

THESE

Présentée par

David W. Taylor

pour obtenir le grade de Docteur

de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(Arrêté ministériel du 23 novembre 1988)

(Spécialité : Science et génie des matériaux)

Analyse expérimentale des mécanismes de coercitivité de plusieurs aimants permanents Terre Rare-Fer-Bore

Date de soutenance : 12 juin 1992

Composition du Jury :

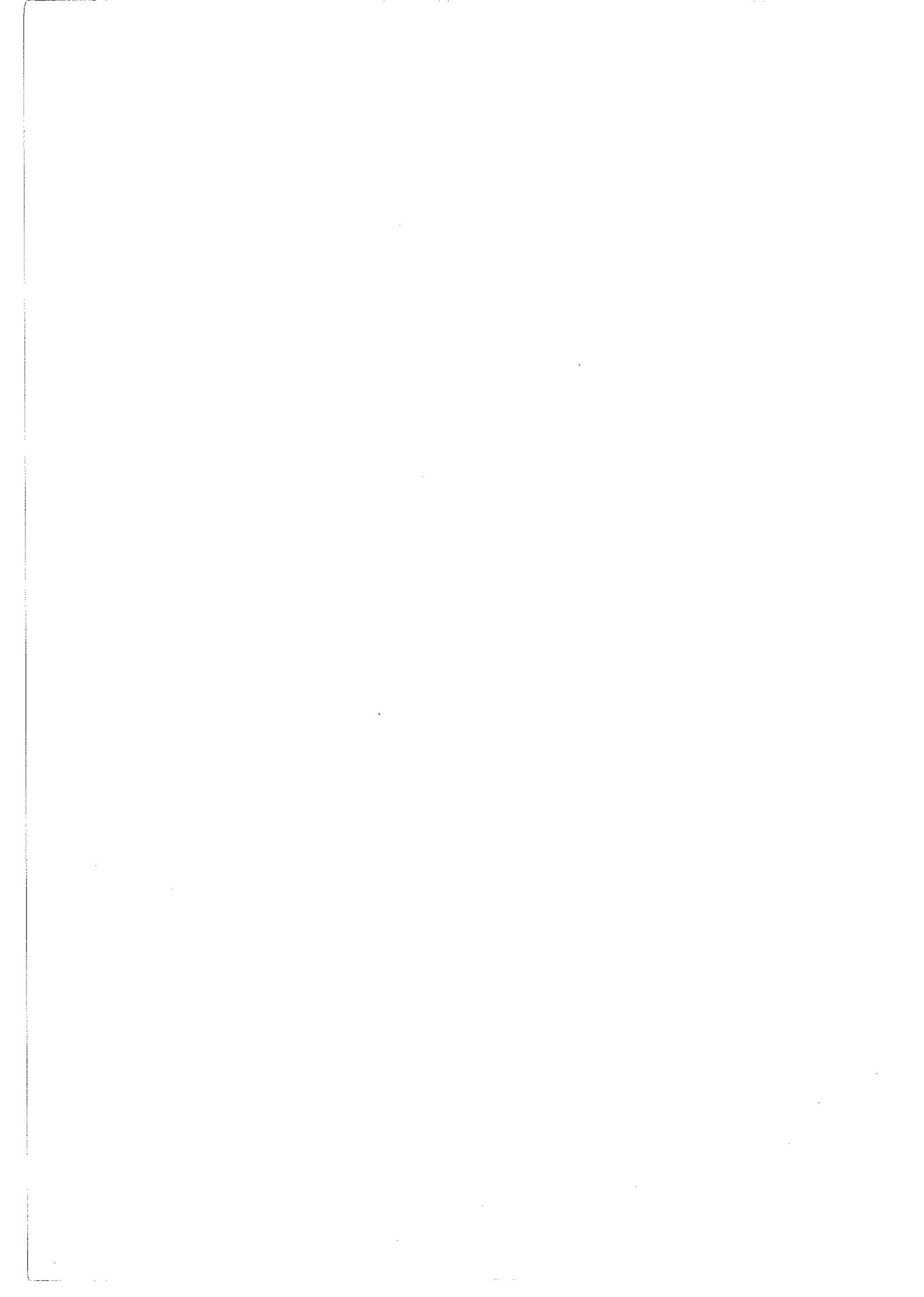
P.DESRE Président

D. GIVORD
I.R. HARRIS
J.L. PORTESEIL
M.F. ROSSIGNOL
P. TENAUD

Thèse préparée au Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS



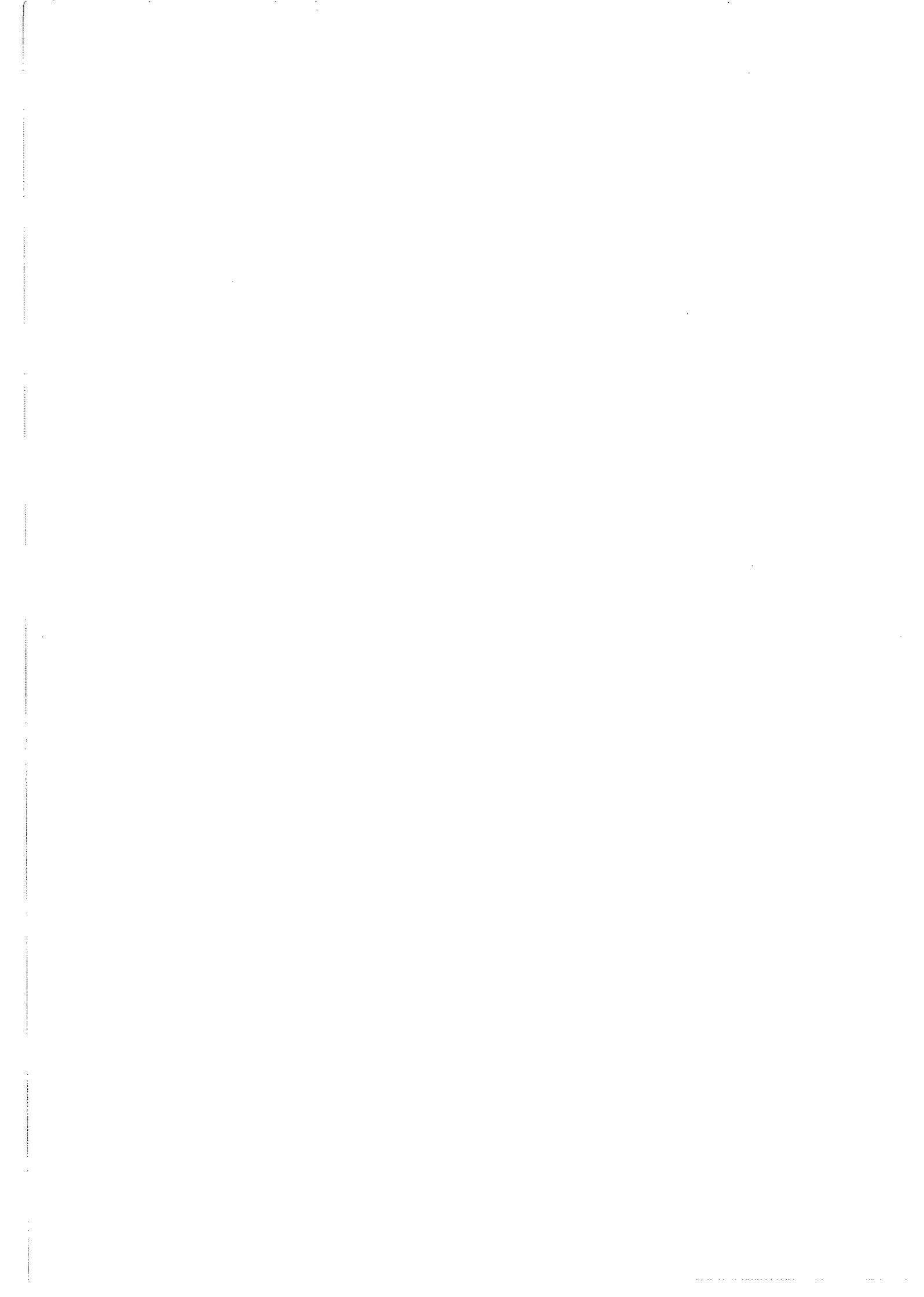
For
Pascale



'Few subjects in science are more difficult to understand than magnetism.'
Encyclopedia Britannica, Fifteenth Edition 1989.



www.khanacademy.org/a/magnetism



Acknowledgements

Cette thèse a été préparée au Laboratoire Louis Néel (C.N.R.S. Grenoble) France sous la co-direction de Michel Rossignol, Professeur à L'Institut National Polytechnique de Grenoble, and Dominique Givord, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du Laboratoire Louis Néel. Michel et Dominique je tiens ici à vous exprimer toute ma gratitude pour l'amitié, la disponibilité et l'aide quotidienne que vous m'avez offertes.

Je tiens à remercier tous les participants du projet européen C.E.A.M. - *Concerted European Action on Magnets* . C'est une grande famille travaillant sur les aimants permanents. Parmi eux je pense particulièrement à Dr. Jesus Gonzalez et Professor Joseph Fidler qui font également partie du contrat européen REMCOMIC qui a financé mon travail. Les congrès et les réunions ont toujours été pour moi une source d'informations et de plaisir.

Je remercie également les personnalités qui ont accepté de participer au jury de cette thèse:

Monsieur P. Desré, Professeur à l' I.N.P.G., qui a accepté de presider le jury, Monsieur Jean-Louis Porteseil, Professeur à l' Université Joseph Fourier Grenoble, Monsieur Philippe Tenaud, Ingénieur d'Etudes dans la société Aimants UGIMAG ainsi que Prof. I.R. Harris from the University of Birmingham to whom I would particularly like to express my sincere gratitude for his early encouragement in the field of magnets and magnetism and for giving me the opportunity to work in Grenoble.

I would also like to thank everybody in the Laboratory Louis Néel and Grenoble who helped make my stay here so enjoyable, memorable and interesting, in particular:

J.P. "Anyways" Nozières - who must accept a large part of the blame for me starting this Ph.D.

Orphée " Flat for 1 year mate, friend for life" Cugat

Oran " Portable Porsche " (or was that a Classic Renault 5 Diesel) Mc Grath

Ken "Jump Bar" Mackay "The master of A-B plots" with whom I have never skied at

Chamrousse and when I needed him most was visiting a crevasse
Chika "190 4S" Otani "Good evening Chika." "Its three in the morning in Japan David!"
Andrew "I thought maybe tonight we could go for a few beers " "when are you
moving your stuff out of the office? " Ball-- its nice to feel wanted!
James "EEC" Gavigan, Michel "Mac" Maeder, (et puis donc le reseau MACINTOSH
Louis Néel me permettant de rédiger cette thèse en utilisant plusieurs MAC's et
beaucoup de mémoire!). Jean " 16 Tesla Je ne crois pas aux Lemings" Voiron, et Jean-
François " qui n'a toujours pas trouvé le y " Guillaud, for their time spent in getting
me those BIG fields. Albert " Il faut dormir la nuit" Barlet, for those little fields!
Robert, Michel Bouvier et tous ceux qui font tourner les roues du labo. Pierre
Antoine "Quick?!" Petit, Olivier "Subroutine" Geoffroy, Roger "want to buy a
Peruvian jumper?" McMinn, Serge "pas après 1.30" Biston, Jacques "party...party"
Deportes, Maman Yvette, et ses petites soeurs Isabelle et Murielle, Etienne de
LaCheisserie, Florence, who must stop fighting with Oran to have the Laser at night!
Mais maintenant qu'ils font chambre à part cela doit mieux se passer! Claire, Thierry,
Christophe "oops my pencil has broken again" Bastide, Bernard et Michel l'équipe
très efficace de la reprographie....et avant de diverger un peu, un special thank you
to Michel "le maître" Rossignol et Dominique "δ.. oui.. 99%, no 96%, no in fact 92%
.....er well maybe 93.456%.... mais de toutes façons au moins 200% de travail!"
Givord. I would liken them to Jekyll and Hyde, but I think this is rather unfair to
both of them though I'm sure both of you understand the sense!
Isotope pour ses carottes quand j'avais vraiment faim, Baldric the Syquest,
Humphrey the plant, Jesus Gonzalez (we almost made an excellent team), Joseph
Fidler (who must stop "borrowing" disposable toothbrushes from the toilets at
Madrid meetings), J.M. Cadogan (for those e-mails during the writing up stage and
the "Bon Courage" which really is too much to take five times a day) et bien sûr tous
les concombres qui ont couru dans le labo...

Above all I am indebted to my parents who encourage and support me in
everything I do.

Finally an enormous hug for Pascale, whom I discovered at the same time as
coercivity... I'm not sure which is the easier to understand! Between them I have
found myself occupied day and night. Thank you for your support, patience and
help during my Ph.D and your capacity to just put up with me!

TABLE DES MATIERES

PARTIE I PRESENTATION DE LA COERCITIVITE

CHAPITRE I

<u>COERCITIVITE ET MICROSTRUCTURE</u>	5
I La microstructure: conditions d'existence de la coercitivité	5
1 Anisotropie de forme et coercitivité	6
2 Anisotropie intrinsèque et coercitivité	7
(i) <i>Microstructure adaptée à une coercitivité de nucléation</i>	7
(ii) <i>Microstructure adaptée à une coercitivité de piégeage-dépiégeage des parois</i>	9
3 Les aimants industriels: bilan et performances	10
II Mécanismes de coercitivité et microstructure dans les aimants Nd-Fe-B frittés	12
1 Opérations métallurgiques déterminant la coercitivité	12
2 Rôle du recuit à 600°C	13
(i) <i>Phases magnétiques dans les joints de grains</i>	13
(ii) <i>Etude de la phase A₁</i>	14
III Métallurgies alternatives pour l'obtention de coercitivité	17
1 Trempe sur roue	18
2 Alliages par voie mécanique	19

CHAPITRE II

MODELISATION DE LA COERCITIVITE

	21
I Les modèles "limite": retournement d'aimantation dans un grain isolé dont les caractéristiques magnétiques sont homogènes	21
1 Cas du retournement global et uniforme	21
2 Cas du retournement non uniforme	24
<i>(i) Cas des systèmes à pure anisotropie de forme</i>	25
<i>(ii) Cas des systèmes à forte anisotropie intrinsèque</i>	26
II Les mécanismes de coercitivité:	
modélisation de la microstructure	28
1 Mécanismes initiaux: modélisation du défaut à l'origine de la nucléation	28
<i>(i) Puits à bords verticaux</i>	29
<i>(ii) Puits à bords en biseau</i>	30
<i>(iii) Perturbation d'anisotropie quasi-harmonique</i>	31
2 Mécanisme de progression de la paroi: expansion du noyau initial dans la phase principale	33
3 Mécanisme de piégeage: modélisation des défauts-pièges	36
III Analyse de la variation thermique expérimentale du champ coercitif	40
1 Approches phénoménologiques	40
<i>(i) Barrière reliée à l'énergie d'anisotropie</i>	40
<i>(ii) Barrière reliée à l'énergie de paroi</i>	42
2 Approches microscopiques des mécanismes de coercitivité	44
<i>(i) Modélisation à une dimension</i>	44
<i>(ii) Ebauche d'une modélisation à 3 dimensions</i>	48
3 Prise en compte de l'activation thermique	49

PARTIE II ANALYSE DES MECANISMES DE COERCITIVITE DES $R_2Fe_{14}B$

CHAPITRE III

DETERMINATION DE L'ENERGIE ET DE LA LARGEUR DE PAROI DANS LES SYSTEMES $R_2Fe_{14}B$ 55

I Relations générales	55
II Approximations usuelles	57
III Application aux alliages terre-rare (R)-métal de transition 3d (M) (en particulier aux composés $R_2Fe_{14}B$)	58
1 Les difficultés rencontrées	58
(i) Paramètres d'anisotropie	58
(ii) Nature de l'aimantation	59
2 Les remèdes apportés pour la détermination de γ et δ dans les systèmes $R_2Fe_{14}B$	59
IV Procédure et approximations	63
1 Composés $R_2Fe_{14}B$ ne contenant qu'une terre rare	63
(i) Choix généraux	63
(ii) Choix spécifiques à la détermination de la largeur de paroi	65
2 Composés à deux terres rares du type $(Nd_xDy_{1-x})_2Fe_{14}B$	68
3 Résultats	69

CHAPITRE IV

TRAINAGE MAGNETIQUE 79

I Les paramètres du trainage	80
1 La viscosité magnétique S	80
2 Le coefficient de viscosité magnétique S_v (champ de fluctuation thermique)	82
3 Le volume d'activation v_a	83
II La procédure expérimentale de détermination de S_v	85
1 Présentation	85
2 Mise en œuvre	89
(i) Conditions générales	89
(ii) Exemple	89

<u>CHAPITRE V</u>	
<u>ANALYSE DES VARIATIONS THERMIQUES DU CHAMP COERCITIF</u>	95
I Les expériences	95
1 L'appareillage	95
2 Les processus de mesure	98
(i) <i>pour le champ coercitif</i>	98
(ii) <i>pour le trainage</i>	100
II Présentation des aimants étudiés	101
III Résultats expérimentaux	104
1 Trainage magnétique	104
(i) <i>Le coefficient de viscosité magnétique $\mu_0 S_v$</i>	104
(ii) <i>Volume d'activation v_a</i>	106
2 Champ coercitif	109
3 Aimantation spontanée	110
IV Mise en œuvre du modèle	111
V Les noyaux actifs des aimants Nd-Fe-B	117

PARTIE III LA CONTRIBUTION DIPOLAIRE A LA COERCITIVITE

CHAPITRE VI

EVALUATION DIRECTE DES CHAMPS

DIPOLAIRES IMPLIQUES DANS

LE RETOURNEMENT D'AIMANTATION DES GRAINS

121

I Le principe de l'évaluation

122

1 Mise en œuvre expérimentale (sur l'exemple de NdFeB)

122

2 Contrôle des conditions de validité

124

II Effets d'environnement

125

1 Homogénéité magnétique ou hétérogénéité magnétique (configuration coercitif)

125

2 Expérience de dilution

131

III Champs dipolaires et coercitivité

135

1 Champs dipolaires impliqués dans le retournement de l'aimantation d'un grain

136

2 Analyse des résultats expérimentaux

137

CONCLUSION

141

REFERENCES

143

List des publications issues de ce travail

149

L'aimant, dans la réalité industrielle d'aujourd'hui, est devenu un composant indispensable de nombreux dispositifs. Sous un faible volume, on lui demande de fournir au milieu extérieur une induction magnétique importante, dans des conditions de géométrie et d'environnement de plus en plus exigeantes. De ce fait, la conjonction est obligée entre les deux propriétés magnétiques fondamentales: Aimantation rémanente et coercitivité.

L'aimantation rémanente M_r , ou aimantation en champ interne nul, fixe la limite de l'induction que peut fournir l'aimant. Elle est directement liée à une propriété intrinsèque du matériau, l'aimantation spontanée M_s .

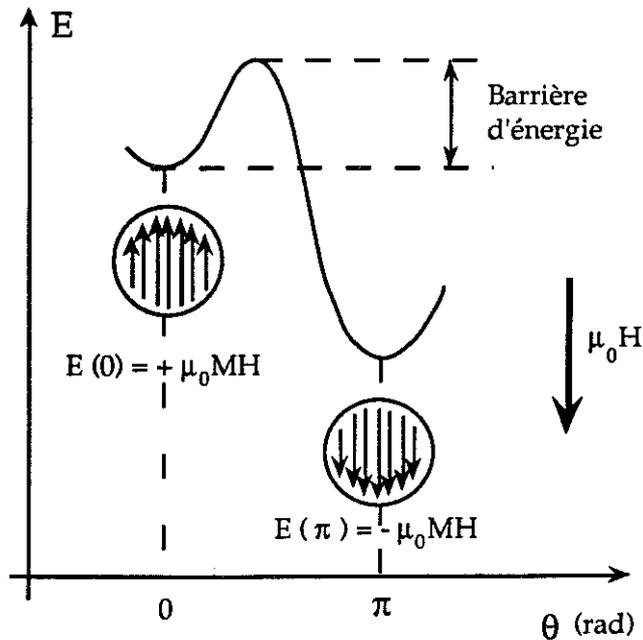
S'assurer d'une bonne aimantation rémanente, c'est donc Prendre en compte les moments intrinsèques des éléments utilisés pour le matériau recherché et mettre en œuvre des méthodes efficaces pour réaliser leur orientation unidirectionnelle la plus complète et la plus rigide possible. Ce n'est pas là une entreprise facile mais l'objectif est bien défini.

La coercitivité, c'est la propriété qui caractérise les matériaux durs (le plus souvent à l'état saturé). Elle fait que le retournement de leur aimantation n'accompagne pas le retournement du champ magnétique dans lequel ils sont plongés; elle se mesure par la valeur du champ inverse qu'il est nécessaire d'appliquer pour obtenir ce retournement: le champ coercitif de l'aimantation.

La coercitivité n'est pas une propriété intrinsèque d'un quelconque matériau magnétique, mais le résultat de la mise en situation de certaines propriétés intrinsèques, au travers d'une microstructure adaptée.

Quelles propriétés intrinsèques?

Placé dans un champ inverse (qui peut être seulement son propre champ démagnétisant), un aimant est un système métastable: L'orientation des moments magnétiques parallèlement au champ correspond à un puits



d'énergie plus profond que celui auquel correspond leur orientation antiparallèle (cf. figure). La barrière d'énergie séparant obligatoirement ces deux puits (caractéristiques de stabilité) est un élément essentiel de la coercitivité, à laquelle participe tout ce qui fait l'anisotropie d'un matériau.

Malgré de nombreuses études, en particulier avec des moyens d'observation directe (microscopie électronique par

exemple), la compréhension des mécanismes de renversement d'aimantation est encore loin d'être complète. Ces mécanismes sont multiples et efficaces à des échelles très variées. Ils mettent en jeu des inhomogénéités de nature, de taille ou de configuration très diverses.

Notre travail est centré sur la caractérisation magnétique expérimentale des relations entre coercitivité et microstructure, à la fois caractérisation directe et par l'intermédiaire de modèles.

L'exposé qui suit est divisé en trois parties:

1°) Une présentation du phénomène coercitif :

- sa relation observée à la microstructure, à laquelle nous avons (ponctuellement) participé pour ce qui concerne les aimants NdFeB frittés,
- le panorama des voies engagées pour le modéliser.

2°) L'analyse très attentive et soignée de la coercitivité de plusieurs matériaux à aimant à base de $R_2Fe_{14}B$, sur la base d'un modèle développé depuis quelques années au laboratoire Louis Néel et qui teste la cohérence entre la variation thermique du champ coercitif et l'interprétation classique des résultats de trainage magnétique.

3°) La proposition d'un protocole expérimental nouveau pour l'évaluation directe du champ dipolaire local impliqué dans le retournement d'aimantation, très fortement dépendant de l'environnement des cristallites.

PARTIE I

Présentation de la coercitivité



de la microstructure aux mécanismes de coercitivité (chapitre I)

des mécanismes modélisés à l'expérience (chapitre II)

CHAPITRE I

COERCITIVITE ET MICROSTRUCTURE

L'expérience prouve qu'un matériau massif, de composition uniforme, demeure très peu coercitif, quelles que soient ses propriétés magnétiques intrinsèques.

C'est par l'existence d'hétérogénéités, de structure ou de composition, qu'un matériau - pas n'importe quel matériau - acquiert ses propriétés coercitives. Sa configuration, au regard de dimensions allant de la centaine de nanomètres à la dizaine de microns - c'est ce qu'on nomme la microstructure -, apparaît, en effet comme un élément indispensable à la transformation de propriétés magnétiques intrinsèques de l'alliage de base (telles qu'aimantation, champ cristallin, échange, etc...) en cette propriété extrinsèque particulière qu'est la coercitivité. L'amélioration constante des procédés d'observation directe (MEB, MET, microscopie à effet Kerr, etc...) permet aujourd'hui une exploration très complète, utile à une meilleure compréhension des mécanismes de coercitivité. Il faut cependant noter que l'échelle micrométrique - celle de la microstructure - ne correspond pas, en général, à l'échelle de ces mécanismes.

I - La microstructure: conditions d'existence d'un certain type de coercitivité

Une microstructure donnée est définie en fonction de son aptitude à entraver les mécanismes de franchissement de telle ou telle barrière d'énergie. Il y a donc une microstructure adaptée à chaque barrière d'énergie, qui a pour fonction de rendre cet obstacle le plus longtemps possible insurmontable aux effets d'un champ inverse croissant, conjugués à ceux des champs démagnétisants intrinsèques et de l'activation thermique.

Sur la base des deux principales catégories de barrières mises en œuvre, anisotropie de forme ou anisotropie magnétocristalline, ce paragraphe décrit qualitativement les relations entre coercitivité et microstructures.

1 - Anisotropie de forme et coercitivité

L'anisotropie de champ démagnétisant est ici à l'origine de la barrière d'énergie. Elle est liée à la forme du grain aimanté qui, de surcroît, doit être suffisamment petit pour être monodomaine. Plus le rapport entre dimensions longitudinale et transversale des grains est élevée, plus forte est l'anisotropie; avec toutefois une limite proportionnelle à l'aimantation rémanente du matériau, mesurée par le champ équivalent :

$$\mu_0 H_A = \frac{\mu_0 M_r}{2}$$

- pour un matériau magnétique idéal ($\mu_0 M \approx 2.4\text{T}$) la limite (absolue) envisageable est donc $\mu_0 H_A \approx 1.2\text{ T}$. En outre, un diamètre trop grand des particules magnétiques a pour effet de réduire fortement cette limite théorique, en permettant la mise en jeu d'une autre barrière d'énergie que l'anisotropie de champ démagnétisant, une barrière d'énergie d'échange franchissable plus aisément (par enroulement de l'aimantation par exemple - cf. chapitre II)

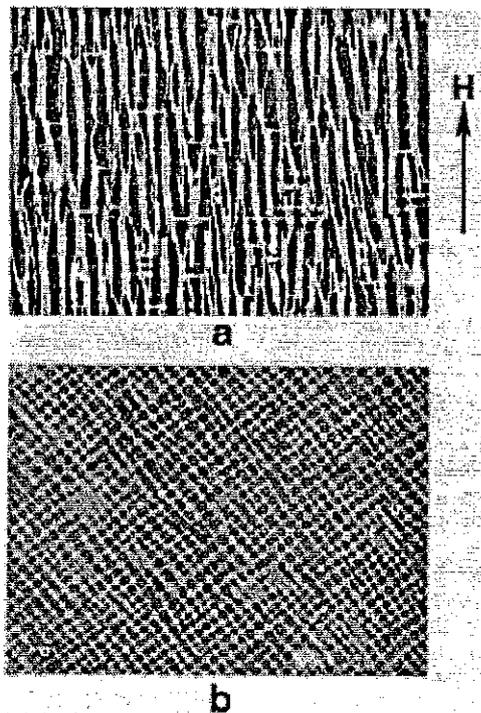


Figure I-1 D'après [De Vos 66]

Le matériau dur le plus représentatif de cette catégorie est l'alliage AlNiCo, apparu au début des années 30. Il a beaucoup évolué depuis, mais les limites au développement de sa coercitivité, inhérentes au type de barrière d'énergie mise en œuvre, sont à l'origine du déclin relatif de sa production.

Sa microstructure - figure I-1 a et b ci-contre, parallèle (a) perpendiculaire (b), au champ - peut être décrite comme une assemblée de grains monocristallins fortement magnétiques (phase Fe-Co), étirés dans une même direction grâce, par exemple

à un recuit sous champ au dessous de la température de Curie, et séparés les uns des autres par une phase peu ou pas magnétique (Ni-Al).

Cette séparation très fine des phases magnétiques et non magnétiques est obtenue au cours du refroidissement de l'alliage par décomposition spinodale.

Malgré des dimensions de grain typiques donnant des rapports l / Φ pouvant aller jusqu'à 50 (longueur l , de 120 à 1000 nm, diamètre Φ , de 20 à 40 nm), le champ coercitif maximum obtenu classiquement pour les aimants AlNiCo est de l'ordre de $\mu_0 H_c = 0.2$ T.

Remarque : Dans les matériaux à anisotropie de forme la barrière d'énergie se développe à l'échelle du grain allongé lui-même. L'échelle de la centaine de nanomètres ou du micron, - l'échelle de la microstructure - est aussi l'échelle du mécanisme de coercitivité.

2 - Anisotropie intrinsèque et coercitivité

Pour être efficace cette anisotropie doit être uniaxiale. Son origine est, dans la plupart des cas, magnétocristalline, mais il peut s'agir aussi, localement, d'une anisotropie de contrainte liée à une inclusion ou à un défaut par exemple.

Le franchissement de ce type de barrière s'effectue selon un processus qui ne concerne pas l'ensemble des moments magnétiques au même instant; la coercitivité est alors limitée par l'apparition, locale, d'un domaine d'aimantation inverse, généralement sur un défaut d'anisotropie, à partir duquel le retournement global est irradié : c'est le mécanisme de nucléation; ou bien la coercitivité est obtenue par l'accrochage des parois sur des ensembles de défauts locaux : c'est le mécanisme de piégeage, actif même dans un matériau à l'état massif.

(i) - Microstructure adaptée à une coercitivité de nucléation

Augmenter la coercitivité signifie, ici, retarder le phénomène de nucléation qui prend naissance sur les défauts.

La microstructure doit donc viser, d'abord, à isoler les défauts, pour localiser leur effet, et marginaliser par là, les plus extrêmes d'entre eux. C'est pourquoi elle se présente sous forme de grains isolés les uns des autres - comme le montre la figure I-2 - dont la taille (généralement quelques microns) répond au double critère, de limiter les effets "nucléants" d'un défaut au seul grain auquel il appartient, tout en évitant, par un broyage trop agressif de créer de nouveaux défauts plus efficaces encore.

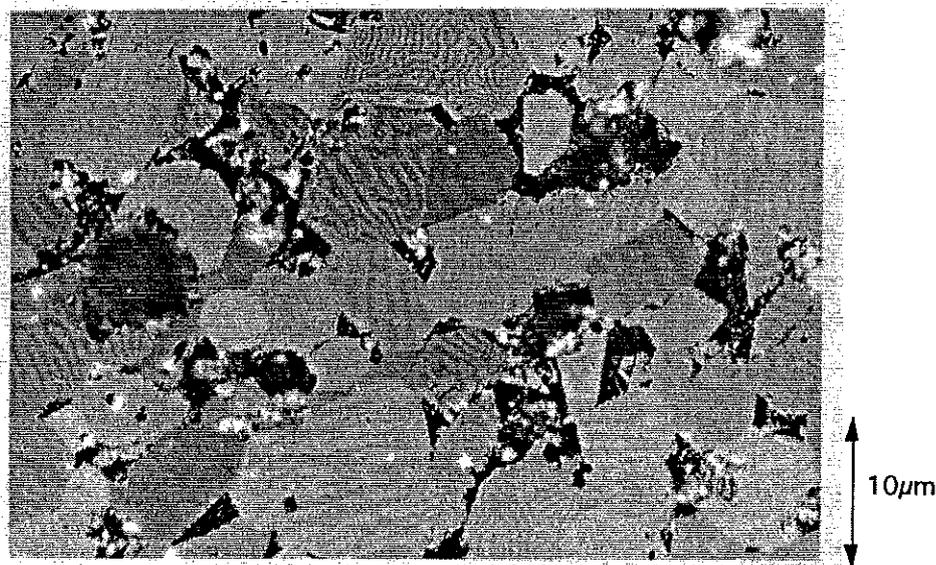


Figure I-2 Aimant Nd-Fe-B fritté

Les grains sont monocristallins, de forme régulière (les aspérités sont des lieux de nucléation privilégiés), et le plus souvent polydomaines à l'état désaimanté. Leurs axes d'anisotropie magnétocristalline, qui définissent la direction de facile aimantation, sont en général sensiblement parallèles, ce qui permet de profiter d'une aimantation voisine de l'aimantation à saturation du matériau, jusqu'à des champs proches du champ coercitif.

La métallurgie la plus classique pour l'obtention de telles microstructures est la métallurgie des poudres dont les étapes principales sont les suivantes:

- élaboration de l'alliage ayant les propriétés magnétiques intrinsèques souhaitées, par la voie métallurgique de la fusion des constituants ou par une voie chimique de réduction-diffusion (bien adaptée à certains matériaux tels que les ferrites par exemple).
- broyage (au rôle principal déjà évoqué), qui peut être mécanique ou obtenu par décrépitation de l'hydrogène par exemple.
- frittage : cette opération, qui vaut aux aimants préparés par la métallurgie des poudres la dénomination d' "aimants frittés", consiste à chauffer la poudre comprimée parfois jusqu'à fondre une fine pellicule de matière en surface des grains; il y a ainsi un collage parfait des grains, mais cela correspond aussi à un traitement thermique au cours duquel les grains se constituent en phase homogène monocristalline, rejetant vers les joints de grains les espèces en trop

qui assureront là l'isolation magnétique, et peut être plus comme nous le verrons dans la seconde partie de ce chapitre.

- recuit, qui complète l'effet du frittage et fixe l'ensemble des propriétés magnétiques extrinsèques.

Une majorité des aimants industriels d'aujourd'hui sont produits par la métallurgie des poudres. Ce sont les aimants ferrites, les aimants SmCo_5 et les aimants Nd-Fe-B - brevet Sumitomo.

(ii) - Microstructure adaptée à une coercitivité de piégeage - dépiégeage des parois

Cette fois, le rôle d'une microstructure de matériau magnétique dur est de favoriser l'accrochage, sur les défauts, des parois, dont le déplacement aboutit au retournement d'aimantation du matériau. Contrairement au cas précédent, où les défauts étaient préjudiciables à la coercitivité et où on tentait d'en limiter le nombre au maximum, les hétérogénéités du matériau sont, ici, souhaitables et pour être efficaces elles doivent, autant que possible, ne pas être uniformément réparties.

D'une manière générale un défaut "piège" est un lieu où règnent des caractéristiques magnétiques différentes de celles du reste du matériau. Souvent l'énergie de paroi y est localement diminuée - c'est dire que, énergie des interactions d'échange et/ou anisotropie magnétique y sont réduites. On peut toutefois comprendre qu'une réduction des interactions d'échange est plus efficace en ce que diminuant l'épaisseur de paroi ($\delta \propto \sqrt{A/K}$), elle en favorise l'ancrage. En outre, à la différence de la réduction d'anisotropie, la diminution de l'échange contribue peu à la nucléation.

Contrairement à la coercitivité de nucléation, la coercitivité de piégeage existe à l'état massif.

Les exemples d'aimants à coercitivité de piégeage sont divers (et certains anciens) :

C'est la présence d'inclusions de carbone, cobalt, chrome, ou tungstène qui a transformé l'acier (matériau relativement doux) en un aimant, le premier qui a été manufacturé au début de ce siècle.

Dans les années 70, l'adjonction de cuivre dans les alliages samarium-cobalt a pu donner lieu, lors d'un recuit vers 400°C , à la précipitation d'une phase riche en cuivre, donc moins magnétique (réduction de l'échange) sur laquelle s'accrochent les parois. De là sont nés les aimants $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ et $\text{Sm}(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{7-8}$. La situation la

plus typique est celle de ces derniers qui présentent une microstructure en nid d'abeilles (figure I-3 ci-dessous).

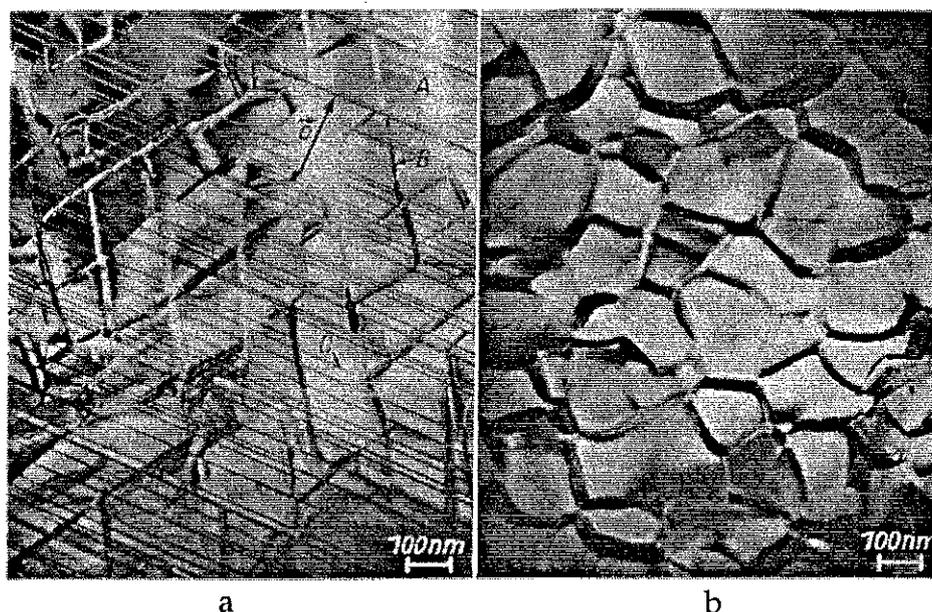


Figure I-3 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.68}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.02})_{7.6}$: structure a) parallèle b) perpendiculaire à l'axe c ; d'après Durst et al (1988)

La phase magnétique R_2M_{17} , où se concentrent les atomes de fer, occupe l'intérieur de chaque cellule, d'un diamètre approximatif de 50 nm. Les frontières, épaisses de 10 nm environ, sont constituées de la phase RM_5 riche en atomes de cuivre. Chaque cellule de R_2M_{17} est monodomaine. On attribue en général la coercitivité de ce matériau au fait que les parois entre domaines sont localisées dans la phase $\text{Sm}(\text{CoCu})_5$ dans laquelle un traitement thermique donne lieu à un précipité riche en cuivre qui ancre les parois.

(iii) - Les aimants industriels : bilan et performances

En référence aux deux principaux types de barrière d'énergie mis en œuvre dans les aimants, anisotropie de forme et anisotropie intrinsèque, et des procédures évoquées pour leur franchissement, le tableau I-1 répertorie les principaux aimants industriels et rappelle l'élément fondamental de leur microstructure.

	Retournement cohérent des moments du matériau	Apparition et grossissement d'un domaine inverse	
		<u>Phase 1</u> Apparition du domaine inverse (nucléation)	<u>Phase 2</u> Grossissement du domaine inverse (propagation de paroi)
Anisotropie de forme	Grains allongés dans matrice non magnétique AlNiCo		
Anisotropie intrinsèque magnétocristalline		Grains magnétiquement isolés Ferrites SmCo ₅ Nd ₂ Fe ₁₄ B	Systèmes bi-phasés magnétiques dans une géométrie judicieuse Sm(Co,Fe,Cu,Zr) ₇₋₈ Nd-Fe-B MQ

tableau I-1

Le tableau I-2 fournit les ordres de grandeur typiques des performances de ces aimants classiques : aimantation rémanente ($\mu_0 M_r \equiv B_r$ en Tesla), champ coercitif intrinsèque de l'aimantation ($\mu_0 H_c$ en Tesla), produit énergétique maximum ($(BH)_{\max}$ en kJm^{-3}) et température de Curie (T_c (K)).

	$\mu_0 M_r$ (T) $\equiv B_r$ (T)	$\mu_0 H_c^M$ (T)	$\mu_0 H_c^B$ (T)	$(BH)_{\max}$ (kJm^{-3})	$B_r^2 / 4\mu_0$ (kJm^{-3})	T_c (K)
AlNiCo	1.3	0.072	0.07	50	336	1130
Ferrites	0.4	0.39	0.32	27	31.8	720
SmCo ₅	0.98	2.5	0.95	190	191	1000
Sm(Co,Fe,Cu,Zr) ₇₋₈	1.2	1.3	0.97	264	286.5	1100
Nd-Fe-B	1.22	1.7	1.10	280	296	580

tableau I-2

On peut remarquer que, sauf pour les AlNiCo, $\mu_0 H_c \geq \mu_0 M_r$ ce qui est un critère exigeant de qualité des aimants.

Un second critère très utilisé est la comparaison de $(BH)_{\max}$ et de $B_r^2 / 4\mu_0$ (Ils sont presque identiques dans les meilleurs aimants).

II - Mécanismes de coercitivité et microstructure dans les aimants NdFeB frittés

1 - Opérations métallurgiques déterminant la coercitivité

Dans les aimants néodyme-fer-bore obtenus par la métallurgie des poudres, l'élément déterminant dans l'apparition de la coercitivité n'est pas le broyage comme on aurait pu l'attendre, mais le frittage avec additifs. La phase principale de ces aimants, celle qui est à la fois très magnétique et fortement anisotrope correspond au composé $Nd_2Fe_{14}B$; pourtant une poudre de $Nd_2Fe_{14}B$ présente une coercitivité négligeable [SAG 88] qui n'est pas accrue par le frittage.



La coercitivité n'apparait (encore relativement faible) que lorsque l'opération de frittage est opérée en présence d'un excès de néodyme et même avec adjonction de petites quantités d'aluminium et autres éléments. Une phase riche en néodyme se liquéfie alors et, l'aluminium augmentant notablement la mouillabilité de cette phase, se répartit autour des grains de $Nd_2Fe_{14}B$ (phase principale ϕ)

Mais la coercitivité ne se développe vraiment pour atteindre les valeurs classiques annoncées pour ces aimants que lors du traitement thermique post-frittage, vers $600^\circ C$.

Figure I-4

2 - Rôle du recuit à 600°C

L'analyse des transformations intervenant au cours de ce recuit a stimulé beaucoup de recherches et montré dans un premier temps, une modification faible et non déterminante de la taille et de la qualité des grains monocristallins de ϕ . L'attention de nombreuses équipes s'est alors focalisée sur l'étude de la phase intergranulaire dont la proportion est estimée à 10% environ dans les aimants obtenus à partir de l'alliage surstoéchiométrique classique $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ [Dur.86, Fid 87] et qui est principalement composée d'eutectique riche en néodyme. (Figure I -4).

(i) Phases magnétiques dans les joints de grains

Par des mesures très fines de la variation thermique de l'aimantation d'aimants bruts de frittage ou recuits, sous un champ de 100 Oe (10^{-2} T), appliqué perpendiculairement à la direction d'orientation des cristallites, J.P. Nozières a récemment observé des anomalies respectivement situées à 245°C pour l'échantillon trempé et vers 235°C pour l'échantillon recuit [NOZ 90]. Ces anomalies suggèrent que dans ces aimants trempés ou recuits, des phases ferromagnétiques de natures différentes sont présentes dans la région intergranulaire.

En 1988, Schneider et al. avaient mis en évidence dans les eutectiques Fe-Nd et Fe-Nd-B une phase magnétique jusque là inconnue, dite phase A_1 , qu'un recuit plus ou moins long transforme justement en une autre phase magnétique, dite phase A_2 [SCH 88]. Or A_2 est une phase magnétique douce dont la température de Curie est voisine de 230°C, tandis que A_1 est magnétiquement dure ($\mu_0 H_C \approx 0.4$ à 0.5 T à 300 K) avec une température de Curie de 245°C.

L'étude détaillée de ces deux phases a été entreprise - en particulier dans notre laboratoire - à partir de l'exploration du diagramme de phase Nd-Fe.

- A_2 , obtenue après recuit à partir de A_1 , est très stable et a pu être étudiée sur monocristal. Sa composition exacte a été définie ($\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$) et sa structure, de symétrie hexagonale, déterminée [MOR 90].
- A_1 s'obtient par trempe d'un alliage de composition proche de la composition eutectique. Il est impossible d'obtenir cette phase pure et elle apparaît comme peu stable.

C'est elle que nous nous sommes efforcés de caractériser.

(ii) Etude de la phase A_1

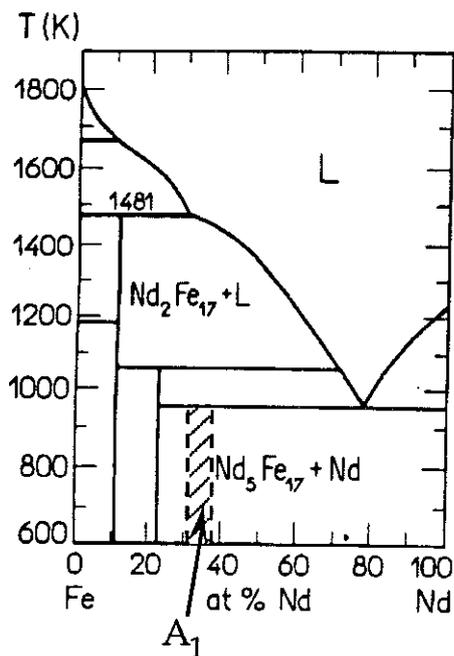


Figure I-5 [SCH 90]

Elle a été conduite sur des alliages $Nd_{80}Fe_{20}$ donc légèrement hypereutectiques (figure I-5 ci-contre) préparés par trempe rapide à Grenoble (four à induction) et à Birmingham (four à arc).

La phase A_1 n'existant que sous forme de précipités disséminés dans une matrice riche en néodyme, la diffraction des rayons X n'est pas appropriée à son étude, car la section efficace de diffusion de Nd est très supérieure à celle du fer. La caractérisation structurale de A_1 a été obtenue à partir de diffraction de neutrons effectuée à l'ILL et d'une étude en microscopie électronique en transmission réalisée au département de Métallurgie et Matériaux de l'Université de Birmingham.

• La première de ces deux expériences a dû être effectuée sur deux échantillons différents, l'un de $Nd_{80}Fe_{20}$ et l'autre de $Pr_{80}Fe_{20}$, la longueur de Fermi de Pr, inférieure à celle de Nd, permettant une meilleure estimation de la contribution de A_1 . Sur le diagramme de diffraction de neutrons d'un alliage $Pr_{80}Fe_{20}$ trempé (longueur d'onde 1.295\AA) - figure I-6 ci-dessous - la zone hachurée représente la

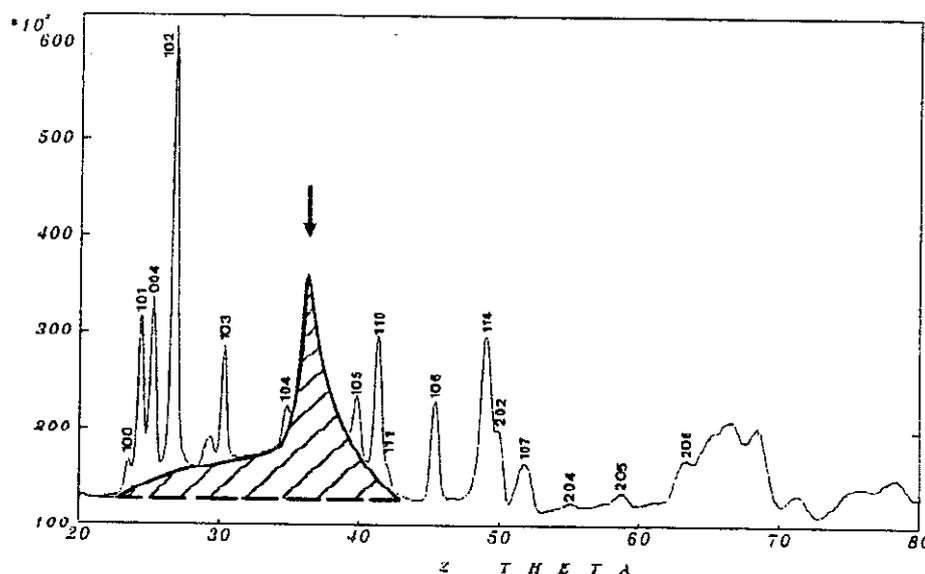


Figure I-6

contribution de la phase A_1 . Elle peut être décomposée en deux bosses distinctes (figure I-7) respectivement centrées à $2\theta = 32^\circ$ et $2\theta = 37^\circ$. Les vecteurs de diffusion associés, $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$, valent:

-2.67 \AA^{-1} pour le premier, cette valeur est intermédiaire entre 2.26 \AA^{-1} et 2.75 \AA^{-1} valeurs reliées au premier pic de diffusion respectivement pour les paires R-R et pour les paires R-M dans les alliages intermétalliques terre-rare (R)-métal de transition (M) amorphes.

-3.10 \AA^{-1} pour le second, valeur proche de celle, 3.16 \AA^{-1} , qui correspond, pour les alliages cités, au premier pic de diffusion par des paires M-M.

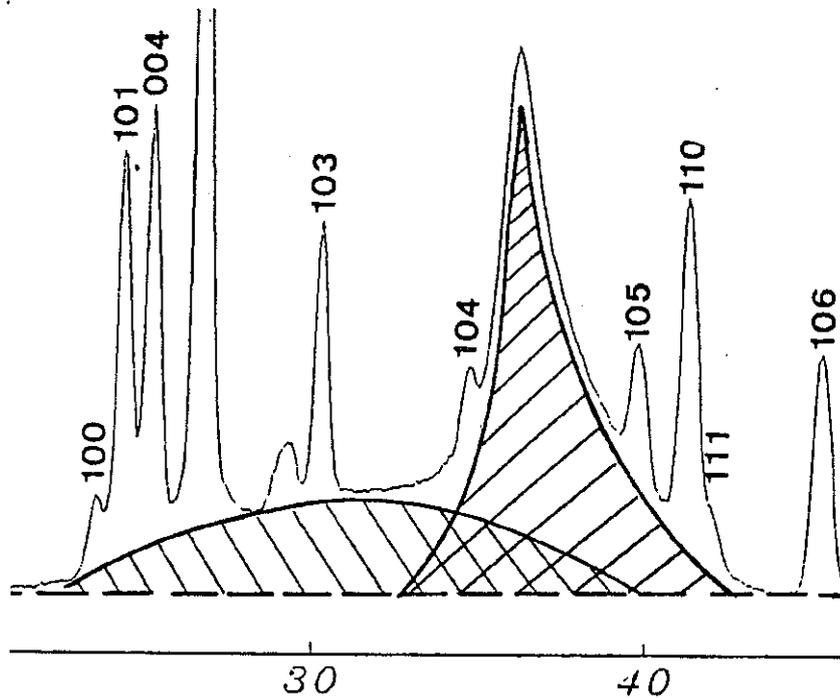


Figure I-7

Cela amène à présumer que A_1 est une phase amorphe (ou microcristallisée).

• Les études entreprises à Birmingham sur de fines lamelles d'alliage $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ trempé, amincies mécaniquement, puis par bombardement ionique durant plusieurs jours, ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique en transmission Jéol de 400 kV. Elles révèlent que des nodules de fer-néodyme, finement divisés, baignent dans un environnement de néodyme pur (figure I-8a): en effet, la zone sombre allongée ($180 \times 750 \text{ nm}$) au centre, est constituée de Nd et de Fe et contient quelques précipités cristallisés de Nd pur (taches noires); elle n'est pas homogène mais, moyennée sous un spot de 50 nm de diamètre, sa composition atomique est de 49% de Nd et de 51% de Fe; les inhomogénéités apparaissent comme un mélange de régions plus claires et plus sombres à une échelle de l'ordre de 10 nm.

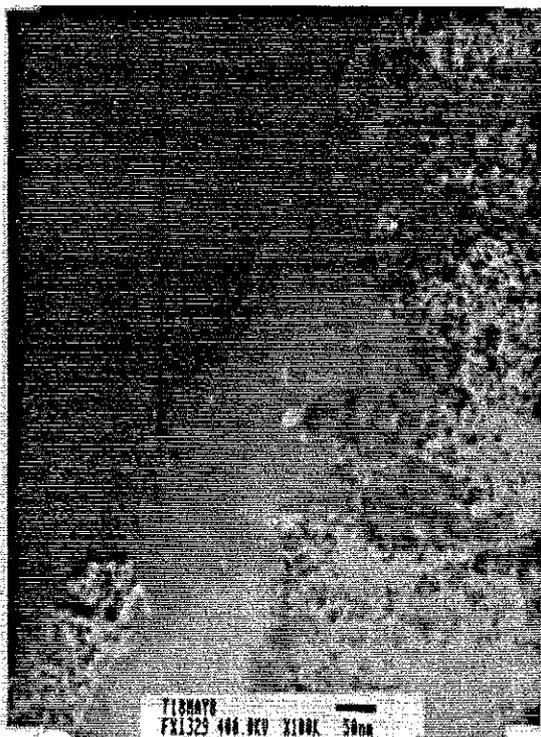


Figure I-8a

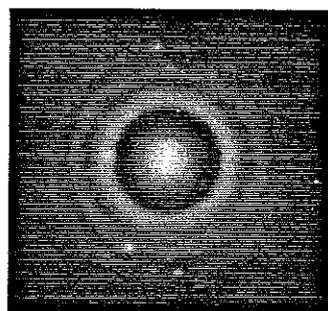


Figure I-8b

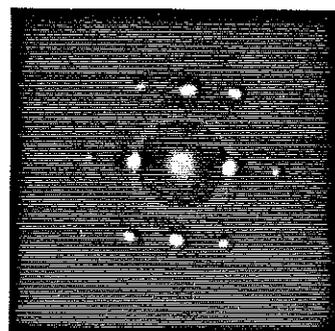


Figure I-8c

Le cliché de diffraction de cette phase hétérogène est présenté sur la figure I-8b et peut être comparé à celui de la figure I-8c qui rend compte de l'environnement du grain formé de Nd cristallisé. La figure de diffraction de la figure I-8b contient plusieurs anneaux qui caractérisent la présence de Nd nanocristallisé, deux autres anneaux, diffus, sont situés approximativement à $Q = 2.7(0.2) \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 3.1(0.2) \text{ \AA}^{-1}$, valeurs qui correspondent précisément à la position des deux bosses de diffusion du diagramme de neutrons. Le caractère uniforme de l'intensité des anneaux diffus est caractéristique d'un arrangement de type amorphe ou nanocristallisé.

Le rapport des intensités entre cliché MET et spectre de diffraction neutronique est inversé, ce qui est à relier à l'inversion des pouvoirs diffusant du néodyme et du fer entre les rayons X (MET) et les neutrons.

Il peut paraître surprenant qu'un arrangement de type amorphe soit observé dans des alliages qui n'ont pas été soumis à une trempe ultra rapide. Cette propriété peut néanmoins être reliée de façon naturelle aux caractères particuliers des diagrammes de phase Nd-Fe (et Pr-Fe) - température eutectique de l'ordre de 650°C . Lorsqu'un alliage Nd-Fe de composition proche de la composition eutectique est trempé, il tend à précipiter deux phases stables, Nd et $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{17}$ (A_2). Certaines régions vont s'enrichir en fer, d'autres en néodyme. Or les mobilités atomiques de ces éléments, l'un dans l'autre, sont négligeables en dessous de 550°C , c'est-à-dire

très près de la température eutectique. L'alliage se trouve donc gelé dans un état métastable formé de régions riches en Nd et d'autres riches en Fe, avant d'atteindre les compositions des phases d'équilibre. La phase A_1 doit correspondre à la phase la plus riche en fer.

Une estimation de sa composition a été tirée par J.P. Nozières [NOZ 90], de la comparaison des résultats de spectroscopie Mössbauer et de mesures magnétiques; elle serait proche de Nd_5Fe_{13} . La zone hachurée sur la figure I-5 représente le domaine de composition de la phase A_1 .

Le développement de la coercitivité dans ce système peut être compris comme une conséquence directe des fluctuations de la direction d'anisotropie, propriété caractéristique d'un état amorphe. L'application de la formule de Scherrer sur le diagramme de neutrons conduit à une longueur de corrélation de l'ordre de 25 Å. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de paroi δ en supposant que le volume d'activation (volume à l'intérieur duquel le retournement d'aimantation prend naissance), déduit des mesures de trainage - voir plus loin, - est de l'ordre de $10 \delta^3$, comme cela a été souvent observé dans les aimants (frittés) [GIV 87].

III - Métallurgies alternatives pour l'obtention de la coercitivité

Intérêt des poudres coercitives : Depuis plusieurs années se développe une forme composite de matériaux durs, les plasto-aimants, obtenus par enrobage de poudre d'aimant dans une matrice plastique. Ces nouveaux matériaux présentent certains avantages, en particulier concernant les problèmes d'usinage, car ils peuvent être directement moulés à la forme désirée.

Obtenir de la poudre coercitive est donc un objectif en soi, qui, dans le cas des aimants Nd-Fe-B, n'est pas atteint par le simple broyage de l'alliage de base (voir paragraphe précédent).

Nous présentons ci dessous deux procédés alternatifs à la métallurgie des poudres pour l'obtention d'aimants Nd-Fe-B, (utilisés en particulier pour la fabrication de plasto aimants à base de néodyme-fer-bore) à partir desquels certains des matériaux que nous avons étudiés ont été produits.

1 - Solidification rapide par trempe sur rouleau (en anglais : melt spun)

Avec la métallurgie des poudres c'est le deuxième "grand" procédé utilisé pour l'obtention d'aimants Nd-Fe-B (brevet General Motors); il permet, dans certaines conditions, d'obtenir directement un matériau microcristallisé coercitif [CRO 82]. Son principe rapidement exposé est le suivant :

L'alliage liquide $Nd_{14}Fe_{81}B_5$ est projeté par une buse sur une roue froide en rotation (figure I-9); la couche solide, immédiatement formée à l'interface, est entraînée pour former un ruban qui est éjecté et finit son refroidissement dans l'atmosphère. Les vitesses de refroidissement atteintes sont de l'ordre de 10^5 à 10^7 K/sec. Le développement optimum de la coercitivité dépend de la vitesse de roue et des traitements thermiques ultérieurs ($v_{roue}^{opt} \geq 19m/s$).

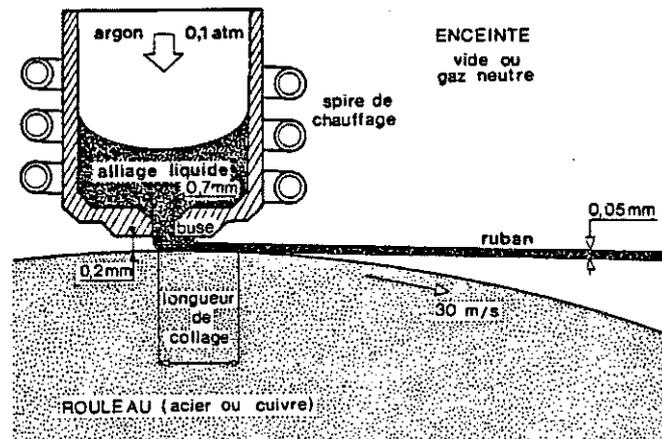


Figure I-9

La microstructure associée est biphasée (figure I-10). La taille optimale des

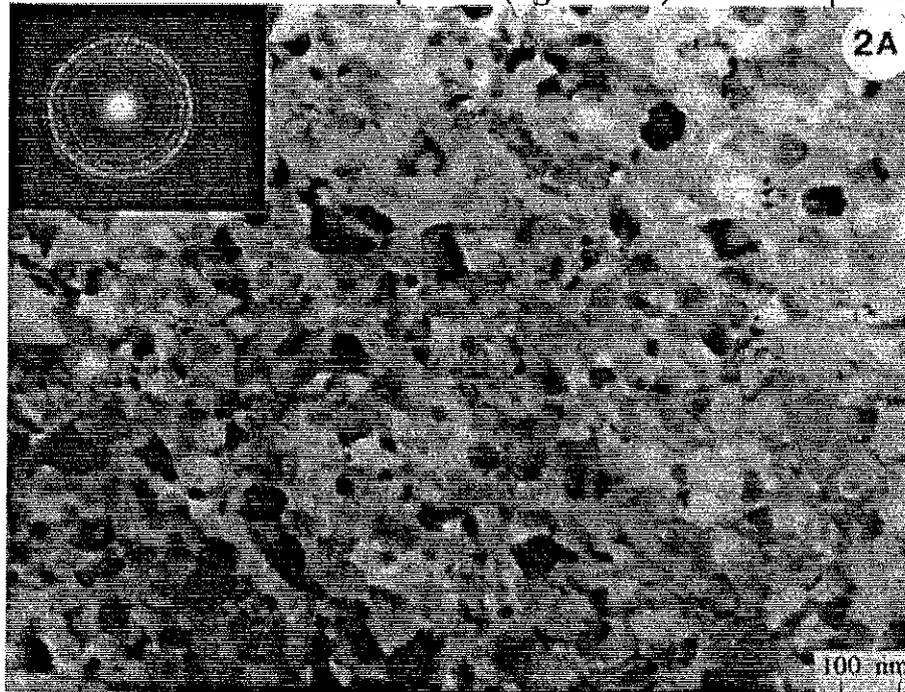


Figure I-10 d'après Fidler et al

crystallites de ϕ est comprise entre 20 et 100nm, ils sont entourés par une mince pellicule de phase intergranulaire de 1 à 2nm d'épaisseur [MIS 86]. Sur la surface

libre du ruban (qui n'a pas été en contact avec la roue) la taille des cristallites excède la taille optimale ce qui peut entraîner une décroissance de la coercitivité si la proportion de ces grains devient trop importante.

2 - Interdilution mécanique de poudres élémentaires (en anglais : mechanical alloying)

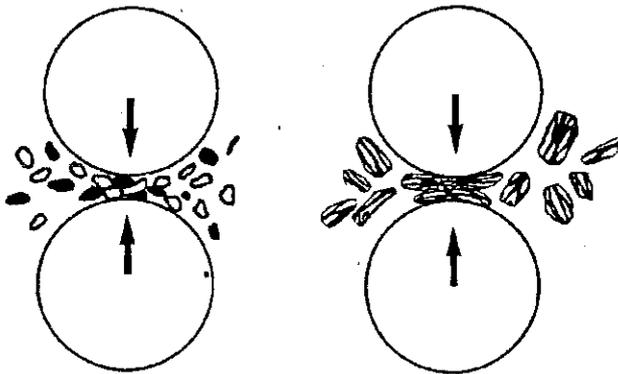


Figure I-11

Il s'agit d'un traitement mécanique à froid, effectué dans une enceinte étanche, par lequel des poudres calibrées de matériaux élémentaires sont malaxées et s'interpénètrent grain à grain jusqu'à constituer une structure plus ou moins stratifiée. (figure I-11)

Dans le cas du Nd-Fe-B on utilise comme matériau de départ des poudres de Nd (grains $< 0.5\mu\text{m}$), de Fe ($5 - 40 \mu\text{m}$) et de B amorphe ($< 1\mu\text{m}$). Le matériau obtenu est formé de strates de néodyme et de fer, qui piègent le bore à leurs interfaces [SCH 87]. La phase magnétique est alors formée par réaction à l'état solide, à 700°C pendant 15 à 30 minutes. On obtient une poudre isotrope coercitive dont la taille des grains est de l'ordre de 100nm . La microstructure correspondante est présentée sur la figure I-12a et b

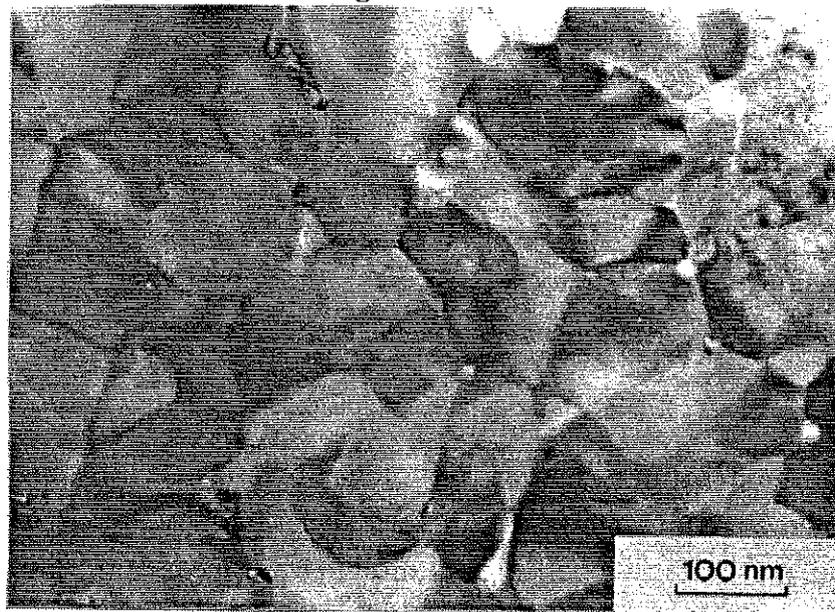


Figure I-12a d'après Fidler et al

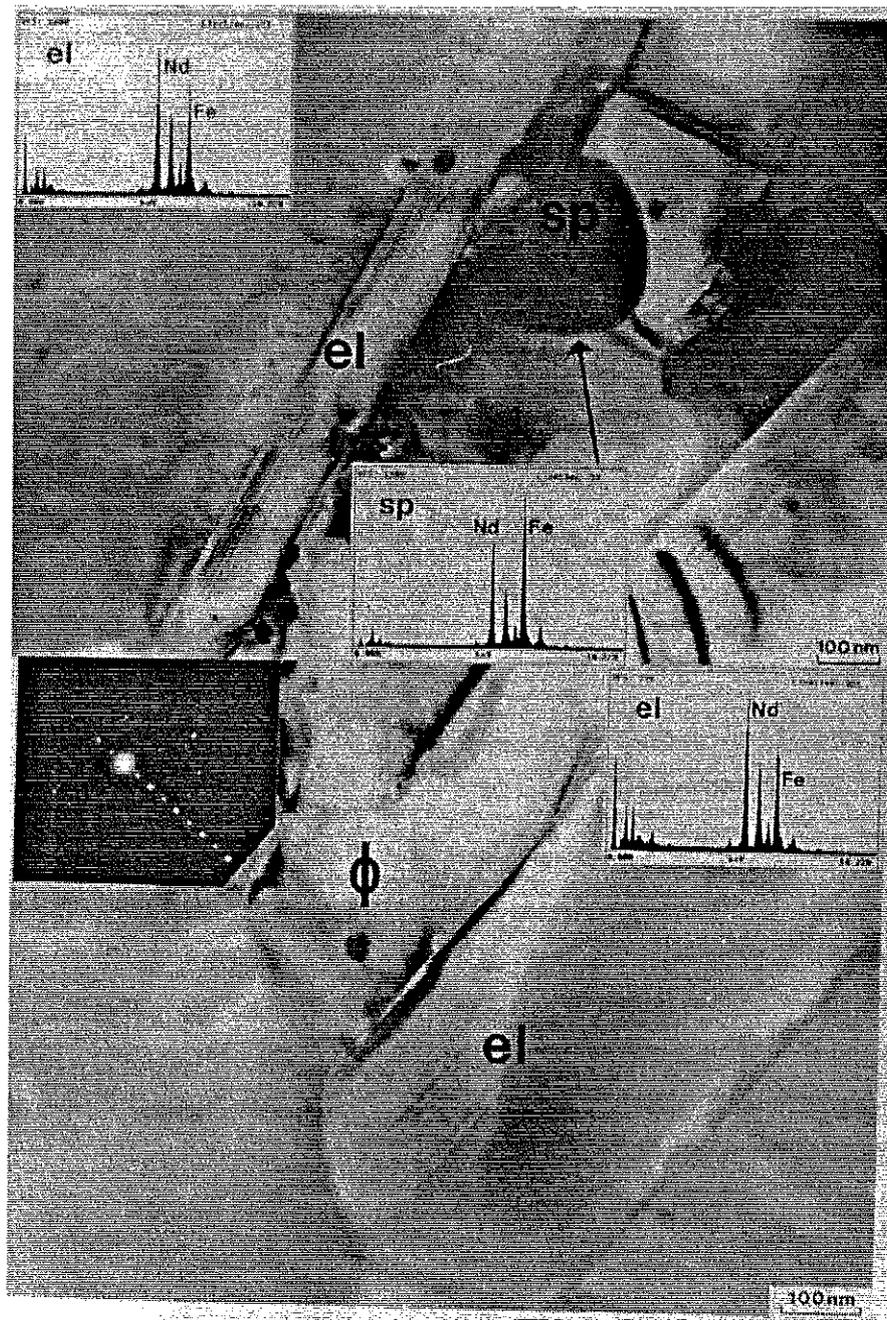


Figure I-12b d'après Fidler et al

Les micrographies présentées dans ce paragraphe correspondent aux échantillons étudiés. Elles sont dues à nos partenaires au sein de CEAM ou REM-COMIC.

L'échantillon fabriqué par trempe rapide sur rouleau se présente sous forme de poudre simplement compactée dans un porte-échantillon de forme adaptée. Celui qui a été fabriqué par interdilution mécanique est un cylindre.

CHAPITRE II

MODELISATION DE LA COERCITIVITE

En préambule on rappelle que la coercitivité c'est la capacité qu'ont certains matériaux magnétiques de s'opposer au retournement de leur aimantation lorsqu'un champ inverse non négligeable leur est appliqué. Pour un matériau donné, elle est mesurée par le champ qui parvient à provoquer ce retournement, que l'on qualifie de champ coercitif et que l'on note $\mu_0 H_c$.

L'objet de ce chapitre est de présenter les modèles qui ont été imaginés pour décrire les processus de retournement possibles. Ils mettent en œuvre, à la fois, les propriétés intrinsèques de la phase principale du matériau et les effets de microstructure.

I - Les modèles "limite": retournement d'aimantation dans un grain isolé dont les caractéristiques magnétiques sont homogènes

L'état initial est l'état de saturation absolue.

1- Cas du retournement global et uniforme

Le matériau est idéal. Les moments magnétiques restent toujours parallèles entre eux. L'aimantation à saturation \vec{M}_s (vecteur de module constant) est le bon paramètre du problème; sa projection sur l'axe du champ appliqué $\mu_0 \vec{H}$ est notée M_H .

Dans le cadre des hypothèses très simplificatrices de ce modèle, on peut prendre en compte, à la fois, les deux types de barrière d'énergie, forme et champ cristallin. Le matériau saturé, dont on étudie le retournement d'aimantation, est considéré comme de forme ellipsoïdale, allongé dans la direction de l'anisotropie intrinsèque. Le grand axe $z'z$ de l'ellipsoïde est l'axe de référence.

Chapitre II

Lorsque, sous l'effet du champ $\mu_0 \vec{H}$, qui fait avec l'axe z'z un angle θ_H , l'aimantation \vec{M}_s a tourné d'un angle φ , (figure II-1) l'équilibre du système met en jeu trois densités d'énergie:

- l'énergie d'anisotropie intrinsèque magnétocristalline

$$W_A = K_1 \sin^2 \varphi \quad (\text{développement limité au second ordre}) \quad (\text{II-1})$$

- l'énergie de champ démagnétisant macroscopique (à l'origine de l'anisotropie de forme)

$$W_D = \frac{1}{2} \mu_0 [N_{//} M_s^2 + (N_{\perp} - N_{//}) M_s^2 \sin^2 \varphi] \quad (\text{II-2})$$

où $N_{//}$ et N_{\perp} sont les coefficients de champ démagnétisant respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe z'z.

Ces deux énergies font obstacle à la rotation de l'aimantation M_s , ce sont elles qui constituent la barrière d'énergie.

- l'énergie de couplage avec le champ appliqué

$$W_H = - \mu_0 M_s H \cos(\theta_H - \varphi) \quad (\text{II-3})$$

Cette énergie s'oppose aux deux premières. Elle produit le retournement pour $\mu_0 H = \mu_0 H_c$ par suppression de la barrière dans l'énergie totale W_T :

$$W_T = W_A + W_D + W_H$$

Les conditions d'équilibre stable dans une configuration donnée s'obtiennent par la minimisation de W_T .

Pour $\theta_H = \pi$, et H variant de 0 à $+H_{\max}$ (ou ce qui revient au même mais donne des graphiques plus classiques $\theta_H = 0$ et H variant de $+H_{\max}$ à $-H_{\max}$), la courbe $M_H(\mu_0 H)$ est présentée sur la figure III-2; elle correspond à l'évolution des positions d'équilibre repérées par les points (O) sur le réseau des courbes $W_T(\varphi)$ dont l'allure est reproduite sur la figure III-3 pour différentes valeurs de $\mu_0 H$. Le retournement de l'aimantation apparaît brutal. Il intervient pour $\mu_0 H = 2K'/M_s$, où K' définit une anisotropie totale équivalente, somme de l'anisotropie intrinsèque (paramètre K_1) et de l'anisotropie de forme (paramètre $K_f = \frac{\mu_0}{2} (N_{\perp} - N_{//}) M_s^2$)

$$K' = K_1 + K_f = K_1 + \frac{1}{2} \mu_0 (N_{\perp} - N_{//}) M_s^2 \quad (\text{II-4})$$

Ce retournement n'est précédé d'aucune rotation de l'aimantation à saturation.

Dans le modèle simple choisi, $2K'/M_s$ est le champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ du système considéré.

On peut aussi envisager les cas où le champ n'est pas appliqué selon l'axe de référence du problème ($\theta_H \neq 0$ ou π). Le réseau $W_T(\varphi)$ devient alors par exemple celui de la figure III-4 (pour $\theta_H \approx 10^\circ$) et les courbes $M_H(\mu_0 H)$ celles de la figure III-5 (pour

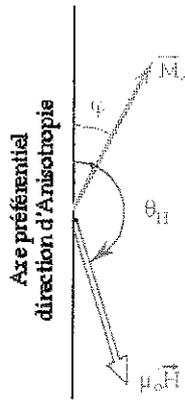


Figure II-1

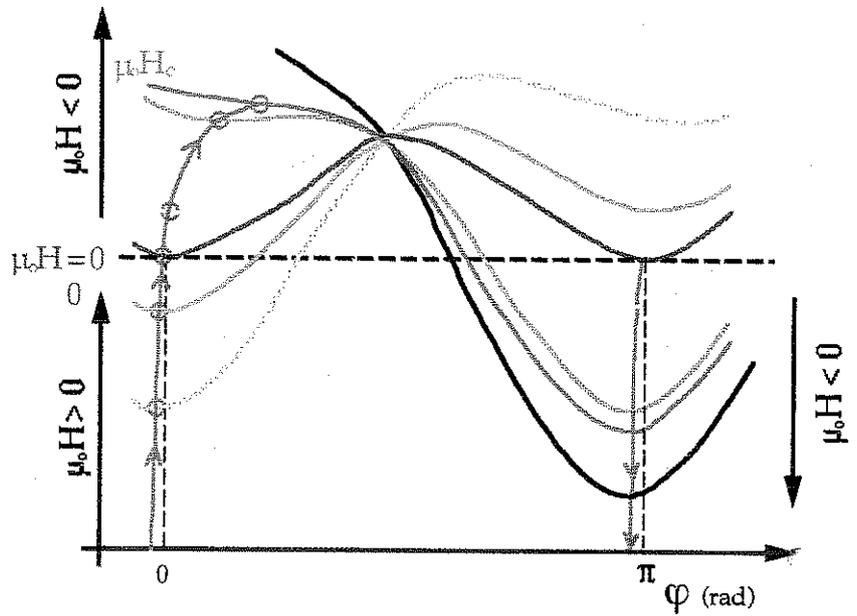


Figure II-4

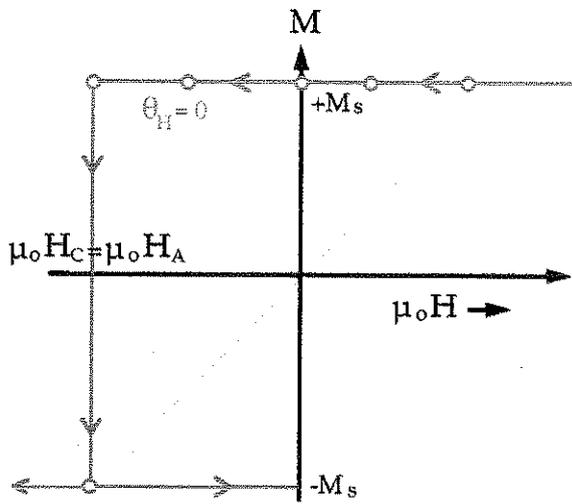


Figure II-2

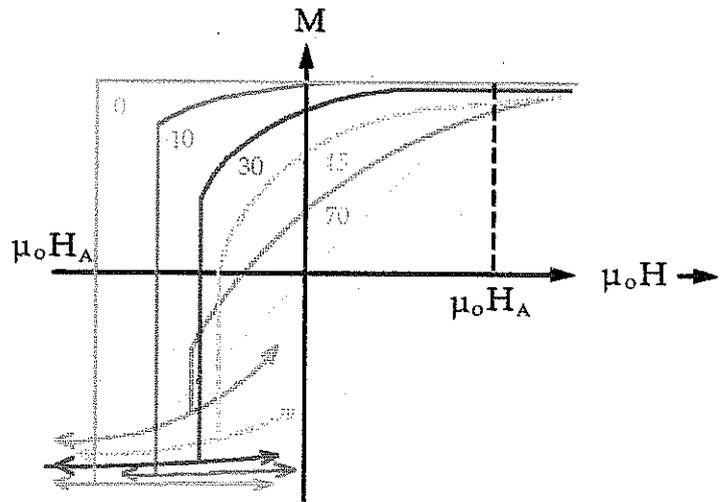


Figure II-5

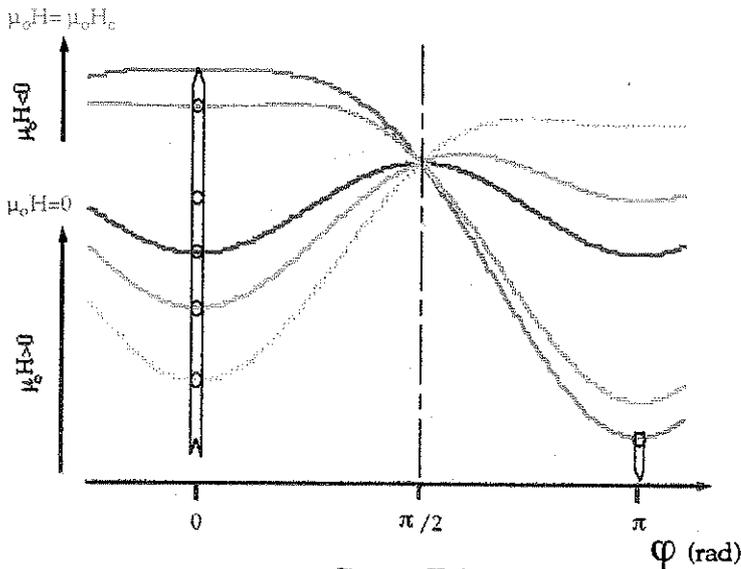


Figure II-3

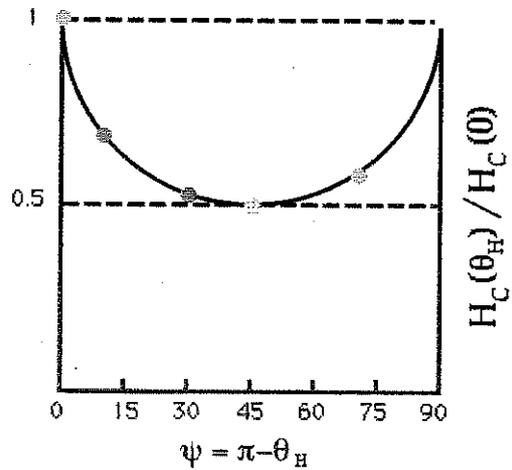


Figure II-6

diverses valeurs de θ_H). Le retournement de l'aimantation à saturation est toujours brutal, mais il est précédé et suivi cette fois d'une rotation de l'aimantation vers la direction du champ. Le champ pour lequel intervient ce retournement varie avec $\psi = \pi - \theta_H$ selon la relation:

$$\mu_0 H_c(\psi) = \mu_0 H_c(0) \frac{1}{(\sin^{2/3} \psi + \cos^{2/3} \psi)^{3/2}} \quad (\text{II-5})$$

Nous avons reporté cette variation sur la figure III -6.

• Bilan du modèle

Le modèle idéalisé qui vient d'être présenté est dû à Stoner et Wohlfarth [STO 48]. Il envisage un mécanisme où n'intervient aucun processus de franchissement compliqué. Il peut donc toujours avoir lieu et de ce fait constitue un modèle "limite" .

Selon ce modèle:

1°) Lorsque le champ appliqué est colinéaire à la direction d'anisotropie, le champ coercitif est égal au champ d'anisotropie total $\mu_0 H_A$; cela signifie que l'énergie à fournir avec le champ appliqué est exactement égale à la somme des barrières d'anisotropie mises en jeu théoriquement en champ nul pour assurer la coercitivité.

2°) Lorsque le champ appliqué n'est pas colinéaire à la direction d'anisotropie mais fait avec elle un angle compris entre 0 et $\pi/2$, le champ correspondant au renversement brutal de l'aimantation est inférieur au champ d'anisotropie; il passe par un minimum correspondant à $(\mu_0 H_A)/2$ pour $\psi = \pi - \theta_H = \pi/4$.

Les champs coercitifs mesurés dans tous les aimants connus sont de loin inférieurs au champ d'anisotropie auquel parvient ce modèle. Une question se pose donc: existe-t-il une limite théorique inférieure à celle que proposent Stoner et Wohlfarth, s'appliquant à des matériaux parfaits? Si elle existe elle ne peut provenir que de la mise en jeu d'un processus de retournement non uniforme de l'aimantation.

2- Cas du retournement non uniforme

La désolidarisation des moments magnétiques les uns des autres, à laquelle donne lieu tout processus non uniforme de retournement, va obligatoirement coûter

de l'énergie d'échange. Un bilan doit être fait pour savoir si cette perte est, ou non, compensée par un gain, au moins égal, d'un autre type d'énergie magnétique; le bilan n'est pas identique suivant que la barrière d'énergie a comme origine l'anisotropie intrinsèque magnétocristalline ou une anisotropie de champ démagnétisant liée à la forme macroscopique du grain.

(i) Cas des systèmes à pure anisotropie de forme

On s'intéresse là aux systèmes dans lesquels l'anisotropie intrinsèque magnétocristalline peut être négligée (AlNiCo, particules pour l'enregistrement magnétique, etc...)

A partir de calculs reposant sur la résolution d'équations différentielles non linéaires, dans le cadre de la théorie du micromagnétisme [BRO 57], Frei et al.[1957] d'une part et Aharoni et Shtrikman [1958] d'autre part ont montré que le retournement d'aimantation d'un ellipsoïde allongé peut intervenir en mettant en jeu l'un ou l'autre des deux mécanismes suivants:

1°) le retournement uniforme: Comme on l'a déjà vu, il conduit à

$$\mu_0 H_c^{uni} = \mu_0 H_A = \frac{2K'}{M_s} \# \frac{2K_f}{M_s} \text{ si } K_1 \text{ est négligeable}$$

soit $\mu_0 H_c^{uni} = \mu_0 (N_{\perp} - N_{//}) M_s^2$ (II-6 a)

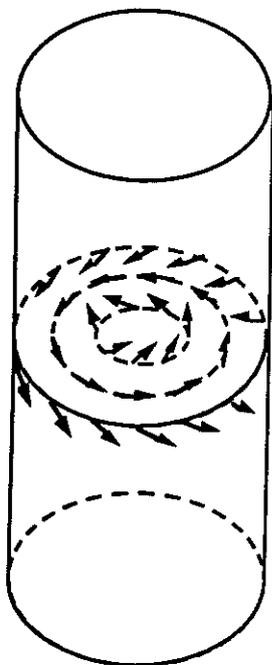


Figure II-7

2°) un retournement non uniforme, dont le plus économique en énergie est celui qui s'effectue par enroulement de l'aimantation - en anglais "curling"- (figure II -7) et qui mène à:

$$\mu_0 H_c^{enr} = K \frac{1}{2} \mu_0 M_s \frac{1}{\rho^2} \quad (II-6 b)$$

dans cette expression, K est un facteur de forme, fonction du rapport des dimensions des axes de l'ellipsoïde, ρ est un coefficient concernant la comparaison entre le demi petit axe R de l'ellipsoïde et une dimension critique R_0 , fonction des paramètres magnétiques intrinsèques du matériau (A, coefficient d'énergie d'échange; M_s , aimantation à saturation)

soit: $\rho = \frac{R}{R_0}$ avec $R_0 = \sqrt{\frac{4\pi A}{\mu_0 M_s^2}}$

Chapitre II

Dans le cas où l'ellipsoïde est assimilable à un cylindre infini:

$$N_{\perp} = 1/2, N_{//} = 0 \quad \text{soit} \quad \mu_0 H_c^{\text{uni}} = \frac{\mu_0 M_s}{2} = 0.5 \mu_0 M_s \quad (\text{II-7 a})$$

$$\text{et } K = 1.08 \quad \text{d'ou} \quad \mu_0 H_c^{\text{enr}} = 0.54 \mu_0 M_s (R_0^2/R^2) \quad (\text{II-7 b})$$

La comparaison des champs coercitifs correspondant à l'un ou l'autre des processus est présentée sur la figure II-8 ci-contre en fonction de R/R_0 . On peut s'apercevoir que le champ coercitif est fortement abaissé par un processus de retournement non uniforme (enroulement de l'aimantation) dès que $R > R_0$.

Si la justification des valeurs expérimentales de la coercitivité des AlNiCo par un processus de retournement non uniforme semble discutable, il est par contre des expériences précises, concernant des échantillons aux dimensions calibrées,

qui s'accordent bien aux valeurs théoriques proposées. Le fait que l'approximation du matériau parfait n'apparaisse pas très contraignante ici, vient du fait que la barrière d'énergie mise en jeu est due à un phénomène presque macroscopique qui donne moins d'importance au rôle des défauts ponctuels.

Remarque: R_0 est formellement semblable à une épaisseur de paroi mais ici l'anisotropie magnétocristalline est négligeable, et c'est l'énergie de champ démagnétisant $\mu_0 M_s^2$ qui entre en balance avec l'énergie d'échange mesurée par A .

(ii) Cas des systèmes à forte anisotropie intrinsèque

Le seul processus alternatif au retournement uniforme de l'aimantation est le passage à l'état bi- ou multi-domaine en tant qu'état transitoire. Cela implique -

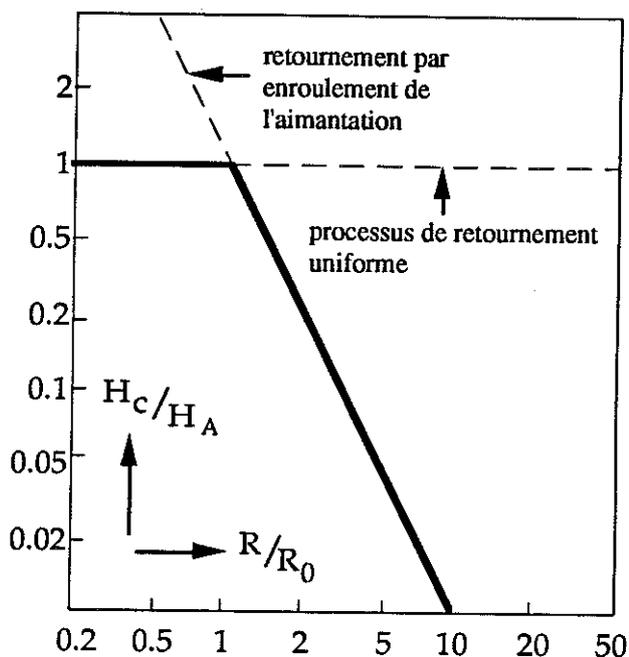


Figure II-8 d'après [ZIJ 82]

comme signalé plus haut - que, localement, quelque part dans le matériau, apparaisse un écart à la saturation concernant un petit noyau de volume au moins égal au volume atomique v_{at} (figure II -9).

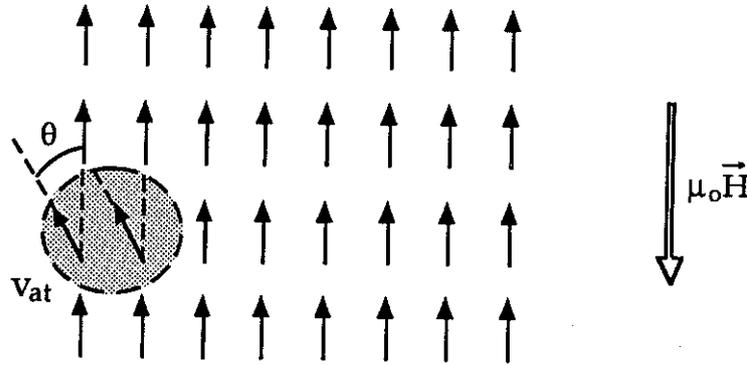


Figure II-9

A cet écart à la saturation correspond une perte en énergie d'échange notée $\Delta_{\mu}(\theta)$, - en référence au moment concerné $\vec{\mu}$ (de un à quelques moments atomiques) et à l'angle θ dont il tourne par rapport à la direction des moments voisins.

Le bilan énergétique s'écrit alors:

$$E_{\mu}(\theta) = -\mu_0 H \mu \cos \theta + K_1 v_{at} \sin^2 \theta + \Delta_{\mu}(\theta) \quad (\text{II-8})$$

en supposant négligeable la minuscule variation d'énergie dipolaire associée.

Les deux premiers termes du développement de E sont exactement ceux, W_H et W_A (relations II-1 et II-3), qui apparaissent dans le bilan énergétique associé à une rotation globale uniforme (ramené au volume v_{at} considéré). $\Delta_{\mu}(\theta)$ étant un terme positif (perte d'énergie), cela implique que tout processus non uniforme coûte plus que le processus de retournement uniforme envisagé précédemment.

Pour les systèmes parfaitement homogènes à forte anisotropie intrinsèque, le champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ s'impose donc comme référence de champ coercitif et devient, de ce fait, la limite des espérances en ce domaine.

Le fait que la valeur, expérimentalement obtenue pour le champ coercitif dans tous les aimants régis par l'anisotropie intrinsèque magnétocristalline, soit de beaucoup inférieure à $\mu_0 H_A$ (tableau I-2), est connu sous le nom de paradoxe de Brown [BRO 45].

II - Les mécanismes de coercitivité : modélisation de la microstructure

Dans un système saturé où la coercitivité est due à l'anisotropie magnétocristalline, le retournement d'aimantation sous l'effet d'un champ inverse ne peut être qu'un événement concernant à la fois les défauts et la phase principale qui l'entoure, puisque, d'une part, les champs coercitifs mesurés ne correspondent pas au champ d'anisotropie de la phase principale, et que d'autre part, l'existence d'une microstructure permet seule le développement de cette coercitivité.

Cet événement, qui commence avec la nucléation d'un domaine d'aimantation inverse dans un défaut, s'achève lorsque la paroi, née de cette nucléation, disparaît après avoir traversé le système tout entier. Les processus successivement mis en jeu sont les suivants:

- Nucléation du domaine inverse (et apparition de la paroi) dans le défaut dont la barrière d'anisotropie est la plus basse.
- Passage de la paroi du défaut à la phase principale.
- Progression de la paroi dans la phase principale.
- Accrochage éventuel (puis décrochage) de la paroi sur les "défauts - pièges" rencontrés.

A chacun de ces processus, à chacune de ces étapes, correspond un champ critique spécifique permettant de passer à la suivante.

Le champ coercitif est, évidemment, le plus grand de ces champs critiques, et le processus auquel il correspond est celui que l'on considère comme régissant la coercitivité.

1 - Mécanismes initiaux : modélisation du défaut à l'origine de la nucléation

L'instabilité correspondant au champ critique apparaîtra lorsque l'énergie libre totale ϕ du système complet (défaut + phase principale), satisfera, pour chaque atome i , aux conditions suivantes:

$$(1) \quad \frac{\partial \phi}{\partial \theta_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta_i^2} \leq 0 \quad \theta_i \text{ étant l'angle du moment } i \text{ par rapport à l'axe facile.}$$

La résolution de ces équations nécessite la description précise du système envisagé. Ainsi, pour un problème unidimensionnel l'énergie libre totale s'écrit :

$$\phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[A \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + K(z) \sin^2 \theta + \mu_0 M_S H \cos \theta \right] dz \quad (\text{II-9})$$

où θ ne dépend plus que de la position z des atomes.

Dans le cadre de cette approximation, différents profils d'anisotropie simples ont été proposés. Ce sont respectivement: le profil en escalier [AHA 60], le profil en biseau [ABR 60], la perturbation de type gaussien [KRO 87].

(i) Puits à bords verticaux

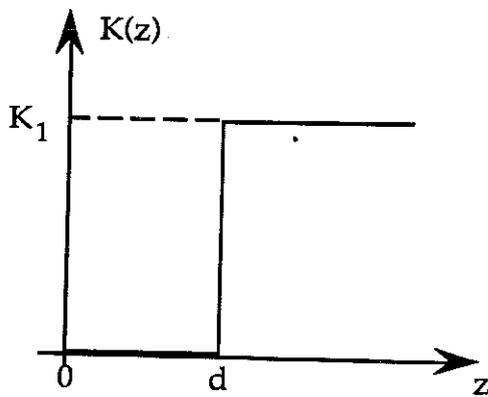


Figure II-10

Le défaut correspond à un profil d'anisotropie en marche d'escalier (figure II-10 ci-contre). La phase principale possède une anisotropie intrinsèque constante caractérisée par le paramètre K_1 , le défaut de largeur d possède une anisotropie nulle. Conformément à la figure, $K(z) = 0$ pour $z < d$ et $K(z) = K_1$ pour $z > d$.

Si on définit le champ de nucléation H_n comme celui qui provoque le premier écart à la saturation, il est possible de ne considérer que les angles θ proches de zéro. Dans ce cas on peut résoudre les équations (1) linéarisées. On trouve alors que le champ de nucléation décroît quand la largeur du défaut d croît.

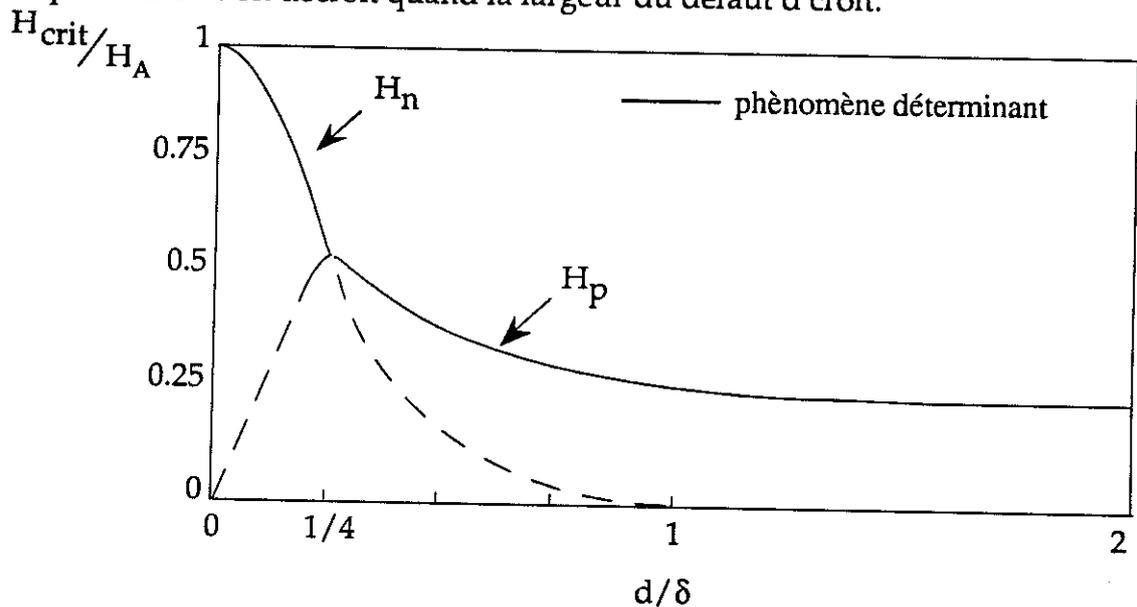


Figure II-11

La figure III-11 ci-dessus rend compte de cette décroissance. Le champ de nucléation H_n , normé au champ d'anisotropie H_A dans la phase principale ($H_n = H_A$ pour $d = 0$), a diminué de moitié quand $d = \delta / 4$ ($\delta =$ largeur de paroi dans la phase principale). Il s'annule quand d est de l'ordre de δ .

Une fois la paroi nucléée, il faut la faire passer du défaut dans la phase principale, c'est-à-dire lui faire franchir la barrière verticale d'anisotropie de hauteur K_1 . Le champ grâce auquel on parvient à ce résultat, champ de passage H_p , a d'abord une variation inverse de celle du champ de nucléation : partant de zéro, (quand $d = 0$) il commence par croître lorsque d grandit, passe par un maximum voisin de $H_A / 2$ pour $d = \delta / 4$, puis décroît ensuite pour se stabiliser à la valeur $H_A / 4$ (II-10) (cf. figure II-11).

En résumé, pour un défaut à bords verticaux

- tant que d est inférieur à $\delta / 4$, $H_p < H_n$ et le phénomène de nucléation est déterminant.
- si la taille du défaut est supérieure à $\delta / 4$, alors $H_p > H_n$ et c'est le phénomène de passage de la paroi du défaut à la phase principale qui régit la coercitivité de ce mécanisme initial.

(ii) Puits à bord en biseau

Cette description d'un défaut séparé de la phase principale par un profil d'anisotropie en biseau est plus réaliste [ABR 60] (figure II-12). Par rapport au modèle précédent rien n'est changé quant aux valeurs du champ de nucléation. Par contre, du fait de la variation progressive de l'anisotropie, selon une pente $1/m$, entre la zone de défaut et la zone normale, le champ de passage se trouve fortement réduit: pour $d > \delta$ et $m > 3$, H_p est trouvé inférieur à $H_A / 10$.

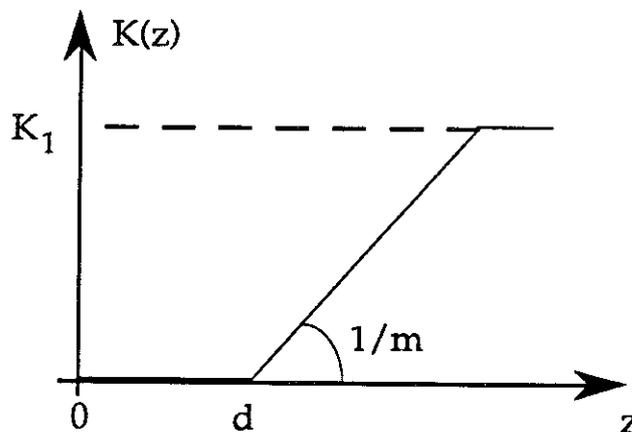


Figure II-12

(iii) Perturbation d'anisotropie quasi-harmonique [KRO 87]

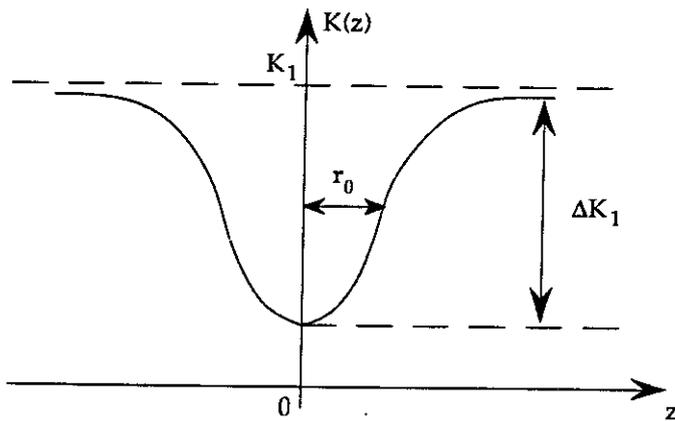


Figure II-13

L'équation définissant ce profil est $K(z) = K_1 - \frac{\Delta K_1}{\text{ch}^2 z/r_0}$ (II-11). ΔK_1 mesure l'abaissement d'anisotropie au centre du défaut de largeur $2r_0$ (figure II -13).

Le champ de nucléation H_n obtenu dans ce cadre est de la forme

$$H_n = H_A - \frac{1}{2\pi^2} \frac{\Delta K_1}{\mu_0 M_s} \frac{\delta'^2}{r_0^2} \left[-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2\pi r_0}{\delta'} \right)^2} \right]^2 \quad (\text{II-12})$$

où δ' ressemble formellement à la largeur de paroi δ mais fait intervenir ΔK_1 au lieu de K_1 ; $\delta' = \pi \sqrt{A/\Delta K_1}$

Comme vu précédemment H_n décroît régulièrement quand r_0 croît (figure II-14ci-contre).

- pour un défaut étendu ($2\pi r_0 \gg \delta'$)

$$H_n = H_A - \frac{2 \Delta K_1}{\mu_0 M_s} = H_A^{\text{déf}} \quad (\text{II-13})$$

le champ de nucléation est alors le champ d'anisotropie au centre du défaut.

- pour un défaut de moindre taille ($2\pi r_0 \geq \delta'$)

$$H_n = H_A \left(1 + \frac{\delta'}{\pi r_0} \right) - \frac{2 \Delta K_1}{\mu_0 M_s} \quad (\text{II-14 a})$$

soit, lorsque $\Delta K_1 = K_1$: $H_n = H_A \frac{\delta}{\pi r_0}$ (II-14 b) car alors $\delta' = \delta$

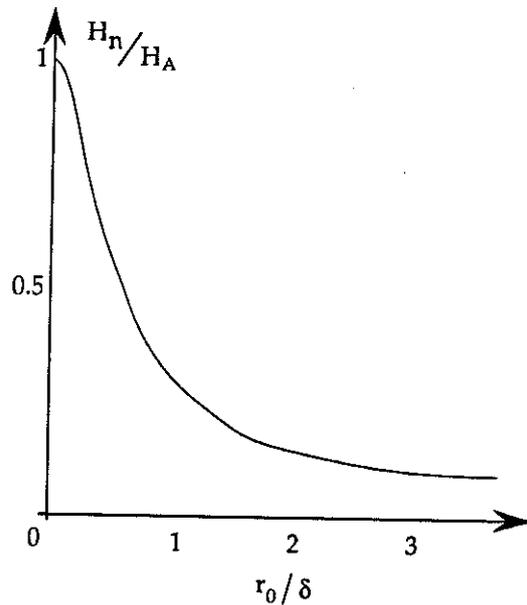


Figure II-14

Le champ H_p permettant le passage de la paroi dans la phase principale est ici trouvé tel que

$$H_p = H_A \frac{2\delta}{3\pi r_0} \quad (\text{II-15}) \quad \text{si } \Delta K_1 \approx K_1 \text{ et } r_0 \gg \delta$$

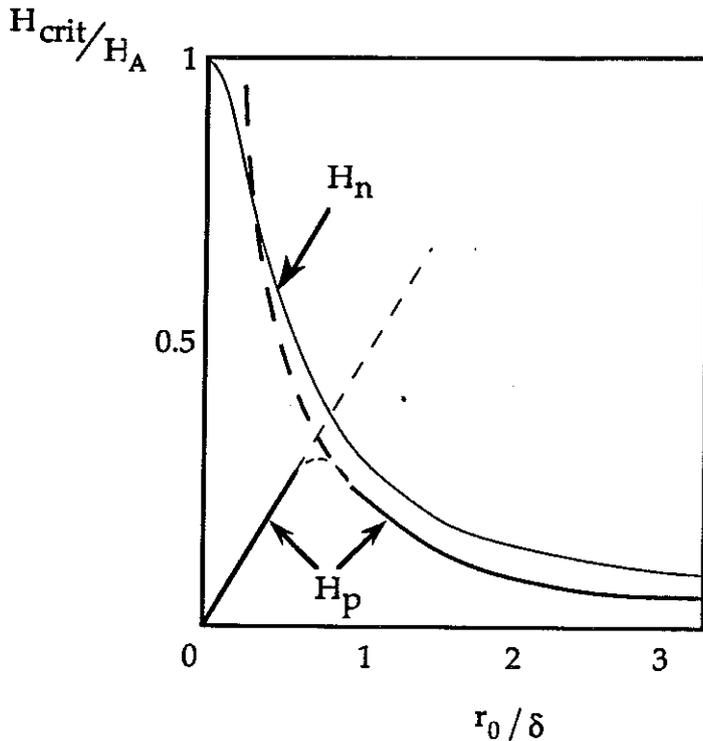


Figure II-15

Plus la largeur du défaut grandit plus H_p devient faible. (c.f. figure II-15 ci-contre sur laquelle on a reporté aussi H_n/H_A). Cela provient directement de la forme de la variation de l'anisotropie entre défaut et phase principale: H_p est proportionnel au gradient dK/dz .

Dans le cas d'un défaut de très faible largeur ($2\pi r_0 \ll \delta$) un modèle de barrière étroite (dont on reparlera plus loin) conduit à

$$H_p \approx H_A \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\pi r_0}{\delta} \quad [\text{HIL 75}] \quad (\text{II-16})$$

c'est-à-dire à une variation linéaire en r_0/δ (c.f. figure II-15)

Comme on le voit bien sur la figure II-15 ci-dessus cette description du défaut responsable de la nucléation aboutit à un champ de nucléation H_n toujours supérieur au champ de passage H_p .

• Bilan:

Les trois modèles présentés rendent compte de la réduction du champ de nucléation H_n par rapport au champ d'anisotropie de la phase principale H_A , quand la taille du défaut augmente. Lorsque le défaut dépasse δ , largeur de paroi dans la zone normale, c'est son champ d'anisotropie propre qui détermine la nucléation.

Si l'on excepte le cas de la perturbation d'anisotropie en marche d'escalier (peu réaliste, car il suppose une barrière sans diffusion entre matériau normal et défaut) H_p est toujours trouvé inférieur à H_n .

Ainsi, dans cette approche à une dimension, la première étape du retournement d'aimantation dans un matériau dur correspond toujours à une coercitivité de nucléation.

2 - Mécanisme de progression de la paroi : expansion du noyau initial dans la phase principale

Le mécanisme de coercitivité décrit ci-dessous intervient au tout début de la progression de la paroi dans la phase principale [ELB 92]. Il prend en considération le coût énergétique de l'expansion d'un petit noyau d'aimantation inverse créé au bord d'un grain.

Les hypothèses sont les suivantes : propriétés magnétiques homogènes (ce sont celles de la phase principale) et état de saturation absolue de l'aimantation de part et d'autre de la paroi.

Sous l'effet du champ de passage H_p (mécanisme initial) un noyau d'aimantation inverse s'est formé en bordure du grain. Dans le champ considéré, l'énergie gagnée dans le volume v du noyau, équilibre l'énergie dépensée en surface s de paroi.

Explicitons ce processus dans le cas où le noyau initial a une forme conique de hauteur z et de base πr^2 . L'énergie mise en jeu est alors :

$$E = -2\mu_0 M_s H v + \gamma s \quad (\text{II-17 a})$$

$$\text{avec } v = \frac{1}{3}\pi r^2 z \quad \text{et} \quad s = \frac{1}{2} 2\pi r \sqrt{z^2 + r^2}$$

$$\text{soit } E = -\frac{2}{3} \pi r^2 z \mu_0 M_s H + \gamma \pi r \sqrt{z^2 + r^2} \quad (\text{II-17 b})$$

La variation de cette énergie par rapport aux paramètres dimensionnels du noyau s'écrit :

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{2}{3} \pi r^2 \mu_0 M_s H + \gamma \pi z / \sqrt{z^2 + r^2} \quad (\text{II-18 a})$$

$$\text{et } \frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{4}{3} \pi r z \mu_0 M_s H + \gamma \pi \sqrt{z^2 + r^2} + \gamma \pi r^2 / \sqrt{z^2 + r^2} \quad (\text{II-18 b})$$

Si on suppose que l'interface défaut - phase principale (par où la paroi a pénétré dans la grain) a la forme d'un disque de rayon r_0 (c'est la base du cône envisagé plus haut), r_0 définit alors la valeur minimum possible de r .

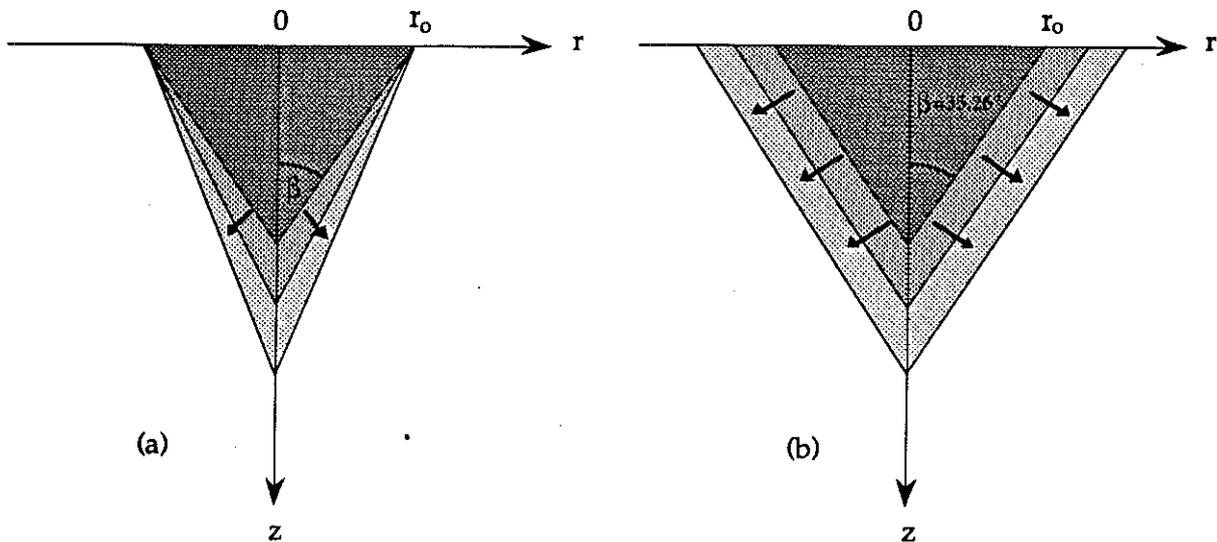


Figure II-16

Quand z est petit, la dérivée partielle $\partial E/\partial z$ est négative tandis que $\partial E/\partial r$ est positive. Cela veut dire qu'au début du grossissement du noyau, sous l'effet d'un champ appliqué croissant, le gain d'énergie en volume dépasse le coût en surface de paroi, à condition que ce grossissement s'effectue à r constant et égal à r_0 . C'est le mode de croissance du noyau qualifié de mode I (figure II-16a). La variation d'énergie qui lui correspond, reportée en fonction de z , apparaît sur la figure II-17 pour plusieurs valeurs du champ appliqué: H_0, H_1, H_2 .

Le minimum d'énergie existe pour $z = z_{\min}^I$ tel que :

$$z_{\min}^I = 2\mu_0 M_s H r_0^2 / \sqrt{(3\gamma)^2 - (2\mu_0 M_s H r_0)^2} \quad (\text{II-19 a})$$

et vaut :

$$E = \frac{2\pi\mu_0 M_s H r_0^4}{3 z_{\min}^I} \quad (\text{II-19 b})$$

Ce minimum disparaît si $H > 3\gamma / 2\mu_0 M_s r_0$, l'énergie décroissant alors régulièrement lorsque z croît).

Le second mode de croissance du noyau répond à la représentation classique de l'idée de nucléation. Selon ce mode (mode II) le cône grossit en restant homothétique à lui même, diamètre de base et hauteur grandissant au même rythme, c'est à dire que l'angle au sommet, β , reste alors constant (figure II-16b).

Dans ce cas le grossissement du noyau conduit d'abord à un coût en énergie croissant (terme fonction de la surface supérieur au terme fonction du volume) puis la tendance s'inverse. Portée en fonction de z croissant, la variation de l'énergie E selon ce mode apparaît aussi sur la figure II-17 pour les mêmes valeurs du champ appliqué que précédemment. Un maximum d'énergie existe toujours dans cette variation, il correspond à

$$z_{\max}^{\text{II}} = \frac{\gamma}{\mu_0 M_s H \sin \beta} \quad r_{\max}^{\text{II}} = \frac{\gamma}{\mu_0 M_s H \cos \beta} \quad (\text{II-20 a et b})$$

et vaut $E = \frac{1}{3} \pi \mu_0 M_s H r_{\text{II}}^2 z_{\max}^{\text{II}}$ (II-20 c)

Aussi longtemps que $\mu_0 H$ reste inférieur à la valeur critique : $\mu_0 H_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\gamma}{M_s r_0}$ (II-21), z_{\max}^{II} reste plus grand que z_{\min}^{I} et une barrière d'énergie, diminuant quand le champ appliqué augmente, s'oppose au grossissement du noyau au delà de l'état défini par z_{\min}^{I} (figure II -17).

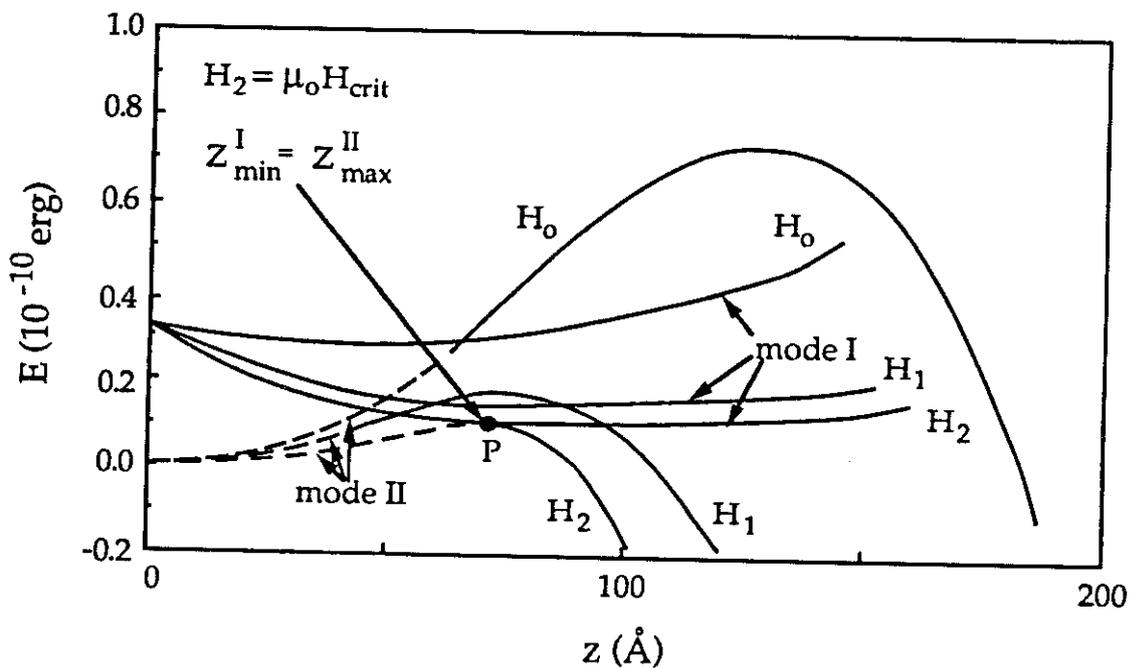


Figure II-17

Lorsque $\mu_0 H$ atteint $\mu_0 H_{\text{crit}}$ les caractéristiques $E(z)$ correspondant aux deux modes I et II, sont tangentes en un point P, à la fois minimum d'énergie selon mode I et maximum d'énergie selon mode II (figure II-17). Ce champ est critique en ce que

le noyau inverse peut alors s'étendre jusqu'à l'infini, (et donc la paroi progresser dans la phase principale) sans que plus aucune barrière d'énergie ne s'oppose au retournement d'aimantation de cette phase... Cela, à moins qu'il existe en son sein des défauts "pièges" capables d'être encore actifs dans le champ considéré.

Comparé au champ d'anisotropie de la phase principale $\mu_0 H_A = \frac{2K_1}{M_s}$ (développement limité au 2^{ème} ordre), la champ critique obtenu pour cette étape vaut:

$$H_{\text{crit}} = \frac{\sqrt{6}}{\pi} \frac{\delta}{r_0} H_A \quad (\text{II-22}) \quad \text{car} \quad \gamma = 4 \sqrt{AK_1} \quad \text{et} \quad \delta = \pi \sqrt{A/K_1}$$

Pour $r_0 \approx \delta$ cela conduit à un champ H_{crit} de l'ordre de $0.8 H_A$. On appréciera plus loin comment les effets thermiques d'activation peuvent être pris en compte dans ce modèle.

3 - Mécanisme de piégage : modélisation des défauts - pièges

Une paroi peut être envisagée comme une membrane déformable coûtant une énergie γ par unité de surface. Poussée par la pression magnétique $2\mu_0 M_s H$ due à l'existence du champ appliqué elle se déplace dans la phase principale jusqu'à ce qu'elle rencontre un réseau de défauts capable d'arrêter sa progression. La paroi se trouve bloquée là, si les sites d'accrochage sont suffisamment nombreux et si la force d'accrochage f , que chacun exerce sur la portion de paroi avec laquelle il interagit, est assez grande. Evidemment plus une force f donnée s'exerce sur une portion de surface de paroi S petite, plus efficace est l'accrochage ; c'est ce qu'exprime la relation donnant le champ de dépiégeage H_{dp} pour un unique site de piégage

$$H_{\text{dp}} = \frac{f}{2\mu_0 M_s S} \quad (\text{II-23}) \quad \text{où } f \text{ est proportionnelle à } \partial\gamma/\partial z$$

Plus la densité de sites d'accrochage ρ augmente, plus S décroît; d'où la nécessité d'un grand nombre de pièges.

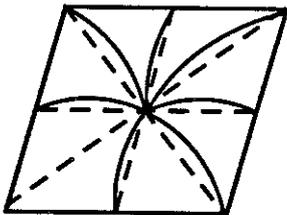


Figure II-18

Pour libérer la paroi d'un de ses points d'accrochage on doit augmenter le champ, ce qui augmente la pression magnétique et donne à la paroi bloquée et déformée l'allure de coussin à boutons qui apparaît sur la figure II-18. La déformation de la paroi a pour conséquence une augmentation de la surface

d'interaction S avec chaque point d'ancrage, ce qui diminue la valeur du champ de dépiégeage local. Un saut peut alors intervenir qui libère la branche de paroi de l'un des points d'accrochage et la projette vers le point d'accrochage suivant où la surface d'interaction est redevenue plus petite, rendant un nouvel ancrage possible dans le champ considéré.

En transposant à ce problème un modèle, précédemment développé par Friedel pour décrire le déplacement des dislocations [FRI 63], Gaunt [GAU 83] a calculé en fonction du champ H , la valeur de la surface S de paroi interagissant avec chaque piège

$$S = \sqrt{\pi \gamma / 3\mu_0 M_s H \rho} \quad (\text{II-24})$$

d'où l'on peut déduire que

$$H_{dp} = \frac{3 \rho f^2}{4\pi \gamma \mu_0 M_s} = 0.24 \frac{\rho f^2}{\gamma \mu_0 M_s} \quad (\text{II-25})$$

Cette relation fait valoir que la densité de pièges requise pour obtenir des champs de dépiégeage significatifs est de l'ordre de $\rho = 10^{20}$ sites d'accrochage par cm^3 , ce qui est beaucoup (par cm^3 il y a environ $5 \cdot 10^{22}$ atomes).

En outre, si autant de sites d'accrochage sont distribués uniformément dans le matériau, l'énergie de paroi ne dépendra plus de la position de la paroi dans le dit matériau et, f devenant négligeable (car $(\partial\gamma/\partial z) \rightarrow 0$), $H_{dp} \rightarrow 0$. L'accrochage est ainsi directement lié aux fluctuations de la distribution des pièges.

Ces deux résultats conduisent naturellement à considérer que le piégeage des parois est dû en réalité à l'existence de zones riches en hétérogénéités de propriétés magnétiques, comme celles que l'on a décrites dans le cas des aimants $\text{Sm}(\text{Co,Fe,Cu,Zr})_{7-8}$ (cf. figure I-3).

Pour évaluer H_{dp} avec cette nouvelle vision des choses, un modèle unidimensionnel suffit. A partir de l'expression de l'énergie libre (II-9):

$$\phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[A \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + K(z) \sin^2 \theta + \mu_0 M_s H \cos \theta \right] dz$$

on calcule l'énergie d'une paroi à 180° perturbée par la présence d'une zone de largeur d où $A' = A \pm \Delta A$ et $K'_1 = K_1 \pm \Delta K_1$ (figure II-19). En champ nul, l'état d'énergie minimum est celui où la paroi est centrée sur le défaut. Lorsqu'un champ

faible est appliqué, la paroi devient asymétrique pour réduire l'énergie

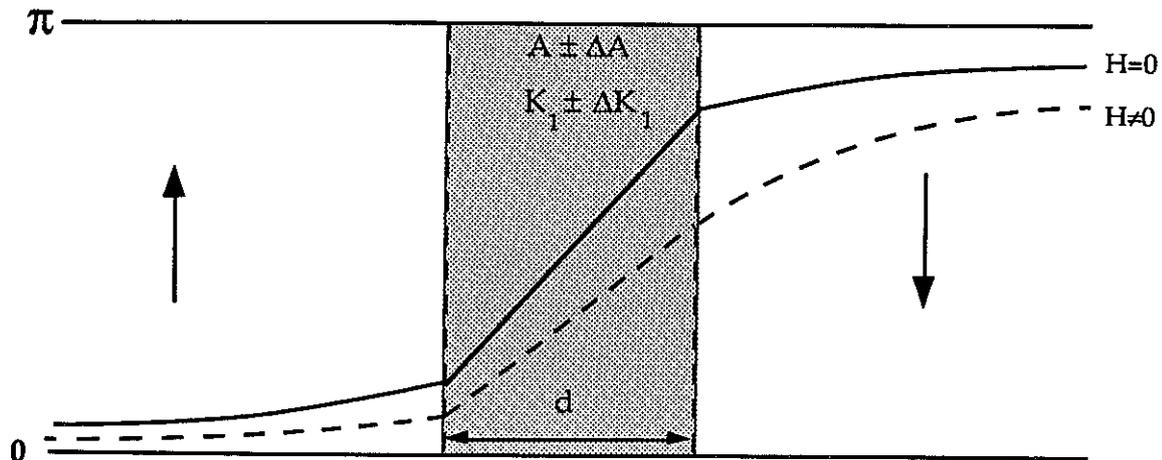


Figure II-19

magnétostatique de la chaîne atomique qu'elle concerne. Le champ permettant le décrochage de la paroi est:

$$H_{dp} \approx H_A \frac{d}{\delta} \left[\frac{A}{A'} - \frac{K'_1}{K_1} \right] \text{ pour } d \ll \delta \quad [\text{HIL 75, FRI 75, ZIJ 82}] \quad (\text{II-26 a})$$

$$\text{et } H_{dp} \approx \frac{1}{4} H_A \left[\frac{A}{A'} - \frac{K'_1}{K_1} \right] \text{ si } d \gg \delta \quad (\text{II-26 b})$$

Ces relations appellent quelques remarques

1- Les perturbations d'échange ($A' < A$) aboutissent à des effets de piégeage plus importants que les perturbations d'anisotropie: on a déjà signalé ce fait au chapitre précédent.

2- Dans le cas des défauts étroits, le rapport de la largeur du défaut d à la largeur de la paroi dans la phase principale δ , mesure l'efficacité du piégeage.

3- Dans le cas des défauts larges, c'est en fait l'interface défaut-matériau normal qui constitue le piège et la relation trouvée ici correspond à celle qui a été donnée plus haut (II-10), $H_{dp} \approx H_A / 4$, lorsque $A = A'$ et $K'_1 = 0$; mais le profil d'anisotropie en marche d'escalier qui est à la base de ce résultat n'est pas très réaliste.

Dans ce dernier cas, $d > \delta$, où compte d'abord la forme prise par l'évolution de l'anisotropie à l'interface, l'hypothèse d'un profil d'anisotropie quasi-harmonique [KRO 87], tel que celui qui a été envisagé plus haut (relation II-11) conduit à un champ de dépiégage lui aussi déjà obtenu:

$$H_{dp} = H_A \frac{2\delta}{3\pi r_0} \quad (\text{cf. II-15}) \quad (\text{II-26 c})$$

où $r_0 \approx \frac{d}{2}$.

Finalement, les relations (II-26 a) et (II-26 c) indiquent que l'efficacité du piégeage varie comme d/δ pour les défauts étroits, et comme δ/d quand la zone d'hétérogénéité des caractéristiques magnétiques est large. Quand d est de l'ordre de grandeur de δ , l'effet de piégeage est maximum et il correspond à environ $H_{dp} \approx 0.3H_A$ (II-27) (figure II -20 qui est une partie de la figure II-15).

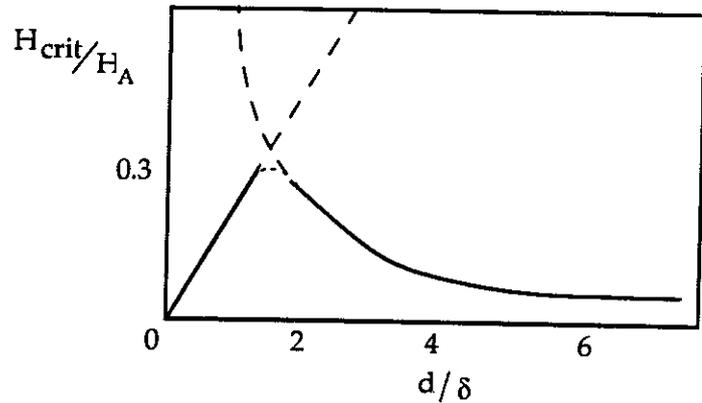


Figure II-20 [KRO 88b]

Cette valeur correspond à un champ coercitif inférieur à celui qui a été obtenu pour le processus initial fondé sur la nucléation.

En fait, les sites qui déterminent la coercitivité sont ceux pour lesquels H_{dp} est maximum. Quand la température varie, il se peut que des sites différents soient impliqués tels que δ/d reste voisin de 1 et que l'efficacité du piégeage demeure maximum. Ce comportement n'est pas le même que celui que l'on peut attendre du phénomène de nucléation où la coercitivité est déterminée par les sites où H_n est minimum, le même site étant impliqué à toutes températures.

Remarque : Tous les modèles prévoient un champ critique proportionnel à H_A , le coefficient de proportionnalité étant toujours inférieur à 1 (sauf pour le modèle limite de Stoner-Wohlfarth.) Cela provient simplement du fait que, méconnaissant les caractéristiques magnétiques des défauts, on les a arbitrairement considérées comme proportionnelles à celles de la phase principale. C'est là une faiblesse des modèles.

III - Analyse de la variation thermique expérimentale du champ coercitif

Au champ coercitif mesuré correspond l'un des champs critiques évalués plus haut : Celui qui est associé au phénomène dominant. La confrontation de la variation thermique de H_c mesurée aux résultats prévus par les modèles peut permettre de qualifier le mécanisme responsable de la coercitivité et d'en apprécier les paramètres microstructuraux : dimension de défaut ou volume d'activation.

Cependant on ne doit pas oublier que le champ appliqué extérieur n'est pas celui qui règne partout dans l'aimant. Les interactions dipolaires magnétiques qui existent toujours au sein de la matière aimantée ajoutent ou retranchent au champ extérieur une contribution éminemment inhomogène, variable avec l'état d'aimantation. La valeur moyenne de cette contribution peut être prise en compte par un terme proportionnel à l'aimantation spontanée de la phase magnétique principale \vec{M}_s de la forme $-N_{\text{eff}} \vec{M}_s$, N_{eff} étant le paramètre ajustable qui quantifiera les interactions dipolaires effectives en jeu au moment du retournement.

1 - Approches phénoménologiques

Deux approches ont été proposées, différenciées d'abord par la barrière d'énergie qu'elles mettent en jeu.

(i) - Barrière reliée à l'énergie d'anisotropie

Tous les modèles - on l'a souligné - prévoient un champ critique proportionnel au champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ de la phase principale. En exprimant que le champ coercitif $\mu_0 H_c$ (qui est un champ appliqué de l'extérieur) diffère du champ critique précédent par le champ interne démagnétisant dû aux interactions dipolaires, la plus simple des confrontations entre expérience et théorie peut se faire au travers de la relation :

$$\mu_0 H_c = \alpha \mu_0 H_A - N_{\text{eff}} \mu_0 M_s \quad [\text{SAG 87, SAG 88}] \quad (\text{II-27})$$

c'est alors la valeur obtenue de α ou sa variation thermique qui peuvent permettre d'espérer qualifier certains paramètres de la coercitivité (voir plus loin paragraphe 2).

Sagawa et al [SAG 88, SAG 87] et Hirosawa et al [HIR 89] ont analysé la variation thermique de H_c dans plusieurs aimants NdFeB et PrFeB en considérant α comme un paramètre ajustable, indépendant de la température. Quoique la

signification physique d'une telle hypothèse ne soit pas claire pour des systèmes dont la coercitivité n'apparait que dans l'état saturé (ce qui, a priori, rend l'hypothèse d'une coercitivité de piégeage improbable), un bon accord a été obtenu comme le montre la figure II -21 ci dessous.

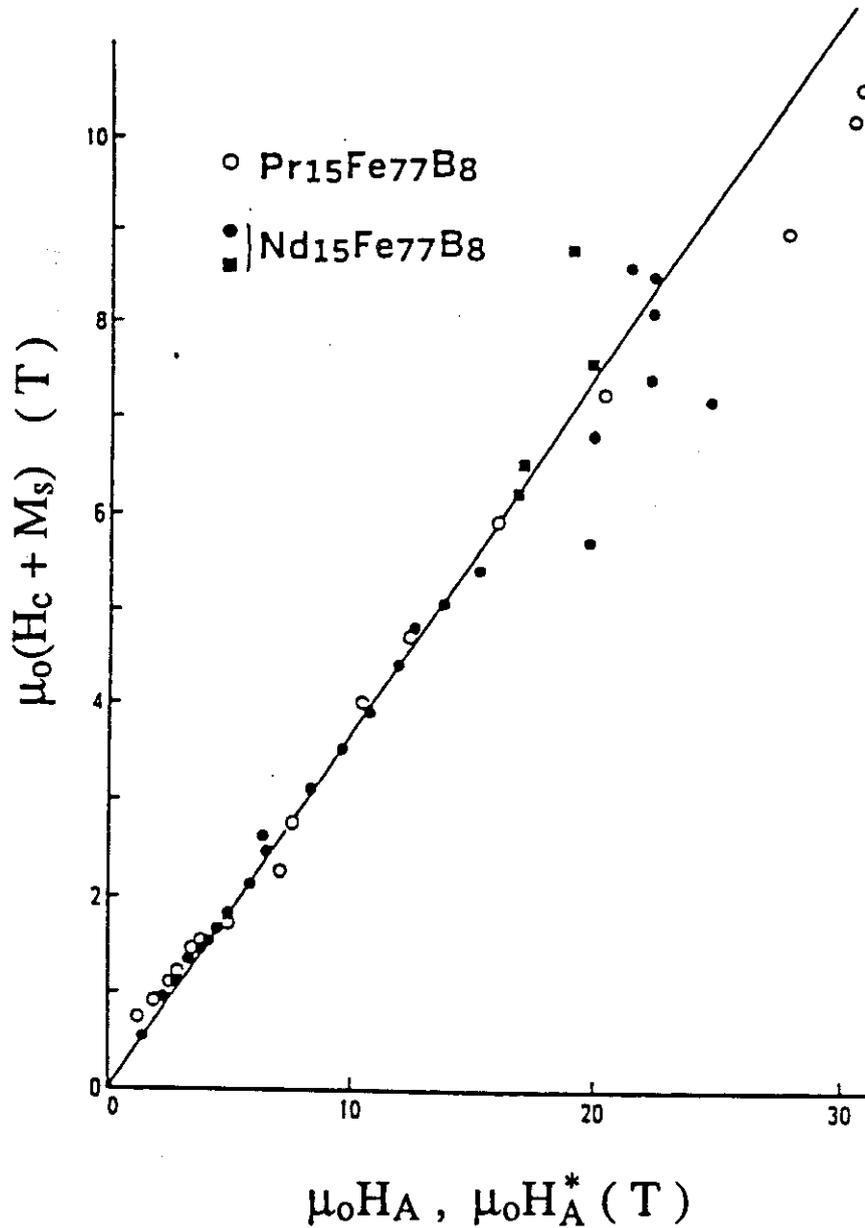


Figure II-21 [SAG 88]

Le paramètre α déduit de cet ajustement est 0.37 ; tandis que N_{eff} est trouvé proche de 1 ce qui correspond à un champ dipolaire effectif moyen de 1.25 MA m^{-1} pour NdFeB c'est à dire de l'ordre 1.57 T à 300K : c'est une contribution importante qui réduit fortement $\mu_0 H_c$.

(ii) - Barrière reliée à l'énergie de paroi

Cette approche se fonde sur l'idée qu'il existe une analogie entre la formation ou l'accroissement d'un noyau d'aimantation inverse de volume v , à partir duquel le retournement d'aimantation peut se développer, et la création d'une paroi dans un matériau ferromagnétique.

Ainsi, dans un champ appliqué (égal au champ coercitif $\mu_0 H_c$), si l'aimantation se retourne dans le petit volume v par franchissement d'une barrière E_0 telle que

$$E_0 \approx \mu_0 v \vec{M}_s \cdot \vec{H}_c + \mu_0 v N_{\text{eff}} M_s^2 \quad (\text{II-28 a})$$

(où on reconnaît, dans le second terme, l'énergie d'interaction dipolaire), l'aimantation retournée dans le noyau v est alors séparée de l'aimantation dans le reste du grain par une paroi d'énergie surfacique γ' , et, selon l'idée énoncée plus haut, la barrière d'énergie peut être exprimée comme : $E_0 = \gamma' s$ avec s = surface limitant le noyau de volume v . Pour l'analyse des résultats expérimentaux deux hypothèses supplémentaires ont été faites : d'une part la surface s est supposée proportionnelle à $v^{2/3}$ (noyau de forme régulière ne profitant pas de défauts géométriques des grains), d'autre part γ' est supposée proportionnelle à γ , énergie surfacique de paroi dans la phase principale (c'est là le même type de limitation que celle qui a été soulignée en fin paragraphe précédent). Il en résulte :

$$E_0 = \alpha \gamma v^{2/3} \quad (\text{II-28 b})$$

$$\text{soit } \mu_0 H_c = \alpha \frac{\gamma}{M_s v^{1/3}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s \quad (\text{II-29})$$

où α , qui prend en compte les divers facteurs de proportionnalité envisagés ci-dessus, est indépendant de la température.

L'intérêt de cette seconde approche est qu'elle fait intervenir le volume v du noyau initialement retourné que l'on peut identifier au volume d'activation v_a , calculable directement à partir de mesures de trainage magnétique (voir plus loin chapitre IV). Elle permet en outre de prendre en compte l'activation thermique, qui, déduite du champ coercitif expérimental, donne accès au champ coercitif intrinsèque $\mu_0 H_0$ - nous détaillerons ce point en fin de chapitre.

Analysées, entre 50 et 300K, dans le cadre de cette approche [GIV 88, TEN 88] les dépendances thermiques du champ coercitif de plusieurs aimants NdFeB frittés sont présentées sur la figure II-22 où α a été considéré comme un paramètre libre et où le volume d'activation $v_a = v$ a été déduit de mesures de trainage.

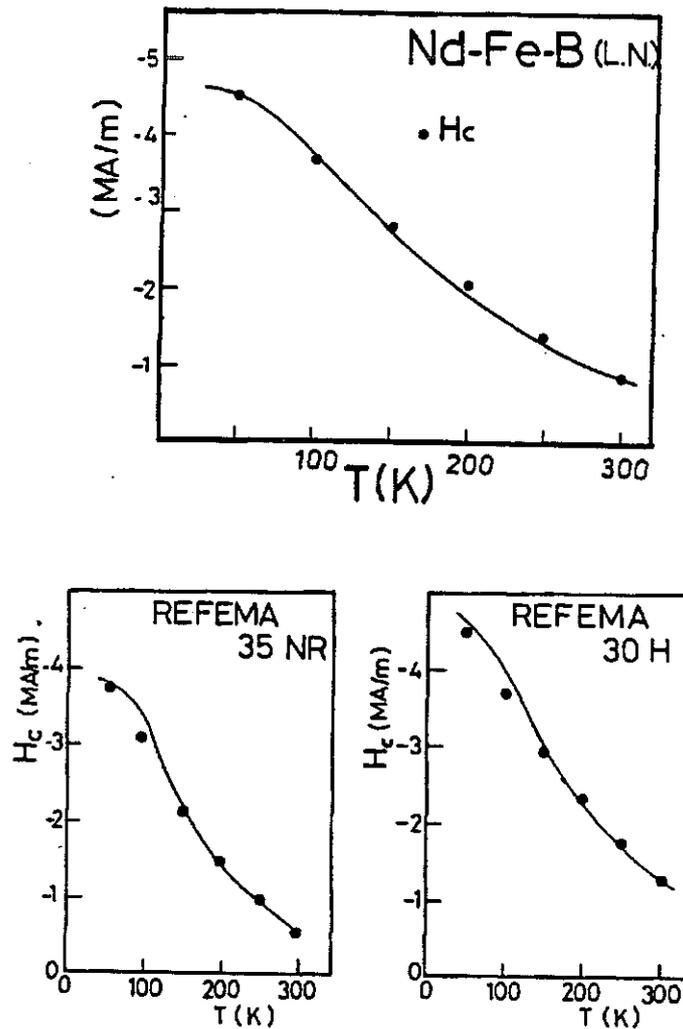


Figure II-22 [TEN 88]

Un bon accord est obtenu sur la gamme des températures envisagées. De la comparaison modèle - expérience les valeurs de α et N_{eff} tirées sont : $\alpha \approx 0.8$ et $N_{\text{eff}} \approx 1$. Cela confirme en particulier le niveau élevé des interactions dipolaires.

Remarque 1 : La confrontation entre les deux approches phénoménologiques conduit à :

$$\mu_0 \alpha_{\text{ap1}} H_a = \alpha_{\text{ap2}} \frac{\gamma}{M_s v_a^{1/3}}$$

Si on considère que l'anisotropie de l'énergie est suffisamment bien décrite par son développement limité au second ordre (un seul paramètre : K_1), alors : $\mu_0 H_A = \frac{2K_1}{M_s}$ et $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$ avec A = coefficient d'échange, d'où

$$\alpha_{\text{ap1}} = 2 \alpha_{\text{ap2}} \sqrt{\frac{A}{K_1}} \frac{1}{v_a^{1/3}} = \frac{2}{\pi} \alpha_{\text{ap2}} \frac{\delta}{v_a^{1/3}}$$

c'est à dire, compte tenu des approximations faites:

$$\alpha_{ap1} \approx \alpha_{ap2} \frac{\delta}{v_a^{1/3}}$$

Si on suppose que v_a est proportionnel à δ^3 - ce qui est, somme toute, conforme à l'idée de cette seconde approche et que l'expérience confirme dans une certaine gamme de températures - alors, α_{ap1} et α_{ap2} sont proportionnels.

Le rapport expérimental $\frac{\alpha_{ap2}}{\alpha_{ap1}} = \frac{0.8}{0.37} \approx 2$ est en accord satisfaisant avec la valeur, $v_a \approx 10\delta^3$, obtenue par Givord et Tenaud [GIV 88, TEN 88].

Remarque 2 Au voisinage d'une température donnée le champ coercitif est proportionnel à $\frac{\gamma}{v_a^{1/3}}$. Si v_a est proportionnel à δ^3 cela entraîne $H_c \approx \frac{\gamma}{\delta}$. Soit, à partir des relations usuelles (où l'anisotropie est limitée au terme d'ordre 2 de son développement) :

$$H_c \approx K_1$$

$$\text{et } v_a \approx K_1^{-3/2} \quad (\text{comme } \delta^3)$$

On verra plus loin (chapitre IV) que le volume d'activation est classiquement déduit du coefficient de viscosité magnétique S_v (défini à partir du rapport des coefficients de variation de l'aimantation avec le temps et avec le champ appliqué) par la relation $v_a \approx \frac{kT}{S_v}$ soit au voisinage d'une température donnée :

$$S_v \approx H_c^{3/2} \quad (\text{II-30})$$

Ce résultat a été obtenu empiriquement par Barbier [BAR 54] à partir de l'observation de nombreux matériaux magnétique durs.

2 - Approches microscopiques des mécanismes de coercitivité

(i) - Modélisation à une dimension

Elle s'appuie explicitement sur les calculs effectués par le groupe Kronmüller [KRO 88b] à partir des équations du micromagnétisme linéarisées appliquées à la nucléation ou au piégeage (cf paragraphe précédent), avec pour les défauts étroits des profils d'anisotropie à une dimension de formes gaussienne ou quasi-harmonique. Les défauts pris en compte sont généralement considérés comme planaires, de dimension ajustable dans le sens du profil d'anisotropie (dimension

correspondant à l'épaisseur de la tranche plane), et le plus souvent de dimensions très grandes dans les deux autres directions.

A la place du paramètre α , coefficient de $\mu_0 H_A$ dans la première approche phénoménologique, intervient ici le produit de deux paramètres :

$$\alpha_{(ap\ 1)} \Rightarrow \alpha_K \times \alpha_\psi$$

α_K : paramètre fondamental qui décrit le mécanisme dominant la coercitivité.

α_ψ : coefficient numérique prenant en considération l'effet de désorientation des cristallites.

Le paramètre N_{eff} mesure, comme auparavant, l'intensité des interactions dipolaires.

(a) - Paramètre de mécanisme α_K

Ce paramètre est directement déduit des modèles présentés au paragraphe précédent.

• Pour une coercitivité de nucléation il s'écrit:

$$\alpha_K^{nucl} = 1 - \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta^2}{r_0^2} \left[-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{4\Delta K r_0^2}{A} \right)^2} \right]^2 \quad (II-31)$$

avec un profil d'anisotropie: $K(z) = K_1 - \frac{\Delta K_1}{ch^2 z/r_0}$ et $\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}}$

Les variations de α_K^{nucl} en fonction de $\frac{r_0}{\delta}$ selon la relation précédente sont reportées sur la figure suivante (II-23) pour différentes valeurs de ΔK .

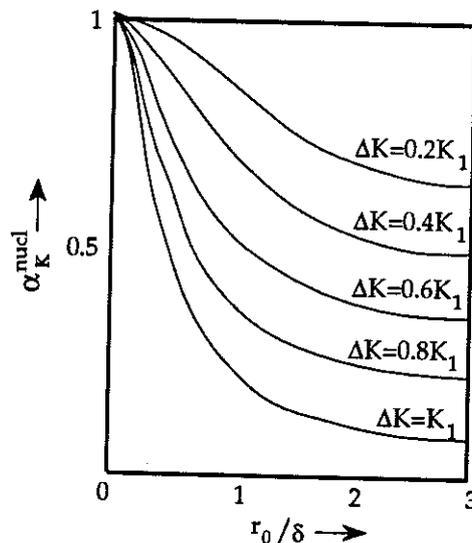


Figure II-23 [KRO 88b]

- une inhomogénéité très fine conduit donc à : $\alpha_K^{nucl} \approx 1 - \frac{r_0^2}{\delta^2}$ (II-32 a)

- à un défaut très large est associé $\alpha_K^{nucl} \approx 1 - \frac{\Delta K}{K_1}$ (II-32 b)

- avec une inhomogénéité d'épaisseur moyenne on aura : $\alpha_K^{nucl} \approx \frac{\delta}{\pi r_0}$ (II-32 c)

• Pour une coercitivité de piégeage deux régimes sont envisagés qui correspondent aux deux gammes extrêmes d'épaisseur des inhomogénéités-pièges:

inhomogénéité étroite:

$$\alpha_K^{piège} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\pi r_0}{\delta} \left(\frac{A}{A'} - \frac{K'}{K} \right) \quad (A' \text{ et } K' \text{ caractéristiques du piège}) \quad (II-33 a)$$

inhomogénéité large:

$$\alpha_K^{piège} = \frac{2\delta}{3\pi r_0} \quad (II-33 b)$$

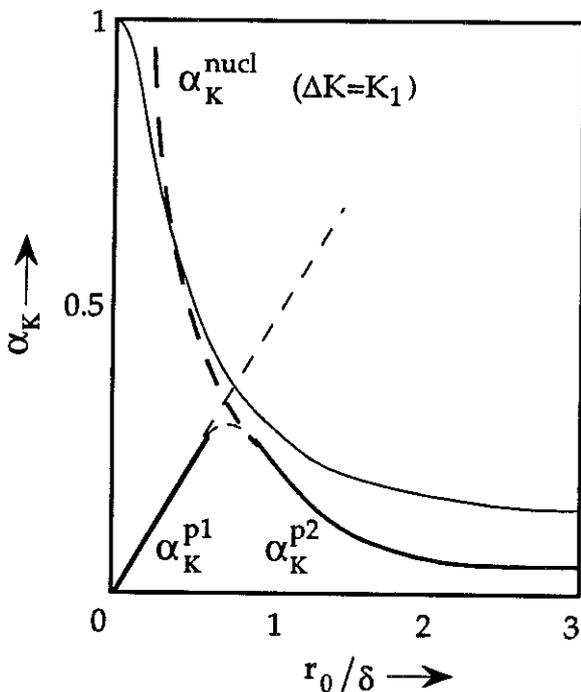


Figure II-24 d'après KRO 88b

La figure II-24 ci-contre compare α_K^{nucl} et $\alpha_K^{piège}$ ($\Delta K = K_1$). Elle fait apparaitre que l'efficacité du piégeage est maximum pour $\frac{2r_0}{\delta} \approx 1$, $\alpha_K^{piège}$ étant alors voisin de 0.3.

(b) - Coefficient de désorientation α_ψ

Ce coefficient tient compte du fait que l'aptitude d'un champ à retourner l'aimantation d'un grain dépend de l'orientation relative, dans le grain, de l'aimantation et du champ, ainsi que du mécanisme de retournement mis en jeu. On l'obtient en convoluant la distribution angulaire des axes d'anisotropie des grains

autour d'une direction moyenne (celle de l'aimantation résultante) avec une loi de dépendance angulaire du champ coercitif, appropriée au mécanisme considéré.

- **mécanisme de nucléation:** Le retournement d'aimantation est supposé intervenir par rotation globale et uniforme des moments à l'intérieur du défaut ; la loi de dépendance angulaire du champ coercitif est celle que donne le modèle de Stoner et Wohlfarth (II-5) :

$$\alpha_{\psi} = \frac{1}{(\sin^{2/3}\psi + \cos^{2/3}\psi)^{3/2}} \quad \psi = \pi - \theta_H$$

- **mécanisme de piégeage:** Le champ critique caractéristique est très inférieur au champ d'anisotropie local (celui de la phase principale). Les effets de rotation des moments, avant le renversement, peuvent donc être négligés et l'énergie de barrière est simplement:

$$\Delta = \frac{\partial \gamma}{\partial z} v - 2\mu_0 M_s H v \cos \psi$$

(où $v = s \cdot dz$, avec s : surface de piégeage et dz : déplacement de la paroi entre piégeage et dépiégeage)

La partie active du champ est $\mu_0 H \cos \psi$, ce qui revient à dire que le champ coercitif présente une variation en $1/\cos \psi$ (figure II -25).

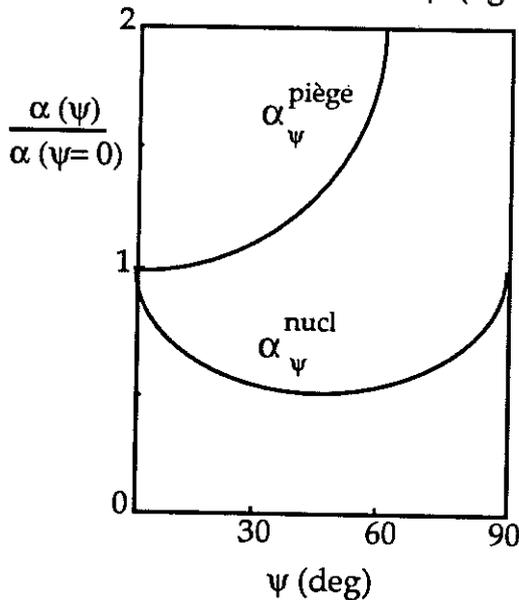


Figure II-25 [KRO 88b]

Remarque: Dans certains cas, dont celui, particulier, de $Nd_2Fe_{14}B$ où une réorientation de l'aimantation spontanée, lorsque T tend vers zéro, caractérise l'influence grandissante du terme d'anisotropie en $K_2 \sin^4 \phi$, il convient de prendre en compte l'effet de K_2 sur la rotation réversible des moments qui précède le phénomène de nucléation lorsque le champ est appliqué obliquement par rapport à l'aimantation. Le coefficient de désorientation α_{ψ} est alors donné par

$$\alpha_{\psi}^{nucl} = \frac{1}{\cos \psi} \frac{1}{(1 + \tan^{2/3} \psi)^{3/2}} \left[1 + \frac{2K_2}{K_1} \frac{\tan^{2/3} \psi}{1 + \tan^{2/3} \psi} \right] \quad (II-34)$$

Ce type d'analyse a été appliqué aux aimants NdFeB frittés et trempés sur roue [KRO 88b et KRO 89]. Dans les deux cas, une coercitivité dominée par le phénomène de piégeage-dépiégeage a été jugée incompatible avec les valeurs de $\alpha_K^{\text{piège}}$ obtenues, toujours très supérieures à 0.3. Le mécanisme de nucléation testé a conduit, dans le cas de Nd₁₅Fe₇₇B₈ à $\alpha_K^{\text{nucl}} \approx 0.9$ (c.f. figure II-26 ci-dessous) ce qui implique des dimensions de défaut très faibles, $r_0 \approx 10 \text{ \AA}$.

Les interactions dipolaires ont été trouvées très importantes ($N_{\text{eff}} = 1.6 \text{ à } 1.8$), responsables d'une réduction du champ coercitif de l'ordre de 2.7 T à 300 K.

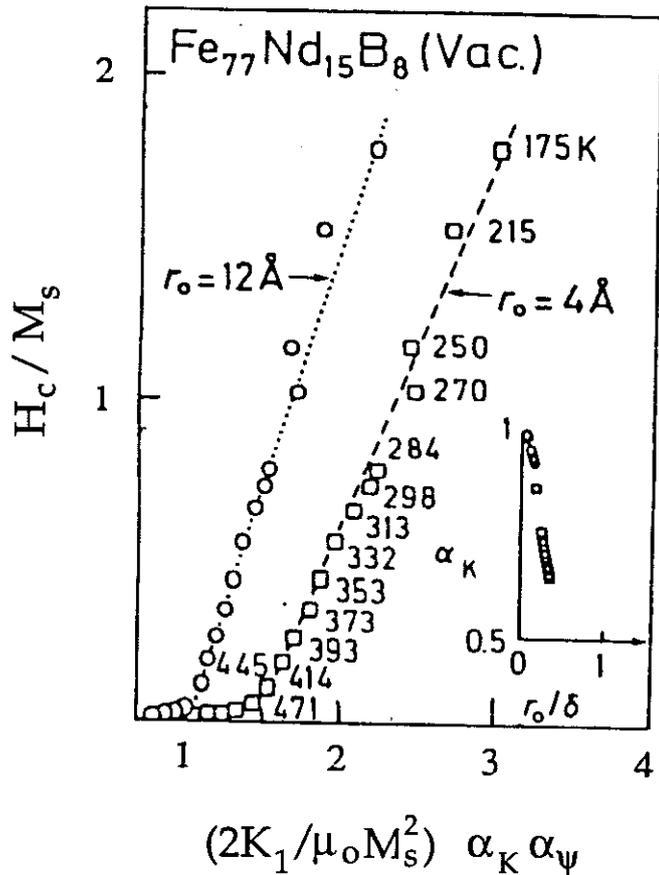


Figure II-26 d'après [KRO 88b]

(ii) - Ebauche d'une modélisation à 3 dimensions

L'expansion d'un noyau formé dans la phase principale donne lieu à un champ coercitif :

$$\mu_0 H_c = \mu_0 H_{\text{crit}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s$$

où $\mu_0 H_{\text{crit}}$:

• peut être rapporté à $\mu_0 H_A$ sous la forme $\mu_0 H_{\text{crit}} = \alpha_K^{\text{exp}} \mu_0 H_A$ (II-35)

avec $\alpha_K^{\text{exp}} = \frac{\sqrt{6}}{\pi} \frac{\delta}{r_0}$ (cf relation II-22)

où r_0 est le rayon de la surface de contact avec le défaut d'où provient le retournement.

Evidemment, les variations thermiques comparées de α_K^{exp} et α_K^{nucl} ($\delta / \pi r_0$, cf. paragraphe précédent) sont très voisines et ne sont pas aptes à différencier radicalement les deux phénomènes de nucléation (dans l'approche à une dimension) et d'expansion de noyau (dans l'approche à 3 dimensions).

• peut être rapporté à l'énergie de paroi sous la forme $\mu_0 H_{\text{crit}} = \alpha_{\text{exp}} \frac{\gamma}{M_s v^{1/3}}$
avec $\alpha_{\text{exp}} \approx 1.4$ et $r_0 \approx 0.88 v^{1/3}$

à partir de la relation (II-21) : $\mu_0 H_{\text{crit}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\gamma}{M_s r_0}$.

v est alors le volume d'un cône dont le rayon de la surface de base est r_0 et l'angle au sommet β , tel que $\cos\beta = \sqrt{2/3}$ (cf. figure II-16)

3 - Prise en compte de l'activation thermique

Les modèles évoqués jusque là envisagent le champ coercitif comme celui qui fait disparaître toute barrière d'énergie s'opposant au retournement d'aimantation. L'effet d'activation thermique, qui prévoit que le renversement intervient si la différence d'énergie Δ entre l'état d'équilibre métastable et le maximum défini par la barrière peut être thermiquement activée, n'a donc été pris en compte par aucun d'eux.

L'effet d'activation thermique donne lieu à une variation de l'aimantation en fonction du temps et aboutit à une diminution du champ coercitif avec le temps de mesure (voir chapitre IV traînage.)

Dans des temps compris entre 1 et 1000 secondes, les barrières d'énergie thermiquement activables varient de 25 kT à 32 kT; on admet généralement la valeur : $\Delta_{\text{act}} \approx 25$ kT (c.f. figure II -27 ci-dessous).

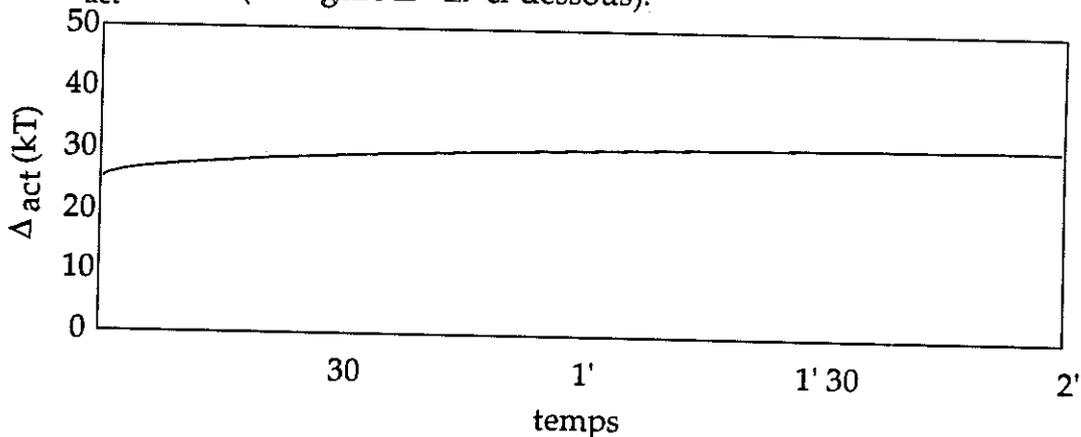


Figure II-27

L'activation thermique donne toujours naissance au renversement de l'aimantation à partir d'un petit volume v_a dit volume d'activation. Cette notion de "volume d'activation", corrélative de celle d'activation thermique, est naturellement absente des modèles à une dimension qui ne peuvent la prendre en compte. La taille

du volume d'activation peut être évaluée à partir de la comparaison entre les variations d'aimantation mesurées en fonction du temps et en fonction du champ comme nous verrons plus loin.(chapitre IV)

Lorsque l'augmentation de surface de paroi, associée à l'expansion d'un noyau d'aimantation inverse, est le mécanisme qui détermine la coercitivité, la barrière d'énergie Δ entre l'état d'équilibre de minimum d'énergie E_{\min} et l'état de maximum d'énergie E_{\max} à partir duquel le retournement d'aimantation se développe peut être exprimée comme:

$$E_{\max} - E_{\min} = \Delta = -2\mu_0 M_s H (v_{\max} - v_{\min}) + \gamma (s_{\max} - s_{\min}) + \Delta E_{\text{dip}}$$

où les indices min et max réfèrent respectivement aux états de minimum et de maximum d'énergie, et où ΔE_{dip} représente la variation d'énergie dipolaire quand le système est excité de E_{\min} à E_{\max} . ΔE_{dip} peut être exprimé par $-N_{\text{eff}} M_s^2$ conformément à ce qui a été fait ailleurs.

Si l'on écrit que Δ correspond à l'énergie thermiquement activable $\Delta_{\text{act}} = 25kT$ on obtient l'expression du champ coercitif $\mu_0 H_c$ comme :

$$\mu_0 H_c = \frac{\gamma s_{\max} - \gamma s_{\min} - 25kT}{M_s v_a} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s \quad (\text{II-36})$$

où $v_a = 2(v_{\max} - v_{\min})$ est le volume d'activation correspondant à l'évaluation classique $v_a \approx \frac{(\partial \Delta / \partial H)_T}{\mu_0 M_s}$ (cf. chapitre IV) [WOHL 84; STRE 87; GIV 87]

Conformément à ce qui a été écrit plus haut (paragraphe II-2), v_{\min} et s_{\min} se réfèrent à une expansion de noyau selon le mode I, et v_{\max} et s_{\max} selon le mode II. Dans ce dernier mode s_{\max} est proportionnel à $v_{\max}^{2/3}$. D'autre part, lorsque la température est suffisamment élevée, il apparaît que v_{\min} et s_{\min} peuvent être négligés par rapport à v_{\max} et s_{\max} , alors:

$$\mu_0 H_c = \alpha'_{\text{exp}} \frac{\gamma}{M_s v_a^{1/3}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s - \frac{25kT}{M_s v_a} \quad (\text{II-37})$$

où α'_{exp} est un facteur géométrique indépendant de la température.

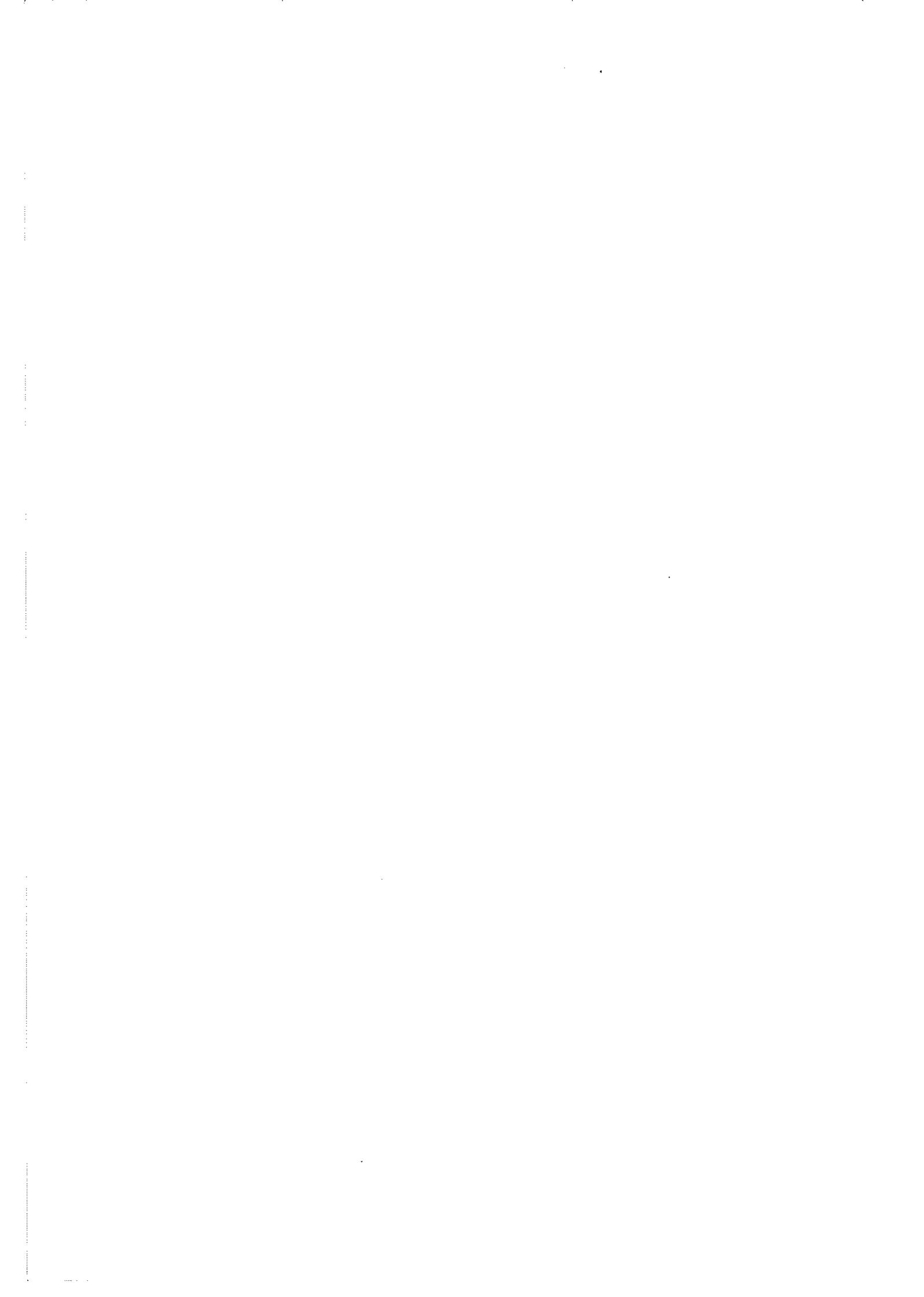
On reconnaît là l'expression II-29, complétée par le terme d'activation thermique $-25kT/M_s v_a$ qui permet de définir le champ coercitif absolu $\mu_0 H_0$, champ coercitif en l'absence d'activation thermique, comme :

$$\mu_0 H_0 = \mu_0 H_c + \frac{25kT}{M_s v_a} \quad (\text{II-38})$$

$$\text{soit } \mu_0 H_0 = \alpha'_{\text{exp}} \frac{\gamma}{M_s v_a^{1/3}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s \quad (\text{II-39})$$

et α'_{exp} est identifiable à $\alpha_{\text{ap}2}$.

Cette approche s'est révélée utilisable sous la même forme pour les 3 types de coercitivité : nucleation, expansion de noyau et piégage - dépiégage. [GIV 88, TEN 88, VIA 88]



PARTIE II

Analyse des mécanismes coercitifs d'un ensemble d'aimants R-Fe-B



Deux préalables se sont révélés indispensables à la mise en œuvre de l'analyse approfondie des mécanismes coercitifs:

La définition et l'évaluation des paramètres physiques, auxquels sont liées les barrières d'énergie en jeu dans le renversement d'aimantation: Elles sont présentées au chapitre III.

La conception d'un protocole rigoureux de traitement du trainage magnétique, fondée sur l'analyse précise des mécanismes impliqués: Présentation au chapitre IV.

Les résultats expérimentaux et leur analyse sont ensuite présentés dans le chapitre V.

CHAPITRE III

DETERMINATION DE L'ENERGIE ET DE LA LARGEUR DE PAROI DANS LES SYSTEMES $R_2Fe_{14}B$

Modéliser la coercitivité réclame une connaissance précise des éléments constitutifs de la barrière d'énergie, c'est à dire, soit les paramètres K_1, K_2, \dots du développement de l'énergie d'anisotropie, soit l'énergie de paroi γ_p . Traditionnellement on déduit d'abord K_1, K_2, \dots d'une analyse des courbes d'aimantation et, partant de là, on évalue γ_p dans le cadre d'hypothèses simplificatrices. Pour des raisons impératives explicitées plus loin, nous avons été amenés à procéder différemment, notre point de départ étant l'énergie d'anisotropie directement calculée à partir des paramètres de champ cristallin.

I - Relations générales

Une paroi, on le sait, est la zone de séparation entre deux domaines magnétiques d'orientations différentes. Elle contient des moments magnétiques qui, au fur et à mesure qu'on la traverse, se décalent progressivement, l'un par rapport à l'autre, d'un angle adapté à minimiser le coût énergétique de la transition.

Ce décalage angulaire élémentaire, qui s'effectue dans le plan perpendiculaire à la normale à la paroi, peut être noté $\delta\theta = (d\theta/dx)\delta x$ entre deux moments successifs, si δx mesure la distance séparant ces deux moments. Il conduit, dans le cas d'une paroi large, à un coût en énergie d'échange, qui s'exprime comme:

$$W_e = \int_{-\infty}^{+\infty} A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 dz \quad (\text{III-1})$$

Chapitre III

où le coefficient d'échange, A , caractéristique du matériau considéré, est relié à son intégrale d'échange, au carré de son aimantation, et à la situation de l'environnement d'un ion magnétique.

La paroi coûte aussi de l'énergie d'anisotropie, du fait de la non colinéarité des moments qu'elle contient avec les axes de facile aimantation du système. Ce coût se formule comme suit:

$$W_a = \int_{-\infty}^{+\infty} E(\theta) dz \quad (\text{III-2})$$

si $E(\theta)$ représente l'accroissement d'énergie d'anisotropie des moments qui font un angle θ avec la direction choisie comme référence.

Ces deux contributions, échange et anisotropie, ajoutées, constituent le coût total γ_p de la paroi:

$$\gamma_p = W_e + W_a = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[A \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + E(\theta) \right] dz \quad (\text{III-3})$$

On doit encore écrire que, soumis aux effets locaux des interactions d'échange et de l'anisotropie, chaque moment magnétique au sein de la paroi est en équilibre. Cela conduit à l'expression classique de l'énergie de paroi:

$$\gamma_p = 2 \sqrt{A} \int_{\theta_i}^{\theta_f} \sqrt{E(\theta)} d\theta \quad (\text{III-4})$$

entre les angles θ_{initial} et θ_{final} qui caractérisent les orientations respectives des deux domaines magnétiques, de part et d'autre de la paroi, par rapport à une référence commune. Cela conduit aussi à la formulation suivant de la largeur de paroi δ (résultat de la balance entre les deux énergies constitutives, échange et anisotropie):

$$\delta = \sqrt{A} \int_{\theta_i}^{\theta_f} \frac{1}{\sqrt{E(\theta)}} d\theta \quad (\text{III-5})$$

Dans toutes ces expressions, A , énergie par unité de longueur de chaîne atomique, est en Jm^{-1} et $E(\theta)$, énergie volumique, en Jm^{-3} ; cela établit pour γ_p ,

produit des racines carrées de ces deux énergies, le statut classique d'énergie surfacique (ou superficielle), exprimée en Jm^{-2} (énergie par unité de surface de paroi).

II - Approximation usuelle

Cette approximation vient de la forme analytique donnée à l'énergie d'anisotropie $E(\theta)$. Dans le cas des matériaux magnétique durs, il s'agit toujours d'une anisotropie uniaxiale qui s'exprime phénoménologiquement par le développement suivant:

$$E(\theta) \approx K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + \dots$$

si on ne prend pas en compte explicitement l'éventuelle anisotropie dans le plan perpendiculaire à l'axe d'anisotropie principale.

En général les coefficients d'anisotropie K_1, K_2, K_3 etc. (en Jm^{-3}), sont de valeur décroissante dans l'ordre cité. Ils sont dépendants de la température, et s'agissant de coefficients phénoménologiques, ils peuvent être déduits d'expériences adaptées.

L'approximation la plus usuelle, valide lorsque l'anisotropie n'est pas trop importante et lorsque l'axe de facile aimantation est bien établi à toutes températures, est celle qui limite le développement précédent à son premier terme:

$$E(\theta) \approx K_1 \sin^2 \theta \tag{III-6}$$

Les expressions (III-4) et (III-5) deviennent alors respectivement:

$$\gamma = 4 \sqrt{AK_1} \tag{III-7}$$

$$\delta = \pi \sqrt{A/K_1} \quad (\text{détermination usuelle cf plus loin}) \tag{III-8}$$

pour des parois séparant des domaines orientés à 180° l'un de l'autre.

Lorsque la situation exige la prise en compte de termes de degré supérieur à deux dans le développement de $E(\theta)$, les choses se compliquent. Par exemple si on ajoute le terme d'ordre quatre (deux paramètres seulement K_1 et K_2 étant donc considérés) γ et δ deviennent selon Trauble et al [TRA 65]:

$$\gamma = 2 \sqrt{AK_1} \left[1 + \frac{1 + \frac{K_1}{K_2}}{\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} \times \text{Arc sin} \frac{\frac{K_1}{K_2}}{\sqrt{1 + \frac{K_1}{K_2}}} \right] \tag{III-9}$$

$$\text{et } \delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1 + K_2}} \quad (\text{III-10})$$

pour une paroi à 180°.

III - Application aux alliages terre rare (R) - métal de transition 3d (M) (en particulier aux composés R₂Fe₁₄B.)

1 - Les difficultés rencontrées

Les alliages R-M sont un exemple où l'utilisation des formulations les plus usuelles de l'énergie de paroi (III-7) et de la largeur de paroi (III-8) n'est pas toujours très souhaitable. Cela tient à deux types de difficultés que nous allons évoquer successivement:

- difficulté liée au nombre et à la détermination correcte des paramètres phénoménologiques d'anisotropie
- difficulté liée à la nature même de l'aimantation de ces alliages

(i) - Paramètres d'anisotropie

Dans les alliages de type R-M ces paramètres peuvent constituer une difficulté à double titre:

- une difficulté de calcul d'abord par le fait que le niveau élevé des anisotropies mises en jeu et l'existence occasionnelle de changements d'axes de facile aimantation suivant la température (c'est le cas pour Nd₂Fe₁₄B par exemple) ne permettent pas de se limiter au seul paramètre K₁. Sans être insurmontable cette augmentation de la complexité des calculs, jointe à une détermination forcément moins précise d'un jeu de paramètres plus complet, augmentent l'imprécision des valeurs obtenues pour γ et δ . Pour traiter le cas de Nd₂Fe₁₄B au dessous de 130 K, là où l'axe \vec{c} n'est plus de facile aimantation, on peut utiliser une approche numérique [BAR 73].

- Plus grave est le problème posé par les alliages de type ferrimagnétique qui sont nombreux parmi les systèmes R-M (c'est le cas de Dy₂Fe₁₄B par exemple). En effet la méthode classique permettant la détermination expérimentale des paramètres K₁, K₂, K₃ etc., dite méthode de Sucksmith et Thompson [SUC 54], s'appuie sur le fait qu'un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe de facile aimantation se trouve en compétition avec l'anisotropie et, par là, en permet

une évaluation. Malheureusement, dans les substances ferrimagnétiques, il existe de forts couplages d'échange antiferromagnétique qui entrent en jeu au côté des purs effets d'anisotropie lorsqu'un champ perpendiculaire est appliqué. Les paramètres que l'on peut tirer de cette confrontation ne sont plus du tout des paramètres d'anisotropie. La meilleure façon de contourner cet obstacle est de prendre en compte l'anisotropie, non pas au travers des paramètres phénoménologiques que l'expérience ne permet pas d'apprécier à leur juste valeur, mais directement - si on le peut - à partir de l'Hamiltonien de champ cristallin qui décrit la réalité du phénomène d'anisotropie.

(ii) - Nature de l'aimantation

Les matériaux à base d'alliage R-M contiennent plusieurs sous-réseaux magnétiques dont la composition aboutit à l'aimantation résultante mesurée. Cependant l'aimantation des sous-réseaux "terre rare" est très sensible aux effets de champ cristallin. Cela conduit cette aimantation à dépendre, quelquefois fortement, de l'orientation des moments (anisotropie de l'aimantation). Dans le cas particulier des $R_2Fe_{14}B$, cela amène aussi à une non-colinéarité des aimantations des sous réseaux R et M, sauf le long des axes de symétrie du cristal. Cet écart à la colinéarité est particulièrement important pour les composés ferrimagnétiques, c'est à dire tous ceux où R est une terre rare de la seconde série.

Référez l'énergie - par l'intermédiaire de l'angle θ par exemple - à l'aimantation résultante des $R_2Fe_{14}B$, non continue en fonction de son orientation, n'est pas conforme aux hypothèses du modèle de paroi large décrit au début de ce chapitre. Toutes les relations obtenues s'appliquent en effet strictement à un moment classique, de module constant, quelle que soit son orientation et qui tourne de manière quasi continue dans la paroi.

L'application simple de ces relations conduit donc à des valeurs de l'énergie de paroi γ (et corollairement de l'épaisseur de paroi δ) d'autant moins justes que les effets de champ cristallin sur les sous-réseaux R d'un composé donné sont plus forts.

2 - Les remèdes apportés pour la détermination de γ et δ dans les systèmes $R_2Fe_{14}B$

Les systèmes $R_2Fe_{14}B$, conjuguent beaucoup des difficultés propres aux alliages terre rare-métal de transition.

• La première gêne vient de la nature du moment magnétique résultant qui intègre au cours de sa rotation dans la paroi, les effets variables du champ cristallin sur les ions R.

Cela nous a conduits à considérer la paroi comme organisée autour des moments magnétiques des ions fer. Le fer, qui porte un moment au comportement tout à fait classique, fournit en effet au système la plus grande part de son aimantation et l'échange Fe-Fe est, de loin, dominant (ce qui explique la faible variation des températures de Curie d'un composé à un autre). Nous avons donc envisagé la description de la paroi en référence à l'aimantation du sous réseau "fer" par l'intermédiaire de θ_{Fe} en lieu et place de θ , dans toutes les relations utiles.

De même nous avons usé d'un coefficient d'échange A ne prenant en compte que les interactions Fe-Fe:

$$A = \frac{z'}{2} \frac{JS^2 d^2}{V_{at}}$$

z' : nombre d'atomes plus proches voisins d'un atome Fe donné, dans les plans adjacents,

d : distance entre proches voisins sur la même chaîne

V_{at} : volume occupé par un atome

J : intégrale d'échange

S : moment cinétique de spin du fer

Compte tenu du caractère compact de la structure des $R_2Fe_{14}B$, on peut, en première approximation, considérer que $z'=12$, $d=a\sqrt{2/3}$ et $V_{at}=(a^3/\sqrt{2})$, si $a \approx 2.5 \text{ \AA}$ est la distance entre nœuds premiers voisins (ces relations sont strictement justes dans le cas de structures cfc ou hcp).

En outre nous avons relié classiquement JS^2 à la température de Curie, considérée comme unique pour tous les $R_2Fe_{14}B$ puisqu'essentiellement reliée aux interactions Fe-Fe.

Soit: $zJS^2 = \frac{3}{2}kT_c$ où z est le nombre total de premiers voisins

Ainsi : $A = \frac{kT_c}{2a\sqrt{2}}$

Cela donne à 0 K : $A = 11.3 \times 10^{-12} \text{ Jm}^{-1}$.

La variation thermique de A a été considérée comme affine de $[M_s(T)/M_s(0)]^2$ (figure III- 1) ci-après.

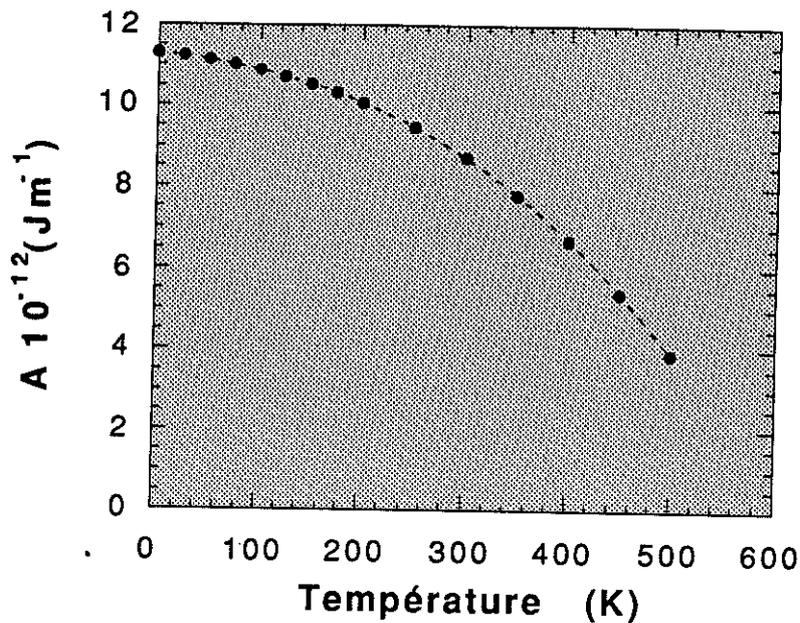


Figure III-1

• L'anisotropie est la vraie pierre d'achoppement des modèles simplifiés. La seule voie capable de lever toutes les hypothèques (en particulier dans le cas d'alliages ferrimagnétiques) est de revenir à la réalité première des mécanismes d'anisotropie. Dans les systèmes considérés, l'anisotropie magnétique observée trouve son origine dans les effets du champ cristallin sur les ions R; ces effets sont maintenus jusqu'à des températures beaucoup plus élevées que dans les systèmes ne contenant que des terres rares, grâce aux fortes interactions d'échange entre sous réseaux R et M (beaucoup plus grandes qu'entre sous réseaux R-R); ces interactions ont aussi le rôle fondamental de transférer l'anisotropie à l'aimantation du sous réseau fer et par lui à l'aimantation résultante du système.

Ainsi, l'analyse de l'anisotropie des composés $R_2Fe_{14}B$ doit prendre en compte simultanément les interactions de champ cristallin sur le sous réseau terre rare, et les interactions d'échange entre atomes de fer et atomes de terre rare (on peut, a priori, négliger les interactions d'échange R-R). Nous n'oublierons pas l'anisotropie propre du fer, décrite phénoménologiquement par un seul paramètre K_1^{Fe} .

Au bout du compte, le calcul de l'énergie d'anisotropie $E(\theta_{Fe})$, référée à l'angle θ_{Fe} des moments du fer, est effectué à partir:

- de l'Hamiltonien décrivant les interactions qui agissent sur un ion 4f

$$\mathcal{H}_{4f} = \mathcal{H}_{cc} - n_{RFe} \langle \vec{M}_{Fe} \rangle \cdot \vec{M}_R$$

où $\mathcal{H}_{cc} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m$ est l'Hamiltonien de champ cristallin et n_{RFe} le coefficient de champ moléculaire caractérisant l'échange terre rare-fer.

-et de la description phénoménologique des interactions agissant sur le fer:

$$E_{Fe} = K_1^{Fe} \sin^2 \theta_{Fe} - n_{RFe} \langle \vec{M}_R \rangle \cdot \langle \vec{M}_{Fe} \rangle$$

La détermination de l'énergie minimum du système, pour une direction donnée θ_{Fe} des moments du fer $E(\theta_{Fe}) = E_{3d} + \sum -kT \text{Log} Z_i$ (sommation sur le nombre d'ions R considérés avec $Z_i =$ fonction de partition), aboutit, en outre, à la définition de la configuration d'équilibre des moments de terre rare. Ce calcul, itératif, exige la connaissance des paramètres de champ cristallin B_n^m , du coefficient d'échange n_{RFe} et du paramètre d'anisotropie K_1^{Fe} .

Tous ces paramètres et coefficient ont été déterminés, pour tous les composés $R_2Fe_{14}B$, par Li, Cadogan et al. [Li 87, CAD 88]. Ces auteurs ont affiné leur détermination par ajustement des ensembles de paramètres $\{K_i\}$ expérimentaux et calculés, puis ont vérifié la validité de leurs résultats par comparaison directe des courbes d'aimantation théoriques et des courbes d'aimantation mesurées. A titre d'exemple, la description du comportement magnétique du composé $Nd_2Fe_{14}B$, par le jeu de paramètres obtenus par Li, Cadogan et al. est présenté sur la figure III-2 ci-dessous.

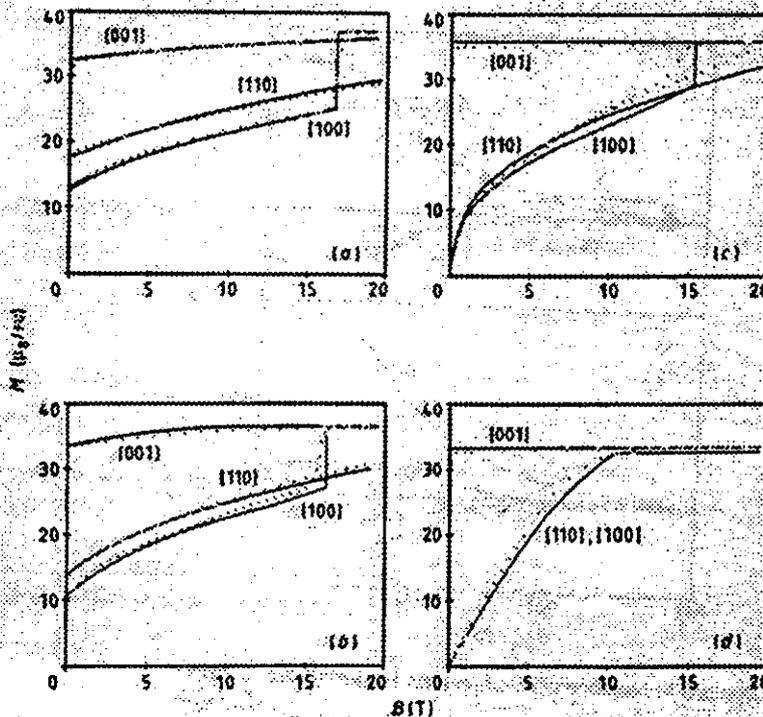


Figure III-2

IV - Procédure et approximations

1 - Composés $R_2Fe_{14}B$ ne contenant qu'une terre rare

L'originalité de notre démarche tient à l'utilisation directe des relations générales (III-4) et (III-5):

$$\gamma_p = 2 \sqrt{A} \int_{\theta_i}^{\pi} \sqrt{E(\theta_{Fe})} d\theta_{Fe} = 4 \sqrt{A} \int_{\theta_i}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{E(\theta_{Fe})} d\theta_{Fe}$$

$$\delta = \sqrt{A} \int_{\theta_i + \varepsilon}^{\pi - \varepsilon} \frac{1}{\sqrt{E(\theta_{Fe})}} d\theta_{Fe} = 2 \sqrt{A} \int_{\theta_i + \varepsilon}^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{E(\theta_{Fe})}} d\theta_{Fe}$$

Le calcul passe par l'intégration numérique de $\sqrt{E(\theta_{Fe})}$ ou $1/\sqrt{E(\theta_{Fe})}$. Cela évite toutes les approximations provenant de la forme analytique plus ou moins développée que l'on donne généralement à $E(\theta)$. La borne origine $\theta_i + \varepsilon$, donnée pour le calcul de δ tient au fait que δ est infini si on va de θ_i à π ; nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe suivant.

(i) Choix généraux

La détermination de $A(T)$ a déjà été présentée (figure III-1). Le calcul de l'énergie d'anisotropie $E(\theta_{Fe})$ est lui aussi connu dans son principe (paragraphe précédent), mais compte tenu de l'existence d'une faible anisotropie dans le plan perpendiculaire à \vec{c} , cette énergie n'a pas la même valeur suivant que la paroi est supposée se déployer dans un plan (1 0 0) ou dans un plan (1 1 0) (nous n'envisageons que les plans de symétrie du système); nous avons donc été amenés à comparer ces deux possibilités pour choisir celle qui minimise $E(\theta_{Fe})$.

C'est le plan (1 1 0) qui est d'énergie minimum dans le cas de $Nd_2Fe_{14}B$. Ce résultat est obtenu aussi bien au-dessus de 135 K (température au-dessus de laquelle s'engage la réorientation spontanée des moments) qu'au dessous.

Pour ce qui est des composés $Pr_2Fe_{14}B$ et $Dy_2Fe_{14}B$, où l'axe \vec{c} reste de facile aimantation à toutes températures, c'est au contraire le plan (1 0 0) qui a été trouvé d'énergie minimum.

Les figures III-3, -4 et -5 explicitent ces comparaisons à 0 K.

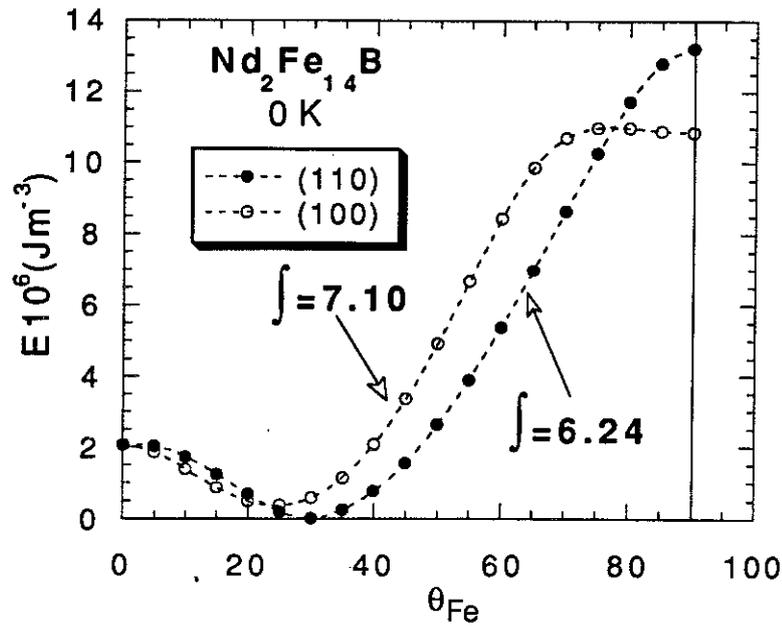


Figure III-3

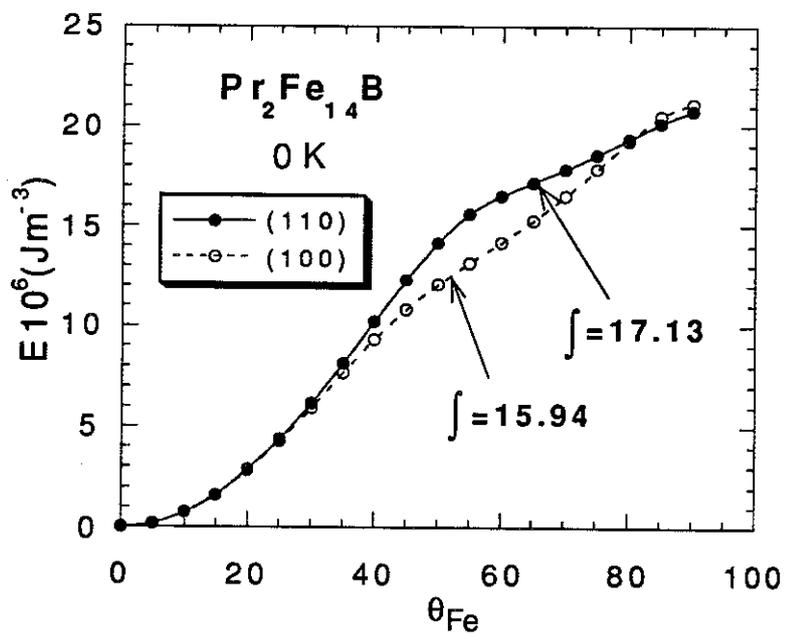


Figure III-4

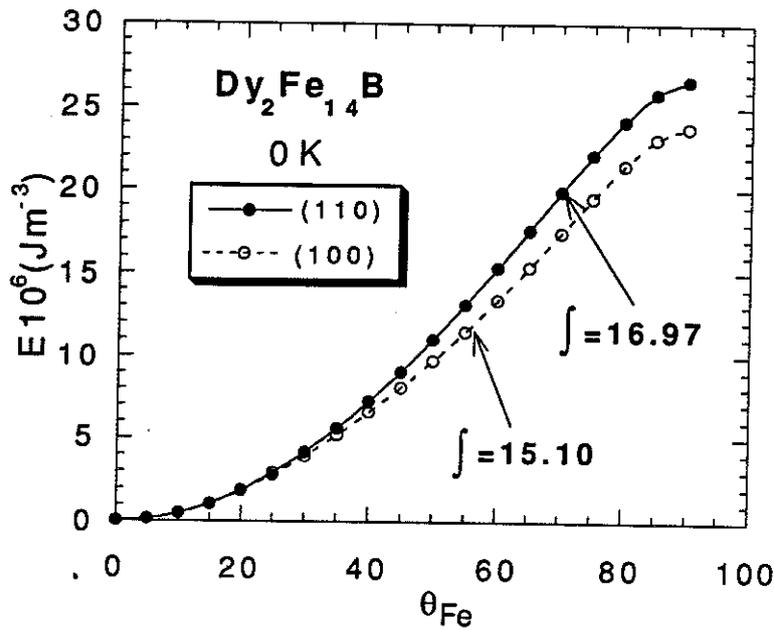


Figure III-5

(ii) Choix spécifiques à la détermination de la largeur de paroi

Le calcul de la largeur de paroi par intégration directe de $1/\sqrt{E(\theta_{Fe})}$ pose le problème de la borne d'intégration inférieure θ_i pour laquelle, $\sqrt{E(\theta_i)}$ étant égal à zéro par définition, l'intégrale diverge.

Ce problème peut être contourné de deux manières

1) Choix d'une borne d'intégration $\theta_i + \epsilon$ légèrement supérieure à θ_i .

On définit alors, généralement, ϵ par le taux d'énergie $\gamma(\theta_i + \epsilon) / \gamma(\theta_i)$ que contient la paroi de largeur $\delta(\theta_i + \epsilon)$ par rapport à l'énergie totale. Le choix de ce taux est absolument arbitraire.

2) Choix de la définition usuelle de la largeur de paroi.

Cette définition donne à la paroi la largeur qu'elle aurait si le décalage angulaire, entre les moments qui la constituent, était constant et égal à sa valeur réelle en milieu de paroi.

soit $\delta = (\theta_f - \theta_i) \left(\frac{\partial z}{\partial \theta} \right)_{z=0}$ conformément à la figure III-6 .

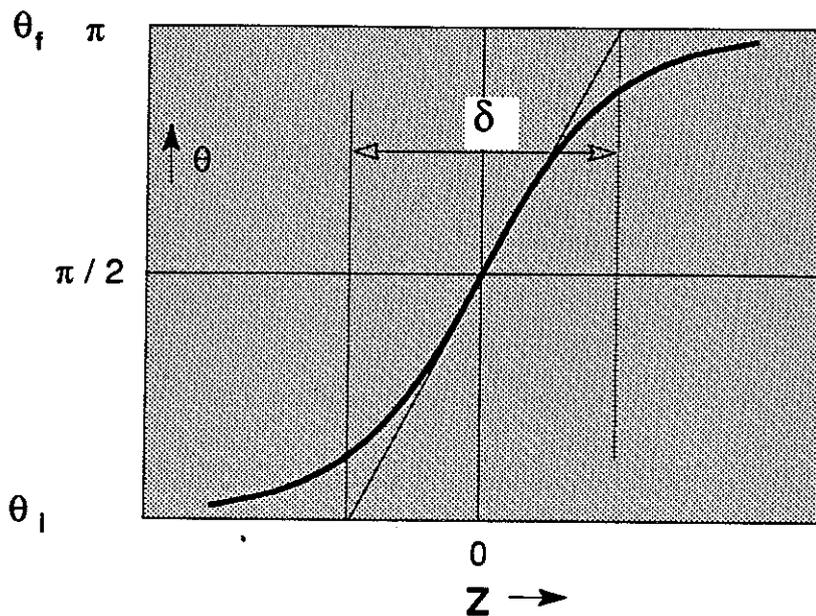


Figure III-6

Transposée à nos relations, cette définition donne:

$$\delta = (\pi - \theta_i) \left(\frac{\partial z}{\partial \theta_{Fe}} \right)_{\theta_{Fe} = \pi/2}$$

$$\text{avec } z = \sqrt{A} \int_{\theta_i}^{\theta_{Fe}} \frac{1}{\sqrt{E(\theta_{Fe})}} d\theta_{Fe}$$

$$\text{soit } \delta = 2 \left(\frac{\pi}{2} - \theta_i \right) \sqrt{\frac{A}{E(\pi/2)}}$$

Cette définition ne répond qu'à un critère de commodité.

Nous avons comparé ces deux approches:

Lorsque l'énergie d'anisotropie se réduit à $E(\theta) = K_1 \sin^2 \theta$, la paroi de largeur $\delta = \pi \sqrt{A / K_1}$ (selon la définition usuelle) contient sensiblement 92% de l'énergie totale de la paroi.

Mais ce taux est variable lorsque d'autres constantes d'anisotropie sont impliquées. Pour $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, il évolue entre $\approx 89\%$ à 0 K et $\approx 91\%$ à 300K (figure III-7) tandis que pour $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ il reste voisin de 91% (figure III -8).

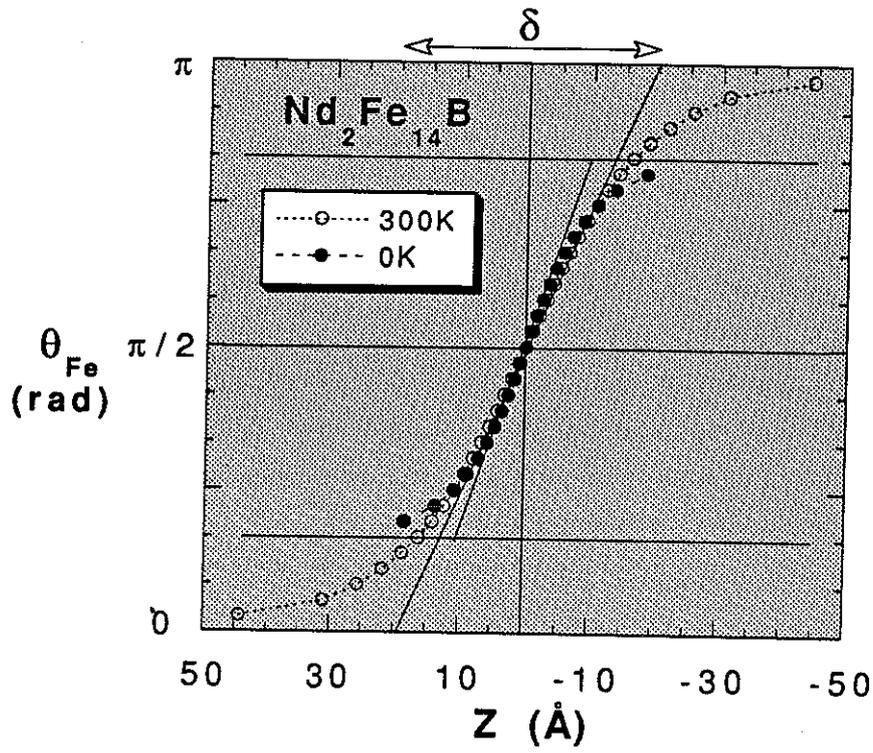


Figure III-7

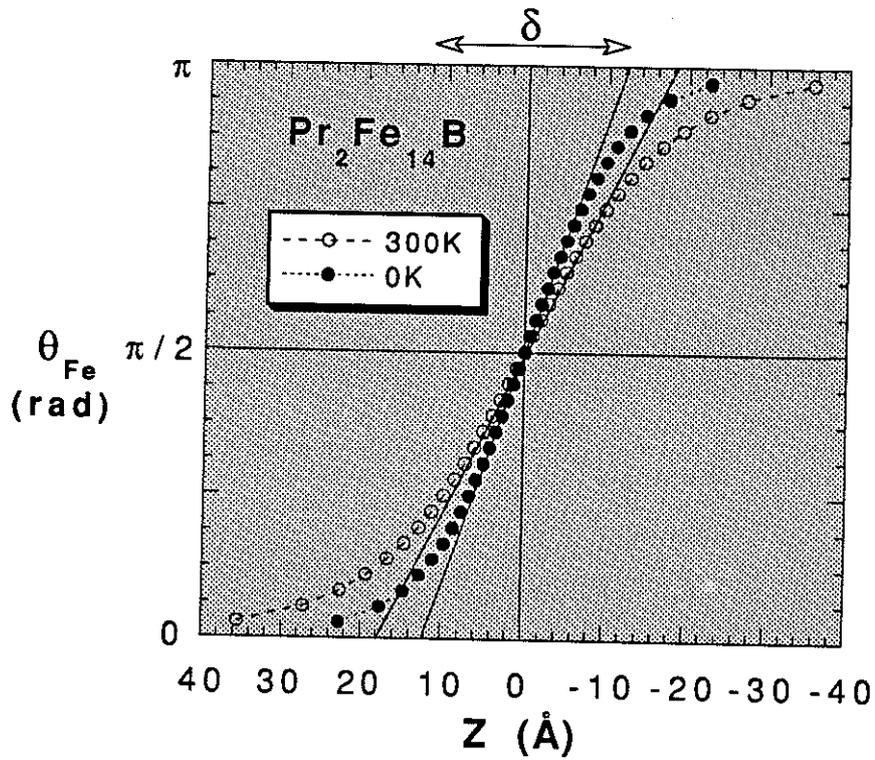


Figure III-8

2 - Composés à deux terres rares du type $(Nd_xDy_{1-x})_2Fe_{14}B$

Ces systèmes ont été considérés comme la somme de deux systèmes indépendants référés à la même direction, celle des moments des sous-réseaux "fer". L'énergie d'anisotropie globale a été obtenue comme le mélange simple des énergies d'anisotropie de $Nd_2Fe_{14}B$ et $Dy_2Fe_{14}B$ dans la proportion $x / (1-x)$.

Le choix du plan dans lequel se déploient les parois dépend de la composition du mélange et de la température. Entre $Nd_2Fe_{14}B$ pur où le plan de rotation des moments dans les parois est un plan (1 1 0) et $Dy_2Fe_{14}B$ où c'est un plan (1 0 0), nous avons envisagé toutes les compositions étudiées aux diverses températures et comparé les énergies d'anisotropie des mélanges selon les deux types de plan. Les résultats sont consignés dans le tableau III-I ci-après.

	Nd pur	Nd90% Dy10%	Nd70% Dy30%	Nd50% Dy50%	Nd40% Dy60%	Nd20% Dy80%	Dy pur
0 K							
50 K							
100 K							
150 K							
200 K							
250 K							
300 K							

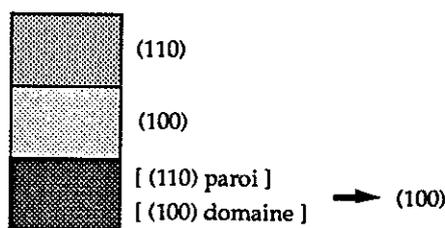


Tableau III-1

La situation du composé $(Nd_{0.3}Dy_{0.7})_2Fe_{14}B$ est ambiguë au dessous de 135 K. La minimisation de l'énergie de paroi favorise un plan (1 1 0), mais c'est dans le plan (1 0 0) que se trouve le minimum de plus basse énergie, définissant l'orientation des moments dans les domaines. Sur un critère dimensionnel (volume/surface) nous avons privilégié la minimisation de l'énergie dans les domaines et calculé l'énergie de paroi de ce composé selon un plan (1 0 0) figures III-9 et 10 .

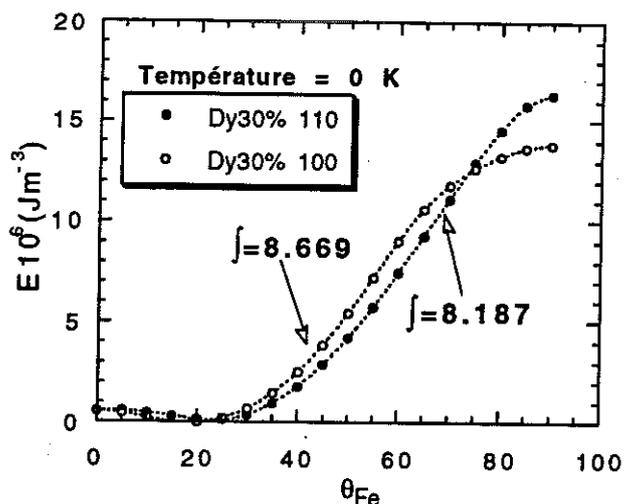


Figure III-9

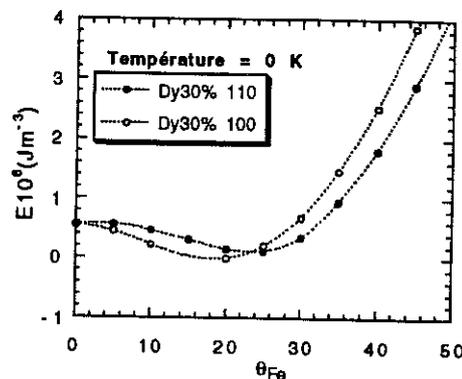


Figure III-10

3 - Résultats

Pour les composés à une seule terre rare tous les résultats sont présentés, composé par composé, dans les pages qui suivent, depuis les valeurs calculées des énergies d'anisotropie $E(\theta_{Fe})$ entre 0 et 500 K jusqu'aux caractéristiques des parois $\gamma(T)$ et $\delta(T)$, figures III-11 à III-19. (avec leur comparaison sur les figures III-20 et III-21)

Nous donnons la largeur de paroi correspondant au taux fixe d'énergie de paroi de 92% (ce qui correspond à l'approximation usuelle de la tangente au point d'inflexion lorsque, seul, le premier terme du développement de l'énergie est pris en compte). Dans le cas de $Nd_2Fe_{14}B$ nous avons ajouté pour comparaison la largeur δ correspondant au taux de 96% ainsi que le résultat direct de l'approximation usuelle (tangente au point d'inflexion).

Les constantes d'anisotropie K_i^M ont été déduites de l'ajustement aux courbes $E(\theta_{Fe})$ du développement de l'énergie d'anisotropie jusqu'au terme d'ordre 6. Elles sont présentées sur les figures III-22,-23, et -24 respectivement pour $Nd_2Fe_{14}B$, $Pr_2Fe_{14}B$ et $Dy_2Fe_{14}B$. Dans $Nd_2Fe_{14}B$, la constante K_2^M positive et grande à basse température rend compte de la réorientation de l'aimantation.

Ces constantes K_i^M pourraient, en principe, être déterminées directement à partir d'une expérience d'aimantation sous champ perpendiculaire à l'axe \vec{c} , si l'on savait à chaque instant repérer l'angle θ_{Fe} (par spectroscopie Mossbauer par exemple): $K_1^M = M_{Fe} H / 2\sin\theta_{Fe}$.

Les énergies de parois $\gamma_p(T)$ et les largeurs de paroi $\delta(T)$ pour les mélanges sont présentées sur les figures III-25 et III-26 respectivement.

Nd₂Fe₁₄B

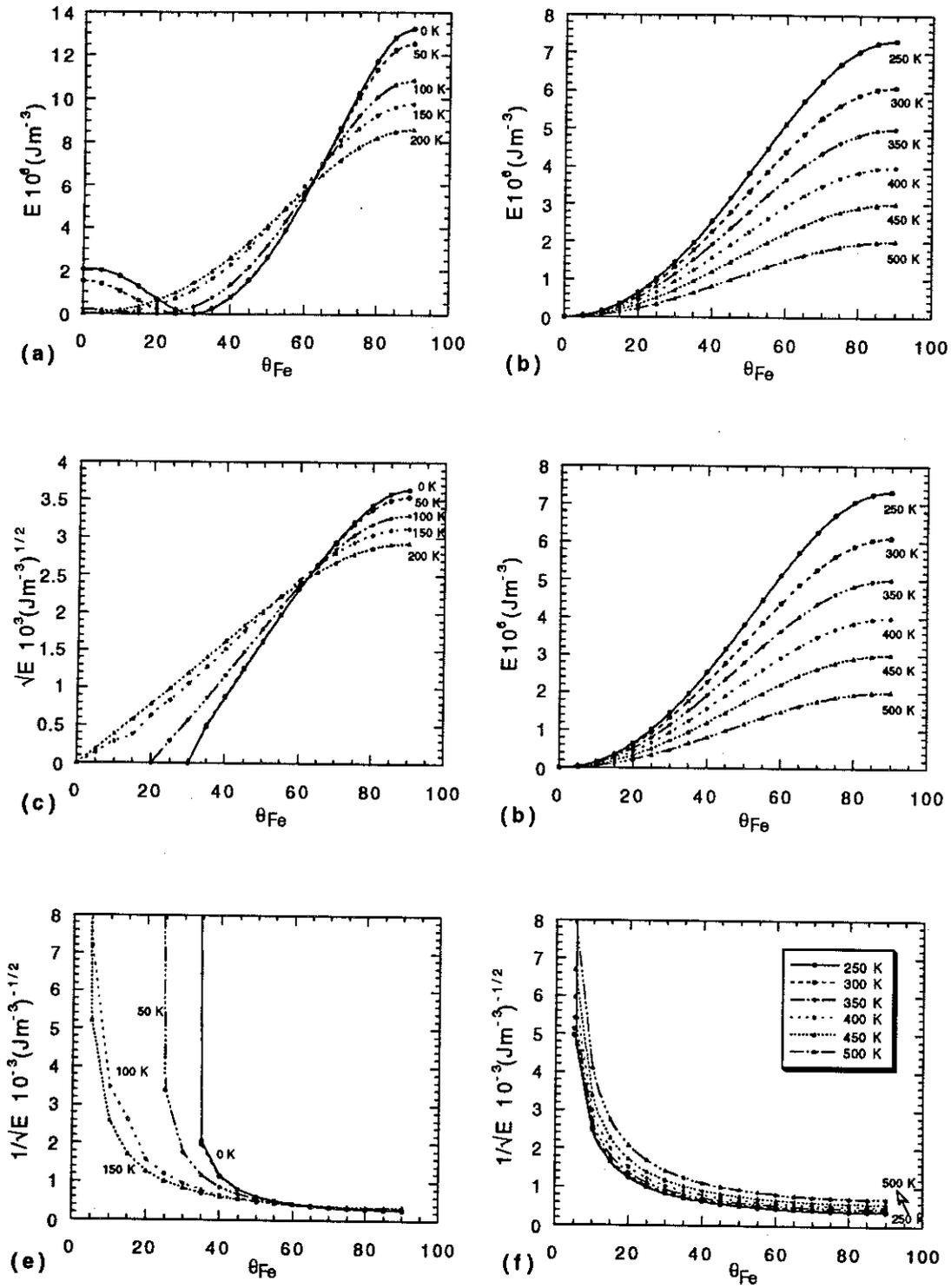


Figure III-11

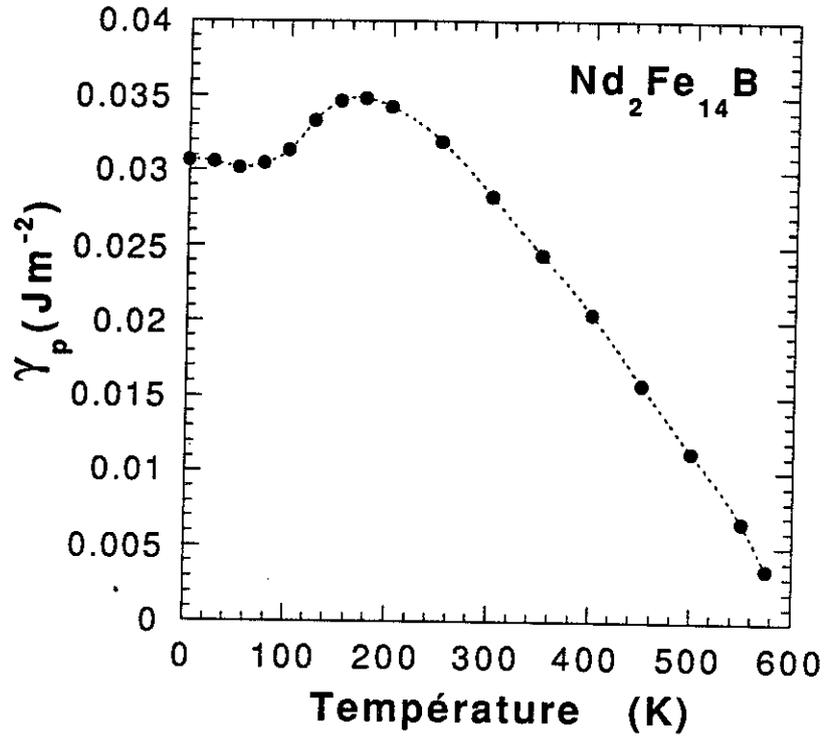


Figure III-12

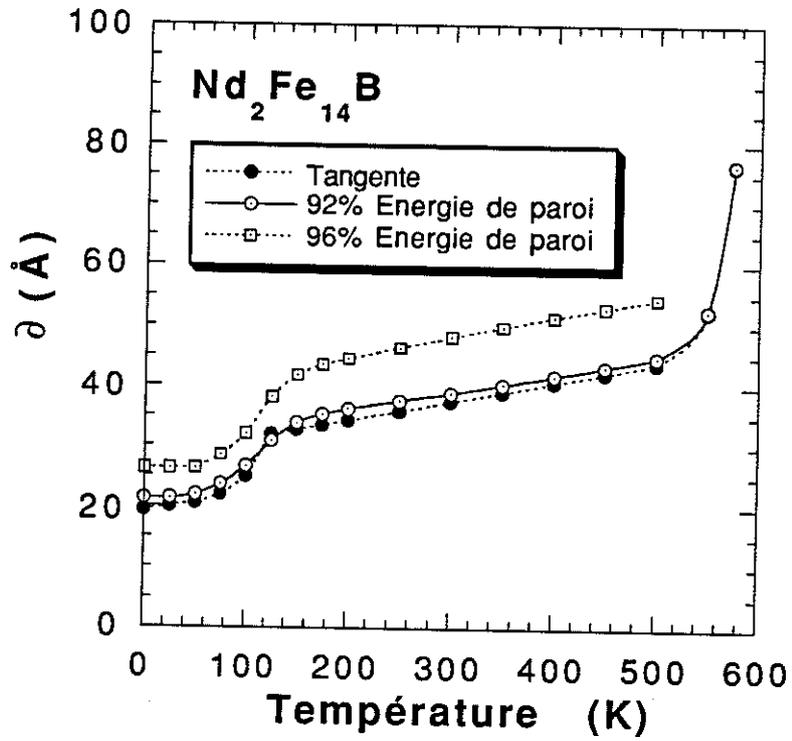


Figure III-13

Pr₂Fe₁₄B

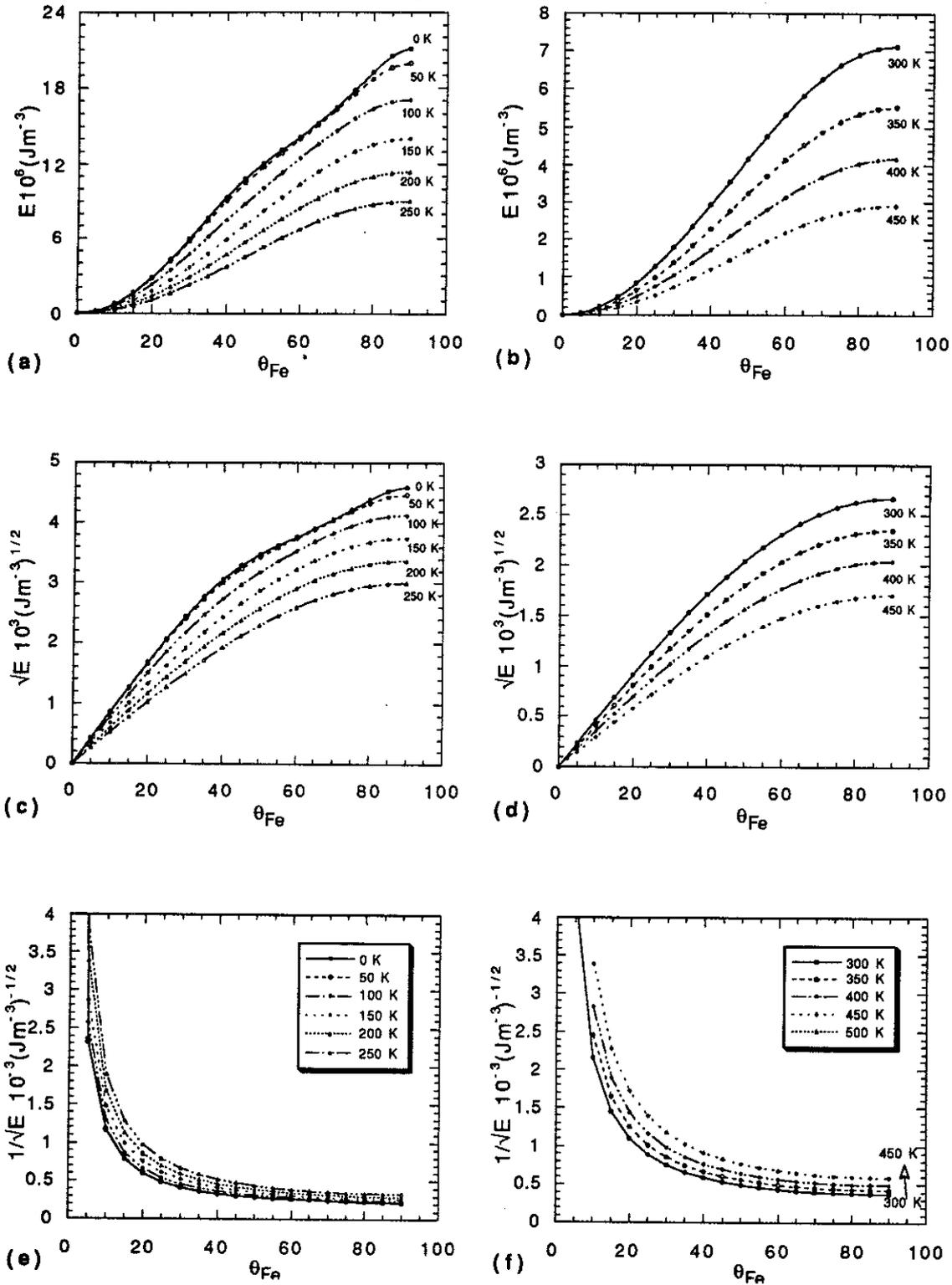


Figure III-14

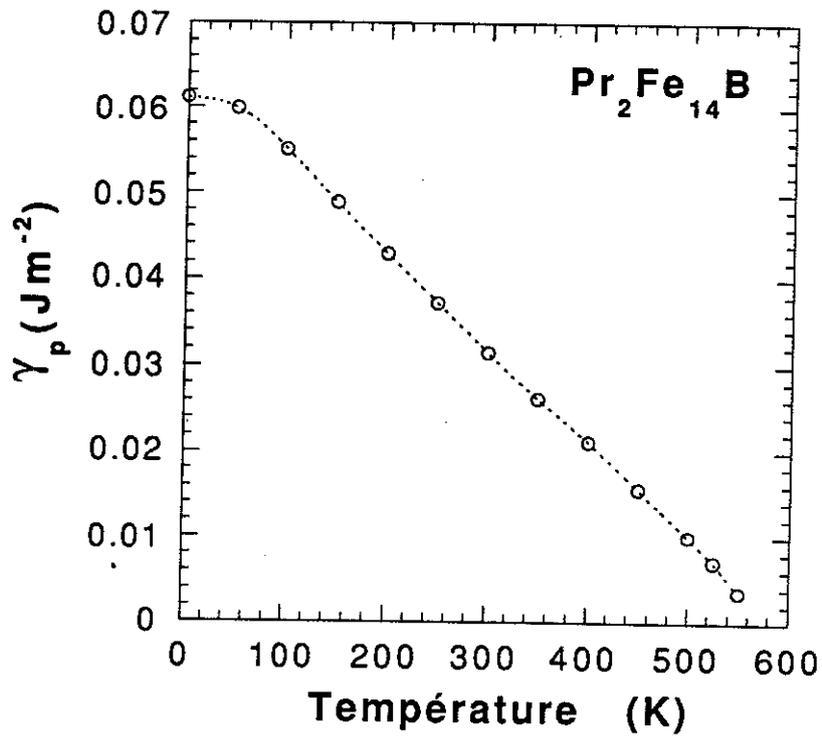


Figure III-15

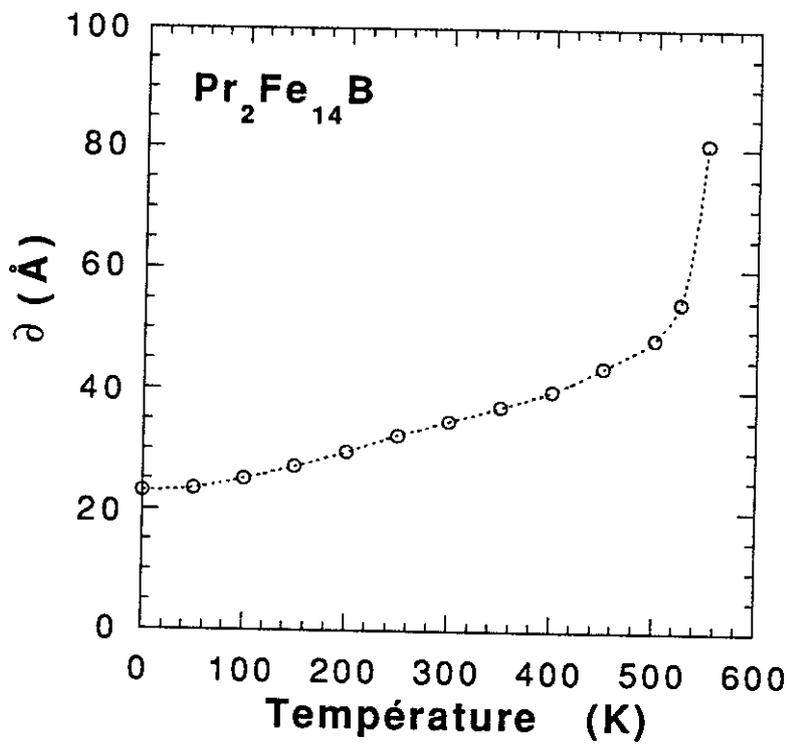


Figure III-16

Dy₂Fe₁₄B

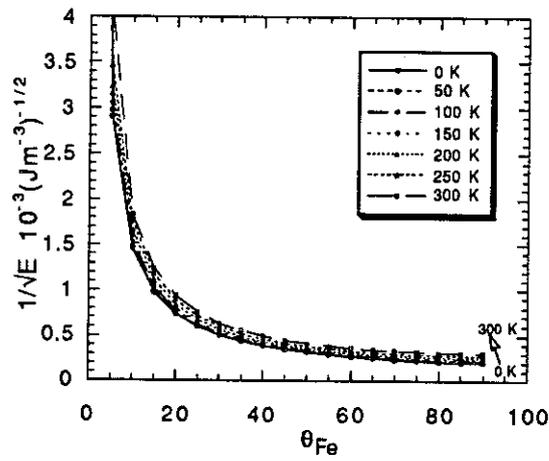
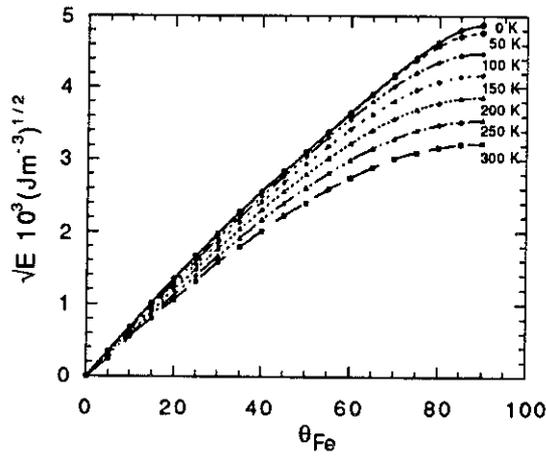
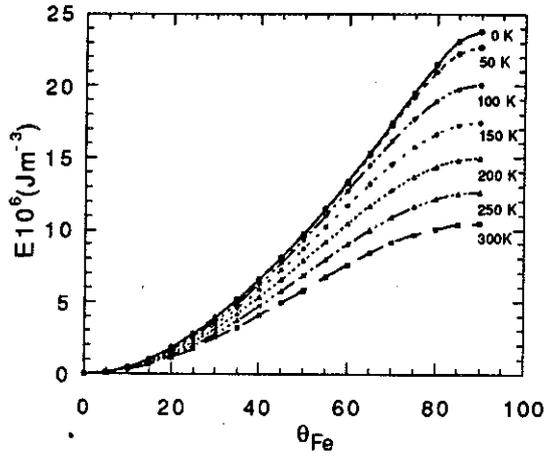


Figure III-17

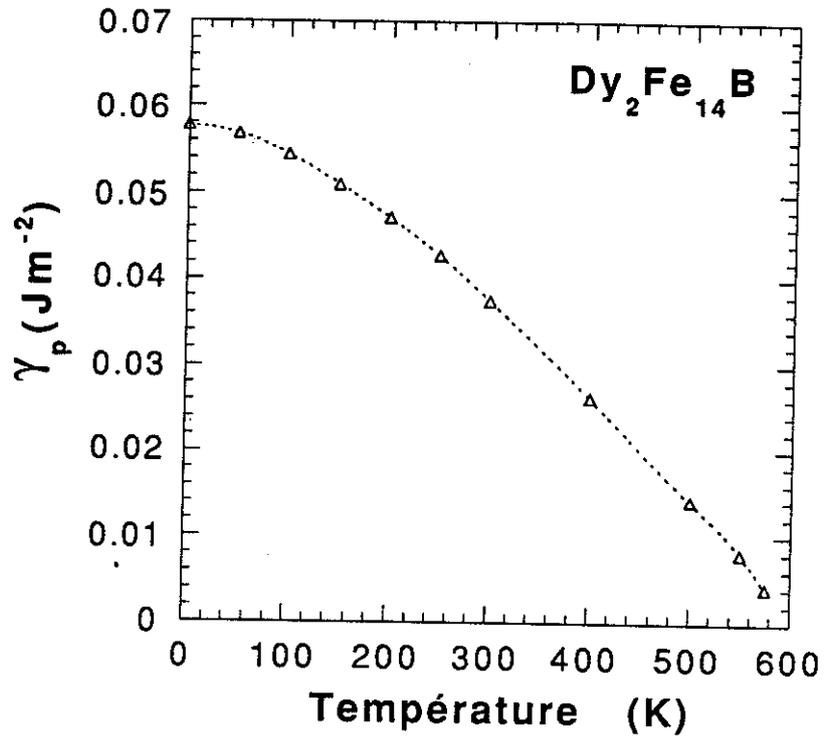


Figure III-18

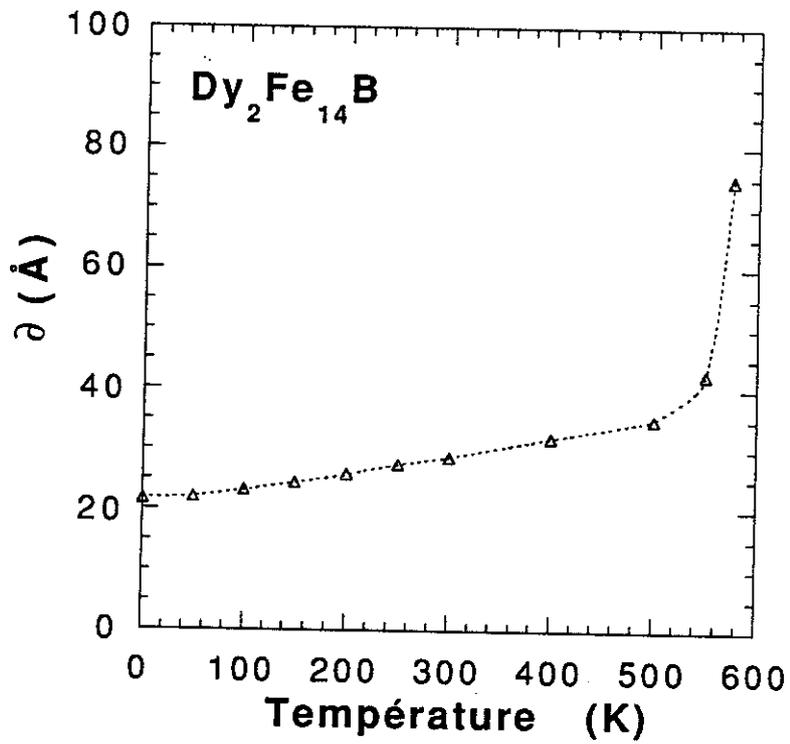


Figure III-19

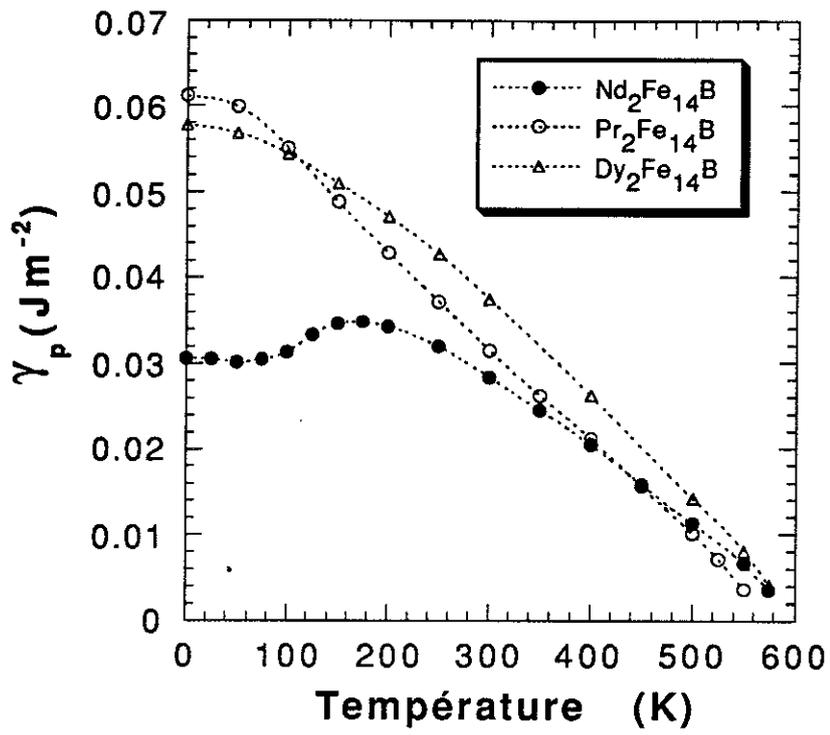


Figure III-20

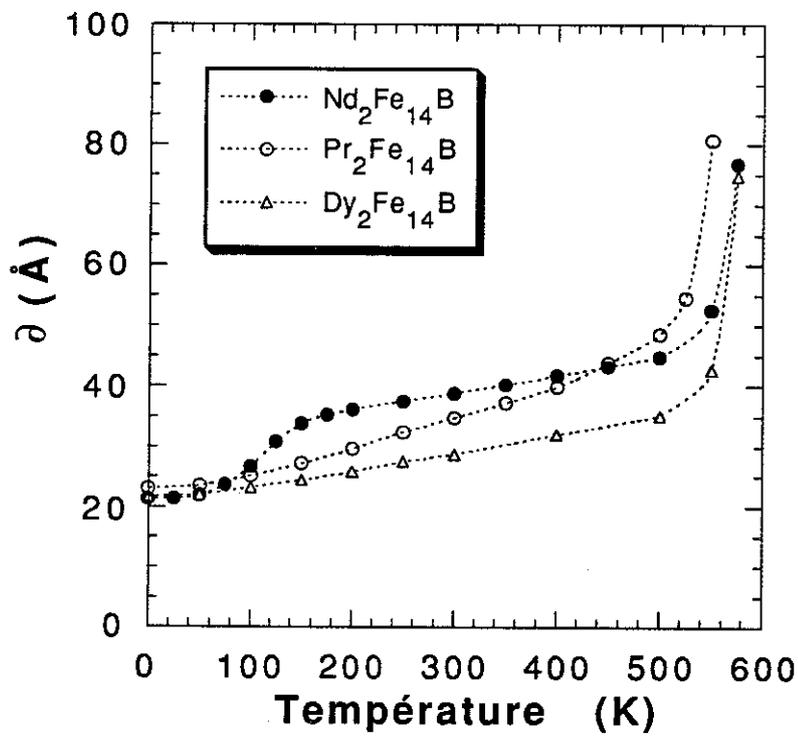


Figure III-21

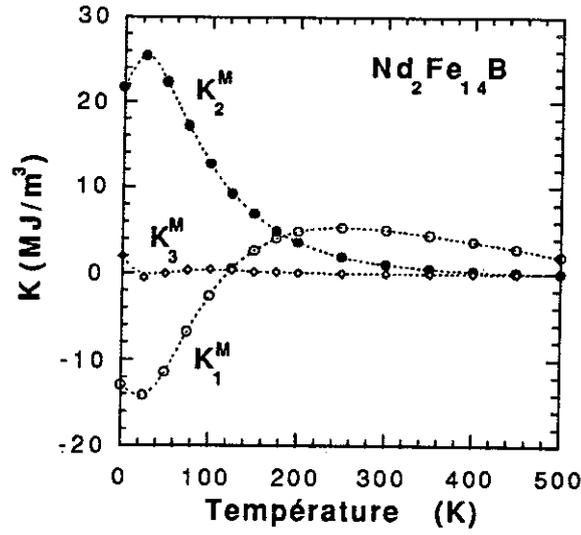


Figure III-22

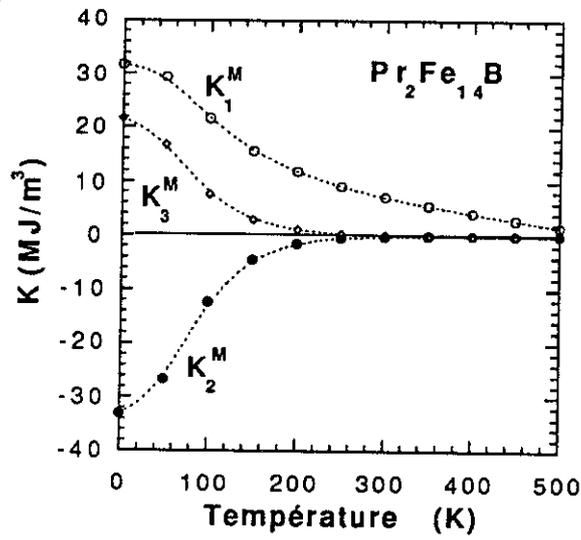


Figure III-23

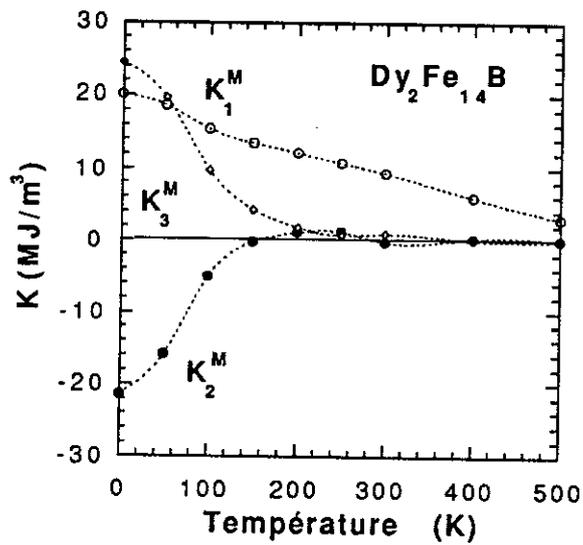


Figure III-24

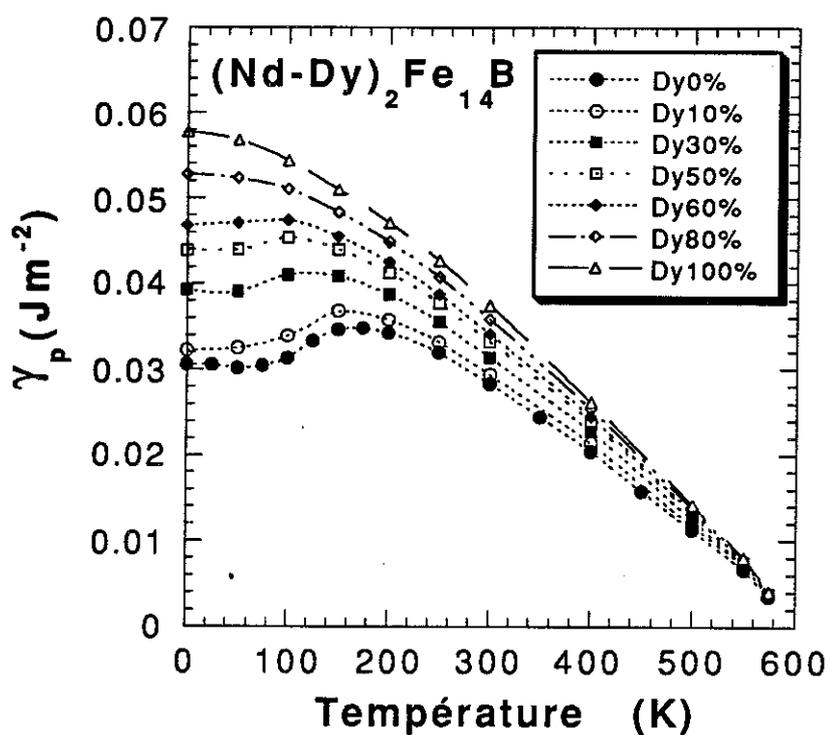


Figure III-25

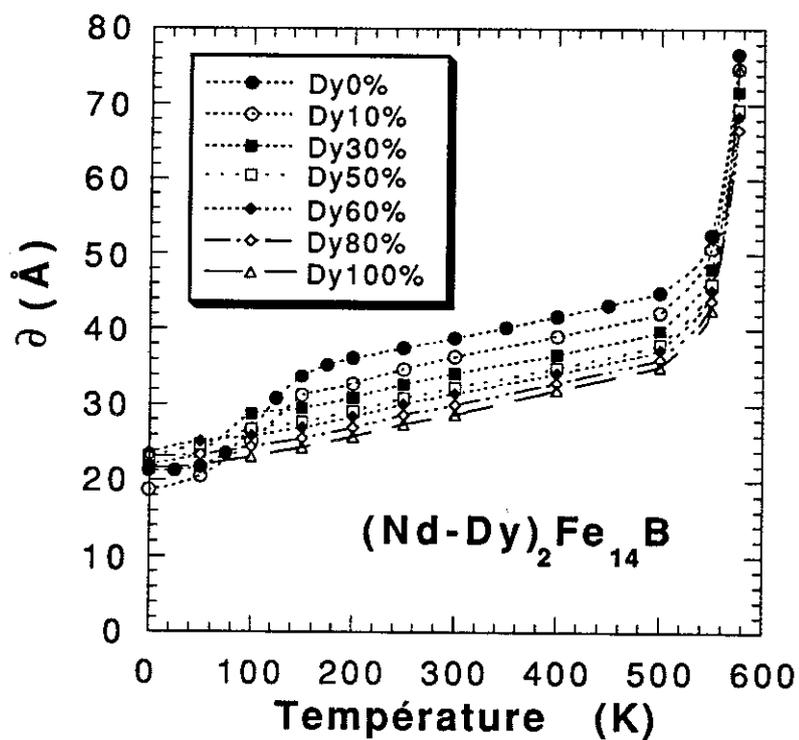


Figure III-26

CHAPITRE IV

TRAINAGE MAGNETIQUE

L'activation thermique ajoute à l'énergie de tout système physique un supplément éminemment fluctuant au cours du temps. Lorsque le système est dans un état stable, l'activation thermique ne peut durablement affecter cet état et les grandeurs physiques le caractérisant demeurent invariables au cours d'une mesure de longue durée. Les choses se passent tout autrement lorsque deux conditions sont réunies :

- (1) Le système considéré est dans un état métastable
- (2) Les barrières d'énergie Δ protégeant cet état sont d'un ordre de grandeur comparable à celui de l'agitation thermique.

Alors, le temps moyen \bar{t} au bout duquel ces barrières, de hauteur Δ , sont franchies est donné par une loi d'Arrhénius :

$$\bar{t} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (\text{IV-1})$$

où τ_0 est un temps de relaxation minimum correspondant à la précession d'un moment magnétique autour du champ local. τ_0 est de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} secondes. (Avec Stacey [STA 60] nous prendrons $\tau_0 \exp(-25) \approx 10^{-11}$ secondes).

Le franchissement de ces barrières provoque le passage de l'état métastable à un état stable de plus basse énergie et les propriétés intrinsèques du système voient leurs valeurs radicalement et durablement modifiées. Ainsi pour un système magnétique saturé placé dans un champ inverse $\mu_0 H$ proche de son champ coercitif à la température considérée, tel que les barrières d'énergie, $\Delta(H,T)$, s'opposant au retournement soient distribuées dans une gamme de valeurs compatible avec l'agitation thermique, le franchissement de ces barrières interviendra

progressivement et donnera lieu à une variation d'aimantation avec le temps à laquelle on donne le nom de "trainage magnétique".

I- Les paramètres du trainage

1- La viscosité magnétique S

Les systèmes magnétiques saturés, objets de notre intérêt, ne sont pas homogènes. Dans un champ inverse appliqué $\mu_0 H$ déterminé, à une température T donnée, chaque élément de matière, de volume v, se trouve dans un état métastable séparé de l'état stable qui lui est propre par une barrière d'énergie Δ variable d'un élément à un autre. Si on désigne par $n(\Delta) d\Delta$ le nombre d'éléments (de volume moyen v) dont l'état est protégé par une barrière comprise entre Δ et $\Delta+d\Delta$, la variation irréversible de moment magnétique $d\mu_{irr}$ du système considéré provenant du renversement d'aimantation des $n(\Delta) d\Delta$ éléments sera:

$$d\mu_{irr} = 2 M_s v n(\Delta) d\Delta$$

ce qui conduit à une variation d'aimantation irréversible du système $dM_{irr} = d\mu_{irr} / V_s$ (V_s = volume total du système considéré).

$$\text{Soit } dM_{irr} = 2 M_s v \frac{1}{V_s} n(\Delta) d\Delta$$

$$\text{or } \int_0^{\infty} v n(\Delta) d\Delta = V_s ; \text{ en posant } f(\Delta) = \frac{v}{V_s} n(\Delta), \text{ fonction de distribution des}$$

éléments de volume associés à une barrière Δ , la variation d'aimantation s'écrit:

$$dM_{irr} = 2 M_s f(\Delta) d\Delta \quad (IV-2)$$

Comme on l'a déjà vu plus haut, à une barrière Δ (fonction du champ et de la température) est associé un temps moyen de franchissement \bar{t} (relation IV-1). La probabilité d'un franchissement entre le temps 0 et le temps t s'écrit:

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

La fonction exponentielle est telle que cette probabilité P est presque nulle tant que t est inférieur à \bar{t} et qu'elle devient voisine de 1 pour $t > \bar{t}$. Ainsi on peut écrire qu'un temps t caractérise approximativement une hauteur de barrière d'énergie Δ selon la relation [PRE 80]:

$$\Delta = kT \text{Ln} \frac{t}{\tau_0} \tag{IV-3}$$

La variation irréversible d'aimantation avec le temps est donc définie par:

$$dM_{\text{irr}} = 2 M_s kT f(\Delta) d\text{Ln}(t) \tag{IV-4}$$

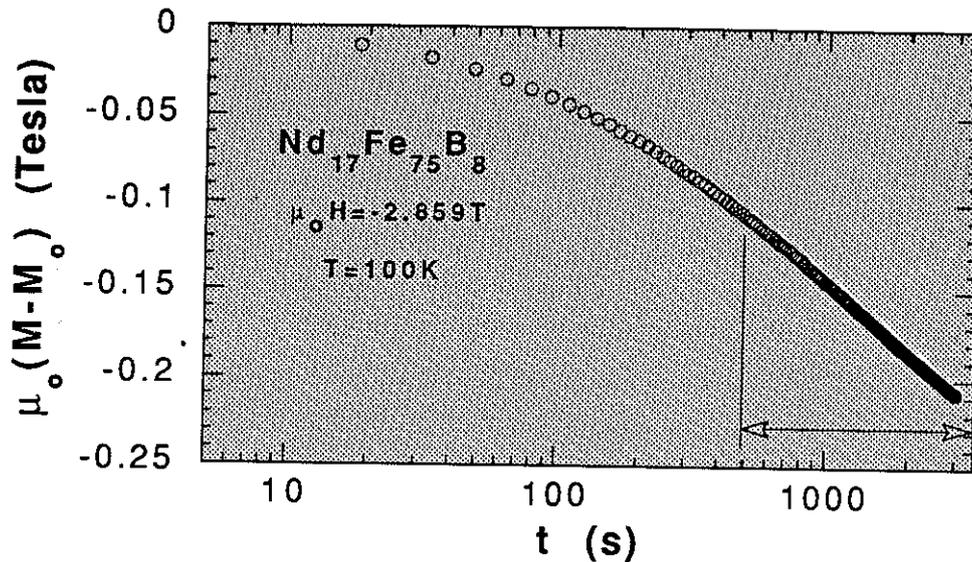


Figure IV-1

Expérimentalement, la décroissance de l'aimantation avec le logarithme du temps (à T et $\mu_0 H$ fixés) se révèle être linéaire dans une large gamme de temps (typiquement entre 500 et 4000 secondes) comme le montre la figure IV-1 .

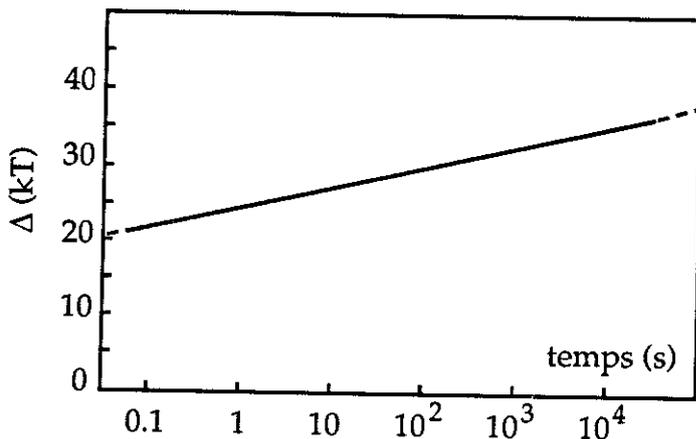


Figure IV-2

Cela signifie que les barrières d'énergie associées à ces temps de mesure (comprises entre 25 kT et 33 kT, cf. figure IV-2 - déjà présentée en échelle linéaire figure II-27) sont distribuées de façon quasi uniforme dans les conditions envisagées, figure IV-3.

Alors: $\frac{dM_{irr}}{dLnt} = 2 M_s kT f(\Delta) = cte$

La pente de la variation d'aimantation $M-M_0$ en fonction de Lnt est définie comme la viscosité du système et notée S :

$$\frac{dM_{irr}}{dLnt} = S = 2 M_s kT f(\Delta) \quad (IV-5)$$

et la loi d'évolution de l'aimantation avec le temps, qui définit le trainage, s'écrit:

$$M_{irr}(t) = M_0 + S Lnt \quad (IV-6)$$

Physiquement, la viscosité magnétique $S = dM/dLnt$ (en Am^{-1}) mesure l'aimantation qui se retourne dans les conditions $(\mu_0 H, T)$ considérées. Elle caractérise donc le taux de barrières d'énergie de l'ordre de 25 kT à 33 kT franchies dans les dites conditions.

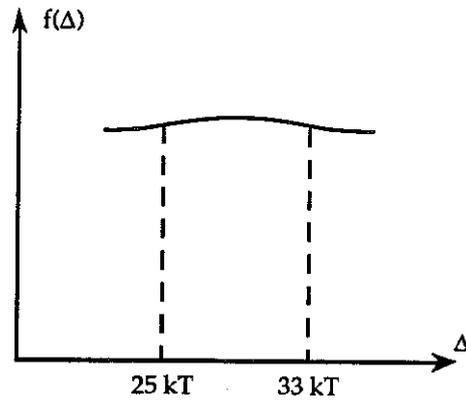


Figure IV-3

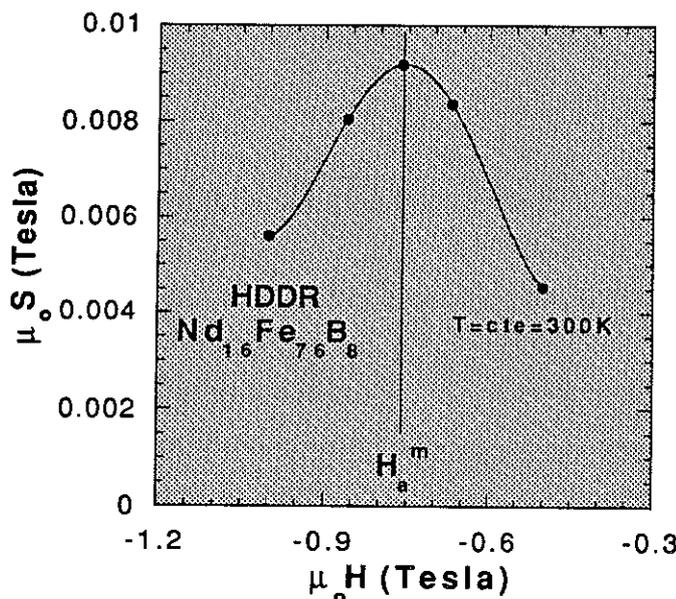


Figure IV-4

Le maximum observé de $S(\mu_0 H)$ pour un certain champ $\mu_0 H^m$ (figure IV-4)), caractérise les conditions de plus grande efficacité de l'activation thermique: ce sont des conditions voisines des conditions coercitives à la température T considérée: $\mu_0 H^m \approx \mu_0 H_c$.

2- Le coefficient de viscosité magnétique S_v (champ de fluctuation thermique)

La susceptibilité magnétique χ mesure la variation de l'aimantation avec le champ appliqué. Deux types de variation peuvent intervenir sous l'effet de ce champ, une variation réversible due au couple exercé sur les moments non colinéaires au champ (définissant χ_{rev}) et une variation irréversible due au

renversement d'aimantation d'une petite proportion du volume de matière (définissant χ_{irr}).

La susceptibilité totale χ_{tot} est la somme des deux composantes citées:

$$\chi_{tot} = \chi_{irr} + \chi_{rev}.$$

A partir de la relation (IV-2), la susceptibilité irréversible s'exprime comme:

$$\chi_{irr} = \left(\frac{\partial M_{irr}}{\partial H} \right)_T = 2 M_s f(\Delta) \left(\frac{\partial \Delta}{\partial H} \right)_T \quad (IV-7)$$

à condition d'admettre que $f(\Delta)$ ne varie pas de manière appréciable sous l'effet d'une très faible variation de champ dH .

A partir de (IV-5) on définit alors le coefficient de viscosité S_v comme:

$$S_v = \frac{S}{\chi_{irr}} = \frac{kT}{(\partial \Delta / \partial H)_T} \quad (IV-8)$$

S_v est homogène à un champ d'excitation magnétique (unité S I: Am^{-1} , unité CGS: Oe) et $\mu_0 S_v$ peut être donné en Tesla (T).

A partir d'une approche très différente, Néel a identifié S_v à des fluctuations du champ magnétique de dispersion créées par les fluctuations de direction de l'aimantation spontanée sous l'effet de la température [NEE 50, NEE 51]

3- Le volume d'activation v_a

La relation (IV-8) indique que $(\partial \Delta / \partial H)_T$ est le paramètre essentiel déductible des mesures de trainage. Quelle évaluation donnent de ce paramètre les divers modèles décrivant le renversement d'aimantation envisagés au chapitre II ?

• Le mécanisme de rotation uniforme de l'aimantation définit, pour le point d'équilibre métastable et pour le maximum de la barrière d'énergie, les densités d'énergie respectives suivantes (relations II-1 à II-4) :

$$W_T^{equil} = \mu_0 M_s H + \frac{1}{2} \mu_0 N_{//} M_s^2 \quad \varphi = 0 \quad \theta_H = \pi$$

$$W_T^{barr} = K' + \frac{(\mu_0 M_s H)^2}{4K'} + \frac{1}{2} \mu_0 N_{//} M_s^2 \quad \cos \varphi = \frac{\mu_0 M_s H}{2K'} \quad \theta_H = \pi$$

ce qui donne une hauteur de barrière Δ telle que:

$$\Delta = (W_T^{barr} - W_T^{equil}) V = K' \left(1 - \frac{H}{H_A} \right)^2 V$$

$$\text{soit } \left(\frac{\partial \Delta}{\partial H} \right)_T = -\mu_0 M_s V \left(1 - \frac{H}{H_A} \right)$$

où V est le volume total de l'échantillon, puisque, par définition, la rotation uniforme implique tous les moments magnétiques du système.

Ce résultat n'est pas valide lorsque $\theta_H \neq 0$ (moments et champ appliqué non colinéaires) [VIC 89]. En prenant en compte la distribution d'orientation des moments dans un aimant anisotrope, on obtient plus généralement:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial H} \right)_T = -0.5 \mu_0 M_s V \sqrt{1 - \frac{H}{H_A}} \quad (\text{IV-9})$$

ce qui donne au voisinage du champ coercitif, lequel est voisin de $H_A/2$ pour $\theta_H \approx 16^\circ$ [ELB 91]:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial H} \right)_T = -0.3 \mu_0 M_s V$$

- Le mécanisme de nucléation intervient par retournement uniforme dans le volume d'activation v_a . La relation (IV-9) vaut donc dans ce cas si l'on remplace V par v_a .

- Le mécanisme de piégeage implique une barrière d'énergie exprimée de manière générale sous la forme:

$$\Delta = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial z} \right) v_a - 2\mu_0 M_s H v_a$$

où le volume d'activation $v_a = s dz$ est défini par la surface d'accrochage s et le déplacement de la paroi dz entre les positions d'énergie minimum et maximum. Aussi longtemps que la structure de paroi n'est pas modifiée par le champ appliqué, $(\partial \Delta / \partial H)_T$ est indépendant du champ, et:

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial H} \right)_T = -2 \mu_0 M_s v_a$$

- Ce même résultat est obtenu dans le cas où la coercitivité est contrôlée par l'expansion d'un noyau préexistant dans la phase principale.

Ainsi pour les divers mécanismes de coercitivité repris ci-dessus, la dimension du volume d'activation apparaît être toujours de l'ordre de

$$v_a \approx - \frac{(\partial \Delta / \partial H)_T}{\mu_0 M_s}$$

C'est la relation simple utilisée généralement pour évaluer le volume d'activation à partir des données expérimentales [STR 49, STR 56, WOH 85, STR 87, GIV 87]

$$v_a = \frac{|(\partial \Delta / \partial H)_T|}{\mu_0 M_s} = \frac{kT}{\mu_0 M_s S_v} \quad (\text{cf. relation (IV-8)}) \quad (\text{IV-10})$$

Si l'on reprend l'image de champ de fluctuations thermiques de Néel, le champ H_f est celui qui, s'exerçant sur le volume d'activation v_a (à la température T), permet de franchir la barrière Δ protégeant l'état métastable.

$$\text{soit: } \mu_0 M_s v_a H_f = \Delta$$

$$\text{avec } \Delta = kT \text{Ln} \frac{t}{\tau_0}$$

$$\text{Donc } H_f = \frac{kT}{\mu_0 M_s v_a} \text{Ln} \frac{t}{\tau_0} = S_v \text{Ln} \frac{t}{\tau_0} \quad (\text{IV-11})$$

Compte tenu des temps mis en jeu dans nos expériences (de l'ordre de quelques secondes)

$$H_f \approx 25 S_v \quad (\text{IV-12})$$

Ce champ est celui qui correspond à l'effet de la température T pendant le temps t entre le moment d'application du champ de référence $\mu_0 H$ et l'instant de la mesure.

II- La procédure expérimentale de détermination de S_v

1 - Présentation

Le traitement des expériences de trainage magnétique est délicat en ce qu'il s'appuie sur des comparaisons dont il importe de définir correctement les conditions. Cette préoccupation a donné lieu à beaucoup de publications au nombre desquelles depuis 1987 on peut citer: STREET et al. 87, GIVORD et al. 87, NISHIO 88, TENAUD 88, GLADUN et al. 88, STREET et al. 88, VIADIEU et al. 88, ESTRIN et al. 89 et STREET et al. 89.

Ainsi, S et S_v ont été trouvés dépendre du coefficient de champ démagnétisant macroscopique D :

$$S = S_0 (1 - D \chi_{tot}^a)$$

et
$$S_v = \frac{S}{\chi_{irr}} (1 - D \chi_{rev}^a) \quad [STR 88]$$

Les labels "a" spécifient que les susceptibilités considérées sont "apparentes", c'est-à-dire non corrigées des effets de champ démagnétisant (correction qui fait correspondre χ à χ^a selon la relation $\chi = \chi^a / (1 - D \chi^a)$) S_0 est la viscosité magnétique pour $D=0$.

Street et al. ont montré que les effets de champ démagnétisant tendent à induire un comportement non linéaire de $M(Lnt)$; entre les temps t_1 et t_2 la variation relative de S s'exprime comme

$$\frac{\Delta S}{S} \approx \frac{1}{1 + D \chi_{tot}} \frac{dS_0}{dM} \text{Ln} \frac{t_1}{t_2} \quad [STR 89]$$

Le signe de (dS_0/dM) détermine l'orientation de la concavité de $M(Lnt)$, la courbure étant d'autant plus forte que D est plus faible. La condition de linéarité est

$$\frac{dS_0}{dM} = 0$$

L'allure théorique des caractéristiques de trainage $M(t)$ a pu être donnée par Gladun et Eckert pour une sphère et un cylindre infiniment long (cf. figure IV-5 ci-dessous).

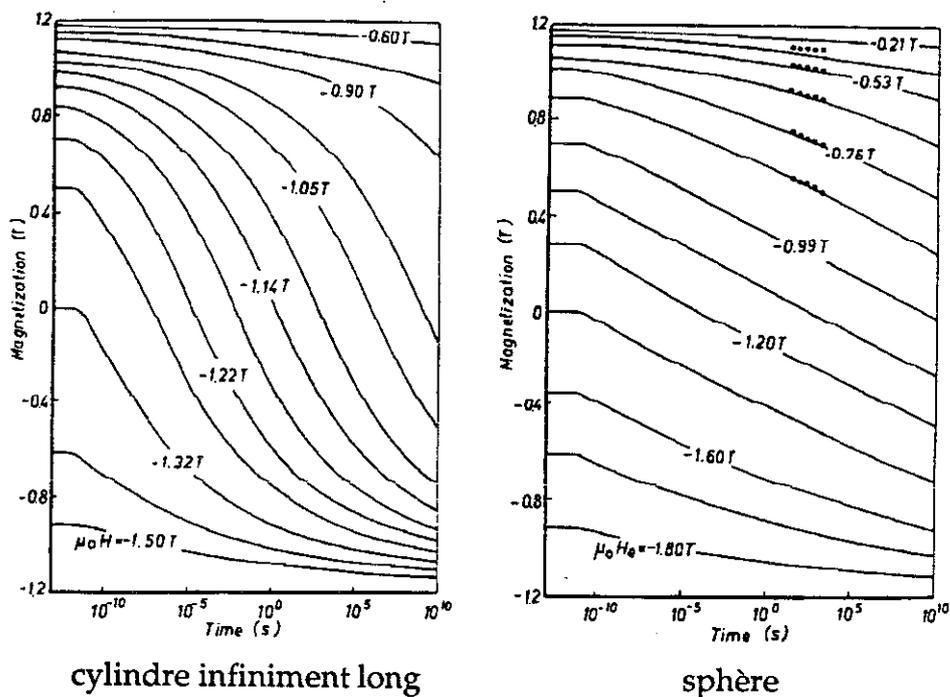


Figure IV-5

La dépendance logarithmique de M en fonction du temps apparait plus linéaire pour la sphère ($D=0.33$) que pour le cylindre infiniment long ($D=0$).

Mais la question principale reste que l'aimantation - pour ce qui concerne sa variation irréversible - est fonction à la fois du champ magnétique et du temps. De ce fait, la susceptibilité χ , qui doit être associée à la viscosité S pour la détermination de S_v ne peut pas être dérivée directement d'une caractéristique M(H) quelconque.

Notre approche de ce problème s'appuie sur l'hypothèse fondamentale du trainage magnétique à une température T fixée, rappelée ci-après:

Les barrières d'énergie Δ franchissables au bout d'un temps t par activation thermique sont telles que $\Delta = kT \text{Ln}(t/\tau_0)$. De plus à Δ on peut associer un champ de fluctuations équivalent: Celui qui serait capable d'abaisser les barrières existantes d'une hauteur Δ dans les zones ayant la taille du volume d'activation v_a . Ce champ de fluctuations vaut:

$$H_f = \frac{\Delta}{\mu_0 M_s v_a} = \frac{kT}{\mu_0 M_s v_a} \text{Ln} \frac{t}{\tau_0}$$

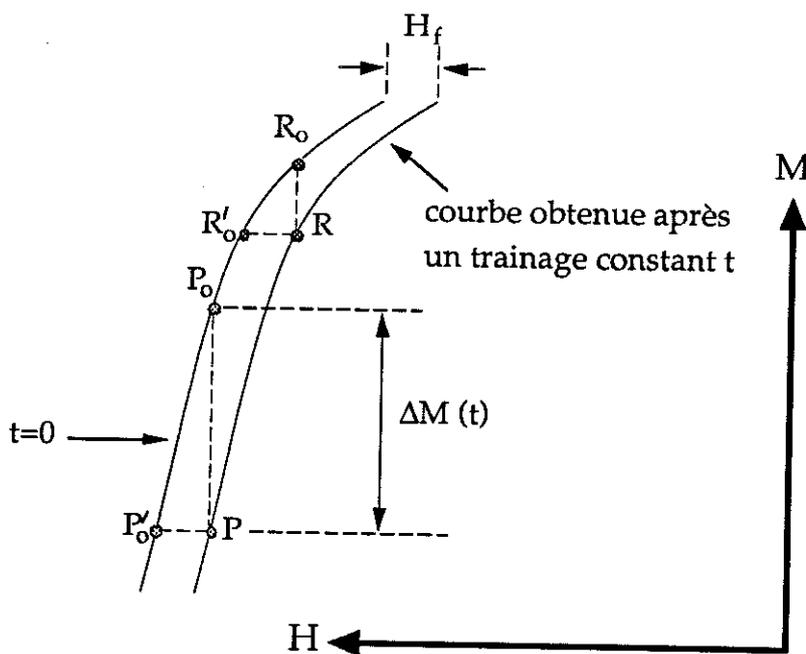


Figure IV-6

La signification de cette hypothèse est que deux courbes M(H) obtenues, l'une après un temps de trainage nul, $t=0$ (courbe imaginaire inaccessible à l'expérience), et l'autre, point par point, après un temps de trainage t constant (courbe elle aussi quasi impossible à obtenir), sont parallèles. Elles se déduisent l'une de l'autre par un glissement de longueur

H_f parallèle à H (figure IV-6 ci-dessus). Si le trainage, en champ appliqué constant, entre P_0 et P d'une part, entre R_0 et R d'autre part, ne correspond pas à la même variation irréversible d'aimantation ΔM (quoique le temps de trainage soit identique et égal à t dans les deux cas), c'est que la fonction de distribution, $f(\Delta)$, des barrières d'énergie de hauteur Δ , est très différente d'une situation à l'autre. Par contre le champ de fluctuations H_f mis en jeu dans les deux cas (mesuré sur la figure aussi

bien par P'_oP que par R'_oR) est le même: il ne dépend que de t . S'il s'agissait d'un champ réel appliqué à $t=0$, il donnerait lieu à un abaissement Δ des barrières d'énergie; ce qui, compte tenu des différences en $f(\Delta)$, pourrait produire les variations d'aimantation $P_oP'_o$ ou $R_oR'_o$ (suivant que le point de départ sur la courbe est R_o ou P_o).

A partir de là, la confrontation des quatre relations établies plus haut, et rappelées ci-dessous:

$$dM_{irr} = 2 M_s f(\Delta)d\Delta \quad (1) \quad (IV-2)$$

$$S = \frac{\partial M_{irr}}{\partial Lnt} = 2 M_s kT f(\Delta) \quad (2) \quad (IV-5)$$

$$\dot{M} = \frac{\partial M_{irr}}{\partial t} = 2 M_s kT f(\Delta) \frac{1}{t} \quad (3) \text{ autre écriture de (2)}$$

$$\chi_{irr} = \frac{\partial M_{irr}}{\partial H} = 2 M_s f(\Delta) \frac{\partial \Delta}{\partial H} \quad (4) \quad (IV-7)$$

met en évidence la nécessité de comparer entre eux les paramètres, à $f(\Delta) \approx cte$, c'est-à-dire en référence à la même valeur de M .

En outre, toutes les caractéristiques $M(H)$ à t constant étant parallèles entre elles, n'importe laquelle peut permettre la détermination de χ . La difficulté provient de l'impossibilité pratique de reproduire le même temps de mesure d'un point à un autre de la même courbe, à cause de la méconnaissance de l'instant initial. On s'affranchit de ces problèmes en remarquant que les relations (2) et (3) associent t à S et \dot{M} (comme $t=S/\dot{M}$). Dans les zones où $S=constante$ (c'est-à-dire $f(\Delta)=constante$), t sera fixe si \dot{M} reste constant. Les caractéristiques $M(H)$ utilisées à l'obtention de χ doivent donc être tracées à $\dot{M}=constante$ (dans les zones où $S=constante$).

En résumé, les quatre relations conduisant à la définition des paramètres du trainage permettent d'établir une méthode correcte de détermination de S , χ_{irr} et S_v , moyennant deux types de précaution:

- 1) Utiliser seulement des caractéristiques $M(H)$ obtenues à $\dot{M} = constante$
- 2) Effectuer les comparaisons nécessaires à $M=constante$

Street et al. [STR 89] affirment les mêmes exigences en ce qui concerne la détermination de la susceptibilité magnétique à $\dot{M}=constante$ et la comparaison des paramètres à $M=constante$, mais la voie d'analyse des expériences de trainage qu'ils proposent est différente. Elle s'appuie sur une équation d'état magnétique $H_i(M_{irr}, \dot{M}_{irr})$ qui s'écrit sous forme différentielle comme:

$$dH_i = \frac{1}{\chi_{irr}} dM_{irr} + S_v d(\text{Ln}\dot{M}_{irr})$$

et qui est obtenue sur la base d'une analogie entre viscosité magnétique et déformation plastique [EST 89]. Ainsi S_v est directement déduit de la relation :

$$S_v = \left. \frac{\partial H_i}{\partial (\text{Ln}\dot{M}_{irr})} \right|_{M_{irr}=\text{cte}}$$

tandis que $\chi_{irr} = \left. \frac{\partial M_{irr}}{\partial H_i} \right|_{\dot{M}_{irr}=\text{cte}}$ s'obtient, on le voit, d'une façon très semblable à

celle que nous avons justifiée plus haut.

2 - Mise en œuvre

(i) Conditions générales

La plupart de nos échantillons sont taillés en aiguilles dont le champ démagnétisant macroscopique est négligeable ($D < 5 \cdot 10^{-2}$). Trois d'entre eux cependant, moins allongés, ont nécessité des corrections qui ont été effectuées.

D'autre part, pour tous les composés étudiés, le tracé des cycles de recul, dans la zone des mesures de trainage, a montré que la susceptibilité réversible peut être négligée.

En conséquence, les grandeurs magnétiques mesurées sont toutes (ou presque toutes) directement utilisables pour la détermination des paramètres de trainage selon la méthode présentée plus haut.

Ainsi : $H_i \approx H$ (sauf rares exceptions prises en compte)

et $\chi_{irr} = \chi_{irr}^a = \chi_{tot}^a$ d'où $M_{irr} = M_{tot}$

tandis que $\dot{M}_{irr} = (1 + D\chi_{rev}) \dot{M}_{tot} = \dot{M}_{tot}$

(ii) exemple : $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ à 100K

Le cycle d'hystérésis de $Nd_{17}Fe_{75}B_8$, obtenu à 100K entre -8T et +8T, est présenté sur la figure IV-7 (les variations d'aimantation importantes au voisinage du champ nul sont liées à la réorientation des moments, qui intervient dans ce composé au dessous de 135K). Les mesures de trainage magnétique, qui ont été

effectuées pendant une heure dans la zone de champ coercitif repérée par la double flèche, figure IV -7, sont présentées sur la figure IV-8 à champ interne H_i constant.

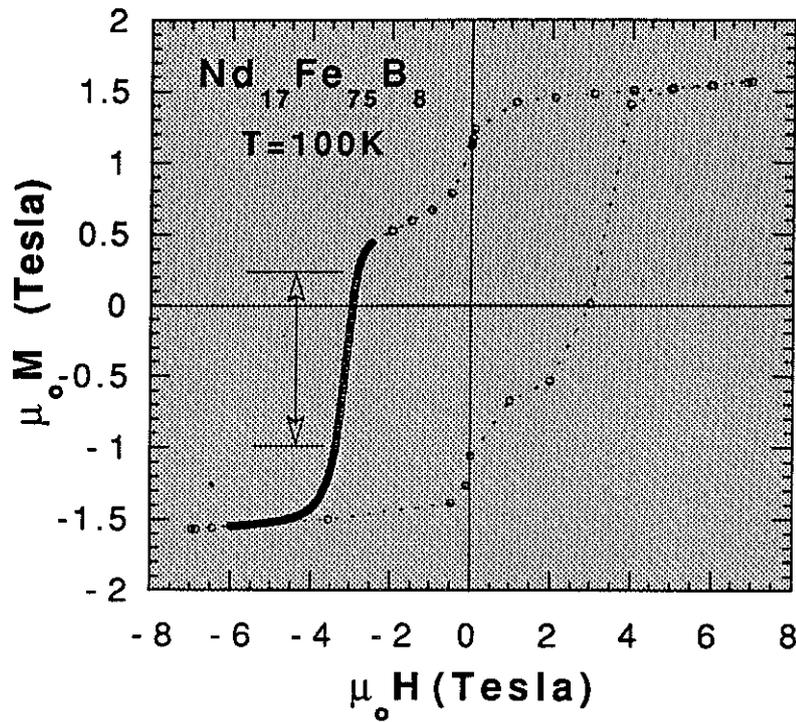


Figure IV-7

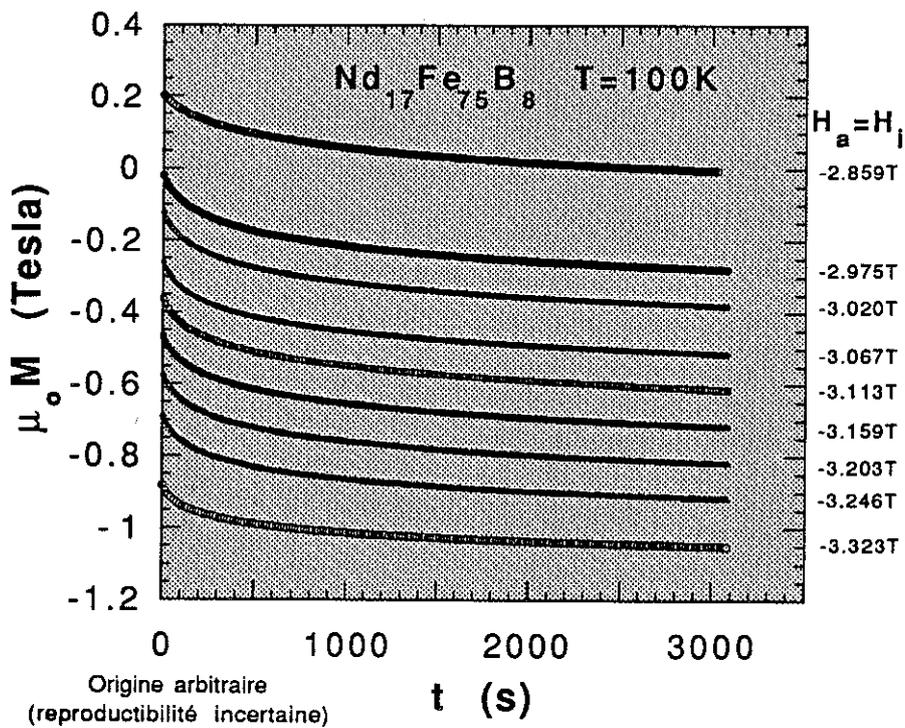


Figure IV-8

De là on tire :

- d'une part, les variations $M - M_0 = f(Lnt)$ - pour quelques uns des champs figure IV-9 - qui fournissent la viscosité $S = \partial M_{irr} / \partial Lnt$ et mettent en évidence les intervalles de temps où ce paramètre est constant,

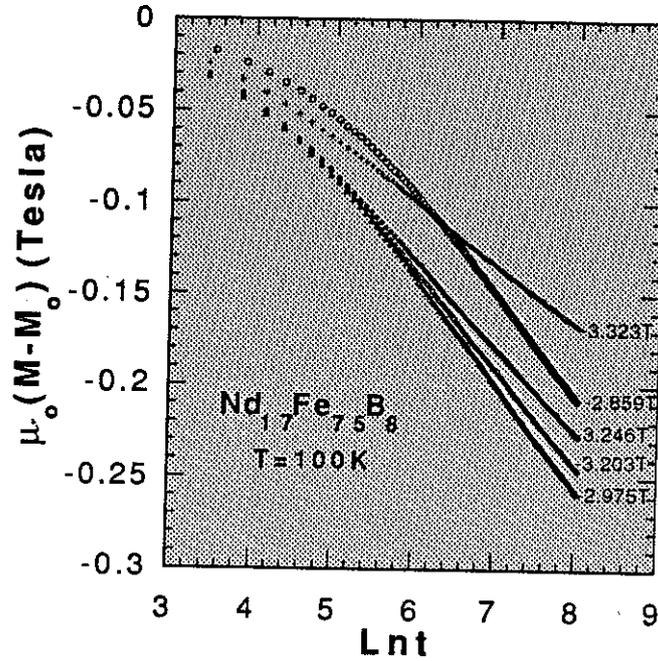


Figure IV-9

- d'autre part, les courbes $\mu_0 \dot{M}$ ($\mu_0 \dot{M}$) - figure IV-10 - grossies sur la figure IV-11 dans les régions correspondant à $S = \text{constante}$.

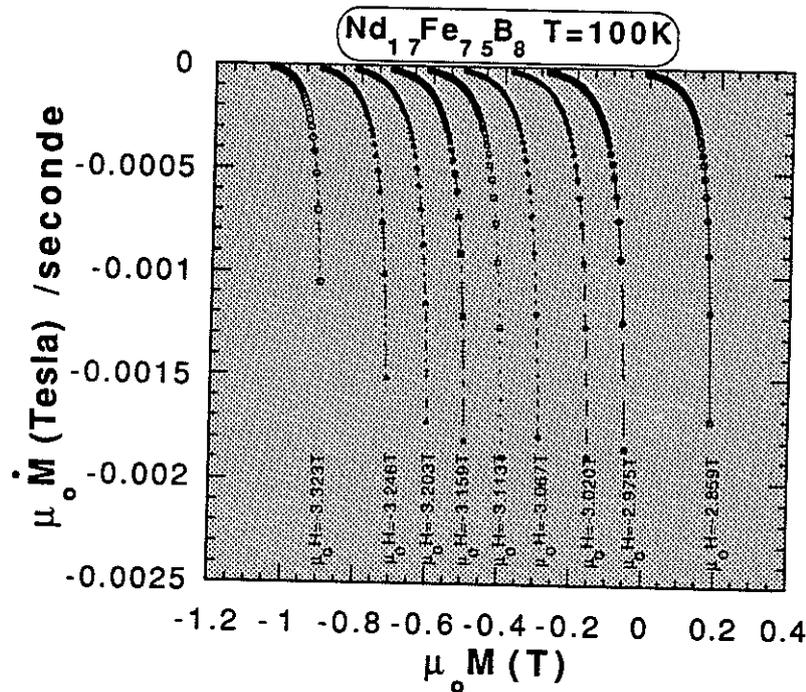


Figure IV-10

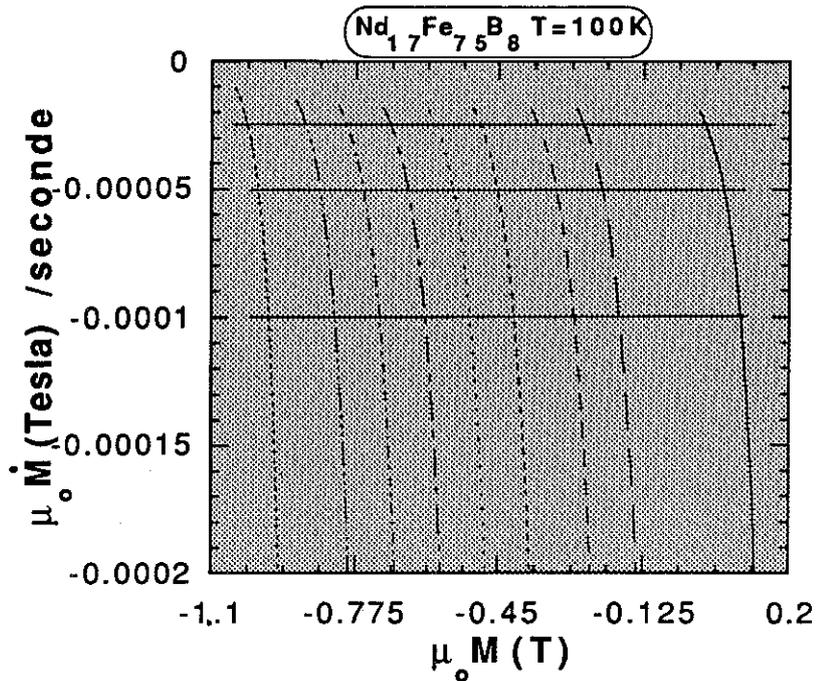


Figure IV-11

A $\dot{\mu}_0 M = \text{constante}$ - ici $\dot{\mu}_0 M = 10^{-4} \text{ Ts}^{-1}$, $\dot{\mu}_0 M = 5 \times 10^{-5} \text{ Ts}^{-1}$, et $\dot{\mu}_0 M = 2.5 \times 10^{-5} \text{ Ts}^{-1}$ - on peut relever les caractéristiques $\mu_0 M (\mu_0 H)$ - figure IV-12 - et tracer $\chi_{\text{irr}} \equiv \chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ en fonction de $\mu_0 M$ (figure IV-13) qui, comme prévu, est le même pour les diverses valeurs de $\dot{\mu}_0 M$.

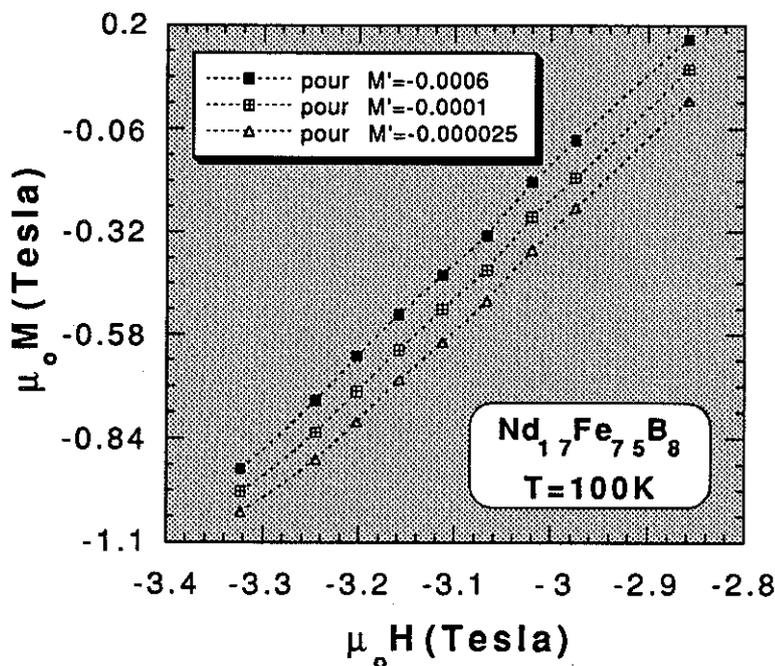


Figure IV-12

Sur la figure IV-13 sont reportées les valeurs de S correspondant à la même aimantation M ($\cong M_{irr}$), tandis que la figure IV-14 présente S_v ($\mu_0 M$), dont on remarque qu'il reste constant sur toute la zone envisagée.

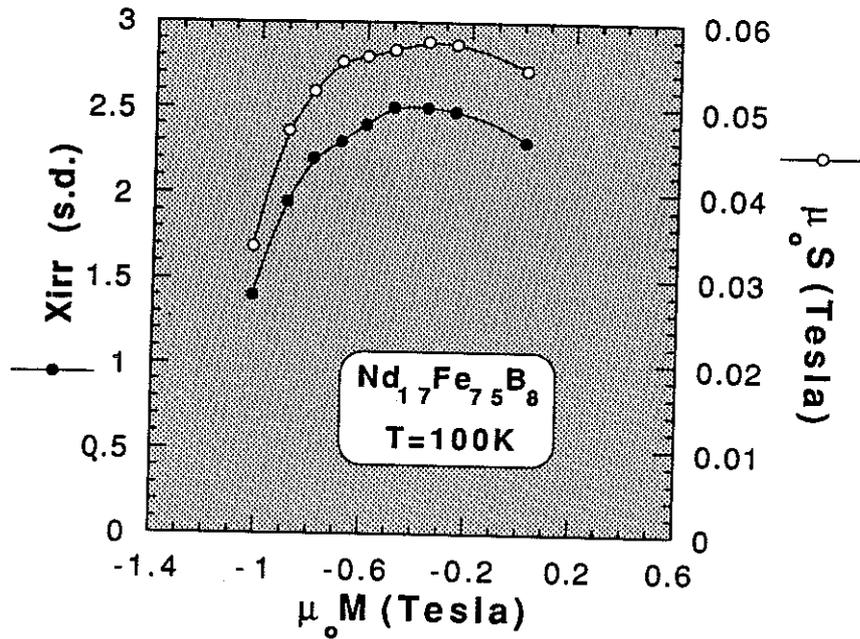


Figure IV-13

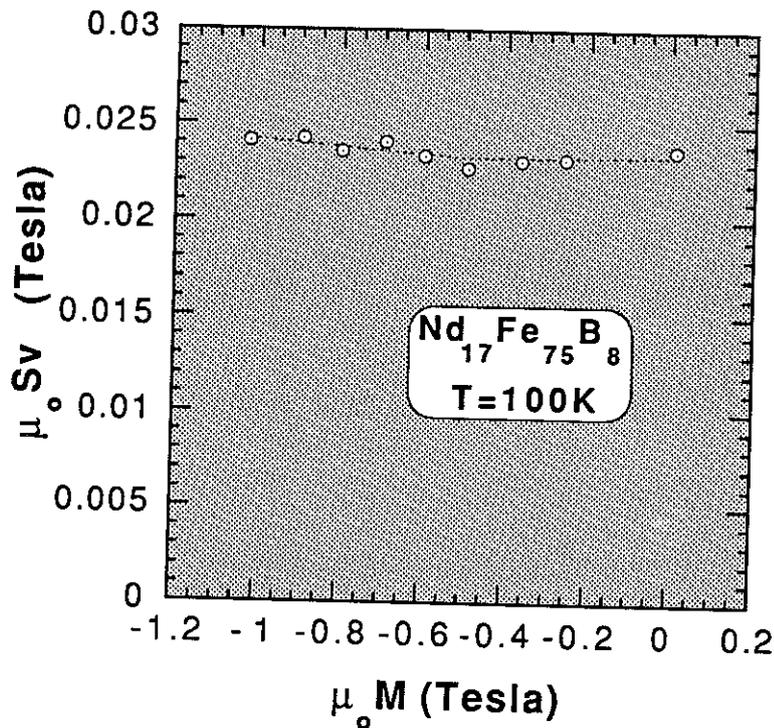


Figure IV-14

Remarque : Sur la figure IV-15, la comparaison, à $\mu_0 H = \text{constante}$, de la viscosité S , obtenue dans les zones où elle reste constante, et de la susceptibilité irréversible χ_{irr} , directement mesurée sur le cycle de la figure IV-7 (c'est à dire au temps $t = 0$ constituant la référence, aléatoire, de l'appareillage utilisé) fait apparaître le décalage révélateur de la nécessité de mise en œuvre de la procédure présentée ci-dessus.

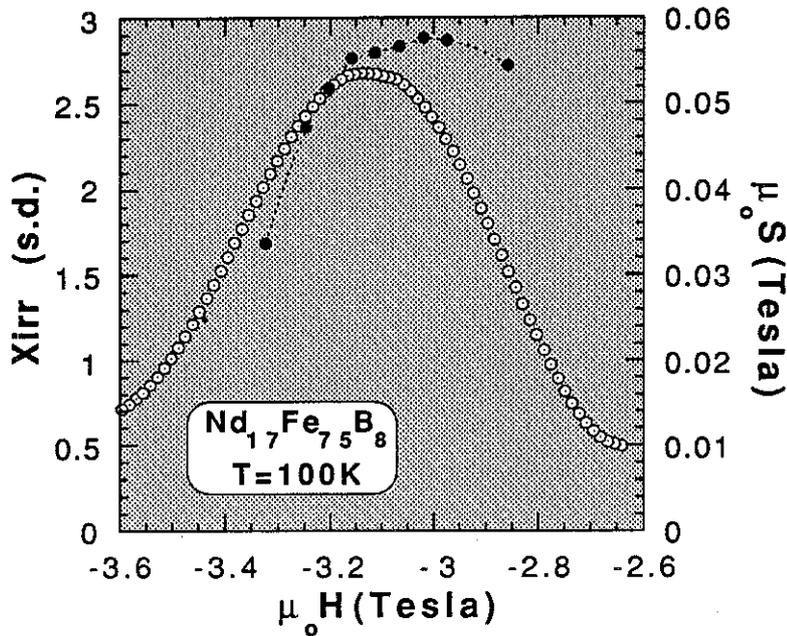


Figure IV-15

CHAPITRE V

ANALYSE DES VARIATIONS THERMIQUES DU CHAMP COERCITIF

Description des expériences utilisées, présentation des aimants étudiés et résultats expérimentaux sont l'objet de la première partie de ce chapitre. La mise en œuvre du modèle développé au laboratoire pour l'analyse des résultats obtenus [TEN 88, GIV 88] et le bilan comparatif expériences - modèle en constituent la seconde partie.

I - Les expériences

1 - L'appareillage

Les mesures ont été faites grâce à trois appareillages, différents par la valeur du champ magnétique maximum disponible ou par la gamme des températures accessibles.

Le principe de mesure mis en œuvre dans tous ces appareillages est celui de l'extraction axiale. Il consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement de l'échantillon entre deux bobines connectées en série-opposition. Une autre paire de bobines montée à l'extérieur de la première et à l'inverse de celle-ci aide à s'affranchir des fluctuations du champ appliqué qui doit rester absolument constant dans le volume où se déplace l'échantillon. Au cours d'une extraction, la tension induite par la variation du flux due au déplacement de l'échantillon est

intégrée à l'aide d'un voltmètre numérique. Le signal obtenu est proportionnel à la valeur l'aimantation dans la direction du champ appliqué.

Les caractéristiques des trois appareils sont les suivantes:

	Appareillage		
	A	B	C
Bmax (T)	7.6	7.1	16
Imax (A)	73	78	105
Taux d'homogénéité (%)	0.1	0.1	0.4
Zone axiale d'homogénéité (mm)	80	80	40
Diamètre utile (mm)	8.5	8.5	8.5
Φ_{int} . porte échantillon (mm)	7	7 (BT) 5 (HT)	7
Résolution de la mesure (Am^2)	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$
Gamme de températures (K)	1.5-310	1.5-310 305-800	1.5-300
Stabilité sur T (K)	10^{-2}	10^{-2} $5 \cdot 10^{-2}$ (HT)	10^{-2}

Tableau V-1

Tous ces appareils sont automatiques et font partie des installations de service du Laboratoire Louis Néel. Les deux premiers, de l'avant dernière génération, ont été mis au point par P. Lethuillier et J.P. Rebouillat. Leur maintenance est assurée par A. Barlet sous la responsabilité de P. Lethuillier. Ils ont été construits autour de bobines supraconductrices en niobium - titane longues de 26cm dont le diamètre intérieur est $\Phi=5cm$.

L'obtention des températures entre 1.5 et 300 K utilise des anticryostats à circulation d'hélium. Pour l'obtention de températures supérieures à 300 K un anticryostat approprié a été construit: Il permet d'éviter les pertes par rayonnement (très importantes à haute température) par l'interposition dans la double paroi de

deux écrans refroidis respectivement par les vapeurs d'hélium et par une circulation d'alcool. La régulation et la mesure des températures se font à partir de résistances calibrées et fréquemment réétalonnées de platine ou de carbone suivant la zone des températures explorées.

L'installation notée "C" (figure V-1 ci-dessous) a été mise en service très récemment au laboratoire. Elle a été conçue et mise au point par J. Voiron et J.F. Guillaud.

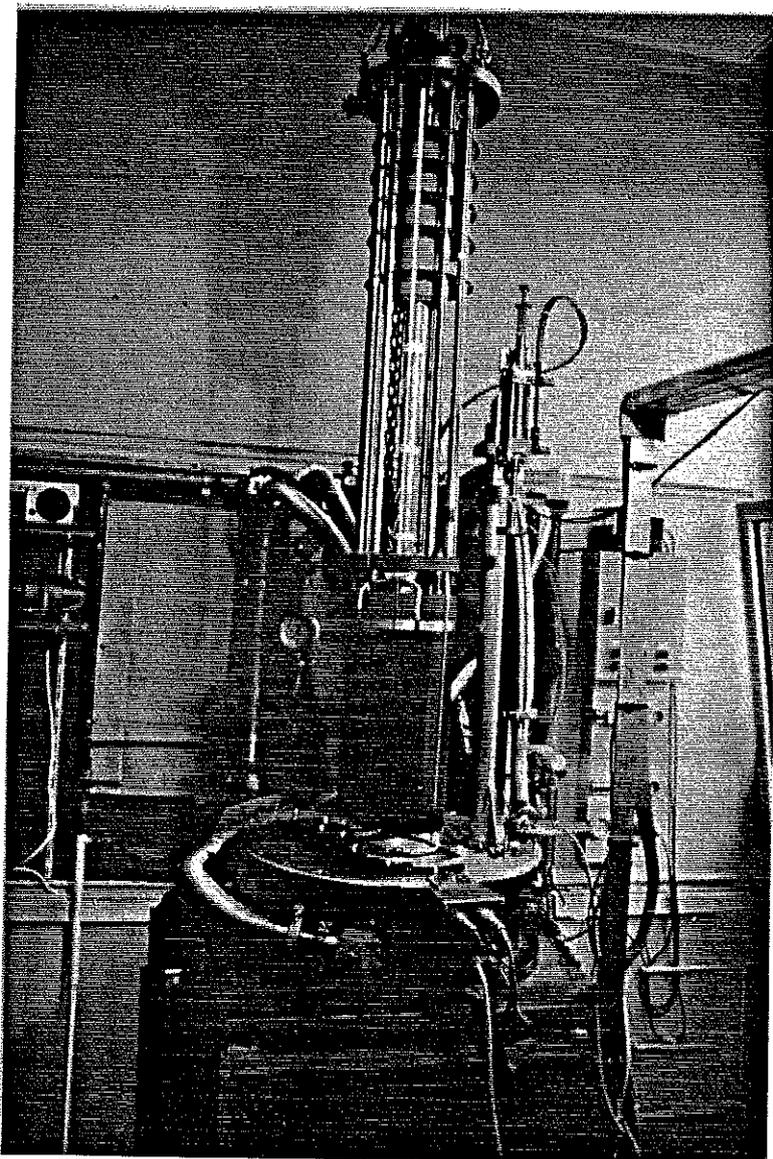


Figure V-1 d'après Guillaud

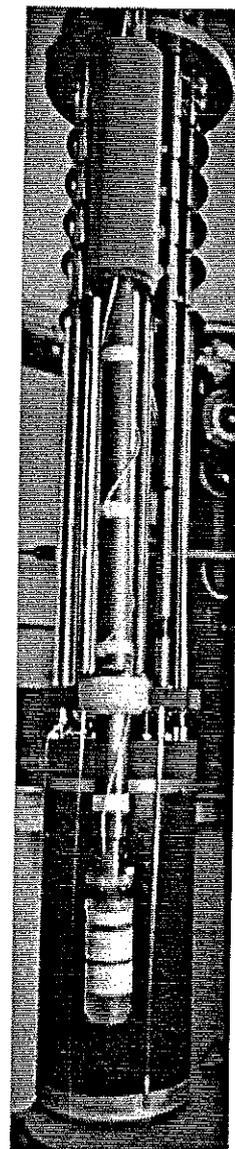


Figure V-2

Sa maintenance est assurée par J.F. Guillaud sous la responsabilité de J. Voiron. Elle utilise comme bobine de champ un ensemble de deux bobines supraconductrices différentes; la bobine interne en fil de Nb_3Sn montée sur un mandrin d'acier

inoxydable est connectée en série à la bobine externe en niobium - titane montée sur un mandrin d'aluminium. Le champ maximum de 16T n'est accessible que lorsque la bobine de champ est refroidie à 2.2 K selon le principe du bain Claudet où seul le volume liquide entourant la bobine est maintenu à cette température. Ce résultat est obtenu ici grâce à la présence au dessus de la bobine d'une plaque axialement ouverte refroidie à la température du point λ de l'hélium par un serpentín contenant de l'hélium pompé.(Figure V-3 ci-dessous)

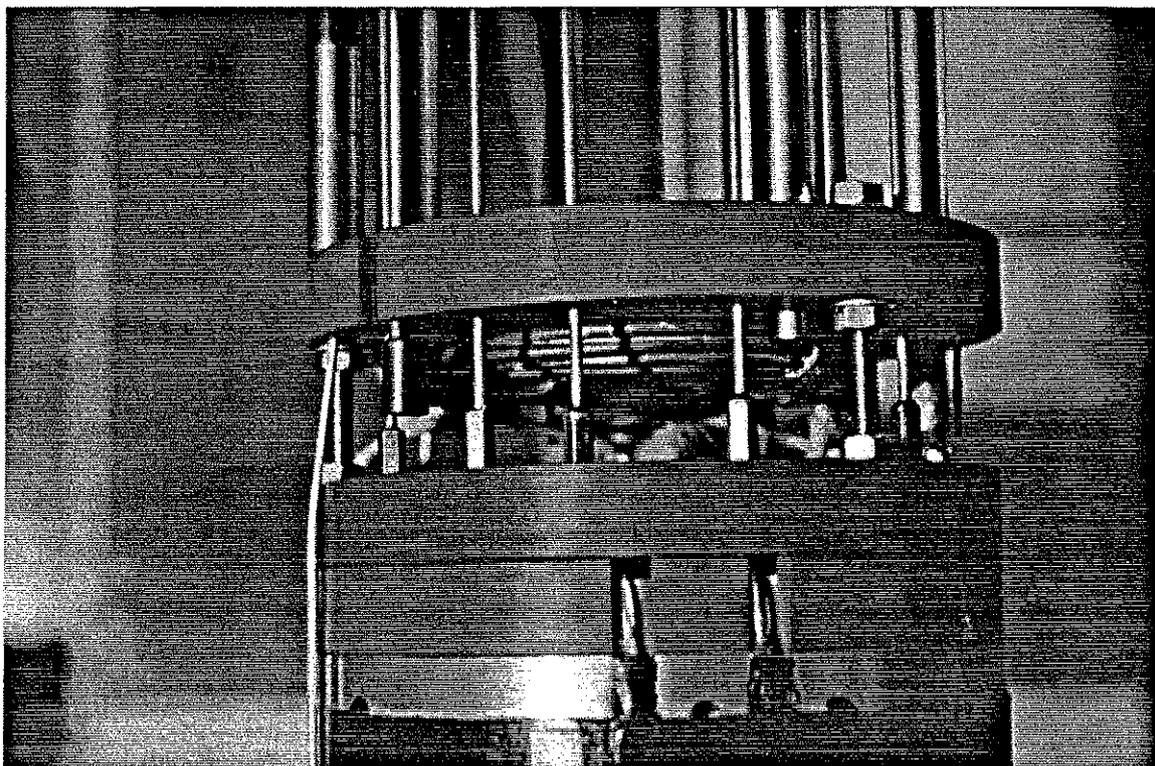


Figure V-3 d'après Guillaud

En régime normal, lorsque la température du système est de 4.2 K, le champ maximum accessible est de 14 T. Les figures V-1, -2, et -3 présentent cette installation dont nous avons été les premiers utilisateurs.

2 - Les processus de mesure

(i) pour le champ coercitif

Le champ coercitif est déduit du cycle d'hystérésis M_H ($\mu_0 H$) tracé point par point à la température considérée, M_H étant la composante de l'aimantation

résultante dans la direction du champ appliqué. Ce champ coercitif est défini comme le champ où la dérivée $\frac{dM_H}{d\mu_0 H}$ est maximum dans le second quadrant ($\mu_0 H < 0$).

Cette définition, différente de celle - couramment admise - selon laquelle $\mu_0 H_c$ correspond au champ où s'annule l'aimantation dans le second quadrant, est cohérente avec la définition du champ critique théorique utilisée jusque là.

Dans un cristallite isolé, en effet, le champ coercitif $\mu_0 h_c$ correspond à l'intensité du champ dans lequel se produit le retournement irréversible de son aimantation. Ce champ coercitif varie avec la direction d'application du champ par rapport à la direction d'anisotropie du cristallite, et le retournement peut être précédé ou non d'une rotation de l'aimantation. Un aimant, qui est une assemblée de cristallites plus ou moins désorientés autour d'un axe selon lequel on applique le champ, verra son aimantation décroître de façon irréversible au rythme du retournement des grains qu'il contient. Pour pouvoir comparer l'expérience aux résultats donnés par les modèles de retournement, il est donc logique de définir expérimentalement le champ coercitif, de l'aimant $\mu_0 H_c$, comme le champ pour lequel la contribution des phénomènes irréversibles à la variation de M_H est maximum, c'est à dire le point d'inflexion de la courbe $M_H(\mu_0 H)$.

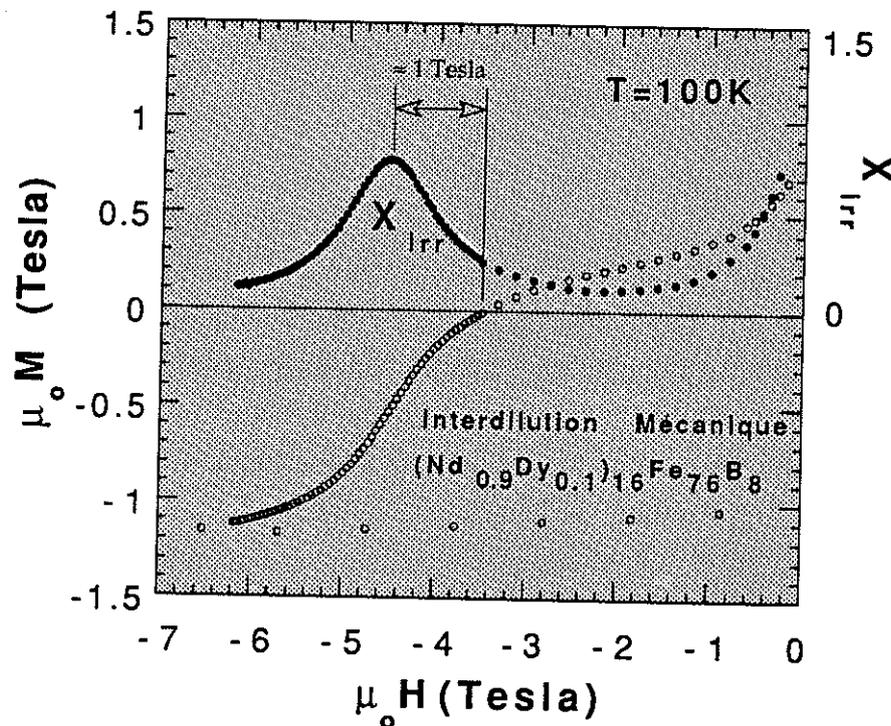


Figure V-4

Les deux définitions ne donnent le même résultat que lorsque l'on a affaire à un aimant aux grains bien orientés auquel est appliqué un champ antiparallèle à l'aimantation. Elles diffèrent plus ou moins fortement dans bien des cas, pour les aimants isotropes par exemple, Figure V-4 ci-dessus.

Les cycles d'aimantation - retournement ont été tracés après saturation complète de l'échantillon dans un champ suffisamment grand, c'est à dire très supérieur au champ coercitif de l'aimant - si possible de l'ordre du champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$. Pour cela il a souvent été nécessaire de saturer l'échantillon à une température supérieure, voire très supérieure, à la température de tracé du cycle.

Avec la définition donnée du champ coercitif, la correction de champ démagnétisant macroscopique doit être effectuée dès lors que la forme de l'échantillon n'est pas celle d'une aiguille mesurée avec le champ appliqué selon sa plus grande dimension. Nous avons beaucoup utilisé des aiguilles de 5 à 6mm de long pour un diamètre de 1mm; ce qui correspond à un coefficient de champ démagnétisant selon le grand axe O_z de l'ordre de $D_z \leq 4 \times 10^{-2}$. Compte tenu des valeurs de M correspondant à $\mu_0 H_c$ cela donne des corrections le plus souvent négligeables ($< 10^{-2}$ T) qui n'ont été prises en compte que lorsque la situation l'exigeait.

(ii) - pour le trainage

A chaque température, les mesures de trainage ont été faites pour plusieurs valeurs du champ appliqué (de 4 à 9) entourant la valeur du champ coercitif. Pendant toute la durée de la mesure, de une à trois heures, le champ est maintenu fixe par court circuit de la bobine supraconductrice qui le fournit. Le temps qui s'écoule entre deux mesures consécutives est voisin de 30s; il est mesuré par une horloge intégrée à l'appareillage et lu à chaque commande d'extraction.

Le temps de référence est celui qui correspond à la première extraction. Il n'offre aucune garantie de reproductibilité absolue par rapport au véritable temps origine, celui où le champ appliqué finit juste de s'établir.

Le procédé de traitement des données brutes, largement commenté au chapitre précédent, permet de s'affranchir de ce problème.

II - Présentation des aimants étudiés

Tous les aimants étudiés appartiennent à la famille des RFeB où R est une (ou plusieurs) terre rare.

La liste en est donnée ci-dessous (tableau V-2).

Composé	Caractéristiques	Origine	Voie d'obtention
Nd ₁₇ Fe ₇₅ B ₈ Nd ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀ Pr ₁₇ Fe ₇₅ B ₈ Pr ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	Dilution B ₈ →B ₃₀ Substitution totale Nd→Pr	SUMITOMO Special Metals Co, Japon	Frittage (Sintering)
(Nd _{0,9} Dy _{0,1}) ₁₆ Fe ₇₆ B ₈ (Nd _{0,7} Dy _{0,3}) ₁₆ Fe ₇₆ B ₈	Substitution Nd→Dy Dy 10% Dy 30%	SIEMENS Erlangen Allemagne	Interdilution mécanique (Mechanical alloying)
(Nd _{0,5} Dy _{0,5}) ₁₅ Fe ₇₆ B ₉ (Nd _{0,4} Dy _{0,6}) ₁₅ Fe ₇₆ B ₉	Substitution Nd→Dy Dy 50% Dy 60%	MPI Stuttgart Allemagne	Trempe Sur Roue (Melt Spinning)
Nd ₁₅ Fe _{67,5} Co ₅ V ₄ B ₈ Al _{0,5} (UGISTAB)	Additif: Vanadium	UGIMAG St Pierre d'Allevard France	Frittage (Sintering)

Tableau V-2

Ces matériaux offrent une gamme de variantes, par rapport au matériau classique néodyme-fer-bore (représenté ici par Nd₁₇Fe₇₅B₈), qui permet d'évaluer les effets de tel ou tel paramètre sur les mécanismes de coercitivité, mais aussi d'apprécier l'apport du modèle utilisé.

Ainsi:

- Le praséodyme substitué au néodyme (dont il est magnétiquement voisin) permet de s'affranchir des difficultés liées à la réorientation du moment magnétique observée, au dessous de 135 K, dans les composés Nd-Fe-B, sans perturbation importante attendue (même signe du premier coefficient de Stevens en particulier).

- La dilution des cristallites de la phase ϕ ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ou $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) par diminution du taux de fer au profit du taux de bore, donne à observer le rôle des interactions dipolaires dont toutes les analyses soulignent l'importance (cf. chapitre II)

- La substitution, partielle et variable cette fois, de dysprosium au néodyme, ajoute à l'anisotropie effective du système. De plus, pour cause de couplage spin-orbite positif dans le cas des terres rares lourdes, cela abaisse fortement l'aimantation globale, et par là diminue les interactions dipolaires.

- Les alliages (Nd-Dy)FeB proviennent, en outre, de deux voies métallurgiques, différentes entre elles (interdilution mécanique et trempe sur rouleau), mais aussi différentes de la voie la plus classique (frittage). Les microstructures obtenues (présentées au chapitre I figures I-10 et I-12) ressemblent à celles des aimants frittés (figure I-2), à la taille des grains près (beaucoup plus petite), pour ce qui concerne les aimants obtenus par voie mécanique, mais sont très différents pour les aimants trempés. Les mécanismes de retournement associés sont contestés, voire inconnus [HER 91, NOZ 90].

- enfin, l'effet d'un additif tel que le vanadium a prouvé son efficacité en donnant naissance à une génération d'aimants Nd-Fe-B aux propriétés améliorées tant en ce qui concerne le champ coercitif que la tenue en température plus élevée et la résistance à la corrosion fortement accrue [TEN 90, SAG 90, TEN 91].

Cet effet est lié à une modification de la microstructure. Combiné avec le bore et, partiellement avec le fer, le vanadium donne lieu à une phase à haut point de fusion V_2FeB_2 qui remplace la phase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ dans les joints de grains, jouant peut-être là un rôle de limiteur de croissance des grains (figure V-5) [TEN 90].

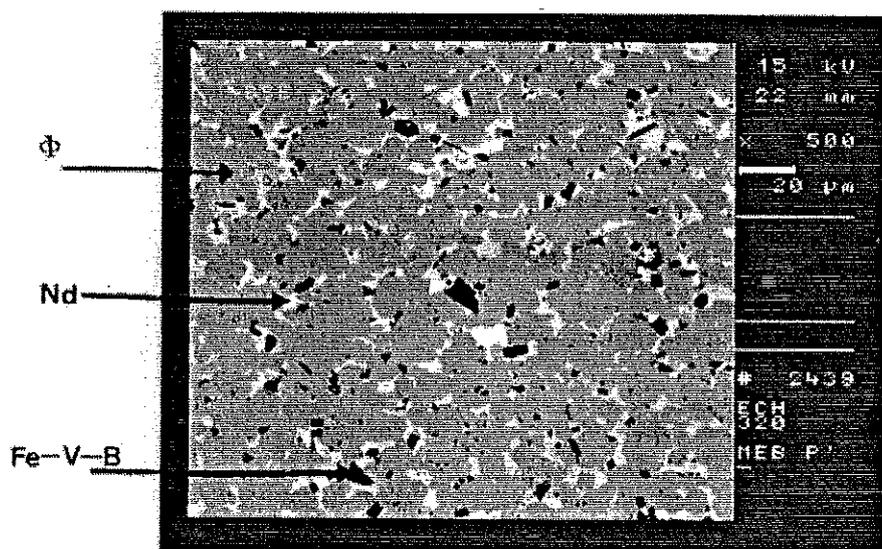


Figure V-5

Le vanadium entre aussi, en petite quantité, dans la phase principale ϕ elle-même, sous forme de précipités allongés de composition $(V_{1-x}Fe_x)_3B_2$ [BER 92]; L'observation des domaines montre que ces précipités n'accrochent pas significativement les parois [BRA 91].

La photo présentée sur la figure V-6 propose une image de la microstructure de la phase ϕ de l'aimant que nous avons étudié.

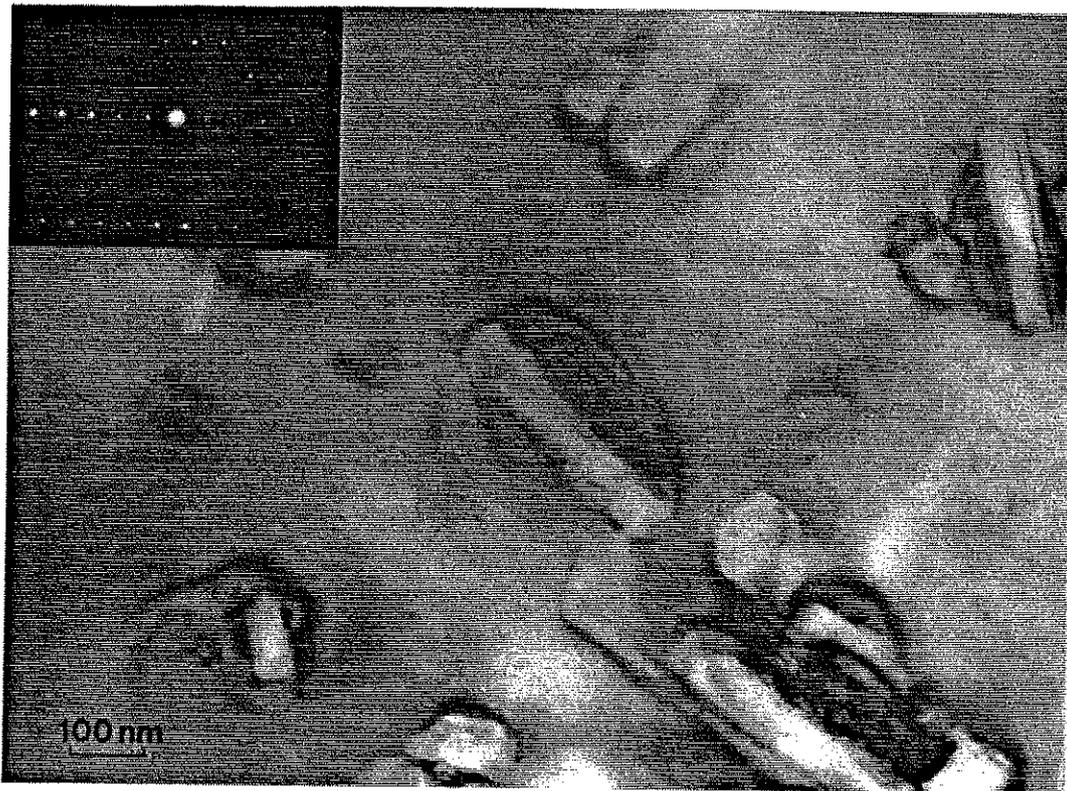


Figure V-6 d'après Fidler

III - Résultats expérimentaux

1 - Trainage magnétique

L'expérience de trainage, dont on vient de donner les éléments techniques, a été largement commentée dans son principe au chapitre précédent.

On rappellera donc ici seulement les étapes d'obtention du coefficient de viscosité magnétique $\mu_0 S_v$. Puis nous passerons immédiatement au volume d'activation v_a : Le paramètre physique pertinent de cette étude.

(i) - Coefficient de viscosité magnétique $\mu_0 S_v$

Les expériences de trainage $M(t)$, effectuées à champ fixe autour du champ coercitif (figure V-7), fournissent directement la viscosité magnétique $S = dM/dLnt$ dans la zone de variation linéaire de l'aimantation c'est à dire - généralement - au delà de 500 secondes.

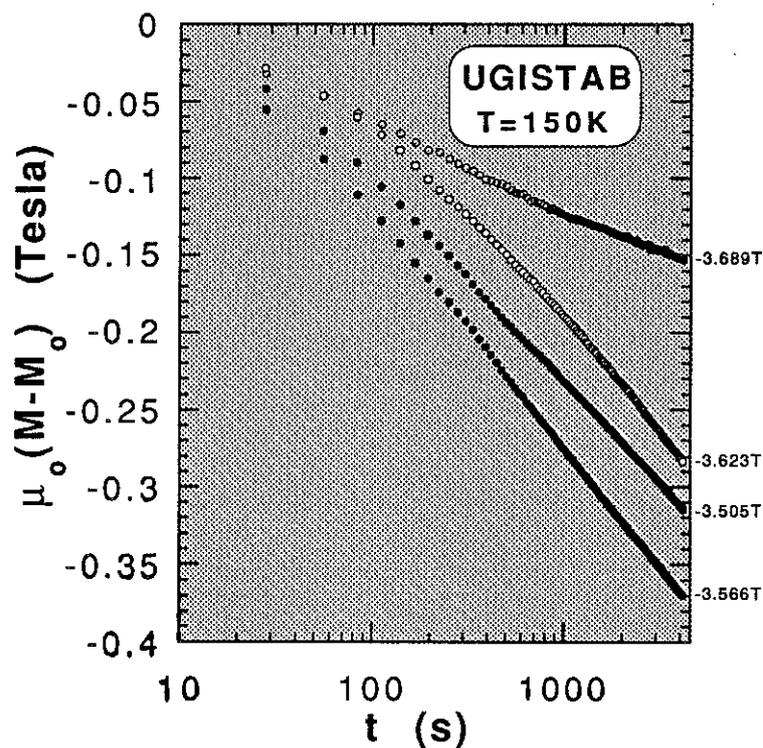


Figure V-7

L'ensemble des courbes $S(\mu_0 H, T)$, obtenu pour l'aimant industriel récent UGISTAB au vanadium, est donné en exemple sur la figure V-8.

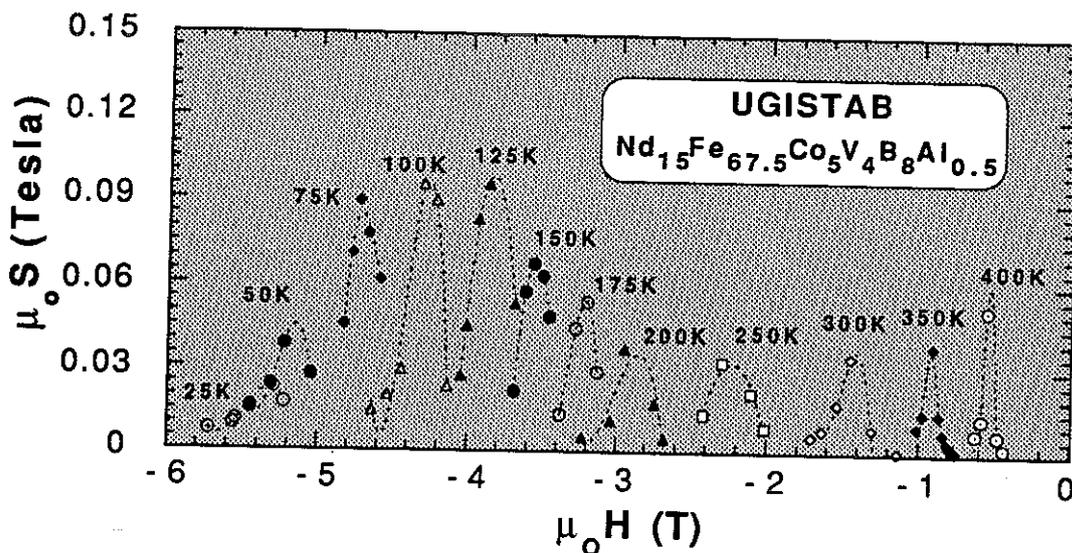


Figure V-8

Traités conformément à la méthode décrite au chapitre IV, les résultats de nos mesures de traînage ont abouti aux variations thermiques de $\mu_0 S_v$ présentées sur les figures V-9 à V-12 pour tous les matériaux étudiés. Les regroupements sont effectués par famille : les néodyme - fer - bore, figure V-9 ; les praséodyme - fer - bore, figure V-10 ; les aimants mixtes (néodyme - dysprosium) - fer - bore, figures V-11 et V-12, respectivement pour ceux qui ont été préparés par interdilution mécanique (I.M.) et par trempe rapide sur roue (T.R.)

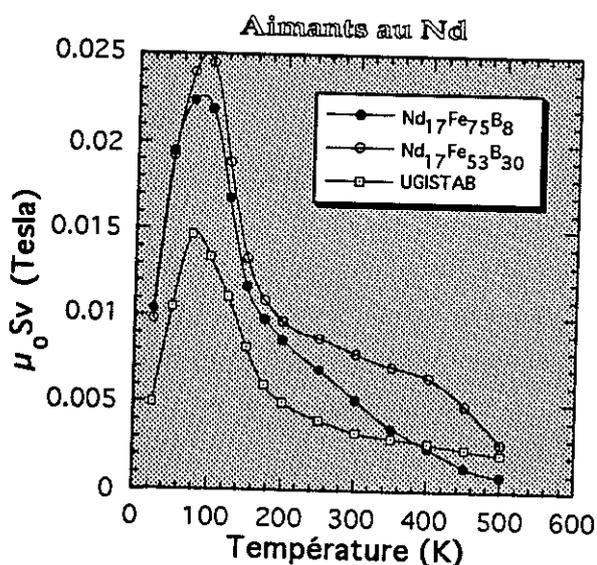


Figure V-9

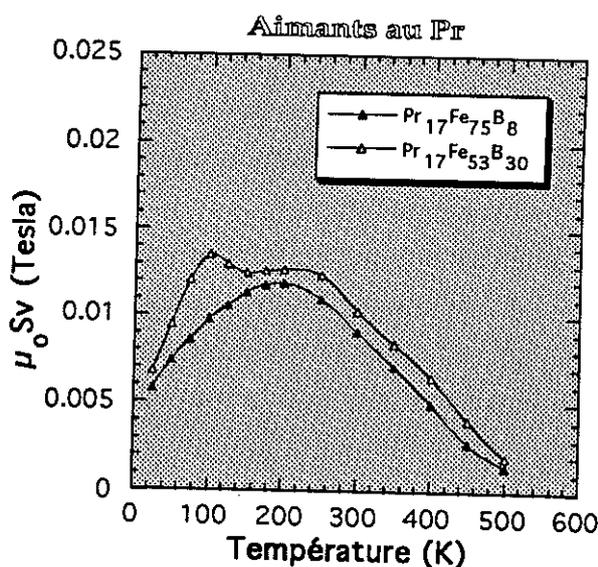


Figure V-10

Aimants mixtes Nd-Dy

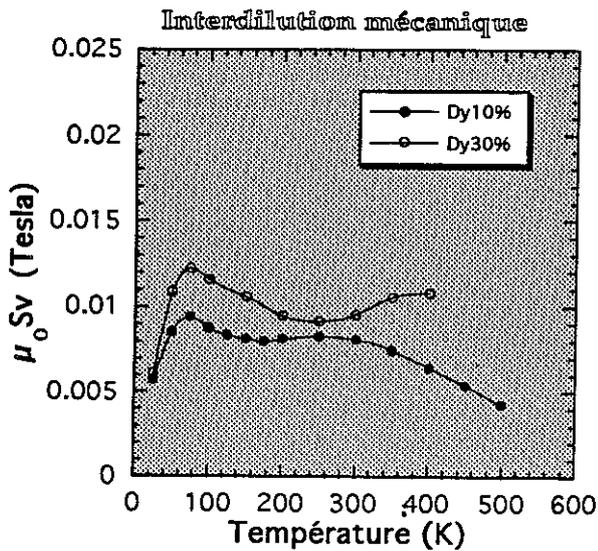


Figure V-11

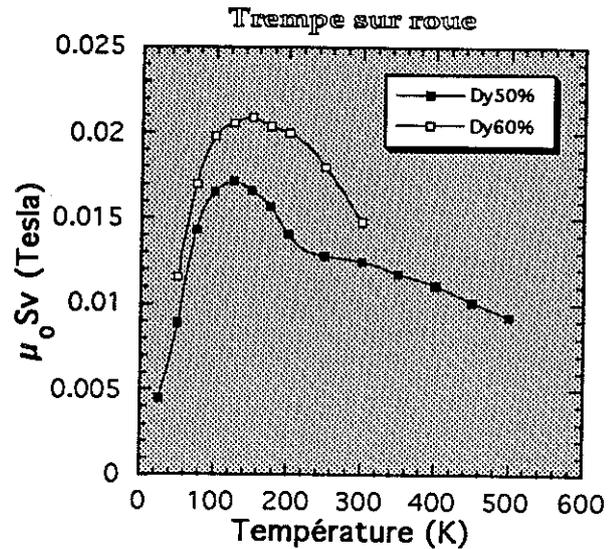


Figure V-12

(ii) Volume d'activation v_a

Le volume d'activation v_a est déduit des valeurs expérimentales de $\mu_0 S_v$ grâce à la relation :

$$v_a = \frac{kT}{\mu_0 S_v M_s} \quad (IV-10)$$

Les variations thermiques $v_a(T)$ sont présentées sur les figures V-13 à V-16, regroupées comme précédemment par familles, sur la base de la terre rare alliée et des procédés d'élaboration.

Chacune de ces caractéristiques est répétée sur la même figure, normée à la valeur de la largeur de paroi de la phase principale qui a été définie et calculée au chapitre III. Conformément à l'idée, exprimée au chapitre II, selon laquelle il devait y avoir une relation de simple proportionnalité entre dimension du noyau d'activation $v_a^{1/3}$ et largeur de paroi δ , dans le dit noyau, les variations thermiques de v_a / δ^3 , ou δ est ici calculé dans la phase Φ , donnent une indication sur les différences existant entre les paramètres magnétiques intrinsèques du noyau d'activation et ceux de la phase principale.

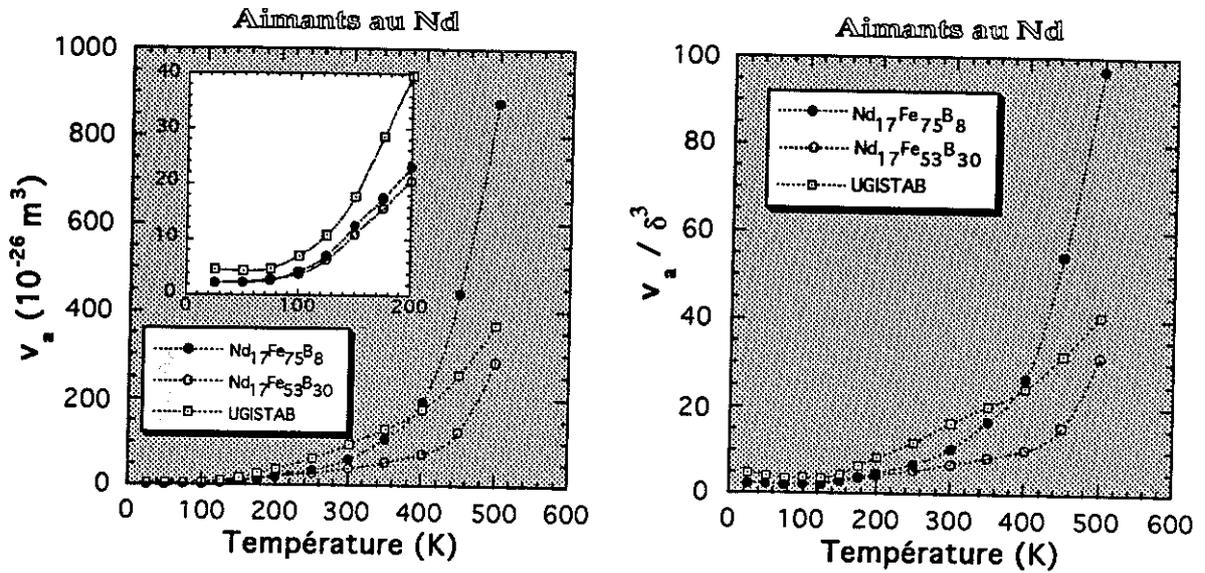


Figure V-13

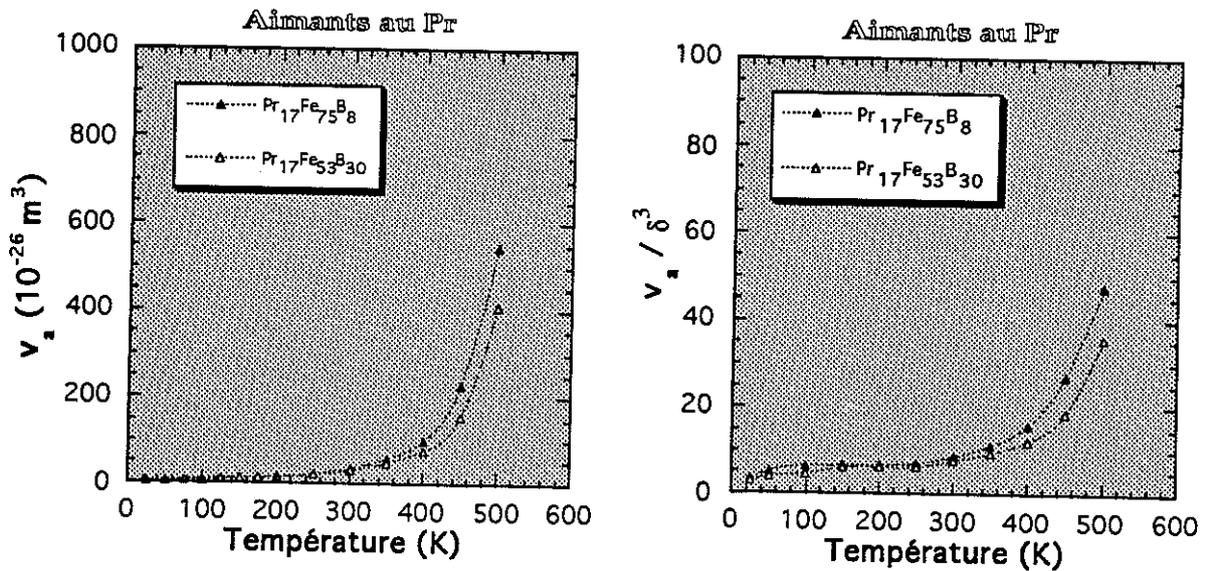


Figure V-14

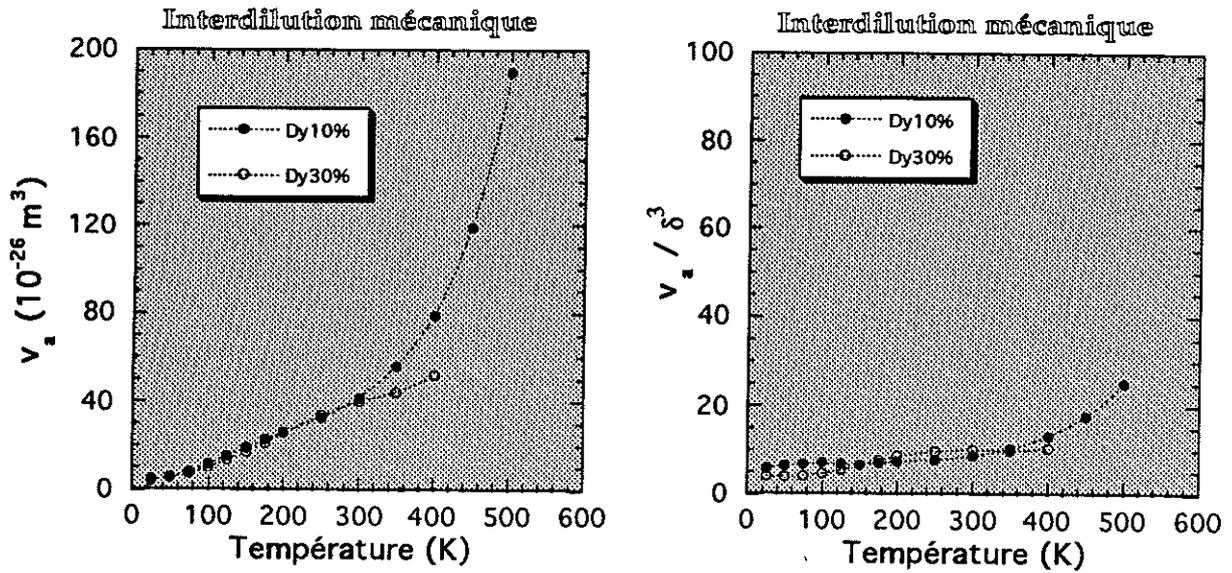


Figure V-15

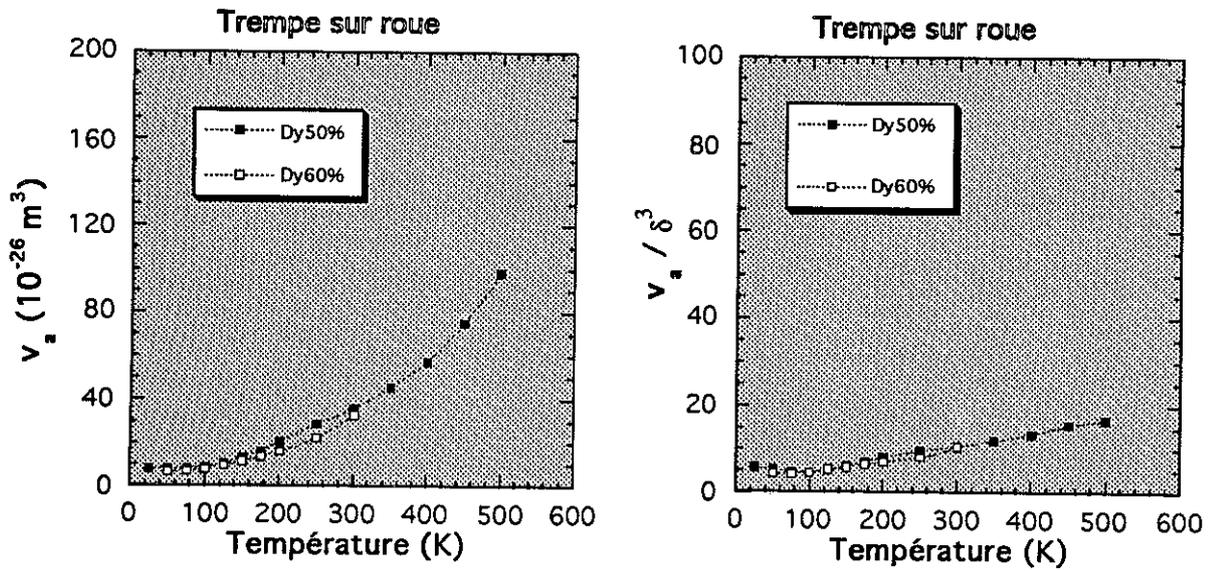


Figure V-16

Nos prédécesseurs [TEN 88, GIV 88] avaient pu conclure, de leurs résultats, à l'existence d'une loi générale expérimentale : $v_a \approx 10\delta^3$. Comme on peut le voir nos estimations de δ et nos déterminations de S_v , plus précises, confirment en première approximation la proportionnalité.

2 - Champ coercitif

Les figures V-17, V-18, V-19 et V-20 présentent les variations thermiques des champs coercitifs respectifs des aimants au néodyme (frittés), des aimants au praséodyme (frittés), et des aimants mixtes au néodyme - dysprosium produits par interdilution mécanique ou par trempe rapide sur roue.

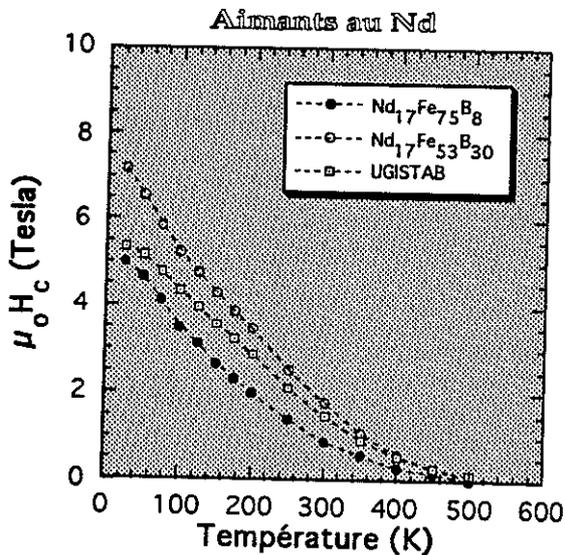


Figure V-17

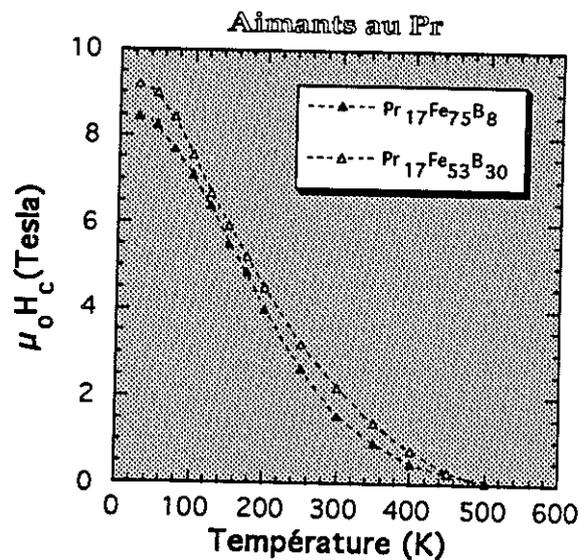


Figure V-18

On note en particulier que:

- (1) La dilution augmente toujours $\mu_0 H_c$, ce que, a priori, on peut imputer à des effets de réduction du champ dipolaire.
- (2) La qualité de l'aimant UGISTAB comparé au $Nd_{17}Fe_{75}B_8$ classique apparaît nettement, surtout au dessus de 200 K.
- (3) Les aimants contenant du dysprosium présentent une coercitivité nettement supérieure, ce qui peut être attribué à l'augmentation d'anisotropie et à la diminution d'aimantation associées à la substitution de Dy à Nd.

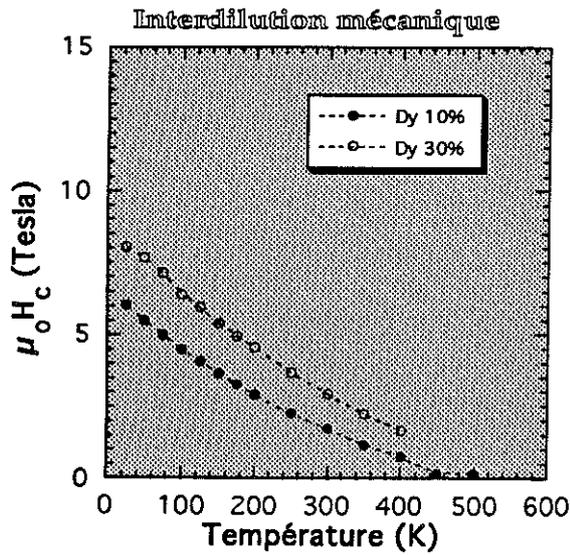


Figure V-19

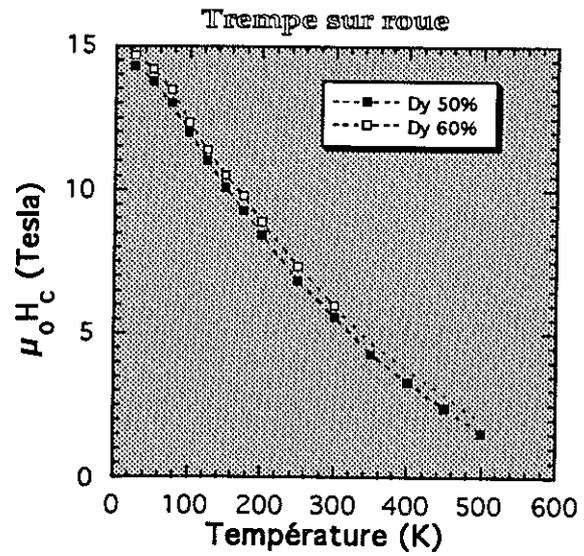


Figure V-20

3 - Aimantation spontanée

Sur les figures V-21 et V-22 sont reportées les aimantations spontanées de la phase principale de tous les aimants étudiés.

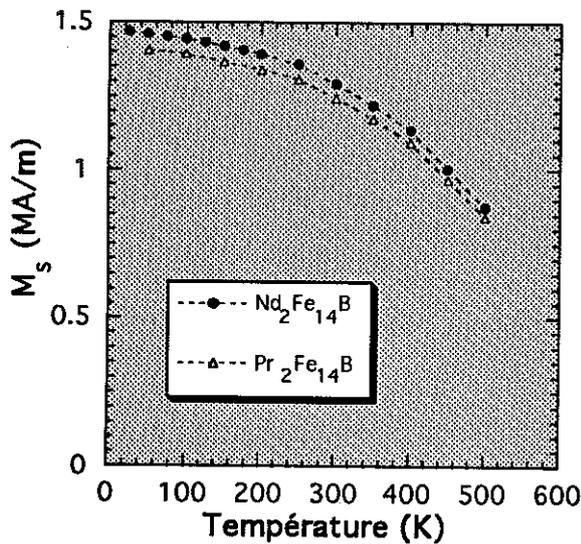


Figure V-21

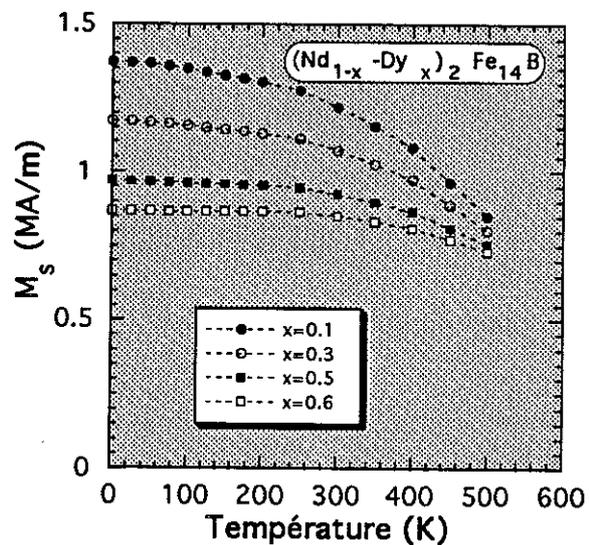


Figure V-22

Les premières (figure V-21) proviennent de la littérature [GIV 84, LI 87, CAD 88], les secondes (figure V-22) ont été calculées comme la somme des aimantations des composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dans la proportion $x / 1-x$; au dessous de la

température de réorientation de l'aimantation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, nous avons opéré par composition des moments de fer et de terre rare autour d'une direction commune, celle des moments du fer. Le calcul a été rendu possible par la détermination préalable du module et de l'orientation de tous ces moments, à partir d'un calcul de champ cristallin (présenté au chapitre III) utilisant les paramètres déterminés par Li et al [LI 87, CAD 88].

IV - Mise en œuvre du modèle

Le modèle, décrit au chapitre II, exprime le champ coercitif comme :

$$\mu_0 H_c = \alpha \frac{\gamma}{M_s v_a^{1/3}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s - 25 S_v \quad (\text{II-37})$$

Les paramètres α et N_{eff} adaptent cette relation à la variation thermique expérimentale du champ coercitif $\mu_0 H_c$ (T) donnée plus haut. Le calcul utilise les variations thermiques déjà établies de l'énergie de paroi γ (T) et de l'aimantation spontanée M_s (T) de la phase principale, ainsi que du coefficient de trainage S_v (T) et du volume d'activation v_a (T).

α et N_{eff} sont théoriquement indépendants de la température : facteur géométrique et de prise en compte de la nature du défaut impliqué dans la coercitivité pour α , facteur appréciant les interactions dipolaires pour N_{eff} .

Pour mettre en lumière ce caractère on passe par le champ coercitif absolu $\mu_0 H_0$ (c'est à dire $\mu_0 H_c$ corrigé de l'activation thermique)

$$\mu_0 H_0 = \alpha \frac{\gamma}{M_s v_a^{1/3}} - \mu_0 N_{\text{eff}} M_s = \mu_0 H_c + 25 S_v \quad (\text{II-39})$$

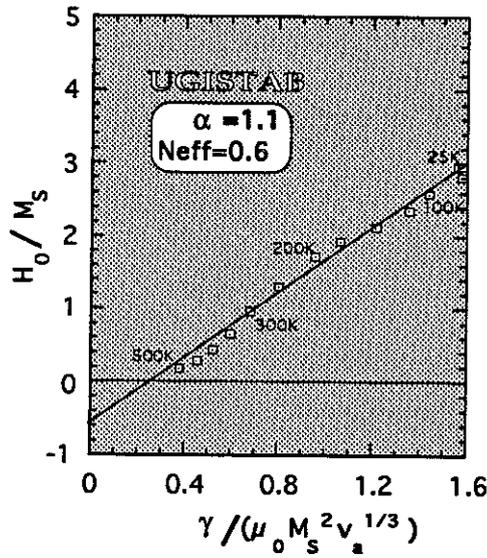
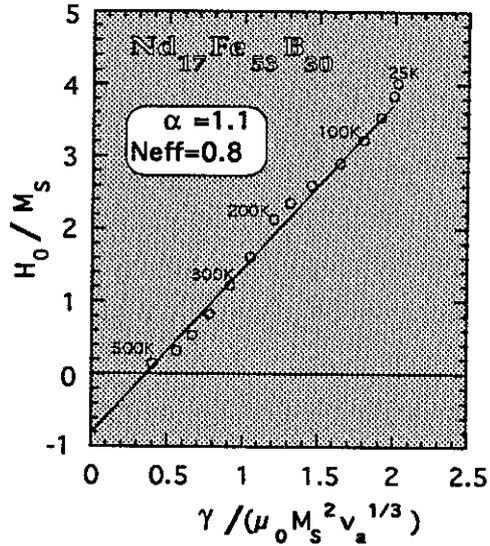
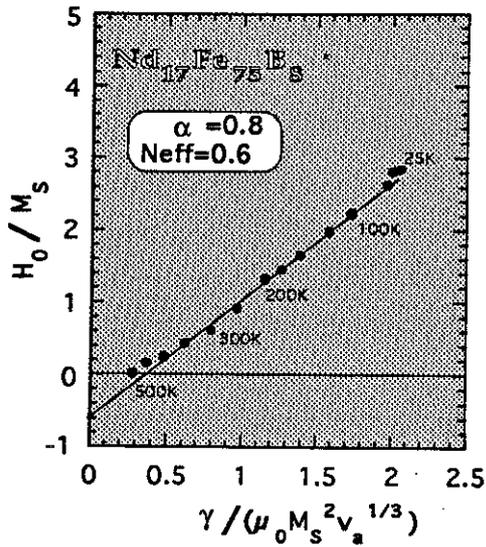
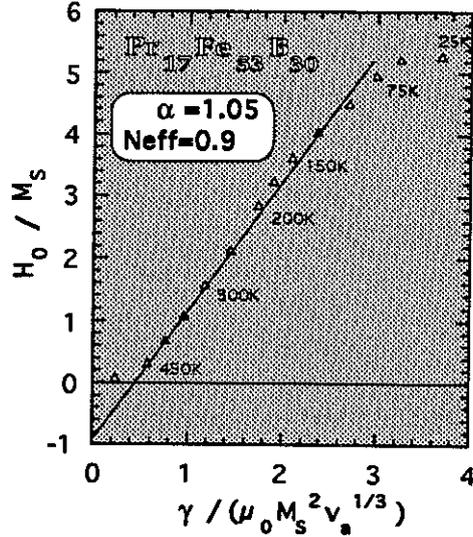
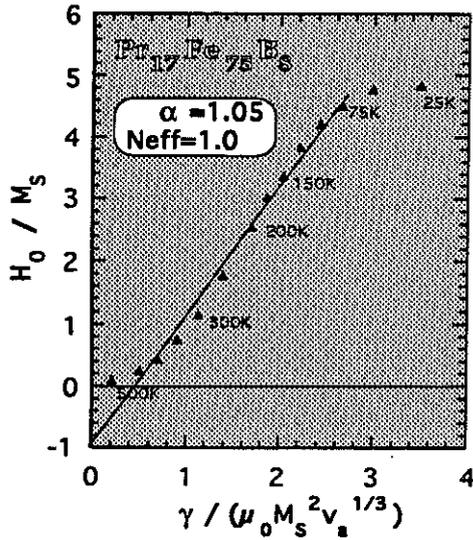
et on utilise les variables réduites :

$$H_R = \left| \frac{H_0}{M_s} \right| \quad \text{et} \quad Z_R = \left| \frac{\gamma}{\mu_0 M_s^2 v_a^{1/3}} \right|$$

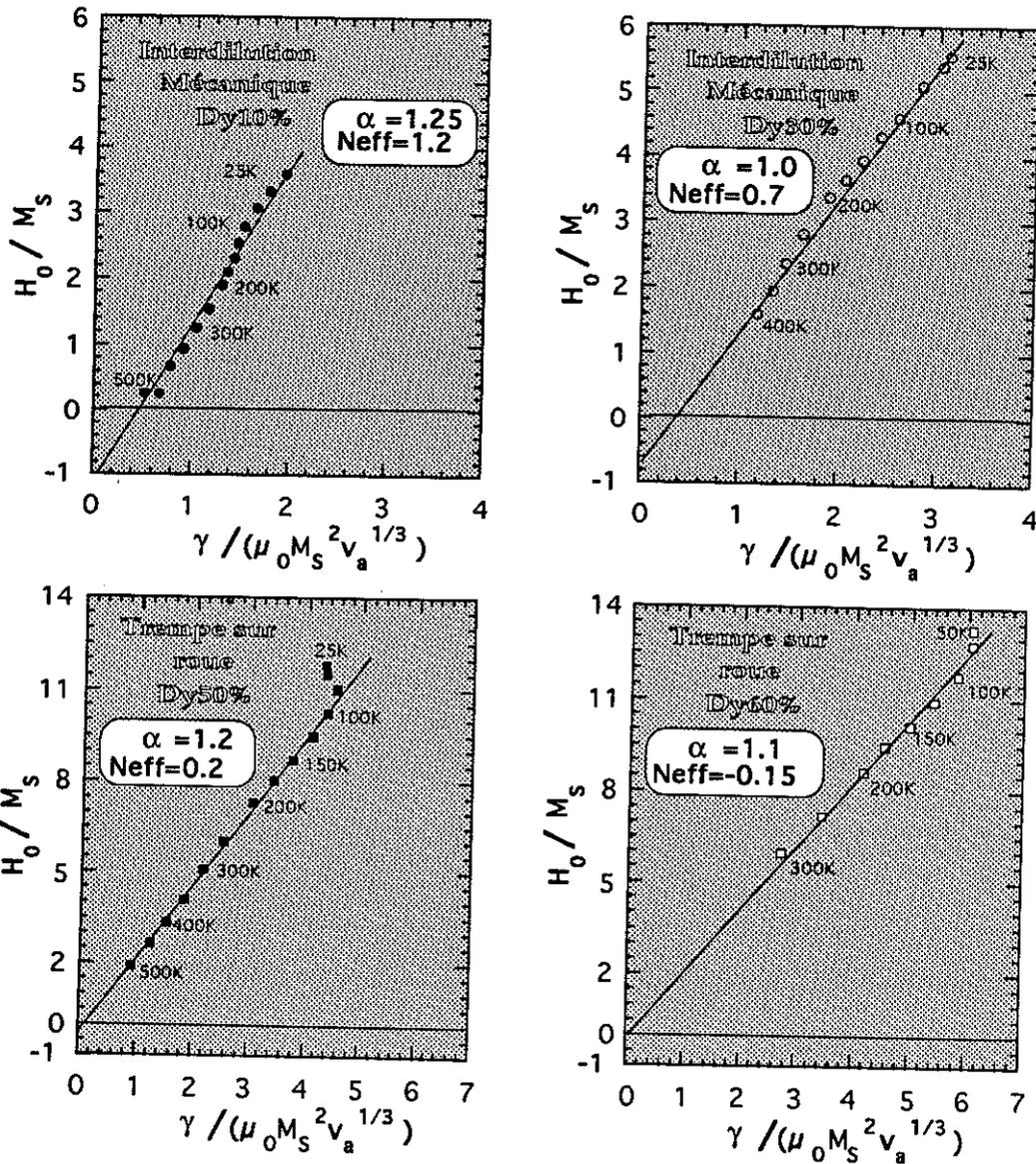
α est alors la pente de H_R (Z_R) et N_{eff} en est l'ordonnée à l'origine changée de signe.

Les figures V-23 à V-27 permettent d'apprécier l'adaptation du modèle à l'expérience dans le cas des aimants ne contenant qu'une seule terre rare. Les valeurs des paramètres α et N_{eff} déduits sont donnés sur chaque figure.

Le même test a été effectué pour les aimants mixtes néodyme - dysprosium; il est présenté sur les figures V-28 à V-31 .



Figures V-23, -24, -25, -26, -27

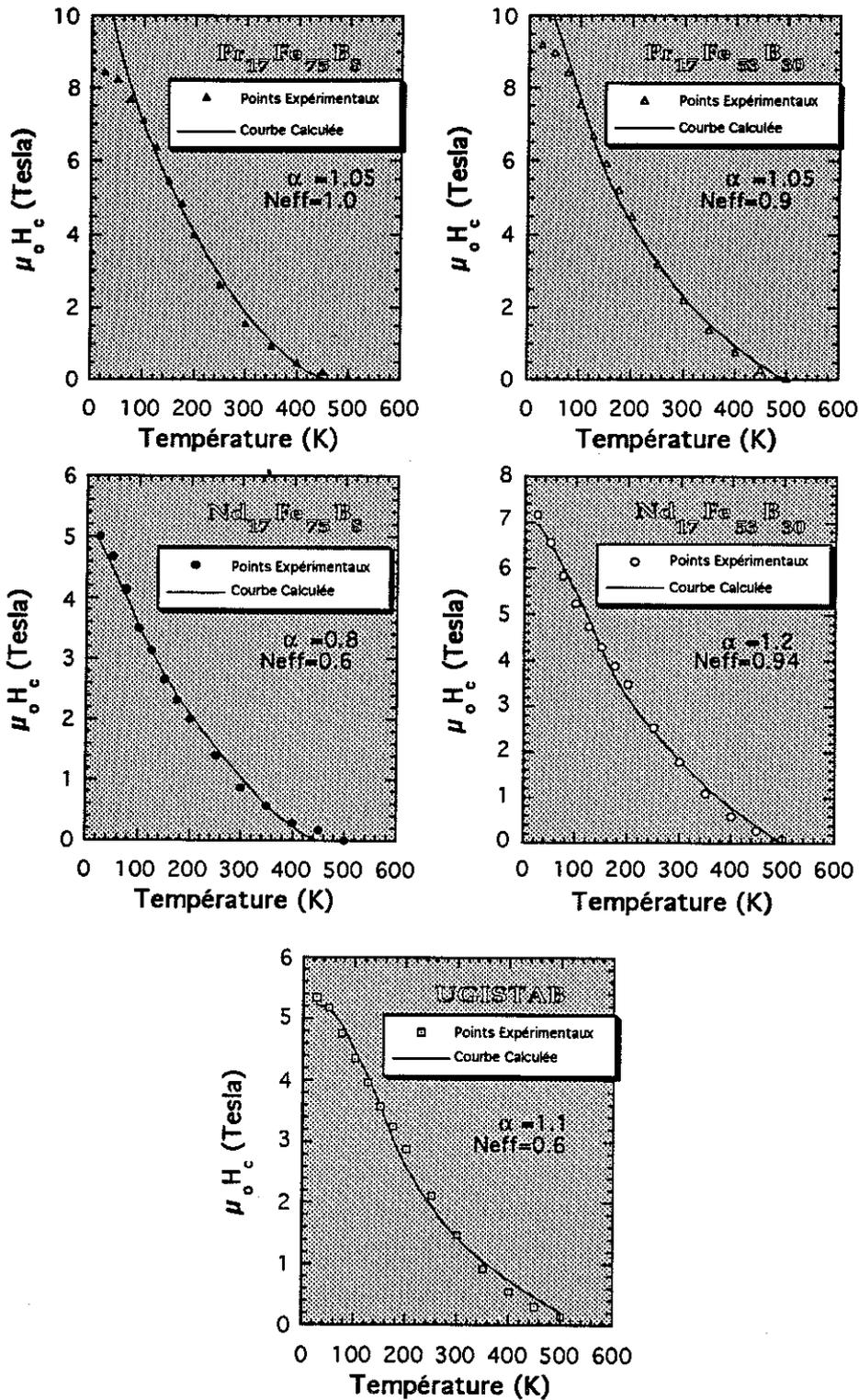


Figures V-28, -29, -30, -31

On peut constater la bonne qualité globale des accords entre modèle et expérience; Cela conforte en conséquence la validité des résultats obtenus pour v_a et permet d'envisager, à la lumière des hypothèses des modèles utilisés, de préciser certains phénomènes ou d'évaluer certains paramètres mis en jeu dans la coercitivité des matériaux étudiés.

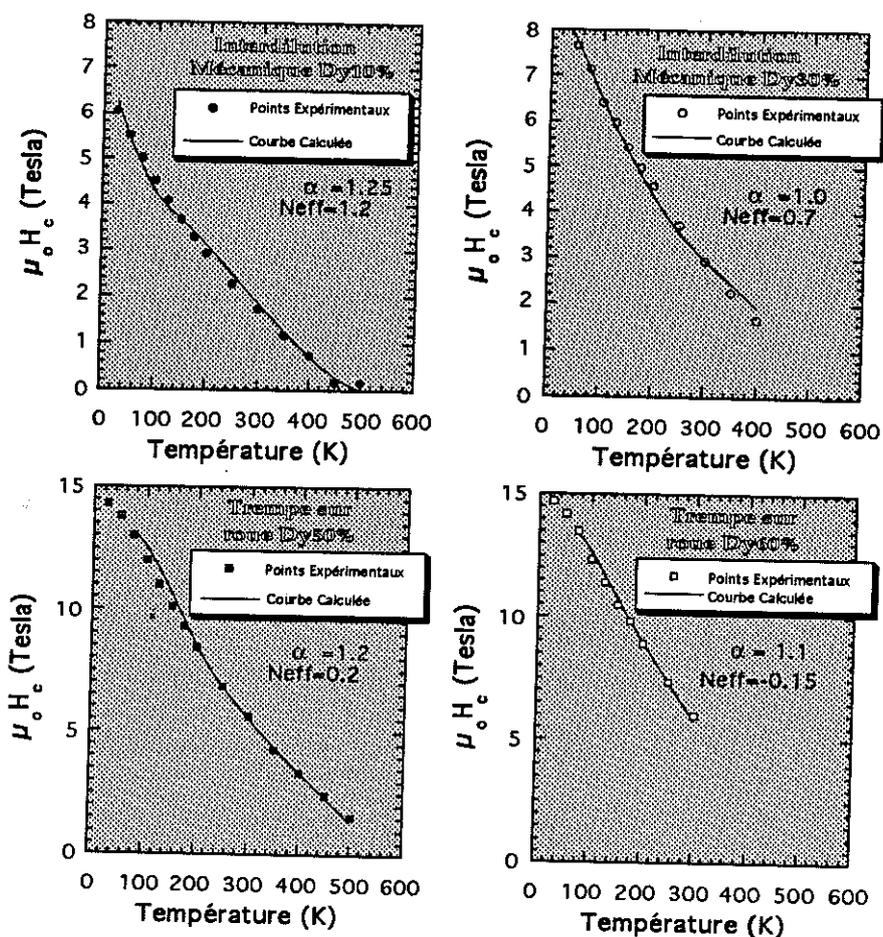
Les figures V-32 à V-36 d'une part, V-37 à V-40 d'autre part présentent la comparaison directe entre valeurs expérimentales du champ coercitif $\mu_0 H_c$ en

fonction de la température et courbes calculées correspondantes, respectivement pour les aimants mono-terre rare et les aimants mixtes.



Figures V-32, -33, -34, -35, -36

Analyse des variations thermiques du champ coercitif



Figures V-37, -38, -39, -40

Le tableau V-3 rassemble les valeurs obtenues pour les paramètres α et N_{eff} caractérisant les aimants étudiés.

	α	N_{eff}
Nd ₁₇ Fe ₇₅ B ₈	0.8	0.6
Nd ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	1.1	0.8
UGISTAB	1.1	0.6
Pr ₁₇ Fe ₇₅ B ₈	1.05	1.0
Pr ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	1.05	0.9
I.M. Dy10%	1.25	1.2
I.M. Dy30%	1	0.7
T.R. Dy50%	1.2	0.2
T.R. Dy60%	1.1	-0.15

Tableau V-3

La figure V-41 permet une vision comparative synthétique de la situation de ces aimants dans un plan (α , N_{eff}), au regard des phénomènes décrits par ces paramètres.

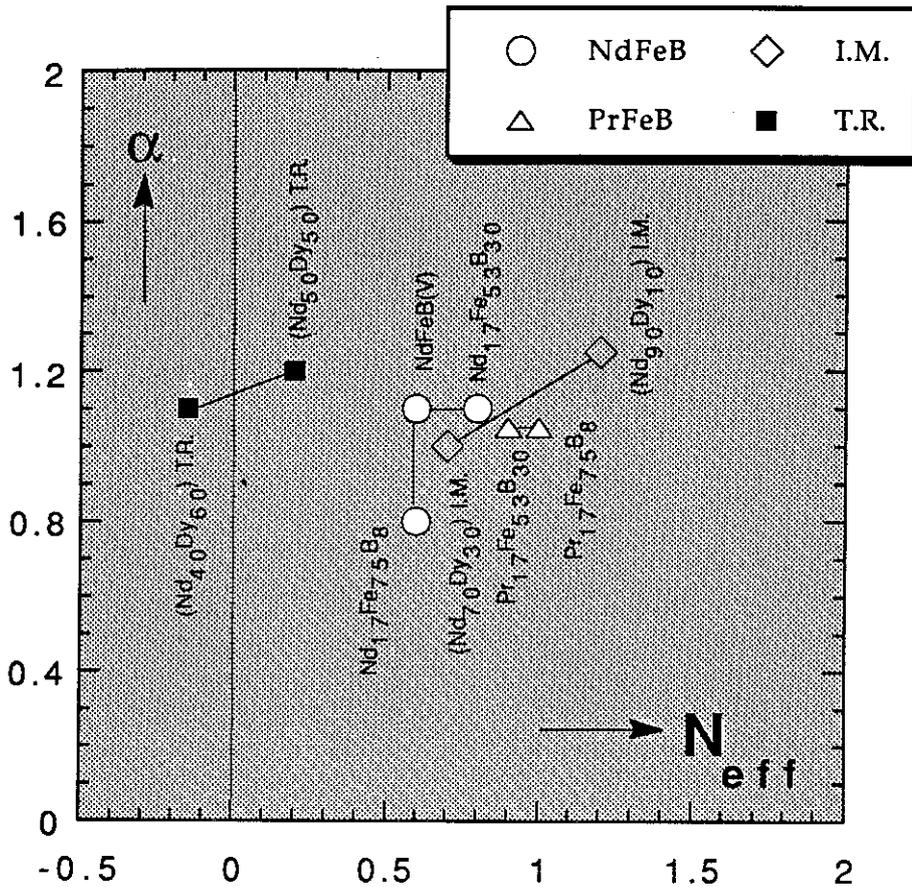


Figure V-41

Ainsi :

On attendait de la dilution ($R_{17}Fe_{75}B_8 \rightarrow R_{17}Fe_{53}B_{30}$) un effet de diminution des interactions dipolaires. Pour les aimants au praséodyme; il est faible mais existe et explique l'augmentation observée du champ coercitif. Dans le cas des aimants au néodyme au contraire, où la variation de champ coercitif accompagnant la dilution est plus importante, c'est l'effet de α qui est prépondérant; il caractérise des noyaux actifs de natures différentes.

L'aimant UGISTAB, N_{eff} plus petit et α plus grand, apparait bien comme meilleur que les deux autres aimants au néodyme. Le noyau actif impliqué dans la coercitivité de ce composé semble de nature différente de celle des autres. Nous reviendrons sur les aimants Nd-Fe-B dans le prochain paragraphe.

Les aimants au dysprosium ont des comportements très différents:

Ceux que l'on obtient par interdilution mécanique, dont le comportement serait à étudier de façon plus approfondie, semblent se rapprocher plus des aimants frittés que des aimants trempés.

Les aimants fabriqués par trempe sur roue, très riches en dysprosium, donnent lieu à une valeur de N_{eff} petite, caractéristique d'interactions dipolaires faibles. Ceci est conforme à ce qui a déjà été obtenu pour des aimants Nd-Fe-B fabriqués à partir de rubans trempés : $-0.18 \leq N_{eff} \leq 0.2$ [VIA 88].

Pour conclure sur le modèle et les résultats qu'il a donnés on peut constater leur cohérence, soulignée en particulier par l'ordre de grandeur commun des valeurs de α pour tous les composés: α de l'ordre de 1 caractériserait les propriétés coercitives des noyaux actifs dans les aimants R-Fe-B.

V - Les noyaux actifs des aimants Nd-Fe-B

En rapprochant tous les résultats expérimentaux concernant les trois aimants Nd-Fe-B frittés étudiés ici (figure V-9, V-13 et V-17) on peut constater ce qui suit :

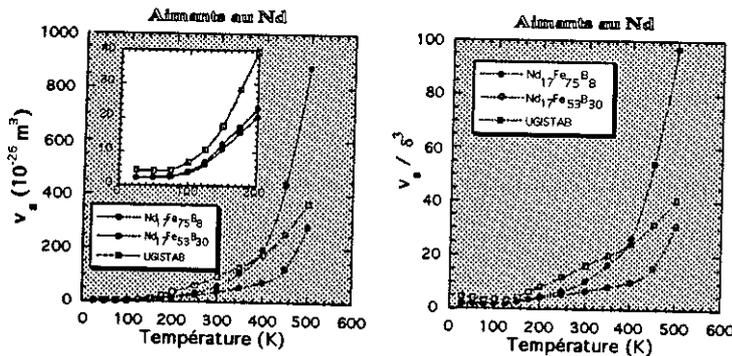


Figure V-13

(1) Les courbes v_a / δ^3 divergent à des températures très différentes (figure V-13). La divergence caractérisant la température de Curie des noyaux actifs, les différences observées confirment que dans l'aimant au vanadium (élément réfractaire qui élève sensiblement les performances

des aimants UGISTAB à haute température) la température de Curie du noyau actif est supérieure à celle du noyau actif de $Nd_{17}Fe_{53}B_{30}$ elle même supérieure à celle de l'aimant de référence $Nd_{17}Fe_{75}B_8$. Les valeurs respectives des paramètres d'échange A caractéristiques de ces noyaux peuvent donc être classées dans le même ordre :

$$A_{UGISTAB} > A_{Nd_{17}Fe_{53}B_{30}} > A_{Nd_{17}Fe_{75}B_8}$$

(2) A très basse température, où $v / \delta^3 = cte$, $\mu_0 H_c$ est directement proportionnel à l'anisotropie caractérisée par un paramètre K tel que pour les noyaux actifs considérés on ait :

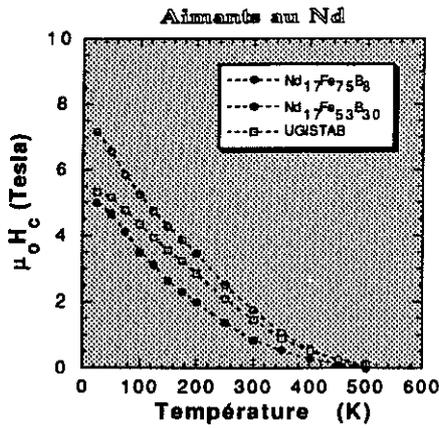


Figure V-17

$$K_{Nd_{17}Fe_{53}B_{30}} > K_{UGISTAB} > K_{Nd_{17}Fe_{75}B_8}$$

d'où on peut déduire directement que :

$$\bullet V_a \text{ UGISTAB} > V_a \text{ Nd}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_{30}$$

A basse température le volume d'activation des aimants UGISTAB est en effet trouvé deux fois plus grand que celui des aimants Nd₁₇Fe₇₅B₃₀ et ce rapport reste en l'état jusque vers 500 K. Ensuite les choses changent à l'approche de la divergence de Nd₁₇Fe₇₅B₃₀ (figure V-13). (Ces remarques peuvent être transposés aux variations de $\mu_0 S_V$ qui révèlent plus clairement les différences de comportement à basse température.)

• Pour ce qui est des aimants Nd₁₇Fe₇₅B₈ et Nd₁₇Fe₅₃B₃₀, la comparaison des paramètres d'échange $A_{Nd_{17}Fe_{53}B_{30}} > A_{Nd_{17}Fe_{75}B_8}$ et celle des paramètres d'anisotropie $K_{Nd_{17}Fe_{53}B_{30}} > K_{Nd_{17}Fe_{75}B_8}$ explique la compensation observée à basse température au niveau des volumes d'activation.

D'autre part la variation rapide du volume d'activation des aimants Nd₁₇Fe₇₅B₈ au dessus de 250 K (comparée à celle de Nd₁₇Fe₅₃B₃₀) peut être liée au fait qu' à un paramètre d'échange plus faible on doit associer une diminution plus rapide de l'anisotropie avec la température.

Remarque: Le pic aigu observé dans la variation thermique de $\mu_0 S_V$ au dessous de 150 K doit être relié à la réorientation de l'aimantation des aimants NdFeB conduisant à une réduction importante de la largeur de paroi de Nd₂Fe₁₄B, réduction qu'accompagnent bien les volumes des noyau actifs dans les 3 aimants considérés.

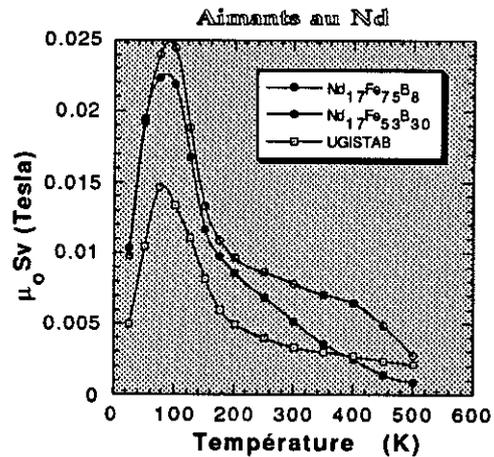


Figure V-9

PARTIE III

La contribution dipolaire à la coercitivité



CHAPITRE VI

EVALUATION DIRECTE DES CHAMPS DIPOLAIRES IMPLIQUES DANS LE RETOURNEMENT D'AIMANTATION DES GRAINS

METHODE EXPERIMENTALE ORIGINALE

L'analyse des résultats expérimentaux développée dans les chapitres précédents prend en compte la contribution dipolaire au champ critique de renversement de l'aimantation, au travers du terme $-N_{\text{eff}}M_s$. Très indirectement (puisque l'analyse est fondée sur des modèles) cela fournit un ordre de grandeur de l'effet de réduction du champ coercitif dans les aimants, trouvé de l'ordre de M_s (cf. chapitre 2 et chapitre 5): certains champs coercitifs à 300 K pourraient sans lui être presque doublés.

Il ne s'agit pas là d'effet de champ démagnétisant macroscopique, lié à la forme des échantillons: De ce champ nos mesures sont corrigées ou bien la forme choisie des échantillons (des aiguilles aimantées selon leur grand axe) le rend très faible et quasi négligeable (cf présentation des échantillons).

En fait, les aimants sont des systèmes hautement hétérogènes où les effets dipolaires sont surtout locaux, très fortement variables d'un point à un autre du matériau, même à l'intérieur d'un grain. En outre, la situation qui sera déterminante pour le retournement d'aimantation du grain sera la situation de champ dipolaire inverse la plus extrême, moyennée seulement sur un élément de la taille du volume d'activation. C'est là un point important qui mérite que nous précisions les ordres de grandeur. Pour les aimants Nd-Fe-B frittés, par exemple, les dimensions typiques sont la dizaine de microns environ pour les taille des grains, de l'ordre de 10 nm pour le volume d'activation. Soit un rapport 1000 sur les dimensions linéaires et un rapport de 10^9 sur les volumes. Parmi les champs dipolaires disparates qui règnent

dans le grain, c'est donc le plus extrême d'entre eux, à l'échelle d'une zone 10^9 fois plus petite que le grain lui-même, qui est actif dans le retournement d'aimantation de ce grain.

Cela peut, a priori, rendre crédibles les valeurs élevées de N_{eff} trouvées, mais, surtout, cela justifie que l'on cherche à les évaluer de façon directe, sans le truchement contestable d'un modèle. D'autant plus, d'ailleurs, que les divers modèles ne fournissent pas toujours des valeurs de N_{eff} comparables pour le même aimant.

I - Le principe de l'évaluation

La méthode expérimentale que nous avons développée s'applique à des systèmes du type des aimants NdFeB frittés. Elle se fonde sur l'idée suivante:

Un grain, initialement désaimanté thermiquement, dans lequel les défauts - pièges ont une efficacité négligeable, devient coercitif à l'instant où il passe à l'état de saturation absolue; cet état est atteint lorsque le champ de saturation appliqué (uniforme) compense exactement le champ dipolaire local partout dans le grain, en particulier là où il est le plus fort.

En conséquence, le champ de saturation appliqué, dès qu'il est suffisant pour rendre le grain coercitif, mesure la valeur la plus élevée des champs dipolaires locaux régnant dans le grain.

1 - Mise en œuvre expérimentale (sur l'exemple de NdFeB)

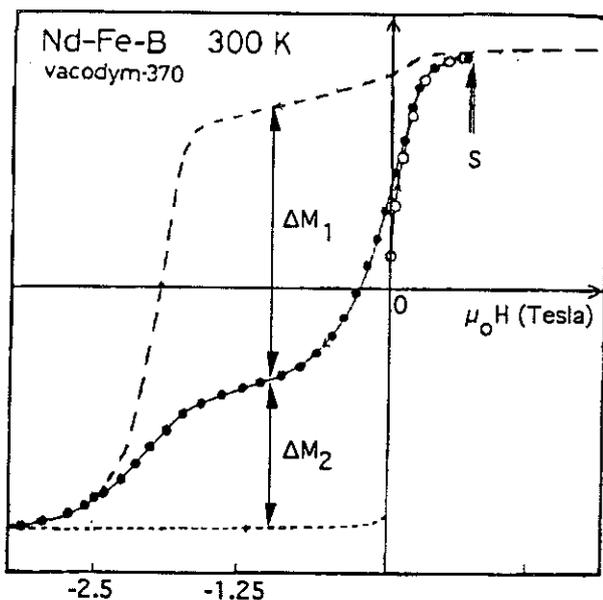


Figure VI-1

Si, à un échantillon d'aimant (Nd-Fe-B fritté) thermiquement désaimanté, on applique un champ croissant de 0 à 0.7 T par exemple (point S sur la figure VI-1), qu'est devenu son état magnétique? Pour répondre à cette question, il suffit de comparer le cycle mineur obtenu en partant de S ($\mu_0 H_s = 0.7$ T), au cycle d'hystérésis pleinement développé, tracé après complète saturation du même aimant (figure VI-1). On observe qu'une fraction de l'aimantation se

retourne dès que le champ magnétique devient négatif, donnant lieu à la variation ΔM_1 , tandis que la fraction complémentaire ne se renverse qu'au voisinage du champ coercitif $\mu_0 H_c$ du matériau, produisant la variation ΔM_2 . De cette observation, on peut déduire qu'une proportion n_g de grains avait été saturée au point S par le champ de 0.7 T et donc avait acquis, grâce à lui, sa pleine coercitivité, n_g étant défini par :

$$n_g = \frac{\Delta M_2}{\Delta M_1 + \Delta M_2}$$

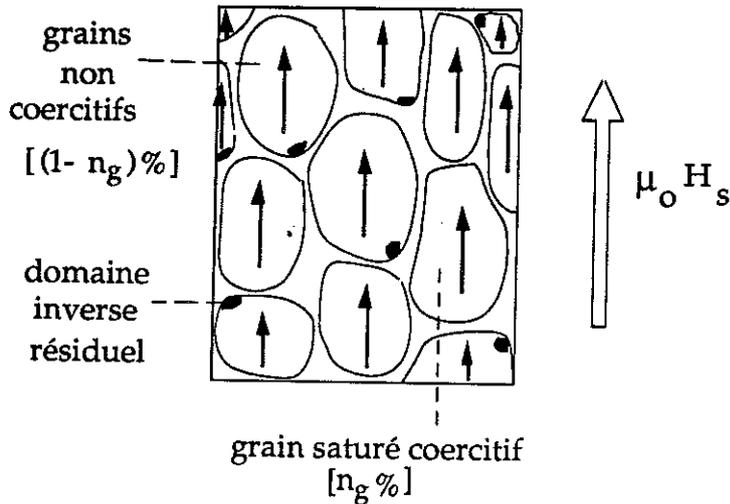


Figure VI-2

La situation magnétique au point S est décrite, sur la figure VI-2, de la façon suivante: une proportion $(1 - n_g)$ des grains contenus dans l'aimant étudié est dans un état proche de la saturation ($M \approx M_s$), mais ils contiennent encore au moins un domaine inverse résiduel (et la paroi qui le sépare du reste du grain) à partir duquel l'aimantation des grains

concernés accompagnera, sans difficulté ni retard important, la diminution du champ ou son retournement: Ces grains sont restés non coercitifs; au contraire, une proportion n_g des cristallites a été totalement saturée par le champ appliqué (plus aucun domaine inverse résiduel, ni bris de paroi dans ces grains), le retournement de l'aimantation de ces cristallites ne peut intervenir que dans un champ inverse de l'ordre de $\mu_0 H_c$: Ils sont devenus coercitifs.

Les variations de n_g en fonction du champ de saturation appliqué pour l'aimant Nd-Fe-B fritté, (toujours sur un échantillon préalablement désaimanté thermiquement) sont présentées sur la figure VI-3 à trois températures, respectivement: 175 K (1), 300 K (2), 400 K (3).

Remarque: Les domaines inverses résiduels sont les régions d'un grain où le champ dipolaire local reste supérieur en valeur absolue au champ

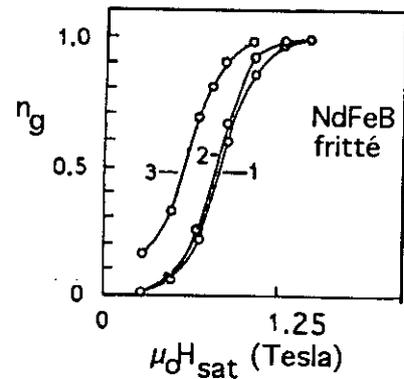


Figure VI-3

appliqué. Au moment où ils disparaissent, ces domaines ont une taille limite qui peut être évaluée à partir d'un calcul simple:

Ayant exprimé l'équilibre sous champ ($\mu_0 H$) d'un grain de volume V contenant un domaine inverse de volume v limité par une paroi de surface s sous la forme :

$$\frac{\partial W_T}{\partial v} = 2 \mu_0 M_s H - 2 \mu_0 \bar{N} M_s^2 + 4 \mu_0 \bar{N} M_s^2 \frac{v}{V} + \gamma \frac{ds}{dv} = 0$$

on calcule, lorsque $\mu_0 H$ croît, la valeur limite de $v \approx v_{\text{dom.inv.}}$ pour laquelle cette équation n'a plus de solution.

$$\text{avec } v \approx 10^{-15} \text{ m}^3 \quad M_s \approx 1 \text{ MA m}^{-1} \quad \gamma \approx 4 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$$

et une relation entre surface s et volume v caractéristique d'une forme de noyau régulière; $s = \beta v^{2/3}$ ($\beta \approx 3$)

on obtient $v_{\text{dom.inv.}} \approx 2.5 \times 10^{-18} \text{ m}^3$

c'est à dire des domaines inverses résiduels en gros 1000 fois plus petits que le grain (de l'ordre de grandeur des noyaux monodomaines)

2 - Contrôle des conditions de validité

Revenons un instant sur le principe de l'évaluation du champ dipolaire. Il est fondé sur le fait que, lors d'un processus de saturation, l'aimantation de chacun des éléments de volume d'un grain (de la taille approximative d'un noyau monodomaine) suit exactement l'orientation du champ interne local. Chacun de ces éléments voit donc son aimantation s'aligner sur le champ extérieur appliqué dès que celui-ci surpasse les champs inverses existants, intrinsèques au matériau, donc dipolaires et proportionnels à l'aimantation spontanée M_s du dit matériau, c'est à dire dès que: $H_{\text{sat}} = H_{\text{dip}}^{\text{local}} = \beta M_s$.

Cela suppose que les parois sont absolument libres de leur déplacement dans les grains et que leur piégeage, non significatif, ne peut en aucun cas constituer un frein à l'instauration de la saturation.

Deux contrôles de cette condition sont possibles :

1- Un contrôle a priori: Par l'allure de la susceptibilité initiale, dont la forte valeur (une fois corrigée, si besoin est, du champ démagnétisant macroscopique) est garante de l'inexistence de forts piégeages (figure VI-1).

2- Un contrôle a posteriori: Par la comparaison des évolutions thermiques de l'aimantation spontanée du matériau de base de l'aimant considéré (pour nous ici $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), et du champ de saturation nécessaire à l'apparition de la coercitivité dans une proportion donnée de grains (nous avons choisi la valeur moyenne, de 50% soit $n_g = 0.5$, tirée de la figure VI-3). La figure VI-4 présente cette comparaison:

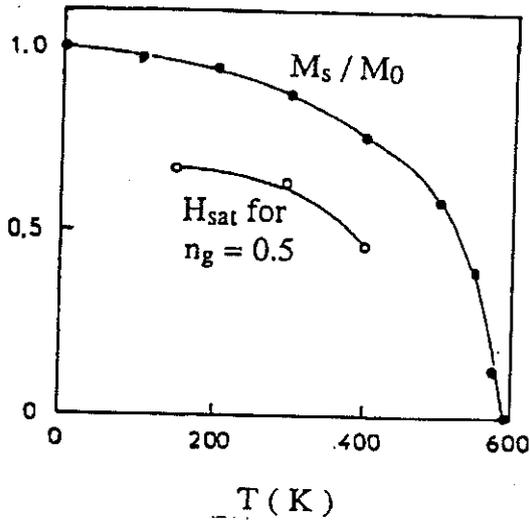


Figure VI-4

Les deux variations apparaissent approximativement affines, ce qui vérifie la relation: $H_{sat} = \alpha M_s$ et justifie que nous identifions champ de saturation appliqué et champ dipolaire local.

II - Effets d'environnement

1 - Homogénéité magnétique ou hétérogénéité magnétique (configuration coercitive)

Les champs dipolaires locaux ont trois composantes:

- Le champ démagnétisant macroscopique $\vec{H}_D = -D\vec{M}_s$ dépendant de la forme de l'échantillon utilisé, dont nous avons dit qu'il est négligeable pour nos aiguilles.
- Le champ démagnétisant propre du grain considéré que nous noterons \vec{H}_{prop}
- Le champ dipolaire dû au proche environnement magnétique du grain, désigné par \vec{H}_{env}

$$\text{soit: } \vec{H}_{dip} = \vec{H}_D + \vec{H}_{prop} + \vec{H}_{env} \approx \vec{H}_{prop} + \vec{H}_{env} \quad (VI-1)$$

Pour un aimant envisagé loin de ses conditions coercitives, chaque grain, lui-même saturé, est entouré de grains saturés dans le même sens que lui. Certes, l'hétérogénéité structurale, liée à la microstructure, est présente, mais elle ne s'accompagne pas d'une hétérogénéité d'aimantation. C'est la configuration magnétiquement la plus homogène que l'on puisse trouver. Elle règne aussi dans la zone de saturation d'un aimant initialement désaimanté thermiquement - au point S de la figure VI-1 par exemple (configuration décrite par la figure VI-2.) Les variations $n_g(\mu_0 H_{sat})$ de la figure VI-3 - donnent donc directement la répartition des champs dipolaires de l'aimant NdFeB étudié lorsqu'il se trouve dans cette configuration, c'est-à-dire suffisamment loin de ses conditions coercitives.

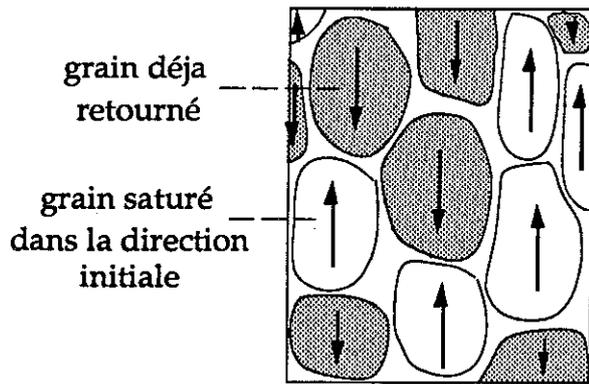


Figure VI-5

Au cours du retournement global de l'aimantation par contre, lorsque le champ appliqué est voisin du champ coercitif, l'hétérogénéité magnétique s'ajoute à l'hétérogénéité structurale. L'aimantation résultante de l'aimant est voisine de zéro car une moitié de ses grains est encore saturée dans la direction initiale tandis que l'autre a déjà vu son aimantation basculer et se trouve

saturée en sens inverse. La configuration obtenue est schématisée sur la figure VI-5 ci-dessus.

Pour évaluer les interactions dipolaires actives dans ce cas (configuration coercitive) nous avons, de nouveau, mesuré le champ nécessaire à la saturation de grains initialement désaimantés (c'est-à-dire multidomaines), mais cette fois situés dans un environnement qui reproduise la double hétérogénéité structurale et magnétique schématisée plus haut.

Ces conditions ont été réalisées grâce au processus décrit ci-dessous et illustré par la figure VI-6 (les valeurs numériques sont toujours celles qui correspondent à l'aimant Nd-Fe-B donné en exemple depuis le début):

Opérations 1 - L'échantillon est thermiquement désaimanté. On sature alors la moitié de ses grains par l'action du champ $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(1)}$ correspondant à $n_g = 0.5$, déterminé à la même température lors d'une expérience antérieure (cf paragraphe précédent) figure VI-6-a . Ces opérations sont réeffectuées à l'identique pour chaque point de mesure.

Opération 2 - Le champ est ramené à zéro, puis inversé, et on le fait alors croître jusqu'à un point S' correspondant à $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(2)}$, variable d'un point de mesure à un autre, dans la zone de saturation inverse - figure VI-6-b. De zéro à $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(2)}$ une certaine proportion des grains, parmi ceux qui n'avait pas été rendus coercitifs par $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(1)}$, a été saturée.

Durant ce processus de saturation, on remarque que $M \approx \text{cte}$; la configuration de l'environnement des grains demeure donc sensiblement inchangée au cours de cette opération de saturation; cette configuration est schématisée sur la figure VI-7 .

Opération 3 - La mesure de la proportion n'_g de grains saturés par un champ donné $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(2)}$ - parmi ceux qui ne l'avaient pas été par $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(1)}$, (donc une proportion rapportée à la moitié seulement de la population des grains contenus dans l'aimant) - se fait de la même façon que ce qui est décrit au paragraphe précédent, c'est-à-dire

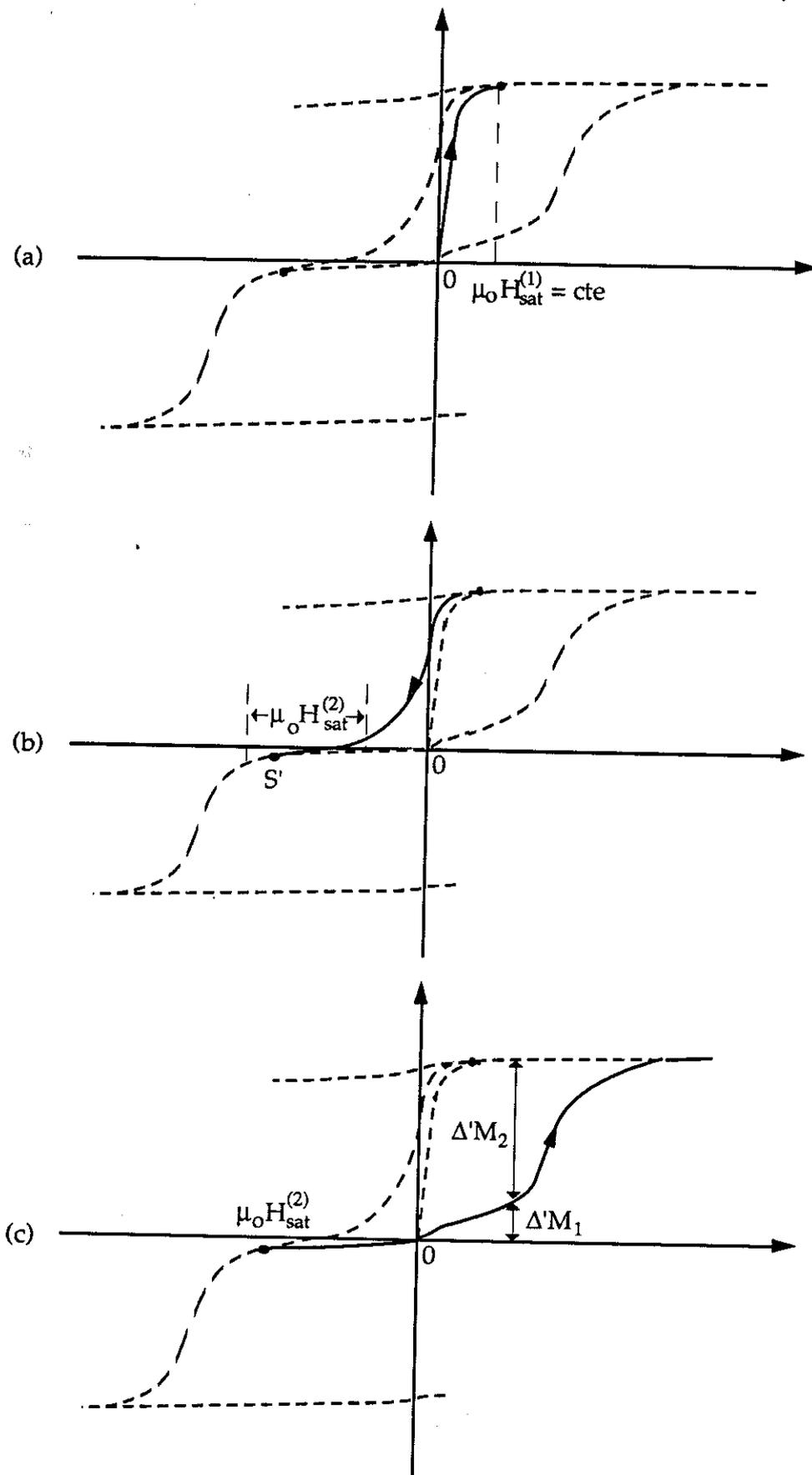


Figure VI-6

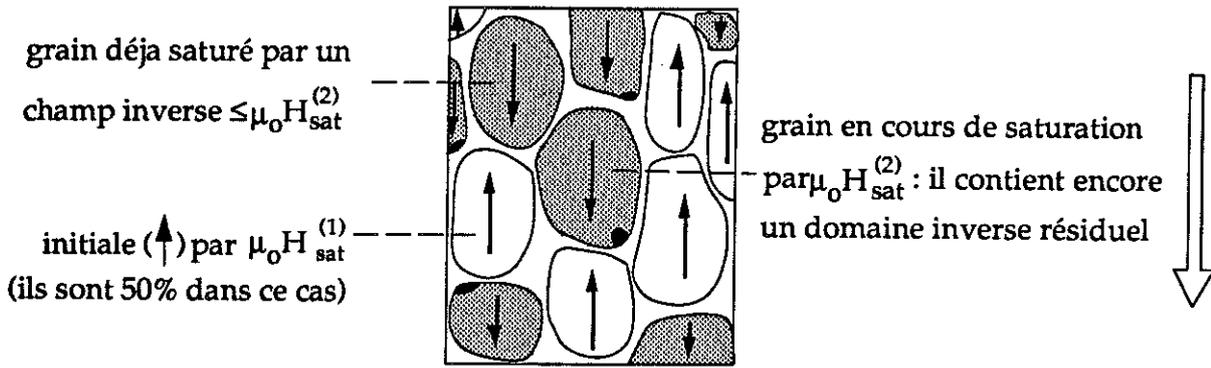


Figure VI-7

en inversant encore une fois le champ et en mesurant $\Delta'M_1$ et $\Delta'M_2$ tels qu'ils sont représentés sur la figure VI-6-c . $n'_g = \frac{\Delta'M_2}{\Delta'M_1 + \Delta'M_2}$

C'est ainsi qu'a été obtenue la courbe $n'_g (\mu_0 H_{sat} = \mu_0 H_{sat}^{(2)})$ de la figure VI-8-a, concernant NdFeB et correspondant à $T = 175$ K. Sur la même figure, nous avons reporté la courbe $n_g (\mu_0 H_{sat} = \mu_0 H_{sat}^{(1)})$ obtenue, elle, en configuration magnétiquement homogène, sur le même aimant et à la même température (provenant de la figure VI-3).

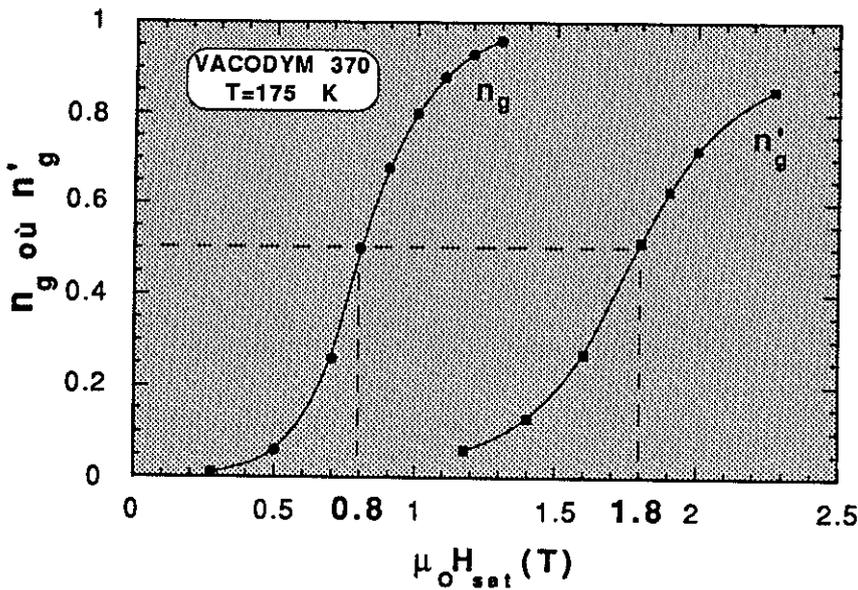


Figure VI-8 a

Il apparait que l'hétérogénéité magnétique augmente fortement le niveau des interactions dipolaires maximum dans les grains. Pour tenir compte de ce que la statistique dans la configuration hétérogène ne porte que sur la moitié de la population des grains, la plus difficile à saturer, la courbe $n'_g (\mu_0 H_{sat})$ est translatée,

entre les figures VI-8-a et VI-8-b, de 0.2T vers les champs plus faibles (la valeur choisie pour la translation est décrite par la figure). Le décalage entre les deux courbes, attribuable à l'effet d'hétérogénéité, mesuré à $n_g = n'_g = \text{cte} = 0.5$ est estimé à 0.8T (on passe de 0.8T à 1.6T) c'est à dire que, sur l'exemple présenté, la configuration coercitive (hétérogénéité maximum) correspond sensiblement au doublement des interactions dipolaires actives, par rapport à l'état de saturation (homogénéité maximum).

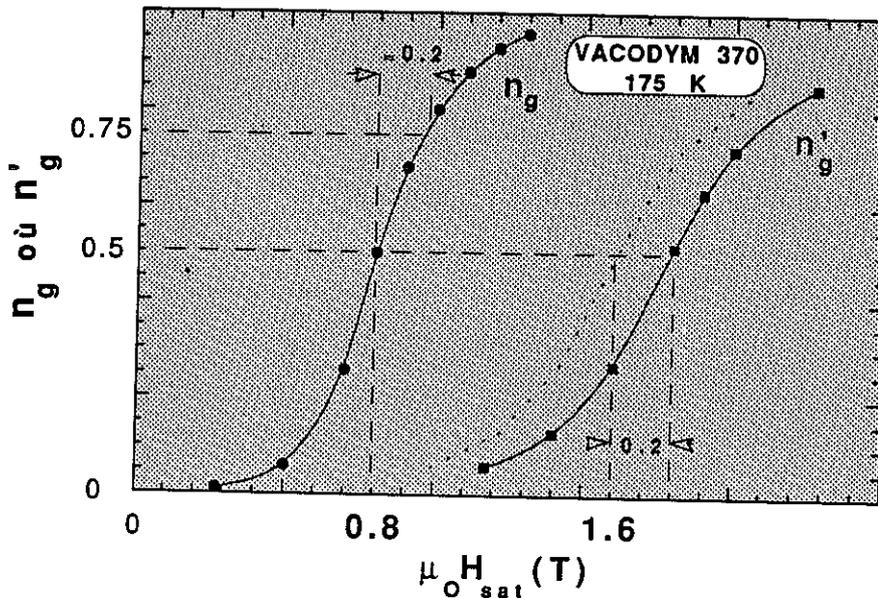


Figure VI-8 b

Ces deux configurations, d'hétérogénéité magnétique minimum et maximum, schématisées respectivement sur les figures VI-2 et VI-7 sont reproduites ci-dessous côte à côte sur la figure VI-9 (a et b).

Nous étudions, dans les deux situations, le cas d'un grain (noté GC sur la figure VI-9) à l'instant qui précède immédiatement celui où, son dernier domaine inverse résiduel disparaissant, il devient coercitif sous l'effet du champ de saturation (quelque soit le sens de ce dernier: champ direct $\mu_0 H_{sat}^{(1)}$ - fig VI-9-a -, champ inverse $\mu_0 H_{sat}^{(2)}$ - fig VI-9-b -). Cet instant - on le rappelle - est celui où le champ dipolaire maximum, qui règne dans le dernier domaine inverse résiduel, est exactement compensé par le champ de saturation appliqué. soit:

$$\text{Soit: } \vec{\mu}_0 \vec{H}_{dip}^{max} = - \mu_0 \vec{H}_{sat} \quad (VI-2)$$

• En configuration homogène (1) - figure VI-9-a -, le grain considéré (G.C.) est entouré de grains aimantés dans le même sens que lui. Les orientations respectives des champs en présence sont données sur la figure. Le champ dipolaire est

maximum en un point du grain (celui encore occupé par le dernier domaine inverse résiduel qui va disparaître) où le champ propre contribue au maximum et le champ d'environnement au minimum car ces deux composantes sont a priori antagonistes.

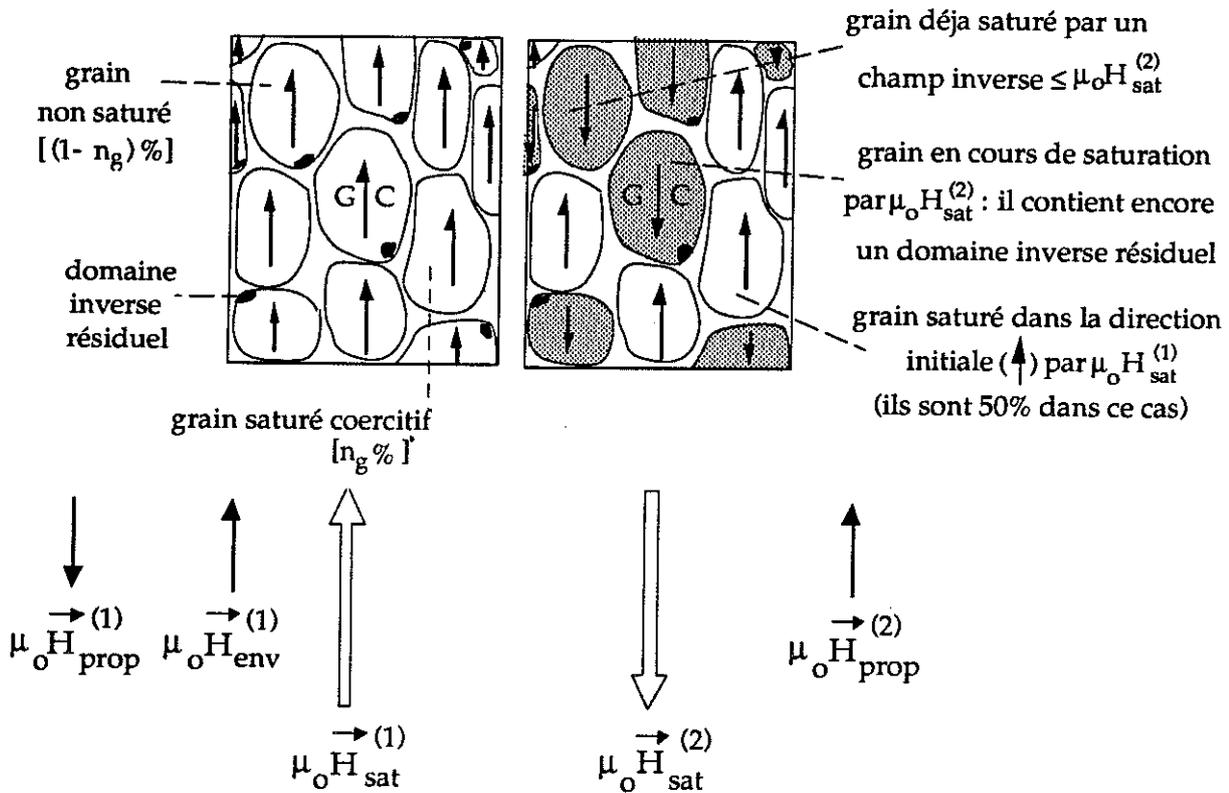


Figure VI-9 a et b

Si on suppose à l'intérieur de chaque grain une distribution gaussienne des champs propre et d'environnement, dont \bar{H}_{prop} et \bar{H}_{env} notent les valeurs moyennes et ΔH_{prop} et ΔH_{env} les écarts à ces valeurs moyennes, on peut écrire (en modules)

$$-H_{sat}^{(1)} = H_{dip}^{(1)max} = (\bar{H}_{prop}^{(1)} + \Delta H_{prop}^{(1)}) - (\bar{H}_{env}^{(1)} - \Delta H_{env}^{(1)})$$

$$\text{soit: } -H_{sat}^{(1)} = H_{dip}^{(1)max} = \bar{H}_{prop}^{(1)} - \bar{H}_{env}^{(1)} + \Delta H_{prop}^{(1)} + \Delta H_{env}^{(1)} \quad (VI-3)$$

- En configuration d'hétérogénéité maximum (2) - figure VI-9-b - G.C. est entouré de grains saturés, ou quasi saturés, dans les deux sens avec, statistiquement, une aimantation moyenne d'environnement nulle à laquelle correspond un champ dipolaire moyen d'environnement nul: $\bar{H}_{env}^{(2)} \approx 0$.

L'équation équivalente à (VI-3) sera dans ce cas:

$$-H_{sat}^{(2)} = H_{dip}^{(2)max} = \bar{H}_{prop}^{(2)} + \Delta H_{prop}^{(2)} + \Delta H_{env}^{(2)} \quad (VI-4)$$

Dans ce cas la composante d'environnement active, réduite à l'écart par rapport à la valeur moyenne, est parallèle à la composante propre du grain: c'est ce qui est représenté dans la figure VI-9-b.

La composante propre du champ dipolaire, $\bar{H}_{prop} + \Delta H_{prop}$, n'a pas de raison, a priori, d'être affectée par la différence des situations d'environnement et même par l'inversion de la direction d'aimantation entre les configurations 1 et 2. L'augmentation importante du champ dipolaire observée entre ces deux configurations, lorsqu'on passe de 1 à 2, est donc attribuable à deux facteurs:

- 1) la disparition de la contribution moyenne d'environnement (qui en situation homogène diminuait les interactions dipolaires globales)
- 2) mais surtout l'augmentation des disparités relatives (grands élargissements des gaussiennes) pour ce qui concerne la composante d'environnement.

2 - Expérience de dilution

Nous avons considéré les deux systèmes voisins $Pr_{17}Fe_{75}B_8$ (A) et $Pr_{17}Fe_{53}B_{30}$ (B) où la diminution du taux de fer et l'augmentation correspondante du taux de bore, entre A et B, conduit à une dilution plus grande des grains de la phase ϕ .

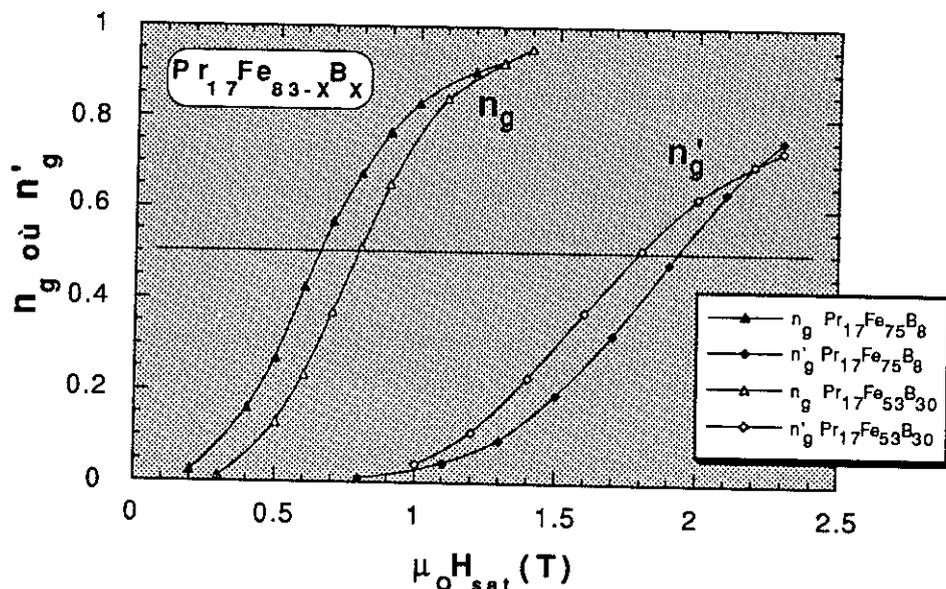


Figure VI-10

Les courbes $n_g(\mu_0 H_{sat}^{(1)})$ et $n'_g(\mu_0 H_{sat}^{(2)})$ obtenues à 175 K, respectivement en configuration homogène (1) et très hétérogène (de type coercitif) (2), sont présentées pour les deux composés A et B sur la figure VI-10. Pour chacun de ces composés un seul échantillon en forme d'aiguille a été utilisé; scellé dans un porte échantillon de

Chapitre VI

molybdène, il a pu supporter, sans oxydation, toutes les désaimantations thermiques nécessaires (une par point de mesure).

En identifiant les modules des champs de saturation aux champs dipolaires maximum - conformément à la relation VI-2 -, les valeurs moyennes (correspondant à $n_g = n'_g = 0.5$) que prennent ces derniers sont

pour le composé :

$$\begin{array}{ll} \text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8 \text{ (A)} & H_{\text{dip}}^{(1)\text{max}} \approx 0.66 \text{ T;} \\ \text{(moins dilué)} & H_{\text{dip}}^{(2)\text{max}} \approx 1.7 \text{ T} \\ & \text{corrigé} \end{array}$$

pour le composé :

$$\begin{array}{ll} \text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30} \text{ (B)} & H_{\text{dip}}^{(1)\text{max}} \approx 0.8 \text{ T;} \\ \text{(plus dilué)} & H_{\text{dip}}^{(2)\text{max}} \approx 1.59 \text{ T} \\ & \text{corrigé} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Soit de A à B :} & \text{une variation de} \\ & +0.14 \text{ T de } H_{\text{dip}}^{(1)\text{max}} \\ & \text{(VI - 5)} \end{array} \qquad \begin{array}{ll} & \text{une variation de} \\ & -0.11 \text{ T de } H_{\text{dip}}^{(2)\text{max}} \\ & \text{(VI - 6)} \end{array}$$

Si on admet que la dilution diminue les champs d'environnement et principalement le champ d'environnement moyen, sans affecter sensiblement les champs propres, les résultats obtenus sont qualitativement cohérents:

- L'augmentation de 0.14 T en configuration homogène est attribuable à la diminution importante de $\overline{H}_{\text{env}}$ (en valeur absolue supérieure à la décroissance de ΔH_{env}) - relation VI-3

- La diminution de 0.11 T en configuration d'hétérogénéité maximum correspond à un abaissement de ΔH_{env} - relation VI-4

Dans le cadre d'approximations assez grossières on peut tenter de se faire une idée des ordres de grandeur des diverses contributions:

Les données de base sont celles de l'aimantation spontanée à 175 K:

- de la phase ϕ ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$): $M_s^\phi = 1.35 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$
- du composé A ($\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$): $M_s^A = 1.04 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$
- du composé dilué B ($\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$): $M_s^B = 0.41 \times 10^6 \text{ Am}^{-1}$

En assimilant les grains ϕ à des sphères et en considérant leur environnement moyen comme lui aussi approximativement sphérique, on peut évaluer les valeurs moyennes des champs impliqués:

$$\mu_0 \overline{H}_{prop} \approx \frac{1}{3} \mu_0 M_s^\phi = 0.57 \text{ T}$$

$$\mu_0 \overline{H}_{env}^A \approx \frac{1}{3} \mu_0 M_s^A = 0.44 \text{ T}$$

$$\mu_0 \overline{H}_{env}^B \approx \frac{1}{3} \mu_0 M_s^B = 0.17 \text{ T}$$

- Examen de la configuration homogène (1)

Du composé A au composé B la variation du champ d'environnement moyen attribuable à l'effet de dilution est donc de 0.27 T. Compte tenu de VI-5 on en déduit: $\Delta H_{env} = 0.27 - 0.14 = 0.13 \text{ T}$, soit sensiblement 48% de la diminution de \overline{H}_{env} . Supposant que ce rapport des affaiblissements des composantes d'environnement soit généralisable aux grandeurs elles-même, cela permet d'évaluer

$$\Delta H_{env}^A \approx 0.44 \times 0.48 \approx 0.21 \text{ T}$$

et $\Delta H_{env}^B \approx 0.17 \times 0.48 \approx 0.08 \text{ T}$

La figure VI-11 représente la répartition des quatre composantes du champ dipolaire à laquelle les approximations ci-dessus conduisent.

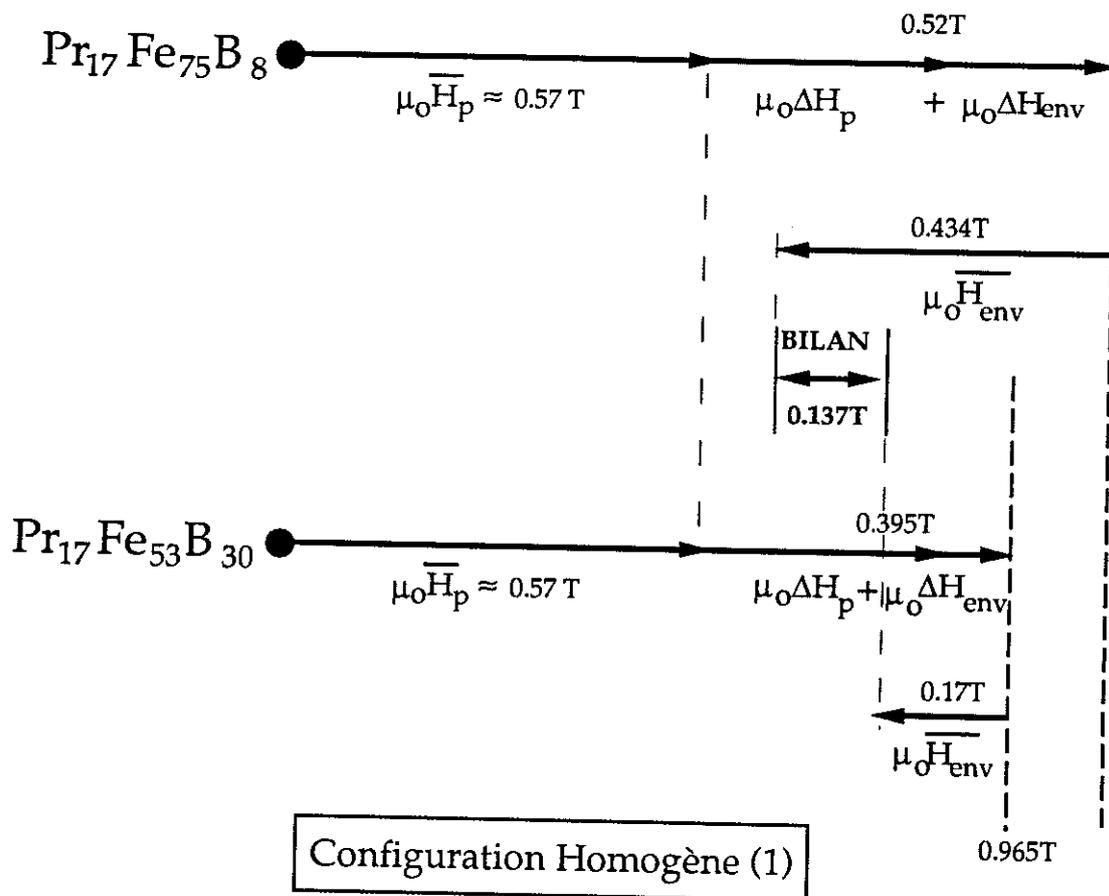


Figure VI-11

- Examen de la configuration très hétérogène (2)

L'idée qui est à la base de l'évaluation est de conserver les valeurs des composantes propres \overline{H}_{prop} et ΔH_{prop} que, ni l'hétérogénéité, ni la dilution ne devraient affecter sensiblement.

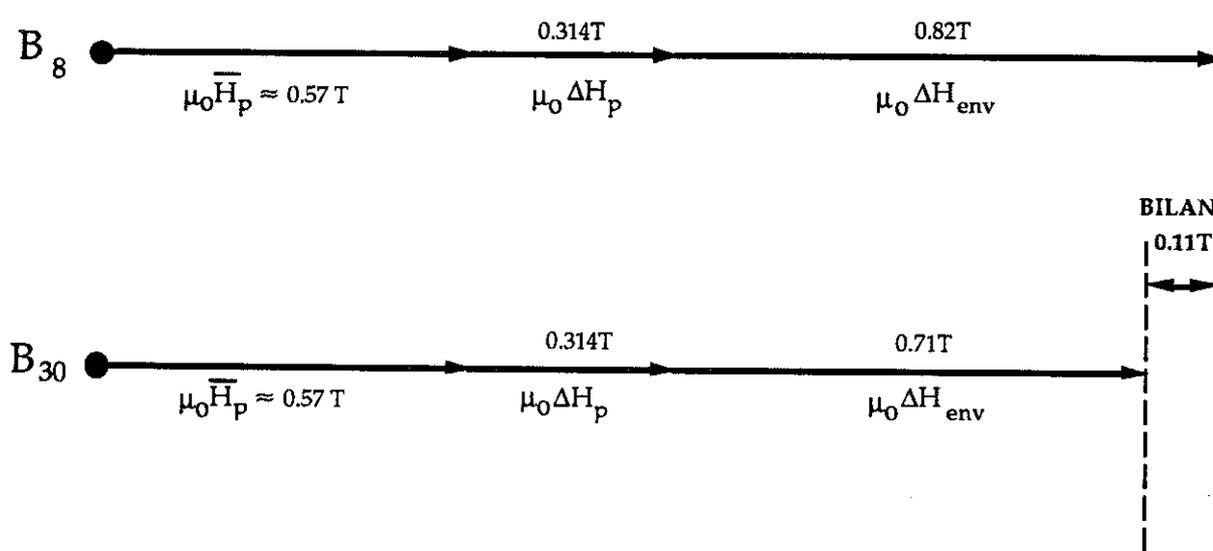
A partir des champs dipolaires globaux moyens mesurés (1.7 T (pour A), 1.59 T (pour B)) la relation VI-4 mène à:

$$\Delta H_{env}^A \approx 0.82 \text{ T}$$

$$\Delta H_{env}^B \approx 0.71 \text{ T}$$

Ces valeurs sont comparables. Ceci est cohérent avec l'interprétation de ce terme dû à des effets très ponctuels, ici non compensés, devant exister aussi bien et presque en aussi grand nombre que la dilution soit plus faible ou plus forte.

Répartition des contributions présentée sur le schéma de la figure VI-12:



Configuration Heterogène (2)

Figure VI-12

III - Champs dipolaires et coercitivité

1- Champs dipolaires impliqués dans le retournement de l'aimantation d'un grain

Un grain est en situation de voir son aimantation se retourner lorsque quelque part, sur un bord ou à l'intérieur, dans un petit noyau de volume v_a , le champ interne, opposé à l'aimantation du grain, atteint une valeur critique $\mu_0 H_{crit}$ déterminée.

L'hypothèse de départ habituelle est de supposer $\mu_0 H_{crit}$ constant pour tous les grains d'un même matériau (c'est le champ que l'on cherche à modéliser dans les approches théoriques du chapitre II). Comme nous l'avons déjà vu ce champ a deux composantes:

$$\mu_0 \vec{H}_{crit} = \mu_0 \vec{H}_c + \mu_0 \vec{H}_{dip} \quad (VI-7)$$

$\mu_0 \vec{H}_c$ est le champ appliqué pour lequel le retournement d'aimantation du grain est observé: C'est le champ défini comme coercitif; il est uniforme. $\mu_0 \vec{H}_{dip}$ est le champ dipolaire, très variable d'un point à un autre du même grain. La relation VI-7 montre qu'il intervient par sa valeur extrême, à l'échelle d'un volume égal au volume d'activation v_a . Contrairement à la situation de saturation $\mu_0 \vec{H}_{dip}$ est ici, dans la plupart des cas, de même sens que le champ inverse appliqué; c'est alors sa valeur locale maximum qui est impliquée.

Le moment est maintenant venu de considérer les conditions dans lesquelles le champ dipolaire évalué dans les paragraphes précédents peut être identifié au champ dipolaire impliqué dans le processus coercitif.

1) Ces deux champs dipolaires ne sont pas maximum à la même échelle. H_{dip}^{ret} impliqué est celui qui est maximum, moyenné dans un volume de l'ordre de $10^{-24} m^3$: C'est lui que nous cherchons à évaluer. Nous lui comparons un champ H_{dip}^{sat} dont la valeur maximum est déterminée dans un volume de l'ordre de $10^{-18} - 10^{-19} m^3$ (de l'ordre de grandeur d'une cellule monodomaine, cf. plus haut)

L'assimilation fournit donc une valeur de H_{dip}^{ret} a priori inférieure à la valeur cherchée.

2) Supposant que les distributions respectives de coercitivité et de champ dipolaire sont indépendantes l'une de l'autre, la configuration de l'environnement des grains en situation de retournement n'est pas la même suivant que l'on considère le retournement des premiers grains, le retournement de la majorité des grains (situation coercitive) ou le retournement des derniers grains.

- Le retournement des premiers grains s'effectue dans des conditions qui sont celles de la saturation en configuration homogène (1); chaque grain concerné est

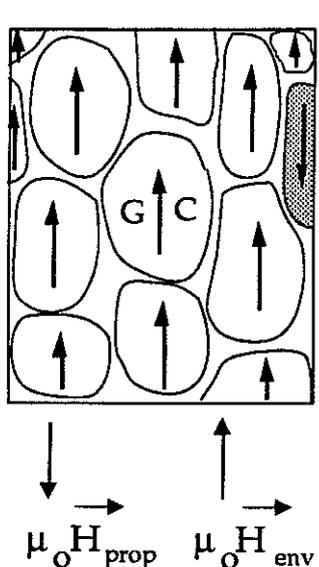


Figure VI-13

• Le retournement de la majorité des grains s'effectue dans ce qu'on a appelé la configuration coercitive, celle qui correspond à un environnement d'hétérogénéité magnétique maximum (2) et à une aimantation résultante sensiblement nulle (figure VI-14). Là, le champ dipolaire impliqué a déjà été discuté, il correspond au champ de saturation moyen en configuration (2).

Soit $\mu_0 H_{dip}^{ret} \approx |\mu_0 H_{sat}^{(2)}|$ (VI-9)

environné de grains saturés dans le même sens que lui (voir figure VI-13 ci-contre).
Le champ coercitif de ces grains vaut en module:

$$\mu_0 H_C^g = \mu_0 H_{crit} - \mu_0 H_{dip}^{max}$$

Les grains qui se retourneront dans le champ le plus faible - donc les premiers à se retourner - seront ceux pour lesquels H_{dip}^{max} est le plus grand, soit ceux qui sont les derniers à devenir coercitifs sous l'effet de $H_{sat}^{(1)}$. Pour ces grains, le champ dipolaire impliqué dans le retournement sera

$$\mu_0 H_{dip}^{ret} \approx |\mu_0 H_{sat}^{(1)}| \text{ correspondant à } n_g \approx 1 \quad (VI-8)$$

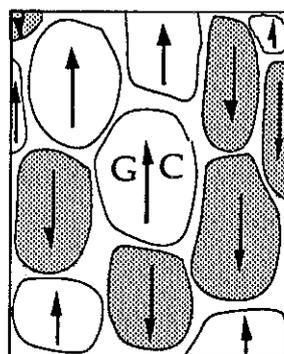


Figure VI-14

obtenu pour $n_g = 0.5$

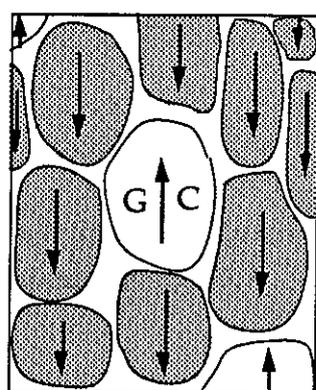


Figure VI-15

• Le retournement des derniers grains s'effectue de nouveau dans un environnement de configuration homogène (1), mais cette fois-ci chacun des grains concernés se trouve saturé en sens inverse de son environnement (figure VI-15). La valeur du champ de saturation de référence sera celle qui correspond aux grains les plus faciles à saturer soit:

$\mu_0 H_{sat}^{(1)}$ de référence = celui qui correspond à $n_g \rightarrow 0$

Ce champ de saturation doit être corrigé. En effet, ici, contrairement à ce que décrit la relation VI-3, le champ dipolaire propre du grain considéré et le champ dipolaire d'environnement agissent dans le même sens. La relation VI-3 devient:

$$H_{\text{dip}}^{\text{max}} = \overline{H}_{\text{prop}}^{(1)} + \overline{H}_{\text{env}}^{(1)} + \Delta H_{\text{prop}}^{(1)} + \Delta H_{\text{env}}^{(1)} \quad (\text{VI-10})$$

$$\text{Soit: } \mu_0 H_{\text{dip}}^{\text{ret}} \approx |\mu_0 H_{\text{sat}}^{(1)}| + 2 \overline{H}_{\text{env}}^{(1)} \quad (\text{VI-11})$$

pour $n_g \rightarrow 0$

2 - Analyse des résultats expérimentaux

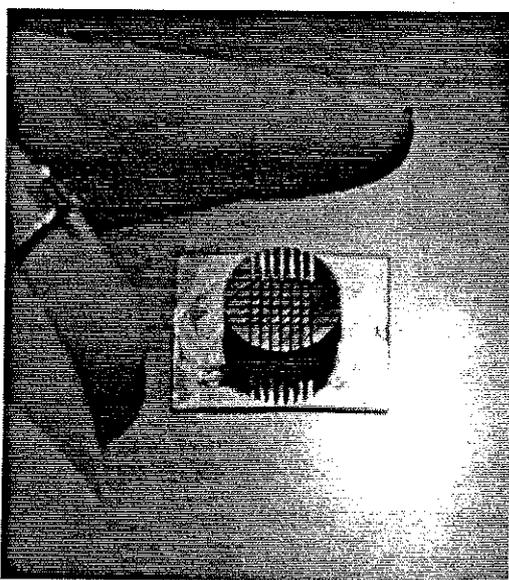


Figure VI-16

Dans le cadre de cette méthode nous avons d'abord étudié deux composés à base de néodyme: un aimant classique NdFeB fritté VACODYM - 370 et un aimant UGISTAB au vanadium. Les échantillons utilisés provenaient d'un ensemble d'aiguilles découpées dans le même aimant (photo de la figure VI-16) afin d'éviter l'opération de désaimantation préalable à chaque mesure.

La température à laquelle a été faite l'étude, 175K, résulte d'un compromis : Ne pas se trouver dans la zone de réorientation de l'aimantation de la phase

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et opérer à basse température pour que les champs coercitifs des grains - en configuration (2) - soit largement supérieurs aux champs de saturation $\mu_0 H_{\text{sat}}^{(2)}$. Malgré cette précaution, des retournements de grains interviennent au cours de la saturation dans cette configuration, en particulier pour l'aimant UGISTAB, rendant les mesures le concernant précocement inexploitable.

C'est pour s'affranchir totalement de ce problème que nous avons étudié les deux composés à base de praséodyme, $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ et $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{53}\text{B}_{30}$, dont il a été question plus haut, leurs champs coercitifs étant nettement plus élevés.

Les résultats $n_g (\mu_0 H_{\text{sat}}^{(1)})$ et $n'_g (\mu_0 H_{\text{sat}}^{(2)})$ concernant ces derniers aimants ont déjà été présentés sur la figure VI-10. Ceux qui concernent les aimants à base de néodyme sont présentés ici (figure VI-17).

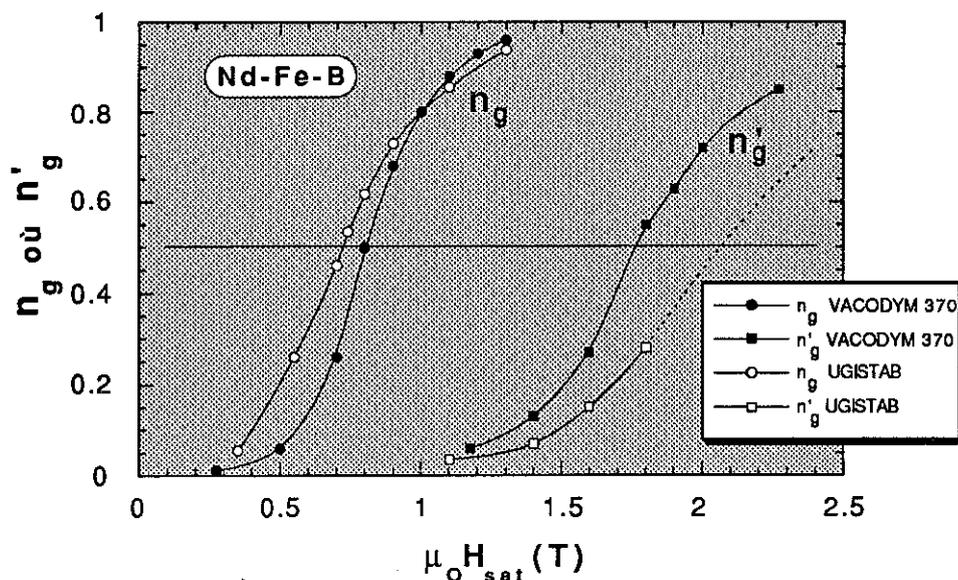


Figure VI-17

Pour ces quatre aimants, les valeurs caractéristiques des champs de saturation sont rassemblées dans le tableau VI-1. Ce tableau contient aussi la valeur moyenne estimée du champ d'environnement en configuration (1) ($\approx 1/3 M_s^{\text{aimant}}$) qui intervient dans le calcul du champ dipolaire impliqué dans le retournement des derniers grains (selon VI-9).

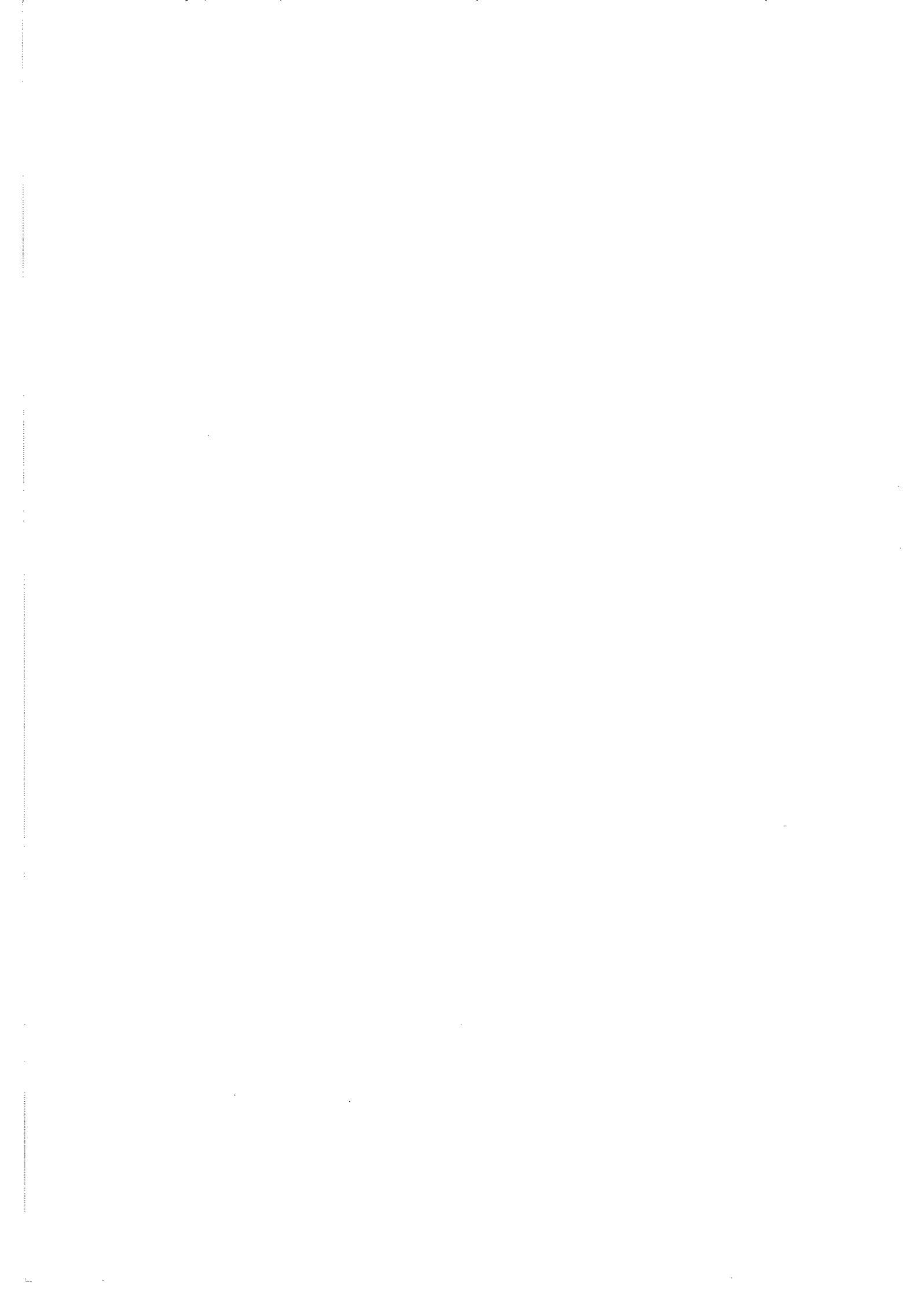
Les différentes évaluations des champs dipolaires impliqués dans le retournement des grains pour les aimants étudiés apparaissent dans le tableau, conformément à ce qui a été écrit au paragraphe précédent, relations VI-6, VI-7 et VI-9. Les valeurs correspondantes du coefficient dipolaire effectif, N_{eff} , sont données dans la dernière colonne.

Le résultat fondamental de cette étude est que N_{eff} , en configuration coercitive, est toujours obtenu de l'ordre de 1.

Cette méthode, purement expérimentale et ne s'appuyant sur aucun modèle, confirme donc pleinement le résultat obtenu précédemment : le champ dipolaire qui intervient dans le retournement d'aimantation des aimants RFeB frittés est de l'ordre de $\mu_0 M_s$.

$\mu_0 H$ en Tesla	$\overline{\mu_0 H_{env}^{(1)}}$	$\mu_0 H_{sat}^{(1)}$ $n_g = 0.5$	$\mu_0 H_{sat}^{(1)}$ $n_g \rightarrow 0$	$\mu_0 H_{sat}^{(1)}$ $n_g = 1$	$\mu_0 H_{sat}^{(2)}$ $n'_g = 0.5$	$\mu_0 H_{sat}^{(1)} + 2\mu_0 H_{env}^{(1)}$ $n_g \rightarrow 0$ (VI-9)	
NdFeB Vacodym-370	0.34	0.8	≈ 0.4	≈ 1.2	1.6	1.08	① 0.68 ② 0.9 ③ 0.61
UGISTAB	0.41	0.72	≈ 0.35	≈ 1.3	?	1.17	① 0.74 ② ? ③ 0.66
Pr ₁₇ Fe ₇₅ B ₈	0.44	0.65	≈ 0.25	≈ 1.4	1.72	≈ 1.13	① 0.8 ② 1.01 ③ 0.7
Pr ₁₇ Fe ₅₃ B ₃₀	0.17	0.8	≈ 0.4	≈ 1.4	1.6	≈ 0.75	① 0.8 ② 0.94 ③ 0.45
				① $\mu_0 H_{dip}^{ret}$ premier grains	② $\mu_0 H_{dip}^{ret}$ (conf. coerc.)	③ $\mu_0 H_{dip}^{ret}$ derniers grains	N_{eff}

Tableau VI-1



CONCLUSION

Notre travail fait suite à ceux de Philippe Tenaud et de Thierry Viadieu.

Dans sa première partie c'est un travail d'approfondissement.

Au cours de cette étude nous avons été amenés à reconsidérer la détermination des paramètres intrinsèques γ et δ (et à partir d'eux des paramètres d'anisotropie K_1 , K_2 etc...). Notre apport est là original. Au delà de cette détermination, nous avons montré que dans les alliages terre rare (R) - métal de transition (M), où plusieurs sous réseaux magnétiques sont impliqués, l'angle θ que fait l'aimantation spontanée avec l'axe facile dans une paroi (qui ne coïncide pas avec les angles θ_M et θ_R de chacun des sous réseaux) n'est pas le bon paramètre pour décrire les interactions d'échange et d'anisotropie. Les expressions classiques ne sont plus valables. Ces interactions doivent être exprimées en fonction de l'angle θ_M . L'énergie d'anisotropie $E(\theta_M)$ peut alors être développée en termes de constantes K_i^M qui pourraient, en principe, être déterminées directement à partir de l'expérience si l'on savait suivre l'évolution sous champ de θ_M (par spectroscopie mossbauer par exemple).

L'analyse de la variation thermique du champ coercitif à l'aide de modèles est aujourd'hui une approche classique des mécanismes de coercitivité. Nous avons utilisé le modèle que Givord, Tenaud et Viadieu ont proposé en 1988 [GIV 88, TEN 88] qui a le mérite d'être très proche des phénomènes physiques, et qui a l'intérêt de s'appuyer sur une autre expérience, le trainage magnétique, fournissant un paramètre clef de la coercitivité : le volume d'activation v_a .

Les mesures de trainage sont difficiles, très sensibles à des effets mal appréhendés, et donnent, sans précaution, des résultats apparemment aléatoires. Notre besoin de résultats fiables nous a incités à une réflexion approfondie sur les processus mis en jeu, à partir de laquelle nous avons pu définir un protocole précis. Les conditions ainsi mises au point se sont révélées très similaires à celles que Street et al [STR 89] ont déterminés sur de toutes autres bases, celles d'une analogie formelle avec des phénomènes appartenant au champ de la mécanique.

Grâce à ces précautions (déterminations précises de γ , δ et v_a) le modèle utilisé s'ajuste très bien aux variations thermiques expérimentales du champ coercitif pour les neuf aimants RFeB de types différents étudiés. En outre les paramètres d'adaptation obtenus constituent un ensemble très cohérent qui valide le modèle.

Ainsi, le paramètre α , caractérisant le noyau actif dans le phénomène coercitif, est toujours trouvé de l'ordre de 1 tandis que le paramètre N_{eff} , prenant en compte la réduction du champ coercitif due aux interactions dipolaires est voisin de 1 pour les aimants frittés et est sensiblement nul pour les aimants faits de rubans trempés sur roue.

La valeur élevée des interactions dipolaires dans les aimants frittés, même si elle est avancée par plusieurs auteurs [SAG 88, KRO88, GIV88] (avec d'ailleurs de fortes disparités), n'est aujourd'hui que le résultat d'estimations sur la base de modèles.

Dans la seconde partie de cette étude nous présentons une méthode expérimentale originale permettant l'évaluation directe de ces interactions. Pour tous les aimants frittés étudiés selon ce procédé, N_{eff} est trouvé de l'ordre 1. Cela confirme notre précédente estimation et permet de conclure que l'ordre de grandeur des champs dipolaires locaux impliqués dans la coercivité des aimants frittés est $H_{dip} \approx M_s$.

L'étude présentée ici ne considère pas la variation du champ coercitif avec l'angle ψ d'application du champ. Les mesures $\mu_0 H_c(\psi)$, aujourd'hui publiées, sont peu cohérentes avec les modèles théoriques établis. Un travail de réflexion dans ce domaine, ainsi que des mesures sur des systèmes modèles à obtenir, sont la prochaine étape dans l'étude des mécanismes de coercitivité.



REFERENCES

- [ABR 60] Abraham C. and Aharoni A., Phys. Rev., 120, 1576, 1960
- [AHA 58] Aharoni A. and Shtrikman, Phys. Rev., 109, 1522, 1958
- [AHA 60] Aharoni A., Phys. Rev., 119, 127, 1960
- [BAR 73] Barbara B., J. de Phys., 34, 1039, 1973
- [BAR 54] Barbier J.C., Ann. Phys., 9, 84, 1954
- [BRA 91] Bras J., Degauque J., Proc CEAM II General Meeting Villard de Lans May 1991
- [BER 92] Bernardi J., Fidler J., Födermayr F., A paraître dans IEEE Trans. Magn. 1992
- [BRO 57] Brown Jr., W.F., Phys. Rev. 105, 1479, 1957
- [BRO 45] Brown Jr., W.F., Rev. Mod. Phys. 17, 15, 1945
- [CAD 88] Cadogan J.M., Gavigan J.P., Givord D, Li H.S., J. Phys. F: Met Phys, 18, 779, 1988
- [CRO 84] Croat J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Appl.Phys.Let. 44, 148, 1984
- [DeVOS 66] De Vos K.J., Doctoral Thesis, Technical High School, Eindhoven, 1966.
- [DUR 86] Durst K.D. et Kronmüller H., J. Magn. Magn. Mat., 59, 86, 1986

- [ELB 92] Elbaz D., Givord D., Nozieres J.P., Missell F., Rossignol M.F. and Villas-Boas V. (à paraître)
- [EST 89] Estrin Y., McCormick P.G. and Street R., *J. Phys. Cond. Matt.*, 1989
- [FID 87] Fidler J. *IEEE Trans.Magn.Mag*, 23, 2106, 1987
- [FRE 57] Frei E.H., Shtrikman S. and Treves D., *Phys. Rev.*, 106, 446, 1957
- [FRI 63] Friedel J., *Electron Microscopy & Strength of Crystals*, 605, Ed. G. Thomas and J. Washburn (Interscience, New York) 1963
- [FRI 75] Friedberg R. and Paul D.I., *Phys. Rev. Lett.*, 34, 1234, 1975
- [GAU 83] Gaunt P., *Phil. Mag.*, B48, 261, 1983
- [GIV 84] Givord D., Li H.S., Perrier de la Bathie R., *Sol. Stat. Commun.* 51, 857, 1984
- [GIV 87] Givord D., Lienard A., Tenaud P. and Viadieu T., *J. Magn. Magn. Mat.*, 67, L281, 1987
- [GIV 88] Givord D., Tenaud P. and Viadieu T., *IEEE Trans. Mag.*, 24, 1921 1988
- [GLA 88] Gladun A., Eckert D., *J. Magn. Magn. Mat.*, 73, 136, 1988
- [HER 91] Herbst J.F., Croat J.J., *J.Magn. Magn. Mat.*, 100, 57, 1991
- [HIL 75] Hilzinger H.R. and Kronmüller H., *Phys. Lett.*, 51A, 59, 1975
- [HIR 89] Hirosawa S., Tsubokawa Y. and Shimizu R., *Proc. 10th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications (The Society of Non-Traditional Technology, Tokyo)* 465, 1989
- [KRO 87] Kronmüller H., *Phys. Stat. Sol. (b)*, 144, 385, 1987

- [KRO 88] Kronmüller H., Durst K.D., Hock S. and Martinek G., *J. Phys. (Paris)*, **49**, C8-623, 1988
- [KRO 88b] Kronmüller H., Durst K.D., Sagawa H., *J. Magn. Magn. Mat.*, **74**, 291, 1988
- [KRO 89] Kronmüller H. and Durst K.D., in *Concerted European Action on Magnets*, ed. I.V. Mitchell, J.M.D. Coey, D. Givord, I.R. Harris and R. Hanitsch (Elsevier Applied Science) 392, 1989
- [LI 87] Li H.S., Thesis, Université de Grenoble, 1987
- [MIS 86] Mishra R.K., *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57**, 450, 1986
- [MOR 90] Moreau J.M., Paccard L., Nozières J.P., Schneider G., Villas-Boas V., *J. Less-Common Met.*, **163**, 245, 1990
- [NEE 50] Néel L., *J. Phys. Rad.*, **11**, 49, 1950
- [NEE 51] Néel L., *J. Phys. Rad.*, **12**, 339, 1951
- [NIS 88] Nishio H., *IEEE Trans. Magn.*, **24** no.6, 3188, 1988
- [NOZ 90] Nozières J.P., Thèse Université Joseph Fourier Grenoble 1990
- [PRE 80] Prejean J.J. and J. Souletie, *J. Phys. (Paris)*, **41**, 1335, 1980
- [SAG 87] Sagawa M., Hirosawa S., Yamamoto H., Fujimura S. and Matsuura Y., *Jap. J. of Appl. Phys.*, **26**, 785, 1987
- [SAG 88] Sagawa M., Hirosawa S., *J. Phys. (Paris)*, **49**, C8-617, 1988
- [SAG 90] Sagawa M., Tenaud P., Vial F., Hiraga K., *IEEE Trans Mag.* **26**, no°5, 1957, 1990
- [SCH 88] Schneider G., Martinek G., Stadelmaier H.H., Petzow G., *Mat.Lett.*, **7** no°5-6, 215, 1988

- [STA 60] Stacey T.D., Aust. J. Phys., **13**, 599, 1960
- [STO 48] Stoner E.C. and Wohlfarth E.P., Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **240A**, 599, 1948
- [STR 49] Street R. and Wooley J.C., Proc. Phys. Soc., **62A**, 562, 1949
- [STR 87] Street R., Day R.K. and Dunlop J.B., J. Magn. Magn. Mat., **69**, 106, 1987
- [STR 88] Street R., Bingham D., Day R.K., Dunlop J.B., J. de Phys., **49**, C8, 629, 1988
- [STR 89] Street R., McCormick P.G., Estriu Y., Proc. 10th Int. Workshop RE Magn. and Applic., p83, Kyoto, 1989
- [STRN 87] Strnat K., in Ferromagnetic Materials, vol. , Ed. K.H.J. Buschow and E.P. Wohlfarth (North Holland) 1988
- [SUC 54] Sucksmith W., Thompson J.E., Proc. Roy. Soc. (London), **225**, 362, 1954
- [SZY 87] Szymczak R., Givord D. and Li H.S., Act. Phys. Pol., **47**, 113, 1987
- [TEN 88] Tenaud P., Thesis, Université de Grenoble, 1988
- [TEN 90] Tenaud P., Vial F., Sagawa M., IEEE Trans. Mag., **26**, no°5, 1930, 1990
- [TEN 91] Tenaud P., Lemaire H., Vial F., J. Magn.Magn.Mater., **101**, 328, 1991
- [TRÄ 65] Träuble H., Boser O., Kronmüller H., Seeger A., Phys. Stat. Sol. **10**, 283, 1965
- [VIA 88] Viadieu T., Thesis, Université de Grenoble, 1988
- [VIA 88] Viadieu T., de Boer F.R., Verhoef R., J. de Phys., **49**, C8, 1988

- [VIC 89] Victora R.H., Phys. Rev. Lett.,**63**, 457, 1989
- [WOH 84] Wohlfarth E.P., J. Phys. F, **14**, L155, 1984
- [ZIJ 82] Zijlstra H., in Ferromagnetic Materials, vol. 3, Ed. E.P. Wohlfarth (North-Holland) 37, 1982

LISTE DES PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

- Permanent Magnets Prepared by Hot-Working Cast Ingots of NdFeB.
NOZIERES J.P., PERRIER DE LA BATHIE R., TAYLOR D.W.
J. Magn. Magn. Mater., 80, 88 (1989)
- Corrosion Resistance of Hot-Worked NdFeB Permanent Magnets.
NOZIERES J.P., TAYLOR D.W.
Journal of the Less Common Metals, 162, LI-5 (1990)
- Structural Analysis of the Hard Ferromagnetic Phase Observed in Quenched Nd-Fe Alloys of Hyper-Eutectic Composition.
GIVORD D., NOZIERES J.P., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W., HARRIS I.R., FRUCHART D., MIRAGLIA S.
Journal of Alloys and Compounds, 176, L5-11 (1991)
- An Original Method to Evaluate the Strength of the Dipolar Field in Permanent Magnets.
GIVORD D., LU Q., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W.
A paraître
- A Direct Study of the Dipolar Field in Several NdFeB Systems.
GIVORD D., LU Q., MISSEL F., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W., VILLAS BOAS V.
J. Magn. Magn. Mater., 104-107 (1992) 1129-1131
- Coercivity Analysis in Sm (Co, Cu, Fe, Zr) 7-8 Magnets.
GIVORD D., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W., RAY A.E.
J. Magn. Magn. Mater., 104-107 (1992) 1126-1128
- Corrosion Behaviour of Hot-Worked NdFeB and NdFeCuB Permanent Magnets.
NOZIERES J.P., TAYLOR D.W., PERRIER DE LA BATHIE R., BALA H., MALIK M., SZYMURA S., STOKLOSA H.
A paraître dans Journal of Alloys and Compounds

- Coercivity Analysis in $R_{17}Fe_{83-X}B_X$ Magnets.

VILLAS BOAS V., LU Q., ROSSIGNOL M.F., MISSELL F., GIVORD D.,
TAYLOR D.W., HIROSAWA S.

A paraître

- A Direct Way to Determine the Domain Wall Energies and Thicknesses in Highly Anisotropic Materials: Application to $R_2Fe_{14}B$ (R=Nd, Pr and Dy)

CADOGAN J.M., GIVORD D., LI H.S., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W.

A paraître dans Proc. 12th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications.

- Coercivity Mechanisms in Hard Magnetic Materials.

GIVORD D., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W.

A paraître dans Le Journal de Physique

- Magnetic Viscosity Measurements: A precise methodology, and application to permanent magnets.

GIVORD D., ROSSIGNOL M.F., TAYLOR D.W.

A paraître