THESE DE DOCTORAT

présentée par

Richard ARLOT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : PHYSIQUE

Développement de poudres coercitives et anisotropes de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{\sim 3}$ pour la fabrication d'aimants liés anisotropes

---

Soutenue le 21 décembre 1998 devant la commission d'examen

Président	D. GIGNOUX	Université J. Fourier, Grenoble - France
Rapporteurs	C. ALLIBERT	Institut National Polytechnique, Grenoble - France
	J.M.D. COEY	Trinity College, Dublin - Ireland
Examinateurs	G-Y. ADACHI	Osaka University, Osaka - Japan
	D. FRUCHART	Laboratoire Cristallographie - CNRS, Grenoble - France
	P. MAESTRO	Rhône-Poulenc (Rhodia), Aubervilliers - France
	P. de RANGO	Laboratoire Cristallographie - CNRS, Grenoble - France

Thèse préparée au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. (**FRANCE**) et au Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University (**JAPON**).

à Stéphanie et Alexandre ...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du CNRS, Grenoble, France et dans le Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Japan. Mes remerciements vont à Mr D. Raoux, Directeur du Laboratoire de Cristallographie et au Professeur H. Yoneyama, Directeur du Department of Applied Chemistry, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je remercie Mr. J.M.D. Coey, Professeur au Trinity College, Dept of Applied Physics, Dublin, Ireland et Mme C. Allibert, Directeur de recherche au CNRS, Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. J'exprime aussi ma reconnaissance à Mr. D. Gignoux, Professeur à l'Université Joseph Fourier, membre du Laboratoire Louis Néel du CNRS et à Mr. P. Maestro de la société Rhône-Poulenc, pour leur participation à ce jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Mr. D. Fruchart, Directeur de cette thèse, à qui je dois ce sujet de recherche original, présentant à la fois un intérêt fondamental et des potentialités d'applications industrielles, et au Prof. G-Y Adachi, co-Directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, et pour sa participation à ce jury.

Je remercie également Mme Patricia de Rango, co-directrice de cette thèse, et Mr. K. Machida, co-Superviseur de l'étude réalisée au Japon, pour leur aide et leur soutien au cours de ce travail.

Merci également à Mr. A. Némoz, responsable de la cellule "Relations Internationales" de l'Université J. Fourier, pour son aide et pour l'intérêt qu'il a porté à cette collaboration entre l'Université J. Fourier de Grenoble et l'Université d'Osaka.

Ce travail a bénéficié de nombreuses collaborations avec des chercheurs, des laboratoires et des entreprises en France et au Japon. J'adresse donc mes sincères remerciements à :

Mr. J.L. Soubeyroux, Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Grenoble,

Mr. R. Tournier et Mr. R. Perrier de la Bâthie, Laboratoire Matformag, CNRS, Grenoble,

Mr. D. Givord, Directeur du Laboratoire Louis Néel, CNRS, Grenoble,

Mme A. Traverse, LURE, Orsay,

Mr. K. Oguro et Mr. E. Claude, Osaka National Research Institute, Osaka,

Mr J.Y Dumousseau, Mr. K. Kiuchi et Mme R. Asai, Rhône-Poulenc LTD Japan, Tokyo,

Mr Y. Hideki et Mr. H. Izumi, Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Kobe,

Mr. Kojima, Mastushita Electric Co., Osaka,

Mr. T. Iriyama, Daido Steel Co. LTD, Nagoya.

Ce travail de thèse a bénéficié du soutien financier de la société Rhône-Poulenc Chimie (Rhodia), Centre de Recherche d'Aubervilliers. Je remercie Mrs. A. Lévêque et P. Maestro, D. Pere et Mme. V. Archambaut pour leur soutien et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je suis également redevable à la région Rhône-Alpes et au Gouvernement Japonais pour leur soutien Financier.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collèges des différents laboratoires, pour leur aide, leurs humour et leur soutien, en France et au Japon. Merci à tous. Je remercie tout particulièrement Stéphanie Corré pour son aide, son soutien, sa patience, ses conseils ... et pour son sens de l'organisation.

La recherche/développement au Japon ne se réduit plus à la recherche scientifique et technique ; elle est devenue [.../...] le noyau d'un nouveau système industriel.

A.M. Rieu - Anthropologie des sciences, Université Lyon - L'état du Japon - Eds La Découverte.

Sommaire

Introduction 13

Chapitre I : Généralités 19

I.1 Les aimants permanents liés 21

I.1.1 Le magnétisme des aimants permanents 21

I.1.2 Les aimants anisotropes liés 31

I.1.3 Intérêts et limitations 36

I.2 Les composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ 38

I.2.1 Les caractéristiques structurales 38

I.2.2 Les propriétés magnétiques intrinsèques 45

I.2.3 Les propriétés magnétiques extrinsèques 48

I.3 Propriétés magnétiques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ et phénomènes de surface 50

I.3.1 Performances magnétiques et phénomènes de surface 50

I.3.2 Techniques de stabilisation des performances 53

I.3.3 Les outils de l'étude de surface 54

Références 56

Chapitre II : Développement de poudres fortement coercitives 63

II.1 Le procédé HDDR et la nitruration 65

II.1.1 Principe et procédure expérimentale 65

II.1.2 L'étape de nitruration 73

II.1.3 Etude préliminaire 77

II.2 Optimisation des étapes de décomposition, de recristallisation et de nitruration 79

II.2.1 Décomposition de l'alliage $Sm_2(FeCo)_{17}$ par démixtion sous hydrogène 80

II.2.2 Recristallisation de la phase 2:17 84

II.2.3 Nitruration de la phase 2:17 recristallisée 90

II.3 Elaboration sous champ magnétique 94

II.3.1 Effets du champ magnétique 94

II.3.2 Mise en oeuvre du procédé HDDR sous champ magnétique 97

II.3.3 Nitruration sous champ magnétique 99

Conclusion 103

Références 104

Chapitre III : Développement de poudres anisotropes 107

III.1 Le broyage en solution organique 109

III.1.1 Principe et procédure expérimentale 111

III.1.2 Réglage des principaux paramètres de broyage 118

III.1.3 Etude préliminaire 120

III.2 Optimisation des propriétés magnétiques des poudres 123

III.2.1 Optimisation en fonction du temps de broyage 123

III.2.2 Comportement en fonction de la taille des particules 130

III.2.3 Autres effets 133

III.3 Stabilité thermique des propriétés magnétiques des poudres broyées 135

III.3.1 Principes et procédures expérimentales 136

III.3.2 Stabilité mesurée pour différentes températures 137

III.3.3 Variations des propriétés magnétiques en fonction de la température 141

Conclusion 144

Références 145

Chapitre IV : Stabilisation des propriétés magnétiques par traitement de surface 149

IV.1 Photodissociation du $Zn(Et)_2$ en solution organique 151

IV.1.1 Principe et procédures expérimentales 153

IV.1.2 Analyse de la réaction de déposition du zinc métal 160

IV.1.3 Autre méthode : dépôt en phase vapeur 165

IV.2 Influence du zinc sur les propriétés magnétiques des poudres 168

IV.2.1 Analyse en fonction du temps de broyage 168

IV.2.2 Analyse en fonction de la quantité de zinc déposée 173

IV.2.3 Caractérisation de la couche de zinc déposée 177

IV.3 Influence du zinc sur la stabilité thermique des poudres 180

IV.3.1 Influence de la taille de particule 180

IV.3.2 Influence de la quantité de zinc déposée 186

IV.3.3 Le rôle de l'oxyde ZnO 189

Conclusion 196

Références 197

Chapitre V : Elaboration d'aimants liés anisotropes 199

V.1 Pressage uniaxial sous champ magnétique 201
V.1.1 Principe et procédures expérimentales 204
V.1.2 Densification et orientation des poudres dans l'époxy 207
V.1.3 Matrice époxy et résistance à la corrosion 211

V.2 Les propriétés magnétiques des aimants liés 214
V.2.1 Influence de la densité de l'aimant 214
V.2.2 Influence de la quantité de zinc déposée 219
V.2.3 Analyse locale du taux d'orientation des particules 222

V.3 Stabilité thermique et résistance à la corrosion 227
V.3.1 Stabilité thermique des aimants 227
V.3.2 Propriétés électrochimiques des échantillons 232
V.3.3 Résistance à la corrosion des aimants 237

Conclusion 243
Références 245

Conclusion 249

Annexe 255

Présentations et publications 257

Introduction

Les aimants dits "liés" (bonded magnets) constituent le segment du marché des aimants permanents dont l'expansion est la plus rapide : + 35 % en valeur (1996). Typiquement, la réalisation d'un aimant lié consiste à mélanger une poudre magnétique coercitive (isotrope ou anisotrope) à un liant (métal, polymère, verre), puis à mettre en forme ce mélange. L'intérêt de ce type de composite magnétique réside dans l'immense variété de combinaisons des propriétés mécaniques, physiques, magnétiques de mise en forme et d'assemblage qu'offre la combinaison matrice adhésive-poudre magnétique, permettant ainsi le développement d'aimants permanents très spécifiques à chaque type d'applications envisagées et le développement de nouvelles applications.

Bien que les ferrites constituent prés de 55 % en valeur des aimants liés vendus (1996), la plupart des nouveaux développements utilisent des poudres de composés magnétiques intermétalliques dérivés du type $Nd_2Fe_{14}B$ (1983). Cependant, ce type de composé présente trois inconvénients majeurs : une température de Curie relativement modeste, une grande sensibilité à la corrosion et la difficulté du développement de poudres magnétiques coercitives **et** anisotropes. La recherche de performances accrues a alors conduit la communauté scientifique attachée à l'étude des matériaux magnétiques permanents à s'intéresser à d'autres familles structurales, en particulier aux composés intermétalliques comportant un élément interstitiel (H, C, N).

Grâce à ses excellentes propriétés magnétiques intrinsèques, le composé interstitiel $Sm_2Fe_{17}N_3$ (1991) est ainsi devenu le candidat le plus prometteur à la production d'aimants permanents liés depuis l'avènement des composés Nd-Fe-B. Mais les huit années de recherches menées sur cette famille de composés nitrurés ont montré toute la difficulté du développement de ce type de matériau métastable et sensible à la corrosion.

C'est dans ce cadre que se situe notre travail, destiné à développer de nouveaux procédés susceptibles de permettre l'optimisation des performances magnétiques du composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ et, à terme son développement commercial. En particulier, nous avons étudié les mécanismes physico-chimiques et métallurgiques mis en jeu lors du

développement d'une microstructure permettant l'obtention de poudres de $Sm_2Fe_{17}N_3$ fortement coercitives et anisotropes. Notre contribution se situe donc au niveau de la synthèse et de l'optimisation des matériaux, des caractérisations approfondies visant à mieux comprendre les propriétés fondamentales et au niveau du développement de nouveaux procédés performants de mise ne forme.

Après un rappel de généralités, le **Chapitre 1** justifie le choix du matériau précurseur (substitution limitée de fer par du cobalt) et souligne l'importance de la prise en compte des phénomènes de surface dans l'étude et le développement de poudres magnétiques de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{y\sim3}$ de taille microscopique.

Le **Chapitre 2** est consacré au développement et à la maîtrise d'une microstructure fortement coercitive, en adaptant le procédé HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) et le procédé de nitruration aux poudres de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ (x = 0-0.5). Nous montrons que les poudres obtenues ainsi sont très fortement coercitives mais essentiellement isotropes.

Au cours du **Chapitre 3**, nous démontrons qu'il est possible d'obtenir des poudres de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{y\sim3}$ (x = 0-0.1) coercitives et anisotropes en broyant les poudres de façon très spécifiques. Après avoir caractérisé l'évolution de la taille des particules, nous analysons les propriétés magnétiques et la stabilité en température des poudres broyées.

Afin d'accroître cette stabilité thermique, nous étudions au **Chapitre 4** l'effet du dépôt en couche mince de Zn métal sur ces poudres broyées. Après avoir caractérisé le procédé de dépôt du Zn métal, nous analysons les propriétés magnétiques et la stabilité en température des poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{y\sim3}$ (x = 0-0.1) ainsi couvertes.

Finalement, nous démontrons au **Chapitre 5** qu'il est possible de produire des aimants permanents anisotropes liés à base de $Zn_z/Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{y\sim3}$ (x = 0-0.1). Nous discutons en détails des propriétés magnétiques et de résistance à la corrosion de ces aimants performants et comparons nos résultats à ceux rapportés pour les Nd-Fe-B.

En **conclusion**, après un bilan des résultats obtenus, nous insistons sur l'aspect fondamental de la prise en compte des phénomènes de surface dans l'étude des propriétés magnétiques des poudres de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{y\sim3}$.

Cette étude se situe dans la continuité des recherches entreprises sur le composé $Sm_2Fe_{17}N_x$ au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (CNRS), notamment dans le cadre des programme Européens CEAM (Concerted European Action on Magnets), EURAM (European Research on Advanced Materials) et BRITE-EURAM.

Le travail a été effectuée en collaboration entre le Laboratoire de Cristallographie de Grenoble (CNRS) associé à l'Université Joseph Fourier de Grenoble (1 an), et le Dept of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University (2 ans).

Cette étude a été réalisée grâce aux supports financiers du programme ALPHA et à la contribution de la région Rhône-Alpes (bourse Eurodoc) et enfin celle du Ministère Japonais de l'Éducation, de la Science, des Sports et de la Culture (bourse Monbusho).

Cette étude a bénéficié du support stratégique des laboratoires, Instituts et Entreprises suivants :

en France

Rhône-Poulenc Chimie (Rhodia) CRA, Aubervilliers,
Laboratoire L. Néel (CNRS), Grenoble,
Laboratoire Matformag (CNRS), Grenoble,
LURE (CNRS), Orsay,

au Japon

Rhône-Poulenc LTD Japan, Tokyo,
Matsushita Electric Co., Osaka,
Daido Steel LTD Co., Nagoya,
Osaka National Research Institute (ONRI),
Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research,

Chapitre I

Généralités

I.1 Les aimants permanents liés **21**
I.1.1 Le magnétisme des aimants permanents 21
I.1.2 Les aimants anisotropes liés 31
I.1.3 Intérêts et limitations 36

I.2 Les composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ **38**
I.2.1 Les caractéristiques structurales 38
I.2.2 Les propriétés magnétiques intrinsèques 45
I.2.3 Les propriétés magnétiques extrinsèques 48

I.3 Propriétés magnétiques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ et phénomènes de surface **50**
I.3.1 Performances magnétiques et phénomènes de surface 50
I.3.2 Techniques de stabilisation des performances 53
I.3.3 Les outils de l'étude de surface 54
Références 56

Après un rappel de quelques propriétés caractéristiques fondamentales des aimants permanents liés, nous justifierons successivement, lors de ce premier chapitre :

- le choix des matériaux de type $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ pour le développement de fines poudres magnétiques coercitives et anisotropes ;
- l'importance de la prise en compte des phénomènes de surface dans la compréhension des processus de perte de performances magnétiques et dans le développement d'aimants compétitifs.

I.1 Les aimants permanents liés

Développés principalement depuis les années 70, les aimants permanents dits "liés" sont des éléments indispensables aux technologies modernes. Mélange d'une poudre magnétique coercitive (anisotrope ou isotrope) et d'un matériau liant, les performances magnétiques des aimants liés sont directement fonction des performances magnétiques des poudres qui les composent. Afin de commenter ces propriétés, nous effectuons au préalable un rappel sur le magnétisme des aimants permanents à base de terres rares, en insistant sur certaines terminologies et définitions et en justifiant le système d'unité choisi.

I.1.1 Le magnétisme des aimants permanents

Un aimant permanent est un matériau ferromagnétique capable, en l'absence de champ magnétique appliqué, de fournir une induction magnétique au milieu extérieur. Un aimant possédant d'excellentes propriétés magnétiques se caractérise donc par une induction magnétique très intense et par la capacité à conserver cette aimantation constante dans des conditions défavorables (température, milieux corrosifs, champ magnétique externe) [LON91].

Pour cela, le matériau magnétique doit posséder d'excellentes propriétés magnétiques intrinsèques (température de Curie : T_c, aimantation à saturation : M_s, anisotropie magnétocristalline : H_a), propres à chaque type de composé, et d'excellentes propriétés magnétiques extrinsèques (champ coercitif : H_c, aimantation rémanente : M_r, produit

énergétique maximal : $(BH)_{max}$ et température opérationnelle : T_{op}), fortement corrélées à la microstructure et aux propriétés intrinsèques du matériau.

▪ ***Le magnétisme des matériaux intermétalliques R-T***

L'origine de l'aimantation spontanée dans les composés ferromagnétiques réside dans les interactions d'échange entre les moments magnétiques atomiques. Lorsque ceux-ci sont tous alignés dans la même direction, l'aimantation résultante est égale à M_s, valeur à saturation.

Un couplage moments magnétiques-réseau favorise aussi l'orientation des moments magnétiques dans certaines directions cristallographiques : c'est l'anisotropie magnétocristalline. Ainsi, les solides cristallins possèdent généralement des directions privilégiées selon lesquelles l'aimantation s'aligne de façon préférentielle : on parle alors de directions de facile aimantation ou d'axes faciles.

Au delà de T_c, l'énergie d'interaction devient négligeable par rapport à l'énergie d'agitation thermique : le matériau ferromagnétique devient paramagnétique.

Dans le cas particulier de composés intermétalliques R-T à base de métal de terre rare (R) et de métal de transition (T), l'interaction d'échange s'effectue entre tous les spins non appariés du système 3d-4f : on parle de magnétisme 3d-4f [BEL87, BUS77,88,88a,89,91, DUC92,93,97, GIV90, KIR79, KUZ94, OST66, RAD90, STRA88]. Les électrons 4f responsables du moment magnétique de l'atome de terre rare se situent dans une sous-couche interne de l'atome. Le moment 4f présente un caractère très localisé. L'anisotropie magnétocristalline est généralement très élevée car le moment quadrupolaire de cette couche est fortement couplé au champ électrique des atomes voisins. Les interactions entre atomes R sont donc faibles et les T_c des éléments de terre rare sont basses. Au contraire, les électrons 3d responsables du moment magnétique de l'atome de métal de transition occupent une sous couche très étendue spatialement et en énergie. Le moment 3d présente donc un caractère très délocalisé, voir itinérant. Les interactions entre les atomes T sont très fortes et la contribution des métaux de transition à la température de Curie est très élevée.

Trois types d'interaction d'échange sont généralement distingués : T-T, T-R et R-R. Dans les systèmes riches en éléments T, l'interaction T-T est prépondérante. Cette interaction est souvent positive (Fe,Ni,Co) et conduit au couplage ferromagnétique des moments 3d. Elle gouverne la valeur de l'aimantation totale, sa dépendance en température et la température de Curie du système. L'interaction R-R est généralement la plus faible

rencontrée dans les composés R-T, et peut être négligée dans l'analyse (T = Fe ou Co) riches en T. La contribution de l'interaction R-T à la T_c est aussi assez faible en comparaison avec la contribution T-T. Néanmoins, dans la plupart des cas, l'interaction R-T gouverne la structure magnétique globale. L'échange entre les spins 3d et 4f permet de stabiliser une structure ferro- ou ferrimagnétique via le couplage spin orbite de l'élément de terre rare ; il permet également à l'anisotropie magnétocristalline (d'origine 4f à basse température ; d'origine 3d à haute température) de gouverner la direction de facile aimantation.

Dans le cas des terres rares légères (Ce, Pr, Nd, Sm) (J = L-S), l'interaction R-T est positive : le spin des électrons 4f s'ordonne antiparallèlement à celui des électrons 3d des atomes de métal et conduit au couplage ferromagnétique des moments 3d-4f. Inversement, dans le cas des terres rares lourdes (J = L+S), l'ordre magnétique est de type ferrimagnétique.

- ***Le magnétisme des composés intermétalliques R-T modifiés interstitiellement***

En introduisant en site interstitiel des atomes non-métalliques tels que H, B, C ou N, dans un composé intermétallique de type R-Fe, les distances interatomiques Fe-Fe augmentent sur certains sites, induisant un renforcement de l'interaction positive (couplage ferromagnétique) des moments 3d (courbe Slater-Néel) [NEE36]. Cela a pour effet de renforcer le bilan des interactions d'échanges positives dans le composé et d'accroître sensiblement les performances magnétiques intrinsèques du composé interstitiellement modifié (T_c, M_s et éventuellement H_a) [MOO88, RUP88, BUS89, GUB89, BLO 87, DIR 89, HEL89, SCHU91, WAN91, COE91, GRO91, KOU91, OTA91, KAT 90].

Plus précisément, l'expansion du réseau va avoir tendance à réduire le recouvrement orbital 3d-3d, notamment sur les sites des dumbbells. La densité d'état des électrons 3d au niveau de Fermi décroît alors, provoquant une augmentation de la T_c, conformément au modèle de fluctuation de spin [MOH87, GIV91]. Par contre, le moment magnétique des atomes de Fe les plus voisins de l'atome interstitiel, en particulier lorsqu'il s'agit de l'azote, diminue du fait d'un fort recouvrement orbital 3d(Fe)-2p(N). Certains auteurs évoquent même la possibilité d'une liaison de caractère covalent Fe-N [QI92].

La comparaison des propriétés magnétiques des phases $R_2Fe_{17}H_x$, $R_2Fe_{17}C_x$, $R_2Fe_{17}N_x$, permet de séparer les effets des interstitiels en deux catégories [ISN93] :

- ceux essentiellement liés à l'expansion du réseau cristallin, c'est à dire à la taille de l'élément interstitiel,

- ceux liés à la nature chimique de l'élément interstitiel.

Dans la première catégorie, on observe une forte augmentation de l'aimantation macroscopique et de la température de Curie, phénomène essentiellement dû à l'expansion du réseau, donc à l'effet volumique de l'interstitiel [LON91a]. En revanche, le champ cristallin, donc l'anisotropie magnétocristalline, sont fortement dépendants de la nature chimique de l'interstitiel [COEH92]. Ainsi pour un même site d'insertion, le carbone et l'azote renforcent le champ cristallin agissant sur l'élément de terre rare tandis que l'hydrogène produit l'effet inverse. De même, à l'échelle locale, les moments magnétiques portés par les atomes de fer sont fortement dépendants de la nature de l'interstitiel, le carbone ayant tendance à diminuer les moments magnétiques des atomes de fer premiers voisins [ISN93, IIJ96].

Dans le cas du composé Sm_2Fe_{17}, l'insertion d'interstitiels tels que l'azote ou/et le carbone dans le voisinage de l'atome de terre rare se fait dans le plan de base de la structure 2:17. Comme l'ont montré Coehoorn et al. [COEH90, 92] en utilisant le modèle "d'atome macroscopique" de Miedema et al. [BOE88, MIE 92], ceci rend le coefficient de champ cristallin A_2^0 plus négatif encore et renforce la contribution de la terre rare à l'anisotropie magnétocristalline. A température ambiante, l'anisotropie magnétocristalline est ainsi fortement uniaxiale dans le composé Sm_2Fe_{17} nitruré alors qu'elle demeure planaire dans l'alliage de départ.

Plus précisément, l'anisotropie magnétocristalline est principalement gouvernée par le sous réseau de terre rare via l'interaction d'échange entre les spins 3d et 4f. L'ancrage des moments 4f des atomes de terre rare, qui imposent une direction privilégiée d'aimantation, est ainsi fonction des propriétés des atomes de terres rares et de la valeur du champ cristallin sur les sites cristallographiques correspondants. Pour les composés de type R_2Fe_{17} à base de terres rares possédant un coefficient de Stevens α_J positif (Sm, Er, Tm), l'anisotropie d'axe facile issue du sous-réseau de terre rare est accrue par l'insertion d'interstitiels (C, N) [XU93, GRA94]. Cette forte anisotropie magnétocristalline, combinée à une température de Curie de l'ordre de 400 °C et à une forte aimantation à saturation, font des composés interstitiels à base de Sm_2Fe_{17} des candidats très prometteurs pour le développement de matériaux pour aimants.

- ***L'analyse des propriétés magnétiques***

En champ magnétique nul, l'aimantation totale d'un composé ferromagnétique peut être égale à zéro car le matériau est divisé en plusieurs domaines magnétiques aimantés dans des directions opposées [CHI64]. Cette séparation en domaines de Weiss résulte de la minimisation de l'énergie magnétostatique du matériau ; un volume V d'aimantation M possède une énergie (unités cgs*) :

$$E_d = \frac{V}{2} \; 4\pi \, n \, M^2 = -\frac{V}{2} \vec{M} \, \vec{H}_d \qquad (I.1\text{-}1)$$

où $\vec{H}_d = -4\pi \, n \, \vec{M}$ est le champ démagnétisant. Le coefficient n est compris entre 0 et 1, et dépend de la forme du volume aimanté. Lorsque le matériau magnétique désaimanté est placé dans un champ magnétique $\vec{H}$, l'énergie magnétique apportée à l'échantillon correspond à :

$$E = -\vec{M} \, \vec{H} \qquad (I.1\text{-}2)$$

Cette énergie permet à l'aimantation d'augmenter progressivement avec $\vec{H}$ pour atteindre M_s. Dans le cas d'un cristal anisotrope uniaxial, la valeur de champ H_{sat} nécessaire pour aimanter à saturation est de l'ordre du champ démagnétisant H_d s'il est appliqué parallèlement à la direction de plus facile aimantation (axe **c**). En revanche, s'il est appliqué perpendiculairement (suivant la direction de difficile aimantation), H_{sat} sera alors égal au champ d'anisotropie H_a.

Dans le cas d'un cristal de structure hexagonale (ou rhomboédrique), l'énergie d'anisotropie E_a s'exprime par rapport à la direction de l'axe sénaire (définie par θ) comme :

$$E_a = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta \qquad (I.1\text{-}3)$$

Lorsque K_2 est petit devant K_1, avec K_1 positif, l'anisotropie est uniaxiale et la direction de facile aimantation correspond à l'axe cristallographique **c** [HER68]. Quand l'aimantation s'éloigne de l'axe **c** d'un angle θ, l'énergie d'anisotropie E_a augmente jusqu'à $\theta = 90°$, puis diminue lorsque θ varie de 90° à 180°. En supposant que tous les moments magnétiques du matériau restent parallèles entre eux durant leur réorientation (hypothèse de

* Voir annexe A - Les unités du magnétisme.

la rotation uniforme), nous pouvons exprimer H_a en fonction de K_1 et de K_2 (unités cgs*) [KOU74] :

$$H_a = \frac{2(K_1 + 2K_2)}{M_s} \quad \text{(axe facile c)} \qquad (I.1\text{-}4)$$

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad \text{(plan facile)} \qquad (I.1\text{-}5)$$

Nous voyons que K_1 et K_2 peuvent être définis comme des densités d'anisotropies volumiques intrinsèques du matériau dont l'aimantation à saturation est égale à M_s, K_1 reflétant principalement la densité d'anisotropie 3d(T) et K_2 la densité d'anisotropie 4f(R).

Le champ d'anisotropie H_a constitue en fait la limite supérieure de la valeur de champ inverse à appliquer (ou champ coercitif H_c) à l'aimant saturé pour annuler son aimantation rémanente (M_r) et amorcer son retournement. En effet, dans un corps ferromagnétique réel, le retournement d'aimantation ne s'effectue que rarement par rotation uniforme dans l'ensemble des domaines magnétiques, mais initialement par renversement de l'aimantation dans un des domaines magnétiques. On parle alors de nucléation de domaine inverse.

La probabilité de formation d'un domaine inverse va dépendre du rapport entre l'énergie gagnée lors du retournement d'aimantation et l'énergie perdue par la création de la paroi de Bloch, séparant ce volume magnétique inverse du reste de la particule. Idéalement, la nucléation est énergétiquement moins favorable que la rotation cohérente de l'aimantation. Cependant, la présence de défauts diminue localement la valeur de l'anisotropie magnétocristalline et/ou la valeur de l'énergie d'échange ($K_d \ll K_1$) : la nucléation du domaine se produira donc effectivement pour un champ appliqué H inférieur à H_a [LIV81, GAV90, TEN88] (Fig. I.1-1) :

$$H = \frac{2K_d}{M_s} \ll H_a \qquad (I.1\text{-}6)$$

Si le déplacement de la paroi au travers du corps ferromagnétique est libre, le retournement complet de l'aimantation à lieu et H est égal au champ coercitif H_c. Mais la présence de défauts va avoir tendance à gêner le déplacement de ces parois : on parle alors de

* Voir annexe A - Les unités du magnétisme.

processus de piégeage. La valeur du champ coercitif est alors égale à la valeur de champ nécessaire pour dépièger les parois [LIV81].

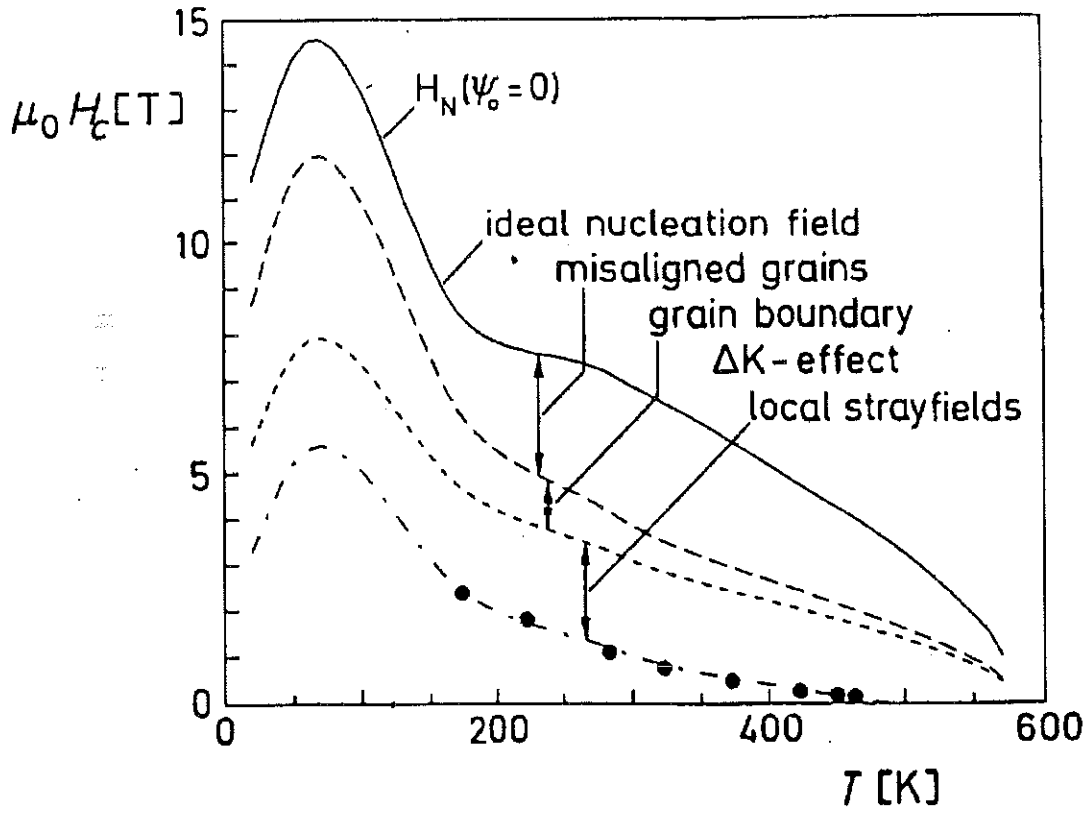


Figure I.1-1 : Variation de H_C en fonction de la température T en présence de défauts (grains désorientés, inhomogénéités de surface, angles importants, champ d'interaction local), d'après [KRO91].

Dans le cas d'une poudre magnétique, la taille des particules va aussi influencer de façon très importante les mécanismes de coercitivité [KR091] (Fig. I.1-2) : en effet, le nombre et la nature des domaines magnétiques varient avec la taille des particules. En fonction de cette taille, trois mécanismes de retournement de l'aimantation sont à considérer :

- au dessous de quelques nanomètres, l'énergie d'anisotropie des particules devient suffisamment faible devant les fluctuations d'origine thermique pour qu'elles deviennent superparamagnétiques [NEE49].
- pour des tailles de particules de l'ordre de quelques dizaines nanomètres, inférieures à une taille critique D_{crit}, les moments magnétiques voient leur orientation modifiée par rotation cohérente au niveau des particules les plus petites (monodomaines) [STO48, GIV91] ou rotation incohérente au niveau des particules plus importantes (quasi-monodomaine) [AHA62, SHT58]. En présence d'une forte anisotropie magnétocristalline uniaxiale, la rotation est majoritairement cohérente.

▪ pour des tailles de particules supérieures à D_{crit}, l'énergie issue du champ démagnétisant devient de plus en plus importante. Les particules sont polydomaines, de sorte qu'en champ nul, l'aimantation moyenne de la particule est nulle. Le retournement de l'aimantation s'effectue alors, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas d'un matériau massif, par déplacement des parois de Bloch.

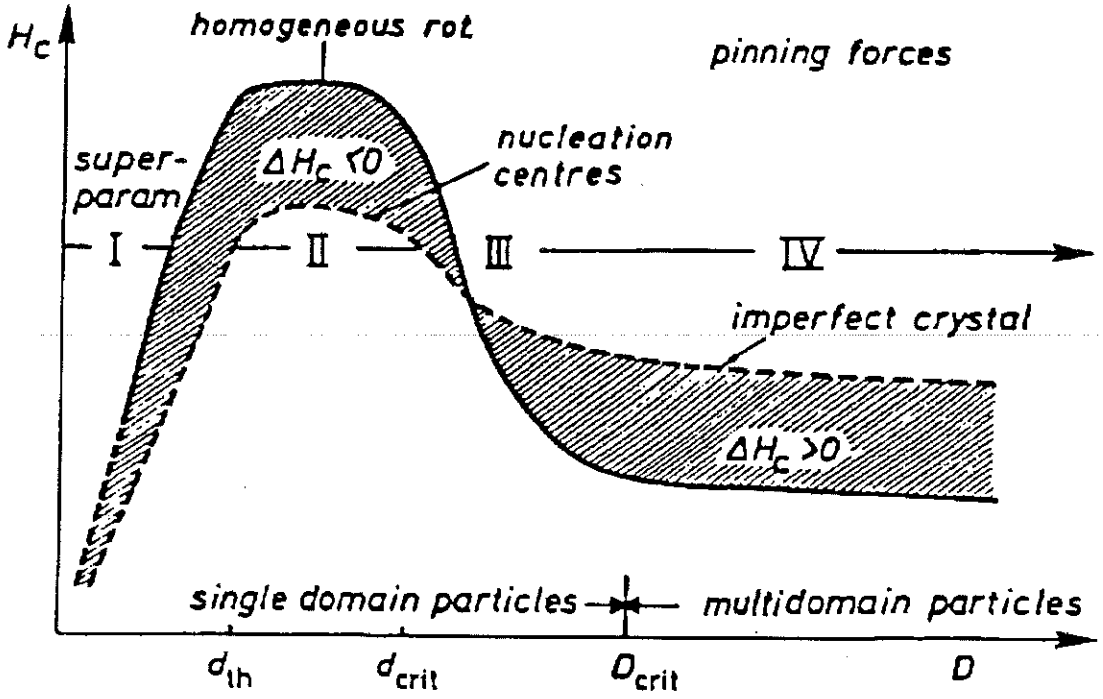


Figure I.1-2 : Représentation schématique de la variation du champ coercitif en fonction du diamètre de particule, pour une particule supposée parfaite (—) ou imparfaite (---), d'après [KRO91].

La coercitivité, paramètre important de l'évaluation de la résistance à la désaimantation de l'aimant permanent, est directement liée à la microstructure du matériau et à la taille des particules magnétiques. Deux types de coercitivité sont finalement à retenir dans le cas de poudres magnétiques :

▪ la coercitivité contrôlée par nucléation : la propagation des parois de Bloch se fait assez facilement dans le matériau, et, pour obtenir un matériau coercitif, il est nécessaire d'éliminer la présence des parois. Le matériau, généralement très anisotrope ($SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$ frittés, $Sm_2Fe_{17}N_3$), devra donc se présenter sous la forme de poudres magnétiques formées de particules monodomaines ou quasi-monodomaines (de l'ordre du micromètre). Le champ coercitif est alors directement lié au champ de nucléation [GAV90].

▪ la coercitivité contrôlée par le piégeage (ou l'ancrage) des parois : pour d'autres types de matériaux magnétiques durs, l'ancrage des parois est suffisamment fort

pour que le matériau résiste à la désaimantation, même pour des champs de nucléation faible. Les sites d'ancrage sont généralement des défauts et/ou des inhomogénéités de composition (une seconde phase par exemple). Il existe alors pour ces matériaux (Sm_2Co_{17}) une coercitivité à l'état "massif", et la condition de particules fines n'est plus indispensable : les particules seront polydomaines. Le champ coercitif est alors de la valeur du champ nécessaire à la propagation des parois [GAV90].

Ces deux mécanismes sont facilement identifiables car ils présentent des courbes de première aimantation très différentes.

- ***Le cycle d'hystérésis***

Ce processus d'aimantation et de désaimantation du matériau par application d'un champ magnétique externe est irréversible : l'aimantation décrit un cycle d'hystérésis, caractéristique des propriétés magnétiques intrinsèques (T_c, M_s, H_a) et extrinsèques du matériau (H_c, M_r, BH_{max}). Sur la figure I.1-3, un cycle d'hystérésis $M(H_i)$ est comparé à un cycle $B(H_i)$. B représente l'induction magnétique à l'intérieur du matériau d'aimantation M, et se déduit de l'aimantation par la relation suivante, exprimée en unités cgs* :

$$\vec{B} = \vec{H}_i + 4\pi\vec{M} \qquad (I.1\text{-}7)$$

où B s'exprime en gauss (G), H_i en oersted (Oe), M en uem/cm^3, $4\pi M$ en gauss, $\mu_0 = 1$ et le produit énergétique maximal ($(BH)_{max}$) en gauss.oersted (GOe).

L'aimant permanent isolé étant soumis à l'influence de son propre champ démagnétisant H_d, le champ magnétique "vu" par le matériau (H_i) s'exprime en fonction du champ H appliqué, suivant la relation :

$$\vec{H}_i = \vec{H} - \vec{H}_d \qquad (I.1\text{-}8)$$

Dans le premier quadrant ($MH > 0$), le matériau reçoit de l'énergie magnétique pour s'aimanter (pour atteindre M_s) et en conserve une partie lorsque le champ magnétique s'annule (pour $H = 0$, $M = M_r$ ($\leq M_s$)). Dans le second quadrant ($H>0$, $M<0$), le matériau restitue l'énergie au milieu extérieur (jusqu'à atteindre $M = 0$ pour $H = H_c$). La densité

* Voir annexe A - Les unités du magnétisme.

d'énergie maximale (BH_{max}) que peut fournir le matériau est aussi une grandeur caractéristique : l'énergie maximale est d'autant plus élevée que H_c et M_r sont élevés, et que la forme du cycle sur le deuxième quadrant est le plus rectangulaire. Afin d'estimer cette rectangularité, nous définissons le rapport H_k/H_c, H_k correspondant à la valeur de champ à appliquer pour atteindre $0.9*M_r$. Pour un ratio tendant vers 100 %, le cycle est très rectangulaire ; pour un ratio de 30 %, la rectangularité du cycle est faible. L'influence de ce paramètre sur le (BH_{max}) est considérable. La plus grande densité d'énergie magnétique que peut fournir un aimant d'induction rémanente B_r est égale à $(B_r^2)/4$. Elle est obtenue pour un cycle rectangulaire idéal et tel que $H_c \geq B_r/2$. En pratique, $(BH_{max}) \ll (B_r^2)/4$.

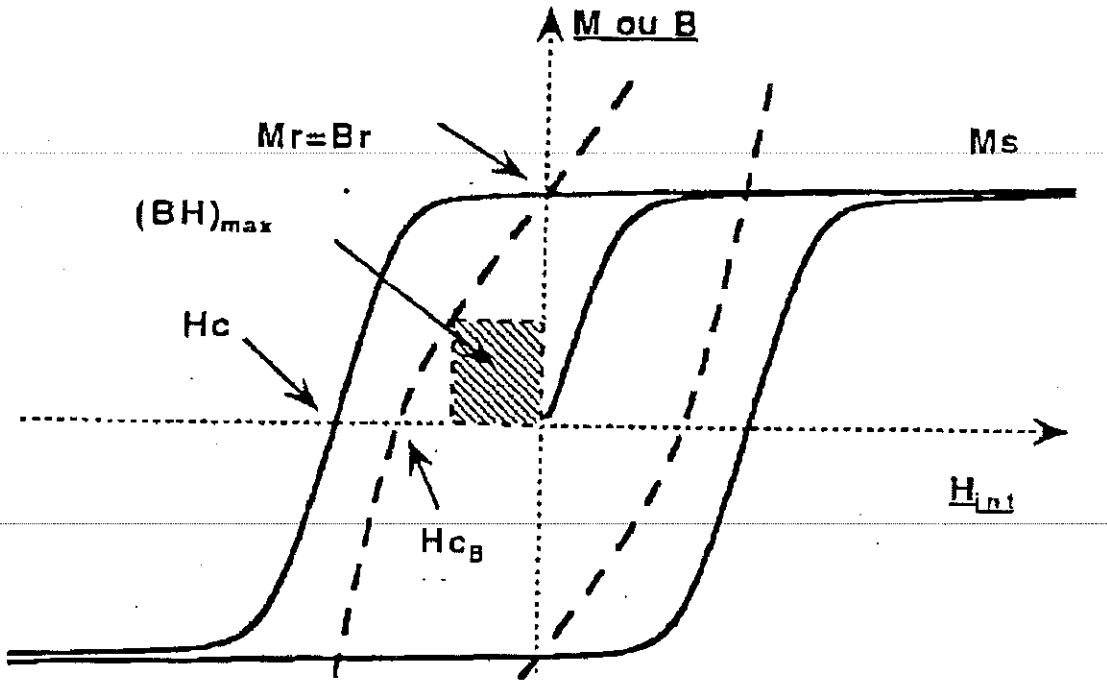


Figure I.1-3 : Cycles d'hystérésis $M(H_i)$ et $B(H_i)$.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, le cycle d'hystérésis est une moyenne des cycles de chaque grain. Aussi l'aimantation rémanente d'un échantillon isotrope (dont les grains sont orientés aléatoirement) est égale à la moitié de l'aimantation à saturation. Pour améliorer les performances magnétiques de l'aimant, il est nécessaire que l'aimantation rémanente soit la plus élevée possible : il est donc important de rendre le matériau anisotrope, c'est à dire que toutes les cristallites possèdent une orientation commune suivant l'axe de facile aimantation. Dans le cas d'un matériau massif, on parlera de texturation de l'échantillon. Dans le cas d'aimant anisotrope à base de poudre magnétique coercitive, chaque grain de poudre devra être soit monocristallin, soit constitué de cristallites orientées

suivant une même direction cristallographique, et nous parlerons plutôt d'orientation des particules magnétiques dans la matrice liante.

I.1.2 Les aimants anisotropes liés

Développés par Baermann en 1934 [BAE34], les premiers aimants liés, à base de poudres isotropes AlNiCo et de résines phénoliques, étaient alors plus développés comme des composants d'applications électromécaniques que comme de nouveau type d'aimant permanent. Aujourd'hui, les aimants liés offrent toutes les variations rendues possibles par la combinaison poudres magnétiques - matrice liante.

- ***Les différentes familles de poudres magnétiques***

Parmis les matériaux pour aimants permanents liés utilisés, on distingue généralement quatre grandes familles de composés:

- les **AlNiCo**, inventés et commercialisés dans les années 30 et utilisés pour leur très bonne stabilité thermique et leur faible coercitivité, ce qui limite néanmoins leur performance énergétique.
- les **Ferrites** (Ba-Sr-Ferrite), aussi appelées "céramiques", commercialisées dès 1952 et qui, du fait d'un très bon rapport qualité/prix, représentent toujours une très importante part du marché industriel (55 % en 1995).
- les **Sm-Co**, développés en 1974 pour $SmCo_5$ et au début des années 80 dans leur composition optimisée : Sm_2Co_{17} substitué en particulier par Cu et Fe. Coûteux, ces aimants possèdent d'excellentes propriétés magnétiques et de très bonnes stabilités thermiques.
- les $\mathbf{Nd_2Fe_{14}B}$, développés en 1984 et très rapidement mis sur le marché sous la forme d'aimants frittés, puis sous la forme d'aimants liés isotropes, et très récemment sous forme d'aimants liés anisotropes. Ils possèdent les plus fortes densités d'énergie magnétique et restent les aimants à base de terre rare les moins chers à produire. Ils constituent le secteur des aimants permanents le plus en expansion :+ 35 % en 1995, et possèdent des perspectives de développement de + 20 à + 25 % par an pour les années à venir [CRO97, ORM97].

Le tableau I.1-1 résume les principales caractéristiques des poudres magnétiques liées disponibles sur le marché, en comparant lorsque cela est possible, les performances des aimants sous leur forme frittée et leur forme liée.

Tableau I.1-1 : Performances des différents aimants commercialisés en 1995 (d'après Ugimag, C2B magnet et Vacuumschmelze)

Aimants	H_c (kOe)	M_r (kG)	BH_{max} (MGOe)	T_c (°C)	T_{op} (°C)	H_a (kOe)	Prix (F/kg)
Alnico	0.7 - 1.5	10 - 12	30-40	850	~600	-	500
Ferrites							
. frittés	4	4	3 - 4	450	~300	-	50
. liés	3	2	1.25				
$SmCo_5$	20 - 30	9 - 10	20 - 25	710	~500	280	1500
Sm_2Co_{17}					~700		
. frittés	15 - 20	10 - 11	20 - 28	800 - 850		60	1500
. liés		3 - 6	2.5 - 10		~100		
NdFeB							
. frittés	15 - 25	11 - 12	30 - 40	320	100	80	1000
. liés	4 - 15	10	20				non commercialisés

■ ***Matrices liantes et procédés de mise en forme***

Les caoutchoucs, les élastomères, les polymères, les métaux ou les alliages à bas point de fusion (Zn,Sn) et les verres (de type Sn-Pb-P-O-Cl [YAO96]) peuvent être utilisés comme liant. Cependant, en production industrielle, les métaux, les alliages, et les verres ne sont pas encore employés. Nous retiendrons donc principalement comme matrices liantes :

- Les caoutchoucs et élastomères : les caoutchoucs n-butylène (NBR), éthylène propylène (EPDM), etc... ;
- Les résines thermoplastiques flexibles : le polyéthylène chloré (CPE), le chlorure de polyvinyle (PVC), l'éthylène vinyle acétate (EVA), ... ;
- Les résines thermoplastiques : les polyamides (PA : nylon) ; le polypropylène (PP), le sulfure de polyphénylène (PPS), les polymères de cristaux liquides (LCP), ... ;
- Dans le cas de résines thermoformables rigides : l'époxy, les résines phénoliques, les résines acryliques, ...

Aux différentes sortes de liants se combinent plusieurs procédés de production pour mettre en forme ces aimants liés. Les relations entre tous les éléments intervenant dans la production d'aimant liés sont présentés figure I.1-4.

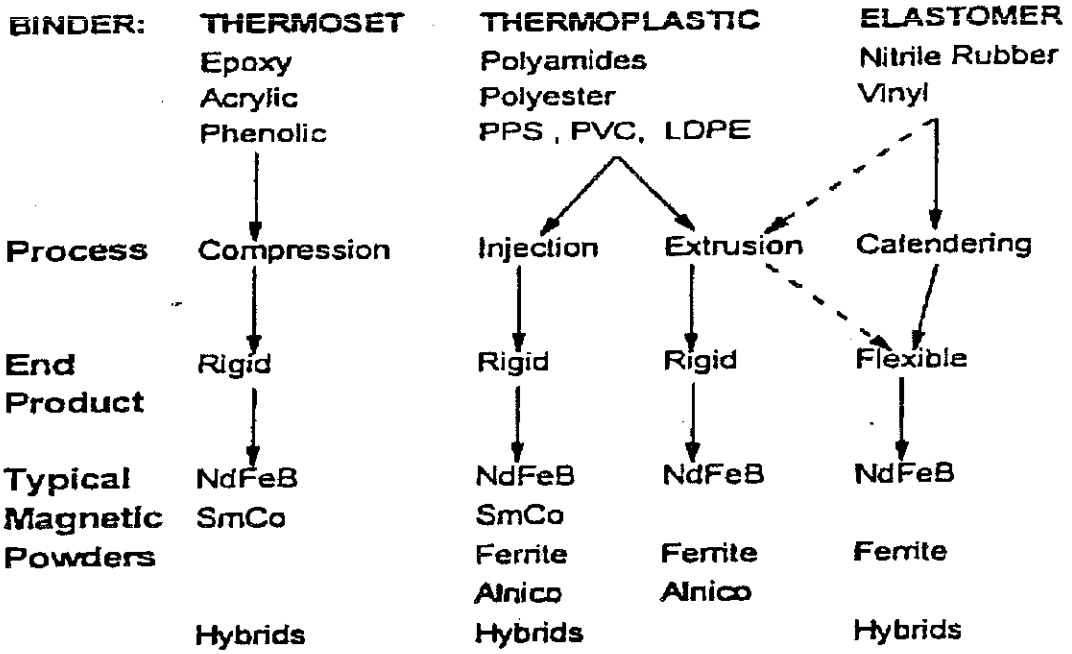


Figure I.1-4 : Représentation schématique des relations entre les différents éléments nécessaires à la production d'aimants liés (d'après [HAM95] et [ORM97]).

Le choix des combinaisons de poudres magnétiques - matrices liantes - méthodes de mise en forme, est effectué suivant le type de spécifications propres à chaque application. Ainsi donc, les aimants liés possèdent non seulement un large éventail de propriétés magnétiques, mais aussi de propriétés chimiques et/ou physiques. Les propriétés magnétiques d'aimants liés représentatifs sont reportées ci-dessous :

Tableau I.1-2 : Propriétés magnétiques d'aimants liés suivant le type de procédé de mise en forme adopté (d'après [HAM95] et [ORM97]).

Poudre magnétique	Mise en forme	$(BH)_{max}$ (MGOe) Isotrope	$(BH)_{max}$ (MGOe) Anisotrope
Ferrites			
Ba Ferrites	Injection	0.5 - 1	1 - 3
Sr Ferrites	Extrusion	0.5	1 - 2
Terres rares			
Sm-Co	Injection	2 - 3	7 - 11
	Compression	4 - 5	13 - 19
NdFeB	Injection	4 - 7	9 - 11
	Compression	7 - 11	15 - 20**

En comparant les données des tableaux I.1.1 et I.1.2, nous voyons que selon le type de procédé adopté, le produit énergétique maximum (BH_{max}) varie beaucoup, pour atteindre

** Données obtenues en laboratoire, d'après [TAK93].

au maximum 20 MGOe (159 kJ/m^3). En comparant les performances d'aimants frittés et d'aimants liés à base de ferrites ou d'intermétalliques, il apparaît nettement que le produit énergétique (BH_{max}) des aimants liés est très diminué par la "dilution" de la phase magnétique dans la matrice liante. En général, on admet que les valeurs de (BH_{max}) obtenues en compression sont de 60 % inférieures aux valeurs mesurées pour les composés frittés, et de 35 % inférieures en injection.

- ***Applications et nouveaux développements***

Les nouveaux champs d'applications des aimants liés peuvent être discutés suivant trois grands types de composés [HAM95] :

- les aimants flexibles à base de ferrites (FFMs - Flexible Ferrite Magnets) liés dans un élastomère ou un caoutchouc,
- les aimants rigides à base de ferrites (RFMs - Rigid Ferrite Magnets) liés dans un plastique,
- les aimants rigides à base de terre rare (RRMs - Rigid Rare earth Magnets) liés dans un polymère.

On retrouve les premiers (FFMs) dans de multiples applications, allant du joint de porte de réfrigérateur au moteur de chargement de magnétoscope, en passant par les petits moteurs utilisés pour les périphériques informatiques (lecteurs de disques durs et de disquettes), et les rouleaux magnétiques dans les photocopieurs et les télécopieurs. Les RFMs se retrouvent aussi dans ce type d'applications, mais sont aussi utilisés pour la focalisation des faisceaux dans les TV couleurs, comme rotors de nombreux moteurs, capteurs de rotation, et dans les générateurs de fréquence, ... Les RRMs se retrouvent dans tous les types de moteurs et dans tous les types d'applications miniatures et/ou de haute technologie (hifi, ordinateurs, appareils médicaux, automobiles,...). Les Nd-Fe-B liés tendent même à remplacer les ferrites pour des applications à forte valeur ajoutée, où la miniaturisation, et donc le besoin en $(BH)_{max}$ élevés, justifie la différence de prix (automobile, ordinateur). Les aimants Nd-Fe-B possèdent néanmoins une limitation majeure à leur développement : la forte décroissance thermique de leurs performances magnétiques, qui restreint leur usage à des températures inférieures ou égales à 100 °C. Notons aussi que le développement de poudres NdFeB coercitives et anisotropes demeure encore délicat et limité à de faibles quantités.

Afin d'accroître sensiblement les valeurs de BH_{max}, les développements ont principalement portés sur la préparation de poudres magnétiques possèdant de meilleures performances, sur l'augmentation de la fraction de poudre incorporée dans la matrice liante et

sur l'accroissement du taux d'orientation des poudres magnétiques. En particulier, de nombreux efforts sont maintenant entrepris concernant :

- le développement de nouveaux composés du type NdFeB substitué [KAS93, KAS94], $Sm_2Fe_{17}N_x$ [COE 91], $Sm(Fe,M)_{12}N_x$ [TOM94], $Sm_3(Fe,Ti)_{29}N_x$ [NAS95] ou nanocomposites [SKO96, PAN96],
- l'élaboration de nouveaux procédés de synthèse des poudres magnétiques (broyage en solution, décrépitation à l'hydrogène (HD)) et de contrôle de la microstructure (HD, HDDR, hypertrempe, ...),
- les techniques de modification interstitielles des phases (réactions solide-gaz, plasmas, pression, ...)
- le développement des traitements de surface pour augmenter la résistance à la corrosion et/ou la résistance en température des poudres magnétiques,
- les propriétés de la matrice liante (mécaniques, magnétiques, de résistance à la corrosion, taux de dilution de la phase magnétique, ...),
- les procédés permettant de lier et d'orienter les poudres dans la matrice dans le cas de poudres magnétiques anisotropes (travail sous champ magnétique intense, ...),
- les procédés permettant la densification du mélange (compression, extrusion, ...)
- l'abaissement des coûts de production (intégration des composants).

Le développement de nouveaux procédés a notamment permis de relancer les recherches sur les composés de type $Sm_2Fe_{17}N_x$, potentiellement plus performants que les composés NdFeB (T_{op} de l'ordre de 200 °C), mais pour lesquels l'obtention de poudres valorisables s'est toujours révélée problématique (stabilité thermique limitée, faible résistance à la corrosion). En protégeant la surface des particules de poudre par un dépôt de Zn métal, Machida et al. ont obtenu le premier véritable aimant lié anisotrope de $Sm_2Fe_{17}N_x$ (BH_{max} = 20 MGOe)[IZU96]. Malheureusement, la stabilité thermique de cet aimant demeure encore insuffisante. Nous verrons, au cours de cette étude, dans quelles conditions il est possible d'accroître les performances des composés $Sm_2Fe_{17}N_x$, en particulier d'augmenter la stabilité de leurs caractéristiques magnétiques.

I.1.3 Intérêts et limitations

Bien que leurs propriétés magnétiques soient sensiblement inférieures aux aimants massifs, les aimants liés présentent de nombreux intérêts :

- bonnes propriétés magnétiques et performances énergétiques (BH_{max}),
- facilité de mise en forme (formes complexes, modélisation du flux magnétique) et d'assemblage du produit fini (collage, en force, ...),

- diminution du poids et de l'encombrement des aimants (miniaturisation, intégration des composés, pré-assemblage),
- résistance à la désaimantation accrue (conservation de la rectangularité du cycle d'aimantation en environnement corrosif et/ou en température),
- performances physiques, chimiques, mécaniques accrues et ajustables à volonté (dureté, rigidité ou flexibilité, ...),
- possibilité de production industrielle,
- possibilité de développer des aimants "sur-mesure", très spécifiques à chaque type d'application envisagée.

En particulier, la possibilité de pré-assemblage et d'intégration des composants permet de réduire considérablement le nombre de pièces nécessaires à la fabrication d'un moteur (Fig. I.1-5), d'un capteur, ..., et d'en réduire sensiblement le prix de revient. Il devient alors rentable de remplacer un aimant ferrite par un aimant NdFeB, même si ce dernier coûte plus cher à produire.

Sur un total de 3.6 milliards de dollars que constituait le marché des aimants permanents en 1995, près de 1 milliard (28 %) était relatif aux aimants liés ; 70 % de la production d'aimants liés de type NdFeB était réalisée au Japon. Bientôt, les aimants de type NdFeB liés isotropes représenteront près de 50 % de ce marché. Concernant les aimants liés anisotropes, leur développement est trop récent, ils demeurent encore trop coûteux pour qu'il soit possible d'estimer leur impact réel sur ce marché. Toutefois, le développement important du marché des ordinateurs et des périphériques (disques durs, disques magnéto-optiques, disquettes, DVD), des appareils portables (Mini disques, walkmans, discmans, téléphones, pagers, outils de bricolage) et des moyens de transport fera que la demande pour ce type de "super-aimants", plus énergétiques que les aimants liés isotropes, sera très importante. La possibilité de pouvoir orienter très fortement et localement les particules devrait permettre d'utiliser les aimants permanents non plus comme source de champ statique mais aussi comme source de champ variable, à même de remplacer les électro-aimants dans certaines applications (Fig. I.1-6). Le potentiel de développement des aimants liés anisotropes est donc considérable.

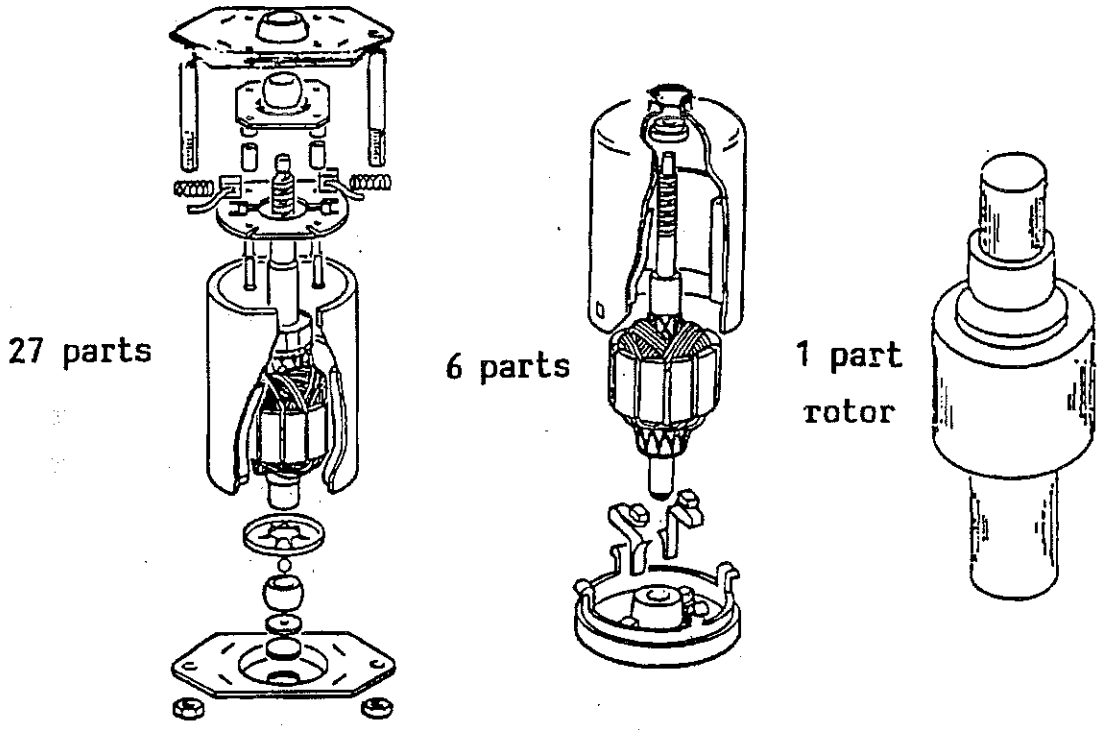


Figure I.1-5 : Exemple d'intégration des composants et de conception simplifiée, d'après [HOW91].

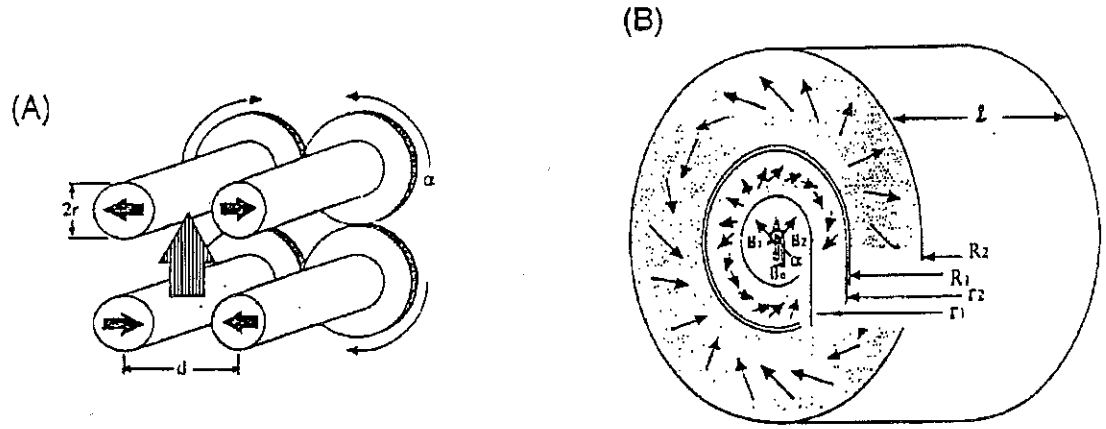


Figure I.1-6 : Exemples de sources de champ variable, d'après [COE95]

De nombreuses limitations s'opposent encore à ce type de développement. La plus essentielle est la possibilité même d'obtenir une poudre magnétique qui soit à la fois coercitive, anisotrope et suffisamment résistante aux mécanismes de désaimantation. Nous verrons au paragraphe suivant que l'alliage interstitiellement modifié $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)N_{y\approx3}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) est potentiellement plus adapté que le composé $Nd_2Fe_{14}B$ pour ce type de développement.

I.2 Les composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$

Les alliages de type R_2Fe_{17}, où R est un élément de terre rare, existent du cérium au lutécium. Leurs propriétés magnétiques et structurales ont été étudiées en détail par de nombreux auteurs [GIV73, KEB83, GUB77, VER90, BUS66]. Ces phases R_2Fe_{17} constituent les phases stables les plus riches en Fe du diagramme de phase R-Fe. Elles sont, à ce titre, susceptibles de porter une forte aimantation et donc potentiellement intéressantes pour le développement d'aimants permanents. Pourtant aucune phase R_2Fe_{17} ne possède l'aimantation uniaxiale (ou direction de facile aimantation) requise pour ces applications. Quelque soit l'élément de terre rare allié au fer, à température ambiante, l'aimantation de ces composés est alignée dans le plan de base de la structure hexagonale ou rhomboédrique. De plus les températures de Curie de ces phases sont trop faibles, de l'ordre de la température ambiante, pour être susceptible d'applications. Dès lors, des études ont été menées pour modifier, améliorer les propriétés physiques des phases intermétalliques R_2Fe_{17} par l'insertion d'éléments légers interstitiels comme l'hydrogène [RUP88], le carbone [HAI90, MOO88] ou l'azote [COE90, COE91] et par la substitution de l'alliage [HUA91, HUA91a], notamment en remplaçant partiellement le fer par le cobalt [OTA91, YAN91].

I.2.1 Les caractéristiques structurales

Comme la plupart des alliages binaires à base d'éléments de terre rare R et de métaux de transition 3d (Fe, Co, Ni), les phases R_2Fe_{17} cristallisent selon deux structures étroitement liées au motif $CaCu_5$ [FLO56].

- ***Structures des composés R_2Fe_{17}***

La structure des composés R_2Fe_{17} peut se décrire à partir du motif RFe_5, isotype de $CaCu_5$ selon le mécanisme de substitution suivant :

$$3RFe_5 - R + 2Fe \Rightarrow R_2Fe_{17} \qquad (I.2\text{-}1)$$

Un atome R de large volume (≈ 24 Å^3) est substitué toutes les trois mailles par une paire d'atomes Fe-Fe de volume ≈ 8 Å^3 chacun (Fig. I.2-1). Ces paires d'atomes de fer ou dumbbells (haltères), se placent parallèlement à l'axe c de la maille RFe_5. Selon l'ordre de substitution, deux variétés allotropiques peuvent être stabilisées (Fig. I.2-2) :

- une structure rhomboédrique (R-3m), isomorphe de Th_2Zn_{17}, est issue d'un enchaînement des substitutions suivant **c** conduisant à une séquence ABCABC... Les chaînes d'atomes R ont le même taux de substitution 1/3. Les composés R_2Fe_{17} cristallisent dans la symétrie rhomboédrique pour R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, et Th.
- une structure hexagonale ($P6_3/mmc$), isomorphe de Th_2Ni_{17}, est issue d'un empilement ABAB... Dans cette structure, les substitutions n'apparaissent que sur deux chaînes R sur trois et le taux de substitution maximal est de 1/2. Les composés R_2Fe_{17} hexagonaux existent avec R = Gd, Tb, Y, Dy, Er, Tm, Yb, et Lu.

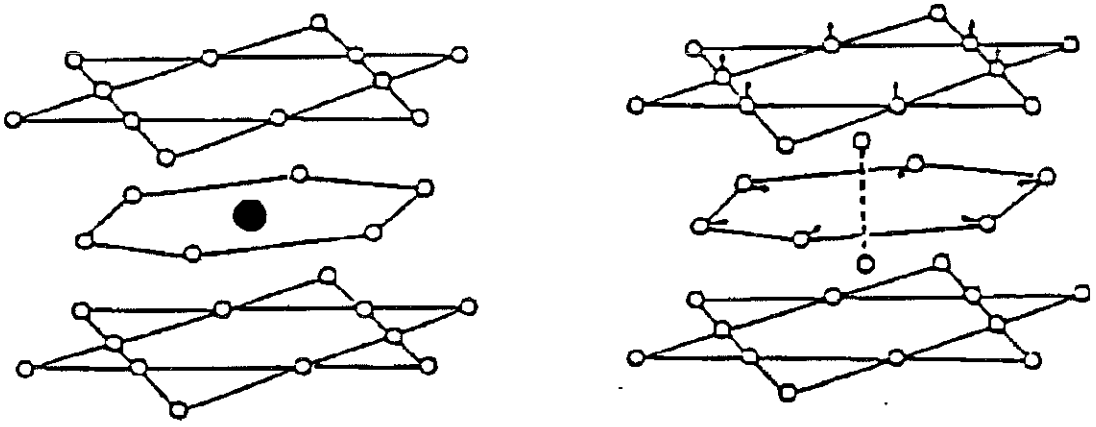


Figure I.2-1 : Substitution d'un atome de terre rare (en noir) par deux atomes de fer. Les déplacements atomiques locaux entraînés par la substitution sont schématisés par des flèches, d'après [ISN93].

La "contraction des lanthanides" provoque une diminution des paramètres de maille lorsque l'on passe d'un élément de terre rare léger à un élément plus lourd, déstabilisant la phase rhomboédrique pour favoriser la phase hexagonale. Certains composés peuvent donc être stabilisés dans la phase hexagonale ou rhomboédrique (R = Gd, Tb, Y). Plusieurs études ont montré [GIV73, GIV72, GIV72a, GIV72b, CHR80, AVE87] qu'il pouvait exister un certain désordre dans les substitutions de la forme hexagonale. Cette dernière est ainsi obtenue pour des compositions allant de 2:17 à 2:19. Au contraire, la forme rhomboédrique correspond à un composé défini.

Les paramètres de maille des structures 2:17 sont reliés à ceux de la phase 1:5 par les relations :

$$a_{2:17\ Hexa.} \approx a_{2:17\ R\,\mathrm{hom.}} \approx \sqrt{3}\ a_{1:5} \qquad (I.2\text{-}2)$$

$$c_{2:17\ Hexa.} \approx 2\ c_{1:5} \qquad c_{2:17\ R\,\mathrm{hom}\,b.} \approx 3\ c_{1:5} \qquad (I.2\text{-}3)$$

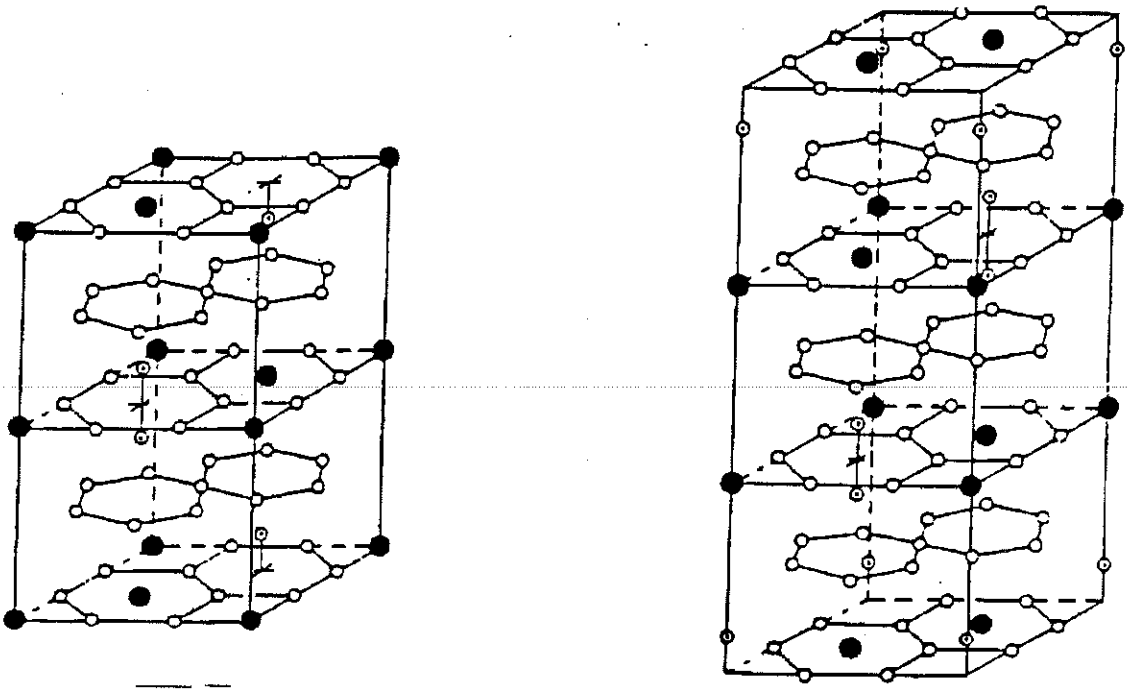


Figure I.2-2 : Représentation des deux structures R_2Fe_{17} hexagonale (gauche) et rhomboédrique (droite). Les symboles noirs et blancs correspondent aux atomes R et Fe respectivement, d'après [ISN93].

▪ ***Caractéristiques structurales des composés $Sm_2Fe_{17}Z_y$ (Z = H, C, N)***

Les modifications des structures R_2Fe_{17} provoquées par l'insertion d'atomes d'éléments légers en sites interstitiels se résument essentiellement à l'expansion des mailles du réseau et à des déplacements atomiques locaux, sans changer la symétrie hexagonale ou rhomboédrique des alliages de départ. En particulier pour Sm_2Fe_{17}, cette insertion va permettre le renforcement des interactions ferromagnétiques et l'obtention d'un axe de facile aimantation. Les composés $Sm_2Fe_{17}Z_y$ (Z = H, C, N) conservent donc la symétrie rhomboédrique de l'alliage Sm_2Fe_{17}. Deux sites d'insertion sont observés (Fig. I.2-2) :

- l'un, **octaédrique** déformé (**9e**), avec quatre atomes de fer, $2Fe_{18f}$ et $2Fe_{18h}$ et deux atomes de terre rare (6c).
- l'autre, **tétraédrique** déformé (**18g**), avec deux Fe_{18h} et deux atomes de terre rare (6c).

Une maille possède 9 sites octaédriques (9e) (3 par formule) et 18 sites tétraédriques (18g) (6 par formule). Nous voyons, tableau I.2-1, que les propriétés magnétiques des composés modifiés varient sensiblement avec la nature (H, C ou N), et aussi avec la quantité d'éléments interstitiels insérées dans le composé.

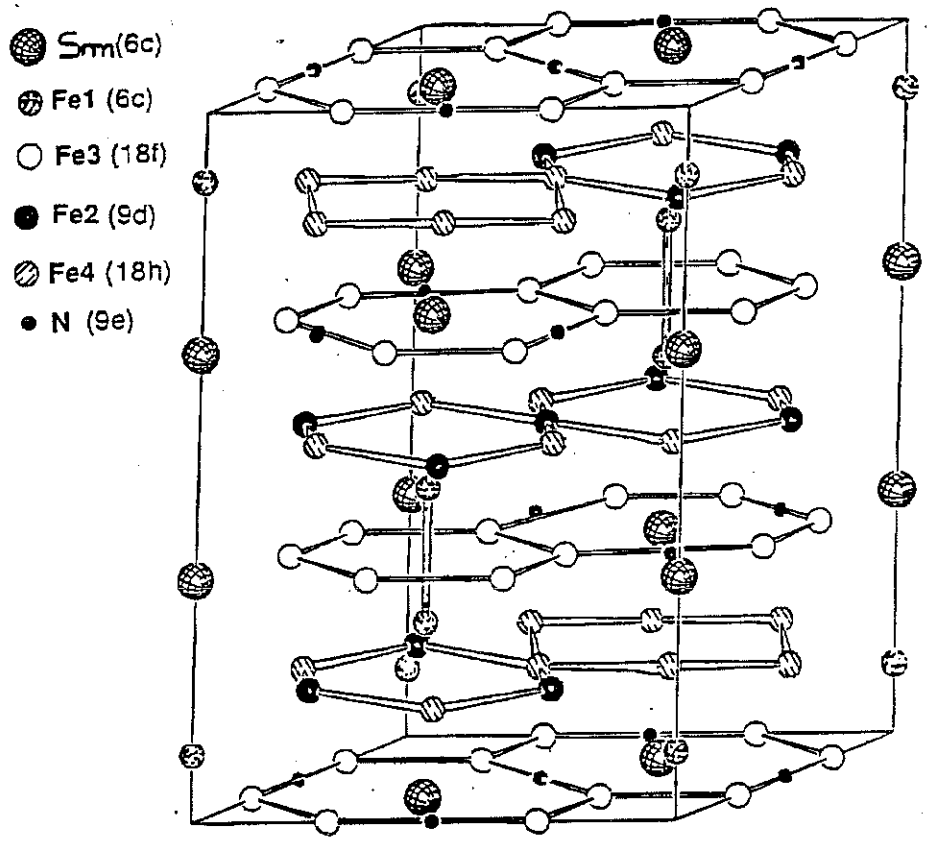


Figure I.2-3 : Représentation schématique de la structure rhomboédrique $Sm_2Fe_{17}N_3$, d'après [ISN93].

L'effet le plus marqué est obtenu pour les composés $Sm_2Fe_{17}N_3$ [COE90,91]. L'insertion d'azote s'effectue au voisinage de l'élément de terre rare sur le site octaédrique 9e uniquement (voir Fig. I.2-3). En raison de la forte différence d'électronégativité entre N et Sm, on peut supposer que l'azote est essentiellement lié à l'atome de terre rare. Pourtant, ce sont principalement les liaisons Fe-N qui gouvernent l'insertion d'azote. Les longueurs des liaisons Fe-N (1.91 - 1.94 Å) sont un indice de liaisons fortes entre Fe et N, très proches de celles observées pour les nitrures de fer. Le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ offre donc un comportement thermodynamique assez proche des nitrures de fer : il est métastable. Lorsque la température de décomposition de $Sm_2Fe_{17}N_3$ est atteinte (~ 430 °C), les liaisons Fe-N deviennent instables, conduisant à la décomposition de la phase 2:17 et à la formation de Sm-N et de α-Fe [SUN92a, BLE92 , CHRIS93, LIU91]. Comme l'ont fait remarquer Barrett et Fruchart [BAR95], il est nécessaire de nitrurer Sm_2Fe_{17} au maximum à 420 - 440

°C, pour éviter la formation de α-Fe et maintenir les performances magnétiques du nitrure à leur niveau optimum.

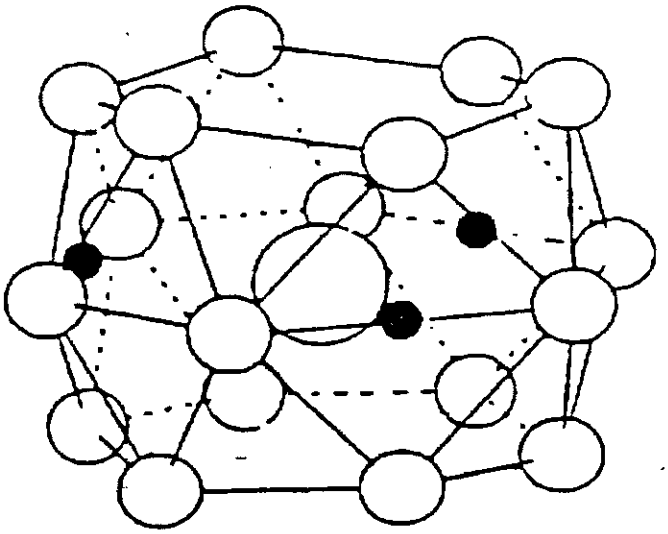


Figure I.2-4 : Polyèdre de coordination de l'élément de terre rare du composé $Sm_2Fe_{17}N_3$. Les symboles noirs et blancs correspondent aux atomes R et Fe respectivement, d'après [ISN93].

Tableau I.2-1: Variations des propriétés magnétiques des composés modifiés suivant la nature (H, C ou N), et aussi avec la quantité d'élément interstitiel insérée dans le composé.

Composé	$y_{max\text{ - réel}}$	Δv/v (%)	site 9e (at.)	site 18g (at.)	T_C (K)	M_S (RT) (μ_B/u.f.)	Ref.
Sm_2Fe_{17}					390	22.4	[FUJ92, FUJ95]
$Sm_2Fe_{17}H_y$	5 - 4.7	~4	3	2	570	30.6	[CHRI93b, ISN93]
$Sm_2Fe_{17}C_y$	3 - 2.5	~6	3	0	680	26.6	[SUN92, ALT93]
$Sm_2Fe_{17}N_y$	3 - 3	~6	3	0	750	35.7	[ISN92, KAT90, UCH92]

L'analyse de la réaction de nitruration (NH_3 thermique, N_2 thermique, N_2-H_2 thermique ou plasma) a montré que le processus d'insertion d'azote ne passe pas par la formation de nitrure intermédiaire $Sm_2Fe_{17}N_x$ dont la composition évoluerait au cours de la réaction, mais par la coexistence de deux phases : l'alliage et le nitrure de composition $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ [MUK92, COL92]. En augmentant les temps de réaction, l'interface alliage-nitrure progresse vers le coeur de la particule. Ces analyses sont en désaccord avec le modèle phénoménologique de Skomski et Coey, qui propose une évolution continue de la teneur en azote de l'extérieur vers l'intérieur du grain [SKO93, COE92]. Ce modèle se base en effet

sur une similitude de comportement entre l'hydrogène dans les hydrures métalliques et l'azote dans les alliages R-Fe. Or les fortes liaisons Fe-N apparaissant dans les composés $Sm_2Fe_{17}N_3$ imposent un comportement chimique et thermodynamique plus proche de celui des nitures de fer que des M-H (M = métal).

En étudiant le processus de diffusion de l'azote dans les composés, certains auteurs ont montré [COL93, CHRI94, BAR95 qu'il s'opère via une diffusion rapide de l'azote à partir des fissures (cracks), des joints de grains, des dislocations et des joints de phases dans la masse de la particule, puis selon un processus de diffusion lente dans la masse de la particule (bulk). La phase nitrurée progresse alors radialement vers l'intérieur de la particule. Fukuno et al. [FUK91] ont aussi remarqué que l'insertion d'azote se fait plus facilement lorsque l'alliage à été traité à l'hydrogène. Cet effet résulte probablement de l'amélioration de l'état de surface des particules (activation) ; de plus l'insertion d'hydrogène provoque l'apparition de fissures et craquelures favorisant ensuite la diffusion rapide de l'azote.

De nombreux auteurs ont étudié l'évolution des propriétés structurales et magnétiques avec un taux intermédiaire d'azote inséré dans $Sm_2Fe_{17}N_y$ [IRI92, KAT92]. La quantité d'azote insérée est ainsi rapportée comme pouvant varier de 0 à 6 ou 8 atomes par formule, de façon quasi-continue. La coexistence de l'alliage et de la phase nitrurée explique facilement l'obtention de taux moyens compris entre 0 et 3. Au delà de 3, l'azote n'est plus en position interstitielle et va contribuer à endommager localement le nitrure (amorphisation). Les meilleures performances magnétiques sont obtenues pour $Sm_2Fe_{17}N_3$, mais il est possible d'accroître les performances, notamment la stabilité en température par substitution métallique dans l'alliage.

- ***Caractéristiques structurales des composés*** $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$

Les effets de substitution de Sm par du mischmétal et du Ce [HUA91], du Nd [HUA91a, KAT92a], Tb [HUA91a], Dy et Er [TEG92], Y [HUA91b, LU92] ont été systématiquement analysés. Les modifications de la température de Curie obtenues par de faibles substitutions du samarium par d'autres éléments de terre rare ne sont pas marquées. L'aimantation à saturation est augmentée par la substitution de Nd (moment magnétique du néodyme supérieur à celui du samarium). L'aimantation à saturation décroît lorsque x augmente dans les composés $(Sm_{1-x}R_x)_2Fe_{17}N_y$ quand R est un élément de terre rare lourde, du fait du couplage ferrimagnétique avec les atomes de fer. L'anisotropie uniaxiale est aussi sensiblement réduite, voir supprimée. Les effets de substitution du fer par d'autres métaux ou non métaux (Co, Si, Ga, Al, Ti, V, Nb, Ni, ...) sur les propriétés structurales et magnétiques ont été étudiés par de nombreux auteurs [HU92, LI93, MID 94]. Bien que

plusieurs substitutions augmentent la température de Curie de l'alliage de départ, seule la substitution partielle de fer par le cobalt est à même d'accroître de façon importante la température de Curie.

Dans leurs travaux sur la série de composés $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, Hurley et Coey [HUR91] ont montré que la température de nitruration augmente et que la quantité y d'azote insérable diminue lorsque la proportion x de cobalt augmente, limitant cette dernière à 0.85. Des conclusions similaires ont été obtenues par Xu et Shaheen [XU93a, XU93b] pour la série $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, avec R = Pr et Nd, pour lesquels les nitrures sont stables pour $x \leq 0.6$ et pour $x \leq 0.3$ avec R = Ce. Cependant, des travaux de Katter et al. [KAT92b] ont prouvé qu'en utilisant de faibles températures (≤ 300 °C) de nitruration et des temps de réaction très longs, il est possible d'obtenir la série de composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ avec x variant continûment de 0 à 1, bien que la température de décomposition et le taux d'azote insérable diminuent avec x. Les effets combinés de la nitruration et de la substitution sur l'anisotropie et l'aimantation permettent, en ajustant la valeur de x ($0.1 \leq x \leq 0.3$), d'accroître sensiblement M_s, H_a et T_c en maintenant une forte anisotropie uniaxiale.

Ces variations découlent des modifications structurales provoquées par la substitution du fer par le cobalt. Desportes et al (1976) ont précisé les effets du cobalt sur l'anisotropie des composés $Y_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ et mis en évidence des sites d'occupation préférentielle pour le cobalt. Herbst et al. (1982) ont aussi conclu à une localisation préférentielle du cobalt dans la série $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$, et prédisent le même phénomène pour les séries $R_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ avec R = Y, Ce, Pr, Sm et mischmétal. Ces travaux suggèrent donc, pour le système $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$, une occupation :

- préférentielle de fer sur le site 6c,
- préférentielle de cobalt sur les sites 9d et 18h,
- statistiquement aléatoire de fer et de cobalt sur le site 18f.

Ce schéma d'occupations sélectives est à l'origine de l'augmentation du rapport **c/a** avec x, le réseau ayant tendance à se contracter suivant **a**, à se dilater suivant **c** pour $x \leq 0.4$, et à se contracter suivant **c** pour $x > 0.4$. Le maximum de **c**(x) est atteint pour $x = 0.3$; il est corrélé à l'existence d'interactions d'échanges défavorables sur le site 6c du fer (dumbbell) [GIV74].

L'azote, en position interstitielle 9e, dilate la maille cristalline des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, et ne modifie pas la symétrie rhomboédrique R-3m. L'évolution des

paramètres de maille avec x est rapportée tableau I.2-2. L'insertion d'azote dans le réseau conduit à une augmentation de volume de près de 6 %, et légèrement moins pour des taux de Co intermédiaires. Cette expansion intervient essentiellement dans le plan de base de la structure, le paramètre **a** étant plus sensible à l'insertion d'azote. Aucun maximum n'est observé pour **c**(x). La diminution de la diffusion de l'azote et de la quantité d'azote insérable avec x dans $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ est donc à corréler avec la diminution de la taille des sites interstitiels. L'abaissement de la température de décomposition peut s'expliquer par le fait que les nitrures de cobalt sont beaucoup plus instables que les nitrures de fer [LAN90]. L'évolution des paramètres de maille et autres données structurales sont rapportées tableau I.2-2.

Tableau I.2-2 : Nombre d'atomes d'azote par formule, paramètres et volume de la maille, variation relative du volume de la maille, masse volumique et température de décomposition du composé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ à 293 K (d'après [KAT92]).

x	y	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	ΔV/V (%)	ρ_x (g/cm^3)	T_d (K)
0	0	8.556	12.445	789.0		7.89	
0.1	0	8.546	12.473	789.9		7.93	
0.2	0	8.536	12.483	787.7		7.97	
0.3	0	8.517	12.477	783.9		8.04	
0.5	0	8.486	12.424	774.9		8.21	
0.7	0	8.454	12.342	763.9		8.39	
1	0	8.407	12.225	748.4		8.68	
0	2.9	8.743	12.659	837.9	6.2	7.67	973
0.1	**2.9**	**8.724**	**12.653**	**834.1**	**5.7**	**7.74**	**951**
0.2	**2.8**	**8.714**	**12.636**	**839.9**	**5.5**	**7.80**	**958**
0.3	2.8	8.697	12.609	826.0	5.4	7.87	945
0.5	2.9	8.666	12.563	817.1	5.4	8.04	943
0.7	2.2	8.637	12.515	808.6	5.9	8.12	933
1	2.7	8.591	12.437	794.9	6.2	8.40	907

I.2.2 Les propriétés magnétiques intrinsèques

Les propriétés intrinsèques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ sont résumées dans le tableau I.2-3. La température de Curie augmente avec x, pour atteindre un maximum de 901 K (x = 0.5), puis décroît pour atteindre 811 K pour $Sm_2Co_{17}N_{2.7}$. Ce type de variation est très différent de celui des alliages $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$, où la température de Curie augmente

continûment avec x, jusqu'à 1189 K pour Sm_2Co_{17}. La variation de la température de décomposition sous N_2 (T_d) en fonction de x est rapportée figure I.2-5.

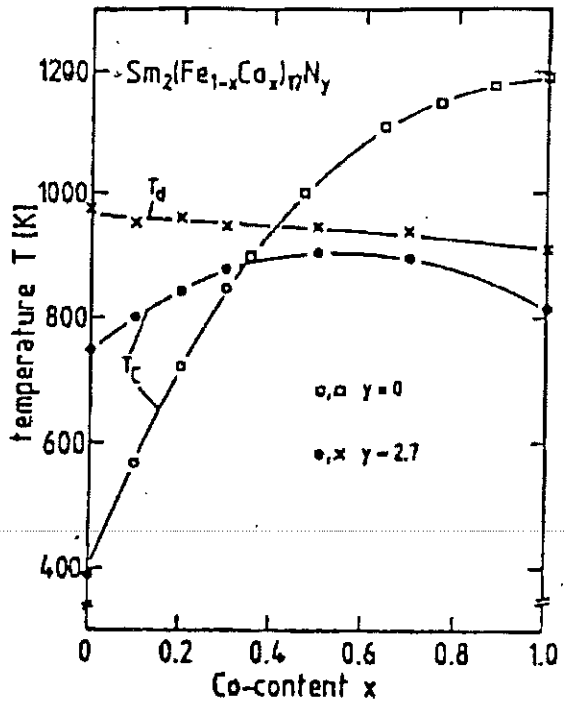


Figure I.2-5 : Variation de la température de Curie (T_c) et de la température de décomposition (T_d) pour $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, d'après [KAT92].

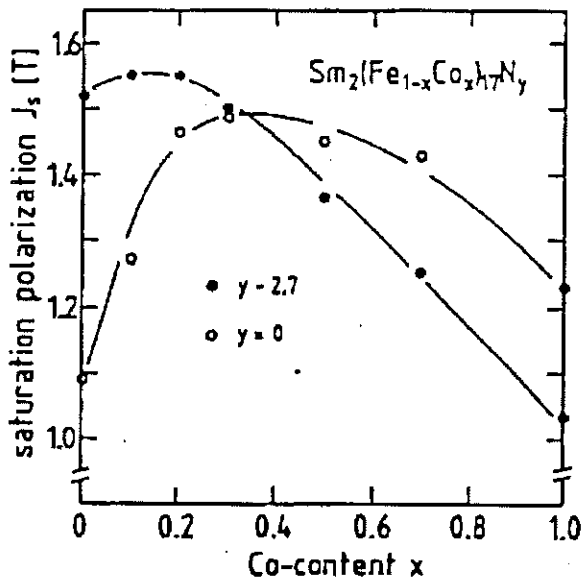


Figure I.2-6 : Variation de l'aimantation à saturation pour $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ (T = 293 K), d'après [KAT92] (1 T = 10 kG).

Alors que l'aimantation à saturation $4\pi M_s$ de $Sm_2Fe_{17}N_x$ est fortement accrue par nitruration (Fig. I.1-6), l'azote interstitiel conduit à une très forte diminution de $4\pi M_s$ pour $Sm_2Co_{17}N_y$, passant de 12.3 kG pour y = 0 à 10.3 kG pour y = 2.7 (Fig. I.2-6 et Tab. I.2-3). Par conséquent, dans le cas des faibles concentrations en Co (x = 0.1 et 0.2), l'aimantation à saturation (à 293 K) augmente faiblement, pour atteindre 15.5 kG. Cette augmentation demeure limitée (+ 2 % contre + 13 % pour l'alliage $Fe_{1-x}Co_x$) [HUR91]. L'azote interstitiel, en renforçant les interactions ferromagnétiques 3d, décale le maximum de l'aimantation à saturation de x = 0.3 pour $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ (14.9 kG) à x = 0.15 pour $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{2.7}$ (15.5 kG).

Tableau I.2-3 : Propriétés magnétiques intrinsèques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ à 293K [KAT92].

x	y	T_c (K)	$4\pi M_S$ (kG)	K_1 (10^6.erg/cm^3)	K_2 (10^6.erg/cm^3)	H_a (Fit) (kOe)	H_a (SPD) (kOe)
0	0	390	10.9	-12	0	27	
0.1	0	568	12.7	-12	0	24	
0.2	0	718	14.6	-16	0	27	
0.3	0	846	14.9	-12	0	21	
0.5	0	1018	14.5	4	8	27	35
0.7	0	1128	14.3	24	8	72	70
1	0	1189	12.3	30	4	79	81
0	2.9	746	15.2	89	19	210	214
0.1	**2.9**	**798**	**15.5**	**96**	**26**	**241**	**230**
0.2	**2.8**	**842**	**15.5**	**101**	**23**	**237**	**231**
0.3	2.8	877	15.0	99	27	258	242
0.5	2.9	901	13.7	94	17	236	222
0.7	2.2	891	12.5	80	10	201	201
1	2.7	811	10.3	60	5	172	164

Quelque soit la valeur de x, les composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_{\sim 3}$ possèdent une forte anisotropie uniaxiale à température ambiante, alors que la direction de facile aimantation des alliages $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ est planaire pour x < 0.45 [CHE89]. La variation du champ d'anisotropie H_a avec x reflète celles de la température de Curie et de l'aimantation à saturation [DER74, HUA90, ZHA90]. La variation de H_a avec la température est plus réduite que celle observée pour les NdFeB [GRO86]. En particulier, K_2 augmente

rapidement lorsque T décroît, mais cette augmentation n'est pas, contrairement au NdFeB, contrebalancée par une diminution de K_1 [KAT92, GRO86, ISN93].

Finalement, pour x variant de 0.1 à 0.2, les systèmes $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ révèlent d'excellentes propriétés magnétiques intrinsèques, à même de rivaliser avec les composés NdFeB.

I.2.3 Les propriétés magnétiques extrinsèques

Les composés de type $Sm_2Fe_{17}N_y$ sont métastables et assez facilement oxydés par H_2O, CO, CO_2 et O_2. Les nitrures se décomposent dès 400 - 500 °C mais il est important de noter que la formation de nitrure de terre rare et de fines particules de fer à la surface des particules débute dès 300 - 350 °C, réduisant de façon irréversible les propriétés magnétiques du matériau. Notamment, la présence d'une phase douce (Fe-α) facilitant la nucléation de domaines inverses est la principale cause de réduction des performances magnétiques. Au niveau du cycle d'hystérésis, cela se traduit par une diminution très forte des valeurs de M_r et H_c, ainsi que par l'affaissement de la rectangularité.

Le développement d'aimants permanents frittés à base de $Sm_2Fe_{17}N_y$ par le biais de techniques conventionnelles de métallurgie des poudres est donc exclu, les températures de frittage nécessaires étant trop importantes. Le développement va plutôt consister à accroître la stabilité des composés et à développer un procédé basse température (≤ 100 °C). La fabrication d'aimants liés s'avère donc être la seule issue pratique pour ce type de composé.

En substituant partiellement le fer par le cobalt (x = 0.1 - 0.2), il est possible d'accroître les propriétés magnétiques du composé et sa stabilité [HU92, KAT92]. Toutefois, la grande réactivité du samarium demeure problématique. Diverses techniques ont été appliquées au composé $Sm_2Fe_{17}N_y$ pour produire des aimants isotropes ou anisotropes. Les aimants isotropes sont obtenus à partir de poudres de particules nanocristallines produites par mécanosynthèse, broyage mécanique, hypertrempe à la roue ou HDDR. Les aimants anisotropes sont développés à partir de poudres monocristallines. Les aimants sont formés en liant ces poudres (iso- ou anisotropes) dans un métal (Zn, Sn) ou dans une résine époxy. Le mélange est le plus souvent compressé. Dans le cas d'aimants anisotropes, les poudres sont orientées avant et/ou pendant le pressage.

- ***Le cas des poudres isotropes***

Une très forte coercitivité de plus de 43.6 kOe a été obtenue, en combinant mécanosynthèse et compression sous 270 MPa des poudres liées par du zinc métal (20 % en

masse) [KUH92]. La rémanence très faible obtenue (4 kG) est due à la dilution de la phase magnétique dans le zinc et au faible taux de compaction. La forte coercitivité est attribuée à la formation d'une phase Zn-Fe à partir du fer libre à la frontière des grains composant les particules. L'effet de la pression de compaction sur la coercitivité et sur le taux de compaction a été étudié. Bien que la densité augmente sensiblement avec la pression, des pressions supérieures à 270 MPa semblent induire une décomposition du nitrure et diminuent les performances magnétiques de l'aimant. Des poudres avec Hc > 30 kOe ont aussi été obtenues par mécanosynthèse [DIN92] et [SCH90].

Le développement de poudres coercitives par réduction chimique a été étudié par Y.N. Liu [LIU92] et S.F. Liu [LIU96]. La coercitivité maximale obtenue est de 25 kOe. Mais la séparation de la phase magnétique des impuretés est le problème majeur de cette méthode.

La technique de l'hypertrempe permet aussi le développement de poudres très coercitives (15 kOe - [SHE93] ; 12.6 kOe - [SUG92] ; 23 kOe [CHRI93b, KAT91, PIN92]). Tout comme dans le cas de la mécanosynthèse, le pressage des poudres dans une matrice de Zn permet d'accroître la coercitivité, la rémanence passant quant à elle de 7 kG à 4 kG.

Le procédé HDDR conduit au développement de microstructures composées de nano-grains, potentiellement très coercitifs [TAK93a]. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le Chapitre II, ou nous décrivons ce type de procédé appliqué aux composés $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_{2.7}$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_{2.7}$.

- ***Le cas des poudres anisotropes***

Ding et al [DIN92a] ont aussi rapporté le développement de poudres anisotropes par mécanosynthèse, avec $4\pi M_r$ = 7.8 kG, H_c = 19.4 kOe et BH_{max} = 21.4 MGOe (170 kJ/M^3). Le facteur limitant de ce procédé est le temps de broyage : en réduisant la taille de particule, la coercitivité augmente sensiblement, rendant du même coup plus difficile l'alignement des particules sous champ magnétique [IRI92, KOB93, WEN94]. Il est donc nécessaire d'ajuster au mieux le temps de broyage des poudres pour obtenir une coercitivité et une aimantation rémanente conduisant au $(BH)_{max}$ le plus élevé.

Au premier ordre, la coercitivité (en kOe) varie comme l'inverse du diamètre des particules (en µm). Cette dépendance a été largement étudiée pour $Sm_2Fe_{17}N_y$ par Suzuki et

al. [SUZ92] et Kobayashi et al. [KOB94] et pour $Sm_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{17}N_{3.0}$ par Yamamoto et al. [YAM93]. Les particules de 2 à 4 µm sont considérées comme étant proches de la taille du domaine magnétique [IRI92]. L'étude de la rectangularité des cycles d'aimantation réalisée par Wendhausen et al. [WEN92] montre qu'en augmentant l'homogénéité de taille des particules, on accroît cette rectangularité. Des aimants anisotropes avec une coercitivité de 19 kOe ont été obtenus en liant et en orientant la poudre dans du Zn métal ([HUA91], [OTA91a], [ROD93], [WEN93]).

Le $(BH)_{max}$ le plus élevé obtenu pour une poudre anisotrope de $Sm_2Fe_{17}N_y$ est de 39.5 MGOe (313 kJ/M^3) [IZU96]. La poudre est broyée dans une solution organique contenant un agent tensio-actif, puis stabilisée par un dépôt de zinc métal (0.2 % en masse) effectué par photodécomposition de $Zn(Et)_2$. La poudre ainsi stabilisée est liée à une résine polymère (2.5 % en masse) et orientée sous champ magnétique avant d'être compressée. L'aimant ainsi obtenu possède un $(BH)_{max}$ de 22.1 MGOe (176 kJ/M^3), avec $4\pi M_r$ = 13.8 kG et H_c =11 kOe et une rectangularité du cycle d'hystérésis de l'ordre de 60 %. Nous verrons dans les Chapitres III, IV et V dans quelles conditions il est possible d'appliquer ce type de procédé à $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ pour obtenir en particulier, une meilleure stabilité des propriétés magnétiques.

I.3 Propriétés magnétiques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ et phénomènes de surface

A l'échelle de la fraction de micron, les effets de surface sont très importants et engendrent des caractéristiques nouvelles. Si la réduction de la taille d'une particule de $Sm_2Fe_{17}N_y$ permet d'accroître la coercitivité (effet recherché), elle augmente la réactivité à la corrosion (effet parasite). La prise en compte des phénomènes de surface est indispensable lors du développement de propriétés magnétiques optimisées.

I.3.1 Performances magnétiques et phénomènes de surface

Pour les matériaux polycristallins tels que $Sm_2Fe_{17}N_y$, les dimensions caractéristiques d'un grain sont plutôt de l'ordre du micron (broyage) ou de la fraction de micron (HDDR). Mais de nombreuses études laissent apparaître un comportement quasi-monodomaine pour des tailles de particules de l'ordre de 3 µm.

- ***Le cas idéal***

Comme nous l'avons vu au paragraphe I.1.1, au dessous d'une taille critique, un grain ferromagnétique est monodomaine : l'énergie nécessaire pour introduire une paroi γ_p

(J/m3) (proportionnelle à la surface s du domaine) devient supérieure au gain d'énergie magnétostatique, (proportionnel au volume v du domaine) :

$$\gamma_p \, s = s\sqrt{AK} \quad > \quad -2M_s H v \qquad (I.2\text{-}3)$$

avec A = énergie d'échange (J/m) ; K = constante d'anisotropie du premier ordre ≈ K_1 dans le cas d'un matériau uniaxial (J/m3) ; $2M_sHv$ = énergie gagnée lors du retournement d'aimantation du domaine de volume v et de surface s dans le champ appliqué H.

On peut donc approximer le comportement magnétique d'une particule monodomaine par celui d'un moment $\mu = M_s v$, avec M_s = aimantation à saturation du matériau et v = volume de la particule. La taille critique de la particule est directement fonction des propriétés intrinsèques (M_s, H_a, K_1) [STO48] : pour les composés de type $Sm_2Fe_{17}N_y$, cette dimension est de l'ordre de 0.3 µm. Pour cette taille, les performances magnétiques des poudres sont théoriquement maximales (cycle parfaitement rectangulaire), avec un $BH_{max.théorique}$ = 60 MGOe (476 kJ/m3).

- ***Le comportement réel***

Dans la pratique, les énergies magnétiques mesurées sont bien moindres. En particulier, la coercitivité mesurée est de 5 à 20 fois inférieure à la valeur théorique, et la rectangularité des cycles d'aimantation n'excède pas 60 %. Ceci résulte des multiples imperfections présentes dans la microstructure des particules (phases parasites, défauts, inhomogénéités, forme des particules, interactions d'échange et dipolaires) [KRO91]. Les propriétés des aimants à base de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ seront donc d'autant meilleures que les procédés d'élaboration permettront l'obtention de particules comportant le moins de phases parasites, notamment le fer ou/et le fer-cobalt, qui facilitent le renversement des domaines magnétiques.

L'apparition de ces phases intervient principalement durant la mise en forme et la stabilisation de l'aimant. En effet, le samarium a une pression de vapeur relativement élevée, il s'évapore facilement durant l'élaboration et l'homogénéisation de l'alliage $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$, en plus ou moins grande quantité suivant le type de procédé utilisé (arc, induction). Il est nécessaire d'ajouter un excès de samarium pour compenser ces pertes. Mais il est très difficile d'évaluer la quantité exacte de samarium nécessaire à l'obtention finale de la stoechiométrie 2:17. S'il manque du samarium, l'alliage est biphasé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ / Fe-Co ; s'il y en a trop, l'alliage est quadriphasé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ / $Sm(Fe\text{-}Co)_2$ / $Sm(Fe\text{-}Co)_3$

/ Fe-Co [CHRI93, ROD93, FUK92]. Il est donc impossible d'obtenir un alliage monophasé directement par fusion. La maîtrise des procédés peut permettre, au mieux, de réduire la présence de ces phases, jusqu'à les rendre indécelables sur les diagrammes de diffraction X. Il a été aussi proposé d'élaborer les alliages par mécanosynthèse ou par réduction chimique d'oxydes. Mais là encore, les alliages sont polyphasés : l'évaporation n'est pas l'unique cause de perte de samarium car le métal de terre rare est très réactif et facilement oxydable.

Selon la littérature [PAU97], l'oxydation de particules massives de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ conduit généralement à la formation de couches d'oxydes, plus ou moins parallèles à la surface, dont l'épaisseur augmente avec le temps et la température. Citons notamment la formation de couches de α-Fe_2O_3 (haematite) et de $CoFe_2O_4$ (spinelle), le samarium étant alors majoritairement sublimé, et le cobalt étant faiblement sublimé ou diffusant vers l'intérieur du matériau. Sous cette couche externe apparaît une couche intermédiaire composée de phases α-(Fe,Co), $Sm(FeCo)O_3$ et Sm_2O_3 (type-B sesquioxyde). On y observe un fort enrichissement en oxygène mais la stoechiométrie en éléments Sm, Fe, Co est conservée.

Contrairement à l'oxydation du fer pur, pour lequelle l'oxygène de l'oxyde diffuse essentiellement de la surface vers l'intérieur [GUE78, RAH73], l'oxydation de composés de type $SmCo_5$ ou $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ s'effectue via la diffusion de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde [BAR74]. L'oxygène moléculaire est le facteur diffusant contrôlant la cinétique de corrosion du composé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$. Il convient donc de limiter la contamination de l'alliage par O_2.

Cette remarque reste valable pour les autres étapes de la préparation d'un aimant lié à base de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$: la nitruration, le broyage, la compaction des poudres dans la matrice liante, ... sont autant de sources d'oxydation et de démixtion du nitrure, la phase $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ se décomposant vers 400 °C en SmN, Sm(Fe,Co), Fe-Co, N_2, puis en oxydes. Si la répartition de l'azote dans l'alliage n'est pas uniforme, il y a cohabitation des phases $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ et $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, respectivement "douce" et "dure" du point de vue magnétique.

Ces inhomogénéités et défauts vont induire de multiples distorsions locales des paramètres du magnétisme, notamment en surface, facilitant le retournement d'aimantation (cohérent et incohérent) pour des valeurs de champ $H \ll H_a$.

▪ ***La prise en compte des phénomènes de surface***

La prise en compte des phénomènes de surface, notamment des mécanismes de corrosion, dans le développement d'aimants à base de terre rare est rarement reportée dans la littérature. Les phénomènes d'oxydation y sont généralement explicités à partir d'études de la stabilité des performances magnétiques en température. Mais ces informations ne permettent généralement pas de dégager une tendance globale. Pourtant, il est convenu que l'optimisation des performances des aimants de type SmFeN ne sera possible qu'à la condition d'augmenter la résistance des composés à la corrosion.

I.3.2 Techniques de stabilisation des performances

La corrosion en environnement aqueux est un processus électrochimique, comprenant deux réactions chimiques partielles ou plus, qui se produisent au niveau de la surface du composé. Schématiquement, on peut définir le site anodique comme étant le site d'oxydation des métaux et le site cathodique comme étant celui des oxydes.

Pour prévenir ou limiter les effets de la corrosion sur un alliage, on distingue habituellement trois types de méthodes, qui consistent à modifier [HIN95] :

- la composition de l'alliage ;
- l'environnement ;
- la surface.

▪ ***Modifier la composition de l'alliage***

Dans le cas du composé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, nous avons vu §.I.2 tout l'intérêt de la substitution du fer par le cobalt, pour x variant de 0.1 à 0.2. Cela permet d'accroître les performances magnétiques, notamment la stabilité en température. Il ne semble pas que cette substitution ait un effet notable sur les mécanismes de corrosion, principalement gouvernés par la très grande réactivité du samarium. Aucune substitution à même d'accroître la résistance à la corrosion de tels composés n'est rapportée dans la littérature. Notons aussi que les propriétés de stabilité en température et d'oxydation ne sont pas forcément corrélées.

▪ ***Modifier l'environnement***

Au cours des différentes étapes intervenant dans la fabrication de l'aimant, il est important de travailler en atmosphère contrôlée ou sous vide, afin d'éviter au maximum la contamination par l'oxygène, pour une grande part issu de l'humidité de l'air.

▪ ***Modifier la surface de l'alliage***

La composition de la surface peut être modifiée pour devenir plus résistante à la corrosion, par exemple en utilisant des techniques d'implantation ionique, de diffusion

thermique ou de fusion laser. Des métaux peuvent aussi être déposés en couche pour protéger la surface, par électrodéposition, hot dipping, dépôt en phase vapeur ou en solution. Le métal déposé possède en général une résistance à la corrosion inférieure au substrat et se corrode de façon préférentielle (protection galvanique). Le zinc et le cadmium sont de bons exemples de couvertures métalliques "sacrifiées". Alternativement, des métaux tels que le chrome ou le nickel peuvent être utilisés pour protéger le substrat, du fait de leur haute résistance à la corrosion. Si la nature de l'oxyde de métal ne suffit pas à limiter la cinétique de corrosion, il est possible d'en modifier la nature, en anodisant la surface du métal (Al), en ajoutant du chrome (au Zn, Cd ou Mg) ou des éléments de terre rare (Ce). L'emploi de polymères (résines époxy) est aussi proposé.

Compte tenu du fait que l'oxygène est l'élément diffusant contrôlant la cinétique d'oxydation des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, et que ces composés sont développés sous forme de poudres, la stabilisation des surfaces par dépôts de couche minces de zinc métal par dépôt vapeur ou en solution présente de nombreux avantages, à savoir :

- dépôt en atmosphère contrôlée ;
- dépôt à température ambiante ;
- couverture d'une quantité maximale de surface d'une poudre ;
- combinaison éventuelle de l'effet positif du zinc métal sur la corrosion et celui favorable à une haute coercitivité en utilisant des quantités de zinc minimales ($\leq$ 1 % en masse), limitant la dilution de la phase magnétique ;
- utilisation des poudres stabilisées dans des aimants liés dans un polymère, mieux adaptés au développement industriel que les aimants liés par le zinc.

I.3.3 les outils de l'étude de surface

L'étude des surfaces amène à distinguer deux grands groupes de matériaux :

- les matériaux dont la surface est externe (porosité ouverte) ;
- les matériaux microporeux dont la majeure partie de la surface est constituée de pores internes (porosité fermée).

Dans le cas des aimants liés à base de poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, nous serons amenés à considérer les deux groupes à la fois. En effet, les surfaces des particules de poudre, ainsi que la couche protectrice de zinc située sur cette surface peuvent idéalement être analysées comme surfaces "externes". Si, par contre, on considère que les poudres sont constituées d'agrégats de particules et que la couverture en zinc s'effectue sur ces agrégats plutôt que sur des particules isolées, alors l'analyse des surfaces devra tenir compte de la

porosité fermée. Le tableau I.3-1 présente un résumé des principales techniques d'analyse des surfaces utilisées lors de notre étude.

Tableau I.3-1 : Principales techniques d'analyse des surfaces utilisées lors de notre étude.

Nom		Commentaires	Echantillon
SEM	Microscopie électronique à balayage	Etude des surfaces apparentes	Massif/ Poudre/Aimant
		Mesure de la taille apparente des particules	Poudre
		Evaluation du taux de compaction et du taux de porosité	Aimant
EPMA	Microanalyse électronique	Etude de la composition et de l'homogénéité des échantillons	Massif/ Poudre
XRD	Diffraction des rayons X	Etude structurale des poudres	Poudre/Aimant
		Etude d'orientation des cristallites	Aimant
AES	Microscopie électronique Auger	Etude de la composition chimique de la surface et de l'environnement chimique des espèces	Massif/ Poudre/Aimant
XPS	Spectroscopie par photoémission des rayons X	Etude de la composition de la surface et de l'environnement chimique des espèces	Massif/ Poudre/Aimant
EXAFS	Absorption des rayons X	Etude fine de la structure et de l'environnement des atomes de Zn du dépot	Poudre
ICPS	Spectroscopie atomique	Mesure des quantités de N, O, Zn	Poudre
		Calcul de la quantité d'O dans film de Zn	Poudre
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant	Evaluation des performances magnétiques	Poudre
		Effet de dilution du Zn	Poudre
		Etude de l'orientation de l'axe facile des particules	Aimant
		Effet de dilution de l'époxy	Aimant
SSA	Mesure de surface spécifique	Mesure de la surface spécifique	Poudre
		Etude de réduction des fissures en surface	Poudre
		Etude de la couverture en Zn	Poudre
PKP	Polarisation potentiocinétique	Evaluation des mécanismes et cinétiques de corrosion	Aimant

Notons que certaines de ces méthodes (SEM, EPMA, XRD, AES, XPS, EXAFS) font référence à des mesures directes au niveau des surfaces alors que d'autres permettent d'obtenir des informations sur les surfaces par modélisation et calcul (porosités, fissures, épaisseur de Zn).

Références bibliographiques du Chapitre I

[AHA62] A. Aharoni, Rev. Mod. Phys., 34 (1962) 227.

[ALT93] Z. Altounian, X. Chen, L.X. Liao, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen, 1993, J. Appl. Phys., 73 (1993) 6017.

[AVE87] M.T. Averbuch-Pouchot, R. Chevalier, J. Deportes, B. Kebe, R. Lemaire, J. Magn. Magn. Mater., 68 (1987) 190.

[BAR74] R.W. Bartlett, P.J. Jorgensen, Metall. Trans. 5 (1974) 355.

[BAR95] R. Barrett, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux, J. All. Comp., 219 (1995) 193.

[BEL87] E. Belorizky, M.A. Fremy, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, J. Appl. Phys., 61-8 (1987) 3971.

[BLE92] J. Bletry, C. Taravel, J.P. Nolin, I. Touet, O. Sicardy, J. Mater. Sci. 27 (1992) 6513.

[BLO87] G. Block, W. Jeitschko, J. Sol. St. Chem. 70 (1987) 271.

[BOE88] F.R. de Boer, R. Boom, W.C. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, Cohesion in Metals, Transition alloys, North Holland, Amsterdam (1988).

[BUS66] K.H.J. Buschow, J. Less Comm. Met., 11 (1966) 200.

[BUS77] K.H.J. Buschow, Rep. Prog. Phys., 40 (1977) 1179.

[BUS88a] K.H.J. Buschow, D.B. De Mooij, M. Brouha, H.H.A. Smit, R.C. Ihiel, IEEE Transaction on magnetics (1988), 1.

[BUS88] K.H.J. Buschow, Ferromagnetic Materials, Vol.4 (1988),1.

[BUS89] K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989), 1.

[BUS91] K.H.J Buscow, Rep. Prog. Phys., 54 (1991), 1123.

[CHE89] H. Chen, W.W. Ho, S.G. Sankar, W.E. Wallace, J. Magn. Magn. Mater., 78 (1989) 203.

[CHI64] S. Chikazumi, S.H. Charap, Physics of magnetism, Wiley series on the science and technology of materials, (1964).

[CHR80] A.N. Christensen, R.G. Hasell, Acta Chem. Scand. A34, 6 (1980) 455.

[CHRI93a] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, J. All. Comp., 198 (1993) 1.

[CHRI93b] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, J. All. Comp., 196 (1993) 161.

[CHRI93] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, J. All. Comp., 194 (1993) 31.

[CHRI94] C.N. Christodoulou, N. Komada, J. All. Comp., 206 (1994) 1.

[COE89] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989) 9.

[COE90] J.M.D. Coey, H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., 87 (1990) 251.

[COE91] J.M.D. Coey, H. Sun, D.P.F. Hurley, J. Magn. Magn. Mater., 101 (1991) 310.

[COE92] J.M.D. Coey, R. Skomski, S. Wirth, IEEE Trans. Magn., 28, 5 (1992) 2332.

[COE95] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater., 140-144 (1995) 1041.

[COEH90] R. Coehoorn, Electronic structure calculations on rare earth-transition metal compounds, Applied Sciences vol. 331, NATO ASI series (1991), 133.

[COEH92] R. Coehoorn, G.H.O. Daaalderop, J. Magn. Magn. Mater., 104-107 (1992) 1081.

[COL92] C.C. Colucci, S. Gama, L.C. Labaki, C.A. Riebeiro, J. All. Comp. 189 (1992) 45.

[COL93] C.C. Colucci, S. Gama, C.A. Ribeiro, J. All. Comp. 194 (1993) 161.

[CRO97] J.J. Croat, J. Appl. Phys., 81-8 (1997) 4804.

[DEP76] J. Deportes, D. Givord, R. Lemaire, H. Nagai, Y.J. Yang, J. Less Comm. Met. 44 (1976) 273.

[DER74] A. Deryagin, A. Ulyanov, N. Kudrevatykh, E. Barabanova, Y. Bashkov, A. Andreev, E. Tarasov, Phys. Stat. Sol., (a) 23 (1974) 15.

[DIN92a] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2721.

[DIN92] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, J. Magn. Magn. Mater. 115 (1992) 211.

[DIR89] M.W. Dirken, L.J. De Jongh, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, J. Less Comm. Met. 155 (1989) 339.

[DUC92] N.H. Duc, T.D. Lien, P.E. Brommer, J.J.M. Franse, J. Magn. Magn. Mater., 104-107 (1992) 1252.

[DUC93] N.H. Duc, T.D. Hien, D. Givord, J.J.M Franse, F.R. De Boer, J. Magn. Magn. Mater., 124, (1993) 305.

[DUC97] N.H. Duc, Handbook on the Physics and Chemisty of rare earths, vol.24 (1997), 339.

[FLO56] J.V. Florio, N.C. Baenziger, R.E. Rundle, Acta Cryst., 9 (1956) 367.

[FUJ92] H. Fujii, K. Tatami, M. Akayama, K. Yamamoto, Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, ICF6, Tokyo and Kyoto, 1992, 1081.

[FUJ95] H. Fujii, M. Akayama, K. Nakao, K. Tatami, J. All. Comp. 219 (1995) 10.

[FUK91] A. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, J.Appl. Phys. 70, 10 (1991) 6021.

[FUK92] A.C. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, Proc. 12th Workshop on RE magnet and their Appl., Canberra, Australia, 1992, 60.

[GAV90] J.P. Gavidan, J. Magn. Magn. Mat., 84 (1990) 288.

[GIV72a] D. Givord, R. Lemaire, C.R. Acad. Sc. Paris, 274 (1972) 1166.

[GIV72b] D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, W.J. James, J.S. Shah, J. Less Comm. Met., 29 (1972) 389.

[GIV72] D. Givord, R. Lemaire, J.M. Moreau, E. Roudaut, J. Less Comm. Metals, 29 (1972) 361.

[GIV73] D. Givord, Université de Grenoble (France), Thèse (1973).

[GIV74] D. Givord, R. Lemaire, IEEE Trans. Magn. MAG-10 (1974) 109.

[GIV90] D. Givord, Q. Lu, M.F. Rossignol, P. Tenaud, T. Viadieu, J. Magn. Magn. Mater., 83, (1990) 183.

[GIV91] D. Givord, Sc. and Tech. of nanostructured Magn. Mat., (1991) 635.

[GRA94] F. Grandjean, G.J. Long, K.H.J Buschow, Interstitial Intermetallic Alloys, Applied Sciences vol. 281, NATO ASI series (1994) 463.

[GRO86] R. Grössinger, X.K. Sun, R. Eibler, K.H.J. Buschow, H.R. Kirchmayr, J. Magn. Magn. Mater. 58 (1986) 55.

[GRO91] R. Grossinger, X.C. Kou, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys., 69-8 (1991) 5596.

[GUB77] P.C.M Gubbens, Université de Delft (NL), Thèse (1977).

[GUB89] P.C.M. Gubbens, A.M. Van der Kraan, J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989) 265-270

[GUE78] F. Guesmodo, F. Viani, Corrosion Sci. 18 (1978) 217.

[HAI90] W.G. Haije, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, J. Less Comm Met. 163, (1990) 353-359

[HAM95] M. Hamano, J. All. Comp., 222 (1995) 8.

[HEL89] R.B. Helmholdt, K.H.J. Buschow, J. Less Comm. Met. 155 (1989) 15.

[HER68] A.Herpin, Théorie du magnétisme (1968).

[HER82] J.F. Herbst, J.J. Croat, R.W. Lee, W.B. Yelon, J. Appl. Phys. 53(1) (1982) 250.

[HIN95] B.R.W. Hinton, Corrosion prevention and control, Handbook on the Physics and Chemisty of rare earths, vol.21, chapt. 140 (1995) 29.

[HOW91] D. Howe, Supermagnets, hard magnetic materials, Ed. G.J. Long and F. Grandjean, Applied Sciences vol.331, NATO ASI series (1991), 585.

[HU92] B.P. Hu, X.L. Rao, J.M. Xu, G.C. Liu, F. Cao, X.L. Dong, H. Li, L. Yin, Z.R. Zhao, J. Magn. Magn. Mater., 114 (1992) 138.

[HUA90] M.A. Huang, B.M. Ma, W.E. Wallace, S.G. Sankar, Proc. 6th Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE Transition Alloys, Pittsburgh, 1990, 204.

[HUA91b] M.Q. Huang, Y. Zheng, K. Miller, J.M. Elbicky, S.G. Sankar, W.E. Wallace, R. Obermyer, Journal Magn. Magn. Mater., 102 (1991) 91.

[HUA91c] M.Q. Huang, Y. Zheng, K. Miller, J.M. Elbicki, S.G. Sankar, W.E. Wallace, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6024.

[HUA91] M.Q. Huang, B.M. Ma, W.E. Wallace, S.G. Sankar, Proc. 6th Symp. on Magn., Anisotropy and coercivity in RE transition Metal Alloys, Pittsburgh, 1991, 204.

[HUR91] D.P.F. Hurley, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 99 (1991) 229.

[IIJ96] Y. Iijima , J. All. Comp., 234 (1996) 290.

[IRI92] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 2326.

[ISN92] O. Isnard, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. Deportes, K.H.J. Buschow, J. Phys. Condens. Matter 5 (1992) 5481.

[ISN93] O.Isnard, Université de Grenoble (France), Thèse (1993).

[IZU96] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, Jpn J. Appl. Phys., 35 (1996) 894.

[KAS93] Y. Kasai, Gorham Advanced Materials Conference, Orlando, FL, June 12-14, 1993, 21.

[KAS94] Y. Kasai, 2nd Int. Conf. on Polymer Bonded Magnets, Chicago, IL, April 12-13, 1994, 43.

[KAT90] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, R. Grössinger, J. of Magn. Magn. Mater., 92, (1990) 14.

[KAT90] M. Katter, J.Wecker, L. Schultz, R. Grössinger, J. Magn. Magn. Mater. 92 (1990) 14.

[KAT91] M.Katter, J. Wecker, L. Schultz, J. Appl. Phys. 70 (1991) 3188.

[KAT92a] M. Katter, J. wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, X.C. Kou, R. Grössinger, J. Magn. Magn. Mater. 111 (1992) 293.

[KAT92b] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 35.

[KAT92] M. Katter, J. wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. Grössinger, J. Magn. Magn. Mater. 114 (1992) 35.

[KEB83] B. Kebe, Université de Grenoble (France), Thèse (1983).

[KIR79] H.R. Kirchmayr, C.A. Poldy, Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 2 (1979) 55.

[KOB93] K. Kobayashi, T. Iriyama, T. Yamaguchi, H. Kato, Y. Nakagawa, J. Alloys and Comp. 193 (1993) 235.

[KOB94] K. Kobayashi, 13Th International Workshop on rare-earth magnets and their applications (1994) 717.

[KOU74] X.C. Kou, Technical University of Vienna (Austria), Thesis (1991).

[KOU91] X.C. Kou, R. Grossinger, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, Physica B 168 (1991) 181.

[KRO90] H. Kronmüller, Micromagnetic background of hard magnetic materials, Applied Sciences vol. 331, NATO ASI series (1991), 461.

[KRO91] H. Kronmüller, Supermagnets, hard magnetic materials, Ed. G.J. Long and F. Grandjean, Applied Sciences vol.331, NATO ASI series (1991), 461.

[KUZ94] M.D. Kuz'min, J.M.D. Coey, Physical review B 50-17 (1994), 12533.

[LAN90] Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Vol.26, ed. H. Mehrer, Springer, Berlin, 1990.

[LI93] X.W. Li, N. Tang, Z.H. Lu, T.Y. Zhao, W.G. Lin, R.W. Zhao, F.M. Yang, J. Appl. Phys., 73 (1993) 5890.

[LIU91] J.P. Liu, K. Bakker, F.R. de Boer, T.H. Jacobs, D.B. Jacobs, D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow, J. Less Comm. Met., 170 (1991) 109.

[LIU92] Y.N. Liu, M.P. Dallimore, T. Alonso, P.G. McCormick, Proc. 12th Workshop on RE magnet and their Apll., Canberra, Australia, (1992) 25.

[LIU96] S.F. Liu, J.H. Lin, X.L. Qian, J.M. Bayi, M.Z. Su, Chem. Mater. 8 (1996) 2545-2547

[LIV81] J.D. Livingston, J. Appl. Phys., 52 (3) (1977) 1350.

[LON91a] G.J. Long, O.A. Pringle, F. Grandjean, K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys., 70-10 (1991) 5983.

[LON91] G.J. Long and F. Grandjean, Supermagnets, hard magnetic materials, Applied Sciences vol.331, NATO ASI series (1991), 27.

[LU92] Y. Lu, O. Tegus, N. Tang, J.X. Yu, R.W. Zhao, J.P. Kuang, F.M. Yang, G.F. Zhou, X. Li, F.R. de Boer, Physica B 177 (1992) 243.

[MID94] D.P. Middleton, K.H.J. Buschow, J. All. Comp. 203 (1994) 217.

[MIE92] A.R. Miedema, Physica B, 182 (1992), 1.

[MOH87] P. Mohn, E.P. Wohlfarth, J. Phys. F, 16 (1987), 2421.

[MOO88] D.B. De Mooij, K.H.J. Buschow, J. Lesss Comm. Met. 142 (1988) 349-357

[MUK92] T. Mukai, T. Fujimoto, J. Magn. Magn. Mater. 103 (1992) 624.

[NAS95] B. Nasunjilegal, F. Yang, N. Tang, W.D. Qin, J.L. Wang, J.J. Zhu, H.Q. Guo, B.P. Hu, Y.Z. Wang, H.S. Li, J. All. Comp., 222 (1995) 57.

[NEE36] L. Néel, Ann. de Phys., 5, 1936, 232.

[NEE49] L. Néel, Compt. Rend. 228, Paris (1949) 604.

[ORM97] J. Ormerod, S. Constantinides, J. Appl. Phys., 81-8 (1997) 4816

[OST66] W. Ostertag, K.J. Strnat, Acta Cryst. 21 (1966) 560.

[OTA91a] Y. Otani, A. Moukarita, H. Sun, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6735.

[OTA91] Y. Otani, D.P.F. Hurley, H. Sun, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 69-8 (1991) 5584.

[PAN96] I. Panagiotopoulos, J. Magn. Magn. Mat., 152 (1996) 353.

[PAU97] V. De Pauw, D. Lemarchand, J.J. Malandain, J. Magn. Magn. Mater., 172 (1997) 269.

[PIN92] F.E. Pinkerton, C.D. Fuerst, Appl. Phys. Lett. 60 (1992), 2558.

[QI92] Q.N. Qi, H. Sun, R. Skomski, J.M.D. Coey, Physical review B 45-21 (1992) 12278-12286

[RAD90] R.J. Radwanski, J.J.M. Franse, R. Verhoef, J. Magn. Magn. Mater., 83, (1990) 127-129

[RAH73] A. Rahmel, Chemical Metallurgy of Iron and Steel, London, 1973, 379.

[ROD93] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, M. Velicescu, P. Schrey, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5899.

[RUP88] B. Rupp, G. Wiesinger., J. Magn. Magn. Mater., 71 (1988) 269.

[SCH90] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter, Appl. Phys. Lett. 57 (1993) 2853.

[SCH91] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, C. Kuhrt, J. Appl. Phys., 70-10 (1991) 6339.

[SHE93] B.G. Shen, L.S. Long, F.W. Wang, L. Cao, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2288.

[SHT58] S. Shtrikman, A. Aharoni, Phys. Rev., 109 (1958) 1522.

[SKO93] R. Skomski, C. Murray, S. Brennan, J.M.D. Coey 73, 10 (1993) 6940.

[SKO96] R. Skomski, J. Appl. Phys., 76 (10) (1994) 7059.

[STO48] E.C. Stoner, Phil. Trans. Roy. Soc, London 240A (1948) 599.

[STR88] K.J. Strnat, Ferromagnetic Materials, Vol. 4 (1988), 131

[SUG92] S. Sugimoto, K. Kurihara, N. Nakamura, M. Okada, M. Homma, Mater. Trans. JIM-33 (1992) 146.

[SUN92a] H. Sun, Trinity College Dublin (Ireland), Thèse (1992).

[SUN92] H. Sun, Y. Otani, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mat. 104 - 107 (1992) 1439.

[SUZ92] S. Suzuki, N. Inoue, T. Miura, 12th Workshop on RE magnet and their Applications, Canberra, Australia, 1992, 227.

[TAK93a] T. Takeshita, J. Alloys Comp. 193 (1993) 231.

[TAK93] T. Takeshita, Proc. 3rd IUMRS-ICAM 93, (1993) 232.

[TEG92] O. Tegus, Y. Lu, N. Tang, J.X. Wu, M.G. Yu, Q.A. Li, R.W. Zhao, J. Yuan, F.M. Yang, IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 2581.

[TEN88] P. Tenaud, Université de Grenoble (France), Thèse (1988).

[TOM94] E.P. Tomey Lopez, Université de Grenoble (France), Thèse (1994).

[UCH92] H. Uchida, H.H. Uchida, T. Yanagisawa, H. Kaneko, U. Koike, K. Kamada, Y. Matsumura, T.

Noguchi, T. Kurino, J. All. Comp. 184 (1992) 5.

[VER90] R. Verhoef, Université d'Amsterdam (NL), Thèse (1990).

[WAN91] Y.Z. Wang, G.C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys., 69-8 (1991) 5565.

[WEN92] P.A.P. Wendhausen, D. Deckert, A. Handstein, K.H. Müller, Phys. Status Solidi A:129 (1992) 45.

[WEN93] P.A.P. Wendhausen, D. Eckert, A. Handstein, K.H. Müller, G. Leitner, R. Skomski, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6044.

[WEN94] P.A.P. Wendhausen, B. Gebel, N.M. Dempsey, K.H. Müller, J.M.D. Coey, 13th Workshop on RE magnet and their Applications, Birmingham, UK, 1994, 831.

[XU93b] X. Xu, S.A. Shaheen, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5896.

[XU93] Y. Xu, T. Ba, Y. Liu, J. Appl. Phys. 73 (10) 6937

[XU93] X. Xu, S.A. Shaheen, J. Appl. Phys. 73 (1993) 1892.

[YAM93] H. Yamamoto, J. Iwasawa, T. Kumanbara, T. Kojima, IEEE Trans. Magn. MAG-29 (1993) 2845.

[YAN91] C.L. Yang, F.S. Li, W.D. Zhong, Hyperfine interactions 68 (1991) 357.

[YAO96] J.M. Yao, M.F. Hsieh, T.S. Chin, S.K. Chen., 14th Symposium of Rare earth magnets and their application, San Paolo, Brasil (1996) 459.

[ZHA90] L.Y. Zhang, Y. Zheng, W.E. Wallace, Proc. 6th Int. Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE Transition Alloys, Pittsburgh, 1990, 219.

Chapitre II

Développement de poudres fortement coercitives

II.1 Le procédé HDDR et la nitruration **65**
II.1.1 Principe et procédure expérimentale 65
II.1.2 L'étape de nitruration 73
II.1.3 Etude préliminaire 77

II.2 Optimisation des étapes de décomposition, de recristallisation et de nitruration **79**
II.2.1 Décomposition de l'alliage $Sm_2(FeCo)_{17}$ par démixtion sous hydrogène..... 80
II.2.2 Recristallisation de la phase 2:17 84
II.2.3 Nitruration de la phase 2:17 recristallisée 90

II.3 Elaboration sous champ magnétique **94**
II.3.1 Effets du champ magnétique 94
II.3.2 Mise en oeuvre du procédé HDDR sous champ magnétique 97
II.3.3 Nitruration sous champ magnétique 99

Conclusion 103
Références..... 104

Les travaux récents entrepris aux Laboratoires de Cristallographie et Matformag du CNRS de Grenoble, combinant le procédé de démixtion à l'hydrogène HDDR (**Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination**) et la synthèse sous champ magnétique, ont conduit à des résultats encourageants quant à la préparation de poudres magnétiques fortement coercitives et anisotropes de $Nd_2Fe_{14}B$ [LIE98]. Au travers de cette expérience, nous allons voir dans quelle mesure il a été possible d'appliquer ce type de traitement au composé $Sm_2Fe_{17}N_y$, afin notamment de développer une microstructure "inhomogène", caractéristique de matériaux fortement coercitifs.

II.1 Le procédé HDDR et la nitruration

Depuis la découverte par Coey et Sun (1990) des nitrures de 2:17, de nombreux efforts ont porté sur l'étude des modifications interstitielles, sur l'étude des réactions solide-gaz en particulier. Ces recherches rapportent en détail l'évolution des structures et du magnétisme des composés modifiés, mais aussi les conditions du développement de matériaux interstitiels pour aimant permanent.

II.1.1 Principes et procédures expérimentales

La modification des propriétés magnétiques des composés intermétalliques à base de terre rare par l'absorption de grande quantité d'hydrogène est un phénomène bien connu [WAL78, BUS82, FRU85]. En étendant ce principe à l'insertion de carbone et d'azote, de nombreux auteurs [COE90,91,91a, SUN90,92] ont analysé les mécanismes des réactions solide-gaz appliquées à la formation de carbures et de nitrures de Sm_2Fe_{17}. Takeshita et al [TAK88] ont aussi montré l'intérêt des réactions solide-hydrogène pour décomposer la microstructure brute de synthèse et recristalliser la phase $Nd_2Fe_{14}B$ sous une forme très fine, peu dispersée et douée d'une forte coercitivité. Ce procédé a été dénommé par McGuiness et al. [McG90,90a] "Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination" (HDDR). Les poudres obtenues sont essentiellement isotropes, mais le développement de poudres de NdFeB anisotropes est aussi rapporté [NAK90, LIE96]. Appliqué au composé Sm_2Fe_{17}, le procédé HDDR a permis le développement d'une microstructure possédant des grains de 50 à 500 nm de diamètre [SUG92]. Les poudres

ainsi obtenues sont isotropes, avec $4\pi M_r$ = 9 kG et H_c = 6-8 kOe. Christodoulou et al. [CHRI92a] ont aussi produit des poudres de $Sm_2Fe_{17}N_y$ via le procédé HDDR, avec $4\pi M_r$ = 9 kG et BH_{max} = 14 MGOe. Zhou et al. ont étudié les performances de poudres substituées et traitées suivant ce procédé [ZHO92]. Ils rapportent l'influence du champ magnétique appliqué durant la mesure d'aimantation sur la valeur de la coercitivité, cette dernière variant de 8 à 16 kOe pour un champ appliqué variant respectivement de 14 kOe à 170 kOe. Ils ont aussi analysé l'influence de la taille de particule sur les performances magnétiques obtenues après traitement, mais leur étude ne permet pas de dissocier les effets liés au procédé HDDR et ceux liés à l'étape de nitruration. Plus récemment, des travaux ont permis d'atteindre des coercitivité de 16 kOe [WEN94], puis 21 et même 30 kOe [DEM98] pour des poudres de $Sm_2Fe_{17}N_y$ obtenues par HDDR.

- ***Le principe du procédé HDDR***

Pour bien comprendre le procédé HDDR [TAK89], il est nécessaire d'analyser les réactions qui composent les deux grandes étapes de ce traitement, à savoir (**1**) la démixtion à l'hydrogène de la phase 2:17 et (**2**) sa recristallisation.

(**1**) La première étape consiste à chauffer le matériau sous pression partielle d'hydrogène. L'absorption de l'hydrogène se fait en deux temps :

- l'hydruration de la phase Sm_2Fe_{17} activée au voisinage de 200 °C :

$$Sm_2Fe_{17} + (2+\delta)H_2 \rightarrow Sm_2Fe_{17}H_\delta + (2+\frac{\delta}{2})H_2 \qquad (II.1\text{-}1)$$

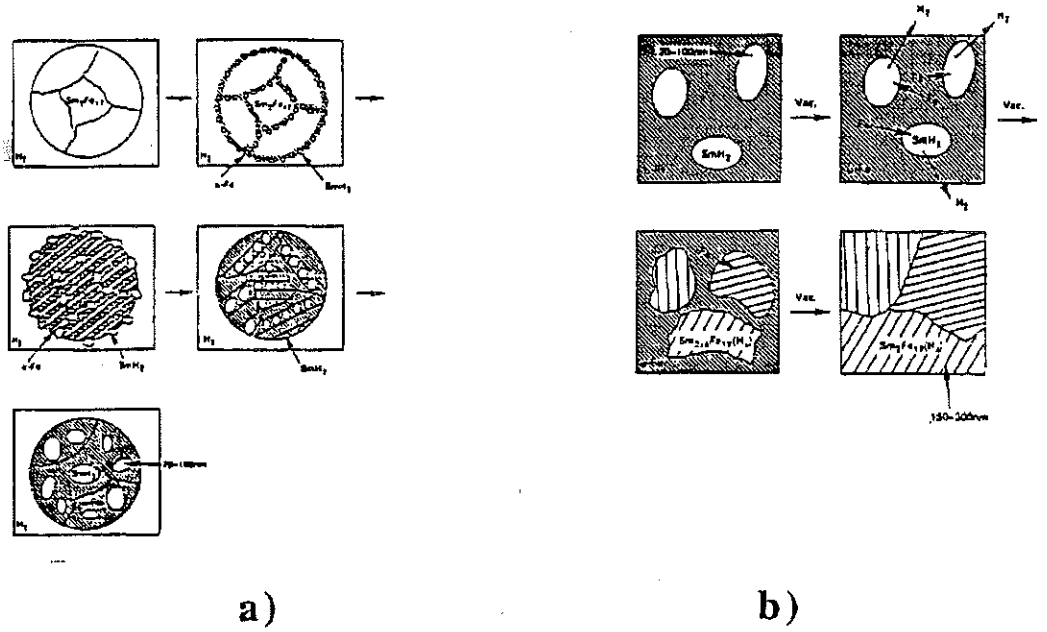
- la démixtion de la phase $Sm_2Fe_{17}H_\delta$ au dessus de 550 °C, qui conduit à un matériau très finement divisé :

$$Sm_2Fe_{17}H_\delta + (2+\frac{\delta}{2})H_2 \rightarrow 2SmH_{2+\delta} + 17Fe - \alpha \qquad (II.1\text{-}2)$$

(**2**) La réaction de "recombination" de la phase Sm_2Fe_{17} est obtenue au cours d'un traitement thermique par désorption de l'hydrogène au dessus de 700 °C. Un contrôle extrêmement précis des conditions de vide (secondaire) et de température est nécessaire à la maîtrise de la nucléation et ensuite, à la croissance des cristallites de Sm_2Fe_{17}, afin de développer une microstructure favorable à l'obtention d'une coercitivité élevée :

$$2SmH_{2+\delta} + 17Fe - \alpha \rightarrow Sm_2Fe_{17}H_\delta + (2+\frac{\delta}{2})H_2 \rightarrow Sm_2Fe_{17} + (2+\delta)H_2 \qquad (II.1\text{-}3)$$

La réaction de décomposition **(1)** est exothermique alors que la réaction de recristallisation **(2)** est endothermique. La figure II.1-1 présente de façon schématique le mécanisme intervenant au cours du procédé HDDR.



a) **b)**

Figure II.1-1 : Représentation schématique du mécanisme de réaction du procédé HDDR, (a) démixtion ; (b) recristallisation, d'après [OKA94].

Les principales caractéristiques résultant du procédé HDDR peuvent se résumer de la manière suivante :

- la taille de grain de la phase Sm_2Fe_{17} après traitement est inférieure d'un ordre de grandeur à la taille obtenue lors de la synthèse de l'alliage ;
- la décrépitation initiale de l'alliage rapportée pour les composés NdFeB (Hydrogenation-Decrepitation) n'existe quasiment pas pour le composé Sm_2Fe_{17}, la fissuration des particules étant principalement liée à l'expansion importante de la phase secondaire $SmFe_3$ hydrurée (+ 19 Vol.%) [CHRI93].
- ce procédé permet le développement d'une microstructure très coercitive, à condition d'éviter de conserver du fer libre à l'issue de l'étape de recristallisation.
- contrairement au matériau NdFeB où la phase recristallisée est aussi la phase magnétique, l'alliage Sm_2Fe_{17} recristallisé doit encore être nitruré pour développer des propriétés d'aimant.

- les poudres $Sm_2Fe_{17}N_y$ traitées par HDDR sont rapportées comme étant systématiquement isotropes. Pourtant, le développement de poudres anisotropes est théoriquement possible, à condition de texturer les particules polycristallines obtenues au cours du procédé HDDR. En pratique, cela implique d'aligner les grains de chaque particule suivant une direction commune. Le champ magnétique pourrait constituer un moyen d'induire cette anisotropie de texture.

A la différence du procédé HD (Hydrogenation-Decrepitation) [FRU85,91] qui provoque une fragmentation de l'alliage $Nd_2Fe_{14}B$, le procédé HDDR implique une réaction chimique de décomposition de la phase $Nd_2Fe_{14}BH_x$ ou $Sm_2Fe_{17}H_x$, la formation de ces hydrures n'étant qu'une étape intermédiaire de réaction.

Alors que Liesert et al [LIE98] ont montré que le contrôle précis de la démixtion de l'alliage est essentiel pour obtenir des poudres de NdFeB coercitives et anisotropes, Wendhausen et al. [WEN92] ont montré que la réaction de décomposition de l'alliage Sm_2Fe_{17} ne constitue pas, comme c'est le cas pour la réaction de recristallisation, l'étape critique du procédé HDDR.. Pour être efficace, la démixtion du composé doit être complète et homogène. Or, généralement, il y a coexistence dans une particule massive de grains fins (en périphérie) et de grains sensiblement plus gros (au centre) [DEM98]. Un comportement identique est rapporté pour les alliages NdFeB, suggérant une influence sensible de la taille des particules de poudre et des mécanismes de diffusion de l'hydrogène sur l'efficacité du traitement [GUT96]. Flanagan et al. ont montré que les défauts du réseau cristallin, les lacunes en particulier, pouvaient induire une diffusion plus rapide de l'hydrogène sur certaines zones et favoriser une croissance "excessive" des grains lors de leur recristallisation [FLA95]. En réduisant la taille des particules de poudre, il semble possible de contrôler la diffusion de l'hydrogène, et donc d'obtenir des particules recristallisées composées uniquement de grains fins, favorables au développement d'une forte coercitivité. Les études au microscope électronique à transmission (MET) réalisées par Okada et al. [OKA94] ont montré que la phase 2:17 décomposée (démixée) est formée de grains sphériques de SmH_2 dans une matrice de Fe-α.

Christodoulou et al. [CHRI92] et Wendhausen et al. [WEN94] ont analysé l'influence des paramètres de l'étape de recristallisation sur la nature et les propriétés de la structure recristallisée. Ils ont montré que la température de la recombinaison est un paramètre très critique du procédé HDDR pour l'obtention d'une microstructure fortement coercitive. Pour des températures $\leq$ 700 °C, l'alliage Sm_2Fe_{17} tend à adopter une structure

de type $TbCu_7$, et coexiste avec une grande quantité de fer libre. Alors que la structure Th_2Zn_{17} se déduit de la structure $CaCu_5$ par un remplacement ordonné d'un tiers des atomes de terre rare par des paires Fe-Fe, la structure de type $TbCu_7$ résulte, quant à elle, d'un remplacement aléatoire des atomes de terre rare [BUS71, KHA73]. La stabilisation de la structure 2:17 est possible pour des températures 700 °C < T ≤ 800 °C. Au delà, l'évaporation du samarium provoque l'apparition d'une grande quantité de fer libre. Le schéma de réaction présenté figure II.1-1, indique que durant la phase de recristallisation, la phase Fe-α se recombine avec le samarium issu de SmH_2 ayant perdu son hydrogène [OKA94]. En cas de recristallisation incomplète ou d'évaporation excessive de Sm, les phases Fe-α et la phase recombinée cohabitent donc, au détriment de fortes propriétés magnétiques [KAT91].

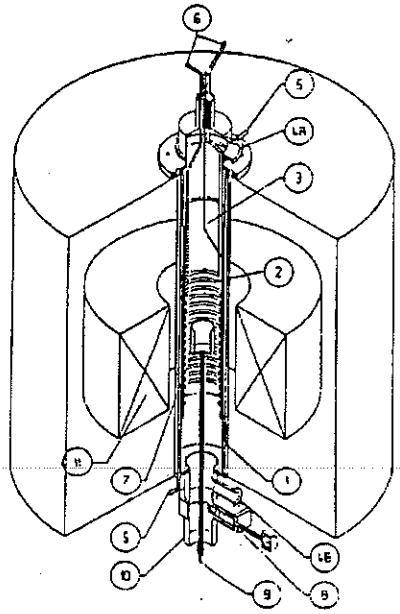
Au cours de notre étude, nous avons cherché à optimiser ces étapes du traitement, les composés recristallisés laissant généralement apparaître une quantité non négligeable de phases secondaires, de fer libre notamment. Nous y reviendrons en détail au §.II.2.

- ***La mise en oeuvre du procédé***

Une part importante de notre étude a d'abord été consacrée à la synthèse d'échantillons. Ces échantillons ont été caractérisés d'un point de vue microstructural, mais nous nous sommes essentiellement appuyés sur la mesure des propriétés magnétiques pour progresser dans leur caractérisation.

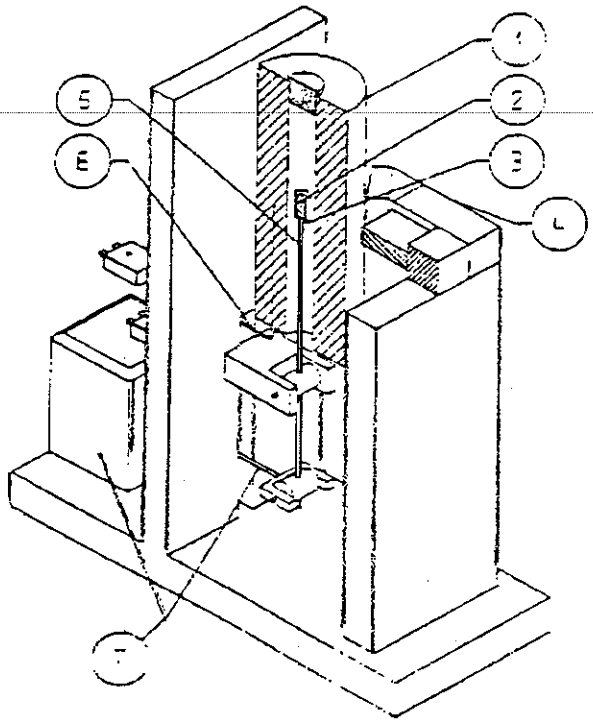
➠ *Synthèse des échantillons* : la mise en place du procédé HDDR passe par un contrôle extrêmement précis des conditions de nucléation et de croissance des cristallites. Ceci suppose un très bon contrôle de la température de l'échantillon, aussi bien sous H_2 ou N_2 (violents échanges thermiques avec la chemise d'eau extérieure au four) qu'en régime de vide (four isolé et moindre contrôle des thermocouples) ou transitoire, et cela de 20 °C à 1000 °C. Un four spécifique a donc été réalisé au laboratoire (Matformag). Ce four vertical, de volume relativement important (10 litres), construit pour minimiser les gradients thermiques au niveau du porte-échantillon, permet de travailler sur des échantillons de 5 g à 10 g sous atmosphère contrôlée. Il est équipé d'une pompe primaire et d'une pompe à diffusion (vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} mbar). Il est piloté par un régulateur type "Cerbère" (Barras Provence). Un thermocouple, en contact avec le creuset, permet de suivre la température de l'échantillon. Par la suite, nous mentionnerons systématiquement la température du creuset, et non la température de consigne (thermocouple près du résistor). Ce four, de forme cylindrique orienté verticalement, est refroidi par une chemise d'eau (Fig.

II.1-2). Il peut s'insérer éventuellement dans un cryostat équipé d'une bobine supraconductrice 8 T (80 kOe) (Oxford Instruments). Les traitements thermiques sous champ magnétique ont été réalisés dans un second four (de conception similaire) déjà implanté dans le cryostat.



1 chemise d'eau
2 résistance électrique
3 thermocouple de régulation
4a groupe de pompage (pompe primaire et secondaire) et capteur de pression.
4b arrivée des gaz
5 circulation d'eau
6 amenées de courant
7 creuset
8 vanne tiroir
9 thermocouple de contrôle
10 sas de chargement
11 bobine supraconductrice

Figure II.1-2 : Schéma de principe du four.



1 four
2 échantillon
3 creuset
4 aimant (monté)
5 thermocouple de contrôle
6 thermocouple de régulation
7 capteur de déplacement

Figure II.1-3 : Schéma de principe de la balance thermochimique.

➠ *Analyse des réactions solide-gaz* : Une balance thermochimique (BALCHIM) a été spécialement conçue et réalisée au Laboratoire de Cristallographie. Equipée d'un autoclave, cette balance permet de suivre, au travers de la variation de masse apparente d'un aimant excerçant une force magnétique sur un échantillon. La variation de l'aimantation au cours des réactions chimiques et en particulier d'étudier les réactions solide-gaz impliquent une modification des caractéristiques magnétiques d'un échantillon. Ce dispositif nous a permis d'étudier les paramètres intervenant au cours de la démixtion par l'hydrogène et de la nitruration sous N_2. Le flux gazeux (50 ml/min) est établi dès la température ambiante et maintenu tout au long du cycle thermique (montée en température à 5 °C/mn ; maintien en température ; descente en température à -5 °C/min).

■ ***Les techniques de caractérisation***

➠ *Granulométrie des échantillons* : Le précurseur fournie par la société Vacuumschmelze (VAC) se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie très inhomogène, la taille des grains pouvant atteindre quelques millimètres. Un mortier en agathe et un tamis nous ont permis de réduire cette granulométrie à 50 µm. Un broyeur planétaire à billes (en carbure de tungstène) de marque Fritsch a été utilisé pour descendre à des tailles inférieures à 10 µm. Afin de limiter les risques d'oxydation de la poudre, les bols du broyeur sont munis d'un joint métallique et toutes les manipulations de chargement/déchargement sont effectuées en boîte à gants, sous atmosphère d'argon. La granulométrie moyenne a été estimée à l'aide d'un appareil de type "Fisher" (1943) dont le principe consiste à mesurer la perte de charge d'un gaz traversant la poudre, en fonction du taux de compactage.

➠ *Structure et microstructure des échantillons* : Tous les échantillons sont caractérisés par diffraction X (diffractomètre à poudre (θ - 2θ) Philips), afin d'identifier les phases en présence. Le générateur de rayons X est équipé d'un tube à anticathode de fer ($\lambda_{K\alpha_1}$ = 1.9373 Å et $\lambda_{K\alpha_2}$ = 1.9398 Å), permettant d'éviter les problèmes de fluorescence liés à la présence de fer et de cobalt dans nos échantillons. Un compteur proportionnel fixé sur un bras articulé positionné à l'angle 2θ permet de mesurer l'intensité des rayonnements diffractés. Nous avons fait varier 2θ de 10 à 90 degrés avec un pas de 0.1 et un temps de pose de 15 secondes. L'utilisation du logiciel EVA utilisant les fiches JCPDS a facilité l'indexation des spectres.

La morphologie, la granulométrie*, ainsi que la composition et répartition des phases ont été analysées au MEB (Jeol 840 A) en électrons secondaires et rétrodiffusés. Le système est couplé à une sonde analysant la dispersion en énergie des rayons X. Après déconvolution et intégration des raies caractéristiques du spectre mesuré, les concentrations des différents constituants sont estimées à partir des intensités intégrées (corrections ZAF des effets d'absorption et des effets de fluorescence). La précision absolue est de l'ordre de 3 à 4 %, les mesures n'ayant utilisé que des standards internes. Les échantillons massifs sont enrobés dans une résine polymère et polis mécaniquement ; les poudres sont fixées sur le porte échantillon avec une laque d'argent.

➠ *Caractérisation magnétique* : Une balance thermomagnétique réalisée au Laboratoire de Cristallographie, a permis de mesurer les températures de Curie jusqu'à 850 °C. Les échantillons sont scellés sous argon dans une ampoule de silice, dont le volume mort est minimisé.

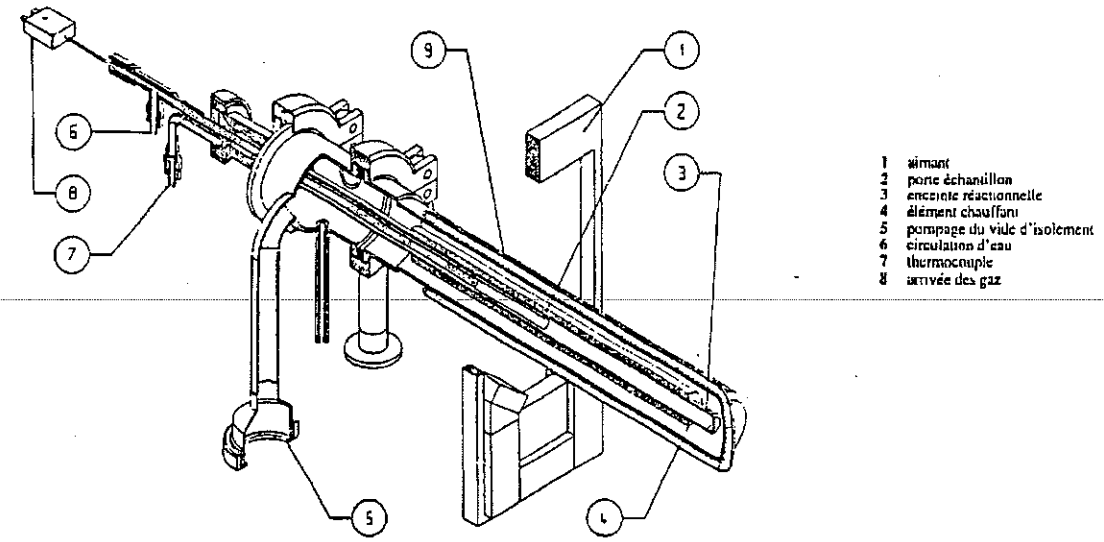


Figure II.1.4 : Schéma de principe de la balance thermomagnétique.

Les mesures d'aimantation ont été réalisées par la méthode d'extraction au Laboratoire Louis Néel. Cette mesure par "extraction" consiste à détecter la variation de flux engendrée par le déplacement d'un échantillon entre deux bobines de détection montées en série-opposition. La variation de flux induit une f.é.m ($e = - \partial F/\partial t$) qui est intégrée sur tout le déplacement de l'échantillon. Si on assimile l'échantillon à un dipôle magnétique, la

* Détermination de la taille des cristallites (sur les échantillons massifs) ou de la taille des particules (sur les poudres).

variation de flux obtenue ΔF est proportionnelle à son moment magnétique. Deux dispositifs du Laboratoire L. Néel ont été utilisés. L'électroaimant (± 26 kOe), pratique, rapide et assez fiable, nous a permis une caractérisation systématique de nos échantillons. Cependant, un champ de 26 kOe n'est pas suffisant pour saturer le matériau, et nos meilleurs échantillons ont été aussi mesurés sur un dispositif équipé d'une bobine supraconductrice NbTi de ± 100 kOe (± 10 T). La sensibilité de cet appareil est de l'ordre de $10^{-7}Am^2$ (10^{-3} uem). Toutes les mesures sont faites à température ambiante (~ 25 °C). Tous nos échantillons sont réalisés à partir de poudres (75 % de masse) liées dans une résine polymère (époxy). Les échantillons anisotropes sont réalisés de la même manière mais en effectuant la polymérisation sous champ (~5 kOe).

II.1.2 L'étape de nitruration

La modification interstitielle de la phase 2:17 pour former la phase 2:17:N a été interprété par Liu et al. [LIU91] en modélisant la réaction de nitruration en considérant l'enthalpie de réaction (ΔH_f) des deux réaction suivantes :

$$2R_2Fe_{17} + 3N_2 \rightarrow 2R_2Fe_{17}N_3 \qquad (II.1.4)$$

$$R_2Fe_{17} + N_2 \rightarrow 2RN + 17Fe \qquad (II.1.5)$$

L'enthalpie de formation du nitrure interstitiel (ΔH_f^i) (formule II.1.4b) est suffisamment négative et permet la formation de la phase 2:17:N, une fois que la température de réaction est assez élevée pour amorcer le processus d'absorption de l'azote. L'enthalpie de la réaction de décomposition (ΔH_f^d) (formule II.1.5b) est plus négative donc plus favorable, mais l'énergie d'activation de cette réaction est aussi élevée. Il est donc possible de former la phase 2:17:N dans un intervalle de température très limité : si la nitruration est effectuée à trop haute température, ou pour des temps de réaction trop longs, le nitrure se décompose et provoque l'apparition de phases secondaires néfastes pour l'obtention de propriétés magnétiques satisfaisantes.

En contrôlant les conditions de nitruration, la décomposition peut être limitée, mais pas totalement éliminée. De nombreuses études ont été consacrées a la préparation de nitrures de grande qualité. La réaction de nitruration a ainsi été observée par microscopie à effet Kerr [MUK92], par analyse de la diffraction sur poudre de neutron "in situ" [ISN92b], par micrographie et microanalyse X [COL92,93a]. La nitruration s'effectue préférentiellement

suivant les défauts (joints de phases, joints de grains, dislocation, ...), l'azote diffusant beaucoup plus rapidement que dans la masse des cristallites. La réaction entre la phase gazeuse (N_2) et la phase 2:17 a été étudié par Coey et Skomski [COE92, SKO93]. L'énergie de réaction totale U_0 peut être considérée comme étant constituée de trois contributions différentes :

- l'énergie nécessaire pour dissocier les molécules de gaz ;
- l'énergie pour dilater le réseau ;
- le gain d'énergie issu de l'interaction gaz-réseau;

Pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_y$, U_0 est ainsi estimé à - 57 kJ/mol, le coefficient de diffusion D_0 à 1.02 mm^2/s et l'énergie d'activation E_a à 133 kJ/mol. La constante de diffusion à T (D_T) est obtenue par la formule :

$$D_T = D_0 \, e^{\frac{-E_a}{kT}} \qquad (II.1.6)$$

La cinétique d'absorption de N_2 par Sm_2Fe_{17} a aussi été étudiée par Uchida et al. [UCH93]. Les résultats obtenus par mesures volumétriques et gravimétriques permettent d'estimer E_a à 100 - 163 kJ/mol, en accord avec les travaux de Skomski et Coey [SKO93]. Uchida et al [UCH92b] ont analysés les effets de la pression sur l'absorption d'azote : la mesure d'isothermes pression-composition (P-C-T) à 550 °C ne laisse pas apparaitre de plateau pour des concentrations en azote inférieures à 3, indiquant l'existence d'une solution solide Sm_2Fe_{17}-N. Cependant, d'autres auteurs ont montrés que le nitrure de Sm_2Fe_{17} semblait plutôt composé de deux phases nitrurées : l'une pauvre et l'autre riche en azote [ISN92b, COE91].

Dans leurs travaux pionniers, Coey et al. [COE90] ont utilisé l'ammoniac pour l'insertion de l'azote, à des températures de réaction de l'ordre de 550 °C, la durée de réaction étant de quelques minutes. Mais il est aussi possible de nitrurer la phase 2:17 par le biais de traitements thermiques en atmosphère de :

- N_2 gazeux (≤ 1 bar) [COE90] ;
- N_2 gazeux sous pression (15-50 bars) [ISN93] ;
- N_2 gazeux + pré-traitement sous H_2 [FUK92, UCH92,92a] ;
- $N_2 + H_2$ en mélange gazeux (1 bar) [UCH92,92a] ;
- NH_3 (1 bar) [KOI92] ;

- $NH_3 + H_2$ en mélange gazeux [IRI92] ;
- plasma NH+ [MAC93,94].

Le déroulement de la nitruration est clairement corrélé à chaque type d'atmosphère. Dans le cas de mélanges gazeux NH_3-H_2, N_2-H_2 ou de N_2 sous pression, la diffusion de l'azote aux joints de grains et via les fissures est très importante et contrôle la cinétique de réaction [KOB92, FUJ92]. Par contre, pour de faibles pressions partielles de N_2, la diffusion de l'azote en volume, par progression de front de réaction, est le principal vecteur de réaction. L'analyse de la réaction de nitruration a conduit certains auteurs à proposer la formation de composés $Sm_2Fe_{17}N_y$ tel que $0 < y \leq 8$ [KAT92a, IRI92, WEI93], mais les propriétés des composés $Sm_2Fe_{17}N_{0<y<3}$ et $Sm_2Fe_{17}N_{y>3}$ sont toujours décrites comme étant inférieures à celles de la phase stoechiométrique $Sm_2Fe_{17}N_3$. En fait, Isnard et al. ont montré que la stoechiométrie d'un nitrure ternaire parfait $Sm_2Fe_{17}N_x$ correspondrait à $x = 3$ [ISN93]. En fait, le système Sm_2Fe_{17}-N est un système diphasé avec une solution solide de α-$Sm_2Fe_{17}N_x$ ($x \leq 0.5$) et un domaine approchant la stochiométrie tel que $Sm_2Fe_{17}N_{3-x'}$ avec $x' \leq 0.5$ [ISN92a, COL93,94]. Certains auteurs affirment avoir "stabilisé" des compositions intermédiaires, c'est à dire établir un domaine de solution solide complet entre 0 et 3 atomes d'azote par formule [SKO93]. Toutes ces compositions intermédiaires se révèlent spontanément métastables : il s'agit de systèmes hors équilibre, ou la diffusion de l'azote est "momentanément" bloquée par des conditions physicochimiques adéquates.

Nous supposons donc que seules deux phases coexistent [COL93a] : l'alliage Sm_2Fe_{17} et le nitrure de composition $Sm_2Fe_{17}N_3$, qui est un composé métastable dès 450 °C [ISN93, OKA94]. Les réactions de synthèse et de décomposition du nitrure sont respectivement :

$$2(Sm_2Fe_{17}) + 3N_2 \rightarrow 400°C < T < 450°C \rightarrow 2(Sm_2Fe_{17}N_3) \qquad (II.1\text{-}7)$$

$$2(Sm_2Fe_{17}N_3) \rightarrow T > 450°C \rightarrow 4SmN + 34Fe - \alpha + N_2 \qquad (II.1\text{-}8)$$

Certains auteurs [CAB96] proposent un schéma de décomposition différent, basé sur une réaction en deux temps, la formation de N_2 n'intervenant que durant la deuxième étape de réaction :

$$2(Sm_2Fe_{17}N_3) \rightarrow T > 500°C \rightarrow 34(FeN_x) + 4SmN \rightarrow 4SmN + 34Fe - \alpha + N_2 \qquad (II.1\text{-}9)$$

Aucune réaction réversible n'a pu être mise en évidence. Pourtant, certains auteurs proposent l'emploi de l'alliage Sm_2Fe_{17} comme matériau pour stockage d'azote [HIR97]. Les énergies d'activation de la réaction de nitruration rapportées dans la littérature varient de 66 kJ/mol à 150 kJ/mol, suivant le type et la nature (enceinte close ou flux gazeux) des processus de réaction adoptés. Toutes les techniques de nitruration décrites rapportent la formation, plus ou moins importante, de fer libre dans le composé nitruré. Fujii et al [FUJ92] expliquent l'origine de cette décomposition intervenant notamment en surface, par une augmentation sensible de la température causée par la réaction de nitruration, cette dernière étant très exothermique et pouvant induire localement la décomposition du nitrure Sm_2Fe_{17} en fer libre et nitrure de terre rare, binaire plus stable.

Au cours de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à la nitruration de l'alliage 2:17 en atmosphère d'azote gazeux, pour des pressions partielles 0.7 bar $\leq P_{N2} \leq$ 15 bars. En effet, la nitruration sous de faibles pressions de N_2 est, d'un point de vue pratique, facile à mettre en oeuvre mais nécessite des temps de réaction relativement longs (~ 24 h) pour parvenir à des composés $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ pratiquement saturés en azote [ISN93]. La nitruration sous forte pression permet de mieux saturer le site octaédrique ($Sm_2Fe_{17}N_3$) et de pratiquer des températures de réactions inférieures à 400 °C pour des temps de réaction de quelques heures seulement [FUJ92,95, ISN93]. Notons aussi que la quantité de fer libre, obtenue sous forte pression de N_2 et à plus basse température, est généralement inférieure.

- ***Les techniques expérimentales***

De par sa conception, le four utilisé pour le procédé HDDR ne permet pas de travailler à des pressions de beaucoup supérieures à la pression atmosphérique. Les essais de nitruration sous pression ont été effectués en parallèle dans un autoclave de faible volume au Laboratoire de Cristallographie (P_{max} = 50 atm). Les cycles thermiques que nous avons effectués sous azote consistent en une montée rapide en température (100 °C/h), un maintien de plusieurs heures en palier à la température de réaction puis une descente rapide (-100 °C/h) vers l'ambiante. Les réactions effectuées au dessus de 450 °C conduisent à une proportion importante de fer par démixtion du nitrure. Nous avons donc choisi de travailler vers de plus basses températures (400 - 420 °C) pour des temps de réaction de l'ordre de 4 à 24 h suivant le mode opératoire adopté. Les spectres de diffraction X ont montré la présence effective d'azote par dilatométrie, mais il n'a pas été possible de déterminer très précisément la teneur en azote des phases $Sm_2Fe_{17}N_y$ par cette technique. Nous avons donc déterminé le nombre y d'atomes d'azote insérés par formule par la méthode de pesée : la prise d'azote est

déduite de la prise de masse de l'échantillon avant et après nitruration, avec une précision de ± 0.1 atome par formule.

- ***La coercitivité comme critère d'optimisation***

  Au cours de cette étude :

  - dans un premier temps, nous avons cherché à diminuer la quantité de phase douce (Fe ou/et FeCo) présente dans l'alliage recristallisé ;
  - dans un second temps, nous avons cherché à accroître la valeur de la coercitivité des poudres traitées.

La phase 2:17 étant ferromagnétique douce, il est nécessaire de nitrurer les échantillons avant d'effectuer leur caractérisation magnétique. Compte tenu des travaux déjà effectués au sein de l'équipe et de nos premiers résultats, nous avons appliqué systématiquement le même traitement de nitruration, à savoir :

24h à 420°C sous 0,7 bar de N_2, pour les deux précurseurs étudiés.

Cette étape va permettre d'optimiser les paramètres du traitement HDDR en étudiant directement leur influence sur les propriétés magnétiques, la coercitivité notamment, paramètre fortement corrélé aux modifications de la microstructure du composé. L'optimisation de l'étape de nitruration a ensuite été entreprise en conservant fixe les paramètres du traitement HDDR optimisé.

II.1.3 Etude préliminaire

Issue du développement de poudres coercitives de type NdFeB par le procédé HDDR [LIE98], une étude préliminaire visant à transposer ce procédé au composé Sm_2Fe_{17} a été conduite sur les sites du Laboratoire de Cristallographie et du Laboratoire Matformag.

- ***Essais à partir de la composition Sm_2Fe_{17}***

Cette étude préliminaire avec application du procédé HDDR a conduit, durant l'étape de recristallisation (sous vide secondaire), à une évaporation excessive de samarium à des températures de l'ordre de 775 °C, rendant inutilisable le four (rupture du thermocouple et dépôt de samarium sur la jauge secondaire). Nous avons donc préféré adopter par la suite des précurseurs de composition $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$, et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$. En effet, le

cobalt stabilise beaucoup mieux le samarium que le fer : la présence de cobalt permet de limiter l'évaporation de samarium à haute température et ainsi de recristalliser la phase 2:17 à haute température sous vide secondaire. Et comme nous l'avons rappelé §.I.2, la substitution partielle de Fe par Co tend à augmenter les performances magnétiques du composé, mais décroît sensiblement la température de décomposition du nitrure et la quantité d'azote insérable dans le composé.

- ***Caractérisation des précurseurs $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$***

Les précurseurs $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$ fournis par la société Vacuumschmelze (VAC) ont été caractérisé par diffraction de rayons X, par MEB, par EPMA et par des mesures magnétiques (Tab. I.1-1). Le détail de la composition nominale des échantillons n'est pas fourni par le fabricant.

Tableau I.1-1: Analyse des différentes phases présentes au sein des précurseurs et caractéristiques magnétiques.

Précurseur / Phases identifiées	Diffraction X	MEB + EPMA	Mesure magnétique
$Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$	$Sm_2(FeCo)_{17}$ $Sm(FeCo)_7$	$Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ $SmFeCo_2$ Fe_2Co	Isotrope non coercitif Anisotropie axiale
	α-Fe et/ou Fe-Co	α-Fe	
$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$	$Sm_2(FeCo)_{17}$ $Sm(FeCo)_7$	$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$ $SmFeCo_2$ Fe_2Co	faiblement anisotrope non coercitif Anisotropie planaire
	α-Fe et/ou Fe-Co	α-Fe	

Ces phases étant réparties de façon assez homogène, nous n'avons pas tenté d'effectuer des traitements d'homogénéisation des précurseurs. Notons que la phase 1:7 identifiée aux rayons X n'apparaît pas en microscopie. De même, la phase 1:3 observée au MEB n'est pas identifiée sur le diagramme de diffraction X.

- ***Rappel des propriétés intrinsèques des alliages $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ et des nitrures pour x = 0, 0.3, 0.5 [KAT92]***

Les cycles d'hystérésis des deux précurseurs sont représentés figure II.1-5. La température de Curie est de l'ordre de 983 K (710 °C) pour l'alliage $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ et de 793 K (520 °C) pour l'alliage $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$. Nous pouvons, tableau I.1-2, comparer ces valeurs à celles rapportées par Katter et al. [KAT92] pour ces composés.

Tableau I.1-2 : Propriétés magnétiques intrinsèques des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ (x = 0.3, 0.5 et y = 0, 2.8, 2.9) à 293 K , d'après [KAT92].

Composé	T_c (K)	M_s (kG)	K_1 (10^6.erg/cm^3)	T_d (K)	H_a (kOe)	ρ_x (g/cm^3)
$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$	846	14.9	-12		21	8.04
$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_{2.8}$	877	15.0	99	945	258	7.87
$Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$	1018	14.5	4		27	8.21
$Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_{2.9}$	901	13.7	94	943	236	8.04

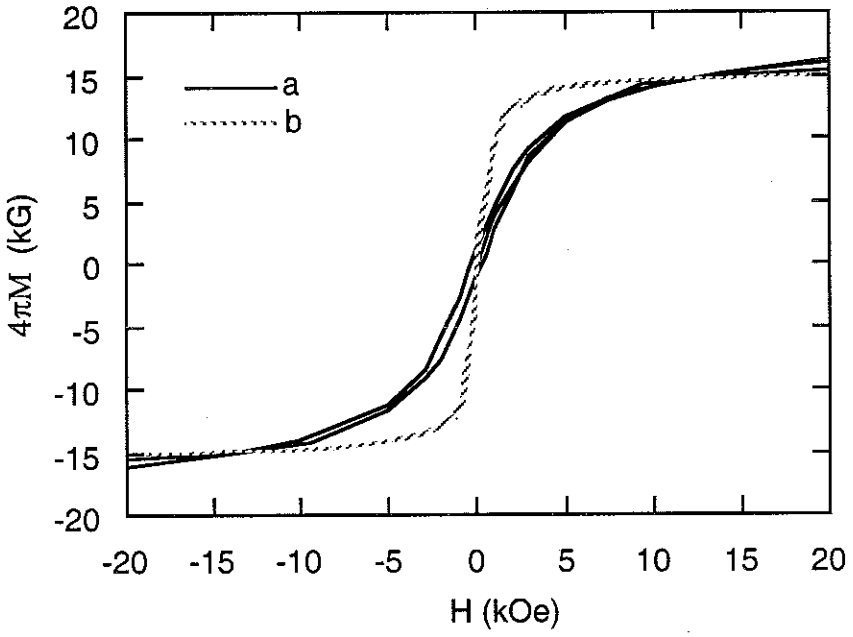


Figure II.1-5 : Courbe d'hystérésis des précurseurs nitrurés (a) $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_{2.0}$; (b) $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_{2.2}$.

II.2 Optimisation des étapes de décomposition, de recristallisation et de nitruration

Nous décrivons ici les conditions de synthèse de composés $Sm_2(FeCo)_{17}N_y$ coercitifs, au travers de l'optimisation des étapes de décomposition, de recristallisation et de nitruration. Comme paramètres d'optimisation des performances finales, nous avons retenu la température et la durée des paliers de décomposition (T_D, t_D), de recristallisation (T_R, t_R) et de nitruration (T_N, t_N). En effet, une T_D trop basse ou une t_D trop courte ne permettent pas la décomposition complète du matériau, provoquant un affaiblissement de la coercitivité finalement obtenue. De même, des paramètres de "recombinaison" trop bas ou trop élevés vont entraîner une recristallisation incomplète ou la croissance excessive des grains de 2:17 et l'évaporation massive de Sm. Les propriétés magnétiques intrinsèques de la phase 2:17:N

(2:17 nitrurée) étant directement fonction du taux d'azote inséré dans le réseau cristallin de l'alliage, l'ajustement des conditions de nitruration aura aussi son importance. Il a donc été nécessaire de déterminer précisément les paramètres temps/durée de ces étapes pour induire des propriétés magnétiques élevées.

II.2.1 Décomposition de l'alliage $Sm_2(FeCo)_{17}$ par démixtion sous hydrogène

Dans un premier temps, notre démarche a consisté à déterminer par thermobalance magnétique (BALCHIM) les paramètres permettant d'obtenir une décomposition complète. Ensuite, nous avons transposé et ajusté ces paramètres au four vertical dans lequel le procédé HDDR et la nitruration sont mis en oeuvre.

- ***Analyse in situ par thermobalance magnétique***

La réaction de décomposition a été étudiée pour différentes durées et températures pour les échantillons $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$. L'enregistrement présenté figure II.2-1 correspond à un traitement thermique de décomposition comportant un palier de 10 min à 530 °C.

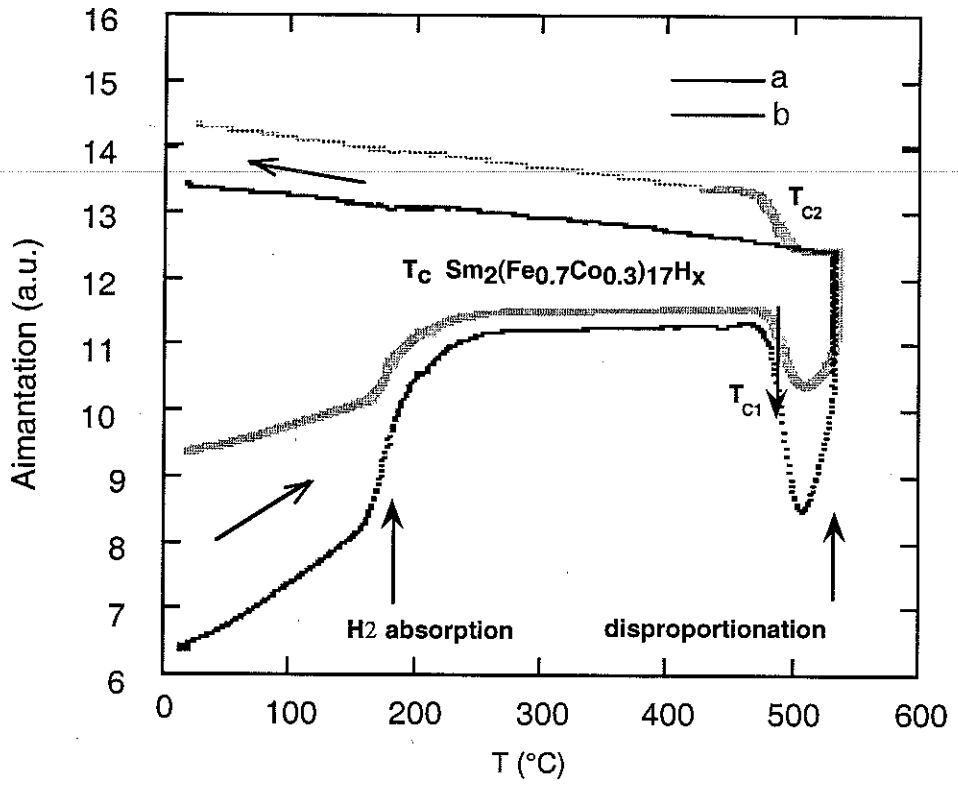


Figure II.2-1 : Variation de l'aimantation de la poudre $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$ durant le traitement thermique sous flot d'hydrogène (balance thermochimique - 530°C- 10 µm - (a) 1 heures ; (b) 10 min).

La variation de l'aimantation de l'échantillon sous flux gazeux de H_2 en fonction de la température traduit plusieurs transitions ou réactions chimiques :

- **(1)** vers 200 °C : formation de l'hydrure $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}H_x$, plus magnétique que l'alliage non hydruré ;
- **(2)** vers 490 °C : température de Curie de $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}H_x$
- **(3)** au cours du palier à 530 °C : augmentation du signal magnétique, traduisant la formation de la phase Fe-α et/ou Fe-Co durant la réaction de décomposition. La vitesse de formation du fer au cours du palier est régulière, et la pente indique l'état d'avancement de la réaction ;
- **(4)** au cours du refroidissement : à nouveau vers la température de Curie de $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}H_x$ non décomposé lors du palier en température. En comparant les hauteurs relatives de transition avant (h_{Tc1}) et après (h_{Tc2}) décomposition, il est possible d'évaluer la proportion de phase magnétique décomposée par l'hydrogène suivant le ratio 1- (h_{Tc2}/h_{Tc1}).

Le deuxième tracé de la figure II.2-1, réalisé à une température de 530 °C pendant 1 h, ne laisse apparaître aucune transition au cours du refroidissement : la décomposition de la phase 2:17 (10 µm) est complète.

Les diagrammes obtenus par thermobalance magnétique sont ainsi à même de fournir le taux de phase 2:17 décomposée et l'évolution de la réaction au cours du temps, à la température fixe du palier de réaction.

- ***Influence de la taille de particule***

Durant l'étude de l'étape de décomposition, nous avons considéré l'influence de la granulométrie de nos poudres, en passant progressivement d'une granulométrie supérieure au millimètre à une granulométrie inférieure à 10 µm. Les courbes obtenues pour différentes granulométries montrent que la cinétique de démixtion est d'autant plus rapide et la réaction d'autant plus complète que la poudre est fine (figure II.2-2). On constate notamment que le décrochement attribué au début de démixtion se déplace vers les basses températures : cette réaction exothermique est d'autant plus activée que la surface spécifique de la poudre est élevée.

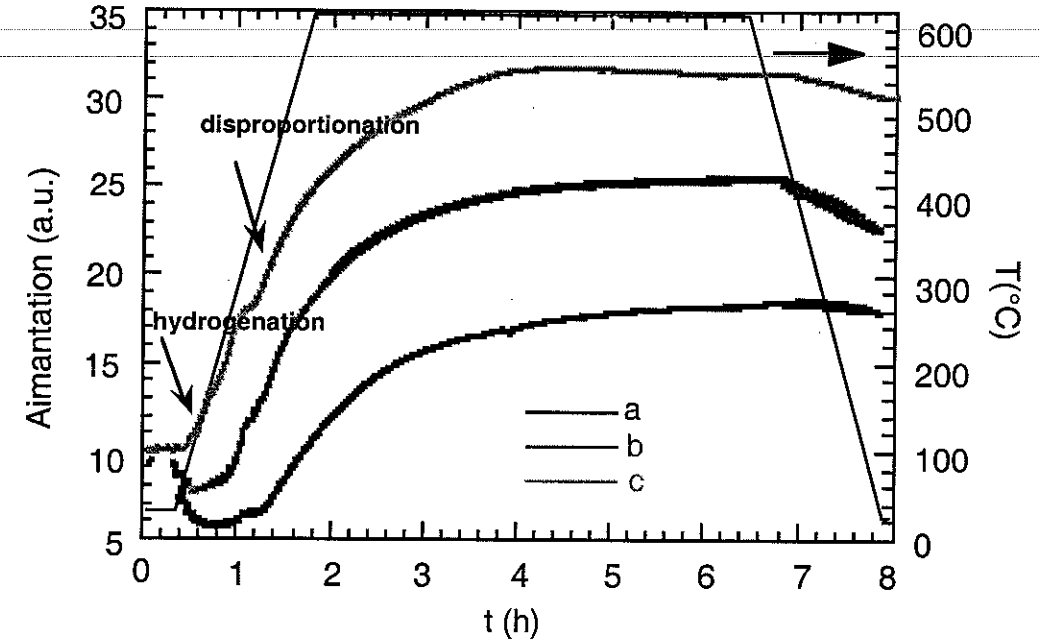


Figure II.2-2 : Influence de la granulométrie ((a) > 1mm ; (b) < 50 µm ; (c) < 10 µm) sur la cinétique de démixtion de l'alliage $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ (balance thermochimique- 600°C - 5h - 1 bar).

- ***Influence de la durée en palier***

La figure II.2-3 montre l'évolution de l'aimantation au cours des traitements effectués à T = 600 °C et des durées de palier de 1 h, 5 h et 9 h.

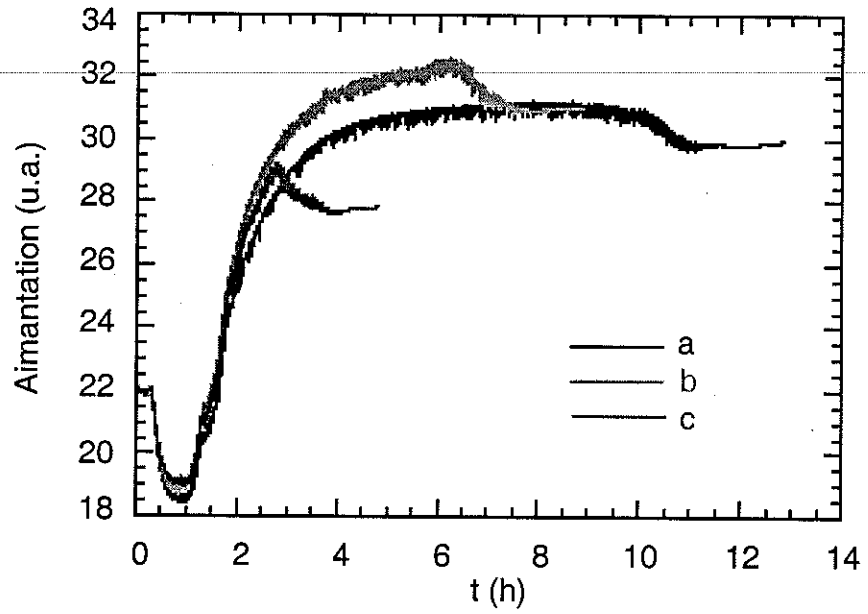


Figure II.2-3 : Evolution de l'aimantation pour des démixtions de l'alliage $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ (50 µm) effectuées à 600°C pendant (a) 9h, (b) 5h, (c) 1h.

Au cours de la montée en température, on observe d'abord une diminution de l'aimantation du composé $Sm_2(FeCo)_{17}$ (approche de la température de Curie). La formation de l'hydrure $Sm_2(FeCo)_{17}H_x$ s'accompagne d'une remontée de l'aimantation (μ_{Fe} augmente) [ISN93]. L'accident, observé sur les courbes pour des températures de l'ordre de 400 °C, a été attribué au début de démixtion de l'hydrure : la formation de fer (et de cobalt) libre se traduisant par une augmentation très importante de l'aimantation.

Au cours des paliers en température de 5 h et 9 h, l'aimantation se stabilise progressivement, indiquant que la réaction de démixtion est terminée. La courbe correspondant à un palier de 1 h traduit au contraire une réaction incomplète pour une taille de particule de 50 µm. Cette interprétation a été confirmée par diffraction X (Fig. II.2-4) : Les spectres montrent la formation d'hydrure de samarium et de fer libre, tandis que la phase $Sm_2(FeCo)_{17}$ disparaît progressivement pour des paliers de plus en plus longs.

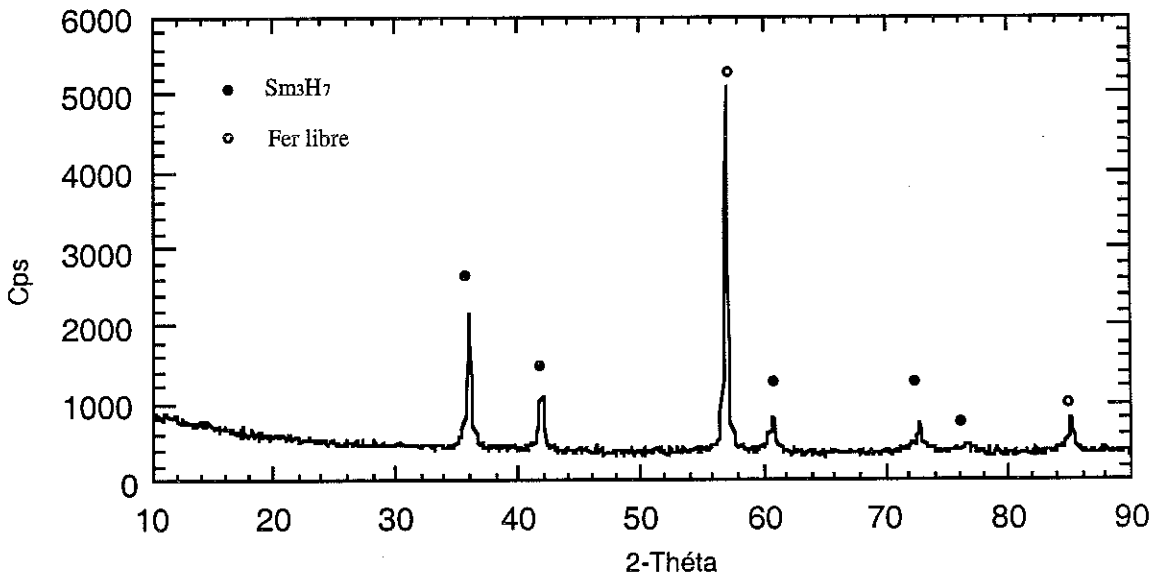


Figure II.2-4 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon démixé (four Matformag- 630°C - 4h - 0,7 bar).

- ***Influence de la substitution de Fe par Co***

Le taux de décomposition est similaire pour les deux alliages. Le même comportement est observé en prolongeant le palier de température à 5 h. Le cobalt en substitution influence peu la décomposition de la phase 2:17 par l'hydrogène. Les résultats obtenus avec la thermobalance magnétique ont été transposés et adaptés au four du Matformag. Les paramètres intervenant au cours des étapes de recristallisation et de nitruration ont été étudiés en appliquant toujours la même démixtion :

4h à 630°C sous 0,7 bar de H_2, pour les deux précurseurs étudiés.

II.2.2 Recristallisation de la phase 2:17

Katter et al. [KAT92b] ont rapporté que la substitution de cobalt a tendance à diminuer la température nécessaire à la recristallisation de la phase 2:17. Nous avons repris cette étude et dans notre travail, le temps et la température de recristallisation ont été optimisés pour 5 g de poudre sur le four vertical du Matformag. Sauf indications spécifiques, tous les échantillons ont subi le même traitement de décomposition de la phase 2:17 présenté précédemment. Au cours de cette nouvelle étape, nous avons cherché à définir T_R et t_R en nous appuyant d'abord sur la caractérisation systématique des échantillons par diffraction de rayons X, directement après l'étape de recristallisation, puis en évaluant l'influence de ces deux paramètres sur les propriétés magnétiques mesurées après nitruration.

Notons qu'au cours de cette deuxième étape du traitement HDDR, le signal délivré par la jauge de vide secondaire est enregistré. Deux pics de désorption apparaissent au cours de la montée en température, correspondants vraisemblablement aux réactions de déshydruration de l'hydrure de samarium, à savoir :

1er pic (double) : $$Sm_3H_{7+x} \rightarrow -H_2\ sous\ vide; T \approx 150°C \rightarrow Sm_3H_7 + \frac{x}{2} H_2 \qquad (II.2\text{-}1)$$

2ème pic (simple) : $$Sm_3H_7 \rightarrow -H_2\ sous\ vide; T \approx 600°C \rightarrow 3Sm + \frac{7}{2} H_2 \qquad (II.2\text{-}2)$$

Après ce deuxième pic, le retour rapide au vide secondaire correspond à une réaction de déhydruration quasi-complète, la présence d'hydrogène résiduel au sein de la phase 2:17 à l'issue du traitement HDDR ne pouvant toutefois pas être écartée.

- ***Taux de recristallisation de la phase 2:17***

La figure II.2-5 montre l'évolution de la recristallisation de la phase $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})$ en fonction la température du pallier. Au dessus de 710°C, la phase 2:17 (avec du fer libre) commence à se reformer. En augmentant la température jusqu'à 760°C, le pic de Bragg du fer-cobalt diminue légèrement. Si l'on dépasse 760°C, le pic de Bragg du fer-cobalt augmente à nouveau. A ce stade de l'étude, il semble difficile de recombiner totalement la

phase 2:17 et de faire disparaître le fer, et ce quelle que soit la durée du traitement imposée (Fig. II.2-6). Un traitement prolongé à 710°C conduit à une proportion de fer plus importante que celle obtenue pour 1 h ou 4 h de traitement. Le compromis le plus satisfaisant est finalement obtenu pour 1h à 710°C. Ces valeurs restent valables pour le composé $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})$.

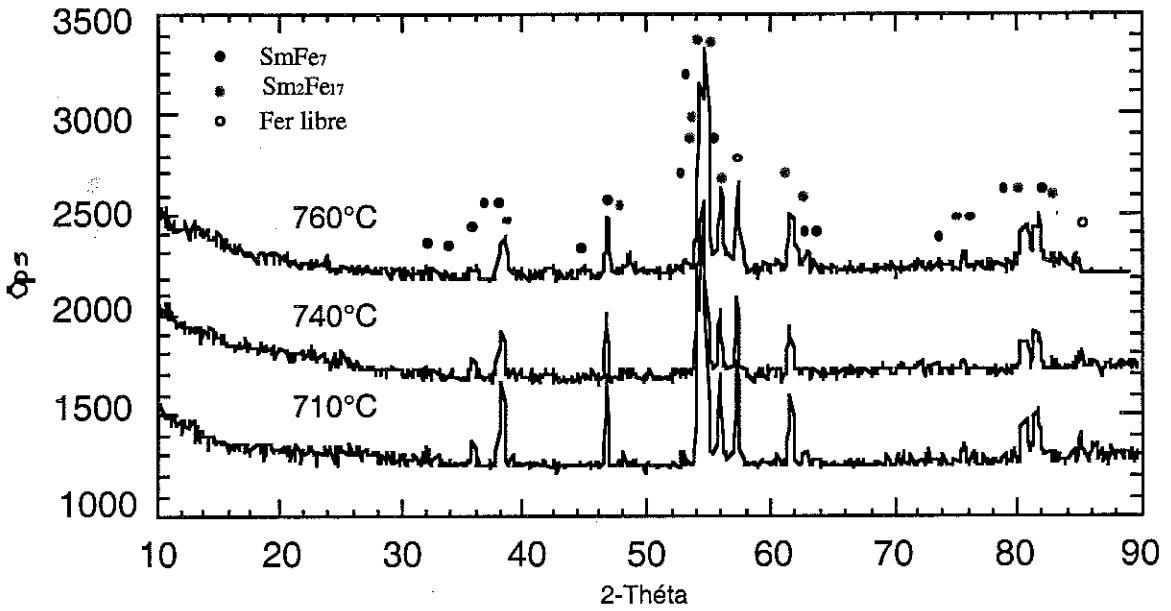


Figure II.2.5 : Diagrammes de diffraction X caractéristiques de l'étape de recristallisation à différentes températures (durée=1h).

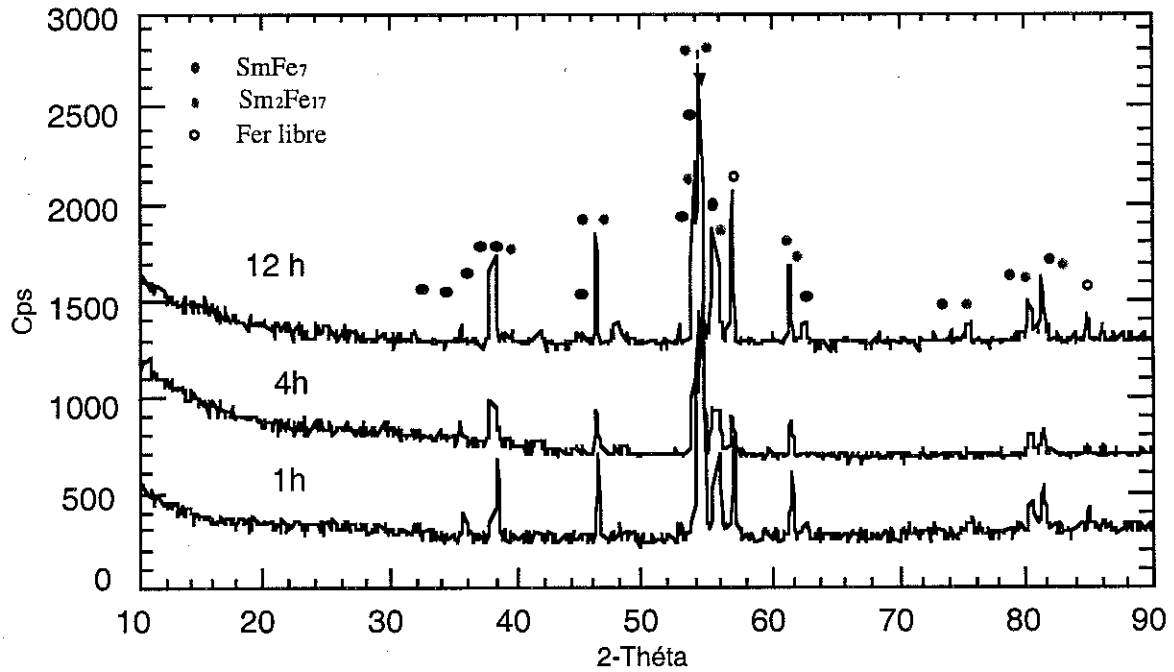


Figure II.2.6 : Diagrammes de diffraction X caractéristiques de l'étape de recristallisation pour différentes durées (T=750°C).

▪ ***Analyse des propriétés magnétiques***

Les premiers résultats obtenus pour le précurseur $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})$ se révélant décevants ($H_{c\ max}$ de 0.4 kOe), nous nous sommes intéressés à réduire la taille de particule de cet alliage avant traitement. Dans un premier temps, un broyage manuel de la poudre suivi d'un tamisage nous a permis d'obtenir des poudres de granulométrie respectivement inférieure ou égale à 100 µm et 50 µm.

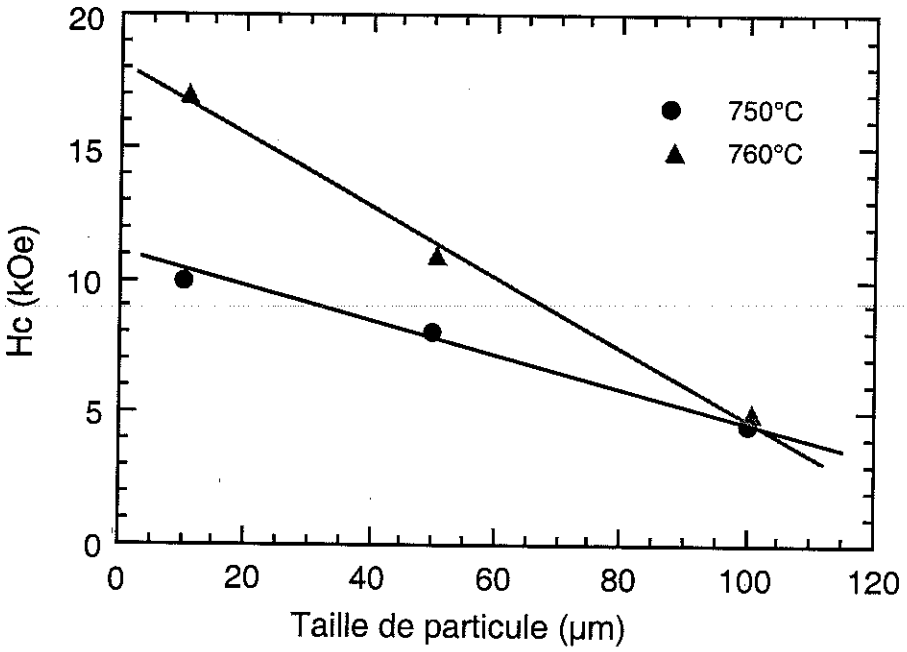


Figure II.2-7 : Evolution de la coercitivité en fonction de la granulométrie de la poudre (démixtion = 4h à 540°C; nitruration = 24h à 420°C) pour deux températures de recristallisation (durée = 0.5h).

Comme nous le voyons figure II.2-7, pour une poudre tamisée à 100 µm, la coercitivité obtenue après recristallisation de 1h à 710°C demeure médiocre. L'ajustement de la température de recristallisation s'est fait très progressivement, afin d'éviter l'évaporation d'une quantité importante de samarium. A partir de 730°C, la coercitivité de la poudre augmente avec la température de traitement jusqu'à 760°C. Le passage à 50 µm confirme cette tendance : nous obtenons alors une coercitivité d'un peu plus de 11 kOe pour une poudre broyée à la main. Une granulométrie plus faible a été obtenue par broyage mécanique planétaire. Un broyage de 12 heures à 150 trs/min conduit à une granulométrie moyenne de 10 µm (mesurée sur un appareil de type Fisher). Cette poudre nous a permis d'obtenir d'excellents résultats et d'atteindre 16,5 kOe dans les conditions optimum de recristallisation (0,5h à 760°C) pour le composé $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})N_{2.7}$ recristallisé (Fig. II.2-8). Reprenant ces conditions de broyage et de recristallisation, nous avons obtenu une coercitivité plus

élevée encore pour le nitrure $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})N_{2.7}$, avec H_c = 18 kOe (Fig. II.2-8). Nous obtenons donc nos meilleurs résultats dans les conditions de recristallisation suivantes :

0.5h à 760°C (pompage secondaire), pour les deux précurseurs broyés à 10 µm.

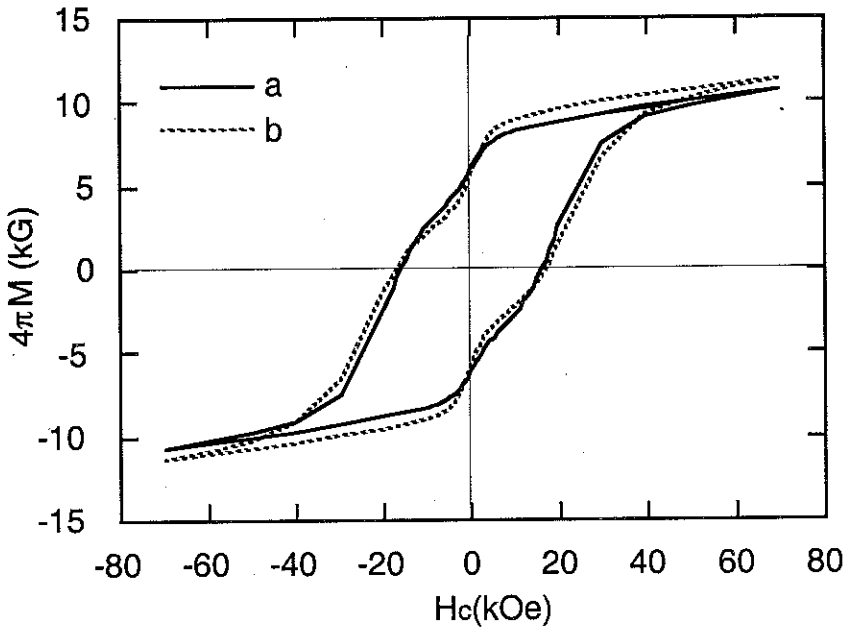


Figure II.2-8 : Cycles d'hystérésis des échantillons les plus coercitifs obtenus pour les précurseurs (a) $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$; (b) $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$.

- ***Comparaison avec un échantillon non démixé à l'hydrogène***

Afin d'évaluer l'intérêt du procédé HDDR, un échantillon a été préparé à partir d'une poudre de 10 µm, suivant la même procédure mais en sautant l'étape de démixtion. Nous obtenons une coercitivité inférieure à 2 kOe! La nécessité du passage par un état démixé sur les propriétés magnétiques du composé final ne fait donc aucun doute.

- ***Diminution de la quantité de phase douce Fe et Fe-Co***

Néanmoins, le cycle d'hystérésis des échantillons traduit la présence d'une proportion importante de phase douce, avec une rectangularité de cycle n'exédant pas 30 %. L'analyse du diagramme de diffraction X permet de conclure qu'il s'agit de fer libre et/ou d'une phase Fe-Co. Les expériences suivantes ont donc porté sur l'élimination de cette phase, avant de tenter un traitement sous champ magnétique en vue d'obtenir une poudre coercitive anisotrope. Pour cela, nous avons fait l'inventaire des origines probables de la présence de cette phase douce, à savoir :

- un broyage mécanique mal adapté ;
- une démixtion trop longue et trop haute en température ;
- une recristallisation incomplète ou provoquant une évaporation excessive de Sm ;
- une nitruration à trop haute température ;

➠ *Influence du broyage mécanique :* Les tentatives visant à modifier certains paramètres de broyage mécanique (vitesse et durée de broyage) se sont révélées décevantes quant à la coercitivité des échantillons (voir tableau II.2-1). Nous avons donc conservé le broyage à 150 trs/min pendant 12 h.

Tableau II.2-1 : Variation de la coercitivité avec le temps de broyage.

temps (h)	100 trs/min	150 trs/min	200 trs/min
12	5 kOe	**18 kOe**	6 kOe
24	6 kOe	9 kOe	3 kOe

➠ *Influence de la cinétique d'hydruration :* Comme pour le précurseur n°1, nous avons effectué une série d'expériences sur BALCHIM, afin d'optimiser les paramètres de démixtion. Pour un taux de cobalt de 30 %, la température et la durée nécessaires à la démixtion sont inférieures à celles du précurseur n°1 : nous obtenons une démixtion complète dès 4 h de traitement à 490 °C alors que le précurseur n°1 nécessitait d'atteindre une température de 630 °C pour un palier de 4 h, confirmant ainsi les travaux de Katter et al [92b].

➠ *L'influence de la recristallisation :* La recristallisation de la phase 2:17 peut être incomplète soit du fait de l'évaporation de samarium, soit du fait d'une cinétique de réaction trop lente. L'étape de traitement la plus haute en température étant la recristallisation, nous avons évalué par pesées successives, la perte de masse liée à l'évaporation de samarium. Nos résultats (% massique de samarium évaporé) sont résumés dans le tableau II.2-2 suivant, en fonction des températures et durées de recristallisation :

Tableau II.2-2 : Pourcentage massique de samarium évaporé durant l'étape de recristallisation, en fonction de la durée et de la température de pallier (- : expériences non effectuées).

Durée/Température	640	740	760	785
0,1h	0.5 %	7.3%	7.3 %	9.0 %
0,5h	-	8.0 %	8.3 %	9.5 %
1h	-	-	9.5 %	-

Compte tenu du four utilisé et de l'excès de samarium (+ 11 % de masse) présent dans l'alliage, 9.5 % de la masse de samarium évaporée constitue une limite que nous n'avons pas voulu franchir. En recristallisant à 785 °C pendant 0.1 h, nous constatons une nette diminution relative du pic de fer dans le diagramme de diffraction X.

➠ *Influence de la nitruration :* Nous verrons dans le paragraphe suivant, que pour une taille de particule de 10 µm, la cinétique de nitruration des précurseurs est très rapide et s'amorce dès 300 °C, pour devenir optimale entre 380 °C et 400 °C. Dès que l'on dépasse cette température, la démixtion du nitrure ternaire intervient simultanément à sa formation.

■ ***Développement de poudres isotropes fortement coercitives***

L'ensemble des différentes remarques faites précédemment a permis de réaliser de nouveaux échantillons issus de l'alliage $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})$. Nous présentons, tableau II.2-3, les variations des propriétés magnétiques obtenues pour des échantillons traités suivant ces nouveaux paramètres sans ajout de samarium **(a)** et avec un ajout 10 % massique de samarium **(b)** effectué par co-broyage de la phase $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})$ et de la phase riche en samarium $Sm_{1.1}(Fe_{0.7}Co_{0.3})$. Ces courbes sont comparées à celles obtenues précédemment pour ce même précurseur (18 kOe) **(c).**

Tableau II.2-3: Variations des performances magnétiques en fonction de la nature de l'échantillon et des températures et durées des différentes étapes du traitement (HDDR et nitruration).

Excès de Sm (% de masse)	T_D-4h (°C)	T_R-0.5h (°C)	T_N-24h (°C)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	H_c (kOe)	Rec. (%)
0 (c)	630	760	420	11.3	5.8	18	14
0 (a)	430	760	400	11.7	5.8	13	20
0	625	760	410	11.6	5.7	15.4	18
10	625	740	410	11.2	4.9	13	21
10	625	750	410	11.0	5.6	18	20
10	625	760	410	11.2	6.0	20	22
10 (b)	**625**	**770**	**410**	**11.2**	**6.1**	**21**	23
5 [DEM98]	650 /1h40	750/0.5h	450/12.5h	7 kG	1.4 kG	**33**	14

Les nouveaux échantillons laissent apparaître des proportions moins importantes de phase douce, confirmées par les diagrammes de diffraction X et les rectangularités de cycle de l'ordre de 20 % (contre 14 précédemment), une bonne coercitivité (13 kOe sans ajout de Sm ; 21 kOe avec ajout de 10 % massique de Sm) et une aimantation rémanente légèrement supérieure. Nous pouvons comparer ces coercitivités à celles rapportés par Dempsey et al.

pour un échantillon de $Sm_2Fe_{17}N_3$ traité par HDDR [DEM98]. Notons que le pic de surstructure (024) de faible intensité relevant de la structure Th_2Zn_{17} et attribué par Dempsey et al. à l'addition de samarium, n'est pas identifié sur nos diagrammes de diffraction des rayons X.

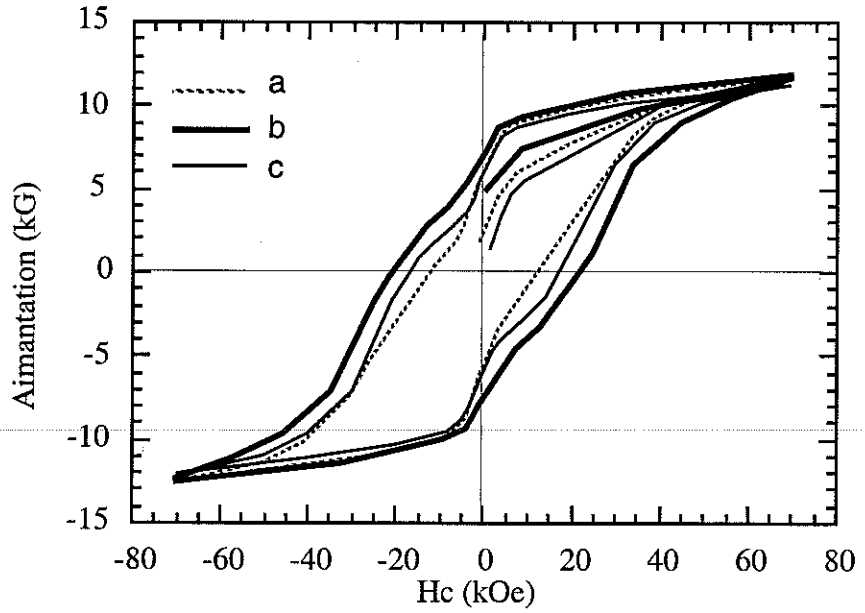


Figure II.2.9 : Courbes d'aimantation de l'échantillon (a) laissant apparaître une proportion plus faible de phase douce, comparée aux échantillons les plus coercitifs, avec (b) et sans ajout de Sm (c).

II.2.3 Nitruration de la phase 2:17 recristallisée

Les paramètres temps et température de l'étape de nitruration ont été optimisés pour 5 g de poudre dans le four vertical (Matformag). Sauf indications spécifiques, tous les échantillons ont subi le même traitement de décomposition (630 °C - 4h) et de recristallisation (760 °C - 0.5h) de la phase 2:17. Au cours de cette étape, nous avons cherché à redéfinir (T_N, t_N), préalablement fixé à 420 °C pendant 24 h, en nous appuyant sur la caractérisation par diffraction de rayons X et en analysant l'impact de la réaction de nitruration et/ou de décomposition du nitrure, pour différentes durées et températures, pour l'échantillon $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$.

- ***Analyse in situ par thermobalance magnétique***

Une démarche originale a consisté à utiliser la thermobalance magnétique non plus pour l'étude de réactions H_2-solide mais pour analyser la réaction de nitruration et déterminer les paramètres permettant d'obtenir un nitrure stoechiométrique ($y \approx 3$). Les enregistrements présentés figure II.2-10 correspondent à trois traitements thermiques en pallier de 5 h à 300, 400 et 500 °C respectivement. Le signal de la balance traduit la variation de l'aimantation de l'échantillon sous flux gazeux de N_2 en fonction de la température et du temps de réaction.

En résumé, les trois grands types de comportements possibles lors de cette étape finale de traitement sont :

- avant 300 °C : réaction de nitruration via les défauts, fissures, ... **(2)** ;
- entre 300 °C et 400 °C : réaction de nitruration en surface **(2->3)** ;
- entre 400 °C et 500 °C : réaction de nitruration en masse **(3->4)** ;

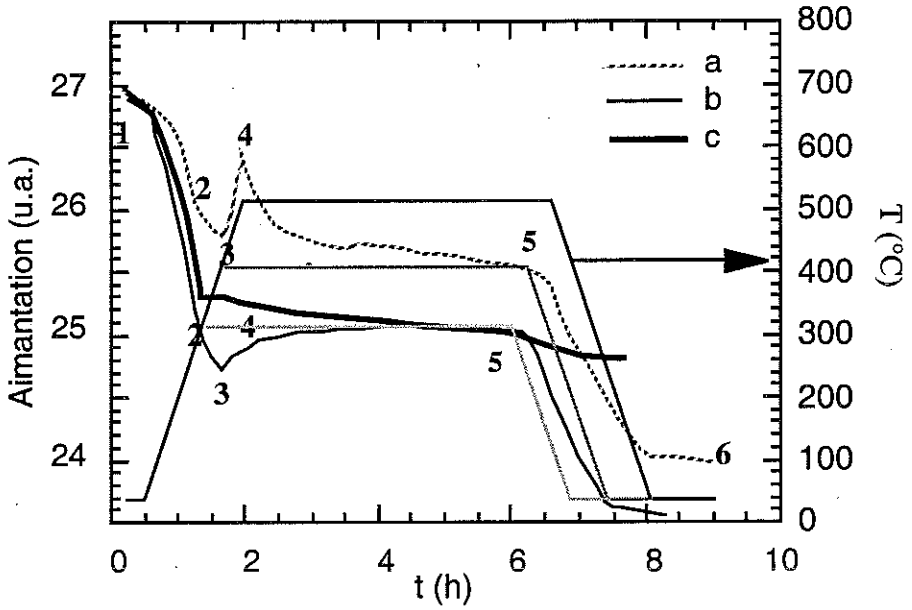


Figure II.2-10 : Evolution de l'aimantation pour des traitements de nitruration effectués à (a) 500°C ; (b) 400°C ; (c) 300°C pendant 5h.

La cinétique de réaction est beaucoup plus importante à 500 °C qu'à 400 °C. Pour un plateau à 300 °C, la cinétique de réaction est extrèmement lente. Dès l'amorce du plateau de température, nous pouvons voir que :

- pour le traitement à 300 °C, on observe uniquement une baisse de l'aimantation.
- pour le traitement à 400 °C, la nitruration en masse permet l'augmentation modérée et continue de l'aimantation qui se stabilise au cours du plateau de température;
- pour le traitement à 500 °C, la démixtion du nitrure ternaire d'alliage en nitrure binaire de samarium et en fer libre est amorcée au delà de 40 0 °C (forte augmentation de l'aimantation due à la formation de fer libre), et augmente continûment avec la température ;

Finalement, nous observons une évolution de la cinétique de nitruration très marquée, optimale pour une température en plateau de 380 °C à 400 °C. Dès que l'on dépasse cette température, la démixtion du nitrure intervient simultanément après sa formation. Soulignons l'importance de la vitesse de réaction : une poudre ayant été traitée par le procédé HDDR présente des grains avec des surfaces plus "propres" et plus "disloquées", donc plus réactives. Comme dans le cas de la démixtion par l'hydrogène (Fig. II.2-2), la granulométrie joue un rôle déterminant du fait de l'augmentation de la surface spécifique.

D'autres mesures ont montré que la durée optimale de nitruration sous atmosphère de N_2 (0,7 bar) était voisine de 24 h. Ce type de traitement a permis d'élaborer des nitrures de composition moyenne $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})N_{2.0}$.

Afin de mieux saturer les échantillons et optimiser l'insertion d'azote dans la maille de 2:17, nous avons nitruré nos échantillons sous 15 bars de N_2 en utilisant un autoclave adapté.

- ***Nitruration sous pression***

Nous avons étudié la nitruration dans un four équipé d'un autoclave, le four utilisé pour le procédé HDDR ne permettant pas, de part sa conception, de travailler à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Deux séries d'expériences ont été réalisées : l'une sous une pression partielle de 0,7 bar, l'autre sous 15 bars d'azote. Afin d'évaluer la quantité d'azote absorbée, les échantillons ont systématiquement été pesés avant et après traitement. Les résultats sont rassemblés figure II.2-11. Ils confirment les résultats déjà obtenus par Isnard et al. sur le composé Sm_2Fe_{17} [ISN92,93]. Nous avons étudié en parallèle les deux modes de nitruration dans le même autoclave : la nitruration sous 0,7 bar de N_2 et la nitruration sous 15 bars de N_2.

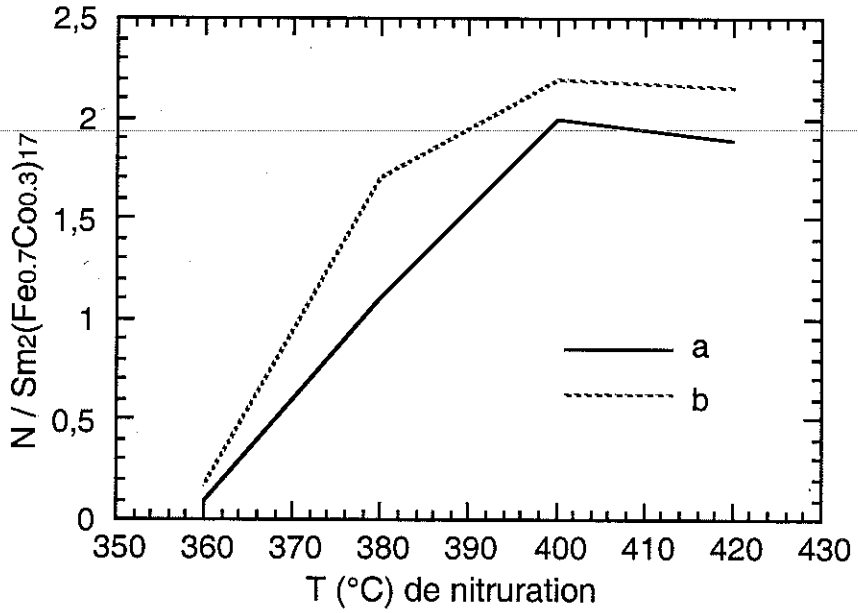


Figure II.2-11 : Comparaison de deux modes de nitruration effectués (a) sous 0.7 bar ; (b) sous 15 bars de pression.

Les multiples essais ont montré que l'utilisation de pressions d'azote supérieures à 1 bar permet de diminuer encore la température de réaction. Fujii et al ont expliqué cet effet par une meilleure conductivité thermique en pression [FUJ92,92a]. Dans un second temps, nous

avons observé que la quantité d'azote absorbée augmente lorsque la granulométrie de la poudre diminue (réactivité accrue). Nous obtenons les meilleurs résultats en nitrurant pendant 15 h à 400 °C sous 15 bars de pression, avec y = 2.2. Pour comparaison, nous obtenons y = 2.99 après 72 h à 420°C sous 0.7 bar de N_2. L'analyse par diffractométrie X n'a pas révélé la formation de Fe-α au cours de cette étape, mais selon la température de réaction, la formation de Fe-α en surface du composé ne peut être totalement exclue. En effet, la littérature [FUJ92,92a] rapporte qu'une des causes de démixtion du nitrure est liée à l'augmentation de température à la surface résultant du dégagement de chaleur lors de la réaction exothermique de nitruration.

- ***Influence de la température de recristallisation et de la taille de particule***

La synthèse sous pression offre donc l'avantage d'accroître la quantité d'azote insérée pour un temps de réaction de 24 h et de minimiser la formation de fer libre, la température de nitruration étant sensiblement plus faible.

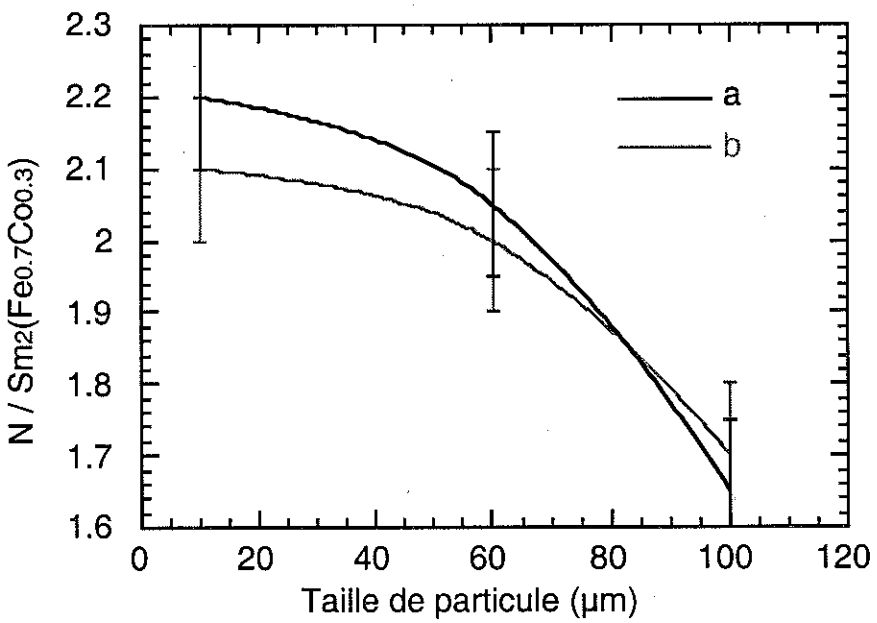


Figure II.2-12 : Variation de la quantité d'azote insérée en fonction de la taille de particule de poudre de $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$, après 24 h à 420 °C sous 0.7 bars de N_2. Auparavant, l'alliage a été recristallisé à (a) 760°C et (b) 750 °C pendant 0.5 h.

D'autres expériences ont montré la nette augmentation de la quantité d'azote dans le composé avec la réduction de la granulométrie d'une part et l'augmentation de température de recristallisation d'autre part. Ce résultat est en bon accord avec la littérature, et s'explique facilement par l'accroissement de réactivité des particules et par une quantité de phase 2:17 recristallisée supérieure.

II.3 Elaboration sous champ magnétique

Comme nous l'avons vu au cours des paragraphes précédents, les poudres $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$ traitées par HDDR sont isotropes. Pourtant, le développement de poudres anisotropes est théoriquement possible, à condition de texturer les particules polycristallines au cours du procédé. En pratique, cela implique :

- d'aligner les grains de chaque particule suivant une direction facile commune, de façon à induire une texture de la phase 2:17:N,
- puis, d'orienter les particules texturées sous champ magnétique.

L'application d'un champ magnétique au cours de la mise en forme de matériaux ferromagnétiques est une technique couramment utilisée, par exemple pour orienter des poudres magnétiques pour aimants permanents. Le champ magnétique a également été utilisé pour induire une anisotropie par diffusion des atomes lors d'un recuit (AlNiCo ou Permalloy [BOZ53]) et plus récemment pour induire une texture cristallographique par solidification sous champ magnétique (YBaCuO [RAN91], Sm_2Co_{17} [LEG96]). Notons que l'application d'un champ magnétique intense permet aussi d'induire d'autres effets de "synthèse" : ségrégation de particules dans des systèmes hétérogènes ; contrôle de la convection (y compris dans des liquides non-conducteurs) ; lévitation ; déplacement d'équilibres thermodynamiques ; ...

Nous nous limiterons, au cours de ce paragraphe, à la présentation des phénomènes liés à l'application d'un champ magnétique intense au cours des étapes du procédé HDDR et/ou de nitruration des composés $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ et $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$.

II.3.1 Effets du champ magnétique

Courtois et al. [COU95] ont mis en évidence l'existence d'une anisotropie de susceptibilité de la phase NdFeB à 1100 °C, en orientant sous champ magnétique des cristallites de $Nd_2Fe_{14}B$ dans une phase intergranulaire à bas point de fusion. Cependant, la croissance cristalline importante observée au cours de la solidification sous champ magnétique n'est pas favorable au développement de la coercitivité.

A l'opposé, le procédé HDDR, qui conduit à des coercitivités très élevées ne permet pas d'élaborer une microstructure anisotrope, chaque particule de poudre étant constituée d'une multitude de cristallites orientées aléatoirement. Récemment pourtant, Liesert et al. [LIE98] ont montré qu'en introduisant une proportion importante d'une composition eutectique et en désorbant complètement l'hydrogène au cours de la recristallisation de sorte

que cet eutectique devienne liquide, les cristallites de $Nd_2Fe_{14}B$ peuvent être orientées sous champ magnétique. Ces composés, substitués au cuivre ou au vanadium, sont partiellement texturés et l'anisotropie magnétique résultante mesurée sur les poudres orientées reste limitée : (*) le ratio $(1-(M_{s'\,(axe\ difficile)}/M_{s\,(axe\ facile)}))$ n'excéde pas 40 %. La coercitivité des poudres obtenues n'excède pas 7 kOe. Ces résultats montrent néanmoins qu'il est possible d'induire un certain degré d'anisotropie au cours du traitement HDDR.

Dans le cas des composés $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$, la recristallisation sous champ magnétique n'est pas une solution envisageable, la phase 2:17 ferromagnétique douce possédant généralement une anisotropie magnétique planaire pour $x < 0.5$. Par ailleurs, la présence d'une phase liquide permettant l'orientation des cristallites est exclue pour ces composés. Au cours de cette étude, nous avons principalement cherché dans quelles conditions la synthèse sous champ magnétique pouvait être étendue et appliquée aux composés de type Sm_2Fe_{17}.

- ***L'orientation anisotrope des particules***

Dans un champ magnétique homogène H, une particule de volume V et d'aimantation M possédant des propriétés d'anisotropie s'oriente pour minimiser son énergie magnétique. Le champ induit sur la particule un couple de force $\vec{\Gamma} = v\,\vec{M} \wedge \vec{H}$ qui peut se décomposer [MIK81] :

- en un terme Γ_a associé à l'anisotropie magnétocristalline de la particule :

$$\Gamma_a = \frac{1}{2}\,\Delta\chi\,H^2\,V\sin(2\theta) \qquad (II.3\text{-}1)$$

où $\Delta\chi$ est la différence de susceptibilité magnétique de la cristallite supposée sphérique mesurée entre deux directions cristallographiques, H le champ magnétique appliqué, θ l'angle formé par H et la direction de plus grande susceptibilité.

- et, un terme Γ_f associé à l'anisotropie de la particule :

$$\Gamma_f = 4\pi\left(\frac{1-3n}{4}\right)\chi^2\,H^2\,V\sin(2\theta) \qquad (II.3\text{-}2)$$

---

* $M_{s'}$ est défini comme la valeur limite maximale de l'aimantation atteinte durant la mesure VSM suivant l'axe difficile. Cette valeur est différente de M_s puisque l'échantillon n'est saturé en aimantation que suivant l'axe facile. Pour des valeurs de champ appliqué trés supérieure, $M_{s'}$ augmente pour devenir égale à M_s.

où χ est la susceptibilité magnétique de la cristallite supposée de forme anisotrope, n le coefficient de champ démagnétisant selon l'axe d'anisotropie, θ l'angle entre la direction de H et celle du plus grand axe de la cristallite.

Selon les propriétés magnétocristallines du matériau et de la forme des particules (ou cristallites) à orienter, l'un ou l'autre de ces deux effets sera prédominant. Mais d'une façon générale, il est possible toujours d'orienter une particule (idéalement monocristalline) libre de tourner, pourvu qu'elle soit anisotrope et de taille suffisante [LEG96] compte tenu de la valeur du champ appliqué.

- ***Texturation par voie liquide***

Dans un matériau massif, la forte cohésion cristalline interdit généralement la modification de l'orientation cristallographique à température ambiante. Legrand et al. [LEG96] ont rapporté le principe de texturation d'un matériau magnétique massif par application d'un champ magnétique au cours de sa solidification. Car malgré la forte décroissance thermique de la valeur de l'énergie d'anisotropie magnétique, celle-ci peut rester suffisante pour induire une direction préférentielle de croissance des cristallites de matériaux tels que $SmCo_5$. Cette orientation correspond à la direction d'orientation des cristallites en suspension dans le liquide au moment de la solidification. On parle donc de "texturation par voie liquide". Cette technique ne peut être retenue dans le cas des composés planaires tels que Sm_2Fe_{17}.

- ***Texturation par voie solide***

L'orientation de poudres de particules anisotropes, à température ambiante, par l'application d'un champ magnétique est une technique couramment utilisée. Les grains ferromagnétiques n'ont aucune difficulté à s'orienter suivant leur axe de facile aimantation. Nous avons utilisé cette méthode pour orienter les poudres de $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.7})_{17}N_y$ ou de $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$ liées dans l'époxy (25 % de masse) sous 5 kOe (0.5 T), afin d'évaluer leur anisotropie en mesurant les aimants cylindriques obtenus suivant les axes facile et difficile.

- ***Texturation par voie gazeuse***

Notre étude sur les matériaux intermétalliques modifiés interstitiellement nous a permis d'envisager le développement d'un nouveau type de texturation, visant à induire une anisotropie au sein des particules de poudre de $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}$ ou de $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}$ obtenues par HDDR. En appliquant un champ magnétique homogène lors de la réaction

solide-gaz de nitruration, c'est à dire durant la réaction de passage d'une anisotropie planaire à une anisotropie axiale pour $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$ ou de renforcement de l'anisotropie axiale pour $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$, nous pensons que le champ magnétique est susceptible d'influencer la réaction de nitruration en profitant de deux effets différents :

- un **effet chimique**, le champ magnétique pouvant favoriser la "chimie" donnant le composé de plus forte aimantation (le nitrure), et induire la formation de particules polycristallines anisotropes (orientation préférentielle induite). C'est un effet d'ordre directionnel ;
- un **effet mécanique**, la cohabitation nitrure (axe **c**)-alliage (**planaire**) sous champ magnétique créant un effet mécanique différentiel susceptible d'accélérer (ou de faciliter) la réaction de nitruration avec l'apparition de microfissures "fraîches".

II.3.2 Mise en oeuvre du procédé HDDR sous champ magnétique

Nous avons mené une étude préliminaire afin d'évaluer l'influence du champ magnétique sur toutes les étapes du traitement métallurgique. Dans un premier temps, nous avons démixé puis recristallisé deux échantillons (avec et sans champ magnétique).

- ***Le dispositif expérimental***

L'étude a été mise en oeuvre dans un second four vertical (Matformag) inséré dans une bobine supraconductrice (Oxford Instrument) permettant de travailler sous un champ magnétique vertical maximal de 70 kOe (7 T), sur 5 g d'échantillon et sous atmosphère contrôlée (vide secondaire et pression gazeuse inférieure ou égale à 1 bar). Le porte échantillon est positionné de façon à minimiser les gradients thermiques et les gradients de champ. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur des poudres orientées dans un polymère (colle époxy) pour en déterminer le caractère anisotrope. Les échantillons préparés contiennent près de 75 % en masse de poudre magnétique. La polymérisation s'effectue parallèlement et perpendiculairement à un champ magnétique de 5 kOe (0.5 T). Les propriétés magnétiques rapportées ne tiennent pas compte de la dilution de la phase magnétique dans l'epoxy (densité de phase magnétique dans les échantillons ramenée à 100 %). La comparaison des mesures d'aimantation et des diagrammes de diffraction X, a permis de caractériser les variations d'anisotropie des poudres, liées à une éventuelle orientation préférentielle des cristallites suivant l'axe de facile d'aimantation.

- ***La mise en oeuvre du procédé***

Nous avons tout d'abord cherché à reproduire hors champ magnétique (pour référence), puis sous champ magnétique, les étapes (D seule, R seule, D + R) du procédé

HDDR telles qu'optimisées pour la coercitivité, dans les conditions rapportées et sans ajout de samarium, à savoir :

Démixtion (D) : 4h à 630°C sous 0,7 bar de H_2

Recristallisation (R) : 0.5 h à 760°C (pompage secondaire)

Nitruration (N) : 24h à 420°C sous 0,7 bar de N_2 (hors champ - indispensable pour la caractérisation magnétique des poudres)

Le champ magnétique (± 70 kOe) a été appliqué dés la température ambiante, et a été maintenu pendant toute la durée du traitement thermique.

- ***L'analyse des résultats***

➠ *Réaction D+R hors champ (Réf.)* : Bien que les durées et les températures de traitement soient théoriquement les mêmes au niveau de l'échantillon, le fait de changer de four ne permet pas de retrouver les valeurs de coercitivité obtenues précédemment : cette dernière n'excède pas 11 kOe pour l'échantillon $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$ (contre 16.5 kOe précédemment) et 13 kOe pour l'échantillon $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$ (contre 18 kOe précédemment). Ces différences s'expliquent vraisemblablement par des écarts de température entre les deux thermocouples, une différence de 10 °C étant suffisante pour justifier les différences observées sur H_c (voir Tab. II.2-3).

➠ *Réaction D sous champ (70 kOe)* : La poudre démixée sous champ est isotrope et présente une coercitivité légèrement plus faible qu'hors champ. Notons que la présence du champ magnétique crée un effet de surchauffe, obligeant à réévaluer la température de consigne pour maintenir 630 °C au niveau de l'échantillon.

➠ *Réaction R sous champ (70 kOe)* : La poudre recristallisée sous champ est isotrope et présente une coercitivité légèrement plus faible qu'hors champ. L'enregistrement du signal délivré par une jauge de vide secondaire au cours de l'étape de recristallisation permet de suivre le dégazage de l'hydrogène par le composé. La qualité du vide s'améliore rapidement lorsque la réaction est complète. Selon ce critère, l'application d'un champ magnétique conduit à une réaction nettement plus rapide. Lors de cette étape aussi, un effet de surchauffe relié à l'application du champ magnétique est mis en évidence.

➠ *Réaction D+R sous champ (70 kOe)* : La poudre démixée et recristallisée sous champ est isotrope et présente une coercitivité beaucoup plus faible qu'hors champ (~ 30 %). L'enchaînement des deux étapes sous champ ne semble pas présenter d'intérêt du point de vue de l'optimisation des propriétés finales. L'analyse des diagrammes X laisse apparaître un faible accroissement de la quantité de fer libre présente dans l'alliage après traitement.

II.3.3 Nitruration sous champ magnétique

Les résultats acquis au cours de l'étude préliminaire sous champ ont été mis à profit pour élaborer des poudres anisotropes par nitruration sous champ magnétique.

- ***Le dispositif expérimental***

Comme précédemment, l'étude a été mise en oeuvre dans un second four vertical du Matformag inséré dans une bobine supraconductrice (Oxford Instrument) permettant de travailler sous un champ magnétique vertical maximal de 70 kOe (7 T).

- ***La mise en oeuvre du procédé***

Nous avons réalisé la nitruration des échantillons (sans ajout de samarium), combinant sous champ magnétique les étapes R + N ou N seule.

Démixtion (D) : 4h à 630°C sous 0,7 bar de H_2 bar (hors champ)

Recristallisation (R) : 0.5 h à 760°C (pompage secondaire)

Nitruration (N) : 24h à 420°C sous 0,7 bar de N_2

Le champ magnétique a été appliqué dès la température ambiante, et a été maintenu pendant toute la durée du traitement thermique.

- ***L'analyse des résultats***

➠ *Réaction R+N sous champ (70 kOe)* : La poudre recristallisée et nitrurée sous champ est isotrope et présente, comme dans le cas de la démixtion+recristallisation sous champ, une coercitivité beaucoup plus faible qu'hors champ (~ -30 %). Cet enchaînement ne semble pas présenter d'intérêt en ce qui concerne l'amélioration des propriétés. L'analyse des diagrammes X laisse apparaître un accroissement plus sensible de la quantité de fer libre présente dans l'alliage après traitement.

➠ *Réaction N sous champ (70 kOe)* : Dans ce cas précis, les résultats montrent qu'il n'est pas possible, dans nos conditions expérimentales, d'induire un degré d'anisotropie au cours de l'étape de nitruration sous champ. Par contre cette étape permet d'induire une microstructure plus coercitive, cette dernière passant de 11 à 13 kOe pour l'échantillon $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$ et de 13 à 15 kOe pour l'échantillon $Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$. Il pourrait s'agir d'un effet de fracturation résultant de l'écart de contrainte induit par le champ à l'interface entre zones nitrurées et non nitrurées présentant des propriétés magnétiques très différentes (retournement de l'anisotropie) lors de la nitruration.

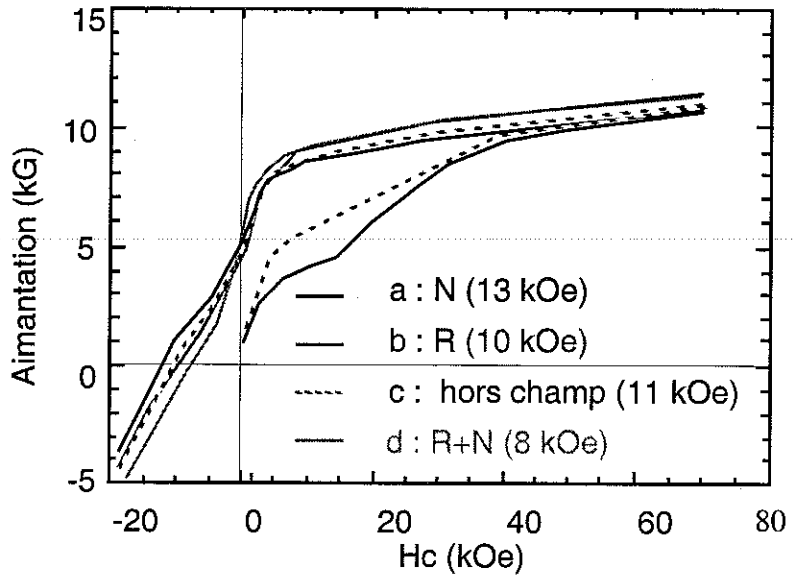


Figure II.3-1 : Variations des cycles d'hystérésis en fonction du type de traitement sous champ magnétique (R = recristallisation sous champ ; R+N = recristallisation et nitruration sous champ magnétique ; N = nitruration sous champ magnétique ; hors champ : aucune étape réalisée sous champ magnétique).

Notons aussi que l'aimantation maximale mesurée sur cet intervalle de champ (± 70 kOe pour mesure magnétique) semble diminuer avec l'application du champ magnétique en cours de traitement : ceci est sans doute dû au fait que les 5 kOe (0.5 T) disponibles pour orienter les cristallites lors de la polymérisation s'avère de plus en plus insuffisants, à mesure que la coercitivité augmente. En conséquence, l'aimantation maximale mesurée "semble" diminuer ; en fait l'orientation lors de la polymérisation est de moins en moins efficace, et l'aimantation à saturation "lue" sur la courbe n'est pas la meilleure.

En effet, les travaux de Legrand et al. [LEG96] sur la texturation des composés Sm_2Co_{17} ont permis de mettre en évidence la coexistence de plusieurs phases coercitives au sein d'un même matériau, se traduisant au niveau des cycles d'aimantation par la présence d'anomalies sur les courbes de première aimantation et de désaimantation. Ce phénomène est d'ailleurs bien connu pour son influence néfaste sur les mécanismes de résistance à la

désaimantation [TEN88]. La présence de plusieurs phases parasites (Fe-Co, $Sm(FeCo)_3$) au sein de nos échantillons se traduit par un certain affaissement de la rectangularité des cycles d'aimantation, sans pour autant montrer d'anomalie aussi marquée au niveau de la courbe de première aimantation. Cette dernière anomalie résulterait de la formation, durant l'étape de nitruration sous champ, d'une nouvelle phase douce ou de la non nitruration d'une partie de l'alliage. Pourtant, l'analyse des diagrammes de diffraction X des échantillons ne permet pas de valider cette hypothèse.

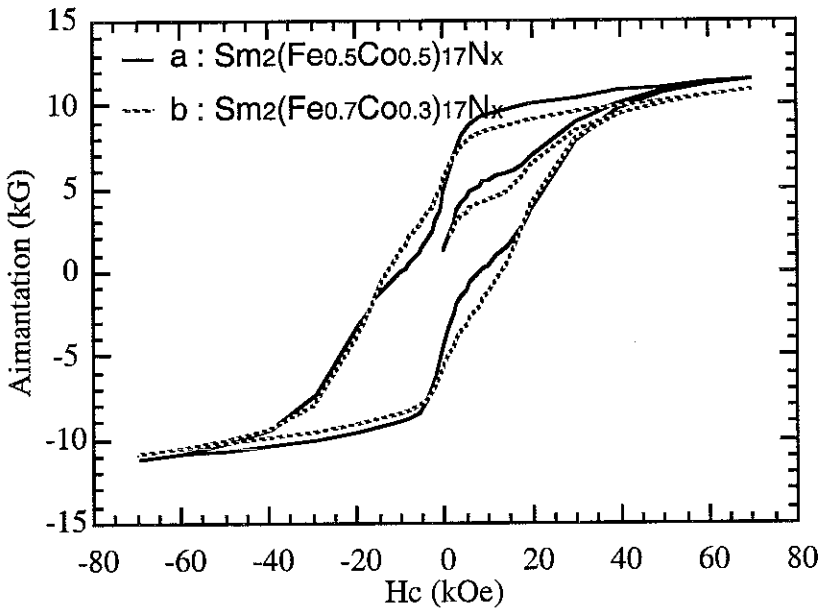


Figure II.3-2 : Cycles d'aimantation des deux précurseurs n'ayant subi que la nitruration sous champ magnétique (7T).

Du point de vue des mécanismes de mouvement des parois, l'inflexion de la courbe de première aimantation semble indiquer une combinaison des mécanismes de nucléation (mouvement de parois) et d'ancrage de parois. Mais le comportement des matériaux nanocristallins est compliqué, du fait que la taille de grain est de l'ordre, voire plus faible, que la taille critique du monodomaine, et ne permet pas la nucléation idéale de domaines inverses. Il semble donc que pour nos matériaux, l'analyse de la courbe de première aimantation soit insuffisante pour rendre compte du mécanisme de coercitivité. Les études de microscopie électronique en transmission à effet Lorentz [CHA94] et de microscopie à effet Kerr [RAV96,96a] ont montré que pour les matériaux nanocristallins, il existe une corrélation dans des volumes comprenant plusieurs grains. L'existence de ces domaines étendus, ou domaines d'interaction, est attribuée aux interactions magnétiques de couplage entre grains (champ d'intéraction, couplage d'échange). Bien que la forte coercitivité obtenue pour les matériaux nanocristallins soit clairement issue de la réduction de la taille de grain, les mécanismes de désaimantation de ces matériaux ne peuvent pas être clairement résumés

par les théories conventionnelles de nucléation, propagation et/ou d'ancrage. La diminution de susceptibilité initiale enregistrée pour nos échantillons nitrurés sous champ pourrait donc s'expliquer par l'apparition de nouveaux domaines d'interaction, ces derniers donnant aux mécanismes d'aimantation un caractère moins prononcé de propagation de parois. Néanmoins, il est important de noter que l'utilisation du champ magnétique pour des étapes de traitement autres que la nitruration ne modifiant pas sensiblement les mécanismes d'aimantation du matériau.

Aussi, en combinant ces deux phénomènes (coexistence de phases et apparition de domaines d'interaction), il est possible d'imaginer que la nitruration sous champ conduit via des effets chimiques et mécaniques préférentiels, à la coexistence dans les particules, de grains d'alliage et de grains de nitrure(s), amenant un couplage partiel des grains et à la superposition de plusieurs comportements magnétiques, le début de la courbe illustrant le comportement magnétique de l'alliage non nitruré et la partie suivant l'inflexion, le comportement du (des) nitrure(s). Ce type de fracturation est différent de celui induit par l'hydrogène (dilatation de la maille).

Bien que ne permettant pas, dans nos conditions, la synthèse de particules coercitives et anisotropes, nos travaux témoignent néanmoins de la richesse potentielle et encore peu exploitée des effets du champ magnétique sur la modification interstitielle de matériau. Ces effets, tels que présentés, sont essentiellement d'origine mécanique et thermodynamique. Mais l'on peut remarquer que l'utilisation des champs magnétiques n'avait pas été étendue à la synthèse directe par réaction solide-gaz. Une recherche approfondie reste cependant à effectuer pour établir clairement la pertinence de ce type d'approche quant au développement de poudres de type $Sm_2Fe_{17}N_3$ coercitives et anisotropes, la première de ces deux propriétés pouvant être améliorée par traitement sous champ.

Conclusion du Chapitre II

Nous avons montré que le procédé HDDR est favorable au développement d'une microstructure coercitive isotrope. Les mesures thermogravimétriques réalisées in-situ pour les traitements sous hydrogène et sous azote ont facilité l'optimisation des conditions expérimentales des étapes du procédé HDDR et de la nitruration. Au cours de cette étude, nous avons notamment mis en évidence les points suivants :

- le traitement est d'autant plus efficace que la surface spécifique de la poudre est élevée ;
- la température et la durée de recristallisation constituent les paramètres critiques du développement d'une microstructure coercitive ;
- il est possible de développer une microstructure très coercitive au sein d'un échantillon SmFeN contenant une quantité importante de phase douce (Fe-α ou/et Fe-Co) ;
- la nitruration sous pression offre l'avantage d'accroître, pour un temps de réaction de l'ordre de 24 h, la quantité d'azote insérée dans l'alliage et de minimiser la formation de fer libre ;
- la synthèse sous champ magnétique n'a pas permis le développement d'une microstructure anisotrope. Par contre, en nitrurant le composé sous champ magnétique, on augmente sensiblement sa coercitivité. Ces travaux témoignent de l'intérêt des effets du champ magnétique sur la modification interstitelle de matériau par réaction solide-gaz.

Finalement, nous résumons dans le tableau suivant les durées et températures de paliers optimales des différentes étapes du traitement pour lesquelles nous obtenons les meilleurs résultats pour les différents échantillons :

Composé	Taille Part. [µm]	Démixtion T_D / t_D	Recristallisation T_D / t_D	Nitruration T_D / t_D	H_c [kOe]
$Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$	10	630 °C/ 4 h	760 °C/ 0.5 h	420 °C/ 24 h	16.5
$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$	10	630 °C/ 4 h	760 °C/ 0.5 h	410 °C/ 24 h	18.0
$Sm_2(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{17}N_y$ + 10 % massique de Sm	10	625 °C/ 4 h	770 °C/ 0.5 h	410 °C/ 24 h	21.0

Références bibliographiques du Chapitre II

[BOU92] M. Boulghallat, Université de Bourgogne (France), Thèse (1992).

[BOZ53] R.M. Bozorth, Ferromagnetism, Eds. D.van Nostrand Company (1953).

[BUS71] K.H.J. Buschow, A.S.v.d. Groot, Acta Cryst., B27 (1971) 1085.

[BUS82] K.H.J. Buschow, T.H. Jacobs, W. Coene, IEEE Trans. Magn., MAG-26 (1982) 1364.

[CAB96] F.A.O. Cabral, S. Gama, E. Dee Morais, N.L. Sanjurjo, C.A. Ribeiro, Symposium of Rare Earth magnets and their Application, Sao Paulo, Brazil, 1996, 617.

[CHAP94] J.N. Chapman, S. Young, H.A. Davies, P. Zhang, A. Manaf, R.A. Buckley, Proc. 13th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Birmingham, UK, (1994) 95.

[CHRI92a] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, IEEE Trans. Magn., MAG-92-245 (1992) 53.

[CHRI92] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, J. All. Comp., 190 (1992) 155.

[CHRI93] C.N. Christodoulou, T. Takeshita, J. All. Comp., 191 (1993) 279.

[COE90] J.M.D. Coey, H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., 87 (1990) 251.

[COE91a] J.M.D. Coey, H. Sun, Y. Otani, D.P.F. Hurley, J. Magn. Magn. Mater., 98 (1991) 76.

[COE91] J.M.D. Coey, J.F. Lawler, H. Sun, J.E.M. Allan, J. Appl. Phys., 69 (1991) 3007.

[COE92] J.M.D. Coey, R. Skomski, S. Wirth, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 2332.

[COL92] C.C. Colucci, S. Gama, F.A.O. Cabral, , IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 2578.

[COL93a] C.C. Colucci, S. Gama, L.C. Labaki, C.A. Ribiero, J. Magn. Magn. Mater., 125 (1993) 161.

[COL93] C.C. Colucci, S. Gama, C.A. Ribeiro, J. All. Comp., 194 (1993) 181.

[COL94] C.C. Colucci, S. Gama, C.A. Ribeiro, L.P. Cardoso, J. Appl. Phys., 75-10 (1994) 6003.

[COU95] P. Courtois, Université J. Fourier - Grenoble (France), Thèse (1995).

[DEM98] N. Dempsey, Trinity College, University of Dublin (Irelanf), Thesis (1998).

[FLA95] T.B. Flanagan, H. Noh, J. All. Comp., 231 (1995) 1.

[FRU85] R. Fruchart, R. Madar, A. Rouault, P. l'Héritier, P. Taunier, P. Boursier, D. Fruchart, P. Chaudouët, Brevet Européen EP 0173588 (1985).

[FRU90] D. Fruchart, S. Miraglia, M. Mollard, R. Perrier de la Bâthie, Brevet Européen 08582 (1991).

[FUJ92a] H. Fujii, Y. Yamamoto, K .Tatami, M. Akayama, Proc. 2nd Int. Symp. on Physics of Magn. Mater., Vol. 2, Beijing, China, 1992, 624.

[FUJ92] H. Fujii, K. Tatami, M. Akayama, K. Yamamoto, Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, Tokyo and Kyoto, Japan, 1992, 1081.

[FUJ95] H. Fujii, M. Akayama, K. Nakao, K. Tatami, J. All. Comp., 219 (1995) 10.

[FUK92] A.C. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, Proc. 12th Workshop on RE magnet and their Appl., Canberra, Australia, (1992) 60.

[GUT96] O. Gutfleisch, I.R. Harris, J. Phys. D : Appl. Phys., 29 (1996) 2255.

[HIR97] K. Hirose, H. Nakajima, K. Machida, G. Adachi, Proc. 30th Conf. Rare Earth Soc. of Japan,

Osaka, Japan, 1997, 112 (in japanese).

[IRI92] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 2326.

[ISN92a] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. Pannetier, Phys. Rev. B, 45 (1992) 2920.

[ISN92b] O. Isnard, J.L. Soubeyroux, S. Miraglia, D. Fruchart, L.M. Garcia, J. Bartolomé, Physica B, 180-181 (1992) 624.

[ISN92] O. Isnard, S. Miraglia, J.L. Soubeyroux, D. Fruchart, J. All. Comp.. 190 (1992) 129.

[ISN93] O. Isnard, Université de Grenoble (France), Thèse (1993).

[KAT91] M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, J. Appl. Phys., 70 (1991) 3188.

[KAT92b] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. All. Comp.,114 (1992) 35.

[KAT92a] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 35.

[KAT92] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, R. Grossinger., J. Magn. Magn. Mater., 114 (1992) 35.

[KHA73] Y. Khan, Acta Cryst., B29 (1973) 2502.

[KOB92] K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka, T. Suzuki, H. Kata, Y. Nakagawa, , Proc. 12th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Canberra, Australia, (1992) 32.

[KOB94] K. Kobayashi, Proc. 13th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Birmingham, UK, (1994) 717.

[KOI92] U. Koike, K. Kamada, H. Uchida, V. Koeninger, Y. Matsumura, H.H. Uchida, T. Kurino, H. Kaneko, Proc. 12th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Canberra, Australia, (1992) 237.

[LEG96] B. Legrand, Université J. Fourier - Grenoble (France), Thèse (1996).

[LIE98] S. Liesert, Université de Grenoble (France), Thèse (1998).

[LIU91] J.P. Liu, K. Bakker, F.R. de Boer, T.H. Jacobs, D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow, J. Less Com. Met., 170 (1990) 109.

[MAC93] K. Machida, E.Yamamoto, G. Adachi, J. All. Comp., 193 (1993) 271.

[MAC94] K. Machida, A. Nakamoto, G. Adachi, Chem. Mater., 6 (1994) 2103.

[McG90a] P.J. McGuiness, X.J. Zhang, H. Forsyth, I.R. Harris, J. less Common Met., 162 (1990) 379

[McG90] P.J. McGuiness, X.J. Zhang, H. Forsyth, I.R. Harris, J. less Common Met., 158 (1990) 359.

[MIK81] A.E. Mikelson, Y.K. Karlin, J. Crystal Growth, 52 (1981) 524.

[MUK92] T. Mukai, T. Fujimoto, J. Magn. Magn. Mater., 103 (1992) 165.

[NAK90] R. Nakayama, T. Ogawa, T. Takeshita, (Mistsubishi) Brevet européeen 0 411 571 A2 (1990).

[OKA94] M. Okada, K. Saito, H. Nakamura, S. Sugimoto, M. Homma, Proc. 13th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Birmingham, UK, (1994) 763.

[RAN92] P. de Rango, Université J. Fourier - Grenoble (France), Thèse (1991).

[RAV96a] W. Rave, D. Eckert, B. Gebel, R. Schafer, K.H. Muller, IEEE Trans. Magn., MAG-32 (1996) 4362.

[RAV96] W. Rave, D. Eckert, B. Gebel, A. Handstein, R. Schafer, K.H. Muller, Proc. 14th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Sao Paulo, UK, (1994) 297.

[SKO93] R. Skomski, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 73 (1993) 7602.

[SUG92] S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada, M. Homma, Proc. 12th Int. Workshop on RE magnets and their Applications, Canberra, Australia, (1992) 372.

[SUN90] H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani, D.P.F. Hurley, J. Phys. : Condens. Matter, 2 (1990) 6465.

[SUN92] H. Sun, Y. Otani, J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1439.

[TAK88] T. Takeshita, R. Nakayama, T. Ogawa, (Mistsubishi) Brevet européen 0 304 054 A2 (1988).

[TAK89] T. Takeshita, R. Nakayama, 10th Workshop on RE magnet and their Applications, Kyoto, Japan, 1989, 551.

[TEN88] P. Tenaud, Université J. Fourier - Grenoble (France), Thèse (1988).

[UCH92a] H.H. Uchida, H. Uchida, T. Yanagisawa, S. Kise, V. Koeninger, Y. Matsumura, U. Koike, K. Kamada, H. Kaneko, 7th Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Canberra, Australia, 1992, 320.

[UCH92b] H.H. Uchida, H. Uchida, T. Yanagisawa, H. Kanedo, U. Koike, K. Kamada, Y. Matsumura, T. Noguchi, T. Kurino, J. All. Comp., 184 (1992) 5.

[UCH92] H. Uchida, U. Koike, K. Kamada, V. Koeninger, Y. Matsumoto, H.H. Uchida, T. Kurino, H. Kaneko, 7th Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, Canberra, Australia, 1992, 331.

[UCH93] H. Uchida, H.H. Uchida, T. Yanagisawa, S. Kise, T. Suzuki, Y. Matsumura, U. Koike, K. Kamada, T. Kurino, H. Kanedo, J. All. Comp., 196 (1993) 71.

[WAL78] W.E. Wallace, in : Topics in Applied Physics, Vol. 28 : Hydrogen in Metals I, eds G. Alefeld and J. Völkl (Springer, Berlin), 1978, 169.

[WEI93] Y.N. Wei, K. Sun, Y.B. Fen, J.X. Zhang, B.P. Hu, Y.Z. Wang, X.L. Rao, G.C. Liu, J. All. Comp., 194 (1993) 9.

[WEN92] P.A.P. Wendhausen, D. Deckert, A. Handstein, K.H. Müller, Phys. Status Solidi A:129 (1992) 45.

[WEN94] P.A.P. Wendhausen, B. Gebel, N.M. Dempsey, K.H. Müller, J.M.D. Coey, 13th Workshop on RE magnet and their Applications, Birmingham, UK, 1994, 831.

[ZHO92] S. Zhou, J. Yang, M. Zhang, D. Ma, F. Li, R. Wang, Proc. 12th Int. Workshop on RE magnets and their Applications, Canberra, Australia, 1992, 44.

Chapitre III

Développement de poudres anisotropes

III.1 Le broyage en solution organique 109
III.1.1 Principe et procédure expérimentale 111
III.1.2 Réglage des principaux paramètres de broyage 118
III.1.3 Etude préliminaire 120

III.2 Optimisation des propriétés magnétiques des poudres 123
III.2.1 Optimisation en fonction du temps de broyage 123
III.2.2 Comportement en fonction de la taille des particules 130
III.2.3 Autres effets 133

III.3 Stabilité thermique des propriétés magnétiques des poudres broyées 135
III.3.1 Principe et procédure expérimentale 136
III.3.2 Stabilité mesurée pour différentes températures 137
III.3.3 Variations des propriétés magnétiques en fonction de la température 141

Conclusion 144
Références 145

Comme nous l'avons vu au Chapitre II, la combinaison du procédé de démixtion à l'hydrogène HDDR et de nitruration (hors ou sous champ magnétique), n'a pas conduit à des résultats significatifs quant à la préparation de poudres magnétiques **anisotropes** de $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ (x = 0.5, 0.3). Néanmoins, les résultats acquis au cours de ce travail ont été mis à profit pour l'élaboration de poudres anisotropes, notamment par le choix d'un nouveau précurseur ($Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$) et le développement de procédés à même de limiter l'affaiblissement des propriétés magnétiques. Ces travaux, entrepris dans le Laboratoire du Prof. G-Y Adachi de l'université d'Osaka (Japon), et supervisés par le Dr. K. Machida, sont présentés Chapitres III, IV et V. Dans ce Chapitre III, nous montrons que le broyage en solution organique constitue une bonne alternative pour le développement de poudres coercitives et anisotropes.

III.1 Le broyage en solution organique

La coercitivité des composés de type $Sm_2Fe_{17}N_3$ est, nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, principalement contrôlée par un mécanisme de nucléation [KOB95]. En réduisant la taille des particules de poudres de $Sm_2Fe_{17}N_3$, il est donc possible d'obtenir des nano- ou des microparticules respectivement mono- ou quasi-monodomaines fortement coercitives et anisotropes, indispensables à l'obtention d'aimants liés anisotropes [SUZ92, YAM93]. En ce sens, les méthodes de broyage, qui consistent à former un alliage (mécanosynthèse) et/ou à diviser la microstructure d'un matériau précurseur (broyage mécanique), offrent une alternative intéressante à la synthèse de ces fines particules : ces techniques sont simples, faciles à mettre en oeuvre et permettent d'élaborer des quantités relativement importantes de matériau.

Ding et al. [DIN92] et Kuhrt et al (KUH93) ont ainsi rapporté la production de poudres anisotropes de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$, avec de bonnes performances magnétiques : $4\pi M_r$ = 7.8 kG, H_c = 19.4 kOe et $(BH)_{max}$ = 21.4 MGOe (170 kJ/m³). Leur technique consiste à broyer sous argon un alliage massif de Sm-Fe [voir aussi WAN93, MAJ93]. La poudre obtenue est biphasée (Fe-α et Sm-Fe amorphe), de composition analogue à celle obtenue par

la mécanosynthèse de samarium et de fer [SCHN90, SCH91, KUH92b,93, DIN92b,92c]. Les étapes de traitement thermique (homogénéisation sous vide ou sous argon, à 700 °C pendant plusieurs heures) et de nitruration (400 °C - 500 °C) sont elles aussi analogues mais l'avantage du broyage mécanique sur la mécanosynthèse consiste dans l'emploi plus facile de lingots de Sm-Fe, plutôt que de poudres de fer et de samarium. Le contrôle du temps de broyage est rapporté comme étant le facteur déterminant de ce type de méthode, ce dernier ne devant jamais excéder une durée critique, au delà de laquelle la formation de la phase amorphe est dommageable et donne naissance à des nano-cristaux désorientés au cours des traitements thermiques, et par suite à des aimants isotropes.

L'effet de l'atmosphère de broyage a aussi été étudié par Calka et al. [CAL92]. En particulier, le broyage mécanique d'alliage Sm_2Fe_{17} sous N_2 ou NH_3 semble intéressant pour la synthèse de nitrure de 2:17. Iriyama et al. [IRI92] et Kobayashi et al. [KOB92] ont rapporté que des particules de taille 2-4 µm pouvaient être considérées comme proches de la taille des particules monodomaines, en accord avec les résultats acquis au chapitre précédent. La théorie des particules "quasi-monodomaines" a été utilisée pour expliquer l'accroissement sensible de coercitivité obtenu après pulvérisation des poudres nitrurées. La dépendance de la coercitivité, de l'aimantation rémanente (anisotropie) et de la rectangularité des cycles d'aimantation avec la taille des particules nitrurées a aussi été rapporté par Wendhausen et al [WEN92].

Nous voyons donc que l'étape de broyage, visant à la formation de microparticules, peut intervenir au cours de différentes étapes de la formation du nitrure de type $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$, à savoir :

- pour la synthèse de l'alliage ;
- après la synthèse de l'alliage (chapitre II);
- pour la synthèse du nitrure ;
- après la synthèse du nitrure ;

Au cours de cette étude, nous verrons qu'il est intéressant de combiner un pré-broyage des poudres d'alliage (~ 40 µm), optimisant les conditions de nitruration, et un broyage du nitrure tel qu'obtenu après homogénéisation (≤ 5 µm), pour obtenir de bonnes propriétés magnétiques.

Cependant la formation de microparticules de type $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$, si elle constitue une étape nécessaire, n'est pas une condition suffisante à l'obtention de poudres anisotropes. En effet, de nombreux auteurs ont étudié les performances magnétiques de microparticules et

rapportent le développement d'échantillons très coercitifs mais isotropes [SUZ93, WEN92, ROD93]. Ces contre-performances sont dues notamment, nous l'avons vu Chapitre II, à la présence de phases secondaires au sein du nitrure $Sm_2Fe_{17}N_3$: Fe-α, Sm_2Fe_{17}, $SmFe_3$. L'utilisation d'un alliage 2:17 de grande qualité et favorable à l'insertion d'azote sont des conditions essentielles à la formation d'un nitrure performant. Les conditions de broyage du nitrure sont, elles aussi, des facteurs importants pour l'obtention d'une poudre possédant de bonnes propriétés. Au cours de ce paragraphe, nous décrivons dans quelles conditions il est possible, en utilisant des techniques de broyage en solution organique contenant un surfactant (agent tensio-actif), de réduire suffisamment la taille des particules de nitrure de 2:17 sans détruire exagérément la structure cristalline, et de produire des échantillons coercitifs et anisotropes.

III.1.1 Principes et procédures expérimentales

L'utilisation du broyage mécanique dans l'élaboration de micro-particules est à priori simple : elle consiste à réduire le matériau précurseur en une poudre de granulométrie suffisamment fine, de l'ordre du micro- ou du nanomètre. En pratique, pour limiter l'agglomération des particules de poudre et améliorer le contrôle des dimensions des particules, le broyage peut être effectué en milieu liquide, en ajoutant un surfactant. Komada et al. [KOM94] rapportent par exemple l'élaboration de nanoparticules de ferrites de nickel, de diamètre moyen égale à 70 Å, à partir d'une poudre grossièrement broyée durant 1000 h dans du kérozène et de l'acide oléique, respectivement diluant et surfactant.

Ce type de broyage permet aussi de réduire l'élévation de température locale d'une particule soumise à un cisaillement intense. En effet, la température maximale estimée lors du broyage "hors solution" de systèmes métalliques se situe vers 300-350 °C [DAV88, YAV92 BEN74, CHEN92, SUI92, KUH92c]. Nous verrons que cette élévation de température joue un rôle important dans la mise en oeuvre de nombreux processus activés thermiquement (§ I.3). L'utilisation de surfactants permet aussi un meilleur contrôle des phénomènes de surface, en particulier en limitant la corrosion [McDE96] et en facilitant le maintien en solution des particules de plus faible dimension [SCA86].

Tajima et al.[TAJ95] ont ainsi développé pour la firme Toyota un procédé de broyage du composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ dans une solution de n-hexane contenant un acide polystérique ou un tri(16-méthylheptadecanoate) 2-protoxy de titane comme surfactant. La poudre est insérée en solution dans un récipient en acier inox de 2 litres contenant des billes d'aciers de 9.5 mm avec un rapport en volume billes/récipient de 20 % et 50 %. Le broyeur est un rotateur à rouleaux horizontaux. La vitesse de rotation du récipient est de l'ordre de 60 trs/min. Les

auteurs obtiennent finalement, en utilisant l'acide polystérique comme surfactant, d'excellentes propriétés magnétiques pour ces poudres, avec $4\pi M_r$ = 14.1 kG, H_c = 9 kOe et un $(BH)_{max}$ = 34 MGOe (270 kJ/m³), permettant la fabrication d'aimants anisotropes liés époxy, très performants avec un $(BH)_{max}$ de près de 20 MGOe (159 kJ/m³).

Machida et Izumi [MAC95, IZU96] ont développé un procédé original de broyage de poudre de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ dans une solution de n-hexane contenant le surfactant : di-2-éthylhexyl sodium sulfoccinate (ou aérosol OT). Ce procédé a permis l'élaboration d'aimants anisotropes très compétitifs, avec un $(BH)_{max}$ de près de 22.1 MGOe (176 kJ/m³), supérieur à ce qui a été obtenu par Iriyama et al [IRI93] en broyant le nitrure de 2:17 (échantillon anisotrope, $4\pi Mr$ = 10 kG, $(BH)_{max}$= 21 MGOe) et par Kou et al. [KOU93] en utilisant le procédé de mécanosynthèse (échantillon fortement coercitif, H_c = 34 kOe, $(BH)_{max}$= 20 MGOe). Machida et Izumi ont aussi clairement montré l'influence de la quantité d'oxygène présente dans la poudre sur les propriétés magnétiques finales [IZU96], confirmant les études de Wendhausen et al. [WEN93,94] et Mashimo et al [MAS96] sur le composé $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$.

Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les détails du procédé de broyage en solution organique tel que développé pour le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$, potentiellement plus intéressant que le composé $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ (voir § I.2).

▪ ***Le procédé de broyage en solution organique (n-hexane) contenant un surfactant (aérosol OT ou AOT)***

Le broyage de l'échantillon de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ (6 g par échantillon ; taille de particule ≈ 40 µm ; densité = 7.93 gcm^{-3} ; T_c = 798 K) dans une solution de n-hexane contenant 2.5 10^{-3} mol.l^{-1} d'aérosol OT (0.9 g) comme surfactant. La poudre est insérée en solution dans une pièce de verre cylindrique de 120 mm * 100 mm (Ø) (~ 800 ml) contenant près de 370 billes d'aciers de 9 mm (3.5 g / bille, soit 1.3 kg de bille) dans le rapport en volume billes/récipient de 40 %. Le broyeur utilisé est un rotateur à rouleaux horizontaux. La vitesse de rotation du récipient est de l'ordre de 85 trs/min (Fig. III.1-1). Nous verrons, § III.1.2, que ces valeurs ont toutes été optimisées sur une poudre précurseur de type $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$.

Pour caractériser ce type de broyage, il est nécessaire de rappeler que, basiquement, le broyage mécanique consiste à utiliser l'énergie mécanique pour activer des réactions

chimiques [mécanochimie : OSW19 ; Tribochimie : THI96, HEI84 ; mécanosynthèse : BEN70,76, KOC83,89, SCHA92B] et des changements de structure, via les chocs répétés entre l'échantillon et des billes métalliques [McCO97]. Bien que "simple" d'utilisation, le broyage constitue en fait un procédé très complexe, directement corrélé aux caractéristiques spécifiques de chaque broyeur et aux propriétés de chaque échantillon. Pour caractériser cette corrélation, on définit l'état dynamique global du broyeur (mouvement des billes et des jarres) et l'état dynamique local de l'échantillon (évolution microstructurale ; mécanismes de déformation, de fracture, de soudure ; diffusion) en évaluant les directions de collision, les vitesses et les contraintes d'impact, l'accroissement de température.

Contrairement aux broyeurs à billes verticaux, vibratoires, ou planétaires [PON92], on peut donc définir le broyage en solution comme un broyage "doux", dans la mesure où l'énergie de collision est fortement limitée par :

- une taille de bille moyenne ou faible,
- des trajectoires relativement courtes (< 100 mm en ligne droite),
- un ratio masse de poudre/masse de bille très faible (1/210)
- des fréquences de choc/bille assez faibles (≤ 100 Hz),
- l'absorption rapide par le n-hexane de la chaleur créée localement par les contraintes de broyage.

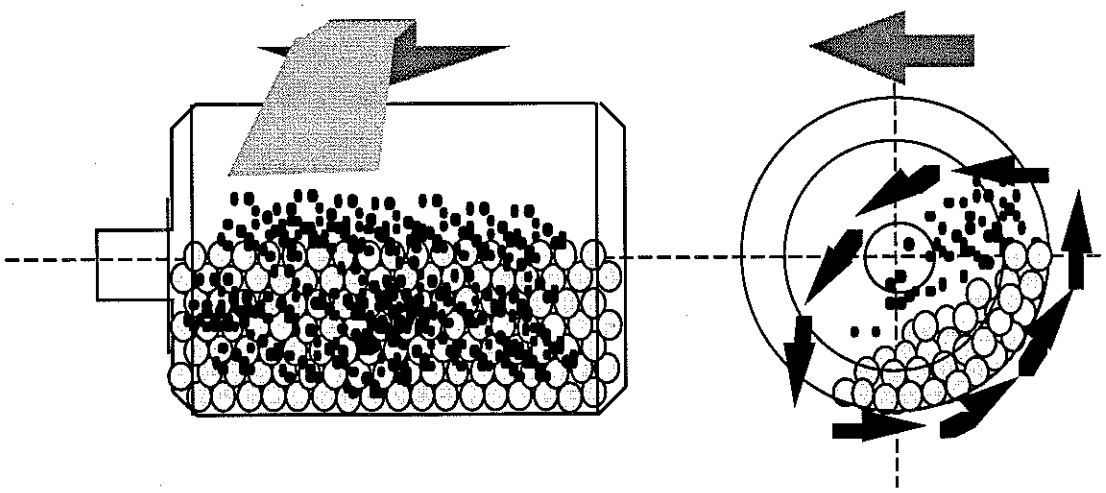


Figure III.1-1 : Représentation schématique du broyeur en rotation.

Le broyage en solution organique ne consiste donc pas, comme c'est le cas avec des broyeurs très énergétiques, à détruire la microstructure du composé pour la recomposer durant les étapes d'un traitement thermique. Bien au contraire, ce type de procédé "doux" est conçu pour permettre une réduction rapide et sans dommage de la taille des particules de

nitrures de 2:17. Energétiquement limité, le broyage n'est possible qu'à condition d'avoir au préalable fragilisé la microstructure du composé, dans notre cas en nitrurant l'alliage sous mélange gazeux de N_2-H_2. Ce type de traitement thermique à l'hydrogène est connu pour induire de nombreuses fissures et faciliter la réaction de nitruration [FUK91,92].

Nous avons vérifié, sur des échantillons de diamètre ≈ 5 mm, que ce broyage en solution ne permettait qu'une érosion très lente des échantillons massifs. Nous verrons aussi, § III.1.3, que ce broyage permet de passer de 40 µm à 0.5 µm après 10 h de broyage. Au delà de ce temps critique, le composé commence à s'amorphiser, suivant un schéma de broyage finalement assez classique :

- (1) une période initiale : formation de la couche d'enrobage des billes métalliques, très limitée par la présence de surfactant,
- (2) une période de réduction de la taille des particules : formation de particules plus petites.
- (3) une période en régime quasi-stationnaire : la distribution de taille des particule reste quasi-stationnaire. Elle dépend de la composition de l'échantillon et des paramètres de broyage.
- (4) une période d'amorphisation : la structure cristalline du composé précurseur est détruite, pour donner naissance à d'autres composés issus des éléments constituants.
- (5) une période de soudure des particules : la taille des particules augmente de façon significative. Ces particules s'homogénéisent peu à peu et, à partir d'un certain temps, la taille et la composition des particules n'évoluent plus.

Ces observations confirment celles décrites par Tajima et al.[TAJ95] pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ et, plus généralement, sont conformes aux étapes décrites par Benjamin et al. [BEN74].

Telle que rapportée par la littérature, l'adsorption d'agent tensio-actif (ou surfactant) à la surface de particule de métal (ou d'un oxyde de métal) en solution, constitue un nouveau développement pour les procédés de broyage [voir McDE96, SAB96, SCA86, HUO96]. L'adsorption sur la surface du nitrure de l'aérosol OT, surfactant anionique mono-composant (Fig. III.1-2), s'effectue sur différentes zones, chaque zone ayant une énergie d'adsorption caractéristique. Pour des concentrations de surfactant faibles, les molécules sont adsorbées de façon individuelle et non associées sur chaque zone de surface. Comme cette adsorption s'effectue dans l'hexane, nous pouvons parler d'adsorption inverse (la polarité d'adsorption est inversée par rapport à celle observée pour l'eau). A partir d'une concentration critique (5 % de masse), le surfactant tend à former une surface agrégée sur les

zones les plus énergétiques de la surface de nitrure. Ces agrégats formés par un surfactant ionique adsorbé sur une surface de charge opposée forment une structure sur deux couches ou admicelle (voir Fig. III.1-3).

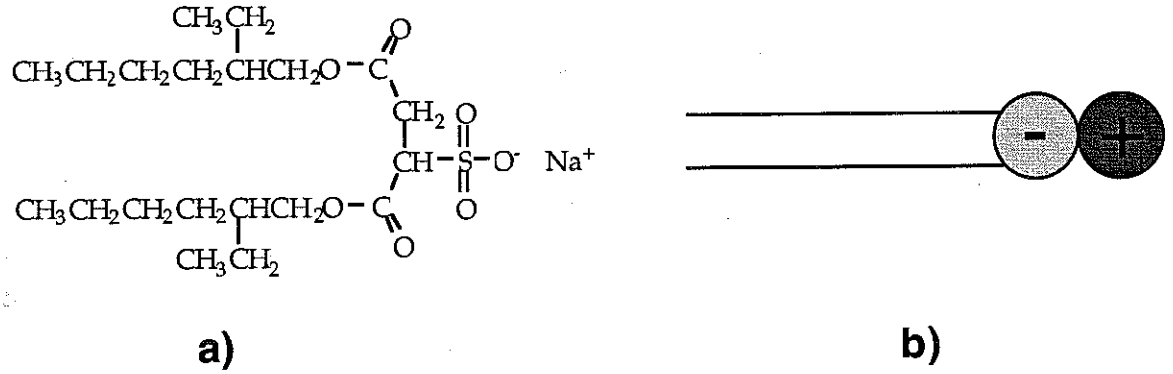


Figure III.1-2 : (a) Formule et (b) représentation schématique d'une molécule d'Aérosol OT.

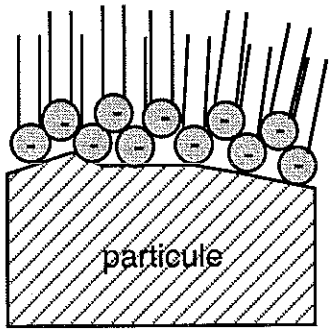


Figure III.1-3 : Représentation schématique de la couche admicelle en surface de particule.

Cette méthode permet donc de produire de fines particules de matériaux beaucoup moins contraints que dans le cas de broyage "à sec" [IZU96]. L'addition à la solution d'hexane d'un agent tensio-actif, l'AOT, permet de produire des échantillons avec des tailles de particules plus faibles et plus uniformément réparties, en augmentant la dispersion des particules de poudre et en limitant l'élévation de température locale : l'agent tensio-actif agit comme un "lubrifiant" lors du broyage en solution.

- ***La mise en oeuvre du procédé***

Comme évoqué précédemment, les avantages du broyage dans une solution organique contenant un surfactant sont nombreux : il permet l'obtention de fines particules de nitrure de 2:17 en limitant les phénomènes de démixtion et de corrosion généralement induits par le broyage. Mais contrairement aux broyages "classiques", sa mise en oeuvre est beaucoup plus contraignante. En effet, de nombreuses étapes préliminaires sont nécessaires à la synthèse de poudres magnétiques performantes, à savoir :

- la purification des gaz, nécessaire aux différents traitements ou au fonctionnement de la boîte à gants (Ar ou N_2) ;
- la purification de l'hexane, effectuée dans des colonnes de distillation classiques contenant du sodium métal pendant un minimum de 8 h ;
- la purification du surfactant, effectuée par réaction de l'aérosol OT avec du carbone actif et du Na_2SO_4 anhydre (3 jours) ;
- le nettoyage de la verrerie, effectué dans des bacs d'acide HCl molaire (1 jour minimum) ;
- le nettoyage des billes, effectuée dans un premier temps aux ultra-sons (8 h minimum pour 370 billes), par polissage à la main (8 h). Le jeu de billes est renouvelé tous les 15 broyages en moyenne.
- le dégazage de la pièce de verre contenant les billes, effectué à une température supérieure à 100 °C pendant 4 h minimum ;
- le travail en boîte à gants, contenant moins de 8 ppm en résidu d'oxygène, où la poudre de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ est insérée dans la pièce de verre, ainsi que l'hexane et le surfactant. Notons qu'après le broyage, la poudre est récupérée en boîte à gants, sans jamais être exposée à l'air. Périodiquement, l'atmosphère de la boîte à gants est entièrement reconstituée, le processus de traitement s'effectuant en continu pendant 24 h.

Ces contraintes expérimentales ne sont pas les seules : afin de limiter encore les quantités de O_2 et de H_2O contenues dans les composés ($\leq$ 0.4 % de masse), toutes les poudres ont été caractérisées dans un délai ne dépassant pas, au maximum, une semaine après l'élaboration. Passé ce délai, les échantillons sont considérés comme "perdus" du point de vue des performances magnétiques. Ceci a impliqué une planification soigneuse de chaque expérience et de chaque caractérisation (VSM, MEB, diffraction X, Oxygen and Nitrogen Analyser, ICPS, XPS), limitant considérablement le nombre de broyages possibles, même si ceux-ci ne dépassent pas quelques minutes ou quelques heures.

- ***Les techniques de caractérisation***

➠ *Granulométrie des échantillons* : Le précurseur $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ est fourni par une société japonaise, et se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie (taille de particule) de 40 µm. La granulométrie moyenne des échantillons a été estimée à l'aide de mesures effectuées à partir de photos MEB. D'autres évaluations de la taille des particules découlent de mesures de la surface spécifique des échantillons.

La surface spécifique d'un échantillon est mesurée par la méthode conventionnelle d'adsorption d'azote (BET), effectuée grâce à un appareil Micromertics Flow Sorb II 2300. La valeur de la surface spécifique est directement délivrée, en m^2/g, à la précision de ± 0.02 m^2/g. En supposant chaque particule sphérique, un calcul simple permet d'approximer la taille de particule, à ± 0.01 µm compte tenu de l'incertitude sur la surface mesurée.

➠ *Structure et microstructure des échantillons* : Les échantillons sont systématiquement caractérisés par diffraction X, afin d'identifier les phases en présence, et de déterminer leurs paramètres de maille (programme CELREF [CELREF]). Le générateur de rayons X (diffractomètre à poudre (θ - 2θ) MAC-Science M18XHF-SRA) est équipé d'un tube à anticathode de Cu (λ = 1.5404 Å (Kα)). Un monochromateur arrière en graphite (002) permet d'éviter les problèmes de fluorescence liés à la présence de fer et de cobalt dans nos échantillons. Un compteur proportionnel fixé sur un bras articulé positionné à l'angle 2θ permet de mesurer l'intensité des rayonnements diffractés. Nous avons fait varier 2θ de 10 à 90 degrés ou de 20 à 60 degrés avec un pas de 0.02 et une vitesse de balayage de 1 ou 2.5 °/min suivant le type d'acquisition envisagé. La puissance du générateur utilisé est de 40 kV et 200 mA.

La morphologie, ainsi que la composition des phases ont été observées au MEB (électrons secondaires et rétrodiffusés). Le microscope est couplé à une sonde analysant la dispersion en énergie des rayons X (Microanalyse X) (Energy Dispersive Analysis of X-Rays). Les poudres d'échantillons sont dispersées sur un porte échantillon métallique, et fixées sur le porte échantillon par une nanocouche d'or.

➠ *Caractérisation magnétique* : Nous décrivons rapidement le principe de fonctionnement du VSM (magnétomètre à échantillon vibrant) [FON96] : l'échantillon vibre à 55 Hz avec une amplitude de 1 mm, au centre de la zone de champ (± 20 kOe). La tension alternative induite, proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon, est analysée par un amplificateur à détection synchrone. La sensibilité est de l'ordre de 10^{-2} uem. Généralement, les mesures sont effectuées à température ambiante. La mesure d'un cycle d'hystérésis est effectuée en quelques minutes. Les échantillons de poudre, préparés en boîte à gants, sont liés et orientés dans un champ pulsé de 60 kOe (6 T) dans de la paraffine (wax). Notons que le VSM est calibré au départ avec un échantillon de nickel (99.995 %), puis recalibré toutes les 10 mesures.

➠ *Analyse des quantités d'azote et d'oxygène* : L'analyse des quantités d'oxygène et d'azote est effectuée par un analyseur Horiba EMGA 550. Cette quantité est déterminée pour

des échantillons préparés en boîte à gants, scellés dans des capsules de nickel. Une quantité d'étain (0.1 g) est ajoutée au moment de la mesure et l'ensemble est placé dans un porte échantillon en carbone, puis porté à 1350 °C pendant 30 s. La détection des éléments O et N (en % de masse) est immédiate et précise (précision = 5 - 10 ppm). Chaque mesure est répétée 3 fois pour chaque échantillon, afin d'obtenir une bonne statistique, et la calibration de l'analyseur d'oxygène et d'azote est vérifiée régulièrement à l'aide d'échantillons standards.

III.1.2 Réglage des principaux paramètres de broyage

Tels que rapportée par Shiomi et al. [SHI95] pour des poudres de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$, l'optimisation des paramètres du broyage en solution organique a consisté à évaluer, pour des échantillons de 6 g de poudre, l'influence de la quantité de surfactant, de la taille de la pièce de verrerie dans laquelle est effectuée le broyage, du diamètre des billes et de la quantité de billes sur la variation des propriétés magnétiques et du taux oxygène des poudres avec le temps de broyage.

- ***Influence de la taille de la pièce de verrerie et de la masse de bille d'acier***

Comme vu précédemment, la taille du broyeur et la quantité de billes sont des paramètres importants de l'état dynamique du broyeur, dans la mesure ou ils modifient de façon sensible les trajectoires et les vitesses de collision des billes. Ainsi, en passant d'une pièce de verre de 160 ml contenant 40 billes de diamètre 12 mm (0.325 kg) à une pièce de verre de 800 ml contenant 157 billes de diamètre 12 mm (1.30 kg), nous obtenons, pour des échantillons de 6 g et 15 % de masse de surfactant, un $(BH)_{max}$ optimum pour respectivement 18 h et 1.5 h de broyage. Les valeurs des propriétés magnétiques et de la quantité d'oxygène dans les poudres sont présentées au tableau III.1-1.

Tableau III.1-1 : Influence du volume de la pièce de verre et de la masse de bille sur les propriétés magnétiques et la quantité d'oxygène des poudres broyées.

Vol. verrerie (ml)	Ø billes (mm)	Qté billes (kg) - (Nbre)	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
160	12	0.325 - 40	15	18	0.59	10.8	13.9	13.7	56	39.4
800	12	1.3 - 157	15	1.5	**0.33**	9.5	14.0	13.7	59	38.8

Nous voyons qu'en augmentant la dynamique du broyeur, il est possible d'obtenir des propriétés magnétiques similaires pour des temps de broyage considérablement plus courts et une quantité d'oxygène présente dans les poudres deux fois moins importante.

Nous verrons, § III.3, que la diminution de la quantité d'oxygène dans la poudre va permettre d'accroître sensiblement la stabilité en température des poudres broyées.

▪ ***Influence du diamètre des billes d'acier***

En passant d'un diamètre de bille de 12 mm à 9 mm il est possible d'accroître encore la dynamique de broyage, notamment en augmentant encore le nombre de billes (masse de bille constante = 1.3 kg) et en diminuant les espaces entre les billes. Pour un diamètre plus faible (3 mm), l'énergie du broyage diminue à nouveau. Les billes légères (~ 0.1 g par bille) sont moins efficaces en solution. Les valeurs des propriétés magnétiques et de la quantité oxygène dans les poudres obtenues dans le meilleur des cas ($(BH)_{max}$) sont comparées au tableau III.1-2.

Tableau III.1-2 : Influence du diamètre des billes sur les propriétés magnétiques et la quantité d'oxygène des poudres broyées.

Vol. verrerie (ml)	Ø billes (mm)	Qté billes (kg) - (Nbre)	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
800	3	1.3 - 10 030	15	3	0.35	9.4	14.5	14.3	54	39.7
800	9	1.3 - 370	15	1.5	0.32	9.1	14.5	**14.4**	60	**41.6**
800	12	1.3 - 157	15	1.5	0.33	9.5	14.0	13.7	59	38.8

Notons que pour un même volume de broyage et une même masse de billes (respectivement 800 ml et 1.3 kg), les temps de broyage et la quantité d'oxygène résiduel varient peu quelque soit la taille des billes. Cependant, les billes de 9 mm permettent d'accroître l'aimantation rémanente et la rectangularité du cycle, vraisemblablement du fait d'une meilleur homogénéité de la taille des particules obtenues (3 µm après 1.5 h de broyage).

▪ ***Influence de la quantité de surfactant en solution***

Les meilleurs résultats sont obtenus pour 15 % de masse de surfactant (soit 0.9 g pour 6 g d'échantillon). Cependant, les effets du surfactant sont notables dès 5 % de masse (0.3 g). Les résultats obtenus après 72 h de broyage dans une pièce de verre de 160 ml contenant 0.325 kg (42) billes de diamètre 12 mm, sont résumés dans le tableau III.1-3.

Nous voyons que l'ajout de 0.3 g d'aérosol OT à la solution de n-hexane permet d'accroître le BH_{max} de plus de 65 %. En particulier, la coercitivité (+ 77 %) et l'aimantation rémanente (+ 18 %) augmentent très nettement. En augmentant la quantité de surfactant en solution (pour un temps de broyage de 18 h), nous voyons, tableau III.1-4, que

l'optimisation des performances magnétiques résulte d'un compromis entre coercitivité, aimantation rémanente et rectangularité de cycle. En modifiant les conditions de broyage (verrerie de 800 ml et billes de 9 mm), nous avons vu précédemment qu'il est possible d'atteindre un BH_{max} de 41.6 MGOe pour 15 % de masse de surfactant en solution. Les compromis obtenus pour d'autres quantités de surfactant se sont révélés moins performants.

Tableau III.1-3 : Influence de la quantité de surfactant sur les propriétés magnétiques et la quantité d'oxygène des poudres broyées (pièce de verre de 160 ml ; temps de broyage = 72 h).

Vol. verrerie (ml)	Ø billes (mm)	Qté billes (kg) - (Nbre)	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
160	12	0.325 - 42	0	72	0.81	7.9	11.7	10.9	30	19.6
160	12	0.325 - 42	5	72	0.99	14	13.2	12.9	33	**32.5**

Tableau III.1-4 : Influence de la quantité de surfactant sur les propriétés magnétiques et la quantité d'oxygène des poudres broyées (pièce de verre de 160 ml ; temps de broyage = 18 h).

Vol. verrerie (ml)	Ø billes (mm)	Qté billes (kg) - (Nbre)	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
160	12	0.325 - 40	5	18	0.59	10.8	13.9	13.7	56	39.4
160	12	0.325 - 40	10	18	0.61	10.4	13.6	13.3	54	36.5
160	12	0.325 - 40	15	18	0.56	10.5	14.2	14.0	57	40.0
160	12	0.325 - 40	33	18	0.60	11.5	14.0	13.8	47	38.3
160	12	0.325 - 40	50	18	0.45	9.0	14.2	14.0	60	39.3
160	12	0.325 - 40	100	18	0.49	9.6	14.1	14.0	58	39.7

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Izumi et al.[IZU97] pour des échantillons de poudre de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ broyés 12 h dans différentes quantités d'AOT : dès 5 % de masse, la formation de micelles "inverses" est suffisante pour influer de façon positive sur les propriétés magnétiques et le taux oxygène des poudres. A partir de 15 % de masse, l'évolution des performances avec le taux d'AOT se stabilise.

III.1.3 Etude préliminaire

Issu du développement de poudres anisotropes à base de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$, le procédé de broyage en solution organique contenant un surfactant a été appliqué au précurseur $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_{2.9}$. Au cours de cette étude préliminaire, nous rappelons les conditions d'obtention de l'alliage et du nitrure, et les caractéristiques du nitrure tel que fourni par l'entreprise. Nous discutons aussi des limites de la caractérisation des tailles de particules et des implications possibles au niveau de l'analyse des performances.

- ***Le précurseur $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$***

Le schéma de production du composé tel que rapporté (succinctement puisque confidentiel) par le fournisseur est décrit ci-dessous. L'alliage $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}$ est obtenu par fusion des constituants Fe, Co et Sm (en excès) à 1100 °C - 1150 °C. L'alliage ainsi formé est pur à 99.8 %, et composé d'une phase majoritaire 2:17 et d'une phase minoritaire 1:3. La présence éventuelle d'une phase 1:2 n'est pas certifiée. L'alliage est broyé pour atteindre une taille de particule de 100 µm. La nitruration est effectuée sous atmosphère NH_3-H_2 à 420 °C - 465 °C pendant une durée comprise entre 2 h et 8 h. Le nitrure est ensuite homogénéisé sous argon (99.9%) à 420 °C - 465 °C pendant une durée comprise entre 0.5 h et 2.5 h. Le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ est ensuite broyé jusqu'à obtenir une taille de particules de l'ordre de 40 µm (densité 7.93 g/cm^3), contenant moins de 1 % de masse d'oxygène. La quantité de phase secondaire 1:3 est de l'ordre de 5 % de masse. La présence de fer libre n'est pas révélée.

Les caractérisations structurales confirment la composition du nitrure. Après les affinements (CELREF) de diagrammes de diffraction X, nous obtenons pour paramètres de maille et pour densité :

Tableau III.1-5 : Paramètres structuraux et densité du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$.

Composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	ΔV/V (%)	ΔV/N (Å^3/atom)	ρ_x (g/cm^3)
Cette étude	8.741 [4]	12.665 [3]	838.1 [1]	6.1	5.87	7.93 (*)
Katter et al. [KAT92]	8.724	12.653	834.1	5.7	5.28	7.74

(*)Evaluée par la méthode d'Archimède.

De plus, nous vérifions qu'avant le broyage, le nitrure n'est pas coercitif, mais présente néanmoins un fort caractère anisotrope, et une forte aimantation à saturation de près de 15.1 kG (contre 15.5 kG rapporté par Katter et al. [KAT92]). Ces performances révèlent un composé d'excellente qualité.

- ***Evaluation des tailles de particules***

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la taille des particules est un des paramètres primordiaux pour la caractérisation de l'évolution des propriétés au cours du broyage. Pourtant, l'évaluation de cette taille demeure très délicate dans le cas de fines poudres magnétiques : en effet, la présence d'une part d'agrégats de particules et d'autre part de nombreuses fissures au sein des particules (issues de la nitruration sous NH_3-H_2 [KOB92, FUJ92] induit de nombreuses incertitudes dans l'évaluation de la taille moyenne

des particules. Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux techniques très différentes pour évaluer ces dimensions :

- le cliché MEB, permet de définir facilement une taille de particule moyenne "apparente" et la distribution de cette taille au sein de la poudre. Néanmoins, cette technique ne permet pas de tenir compte des fissures dans l'analyse des profils et tend à sous-estimer le nombre de particules de très petites dimensions ($\leq$ 1 µm), généralement agrégées et mal définies. Cette méthode de mesure tend donc à surestimer la taille moyenne des particules de poudre.
- la méthode conventionnelle d'adsorption d'azote permet l'évaluation de la surface "spécifique" des échantillons de poudre. En supposant chaque particule sphérique, un calcul simple permet d'approximer, à partir de cette surface, un diamètre de particule. Ce calcul permet la prise en compte des fissures dans l'augmentation importante de la surface de la poudre, mais, l'approximation de particules sphériques identiques, tend à sous-estimer la taille moyenne des particules de poudre en présence.

L'utilisation de ces deux techniques, complémentaires par certains aspects, nous a permis d'évaluer une taille apparente et une taille effective de particule. La différence entre les deux estimations nous permet d'évaluer de façon sommaire l'évolution de la réduction des fissures au cours du broyage, et de vérifier leur impact dans l'efficacité de ce procédé de broyage très particulier.

- ***Distribution de la taille des particules et agrégats***

Pour bien comprendre l'influence de la variation de taille des particules et l'influence de la présence d'agrégats de particules au sein des poudres, il est nécessaire de rappeler les résultats des études sur les mécanismes d'aimantation et de désaimantation, initiées par Kobayashi, Givord, Rao et Coey [KOB96,97]. Il apparaît que le concept de taille critique de particule monodomaine (D_c), s'il peut être appliqué à une poudre dans un état "vierge" (c'est à dire avant aimantation), intervient assez peu sur l'état rémanent (après aimantation) des particules de diamètre généralement supérieur à $10*D_c$. Ces dernières se comportent plutôt comme des quasi-monodomaines, elles sont magnétiquement métastables. Au sein d'une poudre magnétique aimantée, il est ainsi possible d'isoler plusieurs types de particules selon leur taille (D) :

- les particules monodomaines ($D \leq D_c$) dans un état saturé,
- les particules multidomaines saturées ($D \geq 10*D_c$), ou quasi-monodomaines,
- les particules multidomaines non-saturées ($D \gg 10*D_c$).

Ce comportement individuel des particules est donc, suivant la distribution de taille des particules de poudre, à l'origine de phénomènes magnétiques collectifs (poudre) sensiblement différents. Il est ainsi possible d'augmenter la valeur de l'aimantation rémanente en réduisant autant que possible cette distribution [WAN95]. De même, la présence de particules de très faible dimensions, que l'on retrouve généralement agrégées à des particules de diamètre supérieur, est à l'origine de phénomènes de désaimantation via les points de contact ou domaines d'interactions. Chapman et al. [CHA94] et Rave et al [RAV96,96b] ont aussi montré que pour les matériaux nanocristallins, il existe une corrélation des directions d'aimantation sur des régions couvrant plusieurs grains et/ou nanoparticules, un agrégat de particules saturées pouvant évoluer comme une particule poly-domaine insaturée.

Donc, nous voyons que la présence d'agrégats résultant d'une large distribution des tailles des particules au sein des poudres, tend à substituer aux propriétés individuelles des particules des comportements collectifs généralement moins favorables, dans la mesure où il ne s'agit pas de nano-systèmes magnétiques biphasés (ou spring magnet), favorables à de fortes aimantations rémanentes [NdFeB/Fe : COEH89, KNE91, MAN93, SCHR93 FIS96, FOL95 ; SmFeN/Fe : SKO93, DIN92c, ODO94].

Nous verrons aussi, Chapitre IV, que la présence d'agrégats de particules dans la poudre pose le problème de la caractérisation du dépôt de zinc métal.

III.2 Optimisation des propriétés magnétiques des poudres

Dans ce paragraphe, nous présentons les principaux résultats obtenus pour le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ broyé en solution organique contenant de l'aérosol OT. Nous verrons que les performances diffèrent sensiblement de celles rapportées précédemment pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$.

III.2.1 Optimisation en fonction du temps de broyage

Nous avons fait varier le temps de broyage de 1 h à 10 h. Au cours de cette opération, réalisée en continu, il est facile de remarquer que la solution de n-hexane contenant 15 % de masse d'aérosol OT s'assombrit peu à peu, traduisant le maintien en suspension dans la solution des particules les plus fines ($\leq$ 150 nm).

■ ***Evolution de la taille des particules et des paramètres de mailles***

La figure III.2-1 présente l'évolution de la taille des particules de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$, estimée par MEB et issue de la conversion des mesures de surface spécifique des poudres. Le diamètre moyen "apparent" des particules issues des observations au MEB évolue rapidement durant les 2 premières heures de broyage : la taille des particules passe de 40 µm à 2.3 µm. Après seulement 1.5 h de broyage, les particules de poudres atteignent la taille critique de quasi-monodomaine (~ 3 µm) [KOU93, KOB95]. Néanmoins, il est nécessaire de prolonger le broyage pendant plus de 10 h pour atteindre une taille de particule de 0.5 µm.

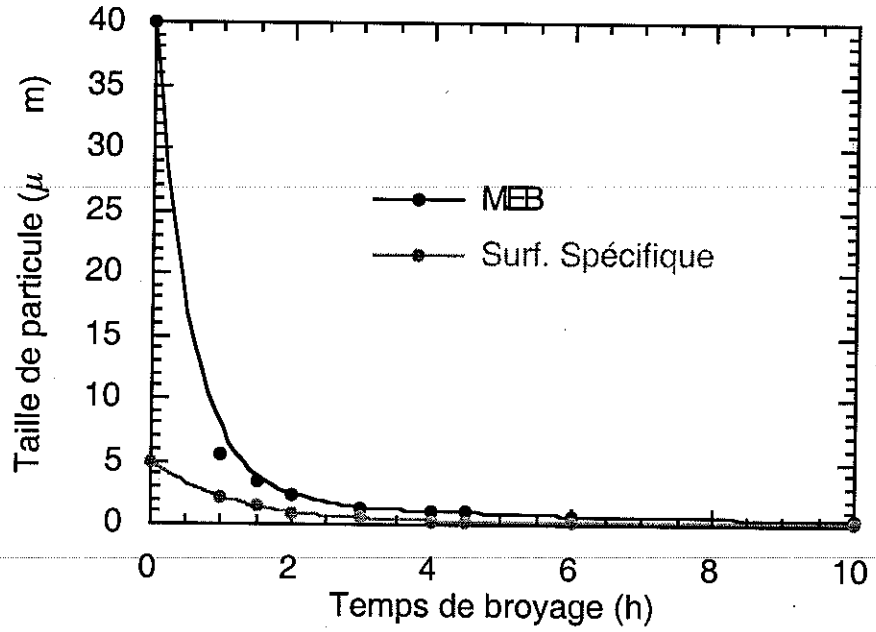


Figure III.2-1 : Variation de la taille de particule (évaluée par (a) MEB et (b) mesure de surface spécifique en fonction du temps de broyage.

La taille de particule calculée pour le précurseur à partir des surfaces spécifiques (4.9 µm, proportionnelle à l'inverse de la valeur de la surface spécifique : 0.15 m^2g^{-1}) est considérablement plus petite que celle obtenue à partir des clichés MEB (40 µm). En effet, de nombreuses fissures sont clairement identifiées à la surface des particules du précurseur. La différence entre les deux courbes diminue avec le temps de broyage, et après 4.5 h de broyage, les tailles de particules issues des deux méthodes deviennent très proches : MEB : 1.0 µm ; surf. spécifique : 0.3 µm (2.42 m^2g^{-1}). Cela indique que la variation de la taille des particules avec le temps de broyage résulte principalement de la réduction du nombre de fissures au sein des particules de poudre. La figure III.2-2 illustre l'évolution de la différence entre les mesures obtenues selon les deux méthodes. Cette courbe permet de

caractériser de façon sommaire cette réduction. Nous identifions trois régimes de progression, caractéristiques du broyeur et du précurseur :

- jusqu'à 1 h de broyage, la réduction des fissures semble être le mécanisme essentiel de la réduction de la taille des particules ;
- entre 1 h et 3 h de broyage, la division des particules via les "cracks" devient de plus en plus difficile, et la division des particules n'est plus forcement liée à la présence de fissures. En conséquence, l'état de surface des particules est adouci (observation MEB) ;
- au delà de 3 h de broyage, la taille des particules n'évolue quasiment plus, marquant les limites énergétiques du broyage. Les distributions de tailles de particules se resserrent (observation MEB). Au delà de 6 h de broyage, l'endommagement des surfaces des particules de poudre est identifiée expérimentalement (VSM).

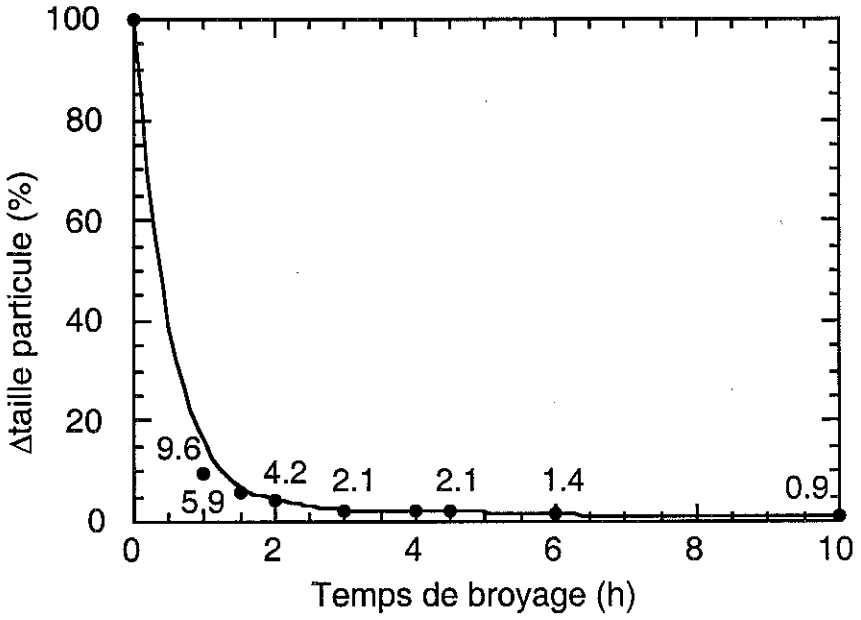


Figure III.2-2 : Evolution de la différence (%) des mesures de tailles de particules obtenues par MEB et par mesure de surface spécifique.

Les diagrammes de diffraction X des échantillons de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ broyés permettent une indexation complète dans le groupe spatial R-3m. Ces diagrammes, ne permettent pas d'identifier une éventuelle décomposition du nitrure en SmN, Fe-α ou Fe-Co avant 10 h de broyage. L'analyse de la rectangularité des cycles d'aimantation (Fig. III.2-3a) et de l'évolution des quantités d'oxygène et d'azote (Figs. III.2-3b,c) ne permet pas de conclure à la présence d'une réaction d'oxydation en surface de particule, pour des temps de broyage inférieurs à 6 h.

▪ ***Evolution des taux d'azote et d'oxygène***

L'analyse des taux d'oxygène (Fig. III.2-3b) permet de mettre en évidence une faible augmentation de la quantité d'oxygène au cours du broyage (de 0.3 à 0.41 % de masse). Ces valeurs sont comparées aux valeurs rapportées par Wendhausen et al. pour le broyage de $Sm_2Fe_{17}N_3$ dans du toluène (granulométrie du précurseur = 20 µm ; broyeur vibratoire ; de 0.15 à 1.17 % de masse après 10 h de broyage) [WEN94]. Ceci illustre parfaitement l'influence de l'étape de broyage sur la prise d'oxygène dans le cas d'un broyage classique, confirmant tout l'intérêt du broyage en solution de n-hexane contenant de l'AOT.

L'analyse de la variation de la quantité d'azote avec le temps de broyage (Fig. III.2-3c) laisse apparaître une perte faible mais notable d'azote au cours du broyage : de 3.10 à 2.78 % de masse soit une variation de 2.9 à 2.7 atomes par formule. Il semble que ce soit la première fois que ce type de phénomène soit rapporté [ARL97]. En effet, la littérature ne rapporte l'évolution du taux d'azote que dans le cas de broyages effectués sous atmosphères favorables à la prise d'azote (N_2, NH_3, ...,) [FUK91, TAK91]. Cette perte d'azote semble due à la création de surfaces nouvelles et aux modifications de l'état des surfaces issues du broyage. L'éventualité d'une démixtion partielle du nitrure (générant une relâche de N_2), bien que non identifiée, ne peut être exclue. L'augmentation de la quantité d'oxygène au sein des poudres et la baisse de la rectangularité des cycles d'aimantation (Fig. III.2-3a) semblent même confirmer cette hypothèse.

Notons que du fait de cette variation du taux d'azote, les poudres broyées 4 h sont dénomées ci-après $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

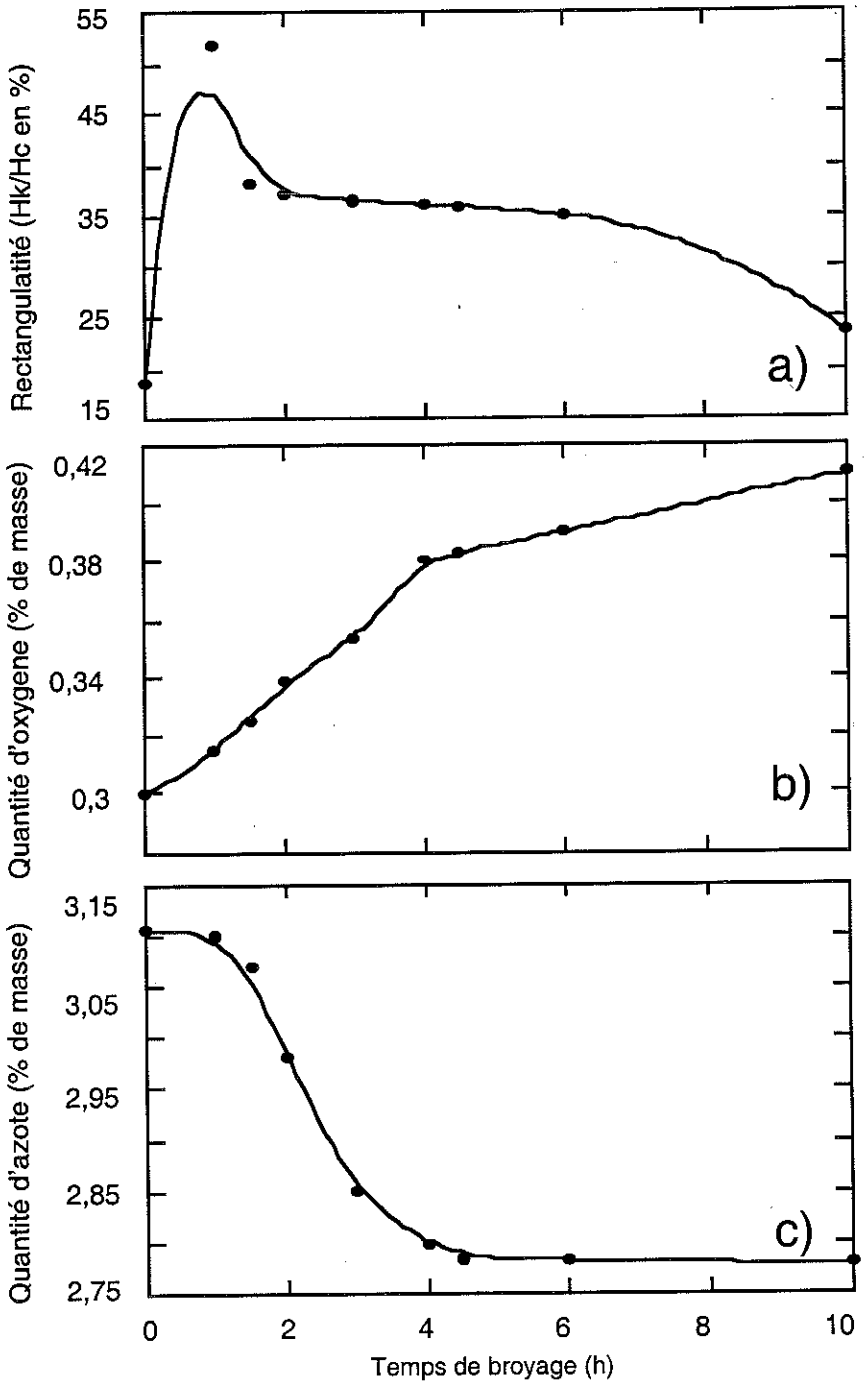


Figure III.2-3 : Variation en fonction du temps de broyage (a) de la rectangularité des cycles d'aimantations, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote au sein des poudres.

- ***Evolution des propriétés magnétiques***

Nous présentons figure III.2-4, l'évolution de la coercitivité (a), de l'aimantation rémanente (b) et du $(BH)_{max}$ (c) des poudres en fonction du temps de broyage. La coercitivité des échantillons augmente avec le temps de broyage, confirmant un mécanisme

de nucléation au sein des particules [KOB95], pour atteindre 11.8 kOe après 6 h de broyage. Ces valeurs sont comparées aux valeurs rapportées par Wendhausen et al. [WEN94] et Brennan et al. [BRE94] pour le broyage de $Sm_2Fe_{17}N_3$, respectivement dans du toluène et dans du cyclohexane. Nous voyons que le broyage en solution de n-hexane contenant de l'AOT permet, tout en conservant un taux d'oxygène très faible, d'obtenir rapidement des poudres coercitives (pour des temps de broyage $\leq$ 10 h). Ceci confirme l'importance du surfactant lors du broyage en solution. L'aimantation rémanente augmente elle aussi avec le temps de broyage, pour atteindre 13.1 kG après 4 h de broyage. Au delà de 4 h , la valeur de l'aimantation décroît régulièrement.

L'effet le plus intéressant concerne sans doute la variation de la rectangularité des cycles d'aimantation. Cette indication n'est généralement pas rapportée par la littérature. Pourtant, nous avons vu, Chapitre I, l'influence que pouvait prendre ce paramètre sur la valeur finale du $(BH)_{max}$. On attribue généralement l'inflexion du cycle d'aimantation, traduisant la modification du mécanisme de résistance à la désaimantation, à la présence d'une phase douce (Fe et/ou Fe-Co) au sein de la phase magnétique. Nous voyons, figure III.2-3a, que la rectangularité des cycles d'aimantation est maximale après 1 h de broyage, avec 48 %, puis se stabilise autour de 35 % pour des temps de broyage variant de 2 à 6 h, pour finalement ne valoir que 23 % après 10 h de broyage. Cela confirme qu'au delà de 6 h de broyage, l'apparition d'une faible quantité d'une phase douce (non identifiée sur les diagrammes X) ne permet pas de conserver une rectangularité de cycle suffisante au développement de poudres très performantes.

Finalement, nous obtenons les meilleures performances après 4 h de broyage, avec un $(BH)_{max}$ = 35.9 MGOe, pour une taille apparente des particules estimée à 1.1 µm. Le tableau III.2-1 présente un comparatif des meilleures performances obtenues pour les poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (1.1 µm) et $Sm_2Fe_{17}N_3$ (3 µm) broyées dans des conditions identiques [IZU97, SHI95].

Tableau III.2-1 : Comparatif des meilleures performances obtenues pour différentes poudres broyées dans des conditions identiques [cette étude, IZU97, SHI95].

Composé	[ref]	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	N_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
$Sm_2Fe_{17}N_3$	[SHI95]	15	1.5	0.32	-	9.1	14.5	14.4	60	41.6
$Sm_2Fe_{17}N_3$	[IZU97]	15	1.5	0.59	-	10.8	14.0	13.7	56	39.4
$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	Cette étude	15	4	0.38	2.8	11.4	13.1	13.7	36	35.9

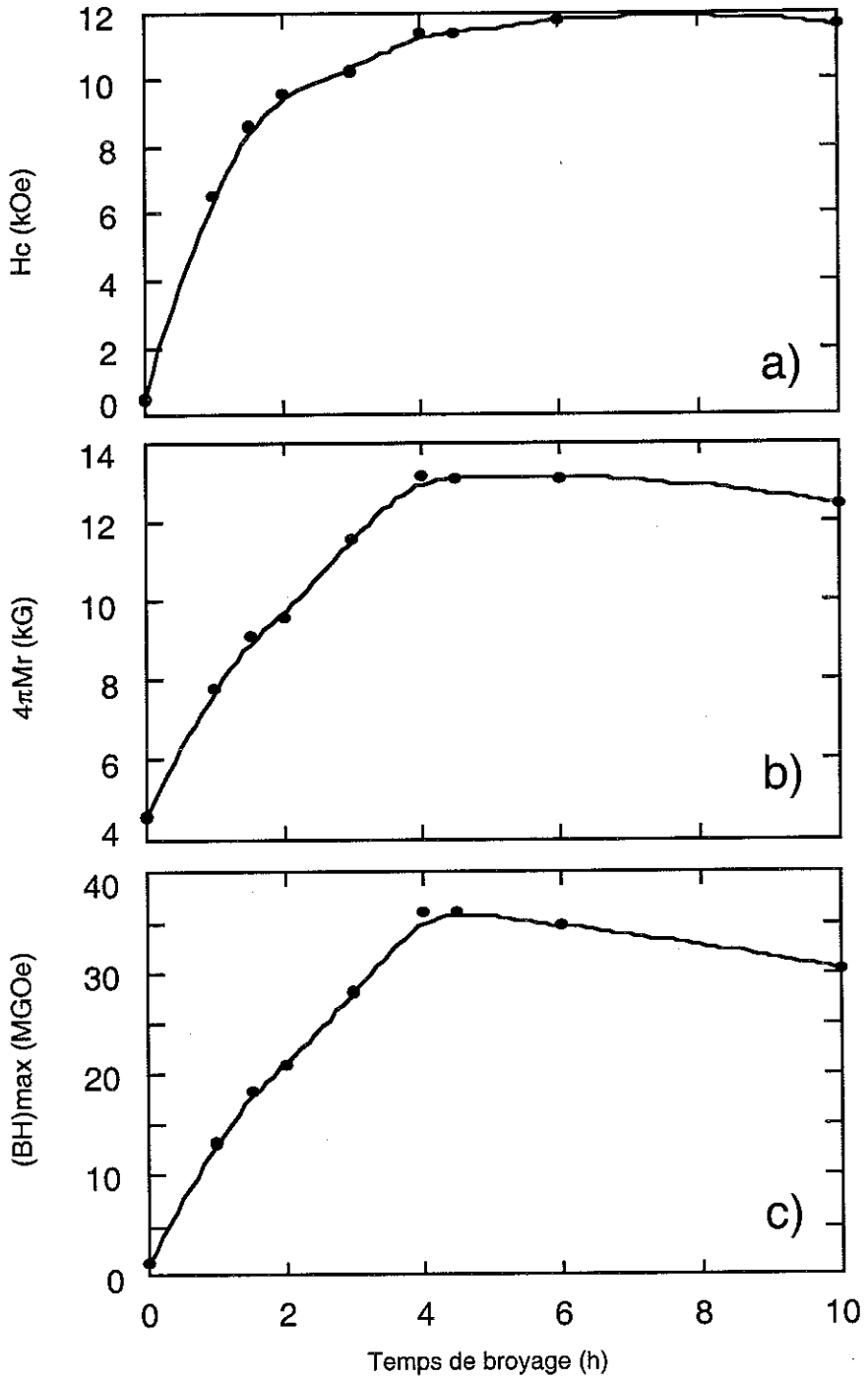


Figure III.2-4 : Variation en fonction du temps de broyage de (a) la coercitivité (H_c), (b) de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ des poudres.

III.2.2 Comportements en fonction de la taille des particules

L'analyse des propriétés et des réactions en fonction de la taille apparente (MEB) des particules va permettre de rapprocher nos résultats de ceux rapportés par la littérature, en particulier de ceux basés sur des modèles connus.

- ***Variation de la coercitivité et de la rectangularité***

Tel que rapporté par Kobayashi et al. [KOB95], la variation de la coercitivité H_c d'une particule de diamètre D et d'aimantation à saturation M_s peut être modélisée par :

$$H_c = H_a \frac{2L_0}{D} \quad avec \quad H_a = \frac{2K_1}{M_s} \ (1) \quad ou \quad H_a = 2\frac{2K_2 + K_1}{M_s} \ (2) \qquad (III.2\text{-}1)$$

H_a est le champ d'anisotropie moyen, et L_0 est une longueur caractéristique, introduite pour des raisons dimensionnelles. La dépendance de la coercitivité des poudres broyées de $Sm_2Fe_{17}N_3$ est ainsi expliquée par la distribution aléatoire des centres de nucléation séparés d'une distance constante L_0 = 60 nm.

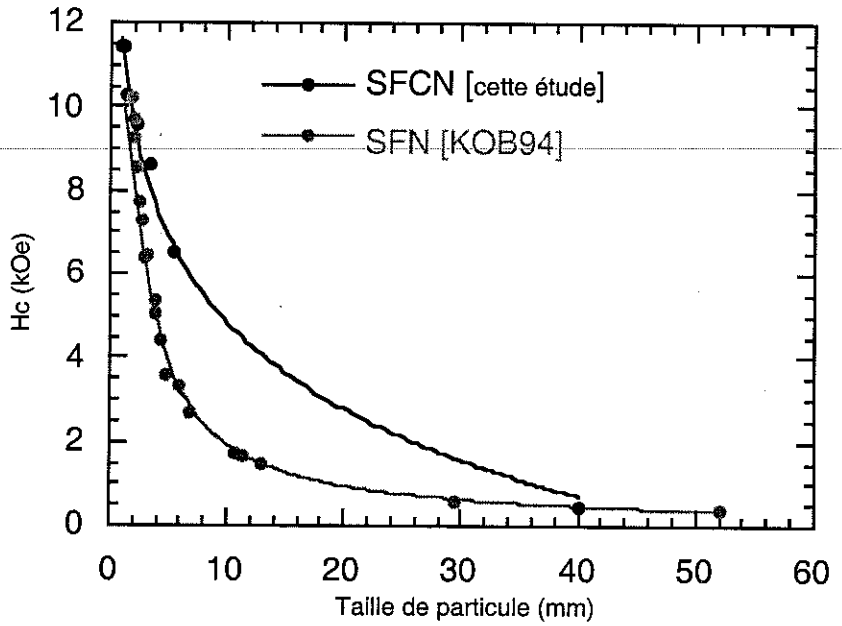


Figure III.2-5 : Variation de la coercitivité en fonction de la taille de particule pour le composé (a) $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$; (b) $Sm_2Fe_{17}N_y$ [KOB94].

En comparant nos données à celles de Kobayashi et al. [KOB94] (voir Fig. III.2-5), nous vérifions que ce modèle diverge pour des tailles de particules D ≤ 2 µm et qu'il s'applique difficilement à nos données. Pour des tailles de particules comprises entre 3 µm et 40 µm, nous obtenons une coercitivité légèrement supérieure aux valeurs obtenues par la formule III.2.1. Nous expliquons cette différence de comportement par l'utilisation d'un broyage moins contraignant pour la structure (contribution positive), et par une contribution plus marquée du coefficient K_2 dans la variation de H_a du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ (expression (2) ; contribution négative) [KAT92, KRO87,91, SKO94]. Notamment, la condition $4K_2 > K_1$ étant satisfaite pour ce composé, la nucléation s'amorce pour des valeurs de champ inférieures à celles mesurées pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ ($4K_2 < K_1$). Cette différence, d'origine intrinsèque, permet d'expliquer les importantes différences de rectangularité entre les échantillons de $Sm_2Fe_{17}N_3$ (~ 60 %) et $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (~ 40 %) [KAT92, KRO91].

- ***Variation de l'aimantation rémanente***

Suivant de nombreux auteurs [WAL94, LEG96], l'analyse de la variation de l'aimantation rémanente (M_r ou $4\pi M_r$) et par rapport à l'aimantation à saturation (M_s ou $4\pi M_s$) des échantillons permet de définir un taux d'orientation moyen, à partir du critère :

$$Taux\,d'orientation\,moyen = \frac{M_r}{M_s} \qquad (III.2\text{-}2)$$

Nous comparons ce taux d'orientation au taux d'anisotropie évalué pour les différents échantillons par l'expression suivante, M_S' étant défini comme la valeur limite maximale de l'aimantation atteinte au cours la mesure VSM suivant l'axe difficile.

$$Taux\,d'anisotropie = 1 - \frac{M_{s'\perp}}{M_{s//}} \qquad (III.2\text{-}3)$$

La figure III.2-6 montre que l'orientation des poudres atteint un maximum (97 %) après 1.5 h de broyage (3.5 µm), puis décroît ensuite faiblement. En comparant le taux d'orientation au taux d'anisotropie, nous voyons que leur variation sont linéairement corrélées (t > 0), l'anisotropie étant néanmoins de 20 à 30 % inférieure à l'orientation des échantillons avec ce type d'évaluations.

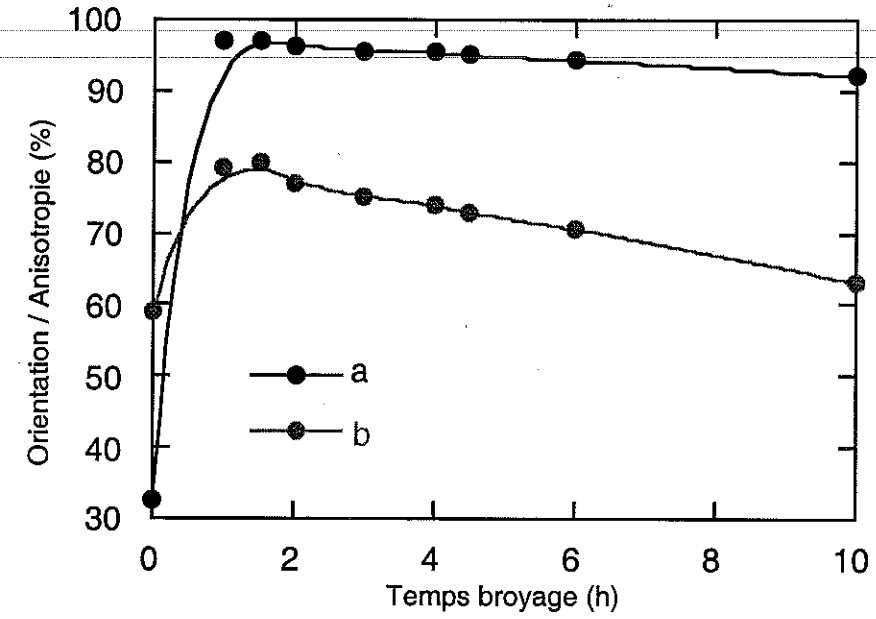


Figure III.2-6 : Evolution de (a) l'orientation et de (b) l'anisotropie des poudres en fonction du temps de broyage.

▪ ***Cinétiques de prise d'oxygène et de perte d'azote***

En suivant l'évolution des quantités d'oxygène et d'azote avec le temps de broyage, il est possible de déterminer la nature du mécanisme qui contrôle les réactions de perte d'azote et de prise d'oxygène au cours du broyage [VAL36, AVR39, JAN27, HOL62]. Les courbes (Figs. III.2-7a,b) obtenues ont pu être rapprochées du modèle de germination-croissance pour la perte d'azote, du modèle de propagation d'interface en symétrie sphérique pour la prise d'oxygène (Figs. III.2-8a,b). Toutefois, compte tenu de la complexité des phénomènes en présence lors du broyage (phénomènes mécaniques et chimiques), et de la simplification des paramètres essentiels (comme la forme et la taille des particules solides), cette étude cinétique ne permet pas une analyse quantitative très poussée. Notons simplement que la progression des taux d'azote n'est pas directement corrélée à celle des taux d'oxygène. Il semble bien que les réactions d'oxydation ne soient pas seules à l'origine de cette perte d'azote : cette dernière est majoritairement due aux effets mécaniques résultant du broyage des poudres. Nous verrons, § III.3, que ces effets provoquent, pour une prise d'oxygène équivalente, une désorption d'azote 6 fois plus importante qu'une réaction de corrosion thermiquement activée (sous argon).

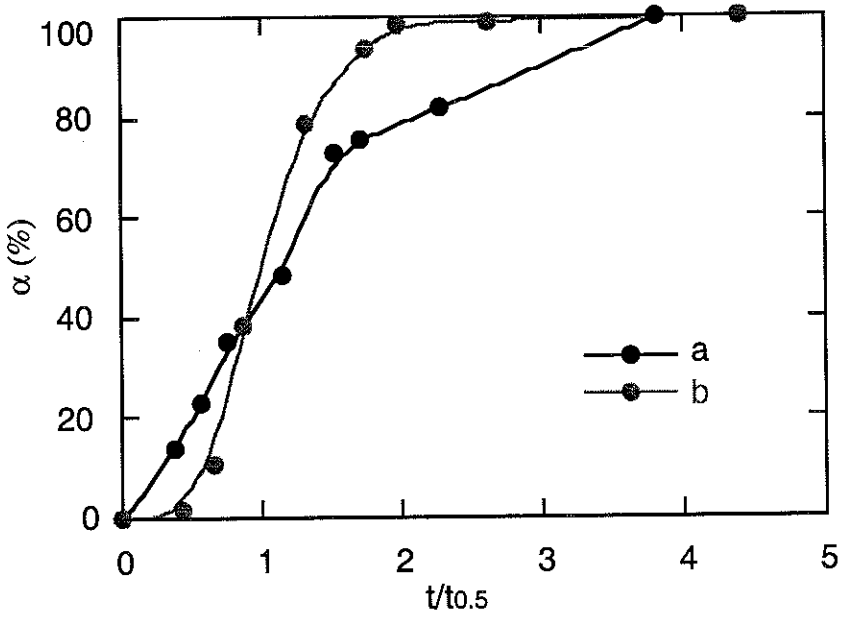


Figure III.2-7 : Evolution en fonction du temps de réaction $t/t_{0.5}$ ($t_{0.5}$ = temps de demi réaction) de la fraction réagissante α (%) : (a) d'oxygène ; (b) d'azote.

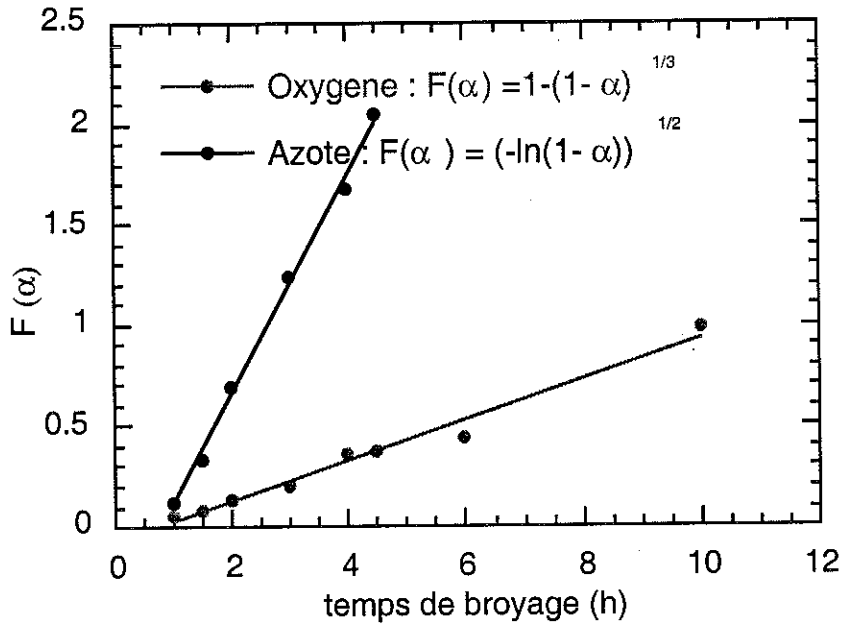


Figure III.2-8 : Représentation des fonctions de modélisation (a) de germination-croissance pour la perte d'azote et (b) la propagation d'interface en symétrie sphérique pour la prise d'oxygène (voir aussi Figs. III 2-3b,c).

III.2.3 Autres effets

Afin de caractériser et d'optimiser encore les conditions du broyage, nous avons analysé les effets de la solution de n-hexane avec le temps de broyage. Nous rapportons aussi les résultats obtenus en remplaçant l'AOT par d'autres surfactants.

▪ ***Influence de la solution organique de n-hexane***

Nous avons vu, § III.1.x., que la présence d'AOT en solution permettait d'obtenir, pour un même temps de broyage, des performances nettement plus intéressantes (+ 65 % sur le $(BH)_{max}$). De la même manière, nous avons suivi les effets de la solution de n-hexane sur les performances magnétiques. Les résultats obtenus pour le précurseur $Sm_2Fe_{17}N_3$ sont résumés au tableau III.2-2.

Tableau III.2-2 : Influence de la solution de n-hexane et du surfactant sur les propriétés magnétiques des poudres broyées.

Vol. verrerie (ml)	billes (mm)-(Nbre)	n-hexane (ml)	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	H_c (kOe)	M_s (kG)	M_r (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
160	12 - 42	0	0	72	1.21	12	8.7	7.9	21	8.7
160	12 - 42	120	0	72	0.81	7.9	11.7	10.9	30	19.6
160	12 - 42	120	5	72	0.99	14	13.2	12.9	33	**32.5**

Sans solution de n-hexane et de surfactant, la poudre se trouve rapidement agrégée aux billes de métal, et la dynamique du broyeur est alors sensiblement modifiée : les chocs sur le conteneur en verre se font plus violents et la quantité d'oxygène dans les poudres augmente de façon très notable. Les photos MEB laissent apparaître une distribution de la taille de particules beaucoup plus large.

De façon générale, la littérature rapporte l'emploi de nombreuses solutions au cours du broyage. Citons notamment le toluène [WEN94], l'éther [WAN95] et le cyclohexane [BREN94]. L'avantage de l'hexane tient dans la possibilité de le purifier efficacement par distillation en présence de sodium métal et dans le fait que ce composé est stable (liaisons covalentes simples), et suffisamment volatile pour permettre un séchage rapide et efficace des poudres broyées.

▪ ***Contrôle du pH de la solution***

Afin d'évaluer la stabilité de la solution de n-hexane au cours du broyage, nous avons effectué un contrôle du pH de la solution. Cette mesure est réalisée d'abord en boîte à gants, grâce à du papier pH classique, puis, sous air avec un pH-mètre plongé dans un récipient de verre contenant les billes et la solution organique telles qu'obtenues après le broyage. La figure III.2-9, montre que le pH peut varier sensiblement en fonction du temps de broyage. Notamment après 10 h de broyage, le pH de la solution est passé de 7 à moins de 6, confirmant l'existence durant le broyage de réactions chimiques mécaniquement activées (ou mécano-chimie) [DIN96]. Il serait sans doute intéressant d'étudier plus

complètement les corrélations du pH à l'état de la solution, de caractériser ainsi de façon plus fine la nature des réactions intervenant au cours du broyage en solution.

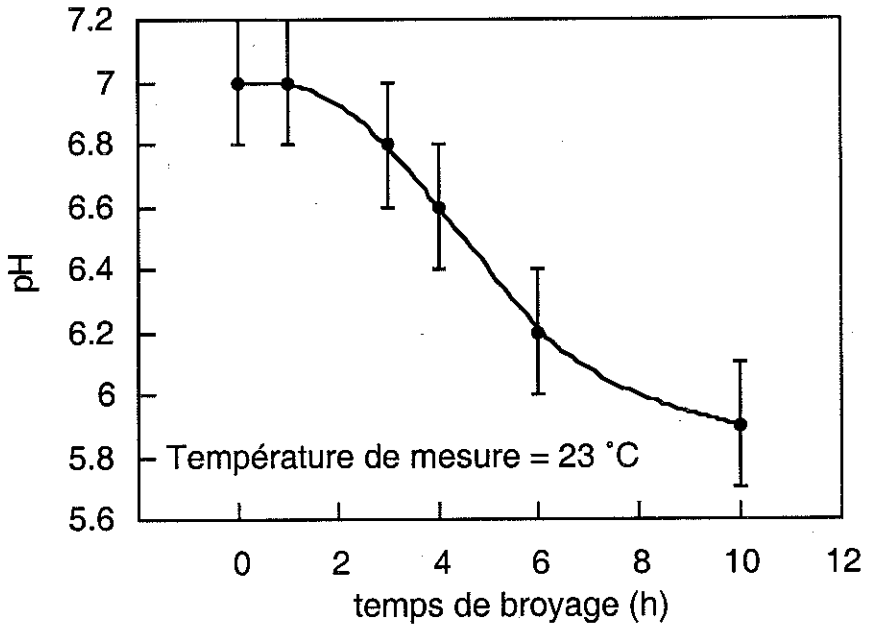


Figure III.2-9 : Variation du pH de la solution de n-hexane avec le temps de broyage.

▪ ***Influence de la nature du surfactant***

L'aérosol OT étant un surfactant anionique, nous avons essayé d'appliquer d'autres types de surfactants, comme le polyéthylène glycol-mono-p-nonyl phényl éther (HO-$[CH_2CH_2O]_n$-C_6H_4-C_9H_{19}) (n=2) (0.03 - 0.3 g) qui est un surfactant non ionique. Les résultats obtenus pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ [NOG97] sont moins satisfaisants : en particulier la quantité d'oxygène au sein des poudres est supérieure (de l'ordre de 0.5 % de masse) à celle obtenue avec l'AOT (0.3 % de masse). Or dans le paragraphe suivant, nous allons voir qu'il est très important de conserver ces quantités aussi faibles que possible, notamment pour accroître la stabilité thermique des poudres.

III.3 Stabilité thermique des propriétés magnétiques des poudres broyées.

De nombreux auteurs ont étudié les variations des propriétés magnétiques des composés de type $Sm_2Fe_{17}N_3$ avec la température [COEH91, SCHN90, WU96, HU92]. Une bonne stabilité en température se résume ainsi à deux conditions indispensables :

- une température de Curie aussi élevée que possible (de l'ordre de 400 °C),
- une forte résistance aux mécanismes de désaimantation (influence de la nucléation sur la coercitivité mais aussi sur la rectangularité des cycles d'aimantation).

Compte tenu des propriétés intrinsèques du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$, la stabilité en température de ce composé est certes rapportée pour être potentiellement supérieure à celle des composés SmFeN et NdFeB non substitués [YAM95], mais la métastabilité de la phase nitrurée ne permet pas de dépasser des températures opérationnelles supérieures à 100 °C. Au cours de ce paragraphe, nous présentons l'étude des variations des propriétés magnétiques des poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ broyées en solution organique contenant de l'AOT.

III.3.1 Principe et procédure expérimentale

Afin de dissocier les effets thermiques de ceux liés aux phénomènes d'oxydation, les échantillons de poudres ont été chauffés sous argon, dans un four installé à l'intérieur de la boîte à gants.

- ***Le procédé expérimental***

Le four vertical utilisé en boîte à gants est constitué d'un tube de silice (le diamètre externe supportant la résistance chauffante) dans lequel on insère l'échantillon. Ce tube est imbriqué via l'isolant dans un bêcher de 1 litre. Bien que relativement sommaire, ce four permet d'atteindre en boîte à gants des températures de l'ordre de 400 °C. Au delà, la température de l'atmosphère de la boîte à gants est trop élevée pour éviter la reformation de molécules H_2O. L'échantillon (1.5 g) est inséré d'abord dans un tube de silice, puis ce tube est bouché et inséré dans le four. La montée en température est très rapide (10 °C/min). Par contre, le refroidissement du four est très lent (de l'ordre de -1 °C/min) du fait du confinement de l'atmosphère. Notons aussi que ce four comporte un fort gradient thermique, mais l'échantillon est systématiquement inséré à la même hauteur, au plus près du thermocouple de contrôle correspondant à la zone la moins perturbée.

- ***La mise en oeuvre du procédé***

Après broyage, l'échantillon de poudre est subdivisées en 4 parties, soit un échantillon par durée de traitement thermique : 0 h (référence), 1 h, 5 h et 10 h. Au préalable, la pièce de silice contenant l'échantillon est dégazée en boîte à gants pendant 4 h à 200 °C.

- ***Les techniques de caractérisation***

Ces techniques sont celles déjà utilisées pour les autres échantillons (voir § III.1.1), à savoir le MEB, la diffraction X, le VSM à température ambiante et l'analyseur d'oxygène et d'azote.

III.3.2 Stabilité mesurée pour différentes températures

Nous présentons les résultats obtenus pour le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (obtenu après 4 h de broyage ; 1.1 µm) à température ambiante (vieillissement sur 6 mois), et à 150 °C et 300 °C pendant 1 h, 5h et 10 h. Les résultats obtenus pour des poudres broyées 4 h, sont comparés (pour T = 150 °C) à ceux obtenus par Izumi et al. [IZU97] et Shiomi et al [SHI95] pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ préparé et testé dans des conditions identiques (obtenu après 1.5 h de broyage).

▪***Stabilité à température ambiante (Ar)***

Nous avons évalué la perte des propriétés magnétiques à température ambiante des échantillons (précurseurs ou broyés) stockés en boîte à gants, afin d'évaluer dans un premier temps l'effet du "vieillissement" sur les propriétés des échantillons. Ceci est indispensable pour établir des comparatifs entre échantillons issus d'un même précurseur, mais réalisés à plusieurs mois d'intervalle. Les résultats sont résumés figure III.3-1.

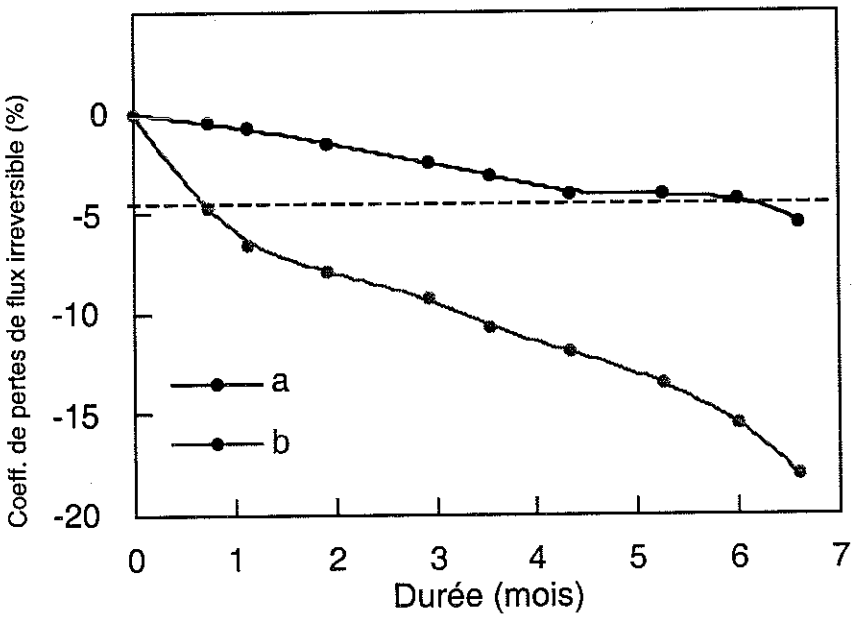


Figure III.3-1 : Perte de flux irréversible des poudres (a) de précurseurs et (b) de poudres broyées 4 h, en fonction du temps de stockage en boîte à gants (Ar.)

Les mesures ont été conduites sur une période totale de 6 mois. Elles permettent de vérifier que sur cette durée, l'affaiblissement des propriétés du précurseur et d'échantillons broyés issus du même précurseur, ne dépasse pas certain un seuil, limité au maximum à - 5 % de la valeur initiale. Au delà de 6 mois, le précurseur est changé. Par contre, le stockage d'échantillons broyés (donc beaucoup plus réactifs) ne saurait excéder 1 mois suivant ce critère. Dans notre cas, nous avons limité ce temps à 1 semaine.

- ***Stabilité à 150 °C (Ar)***

Comme illustré par les figures III.3-2 et III.3-3, l'évolution des propriétés magnétiques et des taux oxygène et d'azote avec le temps de chauffage de la poudre révèle une perte importante de performance. Cette perte intervient dès les premières heures du traitement, mais s'illustre de façon plus marquée sur la coercitivité, avec 80 % de la variation totale réalisée après seulement 1 h de traitement (-13 % de la valeur initiale). Après 10 h à 150 °C, nous obtenons finalement une coercitivité de 9.6 kOe, une aimantation rémanente de 12.5 kG, une rectangularité de cycle de 31 % et un $(BH)_{max}$ de 32 MGOe. Notons aussi que la perte de performance est très inférieure à celle rapportée par Izumi et al. pour les poudres de $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ broyées 1.5 h [IZU97]. Cela confirme tout l'intérêt du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ et la nécessité d'envisager une stabilisation des surfaces pour accroître cette stabilité. L'analyse des diagrammes de diffraction X laisse apparaître un endommagement de la structure (élargissement des pics et tassement des spectres) ; par contre la présence d'une phase α-Fe et/ou Fe-Co n'est pas confirmée. Les clichés MEB mettent en évidence la présence éparse de nano-grains en surface des particules. Etant donné leur taille, l'analyse de la composition de ces nano-grains par EPMA n'a pu être réalisée. Cependant, il ne semble pas déraisonnable d'identifier ces nanoparticules comme étant des "clusters" de Fe (Fe-Co) issus de la démixtion partielle du nitrure. L'analyse des proportions d'azote et d'oxygène permet de mettre en évidence les phénomènes de corrosion liés à la prise oxygène (de 0.38 à 0.76 % de masse) et à la perte d'azote (de 2.8 à 2. 5 % de masse soit 2.6 à 2.3 atomes par formule). Nous voyons que cette réaction s'effectue de façon progressive, en fonction du temps de chauffage.

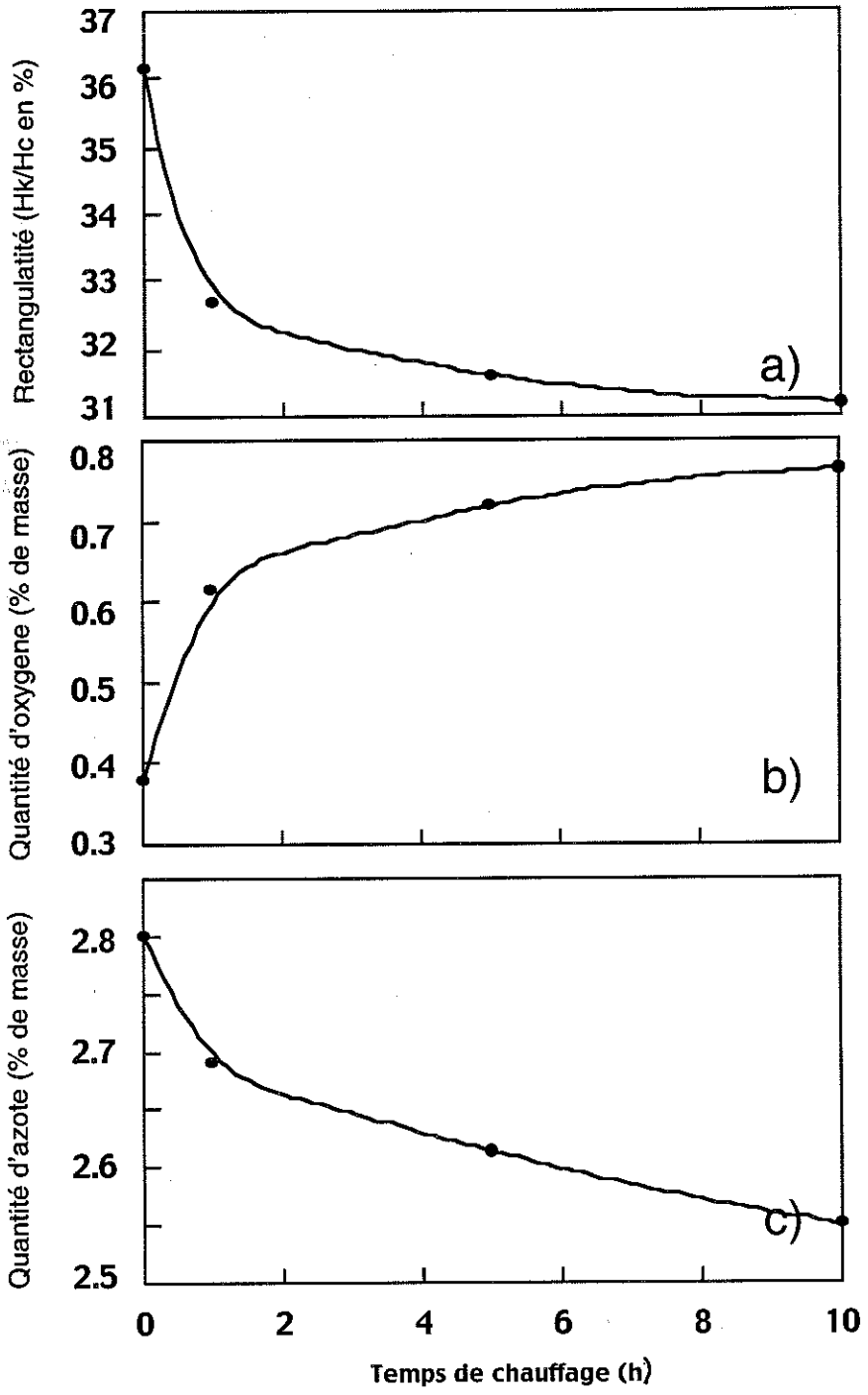


Figure III.3-2 : Variation en fonction du temps de chauffage à 150°C de (a) la rectangularité des cycles, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote.

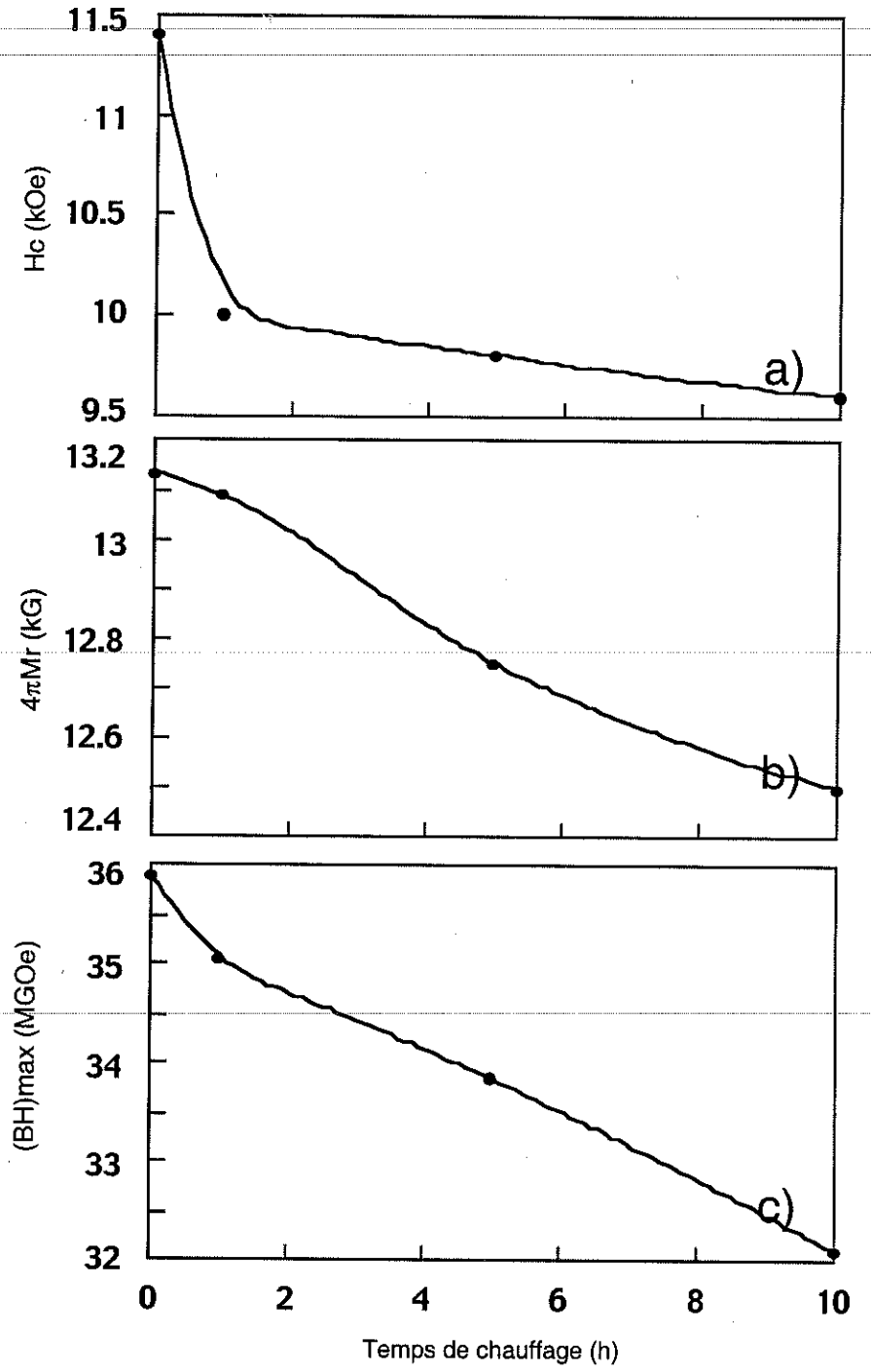


Figure III.3-3 : Variation en fonction du temps de chauffage à 150°C de (a) la coercitivité (H_c), (b) de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ des poudres.

- ***Stabilité à 300 °C (Ar)***

Dans ce cas, la perte de performances intervient très rapidement, dès la première heure de traitement, pour laisser après 10 h de traitement la coercitivité à 7.5 kOe, l'aimantation rémanente à 7.9 kG, la rectangularité à 27 % et le $(BH)_{max}$ à 7 MGOe

seulement. L'analyse des diagrammes de diffraction X fait apparaître la présence de trace de Fe-α et/ou de Fe-Co. La morphologie des particules, étudiée via les clichés MEB, varie peu par rapport au traitement de 10 h à 150 °C. Néanmoins, nous notons la présence de particules qui semblent "soudées" entre elles de façon rigide. La prise d'oxygène est beaucoup plus importante (1.11 % de masse après 10 h à 300 °C contre 0.76 % de masse après 10 h à 150 °C soit + 46 %) et la quantité d'azote passe de 2.3 à 2.1 (après respectivement 10 h à 150 °C et 10 h à 300 °C). Compte tenu des remarques faites précédemment, notamment de la faible intensité du pic de fer sur le diagramme X après 10 h de traitement, il semble que l'évolution des quantités d'oxygène et d'azote résulte essentiellement des réactions de corrosion. Dans le paragraphe suivant, nous proposerons une équation bilan de ces réactions permettant de corréler les variations observées.

III.3.3 Variations des propriétés magnétiques en fonction de la température

A partir de l'analyse des résultats précédents, nous allons vérifier qu'il est nécessaire de limiter au maximum la quantité d'oxygène résiduel en boîte à gants pour éviter la détérioration des propriétés magnétiques engendrée par la corrosion du matériau.

- ***Démixtion du nitrure ou/et corrosion ?***

La représentation de la variation du taux d'azote avec le taux d'oxygène pour les différentes températures et durées de traitement sous argon révèle une corrélation linéaire entre la prise d'oxygène et la perte d'azote. Ramenée à une variation en atomes par formule, nous voyons qu'en moyenne la prise d'un atome d'oxygène par formule provoque la perte de 0.72 atome d'azote par formule. Compte tenu des espèces en présence et des variations relatives de l'oxygène et de l'azote (voir Chapitre I, § I.3.1), il est possible de modéliser cette réaction de corrosion par l'équation bilan suivante :

$$Sm_2\left(Fe_{0.9}Co_{0.1}\right)_{17}N_{2.9}+\frac{36.6}{16}O_2 \xrightarrow{150°C\le T\le 300°C} \frac{1}{20}\left(\frac{7}{2}Fe_2O_3+CoFe_2O_4\right) +16\ \alpha\left(Fe_{0.9}Co_{0.1}\right)+\frac{1}{2}Sm\left(Fe_{0.9}Co_{0.1}\right)O_3+\frac{3}{4}Sm_2O_3+\frac{2.9}{2}N_2 \qquad (III.3\text{-}1)$$

Suivant ce modèle de réaction, nous voyons que la prise d'un atome d'oxygène par formule provoque la perte de 0.77 atome d'azote par formule. Les deux comportements, modélisé et réel, sont comparés à la figure III.3-4. Au contraire, la démixtion thermique du nitrure se traduit idéalement une perte importante d'azote sans prise d'oxygène. Il semble donc cohérent de conclure qu'en moyenne, le processus de corrosion est responsable de la perte des propriétés magnétiques observées lors du traitement thermique sous argon. Nous

verrons, Chapitre IV, que les résultats obtenus pour des poudres protégées de la corrosion par un traitement de surface confirment cettte analyse.

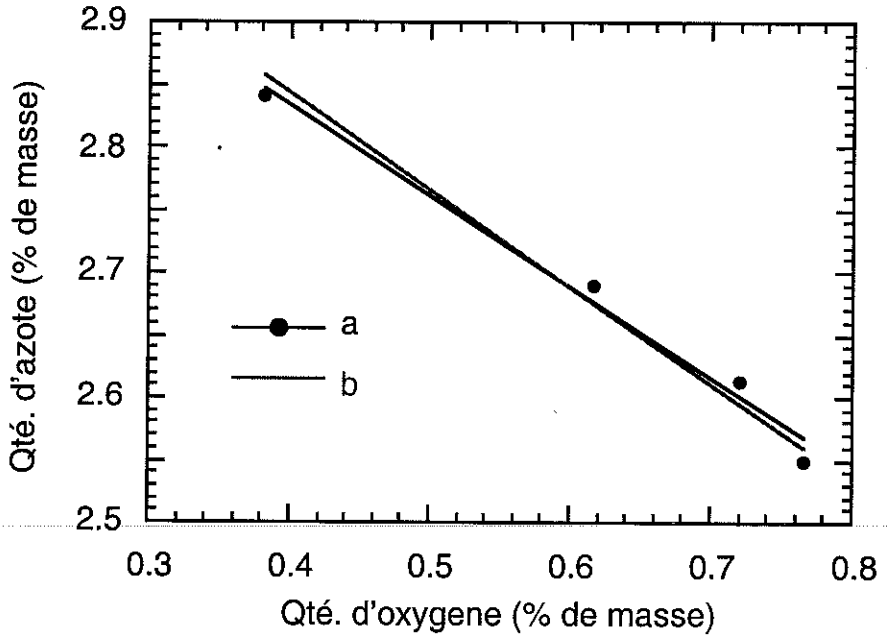


Figure III.3-4 : Variation (a) expérimentale et (b) modélisée de la perte d'azote en fonction de la prise d'oxygène (% de masse) durant le chauffage de la poudre (150 °C).

- ***Variation de la coercitivité avec la température***

Pour analyser la variation de la coercitivité avec la température T et la durée t, on définit un coefficient de perte irréversible β(T,t) de la façon suivante :

$$\beta(T_2,t_2)=\frac{H_c(T_2,t_2)-H_c(T_1,t_1)}{(T_1-T_2)*H_c(T_1,t_1)} \qquad (en\ \%/^\circ C) \qquad (III.3\text{-}2)$$

Il convient néanmoins de noter que ce coefficient est généralement obtenu lors d'une mesure instantanée en température (sous air), et non après chauffage (Ar.) durant plusieurs heures et mesure à l'ambiante. Les valeurs que nous obtenons traduisent donc des pertes beaucoup moins importantes que lors d'une mesure instantanée sous air, même après plusieurs heures de traitement thermique. Ces valeurs permettent donc d'évaluer l'influence considérable de l'atmosphère de mesure sur la perte de performances en température. Tableau III.3-1, nous comparons nos résultats obtenus après 1h et 10 h en température (poudres libres) aux résultats obtenus par Hu et al. [HU93] pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ (aimants liés) et aux résultats obtenus par Li et al. [LI85] pour le composé $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ (aimants massifs) lors de mesures instantanées.

Tableau III.3-1 : Coefficients β(T,t) de perte de coercitivité.

β (T,t)	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_{2.7}$ (1h)	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_{2.7}$ (10h)	$Sm_2Fe_{17}N_3$ [HU93]	$Nd_{15}Fe_{77}B_8$ [LI85]
150 °C	- 0.090	- 0.126	- 0.450	- 0.580
200 °C	-	-	- 0.420	- 0.497
300 °C	- 0.033	- 0.146	-	-

■ ***Perte de flux irréversible***

Comme précédemment, il est possible de définir un coefficient de perte irréversible α(T,t) de l'aimantation rémanente suivant l'expression :

$$\alpha(T_2,t_2) = \frac{M_r(T_2,t_2) - M_r(T_1,t_1)}{M_r(T_1,t_1) * (T_2 - T_1)} \qquad (en\ \%/°C) \qquad (III.3\text{-}3)$$

Au tableau III.3-2, nous comparons nos résultats (1 h et 10 h) aux résultats de Hu et al. [HU93] et Li et al. [LI85]. Nous voyons que, de façon encore plus marquée, nous obtenons des pertes de flux beaucoup moins importantes.

Tableau III.3-2 : Coefficients α(T,t) de perte de flux.

α (T,t)	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_{2.7}$ (1h)	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})N_{2.7}$ (10h)	$Sm_2Fe_{17}N_3$ [HU93]	$Nd_{15}Fe_{77}B_8$ [LI85]
150 °C	- 0.002	- 0.038	- 0.097	- 0.126
200 °C	-	-	- 0.114	- 0.137
300 °C	- 0.055	- 0.245	-	-

Dans le cas particulier de la variation de l'aimantation rémanente avec la température, on définit aussi un coefficient de perte de flux irréversible, pour des échantillons chauffés 1 h et mesurés à l'ambiante suivant l'expression suivante :

$$\alpha'(T_2) = \frac{M_r(25°C,1h) - M_r(T_2,1h)}{M_r(25°C,1h)} \qquad (en\ \%) \qquad (III.3\text{-}4)$$

Nous déterminons une perte irréversible de flux de -3 % à 150 °C et de -24 % à 300 °C. Nous pourrons comparer ces valeurs à celles mesurées pour les échantillons stabilisés par un dépôt de Zn (Chapitre IV), et pour les aimants liés formés à partir de ces poudres stabilisées (Chapitre V).

Conclusion du Chapitre III

Nous avons montré que la technique de broyage en solution développée constitue une méthode de broyage très douce. Elle permet d'éviter l'endommagement des poudres, notamment la démixtion du nitrure et l'apparition de phase douce. Après seulement 1.5 h de broyage, nous obtenons des particules quasi-monodomaines et fortement anisotropes. L'emploi d'agent tensio-actif permet d'accroître les performances de poudres broyées. De plus, l'emploi d'aérosol OT limite l'agrégation des particules de poudre sur les billes de métal et maintien en suspension les particules de plus faibles dimensions ($\leq$ 150 nm), généralement moins performantes (oxydation, faible taux d'azote). Les tailles de particule obtenues sont relativement homogènes.

Les variations des taux d'oxygène et d'azote demeurent très limitées au cours du broyage. La rectangularité des cycles d'aimantation des composés $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ et $Sm_2Fe_{17}N_y$ les plus performants se situe respectivement à 40 et 60 % en moyenne. Cette différence est due à la différence de temps de broyage (resp. 4 et 1.5 h) et à l'effet de la substitution du fer par le cobalt sur les propriétés intrinsèques (K_2 notamment).

L'analyse de la taille de particule par MEB et mesure de surface spécifique révèle que l'évolution de la taille de particule est due à la réduction de la quantité de fissures (cracks) au sein des particules. Issues de la nitruration de l'alliage (H_2 + NH_3), nous avons montré que la "pré-fragilisation" du nitrure facilite le broyage des poudres en solution et permet d'obtenir rapidement de fines particules. L'analyse MEB des poudres met aussi en évidence la présence d'agrégats de particules (~ 5 µm), mais une caractérisation précise des agrégats au sein des poudres magnétiques demeure problématique. En conséquence, l'évaluation de l'influence des couplages interparticulaires sur la variation des propriétés magnétiques n'est pas directement accessible. Nous résumons dans le tableau suivant les meilleures performances obtenues pour une poudre broyée :

Composé	Qté AOT (%m)	Tps broy. (h)	O_2 (%m)	N_2 (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_s$ (kG)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	BH_{max} (MGOe)
$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	15	4	0.38	2.8	11.4	13.1	13.7	36	35.9

La stabilité de cette poudre à 150 °C sous argon, bien que supérieure à celle de $Sm_2Fe_{17}N_y$, n'est pas suffisante pour permettre le développement d'aimants liés performants : il est nécessaire de stabiliser les propriétés des poudres avant d'envisager ce type de développement.

Références bibliographiques du Chapitre III

[ARL97] R. Arlot, H. Izumi, K. Machida, D. Fruchart, G. Adachi, J. Magn. Magn. Mater., 172 (1997), 119.

[AVR39] M. Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1939) 1103.

[BEN70] J.S. Benjamin, Metall. Trans., 1 (1970) 2954.

[BEN74] J.S. Benjamin, T.E. Volin, Metall. Trans., 5 (1974) 1929.

[BEN76] J.S. Benjamin, Sci. Am., 234 (1976) 40.

[BRE94] S. Brennan, K. Kobayashi, J.M.D. Coey, 13th International Workshop on RE Magnets and their Appl., Canberra, Australia, 1994, 795.

[CAL92] A. Calka, P. Millet, W. Kaczmarek, J.S. Williams, Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets and their Appl., Canberra, Australia, (1992) 79.

[CELREF] *CELREF :* Program Library, Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Grenoble, France.

[CHA94] J.N. Chapman, S. Young, H.A. Davies, P. Zhang, A. Manaf, R.A. Buckley, Proc. 13th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Birmingham, UK, (1994) 95.

[CHEN92] Y. Chen, R. le Hazif, G. Martin, Solid State Phen., 23-24 (1992) 271.

[COEH89] R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard, J. Magn. Magn. Mater., 80 (1989) 101.

[COEH91] R. Coehoorn, K.H.J. Buschow, J. of Appl. Phys. 69-8 (1991) 5590.

[DAV88] R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch, Metall. Trans. A, 71 (1988) 2867.

[DIN92b] J. Ding, R. Street, P.G. McCormick, J. Magn. Magn. Mater., 115 (1992) 211.

[DIN92c] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, J. All. Comp., 189 (1992) 83.

[DIN92] J. Ding, P.G. McCormick, R. Street, Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 2721.

[DIN96] J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick, R. Street, J. of All. Comp., 234 (1996) 1.

[FIS96] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmuller, J. Fidler, J. Magn. Magn. Mater., 153 (1996), 35.

[FOL95] L. Folks, R. Street, R.C. Woodward, S. Hirosawa, H. Kanekiyo, J. Magn. Magn. Mater., 147 (1995) 360.

[FON96] S. Foner, J. Appl. Phys., 79-8 (1996) 4740.

[FUJ92] H. Fujii, K. Tatami, M. Akayama, K. Yamamoto, Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, ICF6, Tokyo and Kyoto, 1992, 1081.

[FUK91] A. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6021.

[FUK92] A. Fukuno, C. Ishizaka, H. Chihara, T. Yoneyama, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 2575.

[HEI84] G. Heinicke, Tribochemistry (Aka. Verlag, Berlin), 1984.

[HOL62] J.B. Holt, I.B. Culter, M.E. Wadsworth, J. Am. Ceram. Soc., 133-136 (1962) 45.

[HU92] B.P. Hu, X.L. Rao, J.M. Xu, G.C. Liu, F. Cao, X.L. Dong, H. Li, L. Yin, Z.R. Zhao, J. Magn. Magn. Mater. 114 (1992) 138.

[HU93] B.P. Hu, X.L. Rao, J.M. Xu, G.C. Liu, Y.Z. Wang, D.X. Zhang, M. Cal., J. Appl. Phys.,

74-1 (1993) 489.

[HUO96] Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, Chem. Mater., 8 (1996) 1147.

[IRI92] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 2326.

[IRI93] T. Iriyama, T. Katsumata, R. Mitsui., Trans, Mat. Res. Soc. Jpn., 14B (1993) 1063.

[IZU96] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, Jpn J. of Appl. Phys., 35 (1996) 894.

[IZU97] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, G. Adachi, Chem. Mater., Vol. 9, 12 (1997) 2759.

[JAN27] W. Jander, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1-30 (1927) 163.

[KAT92] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 35.

[KNE91] E.F. Kneller, R. Hawing, IEEE Trans. Magn., MAG-27 (1991) 3588.

[KOB92] K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka, T. Suzuki, H. Kato, Y. Nakagawa, Proc. 12th Workshop on RE magnets and their Appl., Canberra, Australia, 1992, 32.

[KOB94] K. Kobayashi, 13th International Workshop on RE Magnets and their Applications, Canberra, Australia, 1994, 717.

[KOB95] K. Kobayashi, R. Skomski, J.M.D. Coey, J. All. Comp., 222 (1995) 1.

[KOB96] K.Kobayashi, X. Rao, J.M.D. Coey, D.Givord, J. Appl. Phys., 80-11 (1996) 6385.

[KOB97] K. Kobayashi, D. Givord, J. Magn. Soc. Jpn, 21-10 (1997) 1175.

[KOC83] C.C. Kock, O.B. Calvin, C.G. McKamey, C.G. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) 121.

[KOC89] C.C. Kock, Annu. Rev. Mater. Sci., 19 (1989) 121.

[KOM94] R.H. Komada, C.L. Seaman, A.E. Berkowitz, M.B. Maple, J. Appl. Phys., 75 (1994) 5639.

[KOU93] X.C. Kou, W.J. Qiang, H. Kronmuller, L. Schultz, J Appl. Phys., 74-11 (1993) 6791.

[KRO87] H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. (b), 174 (1987) 385.

[KRO91] H. Kronmüller, in : Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials, Supermagnet, Hard magnetic Materials, G.J. Long, F. Grandjean, Eds. Kuwer, Dordrecht, 1991, 461.

[KUH92b] C. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, J. Wrecker, K. Schnitzke, L. Schultz, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 2029.

[KUH92c] C. Kuhrt, L. Schultz, J. Appl. Phys., 71 (1992) 1896.

[KUH92] C. Kurht, M. Katter, J. Wrecker, K. Schnitzke, L. Schultz, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 2029.

[KUH93] C. Kurht, K. Schnitzke, L. Schultz, J. Appl. Phys., 73 (1993) 6026.

[LEG96] B. Legrand, Université J. Fourier - Grenoble (France), Thèse (1996).

[LI85] D. Li, H.F. Mildrum, K.J. Strnat, J. Appl. Phys., 57 (1985) 51.

[MAC95] K. Machida, A. Shiomi, H. Izumi, G. Adachi, Jpn J. of Appl. Phys., 34 (1995) 741.

[MAJ93] K. Majima, N. Niimi, S. Katsuyama, H. Nagai, J. All. Comp., 193 (1993) 268.

[MAN93] A. Manaf, R.A. Buckley, H.A. Davies, J. Magn. Magn. Mater., 128 (1993) 268.

[McCO97] P.G. McCormick, in : Mechanical alloying and mechanically induced chemical reactions, Handbook on the Physics and Chemisty of rare earths, vol.24, chapt. 160 (1997) 47.

[McDE96] J.T. McDevitt, C.A. Mirkin, R.K. Lo, K. Chen, J.P. Zhou, F. Xu, S.G. Haupt, J. Zhao, D.C. Jurbergs, Chem. Mater., Vol. 8, No 4 (1996) 811.

[NOG97] K. Noguchi, H. Izumi, K. Machida, G. Adachi, Proc. 30th Conf. Rare Earth Soc. of Japan, Osaka, Japan, 1997, 106 (in japanese).

[ODO94] K. O'Donnell, C. Kuhrt, J.M.D. Coey, 13th International Workshop on RE Magnets and their Appl., Canberra, Australia, 1994, 851.

[OSW19] W. Oswald, Handbuch der allgemeine Chemie (Leipzig), Vol.1 (1919) 70

[PON92] A. Pontes, Institut National Polytechnique de Lorraine (France), Thèse (1992).

[RAV96b] W. Rave, D. Eckert, B. Gebel, R. Schafer, K.H. Muller, IEEE Trans. Magn., MAG-32 (1996) 4362.

[RAV96] W. Rave, D. Eckert, B. Gebel, A. Handstein, R. Schafer, K.H. Muller, Proc. 14th Int. Workshop on RE magnet and their Appl., Sao Paulo, UK, (1994) 297.

[ROD93] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, M. Velicescu, P. Schrey, J. Appl. Phys., 73 (1993) 5899.

[SAB96] A. Saboury, A. Borbar, A. Moosavi-Movahedi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 69 (1996) 3031.

[SCA86] J.F. Scamehorn., in : An overview of phenomena involving surfactant mixtures, American Chemical Society, 1986.

[SCH91] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, Mater. Sci. Eng., A 133 (1991) 143.

[SCHA92] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, Mater. Forum, 16 (1992) 91.

[SCHN90] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter, Appl. Phys. Lett, 57 (1990) 2853.

[SCHR93] T. Schrelf, H. Kronmüller, J. Fidler, J. Magn. Magn. Mater., 127 (1993) 273.

[SHI95] A. Shiomi, Osaka University (Japan), Master Course report (1995)

[SKO93] R. Skomski, J.M.D. Coey, IEEE Trans. Magn., MAG-29-6 (1993) 2860.

[SKO94] R. Skomski, N.M. Dempsey, in : Processing and Micromagnetism of Interstitial Permanent Magnets, *Intertitial Intermetallic Alloys* , G.J. Long, F. Grandjean, K.H.J. Buschow, Eds. Kuwer, Dordrecht, 1994, 653.

[SUI92] H.X. Sui, M. Zhu, M. Qi, G.B. Li, D.Z. Yang, J. Appl. Phys., 71 (1992) 2945.

[SUZ92] S.Suzuki, T. Miura, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 994.

[SUZ93] S. Suzuki, T. Miura, M. Kawasaki, IEEE Trans. Magn., MAG-29 (1993) 2815.

[TAJ95] S. Tajima, T. Hattori, Y. Kato., IEEE Trans. on Magn., MAG-31-6 (1995) 3701.

[TAK91] K. Takahashi, Y. Ujihira, K. Kobayashi, T. Iriyama, T. Konishi, Hyperf. Inter. 68 (1991) 413.

[THI96] P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke, Grundlagen des Tribochimie, Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Kl, Chem. u. Biol., Nr 1. 1996.

[VAL36] G. Valensi, Compt. Ren., 202 (1936) 309.

A l'issue du Chapitre III, il apparaît clairement que les performances magnétiques des poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ sont étroitement corrélées à la quantité d'oxygène contenue. Le broyage en solution de n-hexane contenant de l'aérosol a permis la synthèse de micro-particules performantes, contenant un taux d'oxygène très faible. Néanmoins, la conservation des propriétés magnétiques en température demeure relativement limitée, principalement du fait des réactions de corrosion intervenant à la surface des particules. En protégeant les surfaces par un dépôt de zinc métal, nous allons voir dans quelle mesure il est possible d'accroître la stabilité des propriétés des poudres broyées.

IV.1 La photodissociation du $Zn(Et)_2$ en solution organique

L'étude des aimants liés dans un métal à bas point de fusion a permis de mettre en évidence l'effet positif sur la stabilité en température des propriétés magnétiques d'un dépôt métallique en surface de particule. Parmi tous les métaux non-magnétiques dont le point de fusion est inférieur à la température de décomposition du nitrure de 2:17 (Zn : 419 °C ; Bi : 271 °C ; Sn : 231 °C ; In : 157 °C), seul le zinc a permis le développement d'aimant liés intéressants [OTA91, HUA91, ROD92]. La liaison des poudres dans l'aluminium (T_f = 620°C) ne permet pas non plus d'obtenir des résultats satisfaisants[OTA91, ROD92]. La liaison des poudres dans le zinc métal est généralement effectuée à une température légèrement supérieure à sa température de fusion. Rodewald et al. [ROD93] ont rapporté que ce type de traitement conduisait néanmoins à une décomposition partielle du composé $Sm_2Fe_{17}N_y$ et à l'apparition de fer libre, phénomène nuisible aux propriétés magnétiques, suivant la réaction :

$$Sm_2Fe_{17}N_y + 2Zn \xrightarrow{T>419°C} Sm_2FeZn_2 + 16\,Fe - \alpha + \frac{y}{2}N_2 \quad (y \leq 3) \quad (IV.1\text{-}1)$$

L'influence de la quantité de zinc sur la coercivité, la rémanence et la densité des aimants obtenus par ce type de procédé ont été analysés par Suzuki et Miura [SUZ92] et Rodewald et al. [ROD93]. Une coercitivité de 25 kOe a ainsi été obtenue en utilisant 50 % de masse de zinc en poudre [SUZ92]. Du fait de la très forte dilution de la phase magnétique

par le zinc métal (non-magnétique), la rémanence et le produit énergétique deviennent très faibles. Rodewald et al. [ROD93] ont suggéré que 10 à 15 % de masse de poudre de zinc devrait permettre d'atteindre un bon compromis entre rémanence et coercivité. Toutefois les performances demeurent assez limitées, avec un $(BH)_{max}$ de l'ordre de 8.5 à 11 MGOe. Les coefficients de température de l'aimantation rémanente et de la coercitivité des poudres liées dans du zinc métal sont respectivement de -0.07 ~ -0.08 %/°C et -0.44 ~ -0.53 %/°C [SUZ93, YAM93, ROD92]. Il est intéressant de noter que la stabilité en température et la résistance à la corrosion sont supérieures à celles des aimants Nd-Fe-B.

Les coercivités très élevées obtenues avec ce type de traitement thermique, semble résulter de la formation d'une phase binaire de type Zn-Fe (Zn_7Fe_3 ou Zn_4Fe) à l'interface des particules du nitrure [HUA91, END91, WEN93, CHI95, KUH92]. Les surfaces des particules sont "adoucies" par la formation de cette phase et le champ d'intéraction entre les particules est réduit. La formation de la phase Fe-Zn laisse supposer que la quantité de fer libre en surface de particule pourrait être notablement réduite par réaction avec le zinc. Un effet similaire a été rapporté pour Sn et attribué à la formation d'une phase SnFe (HUA91, HU93). L'étude de la microstructure des aimants liés dans une matrice de zinc réalisée par Hiraga et al [HIR93] a révélé un mécanisme pouvant expliquer les valeurs très élevées de coercitivité mesurées pour ce type de matériau. La réaction entre la phase $Sm_2Fe_{17}N_3$ et le zinc métal produirait la phase $Sm_2(FeZn)_{17}N_y$ (considérée comme peu magnétique) et du fer libre en excès. Ce dernier réagirait avec la matrice zinc pour former une phase de type Fe-Zn. La couche $Sm_2(FeZn)_{17}N_y$, recouvrant la phase magnétique dure $Sm_2Fe_{17}N_3$, éviterait le contact avec le fer libre et serait ainsi à l'origine de l'augmentation de la coercitivité [voir aussi WEN94]. Cependant, l'analyse de la réaction entre le zinc et le nitrure $Sm_2Fe_{17}N_3$ effectuée par Reinsch et al. [REI93] a mis en évidence la formation très importante de fer libre durant cette réaction, supérieure à la quantité de Fe-α consommée parallèlement avec la formation de la phase Zn-Fe. L'espoir de minimiser la taux de Fe-α par réaction avec la matrice de zinc semble donc très limité.

Le dépôt de zinc métal en surface de particule comporte néanmoins de nombreux avantages, à savoir :

- l'augmentation de la tenue thermique des propriétés magnétiques et de la résistance à la corrosion ;
- la possibilité (limitée) de réduire la quantité de fer libre présent en surface des particules ;
- l'obtention de fortes coercivités après traitement thermique ($T \geq 400$ °C) ;

à condition toutefois :

- de limiter la dilution de la phase magnétique par le zinc métal ;
- d'éviter le chauffage des poudres au delà de 100 °C ;
- de limiter l'apport en oxygène et la perte d'azote au sein des particules de poudre ;
- de pouvoir orienter et densifier les poudres pour développer des aimants anisotropes.

Ces constatations sont à l'origine du développement d'un procédé de dépôt de zinc métal en surface des particules de poudre par Machida et al. [MAC95,96, IZU97,97b]. Le dépôt de zinc est obtenu par photodécomposition de di-éthyl zinc ($Zn(C_2H_5)_2$ ou $Zn(Et)_2$) en solution de n-hexane. Les poudres composites ainsi obtenues, notées $Zn_z/Sm_2Fe_{17}N_3$, permettent d'accroître de façon notable la tenue en température des propriétés magnétiques, sans dilution excessive de la phase magnétique puisque la quantité de zinc déposée n'excède pas 1 % de masse. Le zinc métal n'est pas utilisé comme matrice liante mais comme couche protectrice, la cohésion de l'aimant étant finalement assuré par une matrice époxy (2.5 % de masse - voir Chapitre V). Ce procédé permet donc de combiner avantageusement les effets du zinc et les performances des aimants liés dans une matrice époxy.

Dans ce premier paragraphe, nous détaillons la mise en oeuvre de ce procédé original et caractérisons la réaction de déposition du zinc sur les poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ obtenues après broyage dans une solution de n-hexane contenant de l'AOT.

IV.1.1 principe et procédures expérimentales

Issue des technologies de la micro-électronique, la photodécomposition de précurseurs organométalliques constitue une bonne alternative pour la déposition de nano-couches métalliques sur un substrat, car elle est beaucoup moins contraignante que les techniques de pulvérisation cathodique (sputtering) ou de jets d'agrégats [PER94, GRA76, HOU86, OSG83,85, HIG86]. La plupart des métaux possèdent un ou plusieurs précurseurs "volatiles" (ou photodécomposables), et suivant la nature du ligand organique (typiquement : carbonyle, alkyl, acetylacetonate ou cyclopentadienyl), ils permettent d'ajuster au mieux la chimie de photo-déposition du film métallique.

Le principal désavantage des dépôts métalliques photo-induits réside dans la qualité très moyenne des films obtenus [HOU86, OSG83,85, HIG86]. La plupart des films possèdent généralement une forte résistivité, certain ligands (ou fragments de ligands) demeurant piégés au sein de la couche métallique après chimisorption en surface du film. La connaissance du mécanisme du réaction, des photofragments présents et de leur réactivité est

essentielle pour permettre de déterminer si le choix du précurseur organométallique est adéquat pour la déposition du métal désiré. La photodissociation du $Zn(Et)_2$ en phase gazeuse intervient pour des longueurs d'onde de 193 nm et 248 nm (UV). Alors que le dépôt métallique obtenu à 193 nm est de qualité médiocre, celui obtenu pour la radiation à 248 nm semble de bien meilleure qualité [AYL84]. Cette dépendance en longueur d'onde s'explique en considérant qu'à 193 nm, la photodissociation de la phase gazeuse est la réaction dominante, alors qu'à 248 nm, la chimisorption de $Zn(Et)_2$ à la surface du substrat domine. L'analyse de la déposition du zinc sur un substrat de quartz montre aussi qu'il est possible de contrôler la cinétique de déposition en ajustant la température du substrat : à basse température, le nombre de molécules de $Zn(Et)_2$ adsorbées est ainsi plus important et en utilisant une radiation de 257 nm, il est possible de décomposer de façon préférentielle ces molécules de $Zn(Et)_2$ adsorbées en surface de substrat [KRC87].

De façon générale, l'interprétation des réactions de photodécomposition du $Zn(Et)_2$ sous-entend une similitude des mécanismes de photodissociation entre $Zn(Et)_2$ et $Zn(Me)_2$ ($Zn(CH_3)_2$), leur spectre d'absorption UV présentant certaines similarités (à condition de traiter en première approximation le groupe méthyl comme un atome d'hydrogène) [700-ref10]. Pourtant, Borsella et al. ont mis en évidence l'absence d'ions "parasites" de type $ZnEt^+$ lors de la photodissociation du $Zn(Et)_2$, alors que l'irradiation du $Zn(Me)_2$ produit l'ion $Zn(CH_3)_2^+$ (185-188 nm) [BOR89]. Même à 248 nm, seul l'ion Zn^{2+} est observé dans le cas du $Zn(Et)_2$. Nous voyons donc que l'utilisation du $Zn(Et)_2$ est préférable à l'emploi de $Zn(Me)_2$ pour obtenir un film de zinc de bonne qualité.

Outre les mécanismes de dissociation de la phase gazeuse, Borsella et Larciprete [BOR89] ont également étudié le taux de croissance du film de zinc à température ambiante quand $Zn(Et)_2$ est irradié à 248 nm. Ces auteurs rapportent l'existence d'un retard entre le début d'irradiation et le début de croissance du film ; il en va de même entre la fin d'irradiation et l'arrêt de croissance du dépôt de zinc. Ce retard suggère des étapes de nucléation beaucoup plus lentes que les étapes de propagation. La croissance du film métallique après arrêt de l'irradiation confirme qu'il reste des d'ions Zn^{2+} en solution après l'arrêt de l'irradiation, et aussi qu'un dépôt "frais" de zinc catalyse la décomposition du $Zn(Et)_2$.

Différents mécanismes de dissociation peuvent être envisagés pour le $Zn(Et)_2$. Ils sont résumés au tableau IV.1-1. En effet, de nombreuses réactions chimiques additionnelles

sont énergétiquement favorisées, essentiellement du fait du lien faible C-H (36 kcal/mol) dans le radical éthyl (voir [HOU90] pour les valeurs expérimentales des enthalpies de dissociation des hydrocarbures).

Tableau IV.1-1: Bilan des réaction chimiques et des enthalpies de dissociation des hydrocarbures issus de la décomposition du $Zn(Et)_2$.

Réaction	ΔH_{298} (kcal/mol)
$ZnEt_2$ ----> $ZnEt + Et^*$	+ 55
----> $ZnEt + H^* + C_2H_4$	+ 91
----> $Zn + Et^* + H^* + C_2H_4$	+ 113
----> $Zn + 2H^* + 2\,C_2H_4$	+ 149
----> $Zn + 2Et^*$	+ 77
$Zn + CH_3^* + C_3H_7^*$	+ 79
$Zn + C_2H_4 + C_2H_6$	+ 12.4
$Zn + C_4H_{10}$	- 9.6
$Zn + H_2 + 2C_2H_4$	+ 45
$HZnEt + C_2H_4$	+ 91 - ΔH_{298}(H-ZnEt)
$ZnH_2 + C_2H_4$	+ 149 - ΔH_{298}(H-ZnEt) - ΔH_{298}(Zn-H)

* = état excité

L'extension des réactions de dissociations secondaires des radicaux éthyl dépend du détail de la distribution de l'énergie disponible dans les différents photofragments. Dans le cas de la photolyse du $Zn(Et)_2$ en solution de n-hexane (214.5 nm) [MAC95], la distribution de cinétique des photofragments produits est sans doute très différente de celle obtenue pour la photodécomposition du $Zn(Et)_2$ en phase gazeuse. Trois processus distincts de photodissociation peuvent néanmoins être proposés [HOU90] :

- la photodissociation des dimères de type $[Zn(Et)_2]_2$ en 2 monomères de $Zn(Et)_2$, vraisemblablement effectuée via la formation d'un monomère électroniquement excité $Zn(Et)_2^*$:

$$(ZnEt_2)_2 \xrightarrow{h\nu} ZnEt_2 + ZnEt_2^* \qquad (IV.1\text{-}1)$$

- l'élimination séquentielle des radicaux Et,

$$ZnEt_2 \xrightarrow{h\nu} ZnEt + ZnEt_i \longrightarrow Zn + Et_i + Et_{ii} \qquad (IV.1\text{-}2)$$

- l'élimination simultanée des radicaux Et,

$$ZnEt_2^* \xrightarrow{h\nu} Zn + 2Et_{iii} \qquad (IV.1\text{-}3)$$

Les photofragments ($C_2H_5^+$, $C_2H_3^+$ et C_2H^+) sont formés avec différentes énergies internes, et donnent généralement naissance à une perte significative d'atomes d'hydrogène entraînant la formation de différents résidus d'hydrocarbures, notamment d'éthylène (C_2H_4), d'éthane (C_2H_6), de butène (C_4H_8) et de butane (C_4H_{10}) [IZU97].

La photodissociation des molécules adsorbées à la surface des particules doit aussi prendre en compte, outre les dynamiques de photodissociation moléculaires intrinsèques, les effets de surface liés au substrat et les effets de transfert de charge [MAR88]. Cependant, notons que l'absence de complexe stable de Zn-C_2H_4 et la décomposition de ZnH_2 à 90 °C font de l'éthyl un ligand idéal pour la photodéposition d'un film de zinc de grande pureté, l'incorporation d'impuretés contenant du carbone et/ou de l'hydrogène étant très limitée. Les autres photofragments d'hydrocarbures identifiés (voir tableau IV.1-1) ne devraient pas réagir chimiquement avec le zinc. De plus, la croissance du film de zinc est généralement modifiée par la présence de ZnO, cet oxyde étant un catalyseur de la décomposition thermique du $Zn(Et)_2$ [BEN89].

- ***Le procédé de photodécomposition du $Zn(Et)_2$ en solution de n-hexane (Chemical Solution Deposition - CSD)***

La photodissociation du $Zn(Et)_2$ en solution de n-hexane (13.1 mol% - Wako Pure Chemicals) permet de déposer une faible quantité de zinc en surface des particules de poudre (2 g de poudre pour 20 ml de solution). Cette opération est réalisée dans un récipient en verre possédant un fond en quartz (Suprasil) (Fig. IV.1-1). Le mélange poudre-solution est effectué en boîte à gants (Ar) et n'est à aucun moment exposé à l'air. Le spectre UV d'irradiation [variant de 185 à 254 nm] est obtenu par une lampe à vapeur de mercure basse pression spéciale (Eikohsha - type EL-S-SQ) pouvant être refroidie par circulation d'eau.

Deux étapes expérimentales sont nécessaires à la réalisation de ce traitement de surface, à savoir :

- l'étape d'irradiation de la poudre en solution, le temps d'irradiation variant de quelques minutes à 50 h, suivant la quantité de zinc à déposer, la température du conteneur de verre ne dépassant pas 45 °C durant l'irradiation ;

- l'étape de condensation des vapeurs de $Zn(Et)_2$ et des résidus de la photodécomposition, qui va permettre de manipuler sans problème le conteneur en verre (le $Zn(Et)_2$ étant extrêmement réactif à l'air libre). Pour cela, le conteneur est connecté à une ligne de "bon" vide primaire (10^{-3} mbar), via une colonne de condensation refroidie à l'azote liquide (77 K). La base du récipient de verre est ensuite chauffée de façon très progressive à 50 °C jusqu'à évaporation complète de la solution.

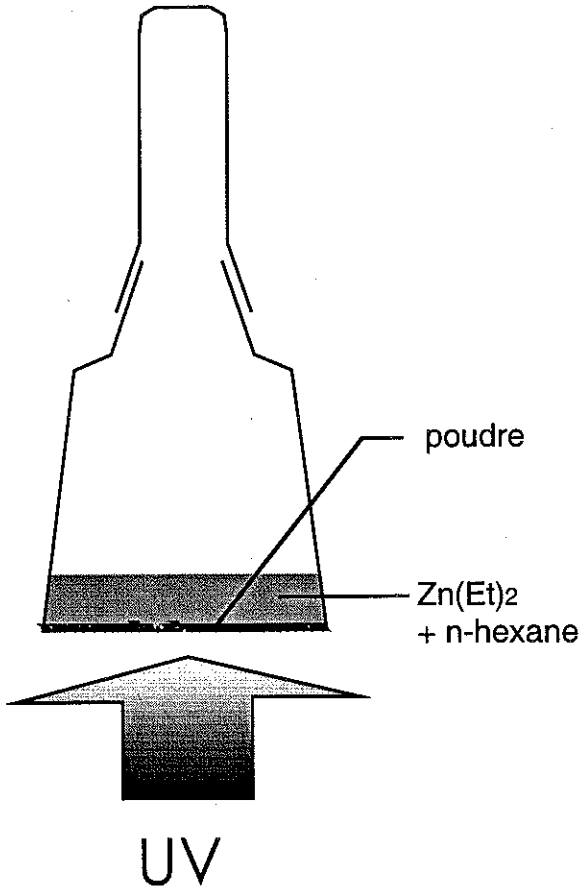


Figure IV.1-1 : Représentation du dispositif expérimental de CSD.

A l'issue de ces étapes, les poudres traitées sont récupérées et séchées en boîte à gants. Nous verrons, § IV.3.3, que certaines modifications apportées à ces étapes du traitement de surface vont permettre de modifier sensiblement le dépôt de zinc obtenu.

- ***Mise en oeuvre du procédé***

Comme nous l'avons évoqué § III.1.1 pour le broyage des poudres, de nombreuses étapes préliminaires sont nécessaires lors du traitement de surface des poudres magnétiques, à savoir :

- le nettoyage de la fenêtre de la lampe UV et de la lentille de quartz en cours de traitement pour limiter l'absorption parasite du spectre UV;
- le brassage de la solution (ultra-sons) en cours de traitement pour permettre d'homogénéiser le dépôt de zinc sur toute la surface des particules;
- le nettoyage de la verrerie et des colonnes de condensation est effectué dans des bacs d'acide HCl molaire ;
- le travail en boite à gants, la poudre et la solution ne devant pas être exposées à l'air pour limiter la quantité oxygène contenue dans les composés (≤ 0.5 % de masse),

- ***Les techniques de caractérisation***

Comme précédemment, les poudres ont été caractérisées dans un délai ne dépassant pas, au maximum, une semaine après la synthèse. Les caractérisations de la structure et de la microstructure des poudres, des tailles de particules, des propriétés magnétiques et des quantités d'azote et d'oxygène sont identiques à celles rapportées au Chapitre III (§ III.1.1).

➠ *Quantité de zinc déposé* : l'analyse des quantités d'oxygène et d'azote est effectuée par spectroscopie plasma (Sequential Inductively coupled atomic spectroscopy - ICPS Shimadzu 1000IV). L'échantillon de poudre composite $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ est décomposé dans 2 ml de HCl (0.5 M) puis dissout dans d'eau distillée pour obtenir 25 ml d'échantillon en solution. Pour la calibration du spectromètre, l'analyseur est calibré régulièrement à l'aide d'échantillons témoins standards, adaptés aux faibles quantités de zinc.

➠ *XPS* et AES: l'analyse de la surface par spectroscopie XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est effectuée par irradiation de la surface de l'échantillon placé sous vide (10^{-9} mbar) par des rayons X mous mono-énergétiques (λ : Mg K-α soit 1253.6 eV). Les électrons émis par le solide sont alors détectés et comptés en fonction de leur énergie cinétique par un spectromètre. Le spectre obtenu permet d'établir l'état chimique des éléments constituants la surface de l'échantillon. Ces mesures ont été effectuées au Prefectoral Institute for Industrial Research de Kobe (Japon), sur un spectromètre ULVAC-PHI 5500MT, calibré au seuil $2p_{3/2}$ du Cu et $4f_{7/2}$ de Au. L'abrasion de la surface de l'échantillon est obtenue par bombardement ionique (Ar^+). Cette technique permet d'enlever très progressivement quelques angströms de matière en surface de l'échantillon, afin d'établir sa composition chimique à la proximité immédiate de la surface. L'ajustement des paramètres d'abrasion (énergie, durée) à la valeur de l'épaisseur de matière enlevée est effectuée par référence au SiO_2. Dans le cas d'un dépôt de Zn et/ou ZnO, l'épaisseur réelle

abrasée est très approximativement 1.5 fois supérieure à l'épaisseur de référence. Les résultats présentés ne tiennent pas compte de cette conversion.

➠ *EXAFS* : au domaine des énergies de liaison des électrons des couches profondes, au coeur des atomes, correspond un domaine de rayons X accessible par générateur conventionnel ou source synchrotron. La section efficace totale d'absorption dans le domaine des rayons X pour les processus d'interaction photon-matière est dominée par l'effet photoélectrique, qui est de deux à trois ordres de grandeur supérieur aux sections efficaces de diffusion. Ainsi, l'absorption X mesurée en fonction de l'énergie subit une discontinuité chaque fois que cette énergie atteint une valeur suffisante pour éjecter un électron atomique vers un niveau vide [FON93, STE88]. Nous pouvons distinguer trois zones dans le spectre d'absorption (non distinctes réellement) :

- *le seuil d'absorption*, qui concerne une région d'une dizaine d'eV de part et d'autre de cette brusque variation. Les photons ont juste la bonne énergie pour faire transiter un électron de coeur vers un état vacant d'énergie supérieure (modèle à un électron). Les seuils sont ainsi nommés suivant le niveau de coeur excité : K(1s), $L_I(2s)$, $L_{II}(2p_{1/2})$, $L_{III}(2p_{3/2})$, ... Leur étude apporte des renseignements sur la structure électronique des éléments.
- *le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)*, s'étendant sur quelques 80 à 100 eV au delà du seuil. Le photoélectron a alors quitté l'atome, et a acquis une certaine énergie cinétique, mais cette énergie n'est pas suffisante (10 à 30 eV) par rapport à l'énergie potentielle de l'atome (quelques eV) pour que l'on puisse considérer ce photoélectron comme libre. Cet électron lent est fortement diffusé, mais le libre parcours moyen des électrons étant élevé (quelques dizaines d'Å) lorsque l'énergie cinétique est inférieure à 50 eV, ce photoélectron peut subir de multiples diffusions par les atomes voisins de l'atome absorbeur. La forme du spectre d'absorption porte l'empreinte de la symétrie de l'environnement local de l'absorbeur. Une interprétation générale du XANES nécessite un traitement analytique, limité par la difficulté à modéliser la diffusion multiple.
- *l'EXAFS (Extented X-rays Absorption Fine Structure)*, commence au delà de 50 à 100 eV et peut s'étendre jusqu'à 1000 eV. L'énergie du photoélectron étant plus grande, l'énergie du libre parcours moyen de l'électron ne dépasse pas 10 à 20 eV. Les oscillations observées sont attribuées à une interférence entre l'onde émise par l'atome absorbeur et celles rétrodiffusées par les atomes voisins. Contrairement au XANES, la diffusion par les atomes voisins est simple en raison de la valeur limitée du libre parcours. Dans la zone de l'EXAFS, le coefficient d'absorption présente des modulations d'amplitude qui sont caractéristiques de l'environnement atomique de

l'absorbeur. En particulier, la transformée de Fourier du signal EXAFS conduit à la distribution radiale autour de l'atome absorbeur.

Le spectromètre dispersif utilisé pour nos mesures (en détection) est installé sur la sortie de lumière D42 de l'anneau DCI au LURE (Orsay). L'étalonnage des énergies a été effectué par des mesures d'échantillons références (ZnO, Sm_2Zn_{17}, Zn_9Fe_4, ZnCo), dont l'échelle en énergie est connue. Notre étude a porté sur le seuil K(1s) du Zn contenu dans les échantillons $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. La poudre de l'échantillon mélangée à une poudre de cellulose est pressée pour obtenir une pastille d'épaisseur constante. La dispersion homogène de la poudre est cependant difficile à obtenir dans le cas de particules fortement magnétiques, qui ont tendance à format des agrégats.

Etant donné la très faible quantité de zinc déposée et sa forte dispersion au sein de la poudre, le nombre d'oscillations appréciables sur la zone EXAFS est certes limité mais il permet néanmoins de conclure sur certains points, en particulier de définir plus précisément l'environnement du zinc en surface des particules (§ IV.3.3). Pour tout ce qui est techniques et calculs relatifs à l'obtention et à l'analyse des spectres, une présentation très complète est présentée dans les références suivantes [COH87, KRIL89, AGA79].

IV.1.2 Analyse de la réaction de déposition du zinc métal sur les poudres

Avant d'entreprendre l'exposé des résultats obtenus (§ IV.2), nous présentons en détail l'évolution des quantités de zinc déposées au cours du traitement CSD (Chemical Solution Deposition) et nous comparons ces résultats à ceux rapportés pour le dépôt de zinc métal en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD).

- ***Analyse de la déposition de zinc pour un traitement de 20 h d'irradiation***

L'analyse de la quantité de zinc déposée au cours des étapes d'irradiation et de condensation a permis de mettre en évidence une différence sensible entre ces deux étapes. Il apparaît clairement que l'étape de condensation des résidus de $Zn(Et)_2$ provoque un dépôt supplémentaire (hors irradiation) de zinc en surface des particules de poudre, ainsi qu'une augmentation de la quantité d'oxygène. Les résultats de l'étude réalisée sur une poudre broyée 4 h (MEB : 1.1 μm), sont présentés à la figure IV.1-2.

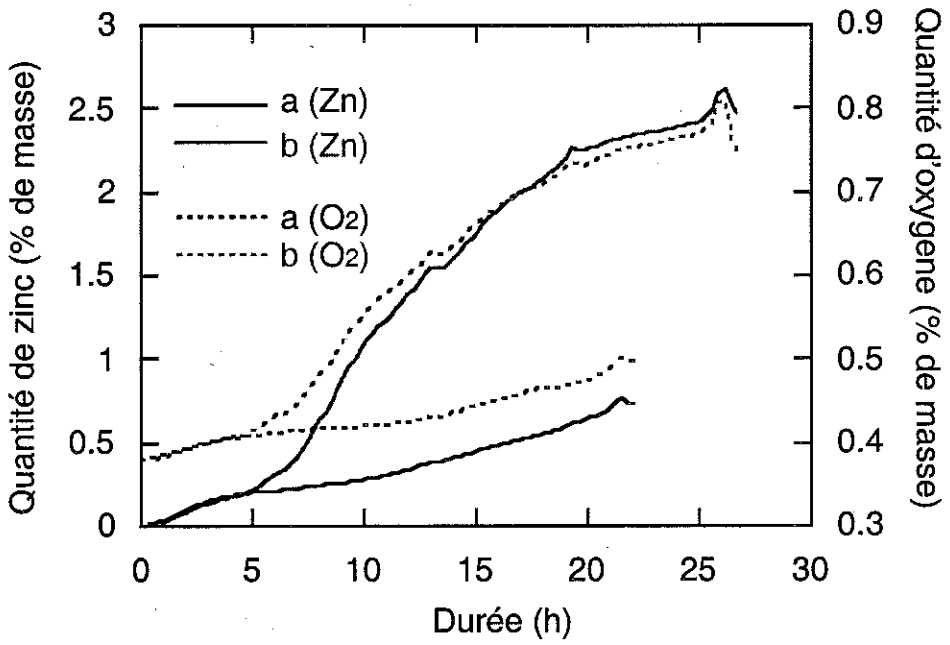


Figure IV.1-2 : Analyse des quantités de zinc déposées suivant les différentes étapes du traitement de stabilisation comprenant 20 h d'irradiations (a) en continu ; (b) fractionnées en 4 traitements de 5 h.

Pour une durée d'irradiation de 20 h (sans interruption), le temps total de traitement s'élève à plus de 22 h. Ce temps prend en compte le temps de brassage de la poudre (en moyenne 2 fois 20 min pour 20 h d'irradiation) et le temps de condensation. Au cours de ce traitement, la quantité de zinc déposée varie très peu durant la première heure d'irradiation (de 0 à 0.05 % de masse). L'observation de ce "retard" est en bon accord avec la littérature. La quantité de zinc déposée augmente ensuite de façon sensible avec le temps d'irradiation, suivant au moins trois étapes :

- de 1 h à 5 h d'irradiation, l'augmentation de la quantité de zinc est due aux mécanismes de photodissociation du $Zn(Et)_2$ (de 0.05 à 0.20 % de masse).
- entre 5 h et 11 h d'irradiation, la quantité de zinc évolue peu (de 0.20 à 0.28 % de masse). Au delà de 11 h d'irradiation, l'augmentation de la quantité de zinc déposée redevient plus importante pour atteindre 0.65 % de masse après 20 h d'irradiation (~ 21 h de traitement). Etant donné l'obscurcissement de la fenêtre de quartz par le dépôt de zinc, il semble que l'inflexion de la variation de la quantité de zinc avec le temps d'irradiation soit en fait due aux effets combinés de catalyse par le dépôt de zinc métal et d'activation thermique de la dissociation du $Zn(Et)_2$ (pression atmosphérique, 43 °C).
- durant l'étape de condensation des vapeurs, le taux de zinc déposé passe de 0.65 à 0.80 % de masse, traduisant une forte décomposition thermique du $Zn(Et)_2$ durant cette étape (10^{-3} mbar, 50 °C). Pratiquement, cette étape s'illustre par une très forte détente des résidus d'hydrocarbures (synonymes d'une bonne photodécomposition

du $Zn(Et)_2$) et par la formation d'un miroir métallique sur les côtés internes de l'enceinte de verre.

Finalement, la quantité de zinc mesurée après un traitement complet (irradiation + condensation + rinçage) comprenant 20 h d'irradiation est de 0.73 % de masse, la perte de 0.07 % de masse de zinc étant vraisemblablement liée au rinçage des poudres dans du n-hexane avant séchage.

Il existe donc une différence notable entre la quantité de zinc déposée après 20 h d'irradiation (0.65 % de masse - irradiation uniquement) et la quantité de zinc mesurée après un traitement comprenant 20 h d'irradiation (0.73 % de masse - condensation et rinçage compris). Il est important de préciser cette différence car, dans la suite de cette étude et sauf précision contraire, nous caractériserons les différents traitements de déposition suivant la variable "temps d'irradiation", finalement plus logique que la variable "temps de traitement". La figure IV.1-3 illustre ces différences pour des temps compris entre 0 et 20 h d'irradiation.

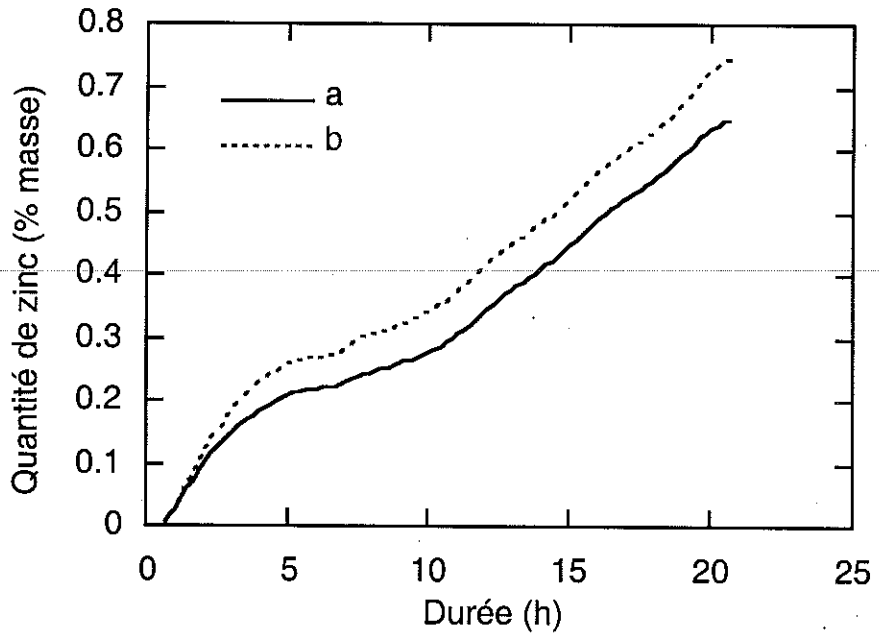


Figure IV.1-3 : Différence de quantités de zinc déposées pour différents (a) temps d'irradiation ; (b) temps de traitement (irradiation + condensation + rinçage).

Durant l'irradiation de la poudre en solution, nous voyons que le taux d'oxygène varie peu, en passant de 0.38 à 0.47 % de masse, puis durant la condensation des résidus de $Zn(Et)_2$, la quantité oxygène atteint finalement 0.51 % de masse. En traçant la fonction $f(\%m_O) = \%m_{Zn}$, il apparaît que la variation de ces deux quantités sont linéairement corrélées (Fig. IV.1-4).

En faisant l'hypothèse que l'oxygène ne contamine que la couche de zinc pour former ZnO, il est possible d'estimer la quantité relative (en masse) de ZnO dans le dépôt total de zinc : en effet, pour une couche entièrement couverte de ZnO, le rapport des masses molaires M_O/M_{Zn} = 0.244, pour une couche dépourvue de ZnO, le rapport est égal à 0. Pour ce traitement surface, nous obtenons avec la pente de la droite représentant $f(\%m_O) = \%m_{Zn}$ un ratio M_O/M_{Zn} = 0.154, soit 63 % de 0.244. Nous en déduisons donc la valeur du rapport de composition du dépôt métallique [ZnO]/[Zn+ZnO] = 63 %. L'analyse XPS (AES) des dépôts de zinc réalisés selon ce type de traitement laisse effectivement apparaître une composition majoritaire en ZnO, la quantité diminuant avec la diminution de l'épaisseur du dépôt. Ceci est en bon accord avec les observations faites pour les poudres de $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ selon le traitement CSD [IZU96].

- ***Analyse de la déposition de zinc pour 4 traitements de 5 h d'irradiation***

Nous pouvons comparer les résultats obtenus précédemment à ceux obtenus pour quatre traitements identiques enchaînés, avec pour chacun 5 h d'irradiation et condensation des résidus, puis récupération des poudres et nettoyage du conteneur en verre. Ce type de traitement permet d'atteindre des quantités de zinc déposées beaucoup plus importantes : 2.48 % contre 0.73 % de masse précédemment. Plus précisément, si le premier cycle amène une déposition identique, nous voyons que le second permet de déposer une quantité de zinc très supérieure à celle d'un traitement réalisé en continu (1.4 % de masse après deux cycles contre 0.4 pour un temps équivalent de traitement continu).

Cette différence de comportement illustre les effets de plusieurs caractéristiques du traitement :

- une très forte limitation de la cinétique de dissociation, la fenêtre de quartz étant rapidement obscurcie par un film de zinc ;
- un effet catalytique du zinc déposé sur la décomposition du $Zn(Et)_2$. En effet, la quantité de zinc déposée lors du deuxième cycle est sensiblement plus importante que celle obtenue lors du premier (cycle 1 : + 0.26 ; cycle 2 : + 1.20 % de masse);
- une baisse de réactivité des surfaces liée à l'augmentation de la quantité de zinc déposée (cycle 3 : + 0.78 ; cycle 4 : + 0.24 % de masse). Nous verrons aussi que la quantité de zinc déposée varie sensiblement avec la taille des particules (§ IV.2.1).
- la formation, pour des quantité de zinc de l'ordre de 2.5 % de masse, de fines particules métalliques.

L'analyse de la variation de la quantité d'oxygène avec la quantité de zinc déposée permet, ici aussi, d'établir une corrélation linéaire (Fig. IV.1-4) (taille de particule : 1.1 µm). Suivant les mêmes hypothèses, nous obtenons dans ce dernier cas un rapport de composition de la couche métallique de [ZnO]/[ZnO+Zn] = 65 %.

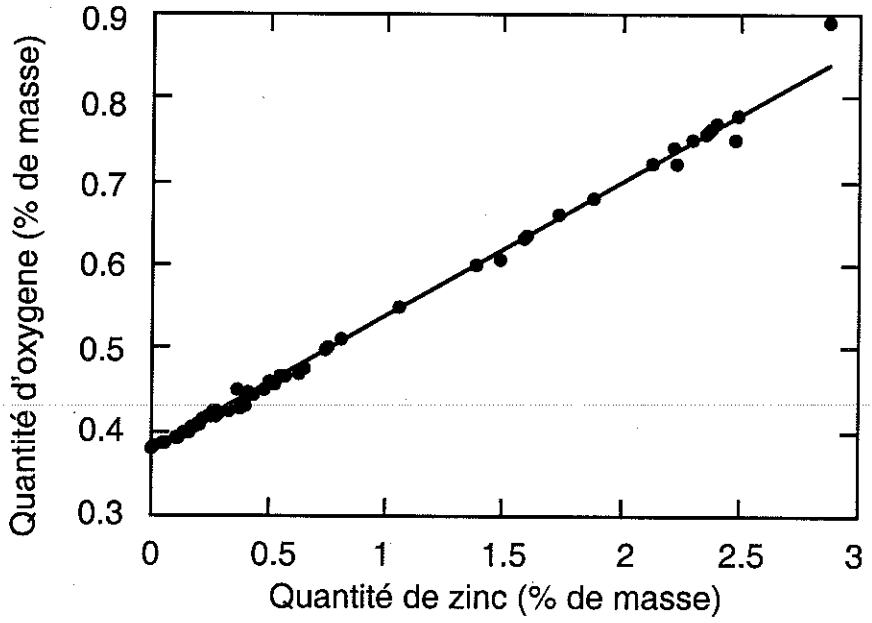


Figure IV.1-4 : Variation de la quantité d'oxygène en fonction de la quantité de zinc déposée (particule : 1.1 µm).

- ***Remarques***

Au cours de l'étude, nous avons aussi mis en évidence les points suivants :

- la présence d'AOT dans la solution de n-hexane contenant le $Zn(Et)_2$, tend à limiter la quantité de zinc déposée. Il est donc important de pouvoir éliminer au maximum le surfactant présent au sein de la poudre après l'étape de broyage, essentiellement par rinçage de la poudre au n-hexane.
- les essais de décomposition thermique du $Zn(Et)_2$ (chauffage de 50 à 100 °C pendant plusieurs heures sans irradiation préalable) n'ont pas permis de mettre en évidence une quelconque décomposition. L'activation thermique de la décomposition, telle que rapportée précédemment, n'est donc possible qu'à condition d'irradier au préalable la solution pour amorcer la décomposition du $Zn(Et)_2$. Néanmoins, notons qu'il est toujours possible de décomposer le $Zn(Et)_2$ thermiquement (~150 - 200 °C à p_{atm}) ou par technique plasma. Ces méthodes ont le désavantage de provoquer la décomposition des résidus d'hydrocarbures et de provoquer une forte contamination de la couche de zinc. Elles s'avèrent donc moins

performantes que la photodissociation dans l'obtention de films de zinc de bonne qualité.

- des essais de condensation du $Zn(Et)_2$ ont été effectués avec une solution non irradiée : les conditions thermodynamiques (50 °C, 10^{-3} mbar) ont permis de déposer une faible quantité de zinc, mais là encore le fait d'irradier la solution au préalable permet d'accroître le dépôt de zinc obtenu au cours de cette étape.
- Il peut paraître paradoxal de stabiliser des poudres magnétiques avec une couche de zinc contenant une forte proportion d'oxygène. Car, nous avons vu qu'il est très important de limiter la contamination des particules par l'oxygène. Cependant, pour ce type de traitement, il semble que la contamination intervienne préférentiellement en surface du dépôt de zinc et se propage vers l'interface dépôt de zinc/surface de la particule. Le maintien des propriétés magnétiques semble donc possible, malgré un taux d'oxygène sensiblement supérieur.

IV.1.3 Autre méthode : dépôt en phase vapeur (CVD)

Telle que rapportée par Iguchi et Izumi [IZU97, IGU96], la déposition de zinc métal en phase vapeur par photodissociation du $Zn(Et)_2$ a également permis de stabiliser de bonnes propriétés magnétiques pour les poudres de $Sm_2Fe_{17}N_3$. La comparaison entre ces deux procédés va nous permettre de mieux comprendre certains phénomènes liés à la photodissociation du $Zn(Et)_2$.

- ***Le procédé de photodécomposition du $Zn(Et)_2$ en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD)***

La CVD se distingue de la CSD par la séparation de la solution de n-hexane contenant le $Zn(Et)_2$ (13.1 mol%, 10 ml) et de la poudre à traiter (2 g). La décomposition est effectuée sous flux d'hélium, dans un récipient en verre ayant une extrémité supérieure en quartz, l'irradiation UV s'effectuant par le haut de la cellule (Fig. IV.1-5). La poudre repose sur un tamis moléculaire (1/16), permettant le passage des UV. Le spectre UV d'irradiation est obtenu par une lampe à vapeur de mercure basse pression (Eikohsha - type EL-S-SQ) pouvant être refroidie par circulation l'eau. Dans le cas de la CVD, nous retrouvons les deux étapes expérimentales nécessaires à la réalisation du traitement de surface, à savoir l'irradiation de la solution, et l'étape de condensation des vapeurs du $Zn(Et)_2$ et des résidus de la photodécomposition.

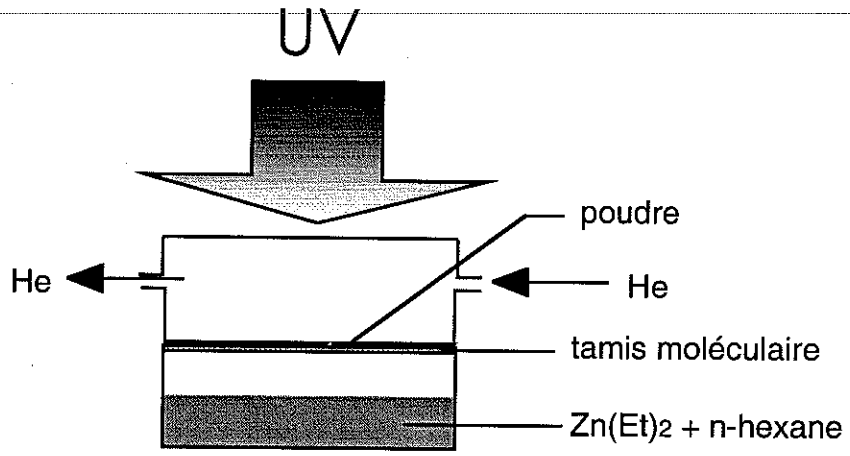


Figure IV.1-5 : Représentation du dispositif expérimental de CVD.

- ***Mise en oeuvre du procédé***

Comme évoqué pour la CSD, les mêmes étapes préliminaires sont nécessaires au traitement de surface CVD des poudres magnétiques. Notons que la poudre n'étant pas en solution, le brassage de la solution (ultra-sons) s'avère rapidement inefficace. Notons aussi que l'irradiation de la solution de $Zn(Et)_2$ s'effectue au travers de deux fenêtres (quartz et verre) contre une seule en CSD (quartz), ce qui tend à limiter la quantité de zinc déposé (0.12 % de masse en CVD contre 0.20 en CSD après 5 h d'irradiation). L'utilisation de polyéthylène fluorure (Fonbrin Y-25/A) ($(-CH2-F-CH2-)_n$) en surface de la lentille de quartz permet de limiter son obscurcissement en empêchant la formation du film de zinc. Par contre, l'obscurcissement du filtre de verre sur lequel repose la poudre ne peut être évité.

- ***Comparatif des dépôts en phase vapeur et en solution***

Telle que rapportée par Izumi et al [IZU97], l'analyse des dépôts de zinc sur les poudres laisse apparaître des différences notables tant dans la composition que dans la nature des dépositions (MEB, XPS) :

- par CSD, le dépôt semble s'effectuer sous forme de film sur toute la surface de la particule (hormis pour l'agrégat) accessible au $Zn(Et)_2$ et au rayonnement UV. La quantité d'oxygène demeure limitée (0.56 % de masse pour des poudres de $Sm_2Fe_{17}N_3$ irradiées 5 h et pour 0.20 de zinc déposé). L'analyse XPS indique une très faible diminution de la quantité de ZnO avec l'épaisseur du film .
- par CVD, le dépôt en surface s'effectue sous forme de nano-particules de zinc. Le procédé étant plus statique (dans la mesure où les particules sont hors solution) que le procédé CSD, la couverture de la surface est plus aléatoire. Nous verrons que la stabilité des poudres et des aimants obtenus s'avère inférieure à celle obtenue par

CSD (pour une même quantité de zinc déposée, voir § IV.3 et V.3). La quantité d'oxygène est inférieure à celle obtenue par CSD : 0.43 % de masse pour les poudres de $Sm_2Fe_{17}N_3$ irradiées 5 h (pour 0.20 % de masse de zinc déposé). L'analyse XPS (AES) des surfaces confirme la présence majoritaire de métal après abrasion superficielle.

La présence du zinc et de son oxyde n'est pas confirmée à partir des diagrammes de diffraction X sur des poudres contenant moins de 3 % de masse de zinc, ce qui montre que le dépôt de zinc est certainement très dilué (surface très dispersée) et ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres (≤ 150 nm) à la surface des particules (ou d'agrégats). A titre comparatif, notons qu'un dépôt de zinc de ~ 1 % de masse effectué par CSD ou CVD sur la surface d'un échantillon massif (0.5 mm * 0.7 mm * 0.2 mm) est clairement identifié par diffraction X.

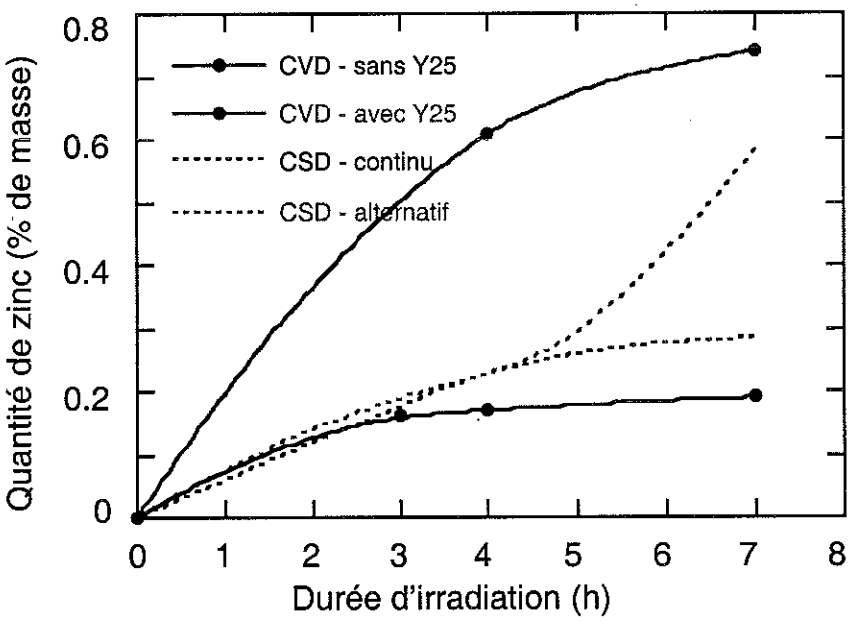


Figure IV.1-6 : Variation de la quantité de la quantité de zinc déposée suivant la méthode de déposition : CSD ou CVD.

Avec la figure IV.1-6, nous vérifions qu'en n'utilisant pas le Fonbrin (Y25) pour éviter l'obscurcissement de la lentille de quartz, la cinétique de dépôt CVD (pour des particules de 3 µm) est très proche de celle obtenue en CSD (pour des particules de 1.1 µm). Par contre, l'emploi de Y25 en CVD permet d'accroître de façon notable la quantité de zinc déposée, et d'obtenir après 7 h d'irradiation des quantités de zinc proches de celles obtenues en CSD lors d'un second cycle de 5 h d'irradiation. La formation du film de zinc en surface de la lentille de quartz limite donc considérablement la cinétique de déposition. Cet effet

permet de ne déposer que de très faibles quantités de zinc en surface des particules, et donc de limiter autant que possible la dilution de la phase magnétique par le zinc métal.

Finalement, nous vérifions tout l'intérêt du procédé CSD, à savoir la dissociation des molécules de $Zn(Et)_2$ adsorbées en surface des particules ou d'agrégats, qui permet la synthèse d'un film de zinc, plus à même de protéger efficacement les surfaces des particules que le dépôt de nano-particules de zinc obtenu par CVD.

IV.2 Influence du zinc sur les propriétés magnétiques des poudres

La présence de faibles quantités de zinc en surface des poudres broyées de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$, doit permettre de garantir de hautes propriétés magnétiques aux poudres, tout en évitant la dilution excessive de la phase magnétique. Au cours de ce paragraphe, nous présentons les principaux résultats obtenus pour le traitement de particules de différentes tailles, pour différents temps d'irradiation (effectuée en continu). Ces résultats, associés aux observations faites lors de l'étude des surfaces, vont permettre de caractériser et de modéliser le dépôt de zinc en surface des particules.

IV.2.1 Analyse en fonction du temps de broyage

L'étude de la variation des propriétés magnétiques en fonction du temps de broyage (de 0 à 4 h) et de la quantité de zinc déposée a été effectuée de façon systématique pour deux traitements de stabilisation, à savoir 5 h et 20 h d'irradiation.

- ***Variations de la quantité de zinc déposé***

Les mesures ICPS ont permis d'évaluer la quantité de zinc déposée sur les particules obtenues après différentes durées de broyage. Figure IV.2-1, nous voyons que la quantité de zinc déposée sur les particules de précurseur (40 µm) est assez faible (5 h : 0.03 % de masse; 20 h : 0.09 % de masse), et augmente avec la surface effective au cours du broyage. Nous obtenons ainsi 0.26 et 0.73 % de masse après respectivement 5 et 20 h d'irradiation sur une poudre broyée 4 h (1.1 µm). D'autres mesures effectuées après 50 h d'irradiation montrent que pour atteindre des quantités de zinc supérieures à 1 % de masse, il est préférable de combiner plusieurs traitements.

La quantité de zinc déposée illustre cependant assez mal le dépôt réalisé : nous verrons, § IV.2.3, que dans l'hypothèse d'un dépôt uniforme et constant sur chaque particule supposée sphérique, l'épaisseur du dépôt obtenu après 5 h d'irradiation en surface des particules décroît fortement lorsque la taille des particules diminue.

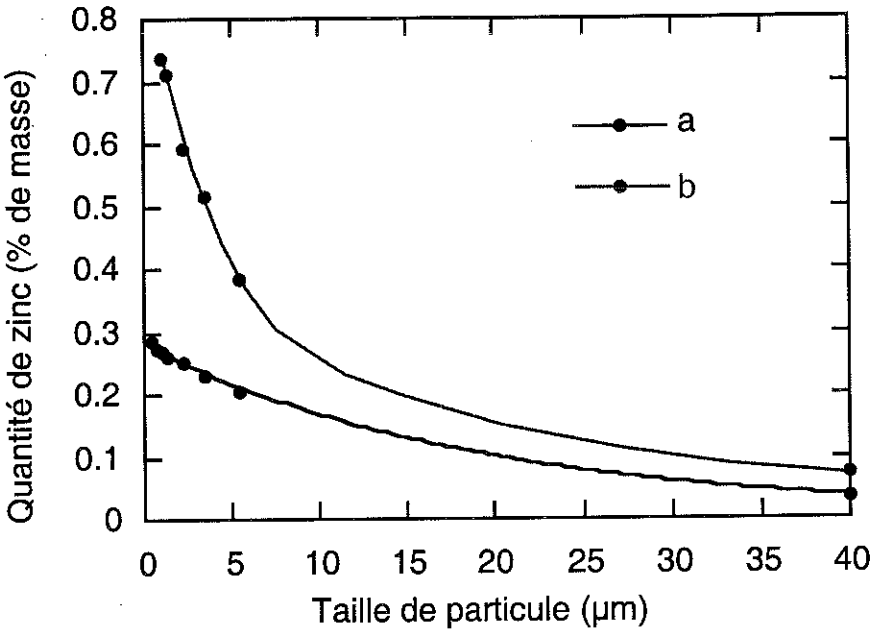


Figure IV.2-1 : Variation de la quantité de zinc déposée en fonction de la taille des particules pour un temps d'irradiation de (a) 5 h ; (b) 20 h.

■ ***Variations des propriétés magnétiques***

Nous distinguons principalement deux effets du dépôt de zinc sur les propriétés magnétiques des poudres :

■ un effet négatif sur la coercitivité : comme le montre la figure IV.2-2a, la coercitivité mesurée sur les poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ est sensiblement inférieure à celle des poudres non traitées, et diminue avec la quantité de zinc déposée. Cet effet peut être attribué à la présence d'oxygène dans le dépôt métallique (ZnO) susceptible de décomposer partiellement le nitrure.

■ un effet positif sur l'aimantation : comme le montre la figure IV.2-2b, l'aimantation mesurée sur les poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ est supérieure à celle des poudres non traitées, mais cet effet décroît avec la quantité de zinc. Après 4 h de broyage et 5 h d'irradiation (0.26 % de masse de zinc ; $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$), l'aimantation à saturation et l'aimantation rémanente atteignent respectivement 15.9 kG et 15.1 kG. L'aimantation à saturation mesurée est 1.2 % supérieure à la valeur maximale de 15.7 kG généralement rapportée par la littérature pour le composé $Sm_2Fe_{17}N_3$ [IRI94]. Cette valeur importante peut être attribué aux effets de la substitution partielle de fer par le cobalt : un tel effet (+ 1.9 % sur l'aimantation à saturation) a déjà été rapporté par Katter et al. [KAT92], l'aimantation à saturation passant alors de 15.2 kG à 15.5 kG pour le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{\sim 3}$. En augmentant le temps d'irradiation (20 h ; 0.73 % de

masse ; $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$) pour une poudre broyée 4 h, l'aimantation rémanente décroît (13.7 kG) mais demeure supérieure à celle de la poudre non traitée (13.1 kG).

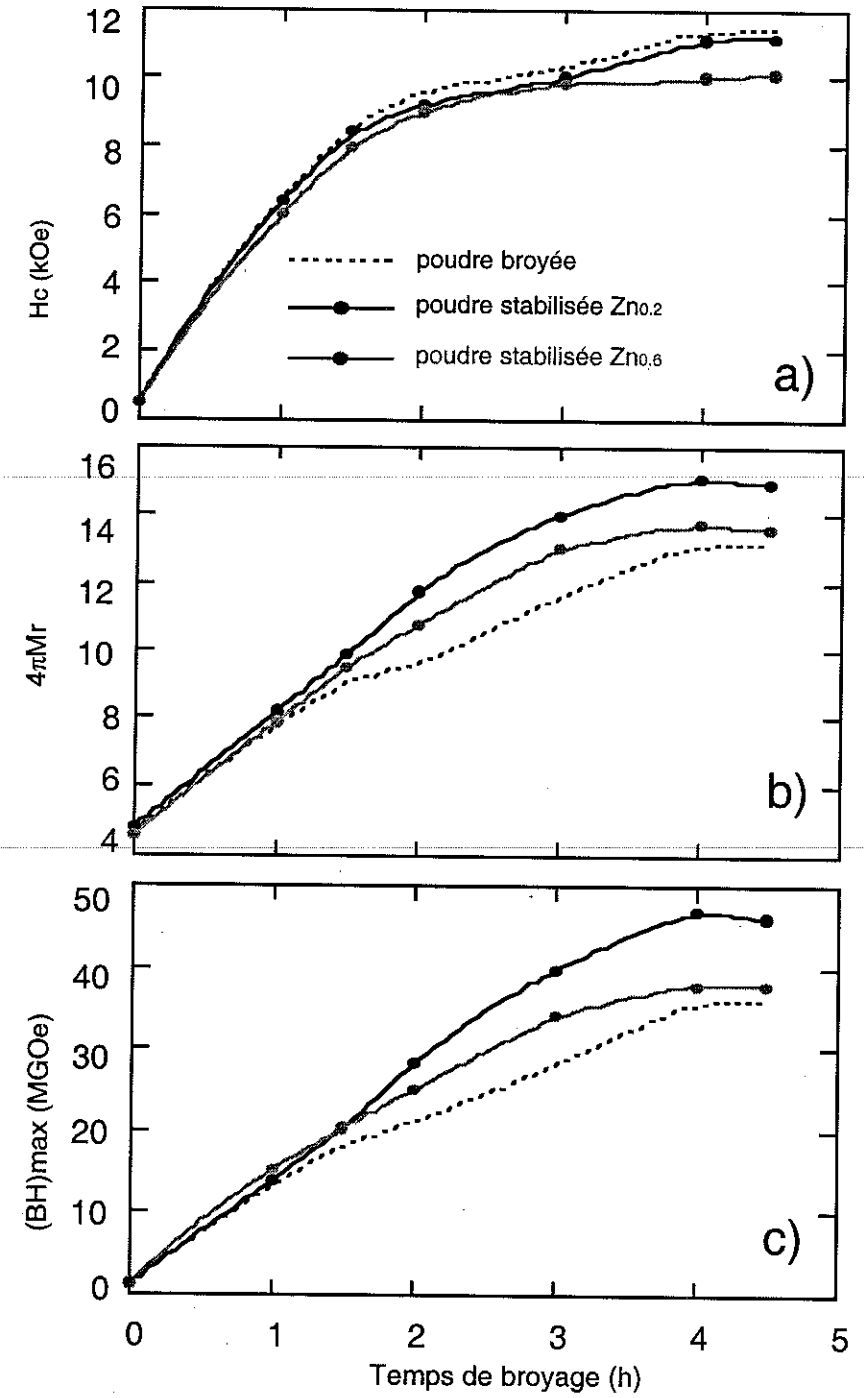


Figure IV.2-2 : Variation en fonction du temps de broyage de (a) la coercitivité (H_c), (b) l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ des poudres après broyage et après stabilisation.

La différence entre les valeurs d'aimantation à saturation maximales (15.9 kG à comparer à 15.5 kG [KAT92]) obtenues respectivement pour les composés $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{\sim 3}$ peut être attribuée à l'oxydation du nitrure, qui est stoppée ou du moins limitée par l'emploi d'un procédé de broyage très propre (faible quantité oxygène) et par le dépôt d'une couche de zinc en surface des particules. En conséquence, les propriétés magnétiques peuvent être conservées à leur niveau optimum. Nous verrons dans le paragraphe suivant, que l'analyse de la quantité d'azote insérée dans des poudres stabilisées confirme ce point. En augmentant la quantité de zinc déposée ($Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$), le taux de dilution augmente et provoque la baisse sensible de l'aimantation.

L'analyse des variations de la rectangularité des cycles d'aimantation (Fig. IV.2-3a) semble aussi confirmer l'idée de la stabilisation des propriétés par dépôt de zinc : la rectangularité mesurée pour les poudres traitées est supérieure à celle obtenue pour les poudres non stabilisées. La rectangularité atteint un second maximum pour les poudres broyées 4 h (42 %). Le zinc semble donc limiter l'apparition de la phase douce en surface des particules, probablement parce qu'il diffuse de façon préférentielle dans Fe (effet Kirkendall [BAS74]). Ainsi, les valeurs de la rectangularité des poudres stabilisées sont corrélées à la formation des phases Zn-Fe ou/et Zn-(FeCo). Expérimentalement, les diagrammes de diffraction X ne permettent pas d'identifier ce type de phases étant donné la très faible quantité relative de zinc déposée. Cependant, nous verrons § IV.3.3 que les mesures EXAFS permettent de mettre en évidence et surtout d'analyser chimiquement le dépôt.

L'influence bénéfique du zinc sur les performances magnétiques (mesurées à température ambiante) est illustrée à la figure IV.2-2c. Le $(BH)_{max}$ maximum est atteint pour une poudre broyée 4 h (1.1 µm) irradiée 5 h ($Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$), avec 46.8 MGOe. Cette valeur est supérieure à la valeur record de ~40 MGOe obtenue par Izumi et al. pour les poudres $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_{\sim 3}$ broyées 1.5 h (3 µm) et irradiées 5 h (0.2 % de masse). En augmentant la quantité de zinc déposée, le $(BH)_{max}$ décroît (avec l'aimantation) pour atteindre 38 MGOe pour les poudres $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. Ces résultats obtenus pour les poudres broyées 4 h ($Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$) sont résumés au tableau IV.2-1

Tableau IV.2-1 : Variation des propriétés magnétiques des poudres en fonction de la quantité de zinc déposée ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Composé	Tps Broyage (h)	Taille part. (µm)	Tps Irradiation (h)	Qté Zn (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Anis. (%)
$SFCN_{2.7}$	4	1.1	0	0	11.4	13.1	36	36	70
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	4	1.1	5	0.26	11.1	15.1	42	46	80
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	4	1.1	20	0.73	9.9	13.7	38	38	80

- ***Variations des taux d'azote et d'oxygène***

L'analyse de la variation des quantités d'azote (Fig. IV.2-3c) et d'oxygène (Fig. IV.2-3b) permet de vérifier l'effet stabilisant du dépôt de zinc en surface des particules : alors que la quantité d'oxygène augmente, la quantité d'azote mesurée au sein des poudres est supérieure à celle des poudres non traitées. Le dépôt de zinc semble donc à même de limiter les pertes d'azote interstitiel, caractéristiques de la démixtion et de l'oxydation du nitrure, et de conserver des propriétés magnétiques potentiellement supérieures aux poudres non traitées (les propriétés magnétiques du nitrure de 2:17 étant étroitement corrélées à la quantité d'azote interstitiel). La corrélation linéaire entre quantité d'oxygène et quantité de zinc déposée, établie pour des dépôts sur des particules de 1.1 µm, n'est plus vérifiée : il semble donc que la taille de particule influence la quantité de dépôt, mais aussi sa qualité (pourcentage de ZnO). En augmentant la quantité de zinc déposée (de 5 h à 20 h d'irradiation), nous voyons que l'effet de stabilisation se renforce. Toutefois, dans ce dernier cas, la dilution de la phase magnétique provoque la baisse des performances magnétiques.

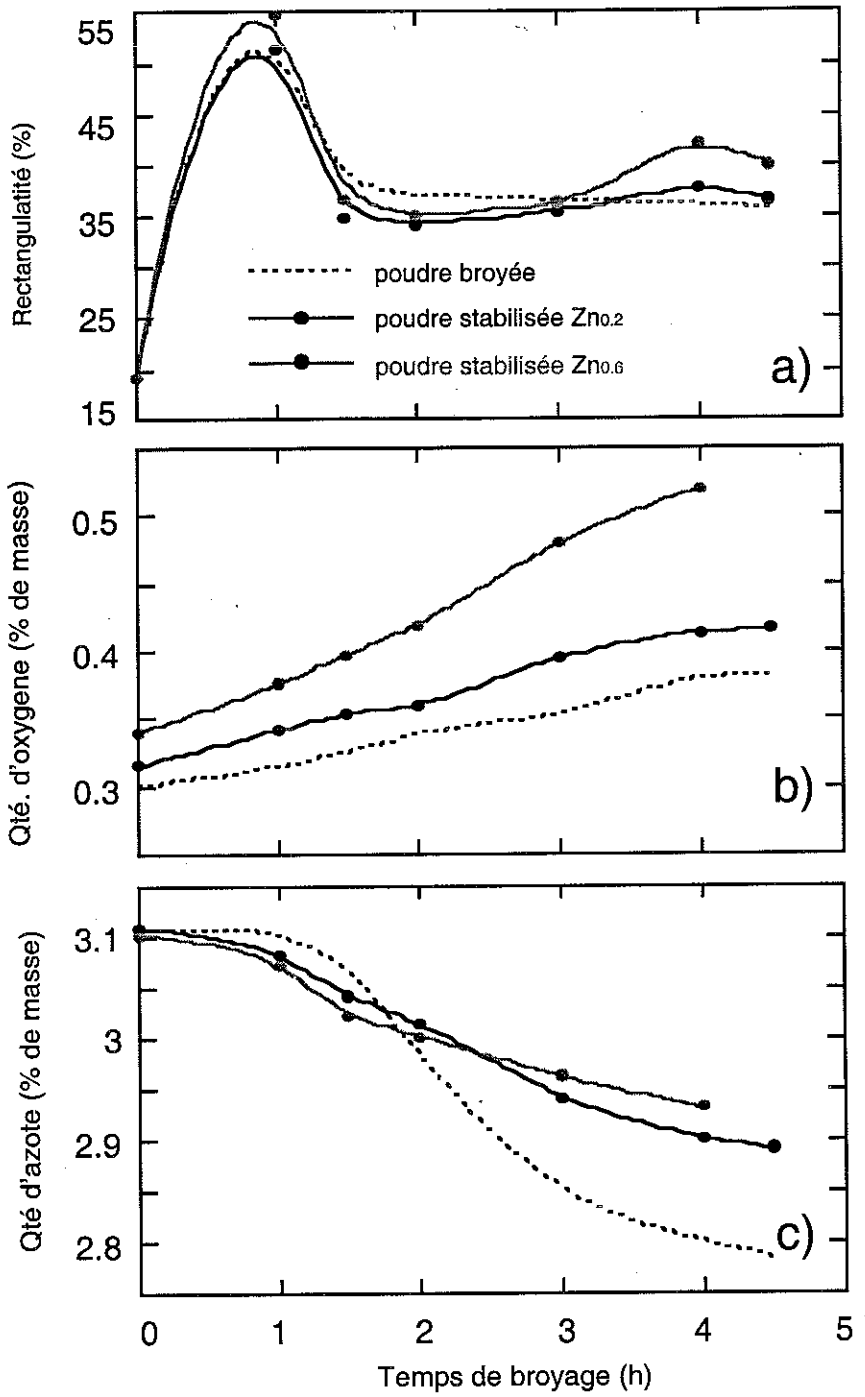


Figure IV.2-3 : Variation en fonction du temps de broyage (a) de la rectangularité des cycles d'aimantations, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote au sein des poudres après broyage et après stabilisation.

IV.2.2 Analyse en fonction de la quantité de zinc déposée

Sur une même taille de particule (1.1 µm) obtenue après 4 h de broyage, nous avons étudié les variations des propriétés magnétiques de poudres composites $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ avec la quantité de zinc déposée. Ces résultats tiennent compte de la variation de densité induite par le dépôt de zinc, variation qui intervient de façon

notable (Δdensité $\geq$ - 0.1g/cm^3) pour une quantité de zinc déposée supérieure à 1.5 % de masse.

- ***Variations des propriétés magnétiques***

Comme nous le voyons sur les figures IV.2-4, la variation des propriétés magnétiques avec la quantité de zinc déposée en surface des particules de $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ se caractérise par :

- pour $z \leq 1.2$ (1.5 % de masse de zinc), les propriétés magnétiques augmentent ($4\pi M_r$, $(BH)_{max}$) avec z pour atteindre un maximum pour $z = 0.2$ (0.26 % de masse). Elles diminuent ensuite du fait de la dilution de la phase magnétique par le zinc déposé. Notons que les performances des poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ demeurent néanmoins supérieures à celles de la poudre non traitée et traduisent l'effet "stabilisant" du zinc.
- pour $z > 1.2$ (1.5 % de masse de zinc), la diminution des performances magnétiques continue au point que les performances des poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ deviennent même inférieures à celles des poudres non traitées.

Pour $z \geq 0.26$ % de masse, les effets combinés de ZnO sur la coercivité, la rectangularité des cycles (Fig. IV.2-5a) et la dilution de la phase magnétique par le zinc sont donc à l'origine de pertes sévères des propriétés. En déposant le moins de zinc possible [0.26 + ε % de masse], nous avons tenter de combiner avantageusement performance et stabilité des propriétés magnétiques, afin de développer des aimants liés possédant la température opérationnelle la plus élevée possible ($\geq$ 100 °C).

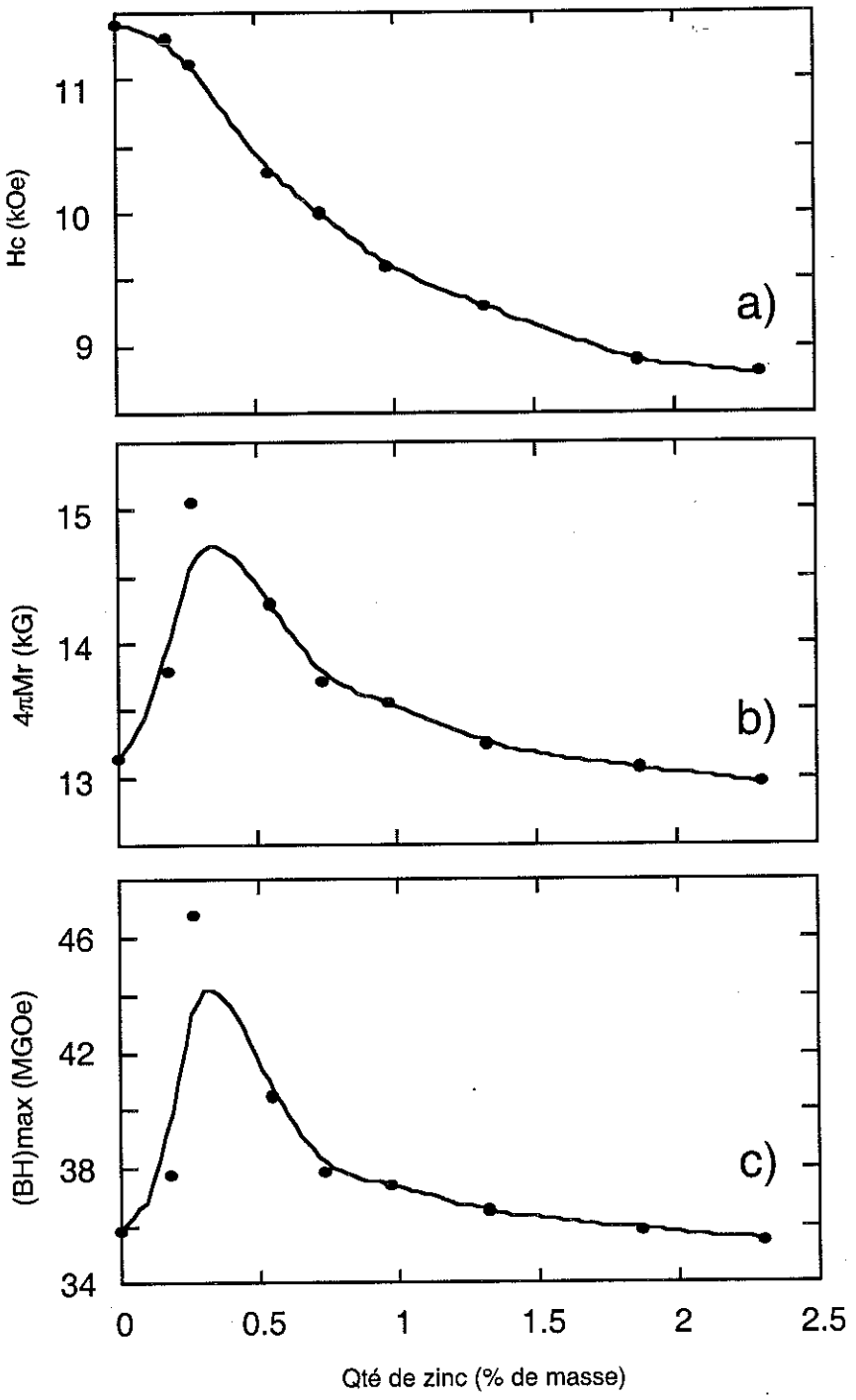


Figure IV.2-4 : Variation en fonction de la quantité de zinc déposée de (a) la coercitivité (H_c), (b) de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ des poudres stabilisées.

■ ***Variations des taux d'azote et d'oxygène***

Nous voyons, figure IV.2-5, que l'évolution de la quantité d'azote perdue par le nitrure se stabilise rapidement avec z. A partir de 0.73 % de masse, l'accroissement du dépôt métallique ne modifie plus la quantité d'azote perdue, intervenant entre la fin du broyage et le traitement d'irradiation. La variation de la quantité d'oxygène est corrélée à la quantité de

zinc déposée : il est possible d'évaluer un rapport de composition du dépôt métallique en surface de particule [ZnO]/[ZnO+Zn] = 65 %

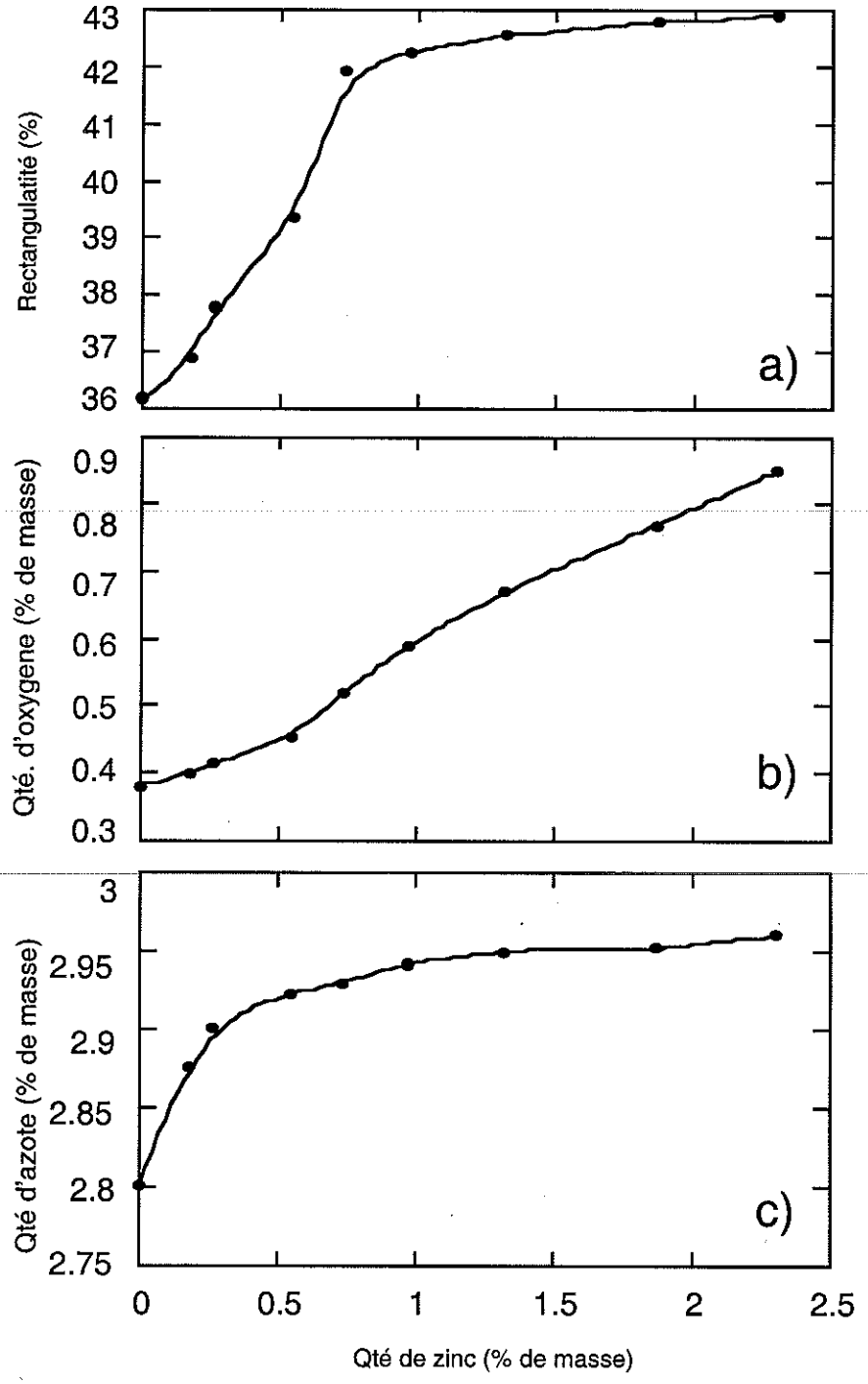


Figure IV.2-5 : Variation en fonction de la quantité de zinc déposée (a) de la rectangularité des cycles d'aimantations, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote au sein des poudres stabilisées.

- ***Variations des paramètres de maille***

L'analyse des diagrammes de diffraction X et l'affinement des paramètres de maille réalisé avec le programme CELREF n'a pas permis de mettre en évidence :

- la formation de phases de type Sm-Zn-FeCo ou/et Zn-(FeCo), et d'identifier les phases ZnO ou même le zinc (vérifiée par AES).
- un quelconque décalage vers les petits angles des pics de diffraction, pouvant traduire une augmentation des paramètres de maille. L'évolution de ces paramètres avec la quantité de zinc déposée ne permet pas de conclure à la diffusion du zinc dans le $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

A température ambiante, les atomes de zinc issus de la photodissociation du $Zn(Et)_2$ s'accumulent donc à la surface des particules, sans diffuser de façon notable dans le matériau.

IV.2.3 Caractérisation de la couche de zinc déposée

L'analyse ICPS permet d'évaluer la masse totale de zinc déposée en surface des particules. Or cette quantité n'est pas directement caractéristique du dépôt réalisé : elle ne permet pas d'évaluer l'uniformité et l'épaisseur du dépôt. Les études EPMA et XPS ne permettent pas non plus d'obtenir ces informations essentielles sur le dépôt de zinc. En établissant certaines hypothèses, nous avons donc modélisé l'épaisseur (r) et l'uniformité du dépôt métallique. Plus précisément, l'épaisseur de zinc est calculée en considérant que :

- la surface de déposition est supposée sphérique, de rayon R déterminé par l'analyse MEB ;
- le dépôt de zinc est uniforme, homogène et d'épaisseur constante sur toute la surface ;
- Le dépôt de zinc (densité : 6.17 g/cm^3) est composé uniquement du métal (7.14 g/cm^3) et de l'oxyde (5.60 g/cm^3), pour approximativement 27 % et 63 % de la couche (taille de particule : 1.1 µm) ;

- ***Modélisation des variations de l'épaisseur du dépôt de zinc***

Nous étudions les variations de l'épaisseur de déposition obtenue en fonction du temps de broyage des poudres, en tenant compte du :

- rayon apparent (MEB) de la particule R_{app} ;
- rayon spécifique (issu de la mesure de surface spécifique) de la particule R_{spe} ;
- rayon des agrégats R_{agr} ;

Ces paramètres permettent de modéliser l'épaisseur de la couche de zinc déposée avec la formule suivante, qui permet de calculer l'épaisseur de zinc déposée sur des sphères de rayon R en fonction des densités respectives du zinc, du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ et du pourcentage pondéral de zinc déposé :

$$r(R) = R\left[\left(\frac{d_{SFCN}}{\left(\frac{1}{\%m_{Zn}} - 1\right) d_{depot\ Zn}} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \qquad (IV.2\text{-}1)$$

En prenant $R = R_{app}$ et $d_{dépôt\ Zn}$ = densité de la couche déposée (5.45 g/cm³) (d_{SFCN} = 7.93 g/cm³, densité du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$), nous obtenons avec $r(R_{app})$ l'évaluation de l'épaisseur de zinc uniformément déposée autour de R_{app}. Pour tenir compte des fissures et des agrégats sur l'épaisseur finale du dépôt, nous utilisons le modèle suivant :

$$r'(R_{app}, R_{spe}, R_{agr}) = \frac{r(R_{app}) + C\, r(R_{spe}) + (1-C)\, r(R_{agr})}{3} \qquad (IV.2\text{-}2)$$

C étant le pourcentage de "fissures" encore présentes au sein des particules de rayon R_{app}, évalué par le rapport $[(R_{spe}-R_{app})/\max(R_{spe}-R_{app})]$ (C = 100 % pour les particules de précurseurs et décroit avec la taille de particule). Nous définissons aussi (1-C) comme étant le pourcentage d'agrégats composant la poudre : en effet, plus les particules sont de petites tailles (et dépourvues de fissures) et plus elles ont tendance à former des agrégats. Expérimentalement, nous avons estimé R_{agr} à 5 µm en moyenne (clichés MEB).

Ce modèle qui ne correspond à aucune observation de fait permet uniquement d'apprécier l'épaisseur du dépôt de zinc sans négliger plusieurs effets généralement ignorés. Nous voyons clairement, figure IV.2-6, lorsqu'on ne considère que le rayon apparent des particules, l'épaisseur de zinc $\mathbf{r}(R_{app})$ décroît notablement lorsque la taille des particules diminue. Par contre, en utilisant la formule IV.2.2, nous voyons que l'épaisseur du dépôt de zinc $\mathbf{r'}(R_{app}, R_{spe}, R_{agr})$ est beaucoup moins sensible aux variations de taille des particules. Nous obtenons ainsi une épaisseur **r'** de dépot de l'ordre de 1.3 nm et 2.4 nm après respectivement 5 h et 20 h d'irradiation.

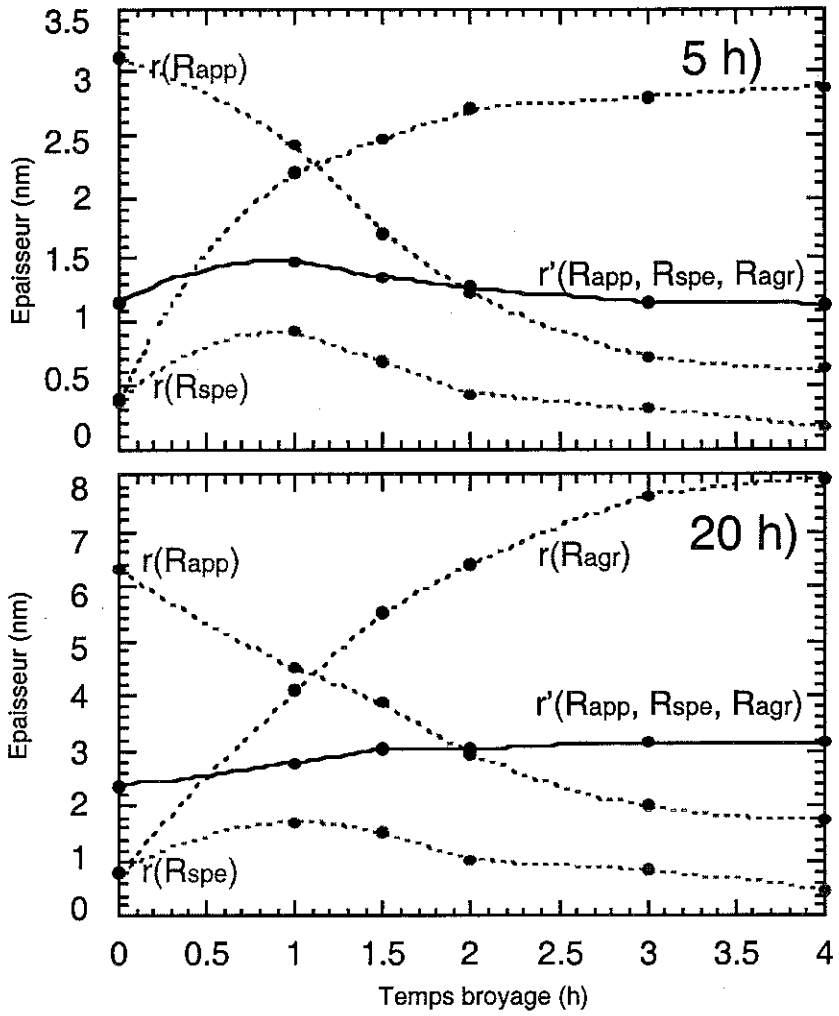


Figure IV.2-6 : Modélisation, en fonction du temps de broyage des poudres, de l'épaisseur de zinc (contenant 65 % de ZnO) dans l'hypothèse d'un dépôt (a) uniforme autour de chaque particule ($r(R_{app})$), (b) autour d'agrégats de 5 µm ($r(R_{agr})$), (c) en tenant compte des fissures ($r(R_{spe})$), (d) en tenant compte des différentes contributions, pour des temps d'irradiation de 5 h et 20 h.

- ***Evaluation de l'épaisseur de dépôt par mesure de surface spécifique***

Nous avons mesuré la variation de surface spécifique suivant le dépôt de zinc. Pour une poudre broyée 4 h et irradiée 5 h (0.26 % de masse), on observe une variation systématique de - 0.09 m^2/g de la surface effective de la poudre traitée. Converti en diamètre moyen de particule sphérique, nous obtenons en comparant les mesures sur les deux échantillons une épaisseur moyenne de dépôt de ~ 5.6 nm pour un diamètre de particule de ~ 0.3 µm. Or si l'on estime (formule IV.2-1) la quantité de zinc nécessaire pour réaliser un tel dépôt, nous vérifions qu'une quantité une zinc très supérieure à 1 % de masse est nécessaire. Il semble donc que la diminution de surface spécifique est plutôt liée à l'augmentation de la porosité au sein des poudres (ex : dépôt d'épaisseur « 5.6 nm effectué sur un agrégat).

▪ ***Conclusions concernant le dépôt de zinc***

Il est très difficile de caractériser expérimentalement le dépôt de nano-couches de zinc en surface de particules. Avec les hypothèses faites précédemment, nous pouvons néanmoins affirmer que :

- le dépôt de zinc obtenu par photodécomposition de $Zn(Et)_2$ ne s'effectue pas de façon uniforme autour de chacune des particules mais semble renforcé sur les agrégats de particules ;
- la modélisation de l'épaisseur **r'** du dépôt de zinc permet d'évaluer l'influence importante des fissures et des agrégats au sein des poudres sur la qualité finale du dépôt. Les épaisseurs de zinc calculées sont indicatives, seule la masse de zinc déposée étant mesurable ;
- l'épaisseur du dépôt de zinc obtenu par cette méthode est de l'ordre de quelques nanomètres en surface de particules ou d'agrégats ;
- le zinc déposé ne diffuse pas dans le composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ pour former des phases Sm-(FeCo)-Zn et/ou Zn-(FeCo) ;
- passer de 5 h à 20 h d'irradiation ne permet que de doubler l'épaisseur de dépôt ;
- l'évolution corrélée de la quantité de zinc et du taux d'oxygène permer d'estimer la composition relative du dépôt à 63 % d'oxyde et 27% de métal;

IV.3 Influence du zinc sur la stabilité thermique des poudres

Comme déjà vu au Chapitre III (§ III.3) pour les poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, la stabilité thermique des échantillons $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ a été évaluée par des mesures VSM à l'ambiante, après chauffage sous argon à 150 et à 300 °C des poudres pendant 1 h, 5 h et 10 h. Dans le cas des poudres stabilisées, nous avons en plus effectué des mesures après chauffage de 1h à 400 °C. Le dispositif expérimental et les techniques de caractérisation utilisées sont les mêmes.

IV.3.1 Analyse des variations à différentes températures

Nous présentons les résultats des composés $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, obtenus après 4 h de broyage et respectivement 5 et 20 h d'irradiation (0.26 et 0.73 % de masse de zinc).

▪ ***Stabilité à 150 °C***

Nous voyons, figure IV.3-1, que l'évolution des propriétés magnétiques et du taux d'oxygène obtenus après 10 h de chauffage à 150 °C révèle une perte notable des performances pour la poudre $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

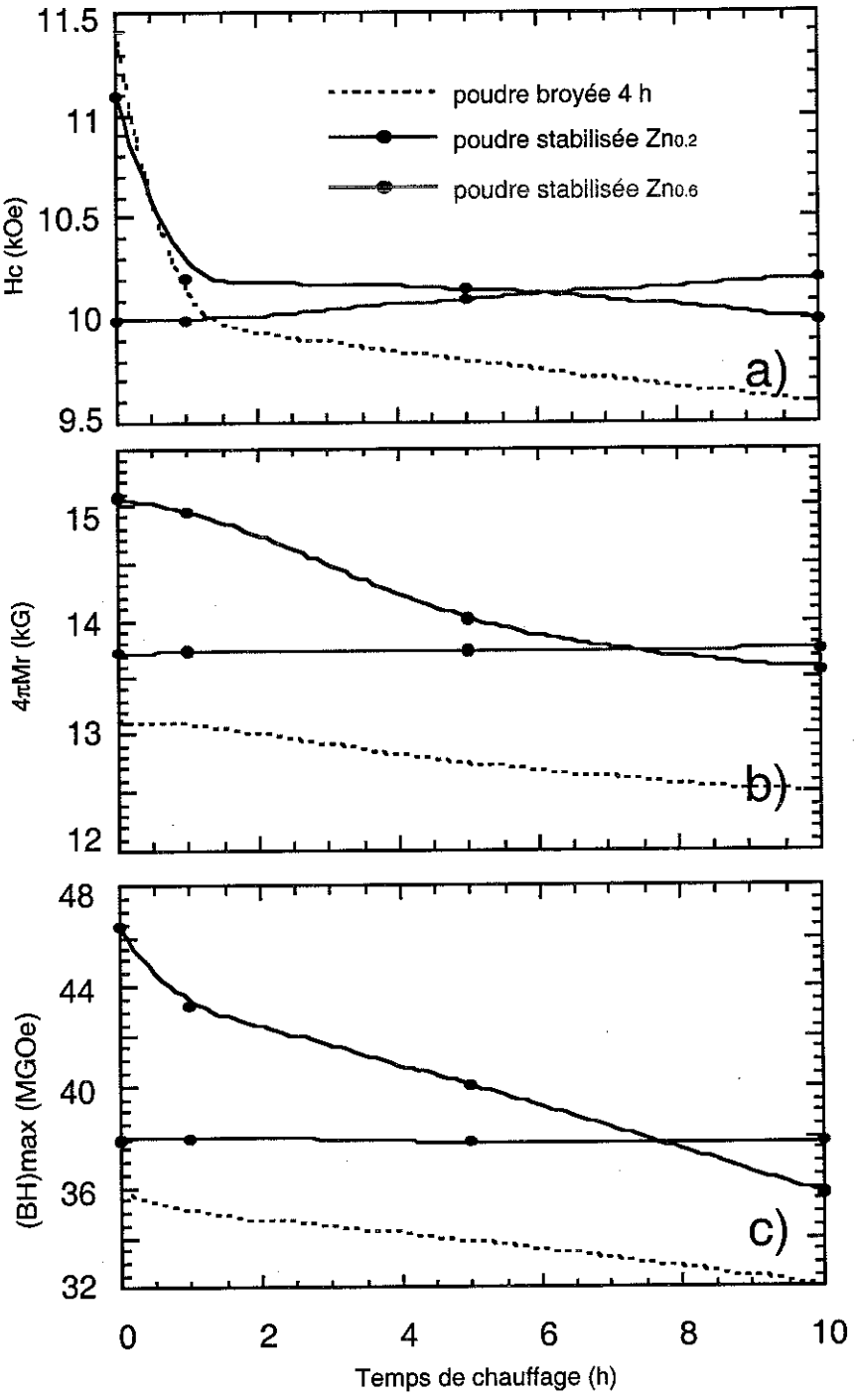


Figure IV.3-1 : Variation en fonction du temps de chauffage à 150°C de (a) la coercitivité (H_c), (b) de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ pour la poudre broyée et stabilisée.

Avec l'augmentation de la quantité d'oxygène (+ 20%) et la perte d'azote (- 4%), la coercitivité décroît rapidement (dès la première heure de chauffage) pour demeurer supérieure à la valeur obtenue pour la poudre non traitée. L'aimantation rémanente diminue plus progressivement avec le temps de chauffage mais reste encore supérieure à celle de la

poudre $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. Pour un dépôt de 0.26 % de masse, on obtient un $(BH)_{max}$ de 36 MGOe (-23 %) après 10 h de traitement, la rectangularité des cycles d'aimantation étant amoindrie par le dépôt de zinc. Ce dernier, obtenu après 5 h d'irradiation, n'est donc pas suffisant (en quantité et/ou en qualité) pour permettre le maintien des propriétés magnétiques à 150 °C.

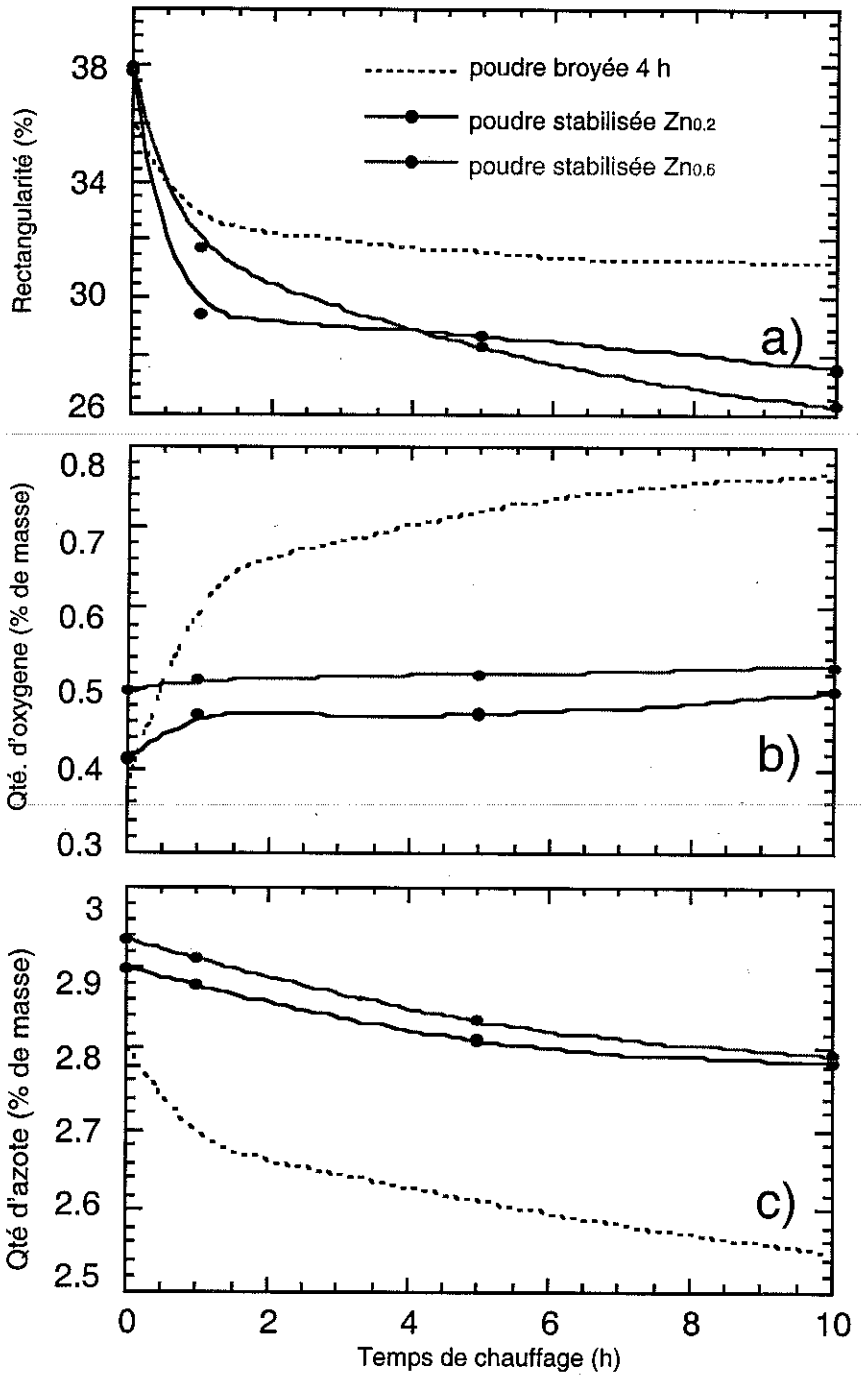


Figure IV.3-2 : Variation en fonction du temps de chauffage à 150°C de (a) la rectangularité des cycles, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote pour la poudre broyée et stabilisée.

En augmentant la quantité de zinc déposé (0.73 % de masse), nous voyons alors qu'il est possible d'augmenter de façon notable le maintien des propriétés magnétiques. La très faible augmentation de la quantité oxygène (+ 7 %) et le maintien de la quantité d'azote illustrent clairement l'effet stabilisant du dernier dépôt. Nous obtenons alors un $(BH)_{max}$ de 38 MGOe après 10 h de chauffage (- 0.4 %), les performances des poudres $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ à l'ambiante étant plus faibles que celles des poudres $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, mais plus stables et résistantes en température. Nous résumons les principaux résultats obtenus pour les composés $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [CSD-IZU97] dans le tableau IV.3-1.

Tableau IV.3-1 : Propriétés magnétiques et taux d'oxygène des poudres stabilisées après 10 h à 150 °C (Ar.) ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$; $SFN_{2.7}$: $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ [IZU97]).

Composé	Tps broyage. (µm)	Qté Zn (%m)	Taille part. (µm)	Tps à 150°C (h)	Oxygène (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Zn_{0.2}/SFN_{2.7}$	1.5	0.20	3.0	10	0.55	6.9	13.8	39
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	4	0.26	1.1	10	0.49	10.0	13.5	32
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	4	0.73	1.1	10	0.53	10.2	13.7	38

La stabilité des propriétés magnétiques à 150 °C est un paramètre essentiel dans le développement d'aimants liés. Nous verrons au Chapitre V, après mélange dans un polymère et pressage sous champ magnétique, que l'aimant formé est stabilisé à 80 °C pendant 4 h. Dans le cas de $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, nous voyons que cette étape ne pose aucun problème.

- ***Stabilité à 300 °C***

En passant de 150 °C à 300 °C, nous avons tenté d'estimer la résistance des propriétés magnétiques de $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. La figure IV.3-3 montre que la réduction des propriétés magnétiques intervient essentiellement après 1 h de chauffage. Le taux d'oxygène variant très faiblement, il semble que la perte d'azote et que la décroissance rapide de l'aimantation principalement, soient issues d'effets combinés d'oxydation et de démixtion thermique du nitrure. L'analyse des diagrammes de diffraction X ne permet cependant pas d'identifier la présence d'une phase douce (Fe-α et/ou Fe-Co).

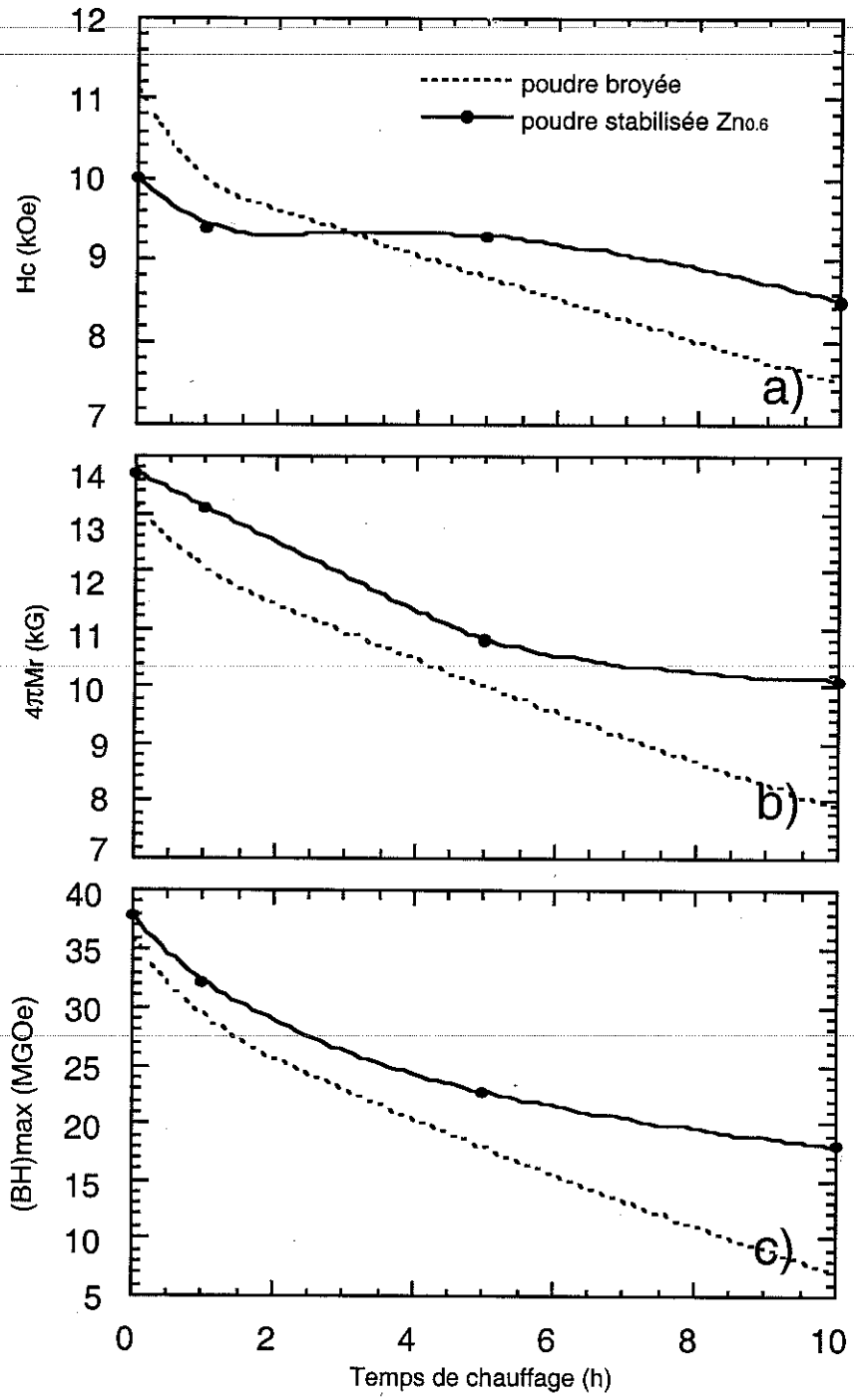


Figure IV.3-3 : Variation en fonction du temps de chauffage à 300°C de (a) la coercitivité (H_c), (b) de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et (c) du $(BH)_{max}$ pour la poudre broyée et stabilisée.

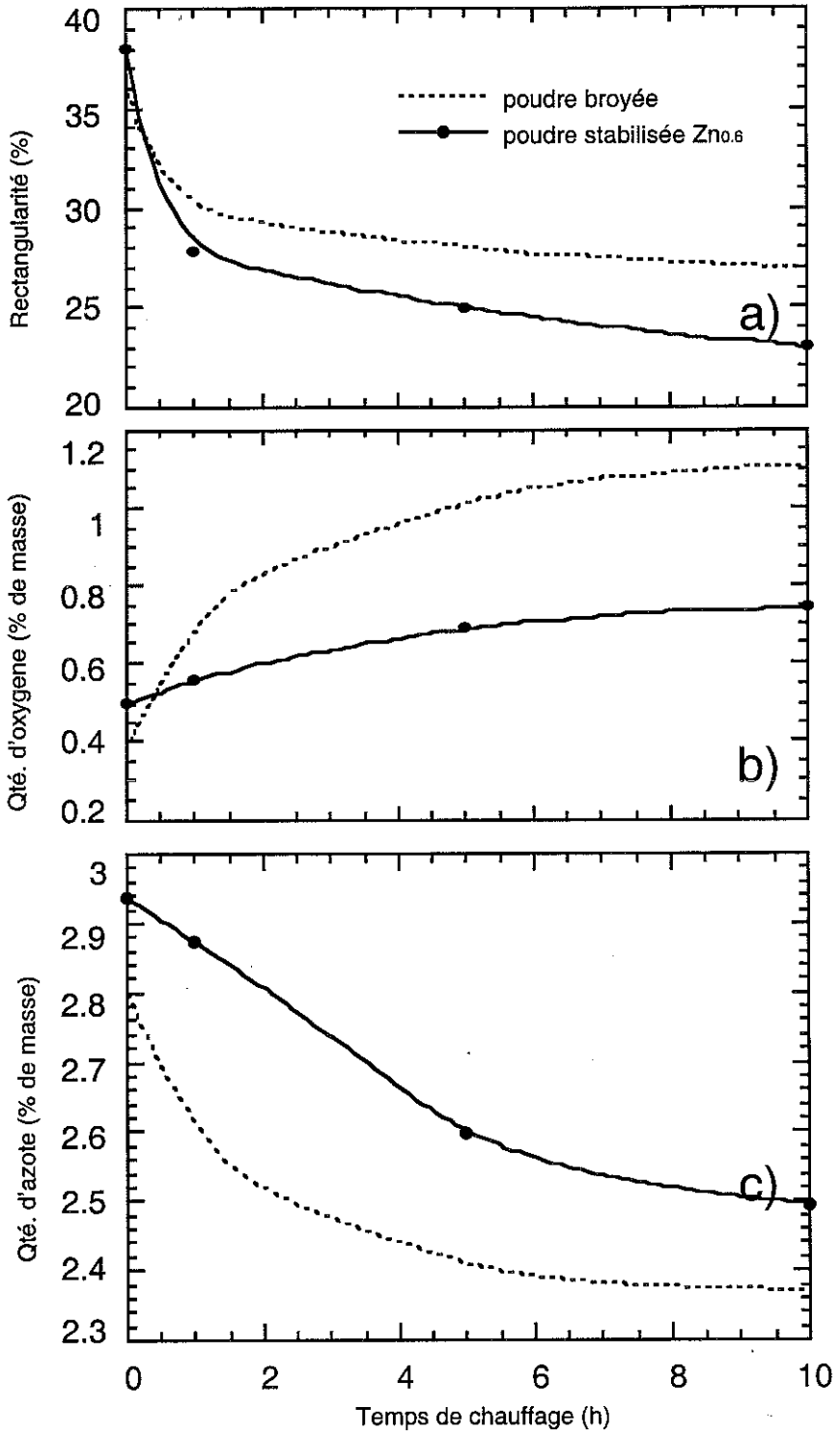


Figure IV.3-4 : Variation en fonction du temps de chauffage à 300°C de (a) la rectangularité des cycles, (b) du taux d'oxygène et (c) du taux d'azote pour la poudre broyée et stabilisée.

Après 10 h de chauffage sous argon, nous obtenons une poudre possédant une coercitivité de 8.5 kOe (- 14 %), une aimantation rémanente de 9 kG (-35 %) pour un $(BH)_{max}$ de 18 MGOe (-53 %). Les pertes sont importantes, même si le zinc permet de

limiter la baisse des performances et de mieux stabiliser $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ que $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [IZU97 - Tab. IV.3-2].

Tableau IV.3-2 : Propriétés magnétiques et taux d'oxygène des poudres stabilisées après 1 h à 250 ou 300 °C (Ar.) ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$; $SFN_{2.7}$: $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ [IZU97]).

Composé	Taille part. (µm)	Qté Zn (%m)	Temp. (°C)	Tps chauffage (h)	Oxygène (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Zn_{0.2}/SFN_{2.7}$	3	0.20	250	1	0.57	7.8	12.6	30
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	300	1	0.55	9.4	13.1	32

- ***Stabilité à 400 °C***

L'évolution des propriétés magnétiques de $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ obtenu après 1 h à 400 °C, permet de vérifier l'effet positif du zinc sur la coercitivité après traitement thermique au voisinage de la température de fusion de ce métal (419 °C). En effet, de nombreux auteurs ont montré que la formation d'une phase riche en zinc de type Fe_3Zn_{10} ou Fe_4Zn_9 permet d'accroître de façon notable la coercitivité des aimants liés par ce métal (≥ 10 - 15 % de masse) [HUA91, END91, CHI95, REI93,94, WEN93,94, KUH92]. Dans notre cas, la quantité de zinc reste très inférieure à ce taux et son effet sur la coercitivité est plus limité (+ 10 % par rapport à la valeur obtenu après 1h à 300), mais confirme l'observation (Tab. IV.3-3). L'effet se vérifie aussi pour le composé $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [IZU97].

Tableau IV.3-3 : Variation des propriétés magnétiques des poudres stabilisées après 1 h à des températures ≥ 300 °C (Ar.) ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$; $SFN_{2.7}$: $Sm_2Fe_{17}N_{2.7}$ [IZU97]).

Composé	Taille part. (µm)	Qté Zn (%m)	Temp. (°C)	Tps chauffage (h)	H_c (kOe)	$\Delta H_c / H_c$ (w%)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Zn_{0.2}/SFN_{2.7}$	3	0.20	350	1	7.1	-	8.3	12
$Zn_{0.2}/SFN_{2.7}$	3	0.20	450	1	7.6	**+ 5.3 %**	7.8	11
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	300	1	9.4	-	13.1	32
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	400	1	10.3	**+ 9.9 %**	9	18

IV.3.2 Analyse des variations en fonction de la température

Les résultats obtenus en température pour les poudres $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ soulignent les effets "stabilisants" du dépôt d'une très faible quantité de zinc.

- ***Variations des taux d'azote et d'oxygène***

En comparant la variation du taux d'oxygène aux différentes températures et durées de traitement précédemment évoquées, nous notons que les poudres traitées au zinc révèlent un taux d'oxygène plus élevé. Mais l'évolution de ce taux avec la température et la durée de traitement est bien moindre que dans le cas des poudres libres. En moyenne, la prise d'un atome d'oxygène provoque la perte de moins de 0.3 atome d'azote par formule : le zinc diminue donc de façon importante la réactivité de surface des composés $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ grâce à son oxydation préférentielle (protection galvanique).

Compte tenu de la forte proportion de ZnO formant le dépôt métallique en surface des particules, la contamination de la phase magnétique par l'oxygène ayant diffusé de l'oxyde ZnO vers la surface des particules ne peut être exclue. Notons aussi que l'existence de zones en surface non recouvertes de zinc pourrait être à l'origine de cette contamination.

- ***Variations de la coercitivité avec la température***

Pour analyser les variations de la coercitivité avec la température T et la durée t de traitement, nous comparons les valeurs des coefficients de perte β(T,t) obtenus à différentes températures après 1 et 10 h de traitement (Tab. IV.3-4). Ces résultats sont aussi comparés à ceux des poudres libres (§ III.3.4) et à ceux obtenus par Izumi et al. [IZU97] pour $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ (Tab. IV.3-5)

Tableau IV.3-4 : Coefficients β(T,t) de perte de coercitivité.

β (T,t) en %/°C	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.090	- 0.126	0	+ 0.016
300 °C	- 0.033	- 0.146	- 0.040	- 0.111
400 °C	-	-	- 0.096	-

Tableau IV.3-5 : Coefficients β(T,t) de perte de coercitivité [IZU97].

β (T.t) en %/°C	$Sm_2Fe_{17}N_3$		$Zn_{0.2}/ Sm_2Fe_{17}N_3$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.022	- 0.042	- 0.015	- 0.076
250 °C	-	-	- 0.242	-
350 °C	-	-	- 0.077	-
450 °C	-	-	+ 0.042	-

Un dépôt de 0.76 % de masse de zinc sur des poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (1.1 µm) stabilise plus efficacement la coercitivité que 0.20 % de masse déposé sur $Sm_2Fe_{17}N_3$ (3 µm).

- ***Perte de flux irréversible***

Pour analyser les variations de l'aimantation rémanente avec la température T et la durée t, on compare les valeurs des coefficients de perte α(T,t) après 1 et 10 h de traitement. Au tableaux IV.3-6 et IV.3-8, les coefficients α(T,t) et α'(T) sont comparés à ceux obtenus pour les poudres libres (§ III.3.3), et pour les poudres $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [IZU97] (Tab. IV.2-7).

Tableau IV.3-6: Coefficients α(T,t) de perte de flux.

α(T,t) en %/°C	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.002	- 0.038	+ 0.001	+ 0.002
300 °C	- 0.055	- 0.245	- 0.030	- 0.230
400 °C	-	-	- 0.313	-

Tableau IV.3-7: Coefficients α(T,t) de perte de flux.

α(T,t) en %/°C	$Sm_2Fe_{17}N_3$		$Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.145	- 0.362	0.000	+ 0.017
250 °C	-	-	- 0.066	-
350 °C	-	-	- 0.341	-
450 °C	-	-	- 0.060	-

Tableau IV.3-8 : Coefficients α'(T) de perte de flux irréversible.

α'(T) en %	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	$Sm_2Fe_{17}N_3$	$Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$
150 °C	- 3.2	+ 0.1	- 18.3	0.0
250 °C	-	-	-	- 6.7
300 °C	- 24.1	- 4.5	-	-
350 °C	-	-	-	- 38.5
400 °C	-	- 34.4	-	-
450 °C	-	-	-	- 42.2

IV.3.3 Le rôle de ZnO

La passivation de films de zinc a été étudiée par de nombreux auteurs [ARM74, McBR78, KAN87, BOH89, MIS91]. La plupart de ces études ont été conduites en milieu alcalins [ARM74, McBR78, KAN87, BOH89], les milieux neutres sinon faiblement alcalins étant rarement utilisés [KAN87, BOH89, MIS91]. Il existe aussi certaines controverses concernant la nature de ces films passivant. Certains auteurs identifient $Zn(OH)_2$ comme composant du film alors que d'autres considèrent que le film ne contient que ZnO. Selon les références [MIS91, CUN87], il semble que le film de zinc passivé en milieu neutre ou faiblement alcalin soit composé de ZnO, alors qu'en milieu alcalin, une couche de $Zn(OH)_2$ recouvre le ZnO. Dans le premier cas, l'analyse de la couche passivée révèle une composition variable selon l'épaisseur du dépôt, passant de $Zn_{1+x}O$ à ZnO sur la partie externe du film [ALK97]. L'hypothèse faite en début de chapitre de la contamination de zinc par l'oxygène pour former ZnO parait donc justifiée.

- ***Principe de la mesure du taux de ZnO***

Les résultats précédents sont en bon accord avec les analyses XPS de différents dépôts de zinc effectués en surface d'échantillons massifs préalablement polis. Ces mesures mettent clairement en évidence la forte proportion de ZnO au sein de la couche, la proportion de zinc augmentant peu à peu avec la diminution de l'épaisseur du dépôt (abrasion).

Les mesures EXAFS au seuil K(1s) du zinc permettent d'identifier de façon formelle un mélange de zinc et de ZnO, plutôt qu'une phase $Zn_{1+x}O$. Ces principaux résultats ont été obtenus en comparant les spectres de l'échantillon $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (riche en zinc) aux spectres de référence des phases ZnO, Zn_9Fe_9, Sm_2Zn_{17}. Il convient de remarquer que le faisceau X ne sonde l'échantillon que sur une profondeur de l'ordre 1000 Å, soit en surface de particule uniquement, la taille moyenne de ces particules étant ~11 fois supérieure (1.1 µm).

Le spectre obtenu pour l'échantillon présente un faible saut de seuil et très peu d'oscillations. La comparaison des spectres et des transformées de Fourier obtenus pour l'échantillon $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et les phases de référence Zn_9Fe_4 et Sm_2Zn_{17}, ne permet pas de conclure à la présence de ce type d'arrangement dans l'environnement immédiat des atomes de zinc. Par contre, en superposant, après normalisation et soustraction du fond, les spectres obtenus pour les échantillons $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (exposés à l'air) et ZnO, nous observons (Fig. IV.3-6) :

• la même "raie blanche" dans les deux systèmes, mais l'épaulement **A** a disparu pour $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

• la double oscillation **B** de ZnO s'est transformée en une seule dans $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

Il semble donc que l'environnement des atomes de zinc ressemble fortement à celui du ZnO, bien que quelques dissemblances apparaissent et qu'il manque un certain nombre d'oscillations. Le système ZnO doit exister dans le dépôt de zinc réalisé en surface de particule de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, mais de façon très désordonnée ou/et sur une épaisseur très faible. On ne peut non plus exclure que le ZnO adopte une structure ordonnée autre $P6_3mc$.

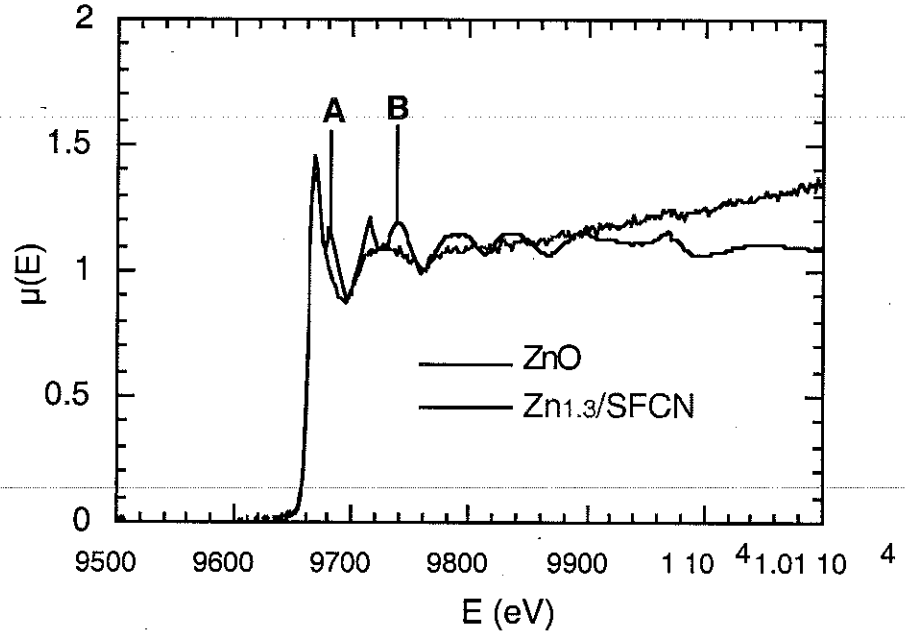


Figure IV.3-5 : Comparatifs des spectres EXAFS des échantillons ZnO et $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

Les transformées de Fourier expérimentales sont délicates à déduire des spectres expérimentaux, en particulier celle de l'échantillon $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (bruit de fond important). La comparaison des transformées de Fourier inverses (TF) théoriques et expérimentales (Fig. IV.3-6) de ZnO permet d'identifier le pic d'oxygène (**A**) et le pic de zinc (**B**). En comparant la TF de $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ à la TF théorique de ZnO (Fig. IV.3-7), nous vérifions la présence des pics (**A**) et (**B**), ce dernier étant nettement moins intense, Nous obtenons donc la confirmation que les plus proches voisins des atomes de zinc sont des atomes d'oxygène. Au delà de 3 Å, le désordre et/ou la faible épaisseur de la couche ne permettent pas de voir d'autres voisins.

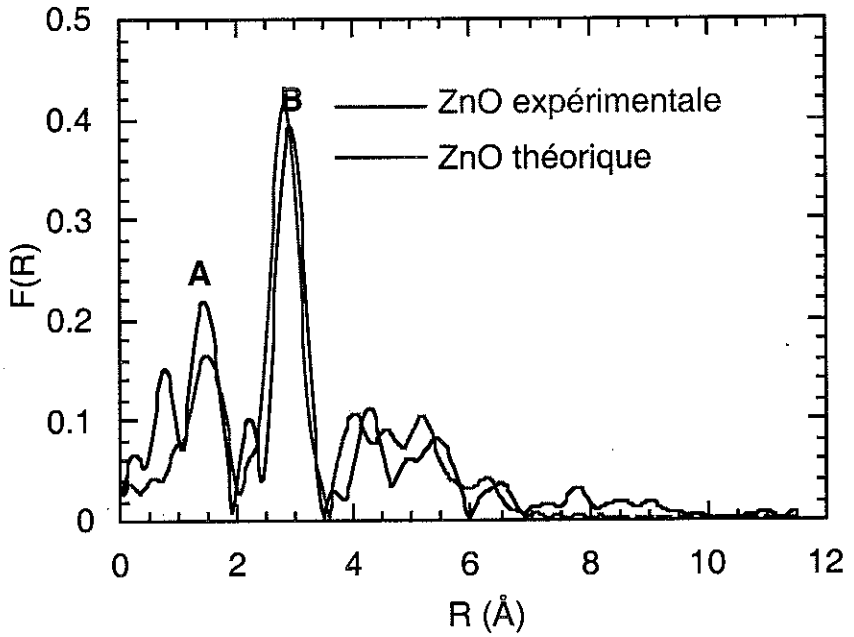


Figure IV.3-6 : Comparaison de la transformée de Fourier inverse théorique et de la transformée de Fourier inverse expérimentale de l'oxyde ZnO.

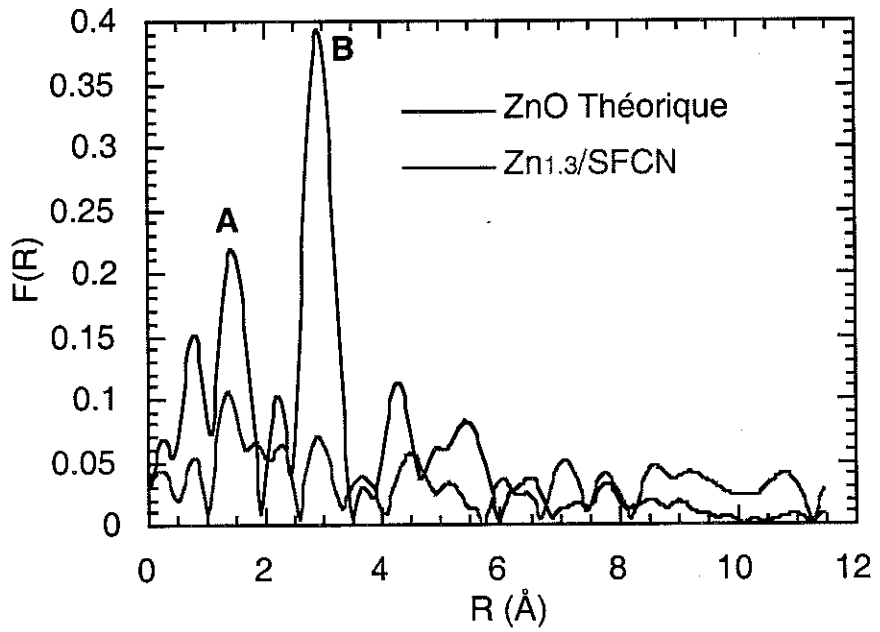


Figure IV.3-7 : Comparaison de la transformée de Fourier inverse théorique de l'oxyde ZnO et de la transformée de Fourier inverse expérimentale de $Zn_{1.3}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

Pour vérifier l'influence de l'atmosphère sur la composition du dépôt de zinc, nous avons étudié la surface d'échantillons massifs (surfaces polies avant dépôt) exposées à l'air, et comparé ces résultats à ceux obtenus pour des échantillons non exposés. On observe à la

figure IV.3-8, que le rapport [ZnO]/[Zn] de l'intensité des pics Auger (après déconvolution) varie de façon très significative suivant la profondeur de la couche :

- pour les échantillons exposés à l'air, [ZnO]/[Zn] varie de ~ 95 % (surface externe du dépôt) à 70 % (après une abrasion de 20 µm).
- pour les échantillons non exposés, [ZnO]/[Zn] varie de ~93 % (surface externe du dépôt) à 55 % (après une abrasion de 20 µm).

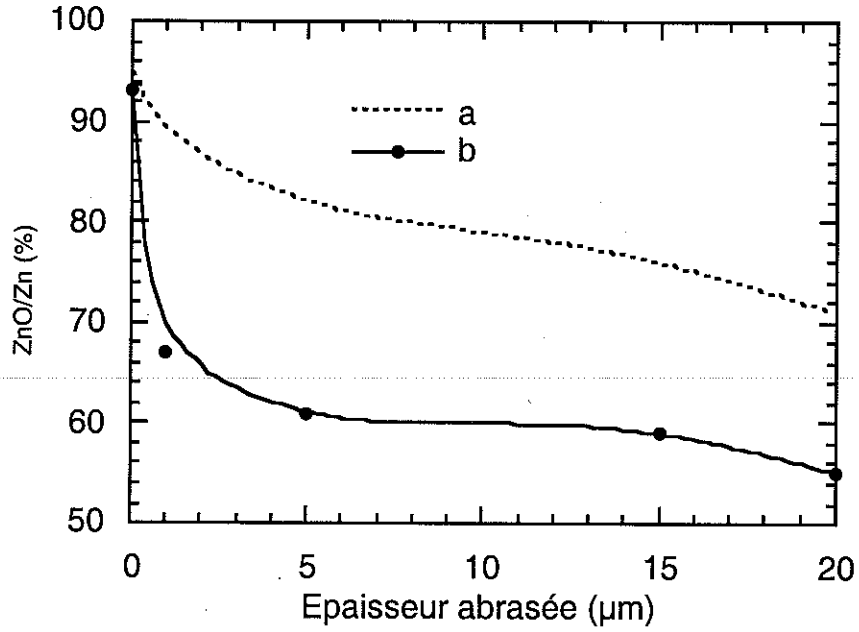


Figure IV.3-8 : Evolution du rapport d'intensité [ZnO]/[Zn] des pics Auger en fonction de l'épaisseur d'abrasion de l'échantillon (référence d'abrasion : SiO_2) pour (a) les échantillons massifs exposés à l'air ; (b) les échantillons non exposés, dans le cas d'un dépôt classique.

La variation de composition avec l'épaisseur du dépôt révèle la diffusion de l'oxygène dans le dépôt métallique pour former un mélange de zinc et de ZnO ($Zn_{1+x}O$ en moyenne!) dont la composition en oxygène est corrélée à l'épaisseur de la couche et au mode de contamination. La présence d'une importante quantité de ZnO dans les échantillons non exposés, et sa variation en fonction de l'épaisseur du dépôt, indiquent une contamination d'origine expérimentale.

Ces observations sont en bon accord avec les calculs du rapport [ZnO]/[Zn+ZnO] sur des poudres non exposées à l'air. La variation de la quantité d'oxygène étant fonction de la quantité de zinc déposée, la pente de la droite $f(\%m_O) = \%m_{Zn}$ permet d'évaluer le rapport des masses molaires M_O/M_{Zn} caractéristique du dépôt obtenu lors de la photodécomposition du $Zn(Et)_2$. A partir de cette valeur, il est possible de déduire celle de la composition du dépôt métallique [ZnO]/[Zn+ZnO], soit 63 % dans le cas d'une irradiation de 20 h et à 65 % pour 4 irradiations de 5 h.

- ***Modifications des conditions expérimentales***

Pour corriger les sources probables de contamination, nous avons modifié l'étanchéité au niveau de la liaison conique (voir Fig. IV.1-1), scellant en boîte à gants les deux pièces de verre formant le récipient d'irradiation. Après irradiation, le récipient est réintroduit en boîte à gants sans condenser alors les résidus de $Zn(Et)_2$. Les résidus de $Zn(Et)_2$ (~ 20 ml) sont dilués dans 800 ml de n-hexane purifié, puis sont stockés sous hotte jusqu'à évaporation complète.

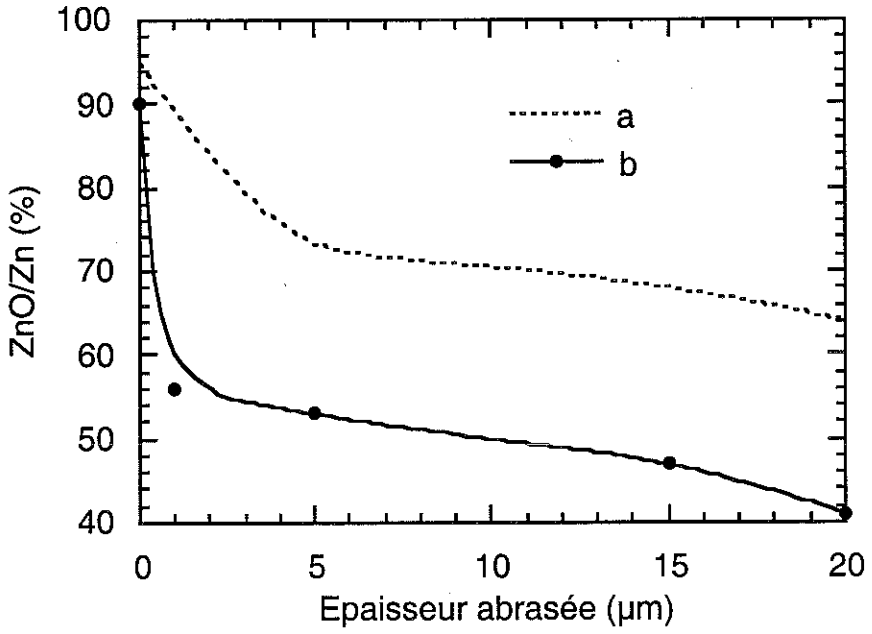


Figure IV.3-9 : Evolution du rapport d'intensité [ZnO]/[Zn] des pics Auger en fonction de l'épaisseur d'abrasion de l'échantillon (référence d'abrasion : SiO_2) pour (a) les échantillons massifs exposés à l'air ; (b) les échantillons non exposés, dans le cas d'un dépôt modifié.

Suite à ce traitement et pour un temps d'irradiation de 20 h, un dépôt de 0.67 % de masse est obtenu (contre 0.73 précédemment), formant une poudre dénommée β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. Alors que les diagrammes de diffraction X ne révèlent aucune différence, l'analyse XPS (AES) des surfaces d'échantillons massifs réalisée par cette méthode met en évidence un rapport [ZnO]/[Zn] nettement inférieur à ceux obtenus précédemment. Nous voyons à la figure IV.3-9, que le ratio [ZnO]/[Zn] des intensités Auger (après déconvolution) varie de façon très significative suivant le type et l'épaisseur d'abrasion de la couche :

- pour les échantillons exposés à l'air, [ZnO]/[Zn] varie de ~ 95 % (surface) à 57 % (intérieur) après une abrasion de 20 µm.
- pour les échantillons non exposés, [ZnO]/[Zn] varie de ~ 90 % (surface) à 43 % (intérieur) après une abrasion de 20 µm.

En supposant que la variation de la quantité d'oxygène (0.45 % de masse) est toujours linéairement corrélée à la quantité de zinc déposée (0.67 % de masse), la pente de la droite $f(\%pondéral_O) = \%pondéral_{Zn}$ détermine le rapport de composition du nouveau dépôt : [ZnO]/[Zn+ZnO] = 45 % (échantillons non exposés à l'air).

- ***Variation de la stabilité thermique***

La diminution de la quantité de ZnO composant le dépôt a des conséquences très intéressantes sur les propriétés magnétiques des poudres. Elle permet notamment à l'ambiante, de maintenir la coercitivité des poudres stabilisées au même niveau que celle des poudres non traitées*. Il résulte que la stabilisation des propriétés à l'ambiante est plus efficace avec un dépôt moins riche en ZnO (voir Tab. IV.3-9).

Tableau IV.3-9 : Variations des propriétés magnétiques à température ambiante des poudres suivant la quantité et la nature du dépôt de zinc ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$)

Composé	Taille part. (µm)	Qté de Zn (%m)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Aniso. (%)
$SFCN_{2.7}$	1.1	0	11.4	13.1	36	36	~ 70-75
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	9.9	13.7	~ 40	38	~ 80
β-$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.67	11.4	13.8	~ 40	39	~ 80

Tableau IV.3-10 : Propriétés magnétiques des poudres stabilisées après 10 h à 150 et 300 °C (Ar.) ($SFCN_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Composé	Taille part. (µm)	Qté de Zn (%m)	Temp. (°C)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$SFCN_{2.7}$	1.1	0	150	9.6	12.5	32
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	150	10	13.7	38
β-$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.67	150	11.5	13.8	39
$SFCN_{2.7}$	1.1	0	300	7.5	7.9	7
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	300	8.5	9	18
β-$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.67	300	10.5	10	22

La stabilité des propriétés magnétiques en température est aussi sensiblement améliorée. En particulier après 10 h de chauffage à 300 °C, le nouveau dépôt permet

* Le nouveau traitement permet aussi d'accroître la valeur de l'aimantation rémanente, la dilution de la phase magnétique étant légèrement plus faible (0.67 contre 0.73 % de masse de zinc après 20 h d'irradiation). Cependant, cet effet n'est pas directement lié à la réduction de la quantité de ZnO.

d'accroître le $(BH)_{max}$ de plus de 20 %. Nous pouvons aussi comparer les variations respectives des coefficients de perte de coercitivité ($\beta(T,t)$) et d'aimantation rémanente ($\alpha(T,t)$, $\alpha'(T,t)$) en fonction de la température et de la durée de traitement.

Tableau IV.3-11 : Coefficients $\beta(T,t)$ de perte de coercitivité.

β (T.t) en %/°C	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.090	- 0.126	0	+ 0.016	0	+ 0.007
300 °C	- 0.033	- 0.146	- 0.040	- 0.111	- 0.025	- 0.057
400 °C			- 0.096	-	-	-

Tableau IV.3-12 : Coefficients $\alpha(T,t)$ de perte de flux.

$\alpha(T,t)$ en %/°C	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$		β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	
	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)	(1h)	(10h)
150 °C	- 0.002	- 0.038	+ 0.001	+ 0.002	0	0
300 °C	- 0.055	- 0.245	- 0.030	- 0.230	- 0.014	- 0.183
400 °C			- 0.313	-	-	-

Tableau IV.3-13 : Coefficients $\alpha'(T,t)$ de perte de flux irréversible.

α'(T) en %	$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$	β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$
150 °C	- 3.2	+ 0.1	0
300 °C	- 24.1	- 4.5	- 1.8
400 °C	-	- 34.4	-

Un dépôt de 0.67 % de masse de zinc ne contenant que 45 % de ZnO permet une stabilisation plus efficace des poudres $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ qu'un dépôt de 0.73 % de masse de zinc contenant 65 % de ZnO. Nous vérifierons, chapitre V, l'influence de ce nouveau dépôt sur la stabilité des aimants.

Conclusion du Chapitre IV

Nous avons montré tout l'intérêt du dépôt d'une faible quantité de zinc en surface de particule, et l'effet stabilisant de ce type de dépôt. L'épaisseur de la couche déposée est de quelques quelques nanomètres. Plus précisèment, nous avons établi la cinétique de déposition du zinc métal issu de la photodécomposition en solution du $Zn(Et)_2$ durant les deux étapes du traitement (irradiation, condensation des vapeurs) (CSD), et permettant le dépôt métallique de bonne qualité, plus uniforme qu'un dépôt en phase vapeur (CVD).

L'étude des surfaces et l'analyse de la variation des quantités de zinc et d'oxygène a permis d'estimer la composition du dépôt métallique. Ce dernier est composé de zinc métal et d'une forte proportion d'oxyde ZnO. De plus, la présence de phase Zn-Fe et/ou Zn-(FeCo), bien que n'étant pas mise en évidence par les différentes caractérisations, ne peut être exclue. En modifiant les conditions expérimentales, nous avons montré qu'il est possible de diminuer la quantité de ZnO composant le dépôt et d'accroitre encore la stabilité des composés.

Nous résumons dans le tableau suivant les meilleures performances obtenues pour les poudres stabilisées à température ambiante :

Composé	Taille part. (µm)	Qté Zn (%m)	Qté ZnO (%)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	Rec. (%)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Anis. (%)
$SFCN_{2.7}$	3.0	0	0	11.4	13.1	36	36	70
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.26	65	11.1	15.1	42	46	80
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	65	9.9	13.7	38	38	80
β-$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.67	45	11.4	13.8	39	39	80

Nous avons donc montré qu'il est possible de stabiliser efficacement les poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ en déposant une faible quantité de zinc à la surface de particule. Cette technique permet d'éviter une dilution excessive de la phase magnétique et de conserver de très bonnes propriétés, indispensables pour l'obtention d'aimants liés performants

Références bibliographiques du Chapitre IV

[AGA79] B.K. Agarwal, X-rays spectroscopy : an introduction, Springer Serie in Optical Sciences, Springer Berlin, 1979.

[ALK97] C.V. D'Alkaine, M.N. Boucherit, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, n. 10 (1997) 3331.

[ARM74] R.D. Armstrong, M.F. Bell, Electrochemistry, Vol.4, Ed. H.R. Thirsk, Chemical Society, London, 1974.

[AYL84] M.R. Aylett, J. Haigh, Springer Series in Chemical Physics (Springer, New York),Vol. 39, 1984, 263.

[BAS74] G.F. Bastin, F.J.J. Loo, G.D. Rieck, Z. Metallkd, 65 (1974) 656.

[BEN89] B.E. Bent, R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 1634.

[BOH89] A.E. Bohe, J.R. Vilche, K. Jüttner, W. Lorenz, W. Paatsch, Electrochem. Acta, 34 (1989) 1443.

[BOR89] E. Borsella, R. Larciprete, Appl. Surf. Sci., 36 (1989) 221.

[CHI95] T.S. Chin, K.H. Cheng, J.M. Yao, J. All. Comp., 222 (1995) 148.

[COH87] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, Photons d'atomes, Savoir Actuel, Eds CNRS, 1887.

[CUN87] M.R. da Cunha, N. Bocchi, C.V. d'Alkaine, Proc. 10th Int. Cong. Metallic Corrosion, New Delhi, India, Vol. IV, 1987, 3941.

[END91] M. Endoh, M. Iwata, M. Tokunaga, J. Appl. Phys., 70-10 (1991) 6030.

[FON93] A. Fontaine, in : Interaction of x-rays with Matter Absorption Spectroscopy, Vol. I, Chap. XV, Eds. de Physique, Paris, 1993.

[GRA76] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, J. Appl. Phys., 47 (1976) 2200.

[HIG86] G.S. Higashi, C.G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 1051.

[HIR93] K. Hiraga, K. Okamoto, T. Irigama, Mater. Trans., JIM-34 (1993) 569.

[HOU86] F.A. Houle, Appl. Phys. A, 41 (1986) 315.

[HOU90] H.Q. Hou, Z. Zhang, U. Ray, M. Vernon, J. Chem. Phys., 92-3 (1990) 1728.

[HU93] J.F. Hu, H. Gerth, A. Forkl, G. Martinek, X.C. Kou, H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. A, 137 (1993) 227.

[HUA91] M.Q. Huang, L.Y. Zhang, B.M. Ma, Y. Zheng, J.M. Elbicki, W.E. Wallace, S.G. Sankar, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6027.

[IGU96] M. Iguchi, Osaka University (Japan), Master Course report (1996).

[IRI94] T. Iriyama, T. Katsumata, R. Muitsi, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 14B (1994) 1063.

[IZU96] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi., Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 894.

[IZU97b] H. Izumi, K. Machida, M. Iguchi, A. Shiomi, G. Adachi, J. All. Comp., 261 (1997), 304.

[IZU97] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, G. Adachi, Chem. Mater., Vol. 9, 12 (1997) 2759.

[KAN87] D.C.W. Kanangara, B.E. Conway, This Journal, 134 (1987) 894.

[KAT92] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 35.

[KRC87] R.R. Krchnavek, H.H. Gilgen, J.C. Chen, P.S. Shaw, T.J. Licata, R.M. Osgood, J. Vac. Sci. Technol. , B5 (1987) 20.

[KRIL89] G. Krill, Absorption X Magnétique, Rayonnement synchrotron magnétique polarisé electrons polarisés et magnétisme, Ed. E, Baurepaire, B. Carriere et J. Kappler, Mittelwhir, 1989.

[KUH92] C. Kuhrt, K. O'Donnell, M. Katter, J. Wecker, K. Schnitze, L. Schultz, Appl Phys. Lett., 60-26 (1992) 3316.

[MAC95] K. Machida, A. Nakamoto, Y. Nakatani, G. Adachi, A. Onodera, J. All. Comp., 222 (1995) 18.

[MAC96] K. Machida, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, Int. Symposium of Rare earth magnets and their application, Sao Paulo, Brazil, 1996, 203.

[MAR88] E.P. Marsch, F.L. Tabares, M.R. Schneider, J.P. Cowin, Springer Serie in Surface Science, Edited by R.H. Stulen, M.L. Knotek, Springer Berlin, Vol. 13, 1988.

[McBR78] J. McBreen, E.J. Cairns, Advances in Electrochemical Engineering, Vol.11., Ed. H. Gerischer, C.W. Tobias, Wiley Interscience, New York, 1978.

[MIS91] H. Mishima, B.A. Lopez de Mishima, E. Santos, C.P. de Pauli, D. Azumi, N. Sato, Electrochem. Acta, 36 (1991) 1491.

[OSG83] R.M. Osgood Jr., Annu. Rev. Phys. Chem., 34 (1983) 77.

[OSG85] R.M. Osgood, H.H. Gilgen, Annu. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 549.

[OTA91] Y. Otani, A. Moukarita, H. Sun, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 69 (1991) 6735.

[PER94] J.P. Perez, Université Claude Bernard de Lyon (France), Thèse (1994).

[REI93] B. Reinsch, H.H. Stadelmaier, G. Petzow, IEEE Trans. Magn., 29-6 (1993) 2830.

[REI94] B. Reinsch, H.H. Stadelmaeier, G. Petzow, 13th International Workshop on RE Magnets and their Applications, Birmingham, UK, 1994, 733.

[ROD92] W. Rodewald, M. Velicescu, B. Wall, G.W. Reppel, Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications, Canberra, Australia, 1992, 191.

[ROD93] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, M. Velicescu, P. Schrey, J. Appl. Phys. 73 (1993) 5899.

[STE88] E.A. Stern, X-rays Absorption, Chem. Analysis, Chap. 1, Eds. John Wiley and Sons, 1988.

[SUZ92] S. Suzuki, T. Miura, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 994.

[SUZ93] S. Suzuki, T. Miura, M. Kawasaki, IEEE Trans. Magn., MAG-29 (1993) 2815.

[WEN93] P.A.P. Wendhausen, D. Eckert, A. Handstein, K.H. Muller, G. Leitner, R. Skomski, J. Appl. Phys., 73-10 (1993) 6044.

[WEN94] P.A.P. Wendhausen, B.P. Hu, B.Gebel, D. Eckert, A. Handstein, K.H. Muller, IEEE Trans. Magn., 30-2 (1994) 610.

[YAM93] H. Yamamoto, J. Iwasawa, T. Kumanbara, T. Kojima, IEEE Trans. Magn., MAG-29 (1993) 2845.

Chapitre V

Elaboration d'aimants liés anisotropes

V.1 Pressage uniaxial sous champ magnétique 201
V.1.1 Principe et procédures expérimentales 204
V.1.2 Densification et orientation des poudres dans l'époxy 207
V.1.3 Matrice époxy et résistance à la corrosion 211

V.2 Les propriétés magnétiques des aimants liés 214
V.2.1 Influence de la densité de l'aimant 214
V.2.2 Influence de la quantité de zinc déposée 219
V.2.3 Analyse locale du taux d'orientation des particules 222

V.3 Stabilité thermique et résistance à la corrosion 227
V.3.1 Stabilité thermique des aimants 227
V.3.2 Propriétés électrochimiques des échantillons 232
V.3.3 Résistance à la corrosion des aimants 237

Conclusion 243
Références 245

A l'issue du Chapitre IV, il apparaît clairement que la stabilité des propriétés magnétiques des poudres de $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ peut être optimisée par le dépôt d'une fine couche de zinc en surface de particule. Au cours de ce dernier chapitre, nous allons voir dans quelle mesure il est possible de fabriquer des aimants liés anisotropes performants à partir de ces poudres composites ($Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

V.1 Pressage uniaxial sous champ magnétique

Généralement, les aimants liés anisotropes de $Sm_2Fe_{17}N_y$ sont obtenus par compression uniaxiale des poudres dans une matrice liante époxy ou métallique, après l'orientation de ces particules sous champ magnétique. La fabrication d'aimants performants est donc directement corrélée au taux de compaction et d'orientation des poudres au sein de la matrice.

En utilisant 2.5 % de masse d'époxy, Suzuki et al. [SUZ93] ont obtenu des aimants $Sm_2Fe_{17}N_y$ liés possédant un $(BH)_{max}$ de 18.3 MGOe et une densité de 6.1 g/cm^3 (contre 7.67 g/cm^3 pour la poudre seule [KAT92b]). Suzuki et al. ont aussi étudié la variation des propriétés magnétiques des aimants en fonction de la pression de compaction. Ils ont montré que des pressions de 0.8 à 1.0 GPa sont nécessaires à l'obtention de taux de compaction satisfaisants et de $(BH)_{max}$ élevés, en notant cependant une décroissance de la coercitivité avec la pression. Yamamoto et al. [YAM93] ont obtenu des aimants $Sm_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{17}N_3$ liés possédant un $(BH)_{max}$ de 15.7 MGOe et une densité de 5.93 g/cm^3 (contre 7.80 g/cm^3 pour la poudre seule [KAT92]), en utilisant 3 % de masse d'époxy et en appliquant une pression uniaxiale de 0.78 GPa. En utilisant 10 à 15 % de masse de zinc, Rodewald et al. [ROD93] ont obtenu des aimants liés possédant des propriétés magnétiques très inférieures à celle obtenues pour les aimants liés dans l'époxy, avec un $(BH)_{max}$ de 9 MGOe. La dilution de la phase magnétique dans la matrice de zinc est trop importante pour permettre des performances élevées. Les coefficients de température (mesurés entre 50 et 100 °C) de l'aimantation rémanente (α) et de la coercitivité (β) pour les aimants liés dans l'époxy sont respectivement de -0.08 %/°C et -0.53 %/°C [SUZ93, YAM93], contre -0.05 %/°C et -0.45

%/°C pour les aimants liés au zinc [ROD92]. Ces coefficients de température, et la résistance à la corrosion de ces échantillons sont supérieurs à ceux généralement rapportés pour des aimants NdFeB [SUZ93]. Nous présentons, tableau V.1-1, un comparatif des propriétés magnétiques rapportées pour différentes poudres de SmFeN et aimants liés correspondants (dans une matrice métallique ou époxy).

Tableau V.1-1 : Comparatif des propriétés magnétiques de différentes poudres et aimants liés Sm-Fe-N (SFN_y : $Sm_2Fe_{17}N_y$; $SF_{0.8}C_{0.2}N_y$: $Sm_2(Fe_{0.8}Co_{0.1})_{17}N_y$; $SF_{0.5}C_{0.5}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{17}N_y$).

Composé	Poudre libre			Aimant lié (métal)			Aimant lié (époxy)			Réf.
	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	
$SFN_{2.3}$	1.0			5.5	5					[OTA91]
SFN_y				10.8	8.3	11				[HUA91]
$SF_{0.8}C_{0.2}N_y$	1.0			14.0	6.5	8				[END91]
SFN_3	8.0	10.0	21					9.0	17	[IRI92 ,KOB92]
SFN_y	8.6	13.4	30				8.5	9.7	18	[SUZ93]
SFN_y	6.8	12.0	21	>25.0			6.9	8.3	13	[SUZ92]
SFN_y	10.4	13.0	30							[FUK92]
$SF_{0.8}C_{0.2}N_3$				14.2			6.1	9.6	16	[YAM93]
$SF_{0.5}C_{0.5}N_{2.7}$					6.7		4.7	5.8		[ROD92]
SFN_y	7.0	10.0		11.1	6.6	8				[ROD93]
SFN_y				18.0						[MUL92, WEN92, HAN92]

Pour éviter la dilution de la phase magnétique par la matrice liante et conserver un niveau de propriétés optimum, certains auteurs ont préparé des échantillons sans matrice liante. Le frittage des particules de poudre de $Sm_2Fe_{17}N_y$ étant impossible en utilisant les techniques conventionnelles, Hu et al. [BP.HU93] ont rapporté la préparation d'échantillons $Sm_2Fe_{17}N_y$ frittés en utilisant une technique de compression explosive, par application d'une onde de choc très importante. Hu et al. ont ainsi obtenu un aimant fritté de SmFeN possédant un $(BH)_{max}$ de 11 MGOe et une densité variant de 6.0 à 7.4 g/cm^3 (contre 7.67 g/cm^3 pour la poudre libre [KAT92]). La rectangularité du cycle d'aimantation de ces échantillons est supérieure à celle obtenue pour des aimants liés, mais la taux de compaction de ces poudres n'excède pas 90 %. Les coefficients de température de l'aimantation rémanente (α) et de la coercitivité (β) obtenus pour ces aimants sont respectivement de -

0.076 %/°C et -0.51 %/°C entre 50 et 100 °C. Afin d'accroître encore le taux de compaction, Machida et al. [MAC93] obtiennent après pressage uniaxial sous 3 GPa un taux de compaction de ~ 100 %, mais les propriétés magnétiques des échantillons sont très limitées, en particulier la coercitivité et la rectangularité des cycles sont très amoindries. Oda et al. [ODA95] ont utilisé des pressions de plus de 30 GPa pour fritter des échantillons de $Sm_2Fe_{17}N_y$ par compression explosive. Dans les conditions optimales, le taux de compaction obtenu est de 97 % pour un $(BH)_{max}$ de 10.5 MGOe.

D'autres auteurs ont aussi tenté d'utiliser les techniques de frittage conventionnelles (compression modérée et chauffage à 800 - 1200 °C) en utilisant le composé $Sm_2(FeM)_{17}C_x$, beaucoup plus stable que le nitrure [MOI88]. L'aimant fritté ainsi obtenu est ensuite carbo-nitruré [CHE96,97]. La densité obtenue pour les aimants $Sm_2Fe_{16.6}Mo_{0.4}C_{1.2}N_{1.7}$ et $Sm_2Fe_{16.6}Cr_{0.4}C_{1.2}N_y$ est de près de 90 % pour un $(BH)_{max}$ de respectivement, 16.8 MGOe et 15 MGOe. La stabilité de ces échantillons frittés est toutefois beaucoup plus limitée que celle obtenue pour des aimants liés.

Ces différentes études permettent de mettre en évidence certaines caractéristiques de la fabrication des aimants liés par compression :

- la coercitivité décroît sensiblement avec la pression appliquée ;
- au delà d'une certaine valeur, variable suivant les échantillons et la technique de mise en forme utilisée, la pression endommage de façon irréversible toutes les propriétés magnétiques des poudres ;
- la densité des aimants augmente avec la pression et la taille de particule des poudres compactées ;
- l'aimantation rémanente augmente avec la densité et l'orientation des échantillons ;
- la stabilité des échantillons augmente avec la quantité de liant utilisé ;

Finalement, les meilleurs résultats obtenus pour des aimants $Sm_2Fe_{17}N_y$ liés sont rapportés par Izumi et al. [IZU96,97]. En compressant des poudres de $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ sous 1.4 GPa (pressage uniaxial) et 17 kOe (1.7 T) liées dans 2.5 wt% d'époxy, ils ont obtenu des aimants relativement denses (6.1 g/cm^3 contre 7.66 pour la poudre libre) et très performants, avec un $(BH)_{max}$ de 22.1 MGOe. Ces échantillons combinent avantageusement faible quantité de liant (époxy) et stabilité des propriétés (dépôt de zinc en surface de particule). L'utilisation d'une pression modérée, sous argon, limite l'endommagement des propriétés magnétiques lors de la mise en forme de l'aimant et permet d'obtenir un taux de compaction de l'ordre de 80 %. Le développement d'une résine époxy spéciale facilitant la

rotation des particules liées sous champ magnétique permet d'obtenir un taux d'orientation de prés de 90 %. Néanmoins, la stabilité thermique de ces échantillons demeure relativement limitée.

En appliquant ce type de procédé aux poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$, nous avons obtenu des aimants liés performants et plus stables que ceux à base de $Zn_z/Sm_2Fe_{17}N_y$. Dans ce premier paragraphe, nous détaillons la mise en oeuvre du procédé original et son application aux poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$.

V.1.1 Principe et procédures expérimentales

L'orientation de poudres ferromagnétiques anisotropes (idéalement monocristallines) par application d'un champ magnétique est largement utilisée pour obtenir des matériaux orientés [CHI64,RAT52]. Dans la synthèse d'aimants liés anisotropes, les particules de poudres sont liées dans la matrice (époxy dans notre cas), le mélange est alors placé sous champ magnétique statique pour induire l'orientation des particules, en alignant leur axe facile. La forme de l'échantillon est choisie pour minimiser le champ démagnétisant (cylindre ou pavé allongé suivant l'axe d'orientation). Le champ magnétique utilisé étant statique, on parle généralement d'alignement statique des particules. Ce procédé permet l'alignement des particules suivant un axe cristallographique (l'axe facile), les deux autres axes étant orientés de façon aléatoire. Il se distingue de l'alignement dynamique, obtenu par rotation, oscillation du champ magnétique ou en champ pulsé, qui permet d'étendre l'orientation aux 3 axes cristallographiques [ZHA97].

Une fois orienté, le mélange est compressé sous champ magnétique pour être densifié au maximum, tout en conservant son orientation préférentielle. L'utilisation d'une contrainte uniaxiale appliquée perpendiculairement à l'axe de texture permet de renforcer l'orientation par fluage des particules au sein de la matrice époxy (plus ou moins liquide). Quand l'époxy se solidifie, l'orientation préférentielle des particules est figée. La combinaison "in-situ" du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale permet d'élaborer l'aimant en une seule opération. Les échantillons obtenus selon ce procédé sont denses et massivement orientés.

- ***Le procédé de mise en forme des aimants***

Quatre étapes sont nécessaires à la mise en forme des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$:

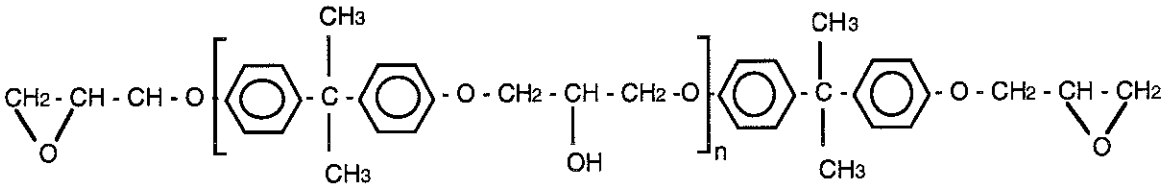
- la préparation de la résine époxy ;
- le mélange de la poudre et de la résine ;

- la mise en forme de l'aimant par compression sous champ magnétique ;
- la stabilisation de l'aimant ;

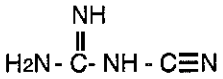
Toutes ces étapes sont effectuées sous argon.

L'époxy est préparée à partir du mélange d'une résine (type diglycidyl éther de bisphenol-A) et d'un durcisseur (dicyandiamide). Aucun agent accélérateur n'est utilisé (exemple : 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurea)). La figure V.1-1 résume le schéma réactionnel de formation des chaînes transversales et linéaires établissant un réseau tridimensionnel, caractéristique des produits thermodurcissables [ARN95, BRAN65]. Nous distinguons deux types de réactions lors de l'établissement de ce réseau :

- réaction du groupe époxy avec le dicyandiamide (majoritaire mais lente) ;
- réaction du groupe époxy avec le groupe phénol et/ou alcool (polyaddition) (réaction minoritaire mais catalysée en milieu acide) ;



a) Résine



b) Durcisseur

Figure V.1-1 : Représentation de la formule (a) de la résine et (b) du durcisseur.

On ajoute à ce mélange une faible quantité d'acide palmitique (CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH) qui tend à faciliter l'orientation des particules dans la matrice époxy (lubrifiant) [IGU96]. La présence d'un acide tend aussi à catalyser la réaction de polyaddition, favorisant la formation de chaînes polymères linéaires et induisant un caractère thermoplastique à la résine. En chauffant le mélange sous champ magnétique, l'orientation des particules s'effectue plus efficacement (+ 10 % sur la valeur de l'aimantation rémanente). Pour 1 g de résine, nous ajoutons 0.06 g (6 % de masse) de durcisseur et 0.001 g (0.1 % de masse) d'acide palmitique. L'époxy obtenue possède les propriétés suivantes :

- semi-fluide à température ambiante ;
- fluidité accrue avec la température (≤ 100 °C) pour des temps de chauffage courts (≤ 20 min) ;
- densité du mélange ~0.5 g/cm³ avant séchage (0.6 g/cm³ une fois sèche) contre ~1 g/cm³ pour une époxy "classique" de poids moléculaire supérieur ;

La faible quantité de durcisseur ralentit considérablement la réaction de polycondensation de l'époxy et en chauffant le mélange pendant un temps relativement court, nous vérifions que l'époxy devient de plus en plus fluide. Pour obtenir une polycondensation satisfaisante (thermodurcissement), il est nécessaire de chauffer pendant au moins 4 h à 80 °C. Ce traitement est effectué après mise en forme de l'aimant, durant l'étape finale de stabilisation.

Pour mélanger la poudre à l'époxy de façon homogène, cette dernière est dissoute dans une solution de méthyl-éthyl-cétone (MEK), puis mélangée à la poudre. Pour 0.4 g de poudre, nous utilisons 0.01 g de résine époxy (2.5 % de masse) et 0.0475 g de MEK (11.8 % de masse). La poudre est ensuite séchée (évaporation du MEK) puis introduite dans le porte échantillon utilisé pour le pressage (voir Fig. V.1-2). L'ensemble est hermétiquement fermé, puis mis à l'air pour être installé sur une presse verticale de 40 tonnes (Yupoc -40-D). Le porte échantillon est chauffé pendant 15 min à 100 °C. En cours de chauffage, le champ magnétique (17 kOe) est maintenu durant la compression. A l'issue de ces étapes, l'aimant est "chassé" du porte-échantillon et récupéré en boîte à gants pour y être stabilisé (4 h à 80 °C, Ar.).

- ***Mise en oeuvre du procédé***

Certains préliminaires sont nécessaires au traitement de surface des poudres magnétiques, à savoir :

- nettoyage des porte-échantillons ;
- préparation de l'époxy (quelques heures à l'avance) ;
- nettoyage et dégazage de la verrerie utilisée pour la stabilisation des aimants (4 h à 200 °C) ;

Le pressage des aimants, la mesure des propriétés magnétiques et celle de la densité des échantillons sont effectués au laboratoire de Daïdo Special Steel, par l'équipe du Dr. Iriyama.

- ***Les techniques de caractérisation***

Comme précédemment, les échantillons ont été caractérisés 1 semaine maximum après leur obtention. Les caractérisations de structure, de microstructure, et de l'étude des surfaces sont identiques à celles rapportées Chapitre III (§ IV.1.1).

➠ *Mesures magnétiques* : La mesure des propriétés magnétiques est effectuée à température ambiante(sous air) sur un magnétomètre VSM Riken Denshi modèle BHV-50 après saturation sous champ magnétique pulsé de 80 kOe (8 T). Les mesures de perte de flux irréversible sont effectuées (sous air) par un système intégré TOEI TDF-5-200. Le coefficient de perméance ($P_c = 4\pi M/H$) vaut 1. L'aimantation de l'échantillon est mesurée à 0 °C, puis l'échantillon est chauffé 1 h à la température T et l'aimantation est remesurée, puis l'aimant est refroidi à 0 °C et à nouveau mesuré. La différence entre les deux mesures d'aimantation permet de calculer la perte de flux irréversible à la température T. Une mesure complète (0 à 180 °C ; pas de 2.5 °C) de perte de flux est effectuée en un peu plus de 3 jours.

➠ *Mesure de texture* : La caractérisation de texture cristallographique des aimants (orientation des cristallites) est obtenue par diffraction X. La comparaison des intensités mesurées sur échantillons texturés et aux intensités théoriques sur échantillon non texturé, fournit les paramètres quantitatifs de la texture. Cependant, la répartition spatiale complète des orientations n'est pas accessible par cette technique [CHAT94]. Pour atteindre cette description, on travaille sur des échantillons polis suivant différentes directions.

V.1.2 Densification et orientation des poudres dans l'époxy

L'étude de compression à froid de poudre de NdFeB dans une matrice époxy réalisée par Rodrigues et al. [RODR96] met en évidence quatre paramètres importants de la densification des poudres dans cette matrice :

- la pression ;
- le type de polymère ;
- la quantité de polymère ;
- la taille des particules de poudre.

Dans le cas du composé $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ lié dans l'époxy, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la fraction volumique de poudre incorporée à l'époxy est la plus importante. Pour cela, il est impératif d'utiliser une forte pression, une quantité minimale de résine et une taille de particule correspondant aux performances magnétiques les plus élevées.

- ***Pressage uniaxial sous champ magnétique***

Par combinaison du champ magnétique et de la contrainte uniaxiale, l'orientation de ces particules s'effectue selon cinq étapes distinctes (Fig. V.1-2) :

- **(1)** le porte échantillon installé sur la presse est chauffé 15 min à 100 °C sous argon. La fluidité de la résine augmente et permet aux particules de poudre d'orienter leur axe c parallèlement à la direction du champ magnétique appliqué. Un champ magnétique de 18 kOe (1.8 T) est suffisant pour induire l'orientation dans le porte-échantillon.
- **(2)** en maintenant chauffage et champ magnétique, la contrainte est appliquée progressivement, via le piston du porte-échantillon. Le mélange subit une déformation plastique importante qui accroît l'orientation des particules dans le plan de l'échantillon (fluage). Dans un premier temps, la vitesse de compaction (ou consolidation) est relativement élevée : le mélange poudre-résine adopte une structure compacte jusqu'à ce qu'un équilibre dynamique s'établisse entre la compacité et les contraintes de friction au sein de la structure. On a alors un fluage de type secondaire, proportionnel à la contrainte ou au gradient de contrainte présent, entraînant le mouvement irréversible des porosités du matériau et un écoulement viscoplastique de la résine. Le fluage de la couche de zinc ne peut être exclu, sans déformation plastique des particules de poudre.
- **(3)** le chauffage est stoppé. Le champ magnétique et la contrainte sont maintenues. Le séchage de la résine fige l'orientation des particules, consolide le matériau et assure sa cohésion. La mobilité des porosités diminue et la contrainte de friction au sein du réseau augmente (fluage ternaire).
- **(4)** le champ magnétique est relâché. La contrainte est maintenue pour éviter un relâchement de l'orientation et permettre une densification accrue lors du retrait de l'époxy (de -0.2 à -0.5 % en volume) avec le séchage.
- **(5)** la contrainte est relâchée mais pour éviter l'apparition de microfissures, le piston reste en position serrée pendant plusieurs heures avant le démoulage de l'échantillon à la presse ($P \leq 30$ MPa).

Les effets combinés du champ magnétique, de la température et de la contrainte ont pour conséquences l'établissement d'un équilibre dynamique entre orientation, adoucissement et consolidation du mélange poudre-résine. Quand la température décroît et que la réticulation de l'époxy s'amorce (étape 3), le mouvement des porosités devient de plus en plus difficile. Il s'ensuit une accumulation de contraintes locales pouvant entraîner la décohésion brutale du matériau. L'analyse de la répartition de la force de compression ($F = \sigma_{zz}.S_{appl.} = 0.7\ 10^5$ N) suivant les différentes sections de l'échantillon (respectivement 0.5, 0.15 et 0.075 cm^2) permet d'établir sommairement que :

- les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sont respectivement de 2.5 et 6.6 fois supérieures à σ_{zz}, et favorisent l'orientation des particules de forme anisotrope suivant l'axe de texture ;

- la concentration des contraintes est maximale au centre de l'échantillon, plus faible au niveau des cotés, des arrêtes et des angles.

Cette différence entre coeur et périphérie de l'échantillon accentue le comportement fragile de l'aimant lié avec une très faible quantité d'époxy. Finalement, à l'issue du relâchement de certaines des contraintes internes et à la réticulation du polymère, le matériau adopte son état définitif.

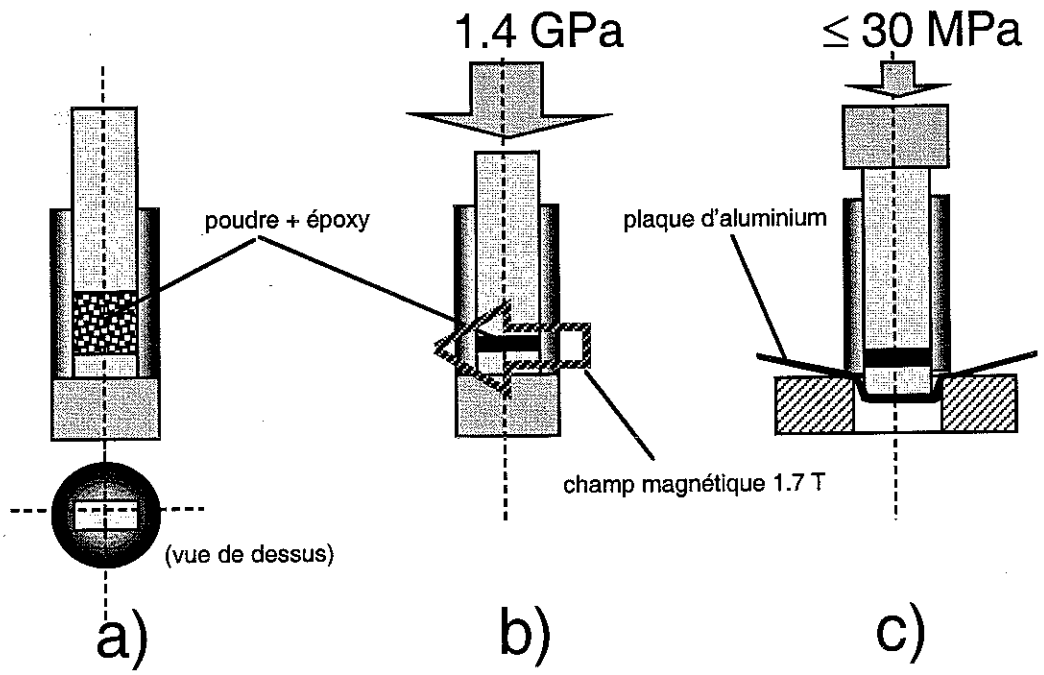


Figure V.1-2 : Représentation schématique des différentes étapes de la réalisation d'un l'aimant : (a) avant le pressage ; (b) durant le pressage sous champ ; (c) durant le démoulage.

- ***Calcul du taux de compaction des poudres***

Le calcul de la densité est effectué par mesure du volume et pesée de l'échantillon stabilisé. Les densités obtenues vont de 5.8 à 6.3 g/cm^3 suivant la taille de particule, la quantité de zinc, d'époxy et la pression utilisées. Le calcul de la fraction volumétrique F_v des particules de poudre $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ contenu dans l'aimant s'effectue suivant la formule :

$$F_V = F_m \frac{d_{aimant}}{d_{poudre}} \quad (soit\ F_V = 0.123\ d_{aimant}\ pour\ 2.5\%\ de\ masse\ d'\ epoxy) \quad (V.1\text{-}2)$$

avec F_m : fraction de masse de poudre/masse totale de particules, d_{aimant} : densité mesurée pour l'aimant et d_{poudre} : densité des poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$. Pour un aimant de

6.3 g/cm³ (resp. 5.8 g/cm³) , nous obtenons une fraction volumétrique maximale de 77.5 % (resp. 71.4 %), très proche du taux de compacité maximale de 74.0 % (empilement compact de sphères dures de même diamètre). L'écart à la sphéricité, l'inhomogénéité de taille des particules, et la non prise en compte de la porosité suffisent à expliquer le taux de compaction légèrement supérieur dans le cas réel. On parle alors de frittage visqueux (ici frittage à l'époxy).

En comparant les résultats obtenus sur les poudres $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ à ceux rapportés pour d'autres procédés de mise en forme et/ou d'autres composés (Tab. V.1-2), il apparaît que les techniques explosives de densification des poudres permettent d'obtenir une fraction volumétrique F_v nettement supérieure à celle obtenue par compression uniaxiale. Mais la très forte pression (≥ 16 GPa) provoque la déformation plastique avec perte de propriétés magnétiques. Pour ce type de procédé, on obtient une moyenne de 0.10 à 0.17 MGOe par % de fraction volumétrique de poudre insérée. En utilisant 2.5 % de masse d'époxy et des pressions plus modérées, il est possible de limiter la densification (F_v ~ 74 %), et d'éviter la déformation plastique des particules pour conserver de bonnes performances magnétiques : pour le pressage uniaxiale, on obtient une moyenne de 0.21 à 0.28 MGOe/% de F_v.

Tableau V.1-2 : Comparatif des taux de compaction obtenus pour différents aimants Sm-Fe-N liés et procédés de mise en forme (SFN_y : $Sm_2Fe_{17}N_y$; $SF_{0.8}C_{0.2}N_y$: $Sm_2(Fe_{0.8}Co_{0.1})_{17}N_y$; $SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Méth. / Pression (GPa)	Epoxy (wt%)	Dens. poudre (g/cm³)	Dens. aimant (g/cm³)	F_V (%)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Réf.
SFN_y	Unix. / 1.0	2.5	7.67	6.10	77.5	18	[SUZ93]
$Zn_{0.2}/SFN_y$	Unix. / 1.4	2.5	7.66	6.00	76.3	22	[IZU97]
$SF_{0.8}C_{0.2}N_3$	Unix. / 0.8	3.0	7.80	5.93	73.7	16	[YAM93]
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	**Unix. / 1.4**	**2.5**	**7.93**	**6.30**	**77.5**	**18**	[Cette étude]
SFN_y	Unix. / ?	2.5	7.67	6.00	76.2	20	[IRI93]
SFN_y	Choc / 16	0.0	7.67	7..40	96.4	17	[MAS96]
SFN_y	Choc / 28	0.0	7.90	7.65	96.8	10	[ODA95]
SFN_y	Choc / 30	0.0	7.67	7.56	98.5	7	[MAS94]
NdFeB	Unix. / 0.8	2.5	7.60	6.11	79.2	8	[RODR96]

■ ***Orientation des particules de poudre dans la matrice***

Les aimants obtenus par pressage uniaxial sous champ magnétique sont formés de particules dont les axes **c** de facile aimantation, sont supposés être alignés parallèlement au champ appliqué lors de l'élaboration. Le dégré d'orientation peut donc être mesuré par technique de diffraction X (surface) et par mesure magnétique (volume).

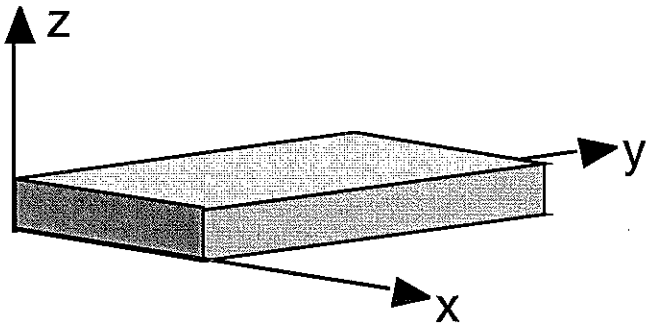


Figure V.1-3 : Représentation schématique de l'échantillon lors de l'analyse de texture.

La comparaison des intensités des pics de diffraction (030), (033) et (006) des spectres réalisés sur différentes surfaces de l'échantillon permet donc de définir localement la texture de l'échantillon (Fig. V.1-3). D'autre part, comme nous l'avons rappelé § III.2.2, l'analyse de la variation de l'aimantation ($4\pi M_r$, $4\pi M_s$, $4\pi M_{s'}$) des échantillons permet de définir les taux d'orientation et d'anisotropie moyens de l'échantillon :

$$Taux\,d'orientation\,moyen = \frac{M_r}{M_s} \qquad (III.2\text{-}2)$$

$$Taux\,d'anisotropie = 1 - \frac{M_{s'\perp}}{M_{s//}} \qquad (III.2\text{-}3)$$

avec M_S' la valeur limite maximale de l'aimantation atteinte durant la mesure VSM suivant l'axe difficile.En comparant les résultats obtenus par ces méthodes, nous verrons § V.2.3., que le degré de désorientation de la texture obtenue par pressage uniaxial sous champ est fortement corrélé à la répartition des contraintes.

V.1.3 Matrice époxy et résistance à la corrosion

Dans leur étude sur l'oxydation de fines particules de fer, Chacko et Nikles [CHA96] ont clairement mis en évidence l'intérêt et l'efficacité d'un dépôt polymère pour préserver les particules de la corrosion. La capacité du polymère à protéger les particules est directement liée à sa composition et à la chimie des surfaces KAL87, RED94].

- ***Les polymères comme inhibiteurs de la corrosion.***

Le pouvoir d'inhibition de la corrosion d'un composé organique est principalement corrélé à son adsorption sur la surface à protéger [SRA94]. Cette adsorption est fonction de la présence au sein du composé de groupes fonctionnels de type =NH, -N=N-, -CHO, -R-OH et R=R dans la molécule organique [SAT94]. Pour une protection efficace, ces composés doivent notamment [SLA93] :

- être un polymère,
- former un film compact,
- chimisorber sur les surfaces métalliques, avec une forte énergie d'adsorption.

L'excellente adhésion de la résine époxy sur les surfaces métalliques permet d'accroître sensiblement la résistance à la corrosion de la phase magnétique SmFeN : les aimants liés sont beaucoup plus stables que les poudres qui les constituent [YAM95, IRI96, HU95]. L'affinité des surfaces pour l'epoxy peut être accrue par l'emploi d'agent de couplage (silane ou titanate). Ainsi l'interface résine/particule est renforcée par l'augmentation de l'adhésion via le développement de liens covalents. Cela augmente sensiblement les performances mécaniques des matériaux composites. Dans le cas des poudres $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$, l'emploi d'agent de couplage n'a pas été retenu car ce dernier décroît nettement la viscosité du mélange résine-poudre et accélère la réticulation. Le taux d'orientation obtenu alors ne permet pas d'obtenir des performances magnétique satisfaisantes.

- ***L'interface époxy-particule***

L'analyse des performances magnétiques des aimants liés obtenus avec $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ met en évidence de plus faibles performances pour les composés contenant peu ou pas de zinc. En particulier, la coercitivité est très affectée lors de la mise en forme de l'aimant.

Tableau V.1-3 : Variation de la coercitivité lors de la mise en forme de l'aimant ($SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Poudre / Aimant	Pression (GPa)	Qté. Zn (wt%)	Qté. Epoxy (wt%)	H_c (kOe)	$\Delta H_c/H_c$ (%)
$SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	poudre	0	0	0	11.4	-
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	poudre	0	0.26	0	11.1	-
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	poudre	0	0.73	0	9.9	-
$SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	aimant	1.4	0	2.5	4.4	- 61
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	aimant	1.4	0.26	2.5	5.5	- 50
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	aimant	1.4	0.73	2.5	9.4	- 5

La perte de performance diminue avec la quantité de zinc déposée (Tab. V.1-3), suivant deux effets principaux :

- le fluage du zinc en surface de particule permet d'atténuer localement les contraintes sur les particules (frottements, cisaillement) lors de la mise en forme ;
- l'époxy corrode localement la surface des particules magnétiques. Cet effet est atténué par l'intercalation entre l'époxy et la surface des particules d'un dépôt de zinc. En augmentant la quantité de zinc déposée, le dépôt limite plus efficacement le contact direct entre phase magnétique et époxy.

- ***Résistance à la corrosion des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$: le rôle de la matrice.***

La variation du produit énergétique (BH_{max}) des poudres et aimants $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ durant leur exposition à l'air ambiant (Fig. V.1-4), révèle que les effets du zinc et de l'époxy permettent de maintenir un niveau de performance quasi-constant (~ 3 % de perte de flux irréversible après 210 jours d'exposition). Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par Izumi et al. pour les échantillons $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [IZU97].

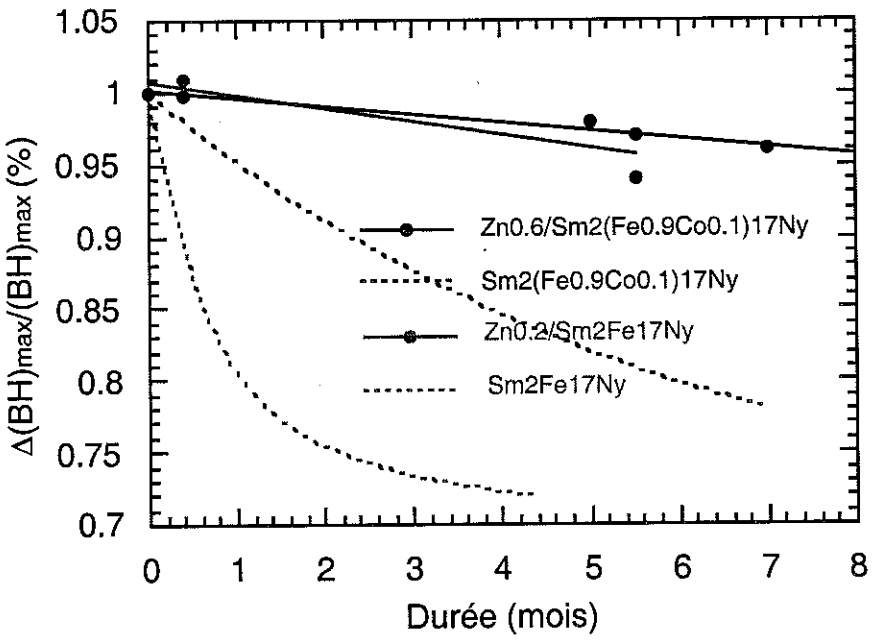


Figure V.1-4 : Variation du $(BH)_{max}$ des aimants en fonction du temps d'exposition à l'atmosphère ambiante.

L'effet stabilisant de l'époxy seule est bien meilleur que celui obtenu pour le dépôt de zinc seul. Ce dernier fige les performances à leur niveau optimal et accroît leur stabilité thermique avant mise en forme de l'aimant. Et si la matrice époxy permet de stabiliser la poudre contre la corrosion, utilisée seule, elle provoque localement la décomposition de la

phase magnétique. En combinant époxy et zinc, nous obtenons finalement un dépôt plus efficace.

IV.2 Les propriétés magnétiques des aimants liés

Le faible taux de dilution de la phase magnétique (97.5 % de la masse), allié à un taux de compaction optimisé pour éviter la déformation des particules doit conduire à des aimants très performants. La description des procesus et des limitations rencontrés est menée ci-après.

IV.2.1 Influence de la densité de l'aimant

La variation des propriétés magnétiques en fonction du temps de broyage des poudres (1.5 h, 2 h, 4 h et 10 h) a été étudiée de façon systématique dans le cas de poudres non irradiées ou irradiées 5 h. Cette analyse permet de conclure que :

- pour une taille de particule donnée, les propriétés magnétiques des aimants augmentent avec la densité, mis à part la coercitivité qui décroît sensiblement ;
- pour une même pression, la densité des aimants augmente avec la taille des particules ;
- pour une même taille de particule, l'augmentation de la pression (de 1.0 à 1.4 GPa) provoque une décroissance marquée de la coercitivité mais une augmentation de la densité des aimants (de 5.8 à 6.3 g/cm^3 pour $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$) ;
- pour de mêmes pression et taille de particule, le dépôt de zinc permet d'accroître les performances des aimants (de 6 à 10 % sur le BH_{max}), en limitant notamment la perte de coercivité issue de la compression des poudres ;
- les meilleurs résultats sont atteints pour le composé $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, obtenu après 4 h de broyage (1.1 µm) et 5 h d'irradiation (0.26 % de masse de zinc), compressé sous 1.4 GPa.

- ***Variation de la densité des aimants liés***

En appliquant différentes pressions sur le mélange résine-poudre, nous obtenons une variation importante de la densité des aimants liés (Tab. V.2-1).

Le volume de poudre incorporée augmente avec la pression appliquée et apparaît systématiquement supérieure avec les poudres stabilisées au zinc, en bon accord avec la littérature [VEL93]. Le dépôt d'une très faible quantité de zinc métal en surface de particule suffit pour accroître la densité de 1.6 à 1.7 % en moyenne. Par contre, en doublant la quantité d'époxy, la densité des aimants décroît de 5.0 à 5.2 %, et la fraction volumique de poudre insérée diminue de près de 4 % pour un aimant de même densité finale.

L'accroissement de la quantité d'époxy provoque une dilution importante de la phase magnétique et présente peu d'intérêt du point de vue des performances magnétiques.

Tableau V.2-1 : Variation de la densité de l'aimant lié et de la fraction volumique de poudre insérée en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise en forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	Densité (g/cm³)	(% densité maximale)	(Fraction vol. de poudre en %)	
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	7.93 (100) (100)	5.8 (73) (71)	5.9 (74) (73)	6.1 (77) (75)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	7.93 (100) (100)	5.8 (73) (71)	6.0 (76) (74)	6.3 (79) (77)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	7.93 (100) (100)	-	-	5.8 (73) (69)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	7.93 (100) (100)	-	-	5.9 (74) (71)

- ***Variations de la coercitivité***

La variation de la coercitivité (Tab. V.2-2) permet de suivre l'influence des contraintes mécaniques (pressions) sur la microstructure finale de l'aimant.

Tableau V.2-2 : Variation de la coercitivité (H_c) de l'aimant lié en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise en forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	H_c (kOe) ($\Delta H_c / H_c$ (%))			
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	11.4	9.5 (-17)	9.3 (-18)	4.4 (-61)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	11.1	10.1 (-9)	10.1 (-9)	5.5 (-50)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	11.4	-	-	7.2 (-35)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	11.1	-	-	8.4 (-26)

Au delà de 1.2 GPa, la coercitivité des échantillons décroît de façon très importante suivant deux effets distincts, intervenant vraisemblablement simultanément :

- un effet mécanique, avec endommagement des surfaces de particules lors de la mise en forme (frottements, cisaillements), limité par le dépôt de zinc en surface de particule. En augmentant la quantité d'époxy, l'endommagement de la microstructure diminue de façon plus sensible. La matrice époxy assure une meilleure distribution des contraintes au sein de l'échantillon et limite de fait les contraintes en surfaces de particules.
- un effet magnétique, lorsque des surfaces de particules sont mises en contact. Normalement, les domaines d'interaction magnétique augmentent, entraînant l'augmentation des couplages d'échange et la diminution de la susceptibilité initiale. La propagation interparticulaire de domaines inverses est facilitée à ces points de

contact. La désaimantation du composé s'effectue pour des valeurs de champ inférieures à celles déterminées pour les poudres. Dans notre cas, la variation de la rectangularité des cycles d'aimantation (Tab. V.2-3) valide l'interprétation inverse, dans la mesure où elle augmente avec la densité des aimants. En augmentant la quantité de zinc et la quantité d'époxy, les domaines d'interaction sont moins nombreux, limitant ainsi la perte de coercitivité lors de la mise en forme.

Tableau V.2-3 : Variation de la rectangularité (R_{ec}) de l'aimant lié en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	Rectangularité (%) ($\Delta R_{ec} / R_{ec}$ (%))			
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	36	38 (+6)	40 (+11)	42 (+17)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	38	41 (+8)	43 (+13)	47 (+24)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	36	-	-	44 (+22)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	38	-	-	48 (+26)

- ***Variations de l'aimantation rémanente***

L'aimantation de l'aimant lié est proportionnelle à l'aimantation de la poudre qui le compose, à la quantité de poudre insérée et au taux d'orientation des particules au sein de la matrice liante.

Tableau V.2-4 : Variation de l'aimantation rémanente ($4\pi M_r$) et à saturation ($4\pi M_s$) de l'aimant lié en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	$4\pi M_r$ (kG) ($4\pi M_s$ (kG))			
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	13.1 (13.7)	8.2 (9.2)	8.5 (9.5)	9.0 (9.9)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	15.1 (15.9)	9.1 (9.9)	9.9 (10.7)	10.5 (11.2)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	13.1 (13.7)	-	-	8.0 (8.9)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	15.1 (15.9)	-	-	9.1 (9.8)

Nous vérifions (Tab. V.2-4) que l'aimantation rémanente et l'aimantation à saturation des aimants augmentent avec la pression de compaction. Mais l'évolution de l'aimantation n'est pas directement proportionnelle à la quantité de poudre insérée : la désorientation des particules tend à réduire de façon sensible l'aimantation des aimants liés (Tab. V.2-5).

Tableau V.2-5 : Variation de l'aimantation rémanente par % de fraction volumique (F_v) insérée, de l'orientation et de l'anisotropie de l'aimant lié en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	$4\pi M_r$ /Fraction vol. de poudre (kG/%) (Orientation (%)) (Anisotropie (%))			
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	0.131 (95.6) (80)	0.115 (89.1) (53)	0.116 (89.5) (55)	0.120 (91.0) (60)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	0.151 (94.9) (78)	0.128 (92.2) (55)	0.134 (92.6) (62)	0.136 (93.8) (68)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	0.131 (95.6) (80)	-	-	0.115 (90.0) (57)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	0.151 (94.9) (75)	-	-	0.128 (92.8) (65)

Il convient néanmoins de distinguer deux cas :

- poudres non stabilisées : la perte d'aimantation est linéairement corrélée à la diminution de l'orientation au sein des aimants.
- poudres stabilisées par dépôt de zinc : la perte d'aimantation induite est du même ordre que dans pour les poudres non stabilisées (de l'ordre de -10 % sur la valeur de $4\pi M_r$/% de fraction vol.), mais la désorientation correspondante est sensiblement plus faible.

La présence du zinc facilite l'orientation des particules lors de la mise en forme. Par contre, en augmentant la quantité d'époxy, le taux de dilution de la phase magnétique (stabilisée) augmente mais le rapport orientation/perte d'aimantation n'est pas radicalement modifié.

Tableau V.2-6 : Variation de l'aimantation du $(BH)_{max}$ et du $(BH)_{max}$ par % de fraction volumique insérée (Fv) de l'aimant lié en fonction de la pression uniaxiale appliquée lors de la mise forme ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Composé	Epoxy	$(BH)_{max}$ (MGOe) ($(BH)_{max}$ (kJ/m³)/% de fraction vol. (MGOe/%))			
	(% masse)	P = 0 GPa	P = 1.0 GPa	P = 1.2 GPa	P = 1.4 GPa
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	35.9 (0.359)	12.8 (0.180)	13.5 (0.184)	14.1 (0.188)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	2.5	46.8 (0.468)	15.8 (0.222)	17.6 (0.237)	18.4 (0.238)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	35.9 (0.359)	-	-	12.7 (0.184)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	5.0	46.8 (0.468)	-	-	16.2 (0.228)

Finalement, le tableau V.2-6 résume les variations de performance des différents aimants liés. Nous obtenons le meilleur résultat pour l'aimant $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ mis en forme sous 1.4 GPa et 17 kOe, en utilisant 2.5 % de masse d'époxy, soit un $(BH)_{max}$ de 18.4 MGOe (146 kJ/m³). Ce résultat peut être comparé à celui obtenu, dans des

conditions expérimentales similaires, par Izumi et al. [IZU97] pour le composé $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ (Tab. V.2-7).

Tableau V.2-7 : Comparatif des propriétés magnétiques des aimants liés $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ [IZU97].

Aimant	Taille part. (µm)	Epoxy (% masse)	Zinc (% masse)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	BH_{max} (MGOe)	F_V (%)	Rec. (%)	Anis. (%)
$Zn_{0.2}/SFN_y$ [IZU97]	3.0	2.5	0.20	7.9	9.6	22.1	76.3	60	55
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	1.1	2.5	0.26	5.5	10.5	18.4	77.5	47	68

Les différences de rectangularité de cycle et de coercitivité, respectivement d'origine intrinsèque (voir § III.2.2) et extrinsèque (microstructure), permettent d'expliquer l'importante différence de performances magnétiques entre les aimants $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. En modifiant le dépôt de zinc en surface de particule, nous verrons (§ IV.2.2) qu'il est possible d'accroître sensiblement les performances des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

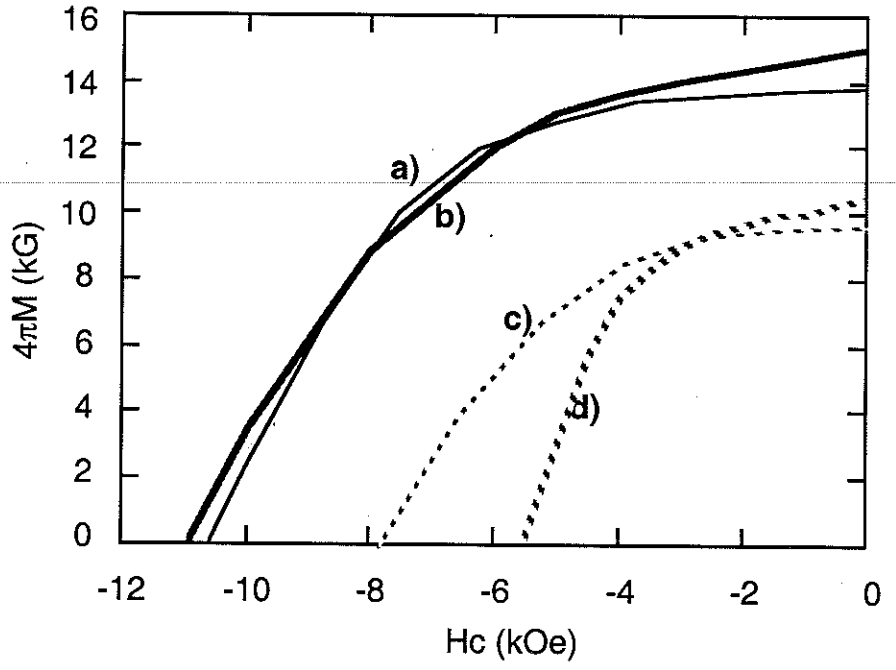


Figure V.2-1 : Partie du cycle d'aimantation obtenue pour a) la poudre $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ et c) l'aimant lié $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ et pour b) la poudre $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et d) l'aimant lié $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.

Lors de la mise en forme de l'aimant, nous vérifions que les écarts de rectangularité entre les deux composés ($Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ et $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$) demeurent du même ordre avec respectivement 56 et 42 % pour les poudres, 60 et 47 % pour les aimants. Nous vérifions pour ces deux types de composés que la rectangularité des cycles d'aimantation augmente avec la densification du mélange résine-poudre. Cet effet est toutefois plus sensible dans le cas de poudres stabilisées.

Compte tenu de ces variations, il semble donc que la phase 2:17:N demeure majoritairement stable au cours de ce traitement. En appliquant une forte pression, l'augmentation de rectangularité des cycles peut être comprise comme une diminution de la quantité de phase douce présente (Fe-α ou FeCo) en surface de particule, la présence de zinc pouvant induire une recombinaison plus complète (localement Fe-Zn et/ou FeCo-Zn), et limitant la décomposition de la phase 2:17:N par l'époxy (§ V.1.3). Ces processus de décomposition et recombinaison restent cependant à établir.

IV.2.2 Influence de la quantité de zinc déposée

Nous avons étudié les variations des propriétés magnétiques avec la quantité de zinc déposé ($Zn_{0.2}$ et $Zn_{0.6}$) et la nature du dépôt ($Zn_{0.6}$ et β-$Zn_{0.6}$*) des aimants réalisés à partir des poudres composites $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. Tous les échantillons sont mis en forme sous 1.4 GPa et 17 kOe, en utilisant 2.5 % de masse d'époxy.

- ***Variation de la densité des aimants liés***

Comme présenté au tableau V.2-8, la variation de la fraction volumique avec la quantité de zinc déposée se caractérise :

- pour les dépôts $Zn_{0.2}$ et $Zn_{0.6}$, avec une majorité de ZnO, par une augmentation avec la quantité de zinc déposée et de la densité finale de l'aimant lié, en bon accord avec la littérature [VEL93].
- pour le dépôt "β" $Zn_{0.6}$ comportant une plus faible quantité de ZnO, par une augmentation plus faible avec la quantité de zinc déposée.

* Les dépots de zinc sont respectivement composés de 65 et 45 % de ZnO.

Tableau V.2-8 : Variation de la densité et de la fraction volumique insérée de l'aimant lié avec la quantité et la nature du dépôt de zinc ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Composé	zinc (% masse)	Densité (g/cm^3)	% densité max. (%)	Fraction vol. (%)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0	6.11	77.04	75.12
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.26	6.28	79.19	77.00
β-$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.67	6.30	79. 44	76.92
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.73	6.32	79.69	77.12

La nature du dépôt de zinc en surface de particule semble à même de modifier le comportement des poudres lors de la mise en forme. En corrigeant la fraction volumique de poudre liée du volume résultant des variations de densité du dépôt de zinc (5.5 à 6.3 g/cm^3), nous obtenons pour le dépôt β-$Zn_{0.6}$ une fraction volumique corrigée de 77.00 % pour 0.67 % de masse de zinc. Ceci est plus conforme aux variations observées pour les dépôts classiques, mais ne suffit pas à expliquer la différence de comportement des deux types de dépôts : il est vraisemblable que la différence de quantité de ZnO au sein du dépôt modifie la surface des particules (plasticité, dureté, frottement) lors des différentes étapes de la mise en forme de l'aimant.

- ***Variations de la coercitivité***

La coercitivité des aimants est fortement modifiée suivant la quantité et/ou la nature du dépôt de zinc (Tab. V.2-9). Alors que la mise en forme des poudres $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ sous 1.4 GPa provoque une perte de coercitivité de respectivement 61 et 50 %, les résultats obtenus pour un dépôt plus important et/ou contenant moins de ZnO sont respectivement de - 5 et - 3 %.

Tableau V.2-9 : Variation de la coercitivité et de la rectangularité de l'aimant lié avec la quantité et la nature du dépôt de zinc ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Composé	zinc (% masse)	$H_{c\ Aimant}$ (kOe)	$H_{c\ Poudre}$ (kOe)	$(H_{c\ Poudre} - H_{c\ Aimant})/H_{c\ Poudre}$ (%)	Rec. (%)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0	4.4	11.4	- 61	42
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.26	5.5	11.1	- 50	47
β-$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.67	11.1	11.4	- 3	45
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.73	9.4	9.9	- 5	43

Ces variations de coercitivité révèlent l'influence de très faibles quantités de zinc sur les aimants liés, au niveau des surfaces de particules et des domaines d'interactions interparticulaires (nucléation et propagation de domaines inverses).

- ***Variations de l'aimantation rémanente***

L'aimantation rémanente est faiblement affectée par l'augmentation de la quantité de zinc (≤ 0.73 % de masse de zinc) (dilution). Les performances demeurent néanmoins supérieures à celles obtenues pour les poudres non stabilisées (Tab. V.2-10). Il convient aussi de noter que le taux d'orientation moyen (M_r/M_s) varie peu avec la quantité et/ou la nature du dépôt.

Tableau V.2-10 : Variation de l'aimantation (rémanente, à saturation), de l'aimantation par % de fraction volumique insérée et de l'orientation de l'aimant lié avec la quantité et la nature du dépôt de zinc ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Composé	zinc (% m)	$4\pi M_{rA}$ (kOe) ($4\pi M_{sAz}$)	$4\pi M_{rP}$ (kOe) ($4\pi M_{sA}$)	$(M_{rP}-M_{rA})/M_{rP}$ (%) $((M_{sP}-M_{sA})/M_{sP})$	$4\pi M_{rA}$ / Frac. Vol. (%)	Orient. (%)
$SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0	9.0 (9.9)	13.1 (13.7)	- 31 (- 28)	0.120	91
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.26	10.5 (11.2)	15.1 (15.9)	- 30 (- 29)	0.136	94
β-$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.67	10.0 (10.6)	13.7 (14.3)	- 27 (- 26)	0.130	94
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	0.73	9.9 (10.4)	13.8 (14.2)	- 28 (- 27)	0.128	95

La perte d'aimantation dûe à la consolidation du mélange résine-poudre magnétique est de l'ordre de 30 %, pour une fraction volumique de poudre magnétique liée de prés de 80 %, et un taux d'orientation moyen compris entre 91 et 95 %. Le tableau V.2-11 résume les performances obtenues pour les différents aimants liés. Le meilleur $(BH)_{max}$ est obtenu pour l'aimant β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. Mais compte tenu de la faible rectangularité de cycle d'aimantation obtenu pour ce composé, les performances demeurent inférieures à celles rapportées par Izumi et al. pour l'aimant $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ [IZU97].

Tableau V.2-11 : Variation des propriétés magnétiques et de la fraction volumique de l'aimant lié avec la quantité et la nature du dépôt de zinc ($SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

Aimant	Taille part. (µm)	Epoxy (% masse)	Zinc (% masse)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	BH_{max} (MGOe)	F_V (%)	Rec. (%)	Anis. (%)
$Zn_{0.2}/SFN_y$	3.0	2.5	0.20	7.9	9.6	22.1	76.3	60	55
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	1.1	2.5	0.26	5.5	10.5	18.4	77.0	47	68
β-$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	1.1	2.5	0.67	11.1	10.0	19.8	76.9	42	60
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}C_{0.1}N_{2.7}$	1.1	2.5	0.73	9.4	9.9	18.9	77.1	44	61

Finalement, en modifiant la nature et/ou la quantité du dépôt de zinc, il est possible d'accroître les performances (notamment la coercitivité - Fig. V.2-2) des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$. La présence du dépôt de zinc permet aussi de conserver un degré de texture élevé (§ V.2.3) et d'accroître la stabilité thermique des aimants (voir § V.3.1).

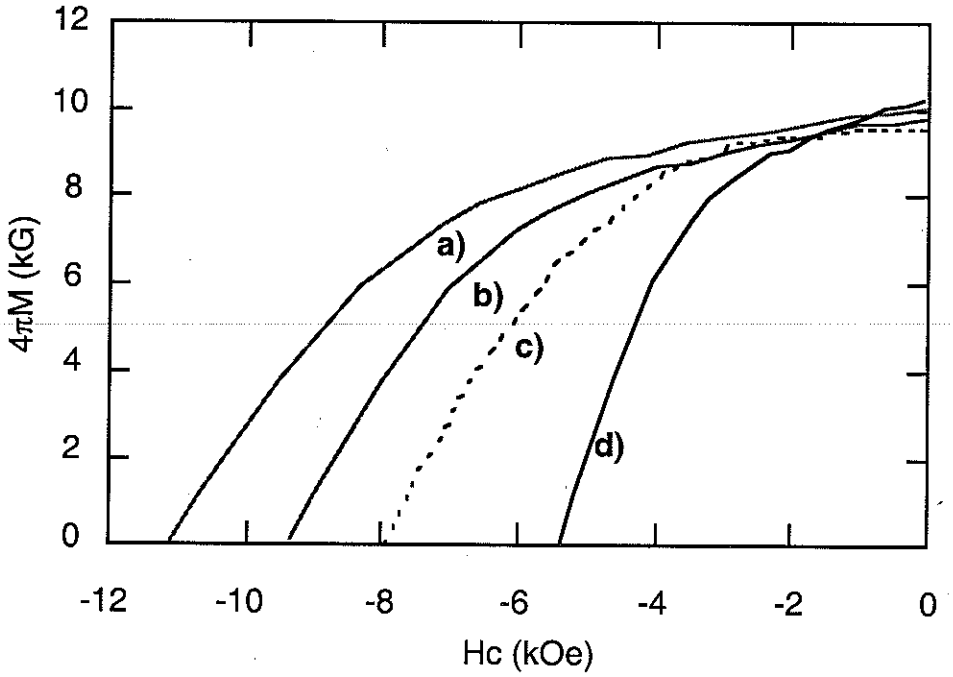


Figure V.2-2 : Partie du cycle d'aimantation obtenue pour a) β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, b) $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, c) $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ et d) $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ - voir tableau V.2-11.

V.2.3 Analyse locale du taux d'orientation des particules

Pour évaluer la répartition spatiale des orientations des cristallites, les échantillons ont été polis suivant différentes directions.

- ***Principe de la mesure de texture par diffraction des rayons X***

Dans le cas des composés $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, la comparaison des intensités des pics de diffraction (030), (033) et (006) (Tab. V.2-12) enregistrés sur différentes surfaces d'échantillons permet de définir la texture de l'échantillon (voir Fig. V.1-3), et d'évaluer sa variation au sein de l'échantillon suivant différentes directions et épaisseurs d'abrasion h.

Tableau V.2.12 : Exemples de la variation de la position et des intensités des pics de diffraction X (030), (033) et (006) suivant le cas de figure (phase 2:17, poudre $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et aimants liés $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$).

hkl	d(hkl)	Intensité		2-théta (Cu)
		I*LMH	Relative (%)	(°)
Phase Nd_2Fe_{17} (Fiches JSPDS)				
030	2.476	-	39	36.252
033	2.127	-	100	42.465
006	2.077	-	33	43.539
Aimant $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (non-texturé sous champ)				
030	2.520	11.0	34	35.540
033	2.161	23.9	100	41.660
006	2.107	13.4	56	42.740
Aimant $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (texturé sous champ) (suivant l'axe x ⊥ à l'axe de texture y ; h = 75 µm - voir Fig. V.1-3)				
030	2.520	29.9	183	35.600
033	2.161	16.3	100	41.760
006	2.107	3.8	23	42.880
Aimant $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (texturé sous champ) (suivant l'axe z ⊥ à l'axe de texture y ; h = 65 µm - voir Fig. V.1-3)				
030	2.520	13.7	120	35.600
033	2.163	11.4	100	41.720
006	2.108	1.3	11	42.860
Aimant $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (texturé sous champ) (// à l'axe de texture y ; h = 75 µm - voir Fig. V.1-3)				
030	2.536	4.2	26	35.360
033	2.173	16.3	100	41.520
006	2.116	128.9	790	42.680
Poudre $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (texturé sous champ - Référence) (// à l'axe de texture y)				
030	2.520	2.4	19	35.540
033	2.161	12.1	100	41.660
006	2.107	105.5	872	42.740

L'intensité relative du pic (006) (pic de texture) varie de façon considérable suivant l'axe de mesure : faible suivant x et z et très intense suivant y. L'axe **c** des cristallites est donc majoritairement orienté suivant la direction d'application du champ magnétique (y). Le

champ magnétique utilisé étant statique, l'alignement statique des deux autres axes est aléatoire (**a** et **b**). Pour évaluer le degré de texture de l'échantillon, il convient donc de suivre les variations des pics (030) et (006)*, le pic (033) constituant le pic référence du spectre permettant d'évaluer la désorientation des particules (diffraction suivant **c** et **b**). La texture est estimée par comparaison du rapport d'intensité I(006)/I(030) à celui d'une texture maximale réalisée en figeant une poudre libre orientée sous champ dans de la paraffine.

Tableau V.2-13 : Variation du ratio d'intensité (006)/(030) et évaluation du degré d'orientation des cristallites (texture) au sein de l'échantillon suivant différentes orientations.

Echantillon	Poudre texturée	Aimant non texuré	Aimant texturé		
mesuré suivant :	y	x, y ou z	x ⊥ y	z ⊥ y	y
h = (µm)	-	65	75	65	75
(006)/(030)	40.95	1.64	0.13	0.09	30.68
D° de texturation (%)	100 (réf.)	4	0.3	0.2	75
M_r/M_s (%)	*97*	*50*	-	-	*95*

Cette technique permet d'étudier l'échantillon non pas en moyenne, mais de façon très localisée. Elle nous a permis d'évaluer de façon distincte la texture de surface et l'évolution avec les dimensions de l'échantillon.

- ***Texture en surface d'échantillon***

La figure V.2-3 permet de résumer les résultats obtenus suivant différentes orientations en surface (et pour h ≤ 75 µm dans les directions autres que x, y ou z.

Une forte décroissance de l'orientation est observée suivant l'axe de texture y, mais aussi suivant x et z (Tab. V.2-14). Les spectres de diffraction effectués en surface d'aimant laissent apparaître un pic (033) relativement important, et ce quelque soit la direction d'analyse (x, y ou z). La faible texture mesurée en surface d'aimant est donc dûe à une importante désorientation des particules. Nous observons aussi une importante diminution des intensités diffractées et une "bosse" caractéristique d'une faible proportion de "phase" amorphe. En augmentant la quantité d'époxy utilisée pour lier la poudre (5 % de masse), par XPS, on observe effectivement une augmentation de l'intensité du pic de carbone (époxy) parallèlement à l'augmentation de la bosse "amorphe". L'intensité du pic XPS diminue avec l'épaisseur abrasée, tout comme la bosse du spectre de diffraction X, qui disparaît dès h ≥ 75 µm.

* A défaut de pouvoir exploiter facilement les variations du pic (220), ce dernier étant confondu au (033), nous utilisons le pic (030) pour évaluer l'orientation suivant les axes **a** et **b**.

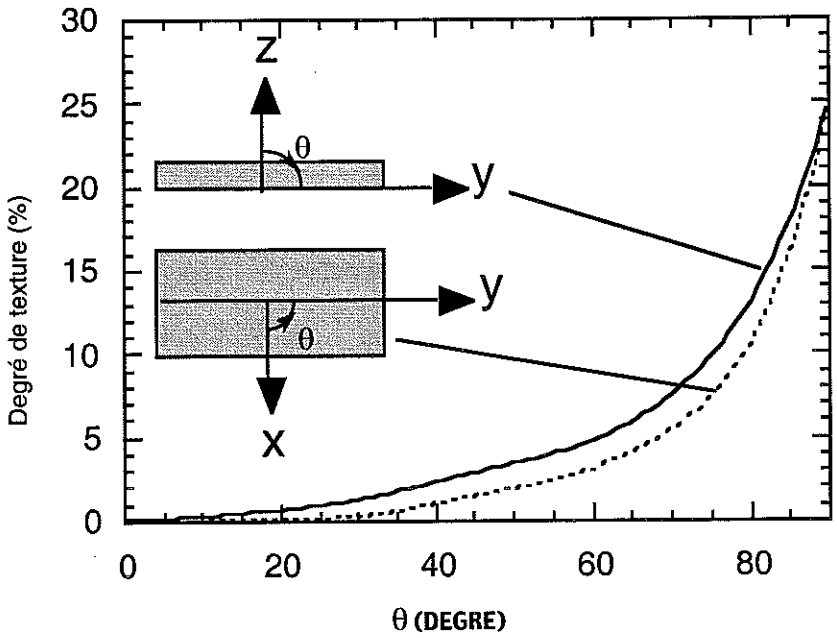


Fig. V.2-3 : Variation de la texture en surface d'échantillon suivant différentes orientations.

Tableau V.2-14 : Variation du ratio d'intensité (006)/(030) et évaluation du degré d'orientation des cristallites (texture) en surface d'échantillon suivant différentes orientations.

Echantillon	Poudre texturée	Aimant texturé		
mesuré suivant :	y	x ⊥ y	z ⊥ y	y
h = (µm)	-	0	0	0
(006)/(030)	40.95	0.03	0.06	10.42
D° de texturation (%)	100 (réf.)	0.07	0.1	25
M_r/M_s (%)	*97*	-	-	*95*

■ ***Texture au coeur de l'échantillon***

La figure V.2-4 et V.2-5 présente les variations de la texture de l'échantillon avec l'épaisseur d'abrasion (axe y)* et l'orientation de l'échantillon suivant l'axes x, z et y (axe de texture). Pour une épaisseur d'abrasion h ≥ 150 µm, le degré de texture de l'échantillon se stabilise. Au coeur de l'échantillon (Figs. V.2-4 et V.2-5, Tab. V.2-15), on observe un degré de texturation très intense (94 %), proche de celui obtenu dans le cas des poudres libres. Compte tenu de l'importance du volume fortement texturé au sein de l'échantillon

* Les variations suivant x et z sont similaires (décrochements vers 100 µm) mais de plus faibles amplitudes (respectivement de 0.03 à 0.5 % et 0.1 à 0.4 %).

(entre 80 et 90 % du volume total de l'échantillon), le résultat est cohérent avec le taux d'orientation moyen évalué par mesure magnétique (M_r/M_s).

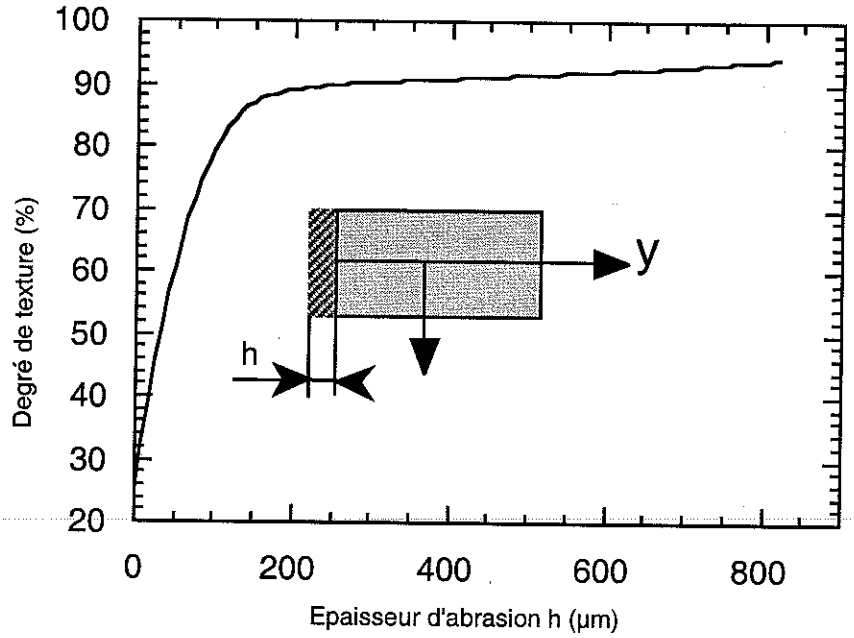


Figure. V.2-4 : Variation de la texture au coeur de l'échantillon suivant l'axe y en fonction de l'épaisseur d'abrasion.

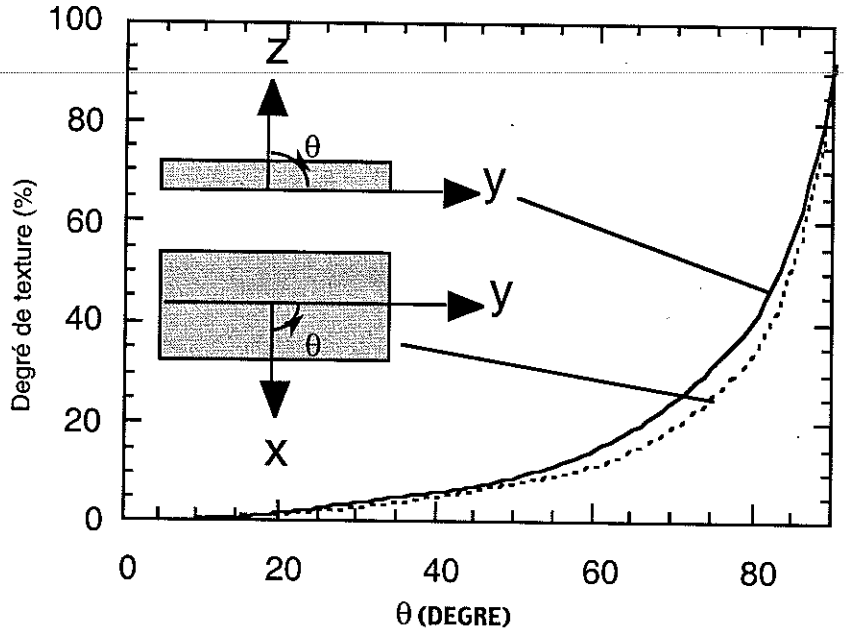


Figure. V.2-5 : Variation de la texture au coeur de l'échantillon suivant différentes orientations.

Tableau V.2-15 : Variation du ratio d'intensité (006)/(030) et évaluation du degré d'orientation des cristallites (texture) au coeur de l'échantillon suivant différentes orientations.

Echantillon	Poudre texturée	Aimant texturé		
mesuré suivant :	y	x ⊥ y	z ⊥ y	y
h = (µm)	-	415	775	825
(006)/(030)	40.95	0.19	0.18	38.30
D° de texturation (%)	100 (réf.)	0.5	0.4	94
M_r/M_r (%)	97	-	-	95

Il existe donc une importante différence de texture entre les surfaces et le reste de l'échantillon : la répartition des contraintes au sein de l'échantillon modifie de façon sensible la texture et la microstructure des échantillons (répartition de l'époxy).

IV.3 Stabilité thermique et résistance à la corrosion

Nous présentons au cours de ce paragraphe les résultats concernant la stabilité en température des aimants liés $Zn_{0.2}$/, $Zn_{0.6}$/ et β- $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (2.5 % de masse d'époxy, 1.4 GPa et 17 kOe). A ce stade, la stabilité est évaluée par le biais de mesures réalisées à l'air uniquement.

IV.3.1 Analyse des variations à différentes températures

■ ***Perte de flux irréversible (α'(T))***

Les coefficients de "perte de flux irréversible" des aimants sont comparés à ceux obtenus pour les poudres broyées et les poudres stabilisées (Tab. V.3-1). Ces coefficients sont évalués après chauffage de 1 h sous argon pour les poudres (§ III.3 et IV.3), de 1 h sous air pour les aimants (les résultats obtenus pour l'aimant β-$Zn_{0.6}$ sont incertains, l'échantillon s'étant brisé durant la mesure). Compte tenu des mesures faites sous argon à 300 °C, il semble que le coefficient de perte de flux de cet échantillon soit proche de -4.5 % à 150 °C.

Tableau V.3-1 : Coefficients α'(T) de perte de flux irréversible.

α'(T)	Poudre broyée	Poudres stabilisées			Aimants		
../$SFCN_{2.7}$	-	$Zn_{0.2}$/	$Zn_{0.6}$/	β-$Zn_{0.6}$/	$Zn_{0.2}$/	$Zn_{0.6}$/	β-$Zn_{0.6}$/
150 °C	- 3.2	0	+ 0.1	0	-11.0	-9.2	-3.7* -4.5 **
300 °C	- 24.1	-	- 4.5	- 1.8	-	-	-

* Echantillon instable.
** Résultat attendu.

Les performances des poudres $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ diminuent rapidement lorsqu'on les expose sous air. Le dépôt de zinc et la matrice époxy permettent néanmoins d'obtenir des aimants relativement stables et performants. En modifiant la nature et/ou la quantité du dépôt de zinc, on accroit encore la stabilité thermique des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ ($T \leq 180$ °C).

La figure V.3-1 représente les variations des coefficients de perte de flux irréversible obtenus pour les différents échantillons, et ceux obtenus par Iriyama et al. [IRI93] pour des aimants $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_3$ (matrice nylon) et par Izumi et al. [IZU97] pour un aimant $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ (méthode identique à celle employée dans cette étude). La figure vérifie que :

- les échantillons substitués au cobalt (stabilisés ou non) sont plus stables que les échantillons non substitués (stabilisés ou non), d'où l'intérêt du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$.;
- quelque soit le composé, les échantillons stabilisés au zinc sont plus stables que les échantillons non stabilisés ;
- en augmentant la quantité de zinc déposé en surface, on augmente la stabilité thermique des aimants ;
- en diminuant la quantité de ZnO présente au sein du dépôt, on accroît encore la stabilité de l'aimant.

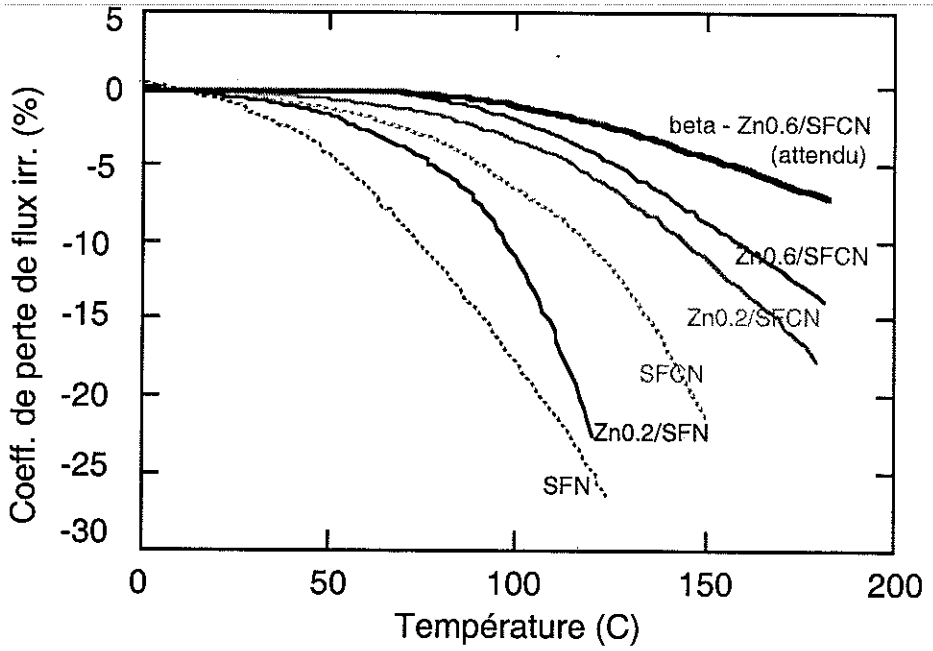


Figure V.3-1 : Variation des coefficients $\alpha'(T)$ des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (Zn_z/SFCN) et $Zn_z/Sm_2Fe_{17}N_y$ (Zn_z/SFN) [IZU97].

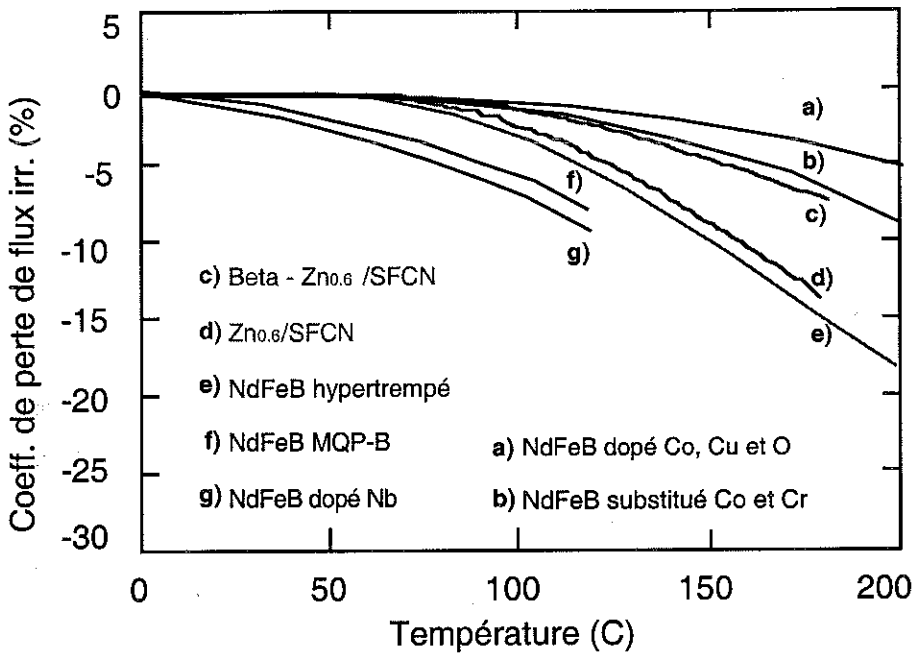


Figure V.3-2 : Variation des coefficients $\alpha'(T)$ des aimants $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et de différents aimants Nd-Fe-B [ODO97, TAK96, NIS97, HIR97].

Ces résultats peuvent aussi être rapprochés (Fig. V.3-2) de ceux obtenus pour différents aimants de type Nd-Fe-B : frittés [ODO97], anisotropes liés obtenus par le procédé HDDR [TAK96], liés et optimisés pour leur stabilité en température [NIS97] et nano-composites liés [HIR97]. Mis à part le cas d'aimants frittés dopés au cobalt (1.2 % de masse), au cuivre (0.2 % de masse) et à l'oxygène (0.5 % de masse), et dans celui d'aimants $Nd_2Fe_{14}B$ hypertrempés, nous obtenons avec les aimants $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ des coefficients de perte de flux irréversible supérieurs à ceux des Nd-Fe-B liés. En réduisant la quantité de ZnO composant le dépôt dans l'aimant $Zn_{0.6}$/(β-$Zn_{0.6}$/), on obtient des coefficients de perte de flux parmi les plus faibles jamais rapportés pour des aimants liés anisotropes.

- ***Variations de la coercitivité avec la température ($\beta(T)$)***

La variation de la coercitivité à la température T a été mesurée sous air et à température ambiante, après chauffage sous air pendant 1h à T. On distingue trois zones de températures :

- de 25 à 90 °C, la coercitivité varie peu quelque soit le type de dépôt de zinc. Ce n'est pas le cas pour les aimants à base de poudres non stabilisées.
- de 90 à 350 °C, la coercitivité est relativement constante. A partir de 300 °C, la matrice époxy est sérieusement endommagée : l'échantillon perd peu à peu sa

cohésion. Les surfaces brutes se détachent en bloc, sous forme de lamelles, mais le coeur de l'échantillon garde sa cohésion. Au delà de 300 °C, l'analyse par diffraction X révèle la présence d'une faible quantité de Fe-α et/ou Fe-Co.

- entre 350 à 400 °C, la coercitivité augmente à nouveau (~ + 10 %). Cet effet peut être attribué à la fusion du zinc (T_f = 419 °C), avec formation d'une phase de type Zn_9Fe_4 ou $Zn_{10}Fe_3$. A ce stade, le coeur de l'échantillon se désagrège en différents blocs.

Sur ces différentes zones de températures, on vérifie, une fois encore, l'influence positive du dépôt de zinc. La réduction de la quantité de ZnO présent dans le dépôt de zinc permet d'accroître de façon importante la tenue thermique de la coercitivité. Le tableau V.3-2 résume les différents coefficients β(T) obtenus sur ces trois zones.

Tableau V.3-2 : Coefficients β(T) de perte de coercitivité.

β(T) (%/°C)	de 25°C à 90°C	de 90°C à 350°C	de 350°C à 400°C
$Zn_{0.2}$ /$SFCN_{2.7}$	- 0.15	- 0.42	+ 0.02
$Zn_{0.6}$ /$SFCN_{2.7}$	- 0.12	- 0.36	+ 0.03
β-$Zn_{0.6}$ /$SFCN_{2.7}$	- 0.09	- 0.31	+ 0.03

Ces résultats sont comparés à ceux rapportés par Iriyama et al. [IRI93] pour différents aimants $Sm_2Fe_{17}N_3$ et $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_3$ liés (Tab. V.3-3).

Tableau V.3-3 : Coefficients β(T) de perte de coercitivité.

β(T) (%/°C)	Matrice liante	Procédé de mise en forme	de 25°C à 180°C
$Zn_{0.2}$ /$SFCN_{2.7}$	époxy	compression	- 0.42
$Zn_{0.6}$ /$SFCN_{2.7}$	époxy	compression	- 0.36
β-$Zn_{0.6}$ /$SFCN_{2.7}$	époxy	compression	- 0.31
$SFN_{2.7}$ [IRI93]	époxy	compression	- 0.45
$SFN_{2.7}$ [IRI93]	nylon	injection	- 0.45
$SFN_{2.7}$ [IRI93]	zinc	compression	- 0.35
$SFCN_{2.7}$ [IRI93]	nylon	injection	- 0.45

- ***Endurance magnétique***

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré les propriétés des matériaux que lorsqu'ils étaient soumis durant des temps courts à des températures relativement élevées. Cependant, les contraintes de fonctionnement des aimants les portent à des températures certes bien inférieures à 300 °C mais pendant des temps très longs. Des cycles thermiques sont effectués un grand nombre de fois, généralement en atmosphère hostile (humidité, acidité, ...). Ces contraintes entraînent généralement de rapides pertes de performances. Pour établir des cycles représentatifs, nous avons placés les échantillons dans un four et selon les conditions suivantes :

- cycles de chauffage de 14 h en continu, suivi d'un arrêt de 10 h, 6 jours par semaine (1 cycle = 7 jours de traitement soit 84 h de chauffage au total) ;
- températures de l'ordre de 80 à 100 °C ;
- taux d'humidité variable ;

La figure V.3-3 résume les pertes de flux irréversible obtenues pour des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, sur une durée de 30 cycles. L'échantillon $Zn_{0.6}$ présente une meilleure stabilité que l'échantillon $Zn_{0.2}$. Cet échantillon présente un "retard" de perte de flux de l'ordre de 2 à 4 cycles. Au delà de 14 cycles, la perte de flux augmente brutalement pour devenir similaire pour les deux échantillons. Après 30 cycles, on obtient une perte de flux irréversible de l'ordre de 50 à 65 % (contre -3 % à température ambiante). A l'opposé, la coercitivité des échantillons varie relativement peu à l'issue de ces 30 cycles (-10 à 20 % contre - 5 % à l'ambiante).

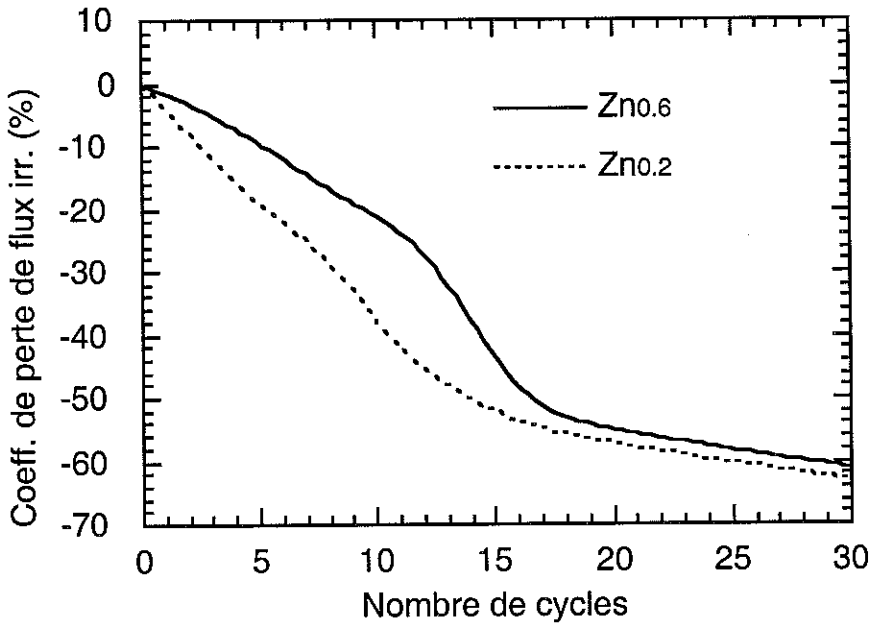


Figure V.3-3 : Coefficient $\alpha'(T)$ de perte de flux irréversible en fonction du nombre de cycles de la coercitivité des aimants après un traitement thermique de 1h à _°C (air).

La stabilité des échantillons est donc nettement accrue pour les dépôts de zinc les plus importants. Pour comprendre comment d'aussi faibles quantités de zinc peuvent induire de tels écarts de comportement, se pose la problématique des mécanismes de corrosion au sein des aimants liés.

V.3.2 Techniques électrochimiques pour l'étude de la corrosion

Alors que les caractéristiques de corrosion des aimants NdFeB ont été étudiées par de nombreux auteurs [MAN96, BUR96, COS96, SCY91], il n'existe que peu d'études sur les composés SmFeN. La plupart des études portent sur les dépôt protecteurs [OTA91, ROD92, IZU96] et/ou la substitution d'éléments de l'alliage [KAT92, HU92, YAM93, SUG92,93]. Au travers de ces analyses, on remarquera que l'accroissement de la résistance à la corrosion s'accompagne généralement d'une forte diminution des performances magnétiques.

- ***Principe***

La nature électrochimique des mécanismes de corrosion offre le moyen de déterminer le taux de corrosion d'un métal de façon quasi-instantanée. Par exemple, la réaction du fer avec l'acide sulfurique pour former du sulfate ferreux ($Fe + H_2SO_4 \Rightarrow FeSO_4 + H_2$) est de nature électrochimique. Elle peut être décomposée en processus anodique ($Fe \Rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) et processus cathodique ($2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$). Une telle réaction électrochimique présente un courant électrique équivalent I (A) tel que :

$$I = nF \qquad (V.3\text{-}1)$$

avec F = Faraday et n = nbre d'e- réagissant /s. On en déduit un taux de corrosion m (g/s) :

$$m = \frac{IM}{F} \qquad (V.3\text{-}2)$$

avec M = facteur de conversion électron/masse du métal réagissant. La mesure électrochimique va permettre de déterminer le courant de corrosion équivalent I et donc le taux de corrosion du métal. Pour ce faire, trois concepts sont à prendre en compte :

- *l'équation de Tafel [TAF05]* : qui montre que le courant I équivalent au taux de réaction d'une seule électrode à la surface d'un métal est relié au potentiel du métal par l'équation :

$$E = a + b \log I \qquad (V.3\text{-}3)$$

avec E = potentiel mesuré (/électrode de référence), a et b étant constants. La validité de cette équation a été validée par de nombreuses expériences. La pente de Tafel (b = dE/dlog(I)) est considérée comme une quantité expérimentale caractéristique d'un procédé anodique (b_a) ou cathodique (b_c).

▪ *le principe d'additivité* : la réaction de corrosion d'un métal implique toujours plus d'un processus électrochimique en surface. Elle inclut toujours au moins une polarisation anodique et une polarisation cathodique. En appliquant un courant externe pour modifier le potentiel du métal, on modifie toute la réactivité des différents processus à sa surface (Fig. V.3-4), donnant lieu à des potentiels différents pour chaque réaction et à des courants partiels. Un principe important est l'additivité algébrique des courants partiels [WAG38]. Ainsi, le courant externe I qui établit le potentiel d'électrode E correspond au total des courants partiels de réaction de corrosion, et la somme des courants anodiques est égale à la somme des courants cathodiques.

▪ *la détermination du courant de corrosion* : la plupart des systèmes corrodés (Fig. V.3-4) possèdent en général un courant anodique dominant (I_a') et un courant cathodique dominant (I_c''), les autres étant considérés comme négligeables. On obtient donc :

$$E : I = \pm(I_a^{'} - I_c^{''}) \quad et \quad E_{m\,tal} : I_{m\,tal} = I_a^{'} = I_c^{''} \qquad (V.3\text{-}4)$$

Le courant I_a'(E) est calculé par l'équation de Tafel (ligne a', Fig. V.3-5). Quand le potentiel fait référence au potentiel de corrosion, l'équation de Tafel prend la forme :

$$E_{corr} = E - E_{m\,tal} = b_a^{'} \log \frac{I_a^{'}}{I_{m\,tal}} \quad ou \quad \frac{I_a^{'}}{I_{m\,tal}} = exp \frac{2.3\,(E - E_{m\,tal})}{b_a^{'}} \qquad (V.3\text{-}5)$$

De même pour I_c''. On obtient finalement l'expression :

$$I_{corr} = \frac{I_a^{'}}{I_{m\,tal}} = \pm\{exp \frac{2.3\,(E - E_{m\,tal})}{b_a^{'}} - exp \frac{2.3\,(E - E_{m\,tal})}{b_c^{''}}\} \qquad (V.3\text{-}6)$$

Cette équation relie les variations du courant mesuré (I) au potentiel d'électrode E [WAG38]. La figure V.3-5 montre un exemple de tracé Log(I) en fonction de E obtenu à partir de cette équation (—) et des droites de Tafel correspondantes (---). La plupart des systèmes corrodés voient leur polarisation anodique coïncider avec la ligne de courant partiel de Tafel, en bon accord avec l'équation V.3.6. Cela signifie que seules deux des réactions (une anodique, l'autre cathodique) ont des courants partiels significatifs.

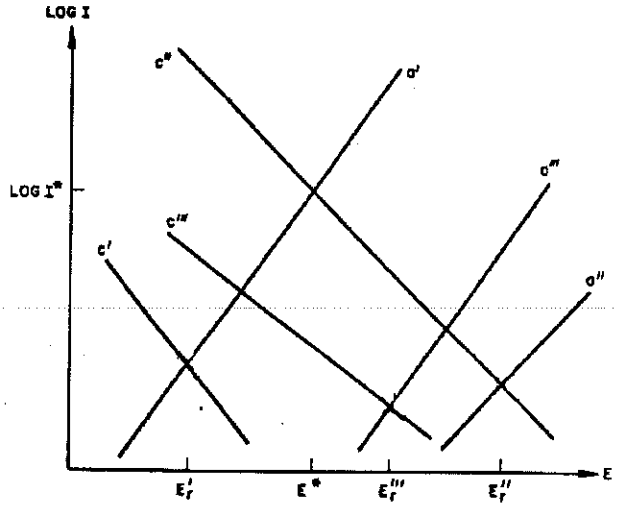


Figure V.3-4 : Courants partiels de corrosion d'une électrode.

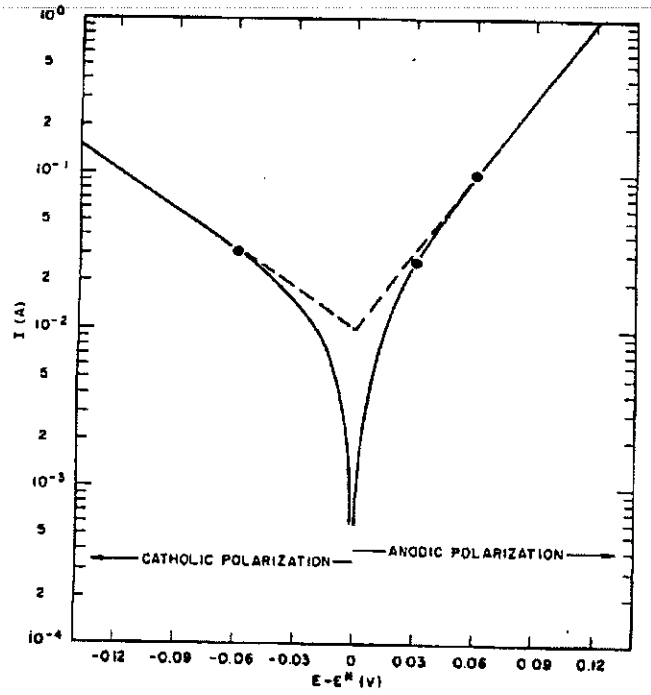


Figure V.3-5 : Exemple d'une courbe de polarisation, d'apres l'équation V.3-6.

Graphiquement, le taux de corrosion est obtenu en considérant la pente de Tafel anodique b_a' coïncidant avec la pente du tracé linéaire semi-logarithmique de tracé I(E). L'extrapolation de cette ligne pour la valeur $E = E_{métal}$ conduit à I_{corr} ou densité de courant de corrosion (A/cm^2). De même pour la partie cathodique du tracé. La résistance à la corrosion, R_ρ, est déterminée à partir des pentes de Tafel suivant la relation :

$$E_{corr} = R_\rho I_{corr} \quad avec \quad R_\rho = -\frac{b_a b_c}{2300\, I_{corr}(|b_a| + |b_c|)} \quad (ohm.cm^2) \qquad (V.3\text{-}7)$$

$$et \quad \log(I_{corr}) = \frac{a_a - a_c}{b_c - b_a} \quad (A/cm^2) \qquad (V.3\text{-}8)$$

$$et \quad E_{corr} = a_a + b_a \log(I_{corr}) \quad (mV / potentiel\ de\ l'\ electrode\ de\ reference) \qquad (V.3\text{-}9)$$

avec b_c et b_a (resp. a_c et a_a) les pentes (resp. les ordonnées) des droites de Tafel extrapolées à partir des polarisations cathodique et anodique respectivement.

- ***Procédure expérimentale***

Les mesures ont été réalisées par la technique de polarisation potentiocinétique [BAR76, DEA76, HIN92]. Les aimants mesurés sont connectés électriquement, puis noyés dans une résine époxy pour isoler de l'électrolyte toutes les surfaces sauf celle de mesure qui est dans notre cas la surface de plus grande dimension (0.5 cm^2). Les échantillons mesurés présentent deux types d'état de surface : tel qu'obtenu après mise en forme ou poli (émery #1200). Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur une station de travail BASS 100B en utilisant une électrode de référence (RE) Ag/AgCl (dans NaCl saturé)* et une électrode de comptage (CE) en platine. Les courbes de polarisation ont été effectuées en utilisant un pas de potentiel très faible (0.1 mV/s) pour maintenir les conditions d'un état quasi-stable. Un enregistrement typique va de -1.0 à -0.5 V/RE, après un délai de 5 minutes permettant la mise en équilibre de l'échantillon dans l'électrolyte. Les pentes des droites de Tafel (b) et I_{corr} ont été obtenues à partir de ces enregistrements ($Log(I_{corr})$ en fonction de E). L'extrapolation des droites de Tafel a été obtenue par une méthode de régression, et ont permis de déduire E_{corr}, I_{corr} et R_ρ.

* Le potentiel de cette électrode est de 0.212 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) à 25 °C.

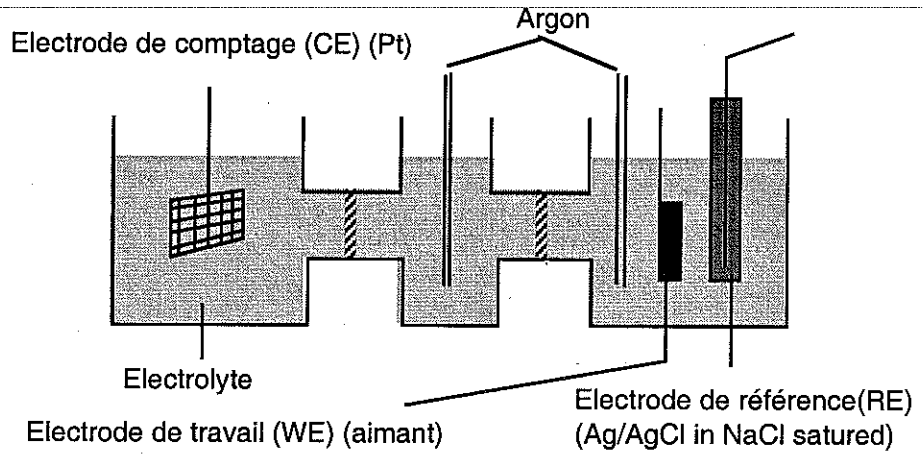


Figure V.3-6 : Représentation schématique de la cellule électrochimique.

Finalement, le taux de corrosion moyen de l'échantillon peut être évalué par la formule :

$$Taux\ de\ corrosion = \frac{I_{cor}\, M_{mol}}{n F d}\, C \qquad (V.3\text{-}10)$$

avec M_{mol} = masse molaire du nitrure, d = densité du nitrure et C = facteur de conversion, les autres termes ayant déjà été définis.

Pour déterminer la résistance à la corrosion des échantillons, il suffit de comparer les paramètres E_{corr}, I_{corr} et R_ρ entre eux, sachant que :

- plus E_{corr} est proche de 0, plus l'échantillon est stable, E_{corr} étant un paramètre thermodynamique caractéristique de la surface corrodée ;
- pour des échantillons possédant des E_{corr} de même ordre, I_{corr} mesure la cinétique de réaction de corrosion : plus I_{corr} est important, plus la corrosion est importante ;
- pour des échantillons présentant des valeurs (E_{corr}, I_{corr}) similaires, la valeur de la résistance à la corrosion R_ρ caractérise les échantillons les plus résistants. Notons que la valeur de R_ρ doit donc être interprétée comme relative, et non de façon absolue (non physique).

- ***les différents électrolytes***

  La corrosion des aimants a été évaluée avec deux électrolytes différents :

  - dans l'acide sulfurique 0.5 N (H_2SO_4),
  - dans une solution de Ringer standard**.

En milieu acide (H_2SO_4), tous les échantillons sont très rapidement dissous, dès le début de l'enregistrement (potentiel de 0.1 V/RE). Les densités de courant et potentiels de corrosion des échantillons se situent hors du champ de détection de l'appareil de mesure. La résistance est très faible même si elle peut être sensiblement accrue en augmentant les quantités de zinc et d'époxy présentes dans l'échantillon, mais au prix d'une réduction importante des propriétés magnétiques. Ainsi, un compromis entre performances et stabilité doit être établi pour ce type de milieu.

En solution de Ringer, si les différents échantillons ne présentent pas de zones de passivation, ils ont tous été dissous à des potentiels relativement élevés. Mais les valeurs (E_{corr}, I_{corr}) et un taux de corrosion moyen de 0.1 mm/an demeurent assez faibles pour considérer les échantillons comme quasi-stables dans cette solution (Tab. V.3-4). Ce résultat est inattendu, étant donné les très faibles quantités de zinc ($\leq$ 0.73 % de masse) et d'époxy (2.5 et 5 % de masse) utilisées pour stabiliser la poudre très réactive (brûle facilement lorsqu'elle est exposée à l'air).

V.3.3 Résistance à la corrosion des aimants $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ (solution de Ringer)

Le tableau V.3-4 résume les principaux résultats obtenus en solution de Ringer pour les aimants $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$, et sont comparés à ceux des aimants $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ [IZU97].

** 9 g de NaCl ; 0.425 g de KCl ; 0.1 g de $NaHCO_3$ dans 1 litre d'eau.

Tableau V.3-4 : Propriétés électrochimiques (E_{corr}, I_{corr}, R_ρ) en solution de Ringer (RE : Ag/AgCl dans NaCl saturé) des aimants suivant leur état de surface (polis : P, brut : B) (SFN_y : $Sm_2Fe_{17}N_y$; $SFCN_y$: $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Echantillons	Taille part. (µm)	Qté Zn (% de masse)	Qté époxy (% de masse)	Etat de surface	E_{corr} (mV/RE)	I_{corr} (mA/cm²)	R_ρ (MΩ/ cm²)
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.8}$	3.5	0.23	2.5	P	- 693	0.561	13.083
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.5	0.26	2.5	P	- 711	0.594	6.225
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.26	2.5	P	- 690	0.641	1.566
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.26	2.5	B	- 653	0.538	9.526
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	2.5	P	- 664	0.602	1.701
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.73	2.5	B	- 597	0.450	10.935
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.26	5.0	P	- 654	0.588	2.833
$Zn_{0.2}/SFCN_{2.7}$	1.1	0.26	5.0	B	- 466	0.334	13.083
$Zn_{0.2}/SFN_y$	3.0	0.20	5.0	P	- 676	0.479	3.101
$Zn_{0.2}/SFN_y$	3.0	0.20	5.0	B	-511	0.366	13.543

- ***Influence de la taille de particule***

Nous voyons figure V.3-7 et tableau V.3-4, que la résistance à la corrosion (R_ρ) diminue de façon importante avec la réduction de taille des particules de poudre composant l'aimant lié, en bon accord avec la littérature [HIN92].

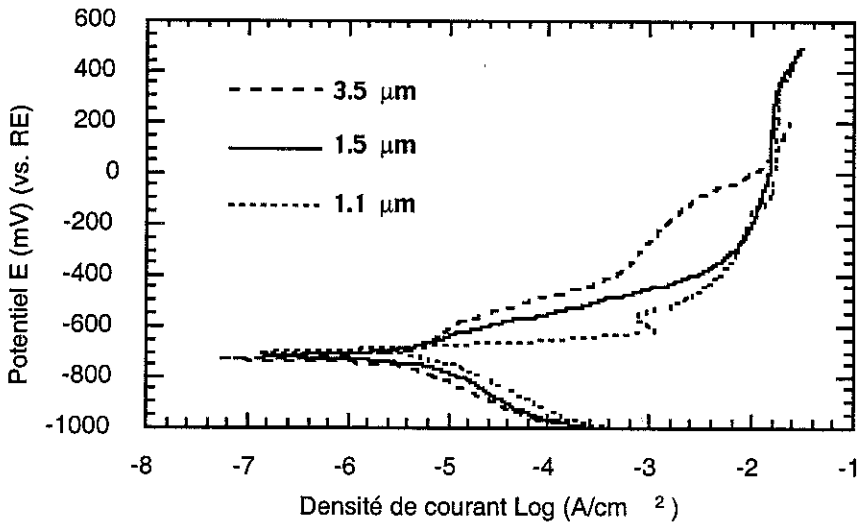


Figure V.3-7 : Courbes de polarisation potentiocinétique des échantillons $Zn_{0.2}$ polis, pour différentes tailles de particule.

▪ ***Différence de comportement entre échantillons brut et poli***

Il apparaît figure V.3-8 (et Tab. V.3-4) que la stabilité des échantillons bruts de pressage (B) est très supérieure, en terme de potentiel de corrosion et de résistance à la corrosion, à celle des échantillons polis (P), et ce quelque soit le dépôt de zinc (≤ 0.73 % de masse).

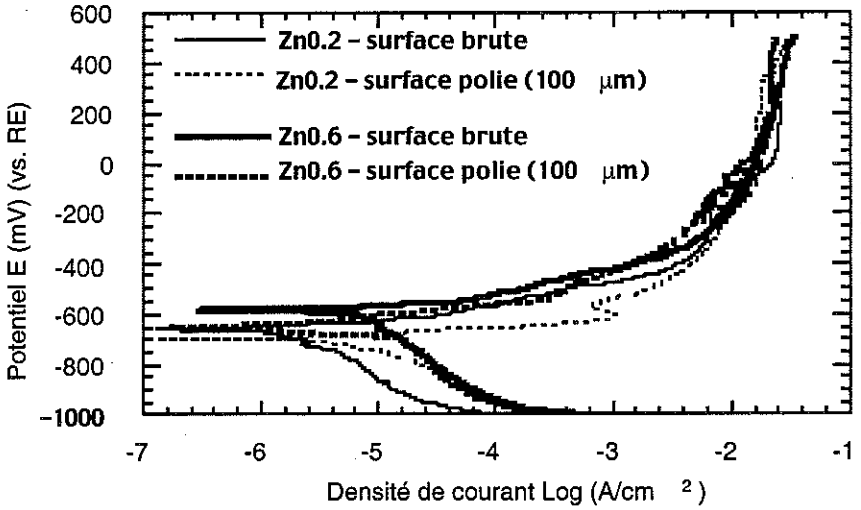


Figure V.3-8 : Courbes de polarisation potentiocinétique des échantillons $Zn_{0.2}$ et $Zn_{0.6}$ bruts et polis (0.25 % de masse d'époxy).

Trois remarques peuvent être faites à partir de ces courbes :

- l'augmentation du dépôt de zinc n'a qu'une influence marginale sur la densité de courant de corrosion (I_{corr}) ;
- pour les échantillons bruts et polis, l'évolution de la quantité de zinc conduit à une faible augmentation de E_{corr} ;
- la résistance à la corrosion et le potentiel de corrosion sont fortement corrélés à la nature de la surface. Les analyses de surface des échantillons (MEB, EPMA et XPS) révèle clairement des différences de composition, en bon accord avec les résultats obtenus précédemment. On confirme l'existence de deux zones au sein de l'aimant : la surface et le coeur de l'échantillon, de composition différente puisque I_{corr} y diffère sensiblement.

▪ ***Influence de la matrice époxy sur la résistance à la corrosion***

Afin d'évaluer l'influence de la matrice époxy sur la résistance à la corrosion, quelques aimants $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ ont été réalisés avec 5.0 % de masse d'époxy au lieu de 2.5 habituellement. L'époxy a une influence significative sur E_{corr} et R_ρ (échantillons B), alors que les valeurs I_{corr} sont comparables (V.3-10 et tableau V.3-4).. Après abrasion, la corrosion des échantillons (P) est la même quelque soit la quantité

d'époxy utilisée. L'influence de l'époxy sur la résistance à la corrosion des échantillons concerne plus particulièrement la surface des aimants (pente de Tafel cathodique). Il semble donc que l'epoxy diffuse dans le mélange lors de l'étape de compression suivant le gradient de contraintes, vers la périphérie de l'échantillon.

A l'inverse, on observe que l'influence du dépôt de zinc est plus significative au coeur de l'échantillon, et semble responsable du faible accroissement de R_p et de E_{corr}.

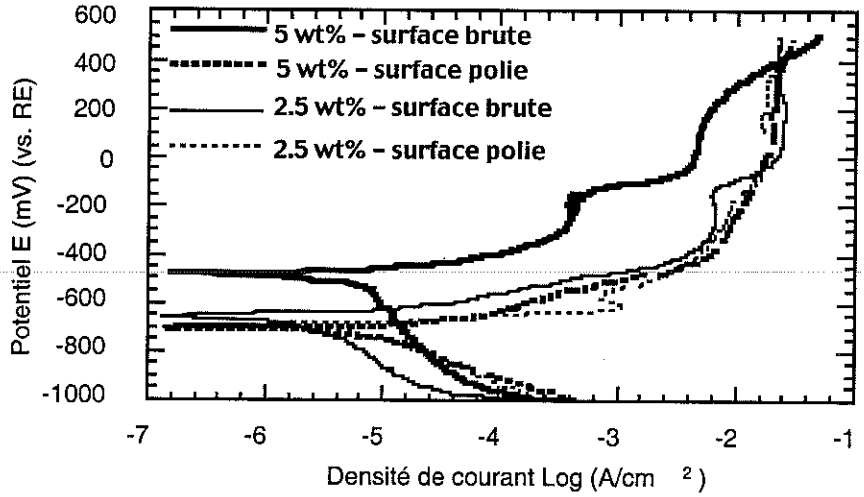


Figure V.3-9 : Courbes de polarisation potentiocinétique des échantillons $Zn_{0.2}$ bruts et polis, pour différentes quantités d'époxy (0.25 et 0.50 % de masse).

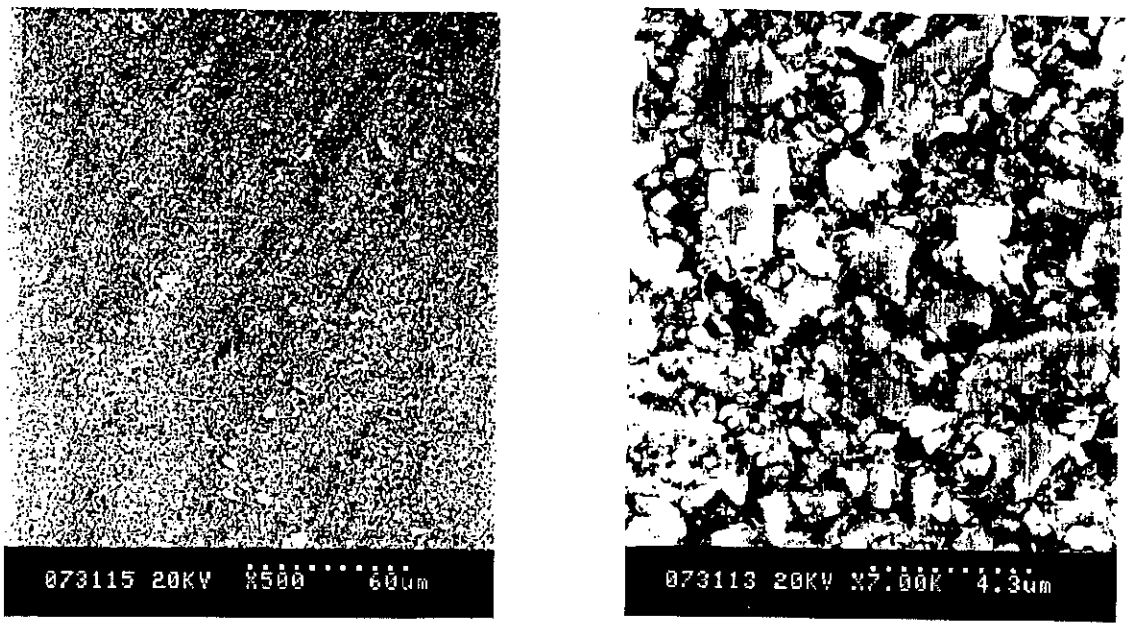


Figure V.3-10 : Photos MEB de la surface de l'échantillon non corrodé ($Zn_{0.2}$ avec 0.25 % de masse d'époxy).

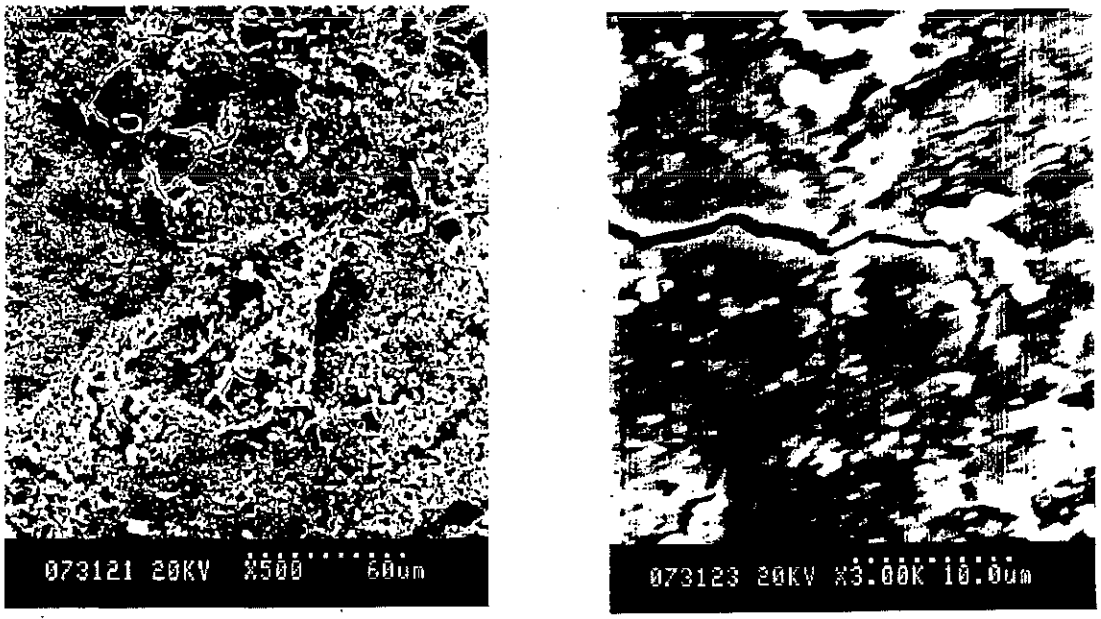


Figure V.3-11 : Photos MEB de la surface corrodée de l'aimant ($Zn_{0.2}$ avec 0.25 % de masse d'époxy).

La figure V.3-12 compare le comportement des aimants $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_3$ préparés avec 5.0 % de masse d'époxy. Le même variation est observée pour les deux types de composés. La stabilité des échantillons (P) peut être interprétée en terme de variation de taille de particule (respectivement 1.1 et 3 µm). Le taux de corrosion de l'échantillon $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ est de l'ordre de 100 µm/an dans l'électrolyte considéré.

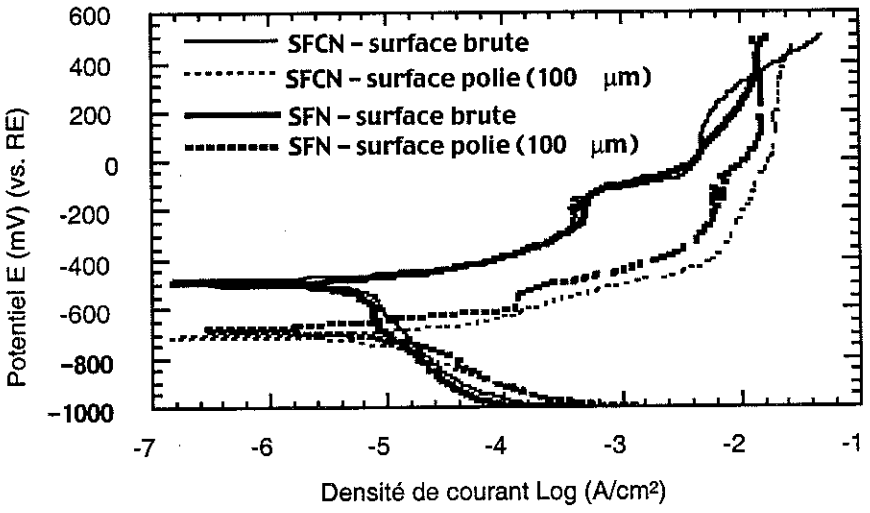


Figure V.3-12 : Courbes de polarisation potentiocinétique des échantillons $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ et $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ bruts et polis (0.50 % de masse d'époxy).

■ ***Corrosion et performances magnétiques***

La variation des propriétés magnétiques de l'aimant $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ (2.5 % de masse d'époxy) en fonction de l'épaisseur corrodée (mesure gravimétrique et clichés MEB) est résumée tableau V.3-5. Pour un état de corrosion modéré, les propriétés magnétiques sont très faiblement affectées.

Tableau V.3-5 : Variation des propriétés magnétiques des échantillons corrodés en solution de Ringer en fonction de l'épaisseur corrodée.

Echantillon	Ep. corr. (µm) (% ep. totale)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	Rectangularité (%)	Anisotropie (%)
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	0 (0)	9.4	9.9	18.9	40	80
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	50 (3)	9.3	9.2	16.0	37	60
$Zn_{0.6}/SFCN_{2.7}$	500 (33)	9.0	6.9	9.0	29	45

Pour un état de corrosion plus prononcé, la perte de propriétés devient importante : la rémanence est diminuée de 30 % et le $(BH)_{max}$ décroît de près de 52 %, principalement du fait de l'affaissement de la rectangularité du cycle. Tous ces résultats sont caractéristiques de la détérioration de la phase magnétique en une phase magnétique douce (Fe-α et/ou FeCo). On note ainsi :

- la différence de résistance à la corrosion entre surface et coeur de l'échantillon ;
- que la corrosion induite via les porosités est très faible ;
- l'intérêt d'une microstructure compacte obtenue par frittage à l'époxy (frittage visqueux) en combinant avantageusement matrice polymère et dépôt de zinc.

Conclusion du Chapitre V

Les aimants liés sont mis en forme en compressant (1.4 GPa) sous champ magnétique (17 kOe) la poudre stabilisée $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ liée dans 2.5 % de masse d'époxy. Cette faible quantité d'époxy a permis de conserver un niveau de performance élevé, en évitant une dilution excessive de la phase magnétique. Notamment, les aimants obtenus sont fortement anisotropes (~ 80 %), et suivant l'axe facile, l'aimantation des échantillons est proportionnelle à la fraction volumique de poudre insérée et au taux d'alignement des cristallites. La densité d'échantillon atteinte est maximale si l'on considère que les particules de poudre adoptent un arrangement compact.

Pour les aimants comme pour les poudres, nous avons vérifié l'intérêt du dépôt de zinc sur les propriétés magnétiques et de stabilité thermique. Nous avons de plus mis en évidence l'influence de ce dépôt métallique (nature et/ou quantité) sur la répartition des contraintes au sein de l'échantillon lors de la compression uniaxiale : en augmentant la quantité de zinc et en réduisant la quantité d'oxyde ZnO, nous parvenons à limiter l'endommagement des surfaces et à rétablir une coercitivité proche de celle de la poudre.

Le tableau suivant résume les meilleures performances obtenues pour trois types de dépôts différents sur des particules de 1.1 µm et en utilisant 2.5 % de masse d'époxy :

Aimant	Zinc (%m)	ZnO (%)	H_c (kOe)	$4\pi M_r$ (kG)	BH_{max} (MGOe)	F_V (%)	Rec. (%)	Anis. (%)
$Zn_{0.2}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	0.26	65	5.5	10.5	18.4	77.0	47	68
β-$Zn_{0.6}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	0.67	65	11.1	10.0	19.8	76.9	42	60
$Zn_{0.6}/SF_{0.9}Co_{0.1}N_{2.7}$	0.73	45	9.4	9.9	18.9	77.1	44	61

Ces performances sont inférieures à celles rapportées pour le composé $Zn_{0.2}/Sm_2Fe_{17}N_y$ [IZU97], avec un $(BH)_{max}$ de 22.1 MGOe. Cette différence s'explique par la différence importante de rectangularité des cycles, respectivement 40 et 60 %. Par contre, la stabilité thermique de ces aimants est nettement supérieure, ce qui confirme tout l'intérêt du composé faiblement substitué au cobalt.

L'analyse de la morphologie des échantillons nous révèle une différence importante entre les surfaces (sur une épaisseur de l'ordre de 100 µm) et le coeur de l'échantillon. L'analyse de la répartition des contraintes au sein de l'échantillon indique une répartition préférentielle de l'époxy vers la périphérie de l'échantillon. Les surfaces apparaissent ainsi moins texturées et beaucoup plus résistantes à la corrosion que le reste de l'échantillon.

Finalement, nous avons montré qu'il est possible de fabriquer des aimants liés anisotropes, performants et stables, à partir du composé $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$. Notons que ce type d'aimant commence à être exploité par l'industrie.

Références bibliographiques du Chapitre V

[ARN95] P. Arnaud, Cours de Chimie Organique, Eds. Dunod, 1995.

[BAR76] S. Barnartt : Electrochemical techniques for corrosion, Symposium of Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, March 1976, Houston, Texas, 1.

[BRA95] J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, Eds. Wiley, New York, 1966.

[BUR96] C. Burkhardt, I.R. Harris, S. Kobe, L. Vehovar and M. Steinhorst, 14th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications , September 1996, Sao Paulo, Brazil, 689.

[CHA96] A.P. Chacko, D.E. Nikles, J. Appl. Phys., 79-8 (1996) 4863.

[CHAT94] D. Chateigner, Université J. Fourier, Grenoble (France), Thèse 1994.

[CHE96] X. Chen, Z. Altounian, J.O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys., 80-11 (1996) 6559.

[CHE97] X. Chen, Z. Altounian, J.O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys., 81-8 (1997) 4557.

[CHI64] S. Chikazumi, Physics of Magnetism, Eds Wiley, New York, 1964, 491.

[COS96] I. Costa, I.J. Sayeg and R.N. Faria, 14th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, September 1996, Sao Paulo, Brazil, 264

[DEA76] S.W. Dean, Jr. : Electrochemical techniques for corrosion, Symposium of Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE, March 1976, Houston, Texas, 61.

[END91] M. Endoh, M. Iwata, M. Tokunaga, J. Appl. Phys., 70-10 (1991) 6030.

[FUK92] A.C. Fukuno, C. Ishizaka, T. Yoneyama, Proc. 12th Workshop on RE magnet and their Appl., Canberra, Australia, (1992) 60.

[HAN92] A. Handstein, P.A.P. Wendhausen, D. Eckert, K.H. Müller, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 2596.

[HIN92] B.R.W. Hinton : Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol. 21 (1992) 68.

[HIR97] S. Hirosawa, H. Tomizawa, J. Magn. Soc. Jpn., 21-4 (1997) 160 (in japanese).

[HU92] B.P. Hu, X.L Rao, J.M. Xu, G.C. Liu, F. Cao, X.L. Dong, H. Li, L. Yin and Z.R. Zhao: J. Magn. Magn. Mater., 114 (1992) 138.

[HU93] B.P. Hu, X.L. Rao, J.M. Xu, G.C. Liu, Y.Z. Wang, X.L. Dong, D.X. Zhang, M. Cai, J. Appl. Phys., 74 (1993) 489.

[HU95] J. Hu, F. Yang, T. Zhao, Q. Yan, Z. Wang, G. Liu, Y. Wang, B. Hu, S. Yu, J. Yang, S. Zhou, J. All. Comp., 222 (1995) 103.

[HUA91] M.Q. Huang, L.Y. Zhang, B.M. Ma, Y. Zheng, J.M. Elbicki, W.E. Wallace, S.G. Sankar, J. Appl. Phys., 70 (1991) 6027.

[IGU96] M. Iguchi, Osaka University (Japan), Master Course report (1996).

[IRI92] T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Fukuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn. MAG-28 (1992) 2326.

[IRI93] T. Iriyama, T. Katsumata, R. Mitsui, Trans, Mat. Res. Soc. Jpn. 14B (1993) 1063.

[IRI96] T. Iriyama, T. Katsumata, R. Mitsui, Trans, Mat. Res. Soc. Jpn. 14B (1993) 1063.

[ISN93] O. Isnard, Université J. Fourier, Grenoble (France), Thèse 1993.

[IZU96] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi and G. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996) 894.

[IZU97] H. Izumi, K. Machida, A. Shiomi, M. Iguchi, K. Noguchi, G. Adachi, Chem. Mater., Vol. 9, 12 (1997) 2759.

[KAL87] K. Kaleem, F. Chertok, S. Erhan, Prog. Org..Coating, 15 (1987) 63.

[KAT92b] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 35.

[KAT92] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, L. Schultz and R. Grössinger: J. Magn. Magn. Mater., 114 (1992) 35.

[KOB92] K. Kobayashi, T. Iriyama, N. Imaoka, T. Suzuki, H. Kato, Y. Nakagawa, Proc. 12th Workshop on RE magnets and their Appl., Canberra, Australia, 1992, 32.

[MAC93] K. Machida, Y. Nakatani, D. Adachi, A. Onodera, Appl. Phys. Lett. 62-22 (1993) 2874.

[MAN96] H.H. Man, H.C. Man, and L.K. Leung, J. Magn. Magn. Mater., 152 (1996) 47.

[MAS94] T. Mashimo, S. Tashiro, S. Hirosawa, T. Ikegami, Proc. 3rd International Conference Advanced Materials (1994).

[MAS96] T. Mashimo, S. Tashiro, S. Hirosawa, K. Makita, J. Appl. Phys., 80-1 (1996) 356.

[MOI88] D.B. de Moiij, K.H.J Buschow, J. Less Common Met., 142 (1988) 349.

[MUL92] F.M. Mulder, R.C. Thiel, R. Coehoorn, T.H. Jacobs, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater., 117 (1992) 413.

[NIS97] T. Nishio, S. Koyama, Y. Kasai, V. Panchanathan, J. Appl. Phys., 81-8 (1997) 4447.

[ODA95] H. Oda, K. Kondo, H. Uchida, Y. Matsumura, S. Tachibana, T. Kawanabe., Jpn. J.Appl. Phys. 34 (1995) 35.

[ODO97] K. O'Donnell, J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 81-9 (1997) 6310.

[OTA91] Y. Otani, A. Moukarika, H. Sun and J.M.D. Coey, J. Appl. Phys., 69 (1991) 6735.

[RAT52] G.W. Rathenau, J. Smit, A.L. Stuyts, Z. Phys., 133 (1952) 250.

[RED94] A.Reddy, S. Erhan, J. Appl. Polym. Sci., 51 (1994) 1591.

[ROD92] W. Rodewald, M. Velicescu, B. Wall, G.W. Reppel, Proc. 12th Int. Workshop on RE Magnets and their Applications, Canberra, Australia, 1992, 191.

[ROD93] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, M. Velicescu, P. Schrey, J. Appl. Phys., 73 (1993) 5899.

[RODR96] D. Rodrigues, G.V. Concilio, F.J.G. Landgraf, A.C. Zanchetta, Symp. of Rare earth Magn. and their Appl., Sao Paulo, Brazil, 1996, 580.

[SAT94] S. Sathyanaryan, K. Balkrishnan, S.K. Dhawan, D.C. Trivedi, Electrochim. Acta, 39 (1994) 831.

[SCY91] S. Scymura, H. Bala, Y.M. Rabinovich, V.V. Sergeev and G. Pawlowska, J. Magn. Magn. Mater., 94 (1991) 113.

[SLA93] E. Slavcheva, E. Sokolova, S. Raicheva, J. Electroanal. Chem., 360 (1993).

[SRA94] M. Sratman, R. Feser, A. Leng, Electrochim. Acta, 39 (1994) 1207.

[SUG92] S. Sugimoto, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma, 14th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, September 1992, Canberra, Australia, 218.

[SUG93] S. Sugimoto, K. Kurihara, H. Nakamura, M. Okada and M. Homma: Mater. Trans., JIM-33 (1993) 146.

[SUN92] H. Sun, Trinity College, Dublin (Ireland), Thèse 1992.

[SUZ92] S.Suzuki, T. Miura, IEEE Trans. Magn., MAG-28 (1992) 994.

[SUZ93] S. Suzuki, T. Miura, M. Kawasaki, IEEE Trans. Magn., MAG-29 (1993) 2815.

[TAF05] J. Tafel, Z. Physik. Chem., Vol. 50 (1905) 641.

[TAK96] T. Takeshita, K. Morimoto, J. Appl. Phys., 79-8 (1996) 5040.

[VEL93] M. Velicescu, B. Wall, W. Rodewald, G.W. Reppel, IEEE Trans. Magn. 29-6 (1993) 2827.

[WAG38] C. Wagner, W. Traud, Z. Elektrochem., Vol. 44 (1938) 391.

[WEN92] P.A.P. Wendhausen, D. Deckert, A. Handstein, K.H. Müller, Phys. Status Solidi A:129 (1992) 45.

[YAM93] H. Yamamoto, J. Iwasawa, T. Kumanbara, T. Kojima, IEEE Trans. Magn., MAG-29 (1993) 2845.

[YAM95] H. Yamamoto, T. Kumanbara, H. Nishio, S. Suzuki, J. All. Comp., 222 (1995) 67.

[ZHA97] Y.D. Zhang, J.I. Budnick, W.A. Hines, J. Appl. Phys., 81-8 (1997) 5647.

Conclusion

Annexe A

Les unités en magnétisme

Deux systèmes d'unités sont couramment utilisées en magnétisme : le système cgs et le système international MKSA. Historiquement, le système cgs était utilisé en électromagnétisme et basé sur le gauss. Pour l'adapter au magnétisme, l'oersted a été introduit vers 1930 de façon à pouvoir distinguer le champ magnétique H et l'induction B, égaux dans le vide : $B = \mu_0 H$ avec $\mu_0 = 1$ G/Oe.

Tableau A-1: Systèmes d'unités en magnétisme (cgs et SI).

cgs	SI		
$B = H + 4\pi M$	$B = \mu_0 H + M$	$B = \mu_0 (H + M)$	$B = H + \mu_0 M$
B en gauss (G)	B en tesla (T)	B en tesla (T)	B en tesla (T)
H en oersted (Oe)	H en A/m	H en A/m	H en T
M en uem/cm^3	M en T	M en A/m	M en A/m
$4\pi M$ en gauss			

Depuis les années 50, le système MKSA a progressivement été adopté par la communauté des magnéticiens. Dans ce système, B et H n'ont pas la même valeur ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$). Mais trois définitions différentes des équations de base sont utilisées (Tab. A-1), ce

qui amène parfois une certaine confusion dans les unités utilisées pour décrire le magnétisme de la matière.

Pour ne pas mélanger les deux systèmes d'unités, toutes les grandeurs de ce manuscrit sont exprimées en unités **cgs**. Afin de faciliter le passage d'un système à l'autre, nous rappelons la conversion des grandeurs les plus utilisées.

Tableau A-2 : Facteurs de conversion entre le système cgs et SI.

Grandeurs physiques	**cgs**	facteur de conversion	**SI**
Induction (B)	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T)
Champ magnétique (H)	Oersted (Oe)	10^{3}	A/m
	Oe	10^{-4}	T
Aimantation (M ou $4\pi M$)	uem/cm^3	10^{3}	A/m
	uem/cm^3	$4\pi 10^{-4}$	T
	Gauss	$10^{3}/4\pi$	A/m
	uem/g	1	Am^2/kg
Densité d'énergie (K, BH_{max})	erg/cm^3	10^{-1}	J/m^3
	GOe	$10^{-1}/4\pi$	J/m^3
	MGOe	$10^{2}/4\pi$	kJ/m^3

Présentations et publications

Conférences et Présentations.

[1] **R. Arlot**, P. de Rango, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux and R. Perrier de la Bathie,14th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, 1-4 September 1996, São Paulo, Brazil, poster.

[2] **R. Arlot,** P. de Rango, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux et R. Perrier de la Bathie, Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Lille, Juillet 1996, poster.

[3] **R. Arlot**, K. Machida, G. Adachi, collaboration report, Summer School of the Japanese Applied Magnetics Society, July 1996, Kobe, présentation orale.

[4] K. Machida, **R. Arlot**, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, 20th Conference on Magnetics in Japan, Japanese Applied Magnetics Society, 20-23 September 1996, Tokyo, Japan, 98, présentation orale.

[5] **R. Arlot**, K. Machida, D. Fruchart, P. Maestro, J.Y. Dumousseau, G. Adachi, collaboration report, Osaka University-Japan, CNRS-France, Rhône-Poulenc-France and Rhône-Poulenc LTD-Japan, December 1996, présentation orale.

[6] **R. Arlot**, H. Izumi, K. Noguchi, K. Machida G. Adachi, Conference of the Japanese Chemical Society, 27-30 March 1997, Tokyo, Japan, présentation orale.

[7] **R. Arlot**, H. Izumi, K. Machida, D. Fruchart, G. Adachi, Conference of the Rare-Earth Society, 23-25 June 1997, Osaka, Japan, poster.

[8] **R. Arlot**, P. de Rango, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, International Conference on 4f Elements, ICEF3, 14-18 Sepember, 1997, Paris, France, poster.

[9] **R. Arlot**, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, Journées Sciences et Techniques de l'Ambassade de France au Japon, 17-18 November 1997, Tokyo, Japon, présentation orale.

[10] **R. Arlot**, E. Claude, P. de Rango, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, 15th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, 30 August - 3 September 1998, Dresden, Germany, poster.

Publications

[1] *High Coercive Sm-Fe-Co-N Powders Prepared by Applying the HDDR Process,*
R. Arlot, P. de Rango, D. Fruchart, J.L. Soubeyroux and R. Perrier de la Bathie, J. Hydrogen Energy, in press.

[2] *Particle Size Dependence of the Magnetic Properties for Zinc-coated $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ Powders,*
R. Arlot, H. Izumi, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, J. Magn. Magn. Mater., 172 , (1997), 119.

[3] *High performance Zn/$Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ Bonded Magnets*
K. Machida, **R. Arlot**, H. Izumi, A. Shiomi, M. Iguchi, G. Adachi, Proc. 20th Conference on Magnetics in Japan (Japanese Applied Magnetics Society), 20-23 September 1996, Tokyo, Japan, 98. (in Japanese)

[4] *Magnetic Properties of Zinc-coated $Sm_2Fe_{17}N_x$ and $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_x$ Powders,*
R. Arlot, H. Izumi, K. Noguchi, K. Machida G. Adachi, Proc. Conference of the Japanese Chemical Society, 27-30 March 1997, Tokyo, Japan, 1263.

[5] *Particle Size Dependence of the Magnetic Properties for Zinc-coated $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ Powders,*
R. Arlot, H. Izumi, K. Machida, D. Fruchart, G. Adachi, Proc. Conference of the Rare-Earth Society, 23-25 June 1997, Osaka, Japan, 110.

[6] *Magnetic Properties of Zinc-coated $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_x$ Powders,*
R. Arlot, P de Rango, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, Proc. of the International Conference on 4f Elements, ICEF3, 14-19 Sepember, 1997, Paris, France, J. Alloys Comp., 275-277 (1998), 620.

[7] *Corrosion Characteristics of the $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.9}$ Magnets Stabilized by Zinc-coating,*
R. Arlot, E. Claude, P. de Rango, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, Proceedings of the 15th International Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, 30 August - 3 Sept. 1998, Dresden, Germany, 943.

[8] *$Zn_c/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ Bonded Magnets,*
R. Arlot, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, submitted to the J. Magn. Magn. Mater.

[9] *Characterization of Zn Thin Film Deposition on $Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_{2.7}$ Particles,*
R. Arlot, K. Machida, D. Fruchart and G. Adachi, submitted to the J. Appl. Phys.

[10] *Nitrogenation of $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}$ Fine Powders under High Magnetic Field,*
R. Arlot, P. de Rango, D. Fruchart, submitted to the J. All. and Comp.

Résumé

Notre étude a consisté à développer de nouveaux procédés susceptibles de permettre l'optimisation des performances magnétiques du composé $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$. En ce sens, nous avons étudié les mécanismes physico-chimiques et métallurgiques mis en jeu lors du développement d'une microstructure permettant l'obtention de poudres fortement coercitives et anisotropes, et les méthodes d'application de ces poudres (aimants liés).

Alors que le procédé HDDR et la nitruration sous champ magnétique intense (8 T) se sont montrés favorables au développement d'une microstructure coercitive et isotrope, nous avons montré que le broyage en solution organique contenant un agent tensio-actif (aérosol OT) constituait une bonne alternative au développement de poudre coercitive et anisotrope.

En protégeant les surfaces des particules par le dépôt d'une faible quantité de zinc, nous avons montré allons qu'il est possible d'accroître la stabilité des propriétés des poudres broyées. Nous obtenons ainsi pour la poudre composite $Zn_{0.2}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ des valeurs de flux records, avec 15.1 kG d'aimantation rémanente et 15.9 kG d'aimantation à saturation et un produit énergétique (BH_{max}) de 46.8 MGOe. Mais c'est pour le composé $Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$ que nous avons obtenu le meilleur compromis performance/stabilité. En modifiant les conditions expérimentales, nous avons diminué la quantité de ZnO composant le dépôt et accru encore la stabilité des composés (β-$Zn_{0.6}/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$).

Finalement, nous avons montré qu'il est possible de fabriquer des aimants liés anisotropes à partir de poudres de $Zn_z/Sm_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{17}N_y$. Ces aimants performants (18-20 MGOe) présentent une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à la corrosion.

Mots clés

Aimants permanents - Aimants liés - Nitrure $Sm_2(Fe_{1-x}Co_x)_{17}N_y$ - Coercitivité - Anisotropie - HDDR - Synthèse sous champ magnétique - Broyage en solution - Traitement de surface - $Zn(Et)_2$ - Zinc - CSD - Compression uniaxiale.