

THESE

présentée par

Eric BEAUGNON

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

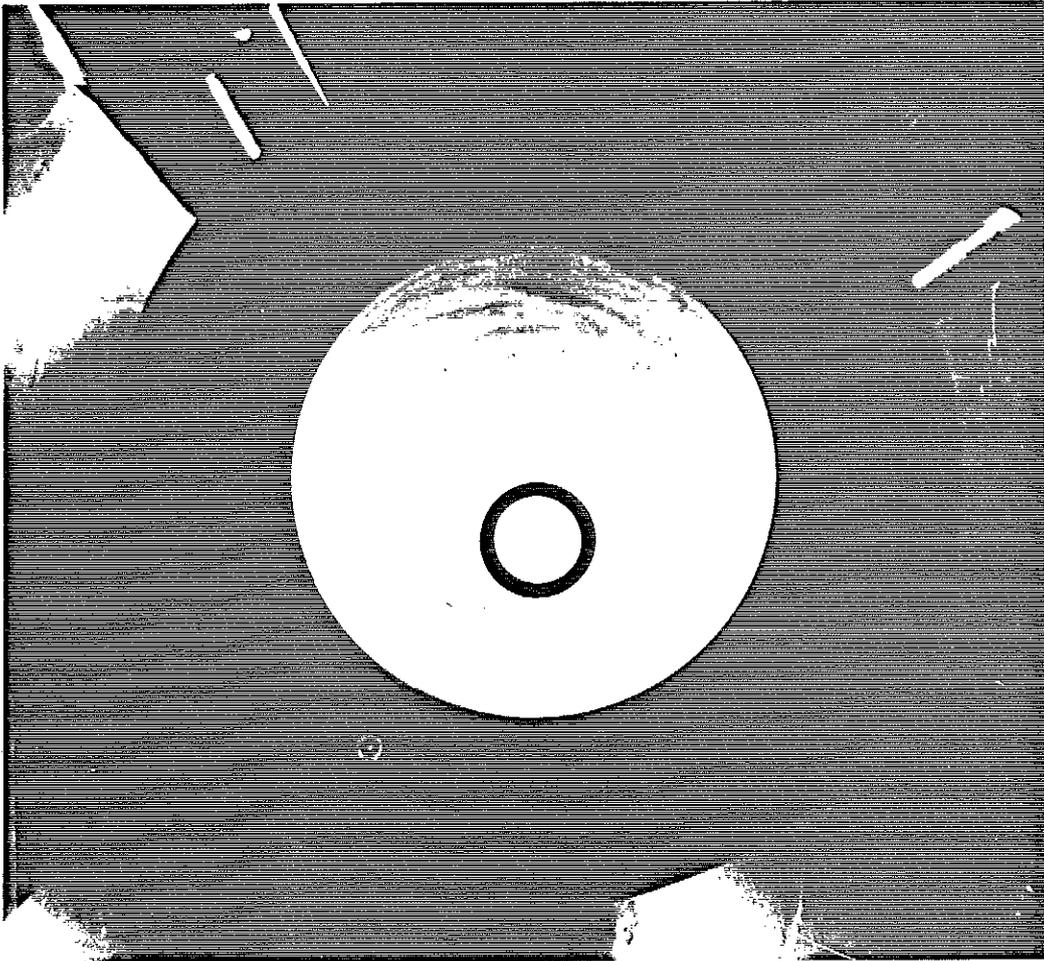
LES CHAMPS MAGNETIQUES STATIQUES DANS LA SYNTHÈSE DES MATERIAUX ; ETUDE EXPERIMENTALE DE SYSTEMES MODELES.

Date de soutenance : 4 mars 1992

Composition du jury :

président :	P. NOZIERES	Prof. Collège de France
rapporteurs :	{ M. GARNIER	Dir. recherches, CNRS
	{ J. ETOURNEAU	Prof. Univ. Bordeaux
	P. DESRE	Prof. INPG
	R. TOURNIER	Dir. recherches, CNRS

Thèse préparée au sein du Centre de Recherches sur les Très Basses Température, CNRS



Lévitiation diamagnétique statique d'un anneau de graphite dans un trou de champ cylindrique vertical à température ambiante. Cette vue est prise depuis le sommet de l'aimant supraconducteur. Le champ appliqué dans cette bobine est de 7 teslas.

Cette lévitation est parfaitement stable, un léger déplacement de l'échantillon le fait osciller autour de sa position d'équilibre. Dans des champs magnétiques plus intenses, la plupart des substances diamagnétiques peuvent être maintenues en impesanteur.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. J. Flouquet puis P. Monceau m'y ont accueilli.

P. Nozières, M. Garnier, J. Etourneau et P. Desré m'ont fait l'honneur d'être membres du jury de soutenance ; qu'ils soient ici remerciés.

R. Tournier a encadré ce travail. Il m'a communiqué sa passion et je tiens à le remercier autant pour le sujet qu'il m'a confié que pour la richesse des débats que nous avons pu avoir et l'autonomie qu'il a bien voulu m'accorder.

A Sulpice m'a apporté à chaque instant sa patience, sa disponibilité, sa compétence et ses précieux conseils.

R. Perrier de la Bâthie m'a fait profiter de sa grande expérience en métallurgie et a su me guider dans mes différentes orientations.

L'équipe constituée par R. Tournier m'a permis de réaliser ce travail avec beaucoup de plaisir, dans une ambiance passionnée et chaleureuse.

Je remercie l'ensemble des personnels du laboratoire pour leur accueil et leur collaboration, notamment toute l'équipe technique avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	11
1ère partie :PRESENTATION DES PHENOMENES ET DEMONSTRATION DE LA LEVITATION STATIQUE DES CORPS FAIBLEMENT DIAMAGNETIQUES	15
I <u>CHAMP MAGNETIQUE ET ELABORATION DES MATERIAUX</u>	17
I-1 Introduction	19
I-2 Blocage de la convection dans les liquides conducteurs	19
I-3 Compensation de la gravité et de la poussée d'Archimède	20
I-4 Orientation préférentielle induite	21
I-5 Orientation de poudres à température ambiante	23
I-6 Polarisation de la diffusion	23
I-7 Déplacement des équilibres thermodynamiques	24
I-8 Modification de la vitesse de croissance de sels	26
I-9 Conclusion	27
II <u>FORCE MAGNETIQUE</u>	29
II-1 Force et couple magnétiques	31
1-1 <i>Calcul des efforts sur une boucle de courant</i>	31
1-2 <i>Energie magnétique</i>	32
II-2 Réduction de la gravité	33
2-1 <i>Lévitiation diamagnétique statique</i>	33
2-2 <i>Simulation numérique</i>	34
2-3 <i>Confirmation expérimentale</i>	46
2-4 <i>Autres systèmes magnétiques</i>	47
II-3 Orientation de particules anisotropes	49
3-1 <i>Couple sur un solide massif</i>	49

	3-2	<i>Facteurs de désorientation</i>	50
II-4		Force motrice de la convection	52
	4-2	<i>Principe</i>	52
	4-3	<i>Implications</i>	54
II-5		Publications	55
		<i>Levitation of organic material</i>	57
		<i>E. Beaugnon, R. Tournier</i>	
		<i>Nature, 349, 1991, p 470</i>	
		<i>Levitation of water and organic substances in high static magnetic fields</i>	58
		<i>E. Beaugnon, R. Tournier</i>	
		<i>J. Phys III, 1, 1991, pp 1423-1428</i>	
		<i>L'eau qui lévite</i>	64
		<i>E. Beaugnon, R. Tournier</i>	
		<i>Pour la Science, 163, mai 1991, pp 14-15</i>	
		<i>Magnetically controlled convection in a paramagnetic fluid</i>	66
		<i>D. Braithwaite, E. Beaugnon, R. Tournier</i>	
		<i>Nature, 354, 1991, pp 134-136</i>	
 2ème partie : ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS INDUITS PAR LE CHAMP MAGNETIQUE LORS DE LA SOLIDIFICATION D'ALLIAGES METALLIQUES			 73
III	<u>DISPOSITIF D'ELABORATION SOUS CHAMP ET DE MESURE MAGNETIQUE IN SITU</u>		75
III-1	Introduction		77
III-2	Cryostat et bobine de champ		77
III-3	Insert haute température		80
	3-1	<i>Elément chauffant</i>	80
	3-2	<i>Tube de travail</i>	81
	3-3	<i>Isolation et thermalisation</i>	82
	3-4	<i>Mise en place dans le cryostat</i>	85
	3-5	<i>Performances</i>	85

III-4	Magnétomètre haute température	87
4-1	<i>Schéma d'ensemble</i>	87
4-2	<i>Acquisition des données et contrôle du processus</i>	90
4-3	<i>Etalonnage et conversion des données</i>	90
4-4	<i>Performances</i>	94
III-5	Conclusion	94
IV	<u>CRISTALLOGENESE ORIENTEE</u>	97
IV-1	Introduction	99
IV-2	Solidification de CeNi	99
2-1	<i>Structure et propriétés magnétiques</i>	99
2-2	<i>Solidification orientée sous champ magnétique</i>	101
2-3	<i>Orientation obtenue</i>	103
IV-3	Solidification du Bismuth	104
3-1	<i>Structure et propriétés du bismuth</i>	104
3-2	<i>Vérification de l'orientation sous champ magnétique</i>	106
3-3	<i>Influence de la vitesse de solidification</i>	111
3-4	<i>Signature magnétique de la surfusion</i>	112
3-5	<i>Causes de désorientation</i>	116
IV-4	Cinétique d'orientation	117
4-1	<i>Volume critique d'orientation</i>	117
4-2	<i>Temps de rotation</i>	118
IV-5	Conclusion	120
V	<u>SEPARATION DE PHASES</u>	121
V-1	Introduction	123
V-2	Extraction magnétique de Nd ₂ Fe ₁₄ B	123
2-1	<i>Composition étudiée</i>	123
2-2	<i>Microstructure obtenue</i>	124
V-3	Solidification sous force magnétique de l'eutectique Nd-Fe	127
3-1	<i>Diagramme de phase</i>	127
3-2	<i>Traitement appliqué</i>	128
3-3	<i>Susceptibilité magnétique à haute température</i>	129
3-4	<i>Suppression des porosités par la force magnétique</i>	136

3-5	<i>Séparation en deux domaines biphasés</i>	139
3-6	<i>Interprétation de la solidification</i>	147
V-4	Conclusion	149
 CONCLUSIONS		 151
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		 155
 BIBLIOGRAPHIE		 163

INTRODUCTION

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une activité nouvelle au laboratoire. Notre équipe, formée par R. Tournier, étudie depuis 1990 les effets du champ magnétique sur des procédés d'élaboration des matériaux.

Nous décrivons dans une première partie les implications possibles du champ magnétique. Un travail exploratoire a parfois déjà été entrepris par certains auteurs dans des domaines particuliers, et nous permet de présenter dans le premier chapitre l'état des connaissances sur ce point et des effets déjà observés en champ statique. Nous nous sommes dans ce mémoire plus particulièrement intéressés aux effets mécaniques du champ magnétique (force et couple) dans la mesure où les effets thermodynamiques observés concernent des systèmes à propriétés singulières. Nous présenterons dans le second chapitre une étude plus précise de ces effets mécaniques et montrerons notamment qu'avec les champs magnétiques actuellement atteints, il est possible de simuler dans la plupart des matériaux, mais aussi en particulier dans les corps diamagnétiques, des conditions d'impesanteur. On peut donc agir sur la convection dans un liquide en voie de solidification ou dans un liquide dans lequel on réalise la précipitation d'une substance en solution. Nous montrerons également que la convection peut être à volonté supprimée ou amplifiée par une force magnétique très inférieure à celle requise pour obtenir des conditions d'impesanteur.

Nous présenterons dans une seconde partie une étude expérimentale de certains phénomènes observés au cours de la solidification d'alliages métalliques sous champ magnétique. Pour mener à bien ce travail, nous avons été amenés à réaliser un dispositif particulier permettant d'atteindre des températures élevées dans des champs magnétiques statiques intenses. Pour mieux caractériser ces phénomènes, nous avons mis au point un magnétomètre permettant de mesurer avec précision des susceptibilités magnétiques à haute température au cours de l'élaboration du matériau étudié. De nombreuses techniques de caractérisations ont été employées pour ce travail : mesures magnétiques, métallographie optique, diffraction X, analyse chimique et observation de coupes polies en microscopie électronique à balayage.

Ces différents moyens d'investigation nous ont permis de mettre en évidence deux nouveaux phénomènes expérimentaux : d'une part l'induction par le champ magnétique d'une orientation cristallographique préférentielle à la solidification de composés à fusion congruente, d'autre part une séparation de phases au cours de la solidification d'un système à fusion non congruente et d'un eutectique élaborés sous force magnétique.

1ère partie :

**PRESENTATION DES
PHENOMENES
ET DEMONSTRATION DE LA
LEVITATION STATIQUE DES
CORPS FAIBLEMENT
DIAMAGNETIQUES**

CHAPITRE I

CHAMP MAGNETIQUE ET ELABORATION DES MATERIAUX

I-1 Introduction

L'utilisation des effets des champs magnétiques a de nombreuses interactions avec les procédés d'élaboration des matériaux. Certaines études témoignent de la potentialité des phénomènes exploitables. Afin de situer le contexte de notre travail et en nous limitant au seul cas des champs magnétiques statiques, nous présentons une revue non exhaustive de travaux publiés dans la littérature. Si certains sont aujourd'hui directement impliqués dans des procédés industriels de synthèse de matériaux, d'autres sont l'objet d'études fondamentales parfois encore en marge des problèmes d'élaboration.

I-2 Blocage de la convection dans les liquides conducteurs

Un conducteur en mouvement dans un champ magnétique est le siège d'un courant induit. L'action du champ sur ces courants induits s'oppose au mouvement qui les crée. Les mouvements convectifs à l'intérieur d'un métal liquide conducteur peuvent ainsi être freinés par l'application d'un champ magnétique. L'efficacité de l'atténuation dépend d'une grandeur sans dimension, le nombre de Hartmann [I-1] :

$$M = B_0 h \sqrt{\frac{\sigma}{\eta}}$$

Ce nombre représente la racine carrée du rapport entre les forces volumiques d'origine magnétique et les forces visqueuses. B_0 est l'amplitude du champ magnétique appliqué, h la hauteur de métal liquide, σ sa conductivité électrique et η sa viscosité dynamique.

Il résulte de l'atténuation des flux convectifs une diminution importante des fluctuations de température dans le liquide : quelques KGauss suffisent en effet pour ramener les fluctuations de température dans le bain de quelques dizaines de degrés à quelques dixièmes de degrés (Figure I-1) [I-2].

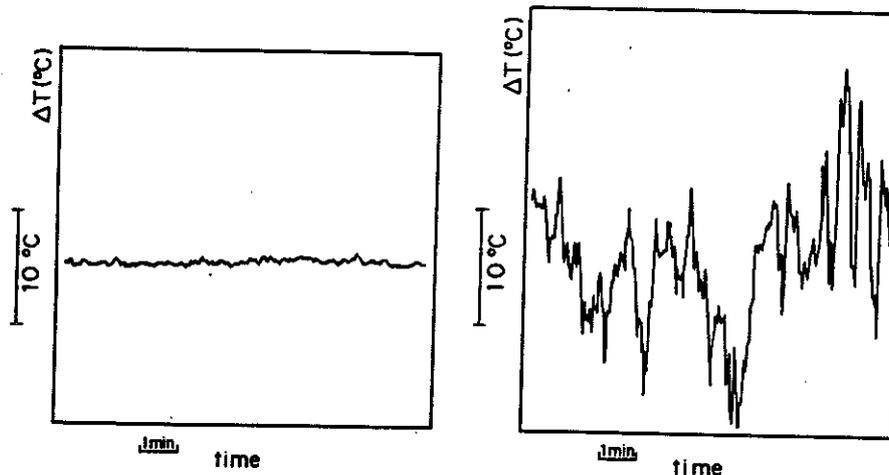


Figure I-1 Effet d'un champ magnétique statique sur les fluctuations de température dans de l'AsGa liquide [I-2]

a) $H = 3400 \text{ Oe}$ (0.34 T)

b) $H = 0$

Appliquée à l'élaboration de matériaux pour l'électronique [I-2][I-3][I-4], cette stabilisation de la température dans le métal liquide permet d'obtenir des monocristaux présentant une meilleure homogénéité de composition. On observe également une diminution du nombre de dislocations et de défauts due à la stabilisation des faibles variations de composition et à la diminution des contraintes mécaniques d'origine thermique.

I-3 Compensation de la gravité et de la poussée d'Archimède

Les substances magnétiques placées dans un gradient de champ sont soumises à une force proportionnelle à leur aimantation et au gradient du champ magnétique appliqué. Cette force peut être employée pour s'opposer à la gravité et la compenser dans des systèmes suffisamment magnétiques. Cet effet a été mis à profit par D.N. Lyon et al en 1965 [I-5] pour étudier en fonction de la gravité les transferts de chaleur par ébullition. Puisque les champs alors disponibles ne leur permettaient pas de compenser la gravité dans des fluides diamagnétiques, ils durent avoir recours à la forte susceptibilité paramagnétique de l'oxygène liquide, malgré les difficultés d'interprétation liées à la variation de la susceptibilité avec la température.

Plus récemment, E.J. McNiff et al [I-6] ont pu expliquer des anomalies de température relevées dans l'⁴He liquide en fort champ magnétique. Ils ont pu calculer et vérifier que la poussée d'Archimède et la force magnétique se compensent dans un système diphasé ⁴He liquide/ ⁴He gaz placé dans un gradient de champ tel que $BdB/dz > 21 \text{ T}^2/\text{cm}$. Dans ces conditions, les échanges de chaleur sont fortement perturbés puisque des bulles de gaz formant un écran thermique peuvent se former et rester piégées par la force magnétique.

Ces résultats montrent clairement d'une part la possibilité de compenser la gravité dans certains systèmes magnétiques, d'autre part l'influence de la force magnétique sur les échanges thermiques et devraient pouvoir intervenir dans des processus d'élaboration. Nous montrerons au chapitre II que grâce aux valeurs de champ magnétique que l'on est aujourd'hui capable d'atteindre, on peut exploiter la force magnétique pour simuler dans la plupart des substances diamagnétiques des conditions d'impesanteur.

I-4 Orientation préférentielle induite

Une particule anisotrope dans champ magnétique est soumise à un couple qui tend à l'aligner dans une direction préférentielle où son énergie magnétique est minimisée. Pendant la croissance de précipités au cours de la solidification d'un alliage hétérogène, l'application d'un champ magnétique permet leur orientation dans la fraction d'alliage encore liquide. Il en résulte après solidification une microstructure présentant une texture particulière. Plusieurs auteurs [I-7][I-8][I-9] ont ainsi étudié la solidification d'un alliage du système Mn-Bi, à une composition où peuvent coexister dans un large intervalle de température des cristaux de MnBi et une phase liquide. L'intérêt de ce système ainsi que d'autres systèmes semblables est que la phase solide ferromagnétique possède un point de Curie supérieur à la température de solidification de l'alliage. Il en résulte une très forte interaction entre les cristallites ferromagnétiques libres de s'orienter et le champ appliqué. Savitsky et al [I-9] observent en effet sur une coupe polie de leur échantillon une microstructure très anisotrope où les cristallites ferromagnétiques de forme très allongée sont alignées parallèlement à la direction du champ appliqué (Figure I-2).

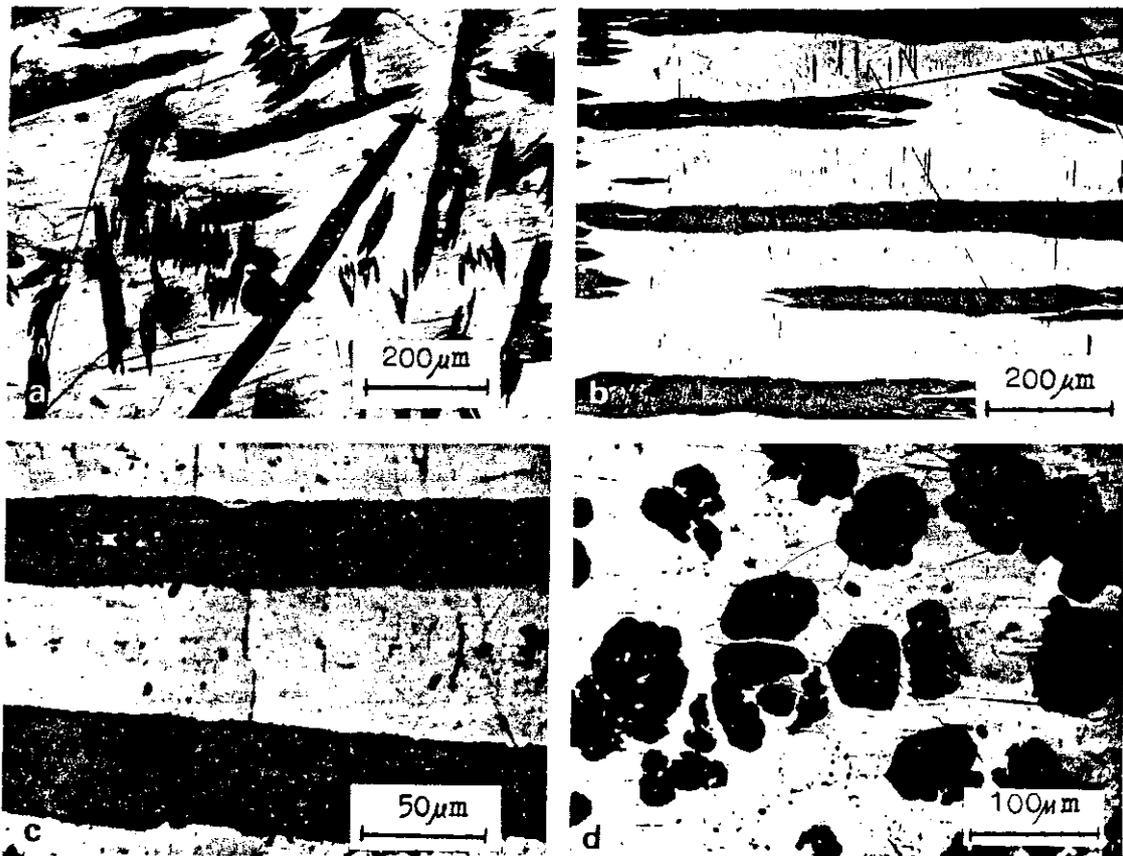


Figure I-2 (a) Echantillon désordonné solidifié en l'absence de champ magnétique.

(b)(c)(d) Microstructure d'un alliage $\text{Bi}_{90}\text{Mn}_{10}$ (% poids) solidifié sous un champ magnétique de 2.5 T. Les cristallites sont alignés parallèlement à la direction du champ appliqué [I-9]. La section observée est parallèle à la direction du champ appliqué en (b) et (c) et perpendiculaire en (d).

Un tel effet d'orientation est également obtenu dans des systèmes hétérogènes beaucoup plus faiblement magnétiques. Mikelson et Karklin [I-10] ont ainsi obtenu des textures orientées par solidification sous champ magnétique d'alliages de Al-Ni, Cd-Zn, Bi-Cd et Al-Cu. Cet effet n'est pas restreint à la métallurgie puisque Yamagishi et al ont également obtenu des structures orientées dans des molécules biologiques polymérisées sous un champ magnétique de 8 T [I-11].

I-5 Orientation de poudres à température ambiante

Les ferrites et les aimants permanents Sm-Co et Nd-Fe-B peuvent être préparés par orientation de poudres à température ambiante sous champ magnétique modéré, suivie d'une compaction et d'un frittage. Récemment cette technique a été appliquée à des matériaux très faiblement magnétiques. Les matériaux supraconducteurs à haute température critique possèdent des propriétés supraconductrices fortement anisotropes. Pour bénéficier de fortes densités de courant critique suivant une direction favorable, des poudres en suspension dans un solvant sont orientées et séchées sous un champ magnétique élevé [I-12][I-13]. Malgré la faible valeur de l'anisotropie de susceptibilité paramagnétique, on obtient après compaction et frittage des matériaux à texture orientée. Cette technique permet d'obtenir des densités de courant critique pouvant être d'un ordre de grandeur supérieure à celles mesurées sur des échantillons préparés suivant un processus identique mais en l'absence de champ magnétique.

I-6 Polarisation de la diffusion

Les substances ferromagnétiques douces subissent un traitement thermique de recuit en phase solide sous champ magnétique modéré [I-14]. Les cycles d'hystérésis sont alors profondément modifiés (Figure I-3).

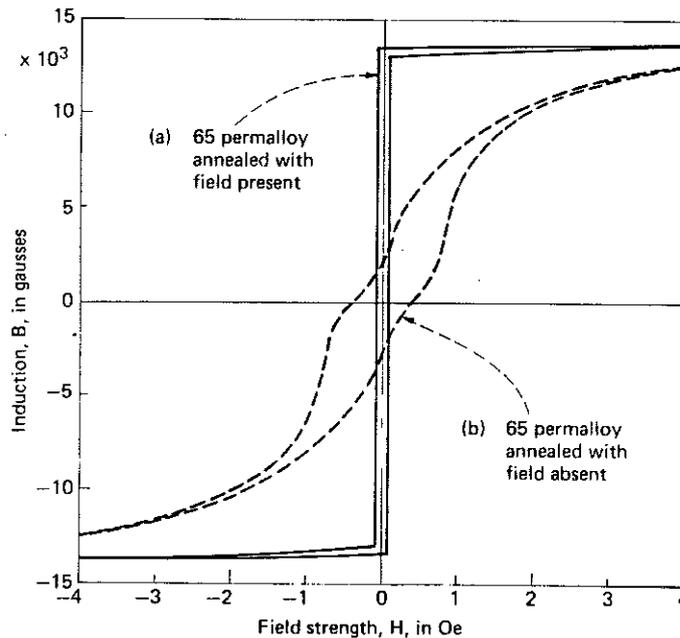


Figure 1-3 Cycles d'hystérésis mesurés avant et après recuit sous champ magnétique [I-14].

Cette modification du comportement magnétique est due à la formation par le champ de recuit d'une surstructure : lorsque l'énergie d'interaction entre deux atomes sous champ magnétique dépend de leur position relative par rapport au champ appliqué, la diffusion en phase solide permet d'induire une surstructure anisotrope [I-15].

I-7 Déplacement des équilibres thermodynamiques

Plusieurs équipes ont observé le déplacement de la température de transition martensitique sous champ magnétique dans des alliages à base de fer [I-16][I-17]. Lorsque que la différence entre les contributions magnétiques de l'énergie libre de deux phases en équilibre est non négligeable devant la variation d'enthalpie associée à la transition, on attend un déplacement de la température d'équilibre, proportionnel à la différence d'énergie magnétique entre les deux phases :

$$\Delta T_M = \frac{\Delta M}{\Delta S} B = \frac{\Delta M}{\Delta H} T_0 B$$

où ΔM , ΔS , ΔH sont respectivement les variations d'aimantation, d'entropie et d'enthalpie associées à la transition, T_0 la température de transition en l'absence d'un champ extérieur et B le champ appliqué. Cette relation, dite de Krivoglaz et Sadovskiy est analogue à l'équation de Clausius-Clapeyron, laquelle permet de retrouver le déplacement d'un équilibre chimique en fonction de la pression appliquée.

Un effet semblable a été observé dans le système $\text{LaCo}_5\text{-H}$ dans des champs aussi élevés que 14 T [I-18]. Là aussi, la forte variation d'aimantation spontanée des deux phases $\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$ (phase β) et $\text{LaCo}_5\text{H}_{4.3}$ (phase γ) permet un effet du marqué du champ dans l'équilibre :

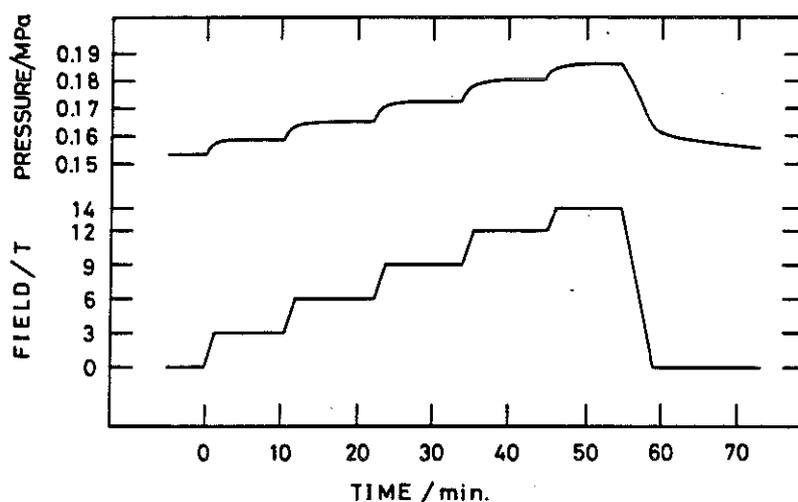
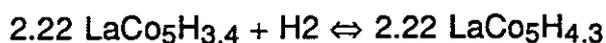


Figure I-4 Variation de la pression d'hydrogène avec l'amplitude du champ appliqué [I-18].

Krath et al [I-19] ont également observé, à la limite de l'incertitude de leurs mesures, une faible variation du taux de réduction de l'hématite Fe_2O_3 en fer libre par l'hydrogène sous champ magnétique. Cet effet, sensible à 50 mT n'évolue plus jusqu'à 0.5 T.

Ces différentes études montrent que dans les systèmes fortement magnétiques, et présentant une discontinuité marquée des propriétés magnétiques de part et d'autre d'une transition de phase, un champ magnétique intense pourra modifier profondément les conditions d'équilibre. Dans des systèmes fortement dégénérés, où les différences d'énergie libre

entre phases en équilibre sont faibles devant les différences d'énergie magnétique, le champ magnétique devrait donc permettre de sélectionner la phase de plus basse énergie totale.

1-8 Modification de la vitesse de croissance de sels

M. Schieber a étudié l'influence du champ magnétique sur la cinétique de croissance et de dissolution isotherme de germes de cristaux paramagnétiques de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solution aqueuse [1-20]. Il observe une augmentation importante de la vitesse linéaire de croissance et de dissolution, de l'ordre d'un facteur 2, entre un champ nul et un champ de 8 T. Pour des champs plus élevés, jusque 14 T, aucune modification n'apparaît. En comparant ces résultats avec des calculs théoriques et des résultats négatifs obtenus sur un sel diamagnétique, il en conclue que ni le déplacement thermodynamique de l'équilibre entre le cristal et la solution, ni les effets magnétohydrodynamiques, ni les interactions magnétiques dipolaires entre ions voisins, ni les forces induites par une inhomogénéité du champ ne peuvent expliquer les résultats obtenus.

Dans un autre sel paramagnétique de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, F. Kuschel et al [1-21] observent un effet semblable, mais de plus faible amplitude, pour des valeurs élevées de sursaturation. Puisqu'à faible sursaturation, cet effet est négligeable, ils mettent en avant l'aspect cinétique de l'influence du champ magnétique.

A l'inverse, B. B. Zizic et al [1-22] obtiennent une réduction importante de la vitesse de croissance de monocristaux de dihydrogéné-phosphate d'ammonium en champ modéré. Sans pouvoir conclure sur la nature du mécanisme par lequel le champ crée cet effet, ils suggèrent que des effets de magnétostriktion sur le solide formé peuvent en être à l'origine.

L'influence du champ magnétique sur la cinétique de formation du carbonate de calcium est industriellement exploitée puisque des adoucisseurs d'eau fonctionnant suivant ce principe sont commercialisés [1-23]. E. Dalas et P. G. Koutsoukos [1-24] ont étudié ce phénomène dans des combinaisons de champs constants et alternatifs intenses. Pour une répartition particulière des contributions continues et

alternatives et pour une fréquence particulière, ils ont en effet pu observer une réduction marquée, de l'ordre de 50 %, de la vitesse de croissance du carbonate de calcium entre environ 7 T et près de 19 T. Pour des champs inférieurs, aucun effet n'est apparent. Comme les précédents auteurs, ils suggèrent que cet effet est de nature cinétique, le mécanisme de croissance n'étant pas apparemment modifié.

I-9 Conclusion

Les travaux que nous avons présentés témoignent de la richesse potentielle, encore peu exploitée, des effets du champ magnétique appliqués à des procédés d'élaboration de matériaux. Ces effets, tels que nous les avons présentés peuvent essentiellement se classer en deux catégories : d'une part des effets mécaniques macroscopiques pouvant agir sur des entités à l'échelle d'une cristallite (force et couple magnétique), d'autre part des effets thermodynamiques locaux dans certains systèmes particuliers. Dans la mesure où nous avons souhaité développer une étude de mécanismes pouvant intervenir dans le plus grand nombre possible de matériaux, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ces premiers effets mécaniques. Ces effets sont déjà utilisés dans la métallurgie des poudres frittées après orientation à température ambiante sous champ magnétique, et connus dans les systèmes hétérogènes. On peut remarquer que l'utilisation des champs magnétiques n'a pas été étendue à la préparations de matériaux homogènes par synthèse directe.

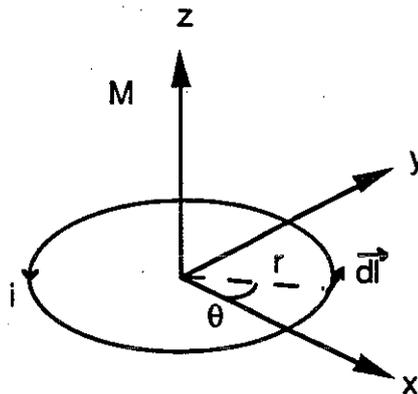
CHAPITRE II

FORCE MAGNETIQUE

II-1 Force et couple magnétiques

1-1 calcul des efforts sur une boucle de courant

En appliquant la loi de Lorentz et en assimilant une particule de moment magnétique M à une boucle infiniment petite de rayon r et parcourue par un courant i tel que $M = \pi r^2 \cdot i$ on retrouve l'expression des forces et couples créés par le champ magnétique.



Dans les conditions de la figure ci-dessus, où le moment magnétique est porté par l'axe z , les composantes du champ magnétique en tout point de la boucle repéré par son angle θ peuvent au premier ordre s'écrire :

$$(II-1) \quad \vec{B} \begin{cases} B_x + dB_x/dx \cdot r \cos \theta + dB_x/dy \cdot r \sin \theta \\ B_y + dB_y/dx \cdot r \cos \theta + dB_y/dy \cdot r \sin \theta \\ B_z + dB_z/dx \cdot r \cos \theta + dB_z/dy \cdot r \sin \theta \end{cases}$$

$$\text{En calculant sur la boucle de courant : } \int_0^{2\pi} i \cdot d\vec{l} \wedge \vec{B}$$

On trouve pour résultante des forces :

$$(II-2) \quad \vec{F} \begin{cases} i \cdot \pi r^2 \cdot dB_z/dx \\ i \cdot \pi r^2 \cdot dB_z/dy \\ - i \cdot \pi r^2 \cdot dB_x/dx - i \cdot \pi r^2 \cdot dB_y/dy \end{cases}$$

Puisque $M = i \cdot \pi r^2$ et puisqu'en tout point $\text{div}(\vec{B}) = 0$ on a pour expression de \vec{F} :

$$\{II-3\} \quad \vec{F} = \begin{bmatrix} M \cdot dB_z/dx \\ M \cdot dB_z/dy \\ M \cdot dB_z/dz \end{bmatrix}$$

Dans le cas plus général où le moment est de coordonnées quelconques (M_x, M_y, M_z) dans le repère d'espace, on a :

$$\{II-4\} \quad \vec{F} = \begin{bmatrix} M_x \cdot dB_x/dx + M_y \cdot dB_y/dx + M_z \cdot dB_z/dx \\ M_x \cdot dB_x/dy + M_y \cdot dB_y/dy + M_z \cdot dB_z/dy \\ M_x \cdot dB_x/dz + M_y \cdot dB_y/dz + M_z \cdot dB_z/dz \end{bmatrix}$$

On peut de même calculer les moments des forces en sommant sur la boucle de courant le produit de la force par son bras de levier. On retrouve alors que pour un moment et un champ magnétique d'orientations quelconques le couple résultant s'écrit :

$$\{II-5\} \quad \vec{T} = \vec{M} \wedge \vec{B}$$

1-2 Energie magnétique

Dans le cas d'un corps magnétique réversible, l'énergie volumique magnétique :

$$\{II-6\} \quad W = - \int_0^{B_a} M \cdot dB$$

ne dépend pas de l'histoire du matériau et est simplement reliée à la valeur locale du champ appliqué B_a . Pour des substances diamagnétiques ou paramagnétiques isotropes, cette énergie peut s'écrire en fonction de la susceptibilité magnétique χ :

$$\{II-7\} \quad W = - \frac{\chi}{2\mu_0} B_a^2$$

La force qui s'exerce sur un volume unité se calcule alors simplement par le gradient de l'énergie magnétique :

$$\{II-8\} \quad \vec{F} = \frac{\chi}{2\mu_0} \text{grad} (B_a^2)$$

Cette force sera dirigée dans le sens d'une minimisation de la valeur algébrique de l'énergie, c'est à dire vers les champs croissants pour un corps paramagnétique et vers les champs décroissants pour un corps diamagnétique.

II-2 Réduction de la gravité

2-1 *Lévitiation diamagnétique statique*

Les forces appliquées à une substance magnétique dans un gradient de champ peuvent être employées pour compenser la pesanteur. Nous avons montré, par des simulations numériques et expérimentalement, qu'avec les valeurs de champ actuellement atteintes dans des dispositifs expérimentaux et même commerciaux, la plupart des substances sont susceptibles d'être soumises à des forces au moins égales à la gravité.

Si un équilibre entre gravité et force d'origine magnétique peut être facilement obtenu, la stabilité de cet équilibre impose par contre des restrictions. Plusieurs auteurs ont montré qu'il était nécessaire, mais non forcément suffisant, de mettre en jeu dans un système magnétique un comportement diamagnétique pour obtenir la stabilité d'un équilibre dans le vide [II-1][II-2][II-3]. Il est également bien sûr possible d'introduire une contre-réaction dans le système pour ajuster à chaque instant la valeur de la force magnétique, ce qui est employé dans des systèmes utilisant le ferromagnétisme tels que les paliers magnétiques. En dehors de ce cas particulier, la position d'équilibre d'un système paramagnétique ou ferromagnétique se situe au bord de la source de champ, le contact matériel avec la paroi de la bobine ou de l'aimant permettant la stabilité.

2-2 Simulation numérique

Connaissant les paramètres de roulage d'une bobine supraconductrice en service au laboratoire, nous avons pu en calculer les valeurs du champ et de ses dérivées par rapport à la position. Nous avons ainsi pu étudier en fonction de la position la variation des forces agissant sur une particule magnétique.

Pour une distribution quelconque de courant, le champ créé peut se calculer par la loi de Biot et Savart :

$$\{II-9\} \quad \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \vec{j} \wedge \frac{\vec{r}}{r^3} dv$$

Dans le cas d'un solénoïde d'axe de révolution z et en coordonnées cylindriques on trouve :

$$\{II-10\} \quad B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\rho, \zeta, \phi} \frac{\rho^2 - \rho r \cos \phi}{[(z-\zeta)^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos \phi]^{3/2}} j \, d\rho \, d\zeta \, d\phi$$

$$B_r = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\rho, \zeta, \phi} \frac{(z-\zeta) \rho \cos \phi}{[(z-\zeta)^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos \phi]^{3/2}} j \, d\rho \, d\zeta \, d\phi$$

B_z et B_r sont les composantes du champ en un point de coordonnées (r, z) , et (ρ, ζ, ϕ) les coordonnées d'un point du solénoïde où la densité de courant est j . Ces courants circulent ici suivant des boucles perpendiculaires à l'axe z.

En dérivant les termes à l'intérieur de l'intégrale, on peut en déduire :

$$\{II-11\} \quad dBz/dz = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\rho, \zeta, \phi} \frac{-3 (\rho^2 - \rho r \cos\phi) (z-\zeta)}{[(z-\zeta)^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos\phi]^{5/2}} j \, d\rho \, d\zeta \, d\phi$$

$$\text{et} \quad dBr/dz = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\rho, \zeta, \phi} \frac{-\rho \cos\phi}{[(z-\zeta)^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos\phi]^{3/2}} j \, d\rho \, d\zeta \, d\phi$$

$$+ \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\rho, \zeta, \phi} \frac{-3 (z-\zeta)^2 \rho \cos\phi}{[(z-\zeta)^2 + \rho^2 + r^2 - 2\rho r \cos\phi]^{5/2}} j \, d\rho \, d\zeta \, d\phi$$

En se plaçant dans le vide, $\text{div}(\vec{B}) = 0$ et $\text{rot}(\vec{B}) = \vec{0}$, d'où :

$$\{II-12\} \quad dBz/dr = dBr/dz$$

$$dBr/dr = -Br/r - dBz/dz$$

Ces termes peuvent être deux fois analytiquement intégrés, la troisième intégration nécessitant une approximation numérique. Pour estimer la valeur des différentes composantes, nous avons écrit un programme de calcul en Pascal sur Macintosh SE30. Nous avons exprimé les primitives de ces intégrales suivant z et r , puis sommé sur un maillage suivant ϕ , le pas du maillage ayant été choisi en étudiant la convergence du calcul près des bords de la bobine. Dans la mesure où de nombreux facteurs semblables se retrouvent dans le développement des intégrales, il a été possible d'optimiser le programme en ne calculant ces facteurs qu'une fois et en les mémorisant temporairement, augmentant ainsi très significativement la vitesse de calcul. Nous avons calculé point par point la valeur du champ et de ses dérivées dans une zone centrée sur l'axe de la bobine. Les fichiers de points ainsi obtenus ont été transférés sur SUN pour être ensuite traités par le logiciel Mathematica.

Nous avons représenté pour la bobine étudiée, l'énergie potentielle par gramme d'une particule diamagnétique (graphite polycristallin, $\chi = -7.8 \cdot 10^{-6}$ uem/g) en fonction de sa position et de la valeur du champ, près de la zone où la force magnétique est maximale et opposée à la pesanteur. Deux types de courbes ont été tracées : les surfaces maillées (Figure II-1) mettent en évidence les variations rapides de l'énergie potentielle et permettent d'observer facilement l'existence d'un minimum local d'énergie suivant z pour des valeurs suffisantes du champ magnétique : à $B = 0$ T, seule la contribution gravitationnelle apparaît ; lorsque $B > 0$ T, l'augmentation d'énergie potentielle est plus rapide au centre de la bobine (champ maximal) que près des bords de la bobine. Du fait de la forme de la variation du champ en fonction de la distance au centre de la bobine, un creux de potentiel apparaît près du bord supérieur de la bobine.

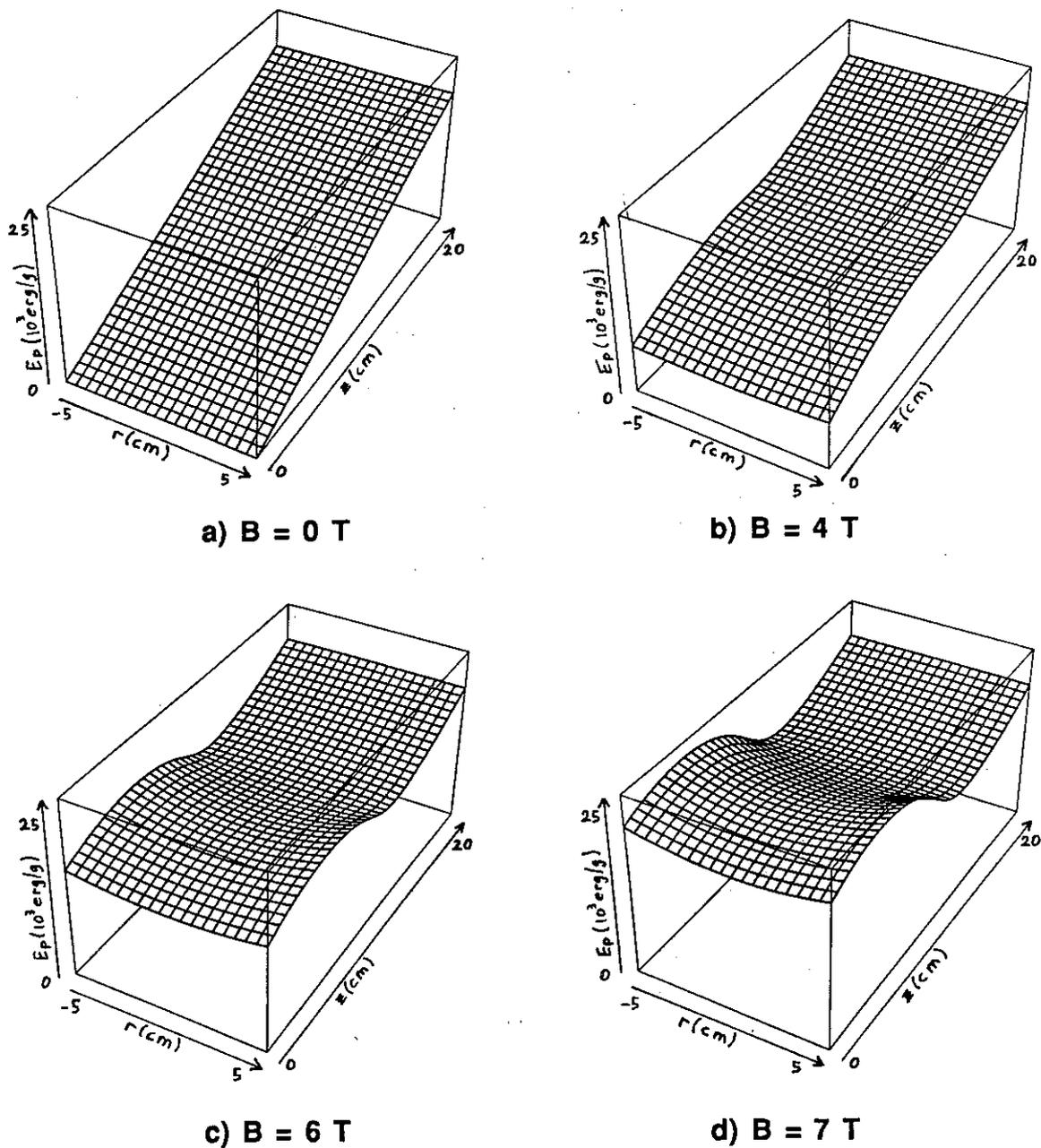


Figure II-1 Energie potentielle par gramme ($E_p = \chi B^2/2\mu_0 + gz$) d'une particule de graphite polycristallin en fonction du champ appliqué et de la position par rapport à la bobine. Les quatre courbes sont tracées à la même échelle, la courbe à $B = 0 \text{ T}$ permettant d'estimer la contribution magnétique des autres courbes. L'axe horizontal correspond à l'écart radial à l'axe de la bobine (5 cm de part et d'autre), l'axe diagonal en perspective correspond à la distance verticale au centre de la bobine (de 0 à 20 cm), l'axe vertical correspond à la densité d'énergie E_p (de 0 à 25000 erg/g).

En traçant les courbes de niveau de ces surfaces dans les zones critiques (Figure II-2), on met mieux en évidence les faibles variations locales d'énergie et notamment la courbure radiale : 10^{-5} J/g (soit l'énergie associée à un déplacement vertical de 1 mm d'un gramme de matière) séparent deux lignes voisines. Un extremum est alors mis en évidence par une courbe de niveau fermée. Lorsque le champ atteint une valeur suffisante (ici 5.2 T), un minimum d'énergie existe et permet la lévitation stable de la particule. Avec l'augmentation du champ, la précarité de cet équilibre apparaît : un lobe secondaire se forme sur les parois de la bobine. Ce lobe gagne progressivement en extension pour devenir le lieu de stabilité de la particule.

Ce comportement se justifie simplement : un matériau diamagnétique est soumis en gradient de champ à des forces qui tentent à l'amener vers les régions de faible champ pour minimiser son énergie magnétique. Au minimum de champ permettant la lévitation, le matériau se situe encore près du centre de la bobine, où le champ est plus fort sur les parois que sur l'axe : l'équilibre est atteint sur l'axe de la bobine. Pour des valeurs supérieures du champ, la position d'équilibre vertical de la particule est plus éloignée du centre de la bobine. Le champ créé par la bobine, alors assimilable à un dipôle, est plus fort sur l'axe qu'en dehors de l'axe : la stabilité verticale de la lévitation est toujours assurée tandis que des forces radiales tendent à excentrer la particule.

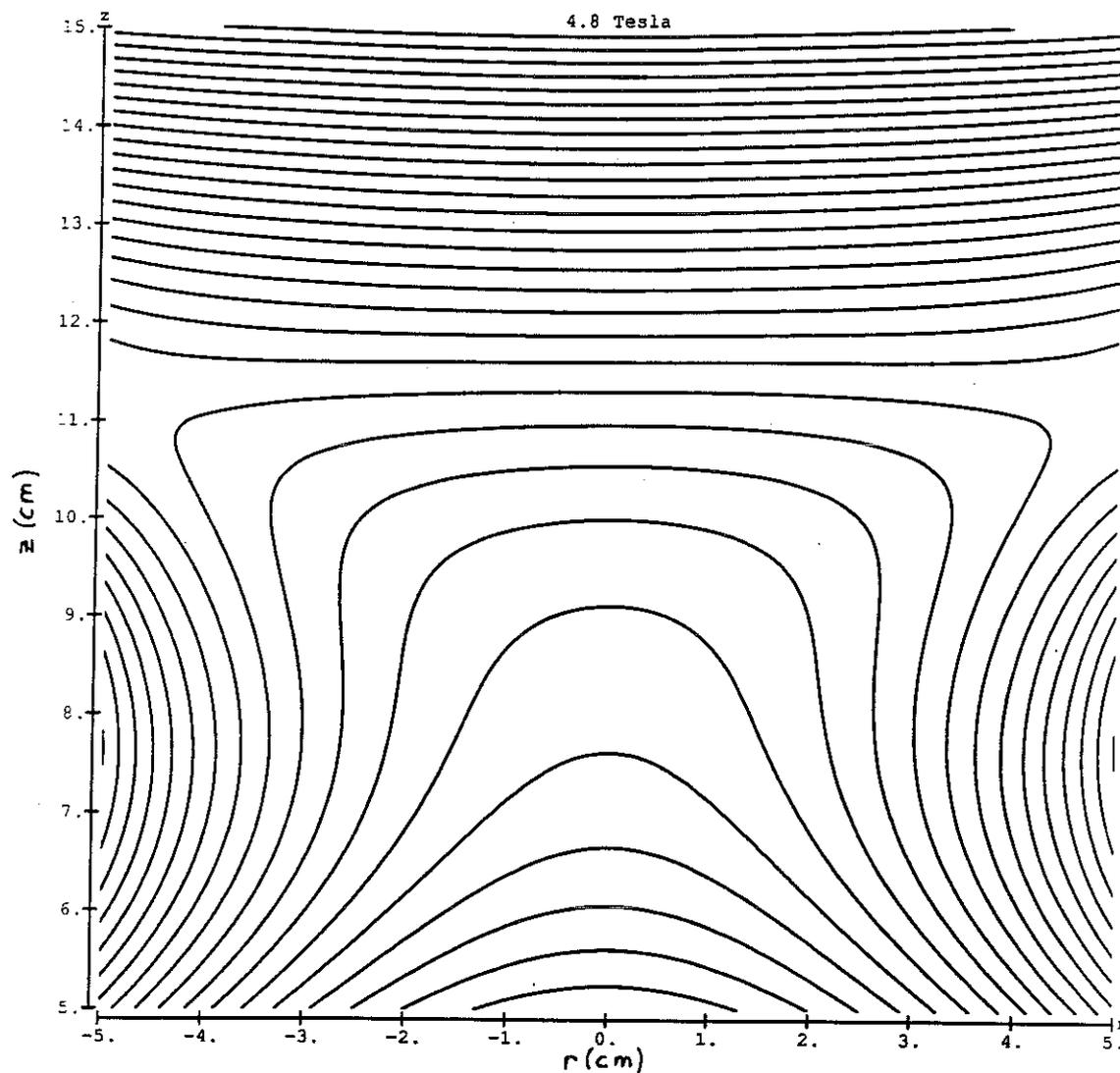


Figure II-2a Courbes de niveau, en fonction de la position radiale et verticale dans la bobine (en cm), de l'énergie potentielle par gramme d'une particule de graphite, au voisinage du point de force maximale pour un champ au centre de la bobine de 4.8 T. Deux isovaleurs sont distantes de 10^{-5} J/g. Aucune zone d'équilibre n'existe.

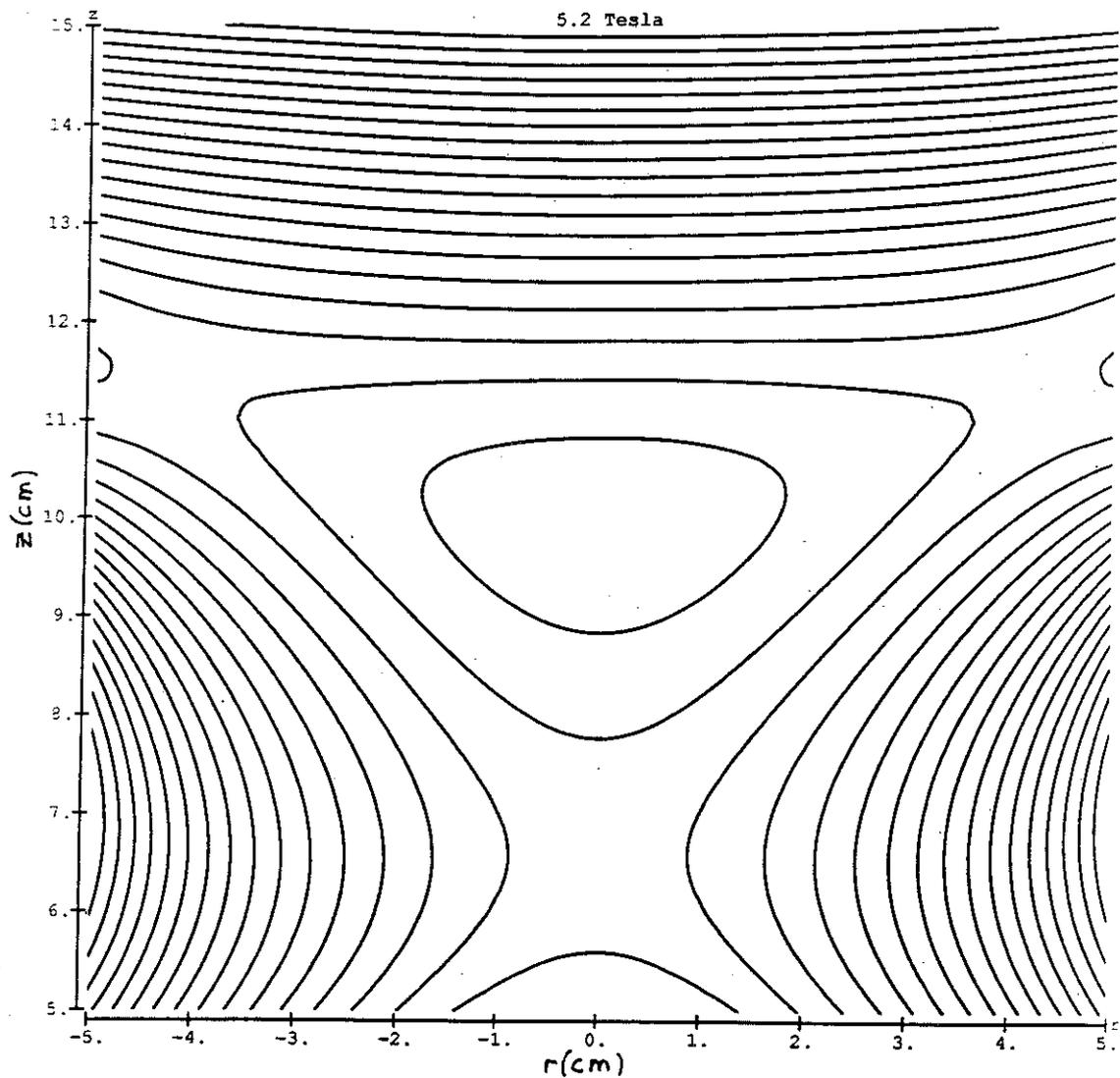


Figure II-2b Courbes de niveau, en fonction de la position radiale et verticale dans la bobine (en cm), de l'énergie potentielle par gramme d'une particule de graphite au voisinage du point de force maximale pour un champ au centre de la bobine de 5.2 T. Deux isovaleurs sont distantes de 10^{-5} J/g. Un minimum d'énergie, position d'équilibre stable, apparaît sur l'axe du champ, en $z = 10$ cm, près du bord supérieur de la bobine.

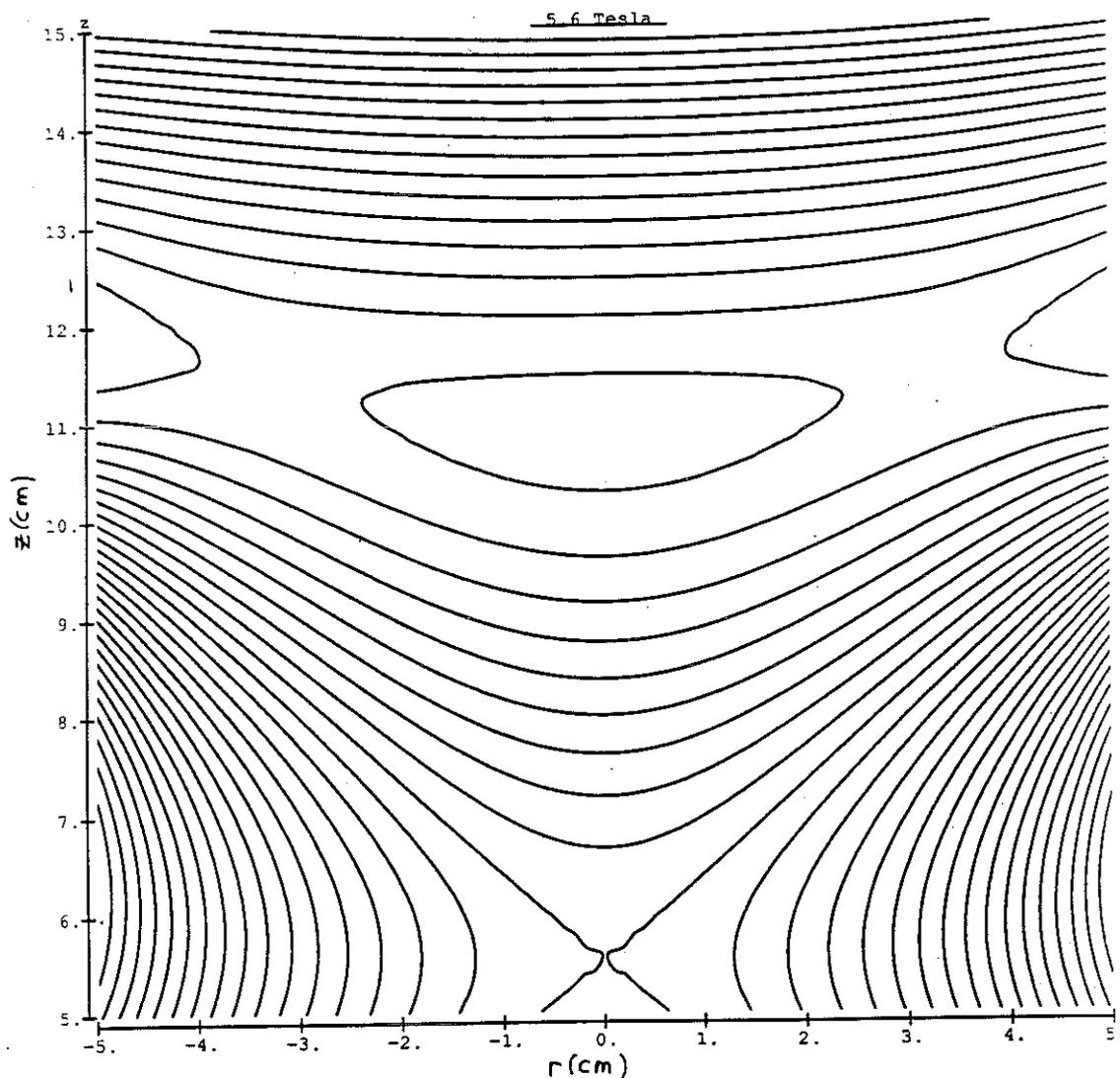


Figure II-2c Courbes de niveau, en fonction de la position radiale et verticale dans la bobine (en cm), de l'énergie potentielle par gramme d'une particule de graphite au voisinage du point de force maximale pour un champ au centre de la bobine de 5.6 T. Deux isovaleurs sont distantes de 10^{-5} J/g. Avec l'augmentation du champ, des lobes secondaires (formant un tore d'axe z) apparaissent sur les parois du cryostat de la bobine.

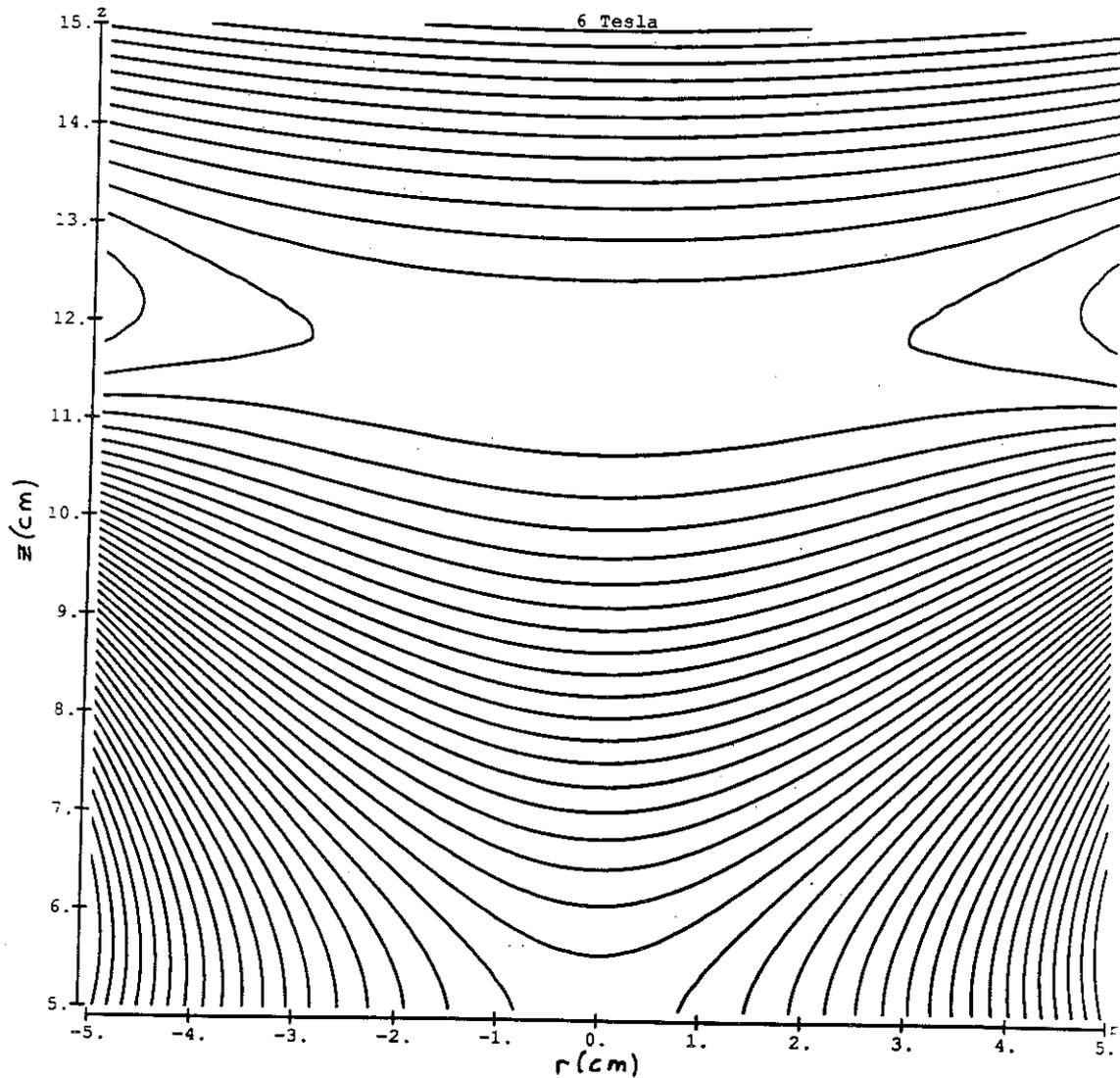


Figure II-2d Courbes de niveau, en fonction de la position radiale et verticale dans la bobine (en cm), de l'énergie potentielle par gramme d'une particule de graphite au voisinage du point de force maximale pour un champ au centre de la bobine de 6 T. Deux isovaleurs sont distantes de 10^{-5} J/g. L'équilibre central est rompu : une particule de graphite viendrait maintenant se plaquer contre les parois du cryostat en $z = 12$ cm.

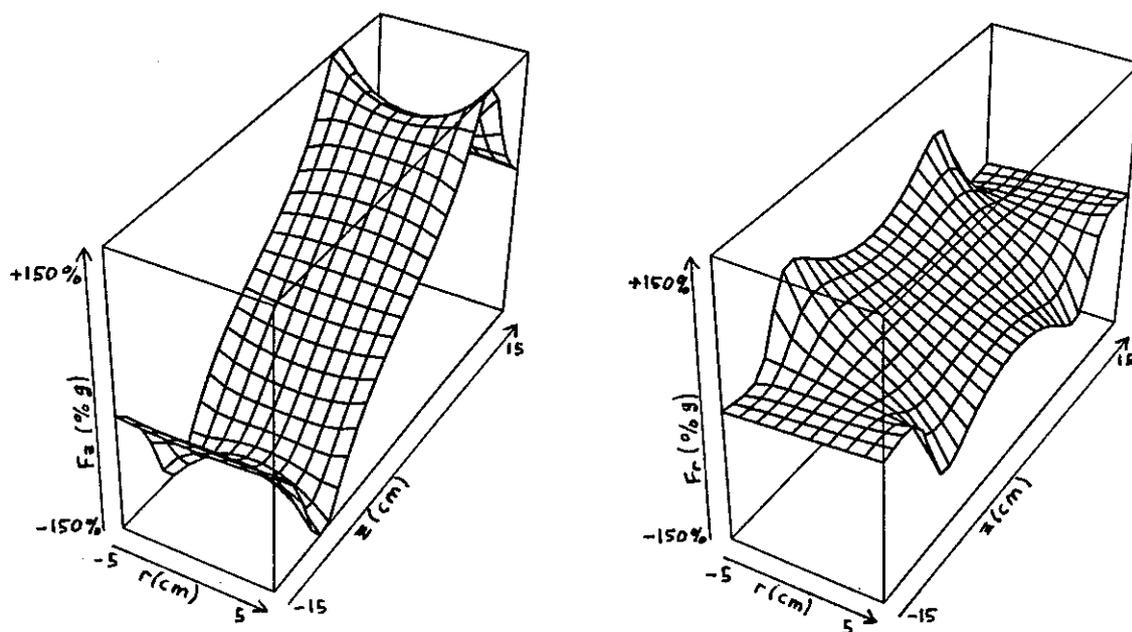
Nous avons calculé la variation spatiale des forces agissant sur un matériau en condition de lévitation magnétique statique. Les surfaces de la figure II-3 représentent l'amplitude des forces magnétiques verticales et radiales calculées pour un champ de 5.2 T. L'allure de ces courbes est indépendante de la valeur du champ, l'amplitude est proportionnelle au carré de la valeur du champ. Les courbes de niveau de la figure II-4 reprennent ces données et représentent la norme des forces résiduelles près de la zone d'équilibre en fonction de l'amplitude du champ. Sur ces figures, deux isovalues sont distantes de 2 % de la norme de l'accélération g .

A 4.9 T, la gravité n'est pas encore compensée par le champ magnétique : la première isovaleur figurée en trait gras (Figure II-4a) correspond à 4 % de g .

A 5 T, la gravité est compensée à mieux que 2 % dans un volume utile de l'ordre du centimètre cube, de forme allongée suivant la verticale (Figure II-4b).

Pour des champs plus élevés, ce volume se scinde progressivement en deux parties de tailles plus petites : la zone supérieure correspond à la position d'équilibre d'un corps diamagnétique, la zone inférieure est une zone d'instabilité vis à vis d'un déplacement vertical (Figure II-4c).

Cette gravité compensée, ici valable pour un matériau très fortement diamagnétique, est moins homogène que celle obtenue dans l'espace. On a par contre, pour l'élaboration de matériaux, l'avantage d'une lévitation sans contact, ce qui n'est obtenu que dans les techniques de chute libre avec l'inconvénient de temps d'expérience très courts ; les coûts d'expérimentation sont également très différents.



a) force magnétique verticale

b) force magnétique radiale

Figure II-3 Amplitude relative des forces radiales et verticales magnétiques agissant sur substance diamagnétique (graphite polycristallin dans 5.2 T au centre de la bobine). Entre 0 et 12 cm la force radiale tend à ramener une substance diamagnétique sur l'axe ; elle l'excentre au delà. La force verticale est maximale en $z = 8$ cm. L'axe horizontal correspond à l'écart radial à l'axe de la bobine (5 cm de part et d'autre), l'axe diagonal en perspective correspond à la distance verticale au centre de la bobine (de -15 à +15 cm), l'axe vertical correspond à l'amplitude de la force verticale (de -150 % à +150 % de la gravité). Dans le repère de la figure, une force verticale positive est dirigée vers les z positifs, une force radiale positive est dirigée vers les r positifs.

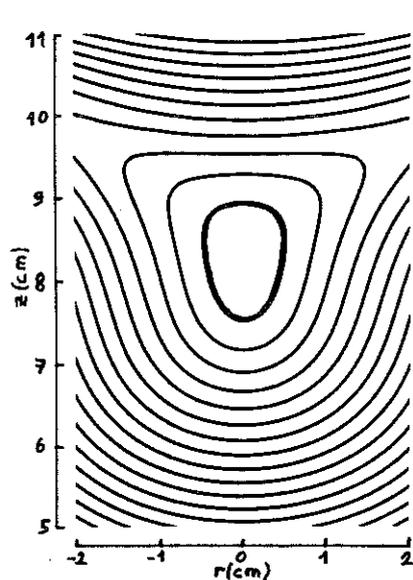
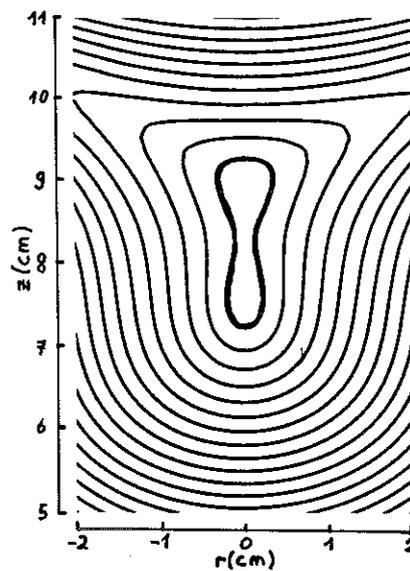
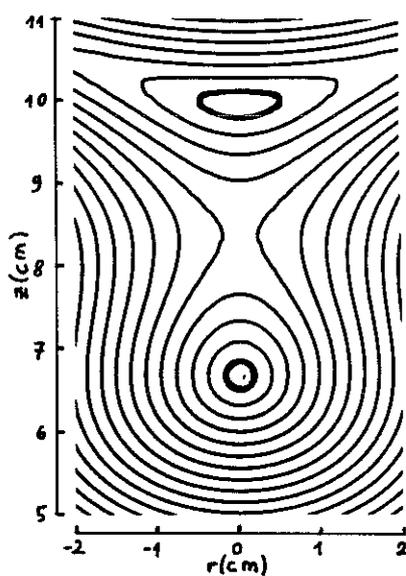
a) $B = 4.9 \text{ T}$ b) $B = 5 \text{ T}$ c) $B = 5.2 \text{ T}$

Figure II-4 Compensation de la gravité en fonction de la position (en cm) et du champ appliqué, au voisinage du point de force verticale maximale. Les isovalues de la norme de la force résiduelle totale (radiale et verticale) sont tracées pour des valeurs multiples de 2 % de g . La plus faible valeur est figurée en trait gras (4% en a et 2 % en b et c).

2-4 Confirmation expérimentale

Nous avons choisi de modéliser les forces agissant sur une particule de graphite parce qu'à notre connaissance, ce matériau possède le plus fort diamagnétisme spécifique à température ambiante, $-7.8 \cdot 10^{-6}$ uem/g [II-4]. Il nous a alors été facile de confirmer ces calculs au laboratoire, en étudiant la lévitation du graphite dans la bobine modélisée. Cette bobine supraconductrice permet d'atteindre 8 T dans un trou d'accès vertical à température ambiante de 10 cm de diamètre. Dès 5.25 T, le graphite est suspendu en impesanteur ; une légère perturbation mécanique le fait osciller autour de sa position d'équilibre stable. Au delà de 6 T, l'équilibre devient précaire et l'échantillon de graphite quitte l'axe de symétrie de la bobine pour se plaquer contre la paroi du cryostat. Ces résultats, également vérifiés dans un autre dispositif (voir photo page 3) ont été obtenus pour du graphite polycristallin ; par contre la lévitation d'un monocristal n'a pu être observée pour ces valeurs de champ. En raison de la forte anisotropie magnétique de ce matériau, la direction de plus forte susceptibilité algébrique (suivant les plans (a,b)) s'aligne parallèlement au champ. Cette susceptibilité est de fait très inférieure en valeur absolue à celle de l'axe c ($\chi_{ab} = -0.5 \cdot 10^{-6}$ uem/g, d'après [II-4], d'où $\chi_c = -22.4 \cdot 10^{-6}$ uem/g) : un champ très supérieur est donc nécessaire pour obtenir la lévitation. Nous avons pu vérifier ce comportement sur un monocristal de graphite de 20 cm^3 .

Outre le cas particulier du graphite, tous les matériaux diamagnétiques peuvent être mis en lévitation magnétique statique stable pourvu que l'on dispose de champs suffisamment élevés. En utilisant les forts champs délivrés par la bobine hybride du SNCI à Grenoble, nous avons ainsi pu vérifier la possibilité d'une mise en lévitation de divers matériaux solides et liquides. Ces résultats et leurs implications ont été publiés et sont rapportés en fin de chapitre [II-5][II-6][II-7]. Nous avons directement observé depuis le sommet de la bobine hybride la mise en impesanteur de substances diamagnétiques et confirmé cette observation par un capteur de déplacement (rupture d'un faisceau infra-rouge). Nous avons ainsi pu confirmer qu'il était possible de maintenir en impesanteur des corps purs tels que l'eau, l'alcool, l'acétone, le bismuth, l'antimoine et des matériaux ordinaires tels que le bois et le plastique (Tableau II-1).

	B au centre (T)	BdB/dz (T ² /cm)
Eau	27	30
Ethanol	21	16
Acétone	22	20
Bismuth	15.87	7.3
Antimoine	18.75	12
Bois	21.5	17
Plastique	22.3	20

Tableau II-1 Lévitiation de substances diamagnétiques dans la bobine hybride du Service National des Champs Intenses. Valeurs du champ au centre de la bobine et du produit BdB/dz au point de force maximale, appliquées pour maintenir la substance en impesanteur ([II-5][II-6], publications jointes).

2-3 Autres systèmes magnétiques

Les calculs que nous avons présentés s'appliquent aux matériaux diamagnétiques. Dans le cas des substances paramagnétiques, les surfaces d'énergie potentielle et l'amplitude des forces résiduelles en fonction de la position dans le champ sont semblables : il suffit de remplacer z par $-z$ et d'inverser le signe des valeurs d'énergie, les maxima devenant des minima. On vérifie alors aisément qu'il n'existe pas de position d'équilibre stable isolée. On peut par contre, dans un volume identique à celui calculé précédemment, compenser la gravité à condition de confiner le matériau. Suivant la position par rapport au centre de la bobine, il sera possible d'assurer une stabilité soit verticale soit horizontale de l'équilibre. Dans le cas où la stabilité radiale ne pourra être assurée, l'échantillon se situant alors entre le point de force nulle et le point de force maximale, dans la moitié inférieure de la bobine, il sera nécessaire de confiner le matériau dans un tube de centrage. Sans pouvoir éviter le contact avec un conteneur, on bénéficie cependant toujours comme en microgravité d'une réduction des phénomènes convectifs. De plus, la plupart des matériaux paramagnétiques peuvent facilement être maintenus en impesanteur avec des champs très

modérés, leur susceptibilité magnétique étant d'un ou de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux diamagnétiques.

Nous n'avons traité que le cas de particules dans le vide. Lorsqu'une particule est placée dans un milieu magnétique, les forces alors induites par le champ magnétique peuvent s'exprimer en première approximation en remplaçant la susceptibilité vraie de la particule par sa susceptibilité apparente, différence entre sa susceptibilité vraie et la susceptibilité du milieu. Plus précisément, dans le cas d'une particule sphérique de rayon R et en tenant compte des effets de champ démagnétisant, la force d'origine magnétique vaut [II-8] :

$$\{\text{II-13}\} \quad \vec{F}_m = 2\pi R^3 \mu_l \frac{\mu_s - \mu_l}{\mu_s + 2\mu_l} \text{grad} (B/\mu_0)^2$$

où μ_l et μ_s sont les perméabilités magnétiques du solide et du liquide, et B le champ appliqué. A cette force s'ajoute la contribution de la poussée d'Archimède :

$$\{\text{II-14}\} \quad \vec{F}_a = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s - \rho_l) \vec{g}$$

où ρ_s et ρ_l sont les masses volumiques du solide et du liquide et \vec{g} la gravité.

Dans ces conditions, la lévitation diamagnétique centrée est possible pour un corps trop faiblement diamagnétique, voire paramagnétique, pourvu que la susceptibilité du milieu soit positive et suffisamment élevée par rapport à celle du solide. Nous avons vérifié qu'il était ainsi possible de maintenir en impesanteur apparente dans quelques teslas, des substances faiblement magnétiques solides et pulvérulentes en suspension dans une solution aqueuse paramagnétique de nitrate de gadolinium, la susceptibilité apparente de ces substances étant alors fortement diamagnétique. On observe facilement que le corps trouve son équilibre sur l'axe de symétrie du champ, légèrement au dessus du point de force magnétique maximale. L'impesanteur n'est qu'apparente dans la mesure où les forces de gravité agissent toujours au coeur des particules suspendues, mais cette technique peut permettre d'élaborer des substances très faiblement magnétiques en creuset liquide, évitant toute contamination directe par réactivité avec les

parois d'un conteneur, sans cependant supprimer les contaminations possibles par diffusion dans le liquide.

Plutôt que de simuler la microgravité, il est aussi possible d'amplifier les effets de la gravité par l'application d'une force magnétique. Il est également possible, dans un milieu polyphasé, d'agir sélectivement sur les éléments les plus magnétiques, de les ségréguer ou au contraire d'homogénéiser le milieu en jouant sur le rapport entre la force magnétique et la poussée d'Archimède. Cet effet pourra être exploité aussi bien à température ambiante dans des suspensions, qu'à haute température dans des matériaux partiellement fondus ou des liquides immiscibles. Nous présenterons au chapitre V une démonstration expérimentale de ce phénomène. Comme pour la réalisation d'une impesanteur, une connaissance préalable précise des propriétés magnétiques des substances élaborées est souhaitable pour contrôler la force magnétique appliquée à chaque température, et ce d'autant plus que ces propriétés pourront varier au cours de l'élaboration (appauvrissement ou enrichissement d'une solution, variation de la susceptibilité magnétique avec la température).

II-3 Orientation de substances anisotropes

3-1 Couple sur un solide massif

M. Yu. Abritska et al [II-9] ont calculé l'amplitude du couple mécanique induit par le champ sur un solide magnétique :

$$\{II-15\} \quad K = \mu_0 \int_V \vec{M} \wedge \vec{H} \cdot dV + \mu_0 \int_V \vec{r} \wedge \vec{M} \cdot \nabla \vec{H} \cdot dV$$

où \vec{H} est le champ appliqué, \vec{M} l'aimantation en tout point repéré par sa position \vec{r} et V le volume total de la particule. Le premier terme est la somme des couples élémentaires agissant sur chaque élément de volume tandis que le second terme est le couple total dû aux forces agissant sur chaque élément de volume. Le terme $\vec{M} \cdot \nabla \vec{H}$ correspond au développement de l'expression {II-4}.

En champ magnétique homogène, le second terme de {II-15} est nul. dans le cas d'une substance paramagnétique ou diamagnétique de susceptibilité isotrope et dont la forme est un ellipsoïde de révolution, le premier terme se simplifie puisque le champ démagnétisant et donc l'aimantation est homogène dans tout le volume de la particule. Le moment lié à l'effet de champ démagnétisant vaut alors :

$$\{II-16\} \quad C_{\text{dém}} = - \frac{\chi^2}{4\mu_0} (1-3n) B^2 V \sin 2\alpha$$

où n est le coefficient de champ démagnétisant le long de l'axe de révolution, α l'angle entre l'axe de révolution et la direction du champ homogène B et χ la susceptibilité isotrope de la particule de volume V . Dans le cas d'une substance présentant une anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi$ suivant deux axes orthogonaux, le moment lié à cet effet d'anisotropie vaut suivant les mêmes notations :

$$\{II-17\} \quad C_{\text{anis.}} = - \frac{\Delta\chi}{2\mu_0} B^2 V \sin 2\alpha$$

Les couples, ou les énergies magnétiques associées à ces deux effets, sont proportionnels au carré du champ appliqué et au volume de la particule. L'effet d'anisotropie magnétique dépend de la différence entre les deux valeurs extrêmes de susceptibilité et conduit à une orientation avec l'axe de plus forte susceptibilité algébrique parallèle au champ appliqué tandis que l'effet de champ démagnétisant dépend du carré de la susceptibilité magnétique et du coefficient de champ démagnétisant et conduit à une orientation avec l'axe de plus grande dimension parallèle au champ appliqué.

Le deuxième terme de {II-15} peut apporter une contribution non nulle lorsqu'une particule de forme anisotrope est placée dans une région de champ inhomogène. Le couple lié aux forces d'origine magnétique $\vec{F} = \vec{M} \cdot \nabla \vec{H}$ sera alors lié à l'inhomogénéité de ces forces sur le volume de la particule.

3-2 Facteurs de désorientation

Les couples induits par le champ magnétique peuvent permettre

d'élaborer des matériaux à texture orientée : nous avons cité les travaux de plusieurs auteurs. Pour que l'orientation d'une particule sous champ magnétique soit possible, la variation d'énergie magnétique avec l'orientation de la particule par rapport au champ doit être grande devant l'énergie d'activation thermique $k_B T$. Il est donc nécessaire de conserver à haute température une susceptibilité magnétique ou une anisotropie de susceptibilité suffisante (effet de forme ou effet d'anisotropie).

La cinétique associée à la solidification d'un composé doit permettre la libre rotation des cristallites dans le liquide. Lorsqu'un intervalle de solidification existe, l'équilibre entre particules solides et liquide facilite une orientation par le champ. Récemment, P. de Rango [II-10] a montré également que l'obtention d'une texture orientée par solidification sous champ magnétique d' $YBa_2Cu_3O_7$ était possible lors d'une transformation péritectique (à température fixe), grâce à la cinétique de formation du composé. Nous montrerons au chapitre IV que la cristallogénèse orientée sous champ magnétique de matériaux à fusion congruente est également possible.

Le modèle présenté suppose qu'il n'existe aucune interaction entre particules. Indépendamment des interactions magnétiques dipolaires, il est nécessaire pour éviter les frottements ou blocages mécaniques que la fraction de particules solides par rapport au liquide soit faible. Il est également important de réduire l'influence du creuset, soit en élaborant un volume de matériau important pour réduire l'importance relative des effets de surface, soit en choisissant un creuset apportant le moins de réactions possibles.

De même que l'énergie d'anisotropie magnétique doit être grande devant l'énergie d'activation thermique, les perturbations induites par les flux convectifs doivent être négligeables. De tels flux peuvent en effet induire une désorientation, soit par entraînement des particules, soit parce qu'un champ de vitesse à rotationnel non nul induit sur la particule un couple par effet de viscosité.

Enfin, on sait que l'application volontaire d'un gradient thermique au cours de la solidification d'une substance peut permettre d'obtenir une texture orientée s'il existe une anisotropie de la vitesse de croissance suivant certaines directions cristallographiques. Il est donc nécessaire de prendre en

compte les gradients naturels du dispositif d'élaboration et ceux induits dans le produit à sa solidification, soit pour tenter de les rendre négligeables par rapport aux effets du champ, soit pour au contraire associer les deux contributions.

II-4 Force motrice de la convection

4-1 Principe

La convection naturelle est due à la variation de la densité d'un liquide avec la température. Un effet semblable peut être induit par le champ magnétique dans des liquides magnétiques où la susceptibilité magnétique varie avec la température. Cet effet, représenté sur la figure II-5 est connu dans les ferrofluides et décrit par R. E. Rosensweig [II-11].

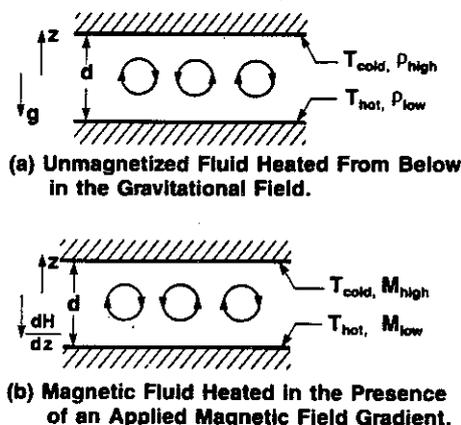


Figure II-5 Convection induite par le champ magnétique dans un liquide paramagnétique. Si le liquide suit une loi de Curie-Weiss, la susceptibilité des parties chaudes est inférieure à celle des parties froides. En orientant convenablement un champ de forces magnétiques par rapport au gradient thermique, il est possible de donner naissance à des boucles de convection. Ici, les parties froides, soumises à une force verticale plus importante que les parties chaudes, viennent les chasser vers le haut. Ces dernières vont alors se refroidir et poursuivre le cycle, engendrant ainsi des boucles de convection [II-11].

Nous avons étudié la convection magnétique dans une solution aqueuse paramagnétique de nitrate de gadolinium à température ambiante

[II-12, publication jointe en fin de chapitre]. D. Braithwaite a réalisé au laboratoire un montage permettant de mesurer la conductivité thermique d'une cellule où la solution paramagnétique peut être soumise à un champ de force magnétique BdB/dz et un gradient thermique de sens quelconques. Suivant la configuration retenue, les effets du gradient de champ et du gradient de température peuvent s'ajouter ou s'opposer. Le paramètre important est le nombre de Rayleigh magnétique Ra_M , analogue au nombre de Rayleigh Ra :

$$\{II-18\} \quad Ra = \frac{g \alpha \Delta T d^3}{\nu k} \quad Ra_M = Ra \left(1 + F_M \left(\frac{1}{T\alpha}\right)\right)$$

Dans ces deux expressions, g est l'accélération due à la pesanteur, α le coefficient de dilatation volumique avec la température, ΔT la différence de température imposée, d la hauteur dans le cas d'une cellule soumise à un gradient de température vertical, ν la viscosité cinématique et k la diffusivité thermique. F_M est la force magnétique par unité de volume. Le nombre de Rayleigh magnétique se déduit en remplaçant le terme $g \alpha$ par :

$$(g + F_M) \alpha + F_M / T.$$

Dans cette dernière expression, le membre de gauche traduit la contribution de la force magnétique F_M à la pesanteur, tandis que celui de droite traduit la force motrice magnétique de la convection, proportionnelle à la variation de la force magnétique avec la température. Nous avons ici supposé que cette force varie en $1/T$ (cas des systèmes paramagnétiques obéissant à une loi de Curie-Weiss).

Dans le cas d'une solution de nitrate de gadolinium de susceptibilité voisine de $1.6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ à température ambiante, une valeur de BdB/dz de l'ordre de $15 \text{ T}^2/\text{cm}$ est suffisante pour que la contribution magnétique soit largement prépondérante. Il est alors possible de totalement bloquer la convection et maintenir un régime diffusif. Il est également au contraire possible d'induire de la convection dans les cas où elle n'existe pas naturellement. La force magnétique appliquée sur le liquide pour contrôler sa convection est très inférieure à celle requise pour le maintenir en impesanteur.

4-2 Implications

La création d'une convection peut être exploitée pour faciliter le refroidissement de dispositifs en impesanteur dans l'espace. Sur terre, on peut également souhaiter améliorer les échanges naturels. Au contraire, la faculté de pouvoir supprimer la convection peut être exploitée dans l'élaboration des matériaux. Nous avons cité [I-1] l'application d'un champ homogène sur un métal liquide pour freiner la convection naturelle et réduire les fluctuations locales de température. Cette technique n'est applicable qu'aux liquides conducteurs, tandis que le blocage de la convection par une force magnétique est applicable à tout système présentant une variation de susceptibilité magnétique avec la température, ce qu'on attend pratiquement de tout système paramagnétique. Il n'est pas non plus nécessaire de maintenir le liquide en impesanteur, et les forces magnétiques ici employées sont très faibles devant celles employées pour compenser la gravité. On peut également s'interroger sur les interactions entre l'orientation induite sur des particules anisotropes et le désordre créé par la convection magnétique.

II-5 Publications

J. Phys. III France 1 (1991) 1423-1428

AOÛT 1991, PAGE 1423

Classification
Physics Abstracts
07.55 — 81.80

Short Communication

Levitation of water and organic substances in high static magnetic fields

E. Beaunon and R. Tournier

Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Laboratoire associé à l'université Joseph Fourier, 25 avenue des Martyrs, 166X - Centre de tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Received 12 March 1991, accepted 16 April 1991)

Résumé. — En utilisant les forts champs magnétiques produits par la bobine hybride du Service National des Champs Intenses (CNRS, Grenoble), nous avons obtenu à température ambiante la lévitation de substances diamagnétiques solides ou liquides telles que l'eau, l'alcool, l'acétone, le bismuth, l'antimoine, le graphite, le bois et le plastique. Ces résultats montrent que les bobines supraconductrices peuvent être utilisées pour l'élaboration de nombreux matériaux en gravité réduite, sans contact avec un contenant.

Abstract. — The levitation of various diamagnetic liquid and solid substances such as water, ethanol, acetone, bismuth, antimony, graphite, wood and plastic has been achieved at room temperature in a strong inhomogeneous static magnetic field. These experiments were performed in the hybrid magnet at the Service National des Champs Intenses (CNRS, Grenoble). These findings show that high field superconducting magnets could be used to provide a contactless, low gravity environment for the elaboration of a wide range of materials.

Introduction.

Levitation of bodies is of great interest for contactless elaboration of pure materials and can be achieved by numerous techniques [1, 2]. One of them is the use of a strong inhomogeneous static magnetic field, but there has been no recent investigation of the ability of high field magnets to levitate organic and mineral solids and liquids. In this paper, we report on experiments showing that even so-called non magnetic materials (which are in fact weakly diamagnetic) may nowadays be levitated in strong magnetic fields.

Magnetic force.

The magnetic energy per unit volume W , of a particle in a magnetic field is :

$$W = - \int_0^{B_a} M dB, \quad \text{with } B_a = \mu_0 H_a,$$

where H_a is the applied field, μ_0 the permeability of free space, and M the magnetization of the particle. B is the magnetic induction or magnetic flux density. When a field gradient exists, a magnetic force tends to drive the particle to regions where its energy is lowered.

For the case of paramagnetic and diamagnetic particles, M is related to H through a dimensionless constant K , the susceptibility ($K > 0$ for paramagnetic and $K < 0$ for diamagnetic particles). For our purpose, it is helpful to consider the specific susceptibility χ . Then the magnetic force per unit mass, F , is :

$$F = (\chi/2 \mu_0) \text{grad} (B_a^2).$$

In S.I. units, F is in N/kg, $\text{grad} (B_a^2)$ in T^2/m and χ in m^3/kg . The value of μ_0 is $4 \pi \times 10^{-7}$ H/m. When the vertical force is stronger than gravity, levitation occurs.

In our experiments, we used vertical coils, in which fields have an axial symmetry. We first consider the case of a particle on the axis of the coil where only a vertical component B_z of the field exists. Effects of the variations of the field off the axis will be discussed later. In this case, the vertical force F_z is :

$$F_z = (\chi/\mu_0) B_z dB_z/dz. \quad (1)$$

Typical field and force profiles obtained are presented in figure 1.

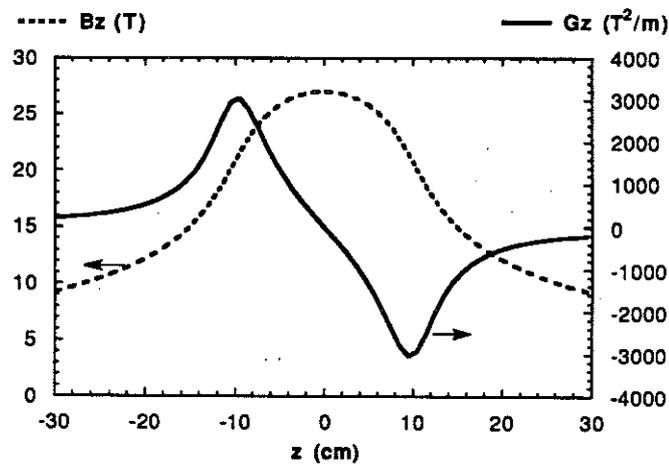


Fig. 1. — Field profiles in the hybrid magnet operating at 27 T. B_z is the vertical (and only) component of the field on the axis of the coil. G_z is the vertical (and only) component of $\text{grad} (B_a^2/2)$ on the axis of the coil (i.e. $B_z dB_z/dz$). z is the distance above the center of the coil. To calculate the force acting on a material, one has to multiply G_z by (χ/μ_0) . Levitation may occur for $z < 0$ for paramagnetic particles, and for $z > 0$ for diamagnetic particles. Vertical stability is obtained when the absolute value of G_z decreases with z .

Levitation may occur below the centre of the coil for paramagnetic bodies or above for diamagnetic ones, when the maximum force is higher than 9.81 N/kg. Stability *versus* the vertical distance above the center of the coil, z , is obtained in regions where the force decreases with increasing z .

Table I. — Conditions for levitation in the hybrid magnet for the different samples studied. Good agreement between the deduced susceptibilities and the data in [3] for pure samples of Bi and Sb confirms the validity of our experiments. B_z and G_z are as defined in figure 1. The value of B_z is measured at the centre of the coil, the value of G_z is calculated at the point of maximum force.

sample	conditions for levitation	remarks
Sb	$B_z = 18.75 \text{ T}$ $G_z = 1208 \text{ T}^2/\text{m}$	χ calculated : $1.021 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ χ in [3] : $1.0218 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
Bi	$B_z = 15.87 \text{ T}$ $G_z = 729 \text{ T}^2/\text{m}$	χ calculated : $1.691 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ χ in [3] : $1.6843 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
plastic	$B_z = 22.28 \text{ T}$ $G_z = 1923 \text{ T}^2/\text{m}$	approximate values since no shape, size and purity effects had been taken into account
wood	$21 \text{ T} < B_z < 21.5 \text{ T}$ $1648 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 1753 \text{ T}^2/\text{m}$	
water	$26.5 \text{ T} < B_z < 27 \text{ T}$ $2961 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 3097 \text{ T}^2/\text{m}$	liquids cling to the test tube before escaping
ethanol	$20 \text{ T} < B_z < 21 \text{ T}$ $1445 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 1648 \text{ T}^2/\text{m}$	
acetone	$22 \text{ T} < B_z < 23 \text{ T}$ $1862 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 2086 \text{ T}^2/\text{m}$	

Levitation of liquids occurred for fields higher than those calculated from (1) and the susceptibility data in [3]. This discrepancy is due to wetting and surface tension effects : it was observed that liquids clung to the test tube before leaving it.

Stability of levitation.

We now extend our discussion to the effects of the variations of the field off axis. It has been shown mathematically that stability of levitation is impossible for paramagnetic particles whereas it can be obtained for diamagnetic particles [4, 5]. Because of the geometry of the hybrid magnet, it was difficult to confirm that both radial and vertical stability has occurred for diamagnetic substances. To do so, we performed a second experiment at CRTBT in a lower field magnet with a larger bore. In this 8 T coil, the field and force profiles are similar to those of the hybrid magnet. The exact expressions for the vertical and radial forces are :

$$F_z = (\chi/\mu_0)(B_z dB_z/dz + B_r dB_r/dz)$$

and

$$F_r = (\chi/\mu_0)(B_z dB_z/dr + B_r dB_r/dr) \text{ respectively.}$$

Table I. — Conditions for levitation in the hybrid magnet for the different samples studied. Good agreement between the deduced susceptibilities and the data in [3] for pure samples of Bi and Sb confirms the validity of our experiments. B_z and G_z are as defined in figure 1. The value of B_z is measured at the centre of the coil, the value of G_z is calculated at the point of maximum force.

sample	conditions for levitation	remarks
Sb	$B_z = 18.75 \text{ T}$ $G_z = 1208 \text{ T}^2/\text{m}$	χ calculated : $1.021 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ χ in [3] : $1.0218 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
Bi	$B_z = 15.87 \text{ T}$ $G_z = 729 \text{ T}^2/\text{m}$	χ calculated : $1.691 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ χ in [3] : $1.6843 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
plastic	$B_z = 22.28 \text{ T}$ $G_z = 1923 \text{ T}^2/\text{m}$	approximate values since no shape, size and purity effects had been taken into account
wood	$21 \text{ T} < B_z < 21.5 \text{ T}$ $1648 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 1753 \text{ T}^2/\text{m}$	
water	$26.5 \text{ T} < B_z < 27 \text{ T}$ $2961 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 3097 \text{ T}^2/\text{m}$	liquids cling to the test tube before escaping
ethanol	$20 \text{ T} < B_z < 21 \text{ T}$ $1445 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 1648 \text{ T}^2/\text{m}$	
acetone	$22 \text{ T} < B_z < 23 \text{ T}$ $1862 \text{ T}^2/\text{m} < G_z < 2086 \text{ T}^2/\text{m}$	

Levitation of liquids occurred for fields higher than those calculated from (1) and the susceptibility data in [3]. This discrepancy is due to wetting and surface tension effects : it was observed that liquids clung to the test tube before leaving it.

Stability of levitation.

We now extend our discussion to the effects of the variations of the field off axis. It has been shown mathematically that stability of levitation is impossible for paramagnetic particles whereas it can be obtained for diamagnetic particles [4, 5]. Because of the geometry of the hybrid magnet, it was difficult to confirm that both radial and vertical stability has occurred for diamagnetic substances. To do so, we performed a second experiment at CRTBT in a lower field magnet with a larger bore. In this 8 T coil, the field and force profiles are similar to those of the hybrid magnet. The exact expressions for the vertical and radial forces are :

$$F_z = (\chi/\mu_0)(B_z dB_z/dz + B_r dB_r/dz)$$

and

$$F_r = (\chi/\mu_0)(B_z dB_z/dr + B_r dB_r/dr) \text{ respectively .}$$

The vertical field and force are slightly increased off the axis, but conclusions about vertical stability remain the same. The radial field gives only a small contribution to the vertical force. The radial force, whose sign depends on z , increases with the distance from the axis of the coil. It can be seen from figure 3 that in the lower region of the vertical stability zone one also has radial stability, whereas for higher regions of the vertical stability zone, the radial force tends to drive the sample from the axis to the inner wall of the magnet. Because of its high diamagnetic susceptibility [6], graphite was chosen for this experiment. Above a certain field, the sample started to levitate and stability was obtained both vertically and radially. As the field was raised further, the sample rose inside the magnet bore and then reached the zone where the radial stability was broken.

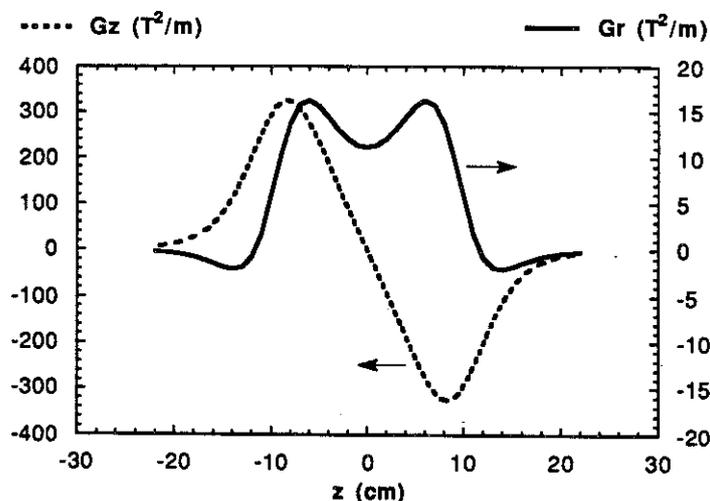


Fig. 3. — Field profiles in the 8 T magnet. G_z and G_r are the vertical and radial components of $\text{grad} (B_a^2/2)$, calculated on the axis of the coil and 1 cm from the axis, respectively. Forces acting on a material may be calculated as in figure 1. One can see that in the region of levitation where vertical stability is achieved ($z > 8$ cm), G_r may either be positive or negative. For $z < 12$ cm, the force acting on a diamagnetic particle points towards the axis, whereas for $z > 12$ cm, a diamagnetic particle would tend to be driven away from the axis.

Levitation started for $B_z \text{ max} = 5.25$ T and $B_z \text{ dB}_z/\text{dz max} = 140$ T²/m. Radial instability was reached at $B_z \text{ max} = 6$ T.

Between these limits, a small displacement of the sample makes it oscillate freely around its rest position.

Conclusion.

We have demonstrated that it is nowadays possible to levitate almost any material by using high static magnetic fields. Beside experimental high performance magnets, commercial superconducting coils are now available which can produce field gradients as high as 2 000 T²/m. This opens the way to numerous new possibilities of contactless material elaboration and the use of magnetic fields is an alternative technique to microgravity experiments in space laboratories. In the case of paramagnetic samples, one has to confine the material in a vertical tube as the radial stability is not achieved in the vertical stability zone.

However, compensation for gravity is still achieved; moreover, it is well known that a magnetic field can damp convection in conducting liquids [7], which can be helpful for defectless material elaboration. Such experiments on melted alloys are now under study in our laboratory.

Acknowledgements.

We wish to express our acknowledgements to Pr. G. Aubert and Dr. J. C. Vallier from S.N.C.I., and to Dr. A. Sulpice from C.R.T.B.T. Grenoble, France, for helpful discussions.

References

- [1] LIN I. J., JONES T. B., *J. Electrostat.* **15** (1984) 53-65.
- [2] BRANDT E. H., *La Recherche* **224** (1990) 998-1005.
- [3] WEAST R. C., Handbook of chemistry and physics, E-109 (1972-1973).
- [4] JONES T. B., *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 5057-5058.
- [5] HOLMES L. M., *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 3102-3109.
- [6] PINNICK H. T., *Phys. Rev.* **94** (1954) 319-326.
- [7] SZEKELY J., Fluid flow phenomena in metals processing (Academic Press, London, 1979).

Pour la Science, 163, mai 1991, pp 14-15

l'on applique. Dans la matière, tout se passe comme si le mouvement des électrons autour du noyau, perturbé par le champ appliqué, contribuait à créer des boucles de courant qui s'opposent à ce champ. Tandis que dans une spire conductrice, ces courants sont dissipés par effet Joule, l'aimantation acquise par la matière ne peut être dissipée et persiste tant que le champ est appliqué. L'aimantation acquise par un matériau diamagnétique est très faible : le champ induit est de l'ordre du millionième du champ appliqué. Certains matériaux ont d'autres propriétés magnétiques plus marquées, comme le paramagnétisme ou le ferromagnétisme, qui s'opposent au diamagnétisme et le masquent.

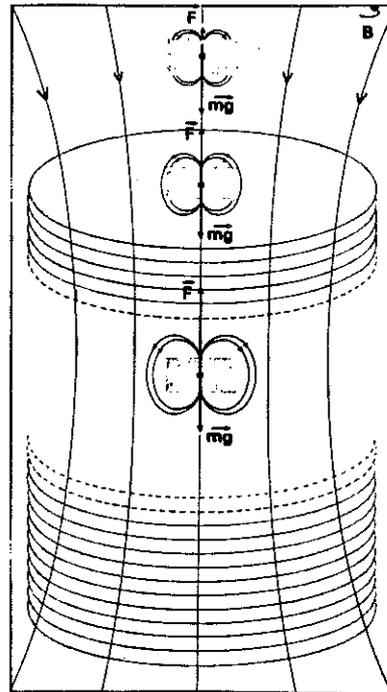
La matière aimantée possède une énergie magnétique volumique proportionnelle à son aimantation et au champ appliqué. Quand l'intensité du champ varie dans l'espace, la matière tend à se déplacer vers les régions où cette énergie est minimale. Un matériau paramagnétique ou ferromagnétique se rapproche des régions de champ magnétique élevé tandis qu'un matériau diamagnétique s'en éloigne. Il résulte de ces tendances une force magnétique proportionnelle à l'aimantation et au gradient du champ appliqué ; cette force s'oppose à la force de gravité dans certaines configurations de champ magnétique vertical.

L'eau qui lévite

Les substances diamagnétiques soulevées par un aimant.

En opposant à la force de pesanteur une force électrique ou magnétique, on peut simuler l'état d'impesanteur et mettre des objets en lévitation. Notre équipe, qui étudie les forces induites par les champs magnétiques statiques, a montré qu'avec les bobines de champ magnétique intense, on peut faire léviter des matériaux réputés non magnétiques.

Lorsqu'elle est soumise à un champ magnétique, la matière acquiert une aimantation qui engendre à son tour un champ magnétique dans son voisinage. Cette aimantation peut avoir plusieurs causes : l'une d'elle, le diamagnétisme, est liée à la perturbation, par le champ appliqué, des trajectoires des électrons en orbite autour du noyau atomique. On sait qu'une spire conductrice soumise à une variation de champ magnétique est le siège d'un courant électrique qui induit un champ magnétique opposé à celui que



Lorsque la force de lévitation est égale à la force de gravité, le matériau est en lévitation.

On démontre que la lévitation magnétique statique n'est obtenue de façon stable qu'avec les matériaux diamagnétiques qui restent en suspension, sans contact avec un contenant ; en revanche, la lévitation des matériaux paramagnétiques ou ferromagnétiques nécessite soit l'utilisation d'un récipient qui confine l'objet et évite sa dispersion, soit un pilotage en continu du champ magnétique qui permet ainsi d'ajuster sa position.

En utilisant les forts champs magnétiques que fournit la bobine hybride du Service national des champs intenses, à Grenoble, nous avons mis en lévitation divers matériaux diamagnétiques : l'eau, le bois, le plastique. Cet appareil est constitué d'une bobine supraconductrice de grand diamètre encerclant une seconde bobine en cuivre. Au centre d'un cylindre vertical de cinq centimètres de diamètre, le champ magnétique atteint 30 teslas soit 700 000 fois le champ magnétique terrestre. Ce champ décroît de part et d'autre du centre le long de l'axe vertical du cylindre. Un matériau diamagnétique lévite de façon stable dans une zone de quelques centimètres cubes, au-dessus du centre ; il est alors soumis à deux forces : la force de gravité qui tend à le faire descendre, et une force magnétique qui tend à lui faire fuir le champ et donc à le soulever. Dans cette zone, la force magnétique décroît quand le matériau s'élève : celui-ci monte tant que la force magnétique est supérieure à la force de gravité. Lorsque les deux forces sont égales, le matériau reste en équilibre stable : il regagne sa position d'équilibre même si l'on tente de l'en éloigner par un déplacement vertical. En outre, il existe des forces magnétiques radiales qui confinent le matériau sur l'axe vertical du champ magnétique : l'objet reste en suspension, sans contact avec les parois du cylindre vertical.

Nous avons réalisé deux dispositifs : l'un pour les solides, l'autre pour les liquides. Nous avons directement observé la lévitation des liquides, du sommet de la bobine, en faisant descendre, au bout d'une canne, une éprouvette contenant du liquide : le liquide sort de l'éprouvette dès que celle-ci est abaissée au-dessous de la position d'équilibre de lévitation du liquide. L'eau lévite dans un champ de 27 teslas, l'alcool dans un champ de 21 teslas. Pour observer la lévitation des solides, nous avons réalisé un dispositif similaire qui permettait de détecter la position des objets au moyen d'un faisceau infrarouge. Nous avons fait léviter du bismuth avec 16 teslas, du plastique avec 22 teslas et du bois avec 21 teslas.

Dans ces deux expériences nous n'avons pu mettre en évidence la stabilité radiale de la lévitation et nous avons, pour



Lévitation d'un anneau de graphite, vu du sommet d'une bobine.

ce faire, utilisé une bobine d'accès plus facile, mais où le champ est plus faible : ce dernier atteint huit teslas dans un cylindre de 10 centimètres de diamètre. Nous avons observé la lévitation du graphite dont le diamagnétisme est supérieur à celui des autres matériaux : entre cinq et six teslas, le graphite reste en lévitation sans contact avec le cylindre vertical. Lorsque l'on augmente le champ, le graphite s'élève, quitte la zone de stabilité radiale, reste en lévitation, mais vient toucher les parois du tube.

Nous pensons que cette technique peut être utilisée pour l'élaboration de nombreux matériaux, car la réduction de la gravité atténue les échanges par convection et diminue ainsi le nombre de défauts.

De plus, la lévitation sans contact supprime les éventuelles pollutions par réaction avec le contenant. En outre, beaucoup de matériaux ont des propriétés magnétiques anisotropes – dépendant de la direction – qu'ils conservent en partie jusqu'à leur température de fusion. Par solidification dans un champ magnétique homogène, on obtient des substances orientées suivant un axe préférentiel d'aimantation : Patricia de Rango et ses collègues du Centre de recherches sur les très basses températures, ont récemment démontré un

tel effet d'orientation sur le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ solidifié dans un champ magnétique homogène.

La plupart des matériaux organiques ont des propriétés diamagnétiques, et l'on devrait pouvoir élaborer des protéines orientées dans des conditions de lévitation et réaliser la cristallogénèse contrôlée de ces macromolécules.

Afin de démontrer que les substances organiques lévitaient, nous avons utilisé les ressources du Service national des champs intenses de Grenoble. Nous avons également vérifié que les bobines supraconductrices NbTi et Nb₃Sn réussissent aujourd'hui à produire des forces magnétiques suffisantes pour mettre la plupart des substances organiques en lévitation. L'arrivée sur le marché de nouveaux conducteurs encore plus performants – comme les phases de Chevrel ou les supraconducteurs BiSrCaCuO – permettra d'accroître les forces magnétiques appliquées à une substance et les volumes disponibles pour la synthèse des matériaux en lévitation. Nous pensons que la lévitation statique se développera dans de nombreux laboratoires qui prépareront ainsi, sur terre, des matériaux qu'ils envisagent d'élaborer en microgravité dans l'espace.

Eric BEAUGNON et Robert TOURNIER
CRTB. CNRS - GRENOBLE

Nature, 354, 1991, pp 134-136

Magnetically controlled convection in a paramagnetic fluid

D. Braithwaite, E. Beaugnon & R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS,
BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

CONVECTION in a liquid is important for problems involving heat transfer and crystal growth from a melt. The driving force for convection is usually the density difference between hot and cold regions of the fluid. If the fluid has a magnetic susceptibility that varies with temperature, magnetic forces, rather than buoyancy, can be made to drive convective motion. Studies on ferrofluids (suspensions of ferromagnetic particles¹) have shown that magnetic convection can be initiated in a homogeneous magnetic field^{2,3} and enhanced in a field gradient⁴. We show here that the strong magnetic fields available from superconducting magnets can be used to induce magnetic convection in normal paramagnetic fluids, such as solutions of paramagnetic salts or melts of paramagnetic solids. We have used a magnetic field both to enhance and to suppress buoyancy-driven convection in a solution of gadolinium nitrate, the sign of the effect depending on the relative orientation of magnetic-field and temperature gradients. The effect might be exploited in heat-transfer devices or to control microstructures in crystal growth.

For a paramagnetic fluid, the magnetization, M , is proportional to the applied field: $M = \chi H$. Here χ is the magnetic susceptibility, the temperature dependence of which follows Curie law behaviour ($\chi \propto T^{-1}$). In a magnetic field gradient, the force per unit volume on the fluid is

$$F = \mu_0 M \frac{\partial H}{\partial z} = \mu_0 \chi H \frac{\partial H}{\partial z}$$

The important quantity for the magnetic force is therefore the

square field gradient. We will express numerical values of $\mu_0^2 H(\partial H/\partial z)$ in units of $T^2 m^{-1}$.

Convection in the fluid increases the efficiency of heat transfer and is quantified by the Nusselt number, the ratio of the apparent thermal conductivity in the presence of convection to that in its absence. In the absence of a magnetic field, buoyancy-driven convection is governed by the Rayleigh number $Ra = g\beta\Delta T\delta^3/a\nu$, where g is the acceleration due to gravity, β is the coefficient of thermal expansion, δ is the vertical height of fluid in the Bénard configuration, ΔT is the temperature difference, a is the thermal diffusivity and ν the kinematic viscosity.

For a paramagnetic fluid in a magnetic field gradient, the magnetic equivalent of β is

$$-\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial T} \cong \frac{1}{T}$$

and the term $g\beta$ is replaced by $\beta(g + F_m) + F_m T^{-1}$, where

$$F_m = \frac{\mu_0 \chi}{\rho} H \frac{\partial H}{\partial z}$$

is an acceleration (force per unit mass) due to the magnetic force on the fluid, which can be positive or negative, and ρ is the density of the liquid. We can therefore define a magnetic Rayleigh number

$$Ra_m = Ra(1 + F_m g^{-1}(1 + (T\beta)^{-1})) \quad (1)$$

The magnetic part becomes dominant when $|F_m g^{-1}(1 + (T\beta)^{-1})| > 1$. As the field gradient is independent of the temperature gradient, the magnetic and buoyant contributions may be of the same sign or of opposite sign. Convection can be either enhanced or reduced.

The paramagnetic fluid, prepared by dissolving 4.33 g of gadolinium nitrate in 10 ml of water, has a measured specific susceptibility of $1.63 \times 10^{-7} m^3 kg^{-1}$ at room temperature. The magnetic term will therefore become dominant for a square field

gradient of $5 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$. The fluid was placed in a 10-mm-high cylindrical cell (diameter 25 mm) closed with two horizontal plates (Fig. 1). One plate was kept at constant temperature with flowing water while the other was heated by a constantan heater. The power was monitored by measuring the current and voltage. The temperature gradient was measured with a differential copper-constantan thermocouple with one junction on each plate. The cell, surrounded by polystyrene insulation, was placed in an 8-T superconducting magnet with a maximum $H \text{ d}H/\text{d}z$ of $250 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ (commercially available coils could produce a field almost ten times this value). The magnetic force was downwards if the cell was placed above the centre of the coil, upwards if it was below the centre. The heated plate could be either on the top or the bottom. The apparent thermal conductivity, k_{ap} , was measured by monitoring the stabilized temperature gradient between the hot and cold plates for each value of power and magnetic field. The normal thermal conductivity, $k = 0.85 \text{ W }^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$, was measured with the cell heated from above in zero field, and the Nusselt number, $\text{Nu} = k_{\text{ap}}/k$, was determined for each point.

We used three configurations for the experiments. (1) The cell was heated from below and the magnetic force applied downwards: in this position, natural convection exists and is enhanced by the magnetic contribution. The Nusselt number increases markedly (Fig. 2a) for a given temperature gradient. With the maximum field gradient, the apparent conductivity reached $\sim 7 \text{ W }^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$ for $\Delta T = 20^\circ\text{C}$. In contrast, when we performed the same experiment with a ferrofluid (EMG 901 173A), the initial increase in convection quickly reached saturation as the field was increased. The combination of this saturation and the low normal thermal conductivity measured for the ferrofluid ($k = 0.3 \text{ W }^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$) causes heat transfer to be less efficient than for the gadolinium nitrate solution. For $\Delta T = 20^\circ\text{C}$, the apparent conductivity did not exceed $2 \text{ W }^\circ\text{C}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

(2) The cell was heated from below and the magnetic force applied upwards: in this case natural convection exists but is inhibited by the applied field (Fig. 2b). For square field gradients greater than $15 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$, convection is suppressed altogether, and a state of pure thermal conduction is reached.

(3) The cell was heated from above and the magnetic force applied upwards: in this case there is no natural convection, but convection can be induced by applying a field. For gradients

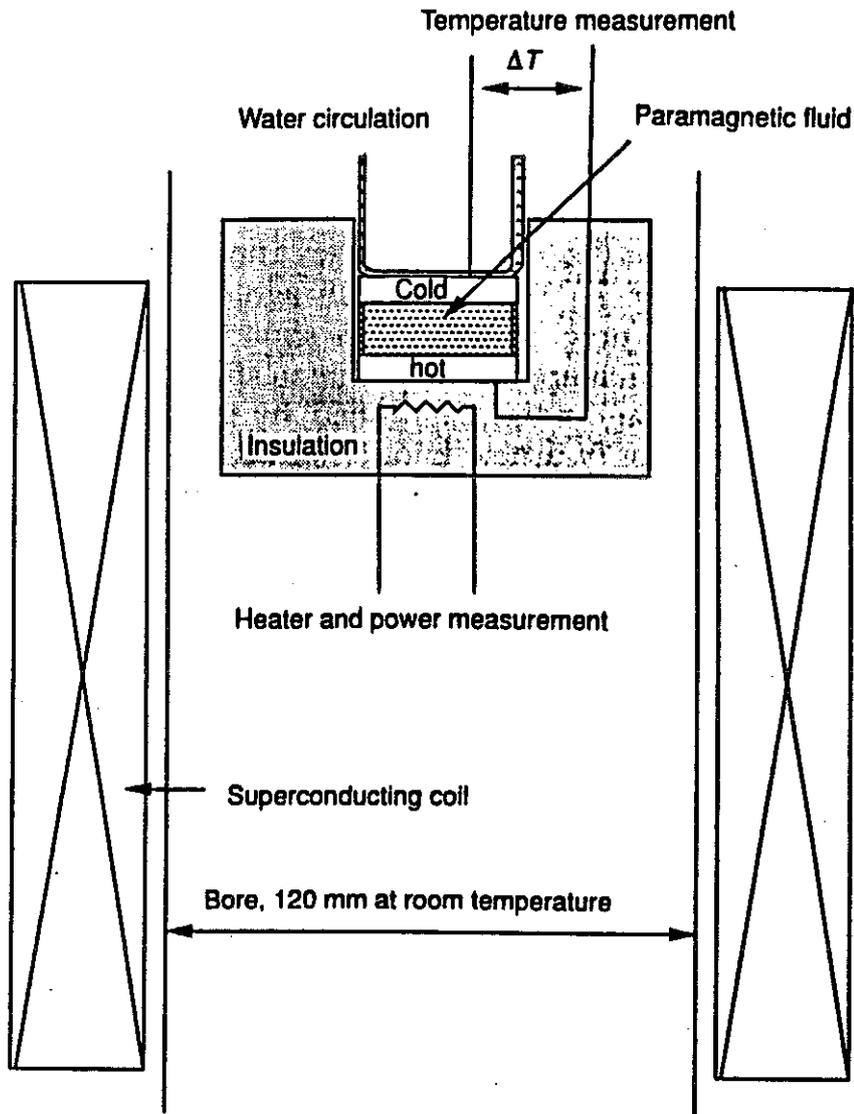


FIG. 1 Schematic view of the experimental setup in the superconducting coil. The convection cell can be used with the heater on the top or the bottom, and can be placed either above or below the coil centre.

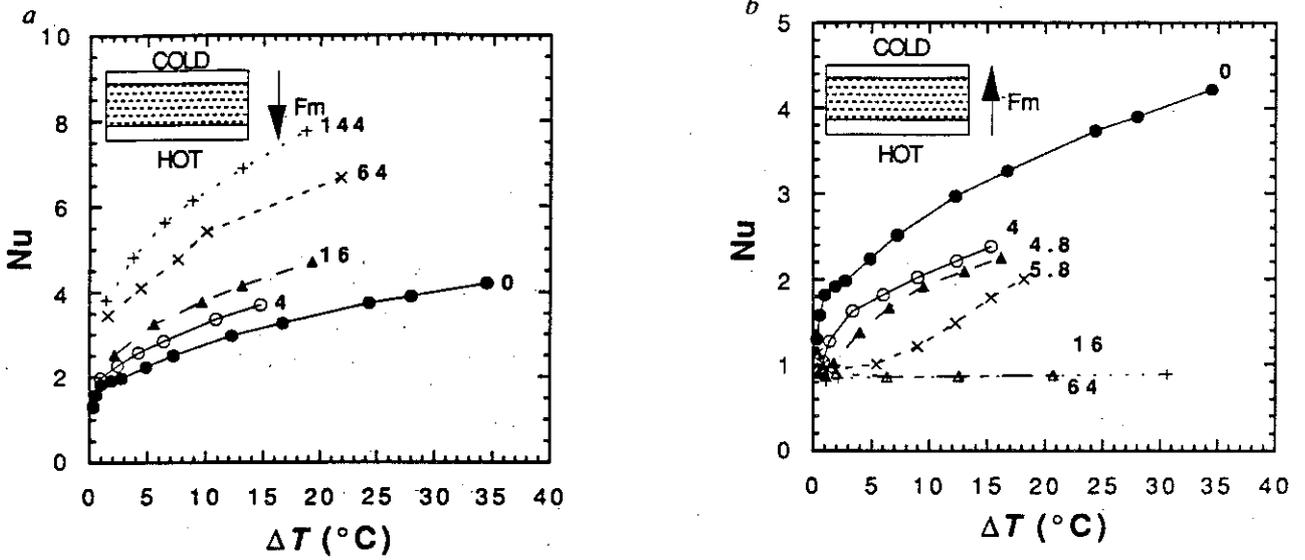


FIG. 2 Nusselt number as a function of temperature difference for configurations 1 and 2. Numbers represent the value of $\mu_0^2 H(dH/dz)$, in units of $T^2 m^{-1}$, for each curve, and the insets show the experimental configuration.

a, Configuration 1; b, configuration 2. In the latter case, natural convection is inhibited by the field, and is suppressed totally for $\mu_0^2 H(dH/dz) > 15 T^2 m^{-1}$.

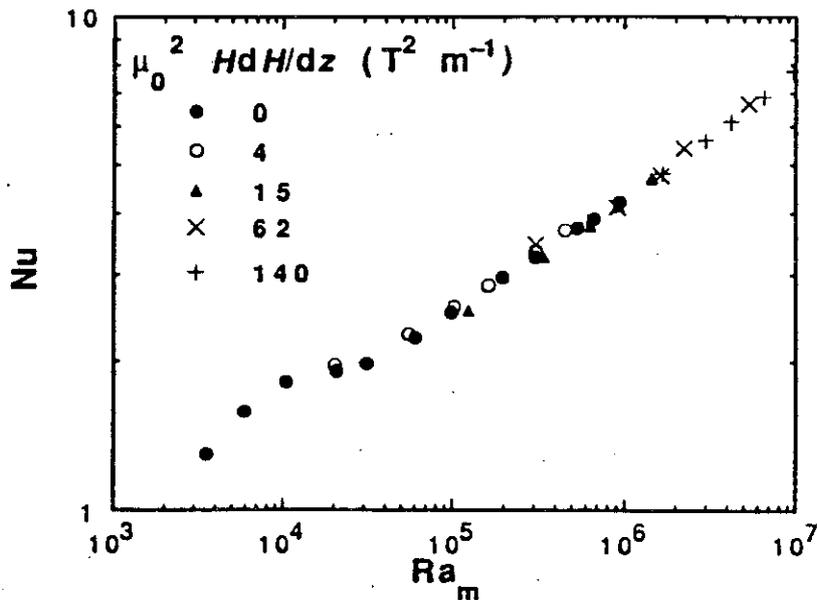


FIG. 3 Global plot of Nusselt against Ra_m for all experiments at different fields. All points lie on a curve characteristic of natural convection. The change of slope around $Ra_m = 10^4$ is due to the transition from the laminar regime to the turbulent regime.

above $15 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$, the magnetic effect dominates and the situation is almost identical to case (1).

Although we do not have accurate values for parameters β and ν of the gadolinium nitrate solution, we have used those for water to estimate the magnetic Rayleigh number from equation (1). For large Ra_m , for which convection is enhanced by the field, a plot of Nu against Ra_m is a smooth curve (Fig. 3) similar to that obtained for natural convection. Prediction of the results is therefore possible, provided the essential parameters β , χ and $d\chi/dT$ are approximately known. When the magnetic force opposes convection, on the other hand, the low magnetic Rayleigh number is the result of the difference of two large numbers, and the uncertainties in the fluid parameters make accurate prediction of results difficult.

As the value of $\sim 5 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ necessary for magnetic effects to dominate thermal effects is obtainable with permanent magnets, and as the efficiency of heat transfer is considerably higher than that measured for a ferrofluid, parafluids such as rare earth salt solutions could prove an alternative to ferrofluids for heat transfer devices. Another possible application is in crystal growth. Reducing convection in a molten liquid during solidification improves the quality and homogeneity of the material; for this reason, microgravity experiments have been carried out in space⁵. On Earth, a homogeneous magnetic field can reduce convection in conducting fluid⁶. In our experiments, the fluid need not be electrically conducting; provided the susceptibility varies with temperature, we can increase or damp convection by placing the fluid in a magnetic field gradient. In addition to producing the levitation⁷ and orientation⁸ effects described previously, it may be possible to use magnetic fields to control the growth rate and microstructure of materials. \square

Received 10 July; accepted 24 September 1991.

1. Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, 1985).
2. Finlayson, B. A. *J. Fluid Mech.* **40**, 753 (1970).
3. Schwab, L., Hildebrandt, U. & Stierstadt, K. *J. Magnet. magn. Mat.* **39**, 113-114 (1983).
4. Nakatsuka K., Hama, Y. & Takahashi, J. *J. Magnet. magn. Mat.* **85**, 207-209 (1990).
5. Carruthers, J. R. *J. Cryst. Growth* **42**, 379-385 (1977).
6. Oreper, G. M. & Szekely, J. *J. Cryst. Growth* **64**, 505-515 (1983).
7. Beaugnon, E. & Tournier, R. *Nature* **349**, 470 (1991).
8. De Rango, P. *et al. Nature* **349**, 770-772 (1991).

ACKNOWLEDGEMENTS. We thank J. Blanchard from Thomson TCMS for advice and M. R. Lees for reading the manuscript. This work was supported by FRAMATOME.

2ème partie :

**ETUDE EXPERIMENTALE DES
EFFETS INDUITS PAR LE
CHAMP MAGNETIQUE LORS DE
LA SOLIDIFICATION
D'ALLIAGES METALLIQUES**

CHAPITRE III

REALISATION D'UN DISPOSITIF D'ELABORATION SOUS CHAMP ET DE MESURE MAGNETIQUE IN SITU

III-1 Introduction

Nous avons réalisé un dispositif permettant d'étudier l'élaboration de matériaux sous champ magnétique statique. Les contraintes à respecter ont été l'obtention de températures élevées dans des champs intenses, sous atmosphère contrôlée. Nous avons pour cela employé une bobine supraconductrice possédant un trou de champ à température ambiante et dans lequel on insert un four haute température de faible diamètre extérieur. Afin de suivre au cours de son élaboration l'évolution des propriétés magnétiques de l'échantillon étudié, nous avons mis au point un magnétomètre haute température de type balance de Faraday [III-1][III-2] permettant d'enregistrer rapidement et de manière continue la susceptibilité magnétique avec une précision et une sensibilité élevées.

III-2 Cryostat et bobine de champ

Afin d'obtenir des champs magnétiques statiques intenses et compte tenu des moyens cryogéniques développés au laboratoire, nous avons choisi d'utiliser un solénoïde supraconducteur à la température de l'hélium liquide. La réalisation de la bobine de champ et du cryostat (Figure III-1) a été confiée à la société Cryogenic Consultant Ltd. L'assemblage final et la mise en service ont été effectués par nos soins.

Le cryostat, de type annulaire, permet de disposer d'un trou de champ cylindrique vertical de 12 cm de diamètre à température ambiante (Figure III-2). Le réservoir d'hélium est en composite époxy - fibre de verre, ce matériau présentant l'inconvénient d'être poreux à l'hélium près de la température ambiante. Ce réservoir est isolé par une double paroi de vide, un écran intermédiaire est thermalisé à la température de l'azote liquide. Dans ce vide d'isolement, des feuilles de super-isolant réduisent les pertes par rayonnement. Compte tenu de la diffusion de l'hélium à travers le vase en époxy, le cryostat doit être autant que possible maintenu en froid et le vide d'isolement doit être périodiquement restauré. A l'intérieur du réservoir d'hélium, des écrans faits de plaques d'époxy cuivrées limitent le rayonnement depuis le sommet du vase vers la bobine supraconductrice. Avec 30 litres d'hélium liquide, l'autonomie de ce cryostat est de l'ordre de 3

jours, selon les pertes engendrées par le cyclage du champ. Le réservoir intermédiaire d'azote doit être rempli tous les 2 jours. Une jauge d'hélium à fil supraconducteur réalisée par nos soins permet de suivre en continu le niveau d'hélium liquide dans le vase.

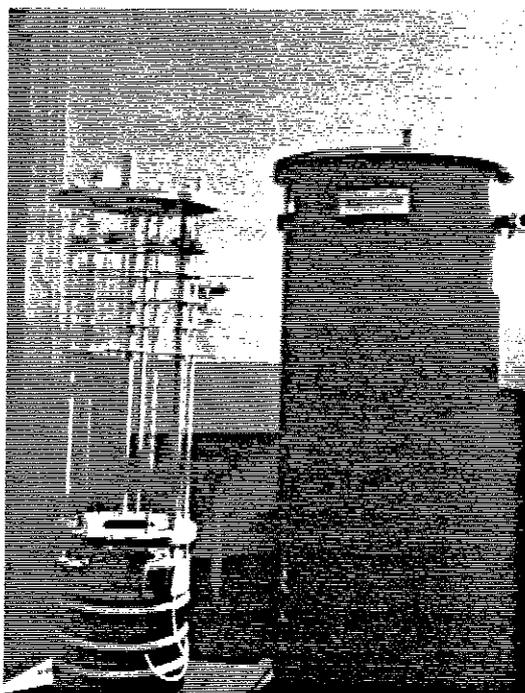


Figure III-1 Bobine supraconductrice de 12 T, son système de suspension (à gauche) et le cryostat (à droite). La bobine est fixée à une platine supérieure par des tubes d'incox et par les amenées de courant en laiton. Des écrans intermédiaires en époxy cuivré limitent les pertes thermiques par rayonnement. L'ensemble est introduit par le sommet dans le cryostat.

Ce cryostat a été originellement conçu pour pouvoir travailler à 2 K. A cet effet, une platine intermédiaire située immédiatement au dessus de la bobine sépare le vase d'hélium en deux parties. Un serpentin roulé sous cette platine permet, par pompage sur le bain d'hélium, d'abaisser sa température en dessous du point lambda de l'hélium. La dépression n'existe que dans le serpentin, et puisque le bain inférieur reste à pression ordinaire, il n'est pas nécessaire que la platine lambda l'isole de façon étanche du bain supérieur. Cette technique permet d'opérer continûment à 2 K, le bain inférieur étant alimenté par le bain supérieur. Toutefois, les caractéristiques de la bobine ne nous permettent pas de bénéficier de cet abaissement de température.

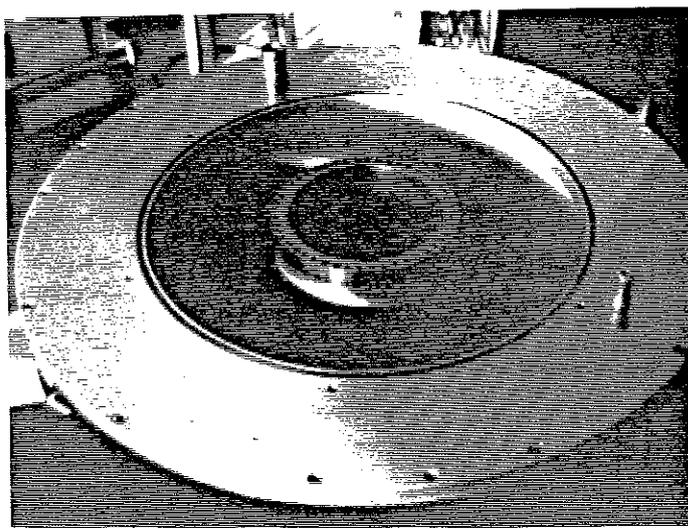


Figure III-2 Vue de dessus du cryostat ouvert. On aperçoit au centre le tube central à température ambiante. La couronne extérieure comprend un double vide d'isolement et un réservoir intermédiaire à la température de l'azote liquide. La bobine prend place dans le réservoir d'hélium entre ces deux éléments.

La bobine est constituée d'un assemblage de deux solénoïdes concentriques. L'extérieur est roulé à partir de brins multifilamentaires de NbTi, l'intérieur, soumis à un champ plus intense, est roulé à partir de brins de Nb₃Sn. Cette bobine est équipée d'un interrupteur supraconducteur permettant d'opérer en mode persistant et de minimiser ainsi la consommation d'hélium. Sa protection en cas de surtension provoquée par une transition ou une cause extérieure est assurée par des résistances montées en parallèle sur chaque enroulement et placées à l'intérieur du cryostat, au sommet du vase, et par des thyristors montés sur radiateurs et placés à l'extérieur du cryostat. Les amenées de courant sont constituées de tubes de laiton dont la partie inférieure immergée dans l'hélium est doublée par un câble méplat supraconducteur. La bobine est suspendue depuis la platine supérieure du cryostat par des tubes en inox.

Cette bobine de fort volume possède une inductance élevée de 93 Henry. A 4.2 K, son courant critique est de 123 A, conduisant à une énergie magnétique de 700 KJ. Il a donc été raisonnable de prévoir en cas de transition une soupape de sécurité de gros diamètre. Opérer à 2 K en

pompant sur le bain d'hélium n'apporte pas d'amélioration du courant critique de la bobine, vraisemblablement parce qu'elle n'est pas limitée par le courant critique du conducteur, mais par des contraintes mécaniques élevées à fort champ magnétique. Au courant maximal, le champ atteint au centre de la bobine, à température ambiante, est de 12 T.

III-3 Insert haute température

Nous avons réalisé un four haute température s'insérant dans le trou de champ cylindrique du cryostat annulaire, dont une vue d'ensemble schématique est représentée sur la figure III-7. Ses différents constituants ont été choisis en fonction de son utilisation en champ magnétique intense et en vue d'obtenir des températures élevées dans un volume disponible à température ambiante réduit : matériaux amagnétiques, faibles interactions entre le champ magnétique et les courants circulant dans l'élément chauffant, pertes thermiques vers le cryostat réduites au minimum.

3-1 élément chauffant

L'élément chauffant est un tube céramique en chromite de lanthane développé par la société Pyrox. Sa géométrie tubulaire nous permet d'obtenir des lignes de courant parallèles au champ magnétique et de réduire les contraintes mécaniques dues aux forces de Lorentz. Il est constitué d'un assemblage à chaud de trois parties : une partie centrale résistive de 30 cm de long et deux extrémités conductrices de 10 cm. Son diamètre intérieur utile est de 2.6 cm pour une épaisseur de paroi de 2 mm (Figure III-3). Par rapport au carbure de silicium plus couramment utilisé pour ce type d'élément chauffant, le chromite de lanthane permet d'atteindre des températures aussi élevées que 1800°C, sans l'inconvénient d'un vieillissement prononcé. A puissance développée identique, son impédance est plus élevée, réduisant les forces de Lorentz. Ce tube est alimenté par une source de courant continu plutôt qu'alternatif pour éviter les vibrations dues à un couplage mécanique résiduel entre le champ et le courant, les lignes de champ n'étant pas parfaitement verticales hors de l'axe de la bobine. Les amenées de courant sont faites de fils d'argent isolés dans une gaine en silicone. Ces fils d'argent sont bobinés sur les extrémités métallisées des parties conductrices du tube

chauffant et maintenus par des pinces de serrage en acier inox. La pince supérieure repose sur une plaque rigide en fibres céramiques et suspend le tube chauffant. L'extrémité inférieure du tube est libre pour permettre sa dilatation.

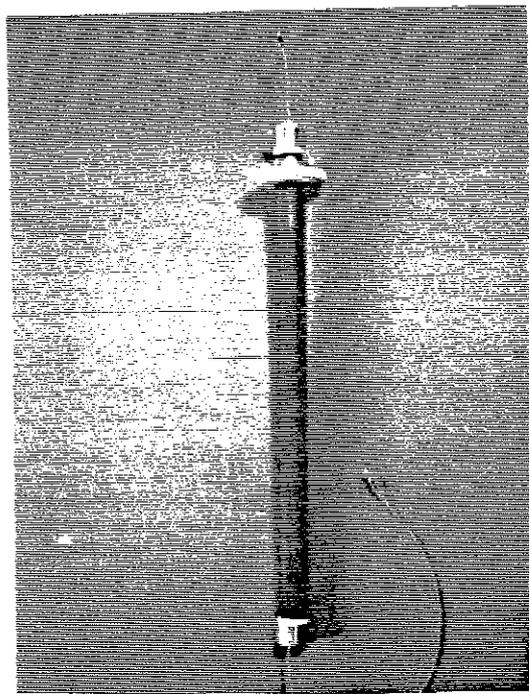


Figure III-3 Elément chauffant en chromite de lanthane. Ce tube creux est constitué de trois parties soudées à chaud : une partie centrale résistive et deux extrémités plus conductrices. Les extrémités sont métallisées en bout. Les amenées de courant sont faites de fils d'argent dans une gaine de silicone et maintenues par des pinces en inox amagnétique. Ce tube est suspendu depuis son sommet par une plaque en fibre réfractaire.

3-2 tube de travail

L'utilisation d'un tube de travail en alumine placé à l'intérieur du tube chauffant permet de découpler les atmosphères des deux éléments. Alors que l'élément chauffant est utilisé sous air, il est possible de maintenir dans le tube de travail une atmosphère contrôlée, voire un vide, du moins dans les limites que permettent la porosité à chaud de l'alumine. La plupart du temps, nous utiliserons de l'argon de qualité supérieure, en circulation continue. L'étanchéité du tube de travail et la liaison avec le circuit de gaz est assurée par deux raccords refroidis par eau et fixés aux extrémités (Figure III-4). Le

raccord inférieur comporte un presse étoupe pour permettre le passage d'un thermocouple Pt/Pt-Rh dans une gaine d'alumine. En raison du faible diamètre de l'élément chauffant, le tube de travail est d'un diamètre intérieur de 16 mm pour une épaisseur de paroi de 2 mm. Les échantillons étudiés, dont la taille est de l'ordre du centimètre cube, sont placés dans des creusets d'alumine ou de nitrure de bore usinés par nos soins, qui peuvent soit reposer sur le sommet du thermocouple, soit être suspendus depuis le sommet du tube de travail.

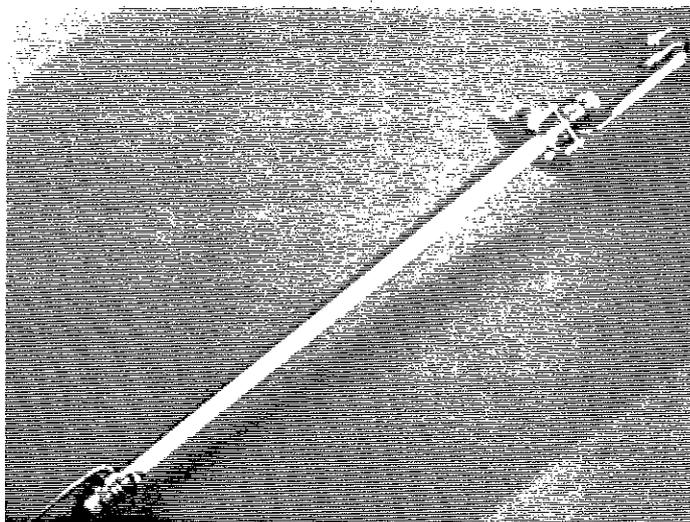


Figure III-4 Tube de travail en alumine. Ce tube est placé au centre de l'élément chauffant. Les extrémités sont munies de raccords étanches refroidis par circulation d'eau. Ce tube est suspendu depuis le sommet du four.

3-3 *isolation et thermalisation*

L'isolation du four est assurée par un alumino-silicate poreux de la société Procélis, dont le frittage a été bloqué par un procédé propre au fabricant. Ce matériau a l'avantage d'être autoporteur, dimensionnellement stable jusque 1600°C, et de supporter de forts gradients de température sans que les différences de dilatation thermique n'induisent de fractures. Un fourreau isolant en trois parties de 2 cm d'épaisseur gaine le tube chauffant, un léger espace vide séparant les deux éléments dans les parties chaudes pour éviter toute réactivité (Figure III-5). Afin d'éviter toute déperdition de chaleur vers le cryostat, une chemise en inox refroidie par une circulation

d'eau permet d'évacuer la puissance dissipée (Figure III-6). Compte tenu des puissances en jeu, un faible débit suffit, puisqu'à 1 kW, l'élévation de température pour un débit de 3 litre/minute est inférieure à 5 °C.

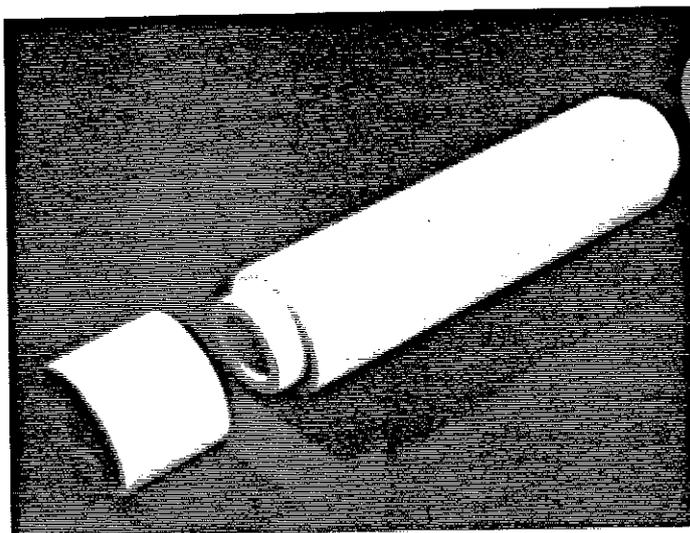


Figure III-5 L'isolation du four est assurée par un fritté poreux réfractaire en trois parties. On aperçoit ici le manchon central et l'un des deux manchons d'extrémité. Le matériaux utilisé (Procélit 1600) a l'avantage d'être autoporteur. Il est dimensionnellement stable jusque 1600 °C en continu.

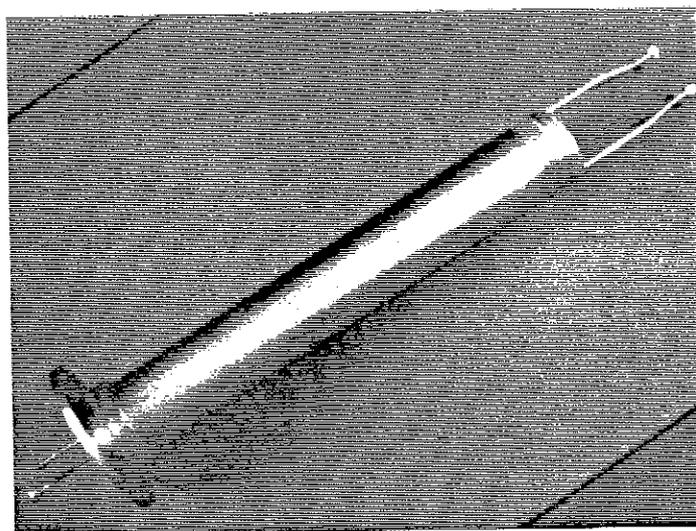


Figure III-6 Le refroidissement de l'extérieur du four est assuré par une chemise d'eau en inox. Cette chemise est munie à sa base d'une platine permettant la fixation du four à la base du cryostat.

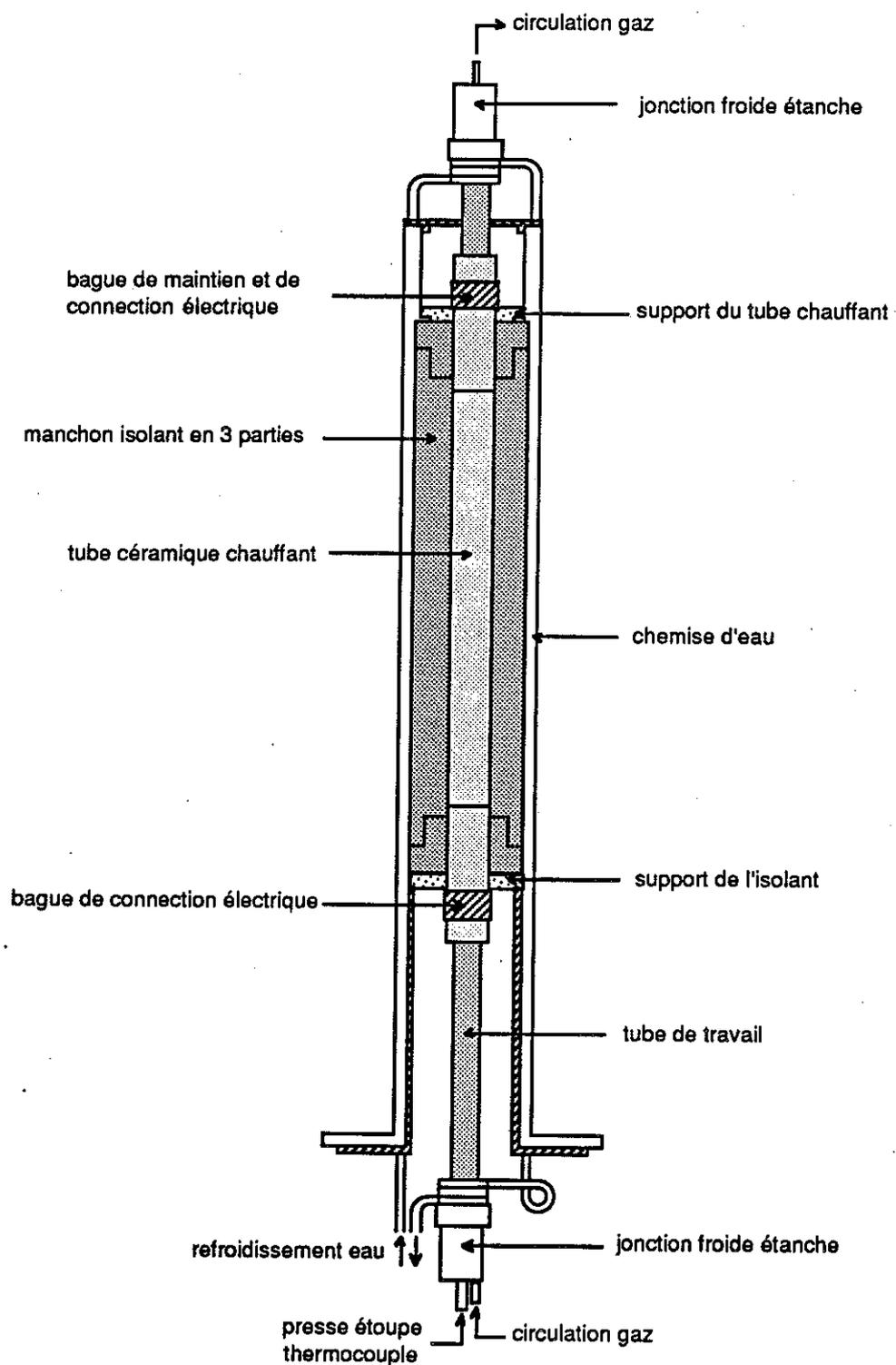


Figure III-7 Vue d'ensemble du four haute température s'insérant dans le cryostat annulaire.

3-4 mise en place dans le cryostat

Prévu initialement pour s'adapter à un dispositif de champ existant au laboratoire, son diamètre extérieur est de 10 cm pour une hauteur de 70 cm. L'espace restant entre la paroi extérieure et le trou de champ du cryostat de 12 cm peut être avantageusement employé pour les amenées de courant et de gaz, regroupant ainsi toutes les connections à la base du four. D'autre part, ce jeu existant permettra d'ajuster l'alignement avec le magnétomètre décrit plus loin. Le cryostat étant surélevé par une table support, le four est fixé par sa platine inférieure à la base du cryostat, des tiges filetées et des entretoises permettant d'ajuster les positions relatives du four et du cryostat pour combiner différentes zones de température et de champ magnétique lors de l'élaboration d'un matériau. La circulation d'eau est maintenue en permanence, même four éteint, la température à l'intérieur du trou de champ pouvant descendre en dessous de 0°C et risquant de geler la chemise d'eau par échange thermique avec le cryostat.

3-5 Performances

Ce four a été dimensionné pour permettre d'atteindre 1600°C, température limite de tenue en continu de l'isolant, l'élément chauffant étant lui capable de travailler jusqu'à 1800 °C environ. L'évolution de la puissance électrique de chauffage en fonction de la température reste modérée malgré le faible diamètre extérieur du four (Figure III-8). On a également pu vérifier que la thermalisation de l'enveloppe extérieure était efficace et qu'aucun point chaud ne risquait d'endommager le cryostat.

Nous avons relevé une carte de température en fonction de la position sur l'axe du four, en déplaçant en l'absence d'échantillon le thermocouple Pt/Pt-Rh de mesure. En raison de la forme très allongée du tube de chauffe, cette carte de température présente une zone homogène étendue (Figure III-9).

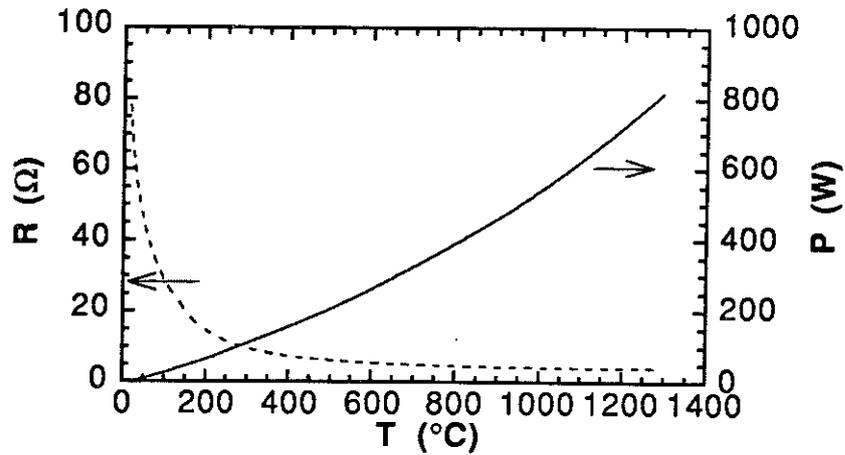


Figure III-8 Evolution de la puissance électrique de chauffage et variation rapide de l'impédance de l'élément chauffant en fonction de la température au centre du four.

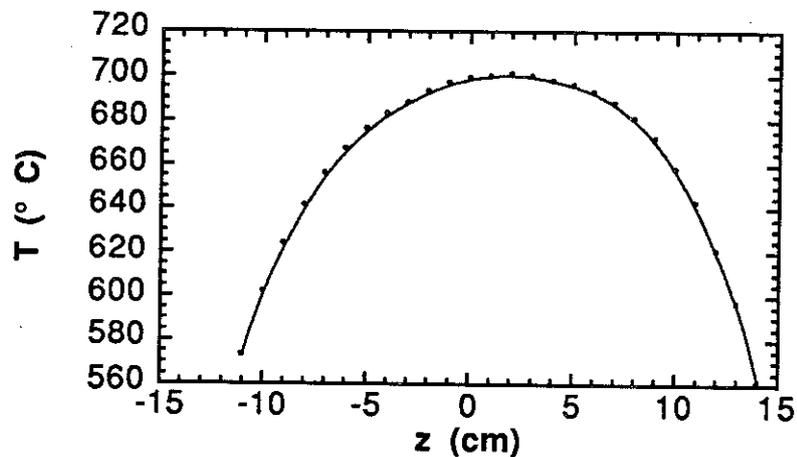


Figure III-9 Carte de température relevée dans le four en l'absence d'échantillon. z est l'écart vertical au centre du four, les valeurs positives correspondant aux points situés au dessus du centre. La température est homogène à ± 2 °C sur 6 cm à 700 °C, le point chaud étant situé 1 ou 2 cm au dessus du centre de l'élément chauffant.

Le contrôle du four peut être soit assuré par un régulateur de température programmable garantissant une précision de 0.2 °C de l'ambiante à 1750 °C, soit commandé en puissance sans régulation par un dispositif décrit plus loin. A basse température ($T < 300$ °C), la régulation est rendue difficile par la variation rapide de l'impédance de l'élément (Figure III-8) et nécessite un contrôle manuel ou un pilotage en puissance.

III-4 Magnétomètre haute température

Pour pouvoir suivre in situ l'évolution d'un échantillon traité sous champ magnétique et compléter ainsi les caractérisations effectuées après traitement, nous avons réalisé un dispositif permettant d'enregistrer en continu sa susceptibilité magnétique. L'échantillon est pour cela placé dans la zone de BdB/dz maximal situé au dessus du centre de la bobine. Dans cette zone, la force exercée sur un échantillon de susceptibilité positive est dirigée vers le bas. La force verticale exercée, proportionnelle à la susceptibilité de l'échantillon, est transmise hors de la zone de champ magnétique et mesurée par une balance électronique. Cette configuration permet de mesurer la susceptibilité d'échantillons solides ou liquides diamagnétiques par un allègement de leur poids apparent. Cet allègement est en général insuffisant pour les mettre en lévitation et risquer de les décoller du porte échantillon. Pour des échantillons paramagnétiques ou ferromagnétiques de susceptibilité élevée, il est ainsi possible d'effectuer des mesures à des forces très supérieures à la gravité puisque la force magnétique est alors dirigée vers le bas.

4-1 schéma d'ensemble

La figure III-10 reproduit le schéma d'ensemble du magnétomètre. L'échantillon dans son creuset repose sur une gaine d'alumine, renfermant un thermocouple, et solidaire d'une pièce de vidage. Une canne en quartz recouvre l'échantillon et le thermocouple, et se raccorde de façon étanche à la pièce de vidage par l'intermédiaire d'une bride. Une pièce annexe non représentée se raccorde à la base de la pièce de vidage et permet le pompage en vide primaire et l'introduction dans la canne d'une atmosphère

contrôlée. La tige filetée à la base de la pièce de vidage contrôle sa fermeture et permet le réglage de la hauteur d'une cale.

Cette cale solidarise la partie haute température d'un long pied en composite époxy-fibre de verre lesté à sa base et qui repose sur le plateau de la balance. La mesure de température est transmise depuis les sorties de la pièce de vidage à la base du pied par du câble compensé. La liaison entre la base et le corps de la balance est par contre assurée par un simple fil de cuivre doré de très faible diamètre pour ne pas perturber la pesée. La balance permet une mesure au milligramme sur une plage de 1200 g, elle dispose en interne d'utilitaires de filtrage pour s'adapter à différentes conditions de pesée. On peut ainsi intégrer la mesure sur des temps plus ou moins longs pour limiter la perturbation causée par des vibrations extérieures.

L'ensemble canne + pied mesure 160 cm de haut pour une masse de 850 g. Il est mis en place sous la bobine, la partie en quartz s'insérant à l'intérieur du four dont le tube de travail est retiré pour augmenter le diamètre utile disponible. La table support sur laquelle repose la bobine a été fermée sur son pourtour pour limiter la perturbation de la pesée par des courants d'air. En raison de la grande longueur de la canne de mesure, en particulier de la zone s'insérant dans le tube de chauffage du four, il est nécessaire d'effectuer un bon alignement entre les différents éléments, ce qui est facilité par l'espace résiduel entre le four et le cryostat et le système de suspension du four par trois tiges filetées à la base du cryostat.

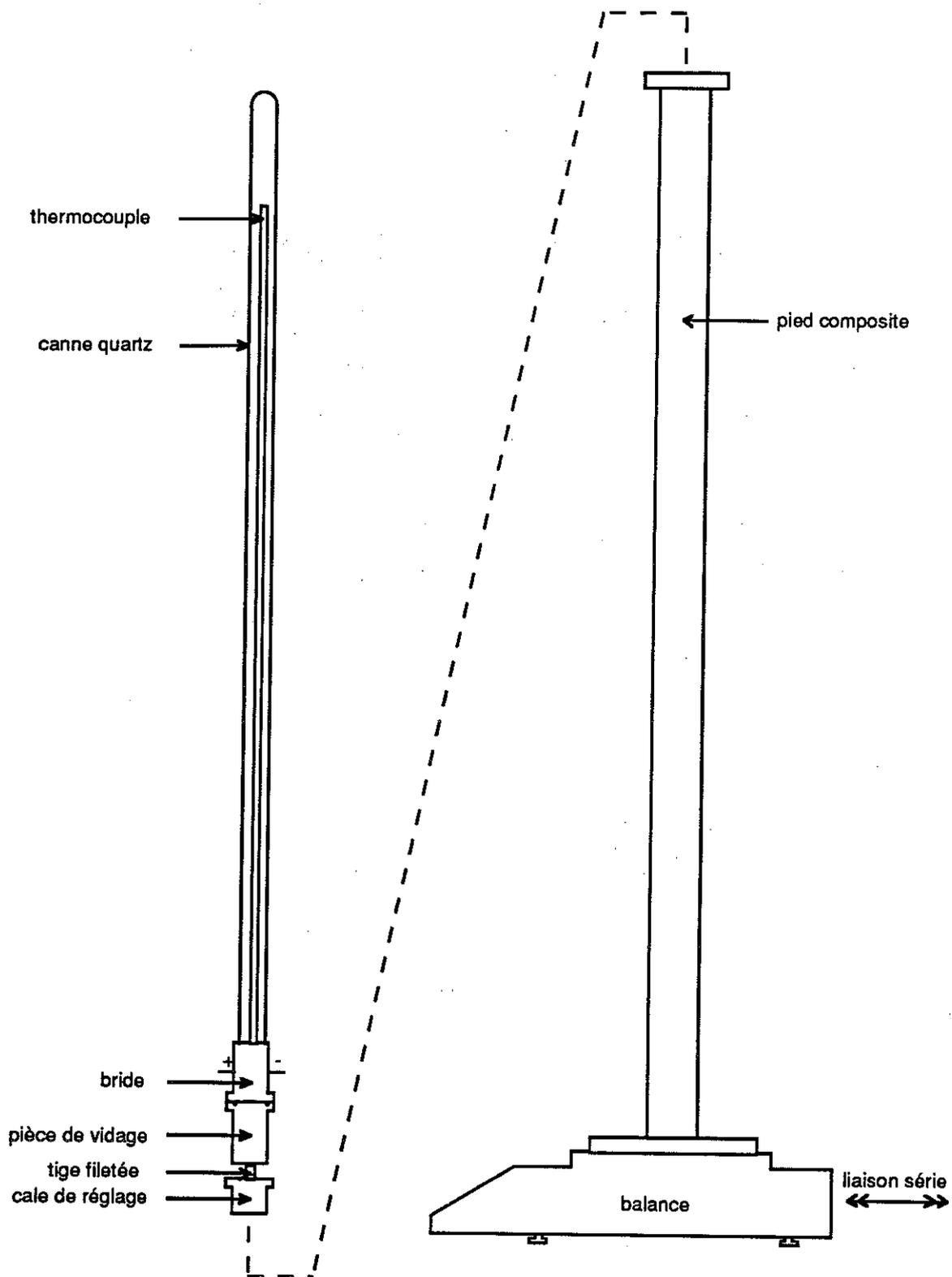


Figure III-10 Vue d'ensemble du magnétomètre haute température : canne haute température, pied de canne et balance électronique.

4-2 Acquisition des données et contrôle du processus

Un Apple II GS regroupe l'ensemble des informations du système. La balance et le régulateur sont reliés à l'ordinateur par des liaisons numériques série. Suivant le mode de fonctionnement, le régulateur de température est maître de la commande du four ou l'ordinateur le pilote par l'intermédiaire d'un compteur 16 bits, le régulateur ne servant alors qu'à la mesure de température. Ce deuxième mode de contrôle a été mis en place pour imposer des rampes de température reproductibles, la proximité de l'échantillon et du thermocouple faussant la régulation, en particulier lorsque la chaleur latente est libérée à la solidification.

Le programme d'acquisition et de pilotage enregistre toutes les secondes le poids apparent, la température et le temps écoulé, contrôle si nécessaire la puissance du four et fournit à l'écran un tracé paramétré par l'utilisateur et fonction des valeurs acquises. Il peut être interrompu à tout instant par l'utilisateur, modifié et redémarré sans perte des données antérieures. Un filtrage des données a été arbitrairement défini pour réduire la taille des fichiers à moins de 64 Koctets.

Deux enregistrements sont simultanément possibles : la moyenne des mesures de force et le temps sont enregistrés pour chaque température pendant tout le processus, la force instantanée est enregistrée en fonction du temps à l'intérieur d'une fenêtre de température programmable.

4-3 Etalonnage et conversion des données

Nous avons estimé d'après le carte de champ fournie par le constructeur la valeur du produit BdB/dz à $3.63 \cdot 10^{-2} T^2/m$ pour un courant dans la bobine de 1 A. Pour contrôler ces données, nous avons mesuré la susceptibilité à l'ambiante du platine et du chrome. En fonction des valeurs connues, nous en déduisons pour le produit BdB/dz , normalisé pour un courant dans la bobine de 1 A, les valeurs respectives de $3.28 \cdot 10^{-2} T^2/A^2m$ et $3.35 \cdot 10^{-2} T^2/A^2m$. En mesurant le signal plus élevé donné par un oxyde de terre rare (Dy_2O_3) et suivant les différentes valeurs de susceptibilité données dans la littérature, nous trouvons $3.21 \cdot 10^{-2} T^2/A^2m$ ou $3.40 \cdot 10^{-2} T^2/A^2m$. Nous avons par la suite retenu la valeur moyenne de $3.30 \cdot 10^{-2} T^2/A^2m$.

La procédure d'acquisition des données s'effectue en deux temps : on effectue d'abord une mesure à vide, sans échantillon mais avec le creuset, dans la gamme de température où le traitement thermique sera appliqué. La contribution magnétique du signal, de l'ordre de 500 mg est la somme de plusieurs termes et varie d'un peu plus de 10% entre la température ambiante et 700 °C (Figure III-11). On effectue ensuite le cycle de mesure avec l'échantillon en place. Dans les deux cas, la balance est tarée en champ nul avant traitement, à une température commune. Un traitement informatique permet ensuite de soustraire de la mesure avec échantillon le signal relevé à vide. Dans le cas de la mesure de système fortement magnétiques, deux remarques peuvent être faites. D'une part le signe relevé étant alors très grand devant la variation en température du signal à vide, il est possible sans effectuer une grande erreur de négliger cette variation. On peut alors en première approximation (dans la pratique à mieux que 1 %) retrancher du signal mesuré la valeur lue à vide à température ambiante. D'autre part, la bobine possédant un fort champ rémanent, il est souhaitable d'effectuer le tarage de la balance en ayant soin de placer l'échantillon hors de la zone de champ magnétique.

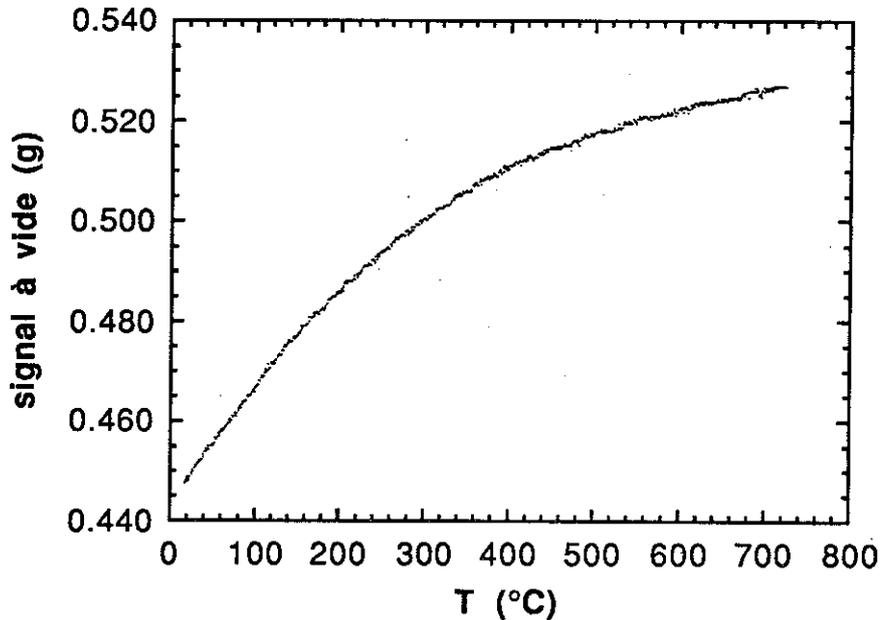


Figure III-11 Signal magnétique mesuré en l'absence d'échantillon. Ce signal intègre la contribution sous champ des différents éléments du dispositif ainsi que la variation de la poussée d'Archimède avec la température. On peut remarquer sur cette courbe le très faible bruit de la mesure.

Malgré la distance séparant la bobine de la balance, le champ induit directement sur la balance un signal important (Figure III-12), sans toutefois perturber sa linéarité, ainsi que nous avons pu le vérifier. La pesée intègre également le signal induit sur le pied et sur la canne. En l'absence de champ magnétique, on peut également observer la variation de la poussée d'Archimède sur la canne en fonction de la température (Figure III-13) : dans la partie chaude du montage, l'air entourant la canne en quartz est libre de se dilater avec la température, induisant ainsi une faible variation apparente du poids.

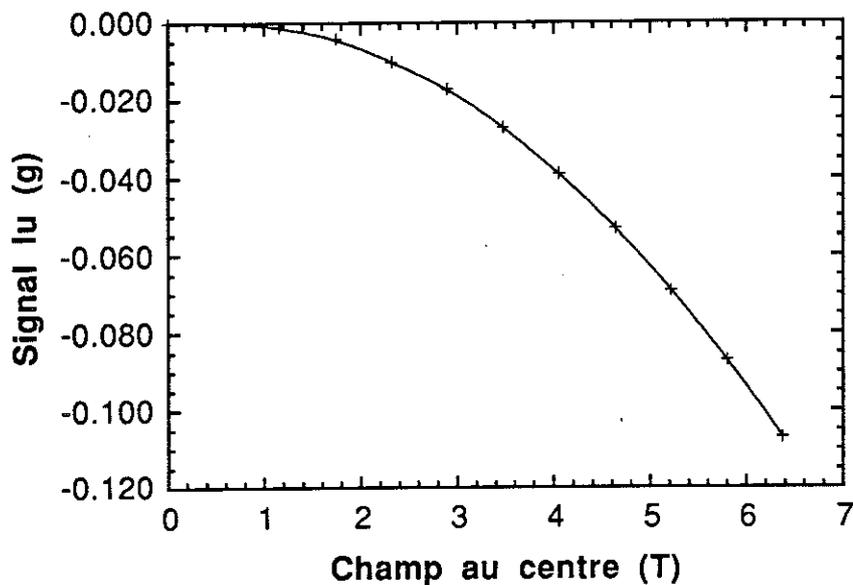


Figure III-12 Signal induit par le champ sur la balance, hors la présence de la canne en quartz et de son pied support.

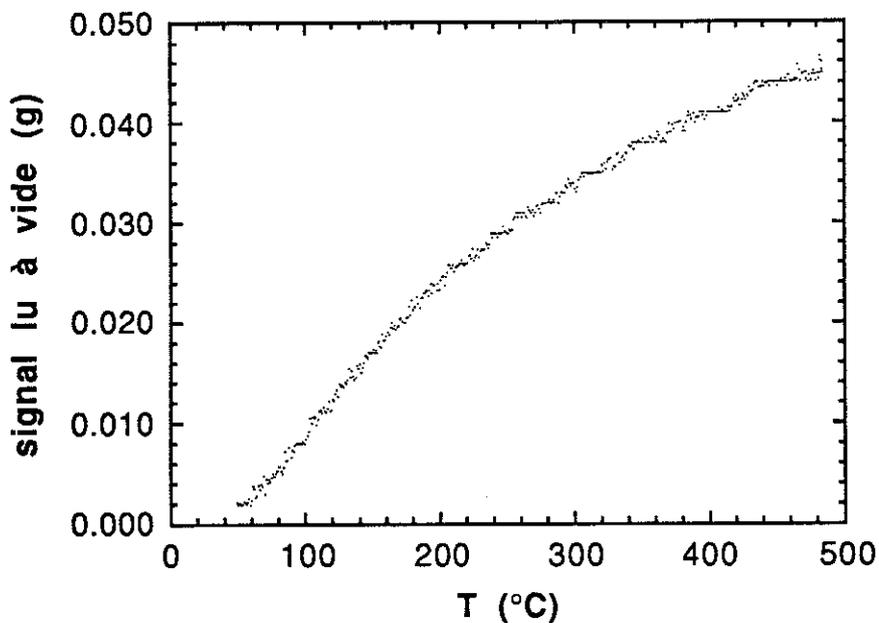


Figure III-13 Signal relevé en champ nul en fonction de la température. Ce signal est dû à la variation de la poussée d'Archimède sur la canne en quartz.

4-4 Performances

L'utilisation d'une balance électronique commerciale nous a permis de disposer rapidement d'une cellule de mesure performante sur six décades. Grâce à la forte valeur du produit BdB/dz à l'endroit où est placé l'échantillon, il est possible de mesurer avec précision la susceptibilité des matériaux étudiés. En raison du principe utilisé, le signal mesuré varie avec le carré du champ appliqué : cette technique de mesure est donc particulièrement adaptée aux expériences en forts champs magnétiques. A faible champ, sa validité est d'autant plus compromise que la bobine utilisée possède un champ rémanent élevé de l'ordre de 10 mT.

Le dernier chiffre significatif donné par la balance est le milligramme. Au champ maximal et pour un volume typique de l'échantillon étudié de 1 cm^3 , la plus petite variation de susceptibilité détectable, correspondant à une variation du dernier chiffre significatif donné par la balance, est de $2 \cdot 10^{-9} \text{ S.I.}$ ($1.5 \cdot 10^{-10} \text{ uem}$). Sur les courbes obtenues, nous avons pu relever que le bruit apparent de la mesure était de l'ordre du dernier digit. On peut par contre observer une dérive de l'ordre de 10 mg par jour. Outre le choix de la référence absolue (valeur estimée du produit BdB/dz en fonction du courant), l'erreur absolue faite sur la mesure peut provenir d'un mauvais étalonnage à vide et d'une mise en place non reproductible de l'échantillon.

III-5 Conclusion

Nous avons réalisé un dispositif d'élaboration sous champ magnétique permettant d'atteindre près de 1600°C dans un champ maximal de 12 T. Ce dispositif a été conçu avec un souci de modularité et de faible coût afin d'envisager et de faciliter toute intervention ultérieure sur des éléments indépendants.

Nous avons été notamment amenés à adapter à ce dispositif une mesure de susceptibilité à haute température. L'emploi d'une cellule de mesure toute montée nous a permis de mettre très rapidement au point cet appareil. La grande linéarité et la reproductibilité de la balance électronique garantissent des résultats fiables dans une large gamme de mesure. Le

traitement informatique mis au point nous a permis d'automatiser le procédé. La rapidité d'acquisition (de l'ordre de la seconde) alliée à la grande capacité de stockage des données permettent un traitement de l'information en fonction du temps, notamment le calcul de la dérivée de la susceptibilité par rapport au temps.

CHAPITRE IV

CRISTALLOGENESE ORIENTEE

IV-1 Introduction

Quelques travaux publiés dans la littérature ont montré la possibilité d'induire une orientation sous champ magnétique de particules anisotropes solides en suspension dans un liquide. Cette orientation par le champ magnétique est a priori soumise à l'existence simultanée d'une phase solide et d'une phase liquide, soit parce qu'un équilibre existe dans tout un intervalle de température, soit parce que la cinétique de formation le permet. Afin d'étudier s'il est également possible, en jouant sur la cinétique de solidification, d'obtenir un tel effet d'orientation dans des systèmes à fusion congruente, nous avons réalisé la solidification sous champ magnétique de deux composés anisotropes. Nous avons choisi, pour illustrer ce phénomène, un élément diamagnétique, le bismuth, et un composé défini paramagnétique, CeNi. Nous avons pu vérifier avec CeNi qu'on obtient effectivement une structure orientée, telle que prévue par le signe de l'anisotropie paramagnétique. Nous nous sommes ensuite attachés à vérifier cet effet avec le bismuth et avons dans ce dernier cas étendu notre étude à l'influence de la vitesse de solidification sur la structure finale obtenue.

IV-2 Solidification de CeNi

2-1 Structure et propriétés magnétiques

Le composé défini CeNi est de structure orthorhombique de type CrB. Son groupe d'espace est Cmcm. Ses paramètres de maille sont $a = 3.783 \text{ \AA}$, $b = 10.372 \text{ \AA}$, $c = 4.286 \text{ \AA}$, la maille contenant 4 atomes de Ce et 4 atomes de Ni. Cette structure est décrite sur la figure IV-1. Le point de fusion de CeNi est de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figure IV-2)

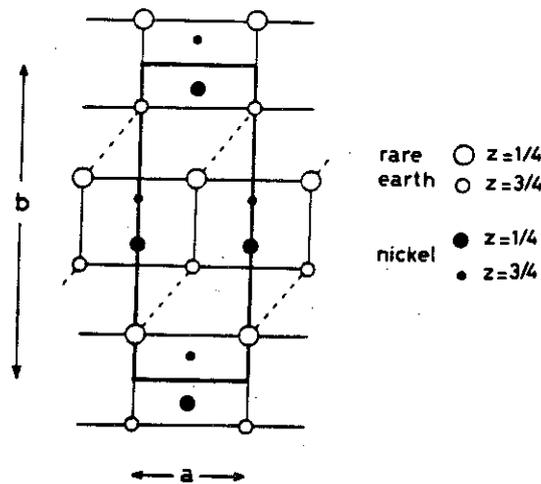


Figure IV-1

Structure du composé CeNi [IV-1]

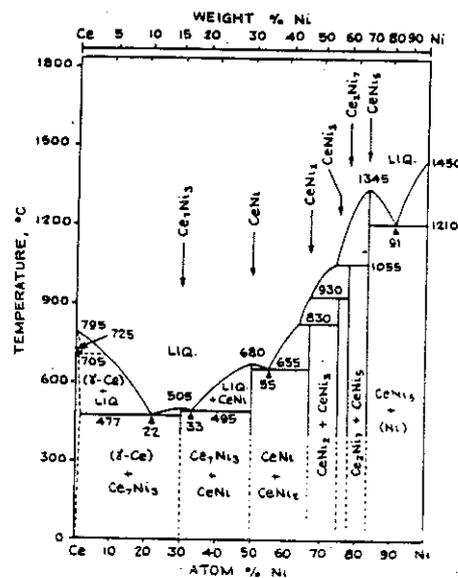


Figure IV-2

Diagramme de phase du système Ce-Ni

G.Fillion et al [IV-1] ont mesuré la susceptibilité magnétique d'un monocristal de CeNi à l'aide d'un SQUID de 3.7 K à 300 K, dans des champs magnétiques jusque 4.5 T. Les susceptibilités suivant les axes a et b sont très voisines et inférieures à celle mesurée suivant l'axe c. A température ambiante, d'après leur courbe, la susceptibilité suivant c est de $2.2 \cdot 10^{-3}$ uem/mole soit $1.1 \cdot 10^{-5}$ uem/g. ($1.4 \cdot 10^{-7}$ m³/kg S.I.) tandis qu'elle est de l'ordre de $1.7 \cdot 10^{-3}$ uem/mole soit $0.85 \cdot 10^{-5}$ uem/g. ($1.1 \cdot 10^{-7}$ m³/kg S.I.) suivant les axes a et b. Le signe de l'anisotropie magnétique mesurée à température ambiante entre l'axe c et les deux autres directions ($\Delta\chi = 2.5 \cdot 10^{-6}$

uem/g. soit $3.1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg S.I.}$), s'il est conservé à haute température, suggère que des cristallites en cours de solidification et placées dans un champ magnétique pourront s'aligner dans la partie de métal encore liquide avec l'axe c parallèle au champ appliqué.

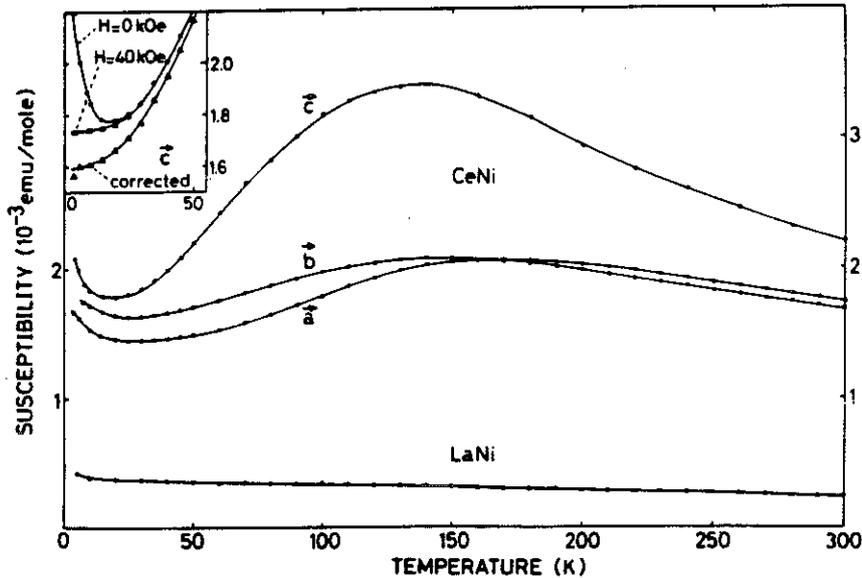


Figure IV-3 Susceptibilité magnétique d'un monocristal de CeNi en fonction de la température et suivant les axes cristallographiques [IV-1].

2-2 Solidification orientée sous champ magnétique

Nous avons préparé par fusion en creuset froid un alliage Ce Ni dans les proportions Ce 71 % Ni 29 % en masse. Pour comparer à conditions égales l'effet du champ magnétique sur la microstructure de solidification, nous avons réalisé une première fusion dans le dispositif décrit précédemment, mais en l'absence de champ magnétique. Le traitement thermique comprend une surchauffe de 20 °C par rapport au point de fusion, suivie d'un refroidissement à 20 °/h jusque 500 °C puis 100 °/h jusqu'à température ambiante. Nous avons ensuite reproduit le même cycle thermique sous un champ magnétique inhomogène de 5 T appliqué durant tout le traitement pour permettre la mesure simultanée de la susceptibilité magnétique (Figure IV-4). Cette mesure effectuée dans une première version moins performante du magnétomètre ne nous permet pas de donner avec rigueur une valeur absolue de la susceptibilité, notamment à haute température, mais permet néanmoins de comparer avec justesse les valeurs

relatives à une température donnée. La courbe relevée au chauffage (figurée en traits pointillés) et correspondant donc à l'échantillon solidifié sans champ magnétique, se situe, dans tout le domaine où le composé est solide, en dessous de la courbe relevée au refroidissement (figurée en traits pleins) après solidification sous champ magnétique. Au point de fusion, on observe une discontinuité marquée de la susceptibilité. Dans l'état liquide, les deux courbes sont naturellement confondues. On observe également une légère surfusion, de l'ordre de 5 ° C, qui compte tenu de la vitesse modérée de solidification ne peut être attribuée à une erreur cinétique de thermométrie. On remarque que la différence de susceptibilité avant et après fusion sous champ est obtenue dès la solidification, signe qu'une orientation préférentielle est effectivement induite au cours de la solidification et non ultérieurement par recuit en phase solide.

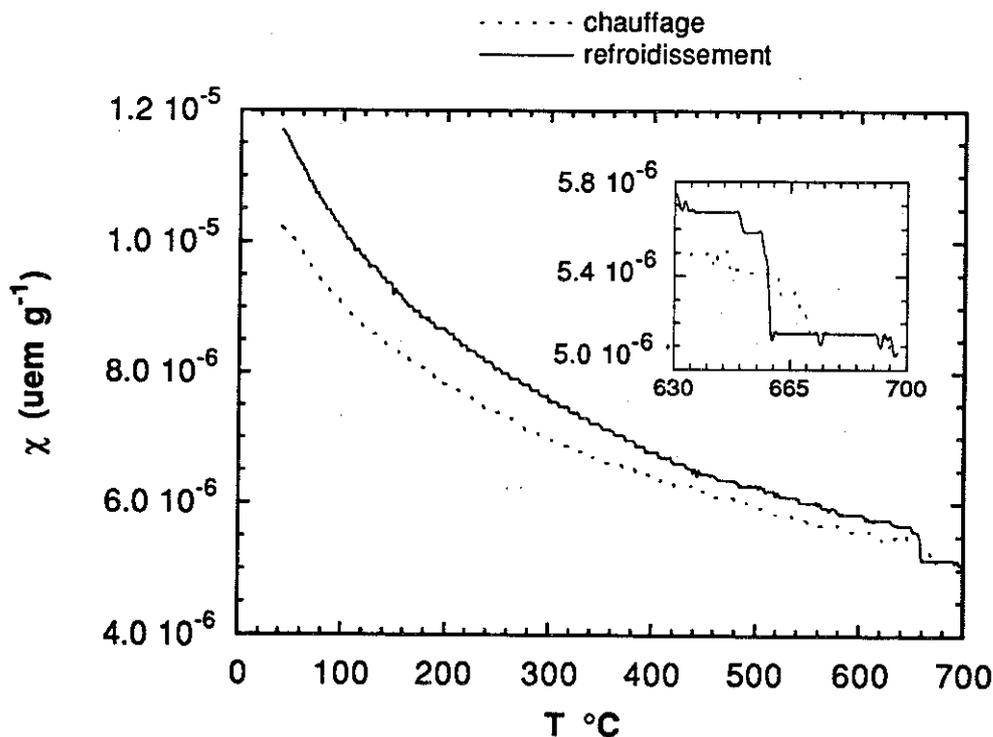


Figure IV-4 Susceptibilité magnétique de CeNi en fonction de la température avant et après solidification sous champ magnétique et agrandissement de la courbe au voisinage du point de fusion. Cette courbe a été obtenue sur une première version moins performante du magnétomètre ne permettant pas une mesure absolue de la susceptibilité à haute température.

2-3 Orientation obtenue

Sur un échantillon élaboré selon le même traitement sous champ magnétique, nous avons étudié par diffraction de rayons X l'orientation cristallographique obtenue. Nous avons clivé le cristal et observé un plan de facile clivage parallèlement à l'axe du champ appliqué. Le diagramme de Laüe obtenu en réflexion est reproduit sur la figure IV-5. L'axe du faisceau incident de rayons X est perpendiculaire au plan de clivage. Un deuxième cliché de la même face, pris sous le même angle mais en dirigeant le faisceau de rayons X en un point éloigné se superpose exactement au premier.

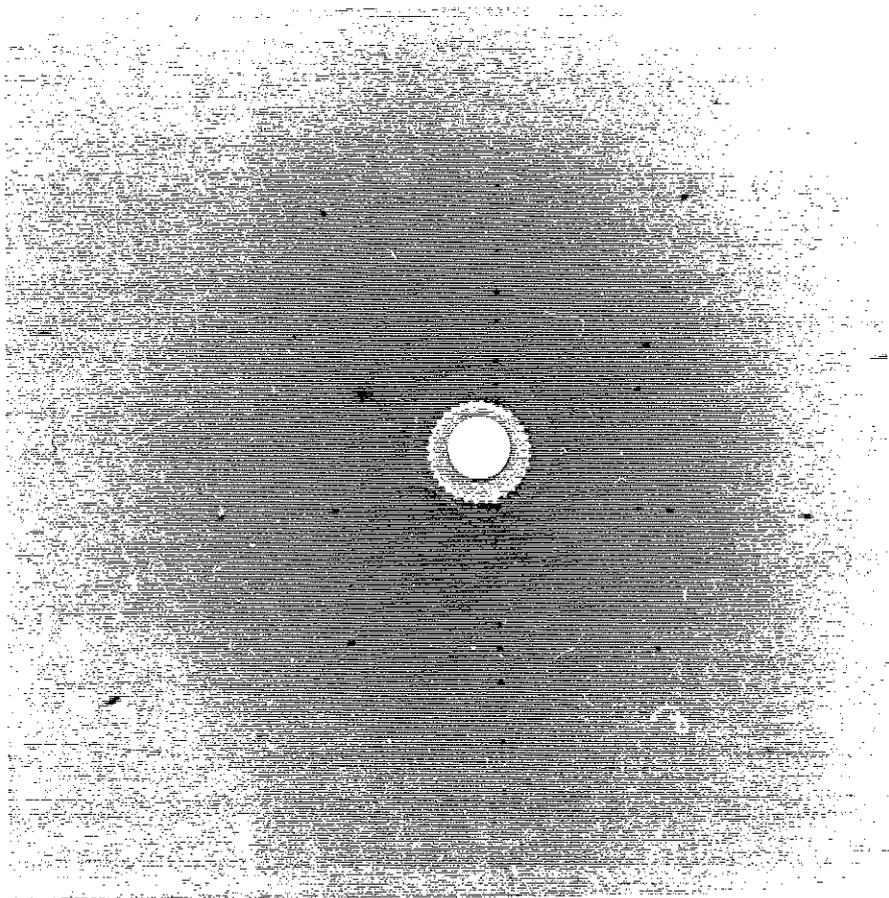


Figure IV-5 Cliché de diffraction en Laüe-retour du plan de clivage de l'échantillon élaboré sous champ. L'axe du faisceau est perpendiculaire au plan de clivage et à l'axe du champ appliqué au cours de la solidification.

Trois points de ce cliché de diffraction ont été indexés grâce à un logiciel mis au point au laboratoire par A. Sulpice. D'après les indices de ces trois points, on en déduit que l'axe cristallographique c dans l'échantillon est

parallèle au champ appliqué au cours de la solidification. Ce résultat est en accord avec l'orientation de l'axe de plus forte aimantation parallèlement au champ appliqué, puisque d'après la figure IV-4 le signe de l'anisotropie magnétique mesurée jusqu'à la température ambiante par G. Fillion et al se conserve jusqu'à la fusion du composé. Nous savons en effet d'après l'analyse par diffraction X que nous avons mesuré au refroidissement après fusion sous champ magnétique la susceptibilité suivant l'axe c. Sans connaître l'orientation de l'échantillon avant traitement sous champ, nous pouvons déduire de la mesure de susceptibilité à la montée en température, que la valeur inférieure relevée est due à une contribution de plus faible amplitude des directions a et b. Jusqu'au point de fusion cette contribution reste inférieure à celle de la direction c. A 300 K, d'après la courbe de G. Fillion et al, l'anisotropie de susceptibilité magnétique est de $2.5 \cdot 10^{-6}$ uem/g. D'après notre propre mesure, l'anisotropie au voisinage du point de fusion est réduite d'un facteur de l'ordre de 10, ce qui suggère une évolution de l'anisotropie magnétique en $1/T^2$. Si les susceptibilités suivant les directions a et b restent semblables à haute température, on peut donc estimer que l'anisotropie magnétique entre les plans (a,b) et l'axe c est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-7}$ uem/g. près du point de fusion.

IV-3 Solidification du bismuth

3-1 Structure et propriétés du bismuth

Le bismuth est de structure rhomboédrique de type A_3 , groupe d'espace $R\bar{3}m$. La maille élémentaire contient deux atomes. On peut également représenter la structure dans un réseau hexagonal, la maille élémentaire contenant alors 6 atomes. L'axe c de la maille hexagonale est alors parallèle à la plus grande diagonale du rhomboèdre. A température ambiante les paramètres de maille dans le système hexagonal sont : $a = 4.55 \text{ \AA}$, $c = 11.86 \text{ \AA}$, soit $c/a = 2.61$; dans le système rhomboédrique : $a = 4.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 57.23^\circ$. Le bismuth présente une augmentation de volume à la solidification ($T_f = 271.3^\circ\text{C}$), de l'ordre de 3 % à 3.5 % suivant les auteurs. Pour cette raison, on l'élabore souvent en moule déformable, dans un creuset tapissé de poudre d'alumine ou de magnésie afin de réduire les contraintes induites à la dilatation à la solidification. Nous

l'avons cependant élaboré au cours de ce travail dans des creusets à paroi mince en nitrure de bore, sans que cela n'ait induit de fractures dans le creuset. Le bismuth possède un plan de clivage principal perpendiculaire à l'axe ternaire (suivant les plans (a,b) de la maille hexagonale).

A. Goetz et al [IV-2] ont étudié les propriétés magnétiques du bismuth et leur anisotropie de $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $268\text{ }^{\circ}\text{C}$. La susceptibilité diamagnétique, particulièrement élevée, diminue en valeur absolue avec l'augmentation de température. D'autres mesures montrent que cette susceptibilité est réduite d'un facteur 20 à la fusion. En se référant à la maille hexagonale, la susceptibilité suivant l'axe c est en valeur algébrique plus élevée que suivant les plans (a,b), l'anisotropie diminuant de façon sensiblement linéaire avec l'augmentation de la température. Le tableau IV-1 résume les valeurs que A. Goetz et al ont relevées suivant les deux directions.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$\chi_{//c}$ (uem/g)	$\chi_{\perp c}$ (uem/g)
- 185	- 1.226 10^{-6}	- 1.994 10^{-6}
- 84	- 1.104 10^{-6}	- 1.691 10^{-6}
22	- 1.063 10^{-6}	- 1.482 10^{-6}
126	- 0.921 10^{-6}	- 1.237 10^{-6}
268	- 0.760 10^{-6}	- 0.922 10^{-6}

Tableau IV-1 Variation en fonction de la température de la susceptibilité magnétique du bismuth parallèlement et perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale [IV-2].

Puisqu'une anisotropie magnétique subsiste à haute température jusqu'au point de fusion, on s'attend à ce que le champ magnétique favorise une croissance des cristaux avec l'axe c parallèle au champ appliqué à la solidification.

3-2 Vérification de l'orientation sous champ magnétique

Nous avons préalablement fondu sous vide primaire dans une gaine de silice des fragments de métal afin de donner aux échantillons la forme désirée dans notre montage et optimiser le taux de remplissage des creusets. Nous avons ensuite solidifié plusieurs échantillons suivant le même processus thermique, les uns en champ nul, d'autres sous un champ inhomogène ou homogène de 5 T. Le traitement appliqué consiste en une surchauffe de l'ordre de 60 °C suivie d'un refroidissement naturel à four coupé. Nous avons pu estimer la vitesse de refroidissement près du point de solidification à 650 °C/h par un enregistrement de la température au cours du temps. Les échantillons solidifiés sous force magnétique nous ont permis d'enregistrer la susceptibilité en fonction de la température. Dans tous les cas la susceptibilité suivant l'axe vertical (axe suivant lequel est appliqué le champ dans le dispositif) des produits obtenus a été mesurée près de la température ambiante dans notre magnétomètre ou extrapolée en fonction de la courbe relevée en fonction de la température. A l'exception d'un échantillon élaboré en champ homogène, on observe une très bonne reproductibilité de la valeur de la susceptibilité obtenue pour les échantillons élaborés sous champ. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé dans le tableau IV-2. La valeur moyenne des susceptibilités obtenues après solidification sous champ (à l'exception du point hors norme en champ homogène), $-1.04 \cdot 10^{-6}$ uem/g. est très proche de celle observée à 22 °C suivant l'axe c par A. Goetz et al [IV-2]. Elle suggère que les cristallites constituant nos échantillons sont majoritairement alignés avec leur axe c parallèlement à la direction d'application du champ. On peut comparer la susceptibilité des échantillons non orientés à la valeur de la susceptibilité d'un polycristal : $\chi = (\chi_{//c} + 2 \chi_{\perp c}) = -1.34 \cdot 10^{-6}$ uem/g.

champ magnétique appliqué à la solidification	susceptibilité à 290 K (uem/g)
champ nul (3 échantillons)	-1.25 10 ⁻⁶
	-1.32 10 ⁻⁶
	-1.36 10 ⁻⁶
champ homogène de 5 T (2 échantillons)	-1.27 10 ⁻⁶
	-1.04 10 ⁻⁶
champ inhomogène de 5 T région de force maximale (3 échantillons)	-1.05 10 ⁻⁶
	-1.04 10 ⁻⁶
	-1.04 10 ⁻⁶

Tableau IV-2 Susceptibilité magnétique mesurée ou extrapolée à température ambiante en fonction des conditions de champ appliqué.

Dans chaque cas où l'échantillon est solidifié sous force magnétique, nous avons pu enregistrer sa susceptibilité en fonction de la température. Sur la figure IV-6 nous présentons l'un de ces résultats. L'échantillon a préalablement été solidifié à 650 °C/h en l'absence de champ magnétique. La courbe en trait pointillé donne sa susceptibilité mesurée ensuite au chauffage sous force magnétique. Après fusion et solidification sous champ, on observe une susceptibilité algébrique très supérieure (courbe en trait plein). Comme dans le cas du CeNi, on remarque un saut marqué de susceptibilité à la fusion. Les courbes avant et après fusion confirment que l'anisotropie observée à l'ambiante est vraisemblablement due à une orientation de cristallites sous l'effet du champ à la solidification, puisqu'on confirme qu'une anisotropie magnétique subsiste au voisinage du point de fusion.

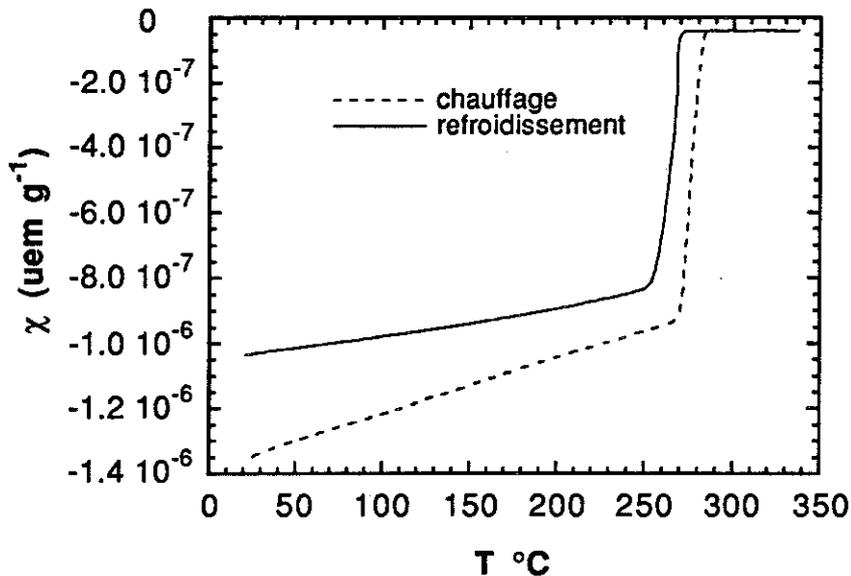


Figure IV-6 Susceptibilité magnétique en fonction de la température d'un échantillon de bismuth avant et après solidification sous champ magnétique. Le décalage en température entre la fusion et la solidification n'est pas significatif d'une surfusion élevée puisque la mesure de température est faussée par la rapidité de la vitesse de refroidissement (650 $^{\circ}\text{C/h}$).

Nous avons mis à profit la facilité de clivage du bismuth suivant les plans (a,b) pour caractériser l'orientation cristallographique des produits obtenus. Nous présentons sur la figure IV-7 les plans de fracture de deux échantillons, l'un élaboré sans champ, l'autre sous gradient de champ. Dans le cas de l'échantillon élaboré sous champ, on remarque que le plan de clivage est perpendiculaire à la direction du champ, tandis que dans le cas de l'échantillon élaboré sans champ, il est oblique suivant les mêmes repères.

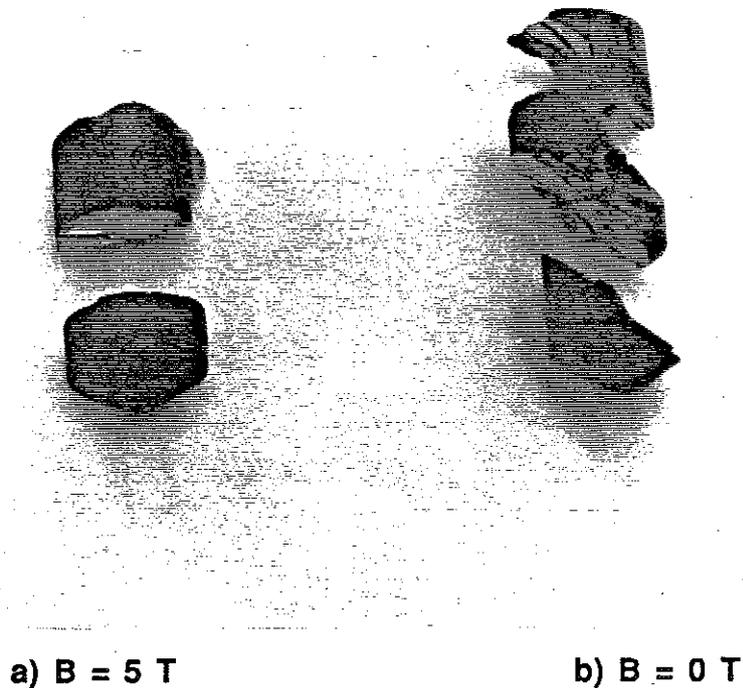


Figure IV-7 Plans de clivage obtenus sur deux échantillons de bismuth élaborés (a) avec champ et (b) sans champ. La verticale correspond à la direction d'application du champ.

Pour confirmer l'orientation suggérée par cette observation des plans de clivage, nous avons effectué une étude par diffraction de rayons X, par des clichés de Laue en réflexion. Le cliché de la figure IV-8 correspond au diagramme enregistré avec un faisceau de rayons X perpendiculaire au plan de clivage de l'échantillon élaboré sous champ et présenté figure IV-7b. On vérifie aisément que l'axe parallèle au faisceau de rayons X est l'axe c ternaire de la maille hexagonale du bismuth.

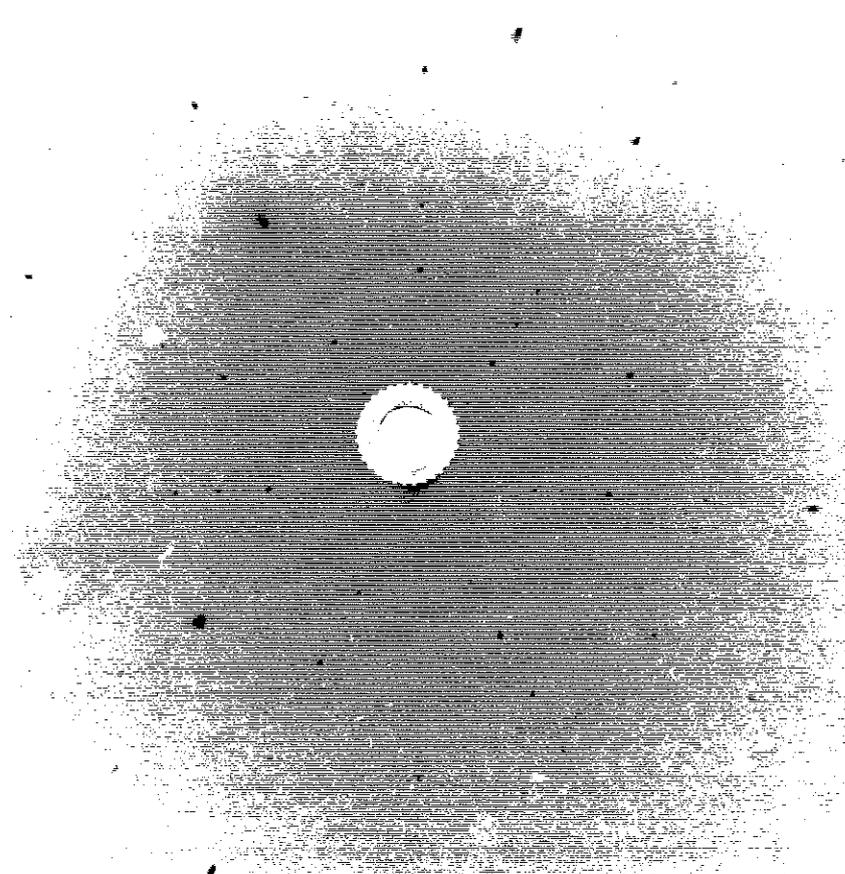


Figure IV-8 Cliché de Laue-retour d'un plan de clivage d'un échantillon élaboré sous champ. La tâche centrale est l'axe ternaire du bismuth et confirme une orientation à la solidification avec cet axe parallèle à la direction du champ appliqué.

Pour cet échantillon, nous avons également enregistré d'autres clichés de Laue-retour suivant les mêmes orientations mais en différents points de la surface et avons de fait observé la présence de deux cristaux, le second étant également orienté avec l'axe c parallèle à la direction du champ mais présentant par rapport au premier cristal une désorientation dans les plans (a,b).

Dans le cas de l'échantillon élaboré en l'absence de champ magnétique, nous avons également vérifié par des clichés de Laue-retour que le plan de clivage correspond toujours à un plan perpendiculaire à la direction c , mais cet axe est ici désorienté de 45° environ par rapport à la verticale (direction du champ lorsqu'il est appliqué).

Nous avons également effectué sur un échantillon différents cycles autour du point de fusion pour caractériser rapidement l'effet d'une variation de la vitesse de solidification. Les résultats que nous avons obtenus, très dispersés, nous ont incité à étudier plus précisément cet effet.

3-3 Influence de la vitesse de solidification

A partir d'un même échantillon, afin de garder des conditions de solidification comparables en fixant une même masse de bismuth et en utilisant le même creuset pour toutes les expériences, nous avons étudié l'influence de la vitesse de solidification sur l'orientation en champ inhomogène. Afin d'éviter que la chaleur latente libérée à la solidification ne perturbe la régulation de température, le thermocouple étant placé très près de l'échantillon, nous avons imposé des rampes de puissance estimées d'après la réponse du four. Dans chaque cas, nous sommes partis d'une température maximale de 330°C, soit une surchauffe à la fusion de l'ordre de 60 °C. Le principe de mesure magnétique in situ nous a permis d'enregistrer la susceptibilité magnétique directement pendant l'élaboration et d'enchaîner rapidement tous les traitements. Nous avons ainsi réalisé, sous un champ inhomogène de 5 T, 9 solidifications à des vitesses de refroidissement du four comprises entre 25 °C/h et 650 °C/h ainsi qu'un refroidissement en champ nul à 650 °C/h (vitesse de refroidissement du four à puissance coupée). L'ensemble des susceptibilités mesurées suivant la verticale à l'ambiante est reportée sur le tableau IV-3.

Conditions de solidifications	χ à 290 K (uem/g)
5 T, 25 °C/h	- 1.18 10 ⁻⁶
5 T, 45 °C/h (3 solidifications)	- 1.03 10 ⁻⁶
	- 1.32 10 ⁻⁶
5 T, 70 °C/h	- 1.33 10 ⁻⁶
5 T, 90 °C/h	- 1.03 10 ⁻⁶
5 T, 170 °C/h	- 1.03 10 ⁻⁶
5 T, 285 °C/h	- 1.05 10 ⁻⁶
5 T, 650 °C/h	- 1.04 10 ⁻⁶
5 T, 650 °C/h	- 1.03 10 ⁻⁶
Champ nul, 650 °C/h	- 1.34 10 ⁻⁶

Tableau IV-3 Susceptibilité mesurée ou extrapolée d'après les courbes en température en fonction des conditions de solidification d'un même échantillon de bismuth.

On remarque que pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égales à 70 °C/h, les résultats sont très peu dispersés et correspondent à une orientation cristallographique avec l'axe c parallèle à la direction du champ appliqué. Pour une vitesse de refroidissement de 45 °C/h, en reproduisant trois fois la solidification, nous obtenons deux valeurs différentes de susceptibilité, ce qui semble témoigner du caractère aléatoire de l'orientation induite. A 25 °C/h on observe toujours une désorientation indiquée par une susceptibilité différente de celle obtenue en solidification plus rapide.

3-4 Signature magnétique de la surfusion

Une surfusion peut être mise en évidence a priori par une différence entre la valeur lue sur le thermomètre au moment de la solidification et le point de fusion connu. Dans notre cas, puisque nous souhaitons étudier des effets dynamiques, cette méthode est peu fiable dans la mesure où la température lue peut être relativement différente de celle de l'échantillon, quelques millimètres de paroi de creuset (quoique le nitrure de bore du

creuset soit bon conducteur de la chaleur) et de gaz séparant les deux éléments. Afin de mieux contrôler une éventuelle surfusion, nous avons mis à profit d'une part la capacité du magnétomètre à effectuer rapidement des mesures (environ une par seconde) et d'autre part la différence de susceptibilité magnétique entre l'état solide et l'état liquide. En première approximation, la fraction massique solidifiée est donnée par le rapport $(\chi(t) - \chi_{\text{liquide}}) / (\chi_{\text{solide}} - \chi_{\text{liquide}})$. Les courbes typiquement obtenues sont semblables à celle présentée sur la figure IV-9.

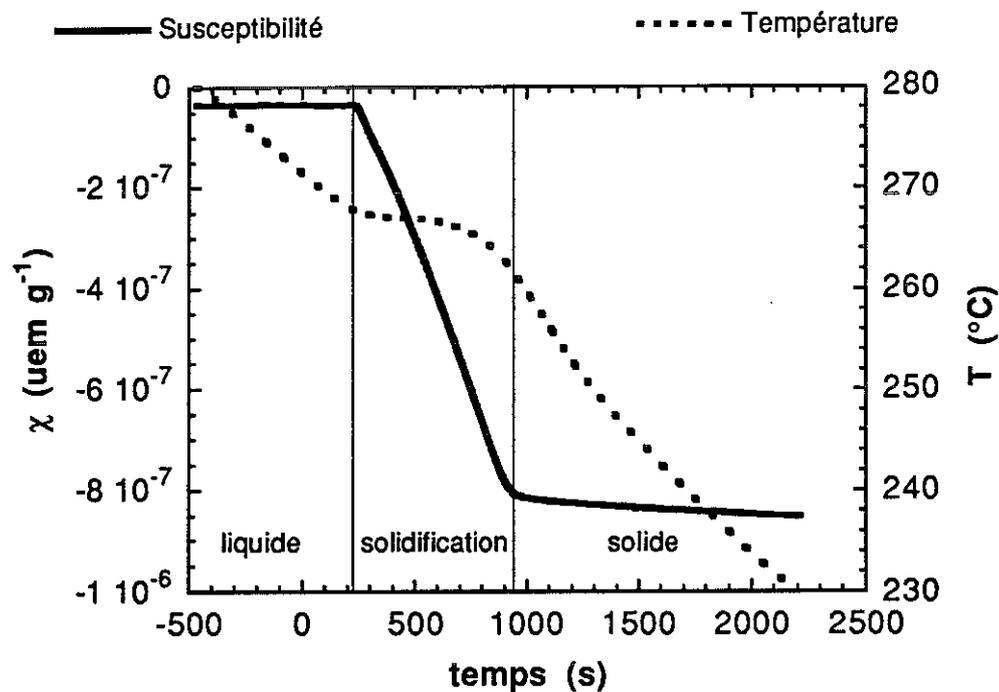


Figure IV-9 Evolution en fonction du temps de la susceptibilité magnétique d'un échantillon de bismuth en cours de solidification et de la température lue. La vitesse de refroidissement imposée au four est ici de 70°C/h . L'échelle des temps correspond au moment où la température lue est de 271°C .

On observe sur la courbe de susceptibilité trois zones principales : un palier correspondant à la susceptibilité magnétique du liquide, suivi d'une évolution rapide en cours de solidification, la susceptibilité du solide étant différente de celle du liquide. En dernier lieu, on observe une décroissance lente qui correspond au refroidissement de l'échantillon solide dont la susceptibilité augmente alors en valeur absolue. Pendant l'intervalle de

solidification, la température lue présente un palier marqué, voire une remontée en température dans certains cas (surfusion importante).

Afin de mieux visualiser la vitesse de solidification et dans la mesure où nous disposons dans chaque cas d'un très grand nombre de points expérimentaux (plusieurs centaines de points dans l'intervalle de solidification), nous avons calculé pour chaque échantillon la dérivée de la susceptibilité en fonction du temps. Vu la rapidité d'acquisition et la variation de susceptibilité entre le liquide et le solide, la différence mesurée entre deux points consécutifs est en moyenne inférieure au bruit de mesure dû à sa numérisation par la balance. Il n'est donc pas possible de calculer correctement cette dérivée en prenant la pente entre deux points successifs. Plusieurs techniques sont alors possibles. On peut préalablement traiter les données par un filtre passe-bas puis calculer la pente entre deux points successifs de la courbe lissée, ce que permettent classiquement les algorithmes des logiciels de traitements de courbes. Nous avons plutôt choisi de calculer la valeur de la dérivée en un point par la pente reliant deux points équidistants de part et d'autre du point de calcul. Une trop grande distance entre les points peut donner une courbe trop lisse masquant les variations rapides tandis qu'une trop faible distance masque le signal par le bruit de mesure. Dans tous les cas nous avons étudié la variation de la forme de la courbe avec la valeur de cette distance et choisi une grandeur intermédiaire permettant d'obtenir une courbe lisible. On peut ainsi par cette technique toujours vérifier que l'allure observée n'est pas un artefact de calcul puisque le bruit de la mesure reste clairement apparent. Nous avons représenté sur la figure IV-10 l'évolution des résultats obtenus pour les différentes vitesses de solidification, en appliquant dans tous les cas la même constante de temps pour le calcul de la dérivée.

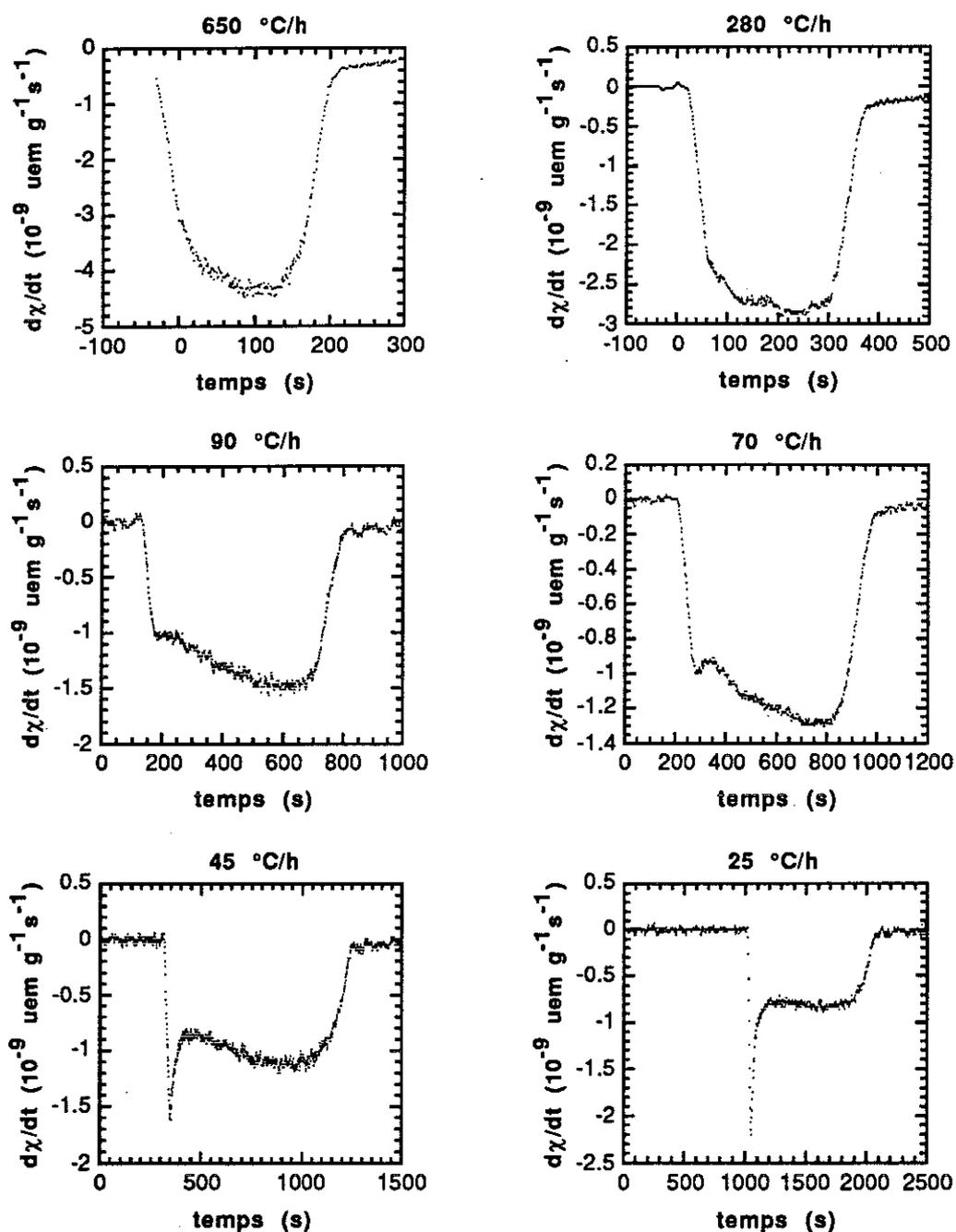


Figure IV-10 Evolution de la dérivée par rapport au temps de la susceptibilité d'un échantillon de bismuth en cours de solidification avec différentes vitesses de refroidissement imposées au four.

Les courbes présentées sur la figure IV-10 ont été calculées en prenant les pentes entre deux points de mesure distants de 30 secondes. L'origine des temps correspond au moment où la température de 271°C est atteinte, le point de fusion de bismuth étant de 271.3 °C. Les retards observés ne sont

qu'indicatifs dans la mesure où la température lue sur le thermocouple peut être différente de la température dans l'échantillon, d'une part en raison des barrières thermiques les séparant et d'autre part en raison du caractère dynamique de la mesure. Pour des grandes valeurs de la vitesse de refroidissement imposée au four, on observe une courbe continue en forme de créneau négatif. Par contre, au fur et à mesure qu'on impose une vitesse de refroidissement plus faible, on observe l'apparition d'un pic marqué en début de solidification. L'amplitude de ce pic dépend fortement des conditions de traitement du signal (largeur de la fenêtre de mesure) mais évolue de façon prononcée, à conditions de calcul égales, par rapport à la valeur moyenne du créneau.

Ce pic observé pour les faibles vitesses de refroidissement imposées au four correspond à une accélération notable de la vitesse de solidification en début de cristallisation par rapport à la vitesse observée pendant le reste de l'intervalle de temps de solidification. Il peut s'expliquer si une grande partie du métal liquide a été maintenu en surfusion : la vitesse de germination homogène ou hétérogène augmentant très rapidement avec l'écart à la température d'équilibre solide-liquide, le pic observé peut correspondre à une germination très rapide, dans tout le volume de l'échantillon. Après cette étape transitoire, la vitesse de croissance est gouvernée par l'évacuation de la chaleur latente. Dans le cas des échantillons solidifiés rapidement, on a vraisemblablement un fort gradient thermique dans le liquide, d'autant plus que la conductivité thermique du creuset en nitrure de bore est élevée (de l'ordre de $0.3 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ vers 1000 K). Même s'il existe une surfusion, elle ne peut être que très locale dans la mesure où seule une faible partie du liquide se trouve à basse température. On a vraisemblablement dans ce cas la germination de peu de cristaux suivi d'une croissance rapide sur ces premiers germes.

3-5 Causes de désorientation

Nous avons fait l'hypothèse que l'orientation était induite par un effet d'anisotropie de susceptibilité magnétique, hypothèse confirmée par la mesure à haute température de la susceptibilité des échantillons en cours de traitement. L'effet de forme associé au champ démagnétisant est négligeable : il est en effet proportionnel au carré de la susceptibilité,

elle-même très inférieure à l'anisotropie de susceptibilité. Puisque nous avons travaillé en champ magnétique homogène ou en force magnétique homogène, nous n'avons pas non plus tenu compte d'un possible effet de forme lié à la variation spatiale de la force magnétique.

Nous avons pu mettre en évidence deux phénomènes concomitants aux faibles vitesses de refroidissement : l'apparition d'un pic de vitesse de solidification attribué à une surfusion massive de l'échantillon et l'obtention d'une structure désorientée par rapport aux échantillons élaborés sous champ à vitesse de solidification plus rapide. On peut donc supposer que le second phénomène est imputable au premier en remarquant que si de nombreux germes se sont formés, leur alignement par le champ pourra être compromis, soit parce qu'il peuvent se gêner dans leur rotation ou se désorienter lorsque la fraction de liquide devient faible, soit parce que plusieurs germes d'orientations différentes peuvent se souder et former un polycristal isotrope.

IV-4 Cinétique d'orientation

4-1 Volume critique d'orientation

Une particule sphérique de rayon r dans un fluide à la température T et de viscosité η est soumise à un mouvement brownien de rotation caractérisé par une constante de diffusion D telle que [IV-3]:

$$\text{[IV-1]} \quad D = \frac{A^2}{2\tau} = \frac{K_B T}{8\pi \eta r^3}$$

où K est la constante de Boltzmann et A^2 le carré moyen du déplacement de l'angle. Pour de trop faibles valeurs du couple magnétique d'orientation, le mouvement brownien l'emporte et aucune orientation marquée n'apparaît. On peut estimer une valeur du champ magnétique nécessaire pour obtenir l'orientation attendue en comparant la variation d'énergie magnétique associée à deux positions extrêmes et l'énergie $K_B T/2$ associée à chaque degré de liberté de rotation. Pour obtenir une orientation finale on devra avoir :

$$\{IV-2\} \quad \frac{\Delta\chi V B^2}{\mu_0 K_B T} \gg 1$$

Pour le bismuth $\Delta\chi$ vaut $1.6 \cdot 10^{-7}$ uem/g à 268°C d'après A. Goetz et al [IV-2] (Tableau IV-1). Sans connaître exactement l'anisotropie de susceptibilité de CeNi au voisinage du point de fusion, on a vu d'après la courbe que nous avons pu relever au cours d'une solidification et en comparant nos mesures à température ambiante avec celles de G. Fillion et al, qu'elle est de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-7}$ uem/g. On peut donc dans les deux cas estimer un volume ou un rayon critique d'orientation défini pour une valeur égale à 1 de l'expression {IV-2}, en prenant soin de convertir la susceptibilité en sa valeur sans dimension (ici en S.I.). La masse volumique du bismuth vaut $\rho_{\text{Bi}} = 9.8 \text{ g/cm}^3$. Nous avons déduite celle de CeNi de la valeur des paramètres de maille : on trouve $\rho_{\text{CeNi}} = 7.8 \text{ g/cm}^3$. D'après ces valeurs et en ne tenant pas compte de la dilatation volumique à haute température, on trouve pour le bismuth $r_{\text{critique}}(\text{bismuth}) \approx 165 \text{ \AA}$ (soit environ 540 000 atomes) et pour CeNi $r_{\text{critique}}(\text{CeNi}) \approx 185 \text{ \AA}$ (soit environ 630 000 paires d'atomes de Ce et de Ni. Ces valeurs, purement indicatives, montrent que l'orientation peut s'effectuer pour des tailles raisonnables de cristallites, très inférieures à la dimension de l'échantillon et vraisemblablement très supérieures aux rayons critiques de germination.

4-2 Temps de rotation

Nous avons montré la possibilité d'induire une orientation préférentielle à la solidification de composés à fusion congruente. Dans les deux systèmes étudiés, la cinétique de solidification permet la coexistence de germes solides et d'un liquide. En assimilant le germe solide à une sphère on peut calculer un ordre de grandeur du temps nécessaire pour permettre son orientation par le champ dans le cas où son axe de facile aimantation forme un angle non nul avec la direction du champ appliqué. Ce germe est alors soumis à trois contraintes : le couple magnétique, son inertie et la viscosité du liquide. Dans le cas d'une orientation par effet d'anisotropie de susceptibilité le couple magnétique vaut d'après l'expression {II-17} :

$$\{IV-3\} \quad C_{\text{magnétique}} = \Delta\chi \frac{B^2}{\mu_0} \frac{4}{6} \pi r^3 \sin 2\alpha$$

où r est le rayon de la particule, α l'angle qu'elle fait avec la position d'équilibre et $\Delta\chi$ la différence de susceptibilité entre la direction de plus faible aimantation et la direction de plus facile aimantation. Le couple d'inertie vaut :

$$\{IV-4\} \quad C_{\text{inertie}} = -J \frac{d^2\alpha}{dt^2}$$

et le couple dû aux frottements visqueux :

$$\{IV-5\} \quad C_{\text{viscosité}} = -8\pi r^3 \eta \frac{d\alpha}{dt}$$

où η est la viscosité du métal liquide.

Dans les deux positions où le champ est parallèle à un axe de susceptibilité maximale ($\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$) le couple magnétique est nul et la particule est immobile ; seul le cas $\alpha = 0^\circ$ correspond à une position stable. Dans la position d'équilibre instable, la moindre perturbation dans le liquide et simplement le mouvement brownien de rotation dû à l'agitation thermique déstabiliseront cet équilibre et permettront au couple magnétique d'aligner la particule suivant la position énergétiquement favorable. En première approximation, en négligeant la variation de la force magnétique avec l'angle et en l'estimant égale à sa valeur moyenne, on peut calculer la vitesse de rotation correspondant à l'équilibre entre force magnétique et forces visqueuses et en déduire le temps nécessaire pour une rotation maximale de 90° . On trouve :

$$\{IV-6\} \quad t \approx \frac{3 \pi^2 \mu_0 \eta}{\Delta\chi B^2}$$

Une expression semblable, à un facteur près proche de l'unité a été développée par P. Regnier et al [IV-4], en tenant compte de la répartition statistique de l'orientation de grains anisotropes. On remarque que le temps d'orientation sera proportionnel à la viscosité du liquide et inversement proportionnel à l'anisotropie d'énergie magnétique par unité de volume. Le temps de rotation est indépendant du volume de la particule. Il suffit donc pour estimer ce temps de connaître l'anisotropie de susceptibilité magnétique au voisinage du point de fusion et la viscosité du métal liquide. L'ordre de grandeur de la viscosité des métaux liquides est le centipoise ; en particulier,

celle du bismuth vaut 1.92 cp à 555 K [IV-5]. On en déduit donc que le temps de rotation dans un champ de 5 T est de l'ordre de quelques millisecondes pour une particule de bismuth et de l'ordre de la dizaine de millisecondes pour le CeNi.

IV-5 Conclusion

L'étude expérimentale menée sur la solidification de deux composés faiblement magnétiques sous champ élevé démontre la possibilité d'induire une texture par orientation des cristallites en cours de croissance. Du fait du faible temps de rotation nécessaire à l'orientation, la cinétique de solidification permet d'obtenir l'alignement attendu. Nous avons également montré, dans le cas du bismuth, que cette texturation peut être compromise dans le cas d'une polygermination activée par une surfusion. Pour ce matériau, l'orientation obtenue est meilleure pour les vitesses de solidification plus rapides : nous avons pu vérifier que cet effet n'était pas lié à une croissance dirigée par les gradients thermiques induits à la solidification, puisque les échantillons solidifiés rapidement en champ nul ne sont pas orientés.

CHAPITRE V

SEPARATION DE PHASES

V-1 Introduction

Nous avons suggéré au chapitre II qu'il était possible d'envisager une séparation de phases sous force magnétique, pour peu qu'on dispose d'un système hétérogène partiellement ou totalement liquide dont les différentes composantes possèdent des propriétés magnétiques suffisamment différentes. Afin de vérifier ce phénomène, nous avons dans un premier temps choisi un système diphasé solide-liquide dans lequel la phase solide possède une susceptibilité magnétique très supérieure à celle du liquide. Nous avons pour cela étudié la solidification d'un alliage Nd-Fe-B à une composition permettant d'avoir à l'équilibre dans une large gamme de températures le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et une phase liquide. Après avoir vérifié l'effet attendu, nous avons étudié la solidification sous force magnétique d'un système dont la solidification se produit à température constante : nous avons pour cela choisi l'eutectique Nd-Fe seul.

V-2 Extraction magnétique de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

2-1 Composition étudiée

Sagawa et al [V-1] ont découvert en 1983 une nouvelle phase ferromagnétique dans le système Nd-Fe-B. Cette phase possède une aimantation à saturation élevée de 1.55 T et une forte anisotropie. Son point de Curie de 585 K est plus élevé que celui des systèmes binaires à base de fer et de terres rares légères. Ce composé, de structure quadratique, a pour formule $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [V-2].

Nous avons reproduit sur la figure V-1 une coupe du diagramme ternaire Nd-Fe-B suivant l'axe $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Nd. Pour des compositions comprises entre 12 % et 70 % atomique de Nd, un équilibre existe à haute température entre la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (référéncée T1 sur la figure) et une phase liquide riche en Nd.

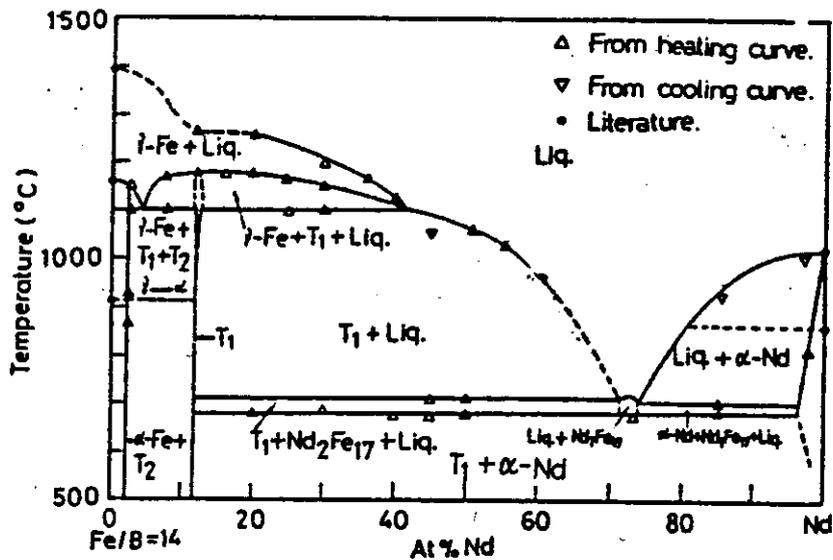


Figure V-1 Coupe du diagramme ternaire Nd-Fe-B [V-3]

Nous avons choisi une composition avec 60 % at. de Nd, ce qui d'après le diagramme de phase nous permet d'avoir un équilibre entre une phase liquide et le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ depuis 685 °C jusque 950°C environ. La zone basse température, proche du point de Curie de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, doit nous permettre de tirer parti d'une forte susceptibilité magnétique et faciliter une séparation des phases solide et liquide pendant l'intervalle de solidification.

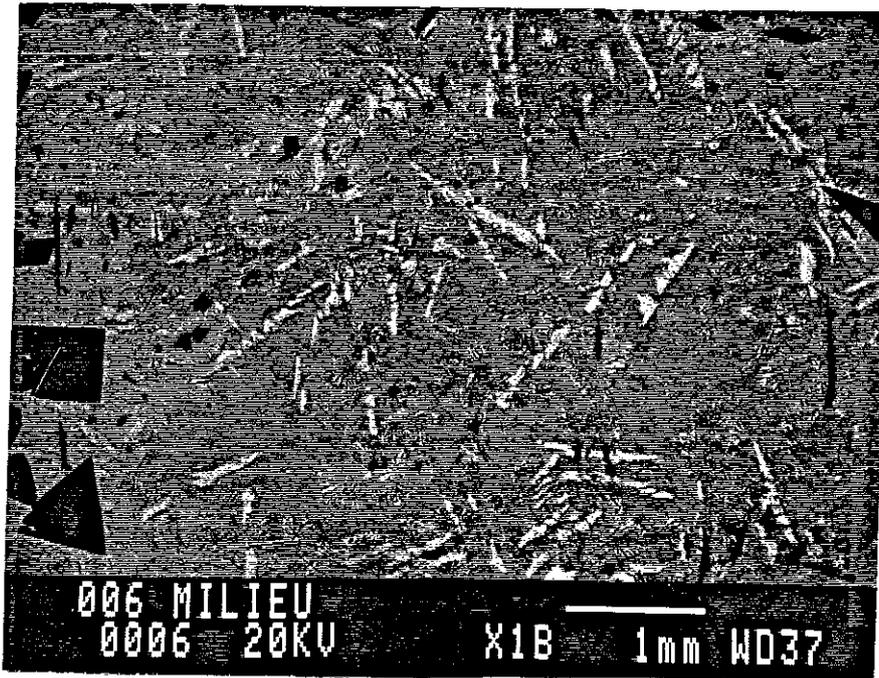
Nous avons placé un échantillon préalablement élaboré par fusion en creuset froid dans la zone où la force magnétique est maximale et dirigée vers le bas. Le traitement appliqué a consisté en une montée à 1050 °C suivie d'un refroidissement jusqu'à 300 °C à une vitesse de 100 °C/h puis un refroidissement naturel du four à puissance coupée. Le creuset utilisé est une gaine d'alumine solidement suspendue depuis le sommet du four pour supporter les contraintes mécaniques engendrées par la force magnétique à basse température. Le champ magnétique, environ 5 T au niveau de l'échantillon pour un produit BdB/dz égal à 145 T^2/m , a été appliqué depuis 1050 °C jusque 500 °C.

2-2 Microstructure obtenue

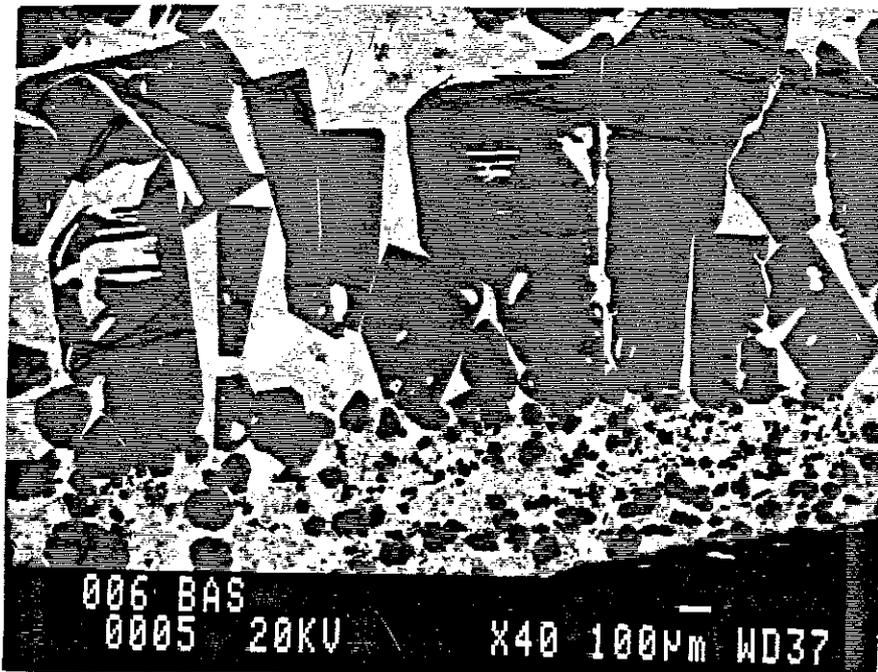
Nous avons observé à la loupe binoculaire et au microscope électronique à balayage une coupe polie d'une section verticale de l'échantillon. On observe deux zones très différentes dans l'alliage élaboré

sous force magnétique (Figure V-2). La base contient une assemblée de cristallites de forme légèrement allongée suivant la verticale. La microsonde électronique confirme qu'il s'agit de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ puisqu'on trouve des concentrations de fer et de néodyme dans un rapport de 1 pour 7. Le reste de l'échantillon est essentiellement constitué de l'eutectique Nd-Fe, la présence de bore ne pouvant être confirmée par la microsonde. On retrouve parfois à la surface de l'échantillon et sur les parois du creuset quelques cristallites de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de plus petite taille.

Cette observation confirme donc la faisabilité d'une séparation de phases dans des systèmes magnétiques hétérogènes de susceptibilités différentes. On peut remarquer que certaines contraintes peuvent limiter l'effet de la force magnétique. Nous avons en effet observé quelques petites cristallites collées à la paroi du creuset ou à la surface libre de l'échantillon. Il s'agit vraisemblablement dans le premier cas d'une réaction avec l'alumine du creuset et dans le second cas d'un blocage par la formation d'une peau d'oxyde en surface.



a) zone centrale de l'échantillon



b) base de l'échantillon

Figure V-2 Micrographie au microscope électronique à balayage de la coupe polie d'une section verticale de l'alliage NdFeB (Fe/B = 14, Nd = 60 % at.) élaboré sous force magnétique.

Dans le cas de cet échantillon, une telle extraction des cristallites solides a été facilitée par la coexistence avec une phase liquide dans un grand intervalle de température. Nous avons, comme dans le cas de la texturation sous champ, voulu observer si un tel effet est possible dans des systèmes ne présentant pas un tel intervalle de température. Nous avons pour cela étudié la solidification sous force magnétique d'un alliage Nd-Fe de composition eutectique.

V-3 Solidification sous force magnétique de l'eutectique Nd-Fe

3-1 Diagramme de phase

Pendant longtemps, on ne connaissait dans ce système binaire qu'un composé intermétallique stable $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, de structure rhomboédrique et présentant une décomposition péritectique vers 1210 °C. Cabral et al [V-4][V-5] ont étudié par analyse thermomagnétique les propriétés magnétiques de l'eutectique Nd-Fe en fonction du traitement thermique appliqué sur les échantillons.

Ces analyses mettent en évidence dans les échantillons brut de coulée (solidification rapide en creuset froid) une phase dite A1 ayant un point de Curie égal à 246 °C. La composition de cette phase serait dans les rapports atomiques de 4 Fe pour 1 Nd.

Après recuit pendant environ 1 h à 600 °C ou pour des coulées d'alliages de composition très légèrement surstoéchiométrique en fer, on peut observer la formation de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.

Après des recuits prolongés à 600 °C, on observe seulement la présence d'une phase dite A2, ferromagnétique, de point de Curie égal à 231 °C.

F. J. G. Landgraf et al [V-6] ont proposé une nouvelle version du diagramme de phase binaire (Figure V-3) dans lequel la phase en équilibre avec le néodyme à la composition eutectique est cette phase A2 de formule chimique $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ [V-7]. Au cours de la solidification puis par recuit en phase solide, on formera successivement les phases A1, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$.

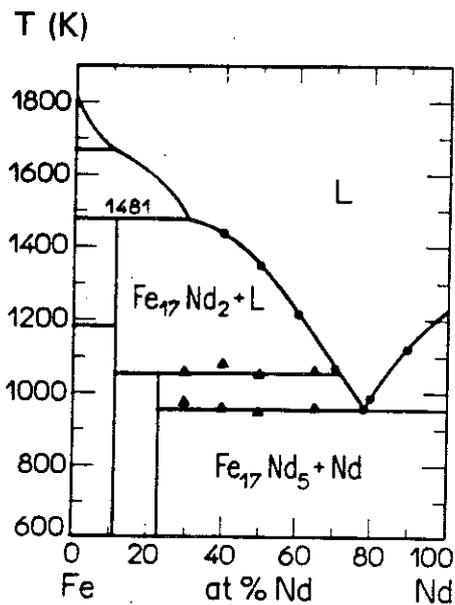


Figure V-3 Nouvelle version du diagramme de phase binaire de Nd-Fe proposée par F. J. G. Landgraf et al [V-6].

3-2 Traitement appliqué

Nous avons réalisé quatre solidifications de l'eutectique Nd-Fe en combinant la présence ou l'absence d'un champ inhomogène et deux légers gradients de température de sens opposés. Nous sommes partis de fragments d'un eutectique commercial et l'avons solidifié dans des creuset en nitrure de bore. D'après la carte de température relevée dans le four en l'absence d'échantillon, nous nous sommes placés dans deux zones où existent au voisinage de la température de solidification de l'eutectique des gradients de sens opposés de l'ordre de 4 °C/cm. Dans le cas des deux échantillons élaborés sous force magnétique, nous avons pu enregistrer la variation de la susceptibilité avec la température. A basse température, l'amplitude des forces développées risque de déstabiliser la canne de mesure. Nous avons donc appliqué deux valeurs différentes du champ magnétique suivant que le système est dans l'état paramagnétique ou ferromagnétique. Ce traitement est représenté sur la figure V-4. Un palier en température à 400 °C est nécessaire pour permettre au champ d'atteindre la valeur requise.

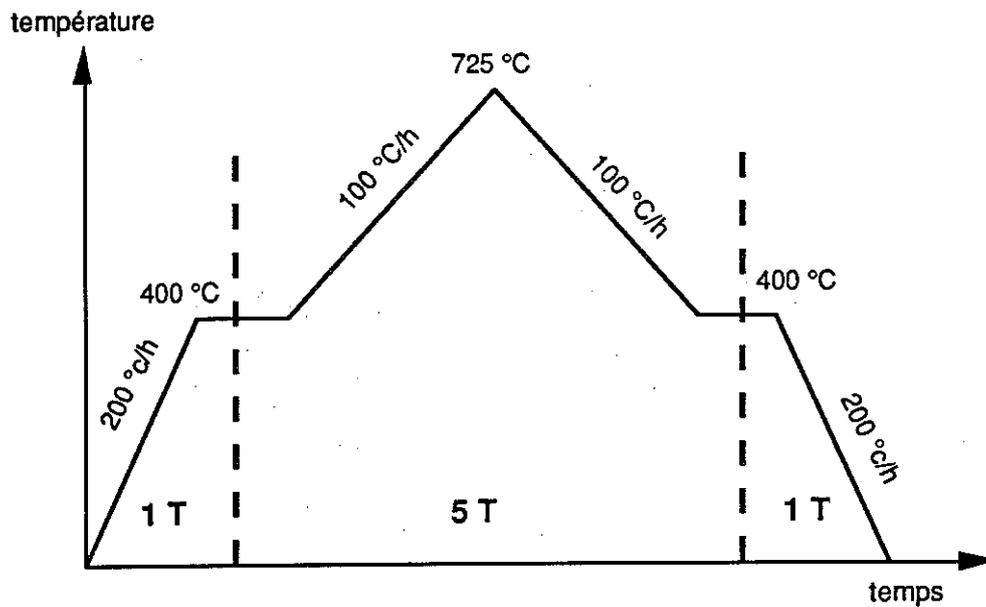


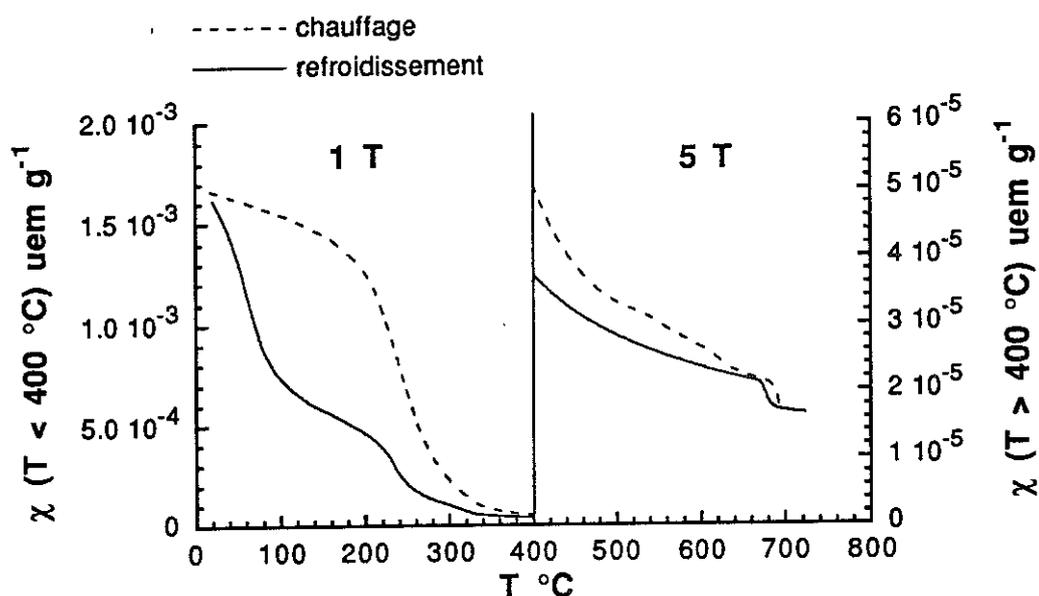
Figure V-4 Traitement thermique et magnétique appliqué à l'eutectique Nd-Fe. Deux valeurs différentes du champ (1 T et 5 T) en fonction de la température permettent de mesurer les susceptibilités très différentes des états paramagnétiques et ferromagnétiques sans déstabiliser la canne de mesure. Deux échantillons témoins ont été préparés avec la même vitesse de chauffage et de refroidissement mais en l'absence de champ magnétique.

3-3 Susceptibilité magnétique à haute température

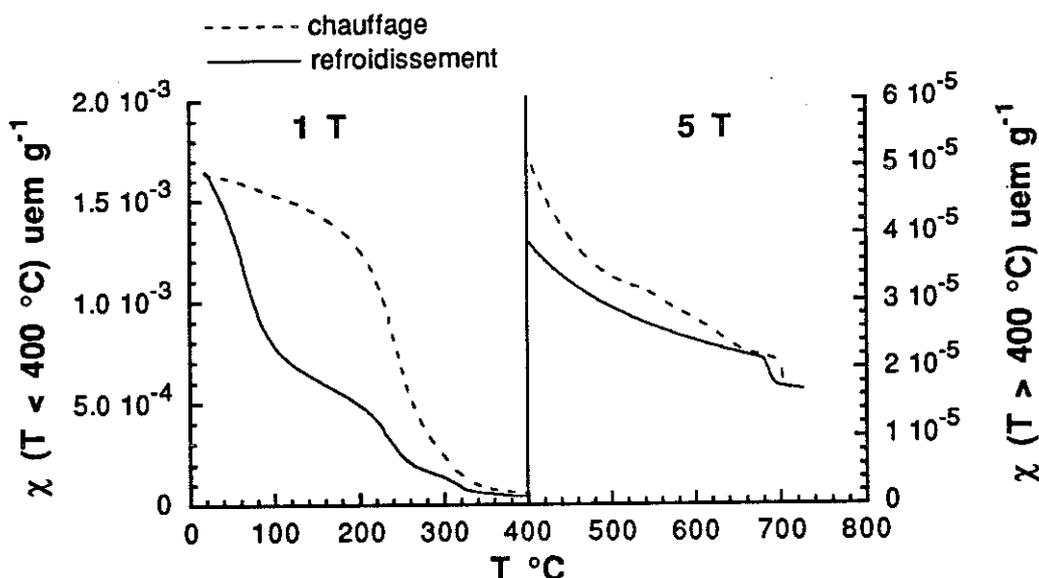
Nous avons représenté sur la figure V-5 les susceptibilités magnétiques mesurées pour les deux échantillons élaborés sous force magnétique dans deux gradients de température de sens opposés. Pour mieux mettre en évidence les températures de transition dans ces courbes nous avons également calculé la dérivée de la susceptibilité en fonction de la température (Figure V-6).

Pour ces deux courbes (Figure V-5 et V-6), à 400 °C, point de raccordement des mesures effectuées sous 1 T et 5 T, les valeurs de susceptibilité magnétique, et de dérivée par rapport à la température de cette susceptibilité, sont pratiquement jointives. Nous avons pu mesurer les mêmes valeurs au bruit de mesure près, ce qui indique que l'aimantation est parfaitement linéaire en champ et donc qu'aucune phase ferromagnétique ne subsiste.

Pour une meilleure lisibilité de ces figures, nous avons cependant différencié les échelles des mesures aux deux gammes de champ : 1 T de la température ambiante à 400 °C et 5 T au delà de 400 °C. Les points remarquables sur les courbes de la dérivée de l'aimantation par rapport à la température sont signalés par des flèches sur la figure V-6.

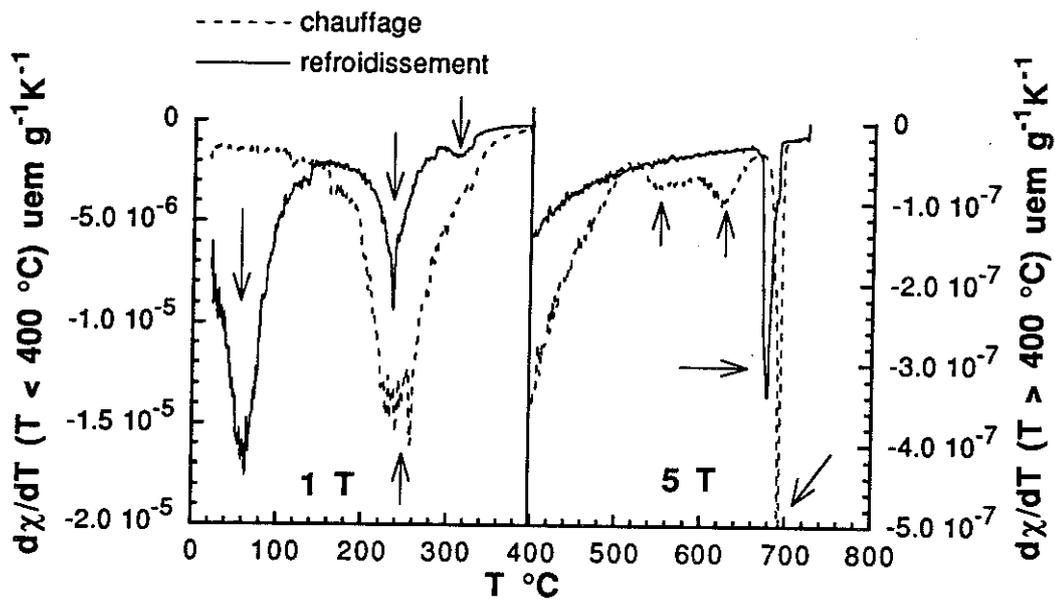


a) le sommet de l'échantillon est plus chaud que sa base

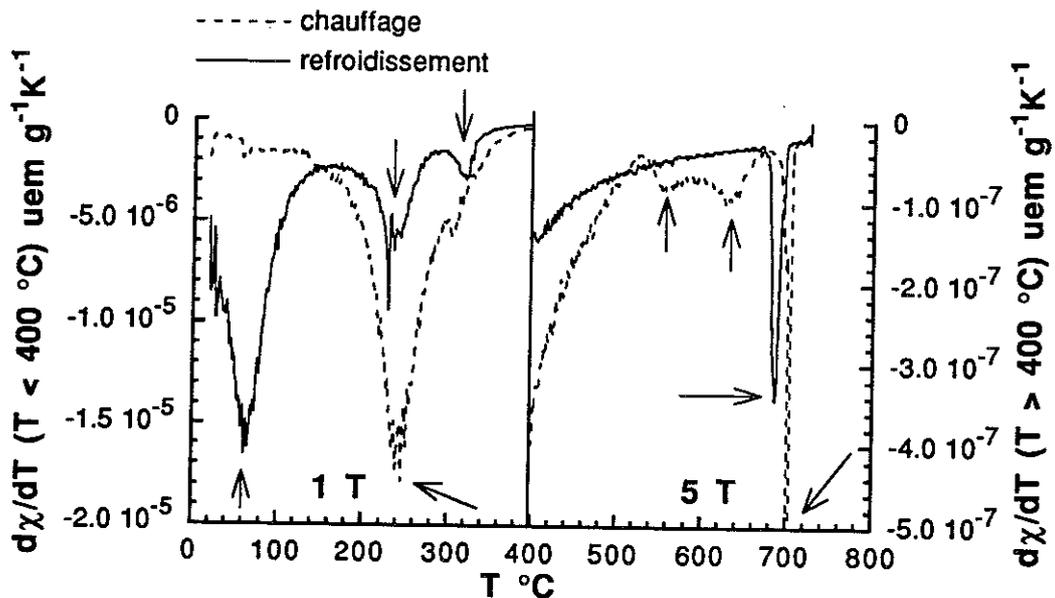


b) le sommet de l'échantillon est plus froid que sa base

Figure V-5 Susceptibilité magnétique en fonction de la température de l'eutectique Nd-Fe solidifié dans deux gradients de température de signes opposés. Les courbes en trait pointillé correspondent à la montée en température de l'eutectique brut, les courbes en trait plein au refroidissement après fusion. Les moitiés gauches des figures et l'échelle à gauche correspondent à la susceptibilité mesurée sous 1 T. Les moitiés droites des figures et l'échelle à droite correspondent à la susceptibilité mesurée sous 5 T.



a) le sommet de l'échantillon est plus chaud que sa base



b) le sommet de l'échantillon est plus froid que sa base

Figure V-6 Dérivée par rapport à la température de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, de l'eutectique Nd-Fe solidifié dans deux gradients de température de signes opposés. Les courbes en trait pointillé correspondent à la montée en température de l'eutectique brut, les courbes en trait plein au refroidissement après fusion. Les moitiés gauches des figures et l'échelle à gauche correspondent à la susceptibilité mesurée sous 1 T. Les moitiés droites des figures et l'échelle à droite correspondent à la susceptibilité mesurée sous 5 T.

La forme des courbes de susceptibilité magnétique des échantillons d'eutectique est indépendante du gradient thermique imposé par le four. On retrouve par contre un décalage en température, due à l'erreur faite sur la température de l'échantillon en raison de ce gradient. Nous avons reproduit dans le tableau V-1 les valeurs des points remarquables observés. L'écart entre les valeurs lues sur les courbes des deux échantillons correspond au sens des gradients thermiques imposés : les valeurs plus élevées correspondent à l'échantillon placé dans un gradient tel que le sommet est plus froid que la base (Figure V-5b). Dans la mesure où ces points sont relevés en fort champ magnétique, la valeur des points de Curie ne peut être qu'indicative mais leur position relative nous permet d'identifier les différentes phases en présence.

	sommet chaud base froide (Figure V-6a)	sommet froid base chaude (Figure V-6b)	valeur moyenne des températures relevées dans les deux cas
échantillon brut montée en température	240 °C	242 °C	241 °C
	550 °C	557 °C	554 °C
	624 °C	631 °C	628 °C
	692 °C	702 °C	697 °C
refroidissement	677 °C	686 °C	682 °C
	312 °C	317 °C	315 °C
	235 °C	237 °C	236 °C
	60 °C	64 °C	62 °C

Tableau V-1 Température des extremums remarquables de la dérivée par rapport à la température de la susceptibilité (notés par des flèches sur la figure V-6). Les deux premières colonnes correspondent aux deux échantillons dans deux gradients de températures différents. D'après la symétrie des gradients imposés, la valeur moyenne indiquée est une estimation de la température exacte dans l'échantillon correspondant aux pics observés.

Le pic marqué observé à la montée à 241 °C (valeur moyenne du tableau V-1) correspond au point de Curie de la phase ferromagnétique A1, présente dans les alliages rapidement solidifiés. Vu la cinétique de chauffage (100 °C/h), on s'attend à ce que la phase A1 se transforme dans l'état solide en Nd₂Fe₁₇. Deux points sont observés qui peuvent traduire ce phénomène, l'un à 554 °C (valeur moyenne), l'autre à 628 °C (valeur moyenne).

Le pic à la montée en température à 697 °C (valeur moyenne) correspond à la fusion de l'eutectique brut, celui à la descente en température à 682 °C (valeur moyenne) correspondant à la solidification.

Le pic à 315 °C (valeur moyenne), relevé au refroidissement, est très voisin de la température de Curie de Nd₂Fe₁₄B (312 °C). La présence dans l'échantillon de cette phase peut s'expliquer par la diffusion de bore provenant du creuset en nitrure de bore. Nous avons en effet pu constater une certaine réactivité entre le creuset et l'alliage.

Ce pic à 315 °C (valeur moyenne) est suivi d'un pic très prononcé centré sur 236 °C (valeur moyenne), température inférieure à la position du pic observé dans cette gamme de température au chauffage (point de Curie de la phase A1). Il s'agit ici vraisemblablement du point de Curie de la phase Nd₅Fe₁₇ (230 °C). La largeur de ce pic ne permet cependant pas de conclure quant à l'absence de celui associé à la phase A1.

Enfin, le pic à 62 °C (valeur moyenne) correspond au point de Curie de la phase Nd₂Fe₁₇ (54 °C)

Le pic à 697 °C (valeur moyenne) associé à la fusion à une morphologie générale très étroite : il sort de l'échelle des courbes V-6a et V-6b. En agrandissant ces courbes au voisinage de la température de solidification (Figure V-7), nous avons par contre pu observer un élargissement marqué du pic de solidification à 682 °C (valeur moyenne), ainsi que dans une moindre mesure, une certaine dissymétrie dans le pic associé à la fusion. Cette dissymétrie pourrait être liée à un léger écart à la stoechiométrie ou à la présence d'impuretés permettant l'apparition d'une phase liquide à plus basse température.

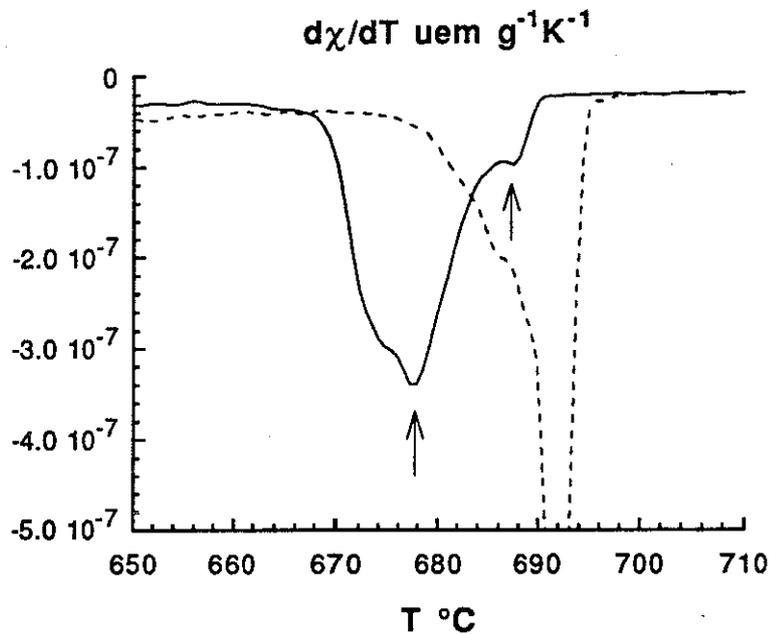


Figure V-7 Dérivée par rapport à la température de la susceptibilité relevée près du point de solidification des deux échantillons. Nous n'avons ici représenté qu'une des deux courbes. La seconde, au décalage en température près, se superpose à la première. La courbe en trait pointillé correspond au chauffage, la courbe en trait plein au refroidissement après fusion. Les valeurs de températures correspondent ici à l'échantillon élaboré dans un gradient de température tel que le sommet de l'échantillon est plus chaud que la base. La température du thermocouple situé sous l'échantillon est donc plus faible que celle de l'échantillon.

Deux points remarquables observés au cours de la solidification et représentés par des flèches sur la figure V-7 sont à rapprocher d'un double événement observé en analyse thermique différentielle par Cabral et al [V-4] à 680 °C et 670°C. Ce double pic a d'abord été interprété comme les deux points de solidification des eutectiques (Nd + A1) et (Nd + Nd₂Fe₁₇). Landgraf et al [V-6] l'observent également sans retrouver dans leur échantillon de traces de la phase A1, et ce malgré un refroidissement très rapide aussitôt après leur mesure. Ils suggèrent un mécanisme de solidification de l'eutectique (Nd + Nd₂Fe₁₇) dans lequel le premier pic observé correspond à la solidification de cristaux facettés de Nd₂Fe₁₇ entouré d'un halo de

Nous avons représentés sur les figures V-12 à V-15 (deux pages suivantes) des images en contraste de phases, prises en microscopie électronique à balayage et mettant en évidence la différence de microstructures entre la moitié inférieure et la moitié supérieure des deux échantillons élaborés sous force magnétique.

On observe dans la partie inférieure de ces deux échantillons des précipités facettés en aiguilles ou en pavés de forme hexagonale (Figure V-12). L'analyse à la microsonde électronique donne un rapport de concentration en Nd et en Fe très proche de la composition de la phase hexagonale $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. On observe également dans les deux échantillons une tendance à un alignement des aiguilles perpendiculairement au champ appliqué (Figure V-13).

La morphologie de la partie supérieure est très différente dans les deux échantillons ; on observe la présence de deux zones : une zone homogène apparaissant en gris clair sur les figures V-10a et V-11a et une zone comprenant des aiguilles de Nd alignées parallèlement à la direction appliquée. En raison de la taille de ces phases, l'analyse à la microsonde électronique n'a pas été possible. Nous avons effectué une analyse qualitative sur des fenêtres de grande taille, montrant une tendance à une plus forte concentration en Nd dans les zones claires. Ce résultat est en accord avec l'homogénéité de la composition observée sur tout l'échantillon, puisque les zones plus sombres sont associées à des aiguilles de Nd. Le polissage de ces phases s'est également avéré particulièrement délicat, en raison soit de leur réactivité élevée, soit d'une grande fragilité. Sur l'un des échantillons nous avons cependant pu mettre en évidence à plus fort grossissement la différence de morphologie. La morphologie des zones claires est très voisine de celle observée pour l'eutectique Nd + A1, quoiqu'on s'attende à une totale transformation de cette phase en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ à la vitesse de refroidissement que nous avons utilisée (100 °C/h).

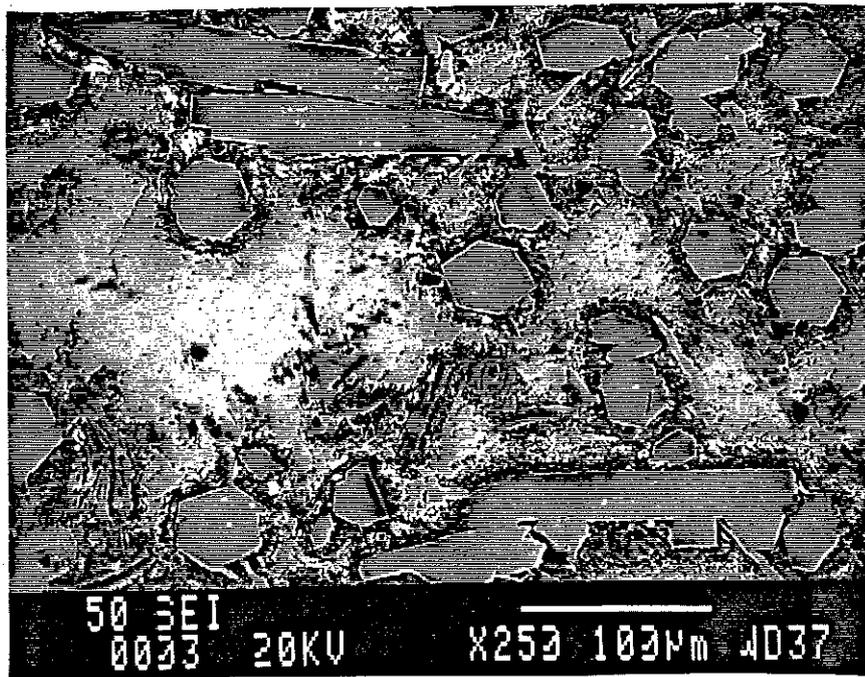


Figure V-12 Précipités de Nd₅Fe₁₇ dans une matrice de Nd, observés dans les moitiés inférieures des deux échantillons élaborés sous champ.

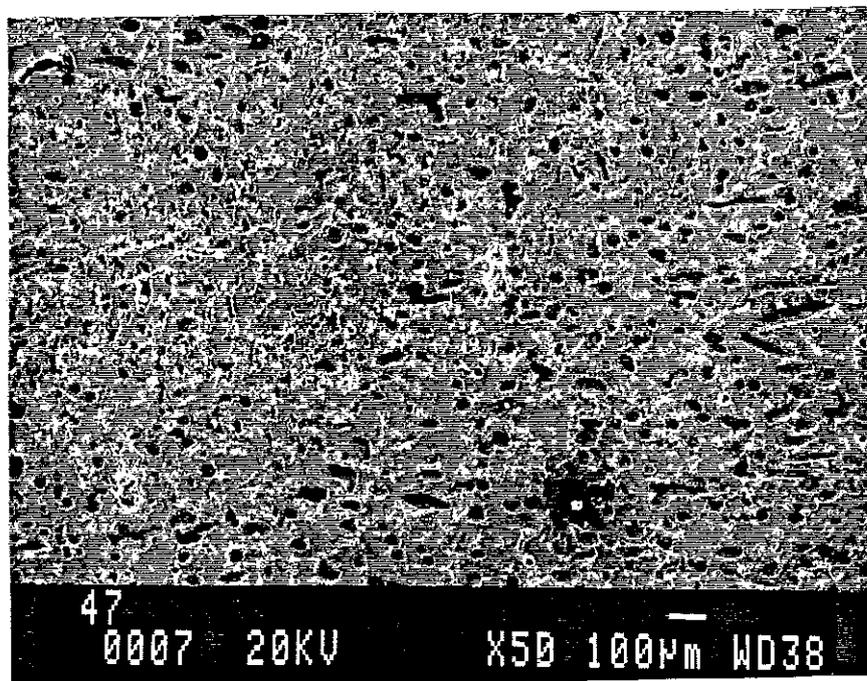


Figure V-13 Les aiguilles de Nd₅Fe₁₇ observées dans la moitié inférieure des échantillons élaborés sous champ magnétique sont alignées perpendiculairement à la direction du champ appliqué.

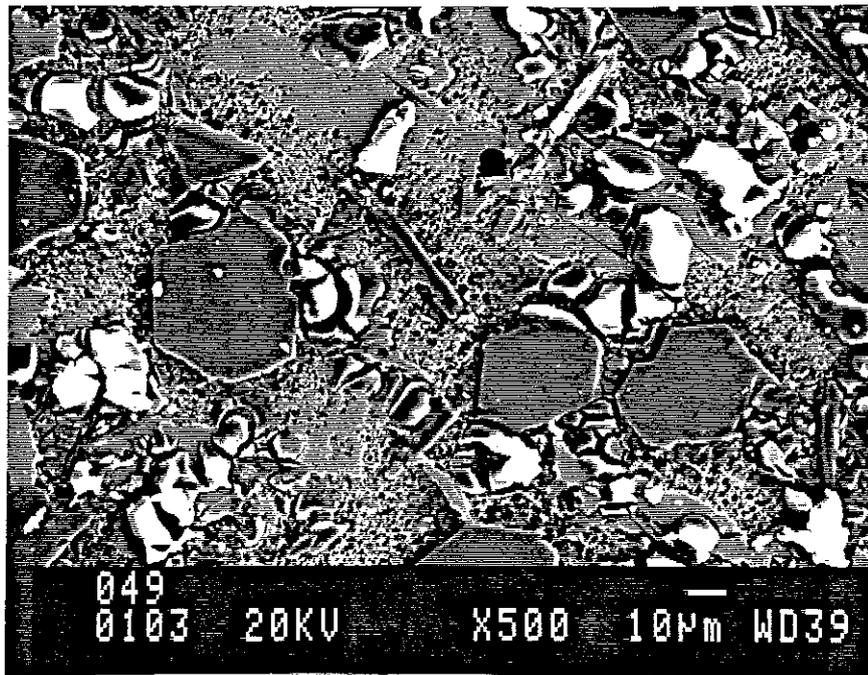


Figure V-17 Image en électrons secondaires du centre de l'échantillon élaboré sans champ magnétique. On remarque la présence préférentielle de pavés hexagonaux de Nd_5Fe_{17} et quelques aiguilles de Nd_2Fe_{17} . Aucun alignement de ces phases n'est mis en évidence.

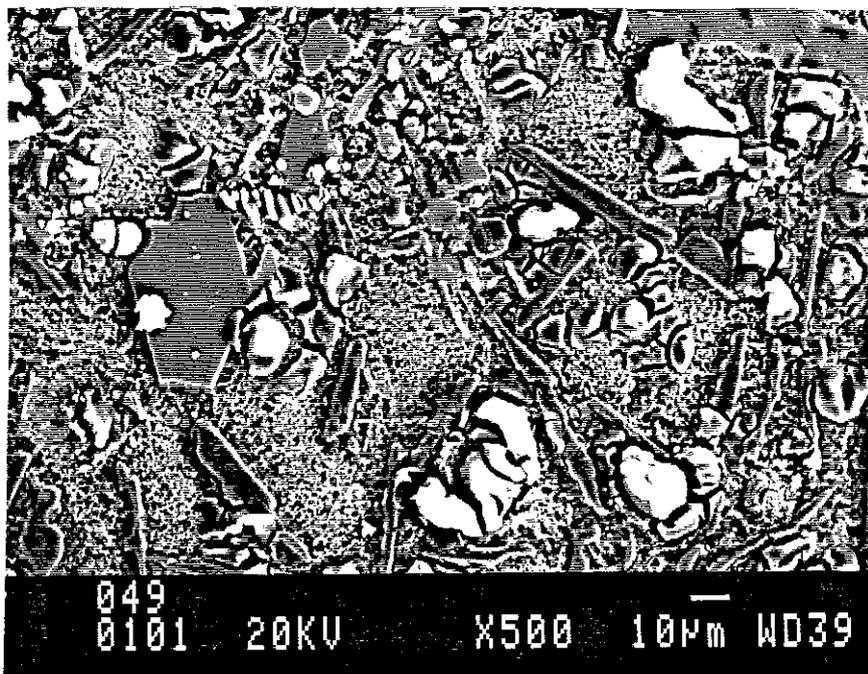


Figure V-18 Image en électrons secondaires du bord de l'échantillon élaboré sans champ magnétique. On remarque la présence préférentielle d'aiguilles de Nd_2Fe_{17} et quelques pavés hexagonaux de Nd_5Fe_{17} . Aucun alignement de ces phases n'est mis en évidence.

3-6 Interprétation de la solidification

Nous avons obtenu dans le cas des deux échantillons élaborés sous force magnétique, deux morphologies semblables, indépendamment du gradient de température imposé dans le four. Ce gradient, faible en l'absence de creuset et d'échantillon ($4\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$), doit être fortement réduit par la conductivité thermique de ces deux éléments. On remarque cependant un aspect macroscopique, à la surface libre de tous les échantillons, qui va dans le sens de l'existence d'un léger gradient résiduel au coeur de l'échantillon. Une peau solide semble en effet s'être formée à la surface supérieure dans les cas où le gradient imposé est tel que le sommet doit être plus froid que la base. Ce gradient, s'il existe effectivement, n'intervient toutefois pas dans la microstructure finale.

Nous avons pu reconnaître dans la partie basse des échantillons élaborés sous force magnétique, à la fois par l'analyse à la microsonde électronique et par la mesure de susceptibilité magnétique en cours de refroidissement la présence de la phase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$. L'analyse électronique ne nous a pas permis d'identifier, dans ces échantillons élaborés sous force magnétique, la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ que nous avons cependant mise en évidence par son point de Curie relevé sur les courbes de susceptibilité. La microstructure observée suggère que cette phase se situe dans la moitié supérieure. Une analyse qualitative de la concentration moyenne en Nd et en Fe en fonction de la hauteur a montré que cette composition est homogène dans tout l'échantillon.

Ces résultats, par comparaison avec la microstructure observée dans les échantillons élaborés sans champ magnétique, démontrent que la force magnétique appliquée au cours de la solidification a permis une stratification en deux domaines de compositions globales identiques mais dont l'un correspond à l'eutectique ($\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$) dans la moitié supérieure et l'autre à l'eutectique ($\text{Nd} + \text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$) dans la moitié inférieure. Nous proposons deux interprétations pour expliquer ce phénomène. Dans les deux cas, la séparation en deux domaines très distincts et ne comportant que l'une des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ ou $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ suggère qu'elles se sont formées avant complète solidification.

1) La phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ s'est certainement formée au chauffage en raison de la vitesse utilisée et doit correspondre à l'un des pics de la dérivée de la susceptibilité observés autour de 600 °C. La phase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ a également pu se former dans l'état solide. L'égalité des susceptibilités magnétique, dans l'état liquide au chauffage et au refroidissement, près du point de solidification suggère que ces phases ont été très rapidement dissoutes dans le liquide puisque qu'on n'observe aucune irréversibilité magnétique et un saut de susceptibilité marqué entre l'état solide et l'état liquide. Des germes des deux phases, en trop faible proportion pour être détectés par la mesure magnétique, ont cependant pu subsister dans l'état liquide. Ces germes initialement présents dans le liquide, ou apparus au cours du refroidissement, ont été triés par la force magnétique. La phase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, plus magnétique, dont le point de curie est plus élevé que celui de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, a été entraînée vers la base de l'échantillon, donnant après solidification la microstructure observée.

2) La phase A1, qui devrait s'être totalement transformée en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ au cours du refroidissement lent, pourrait être associée à la largeur du pic magnétique et à la morphologie observée dans les parties claires des moitiés supérieures des échantillons élaborés sous force magnétique. Comme l'ont fait remarquer Landgraf et al, la concavité de l'interface, ici observée entre ces zones claires et sombres (Figures V-10a et V-11a) suggère que cette phase plus claire a pu se solidifier en dernier, une fois que le tri magnétique était effectué. La finesse de la microstructure et l'existence de cette phase seraient l'indication d'une solidification rapide.

Des germes apparus à la solidification ou initialement présents dans le liquide ont pu successivement former les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, pendant le temps de solidification, la transformation en $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ étant complète. La force magnétique a entraînée cette phase très magnétique dans la moitié inférieure des échantillons. La partie supérieure, libre de tout germe, a pu être maintenue en surfusion. La solidification, alors rapide, a permis d'obtenir la structure fine ($\text{Nd} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{A1}$) observée dans les moitiés supérieures des échantillons élaborés sous force magnétique. Ces différentes étapes peuvent être associées aux points remarquables observés sur la dérivée de la susceptibilité dans l'intervalle de solidification (Figure V-7). Dans les échantillons élaborés sans champ, une telle séparation et

purification n'a pu avoir lieu. On retrouve la coexistence des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, la première ayant cristallisé plus lentement et ayant atteint des tailles suffisantes pour pouvoir être analysée à la sonde électronique.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, il serait nécessaire d'étudier systématiquement la cinétique de solidification, comme nous avons pu le faire dans le cas de la solidification du bismuth. L'hypothèse la plus vraisemblable, compte tenu de nos résultats actuels et des travaux de Landgraf et al et de Cabral et al, est que nous avons séparé les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$ simultanément présentes à la solidification. La morphologie des zones claires des échantillons élaborés sous force magnétique ne correspondant pas à la phase A1 mais à une microstructure différente de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$.

V-4 Conclusion

Nous avons démontré la faisabilité d'une séparation de phase par tri magnétique au cours de la solidification. Cette séparation a été facilitée dans le cas du système ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ + Nd en excès) par l'existence d'un équilibre solide-liquide dans une large gamme de température. Concernant l'eutectique Nd-Fe, nous sommes partis de l'hypothèse du diagramme de phase de Landgraf et al : à la composition eutectique choisie, la solidification s'effectue à température fixe. Nous sommes cependant parvenus à également obtenir une microstructure en deux domaines séparés, qui prouve que la cinétique associée à la solidification permet encore d'effectuer un tri magnétique.

CONCLUSIONS



Nous avons étudié, à la fois par une simulation numérique et par une vérification expérimentale la stabilité de la lévitation statique d'une substance diamagnétique. Nous avons montré que cette stabilité est possible dans une bobine cylindrique verticale. En utilisant les champs magnétiques intenses produits par la bobine hybride du Service National des Champs Intenses de Grenoble, nous avons démontré que cette lévitation est possible pour la plupart des substances diamagnétiques, en particulier les substances organiques qui possèdent des susceptibilités diamagnétiques spécifiques voisines. Ces résultats ouvrent la voie à l'élaboration en impesanteur de nombreux matériaux. Cette impesanteur permet pour tous les matériaux, y compris les matériaux paramagnétiques dont la lévitation est instable, de bénéficier d'une atténuation de la convection. Dans le cas des matériaux diamagnétiques, on a de plus la possibilité d'une lévitation sans contact avec aucun conteneur qui permet de s'affranchir des problèmes de réactivité et de contamination par un creuset.

La convection peut également être contrôlée par des forces très inférieures à celles requises pour simuler l'impesanteur, dans des systèmes où la susceptibilité magnétique varie avec la température. Ce résultat étend les techniques de ralentissement de la convection utilisées pour les liquides conducteurs aux systèmes non conducteurs.

La réalisation d'un dispositif d'élaboration sous champ magnétique élevé et à haute température et d'un système de mesure de la susceptibilité magnétique in situ en cours d'élaboration nous a permis de mettre en évidence deux nouveaux phénomènes expérimentaux.

Parce que la cinétique de solidification d'un système à fusion congruente permet la coexistence d'une phase liquide et d'une phase solide, le champ magnétique permet à la solidification d'orienter les cristallites en suspension dans la fraction encore liquide. En solidifiant sous champ magnétique du bismuth et CeNi, nous avons obtenu une cristallogénèse orientée avec l'axe cristallographique de facile aimantation parallèle au champ appliqué. Nous avons mis en évidence, par une étude en fonction du temps de la susceptibilité magnétique au cours de la solidification, l'effet néfaste d'une surfusion sur l'orientation induite.

La force magnétique appliquée au cours de la solidification de systèmes hétérogènes, présentant ou non un intervalle de température à la solidification, permet de séparer les phases en présence en fonction de leur susceptibilité magnétique. Ces résultats, démontrés sur un alliage NdFeB et sur l'eutectique Nd-Fe, permettent d'envisager dans de très nombreux systèmes une solidification assistée par la force magnétique qui permet d'extraire une phase particulière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

- [I-1] Ch. Vivès
Solidification of tin in the presence of electric and magnetic fields
Journal of Crystal Growth, 76, 1986, pp 170-184
- [I-2] K. Terashima, J. Nishio, A. Okada, S. Washizuka and M. Watanabe
Stoichiometry of undoped LEC GaAs
Journal of Crystal Growth, 79, 1986, pp 463-468
- [I-3] H. Miyairi, T. Inada, M. Eguchi, T. Fukuda
Growth and properties of InP single crystals grown by the magnetic field applied LEC method
Journal of Crystal Growth, 79, 1986, pp 291-295
- [I-4] S. Sen, R. A. Lefever and W. R. Wilcox
Influence of magnetic field on vertical Bridgman-Stockbarger growth of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$
Journal of Crystal Growth, 43, 1978, pp 526-530
- [I-5] DN. Lyon, M.C. Jones, G.L. Ritter, C.I. Chaladakis, and P.G. Kosky
Peak nucleate boiling fluxes for liquid oxygen on a flat horizontal platinum surface at buoyancies corresponding to accelerations between -0.003 and 1 g_E.
A.I.Ch.E. Journal, Vol 11, No 5, September 1965, pp 773-779
- [I-6] E.J. McNiff, Jr., B.L. Brandt, S. Foner, L.G. Rubin, and R.J. Weggel
Temperature anomalies observed in liquid ^4He columns in magnetic fields with field-field-gradient products $> 21 \text{ T}^2/\text{cm}$.
Rev. Sci. Instrum., 59 (11), November 1988, pp2474-2476
- [I-7] W. M. Yim and E. J. Stofko
Preparation and properties of eutectic Bi-MnBi crystals
J. Appl. Phys., 38 (13), December 1967, pp 5211-5216

- [I-8] J. M. Noothoven van Goor and H. Zijlstra
Structural and magnetic properties of a Bi-MnBi composite
J. Appl. Phys., 39 (12), November 1968, pp 5471-5474
- [I-9] E. M. Savitsky, R. S. Torchinova, S. A. Turanov
Effect of crystallisation in magnetic field on the structure and magnetic properties of Bi-Mn alloys
J. Crystal Growth, 52, 1981, pp 519-523
- [I-10] A. E. Mikelson, Ya. Kh. Karklin
Control of crystallization processes by means of magnetic fields
J. Crystal Growth, 52 (1981), pp 524-529
- [I-11] A. Yamagishi, T. Takeuchi, M. Date, T. Higashi
Polymerisation of biological molecules under high magnetic fields
Physica B, 155, 1989, pp 433-436
- [I-12] Y. Nakagawa, H. Yamasaki, H. Obara and Y. Kimura
Superconducting Properties of grain-oriented samples of $Y_1Ba_2Cu_3O_y$
Japanese J. of Applied Phys., 28 (4), 1989, pp L547-L550
- [I-13] K. Chen, B. Maheswaran, Y. P. Liu, B. C. Giessen, C. Chan and R. S. Markiewicz
Critical current enhancement in field-oriented $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Appl. Phys. Lett., 55 (3), July 1989, pp 289-291
- [I-14] R. M. Bozorth
Ferromagnetism, ed. D. Van Nostrand Company, Jan. 1953
- [I-15] L. Néel
Les surstructures d'orientations
C. R. Acad. Sc. Paris, série B, 237, 1953, pp 1613-1616
- [I-16] T. Kakeshita, K. Shimizu, S. Funada and M. Date
Composition dependence of magnetic field-induced martensitic transformations in Fe-Ni alloys
Acta Metall., 33 (8), 1985, pp 1381-1389

- [I-17] D. A. Mirzayev and V. M. Schastivtsev
Influence of a magnetic field on the starting point of the martensitic transformation in iron-based alloys
Phys. Met. Metall., 63 (6), 1987, pp 56-61
- [I-18] A. Yamaguchi, I. Yamamoto, T. Goto and S. Miura
Shift in the chemical equilibrium of the $\text{LaCo}_5\text{-H}$ system by strong magnetic fields
Phys. Lett. A, 134, 1989, pp 504-506
- [I-19] H. Krath, H. Alms and J. M. D. Coey
Influence of magnetic field on the reduction of hematite by hydrogen
J. of Material Science, 11, 1976, pp 2283-2286
- [I-20] M. Schieber
The effect of high magnetic fields on isothermal dissolution and growth rates of $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ seed crystals
J. Crystal Growth, 1, 1967, pp 131-138
- [I-21] F. Kuschel and AN. König
Crystal growth in magnetic Fields (II)
Crystallization of $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from aqueous solutions in high magnetic fields
Crystal Res. and Technol., 17, 1982, pp 801-806
- [I-22] B. B. Zizic, S. E. Bozin, S. I. Zegarac and Z. M. Nikolic
The growth rate of (100) faces of ammonium dihydrogen phosphate monocrystals in magnetic fields
J. of Crystal Growth, 54, 1981, pp 439-442
- [I-23] Traitement de l'eau par action sur un champ magnétique
L'installateur, 529, juin-juillet 1991, pp 24-30
- [I-24] E. Dallas and P. G. Koutsoukos
The effect of magnetic fields on calcium carbonate scale formation
J. of Crystal Growth, 96, 1989, pp 802-806

CHAPITRE II

- [II-1] L. M. Holmes
Stability of magnetic levitation
J. Appl. Phys. 49 (6), June 1978, pp 3102-3109
- [II-2] T. B. Jones
A necessary condition for magnetic levitation
J. Appl. Phys. 50 (7), July 1979, pp 5057-5058
- [II-3] Von Werner Braunbek
Freischwebende Körper im elektrischen und magnetischen Feld
Zeitschrift für Physik, 112, 1939, pp 753-763
- [II-4] H. T. Pinnick
Magnetic susceptibility of carbons and polycrystalline graphites
Phys. Rev., 94 (2), April 1954, pp 319-326
- [II-5] E. Beaugnon, R. Tournier
Levitation of organic material
Nature, 349, 1991, p 470
- [II-6] E. Beaugnon, R. Tournier
Levitation of water and organic substances in high static magnetic fields
J. Phys III, 1, 1991, pp 1423-1428
- [II-7] E. Beaugnon, R. Tournier
L'eau qui lévite
Pour la Science, 163, mai 1991, pp 14-15
- [II-8] I. J. Lin, T. B. Jones
General conditions for dielectrophoretic and magnetohydrostatic
levitation
J. of Electrostatic, 15, 1984, pp 53-65

- [II-9] M. Yu Abritska, V. Kh. Vitola, Ya. Kh. Karklin, A. E. Mikelson, V. N. Moshnyaga and S. I. Semin
Control of structure of crystallizing metals by a constant magnetic field
Magnitnaya Gidrogenamika, 3 , 1976, pp 119-124
- [II-10] P. de Rango
Synthèse et caractérisation d'oxydes supraconducteurs à haute température critique, texturation par solidification sous champ magnétique
Thèse de l'Université Joseph Fourier, Janvier 1992, Grenoble
- [II-11] R. E. Rosensweig
Magnetic fluids
Ann. Rev. Fluid Mech., 19, 1987, pp 437-463
- [II-12] D. Braithwaite, E. Beaugnon, R. Tournier
Magnetically controlled convection in a paramagnetic fluid
Nature, 354, 1991, pp 134-136

CHAPITRE III

- [III-1] B. Reagaya, H. Gasparoux
Appareil adapté à l'étude des très faibles variations de susceptibilités magnétiques
C. R. Acad. Sc. Paris, série B, 272, 1971, pp 724-726
- [III-2] M. Briane
Réalisation d'une balance de translation pour la mesure des susceptibilités magnétiques à hautes températures
C. R. Acad. Sc. Paris, série B, 275, 1972, pp 673-676

CHAPITRE IV

- [IV-1] G. Fillion, D. Givord, F. Givord, and R. Lemaire
4f magnetism in CeNi, PrNi and NdNi single crystals
J. M. M. M., 44, 1984, pp 173-180

- [IV-2] A. Goetz and A. B. Focke
The crystal diamagnetism of bismuth crystals
Phys. Rev., 45, 1934, pp 170-199
- [IV-3] Y. Rocard
Thermodynamique, ed Masson, 1952, pp 324-327
- [IV-4] P. Regnier, X. Deschanel, L. Chaffron, L. Schmirgeld, R. Pollard,
G. McCartney, P. Godelaine, M. Ausloos, H. Vanderschueren,
C. Aguilon, S. Senoussi, P. Monod, N. Bontemps
Investigation de divers procédés de texturage de céramiques
supraconductrices à haute Tc
Céramiques supraconductrices à haute température critique, 2^{des}
journées d'études, 6 et 7 nov. 1990, Caen. SEE
- [IV-5] D. S. Viswanath, G. Natarajan
Data book on the viscosity of liquids
Hemisphere Publishing Corp., 1989

CHAPITRE V

- [V-1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura
New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe
J. Appl. Phys. 55 (6), March 1984, pp 2083-2087
- [V-2] J. F. Herbst, J. J. Croat, F.E. Pinkerton, W. B. Yelon
Relation between crystal structure and magnetic properties in
Nd₂Fe₁₄B
Phys. Rev. B, 29 (7), April 1984, pp 4176-4178
- [V-3] D. S. Tsai, T.S. Chin, S. E. Hsu and M. P. Hung
The phase diagrams of the pseudobinary Nd-(Fe₁₄B) and the Nd-Fe-B
ternary system
IEEE Trans. on Magnetism, 23 (5), September 1987, pp 3607-3609

- [V-4] F. A. O. Cabral and S. Gama
Phase coexistence and coercivity in the Fe-Nd and Fe-Pr systems
J. of the Less-Common Metals, 167, 1990, pp 31-43
- [V-5] F. A. O. Cabral and S. Gama
Evolution of stable and metastable phases and coercivity in
rare-earth-rich alloys of the Fe-Nd and Fe-Pr systems
IEEE Trans. on Magn., 26 (5) Sept. 1990, pp 2622-2624
- [V-6] F. J. G. Landgraf, G. S. Schneider, V. Villas-Boas and F. P. Missel
Solidification and solid state transformations in Fe-Nd : a revised phase
diagram
J. of the Less-Common Metals, 163, 1990, pp 209-218
- [V-7] J. P. Nozières
Aimants Nd-Fe-B préparés par corroyage à chaud d'alliages
massifs : propriétés magnétiques et mécanismes de coercitivité
Thèse de l'Université Joseph Fourier, 1990, Grenoble

BIBLIOGRAPHIE

Electromagnétisme

G. Fournet, ed. Masson, 1979.

Physical fluid dynamics

D. J. Triton, ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1977

Physique de l'état solide

C. Kittel, ed. Bordas, 1983

Magnetic susceptibility

L. N. Mulay, ed John Wiley and Sons, 1963

Monographies sur les métaux de haute pureté

G. Chaudron, ed. Masson

Nouveau traité de chimie minérale

P. Pascal, ed. Masson

Eléments de métallurgie physique

Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere. ed. CEA

Constitution of binary alloys

M. Hansen, ed. McGraw-Hill Book Company, 1958

Constitution of binary alloys, first supplement

R. P. Elliot, ed. McGraw-Hill Book Company, 1965

Constitution of binary alloys, second supplement

F. A. Shunk, ed. McGraw-Hill Book Company, 1959

The handbook of binary phase diagrams

W. G. Moffat, ed. Genium Publishing Corporation

RESUME

Cette thèse est consacrée à l'étude de la synthèse des matériaux sous champ magnétique intense. Nous montrons qu'un champ magnétique inhomogène permet de maintenir en impesanteur la plupart des matériaux, en particulier les substances faiblement diamagnétiques. Avec des forces très inférieures à celle requise pour cette impesanteur, la force magnétique permet de contrôler la convection dans les liquides isolants ou conducteurs dont la susceptibilité dépend de la température.

Nous avons réalisé un dispositif d'élaboration de matériaux, à haute température, sous champ intense, associé à une balance magnétique qui permet de contrôler in situ l'évolution de leur susceptibilité magnétique et d'observer des transitions de phases. Nous décrivons deux nouveaux phénomènes expérimentaux.

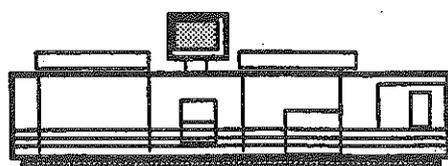
Le champ magnétique permet d'obtenir une orientation cristallographique préférentielle à la solidification de composés à fusion congruente. Au cours de la solidification, les cristallites sont libres de s'orienter avec un axe de facile aimantation parallèle à la direction du champ appliqué. L'effet néfaste d'une surfusion est mis en évidence.

La force magnétique permet de séparer en fonction de leur susceptibilité magnétique les phases apparaissant au cours de la solidification d'un alliage hétérogène. Cet effet est démontré dans un système présentant un intervalle de solidification étendu et dans un eutectique.

Mots clés : métallurgie sous champ magnétique, force magnétique, lévitation, magnétomètre haute température, texturation, séparation de phases.



Grenoble, février 1992.



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.

