0 f_1^I)_{T_0} ; \quad l_0 = \left(\frac{-3\delta\mu^2}{4\pi\mu_0 r_1^3} + l_1^I + 3\epsilon_0 m_1^I \right)_{T_0} \quad (7.3)$$

et les mêmes avec indice 1 à la température T_1 (1).

$$\tau_{ii} = - \frac{Nz_1}{2V_0} \frac{3}{(d_2 + 4d_1 - 4d_3^2/d_4)kT_1} v_0 v_1 \epsilon_{ii}^I \quad (7.4)$$

$$\tau_{12} = - \frac{Nz_1}{2V_0} \frac{\vartheta_1^I}{d_2 k T_1} \{ w_0 l_1 \beta_1 \beta_2 + w_0 w_1 \epsilon_{12}^I \} \quad (\text{cycl}) \quad (7.5)$$

$$\left(\tau_{11} - \frac{1}{3} \tau_{ii} \right) = - \frac{Nz_1}{2V_0} \frac{\vartheta_2^I}{d_2 k T_1} w_0 l_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + w_0 w_1 \left(\epsilon_{11} - \frac{1}{3} \epsilon_{ii} \right) \quad (\text{cycl}) \quad (7.6)$$

(1) l_0, l_1 , etc., sont 4 fois plus petits que les grandeurs correspondantes de Néel [Ne 54]. (Voir eq. 3.13).

$$\frac{F_u}{V_0} = - \frac{Nz_1}{2V_0 d_2 k T_1} \left[l_0 l_1 \left\{ \vartheta_1' (\beta_i \beta_j \gamma_i \gamma_j - \beta_i \beta_i \gamma_i \gamma_i) + \vartheta_2' (\beta_i \beta_i \gamma_i \gamma_i - \frac{1}{3}) \right\} + l_0 w_1 \left\{ \vartheta_1' (\varepsilon_{ij}^i \gamma_i \gamma_j - \varepsilon_{ii}^i \gamma_i \gamma_i) + \vartheta_2' (\varepsilon_{ii}^i \gamma_i \gamma_i - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^i) \right\} \right] \quad (7.7)$$

Ici, les ε_{ij}^i et $\beta_i \beta_j$ se réfèrent aux conditions du traitement thermique.

a) Trainage mécanique.

Dans ces expériences, $T_0 = T_1$. On travaille soit au-dessus du point de Curie, soit en fixant la direction de $\vec{J}_s$ une fois pour toutes, de sorte que les termes magnétiques n'interviennent pas. Quand on applique une déformation au cristal, la mesure des contraintes initiales donne les constantes élastiques "non-relaxées", que nous désignons par l'indice U. Une fois l'ordre induit établi par diffusion, on mesure les constantes "relaxées" (indice R). Les contraintes totales sont à ce moment :

$$\tau_{ii} = (c_{11} + 2 c_{12})_R \varepsilon_{ii}^i = (c_{11} + 2 c_{12})_U \varepsilon_{ii}^i - \frac{Nz_1 3 v_1^2}{2 V_0 (d_2 + 4 d_1 - 4 d_3^2/d_4) k T_1} \varepsilon_{ii}^i \quad (7.8)$$

$$\tau_{12} = (c_{44})_R \varepsilon_{12}^i = (c_{44})_U \varepsilon_{12}^i - \frac{Nz_1 \vartheta_1' w_1^2}{2 V_0 d_2 k T_1} \varepsilon_{12}^i \quad (\text{cycl}) \quad (7.9)$$

$$\tau_{11} - \frac{1}{3} \tau_{ii} = (c_{11} - c_{12})_R \left(\varepsilon_{11}^i - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^i \right) = (c_{11} - c_{12})_U \left(\varepsilon_{11}^i - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^i \right) - \frac{Nz_1 \vartheta_2' w_1^2}{2 V_0 d_2 k T_1} \left(\varepsilon_{11}^i - \frac{1}{3} \varepsilon_{ii}^i \right) \quad (\text{cycl}) \quad (7.10)$$

On exprime ces résultats au moyen des "intensités de relaxation" des constantes élastiques :

$$\Delta_K = \frac{(c_{11} + 2 c_{12})_U - (c_{11} + 2 c_{12})_R}{(c_{11} + 2 c_{12})_R} = \frac{T_K}{T_1 - T_K}, \quad \text{où } k T_K = \frac{Nz_1 3 v_1^2}{2 V_0 (d_2 + 4 d_1 - 4 d_3^2/d_4) (c_{11} + 2 c_{12})_U} \quad (7.11)$$

$$\Delta_G = \frac{(c_{44})_U - (c_{44})_R}{(c_{44})_R} = \frac{T_G}{T_1 - T_G}, \quad \text{où } k T_G = \frac{Nz_1 \vartheta_1' w_1^2}{2 V_0 d_2 (c_{44})_U} \quad (7.12)$$

$$\Delta_{G'} = \frac{(c_{11} - c_{12})_U - (c_{11} - c_{12})_R}{(c_{11} - c_{12})_R} = \frac{T_{G'}}{T_1 - T_{G'}}, \quad \text{où } k T_{G'} = \frac{Nz_1 \vartheta_2' w_1^2}{2 V_0 d_2 (c_{11} - c_{12})_U} \quad (7.13)$$

On voit ainsi apparaître trois "températures critiques", T_K , T_G et $T_{G'}$. Il convient de remarquer, que celles-ci ne sont pas nécessairement des constantes, car les différentes grandeurs, $v_1, w_1, d_2, (c_{44})_U$, etc., peuvent dépendre de la température. Malgré ceci, l'allure générale des intensités de relaxation restera hyperbolique, avec une asymptote verticale à une certaine température.

Quand la température T_1 devient égale à la plus grande de ces trois températures critiques, la constante "relaxée" devient infinie. Ceci implique qu'en dessous de cette température on doit avoir un ordre induit spontané. Par exemple, si $w_1 = 0$ et $v_1 \neq 0$, dans un cristal cubique centré, cet ordre serait du type ordinaire, avec son point critique quand $T_1 = T_K$. Cependant, T_K contient le facteur d_2 , qui dépend du degré d'ordre. Pour calculer d_2 , nous ne pouvons plus utiliser la théorie habituelle de la transformation ordre-désordre, dans laquelle $v_1 = 0$, et qui prévoit une transition de second ordre avec une température critique proportionnelle à u_1^2 . En étudiant le cas $v_1 \neq 0$ de manière plus approfondie, on peut démontrer que la transformation sera toujours de premier ordre, avec une température critique qui dépend à la fois de u_1^2 et de v_1 . Ceci est en accord avec l'analyse thermodynamique de Rice [Ri 54]. (7.11) reste valable à toute température, et Δ_K reste toujours fini, car d_2 varie de telle façon que $T_K < T_1$ pour tout T_1 .

Dans le cas du réseau cubique à faces centrées, et quand $w_1 \neq 0$, on a des phénomènes analogues, et divers types d'ordre induit spontané, de caractère isotrope ou anisotrope, peuvent se présenter. Dans chaque cas particulier on doit refaire une analyse plus détaillée, mais la stabilité de la structure entraîne qu'en toute circonstance Δ_K, Δ_G et $\Delta_{G'}$ restent finis. Il serait intéressant de faire des mesures du trainage mécanique sur l'alliage FeNi, qui a une phase d'ordre directionnel spontané [Pa 62].

Ci-dessus, nous avons partout supposé que la diffusion permet d'atteindre l'équilibre ; en réalité, beaucoup de ces effets ne seront pas observables.

Ce trainage mécanique est connu depuis longtemps, et a été étudié entre autres par Zener [Ze 47, 48] et Le Claire et Lomer [LC 54]. Sa mesure nous fournira une valeur de w_1^2 . Les mesures récentes de Nowick, Li et Seraphim [No 61, Li 61, Se 61] sur un alliage polycristallin Ag_2Zn montrent une loi de relaxation plus près de $\Delta_{6,6}^{-1} = -2 + T_1/T_{6,6}$, que de (7.12) ou (7.13), $T_{6,6}$ étant de l'ordre de 50°K. Si nous supposons que la solution est idéale, $d_2^{-1} = 0,79$. Avec $\vartheta_1^1 = 1/6$, $\vartheta_2^1 = 1/12$ (réseau c.f.c.), $(c_{44})_0^{-1} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{J}$ et $(c_{11} - c_{12})_0^{-1} = 6,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3/\text{J}$ on trouve que $(Nz_1/2V_0) w_1 \approx 8 \cdot 10^9 \text{ Jm}^{-3}$, en accord complet avec nos estimations d'ordre de grandeur dans le paragraphe 6.1.

b) Anisotropie uniaxiale induite par un recuit sous tension mécanique.

Des expériences de ce genre ont été faites par Vergne [Ve 59, 62]. On mesure à la température T_0 , suffisamment basse pour que la diffusion soit impossible. L'anisotropie est donnée par (7.7), en éliminant les termes contenant β_i , puisqu'on choisit une température de traitement T_1 au-dessus du point de Curie. Dans le cas contraire, on aura la superposition de l'effet décrit ci-dessous sous d). Si les tensions appliquées pendant le traitement sont τ_{ij} , les ε_{ij}^1 sont données par (7.8), (7.9) et (7.10). Tous calculs faits, on trouve l'anisotropie :

$$\frac{F_0}{V_0} = - \frac{Nz_1 l_0 w_1}{2 V_0 d_2} \left[\frac{\vartheta_1^1 (\tau_{ij} \gamma_i \gamma_j - \tau_{ii} \gamma_i \gamma_i)}{k (T_1 - T_0) (c_{44})_0} + \frac{\vartheta_2^1 (\tau_{ii} \gamma_i \gamma_i - \frac{1}{3} \tau_{ii})}{k (T_1 - T_0) (c_{11} - c_{12})_0} \right] \quad (7.14)$$

La mesure de cet effet nous donnera une valeur de $w_0 l_1$.

c) Trainage de la magnétostriction.

Quand on mesure la magnétostriction d'un alliage à une température $T_0 = T_1$ où la diffusion est possible, on verra que la déformation continue à évoluer après le brusque changement lié à une réorientation du champ. Ceci est dû à l'établissement progressif d'un ordre directionnel par le champ de mesure. A notre connaissance, les seules expériences de ce genre ont été faites sur les solutions solides interstitielles Fe-C par de Vries c.s. [dV 59]; les alliages substitutionnels ne semblent pas avoir été étudiés.

On mesure la magnétostriction à $\tau_{ij} = 0$. Nous ne retiendrons que les termes principaux Ω_1 et Ω_2 . Avant la relaxation, la déformation $(\varepsilon_{ij}^1)_0$ est donnée par :

$$0 = (\varepsilon_{11}^1)_0 (c_{11} - c_{12})_0 + \Omega_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (\text{cycl}) \quad (7.15)$$

$$0 = (\varepsilon_{12}^1)_0 (c_{44})_0 + \Omega_2 \beta_1 \beta_2 \quad (\text{cycl})$$

La déformation relaxée $(\varepsilon_{ij}^1)_R$ se déduit de (4.4), (4.5), (7.5) et (7.6), par :

$$0 = \tau_{11} = (\varepsilon_{11}^1)_R (c_{11} - c_{12})_0 + \Omega_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) - \frac{Nz_1 \vartheta_2^1}{2 V_0 d_2 k T_1} \left\{ w_1 l_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right) + w_1^2 (\varepsilon_{11}^1)_R \right\} \quad (\text{cycl}) \quad (7.16)$$

$$0 = \tau_{12} = (\varepsilon_{12}^1)_R (c_{44})_0 + \Omega_2 \beta_1 \beta_2 - \frac{Nz_1 \vartheta_1^1}{2 V_0 d_2 k T_1} \{ w_1 l_1 \beta_1 \beta_2 + w_1^2 (\varepsilon_{12}^1)_R \} \quad (\text{cycl}) \quad (7.17)$$

Nous en déduisons la relaxation de ε_{ij}^1 :

$$\Delta \varepsilon_{11}^1 = (\varepsilon_{11}^1)_R - (\varepsilon_{11}^1)_0 = - \frac{\Omega_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right)}{(c_{11} - c_{12})_0} \cdot \frac{T_0}{T_1 - T_0} + \frac{Nz_1 \vartheta_2^1 w_1 l_1 \left(\beta_1^2 - \frac{1}{3} \right)}{2 V_0 d_2 k (T_1 - T_0) (c_{11} - c_{12})_0} \quad (\text{cycl}) \quad (7.18)$$

$$\Delta \varepsilon_{12}^1 = (\varepsilon_{12}^1)_R - (\varepsilon_{12}^1)_0 = - \frac{\Omega_2 \beta_1 \beta_2}{(c_{44})_0} \cdot \frac{T_0}{T_1 - T_0} + \frac{Nz_1 \vartheta_1^1 w_1 l_1 \beta_1 \beta_2}{2 V_0 d_2 k (T_1 - T_0) (c_{44})_0} \quad (\text{cycl}) \quad (7.19)$$

Si T_0 et T_0 sont de l'ordre de 100°K, les premiers termes représentent un trainage des constantes h_1 et h_2 de l'ordre de 10 %. Le second terme de (7.19) par exemple peut s'écrire $(l_1/w_1) \{ T_0 / (T_1 - T_0) \} \beta_1 \beta_2$.

Avec l_1 et w_1 de l'ordre de 10^7 Jm^{-3} et 10^{10} Jm^{-3} respectivement, ce traînage sera de l'ordre de 10^{-5} , et peut donc être du même ordre, ou même plus grand, que la magnétostriction normale. Il doit être relativement facile de mettre cet effet en évidence, et d'en déduire la valeur de $w_1 l_1$.

d) Anisotropie induite par un recuit sous champ.

Des expériences de ce genre sont décrites dans la partie expérimentale de ce travail. Les traitements sont faits à la température T_1 avec $\tau_{ij} = 0$; la déformation ϵ_{ij}^1 est donc donnée par (7.16) et (7.17). En substituant dans (7.7), nous trouvons l'anisotropie induite mesurée à la température T_0 :

$$\begin{aligned} \frac{F_u}{V_0} = & - \frac{Nz_1 \vartheta_1^1}{2 V_0 d_2 k (T_1 - T_0)} l_0 \left(l_1 - \frac{w_1 \Omega_2}{(c_{44})_u} \right) 2 (\beta_1 \beta_2 \gamma_1 \gamma_2 + \beta_2 \beta_3 \gamma_2 \gamma_3 + \beta_3 \beta_1 \gamma_3 \gamma_1) \\ & - \frac{Nz_1 \vartheta_2^1}{2 V_0 d_2 k (T_1 - T_0)} l_0 \left(l_1 - \frac{w_1 \Omega_1}{(c_{11} - c_{12})_u} \right) (\beta_1^2 \gamma_1^2 + \beta_2^2 \gamma_2^2 + \beta_3^2 \gamma_3^2 - \frac{1}{3}) \end{aligned} \quad (7.20)$$

On voit clairement que l'anisotropie induite a une double origine. Une partie provient de la déformation magnétostrictive pendant le traitement, et donne les termes contenant w_1 . En regardant les ordres de grandeur, on voit que ces termes seront normalement négligeables devant ceux contenant l_1 , qui proviennent de l'interaction directe entre le champ et les liaisons.

e) Traînage magnétique.

Dans ces expériences, on mesure l'anisotropie induite à la température $T_0 = T_1$ de façon directe, et on peut suivre son accroissement et son approche à l'équilibre. La valeur d'équilibre est donnée par (7.20) en remplaçant l_0 par l_1 .

Des expériences de ce type permettent de déterminer l_1 pour différentes températures, mais dans la pratique il est difficile de couvrir une grande gamme, car il faut que les constantes de temps de diffusion ne soient ni trop longues, ni trop courtes. Des expériences du type d) permettent l'étude de l_0 en fonction de T_0 , pour tout T_0 en-dessous de la bande de diffusion.

Notre étude théorique conduit à la conclusion, que deux fonctions, $l_1(T_1)$ et $w_1(T_1)$ doivent décrire quantitativement toutes les expériences des cinq types décrits ci-dessus, à l'exception du traînage de la compressibilité. Celui-ci dépend, par contre, de $v_1(T_1)$, que l'on peut calculer à partir de l'écart à la "loi de Végard". Il serait très intéressant de comparer de telles expériences, et de voir si cette prévision est vérifiée. Par exemple, les trois expériences a) (Δ_6, Δ_6), c) et e), faites sur la même substance à la même température, doivent correspondre à deux valeurs l_1 et w_1 seulement.

Comme l et w apparaissent toujours au deuxième degré dans ces expressions, ces expériences ne peuvent jamais fournir les signes. Seule la magnétostriction peut nous les indiquer (Ch.4).

7.3 - CONTRIBUTION A L'ANISOTROPIE MAGNETIQUE CUBIQUE -

L'existence de l'ordre directionnel fournit aussi une contribution à l'anisotropie magnétique cubique K_1 , quand on la mesure à une température T_1 , suffisamment élevée pour que l'ordre directionnel atteigne son équilibre pendant la mesure. En effet, il faut alors poser $\vec{\beta} = \vec{\gamma}$ et $l_0 = l_1$ dans (7.20). A part un terme constant, on trouve :

$$\frac{F}{V_0} = \Delta K_1 (\beta_1^2 \beta_2^2 + \beta_2^2 \beta_3^2 + \beta_3^2 \beta_1^2),$$

$$\text{où :} \quad \Delta K_1 = \frac{Nz_1 2 (\vartheta_2^1 - \vartheta_1^1)}{2 V_0 d_2 k T_1} l_1^2 \quad (7.21)$$

Comme seule une valeur approchée nous intéresse, nous avons posé $T_0 = T_0 = 0$, et négligé les termes en $w_1 l_1$.

ΔK_1 est du même ordre que les anisotropies uniaxiales induites par un traitement sous champ. Sa variation avec T_1 est différente de celle de K_1 . Si on admet que la loi en Θ_1^3 (chapitre 5) s'applique pour l_1 , ΔK_1 sera proportionnel à Θ_1^6/T_1 , alors que dans la même hypothèse K_1 est proportionnel à Θ_1^{10} . Dans ce cas, ΔK_1 peut devenir la partie prépondérante de l'anisotropie à haute température. Si on admet, par contre, la distribution de Boltzmann, K_1 est proportionnel à Θ_1^4 et ΔK_1 à Θ_1^4/T , à haute température. Dans la pratique, il sera alors difficile de séparer les contributions, mais il faut tenir compte de l'existence de ΔK_1 si on veut comparer la variation mesurée de l'anisotropie à la théorie.

7.4 - ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS -

Dans toute cette étude théorique, nous avons considéré seulement des monocristaux. Dans un échantillon polycristallin, on doit déterminer, de façon convenable, la moyenne de l'effet étudié sur les divers cristaux constitutifs. Dans notre travail expérimental, nous avons dû prendre des échantillons polycristallins. Dans ce cas, on peut déterminer une valeur de l_1 , mais les effets secondaires, comme l'influence de w_1 , T_c et T_0 , dans (7.20) échappent à l'observation. Avec ces simplifications, et avec $\Theta_1^1 = \Theta_2^1 = 2/15$ (cas "isotrope"), on obtient la formule qui servira à l'interprétation de nos résultats (1) :

$$\frac{F_u}{V_0} = - \frac{Nz_1}{15 V_0 d_2 k T_1} l_0 l_1 \left(\cos^2(\varphi - \varphi_1) - \frac{1}{3} \right) \quad (7.22)$$

où $(\varphi - \varphi_1)$ est l'angle entre le champ pendant le recuit et le champ de mesure.

(1) Cette formule est identique à la formule (4.5) de Néel [Ne 54], si nous omettons les termes en $\epsilon_0 m_1^1$. On a les équivalences de notation : $n = z$; $16S = d_2^{-1}$; $L_0 = (4N_{a-1}l_1)_{T_0}$, $L_1 = (4N_{a-1}l_1)_{T_1}$; $R = kN_a$; $V = N_a V_0 / N$, $C_s \cos^2 \varphi = F_u / V_0$.

CHAPITRE VIII

CONCLUSIONS

Nous voulons relever ici les points principaux où nos résultats diffèrent de ceux des auteurs antérieurs.

a) L'inclusion des interactions des seconds voisins dans l'énergie permet de lever certaines contradictions avec l'expérience, par exemple sur la variation de la maille et de la magnétostriction avec la concentration et le degré d'ordre (Ch.4.4).

b) On distingue les termes "isotropes" (v, m, q) et "anisotropes" (w, n, t) dans la variation de l'énergie avec la déformation. Il s'ensuit que le coefficient w'_η , qui apparaît dans les expériences de recuit sous tension (Ch.7.2) n'est plus fourni par l'écart à la loi de Vegard.

c) En introduisant les termes d'énergie élastique dans l'énergie de liaison, on obtient la variation des constantes élastiques avec la concentration et le degré d'ordre. En plus, on constate qu'il faut ajouter à w'_η un terme $3\varepsilon_0 f'_\eta$, dont les variations avec la concentration sont du même ordre que w'_η . Il n'est donc plus nécessaire que le coefficient $w'_\eta + 3\varepsilon_0 f'_\eta$, trouvé par les expériences d'ordre induit par la tension, soit indépendant de la concentration.

d) Il existe un traînage du module de compressibilité, dont l'amplitude est liée à l'écart à la loi de Vegard.

e) A une température suffisamment basse, tout alliage tend à établir un ordre directionnel ou un ordre normal spontané. La transition ordre-désordre est du premier ordre.

f) L'anisotropie magnétocristalline K_1 et les constantes de magnétostriction h_3 , h_4 et h_5 contiennent des contributions qui proviennent des mêmes termes dans l'énergie d'une liaison.

g) Les termes magnétiques dipolaires donnent une contribution à l'énergie, qui est souvent petite, mais pas toujours négligeable devant les interactions à courte distance.

h) La théorie a été étendue aux alliages avec ordre à longue distance.

i) On propose une interprétation de la variation des constantes d'interaction magnétique avec la température.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IX

INTRODUCTION AU TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

Le travail expérimental que nous allons décrire a été entrepris pour déterminer l'anisotropie uniaxiale, induite dans un certain nombre d'alliages binaires ferromagnétiques par un recuit dans un champ magnétique.

Le choix des alliages est assez restreint, car la diffusion des atomes n'a lieu qu'à des températures au-dessus de 400°C environ. Comme l'anisotropie induite tend vers zéro quand on s'approche du point de Curie T_c (voir Ch.5), il faut que celui-ci dépasse 450°C pour l'ensemble des alliages étudiés.

Il aurait été intéressant d'étudier l'anisotropie induite dans des échantillons monocristallins, en appliquant le champ de traitement H dans diverses directions par rapport aux axes. De telles mesures ont été faites par Chikazumi [Ch 56], et plus récemment par Aoyagi [Ya 61, Ao 61] et par d'autres auteurs. Nous n'avons pas pu faire de même, pour deux raisons. D'une part, le laboratoire ne disposait pas, à l'époque, d'une installation pour la fabrication des monocristaux. D'autre part, on mesure alors obligatoirement la somme d'un terme d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie induite, et dans presque tous les alliages le premier terme est prépondérant. La balance de torsion dont nous disposons, et qui travaille en déviation, était mal adaptée à de telles mesures, car il aurait fallu trop diminuer la sensibilité, et donc la précision, pour limiter les déviations extrêmes.

Dans la plupart des études publiées jusqu'à présent, on a choisi pour le traitement thermique un refroidissement lent dans un champ H , depuis une température élevée ($T > T_c$). On a souvent fait ces études en fonction de la vitesse de refroidissement. De telles mesures peuvent être utiles pour découvrir si un traitement sous champ induit une anisotropie, mais ne permettent aucune évaluation quantitative des grandeurs fondamentales. En effet, dans un tel traitement l'alliage suit l'état d'équilibre pour le champ et la température jusqu'à ce que la diffusion soit devenue trop lente. La température effective de la fin du traitement est inconnue, et varie de façon inconnue avec la vitesse du refroidissement.

Nous avons choisi des traitements isothermes, d'une durée t à une température T , maintenue constante à $\pm \frac{1}{2}^\circ\text{C}$ près. Nous essayons d'atteindre cette température au début du traitement aussi rapidement que possible, sans toutefois la dépasser, et nous terminons le traitement par une trempe brutale.

Beaucoup d'auteurs ont étudié l'effet de traitements dans des champs magnétiques faibles ou nuls. Ceci ne présente que peu d'intérêt pour l'étude de l'anisotropie uniaxiale induite. En effet, l'anisotropie est toujours induite suivant la direction locale de $\vec{J}_s$, mais dans un échantillon non saturé le même état d'aimantation macroscopique peut correspondre à beaucoup de distributions différentes de ces directions. Un tel état est inutilisable, comme état de référence ou autrement. Nous avons toujours saturé nos échantillons pour avoir un état magnétique bien défini pendant le traitement.

L'anisotropie induite est mesurée à la température ambiante au moyen d'une balance de torsion. On sature l'échantillon par un champ magnétique qui fait un angle φ avec une direction fixe de l'échantillon, et l'on exprime le couple $M(\varphi)$ qui agit sur lui par unité de volume sous la forme :

$$M(\varphi) = M_0 + \sum_{n=1}^{\infty} M_n \cos n\varphi + \sum_{n=1}^{\infty} m_n \sin n\varphi \quad (9.1)$$

Une anisotropie uniaxiale induite se présente comme un terme supplémentaire de l'énergie par unité de volume :

$$\Delta E = K_u \sin^2 (\varphi - \varphi_1) \quad (9.2)$$

où φ_1 est la direction du champ pendant le recuit. Le couple sera modifié d'un terme :

$$\Delta M(\varphi) = K_u \sin 2(\varphi - \varphi_1) \quad (9.3)$$

qui apparaîtra comme des modifications des coefficients de Fourier M_2 et m_2 :

$$\Delta M_2 = K_u \sin 2\varphi_1 \quad \Delta m_2 = -K_u \cos 2\varphi_1 \quad (9.4)$$

Nous avons habituellement fait deux recuits, avec $\varphi_1 = \frac{\pi}{4}$ et $\varphi_1 = -\frac{\pi}{4}$, de sorte que $\Delta m_2 = 0$ et $\Delta M_2 = +K_u$ et $-K_u$ respectivement.

Les variations de la température ambiante sont trop petites pour perturber la mesure.

Un échantillon polycristallin composé de N cristallites orientées au hasard, ayant chacune une anisotropie cubique K_1 , ne sera pas isotrope, mais présentera une anisotropie résiduelle irrégulière, dont l'amplitude sera de l'ordre de $K_1/N^{1/2}$. Comme K_1 peut dépasser 10^4 Jm^{-3} (10^5 erg cm^{-3}) dans beaucoup d'alliages, et N est souvent de l'ordre de 10^4 et 10^6 dans nos échantillons, leur anisotropie irrégulière sera de l'ordre de 10 à 100 Jm^{-3} (10^2 à 10^3 erg cm^{-3}). Cette anisotropie se manifeste par des contributions à $M_2, m_2, M_4, m_4, \dots$, qui sont proportionnelles à K_1 . Comme l'anisotropie induite n'influe que sur M_2 et m_2 , les variations de M_4 et m_4 que l'on mesure donnent une indication qualitative des variations de K_1 produites par les traitements thermiques. Cet effet est très visible dans les alliages avec ordre ordinaire, où K_1 dépend du degré d'ordre, et varie avec la température du traitement.

CHAPITRE X

TECHNIQUES DE MESURE

10.1 - LA BALANCE -

Dans son étude de la balance de torsion, Weddigen [We 55] a montré que le couple mesuré est la somme du couple qui agirait sur l'échantillon dans un champ infini, homogène, et perpendiculaire à son axe, et d'un certain nombre de "couples parasites". Ces derniers atteignent facilement plusieurs centaines de Jm^{-3} dans des cas défavorables. Nous pouvons distinguer :

- a) Les couples dus au décentrage et au gradient de champ
- b) Le couple d'inclinaison
- c) Le couple de magnétostriction
- d) Le couple de champ fini.

Les trois premiers proviennent des défauts de symétrie de la balance. Nous étudierons ces couples parasites, en complétant les calculs de Weddigen, dans le cas général des balances ayant un seul point de suspension et un centrage par poids, à l'exclusion des balances à deux points d'appui.

a) Les couples de décentrage et de gradient.

La figure 10.1 montre, en vue verticale, les deux pôles 1 et 2 de l'électroaimant, qui sont écartés de g et décentrés de δ_p par rapport à leur axe de rotation M . B est la position de l'axe de la balance, c'est-à-dire de la verticale qui passe par le point de suspension et le centre de gravité, et S est la position du centre de l'échantillon. La valeur absolue du champ magnétique a un gradient dans la direction définie par α_h . δ_s , α_s , δ_m et α_m définissent les décentrages, et φ la position de l'électroaimant, par rapport à une direction fixe.

Un échantillon ferromagnétique, placé en position dissymétrique entre les deux pôles d'un électroaimant, subit une force, même si le champ était homogène en l'absence de l'échantillon. Cette force est due à la déformation du champ par l'échantillon, qui peut s'exprimer au moyen d'"images magnétiques".

La figure 10.2 représente l'échantillon S placé à une distance δ du plan de symétrie des pièces polaires 1 et 2. Si celles-ci, d'écartement g , ont une perméabilité et une étendue latérale infinies, la modification du champ est la même que celle que produirait une suite d'échantillons S , S_1 , S_1' , S_2 , S_2' , ..., images successives de S dans les plans 1 et 2 considérés comme miroirs. On trouve une valeur approchée pour la force F qui agit sur S , en considérant S , S_1 et S_1' comme des dipôles de moment $J_s V$, J_s étant l'aimantation et V le volume de l'échantillon, que l'on suppose saturé. La contribution des autres images est négligeable. On a :

$$F = \frac{(J_s V)^2}{2 \pi \mu_0} \left\{ \frac{-3}{(g + 2\delta)^4} - \frac{-3}{(g - 2\delta)^4} \right\} = \frac{24 (J_s V)^2}{\pi \mu_0 g^5} \cdot \delta \quad (10.1)$$

où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$. En réalité, l'étendue finie et la perméabilité finie des pièces polaires, ainsi que les dimensions non-négligeables de l'échantillon, modifieront F , mais une série d'expériences a permis de vérifier que cette expression donne une bonne approximation des "forces d'image" réelles.

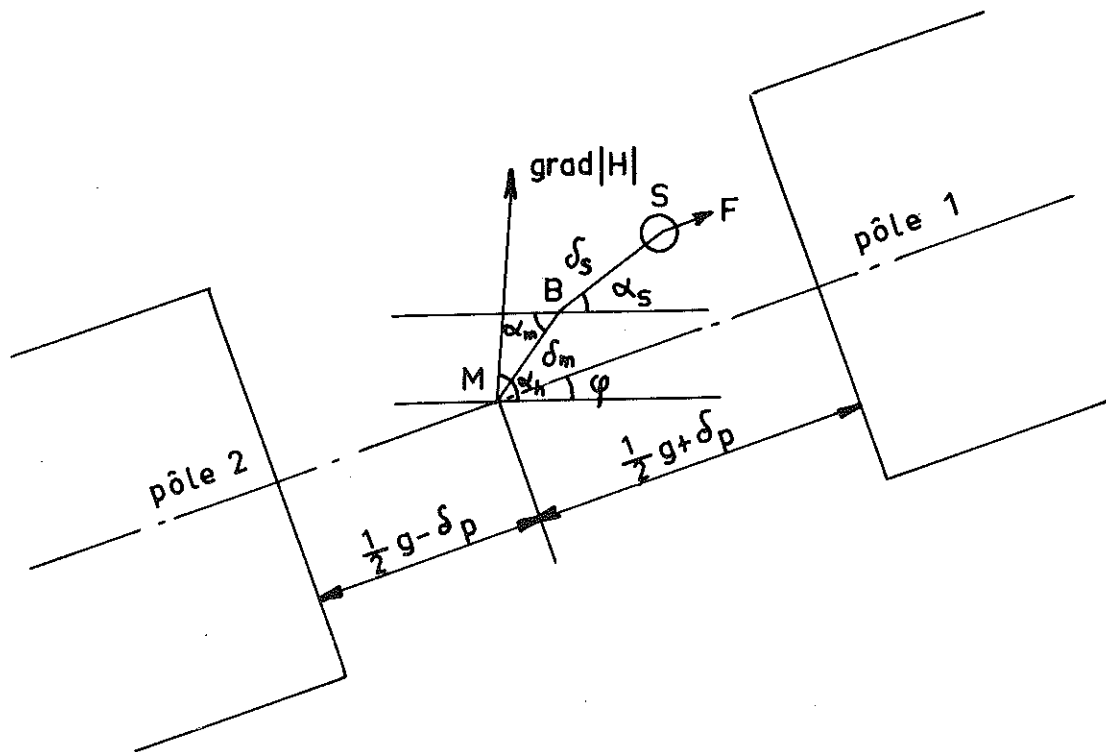


Figure 10.1 - Définition des paramètres de décentrage.

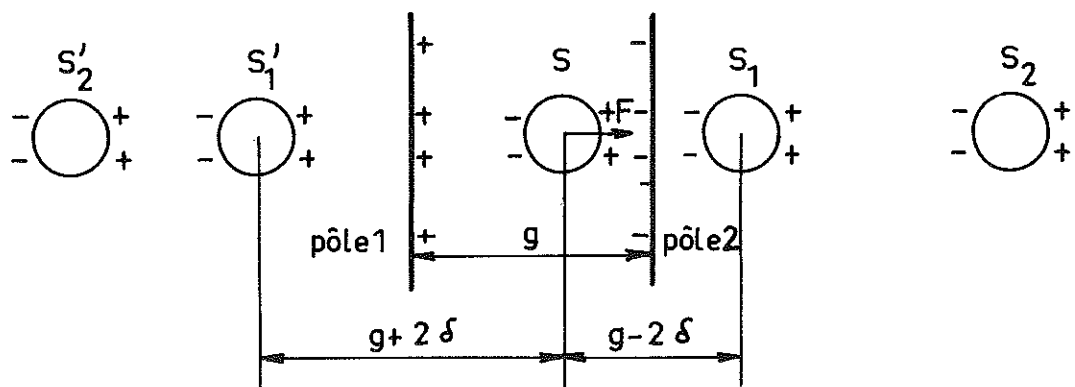


Figure 10.2 - Images magnétiques de l'échantillon S, placé à la distance δ du plan de symétrie de deux pièces polaires d'écartement g .

Comme l'équilibre de l'échantillon à $\delta = 0$ est instable, le poids de la balance doit fournir une force de rappel suffisante pour assurer la stabilité.

Dans la figure 10.1 on voit que :

$$\delta = \delta_n \cos(\varphi - \alpha_n) + \delta_s \cos(\varphi - \alpha_s) - \delta_p \quad (10.2)$$

La force F donne un couple parasite "de décentrage" par unité de volume :

$$M_d = \frac{1}{V} \cdot F \cdot \delta_s \sin(\varphi - \alpha_s) = \{ \delta_n \cos(\varphi - \alpha_n) + \delta_s \cos(\varphi - \alpha_s) - \delta_p \} \delta_s \sin(\varphi - \alpha_s) \cdot \frac{24 J_s^2 V}{\pi \mu_0 g^5} \quad (10.3)$$

L'échantillon subit, en plus, une force $F_g = J_s V \text{ grad } |H|$. Comme l'axe de la balance est vertical, seules les composantes horizontales du gradient donnent le couple parasite "de gradient", qui devient, par unité de volume, égal à :

$$M_g = J_s \text{ grad } |H| \cdot \delta_s \sin(\varphi + \alpha_h - \alpha_s) \quad (10.4)$$

b) Le couple "d'inclinaison".

Ces couples parasites apparaissent si le champ magnétique et le plan de l'échantillon ne sont pas à tout moment horizontaux.

Considérons un ellipsoïde de révolution, placé dans un champ extérieur intense H_e qui le sature, et qui fait un petit angle ϑ avec le plan de symétrie (figure 10.3). Soit N le coefficient de champ démagnétisant perpendiculaire à l'axe, $1 - 2N$ le coefficient dans la direction de l'axe. Le champ intérieur H_i et l'aimantation $\vec{J}$ feront un petit angle χ avec le plan de symétrie, donné par :

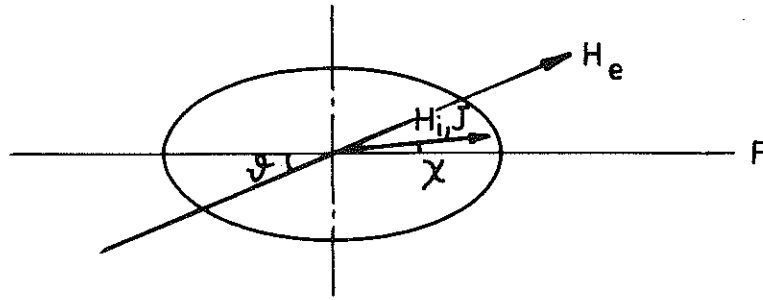


Figure 10.3 - Angles entre le plan de symétrie P de l'échantillon ellipsoïdal et le champ extérieur H_e , le champ intérieur H_i et l'aimantation J .

$$H_e \vartheta \approx \{ H_i + (1 - 2N)J/\mu_0 \} \chi \approx \{ H_e + (1 - 3N)J/\mu_0 \} \chi \quad (10.5)$$

L'énergie du système est :

$$E = -\vec{J} \cdot \vec{H}_e + \frac{1}{2} \vec{J} \cdot (\vec{H}_e - \vec{H}_i) \quad (10.6)$$

et nous trouvons le couple qui agit sur l'échantillon par unité de volume⁽¹⁾ :

(1) Il ne faut pas omettre le terme d'énergie du champ démagnétisant. Notre résultat corrige celui de Weddigen [We 55 p.21].

$$-\frac{dE}{d\vartheta} = -J_s H_e \sin(\vartheta - \chi) = -\frac{J_s \vartheta}{\{\mu_0/J_s(1-3N)\} + 1/H_e} \quad (10.7)$$

Si nous décrivons les inclinaisons de l'axe de l'échantillon et du champ par les paramètres $\vartheta_s, \varphi_s, \vartheta_m, \varphi_m, \vartheta_h$ selon la figure 10.4, on a :

$$\vartheta = \vartheta_h - \vartheta_s \cos(\varphi - \varphi_s) + \vartheta_m \cos(\varphi - \varphi_m) \quad (10.8)$$

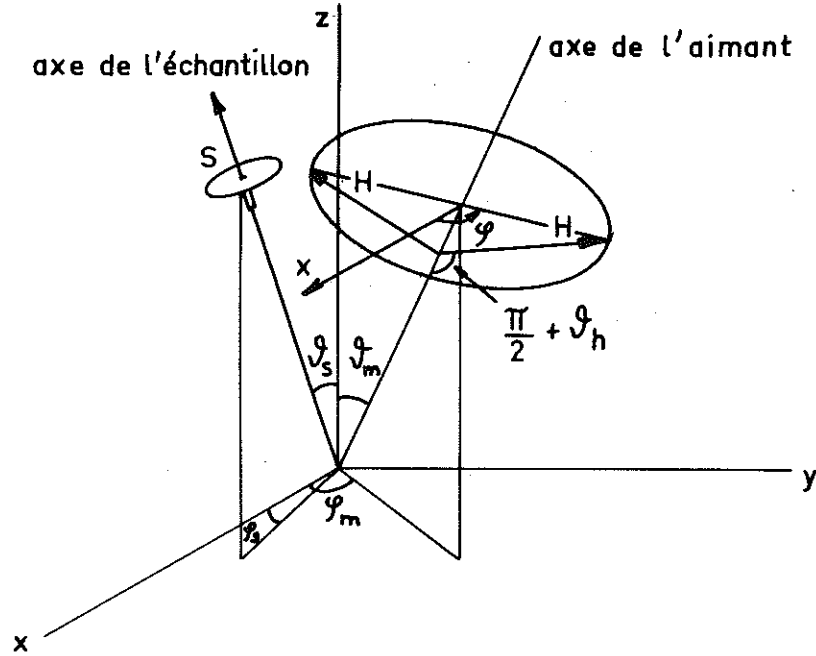


Figure 10.4 - Angles définissant les inclinaisons de l'échantillon et du champ magnétique. (ϑ_s, φ_s) axe de l'échantillon. (ϑ_m, φ_m) axe de l'aimant. $(\frac{\pi}{2} + \vartheta_h)$ angle entre l'axe de l'aimant et le champ H . φ est l'angle de rotation de l'aimant autour de son axe.

L'énergie du système dépend de φ . Le couple parasite par unité de volume sera :

$$M_i = \frac{dE}{d\vartheta} \cdot \frac{d\vartheta}{d\varphi} = \frac{J_s}{\frac{\mu_0}{J_s(1-3N)} + \frac{1}{H_e}} \{ \vartheta - \vartheta_s \cos(\varphi - \varphi_s) + \vartheta_m \cos(\varphi - \varphi_m) \} \{ \vartheta_s \sin(\varphi - \varphi_s) - \vartheta_m \sin(\varphi - \varphi_m) \} \quad (10.9)$$

Le total des moments parasites de décentrage, de gradient et d'inclinaison est donc :

$$M_p = M_d + M_g + M_i \quad (10.10)$$

Nous pouvons maintenant déterminer les valeurs maxima des décentrages et des inclinaisons pour une valeur maxima donnée de M_p . Dans le cas de notre balance, nous désirons que :

$$M_p < 0,5 \text{ Jm}^{-3} \text{ (5 erg cm}^{-3}\text{)}$$

Nous avons :

$$V \approx 0,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$J_s \approx 2 \text{ Vs m}^{-2} \text{ pour la plupart des alliages.}$$

$$g = 4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$N = 0,1317$$

$$H_e = 4,6 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1} (\sim 5800 \text{ Oe})$$

On trouve que δ_a , δ_s et δ_p ne doivent pas dépasser 0,05 mm

δ_s grad $|H|$ ne doit pas dépasser 0,1 Am⁻¹

ϑ_h , ϑ_s , ϑ_a ne doivent pas dépasser $5 \cdot 10^{-4}$ rad = 0,03°.

Il est particulièrement important que δ_s , qui intervient en facteur dans M_d et M_g , soit le plus petit possible.

c) Le couple de magnétostriction.

Ce couple parasite provient des forces de serrage nécessaires pour empêcher l'échantillon de tourner dans la balance sous l'influence du couple exercé par le champ magnétique.

Soit $\widehat{M}$ le maximum de ce couple par unité de volume. Nous tiendrons l'échantillon en le serrant sur une face cylindrique, de diamètre d et hauteur h . Dans le cas le plus défavorable, la pression de serrage sera dans un seul sens. Si la magnétostriction de l'échantillon est λ , nous aurons une énergie uniaxiale, qui donne un couple parasite maximum de :

$$VM_a = \frac{3}{2} \lambda \cdot d \cdot P \quad (10.11)$$

où P est la force de serrage. Si f est le coefficient de frottement entre l'échantillon et la pince, et si k est le coefficient de sécurité contre un glissement du serrage, il faut que :

$$\widehat{VM} = d \cdot P \cdot f / k$$

de sorte que :

$$\frac{M_a}{\widehat{M}} = \frac{3 \lambda k}{2 f} \quad (10.12)$$

Remarquons que M_a est indépendant des dimensions de la surface de serrage, si on fait toujours un choix convenable de P . On n'a donc aucun avantage, si ce n'est pour des raisons de commodité mécanique, de serrer sur une queue plutôt que sur le bord de l'échantillon.

Comme le coefficient de frottement f est de l'ordre de 0,5 à 1, et λ de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} , on peut toujours trouver P tel que $k > 1$ et M_a est négligeable devant $\widehat{M}$. Le serrage symétrique utilisé dans notre balance laisse encore une plus grande marge sur P . Ceci est utile, car la valeur de P est difficile à estimer.

La meilleure fixation d'un échantillon dans une balance serait probablement un serrage dans le sens de son axe. On pourrait en régler la pression par un ressort, et idéalement on n'aurait aucun couple de magnétostriction.

d) Le couple de champ fini.

Dans les champs d'intensité finie la direction de $\vec{J}_s$ n'est pas partout parallèle au champ extérieur, et le couple sera différent de celui mesuré dans un champ infini. Il faut distinguer deux cas.

1/ Le champ ne suffit pas pour éliminer toutes les parois de Bloch [domaine de plusieurs "phases", selon Néel Ne 44]. La structure magnétique est mal définie, et il est difficile d'estimer l'ordre de grandeur des couples parasites possibles. Dans nos mesures, le champ est toujours suffisant pour éviter ce cas, sauf dans une très faible fraction de l'échantillon (voir Ch. 9 et 10.3 c).

2/ Quand le champ dépasse une certaine valeur, il ne reste plus de parois, mais la direction de $\vec{J}_s$ dans l'échantillon n'est pas parallèle au champ. Prenons un cas simple pour évaluer l'ordre de grandeur.

Considérons un échantillon monocristallin et ellipsoïdal, dont l'aimantation $\vec{J}$ fait un angle ϕ et le champ extérieur un angle φ avec une direction fixe de l'échantillon. Soit :

$$M(\phi) = \sum_{n=1}^{\infty} (M_n \cos n\phi + m_n \sin n\phi) \quad (10.13)$$

le moment agissant sur l'échantillon par unité de volume. Nous calculons $\varphi - \psi$, que nous supposons faible, et obtenons :

$$M(\psi) = M\left(\varphi - \frac{M(\psi)}{H J_s}\right) \approx M\left\{-\frac{1}{H J_s} \sum_{n=1}^{\infty} (M_n \cos n\varphi + m_n \sin n\varphi)\right\} \quad (10.14)$$

où nous avons posé $M(\varphi) \approx M(\psi)$ comme première approximation dans le terme d'écart. Nous appliquons de nouveau (10.13) au dernier membre de cette relation. Si nous ne gardons que les termes principaux, en posant $|nM(\psi)| \ll H J_s$, on a la première approximation du moment réel $M(\psi)$ pour une valeur donnée de φ :

$$M(\psi) = M(\varphi) - \frac{1}{H J_s} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} n \left\{ \begin{aligned} &-M_n M_p \sin n\varphi \cos p\varphi - M_n m_p \sin n\varphi \sin p\varphi \\ &+ m_n M_p \cos n\varphi \cos p\varphi + m_n m_p \cos n\varphi \sin p\varphi \end{aligned} \right\} \quad (10.15)$$

Par des transformations trigonométriques on peut écrire ceci sous la forme :

$$\begin{aligned} M(\psi) = & \sum_{n=1}^{\infty} \cos n\varphi \left[M_n - \frac{n}{2 H J_s} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{n-1} (M_{n-p} m_p + m_{n-p} M_p) - \sum_{p=1}^{\infty} (M_{n+p} m_p - m_{n+p} M_p) \right\} \right] \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \sin n\varphi \left[m_n - \frac{n}{2 H J_s} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{n-1} (m_{n-p} m_p + M_{n-p} M_p) - \sum_{p=1}^{\infty} (M_{n+p} M_p + m_{n+p} m_p) \right\} \right] \end{aligned} \quad (10.16)$$

Comme nous ignorons ψ , nous traitons le couple mesuré $M(\varphi)$ comme s'il était le $M(\psi)$ recherché. Les termes supplémentaires dans (10.16) par rapport à (10.13) se présentent alors comme des termes d'erreur, comme des "couples parasites".

Dans un échantillon polycristallin, la direction de $\vec{J}$, qui s'écarte de celle du champ sous l'influence de l'anisotropie magnétocristalline, est différente dans les différentes cristallites. On aura une distribution de charges magnétiques internes, qui tendra, dans l'ensemble, à réduire les écarts $|\varphi - \psi|$. Ecrivons que :

$$\varphi - \psi = M^i(\psi) / \left(H J_s + \frac{N^i}{\mu_0} J_s^2 \right) \quad (10.17)$$

où N^i est un coefficient de champ démagnétisant qui rend compte de l'influence de ces charges internes, et $M^i(\psi)$ est le moment par unité de volume du cristallite individuel i , de volume V_i . Il est facile d'écrire l'expression qui correspond à (10.16), et donne le moment mesuré. Ce qui nous intéresse est le rapport entre l'ordre de grandeur des "couples parasites" et les termes principaux, dans le cas où $n = 2$, tous les M_n^i et m_n^i sont négligeables quand n est impair, et décroissent rapidement pour $n > 4$ quand n est pair. Ces coefficients sont :

$$\begin{aligned} M_2 = & \sum_i V_i \left[M_2^i + \frac{2}{2 J_s (H + J_s N^i / \mu_0)} \{ (M_4^i m_2^i - m_4^i M_2^i) + (M_6^i m_4^i - m_6^i M_4^i) + \dots \} \right] \\ m_2 = & \sum_i V_i \left[m_2^i + \frac{2}{2 J_s (H + J_s N^i / \mu_0)} \{ (M_4^i M_2^i + m_4^i m_2^i) + (M_6^i M_4^i - m_6^i m_4^i) + \dots \} \right] \end{aligned} \quad (10.18)$$

Ces expressions ne sont que des approximations, car il est certain que $\vec{J}_s$ n'est pas constant à l'intérieur de chaque cristallite comme nous avons supposé, mais l'ordre de grandeur des couples parasites sera correct. Les erreurs relatives sur M_2 et m_2 , par rapport aux valeurs pour $H \approx \infty$, sont donc de l'ordre de :

$$\frac{|M_4^i| \text{ ou } |m_4^i|}{J_s (H + J_s N^i / \mu_0)}$$

En nous rappelant que M_4^i et m_4^i ont comme origine principale l'anisotropie magnétocristalline, qui est de l'ordre de 10^4 Jm^{-3} , que nous utilisons $H = 4,6 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ (5800 Oe), que J_s varie entre 1 et $2,5 \text{ Vs m}^{-2}$, et que l'on peut estimer que N^i est de l'ordre de 0,3, on trouve une erreur relative de 0,4 à 1,5 %. Cette erreur est encore admissible. On ne pourrait la diminuer qu'en augmentant très notablement le champ magnétique. On voit aussi que la valeur de H n'influe que très peu sur le couple mesuré, et que l'on peut se dispenser de toute stabilisation du champ magnétique.

e) Construction de l'aimant et de la balance.(Figure 10.5).

Nous avons utilisé les montages réalisés par Weddigen [We 55], avec quelques modifications. L'électroaimant A est monté sur une table tournante, dont l'axe de rotation est placé en position verticale au moyen de vis calantes (réglage $\vartheta_n = 0$). L'entrefer est ajusté à 40 mm, en position symétrique par rapport à cet axe (réglage $\delta_p = 0$). La construction de l'aimant n'a pas permis les réglages de $\text{grad } |H|$ et de ϑ_h . L'aimant porte une couronne C de 36 miroirs sphériques, placés de 10 en 10°, et qui servent à repérer sa position angulaire. N'ayant pas besoin d'un champ très constant, l'aimant est alimenté par une batterie, sans stabilisation, et son étalonnage a été fait sans prétendre à une grande précision. Nous utilisons le même électroaimant pour les traitements thermiques sous champ.

Le fil de torsion T de la balance B est suspendu à un double chariot K, qui permet des déplacements reproductibles dans deux directions horizontales (réglage $\delta_n = 0$). A son extrémité inférieure, la balance porte un poids de centrage en mercure P. La tige de la balance et le récipient P sont en araldite, car les métaux solides contiennent trop d'impuretés magnétiques, qui introduisent des couples parasites dans le champ magnétique. L'échantillon S est tenu par la queue dans une pince à trois mords. Aucun réglage d'horizontalité (angle ϑ_s) n'est prévu, mais le trou de la pince a été fait avec soin dans le sens axial. Au sommet, la tige de la balance porte deux poids E et E', qui se déplacent dans deux directions perpendiculaires sur des tiges filetées. On peut ainsi déplacer latéralement le centre de gravité de la partie mobile, de sorte que l'axe de la balance passe par le centre de S (réglage $\delta_s = 0$). La partie inférieure du poids P est immergée dans un bac d'huile, qui amortit les oscillations de la balance.

La déviation de la balance est mesurée par un faisceau lumineux qui tombe sur le miroir sphérique M. Le spot se déplace sur une échelle de 500 mm, placée à environ 2 m de l'axe, et la lecture est faite à $\pm 0,1$ mm. Nous mesurons la déviation de la balance pour les 36 positions de l'aimant, où les spots lumineux du miroir de la balance et d'un miroir de l'aimant coïncident. Si on appelle φ l'angle entre le champ et une direction fixe de l'échantillon, la déviation nous donne la valeur du couple $M(\varphi)$ agissant sur l'échantillon par unité de volume pour $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ \dots 350^\circ$. Ce couple est exprimé sous la forme (9.1) en calculant :

$$M_o = \frac{1}{36} \sum_{k=0}^{35} M\left(\frac{k\pi}{18}\right) ; \quad M_n = \frac{1}{18} \sum_{k=0}^{35} M\left(\frac{k\pi}{18}\right) \cos\left(\frac{nk\pi}{18}\right)$$

$$m_n = \frac{1}{18} \sum_{k=0}^{35} M\left(\frac{k\pi}{18}\right) \sin\left(\frac{nk\pi}{18}\right)$$

On se limite à $n \leq 6$. Les calculs ont été faits sur la machine électronique I - E.T. du Laboratoire de Calcul Numérique.

On détermine la constante du fil de torsion par la mesure de la période d'oscillation d'un poids de moment d'inertie connu. Nous avons utilisé plusieurs fils de longueur et diamètres différents pour adapter la balance à des anisotropies d'amplitudes diverses.

Nous ne décrivons pas ici les détails des procédures de centrage de la balance. Les écarts $M(\varphi) - M(\varphi + \pi)$ donnent une bonne indication de l'ordre de grandeur des couples parasites subsistants. Il est rare qu'ils dépassent 2 Jm^{-3} (20 erg cm^{-3}).

10.2 - LE FOUR DE TRAITEMENT -

Le four a été conçu et réalisé par C. Weddigen [We 55]. Il comporte une partie fixe, portant l'échantillon, et une partie chauffante mobile (figure 10.6).

L'échantillon S se trouve en position horizontale au sommet de la tige J, et y est retenu par les deux fils K et K' du thermocouple G. Les frottements sont suffisants pour empêcher l'échantillon de tourner sous l'influence du champ magnétique, fourni par un électroaimant placé à l'extérieur du four. Un trait de repère H fixé sur la tige J, et deux traits à 90° sur la face cylindrique de l'échantillon, permettent de placer celui-ci en deux positions perpendiculaires avec une précision de $\pm 1^\circ$ environ.

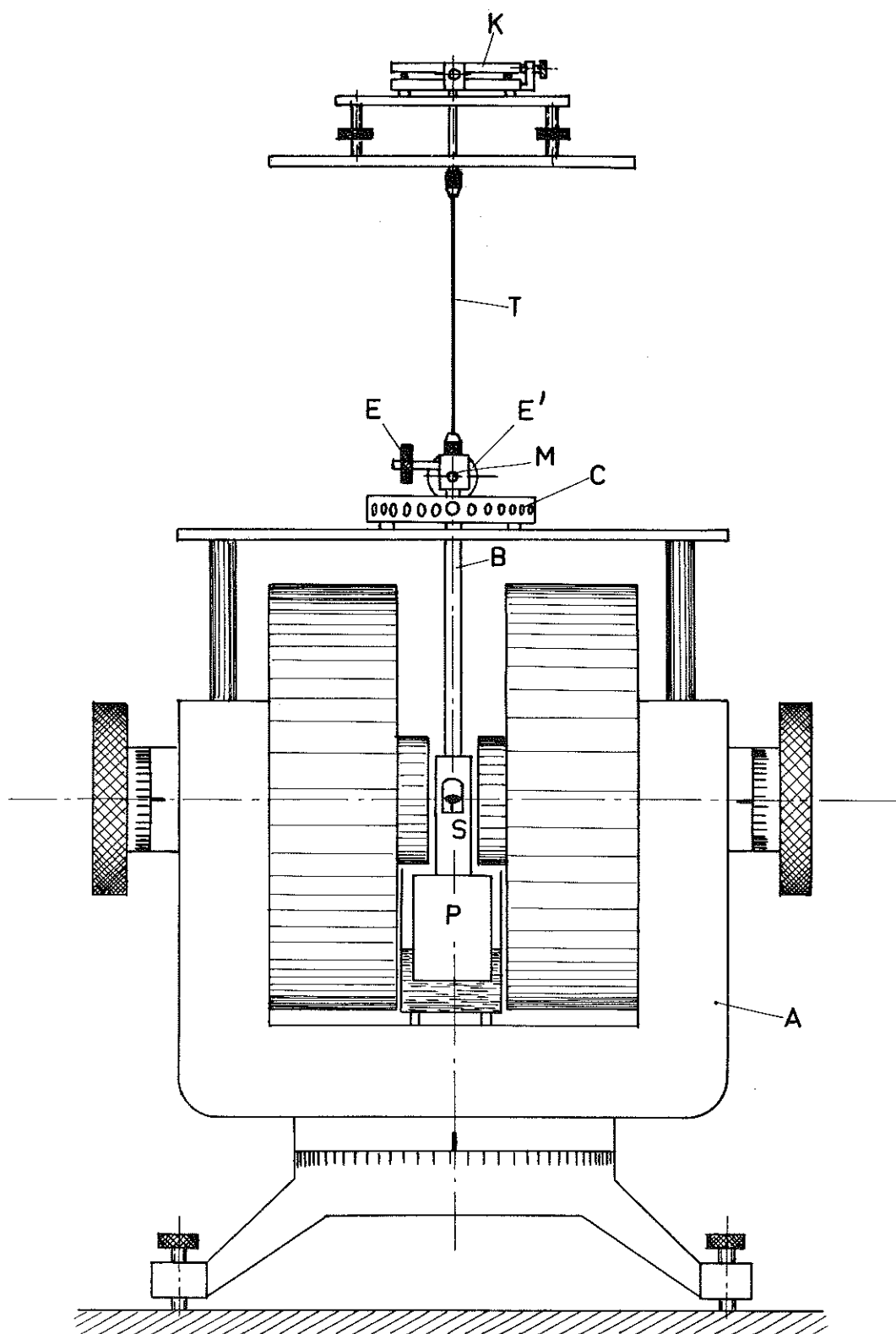


Figure 10.5 - Aimant et balance de torsion (dessin simplifié).

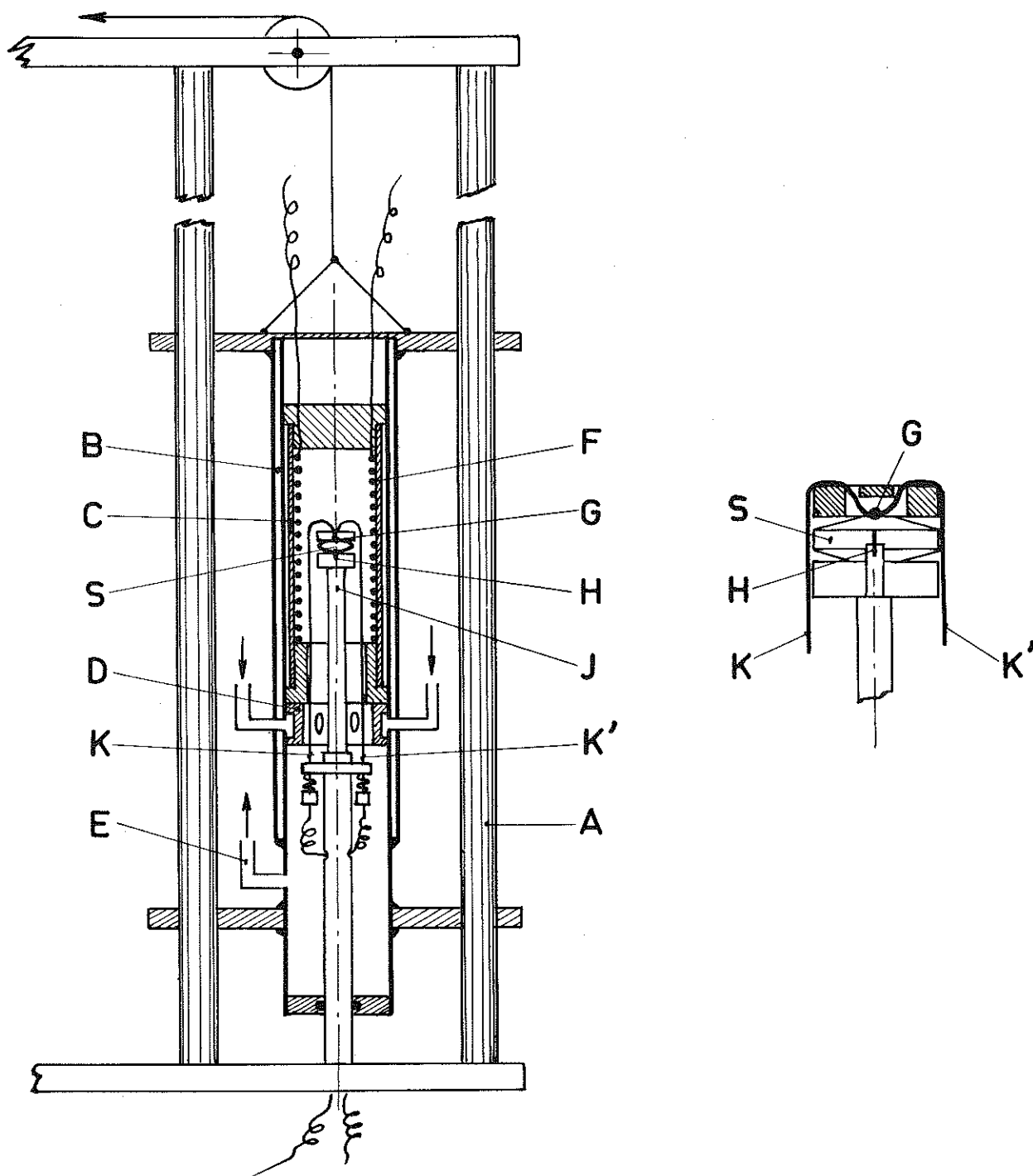


Figure 10,6 - Four de traitement (dessin simplifié).

L'enceinte extérieure B, refroidie à l'eau, porte un tube de quartz C dans lequel se trouve l'enroulement chauffant F. Cet ensemble peut se lever le long des glissières A sans détruire l'étanchéité de l'enceinte. Les traitements sont faits dans une atmosphère d'hydrogène pur, qui entre par un anneau distributeur D et sort en E. Dans la position haute, cet anneau se trouve en face de l'échantillon S, qu'on peut alors refroidir rapidement par un fort courant d'hydrogène froid.

La température du four est stabilisée par un régulateur, avec une précision d'environ $\pm 1/2^\circ\text{C}$. Au début d'un traitement thermique, on désire atteindre rapidement la température voulue, sans la dépasser. Pour ceci, on chauffe le four dans la position supérieure pendant environ trois minutes. En baissant le four, et en ajustant manuellement la puissance fournie, l'échantillon atteint la température désirée en 2 minutes environ, les derniers 50°C étant obtenus en 30 s. A partir de ce moment, en attendant la marche normale du régulateur, les écarts ne dépassent plus 3°C .

Les traitements thermiques se terminent par une trempe. La vitesse de refroidissement atteint environ 80°C/s , les premiers 50°C étant traversés en 1 s environ.

10.3 - LES ECHANTILLONS -

a) Fabrication.

Le mélange des poudres pures est d'abord fritté pendant plusieurs heures dans une atmosphère d'hydrogène pur. Le métal est fondu et coulé dans un moule froid sous un vide meilleur que 10^{-5}mb . Nous avons utilisé divers montages construits sur le modèle de celui de Fast [Fa 53] permettant la production de lingots allant jusqu'à 500 g. Les alliages sont composés de petits cristaux, suffisamment bien répartis au hasard pour que, sauf exception, les échantillons n'aient qu'une faible anisotropie résiduelle due à l'anisotropie magnétocristalline. Les échantillons sont taillés dans le lingot au tour. Avant le début des traitements et mesures, chaque échantillon a été chauffé pendant environ une heure à une température entre 800 et 1000°C , pour éliminer les tensions internes et supprimer tout changement ultérieur de la structure métallographique.

b) Forme.

La queue de l'échantillon (figure 10.7) sert à assurer sa fixation précise dans la balance. Nous avons montré ci-dessus que la queue ne présente pas l'avantage supposé de diminuer les couples de magnétostriction. Si nous n'étions pas obligés de nous adapter à la balance existante, nous choisirions maintenant des échantillons sans queue, car l'usinage des queues dans les alliages quelquefois très friables est difficile.

La face cylindrique extérieure de l'échantillon porte deux traits gravés à 90° . Une loupe, qui peut se monter sur la balance dans une position reproductible, et qui porte un trait de repère, permet de placer et de bloquer l'échantillon avec un de ces deux traits dans une position fixe par rapport à la balance. L'écart de centrage obtenu est probablement inférieur à 10μ , l'écart de la position angulaire est inférieur à 1° .

Pour chaque échantillon le volume, nominalelement $1/3\text{ cm}^3$, est déterminé d'après son poids et la densité connue pour la composition considérée.

c) Champ démagnétisant.

La partie supérieure de l'échantillon est limitée par un cylindre et deux cones tronqués, circonscrits à un ellipsoïde de révolution de rapport d'axes $m = 14/3$. Le coefficient de champ démagnétisant d'un tel ellipsoïde mesuré dans le plan des deux grands axes est N (ou $N/4\pi$) = 0,1317.

Nous pouvons calculer approximativement le champ démagnétisant de l'échantillon réel en supposant que son aimantation est uniforme et parallèle au champ extérieur. Ce calcul a été fait (sur une machine électronique) pour un nombre de points sur le diamètre principal parallèle à l'aimantation (figure 10.7). La valeur maximum de N est presque trois fois la valeur pour l'ellipsoïde que l'échantillon est censé approcher. Un raisonnement qualitatif montre que, près des arêtes vives,

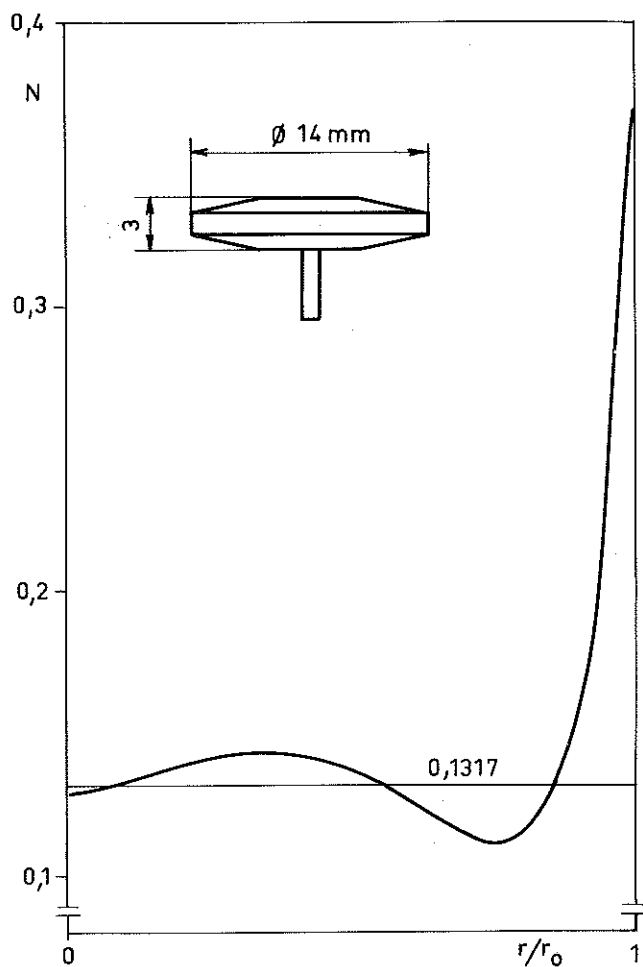


Figure 10.7 - Forme de l'échantillon, et valeur du coefficient de champ démagnétisant N à la distance r du centre, sur un diamètre principal parallèle à l'aimantation. r_0 = rayon de l'échantillon.

on atteindra des valeurs encore plus grandes, dépassant même l'équivalent de $N = 1$, mais heureusement ceci ne représente qu'une faible partie du volume total. En plus, les valeurs extrêmes de N seront beaucoup rapprochées si on admet des faibles écarts dans la direction de l'aimantation.

Dans nos mesures, l'aimant fournit un champ d'environ 5 800 Oe ($\mu_0 H = 0,58 \text{ Wb/m}^2$), et suffit pour saturer nos échantillons, sauf ceux des alliages Fe-Co, dont la saturation atteint $2,5 \text{ Wb/m}^2$. Comme les perturbations sont probablement limitées à quelques écarts dans la direction de $\vec{J}$ dans une faible fraction de l'échantillon, on peut espérer que l'erreur introduite dans le couple mesuré était assez reproductible, et n'a pas affecté sensiblement nos résultats, qui n'utilisent que la différence entre deux mesures successives.

Pendant les traitements, la situation est plus favorable que pendant la mesure, car la saturation et les anisotropies sont plus petites à haute température.

CHAPITRE XI

MESURES SUR DIVERS ALLIAGES

11.1 - ALLIAGES Fe-Ni -

a) Structure.

Nous avons étudié les alliages Fe-Ni. Sur la figure 11.1 on a représenté le diagramme d'équilibre. Au-dessous de 40 % Ni, la transformation $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ est très lente ("alliages irréversibles"), et

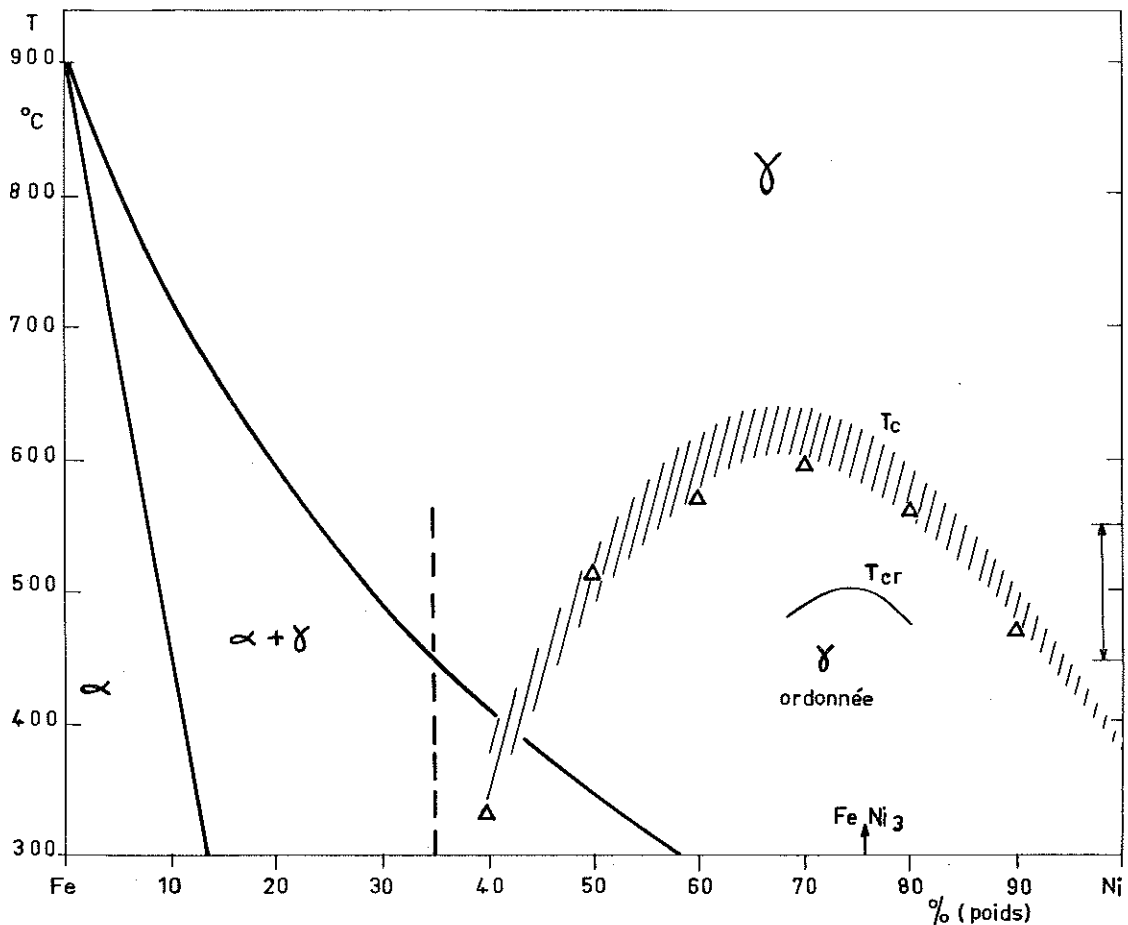


Figure 11.1 - Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Ni, en-dessous de 900°C, [d'après Bozorth, Bo 51]. La zone des points de Curie T_c provenant de diverses sources (Bo 51, Fig. 5.1, 5.9, 5.39, 5.109, 10.14) est indiquée par des hachures.
 Δ - T_c mesurées sur nos alliages. Températures critiques d'ordre à longue distance, T_{cr} , d'après Josso [Jo 51]. La zone de température de nos traitements thermiques est indiquée à droite.

en pratique le domaine γ (cubique à faces centrées) s'étend de 40 à 100 % de Ni. Les résultats de divers auteurs relatifs à la variation de T_c avec la concentration, tels qu'ils sont rapportés par Bozorth [Bo 51], ne s'accordent pas entre eux, et recouvrent approximativement la zone hachurée.

Nous avons préparé les alliages Fe-Ni avec 40, 50, 60, 70, 80 et 90 % en poids de Ni par fusion sous vide du mélange des poudres pures. Pour faciliter l'usinage, on a ajouté 0,5 % de Mn, sauf pour l'alliage à 50 %. Les points de Curie mesurés sont indiqués sur la figure. La fabrication des échantillons, dont la forme s'approche d'un ellipsoïde aplati, a été décrite dans la section 10.3.

b) Anisotropie uniaxiale induite.

Les traitements thermiques comprennent :

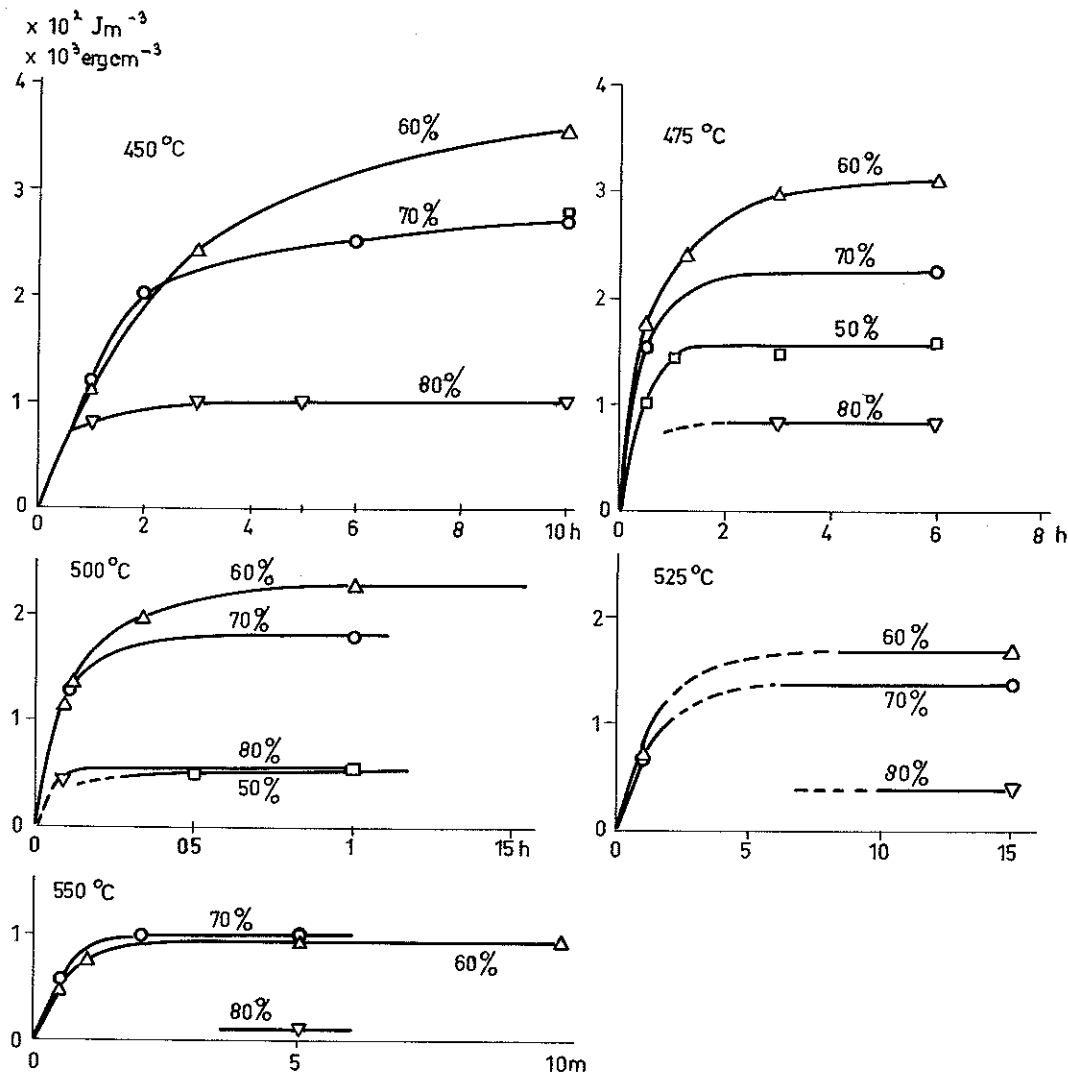


Figure 11.2 - Anisotropie uniaxiale induite K_u , mesurée à la température $T_0 = 20^\circ\text{C}$, en fonction de la durée t du traitement sous champ à la température T_1 , dans les alliages à 50, 60, 70 et 80 % de Ni.

1/ Un recuit de quelques minutes à 600 ou 650°C (température supérieure à T_c), pour annuler le traitement précédent.

2/ Un traitement d'une durée t à une température T_1 , dans un champ magnétique qui sature l'échantillon selon un grand diamètre.

3/ Une trempe rapide, d'environ 80°C/s, en maintenant le champ magnétique.

Les valeurs de T_1 sont choisies entre 450°C et 550°C. A une température plus faible, la diffusion est trop lente, et à l'époque de ces mesures notre appareillage ne permettait pas encore des traitements assez longs pour atteindre alors l'équilibre thermodynamique. A température plus haute, la trempe n'est plus assez rapide pour éviter des modifications de l'anisotropie induite pendant le refroidissement.

Nous n'avons pas pu détecter des anisotropies induites dans des alliages à 40 et 90 % de Ni, pour lesquels T_c est au-dessous de la plus petite valeur de T_1 utilisée. Les résultats pour les autres alliages sont présentés dans la figure 11.2. Les valeurs limites de l'anisotropie induite K_u quand $t \rightarrow \infty$ sont portées sur la figure 11.3, où les points à $K_u = 0$ sont les points de Curie mesurés. Pour chaque concentration, K_u varie presque linéairement avec T_1 , et s'annule à $T_1 = T_c$.

Les points Δ pour l'alliage 60 % à 450, 475 et 500°C sont probablement trop bas, car, d'après la figure 11.2, l'équilibre n'était pas entièrement atteint. Les points $\times$, qui ne figurent pas sur la figure 11.2, ont été mesurés après des recuits dépassant 60 h.

Le point à 650°C pour l'alliage à 70 % a été mesuré après une trempe sous champ depuis 650°C. Comme les constantes de temps ne sont plus que quelques secondes au-dessus de 550°C, il est probable que l'anisotropie mesurée a été induite pendant la trempe, entre T_c et 550°C, la véritable valeur à 650°C étant zéro, conformément à la théorie.

Nous allons comparer ces valeurs mesurées à la théorie limitée aux interactions des premiers voisins, appliquée à un polycristal isotrope en l'absence de l'ordre à longue distance. Nous négligeons les termes d'interaction dipolaire, et appliquons la formule (7.22).

Pour l'instant, l'absence de mesures des constantes élastiques et de la magnétostriction ne permet pas de connaître la variation de $(l_1' + 3\varepsilon_0 m_1')$ avec la température et la concentration. Nous avons étudié la variation des l avec J_s dans le chapitre 5. Expérimentalement, on trouve que près du point de Curie J_s^2 décroît presque linéairement avec T . En supposant que l et m sont approximativement proportionnels à J_s^2 , nous posons :

$$(l_1' + 3\varepsilon_0 m_1')_T = (l_1' + 3\varepsilon_0 m_1')_{0,K} (T_c - T)/T_c \quad (11.1)$$

Cette relation n'est certainement plus valable loin de T_c , mais, faute de mieux, elle permettra une comparaison semi-quantitative des résultats expérimentaux avec la théorie. De même, nous sommes obligés de supposer que cette expression ne varie pas avec la concentration, c'est-à-dire que $\varepsilon_0 m_1' \ll l_1'$.

Pour déterminer d_2 , nous prenons le cas de l'absence de l'ordre à longue distance ($s_1 = s_2 = s_3 = s_u = 0$). Par la recherche du minimum de F (voir 2.9 et 3.16), on trouve une formule identique à (2.11) avec $s = 0$, dans laquelle :

$$\sigma = \frac{\rho^2(1-w) + (1+w) - 2\sqrt{w(1-\rho^2) + \rho^2}}{1-w} \quad \text{et} \quad w = \exp(-4u_1'/kT_1) \quad (11.2)$$

Les mesures d'Iida [Ii 55] donnent une valeur d'environ 888 cal/at pour l'énergie totale de la transformation ordre-désordre du FeNi₃. Ceci nous donne $N_a u_1' = 2,48 \cdot 10^6$ J/kg at. Dans la figure 11.3 les courbes en trait plein ont été tracées en utilisant (7.22), (11.1), (2.11) et (11.2), avec la valeur légèrement arrondie $u_1'/k = 300^\circ\text{K}$ et les valeurs suivantes de ρ et T_c :

Alliage % poids Ni	50	60	70	80
ρ	-0,0249	0,1760	0,3789	0,5838
T_c (°C)	514	571	593	563

Ces valeurs de T_c ont été choisies, dans les limites de précision des T_c mesurées ($\pm 3^\circ\text{C}$), pour obtenir le meilleur accord possible entre les courbes théoriques et les points expérimentaux. Ce même critère nous a permis de déterminer le seul facteur encore inconnu :

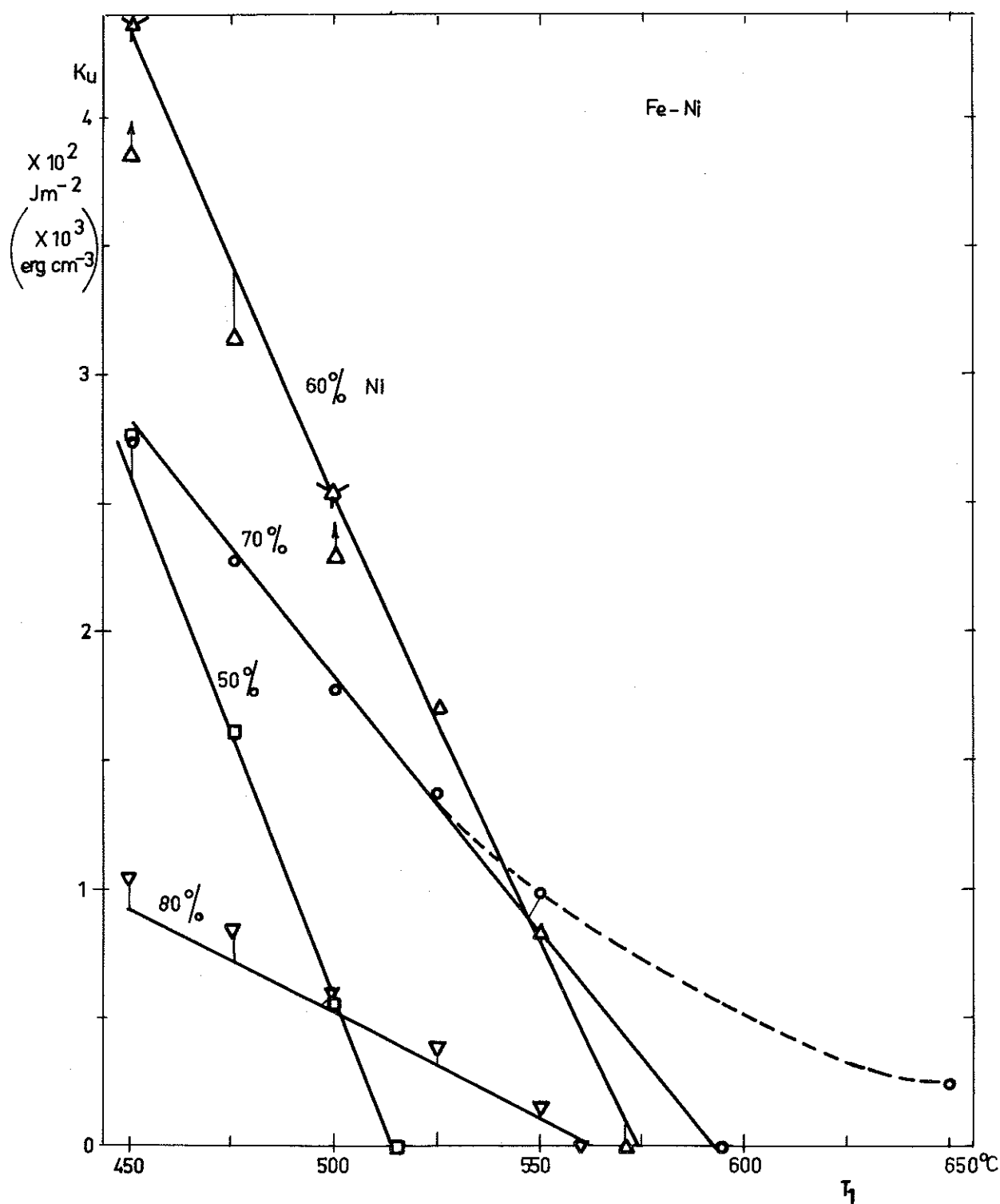


Figure 11.3 - Valeurs limites de l'anisotropie uniaxiale induite K_u , mesurées à 20°C, en fonction de la température du recuit sous champ, pour les diverses concentrations. Les courbes pleines ont été tracées selon la formule (7.22) avec $u_1/k = 300^\circ\text{K}$ et $N_d(l_1^2 + 3e_0 m_1^2)_{0,K} = 1,77 \cdot 10^4 \text{ J/kg.at.}$
Points ∇ : voir texte. Trait pointillé : mesures sur l'alliage 70 %, perturbées par la trempe trop lente.

$$N_a(l_1' + 3\varepsilon_0 m_1') = \left(\frac{1}{4} L\right)_{\text{rel}} = \pm 1,77.10^4 \text{ J/kg.at}$$

Pour une densité moyenne des alliages, il vient :

$$(Nz_1/2V_0)(l_1' + 3\varepsilon_0 m_1')_{0.K} = \pm 1,55.10^7 \text{ Jm}^{-3}$$

ce qui est bien de l'ordre de grandeur prévu. Il est évidemment impossible de déterminer le signe, car le facteur intervient seulement au carré.

Nous voyons que l'accord avec l'expérience est très satisfaisant, compte tenu des approximations grossières que nous avons dû faire, et du fait qu'une seule constante a été choisie arbitrairement.

A première vue, il est un peu surprenant de ne rencontrer aucun effet d'ordre à longue distance, car T_{cr} est au milieu de la zone de températures utilisées dans le cas des alliages à 70 et 80 % de Ni. Nous pensons que ceci peut s'expliquer par les résultats d'Iida [Ii 55] qui a étudié la cinétique d'établissement de l'ordre. Il a montré que l'ordre s'établit en deux étapes nettement distinctes ; d'abord seulement à courte distance, et ensuite aussi à longue distance. Les temps de recuit que nous avons utilisés ne sont pas suffisants pour que, selon lui, l'ordre à longue distance s'établisse. En outre, il est possible que le 0,5 % de Mn de nos alliages gêne l'établissement de l'ordre ou abaisse T_{cr} . Par contre, l'ordre à courte distance doit s'établir. Nous en voyons le reflet dans les valeurs de nos coefficients M_q et m_q , qui sont liés à l'anisotropie magnétocristalline K_1 . Ces coefficients varient de façon reproductible avec la température de traitement, donnant l'image des variations correspondantes de K_1 dues à l'ordre à courte distance.

c) Cinétique.

La forme des courbes de la figure 11.2 est approximativement exponentielle, et nous les caractériserons par une constante de temps τ . La figure 11.4 montre les valeurs de τ pour les alliages à 60 et 70 % de Ni, les seuls pour lesquels on dispose d'un nombre suffisant de points pour déterminer l'énergie d'activation. Les valeurs obtenues sont assez imprécises, car l'erreur possible sur τ est de l'ordre de 1 minute, à cause des durées de l'échauffement et de la trempe. Nous ne pouvons pas affirmer avec certitude que les températures d'activation sont différentes pour les deux alliages. La comparaison avec les résultats obtenus par Gerstner et Kneller [Ge 61] et Neimann et Šinajev [NS 55] montre que nos résultats sont un peu plus grands que les leurs, peut être à cause du Mn dans nos alliages, mais que les écarts ne dépassent pas les erreurs possibles (tableau 11.1).

Tableau 11.1

Température d'activation d'après :	Teneur en Ni		
	60 %	70 %	81,5 %
Gerstner et Kneller [Ge 61]	31 700°K	-	27 200°
Neimann et Šinajev [Ne 55]	30 200	-	26 200
Ce travail	35 200	30 800°	-

Pour mieux préciser l'évolution de K_u avec le temps, nous avons fait les traitements suivants sur l'échantillon à 60 % de Ni.

1/ Un recuit avec champ, à 450°C, assez long pour atteindre l'équilibre, suivi d'une trempe.

2/ Une suite de recuits à 450°C, de durée totale t , avec le champ dirigé dans la direction perpendiculaire, et terminant chaque fois par une trempe. Ces recuits n'étaient pas précédés par une montée à 600°C, mais "s'enchaînaient". On atteignait la température de recuit en 2 minutes environ, sans la dépasser de plus de 1°C. Après chaque trempe, on a mesuré $M(\varphi)$, dont on a déduit M_2 , qui représente l'anisotropie uniaxiale induite K_u . (voir (9.1) et (9.4)).

Les valeurs de M_2 ne suivent pas une courbe exponentielle en fonction de t . On peut essayer d'expliquer cet écart en supposant que l'énergie d'activation W n'a pas la même valeur dans l'ensemble du corps, mais qu'elle peut prendre avec la même probabilité toute valeur comprise entre $W_0 + \Delta W$ et $W_0 - \Delta W$. Les valeurs extrêmes de τ sont alors $\tau_m r$ et τ_n/r , avec $\tau_n = \tau_0 \exp(W_0/kT)$

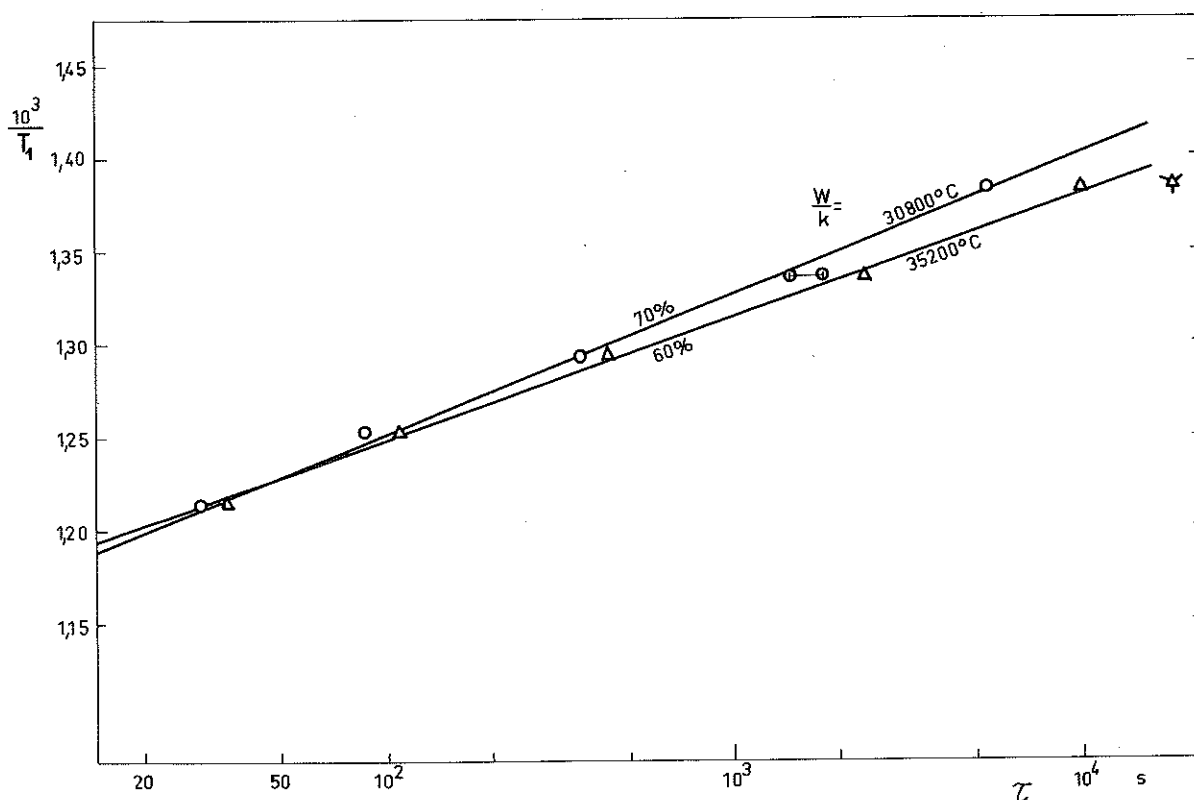


Figure 11.4 - Relation entre la constante de temps τ d'établissement de l'ordre directionnel et la température T_1 , pour les alliages à 60 et 70 % de Ni.

et $r = \exp(\Delta W/kT)$. En superposant des exponentielles avec cette "distribution logarithmique" des constantes de temps, on voit que K_u doit être proportionnel à la fonction :

$$G(t) = 1 - [\{-\text{Ei}(-t/\tau_m r)\} - \{-\text{Ei}(-tr/\tau_m)\}] / 2 \ln r \quad (11.3)$$

Cette fonction a déjà été utilisée par Richter [Ri 37] et d'autres auteurs dans des problèmes analogues. La fonction $\{-\text{Ei}(-x)\} = \int_x^\infty e^{-u} u^{-1} du$ est bien connue et tabulée. Dans la figure 11.5 nous avons tracé les courbes $G(t)$ pour diverses valeurs de r , avec une échelle logarithmique des temps. Nous y avons aussi porté les points $\{M_2(t) - M_2(0)\} / 2K_{u \max}$, en prenant $\tau_m = 17700$ s. L'anisotropie uniaxiale induite par un seul recuit très long, $K_{u \max}$, est 437 Jm^{-3} ; nous obtenons $2K_{u \max}$ parce que nous faisons deux traitements avec des champs perpendiculaires. Les points suivent assez bien une courbe de la forme $G(t)$, avec $r = 3,5$ ($r^2 = 12$). Ceci correspond à une dispersion de l'énergie d'activation $\Delta W/k = 900^\circ\text{K}$. On peut comparer ceci avec la valeur $r^2 = 20$ à 50 trouvée par Gerstner et Kneller [Ge 61] à partir de la désaccommodation de la perméabilité.

Les mesures de la figure 11.2 ne sont pas assez précises pour permettre une comparaison avec les courbes $G(t)$, et le τ moyen déduit de ces mesures est nettement plus bas que la valeur de τ_m obtenue de la présente série de recuits enchainés. (17700 s, point $\star$, figure 11.4). Nous n'en avons pas tenu compte, ci-dessus, en calculant W , car il faudrait disposer de mesures semblables à ces dernières aux autres températures pour que la comparaison des τ_m soit valable. L'écart montre clairement que les constantes de temps, et, à plus forte raison, les énergies d'activation, ne sont qu'approximatives.

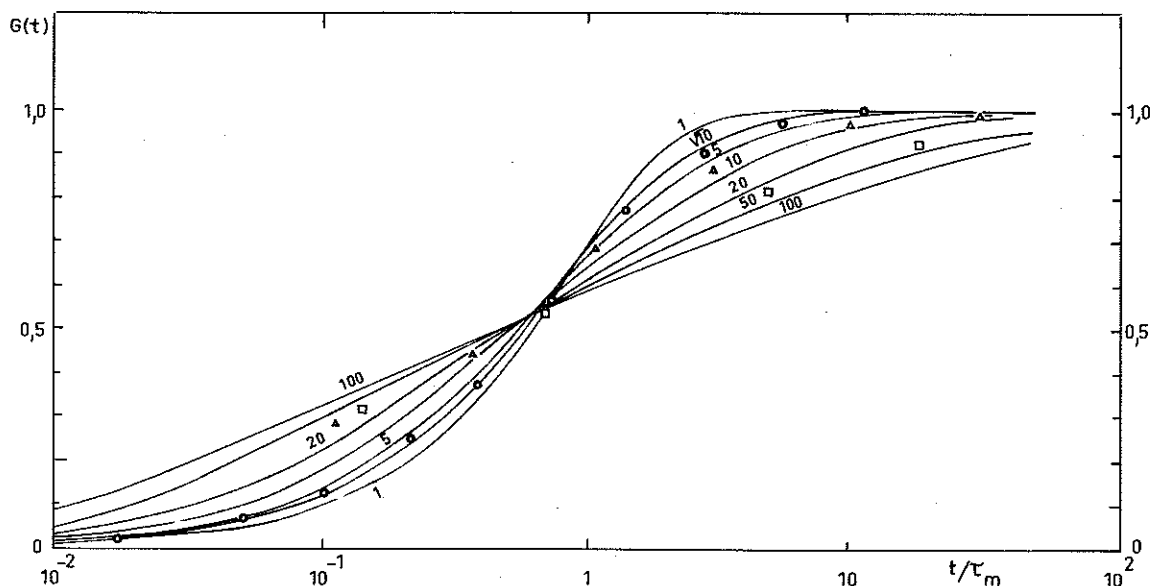


Figure 11.5 - Les courbes donnent la fonction $G(t/\tau_m)$ pour diverses valeurs de r . L'évolution de l'anisotropie induite avec le temps de recuit est représentée par les points donnant $(M_2(t) - M_2(0))/2K_{u\max}$. O - Alliage Fe-Ni 60 % à 450°C ($K_{u\max} = 437 \text{ Jm}^{-3}$, $\tau_m = 17700 \text{ s}$), Δ - Ni-Co 50 % à 504°C ($K_{u\max} = 850 \text{ Jm}^{-3}$, $\tau_m = 2300 \text{ s}$). $\square$ Mesures de $J_s V$ sur l'alliage Fe-Co 50 % à 460°C (voir texte).

11.2 - ALLIAGES Ni-Co -

a) Structure.

Les alliages Ni-Co forment une série continue de solutions solides, à structure cubique à faces centrées, avec la seule exception d'une petite région de phase hexagonale située à plus de 70 % de Co et en-dessous de 400°C. Toutes les propriétés semblent évoluer d'une façon régulière avec la concentration, et on a l'impression que ces solutions solides sont à peu près idéales.

Actuellement, aucune transformation ordre-désordre n'est connue dans ces alliages, mais les mesures de la maille effectuées par Taylor [Ta 50] semblent indiquer une surstructure possible au voisinage de la composition Ni_3Co .

Nous avons préparé un lingot de cette composition par fusion sous vide du mélange des poudres des métaux purs. Le lingot a été chauffé à 950°C, et refroidi ensuite lentement. Le refroidissement, par paliers de 10°C, fut en moyenne de 40°C par jour jusqu'à 800°C, de 30°C/j jusqu'à 600°C, de 20°C/j jusqu'à 350°C, et plus rapide jusqu'à la température ambiante. Si une phase ordonnée existe, ce traitement devrait en permettre l'établissement. En effet, il est probable que la température d'activation de la diffusion est de l'ordre de 30 000°K, comme pour les ferronickels, et les constantes de temps, qui sont déjà de plusieurs heures à 450°C, seront trop grandes en-dessous de 350°C pour qu'une diffusion notable puisse avoir lieu à plus basse température.

Le spectre de diffraction de neutrons ($\lambda = 1,199 \text{ \AA}$) de cet échantillon a donné les résultats du tableau 11.2.

Tableau 11.2

Raie	Angle	Facteur de Lorentz	Multiplicité	D^2	Intensités relatives théoriques		Intensités relatives mesurées
					" λ "	" $\lambda/2$ "	
100	9°43'	34	6	0,562	0,18	0,025	0,020 $\pm$ 0,004
110	13°49'	18,2	12	0,562	0,19	0,025	0,005 $\pm$ 0,010
111	17°0'	12,3	8	11,4	1,78	-	0,85 $\pm$ 0,02
200	19°45'	9,2	6	11,4	1,00	-	1,00 $\pm$ 0,02

Tableau 11,2 - Raies de diffraction de neutrons du Ni_3Co . Les intensités théoriques sont calculées en supposant un ordre total du type FeNi_3 . La colonne D^2 donne le facteur de structure $(3D_{\text{Ni}} + D_{\text{Co}})^2$ pour les raies ordinaires et $(D_{\text{Ni}} - D_{\text{Co}})^2$ pour les raies de surstructure. Les intensités relatives sont exprimées par rapport à la raie [200], en supposant une répartition isotrope des cristaux. La colonne " $\lambda/2$ " donne l'intensité due aux neutrons de longueur d'onde $\lambda/2$. Les erreurs indiquées sont des déviations moyennes.

Les intensités expérimentales montrent l'absence pratiquement totale des raies de surstructure [100] et [110], dont l'intensité semble même inférieure à la contribution en $\lambda/2$, bien que ceci soit théoriquement impossible. Les intensités relatives de [200] et [111] montrent, en outre, qu'il existe une orientation préférentielle des cristaux.

Nous concluons que le traitement n'a pas produit de surstructure (ordre à longue distance) dans cet alliage, et l'existence d'une phase ordonnée à cette composition nous semble très improbable. Ce résultat est en contradiction avec celui de Yao [Ya 60], mais les méthodes utilisées par cet auteur (vitesse d'oxydation, mesures rudimentaires du potentiel thermoélectrique et de la saturation magnétique) semblent moins sûres que la nôtre. A notre avis, le point de transformation apparent mesuré par Yao est dû à une perturbation dans sa mesure de température (avec un thermocouple Fer-Constantan) au point de Curie du fer.

Par contre, il n'est pas impossible qu'il existe un ordre à courte distance, invisible sur le diffractogramme, et responsable des petites variations de maille observées par Taylor. Faute de données précises à ce sujet, nous traiterons ces alliages comme des solutions idéales.

b) Anisotropie uniaxiale induite.

Nous avons étudié un échantillon d'un alliage NiCo équiatomique, sur lequel nous avons fait une suite de traitements "enchaînés" à 504°C, semblable à ceux décrits pour les alliages Fe-Ni. La figure 11.6 montre l'évolution des coefficients M_2 et m_2 . L'amplitude extrême de la variation entre deux traitements perpendiculaires est 1700 Nm/m³. La valeur de l'anisotropie uniaxiale induite d'équilibre $K_{u\text{max}}$ est donc 850 Jm⁻³ pour chaque recuit. Les coefficients M_4 et m_4 , qui sont constants aux erreurs de mesure près, montrent que l'anisotropie magnétocristalline n'est pas modifiée par les recuits. Leurs grandes valeurs montrent qu'il existe, dans l'échantillon utilisé, une orientation préférentielle des cristaux.

Dans la figure 11.5 nous avons comparé l'évolution de l'anisotropie induite en fonction du temps (moyenne de $\{M_2(t) - M_2(0)\}/2K_{u\text{max}}$ pour les deux parties de la figure 11.6) avec les courbes $G(t)$. On voit que les points s'accordent moins bien avec une seule valeur de r que dans le cas du Fe-Ni. Leur disposition indique que dans le spectre des constantes de temps il y a une plus grande proportion de constantes faibles que celle utilisée pour établir les courbes $G(t)$.

Depuis la fin de ces mesures une étude beaucoup plus complète de ces alliages a été publiée par Yamamoto, Taniguchi et Aoyagi [Ya 61, Ao 61]. Notre valeur de $K_{u\text{max}}$ dépasse d'environ 30 % celle qu'on peut obtenir en extrapolant à 504°C leurs mesures faites à 400°C sur le même alliage. Cet écart peut provenir de deux origines. D'une part, K_u dépend beaucoup de la direction cristallographique du champ magnétique pendant le recuit, et les échantillons, les leurs aussi bien que le nôtre, présentent une orientation préférentielle des cristaux. D'autre part, leurs mesures ont été faites en prenant la différence entre les états obtenus par des recuits avec champ et sans champ. Comme nous avons déjà dit, l'état désaimanté est mal défini, et il n'est point certain que ce dernier état soit un état d'anisotropie induite nulle.

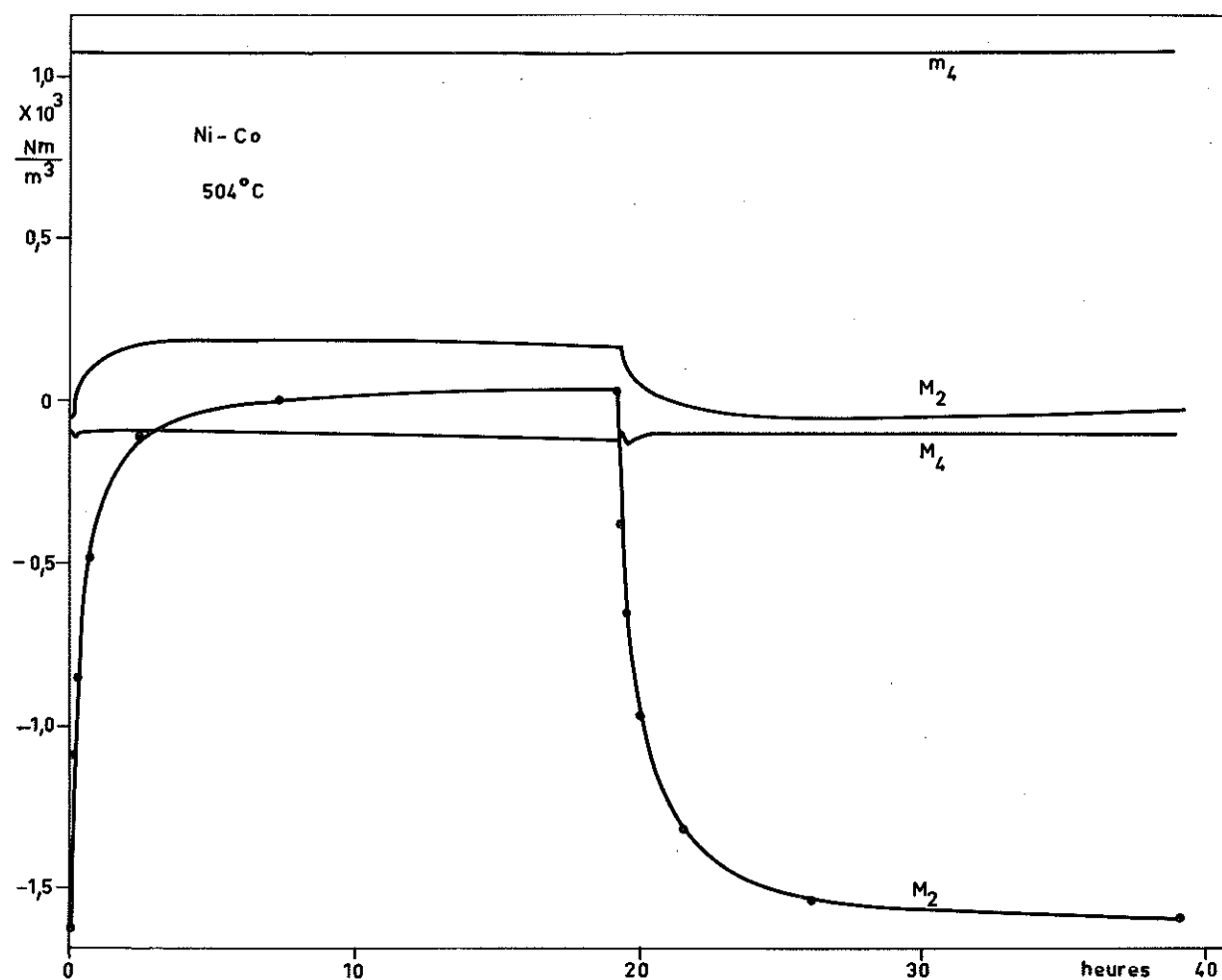


Figure 11.6 - Evolution des coefficients M_2 , m_2 , M_4 et m_4 pour deux séries de recuits enchaînés, à 504°C, sur l'alliage NiCo équiatomique. L'état initial a été obtenu par un long recuit sous champ. Dans la première série (de 0 à 19 h 20 m) le champ était dans la direction perpendiculaire, et ensuite de nouveau dans la direction initiale.

Tableau 11.3

at % Co	Magnétostriction mesurée [Ya 58, 59]		Constantes élastiques constantes (du Ni)				Variation linéaire des constantes élastiques							
			$\frac{9}{2}(c_{44}\lambda_{111} - (c_{11} - c_{12})\lambda_{100})$		$9\{(c_{11} - c_{12})\lambda_{100} - 3c_{44}\lambda_{111}\}$	c_{44} 10^{11}Jm^{-3}	$\frac{c_{11} - c_{12}}{10^{11}\text{Jm}^{-3}}$	$\frac{9}{2}\{c_{44}\lambda_{111} - (c_{11} - c_{12})\lambda_{100}\}$						
			valeur	parabole				valeur	parabole	valeur	parabole			
0	$10^6\lambda_{100}$	$10^6\lambda_{111}$	- 53,0	- 23,0	$1,07,10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$	$1,05.10^7$	$3,04.10^7$	$3,26.10^7$	$1,25$	0,99	$1,07.10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$	$1,04.10^7$	$3,04.10^7$	3,25
10,5	- 28,1	- 31,9	- 0,54	- 0,55	8,26	7,94	1,197	1,044	- 0,40	- 0,39	7,68	7,29		
21,4	6,5	- 34,3	- 2,22	- 2,17	12,16	12,10	1,143	1,099	- 2,09	- 2,01	11,23	11,10		
33,1	41,9	- 35,7	- 3,87	- 3,84	15,78	15,75	1,084	1,159	- 3,93	- 3,90	14,82	14,86		
45,4	80,0	- 32,8	- 5,41	- 5,54	18,20	18,70	1,023	1,221	- 5,91	- 6,06	17,86	18,42		
55,2	116,3	- 30,6	- 6,90	- 6,84	20,69	20,39	0,974	1,271	- 8,00	- 7,91	21,36	20,99		
100,0							0,750	0,500						
$(N_{12}/2V_0) \frac{l_1}{l_1}$ $(N_{12}/2V_0) \frac{n_1}{n_1}$ $N_2 l'$ $N_2 m' r_0$			$+ 0,56.10^7 \text{ Jm}^{-3}$				$- 1,44.10^7 \text{ Jm}^{-3}$							
			$- 7,6 \cdot 10^7 \text{ Jm}^{-3}$				$- 3,2 \cdot 10^7 \text{ Jm}^{-3}$							
			$+ 2,45.10^8 \text{ erg/g.at}$				$- 6,30.10^8 \text{ erg/g.at.}$							
			$- 33,3 \cdot 10^8 \text{ erg/g.at}$				$- 14,1 \cdot 10^8 \text{ erg/g.at.}$							

Quant aux constantes de temps d'établissement de l'anisotropie induite, ces mêmes auteurs montrent qu'elles dépendent de la durée de l'échauffement préalable à la température du recuit. Leurs valeurs sont plus faibles que la nôtre, mais une comparaison plus exacte a peu de sens à cause des conditions de traitement différentes.

Nous choisissons maintenant une maille de référence telle que $\varepsilon_0 = 0$, et décrivons la valeur mesurée de K_u au moyen du coefficient $(l_1^i)_{0,K}$, défini selon (7.22) et (11.1). Nous supposons que la solution solide NiCo est idéale, de sorte que $u_1^i = 0$, $\sigma = 0$, $d_2 = 1$. Le point de Curie de cet alliage est 850°C (Bo 51, fig 8.20). Les valeurs expérimentales donnent $N_a(l_1^i)_{0,K} = \pm 1,41 \cdot 10^4 \text{ J/kg.at}$, ce qui correspond à la densité d'énergie $(Nz/2V_0)(l_1^i)_{0,K} = \pm 1,28 \cdot 10^7 \text{ J/m}^3$ (1).

On aimerait pouvoir calculer la valeur de l_1^i à partir des constantes de magnétostriction des Ni-Co, qui ont été mesurées par Hall [Ha 59] et Yamamoto et Nakamichi [Ya 58,59], mais les constantes élastiques ne sont pas connues. Ces derniers auteurs ont calculé $N_a l_1^i$ et $N_a m' r_0$ selon la notation de Néel [Ne 54] en utilisant les constantes élastiques du Ni. Leurs résultats sont présentés correctement dans leurs graphiques, mais les valeurs numériques contiennent des erreurs.

Nous avons refait ce calcul, en supposant ou que les constantes élastiques sont celles du Ni, ou qu'elles varient linéairement avec la concentration atomique entre le Ni et le Co. Les constantes élastiques du Ni sont données par Huntingdon [Hu 58]. Pour les constantes élastiques du Co cubique, nous avons pris les valeurs calculées par Dragsdorf [Dr 60] à partir des constantes mesurées sur le Co hexagonal : $c_{11} = 3,04 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$, $c_{12} = 1,54 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$, $c_{44} = 0,75 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$. Pour pouvoir calculer l_1^i et n_1^i à partir de (4.12) et (4.13), nous sommes obligés d'omettre les termes des seconds voisins, bien que ces termes ne soient probablement pas négligeables. Compte tenu de ces approximations, il est inutile d'effectuer des corrections pour la magnétostriction dipolaire ou la variation de la magnétostriction avec la température.

Le tableau 11.3 donne les résultats. On doit prendre $\vartheta_1 = \frac{1}{3}$, $\vartheta_1^i = \frac{1}{6}$, $\vartheta_2 = \frac{1}{2}$, $\vartheta_2^i = \frac{1}{12}$. On calcule d'abord les expressions $\frac{9}{2} \{c_{44} \lambda_{111} - (c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}\}$ et $9 \{(c_{11} - c_{12}) \lambda_{100} - 3 c_{44} \lambda_{111}\}$ pour chaque concentration, et on cherche la meilleure approximation parabolique. l_1^i et n_1^i se déduisent des coefficients des termes de second degré de ces paraboles.

Nous avons aussi donné les valeurs de $N_a l_1^i$ et $N_a m' r_0$ dans la notation de Néel. Nous voyons que les valeurs de l_1^i et n_1^i obtenues diffèrent beaucoup selon les valeurs utilisées pour les constantes élastiques, et que l_1^i change même de signe. L'ordre de grandeur correspond bien à celui qu'on déduit des expériences sur l'anisotropie induite, mais toute comparaison quantitative semble illusoire sans des mesures correctes des constantes élastiques.

11.3 - ALLIAGES Fe-Co -

Nous avons choisi d'étudier, comme troisième système binaire, les alliages Fe-Co près de la composition équiatomique, parce que ces alliages forment une phase ordonnée avec une température critique élevée. On peut alors étudier l'anisotropie uniaxiale induite dans cette phase ordonnée. Nous parlerons de "l'ordre ordinaire" pour le distinguer de "l'ordre induit".

a) Structure.

La figure 11.7 donne le diagramme d'équilibre de ces alliages. La magnétostriction et l'anisotropie magnétique sont représentées sur la figure 11.8. Dans la phase ordonnée, à la composition équiatomique, les atomes de Fe occupent tous ou bien les sites $[0\ 0\ 0]$ ou bien les sites $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$. Comme dans ce cas d'ordre ordinaire parfait, la position de tout atome est complètement fixée, il n'est pas possible d'obtenir en même temps un ordre directionnel.

Nous avons vu que l'énergie associée à l'ordre directionnel est voisine de 10^7 Jm^{-3} . Les phénomènes d'ordre ordinaire, qui mettent en jeu des variations cent fois plus grandes de l'énergie

(1) Dans les notations de Néel [Ne 54] on a $v = 0$, $S = 1/16$, $L = \pm 5,65 \cdot 10^8 \text{ erg/g.at}$.

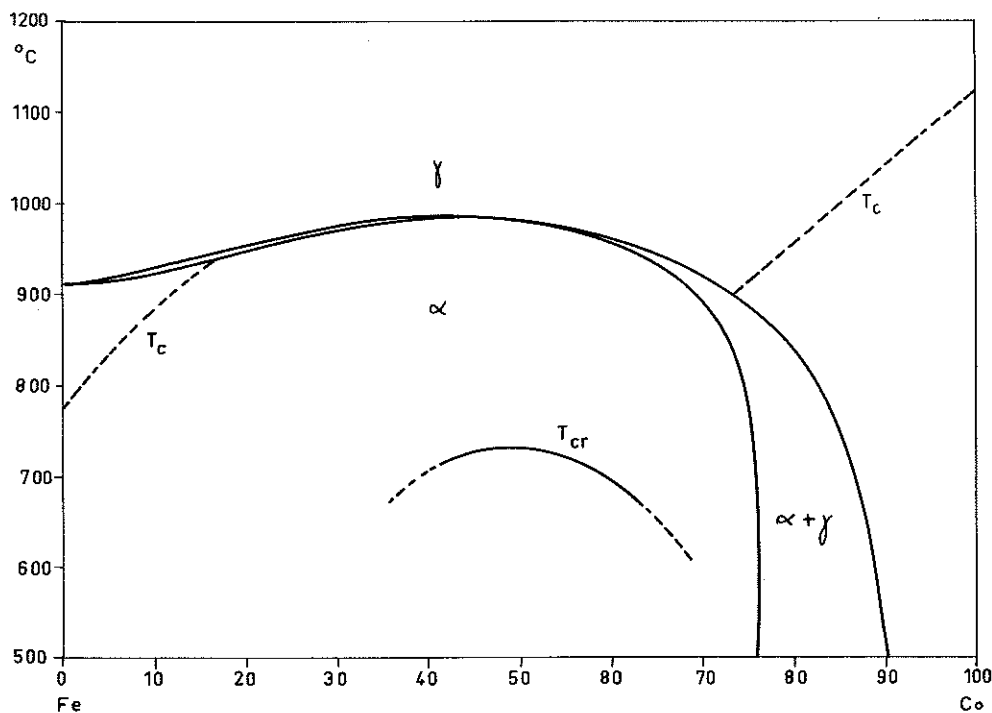


Figure 11.7 - Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co, d'après Ellis et Greiner [El 41], avec la température de Curie T_c et la température critique de la transformation ordre-désordre T_{cr} . α - phase cubique centré, γ - phase cubique à faces centrées.

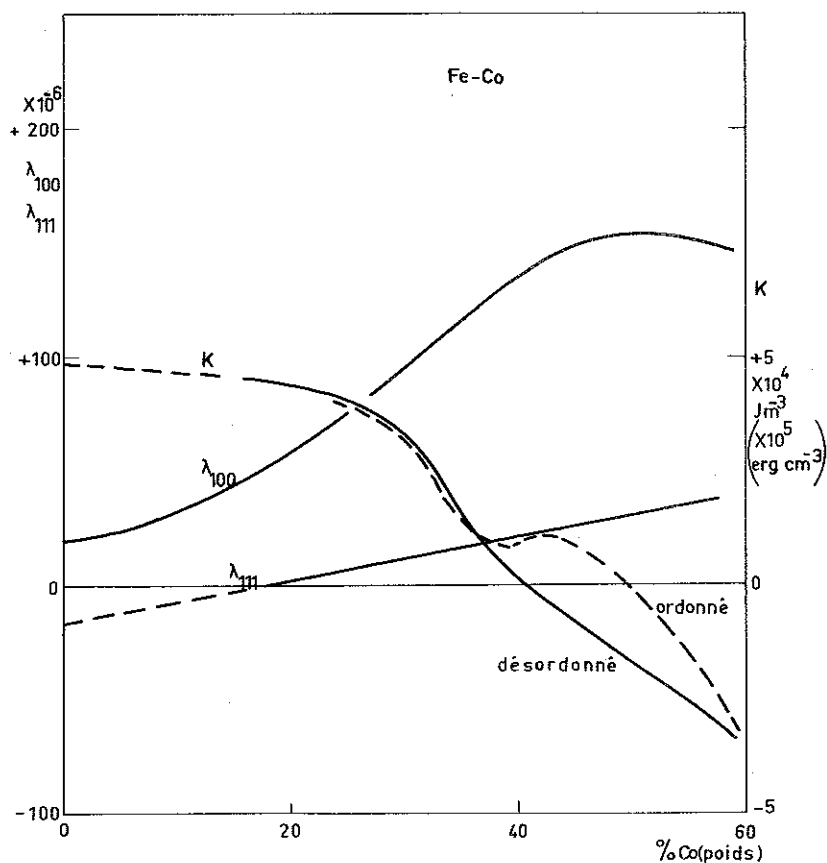


Figure 11.8 - Constantes d'anisotropie magnétique et de magnétostriction des alliages Fe-Co d'après Hall [Ha 60]. Il faut se rapporter à la publication originale pour connaître la précision de ces résultats, car les points expérimentaux ont une grande dispersion, sans doute à cause des imperfections des cristaux utilisés.

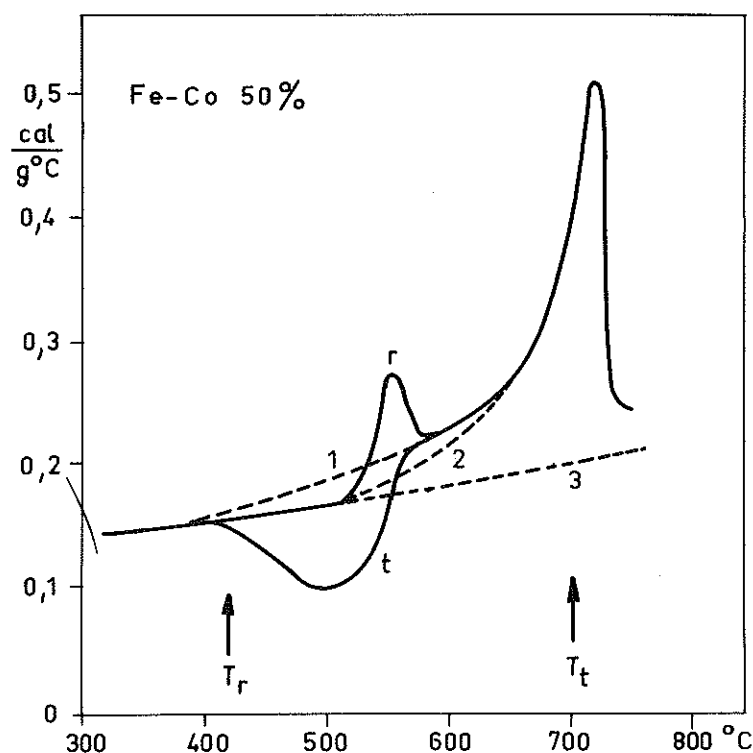


Figure 11.9 - Chaleur spécifique du FeCo (51,4 % poids de Co) d'après Masumoto c.s. [Ma 54] (traits pleins). r : recuit au préalable pendant 10 jours à 420°C (T_r) ; t : trempé à l'eau depuis 700°C (T_t). Les mesures ont été faites pendant l'échauffement, à la vitesse de 2 à 3°C/min. En pointillé : 1 et 2 - deux interpolations possibles pour le "vrai" pic de chaleur spécifique. 3 - Chaleur spécifique si l'alliage ne s'ordonnait pas.

($RT_{cr}/V \sim 10^9 \text{ Jm}^{-3}$), ne seront donc pas sensiblement perturbés par l'ordre directionnel. D'ailleurs, le métal est partout aimanté à saturation ($T_c > T_{cr}$), même en l'absence d'un champ magnétique extérieur, et les processus d'ordre se déroulent donc toujours en présence d'une aimantation qui tend à produire un ordre directionnel.

Il faut signaler que Masumoto c.s. [Ma 54] ont trouvé des anomalies de la chaleur spécifique des alliages Fe-Co vers 500°C. Pour les compositions Fe_3Co et FeCo_3 , on pourrait penser à une surstructure ordinaire du type Fe_3Al , mais l'anomalie dans le FeCo (Figure 11.9) semblait mettre en cause le diagramme d'équilibre. En effet, aucun mécanisme ne peut expliquer des anomalies dans une phase qui est entièrement ordonnée et très loin au-dessous du point de Curie.

Nous pensons que ces résultats peuvent s'expliquer ainsi. En dessous de 500°C, la diffusion des atomes est lente, et le degré d'ordre ne peut pas suivre les changements de température pendant la mesure de la chaleur spécifique, qui a été faite en chauffant à 2 ou 3°C par minute. Vers 500 à 550°C, la diffusion est plus rapide, et l'ordre prend rapidement sa valeur d'équilibre. Pour l'alliage recuit à 420°C, l'ordre diminue, car on s'approche de T_{cr} , et l'absorption de chaleur donne un pic apparent de la chaleur spécifique. Pour l'alliage trempé, qui est peu ordonné, le degré d'ordre croît, et on a une absorption de chaleur qui donne un minimum apparent.

Notre interprétation est confirmée par un calcul des changements d'entropie. Nous supposons que la chaleur spécifique serait donnée par la courbe 3 en absence de tout phénomène d'ordre. Cette courbe a été tracée par comparaison avec les autres alliages Fe-Co mesurés par Masumoto c.s. En plus, les aires en-dessous des courbes "3" et "t" entre 400° et 675°C sont égales. Au départ, le degré d'ordre de l'alliage trempé serait donc celui qui correspond à 675°C, et ceci s'accorde avec la température de trempe, 700°C ; une légère augmentation de l'ordre pendant la trempe étant toujours probable. Dans notre interprétation, la chaleur spécifique réelle doit suivre une courbe comme "1" ayant le même aire que "r". Par intégration graphique entre 400 et 750°C, on trouve

entre "1" et "3" une différence d'entropie de $5,55 \text{ kJ/k mol}^\circ\text{C} = 0,97 R \ln 2$. Par contre, si on suppose que le pic à 550°C est un phénomène indépendant de l'ordre ordinaire, la chaleur spécifique correspondant aux phénomènes d'ordre sera la différence entre la courbe "3" et une courbe comme "2", qui ne donne que $4,66 \text{ kJ/k mol}^\circ\text{C} = 0,81 R \ln 2$. Le changement total d'entropie doit être $R \ln 2$, dont plus de 90 % doit apparaître dans notre domaine d'intégration, et il semble donc probable que la chaleur spécifique réelle est donnée par une courbe proche de "1".

Cet exemple montre bien qu'il est important de s'assurer de la réversibilité des phénomènes en mesurant la chaleur spécifique aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement.

b) Détermination de l'ordre ordinaire.

i) Méthodes de mesure.

Nous avons détecté l'influence de l'ordre ordinaire par la mesure de la maille, de l'intensité des raies de surstructure en diffraction des rayons X, et de l'aimantation à saturation.

Pour la mesure de la maille aux rayons X, nous avons observé la raie (310), qui se trouve vers $\theta = 81^\circ$ en rayonnement $\text{Co K}\alpha_1$. Par comparaison de cette raie avec la même raie d'un échantillon de fer pur, on peut déterminer l'écart des deux raies à $\pm 0,008^\circ$, ce qui correspond à une précision de $\pm 0,00005 \text{ \AA}$ dans la maille. Les changements de la maille sont ainsi connus à $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ d'erreur relative, bien que la précision absolue ne soit pas aussi bonne.

La diffraction de rayons X dans l'alliage ordonné donne les raies (h, k, l) avec (h + k + l) impair, qui sont absentes pour l'alliage désordonné. Ces raies sont faibles, car les facteurs de diffusion f_{Fe} et f_{Co} sont très proches, et l'intensité est proportionnelle à $(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Co}})^2$. Nous avons choisi le rayonnement $\text{Co K}\alpha$, qui donne l'intensité maximum à ces raies (voir tableau 11.4 pour les détails). Nous avons mesuré chaque fois le rapport des raies (100) et (110), qui doit être proportionnel à s^2 , où s est le paramètre d'ordre à longue distance. A cause des conditions d'éclairement de l'échantillon, avec sa face en forme de cône tronqué, nous ne pouvons calculer que les variations relatives de s^2 , et non sa valeur absolue. La précision obtenue est environ 10 % de la plus grande valeur mesurée.

Nous avons mesuré le moment magnétique à saturation par l'extraction axiale de l'échantillon du centre d'une bobine, placée dans l'entrefer d'un électroaimant. L'impulsion de tension est mesurée avec un galvanomètre balistique. On s'affranchit des variations de sensibilité en mesurant alternativement l'échantillon et un échantillon de référence. Nous estimons que la précision est $\pm 0,1 \%$ sur chaque mesure, ou $\pm 0,2 \%$ dans la valeur du moment.

Tableau 11.4

		$\lambda \gg \lambda_{\text{abs}}$ du fer. (1,7433 Å)			$\text{Co K}\alpha_1 \quad \lambda = 1,7889_2 \text{ \AA}$ $\Delta f_{\text{Fe}} = -3,8 \quad \Delta f_{\text{Co}} = -2,5$			$\text{Fe K}\beta. \quad \lambda = 1,7565_2 \text{ \AA}$ $\Delta f_{\text{Fe}} = -5,2 \quad \Delta f_{\text{Co}} = -2,7$		
raie	$\frac{1}{2d}$	f_{Fe}	f_{Co}	$(f_{\text{Fe}} \pm f_{\text{Co}})^2$	f_{Fe}	f_{Co}	$(f_{\text{Fe}} \pm f_{\text{Co}})^2$	f_{Fe}	f_{Co}	$(f_{\text{Fe}} \pm f_{\text{Co}})^2$
100	0,175 Å	20,7	21,5	0,64	16,9	19,0	4,4	15,5	18,8	10,9
110	0,247	18,1	18,9	1369	14,3	16,4	942	12,9	16,2	847
111	0,303	16,5	17,2	0,49	12,7	14,9	4,0	11,3	14,5	10,2
200	0,350	15,2	15,9	967	11,4	13,4	615	10,0	13,2	538

Tableau 11.4 - Facteurs de diffusion du Fe et du Co pour divers rayonnements. Pour les rayonnements près de la discontinuité d'absorption du fer ($\lambda_{\text{abs}} = 1,7433 \text{ \AA}$), f_{Fe} et f_{Co} sont diminués, de Δf_{Fe} et Δf_{Co} respectivement, par rapport aux valeurs pour $\lambda \gg 1,7433 \text{ \AA}$. Les intensités sont proportionnelles à $(f_{\text{Fe}} \pm f_{\text{Co}})^2$, le signe + s'appliquant aux raies ordinaires, le signe - aux raies de surstructure. Comme l'intensité du rayonnement $\text{Co K}\alpha_1$ est environ huit fois plus grande que celle du rayonnement $\text{Fe K}\beta$ en utilisant la même tension et le même courant dans le tube, on obtiendra la plus grande intensité des raies de surstructure avec le premier rayonnement.

En comparant les résultats des différentes méthodes de détection de l'ordre, il faut réaliser que le paramètre d'ordre qu'elles mesurent n'est pas toujours le même. Il est probable que la maille dépend surtout de σ , le paramètre d'ordre à courte distance. En l'absence d'une connaissance détaillée de l'origine du moment magnétique, dans ces alliages, on ignore si le moment magnétique moyen est plutôt lié à σ ou à s : la première supposition est plus raisonnable dans l'hypothèse d'interactions locales, la seconde dans l'hypothèse d'une interaction par "bandes".

ii) Etude de l'ordre ordinaire.

Nous avons soumis un échantillon Fe-Co (50 % en poids) à un recuit de 3 heures à 823°C, suivi d'une trempe, pour obtenir un état désordonné, et ensuite à cinq suites de plusieurs recuits enchaînés, similaires à ceux décrits pour les alliages Fe-Ni. Les températures étaient respectivement 461, 568, 620, 674 et 724°C. Dans chaque suite, le moment magnétique à saturation $J_s V$,

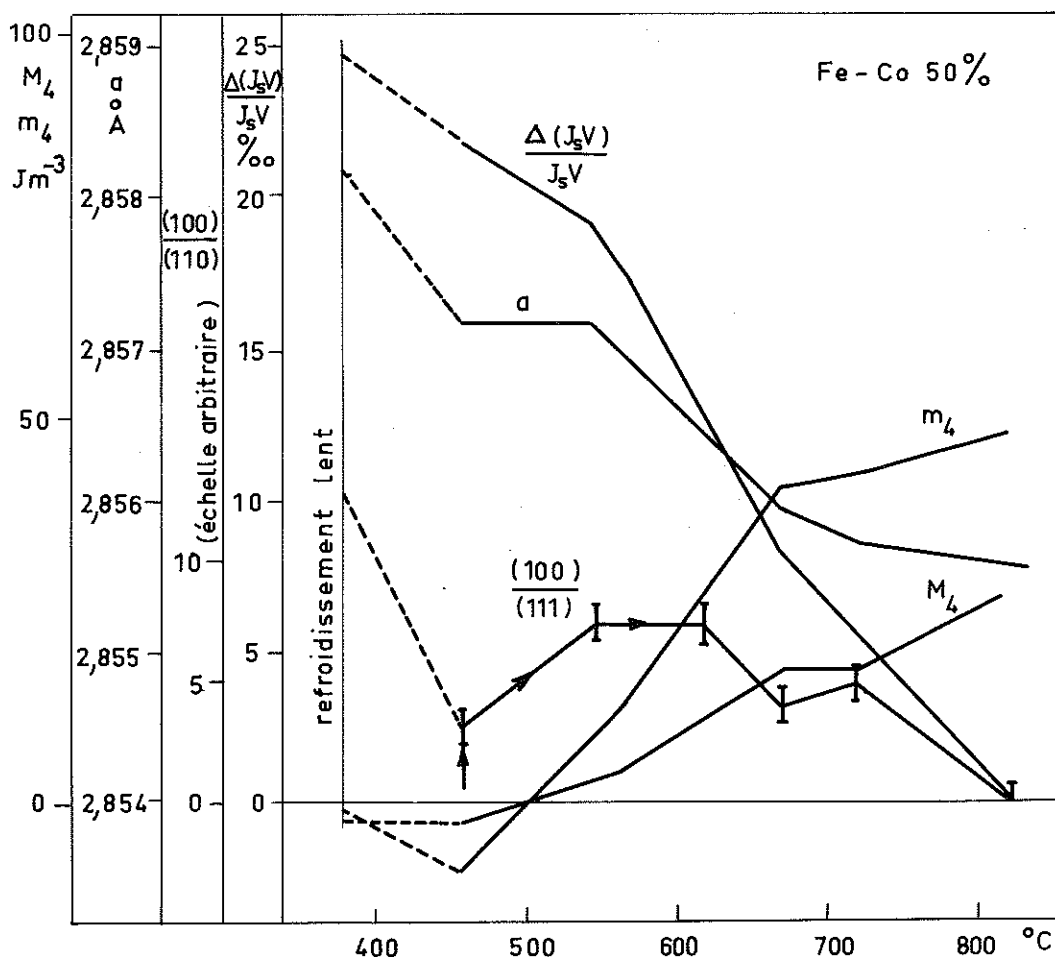


Figure 11.10 - Evolution de diverses grandeurs d'un échantillon Fe-Co (50 % en poids), pendant des suites de recuits "enchaînés" à température croissante, ainsi que pour l'état obtenu par un refroidissement lent de 20°C par jour.

a - la maille. $(100)/(110)$ - rapport des intensités des raies (100) et (110) du diagramme de diffraction des rayons X. L'augmentation entre 674 et 723°C est inférieure aux erreurs possibles, indiquées par les segments verticaux.

$\Delta(J_s V)/J_s V$ - variation relative du moment magnétique à saturation.

M_4 et m_4 - coefficients de Fourier de $M(\varphi)$, liés à l'anisotropie magnétocristalline.

la maille a , et les coefficients M_4 et m_4 de la courbe $M(\varphi)$ ont rapidement atteint des valeurs d'équilibre. Celles-ci varient de façon monotone avec la température (figure 11.10). La raie (100) évoluait un peu différemment. Après le recuit à 823°C, elle avait disparu. Elle réapparaît pendant les traitements à 461°C, d'abord très faible et étalée, et augmente encore à 568°C, pour décroître ensuite avec la température.

Nous interprétons ces résultats comme l'apparition, relativement rapide, de l'ordre à courte distance σ pendant le recuit à 461°C, entraînant la modification de $J_s V$, de a , et de l'anisotropie magnétocristalline K , qui se manifeste dans les coefficients M_4 et m_4 . Quand la température augmente, σ décroît. L'ordre à longue distance, s , s'établit d'abord dans des domaines assez restreints (raie 100 étalée), et n'a pas atteint son véritable équilibre à 461°C. Il continue son accroissement à 568°C, et décroît ensuite de façon normale.

Le changement de signe de M_4 et m_4 laisse supposer un changement de signe de K qui se produit vers 500°C, pour un degré d'ordre intermédiaire entre l'ordre total et $\sigma = 0$. Ceci est en accord avec les mesures de Hall (figure 11.8), vu les incertitudes dans ses mesures et les nôtres.

Nous avons essayé encore d'obtenir un état bien ordonné par un refroidissement lent de 760 à 350°C. En comparaison avec l'état désordonné, la maille a a augmenté de 0,92 %, en accord avec Ellis et Greiner [El 41] qui ont trouvé 0,88 %. Par contre, $J_s V$ n'augmenta que de 2,4 %, alors que Goldman [Go 49] a trouvé 4 % pour une composition très peu différente. Ce désaccord reste inexpliqué.

Si on compare la variation mesurée de $J_s V$ à 461°C avec les courbes $G(t)$, on trouve $\tau_m = 200$ m, $r = 40$ (figure 11.5). Par contre, les valeurs de a ne s'accordent point avec une courbe $G(t)$. Les erreurs de mesure jouent dans les deux cas un rôle bien trop grand, et les valeurs citées ne peuvent être qu'une indication de l'ordre de grandeur des constantes de temps de σ à 460°C. Aux autres températures, nous manquons de données pour faire ces comparaisons.

Dans tous ces recuits, qui ont été faits sous champ, on n'a vu aucune influence de la direction du champ sur les valeurs considérées ici.

c) Anisotropie uniaxiale induite.

Contrairement aux alliages Fe-Ni et Ni-Co, où il est possible d'atteindre ou d'approcher de près la valeur d'équilibre de l'anisotropie induite, les constantes de temps dans les alliages Fe-Co montrent une très grande dispersion, et on n'atteint pas l'état d'équilibre, même après des recuits très longs.

L'écart entre l'état d'équilibre apparent, obtenu après un recuit long, et l'équilibre vrai, est montré par la figure 11.11, qui donne l'évolution des coefficients de la courbe $M(\varphi)$ sur l'échantillon polycristallin Fe-Co à 40 % de Co. Pendant les recuits B_+ et B_- , M_2 semble chaque fois s'approcher d'une limite, mais cette limite ne peut être qu'un équilibre apparent, car des recuits semblables donnent des limites qui dépendent encore fortement de l'état initial précédent, A_+ ou A_- . On peut supposer que les véritables états d'équilibre B_+ et B_- doivent se situer symétriquement par rapport à une valeur moyenne, qui sera d'environ $M_2 = -100 \text{ Jm}^{-3}$.

On peut décrire ces résultats en supposant un spectre très étalé des constantes de temps. A chaque température, une partie de M_2 serait alors "figée" ; elle ne pourrait pas se modifier au cours d'une expérience, alors qu'une seconde partie serait "mobile". La forme des courbes $M_2(t)$, avec leur début très raide et leur approche lente à une valeur limite confirme aussi cette représentation. Ceci est encore plus frappant si on trace ces courbes sur une échelle de temps dilatée : dans les traitements C_+ et C_- deux tiers de l'anisotropie induite en 20 heures apparaissent dans les premières dix minutes. L'expérience confirme, qu'à plus haute température (C_+ et C_- comparé à B_+ et B_-), la fraction "mobile" de M_2 s'accroît, et que la valeur moyenne autour de laquelle M_2 oscille s'approche davantage de -100 Jm^{-3} , indiquant une réduction de la partie "figée". Les résultats expérimentaux ne permettent pas de distinguer entre un seul spectre très étalé des constantes de temps ou la superposition de plusieurs phénomènes avec des constantes de temps différentes.

La figure 11.11 nous montre aussi que la différence des coefficients M_2 pour les véritables équilibres qui correspondent aux traitements B_+ et B_- sera certainement plus petite que cette différence pour les traitements A_+ et A_- . Ceci est contraire aux résultats obtenus avec les alliages Fe-Ni, où l'anisotropie induite décroît avec la température de traitement. En même temps, la variation du coefficient m_4 montre que l'anisotropie magnétocristalline dépend de la température de traitement, et le sens de la variation est conforme aux changements du degré d'ordre que ces traitements produisent (Figure 11.8). Il semble probable que c'est la présence de l'ordre ordinaire qui entraîne cette décroissance de l'anisotropie induite avec la température.

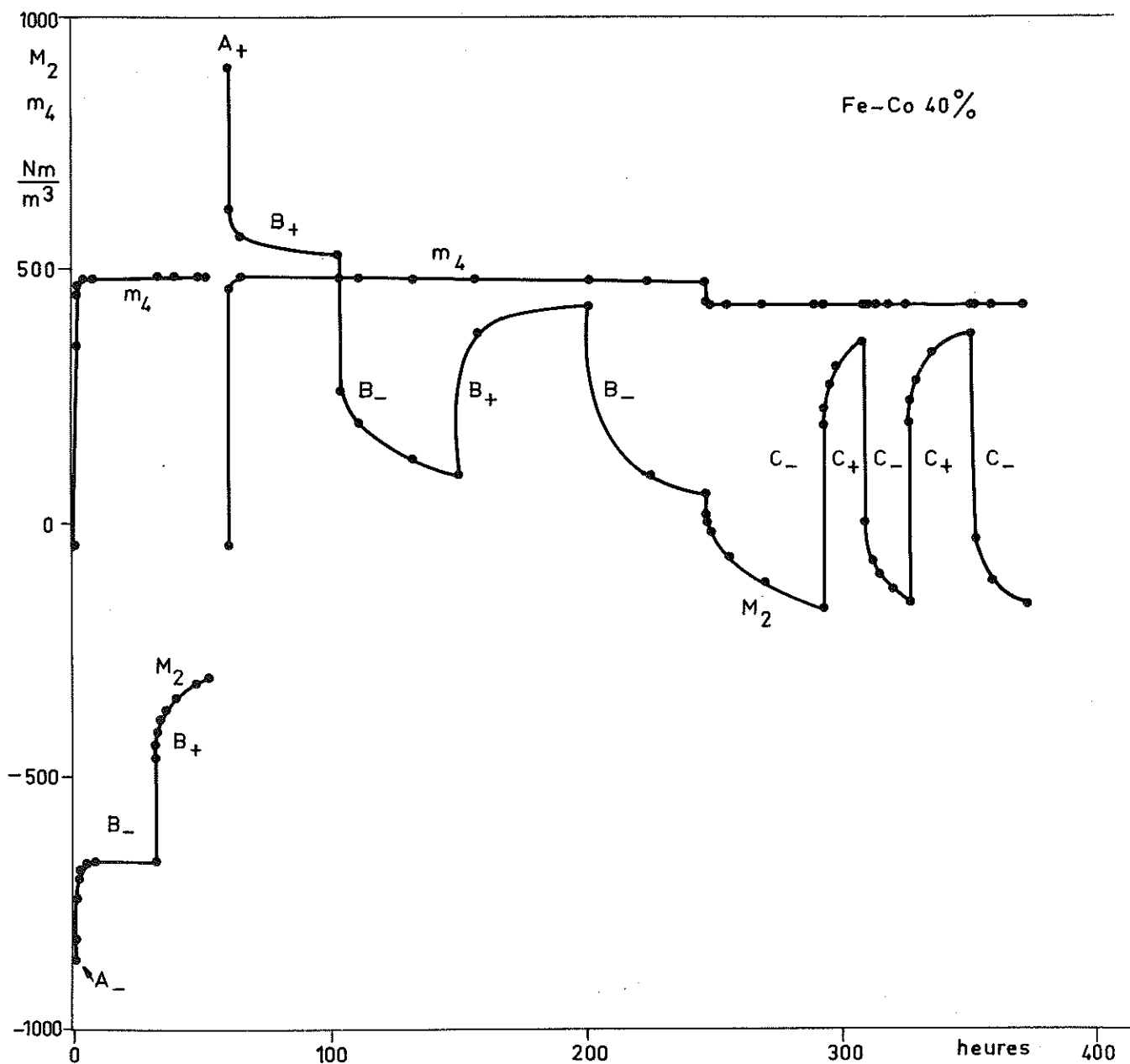


Figure 11.11 - Echantillon polycristallin Fe-Co à 40 % de Co par poids. Evolution des coefficients M_2 et m_4 pendant plusieurs suites de traitements thermiques sous champ. Les coefficients m_2 et M_4 sont pratiquement constants, et ne sont pas représentés. Les traitements sont désignés par les lettres A : trempé de 810°C. B : suites "enchaînées" à 525°C. C : suites "enchaînées" à 575°C. La direction du champ est $\varphi_1 = +\frac{\pi}{4}$ ou $-\frac{\pi}{4}$, selon le signe indiqué.

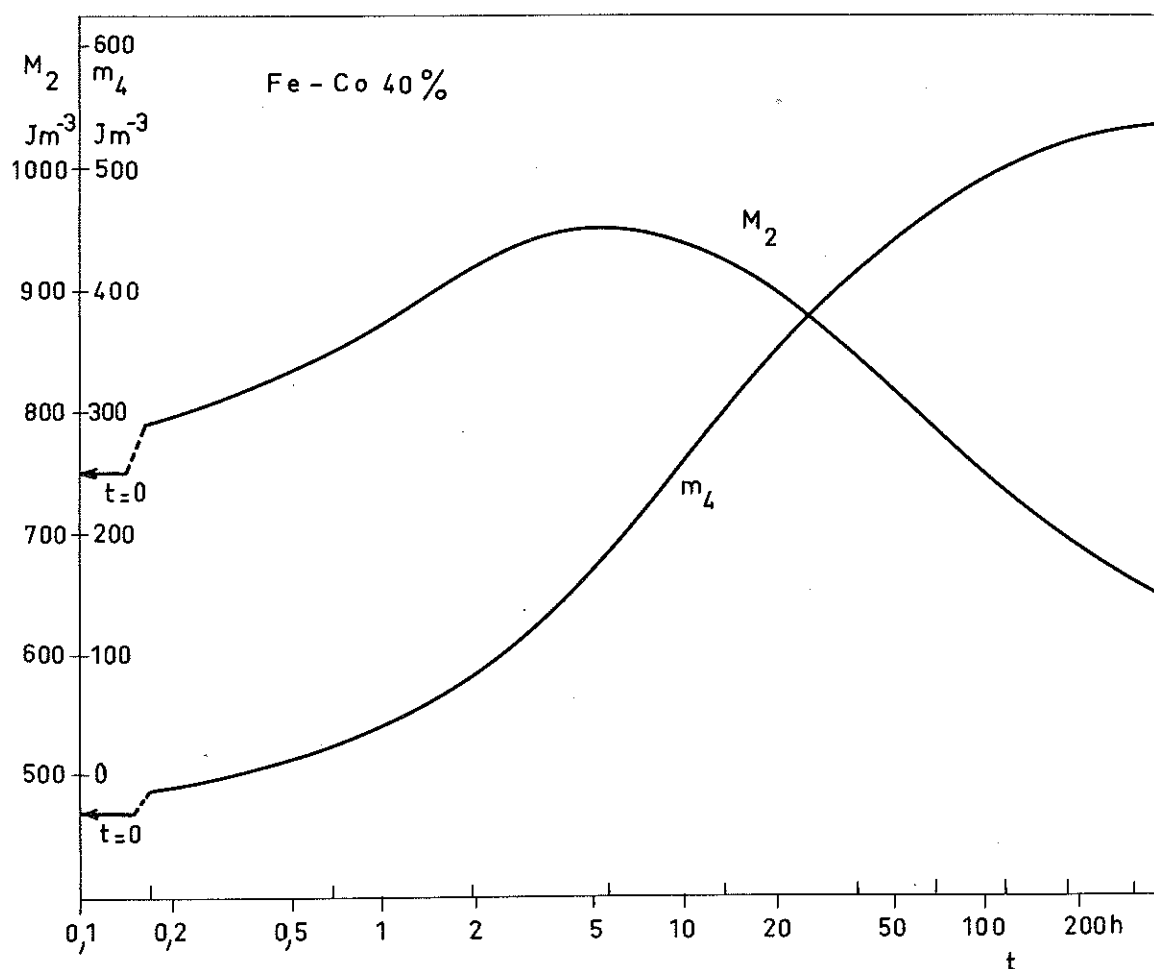


Figure 11.12 - Evolution de M_2 et m_4 pour l'échantillon Fe-Co à 40 % de Co. Echelle logarithmique du temps. La direction du champ est toujours $\varphi_1 = +\frac{\pi}{4}$. L'état initial ($t = 0$) est obtenu par une trempe de 800°C ; les recuits sont "enchaînés", et se font à 425°C .

La figure 11.12 confirme cette interprétation. Nous partons d'un état trempé de 810°C , et poursuivons par des recuits enchaînés à 425°C avec la même direction du champ. Le changement progressif de m_4 indique que l'ordre ordinaire commence à s'établir progressivement. La courbe de M_2 montre que l'anisotropie induite commence d'abord par augmenter, pour décroître ensuite jusqu'à une valeur inférieure à celle du départ. Même après 300 h, on est encore loin de l'équilibre véritable. L'étalement des constantes de temps pour l'établissement de l'ordre ordinaire semble être plus faible que pour l'établissement de l'anisotropie induite.

Nous avons déterminé le changement de M_2 pour deux traitements perpendiculaires, c'est-à-dire la partie "mobile", sur ce même échantillon, à diverses températures, en mesurant en même temps m_4 et le moment magnétique à saturation ($J_s V$). La figure 11.13 montre ces résultats et indique aussi la durée des recuits utilisés. Plus la température de traitement était basse, plus nous avons allongé les recuits, pour compenser dans la mesure du possible l'allongement des constantes de temps. La variation de m_4 et $J_s V$ avec la température du recuit, et la discontinuité vers 720°C confirment encore une fois la présence de l'ordre ordinaire. Le changement maximum de $J_s V$ est évidemment moindre que pour l'alliage à 50 %, et n'atteint que 1,3 %.

Les constantes de temps des variations de M_2 sont très étalées. Par conséquent, la seule chose certaine est que les amplitudes des parties "mobiles" portées sur la figure 11.13 sont inférieures aux amplitudes ΔM_2 pour des traitements de durée infinie. On pourrait même soutenir, que

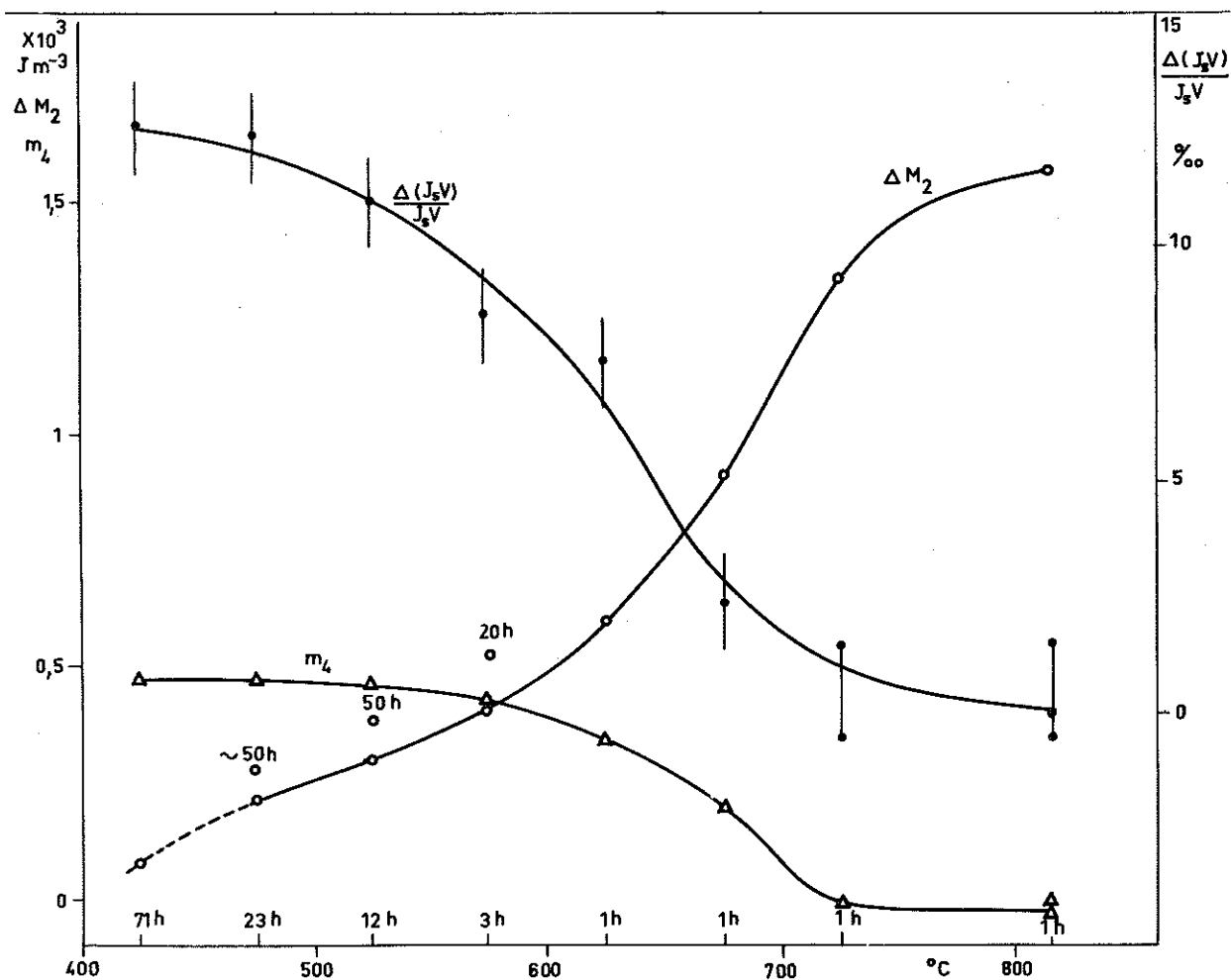


Figure 11.13 - Echantillon Fe-Co à 40 % de Co en poids. ΔM_2 - changement de M_2 pour deux traitements perpendiculaires. $\Delta(J_s V)/J_s V$ - changements relatifs du moment magnétique à saturation mesuré après ces mêmes recuits. L'erreur possible est indiquée par les segments verticaux. On a porté les valeurs de ΔM_2 , $\Delta(J_s V)/J_s V$ et le coefficient m_4 en fonction de la température du recuit, en indiquant sa durée. Quelques points isolés donnent des valeurs de ΔM_2 pour d'autres recuits, de durée plus longue.

seule la durée trop courte de nos recuits est responsable de la décroissance de ΔM_2 à basse température, et que la courbe véritable doit monter. Pourtant, la corrélation entre l'apparition de l'ordre ordinaire et la diminution des valeurs de ΔM_2 est trop frappante pour ne pas admettre que ces phénomènes sont liés. En plus, cette objection n'expliquerait pas les observations de la figure 11.12.

Nous avons fait des mesures assez semblables sur l'échantillon Fe-Co à 50 % de Co. Nous ne les décrivons pas en détail, mais les résultats s'accordent complètement avec ceux exposés ci-dessus.

Nous pouvons conclure, que dans les alliages Fe-Co à 40 et 50 %, les constantes de temps d'établissement de l'anisotropie uniaxiale induite sont très étalées, et que l'amplitude maximum de cette anisotropie est d'autant plus réduite que l'ordre ordinaire est plus important.

Il ne nous est pas possible de faire une comparaison quantitative avec la théorie, car nous n'avons pas obtenu les états d'équilibre thermodynamique, les seuls auxquels on peut appliquer la formule (7.22). Qualitativement, l'accord est bon, car dans les alliages ordonnés d_2^{-1} devient beaucoup plus petit.

RÉFÉRENCES

- [Ak 28] AKULOV N. - Zs. f. Phys. 52 (1928) 389-405.
- [Ak 39] АКУЛОВ, Н.С. Ферромагнетизм, Москва 1939.
- [Ao 61] AOYAGI K. - Sci. Rep. res. Inst. Tohoku Univ. A 13 (1961) 137-50.
- [Be 30] BECKER R. - Zs. f. Phys. 62 (1930) 253-69.
- [Bi 59] BIRSS R.R. - Advances in Physics 8 (1959) 252-91.
- [Bo 51] BOZORTH R.M. - Ferromagnetism, van Nostrand 1951.
- [Bo 53] BOZORTH R.M. and HAMMING R.W. - Phys. Rev. 89 (1953) 865-9.
- [Ca 58] CARR W.J. - Phys. Rev. 109 (1958) 1971-6.
- [Ch 56] CHIKAZUMI S. - J. phys. Soc. Jap. 11 (1956) 551-8.
- [Di 58] DIENES G.J. - Acta Metall. 6 (1958) 278-82.
- [Dr 60] DRAGSDORF R.D. - J. appl. Phys. 31 (1960) 434-6 (L).
- [dV 59] de VRIES G., van GEEST D.W., GERSDORF R. en RATHENAU G.W. - Physica 25 (1959) 1131-8.
- [El 41] ELLIS W.C. and GREINER E.S. - Trans. Am. Soc. Metals. 29 (1941) 415-34.
- [Fa 53] FAST J.D. - Stahl und Eisen 73 (1953) 1484-96.
- [Ge 60] GERSDORF R. - Physica 26 (1960) 553-74 erratum 1028.
- [Ge 61a] GERSDORF R. - Physica 27 (1961) 381-4.
- [Ge 61b] GERSDORF R. - Thèse Amsterdam 1961.
- [Ge 61] GERSTNER D. and KNELLER E. - J. appl. Ph. 32 (1961) 364S-365S.
- [Go 49] GOLDMAN J.E. and SMOLUCHOWSKI R. - Phys. Rev. 75 (1949) 310-11.
- [Gr 59] GRAHAM C.D. - J. appl. Phys. 30 (1959) 317S.
- [Gr 60] GRAHAM C.D. - J. appl. Phys. 31 (1960) 150S-151S.
- [Gu 56] GUTTMAN L. - Solid State Physics 3 (1956) 145-223.
- [Ha 59] HALL R.C. - J. appl. Phys. 30 (1959) 816-9.
- [Ha 60] HALL R.C. - Trans metall. Soc. A.I.M.E. 218 (1960) 268-9.
- [Hu 58] HUNTINGDON H.B. - Solid State Physics 7 (1958) 213-351.
- [Ii 55] IIDA S. - J. phys. Soc. Jap. 10 (1955) 9-22.
- [Iw 58] IWATA T. - Sci. Rep. res. Inst. Tôhoku Univ. A 10 (1958) 34-50.
- [Iw 61] IWATA T. - Sci. Rep. res. Inst. Tôhoku Univ. A 13 (1961) 337-355 ; 356- 373.
- [Jo 51] JOSSO E. - J. Phys. Rad. 12 (1951) 399-401.
- [Ke 55] KEFFER F. - Phys. Rev. 100 (1955) 1692-8.
- [Ki 60] KITTEL C. and VAN VLECK J.H. - Phys. Rev. 118 (1960) 1231-2.

- [LC 54] Le CLAIRE A.D. and LOMER W.M. - Acta Metall. 2 (1954) 731-42.
- [Le 55] LEE E.W. - Rep. Progr. Phys. 18 (1955) 184-229.
- [Li 61] LI C.Y. and NOWICK A.S. - Acta Metall. 9 (1961) 49-58.
- [Ma 54] MASUMOTO H., SAITO H. and SHINOZAKI M. - Sci. Rep. res. Inst. Tohoku Univ. A 6, (1954) 523-8.
- [Ne 44] NEEL L. - J. Phys. Rad. 5 (1944) 241-51.
- [Ne 54] NEEL L. - J. Phys. Rad. 15 (1954) 225-39.
- [Ne 55] НЕЙМАН М.В. и НИНЯЕВ А.Я. - Докл. Акад. Наук. С.С.С.Р. 102 (1955) 969-72.
- [No 61] NOWICK A.S. and SERAPHIM D.P. - Acta Metall. 9 (1961) 40-8.
- [Pa 62] PAULEVÉ J., DAUTREPPE D., LAUGIER J. et NÉEL L. - C.R. Ac. Sci. 254 (1962) 965-8.
- [Po 31] POWELL F.C. - Proc. Camb. phil. Soc. 27 (1931) 561-9.
- [Ri 37] RICHTER G. - Ann. Physik. [5] 29 (1937) 605-35.
- [Ri 54] RICE O.K. - J. chem. Phys. 22 (1954) 1535-44.
- [Se 61] SERAPHIM D.P. and NOWICK A.S. - Acta Metall. 9 (1961) 85-97.
- [Sl 61] SLONCZEWSKI J.C. - (communication personnelle).
- [Ta 55] TANIGUCHI S. - Sci. Rep. res. Inst. Tohoku Univ. A 7 (1955) 269-81.
- [Ta 50] TAYLOR A. - J. Inst. Metals 77 (1950) 585-94.
- [Tu 59] ТУРОВ Е.А. и МИЦЕК А.И. ЖЭТФ 37 (1959) 1127-32.
- [Tu 60] ТУРОВ Е.А. и МИЦЕК А.И. ЖЭТФ 38 (1960) 1847-51.
- [Ve 59] VERGNE R. - J. Phys. Rad. 20 (1959) 254-7.
- [Ve 62] VERGNE R. - Thèse Grenoble 1962.
- [Vo 40] VONSOVSKIJ, S. - J. Phys. Moscow 3 (1940) 181.
- [We 55] WEDDIGEN C. - Diplome d'Etudes Supérieures, Grenoble, 1955.
- [Ya 58] YAMAMOTO M. and NAKAMICHI T. - J. phys. Soc. Jap. 13 (1958) 228-9 (L).
- [Ya 59] YAMAMOTO M. and NAKAMICHI T. - Sci. Rep. res. Inst. Tohoku Univ. A 11 (1959) 168-82.
- [Ya 60] YAO Y.L. - J. chem. Phys. 33 (1960) 741-3.
- [Ya 61] YAMAMOTO M. TANIGUCHI S. and AOYAGI K. - Sci. Rep. res. Inst. Tohoku Univ. A 13, (1961) 117-36.
- [Ze 47] ZENER C. - Phys. Rev. 71 (1947) 34-8.
- [Ze 48] ZENER C. - Elasticity and Anelasticity of Metals, Univ. of Chicago Press, 1948.
- [Ze 54] ZENER C. - Phys. Rev. 96 (1954) 1335-7.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	5
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE 1 - METHODES DE CALCUL.....	9
1.1 - Hypothèses.....	9
1.2 - Notations.....	10
CHAPITRE 2 - CALCUL DE L'ENTROPIE.....	15
CHAPITRE 3 - CALCUL DE L'ENERGIE.....	18
3.1 - Quelques moyennes.....	18
3.2 - Termes d'interaction magnétique dipolaire.....	18
3.3 - Termes d'interaction à courte distance.....	22
CHAPITRE 4 - DETERMINATION DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES.....	25
4.1 - L'anisotropie magnétique.....	25
4.2 - La déformation du réseau.....	25
a) Constantes élastiques.....	25
b) Maille.....	25
c) Magnétostriktion.....	25
4.3 - La transformation ordre-désordre.....	32
4.4 - La variation des propriétés avec la concentration.....	32
CHAPITRE 5 - VARIATION THERMIQUE DES CONSTANTES D'INTERACTION.....	34
CHAPITRE 6 - CHANGEMENTS D'ORDRE QUI APPARAISSENT PAR UN RECUIT.....	38
6.1 - Réseau cubique centré.....	38
6.2 - Réseau cubique à faces centrées.....	39
CHAPITRE 7 - PROPRIETES DES CRISTAUX AVEC ORDRE INDUIT.....	42
7.1 - La déformation et l'anisotropie magnétique.....	42
7.2 - Application à des expériences particulières.....	42
a) Trainage magnétique.....	43
b) Anisotropie uniaxiale induite par un recuit sous tension mécanique.....	44
c) Trainage de la magnétostriktion.....	44
d) Anisotropie induite par un recuit sous champ.....	45
e) Trainage magnétique.....	45

	Pages
7.3 - Contribution à l'anisotropie magnétique cubique.....	45
7.4 - Echantillons polycristallins.....	46
CHAPITRE 8 - CONCLUSIONS	47

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 9 - INTRODUCTION.....	51
CHAPITRE 10 - TECHNIQUES DE MESURE.....	53
10.1 - La balance.....	53
a) Les couples de décentrage et de gradient.....	53
b) Le couple d'inclinaison.....	55
c) Le couple de magnétostriction.....	56
d) Le couple de champ fini.....	56
e) Construction de l'aimant et de la balance.....	59
10.2 - Le four de traitement.....	59
10.3 - Les échantillons.....	62
CHAPITRE 11 - MESURES SUR DIVERS ALLIAGES.....	64
11.1 - Alliages Fe-Ni.....	64
a) Structure.....	64
b) Anisotropie uniaxiale induite.....	65
c) Cinétique.....	68
11.2 - Alliages Ni-Co.....	70
a) Structure.....	70
b) Anisotropie uniaxiale induite.....	71
11.3 - Alliages Fe-Co.....	74
a) Structure.....	74
b) Détermination de l'ordre ordinaire.....	77
c) Anisotropie uniaxiale induite.....	79

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LE FERROMAGNETISME FAIBLE

Vu,
Grenoble, le 18 mai 1962
Le Président de la Thèse
L. NEEL

Vu,
Grenoble, le 19 mai 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
L. WEIL

Vu, et permis d'imprimer
Le Recteur de L'Académie de Grenoble
R. TREHIN

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 143 — 1962