

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année / 2019

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en physique

*Etude structurale et magnétique des alliages amorphes à
base de fer.*

Option :

Physique des matériaux

Présentée par :

TOUARES Abdelhay

Devant le jury

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------------|
| Abdelaziz BOUASLA | Président | Professeur | Université Badji-Mokhtar-Annaba |
| Mohamed Larbi SOLTANI | Directeur de la thèse | Professeur | Université Badji-Mokhtar-Annaba |
| Jean-George GASSER | Examineur | Professeur émérite | Université de Lorraine |
| Noureddine BENSLIM | Examineur | Professeur | Université Badji-Mokhtar-Annaba |
| Tahar CHELOUFI | Membre invité | MCA | Université Badji-Mokhtar-Annaba |

“Nothing in life is to be feared, it is only to be understood. Now is the time to understand more, so that we may fear less”.

Marie Curie

Dédicaces

À mes parents et à toute ma famille,

À tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu tout Puissant pour tous les biens de ma vie, de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ma thèse. Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **Abdelaziz BOUASLA**, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur, que je considère comme un deuxième père, Monsieur **Mohamed Larbi SOLTANI** Professeur à l'université de Badji Mokhtar (Annaba). Grâce à ses connaissances approfondies dans le domaine des propriétés magnétiques, structurales et thermiques des alliages amorphes à base de fer, ce travail a été un succès. Je suis très reconnaissant pour son soutien, sa motivation et ses encouragements durant toutes les étapes de ce travail qui s'est poursuivi avec une collaboration riche et soutenue pendant plusieurs années.

D'une part, au Laboratoire de Chimie et Physique-Approche Multi-échelle des Milieux Complexes de l'université de Lorraine (METZ) dont je tiens à remercier très vivement Monsieur **Jean-George GASSER**, professeur émérite à l'université de Lorraine, de m'avoir accueilli en son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens techniques et informatiques nécessaires pour réaliser mon travail. Aussi, je tiens à exprimer ma profonde gratitude d'avoir accepté d'examiner mon travail.

D'autre part, au Laboratoire de métallurgie structurale à l'ENSCP (Paristech) où une bonne partie des analyses ont été réalisées grâce à Monsieur **Tiburce ABOKI**, Maître de conférences, et que je remercie pour toute sa disponibilité.

Je tiens également à remercier Monsieur **Noureddine BENSLIM**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar (Annaba), pour avoir bien voulu examiner mon travail et participer au jury.

Cheloufi Tahar, directeur de laboratoire de physique du solide, m'a fait l'honneur d'accepter de figurer dans le jury en qualité d'invité. Qu'il en soit remercié.

Je voudrais remercier également Monsieur **Nazir FAZEL** Maître de conférences à l'université de Lorraine (METZ) pour ses aides et sa contribution à mon travail, j'ai appris comment être un bon expérimentateur avec lui.

Mes meilleurs remerciements vont également à mes chers amis et mes collègues de Département de Physique pour leur aide, encouragement et influence positive au cours de ces années de travail.

Je ne peux, hélas, citer tous ceux qui ont aidé, matériellement ou moralement, à la finalisation de ce travail.

Résumé

Dans cette étude, nous avons étudié les alliages amorphes à base de fer ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$) qui sont utilisés avec succès comme matériaux de base dans les transformateurs de distribution en raison de leurs faibles pertes de noyau, de leur aimantation à saturation relativement élevée et de leur faible courant d'excitation. Puis, nous avons étudié l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales et sur les propriétés magnétiques du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ brut et réarrangé après relaxation des contraintes. Le comportement de cristallisation des rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphes et traités a été revisité. Les mesures ont été effectuées au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et au moyen des mesures de résistivité électrique (ρ) et de pouvoir thermoélectrique absolu (PTA), qui constitue une nouveauté dans l'étude de ce matériau. Deux étapes de cristallisation sont mises en évidence montrant des caractéristiques distinctives, indiquant des mécanismes différents de cristallisation comme l'orientation anisotrope pour la première, et la cristallisation induite par l'interface pour la seconde. Des échantillons relaxés ont été chauffés dans le dispositif de résistivité jusqu'à 750°C et recuits au voisinage de la température du plateau d'environ 420°C pendant 1, 3, 5, 8 heures respectivement. Ces rubans commercialisés contiennent une faible quantité de bcc- αFe , il en résulte une cristallisation de la phase amorphe restante confirmée par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et mise en évidence par des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Le recuit du ruban trempé montre l'apparition de deux phases cristallines, $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ et Fe_3B résultant de la cristallisation de la phase amorphe restante. Les mesures magnétiques montrent que le recuit modifie l'aimantation à saturation et les valeurs du champ coercitif, détruisant ainsi les bonnes propriétés magnétiques du matériau. L'effet du traitement sur l'anisotropie magnétocristalline est également démontré. Les observations par la microscopie électronique à balayage MEB ainsi que les observations de chimie de surfaces obtenues par XPS, ont complété l'étude structurale. L'analyse EDS montrent un accord proche avec les mesures XPS et confirment la séparation de phase qui se produit à la surface des échantillons traités thermiquement qui peuvent résulter de la trempe.

Mots clés :

Alliages amorphes; méthodes thermiques; Processus de cristallisation; hystérésis; propriétés d'aimantation; Champ coercitif.

Abstract

In this work, we studied the iron-based amorphous alloys ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$) which are successfully used as base materials in distribution transformers because of their low core loss and relatively high saturation magnetization and their low excitation current. Then, we studied the influence of thermal treatments on the structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ quenched and rearranged after stress relaxation. The crystallization behaviour of amorphous and treated $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ribbons has been revisited. Measurements have been made using differential scanning Calorimetry (DSC), electrical resistivity (ρ) and absolute thermoelectric power (PTA) measurements, which is new in the study of this material. Two crystallization steps are highlighted showing distinctive features, indicating different mechanisms such as anisotropic orientation for the first and interface-induced crystallization for the second. Relaxed samples were heated in the resistivity device to 750°C and annealed near the plateau temperature of approximately 420°C for 1, 3, 5, 8 hours respectively. These commercially available tapes contain a small amount of bcc- αFe , resulting in crystallization of the remaining amorphous phase confirmed by scanning electron microscope (SEM) observations and highlighted by X-ray diffraction (XRD) patterns. The annealing of the quenched tape shows the appearance of α - (Fe, Si) and tetragonal Fe_3B resulting from the crystallization of the remaining amorphous phase. Magnetic measurements show that annealing modifies the saturation magnetization and the coercive field values, thus destroying the good magnetic properties of the material. The effect of the treatment on magneto crystalline anisotropy is also demonstrated. SEM scanning electron microscopy observations, as well as surface chemistry observations obtained by XPS, completed the structural study. The EDS analyses show a close agreement with the XPS measurements and confirm the phase separation that occurs at the surface of heat-treated samples that may result from quenching.

Keywords:

Amorphous alloys; thermal methods; crystallization process, hysteresis; magnetization properties; coercive field.

Table de matières

| | |
|--|-----------|
| Dédicace | I |
| Remerciement | II |
| Résumé | IV |
| Abstract | V |
| Table des matières | VI |
| Liste des figures | X |
| Introduction générale | 1 |
| Références | 4 |
| <i>Chapitre I : Le magnétisme, propriétés remarquables</i> | |
| I.1. Le magnétisme des matériaux à base de fer | 5 |
| I.1.1. Origine de magnétisme | 5 |
| I.1.2. Champ moléculaire | 6 |
| I.1.3 Interaction d'échange | 6 |
| I.1.4. Classes de matériaux magnétiques | 7 |
| I.1.4.1. Diamagnétisme | 7 |
| I.1.4.2. Paramagnétisme | 8 |
| I.1.4.3. Ferrimagnétisme | 9 |
| I.1.4.4. Antiferromagnétisme | 9 |
| I.1.4.5. Ferromagnétisme | 10 |
| I.2. Magnétisme macroscopique | 11 |
| I.2.1. Définition de l'hystérésis | 11 |
| I.2.2. Cycle d'hystérésis | 11 |
| I.2.3. Notion de dureté dans les matériaux magnétiques | 12 |
| I.3. Eléments de théorie du ferromagnétisme | 14 |
| I.3.1. L'anisotropie | 16 |
| I.3.2. L'échange | 17 |
| I.3.3. Approche microscopique avec l'énergie d'échange | 17 |
| I.4. Etude du comportement ferromagnétique d'un système de moments, dans l'approximation du champ moléculaire | 18 |
| I.4.1. Les effets d'un champ magnétique appliqué à une population de moments | 18 |

| | |
|---|----|
| indépendants | |
| I.4.2. Le champ moléculaire de Weiss | 19 |
| I.4.3. La température de Curie TC | 20 |
| I.5. Comparaison avec l'expérience | 22 |
| Références | 23 |
| <i>Chapitre II : Les matériaux ferromagnétiques à base de fer</i> | |
| II.1. les matériaux ferromagnétique amorphes à base de fer (MG 2605 S2) | 24 |
| II.1.1 Propriétés thermomagnétiques et structurales de l'amorphe MG 2605 S2 | 24 |
| II.1.2. Familles d'alliages amorphes à base de fer | 25 |
| II.1.3. Les alliages amorphes FeBSi | 25 |
| II.1.3.1. Etat du développement de l'alliage amorphe FeBSi | 26 |
| II.1.4. Critères de choix des alliages amorphes pour les différentes utilisations | 27 |
| II.1.5. Recristallisation (traitement thermique) | 27 |
| II.1.6. Effet de certaines impuretés sur les matériaux | 28 |
| II.1.7. Condition de traitement de relaxation structurale | 29 |
| II.1.8. L'alliage amorphe "METGLAS"2605-S2 | 29 |
| Références | 30 |
| <i>Chapitre III : Les méthodes thermiques dans les transformations structurales</i> | |
| III.1. Notions générales sur les propriétés de transport électronique | 31 |
| III.1.1. Conductivité électrique et coefficient de Peltier d'un élément | 31 |
| III.1.2. Conductivité thermique et coefficient Seebeck d'un élément | 32 |
| III.1.3. Relations de Kelvin | 33 |
| III.1.4. Les effets thermoélectriques dans un couple | 34 |
| III.1.4.1. L'effet Seebeck d'un couple | 34 |
| III.1.4.2. L'effet Peltier à une jonction | 35 |
| III.1.4.3. L'effet Thomson | 36 |
| III.1.5. L'effet Joule | 37 |
| III.2. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) | 37 |
| III.2.1. La capacité calorifique | 38 |
| III.2.2 Composition du thermogramme | 39 |
| III.2.2.1. La température de transition vitreuse | 39 |

| | |
|--|----|
| III.2.2.2. La Cristallisation | 40 |
| III.2.3. Interprétation avancée en DSC | 41 |
| Références | 44 |

Chapitre IV : Techniques expérimentales

| | |
|---|-----------|
| IV.1. Méthodes d'élaboration des amorphes | 45 |
| IV.1.1. Méthode du melt-spinning | 45 |
| IV.1.2. Méthode du flot planaire | 46 |
| IV.2. Méthodes de caractérisations thermiques | 47 |
| IV.2.1. Techniques expérimentales de mesures du transport électronique | 47 |
| IV.2.1.1. Principe de mesure de la résistivité électrique | 47 |
| IV.2.1.2. Protocole de mesure de la résistivité électrique | 48 |
| IV.2.2.1. Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu | 50 |
| IV.2.2.2 Le protocole de mesure de PTA par la méthode des petits ΔT | 51 |
| IV.2.3. Méthodes utilisées pour mesurer la résistivité électrique | 52 |
| IV.2.3.1. Méthode à 4 fils | 52 |
| IV.2.3.2. Méthode à 6 fils | 53 |
| IV.2.3.3. Vraie méthode à 4 fils | 53 |
| IV.2.4. Dispositif d'acquisition des mesures de résistivité et de PTA | 54 |
| IV.2.5. L'usinage des dominos en alumine | 56 |
| IV.2.6. Étalonnage de la résistivité autour de la température ambiante | 59 |
| IV.2.6.1. Choix de la valeur du courant | 59 |
| IV.2.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 63 |
| IV.3. Méthodes de caractérisations structurales | 64 |
| IV.3.1 Appareillage de diffraction X | 64 |
| IV.3.1.1 La loi de Bragg | 64 |
| IV.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) | 67 |
| IV.3.4. La Spectroscopie des Photoélectrons (XPS) | 70 |
| IV.3.4.1. Appareillage | 70 |
| IV.3.4.2. Principe | 71 |
| IV.4. Méthodes de caractérisations magnétiques | 72 |
| IV.4.1 Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) | 72 |
| IV.4.2 Fluxmètre | 73 |

| | |
|---|------------|
| Références | 75 |
| <i>Chapitre V : Résultats et discussions</i> | |
| V.1. Méthodologie de mesures | 76 |
| V.2. Transitions thermiques | 77 |
| V.3. Résultats de DSC | 84 |
| V.3.1. Analyse de la cinétique de cristallisation | 87 |
| V.4. Comparaison entre résistivité, PTA et DSC | 90 |
| V.5. Résultats de la diffraction des rayons X | 91 |
| V.6. Compositions de surface | 93 |
| V.7. Microstructures | 95 |
| V.8. Propriétés magnétiques | 99 |
| Références | 106 |
| Conclusion générale | 108 |

Liste des figures

| Figure | Titre | Page |
|-------------------|--|-------------|
| | Chapitre I | |
| Figure I.1 | Classification des matériaux en fonction de leur comportement magnétique, J_{ij} représente l'intégrale d'échange | 7 |
| Figure I.2 | Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T) | 8 |
| Figure I.3 | Structure magnétique d'un matériau paramagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c) | 9 |
| Figure I.4 | Structure magnétique d'un matériau ferrimagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c) | 9 |
| Figure I.5 | Illustration schématique des deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique couplé antiparallèlement (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de $1/\chi$ en fonction de la température (c) | 10 |
| Figure I.6 | Illustration de l'alignement du moment magnétique atomique dans le réseau d'un matériau ferromagnétique (a) et évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué (b) et évolution de l'aimantation spontanée pour $T < T_c$ et de la susceptibilité magnétique pour $T > T_c$ (c) | 11 |
| Figure I.7 | Variation de l'induction B avec le champ H appliqué dans un matériau ferromagnétique | 12 |
| Figure I.8 | Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur (a) et un matériau magnétique doux (b) | 13 |
| Figure I.9 | Configuration en domaines dans le matériau ferromagnétique | 14 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure I.10 | La paroi de Bloch | 15 |
| Figure I.11 | Direction de facile aimantation des moments magnétiques atomiques | 16 |
| Figure I.12 | Détermination de la polarisation relative J/J_0 dans le champ appliqué H_{app} . Exemple de résolution graphique | 21 |
| Figure I.13 | Variations thermiques des polarisations magnétiques du fer, du nickel et du cobalt, en coordonnées réduites. Les courbes théoriques sont celles obtenues par la théorie d'Heisenberg basée sur un modèle d'électrons liés | 22 |
| Chapitre III | | |
| Figure III.1 | Effet Seebeck d'un couple | 35 |
| Figure III.2 | Effet Peltier d'un couple | 36 |
| Figure III.3 | Effet Thomson d'un conducteur | 36 |
| Figure III.4 | Représentation schématique de la flux de chaleur avec la température | 38 |
| Figure III.5 | Représentation schématique de la transition vitreuse | 39 |
| Figure III.6 | Représentation schématique de la courbe de cristallisation | 40 |
| Chapitre IV | | |
| Figure IV.1 | Dispositif de trempe par melt-spinning | 45 |
| Figure IV.2 | Schéma d'une machine de production industrielle de ruban amorphe | 46 |
| Figure IV.3 | Méthode du flot planaire permettant la production de ruban large | 46 |
| Figure IV.4 | Circuit électrique de mesure de la résistivité | 48 |
| Figure IV.5 | Schéma de branchement de fils avec la carte de connexion (+Chromel, - Alumel) | 49 |
| Figure IV.6 | Schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu (méthode des petites variations) | 50 |
| Figure IV.7 | Méthode à 4 fils | 52 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure IV.8 | Méthode à 6 fils | 53 |
| Figure IV.9 | Vraie méthode à 4 fils | 54 |
| Figure IV.10 | Photo du dispositif de mesure | 55 |
| Figure IV.11 | Photo du four Tubulaire | 55 |
| Figure IV.12 | Protocole de traitement thermique pour la fabrication des portes échantillons d'alumine | 57 |
| Figure IV.13 | Cellules de mesures obtenues après le frittage | 58 |
| Figure IV.14 | Echantillon de cuivre monté dans les dominos (test) | 59 |
| Figure IV.15 | Dépendance de la fluctuation de résistivité par apport à la valeur du courant choisie | 60 |
| Figure IV.16 | Montage en PVC permet de mesurer la résistivité avec haute précision autour de T_{amb} (0-50°C) | 61 |
| Figure IV.17 | Régulateur de température | 62 |
| Figure IV.18 | Courbe d'étalonnage de l'échantillon $Fe_{78}B_{13}Si_9$ brut autour de la température ambiante | 62 |
| Figure IV.19 | Représentation schématique du dispositif de chauffage de la DSC | 63 |
| Figure IV.20 | Calorimétrie différentielle à balayage METTLER TOLEDO DSC 822 | 64 |
| Figure IV.21 | Démonstration de la loi de Bragg | 65 |
| Figure IV.22 | Schéma du M.E.B | 68 |
| Figure IV.23 | Interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon | 69 |
| Figure IV.24 | Exemple de spectre obtenu par analyse E.D.S | 70 |
| Figure IV.25 | Schéma de principe du VSM | 72 |
| Figure IV.26 | Schéma de dispositif de mesure : (1) Echantillon, (2) Bobine de flux, (3) Bobine de détection, (4) Bobine de compensation | 74 |
| Chapitre V | | |

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| Figure V.1 | Résistivité électrique en fonction de la température de ruban amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C | 78 |
| Figure V.2 | Dérivée de la résistivité électrique du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ en fonction de la température | 79 |
| Figure V.3 | Pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température de ruban amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C | 79 |
| Figure V.4 | Dérivée de l'effet Seebeck (S) du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ en fonction de la température | 80 |
| Figure V.5 | Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ durant 35 et 6 heures, respectivement à (a) 405°C et (b) 498°C | 81 |
| Figure V.6 | Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ durant 17 heures à 702°C | 82 |
| Figure V.7 | Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ durant 23 heures à 422°C | 83 |
| Figure V.8 | Thermogrammes DSC de l'alliage amorphe brut $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ à des vitesses de chauffage de 5, 20, 40 et 80 K/min | 85 |
| Figure V.9 | Les thermogrammes DSC d'échantillons $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ recuits à 420°C et de l'échantillon chauffé jusqu'à 750°C | 86 |
| Figure V.10 | Tracé de Kissinger et détermination de l'énergie d'activation thermique de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ | 88 |
| Figure V.11 | Tracé d'Auguis-Bennet et détermination de l'énergie d'activation thermique de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ | 89 |
| Figure V.12 | Spectre DRX de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphe | 91 |
| Figure V.13 | (a) Spectres DRX de rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ cristallisés après un recuit à 420°C pendant 1, 5, 8 heures et de ruban chauffé en continu jusqu'à 750°C, (b) évolution des concentrations de phases dhkl des principaux pics | 92 |
| Figure V.14 | Spectres XPS des rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ traités thermiquement : (a) Spectres d'analyse obtenus après les différents traitements, (b) Niveaux de cœur de O 1s obtenus après les différents traitements, (c) Niveaux de cœur de C 1s obtenus après les différents traitements, (d) Niveaux de base de Fe 2p obtenus après les différents traitements, (e) niveaux de base de B 1s obtenus après les différents traitements, (f) niveaux de base de Si 2p obtenus après les différents traitements | 94 |
| Figure V.15 | Microstructures MEB du ruban $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C : (a) BEI | 96 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| | des deux zones oxydées I et II, (b) fort grossissement BEI de la zone encadrée en (a) , (c) taches de direction des dendrites, (d) Microstructure SEI | |
| Figure V.16 | Microstructures MEB du ruban Fe ₇₈ B ₁₃ Si ₉ recuit à 420°C-8H : (a) microstructure SEI de surface à deux zones, (b) grossissement élevé du rectangle noir sur (a), (c) et (d) grossissements BEI et SEI respectifs | 97 |
| Figure V.17 | Microstructures MEB du ruban Fe ₇₈ B ₁₃ Si ₉ recuit à 420°C-5H : (a) SEI de la surface, (b) et (c) forts grossissements BEI et SEI de la zone noire quadratique sur (a) | 98 |
| Figure V.18 | Magnétisation d'échantillons recuits et relaxé en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 2 Tesla | 100 |

Introduction générale

Les alliages amorphes à base de Fe-B-Si sont utilisés avec succès comme matériaux de base dans les transformateurs de distribution en raison de leurs faibles pertes de noyau et de leur aimantation à saturation relativement élevée et de leur faible courant d'excitation [1]. Les alliages ferromagnétiques amorphes atteignent leurs propriétés magnétiques douces optimales après la relaxation des deux contraintes internes dues aux zones de fluctuations de densité trempées et aux contraintes externes dues aux formes imposées, comme par exemple dans l'enroulement des tores de transformateur. De tels rubans enroulés subissent une contrainte de compression sur leur face interne concave et une contrainte de traction sur leur demi-épaisseur externe convexe. L'élimination des contraintes internes et externes améliore la mobilité des parois de Bloch des domaines magnétiques et facilite la réorientation des spins et la saturation magnétique sous un champ appliqué H. La relaxation des contraintes est observée par recuit de l'alliage amorphe à des températures permettant une diffusion atomique suffisante pour la relaxation structurale mais pas assez pour amorcer la cristallisation [2].

L'optimisation des propriétés magnétiques douces des verres métalliques (alliages amorphes) peut être réalisée par recuit de courant dynamique, on peut obtenir la relaxation de la structure, où les atomes se réarrangent pour devenir plus ordonnés avec augmentation de la température de recuit, sans cristallisation en masse. Des auteurs ont rapporté que, bien qu'il n'y ait aucune trace de phase cristalline pour les échantillons recuits à 420°C, l'échantillon brut présente un large pic de phase amorphe qui est légèrement plus grand que le pic correspondant de l'échantillon relaxé, impliquant l'apparition du réarrangement atomique pendant le recuit [3]. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer à la fois les conditions dans lesquelles les propriétés de l'état brut du verre métallique et les paramètres de la cinétique de changement sont conservées.

Différentes techniques sont disponibles pour obtenir la structure nanocristalline, la méthode de cristallisation est l'une de méthodes efficaces. L'idée de base est de contrôler la nucléation cristalline et la croissance au cours du processus de cristallisation par ajustement empirique des conditions de traitement thermique. A titre d'exemple, le traitement thermique isotherme à 450°C conduit à une cristallisation complète du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphe en environ 72 heures. Par extrapolation, on peut estimer qu'environ 277 heures sont nécessaires pour la formation de nanograins de taille 400 nm, tel que rapporté par [4].

La connaissance de la cinétique de cristallisation des alliages amorphes offre la possibilité de structures cristallines spécifiques et donc d'optimiser leurs propriétés.

Les effets de recuit sur l'évolution structurale thermomagnétique de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ présentent un désavantage effectif : les alliages amorphes tels que $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ sont ductiles à l'état brut, mais deviennent fragiles après du recuit [5].

Après la cristallisation, les propriétés les plus attrayantes d'un alliage amorphe, telles que le comportement magnétique doux, la résistance élevée et la ductilité sont généralement perdues. Ainsi, le facteur limitant de nombreuses applications technologiques des matériaux nanocristallins est leur fragilité [6].

La saturation magnétique dépendrait des états de contrainte internes résultant des conditions de coulée (préparation) et d'autres traitements de l'alliage. Escobar et al. [2] ont rapporté, tout comme Kronmüller cité par Luborsky [7], la dépendance du champ coercitif à la température et E.P. Wolfarth [8]. H. Kronmüller dans [9], a de nouveau souligné que la concentration et les fluctuations des défauts affectent les propriétés magnétiques des alliages amorphes. Ce comportement peut être comparé aux résultats d'Escobar et al. [2] qui ont optimisé les propriétés magnétiques des alliages $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ par un recuit très court à 430°C . Mais il semble que la saturation magnétique absolue de cet alliage se produise à un champ plus élevé selon les travaux de Pankhurst et al [10], qui utilisent les études de Mössbauer n'ont pas atteint l'état de saturation pour la même composition avec un champ appliqué allant jusqu'à 5T.

Les verres ferromagnétiques les plus utilisés, les rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ préparés par la méthode du flot planaire, sont habituellement soumis à une relaxation de contrainte par un recuit de 2 heures sous champ magnétique dans une gamme de température de $380\text{-}400^\circ\text{C}$ dans un environnement de gaz inerte. Cependant, les calculs du modèle en volume libre [11] suggèrent que la relaxation structurale et de contrainte peut être réalisée dans des temps beaucoup plus courts à température bien au-dessus de ceux du recuit au four comme rapporté par exemple par chauffage Joule direct [12,13], donnant la dépendance exponentielle en température de la cinétique de relaxation. Cela a été confirmé par Escobar et al [2] pour des bandes amorphes commerciales de $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ avec une relaxation de contrainte optimale au recuit pendant 10 secondes à environ 430°C .

En fait, le traitement de recuit commence à cristalliser le ruban avec des raies X correspondant au α -fer cubique (bcc- αFe) dispersés dans une matrice amorphe. En effet, si les pics de cristallites sont clairement visibles, on peut également observer une diffusion

caractéristique de la phase amorphe. Cette observation a donné une motivation pour étudier le comportement thermique du matériau $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ayant subi un traitement de relaxation au moyen de la résistivité électrique (ρ) et du pouvoir thermoélectrique absolue (PTA), la technique a été choisie pour sa capacité à détecter les différentes transitions thermiques comme les étapes de cristallisation [14-18] pour un alliage donné et aussi à cause de très peu de mesures de transport électronique réalisées sur des alliages amorphes Fe-B-Si. Une compréhension complète des propriétés de transport électronique dans un état désordonné (liquide ou amorphe) [19] peut nous aider à comprendre pourquoi les changements de transport électronique sont très sensibles au changement structural. Des études complémentaires sont réalisées en microscopie électronique à balayage MEB et la spectroscopie des photoélectrons XPS pour déterminer la morphologie et la distribution des cristallites ainsi que la composition des oxydes à la surface des échantillons après des recuits de cristallisation.

Le but de cette étude est d'analyser les propriétés thermiques, microstructurales et magnétiques du verre métallique Fe-B-Si. Les alliages trempés présentent le comportement macroscopique typique des structures entièrement amorphes, tandis que le recuit induit, outre la relaxation des contraintes, une croissance modérée des nanocristaux. Des rubans à l'état brut et des rubans relaxés qui présentent des cristallites α -Fe dispersés dans la matrice amorphe ont été étudiés. Particulièrement, du point de vue de la cinétique de cristallisation du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$, la calorimétrie à balayage différentiel non-isotherme (DSC) a été utilisée avec une conséquence sur la procédure de recuit sur les propriétés structurales et magnétiques.

Références

- [1] **R. Hasegawa**, Applications of amorphous magnetic alloys, *Material Science and Engineering A*, A375-377, 90-7 (2004).
- [2] **M-A. Escobar**, A. Reza Yavari, R. Barrue, J.C. Perron, *IEEE Trans. Magn.* 2 (1992) 1911.
- [3] **Hang Nam Ok** and A.H. Morrish, *Phys. Rev. B*, 22, 3471-3480 (1980).
- [4] **Y. Tong**, B.Z Ding, H.G. Jiang, K. Lu, J.T.Wang and Z.Q. Hu, *J. Appl. Phys.*, 75, 1 (1994).
- [5] **H. Sakamoto**, T. Yamada, N. Okumura, T. Sato, *Mater. Sci. Eng. A* 206,150-153 (1996).
- [6] **H. Chiriac** and C. Hison, *J. Mag. Mater.* 254-255, 475-476 (2003).
- [7] **F. Luborsky**, in *Amorphous Metallic Alloys*, (ed. F.E. Luborsky, Butherworth, London, 1983) p.360
- [8] **E.P. Wolfarth**, in *Amorphous Metallic Alloys*, (ed. F.E. Luborsky Butherworth, London, 1983) p.283.
- [9] **H. Kronmüller**, *Phil. Mag.* B48, 127 (1983)
- [10] **P.A.Pankhurst**, J.Z. Jiang, S. Betteridge, M.R.J. Gibbs, G.A.Gehring, *J. PhysCondens. Mat.*, 7, 957 (1995)
- [11] **A. Reza Yavari**, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 746. Y. Limoge, *Acta Metall.* 38 (1990) 1733.
- [12] **M.A. Escobar**, R. Barrue, A.T. Tabarsi, A.R. Yavari, *Anales de Fisica* 86B (1990) 178.
- [13] **J. Gonzales**, M. Vasquez, J.M. Barandiaran, A. Hernando, *J. Phys. D* 21 (1988) 162.
- [14] **Y. Takahara** and H. Matsuda, *Material Trans. JIM* 36 (1995) 903.
- [15] **K. Pekala**, P. Jaśkiewicz, M. Pekala and T. Kulik, *NanoStructured Materials* 6 (1995) 497.
- [16] **K. Pekala**, J. Latuch, M. Pekala, I. Skorvanek, P. Jaśkiewicz, *Nanotechnology* 14 (2003) 196.
- [17] **K. Pekala**, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 5304.
- [18] **I. Kaban**, K. Khalouk, F. Gasser, J.-G. Gasser, J. Bednarc'ik, O. Shuleshova, I. Okulov, T. Gemming, N. Mattern, J. Eckert, *J. All. Comp.* 615 (2014) S208.
- [19] **J.G. Gasser**, *J. Phys: Condens. Matter* 20 (2008) 114103.

Chapitre I:

Le magnétisme, propriétés remarquables

I.1 Le magnétisme des matériaux à base de fer

I.1.1. Origine de magnétisme

Le moment magnétique atomique est la résultante d'une contribution électronique (10^{-23} A.m^2) et d'une contribution nucléaire plus faible (5.10^{-27} A.m^2), le moment magnétique électronique est lui-même composé d'un moment magnétique orbital μ_l , associé au mouvement de l'électron sur son orbite autour du noyau et d'un moment magnétique de spin μ_s , qui est une propriété purement quantique des électrons créé par la rotation de l'électron considéré autour lui-même.

Le moment magnétique total est la combinaison vectorielles (produit scalaire) des moments orbitaux et de spin, ces deux moments couplés par une interaction d'origine relativiste, le couplage spin-orbite, et forment le moment magnétique élémentaire d'un atome. La théorie quantique de magnétisme a montré que le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin sont donnés par les deux relations suivantes :

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.1})$$

$$\mu_s = 2 \cdot \sqrt{s(s+1)} \cdot \mu_B \quad (\text{I.2})$$

Où l et s représentent le nombre quantique orbital et le nombre quantique de spin respectivement et μ_B est la magnéto de Bohr

$$\mu_B = - \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{I.3})$$

Où $\hbar = h/2\pi$, h : constante de Planck, e : charge de l'électron, m : masse de l'électron

Dans la plupart des solides, tous les états électronique sont dédoublement occupées, et la substance reste alors diamagnétique, par contre dans le cas des métaux de transition, en particulier les matériaux ferromagnétiques (Fe, Co, Ni), les électrons responsables du magnétisme sont les électrons 3d, ces électrons appartenant aux couches électroniques externes de l'atome et ne sont pas appariés, c'est-à-dire pour lesquelles la somme des nombres quantiques m n'est pas nulle,

Il faut dire aussi que le comportement magnétique dans les matériaux ferromagnétiques décrit par le model d'électrons itinérants.

I.1.2. Champ moléculaire

Nous savons que d'énormes champs sont nécessaires pour produire un alignement substantiel des moments dans une substance paramagnétique. Ceci est en contradiction avec l'observation que certains matériaux, qui sont paramagnétiques à haute température, à température ambiante peuvent présenter une aimantation de l'ordre de 1T (tesla) dans des champs aussi bas que quelques dizaines d'ampères par mètre. L'hypothèse de champ moléculaire de Weiss (1907) [1] résout cette difficulté en décrivant le terme ferromagnétisme. Il a postulé que dans une substance ferromagnétique il existe un champ d'interaction fort résulte de l'interaction entre les spins voisins, qui favorise un alignement collectif des moments sur une direction commune. Il a supposé que l'intensité du champ moléculaire est proportionnelle à l'aimantation, ce champ prend ainsi la forme

$$\vec{H}_m = N_W \vec{M} \quad (I.4)$$

La constante N_W est appelée la constante du champ moléculaire ou la constante du champ de Weiss

I.1.3 Interaction d'échange

Comme il existe un couplage spin-orbite, il existe également un couplage spin-spin nommé interaction d'échange d'Heisenberg. Le couplage entre les spins de deux électrons appartenant à des atomes voisins (i et j) possède une énergie dite, énergie d'échange donnée par la relation suivant :

$$E_{ex} = -j_{ex}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) = -j_{ex}(S_i S_j \cos \varphi) \quad (I.5)$$

Cette énergie résulte des interactions interélectroniques de Coulomb et du principe d'exclusion de Pauli des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j .

Le signe de l'intégrale d'échange j_{ex} définit l'orientation des spins \vec{S}_i et \vec{S}_j :

– **ordre antiferromagnétique** pour $j_{ex} < 0$: $\cos \varphi = -1$ et les spins sont orientés dans des directions opposées.

– **ordre ferromagnétique** pour $j_{ex} > 0$: $\cos \varphi = 1$ et les spins sont orientés dans la même direction. Par conséquent, une valeur positive de l'intégrale d'échange est une condition nécessaire pour le ferromagnétisme à se produire.

Les interactions d'échange dépendent principalement des distances interatomiques et non d'une géométrie régulière de la position de l'atome. La cristallinité n'est pas donc une exigence pour le ferromagnétisme. La première découverte d'un ferromagnétique amorphe a été signalée en 1965 par S. Mader et A. S. Nowick (1965) qui ont fabriqué des couches minces amorphes de l'alliage Cobalt-Or par la méthode de coévaporation.

I.1.4. Classes de matériaux magnétiques

Souvent, dans la matière, les moments magnétiques atomiques ne sont pas libres mais interagissent entre eux et avec leur environnement, il en résulte un comportement collectif qui se manifeste, en dessous d'une certaine température critique par l'apparition d'ordre magnétique, parmi lesquelles, le ferro, ferri et antiferromagnétisme qui sont les principales classes des matériaux magnétiques.

N'oubliez pas les matériaux paramagnétiques qui ne présentent aucune interaction collective entre les moments magnétiques atomiques et ne sont pas magnétiquement ordonnés [2].

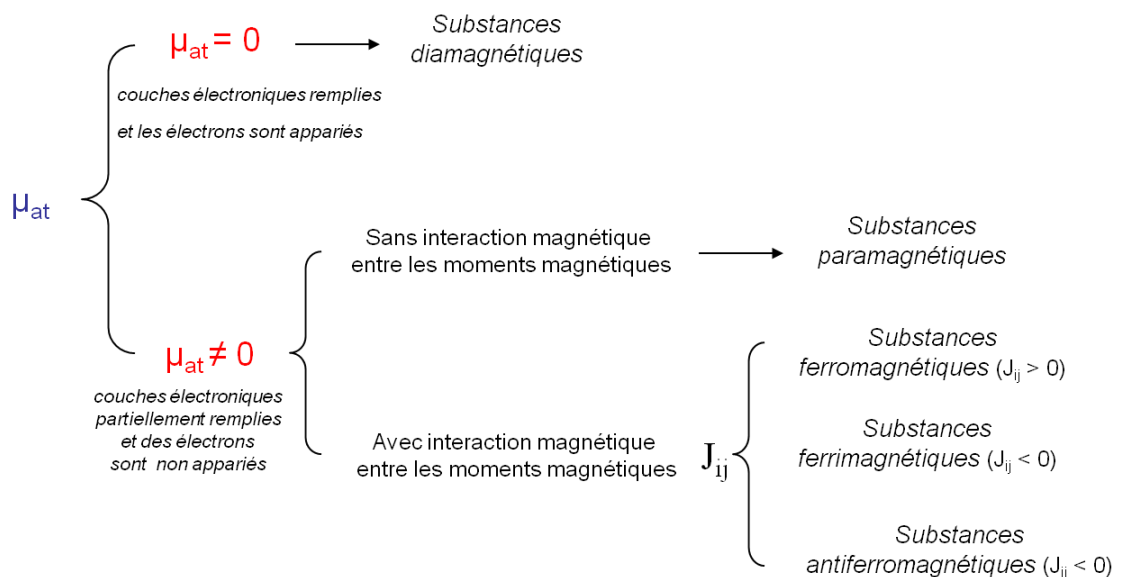


Figure I.1. Classification des matériaux en fonction de leur comportement magnétique, J_{ij} représente l'intégrale d'échange

I.1.4.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété fondamentale (intrinsèque) de la matière, (conséquence de la loi de Lenz). L'origine du diamagnétisme est le comportement non coopératif des

électrons lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique appliqué. Ce phénomène se trouve dans les matériaux qui possèdent des couches électroniques complètement remplies par les électrons, comme dans le cas des gaz rares (ex. Krypton – $3d^{10} 4s^2 4p^6$). Toutefois, lorsque le matériau est exposé à un champ, une aimantation induite s'oppose à la direction du champ magnétique et donc la susceptibilité est négative

Comme le diamagnétisme est une propriété très faible elle est observée uniquement en l'absence d'autre forme de magnétisme.

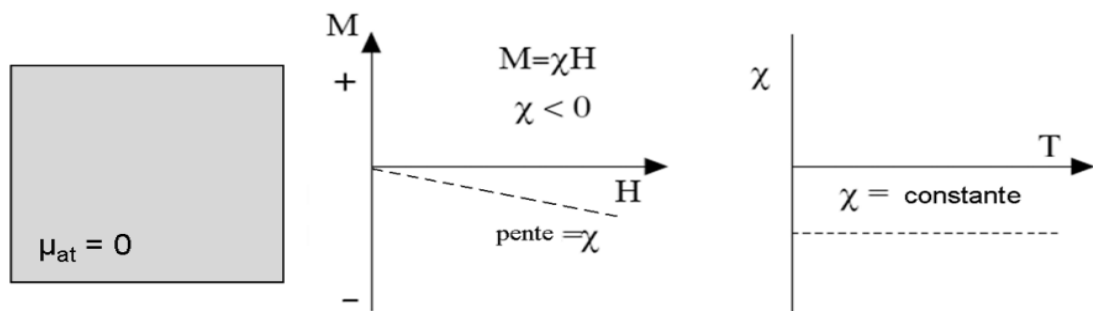


Figure I.2. Evolution de l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) pour un matériau diamagnétique et évolution de la susceptibilité (χ) en fonction de la température (T)

I.1.4.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme est une propriété magnétique connue qui caractérise une classe de matériaux où les atomes ou les ions ont un moment magnétique permanent en raison des électrons non appariés occupant des couches électroniques extérieurs partiellement remplies [3]. Cependant, les moments magnétiques individuels ne sont pas ordonnés magnétiquement, en l'absence de champ magnétique appliqué aux matériaux, l'aimantation est nulle. En présence d'un champ les moments magnétiques tendent à s'aligner partiellement dans la direction du champ magnétique et il en résulte une aimantation positive et une susceptibilité positive. Par ailleurs, l'efficacité du champ magnétique dans l'alignement des moments magnétiques est combattue par les effets de la température (agitation thermique). Il en résulte une susceptibilité dépendante de la température, connue sous le nom de loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{I.6})$$

Où C est la constante de Curie et T est la température.

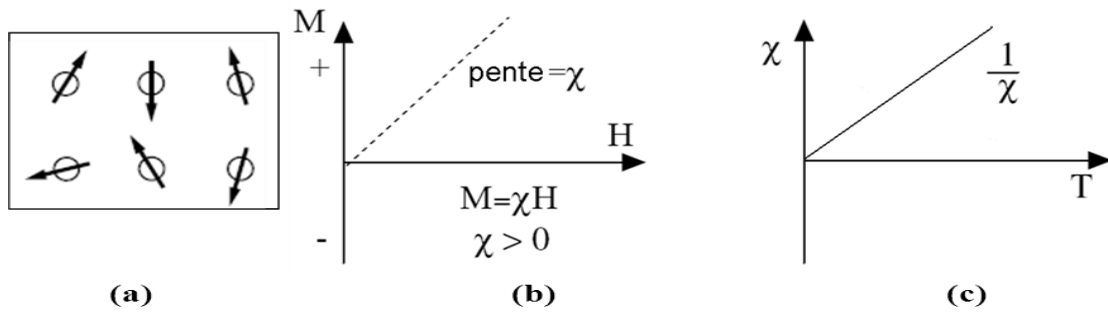


Figure I.3. Structure magnétique d'un matériau paramagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c)

I.1.4.3. Ferrimagnétisme

Dans les matériaux ferrimagnétiques, les moments magnétiques des sous-réseaux A et B ne sont pas égaux et orientés alternativement dans deux sens opposés, il en résulte donc une aimantation spontanée non nulle, les ferrimagnétismes se comportent de façon très semblable aux ferromagnétiques. Cependant, leur aimantation à saturation est en général plus faible.

Notons que les matériaux ferrimagnétiques sont en général des isolants.

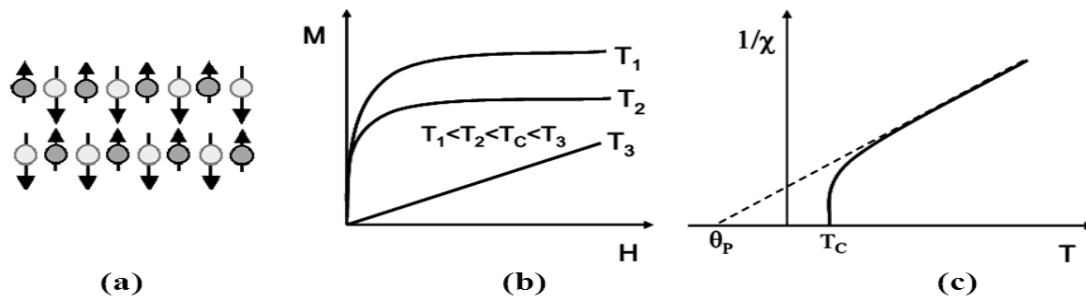


Figure I.4. Structure magnétique d'un matériau ferrimagnétique (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (c)

I.1.4.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques sont des substances constituées en général de deux sous-réseaux magnétiques dont les moments magnétiques atomiques sont égaux et couplés antiparallèlement, les aimantations des deux sous-réseaux se compensent et alors les

matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique. Par contre cette classe de matériaux magnétiques a une susceptibilité faible est positive.

L'état magnétique ordonné des moments magnétiques dans l'antiferromagnétisme est liés à une température T_N , (température de Néel), au-dessus de laquelle le matériau présente une réponse paramagnétique et la susceptibilité obéit à la loi de Curie – Weiss (figure I.5).

$$\chi = \frac{C}{T_N + \theta} \tag{I.7}$$

Où C est la constante de Curie, T la température de Néel et θ est la température de Curie paramagnétique (asymptotique).

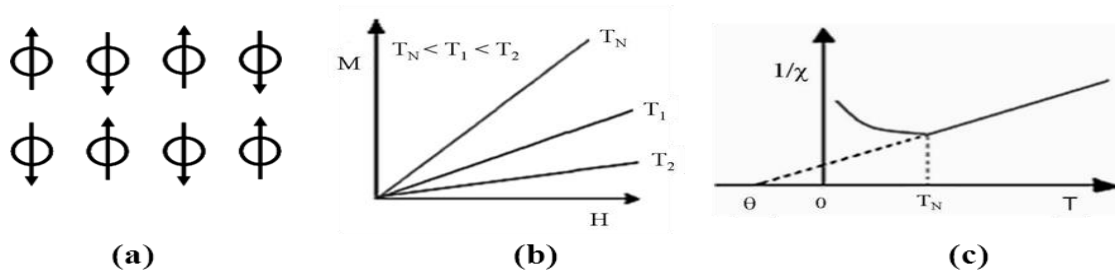


Figure I.5. Illustration schématique des deux sous-réseaux d'un matériau antiferromagnétique couplé antiparallèlement (a), évolution de l'aimantation en fonction de la température (b) et évolution de $1/\chi$ en fonction de la température (c)

I.1.4.5. Ferromagnétisme

Les moments magnétiques dans ces matériaux présentent une très forte interaction. Ces interactions d'échange quantique donnent naissance à un alignement parallèle des moments magnétiques atomiques, il se manifeste une forte aimantation (aimantation spontanée) même en l'absence de champ magnétique externe. L'ordre magnétique dans les ferromagnétismes est lié aussi à la température de Curie, au-dessus de la quelle, l'ordre magnétique disparaît et le matériau devient paramagnétique.

La variation de la susceptibilité en fonction de la température à $T > T_C$ suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \tag{I.8}$$

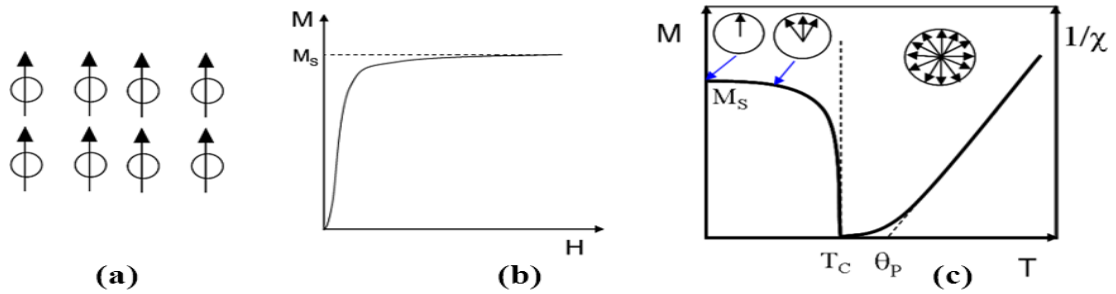


Figure I.6. Illustration de l'alignement du moment magnétique atomique dans le réseau d'un matériau ferromagnétique (a) et évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué (b) et évolution de l'aimantation spontanée pour $T < T_c$ et de la susceptibilité magnétique pour $T > T_c$ (c)

I.2. Magnétisme macroscopique

I.2.1. Définition de l'hystérésis

C'est un fait d'expérience évident : quand on mesure les variations d'aimantation d'un matériau, on constate que le résultat acquis dépend non seulement des conditions expérimentales utilisées (le champ d'excitation, la température, la pression, etc...) mais aussi de tous les états d'aimantation antérieurs. Les matériaux magnétiques gardent la mémoire de tous leurs états d'aimantation antérieurs par l'intermédiaire des domaines élémentaires. C'est J-A. Ewing, un expérimentateur remarquable, qui a montré ce comportement spécifique dans le cas du fer, et qui l'a appelé "hystérésis".

I.2.2. Cycle d'hystérésis

Si on diminue le champ d'excitation à partir de l'état saturé où l'aimantation atteint sa valeur maximale, cette dernière n'est plus réversible et garde une valeur non nulle pour $H = 0$, appelée aimantation résiduelle ou induction rémanente B_r , il est nécessaire d'appliquer un champ H dans le sens opposé (champ coercitif H_c) pour faire annuler la rémanence. On dit que le matériau représente l'hystérésis quand la courbe $M = f(H)$ qui représente tous les points lorsqu'on varie le champ d'excitation entre les deux valeurs extrêmes $\pm H_s$, décrit une courbe fermée et symétrique [4] (figure I.7).

Induction rémanente B_r : Cette valeur représente l'aimantation mémorisée par le corps magnétique quand on applique un champ magnétique suffisamment élevé puis qu'on l'enlève.

Champ coercitif H_c : correspond au champ nécessaire pour annuler l'induction rémanente. Le champ coercitif mesure l'ordre de grandeur du champ qui doit être appliqué à un matériau afin d'inverser son aimantation, d'après la valeur de champ coercitif on peut dire qu'un matériau magnétique est facile ou difficile à s'aimanter, ou bien, que le matériau magnétique est doux ou dur [4].

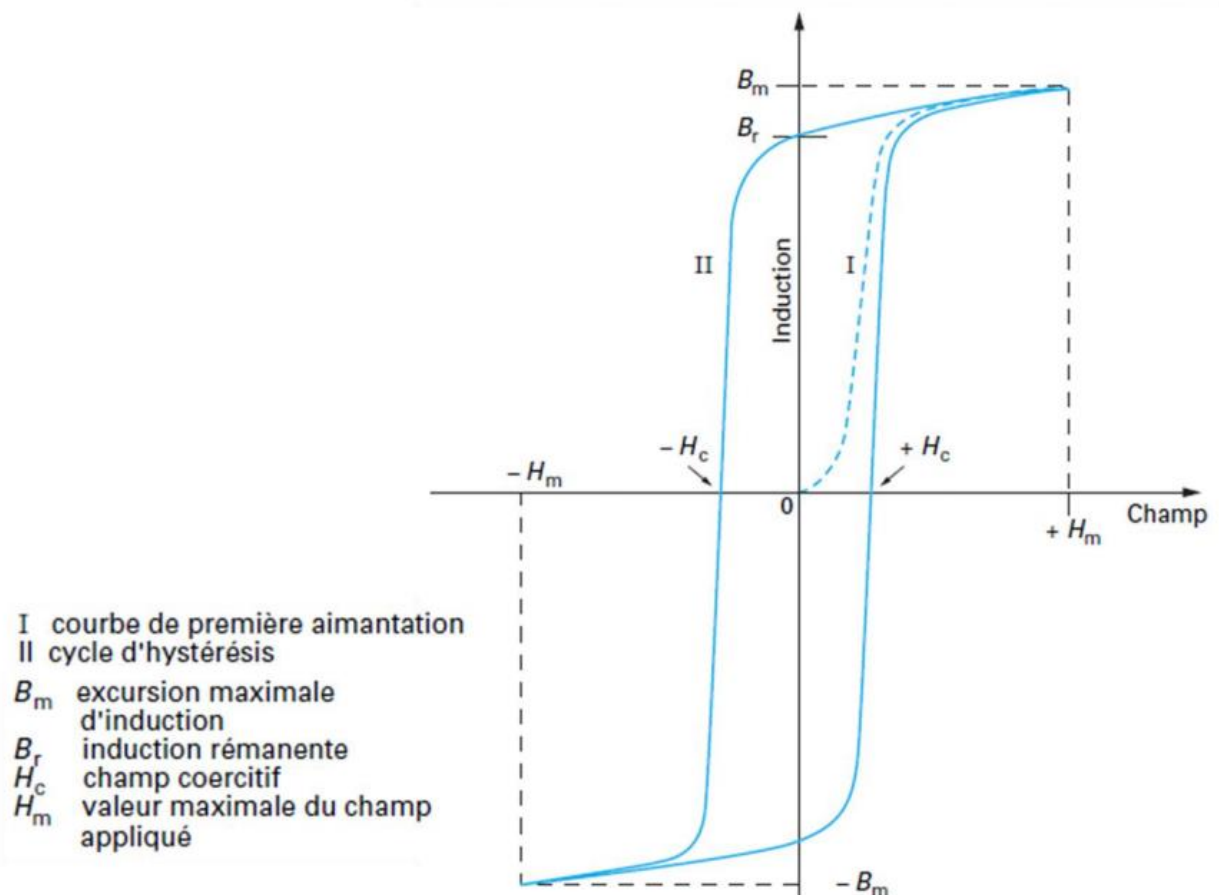


Figure I.7. Variation de l'induction B avec le champ H appliqué dans un matériau ferromagnétique

I.2.3. Notion de dureté dans les matériaux magnétiques

Selon le comportement d'hystérésis des matériaux magnétiques, ces matériaux peuvent être subdivisés en deux classes principales, matériaux magnétiques doux et durs, il est indispensable d'introduire ici une propriété très importante, l'anisotropie, qui est la propriété responsable de la caractéristique magnétique douce ou dure du matériau.

Les matériaux magnétiques doux caractérisés en général par une forte perméabilité initiale et un champ coercitif faible ($H_c < 1000 \text{ Am}^{-1}$) avec une forte saturation. Du point de vue

microscopique, l'anisotropie doit être faible tandis que l'inverse est applicable dans le cas des matériaux magnétiques durs

Les principaux matériaux magnétiques qui présentent des caractérisations magnétiques douces, comprennent les éléments purs Fer, Nickel, Cobalt (éléments ferromagnétiques) et leur alliage Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Co etc. [5].

D'autre part, les matériaux magnétiques durs possèdent une forte coercivité H_c ($H_c \geq 10^6 \text{ Am}^{-1}$) avec une rémanence M_r presque égale à celle de la saturation M_s , leur énergie d'anisotropie magnétique élevée les empêche d'être facilement aimantés, la surface sous la courbe d'hystérésis BH_{\max} représente l'énergie magnétique que le matériau peut stocker. Il est souhaitable qu'elle soit aussi élevée que possible.

Les alliages Alnico, Sm-Co, NdFeB et les oxydes de fer de type $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sont quelques exemples de matériaux magnétiques durs, ces matériaux trouvent une large gamme d'applications dans le domaine de l'industrie automobile, appareils électriques et de télécommunications, appareils d'imagerie par résonance magnétique (IRM), etc.

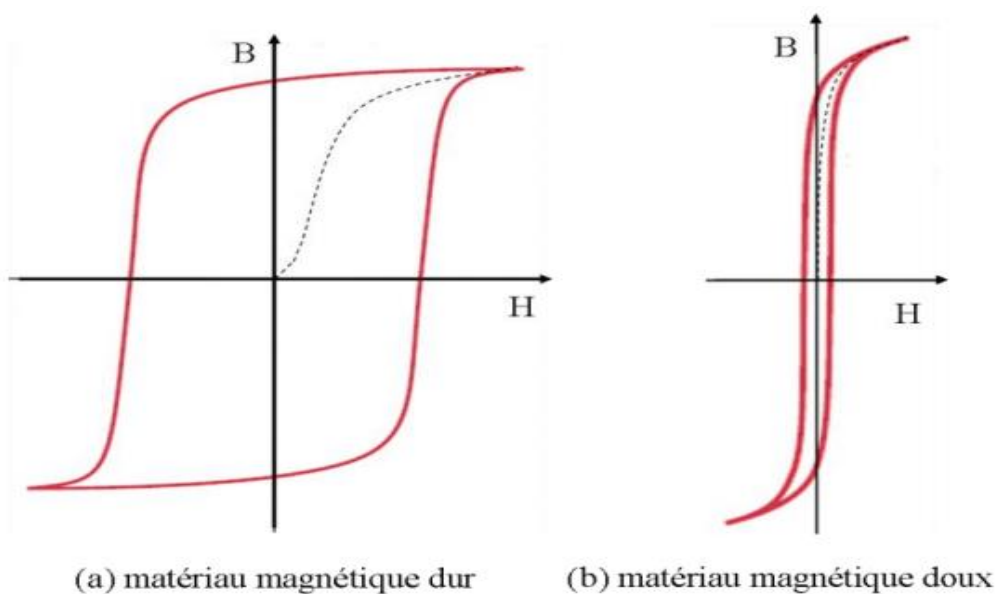


Figure I.8. Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique dur (a) et un matériau magnétique doux (b)

I.3. Eléments de théorie du ferromagnétisme

Ce sont des corps qui possèdent la propriété de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ extérieur et d'entretenir leur aimantation même en absence de champ. Ces corps modifient considérablement le champ qui les a aimantés, leur aimantation est nettement supérieure à celle acquise par les corps paramagnétiques.

Le fait fondamental est que les distances inter-atomiques dans les matériaux ferromagnétiques sont telles que se manifeste une tendance des moments magnétiques à s'orienter spontanément dans un sens privilégié (direction de facile aimantation). La difficulté et la facilité de l'alignement des différents moments selon une direction se traduisent par l'anisotropie magnétique du matériau. L'origine de ce comportement ne peut être interprétée de façon classique, et ne peut être décrite que dans le cadre de la théorie quantique [6].

Dans les matériaux ferromagnétiques, les moments magnétiques ont la même direction, même en absence de champ appliqué. Mais comment expliquons-nous la nécessité d'un champ extérieur pour aimanter un ferromagnétique si ce dernier possède sa propre aimantation? La réponse a été formulée par Pierre Weiss dès 1907. En effet, les moments magnétiques de chaque matériau se regroupent dans des volumes qui s'appellent "domaines", selon leurs différentes orientations (figure I.9), les domaines possédant une orientation aléatoire annulent le champ macroscopique.

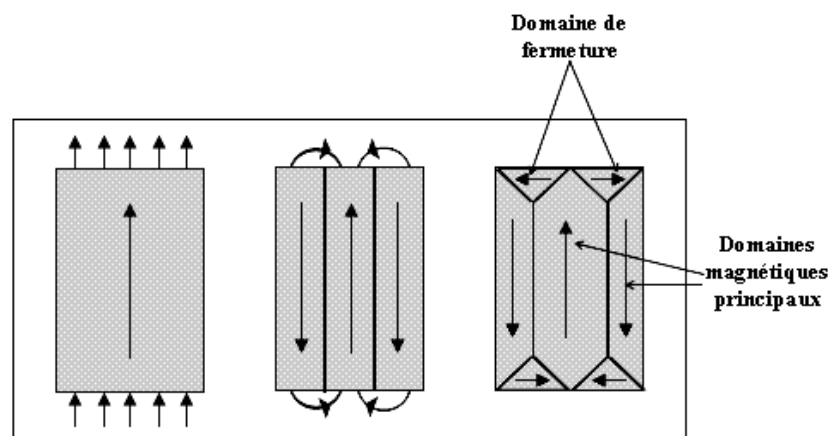


Figure I.9. Configuration en domaines dans le matériau ferromagnétique

Les domaines de Weiss sont séparés entre eux par des parois. On peut donc imaginer une subdivision de ces domaines et l'apparition de parois (figure I.10). Cela fait appel à une énergie compensant celle qui devrait être à l'extérieur si tous les moments étaient alignés.

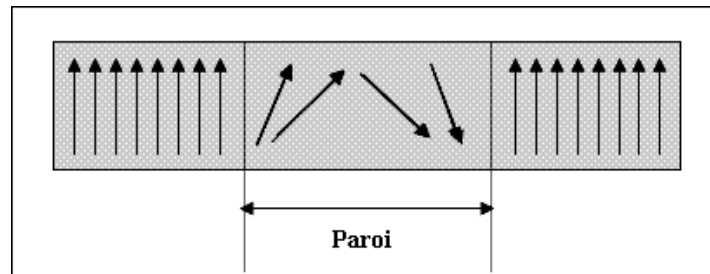


Figure I.10. La paroi de Bloch

Les parois ont une épaisseur de l'ordre de quelques centaines d'Angström. A l'intérieur de la paroi, le changement d'orientation de l'aimantation se fait quasi continûment. Les moments des différents domaines étant dirigés dans toutes les directions, l'aimantation macroscopique globale est alors nulle [6], ceci malgré l'aimantation spontanée à saturation de chaque domaine pris séparément. Pour obtenir une aimantation macroscopique, un champ appliqué est alors indispensable.

En effet, sous un champ magnétique, tous les domaines dont l'orientation est proche de celle du champ se trouvent favorisés énergiquement: leurs parois se déplacent, les domaines orientés dans le sens du champ croissent au détriment des autres. En outre, les moments des autres domaines tentent de s'orienter dans la même direction que le champ appliqué. Ces phénomènes contribuent à l'aimantation macroscopique du matériau, ceci dans le même sens que le champ excitant. Si on augmente davantage ce dernier, la substance tend alors vers un domaine unique, et l'aimantation tend à la saturation.

Les principaux matériaux ferromagnétiques sont le fer, le cobalt, le nickel, le gadolinium, et leurs alliages. Il faut toutefois signaler que certains alliages de fer ne sont pratiquement pas ferromagnétique, tels que l'alliage 80% fer 12% Mn et l'alliage 68% Fe 32% Ni qui se comportent comme des matériaux paramagnétiques. Il en est d'ailleurs de même pour tous les matériaux ferromagnétiques au-dessus d'une température dite "de Curie" exemple : (T_C : fer = 770°C, Ni= 358°C, Co= 1127°C). Par contre, certains alliages comme l'alliage 61% Cu 23,5% Mn 15% Al sont fortement ferromagnétiques alors que, tous les constituants pris séparément, ne possèdent pas des propriétés ferromagnétiques [7].

I.3.1. L'anisotropie

Dans un matériau anisotrope, les propriétés magnétiques dépendent de la direction suivant laquelle elles sont mesurées. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, l'anisotropie peut fortement influencer la loi de comportement. L'anisotropie peut avoir des origines diverses.

Tout d'abord, l'anisotropie peut-être d'origine cristallographique ou magnétocristalline. Cette origine est intrinsèque au matériau magnétique et se situe au niveau atomique. Dans les matériaux dont l'anisotropie est très prononcée, pour un atome donné, il existe un couplage important entre le moment magnétique de spin et les moments magnétiques orbitaux. A cela s'ajoutent des orbitales atomiques généralement non sphériques. Ceci entraîne un alignement des orbitales suivant une ou plusieurs directions cristallographiques préférentielles. Le couplage spin-orbite crée donc une direction d'aimantation préférentielle, dite direction de facile aimantation, pour les moments magnétiques atomiques (figure I.11). Ainsi, écarter l'aimantation de cette direction coûte de l'énergie : c'est l'énergie d'anisotropie. Cette énergie dépend aussi de la structure cristallographique du matériau.

Enfin, l'anisotropie de contrainte qui est la conséquence d'un changement important dans la structure atomique lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes mécaniques extérieures. Cette propriété est directement liée au phénomène de magnétostriction qui est utilisé pour les applications de capteurs et d'actionneurs magnétiques [8].

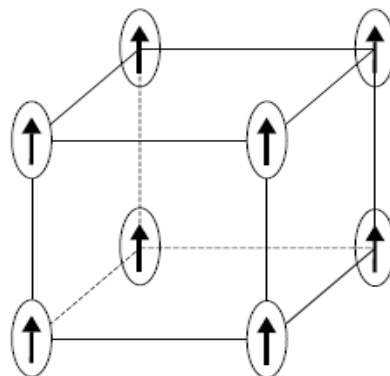


Figure I.11. Direction de facile aimantation des moments magnétiques atomiques selon les directions de la maille cubique

I.3.2. L'échange

Il nous faut comprendre maintenant par quels mécanismes physiques certains matériaux exceptionnels (le fer, par exemple) peuvent acquérir une polarisation magnétique de l'ordre du Tesla indispensable dans les applications en Génie Electrique [9].

Dans la plupart des matériaux, l'ensemble des moments magnétiques sont orientés dans des directions aléatoires et le champ magnétique total résultant est nul. Par contre, les matériaux ferromagnétiques (Fer, Cobalt, Nickel et leurs alliages) présentent une aimantation spontanée à l'échelle macroscopique en l'absence de champ magnétique extérieur.

Tous les matériaux qui nous intéressent, parce qu'ils sont utiles en construction électrique, réunissent simultanément deux caractères spécifiques :

- Certains atomes ou certains ions qui les composent sont porteurs de moments magnétiques atomiques.
- Tous ces moments ont un comportement collectif et non pas indépendant. On entend par là qu'ils tendent à s'ordonner spontanément les uns par rapport aux autres, soit parallèlement, soit de façon plus compliquée, et cela même sans application d'un champ extérieur. On dit qu'il existe une interaction d'échange entre eux.

I.3.3. Approche microscopique avec l'énergie d'échange

Dans le cas du ferromagnétisme (ou de l'antiferromagnétisme [9]), il existe une interaction entre les moments magnétiques des atomes, appelée interaction d'échange et d'origine quantique. Celle-ci est de type électrostatique entre atomes proches voisins par l'intermédiaire d'électrons mis en commun. On peut écrire l'énergie d'échange en fonction des moments magnétiques S_i et S_j de deux atomes voisins :

$$W_{ij} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j \quad (I.9)$$

Dans cette expression, proposée par Heisenberg, J_{ij} désigne l'intégrale d'échange entre les atomes i et j . Selon le signe de ce facteur de couplage, on peut avoir soit un ordre ferromagnétique ($J_{ij} > 0$) ou antiferromagnétique ($J_{ij} < 0$). Le facteur J_{ij} décroît très vite avec la distance entre les atomes i et j , et seules les interactions entre proches voisins peuvent être pris en compte.

Si l'existence d'une énergie d'échange ne fait aucun doute, son calcul est en général très difficile et on le considérera souvent par la suite comme une donnée expérimentale.

Les moments magnétiques atomiques M_i étant directement liés aux moments cinétiques de spin S_i , une simplification consiste à remplacer l'interaction d'échange par l'action directrice d'un champ magnétique fictif interne, appelé couramment champ moyen ou moléculaire de Weiss [1].

I.4. Etude du comportement ferromagnétique d'un système de moments, dans l'approximation du champ moléculaire

I.4.1. Les effets d'un champ magnétique appliqué à une population de moments indépendants

Soit un matériau comportant N moments M par unité de volume [9], et soumis à un champ appliqué H_{app} . Chaque moment d'indice i possède une énergie potentielle :

$$W_i = -M_i \cdot H_{app} \quad (\text{I.10})$$

Qui tend à l'aligner parallèlement au champ H_{app} appliqué, et la polarisation moyenne mesurée dans cette direction vaut :

$$J = \mu_0 N M \langle \cos\theta_i \rangle \quad (\text{I.11})$$

Où θ_i est l'angle que fait le moment M_i avec le champ appliqué H_{app} .

L'agitation thermique s'oppose à un alignement parfait et la physique statistique nous apprend qu'à toute température, la répartition d'équilibre satisfait à une statistique de Maxwell-Boltzmann. La probabilité d'observer une orientation θ est donc proportionnelle à

$$e^{-M \cdot H_{app} \cos\theta / kT}$$

Où k désigne la constante de Boltzmann. A température ambiante $T = 293$ K, kT vaut sensiblement $4 \cdot 10^{-21}$ Joule. Si on imagine des moments de module $1 \mu_B$ placé dans un champ magnétique valant 1 Tesla, le produit $M \cdot H_{app}$ vaut $9,3 \cdot 10^{-24}$ Joule, ce qui nous indique que l'agitation thermique l'emporte largement sur l'ordre.

Si les moments M_i peuvent prendre toutes les orientations θ_i possibles entre 0 et π comme en physique classique, alors la polarisation magnétique relative calculée vaut :

$$\frac{J}{J_0} = \langle \cos\theta_i \rangle = L\left(\frac{MH_{app}}{kT}\right) \quad (\text{I.12})$$

Où : J_0 désigne la polarisation maximale obtenue dans un champ H_{app} infiniment grand ou au zéro absolu : $J_0 = \mu_0 N M$.

Et $L(x)$ désigne la fonction de Langevin : $L(x) = \coth \frac{1}{x}$

Pour rester cohérent avec : [1 magnéton de Bohr : $\mu_B = (e.h / 4\pi m_e) = 9,273. 10^{-24} \text{ A.m}^2$], il nous faut prendre en compte la quantification de l'espace. Tout se passe comme s'il y avait obligatoirement précession des moments autour de la direction du champ H appliqué, de telle sorte que la projection des moments M_i dans la direction de H ne peut prendre que $(2J + 1)$ valeurs discrètes allant de $M_z = M \cos \theta = -g J \mu_B$ à $M_z = +g J \mu_B$. (J : nombre quantique).

Dans ces conditions, on calcule une polarisation magnétique relative de la forme :

$$\frac{J}{J_0} = B_J \left(\frac{MH_{app}}{kT} \right) \quad \text{(I.13)}$$

Où $B_J(x)$ désigne la fonction de Brillouin :

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \quad \text{(I.14)}$$

I.4.2. Le champ moléculaire de Weiss

P. Weiss émet l'hypothèse que ce sont les interactions entre moments magnétiques qui sont responsables de l'existence d'une aimantation spontanée dans certains solides ferromagnétiques en l'absence de champ extérieur.

L'énergie d'échange entre les moments voisins localisés M_i et M_j est :

$$W_{ij} = -EM_i.M_j \quad (E > 0) \quad \text{(I.15)}$$

Dans cette expression (I.14) $E M_i$ est homogène à une induction et par conséquent E s'exprime en Henry.mètre⁻⁴ (H.m⁻⁴). On suppose que le matériau comporte N moments M_i par unité de volume. L'interaction d'échange entre M_i et ses Z Voisins j s'écrit :

$$W_i = -EM_i. \sum_{i=1}^Z M_j \quad \text{(I.16)}$$

$$W_i = -EM_i. \langle M_j \rangle \quad \text{(I.17)}$$

Où $\langle M_j \rangle$ désigne le moment moyen que voit l'atome i , cette moyenne étant calculée sur ses j voisins.

En toute rigueur $\langle M_j \rangle$ varie d'un point à un autre dans le cristal ; mais on ne sait pas traiter ce problème. Alors on le simplifie en écrivant que $\langle M_j \rangle$ pris sur les Z voisins de l'atome i est identique à $\langle M_j \rangle$ pris sur l'ensemble du cristal. Il vient alors :

$$\langle M_j \rangle = \frac{J}{\mu_0 N} \quad (\text{I.18})$$

Où J désigne la polarisation magnétique du milieu. Finalement, en présence d'un champ d'induction extérieur H_{app} , l'énergie interne du moment M_i prend la forme :

$$W_i = -M_i \cdot \left(H_{app} + \frac{ZE}{\mu_0 N} J \right) \quad (\text{I.19})$$

En appelant λ le rapport suivant où λ est un nombre

$$\lambda = \frac{ZE}{\mu_0 N} \quad (\text{I.20})$$

Il vient donc :

$$W_i = -M_i (H_{app} + \lambda J) \quad (\text{I.21})$$

Tout se passe donc comme si le moment M_i était soumis en permanence, outre le champ extérieur appliqué, à un champ interne λJ proportionnel à l'aimantation, qu'on appelle le champ moléculaire de Weiss : $H_{mol} = \lambda J$ [9].

I.4.3. La température de Curie T_C

La température de Curie T_C , est la température au-dessus de laquelle le système perd ses propriétés ferromagnétiques et devient paramagnétique.

La nouvelle expression de l'énergie interne (I.21) doit être substituée à l'ancienne (I.14) dans la statistique de Maxwell-Boltzmann qui régit l'orientation statistique des moments. On trouve alors :

$$\frac{J}{J_0} = B_J \left(\frac{M \cdot (H_{app} + \lambda J)}{kT} \right) \quad (\text{I.22})$$

En passant aux modules de J et M dans la direction du champ H_{app} appliqué. On va discuter maintenant les caractères généraux de cette solution:

1. A très basse température $J = J_0$. Tous les moments magnétiques s'alignent spontanément, même en l'absence de champ H_{app} appliqué, pour réaliser la polarisation magnétique absolue.
2. A température moyenne, il peut exister une aimantation spontanée importante qu'on détermine par une résolution graphique (figure I.12) en posant :

$$\frac{M \cdot (H_{app} + \lambda J)}{kT} = x \tag{I.23}$$

La polarisation relative J/J_0 est donnée par l'intersection de la courbe de Brillouin $B_J(x)$, avec la droite :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{kT}{M\lambda J_0} x - \frac{H_{app}}{\lambda J_0} \tag{I.24}$$

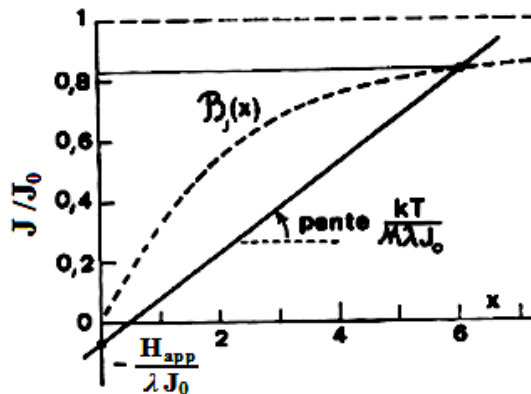


Figure I.12. Détermination de la polarisation relative J/J_0 dans le champ appliqué H_{app} .
Exemple de résolution graphique

Quand on augmente la température T , l'aimantation J diminue, d'abord lentement, puis de plus en plus vite. Si le champ appliqué H_{app} est faible vis à vis du champ moléculaire, comme c'est pratiquement toujours le cas, la droite d'équation (I.24) passe par l'origine. L'aimantation spontanée disparaît brutalement quand la pente de (la formule I.4) se confond avec la pente de la courbe de Brillouin $B_J(x)$ à l'origine, qui vaut : $[(1 + J)/3J]$

Cette température critique est appelée température de Curie (T_c). On obtient :

$$T_c = \left(\frac{1 + J}{J}\right) \frac{M\lambda J_0}{3k} \tag{I.25}$$

Cette relation établit le lien entre la température de Curie et le champ moléculaire à très basse température (λJ_0).

3. A plus haute température, c'est-à-dire pour $T > T_C$, le matériau a un comportement paramagnétique, son aimantation est très faible, et proportionnelle au champ appliqué avec une susceptibilité inversement proportionnelle à $(T - T_C)$. On dit qu'il obéit à une loi de Curie-Weiss [9]. Il vient en effet :

$$J = \frac{H}{\lambda} \left(\frac{T_c}{T - T_c} \right) \tag{I.26}$$

I.5. Comparaison avec l'expérience

Trois métaux de transition 3d, le fer, le nickel et le cobalt, manifestent un comportement ferromagnétique à température ambiante, en accord satisfaisant avec tout ce que prévoit l'approximation du champ moléculaire. Bien sûr il s'agit de métaux, et non pas de composés ioniques constitués d'atomes porteurs de moments magnétiques bien localisés.

La figure I.13 montre l'évolution de l'aimantation à saturation du fer et du nickel en fonction de la température. Les valeurs expérimentales sont portées en coordonnées réduites :

$$\frac{J}{J_0} = f\left(\frac{T}{T_c}\right) \tag{I.27}$$

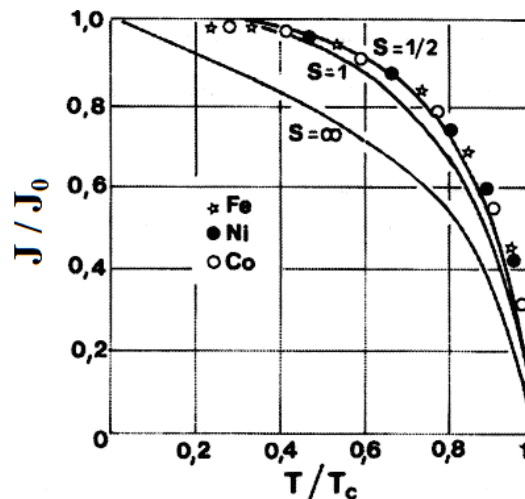


Figure I.13. Variations thermiques des polarisations magnétiques du fer, du nickel et du cobalt, en coordonnées réduites. Les courbes théoriques sont celles obtenues par la théorie d'Heisenberg basée sur un modèle d'électrons liés [10,11]

Références

- [1] **P. Weiss**, Journal de physique, vol 6, (1907), p. 661.
- [2] **E. du Trémolet de Lacheisserie**, Magnétisme I – Fondements, Editeur, Presses Universitaires de Grenoble, 1999, ISBN : 2-7061 -0831 -2.
- [3] **I. Chicinaș**, Mărimi magnetice de material, Casa cărții de știință, Cluj-Napoca, 2002, ISBN: 973-686-286-0.
- [4] **S. Chikazumi**, Physics of ferromagnetism, Editeur, Oxford Science publications, 2005, ISBN: 0-19-851776-9.
- [5] **G. Bertotti**, Hysteresis in magnetism – For physicist, Materials scientists, and Engineers, Editeur, Academic Press, 1998, ISBN: 978-0-12-093270-2.
- [6] **H. Gie**, J.P. Sarmant : Electromagnétisme volume 2 Technique et documentation Lavoisier.
- [7] **E. Duran** : Magnétostatique, Masson et Cie.
- [8] **B. D. Cullity**, C. D. Graham, Introduction to magnetic materials, Editeur Wiley-IEEE, 2009, ISBN 978-0-471-47741-9.
- [9] **P. Brissonneau**, “Magnétisme et matériaux magnétiques pour l’électrotechnique”. Edition Hermès. Paris. France. 1997.
- [10] **W. Heisenberg**, Zeitschrift für Physik, **49**, 1928, p.619.
- [11] **J-H. Van Vleck**, Fundamental question in magnetism, Chap 1, “magnetic properties of metal and Alloys”, Published by American Soc. Of Metals, Cleveland, Ohio, 1959.

Chapitre II:

Les matériaux ferromagnétiques à base de fer

II.1. les matériaux ferromagnétique amorphes à base de fer (MG 2605 S2)

II.1.1. Propriétés thermomagnétiques et structurales de l'amorphe MG 2605 S2

Les alliages amorphes à base de FeBSi sont utilisés avec succès comme matériaux de noyaux des transformateurs de distribution d'énergie en raison de leurs faibles pertes de base et aimantation de saturation relativement élevé et de leur faible courant d'excitation. L'élimination à la fois des contraintes internes et externes améliore la mobilité des parois de Bloch de domaines magnétiques et facilite la réorientation des spins et la saturation magnétique sous un champ appliqué H. La relaxation des contraintes est observée par un recuit de l'alliage amorphe à des températures permettant une diffusion des atomes suffisante pour la relaxation structurale, mais insuffisante pour déclencher la cristallisation [1,2]. En outre, l'optimisation des propriétés magnétiques douces de verres métalliques peut être simplifiée en ayant recours au recuit dynamique. Les rubans de verres ferromagnétiques FeBSi, les plus largement utilisés sont préparés par flux planaire et leur relaxation des contraintes est généralement provoquée par un recuit de 2 heures dans un four à des températures proches (380°C-400°C) sous gaz inerte.

Toutefois, la valeur calculée à partir du modèle de volume libre [3] suggère que, étant donné la dépendance de la température (exponentielle) de la cinétique de relaxation, ceci permet à une relaxation structurale et de contrainte d'être réalisés dans des temps beaucoup plus courts et à une température bien supérieure à celles rapportées par exemple par chauffage de Joule directe [4,5]. Aussi, Escobar et al [2] montrent clairement que les rubans amorphes $Fe_{78}B_{13}Si_9$ commercialisés tels que ceux achetés chez Allied Signal subissent une relaxation optimale des contraintes à $T \sim 430^\circ\text{C}$ à ~ 10 s et qu'il n'est pas nécessaire en recuire pendant 2 h ou plus dans la gamme T habitude $380^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$.

Les effets de recuit sur l'évolution thermomagnétique de l'alliage amorphe $Fe_{78}B_{13}Si_9$ ont un désavantage certain : les alliages amorphes tels que Fe-B-Si sont ductiles à l'état brut d'élaboration, mais deviennent fragiles lors du recuit conventionnel. Après cristallisation, les propriétés les plus intéressantes d'un alliage amorphe, tels que le comportement magnétique doux, la haute résistance et la ductilité sont généralement perdus. Ainsi, le facteur limitant de nombreuses applications technologiques de matériaux nanocristallins est leur fragilité [6].

II.1.2. Familles d'alliages amorphes à base de fer

Ce sont d'abord des alliages à base de fer, ceci leur assure une assez forte induction à saturation (1,4 à 1,6 T) mais une perméabilité limitée due à une magnétostriction élevée (20 à $30 \cdot 10^{-6}$). Le Metglas 2605 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ procure la plus haute valeur de l'induction à saturation (1,67 T). Par ailleurs, à l'état brut ou relaxé thermiquement, ils peuvent être plus durs que les aciers martensitiques et présente une limite élastique élevée (370 kg/mm^2 pour $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$). Avec une induction à saturation B_s respectivement voisine de 1,56 et 1,61 T, les compositions $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ (Metglas 2605 S2) et $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ (Metglas 2605SC) s'avèrent être parmi les plus intéressantes à cause de leur température de Curie (370°C et 415°C) et de cristallisation (480°C et 550°C) plus élevées et des pertes plus faibles (environ 0,16 et 0,18 W/kg à 1,4 T et 50 Hz, après un recuit sous un champ magnétique longitudinal).

II.1.3. Les alliages amorphes FeBSi

Il s'agit d'alliages riches en fer, de composition nominale : Fe-B-Si. Leurs principaux avantages sont une polarisation à saturation relativement élevée et un prix abordable. En revanche, leur forte magnétostriction les rend sensibles aux contraintes résiduelles, d'où des perméabilités relativement réduites.

Luborsky [7,8] est le premier à avoir montré l'utilité potentielle des alliages amorphes dans les applications de transformateur de distribution. Il a déterminé les caractéristiques des basses pertes d'énergie des alliages amorphes en mesurant les pertes d'énergie du ruban amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Selon son étude, une énorme déperdition d'énergie de la valeur : 740×10^6 \$ par an (au Etats-Unis), peut être réservée, il faudrait remplacer tous les transformateurs de distribution employés aux Etats-Unis par des transformateurs en alliages amorphes.

En outre, les alliages amorphes permettent d'économiser de l'énergie dans la production des matériaux, parce qu'ils sont produits par le processus le plus simple, c'est à dire, la méthode de melt-spinning.

Néanmoins, il n'est pas suffisant d'évaluer l'utilité des matériaux amorphes du seul point de vue des économies d'énergie. Les matériaux amorphes doivent répondre à beaucoup d'autres exigences en même temps.

II.1.3.1. Etat du développement de l'alliage amorphe FeBSi

Parmi les exigences d'utilisation des alliages amorphes Fe-B-Si dans les transformateurs on peut citer quelques paramètres importants :

- (1) induction magnétique à saturation B_s élevée ;
- (2) basse perte d'énergie ;
- (3) bas courant d'excitation :

Parmi plusieurs caractéristiques, les trois citées sont très importantes. Dans les alliages amorphes, les basses pertes d'énergie sont normalement garanties par leur basse coercivité, leur résistivité élevée, et leur épaisseur mince. Les faibles courants d'excitations peuvent être réalisés facilement aux inductions relativement faibles. Cependant, les inductions à saturation, B_s , sont inférieures à celle de Fe-Si 3%. C'est un problème majeur dans des applications de transformateur par exemple. Par conséquent, dans le cadre du développement d'alliage, le but immédiat était d'élever les B_s . Les alliages à haute induction à saturation B_s sont présentés dans le tableau III-3, ils sont généralement les alliages à base de fer contenant le bore comme élément métalloïde. Cependant, si le cobalt n'est pas ajouté (un matériau qui est trop cher pour des dispositifs de puissance), les B_s ne sont pas plus hautes que 1.7 T ou environ (85 pourcents) de Fe-Si 3 % (2,3 T).

Tableau II.1. Inductions magnétiques à saturation à température ambiante pour les alliages amorphes à base de fer

| Alliage | B_s (T) |
|---|-----------|
| Fe ₈₀ B ₂₀ | 1,67 |
| Fe ₈₂ Si ₆ B ₁₂ | 1,65 |
| Fe ₈₄ B ₁₀ C ₆ | 1,70 |
| Fe ₈₂ Si _{2,5} B ₁₃ C _{2,5} | 1,70 |
| Fe ₇₇ Co ₉ B ₈ C ₆ | 1,84 |
| Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇ | 1,40 |
| Fe-Si 3% | 2,03 |

II.1.4. Critères de choix des alliages amorphes pour les différentes utilisations

Comme mentionné ci-dessus, le but principal dans la recherche des alliages amorphes était à l'origine d'augmenter les B_s . Cependant et actuellement, le but principal est de trouver un alliage bien équilibré qui répond à toutes les exigences suivantes, (même si les B_s sont un peu faibles) :

(1) : la facilité de la formation des verres- (GFA, glass-forming ability) est importante pour augmenter les épaisseurs de ruban. La capacité de former un verre métallique indique une propriété importante liée à la production stable des alliages amorphes, est aussi important. Le taux de refroidissement minimum nécessaire pour la formation de la phase amorphe. [Sato et al \[9\]](#) ont étudié les propriétés magnétiques et leur relation avec la capacité à former de verre dans les alliages Fe-B-Si. Ils ont démontré que les faibles pertes d'énergie sont obtenues simultanément avec une capacité élevée, celle-ci est définie comme le rapport T_x/T_g , où T_x représente la température de début de cristallisation et T_g représente la température de transition vitreuse.

(2) : induction magnétique à saturation B_s élevée ;

(3) : basse perte d'énergie - pour augmenter l'efficacité ;

(4) : stabilité thermique élevée - pour augmenter la durée de vie ;

(5) : bonne flexibilité - pour améliorer la capacité de travail des dispositifs.

Les matériaux éventuels qui peuvent répondre à toutes ces exigences sont : Fe-B-Si et Fe-B-Si-C. Les alliages Fe-B et Fe-B-C sont actuellement considérés comme peu adaptés du point de vue de la stabilité de formation de verre [\[10,11\]](#) et de leur stabilité thermique, même s'ils montrent des B_s relativement hauts. Dans ces alliages il est impossible de produire des rubans amorphes larges et stables (solide).

II.1.5. Recristallisation (traitement thermique)

Bien que la caractéristique essentielle de l'état amorphe soit l'absence d'ordre à grande distance, les alliages amorphes présentent, pour certaines compositions, des propriétés magnétiques importantes. Ces propriétés peuvent s'expliquer par le fait que l'ordre à courte distance des atomes est comparable dans l'état cristallin et dans l'état amorphe. Comme le magnétisme est

associé aux interactions entre proches voisins on trouve des propriétés semblables dans les deux états [12]. Les moments magnétiques du fer dans les alliages Fe₃B et Fe₃P amorphes ou cristallisés sont comparables. Les variations d'induction à saturation en fonction de la température sont également du même ordre.

Si les atomes sont répartis au hasard, on peut supposer qu'il n'y a pas d'anisotropie magnétique. En fait, en raison des conditions de préparation, les alliages amorphes bruts de trempe ont toujours une anisotropie plus ou moins locale. Cette anisotropie peut être réduite par simple traitement thermique en dessous de la température de Curie, ou orientée par traitement thermique sous champ ou sous contrainte. Les valeurs de la constante d'anisotropie induite obtenues varient entre $K_u = 10^5 \text{ J/cm}^3$ et $K_u = 10^3 \text{ J/cm}^3$ [13].

Les coefficients de magnétostriction à saturation λ_s des alliages Fe-B-Si sont positifs, de l'ordre de 20 à 30 x 10⁻⁶ mais peuvent être négatifs pour les alliages base cobalt.

Les propriétés des alliages magnétiques amorphes bruts de trempe ne sont pas particulièrement intéressantes d'un point de vue pratique. Par contre, après traitement thermique, ils présentent des propriétés exceptionnelles. L'absence de joint de grain, de précipités, une anisotropie magnétocristalline faible produisent des cycles d'hystérésis ayant des champs coercitifs très faibles et des perméabilités élevées. La forme des cycles peut être modifiée par recuit sous champ ou sous contrainte. Ces propriétés associées à une résistivité électrique élevée font que ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs seront le siège de pertes faibles, et pourront être utilisés comme circuits magnétiques dans de nombreuses applications [10].

II.1.6. Effet de certaines impuretés sur les matériaux

Dans le passé, on croyait que les éléments d'impureté avaient peu d'influence sur les propriétés des matériaux, parce que les deuxièmes phases d'un tel précipité ne peuvent pas se former dans des conditions de refroidissement rapide. Toutefois, il a été découvert récemment que certains éléments d'avaient un effet délétère sur les propriétés magnétiques. Un élément typique est l'aluminium, qui, même dans une très petite quantité, détériore gravement les propriétés en courant alternatif (AC). L'influence des éléments d'impureté est un autre sujet important à examiner. Cependant, aucune étude systématique n'a été signalée pour d'autres éléments que l'aluminium.

II.1.7. Condition de traitement de relaxation structurale

Les alliages amorphes doivent être recuits, sous champ magnétique. Au cours de recuit magnétique, les contraintes résiduelles sont libérées et les domaines à 180° sont alignés le long de l'axe du ruban. En conséquence, les propriétés magnétiques sont grandement améliorées. Les problèmes comprennent non seulement l'application du champ magnétique, mais aussi le contrôle critique de la température de recuit. La gamme limitée de la température optimale de recuit est due à l'instabilité des alliages amorphes ; la cristallisation commence parfois avant que les contraintes ne soient complètement libérées.

Dans les alliages amorphes, l'aimantation à saturation diminue sensiblement quand la température augmente. Cela est dû à la température de Curie relativement faible.

Probablement, l'échantillon venant de la trempe est dominée par les contraintes d'élaboration et est entièrement relaxé entre 350°C et 380°C, tel que rapporté par Ferrara et al, pour le même échantillon. A cette température, toutefois, une perte importante de ductilité a déjà eu lieu [14].

II.1.8. L'alliage amorphe "METGLAS"2605-S2

Le ruban MG 2605-S2, a une induction à saturation d'environ 1,56 T. Pour une fréquence de 10 Hz, la perméabilité relative d'impédance maximale est proche de 180000, l'induction étant de 1T. On constate que la perméabilité décroît rapidement avec la fréquence. Ce comportement est caractéristique des matériaux texturés, la structure magnétique se modifiant selon la fréquence imposée. Ces rubans, destinés aux applications à basse et moyenne fréquence, subissent un traitement sous champ magnétique, destiné à induire une anisotropie longitudinale. La visualisation des domaines fait apparaître une structure magnétique comparable à celle obtenue avec les alliages FeSi GO. [15]. Les tentatives d'applications ont été menées dans plusieurs directions, mais ce sont toujours les propriétés magnétiques douces, faible champ coercitif et perméabilité élevée associées à de fortes résistivités électriques qui sont exploitées [16,17]. Ces applications concernent les transformateurs, les circuits magnétiques en électronique, les détecteurs, les écrans magnétiques.

Références

- [1] **M-A. Escobar**, A. Reza Yavari, R. Barrue, J.C. Perron, IEEE Trans. Magn. 2 n°4 (1992) 1911-1916.
- [2] **A. Reza Yavari**, Formation of boron-rich zones and embrittlement of Fe-B type metallic glasses, J. Mater. Res. 1 (1986) 746-751.
- [3] **Y. Limoge**, Acta Metall. 38 (1990) 1733-1742.
- [4] **M-A. Escobar**, R. Barrue, A.T. Tabarsi, A. Reza Yavari, Anales de Fisica 86B (1990) 178-180.
- [5] **J. Gonzales**, M. Vasquez, J.M. Barandiaran, A. Hernando, J. Phys. D 21 (1988) 162-167.
- [6] **H. Chiriac** and C. Hison, J. Mag. Mater. (2003) 475-476.
- [7] **F.E. Luborsky**, Amorphous Magnetism II, Eds. R. A. Levy and R. Hasegawa (Plenum Press, New York, 1977) 345.
- [8] **F.E. Luborsky**, IEEE Trans. Magn. MAG- 14. (1978) 1008.
- [9] **T. Sato**, T. Ozawa, and M. Nagumo, Rapidly Quenched Metals IV, vol. 2, Eds. T. Masumoto and K. Suzuki (Japan Institute of Metals, 1981) p. 961.
- [10] **M. Nagumo** and T. Sato, Suppl. to Sci. Rep. RITU, A. March (1980) 136.
- [11] **M. Nagumo** and T. Sato, Proc. Conf. on Metallic Glasses, Budapest (1980) p. 215.
- [12] **S. Steeb** and H. Warlimont, ed. "Rapidly Quenched Metals", Elsevier, Amsterdam (1985).
- [13] **F. E. Luborsky**, ed."Amorphous Metallic Alloy", Monographs in Materials, Butterworth (1983).
- [14] **E. Ferrara**, F. Fiorillo, M. Pasquale, A. Stantero, M. Baricco, C. Béraud, J. Degauque, B. Viala, E. du Trémolet de Lacheisserie, J. Lüning and J.L. Porteseil, Key Engineering Mater. 81-83 (1993) 189-194.
- [15] **J.F. Riellan**, Matériaux ferromagnétiques à structure amorphe. Technique de l'ingénieur, D. 359.
- [16] **G. Couderchon**, " Les matériaux magnétiques amorphes et les aimants permanents en électronique", Revue Générale de l'Électricité, 5 (1983) 322.
- [17] **J. C. Perron**, Matériaux ferromagnétiques amorphes K 728, Traité Constantes Physico-chimiques, Techniques de l'Ingénieur (1984).

Chapitre III:

Les méthodes thermiques dans les transformations structurales

III.1. Notions générales sur les propriétés de transport électronique

III.1.1. Conductivité électrique et coefficient de Peltier d'un élément

En conduction électrique, lorsque un système (conducteur) soumis à un champ électrique $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ on crée une densité de courant électrique \vec{j} .

La densité de courant électrique est la quantité de courant par unité de surface. Elle ne dépend linéairement que du champ \vec{E} , c'est la loi d'Ohm microscopique.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad \text{(III.1)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{(III.2)}$$

Avec

σ : Conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ρ : la résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{m}$)

\vec{E} : Champ électrique (V/m)

\vec{j} : Densité de courant (A/m^2)

$\vec{\nabla}V$: Gradient de potentiel

Une résistance électrique est reliée à la résistivité électrique et à la constante géométrique d'un élément par la relation suivante :

$$R = \frac{\rho \cdot L}{S} \quad \text{(III.3)}$$

Où L désigne la longueur totale et S désigne la section de l'élément.

Si la surface S n'est pas constante, on peut écrire :

$$R = \int_0^L \frac{dL}{S(L)} \rho \quad \text{(III.4)}$$

La résistivité électrique est une grandeur importante dans le domaine de transport électronique, elle a une grande variation selon la nature physique de l'élément étudiée, cela s'explique par la théorie des bandes de la physique de l'état solide qui montre que les électrons d'un solide se répartissent en bandes d'énergies permises et interdites qui selon leur remplissage conduisent à un conducteur, un semi-conducteur ou un isolant.

Pour les métaux la bande de conduction est partiellement remplie et avec une excitation thermique les électrons peuvent passer facilement de la bande de valence vers la bande de conduction.

Pour les semi-conducteurs la bande de valence est entièrement remplie et la bande interdite n'est pas très large. Quelques électrons peuvent passer dans la bande de conduction sous l'effet de la température ou de la présence d'impuretés.

Pour un isolant, la bande de valence est complètement remplie, la bande de conduction est complètement vide et la bande interdite est très large.

L'effet Peltier est la production ou l'absorption de chaleur, suivant le sens de parcours du courant, au niveau de la jonction entre deux conducteurs quand un courant I le traverse.

Ainsi, Q la quantité de chaleur produite ou absorbée est égale à : $Q = \pi_{AB}I$, où π_{AB} désigne le coefficient de Peltier de la jonction des conducteurs A et B, c'est-à-dire la différence algébrique des coefficients de Peltier des deux matériaux, s'exprimant en Volt et permettant ainsi de quantifier le rapport entre le flux thermique et le flux électrique qui traverse un matériau.

Les effets thermoélectriques sont réversibles.

III.1.2. Conductivité thermique et coefficient de Seebeck d'un élément

En conduction thermique, lorsqu'un conducteur est soumis à un gradient de température, on observe localement une densité de flux de chaleur proportionnelle au gradient de température $\vec{\nabla}T$ tel que :

$$\vec{q} = -\lambda_0 \vec{\nabla}T \text{ (Loi de Fourier)}$$

Où λ_0 ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) représente la conductivité thermique du matériau à densité de courant nulle (circuit ouvert). Le signe négatif traduit l'orientation du flux thermique des hautes vers les basses températures.

Si on applique une différence de température ΔT entre les deux extrémités d'un couple (deux matériaux différents), on crée une différence de potentiel ΔV , cela correspondant à l'effet Seebeck du couple.

On a comme relation : $dV = S_{AB} dT$. Où S_{AB} désigne le coefficient de Seebeck de couple

(V/K), soit aussi la différence de pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) des deux conducteurs.

III.1.3. Relations de Kelvin

William Thomson a démontré qu'il existait deux relations entre les coefficients de Seebeck, de Peltier et de Thomson. Ces relations sont appelées les relations de Kelvin [1]. (Lord Kelvin et Mr William Thomson sont la même personne).

Les coefficients Seebeck et Peltier dépendent de la température, il est possible d'établir entre eux une relation, appelée première relation de Kelvin:

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B = T \cdot (S_A - S_B) = T \cdot S_{AB} \quad \text{(III.5)}$$

Il est aussi possible de relier l'effet Thomson à l'effet Seebeck. Effectivement, l'effet Thomson correspond au dégagement ou d'absorption de chaleur lors d'un passage d'un courant électrique à travers un conducteur homogène dont la température n'est pas uniforme. Il est donné par cette relation :

$$Q = h \cdot \Delta T \cdot I \quad \text{(III.6)}$$

La seconde relation de Kelvin relie le coefficient de Thomson et celui de Seebeck est la suivante :

$$h = T \frac{dS}{dT} \text{ et } S(T) = \int_0^T \frac{h(T)}{T} dT \quad \text{(III.7)}$$

Le coefficient de Thomson d'un élément pur ou d'un alliage est la seule grandeur mesurable, par contre, on ne peut pas mesurer expérimentalement, ni le coefficient de Seebeck absolu d'un élément ni son coefficient de Peltier absolu. Se basant sur la seconde loi de Kelvin qui relie le PTA à l'intégrale du coefficient de Thomson entre 0 K et la température choisie, on peut déterminer les différences de coefficient de Seebeck et de coefficient de Peltier de deux éléments différents. Pour déterminer les deux coefficients (Seebeck et Peltier) d'un élément, il faut donc disposer d'un élément de référence.

Les trois travaux de Roberts (the absolute scale of thermoelectricity I, II, et III [2-4]) définissent l'échelle absolue de la thermoélectricité. Roberts a mesuré le PTA de différents éléments à basse température, à température ambiante à moyenne et à haute température tel que le PTA du plomb de 0 à 350K [2], du plomb de 273 à 500K [3], du cuivre, de l'or et du platine de 273 à 900K [4], du platine de 273 à 1600K et du tungstène de 273 à 1800K [4].

Roberts s'est basé sur la seconde loi de Kelvin pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu du platine (platine 67) à partir de la mesure de son effet Thomson. Cet élément est la référence pour les mesures en thermoélectricité. Le NIST (Le National Institute of Standards and Technology) a effectué les mesures de tous les fils de thermocouples standards par rapport au « platine 67 ».

III.1.4. Les effets thermoélectriques dans un couple

Les effets thermoélectriques ont été mis en évidence dans un premier temps (XIX^{ème} siècle) dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

Lorsque l'on soumet un matériau à un gradient de température ou à gradient de potentiel électrostatique, un flux d'électrons est alors provoqué. Ce dernier transporte l'électricité et la chaleur, les effets thermoélectriques sont des effets croisés, c'est-à-dire, Lorsque la cause est électrique « gradient de potentiel » et la conséquence est thermique « conductivité thermique » (et réciproquement), on a affaire aux phénomènes thermoélectriques. Trois effets différents ont été identifiés et portent le nom de leur découvreur : effet Seebeck, effet Peltier et effet Thomson. Cependant, l'effet joule étant un effet irréversible, il n'est pas considéré comme un effet thermoélectrique, cet effet se manifeste toujours dans tous les conducteurs résistifs (résistivité électrique importante) parcourus par un courant électrique.

III.1.4.1. L'effet Seebeck d'un couple

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique, découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il remarqua dans un circuit fermé constitué par deux conducteurs métalliques de nature différent A et B, que si les deux jonctions sont maintenues à des températures différents $T_A \neq T_B$, il apparaît une différence de potentiel. Celle-ci ne dépend que de la nature des conducteurs et du gradient thermique appliqué. Le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck d'un couple s'exprime en V/K.

La différence de potentiel $V(B)-V(A)$ est directement mesurable car on peut placer dans le montage un voltmètre sans créer de différences de potentiel supplémentaires et indésirables, à condition que les bornes du voltmètre soient à la même température ([figure III.1](#)).

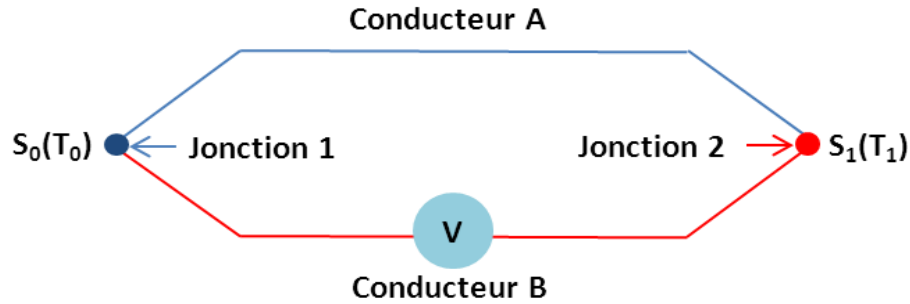


Figure III.1. Effet Seebeck d'un couple

En pratique, la mesure directe de pouvoir thermoélectrique absolu d'un élément n'est pas possible. Par contre, la relation ci-dessous montre qu'en connaissant l'effet Seebeck d'un élément S_A et en mesurant expérimentalement l'effet Seebeck d'un couple S_{AB} , ou en connaissant la f.e.m (force électromotrice) en fonction de la température, on peut déduire l'effet Seebeck de l'autre élément S_B .

$$S_{AB} = \frac{dE_{AB}(T)}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E_{AB}(T)}{\Delta T} \right) = S_B - S_A \quad (\text{III.8})$$

III.1.4.2. L'effet Peltier à une jonction

L'effet Peltier est un effet thermoélectrique découvert en 1834 par le physicien français [Jean-Charles Athanase Peltier](#) [5]. Il se manifeste par une absorption ou un dégagement de chaleur Q , Lorsqu'un courant électrique I traverse deux matériaux de nature différente A et B maintenus à la même température T.

$$Q = \pi_{AB} I \quad (\text{III.9})$$

Où π_{AB} est le coefficient de Peltier d'un couple, il ne dépend que de la température et du sens du courant : $\pi_{BA}(T) = -\pi_{AB}(T)$

Chaque matériau possède son propre coefficient de Peltier (π_A et π_B), comme illustré dans la [figure III.2](#) ci-dessous, le passage du courant dans la jonction va s'accompagner d'une discontinuité de flux de chaleur au niveau de la jonction. Ainsi, un courant circulant du matériau A vers B, va échauffer la jonction si $\pi_A > \pi_B$ ou refroidir la jonction si $\pi_A < \pi_B$. Ce qui entraîne une production de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre.

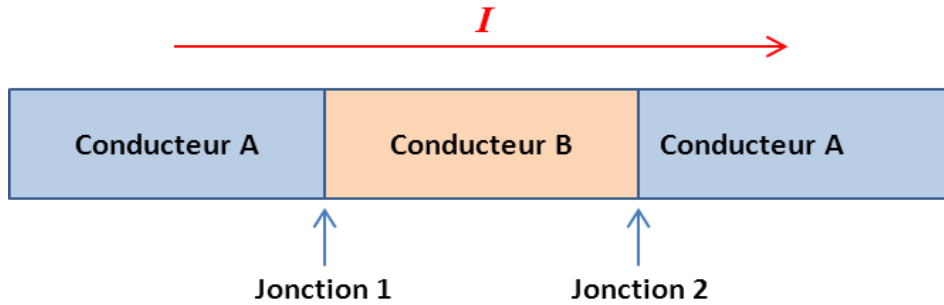


Figure III.2. Effet Peltier d'un couple

Le coefficient de Peltier (ainsi que de Seebeck) d'un couple de matériaux est mesurable.

III.1.4.3. L'effet Thomson

L'effet Thomson découvert par William Thomson en 1851, décrit la relation entre un courant électrique et un flux de chaleur au sein d'un matériau conducteur. En effet, il a été mis en évidence que lorsqu'un conducteur est parcouru par un courant électrique I et soumis à un gradient thermique ΔT , ce matériau échange de la chaleur (dégagement/absorption) avec le milieu extérieur, déduction faite de la chaleur produite par l'effet Joule (figure III.3) [6].

$$Q = h \cdot \Delta T \cdot I \quad (\text{III.10})$$

Où h désigne le coefficient Thomson d'un élément (son unité est le V/K), il ne dépend que de la nature du conducteur A (métal pur ou alliage) et de la différence de température ΔT .

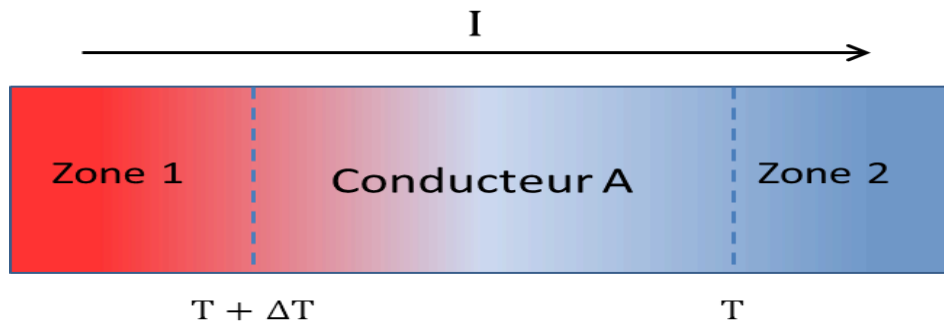


Figure III.3. Effet Thomson d'un conducteur

L'effet Thomson ne nécessite pas deux matériaux de nature différente pour être mesurable, Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, cet effet est mesurable pour un matériau unique.

III.1.5. L'effet Joule

L'effet Joule n'est pas vraiment considéré comme un effet thermoélectrique, mais il apparaît quand même avec les autres effets. En fait, il se manifeste souvent comme un phénomène indésirable lors de la mesure des propriétés du transport électrique. L'effet Joule résulte du passage d'un courant électrique dans le matériau, il s'ensuit une dissipation d'énergie électrique sous forme d'une chaleur (dégagement d'une chaleur) proportionnelle au carré de l'intensité du courant qui traverse le matériau.

Cet effet correspond alors à la résistance qu'oppose le matériau lors d'un passage d'un courant électrique. L'effet Joule est généralement présent dans tous les matériaux soumis à un courant électrique sauf les matériaux supraconducteurs. La chaleur Joule donnée par la relation suivante :

$$Q_{\text{Joule}} = RI^2 \quad \text{(III.11)}$$

Où R désigne la résistance électrique du matériau.

III.2. La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Quand les matériaux subissent une augmentation de température, ils subissent un certain nombre de changements structuraux ou microstructuraux, par exemple, une transformation cristal-cristal (mémoire de forme), une transformation amorphe-cristal, une fusion, une sublimation (solide-vapeur), un durcissement (état fragile à ductile), etc...

Pour accéder à l'analyse de type transformations, un ensemble de méthodes sont utilisées, on peut citer : l'analyse thermique différentielle (ATD, DTA en anglais), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, en anglais) en tant qu'analyse enthalpique différentielle, l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermomécanique (TMA).

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...).

Un grand nombre de transitions (fusion, cristallisation, transition vitreuse...) ne s'accompagnent pas d'une variation de masse. Ces transitions qui ne sont pas détectées par l'analyse thermogravimétrique le sont par les analyses thermiques et enthalpiques différentielles. L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte structurellement) en fonction

du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Avec la méthode DTA, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux. L'analyse enthalpique différentielle est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur : la DSC permet de déterminer la température de cette transformation et donc quantifier la chaleur.

III.2.1. La capacité calorifique

Imaginons que l'on veuille chauffer un échantillon. Lors du chauffage des deux récipients, le programme tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, la chaleur absorbée par l'échantillon en fonction de la température comme illustré par la courbe de la [figure III.4](#).

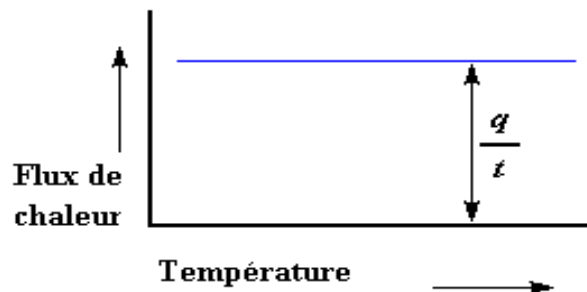


Figure III.4. Représentation schématique de la flux de chaleur avec la température

Le flux de chaleur à une température donnée apporte des informations utiles. Il est exprimé en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation de la température T par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux De Chaleur} \quad (\text{III.12})$$

$$\frac{\text{Augmentation De La Température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse De Chauffage} \quad (\text{III.13})$$

En divisant le flux de chaleur q/t par la vitesse de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = Cp = \text{Capacité De Chaleur} \quad (\text{III.14})$$

Quand on apporte une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité calorifique (Cp). La capacité calorifique est obtenue en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. La capacité calorifique ainsi trouvée est représentée sur la courbe de la DSC appelée thermogramme. Par un traitement informatique des thermogramme obtenues, nous pouvons alors en tirer des grandeurs caractéristiques de nos alliages, en particulier : T_g (température de transition vitreuse), et T_x (température de cristallisation). Par ailleurs, l'existence de ces dernières permettra de confirmer la présence de phases amorphes dans nos échantillons.

III.2.2 Composition du thermogramme

III.2.2.1. La température de transition vitreuse

Bien sûr, la DSC peut renseigner beaucoup plus sur un matériau que sa capacité calorifique. Après un certain temps de chauffage, le tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci illustré sur la [figure III.5](#).

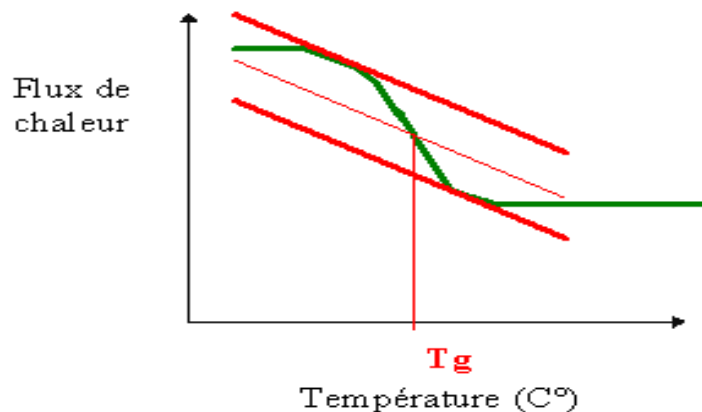


Figure III.5. Représentation schématique de la transition vitreuse

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité calorifique de notre matériau augmente. Ceci se produit parce que le matériau vient juste de passer par une transformation de phase (transition vitreuse dans notre cas).

Grâce à ce changement de capacité calorifique ayant lieu à la transition vitreuse, le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile. On utilise par convention la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g (figure III.5).

III.2.2.2. La Cristallisation

Quand les matériaux atteignent la température recherchée, ils ont gagné assez d'énergie pour s'organiser dans des arrangements très ordonnés appelés structure cristalline.

Lors de la transformation, ils expulsent de la chaleur. La différence de température entre échantillon et témoin est mesurée [7]. Cette augmentation du flux de chaleur est visible sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température comme illustré sur la figure III.6.

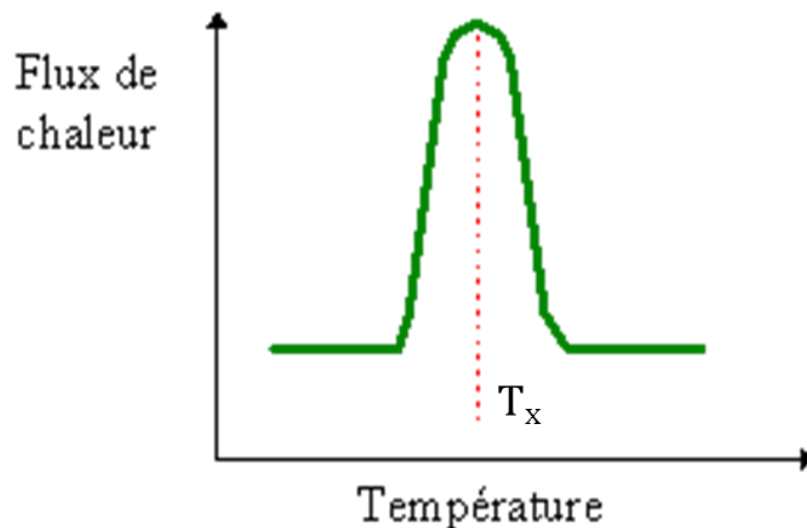


Figure III.6. Représentation schématique de la courbe de cristallisation

La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation T_x . Il est également possible de mesurer l'aire du "pic", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du matériau [8,9]. En effet, cette hausse indique que le matériau peut cristalliser. Par exemple, si un matériau polymère est 100% amorphe, il n'y a pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce qu'un matériau dégage la chaleur quand il se cristallise, dans ce cas, la cristallisation est une transition exothermique.

III.2.3. Interprétation avancée en DSC

Outre la détermination des températures et chaleurs de réactions, la DSC fournit des informations sur la vitesse de ces réactions (cinétique). Des logiciels de cinétique sont disponibles pour évaluer et modéliser la plupart des mécanismes réactionnels. Les trois approches cinétiques (Borchardt & Daniels, ASTM E-698, et Isotherme) calculent un certain nombre de paramètres tels que l'énergie d'activation (E_a), le facteur de fréquence (K_0), la constante de vitesse (k) et l'ordre de la réaction (n) et tracent les courbes de prédiction.

La cinétique de cristallisation des matériaux vitreux peut être décrite à travers trois paramètres cinétiques, à savoir; l'énergie d'activation E_a qui est fréquemment considérée comme la barrière de seuil ou d'énergie qui doit être franchie pour permettre l'apparition des étapes de redistribution des liaisons, qui sont essentielles à la transformation des réactifs en produits [10], l'exposant Avrami (n) qui reflète le mécanisme de la nucléation et le processus de croissance, et le facteur de fréquence (K_0). Dans les mesures calorimétriques, des méthodes isothermes et non isothermes peuvent être utilisées pour obtenir ces paramètres. Dans la méthode isotherme, l'échantillon est amené rapidement à une température proche de la température de cristallisation et la chaleur produite pendant le processus de cristallisation à température constante est enregistrée en fonction de temps. Dans la méthode non isotherme, l'échantillon est chauffé à une vitesse de chauffage constante (α), et la chaleur produite est enregistrée en fonction de la température ou du temps. La base théorique de l'interprétation des données de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la cristallisation isotherme est fournie par le modèle classique de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) (1939). Dans ce modèle, la fraction volumique cristallisée (x) peut être exprimée en fonction du temps selon la relation :

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad \text{(III.15)}$$

K est défini comme la constante de vitesse de réaction, et n est l'exposant Avrami. La constante K a généralement une dépendance du type Arrhenius à la température :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{(III.16)}$$

Où K_0 est le facteur de fréquence, E_a est l'énergie d'activation et R est la constante de gaz universelle.

En cristallisation non isotherme, La relation entre la température de l'échantillon T et la vitesse de chauffage α peut être écrite sous la forme linéaire suivante :

$$T = T_0 + \alpha t \quad (\text{III.17})$$

Où T_0 est la température initiale.

Une expression pour la vitesse de cristallisation est obtenue en prenant la première dérivée de l'équation (III.15)

$$\frac{dx}{dt} = n(Kt^{n-1}) \left[K + \frac{dK}{dt} t \right] (1 - x) \quad (\text{III.18})$$

La dérivée de K par rapport au temps peut être déduite à partir des équations. (III.16) et (III.17) comme suit :

$$\frac{dK}{dt} = \left(\frac{dK}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = \left(\frac{\alpha E_a}{RT^2} \right) K \quad (\text{III.19})$$

Alors l'équation (III.18) peut être écrite comme

$$\frac{dx}{dt} = nK^n t^{n-1} [1 + at](1 - x) \quad (\text{III.20})$$

Où $a = \alpha E_a / RT^2$

Différents modèles théoriques sont pris en considération pour comprendre la cinétique de cristallisation du verre métallique $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ en utilisant les mesures DSC non isothermes. Nous décrivons brièvement trois principaux modèles, (modèle de Kissinger, modèle de Augis et Bennett et le modèle de Ozaw-Chen) [11,12].

1. Dans le modèle de Kissinger, la deuxième dérivée de la fraction volumique cristallisée par rapport au temps (d^2x/dt^2) à la température maximale (température de pic) est égale à zéro. Selon Kissinger, le terme (at) Eq. (III.20) peut être négligé sous l'hypothèse que $E_a / RT^2 \ll 1$. En utilisant les équations (III.19) et (III.20), Kissinger a montré que :

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T_p^2} \right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \text{constante} \quad (\text{III.21})$$

Où T_p est la température de cristallisation maximale ou température de pic. Cette méthode est la plus couramment utilisée dans l'analyse DSC pour donner une valeur moyenne de l'énergie d'activation pour la cristallisation.

1. Augis et Bennett ont développé une méthode plus précise pour obtenir les paramètres de cristallisation en tenant compte de la dépendance en température de la vitesse de réaction

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p - T_0}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln(K_0) \quad \text{(III.22)}$$

Dans le cas où $T_p \gg T_0$, le modèle d'Augis et Bennett peut être approximé comme suit :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + \ln(K_0) \quad \text{(III.23)}$$

2. Ozaw-Chen a développé un modèle pour relier la température T, à laquelle une fraction volumique cristallisée (x) donnée, à la vitesse de chauffage (α) selon la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \frac{-E_a}{RT} + \text{constante} \quad \text{(III.23)}$$

L'avantage de ce modèle est qu'une valeur moyenne de l'énergie d'activation peut être déduite en appliquant l'équation (III.23) à différentes fractions volumique.

Références

- [1] **W. Thomson**, "On the dynamical theory of heat", Mathematical and Physical Papers, 1, (1882) p. 232-266.
- [2] **R. B. Robert**, Phil. Mag. 36, (1977), 91.
- [3] **R. B. Robert**, Phil. Mag. B43, (1981), 1125.
- [4] **R. B. Robert**, F. Righini and R. C. Compton, Phil. Mag. 52, (1985), 1147.
- [5] **J.C. Peltier**, "Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques", Annales de Chimie, 56, (1834), p. 371 -386.
- [6] **W. Thomson**, "On a mechanical theory of thermo-electric currents", in proceeding of the Royal Society of Edinburgh, (1851), p. 91 -98.
- [7] **M. Diodt**, "Capacités thermiques", Techniques de l'ingénieur, R. 2970, (1993).
- [8] **E. Charrier**, E.L. Charsley, P. G. Laye, H. M. Markham, B. Berger, et T. Griffiths, 445 (2006) p. 1-96.
- [9] **J.J. Janimak**, and D.C. Bassett, "On morphological instability in polymerizes", Crystallization Polymer, Vol.40 (2), (1999) p.459-468.
- [10] **Michael E. Brown**, Handbook of thermal analysis and Calorimetry, Volume 1 principles and practice, Editeur, Elsevier Science B.V, 1998, ISBN: 0-444ISBN: 0-444-82085-X-82085-X.
- [11] **S.H. Al-Heniti**, Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 177–184.
- [12] **A. Fraczyk**, Journal of Technical sciences, (2011), 14(1).

Chapitre IV:

Techniques expérimentales

IV.1. Méthodes d'élaboration des amorphes

IV.1.1. Méthode du melt-spinning

C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre. Un jet de métal liquide de 0,1 à 1 mm de diamètre est projeté par une pression de 0,4 à 0,6 MPa contre la surface externe d'un tambour en cuivre tournant avec une vitesse linéaire comprise entre 10 et 30 m/s (figure IV.1), la vitesse de refroidissement du jet liquide est de l'ordre de 10^5 - 10^6 Ks⁻¹, cette vitesse de refroidissement élevée est nécessaire pour obtenir la structure amorphe et limite l'épaisseur du ruban à des valeurs inférieures à environ 30 μm. A l'impact du jet, il se forme une petite boule de liquide ou flaque en équilibre sur le substrat mobile d'où sort le ruban avec une épaisseur de 10 à 30 μm.

Les observations par caméra rapide montrent que le ruban est extrait de la petite bille liquide. Lorsque la vitesse du substrat diminue la bille s'allonge dans la direction du mouvement ce qui augmente le temps de contact et l'épaisseur du ruban propose une relation empirique pour obtenir l'épaisseur t du ruban à partir des conditions de trempe [1]:

$$t = Q^A \cdot V^{-B} \cdot \theta^m \quad (\text{IV.1})$$

Avec : Q débit du liquide,
 v vitesse du substrat,
 $\theta = \ell/v$ ℓ : longueur de la flaque,
 A,B,m constantes.

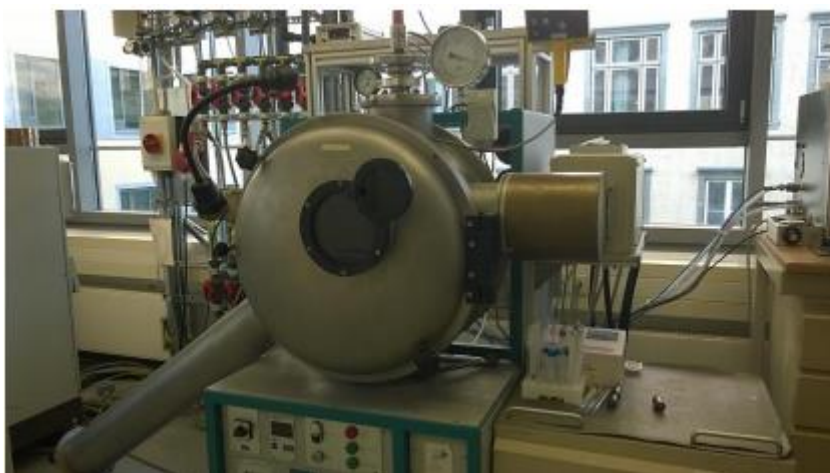
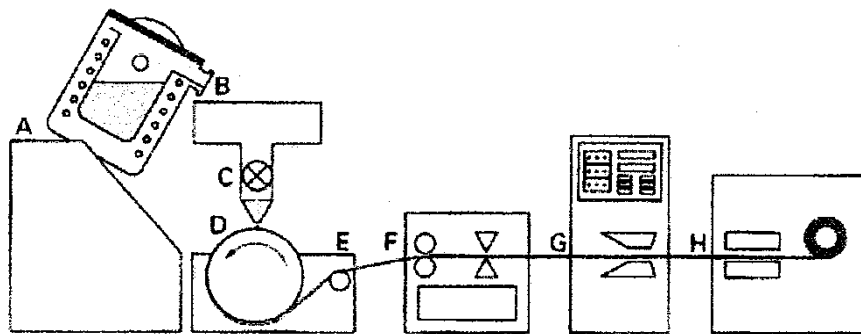


Figure IV.1. Dispositif de trempe par melt-spinning [2]

IV.1.2. Méthode du flot planaire

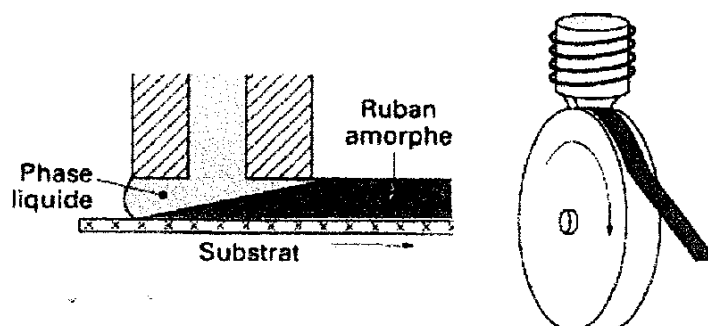
Ce procédé est à l'origine d'un développement industriel de la trempe rapide par la société Allied Chemical (figure IV.2).



- A les matériaux sont chargés dans un four à induction puis fondus
- B l'alliage liquide est versé dans un réservoir
- C le métal s'écoule vers la tête d'injection au travers d'un répartiteur
- D le système d'injection projette un film de métal liquide contre la surface de la roue de trempe
- E le film de métal est solidifié sous forme de ruban en 1 ms
- F les dimensions du ruban sont contrôlées puis ajustées par un réglage amont
- G le collecteur récupère le ruban et le dirige vers l'enrouleur
- H l'enrouleur collecte le ruban en bobines destinées au transport

Figure IV.2. Schéma d'une machine de production industrielle de ruban amorphe [3]

Un brevet décrit avec précision les conditions de fonctionnement du système. Le principe de la méthode est issu de celui du melt-spinning avec une différence essentielle que l'orifice cylindrique à l'extrémité de la buse est remplacé par une fente de quelques dixièmes de millimètre de largeur mais dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres et produire ainsi des rubans larges de 10 cm, voire plus (figure IV.3). La buse d'injection est très près de la roue, entre deux et cinq dixièmes de millimètre, la flaque liquide est alors bloquée entre le substrat et le nez de la buse ce qui élimine les instabilités que l'on observe en melt-spinning.



La flaque liquide est maintenue entre le nez de la buse et la surface du tambour

Figure IV.3. Méthode du flot planaire permettant la production de ruban large [3]

IV.2. Méthodes de caractérisations thermiques

IV.2.1. Techniques expérimentales de mesures du transport électronique

Les techniques de mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu ne sont pas vraiment récentes, depuis les mesures effectuées par [Matuyama](#) pour la résistivité [4] et ceux effectués par [Ivory](#) pour le PTA [5], des autres spécialistes dans le domaine de transport électronique, ont essayé de les améliorer constamment. [Gasser](#) [6] a développé un dispositif expérimental au niveau du Laboratoire de Chimie et Physique-Approches Multi échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC), dans lequel nous avons fait nos mesures, ce dispositif permet de mesurer la résistivité et le PTA des différents matériaux conducteurs.

IV.2.1.1. Principe de mesure de la résistivité électrique

Il consiste à faire passer un courant au sein de l'échantillon, placé en série avec une résistance étalon ($R_{\text{étal}} = 1$ ou 0.1 Ohm, dans notre cas $R_{\text{étal}} = 1$ Ohm). Il s'agit d'un courant continu produit par une source de courant (Hewlett Packard 3490 A). On introduit dans le montage un inverseur de courant pour intervertir le sens de passage du courant dans la résistance étalon et la résistance de l'échantillon. Ceci sert à éliminer les forces électromotrices parasites d'origine thermoélectrique (figure IV.4). Un voltmètre Keithley mesure les tensions aux bornes de l'échantillon et de la résistance étalon avec une précision de l'ordre de 0.03%. On déduit le courant puis la résistance de l'échantillon. A partir de ses dimensions (l : longueur et s : section) on calcule la résistivité. Les deux tensions mesurées par le voltmètre sont définies par [7]:

$$U_{\text{échant}} = R_{\text{échant}} \cdot I \quad (\text{IV.2})$$

$$U_{\text{étal}} = R_{\text{étal}} \cdot I \quad (\text{IV.3})$$

On peut écrire alors :

$$R_{\text{échant}} = R_{\text{étal}} \cdot U_{\text{échant}} / U_{\text{étal}} \quad (\text{IV.4})$$

$$R_{\text{échant}} = \rho \cdot C_{te} \quad (\text{IV.5})$$

C_{te} représente la constante géométrique et définie par l/s

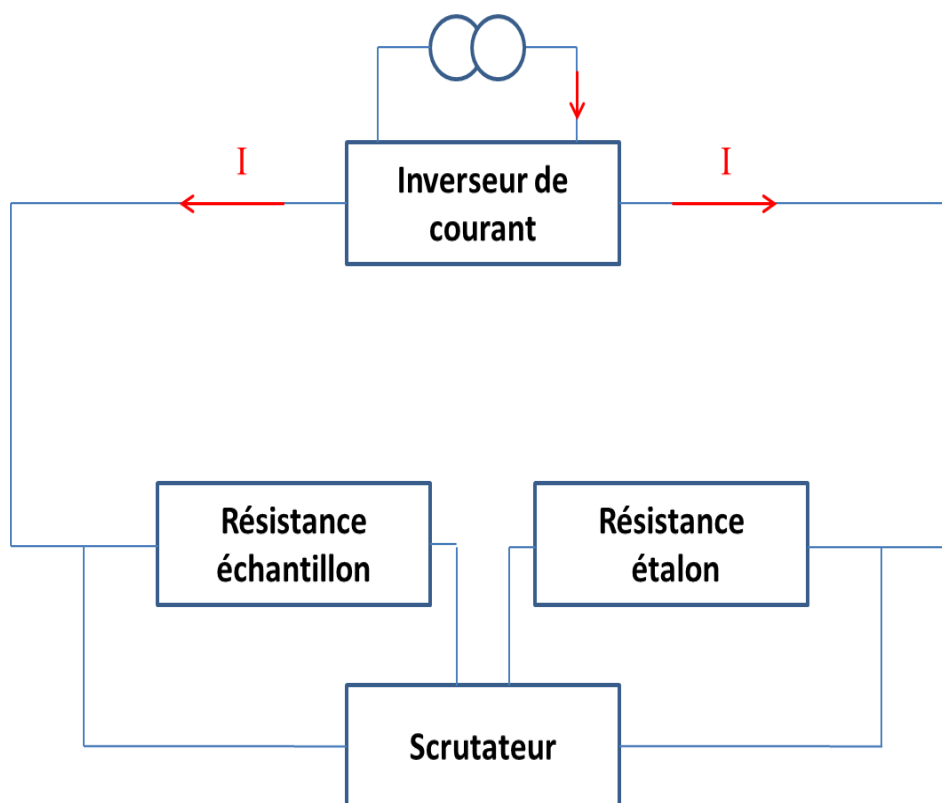


Figure IV.4. Circuit électrique de mesure de la résistivité

IV.2.1.2. Protocole de mesure de la résistivité électrique

Les mesures s'effectuent à l'aide d'un programme LabVIEW, en utilisant un voltmètre Keithley 2000 (Utilisé pour la méthode à 4 fils et la méthode à 6 fils) ou 2700 (Utilisé pour la vraie méthode à 4 fils), ayant une carte de connexion schématisée dans la [figure](#) ci-dessous.

L'ordre de mesure est le suivant :

Canal 1 : Mesure de la tension aux bornes de la résistance étalon

Canal 2 : Mesure de la tension aux bornes de l'échantillon

Canal 3 : Mesure de $T_{\text{réf}}$ (température donnée par la jonction « froide »)

Canal 4 : Mesure de T_{mod} (température donnée par la jonction « chaude »)

Canal 5 : Mesure de T_{ext1}

Canal 6 : Réalisation de court-circuit (c-c), afin de mesurer le 0 de la fonction voltmètre et de la fonction de résistance des fils de connexions

Canal 10 : Mesure de T_{ext2}

Afin d'améliorer la qualité des mesures et surtout de supprimer les effets thermoélectriques parasites, le programme inverse le sens du courant, puis il commence les mesures et refait une autre série de mesures analogues.

La résistivité se calcule en passant par une moyenne des tensions obtenus avant et après l'inversion du courant de la manière suivante :

Avant l'inversion du courant on a : $U_1 = R \cdot I + E_{\text{effets thermoélectriques}}$

Après l'inversion du courant on a : $U_2 = -R \cdot I + E_{\text{effets thermoélectriques}}$

Ces effets sont constants pendant la mesure, par conséquent en effectuant la moyenne $U_2 - U_1$ on arrive à les éliminer [7].

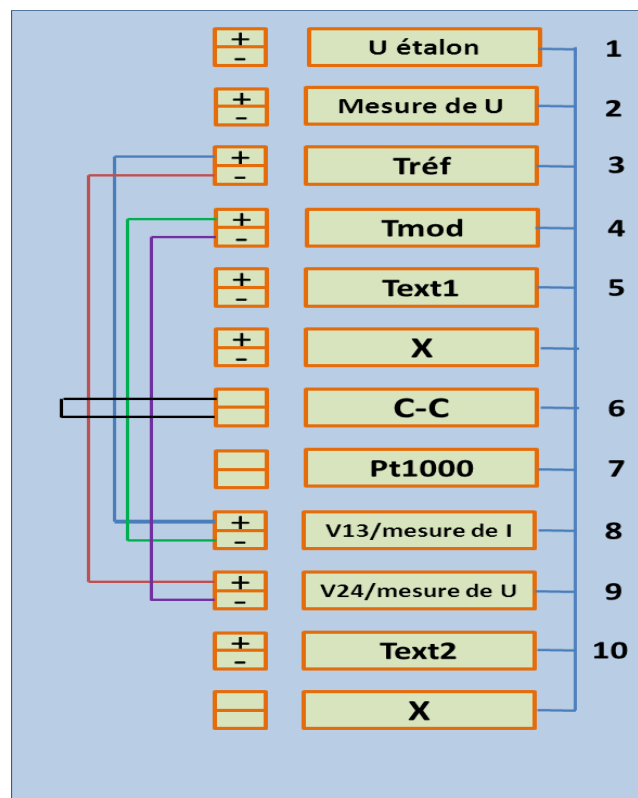


Figure IV.5. Schéma de branchement de fils avec la carte de connexion (+Chromel, -Alumel)

IV.2.2.1. Principe de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu

En fait, le PTA peut être mesuré par deux méthodes : la première méthode est la méthode des petites variations appelée aussi méthode différentielle, la seconde méthode est celle de grandes variations et s'appelle aussi méthode intégrale [8,9]. Dans notre cas nous utiliserons la première méthode, cette méthode consiste à appliquer une différence de température (on utilise un élément chauffant) entre les deux jonctions aux bornes de l'échantillon qui va créer une différence de potentiel mesurable (figure IV.6).

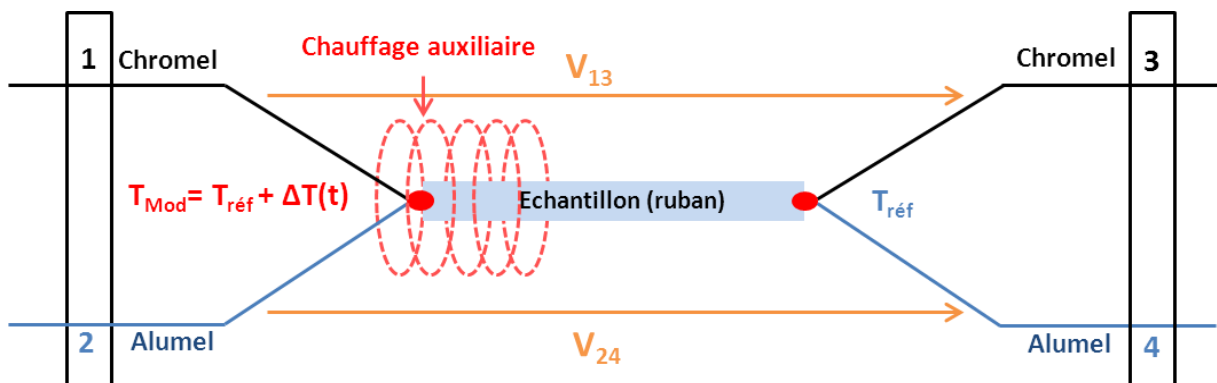


Figure IV.6. Schéma de mesure du pouvoir thermoélectrique absolu (méthode des petites variations)

Dans la figure ci-dessus, les fils 1 et 2 forment un thermocouple pouvant mesurer la température T_{Mod} de la jonction chaude, tandis que les fils 3 et 4 forment un thermocouple qui mesure la température $T_{Réf}$ de la jonction froide, et cela en fonction du temps. Les deux tensions (V_{24} et V_{13}) sont établies entre l'échantillon et deux fils de même nature, nous avons utilisé dans notre cas les fils de thermocouple K (Chromel/Alumel). Le programme par la suite utilise ces mesures pour calculer trois coefficients de Seebeck (S , S' et S''), par 3 méthodes différentes :

$$S = S_K * p + S_{chromel} \quad \text{avec } p = \Delta V_{13} / \Delta(V_{24} - V_{13}) \quad (\text{IV.6})$$

$$S' = S_K * p' + S_{chromel} \quad \text{avec } p' = \Delta V_{13} / (f_{em} T_{mod} - f_{em} T_{réf}) \quad (\text{IV.7})$$

$$S'' = p'' + S_{chromel} \quad \text{avec } p'' = \Delta V_{13} / (T_{mod} - T_{réf}) \quad (\text{IV.8})$$

IV.2.2.2 Le protocole de mesure de PTA par la méthode des petits ΔT

Une fois la mesure de résistivité terminée, le programme coupe automatiquement le courant ayant servi à la mesure de résistivité et relance l'acquisition des mesures au niveau des différents canaux :

Le protocole de mesure est le suivant :

Canal 3 : Mesure de $T_{réf}$: V_{12}

Canal 4 : Mesure de T_{mod} : V_{34}

Canal 5 : Mesure de T_{ext1}

Canal 6 : Mesure du courant de court-circuit

Canal 7 : Mesure de la résistance de platine

Canal 8 : Mesure de la tension V_{13} (chromel/ chromel)

Canal 9 : Mesure de la tension V_{24} (Alumel/Alumel)

Canal 10 : Mesure de T_{ext2}

Après chaque demi-cycle (un cycle complet représente le chauffage + le refroidissement de T_{mod}), le programme calcule les différentes pentes par les 3 méthodes différentes indiquées dans le paragraphe précédent. Ensuite il affiche les résultats de PTA, PTA' et PTA''. Il affiche deux résultats après la fin d'un cycle, un pour ΔT croissant et un pour ΔT décroissant.

Lors de l'expérience du mesure il faut garder un gradient de température très faible (ΔT ne dépasse pas 1°C) entre les deux extrémités de l'échantillon, afin que l'échantillon évolue de la même manière en fonction de la température et en fonction du temps. Les deux thermocouples auxiliaires appelés thermocouples externes 1 et 2 sont utilisés pour cette raison. La température de l'échantillon est obtenue à partir de la moyenne de $T_{réf}$ et des T_{mod} extrêmes tels que :

$$T_{échant} = T_{réf} + (T_{mod}^+ + T_{mod}^-)/2 \quad \text{(IV.9)}$$

IV.2.3. Méthodes utilisées pour mesurer la résistivité électrique

Trois différentes méthodes ont été développées et utilisées consécutivement au niveau du laboratoire LCP-A2MC pour mesurer la résistivité électrique des matériaux conducteurs :

IV.2.3.1. Méthode à 4 fils

Les mêmes connexions utilisées pour mesurer le PTA (méthode des petites variations) sont également utilisées pour mesurer la résistivité par ce que l'on appelle la "méthode à quatre fils" (figure IV.7). Pour cela, nous utilisons les (mêmes) fils des thermocouples $T_{\text{réf}}$ et T_{mod} . Le courant passe au sein de l'échantillon via les fils positifs du thermocouple (Chromel). La tension est mesurée entre les deux autres fils, négatifs du thermocouple, (Alumel).

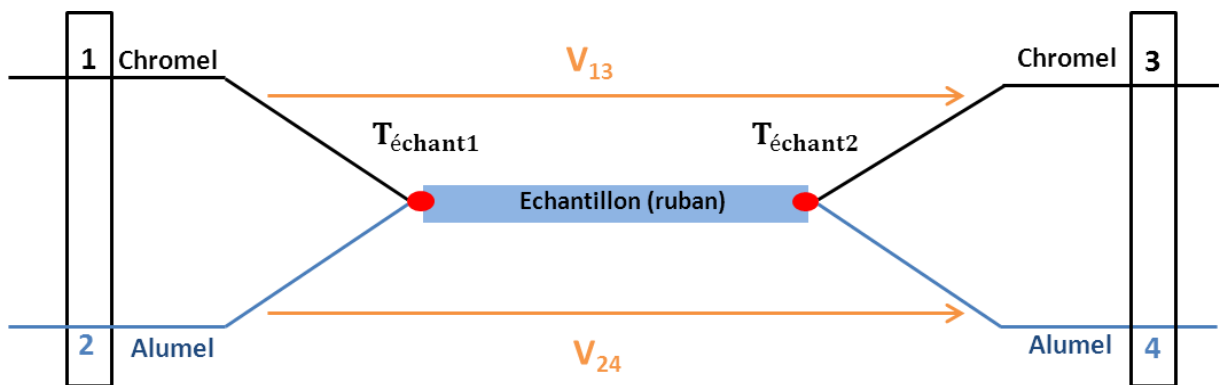


Figure IV.7. Méthode à 4 fils

Les petites résistances de la boule du thermocouple et les résistances de contact entre la boule et l'échantillon sont en série avec l'échantillon et sont ainsi mesurées avec sa résistance. Une estimation donne $\approx 0.005\Omega$. Ces résistances peuvent fausser les mesures surtout dans le cas où l'échantillon a une résistance très faible, Exemple. Le pseudo-alliage à base d'argent AgNi ($R \approx 0.0004\Omega$ à la température ambiante) [10].

Donc, cette technique ne peut être utilisée que lorsque la résistance de l'échantillon est supérieure à 1Ω , où les résistances supplémentaires seront négligeables devant la résistance de l'échantillon.

IV.2.3.2. Méthode à 6 fils

Pour résoudre le problème des résistances supplémentaires indésirables, nous avons introduit dans la technique précédente deux électrodes supplémentaires de même nature (Chromel dans notre cas) entre les deux thermocouples (figure IV.8), cela nous permet de mesurer la tension entre les deux fils et pas entre les deux jonctions, c'est-à-dire au lieu de mesurer la résistivité de l'échantillon entre les deux thermocouples nous la mesurons entre les deux fils de tension. Cette méthode est la plus adaptée pour les très faibles résistances, car les résistances parasites sont en série avec celle du multimètre (quasiment infinie) et par conséquent ne faussent pas les mesures.

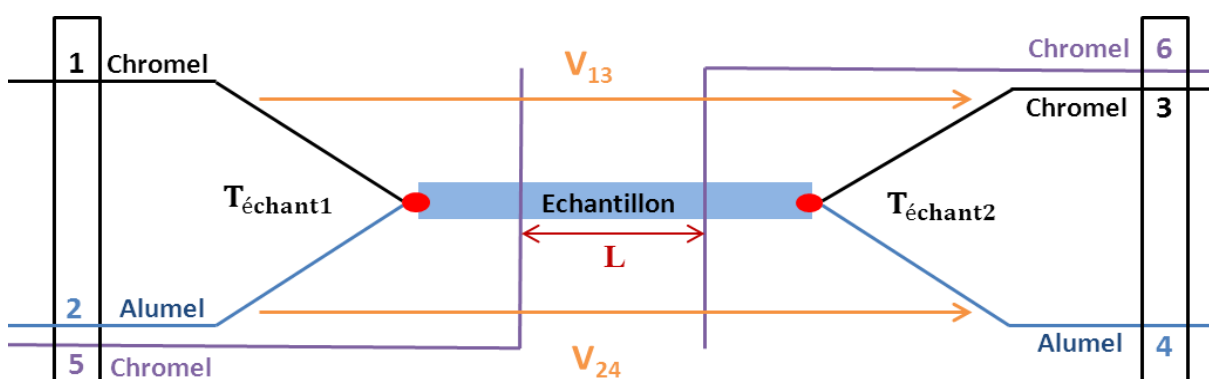


Figure IV.8. Méthode à 6 fils

Les deux méthodes peuvent être utilisées pour mesurer simultanément le PTA, il faut tout simplement introduire un élément chauffant dans le dispositif de mesure pour créer un gradient thermique variable dans le temps, entre les deux jonctions (voir la figure IV.6).

IV.2.3.3. Vraie méthode à 4 fils

Un autre dispositif simple a été également développé au laboratoire pour mesurer la résistivité seule que l'on appelle la vraie méthode à 4 fils (figure IV.9). Dans ce dispositif nous n'avons pas besoin des boules de thermocouples. L'échantillon est un métal intermédiaire entre les fils de chromel et d'alumel et permet de mesurer la température. Néanmoins, il est important de s'assurer d'une très bonne uniformité de la température.

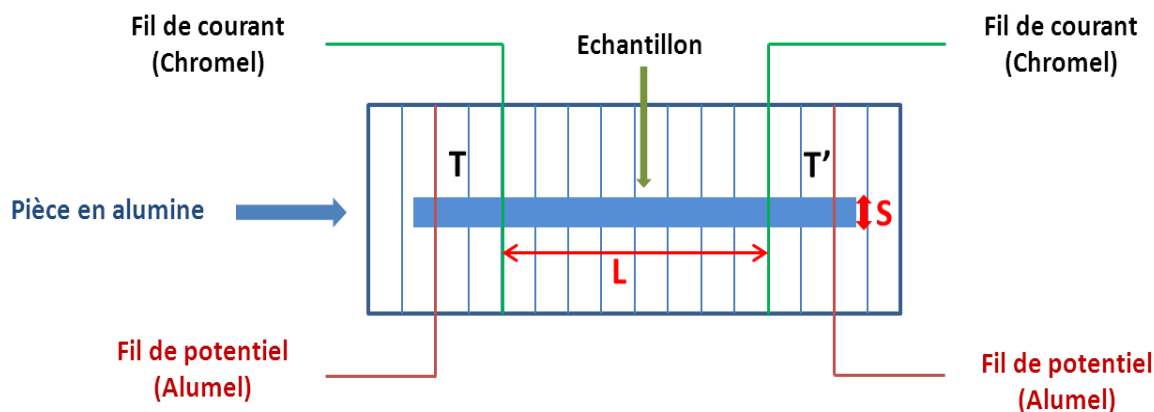


Figure IV.9. Vraie méthode à 4 fils

On va voir plus loin que les résultats obtenus par cette méthode sont très proches de celles obtenues par la méthode à 6 fils, ce que signifie que les deux sont fiables et précises.

IV.2.4. Dispositif d'acquisition des mesures de résistivité et de PTA

Dans la [figure IV.10](#) ci-dessous, nous présentons un dispositif expérimental automatisé permet d'effectuer des mesure de résistivité et de PTA à haute température (la température maximale de nos mesures est 750°C , car nos échantillons sont totalement cristallisés à cette température).

Le dispositif comporte un ordinateur équipé avec un programme LabView (écrit par Mme Gasser), sur lequel on peut sauvegarder les résultats (1), un écran de visualisation (2), un multimètre Keithley permet de lire les canaux relatifs aux tensions ($V_{\text{Rétal}}$, V_{24} , V_{13} , V_{Text1} , V_{Text2} , V_{Rpt} , V_{Tmod} , $V_{\text{Tréf}}$ et V_{cc}) (3), deux sources de courant qui permettent, pour l'une d'alimenter le courant pour la mesure de la résistivité, et pour la deuxième d'alimenter l'élément chauffant auxiliaire pour faire les mesures du PTA (4 et 5), un inverseur de courant (6).

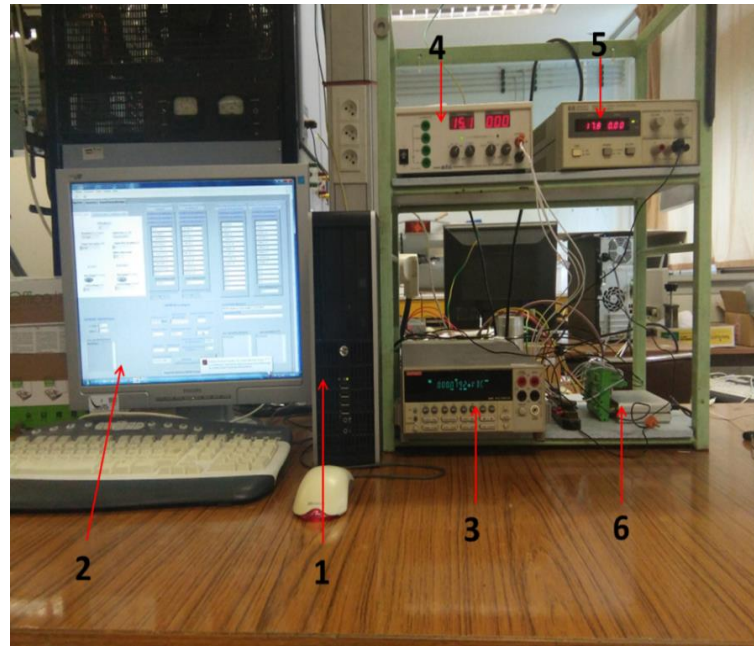


Figure IV.10. Photo du dispositif de mesure

Les mesures sont effectuées à haute températures. Pour cela, on a utilisé un four tubulaire horizontal réalisé au laboratoire, alimenté par un alternostat de tension ajustable (figure IV.11).

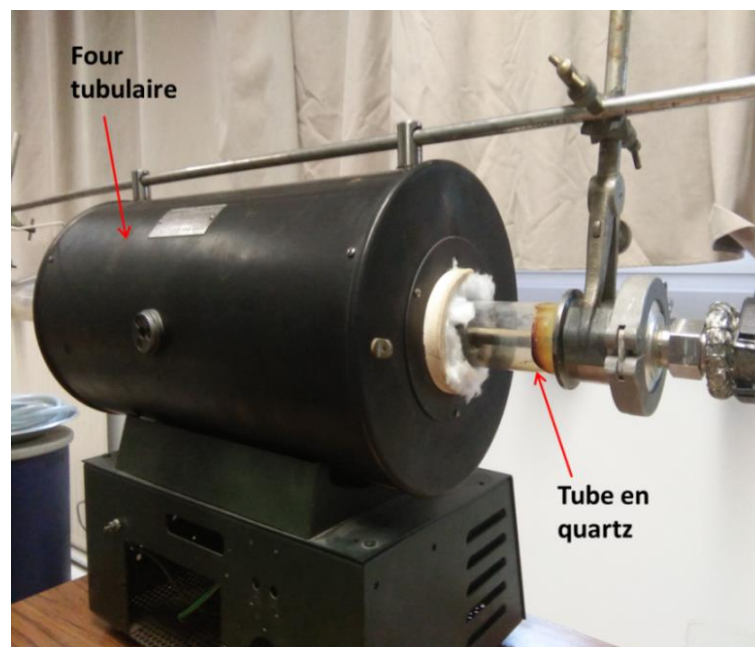


Figure IV.11. Photo du four Tubulaire

Le four utilisé dans nos expériences est régulé par un régulateur de température de type P.I.D. Le réglage des paramètres P.I.D change en fonction de la température et est modifié au cours

de l'expérience, comme il est illustré dans le [tableau IV.1](#). Le gradient de température le long de l'échantillon est réglé en déplaçant le tube en quartz par rapport au four qui est fixé. Les mesures de la résistivité s'effectuent avec une vitesse de montée en température de 0.5°C, qui est fixe au cours de l'expérience. Les mesures de PTA s'effectuent avec une vitesse de 0.3°C/min jusqu'à 100°C puis on augmente progressivement la vitesse de chauffe au fur et à mesure jusqu'à une vitesse de 1°C/min.

Tableau IV.1. Réglage P.I.D du four tubulaire

| | T= 100 | T= 200 | T= 300 | T= 400 | T= 500 | T= 600 | T= 700 | T= 800 | T= 900 | T= 990 |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | U=40 | U=60 | U=65 | U=70 | U=90 | U=100 | U=130 | U=140 | U=160 | U=180 |
| | V | V | V | V | V | V | V | V | V | V |
| Pb1 | 5 | 4.4 | 2 | 1.9 | 2.7 | 2.7 | 4 | 4.4 | 5 | 5.9 |
| Pb2 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 1 | 1.3 | 1.7 | 2.2 | 2.5 |
| dt | 100 | 95 | 51 | 43 | 40 | 34 | 31 | 28 | 27 | 25 |
| rt | 450 | 421 | 220 | 188 | 168 | 177 | 134 | 121 | 116 | 104 |
| Cyl | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| Cy2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |

À haute température les échantillons à mesurer ont tendance à s'oxyder. Il est donc primordial de travailler sous atmosphère protégée ou sous vide, avant de débiter la manipulation nous utilisons un système vide/pression intégré au four tubulaire, pour réaliser le vide et pour appliquer une pression d'argon. Toutes nos expériences ont été faites sous argon, après 5 opérations de vide pression afin d'avoir des conditions expérimentales optimales.

IV.2.5. L'usinage des dominos en alumine

Les dominos en alumine (céramique) sont utilisés pour fixer l'échantillon et pour assurer un bon contact entre l'échantillon et les deux jonctions durant l'expérience, La fabrication des cellules de mesure a été faite au laboratoire, nous commençons par couper un bloc d'alumine (matière primaire) à une certaine épaisseur, ensuite nous utilisons des forets pour percer des trous, ces trous sont utilisés pour faire passer des vis en inox. Ensuite, nous utilisons du papier émeri pour réaliser la forme souhaitée au bloc d'alumine et pour définir une bonne épaisseur. Par la suite nous suivons un protocole de frittage afin d'avoir une bonne qualité de céramique (dur et rigide), ([figure IV.12](#)).

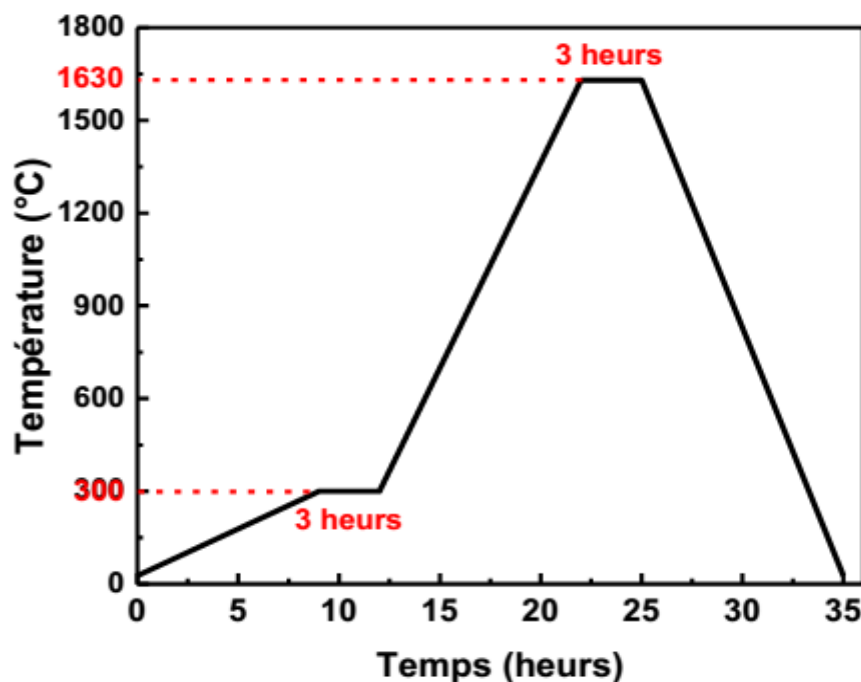


Figure IV.12. Protocole de traitement thermique pour la fabrication des portes échantillons d'alumine

Le protocole de frittage des pièces d'alumine schématisé sur la [figure IV.12](#) est le suivant : une montée linéaire en température de 9 heures à partir de la température ambiante jusqu'à 300 °C, suivie d'un pallier isotherme de 3 heures à cette température, puis on effectue une montée rapide de 10 heures jusqu'à 1630 °C. Après un autre pallier isotherme d'environ 3 heures à 1630 °C, on fait descendre rapidement la température jusqu'à la température ambiante. Finalement, nous obtenons des portes échantillons durs et rigides sous la forme que nous avons besoin. D'un point de vue technique, il est recommandé que toutes les pièces d'alumines soient traitées en même temps afin d'éviter l'effet de retrait dimensionnels [11].

La [figure](#) suivante montre la forme finale des pièces d'alumine obtenus après le frittage

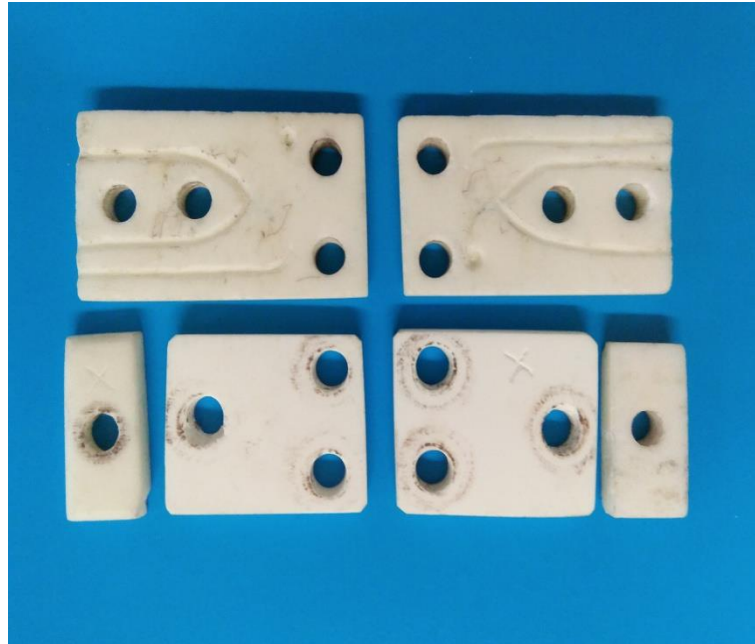


Figure IV.13. Cellules de mesures obtenues après le frittage

Les cellules de mesure sont montés avec des vis en acier inox (ces vis ne montrent pas de pollution à température élevée), sur un barre métallique en acier réfractaire NS30, comme il est illustré sur la [figure](#) ci-dessous, on place les thermocouples dans les cellules de mesure et on pose l'échantillon entre les pièces en alumine et les thermocouples afin d'assurer un bon contact par vissage. Bien que les pièces soient faites spécialement pour assurer le contact et selon la forme d'échantillon à mesurer, il reste encore un risque de perdre le contact à haute température, il est indispensable de réfléchir comment résoudre ce problème.

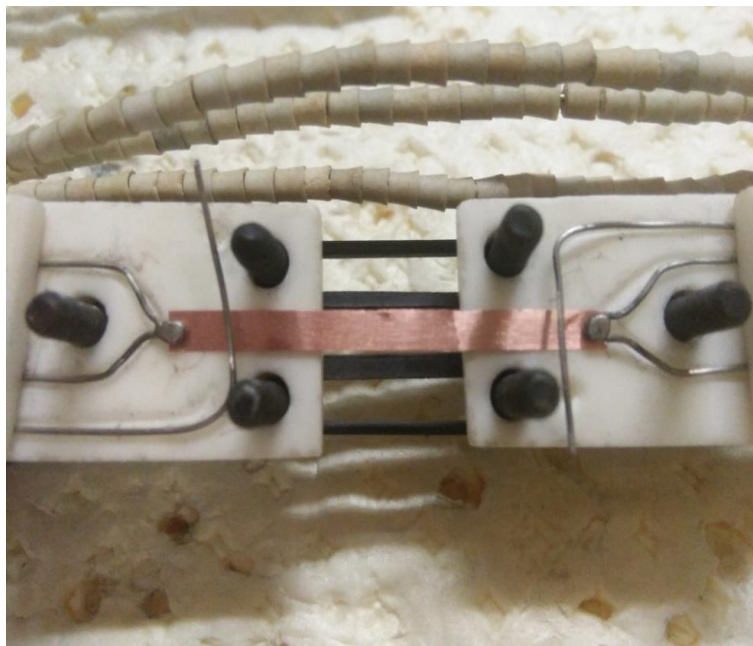


Figure IV.14. Echantillon de cuivre monté dans les dominos (test)

IV.2.6. Étalonnage de la résistivité autour de la température ambiante

Afin d'assurer une bonne précision de la mesure de résistivité à haute température, nous avons étalonné l'échantillon aux alentours de la température ambiante. En effet, l'étalonnage (la précision est estimée de l'ordre de 0.5%) permet à température ambiante de vérifier ou de corriger la constante géométrique et de l'ajuster exactement dans le dispositif à haute température (moins précis) grâce à une équation polynomiale ou linéaire (linéaire dans notre cas) déterminée à partir des mesures de l'étalonnage.

Avant de faire les mesures préalables à la température ambiante, nous faisons des mesures assez précises (dizaines de fois) des dimensions de l'échantillon à mesurer, en utilisant surtout pour mesurer l'épaisseur de l'échantillon un micromètre avec une résolution de 1 micromètre. L'erreur sur la constante géométrique est inférieure à 1% compte tenu des imprécisions sur la longueur, la largeur, et l'épaisseur de l'échantillon.

IV.2.6.1. Choix de la valeur du courant

Il a fallu d'abord trouver la valeur du courant qui permet d'avoir la meilleure précision sans que l'effet Joule n'augmente la température de l'échantillon, sur la [figure IV.15](#) nous présentons, à titre d'exemple, une expérience (test) sur un ruban d'un alliage à base de fer consistant à mesurer la résistivité en augmentant progressivement le courant de mesure (0.01, 0.03, 0.1 et 0.2 A).

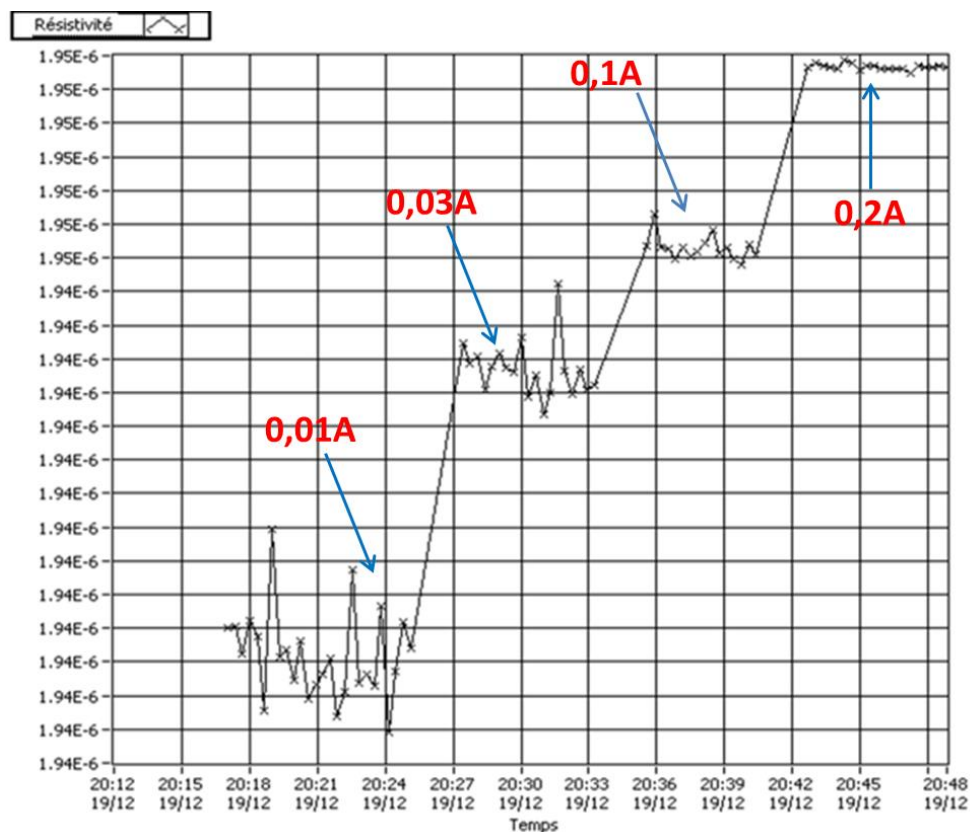


Figure IV.15. Dépendance de la fluctuation de résistivité par rapport à la valeur du courant choisie

La figure montre que les fluctuations de résistivité dépendent fortement de la valeur du courant choisie, on remarque qu'elles diminuent si on augmente le courant,

Donc, pour augmenter la précision de mesure, il s'agit pour chaque échantillon de déterminer le courant le plus élevé possible qui ne provoque pas d'auto-échauffement mesurable, et avec lequel on peut avoir la plus petite fluctuation possible. La valeur du courant utilisé lors de nos expériences de l'étalonnage est de 0.06A.

L'étalonnage de notre échantillon brut ($\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$) est effectué dans le domaine de température de 0 à 50°C, les mesures sont effectuées à partir de la méthode de 4 points à l'aide du dispositif suivant.

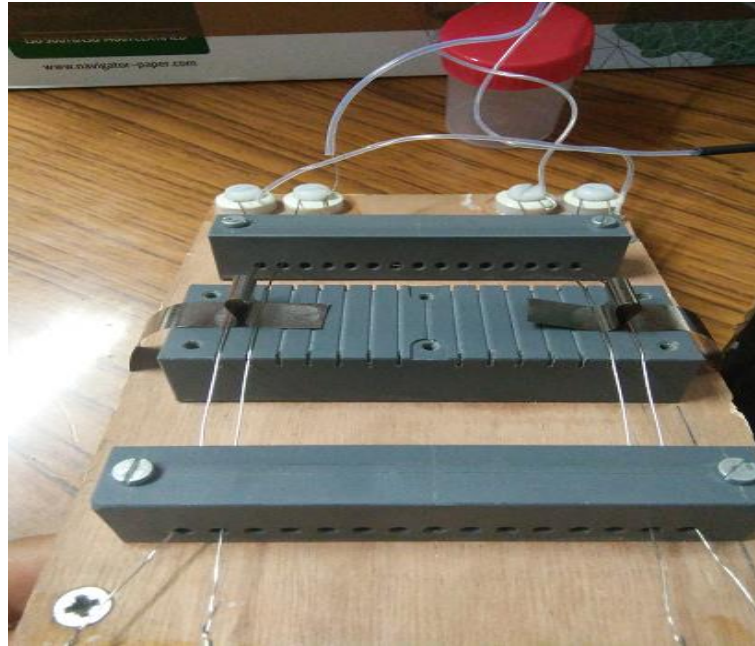


Figure IV.16. Montage en PVC permet de mesurer la résistivité avec haute précision autour de T_{amb} (0-50°C)

On met tout le système dans un tube en PVC placé dans un seau rempli de glaçons. Lorsque la température est stabilisée à $T \simeq 0^\circ\text{C}$ on lance des mesures très fréquentes (toute les 7 secondes), jusqu'à avoir une 50 mesures. On arrête les mesures et on remplit le seau d'eau. On introduit un régulateur de température (figure IV.17) qu'on règle à 25°C et 50°C . Dès que le système atteint l'équilibre thermique nous lançons des mesures fréquentes jusqu'à avoir une cinquantaine de mesures pour chaque température.



Figure IV.17. Régulateur de température

Nous avons donc trois paquets de points aux trois températures et l'on fait l'ajustement linéaire le plus près de ces points (figure IV.18) La loi linéaire déterminée pour notre échantillon a un coefficient de corrélation R très proche de 1.

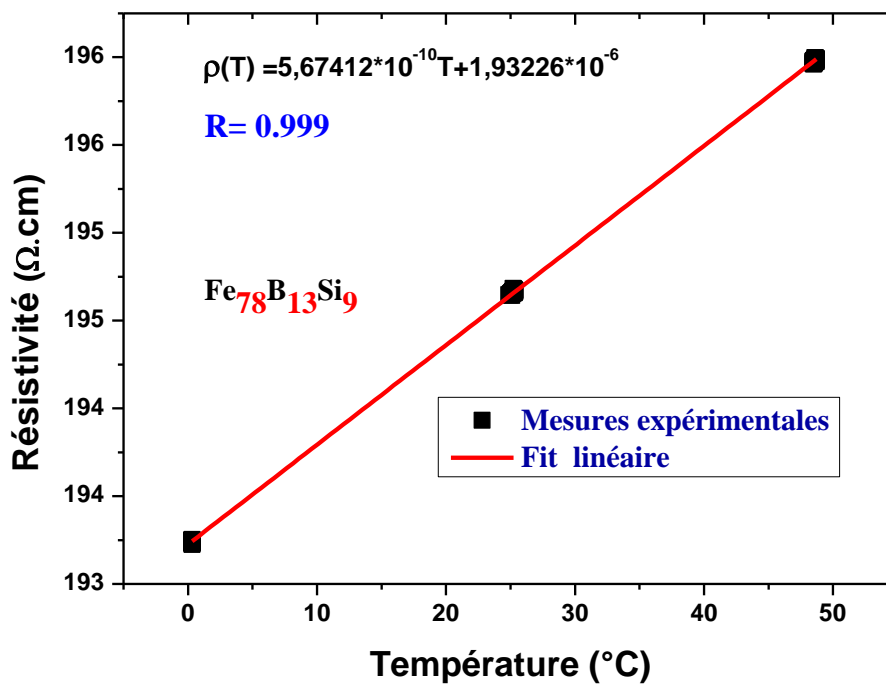


Figure IV.18. Courbe d'étalonnage de l'échantillon $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ brut autour de la température ambiante

L'étalonnage a été fait seulement pour la mesure de la résistivité, car le PTA est une propriété indépendante de la forme d'échantillon. Elle ne dépend pas d'une constante géométrique.

IV.2.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée.

C'est une technique utilisée pour étudier l'évolution thermique des matériaux en caractérisant les transitions des phases structurales. Le matériau à analyser est chauffé dans un dispositif avec le schéma de la [figure IV.19](#). La quantité de matière utilisée est très faible (quelques mg) et les résultats sont obtenus assez rapidement.

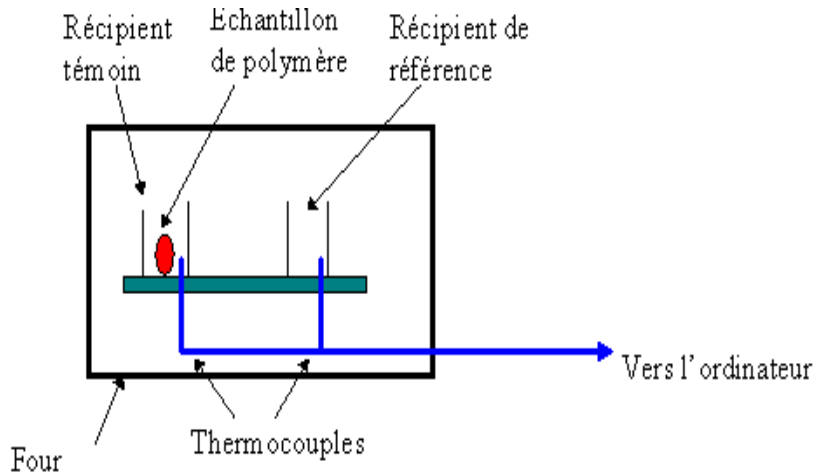


Figure IV.19. Représentation schématique du dispositif de chauffage de la DSC

On observe la présence de deux récipients. Dans le récipient témoin, est placé l'échantillon à étudier. L'autre récipient, qui est vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse d'un $1^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ jusqu'à atteindre $80^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur par le biais d'une carte d'acquisition de données. Celle-ci enregistre la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon représente la quantité de matière ajoutée dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Le but de la mesure en DSC est de déterminer la quantité de chaleur que nous mesurons lors d'une manipulation DSC. Lors de nos mesures nous avons utilisé la Calorimétrie différentielle à balayage METTLER TOLEDO DSC 822 (figure IV.20)



Figure IV.20. Calorimétrie différentielle à balayage METTLER TOLEDO DSC 822

IV.3. Méthodes de caractérisations structurales

IV.3.1 Appareillage de diffraction X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de faibles longueurs d'ondes (λ de 10 à 100Å°).

Ils sont produits par des électrons projetés contre une cible (anticathode). La valeur de λ est déterminée par :

$$\lambda = 12,398/V$$

Avec V la tension accélératrice des électrons en volts.

Quand le matériau est cristallisé, les spectres de diffraction X présentent des pics caractéristiques du matériau constituant la cible (Fe- Co- Cu- Mo-Si...). Le rayonnement K_{α} monochromatique est utilisé. K_{β} nuisible est éliminé par des filtres sélectifs.

IV.3.1.1 La loi de Bragg

Chacun des faisceaux diffractés se comporte en ce qui concerne sa direction comme s'il était réfléchi selon la loi classique de la réflexion sur l'un des plans réticulaires du cristal : chaque

plan cristallographique joue le rôle de miroir et réfléchit environ 10^{-1} à 10^{-3} pour cent de la radiation incidente.

Considérons un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (hkl) définis par leur distance interréticulaire d_{hkl} .

Pour avoir une diffraction, la loi suivante, appelée loi de Bragg, doit être vérifiée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{IV.10})$$

Où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction.

On peut démontrer la loi de Bragg en considérant la [figure suivante](#). La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$. Une interférence additive apparaît lorsque cette différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde λ [12].

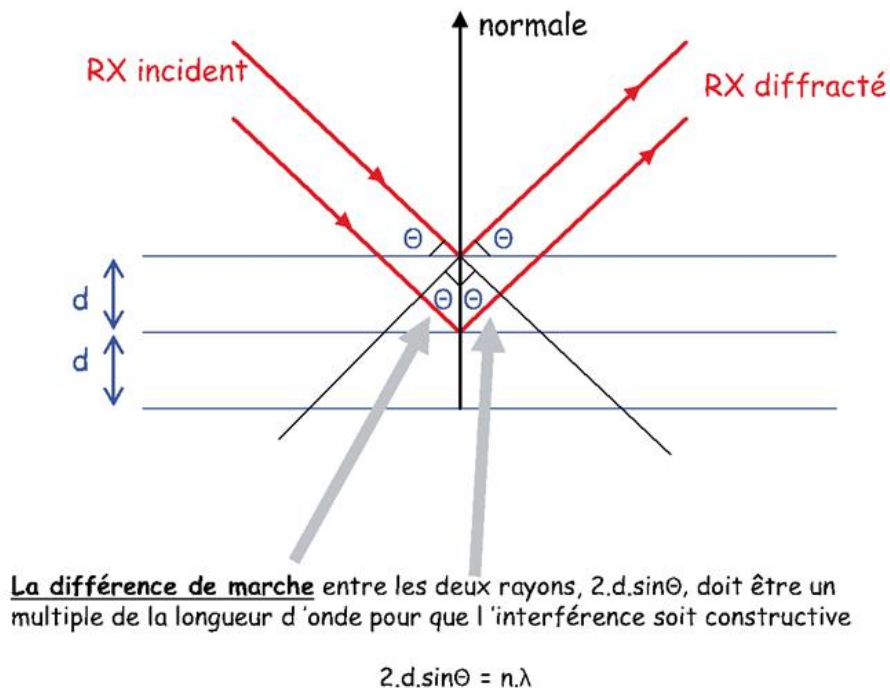


Figure IV.21. Démonstration de la loi de Bragg

Les mesures diffractométriques ont été effectuées dans un diffractomètre Siemens D5000 utilisant le rayonnement du cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1,54\text{\AA}$).

La loi de Bragg exprime une condition nécessaire pour qu'il y ait diffraction mais ce n'est pas une condition suffisante. Il faut que le faisceau diffracté correspondant ait une intensité non nulle. Cette intensité s'exprime en fonction des entiers h' , k' , l' tels que $h'=n.h$, $k'=n.k$ et $l'=n.l$ avec h , k et l indices de Miller de la famille de plans diffractant. L'intensité diffractée peut se mettre sous la forme :

$$I_{h'k'l'} = A \cdot |F_{h'k'l'}|^2 \quad (\text{IV.11})$$

Où F_{hkl} est le facteur de structure pour la diffraction considérée, n l'ordre de la diffraction et A est une fonction de l'angle de Bragg et de divers autres paramètres. Le facteur de structure est un terme qui prend en compte la disposition des atomes à l'intérieur de la maille cristalline, c'est-à-dire le motif.

F_{hkl} s'exprime de la façon suivante :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \exp[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{IV.12})$$

Où s c'est le nombre d'atomes par maille et f_j le facteur de diffusion qui dépend essentiellement du numéro atomique des atomes considérés.

La loi de Bragg étant satisfaite, on aura diffraction si F_{hkl} est non nul, ce qui impose des conditions sur h' , k' et l' . Par exemple pour la structure CFC, $F_{hkl} \neq 0$ si h' , k' et l' sont de même parité ; pour la structure CC, $F_{hkl} \neq 0$ si $h' + k' + l'$ est pair.

Ces règles d'extinction sont résumées dans le [tableau suivant](#).

Tableau IV.2. Règles d'extinction pour la diffraction des rayons X : listes des plans diffractant pour les différents réseaux de Bravais de la structure cubique (marqué d'un X)

| Indices hkl | $h^2+k^2+l^2$ | Cubique simple | Cubique centré | Cubique à faces centrées | Cubique diamant |
|-------------|---------------|----------------|----------------|--------------------------|-----------------|
| 100 | 1 | X | | | |
| 110 | 2 | X | X | | |
| 111 | 3 | X | | X | X |
| 200 | 4 | X | X | X | |
| 210 | 5 | X | | | |
| 211 | 6 | X | X | | |
| 220 | 8 | X | X | X | X |
| 221 et 300 | 9 | X | | | |
| 310 | 10 | X | X | | |
| 311 | 11 | X | | | X |
| 222 | 12 | X | X | X | |
| 320 | 13 | X | | | |
| 321 | 14 | X | X | | |
| 400 | 16 | X | X | X | X |
| 410 et 322 | 17 | X | | | |
| 411 et 330 | 18 | X | X | | |
| 331 | 19 | X | | X | X |
| 420 | 20 | X | X | X | |
| 421 | 21 | X | | | |
| 332 | 22 | X | X | | |

IV.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage donne des renseignements sur la microstructure et la composition chimique des échantillons à analyser. Il permet d'obtenir un grossissement allant jusqu'à 200.000. Un faisceau d'électron est envoyé sur l'échantillon. Ceux-ci réagissent avec la matière en produisant d'autres rayonnements (figure IV.22). Certains d'entre eux sont utilisés pour les études microstructurales.

Le MEB utilise les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et l'émission de rayons X.

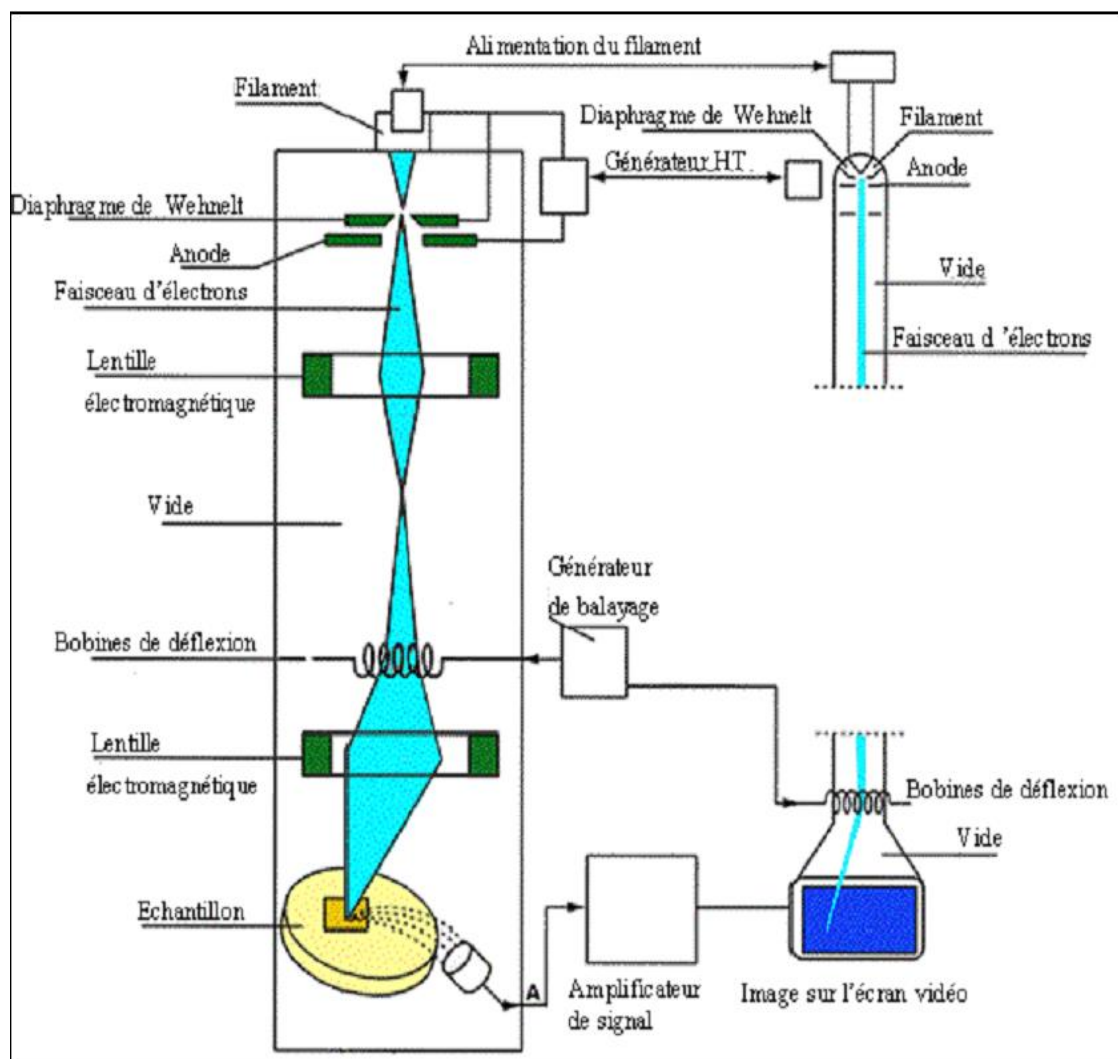


Figure IV.22. Schéma du M.E.B

Le microscope électronique à balayage JEOL JSM-330A que nous avons utilisé est équipé d'un système d'analyse en composition par spectroscopie en dispersion de l'énergie des rayons X (E.D.S).

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 5 et 30 KeV sur l'échantillon à traiter (figure IV.23). Le choc des électrons avec la matière provoque l'éjection d'électrons secondaires (chocs inélastiques), d'électrons rétrodiffusés (chocs élastiques) et de photons X dont l'énergie est caractéristique de l'atome dont ils sont issus. Ce sont des photons qui permettent de faire l'analyse chimique [13].

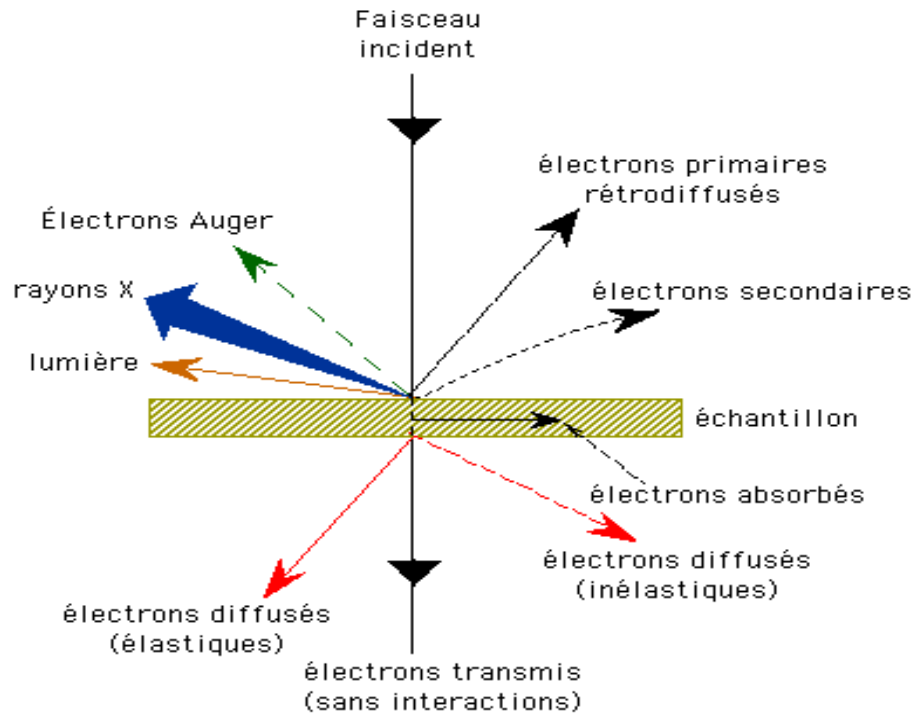


Figure IV.23. Interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon [12]

En effet, l'énergie des électrons incidents est dans la gamme d'énergie des électrons occupant les niveaux des atomes correspondant aux raies K, L et M. Lors du choc, certains atomes de l'échantillon perdent un électron et se trouvent alors dans un état excité. Lorsqu'un électron libre vient occuper la place vacante, il y a émission d'un photon X. Lorsqu'un photon X atteint le capteur, un certain nombre de paires électrons-trous est créé proportionnellement à l'énergie du photon. Comme la diode est polarisée, cette charge est évacuée dans un préamplificateur qui permet d'estimer l'énergie incidente du photon suivant la charge mesurée. Un système de discrimination permet cependant d'éviter le comptage de 2 photons simultanément. La sensibilité de cette mesure est limitée par le bruit thermique de la diode. Ainsi, celle-ci et le préamplificateur sont maintenus à la température de l'azote liquide (77 K). Par ailleurs, pour éviter la contamination de la surface du capteur, la diode est constamment maintenue sous vide et isolée de la colonne électronique par une fenêtre de béryllium, ce qui limite par ailleurs la détection des photons de faible énergie correspondant aux atomes légers ($Z < 11$, l'élément de Bore dans notre cas). Après la mesure de quelques milliers de photons, il est possible de construire un spectre représentant le nombre de photons comptabilisés dans chaque bande d'énergie de 130 eV comprise entre 0 keV et l'énergie incidente des électrons (typiquement 5 à 30 keV).

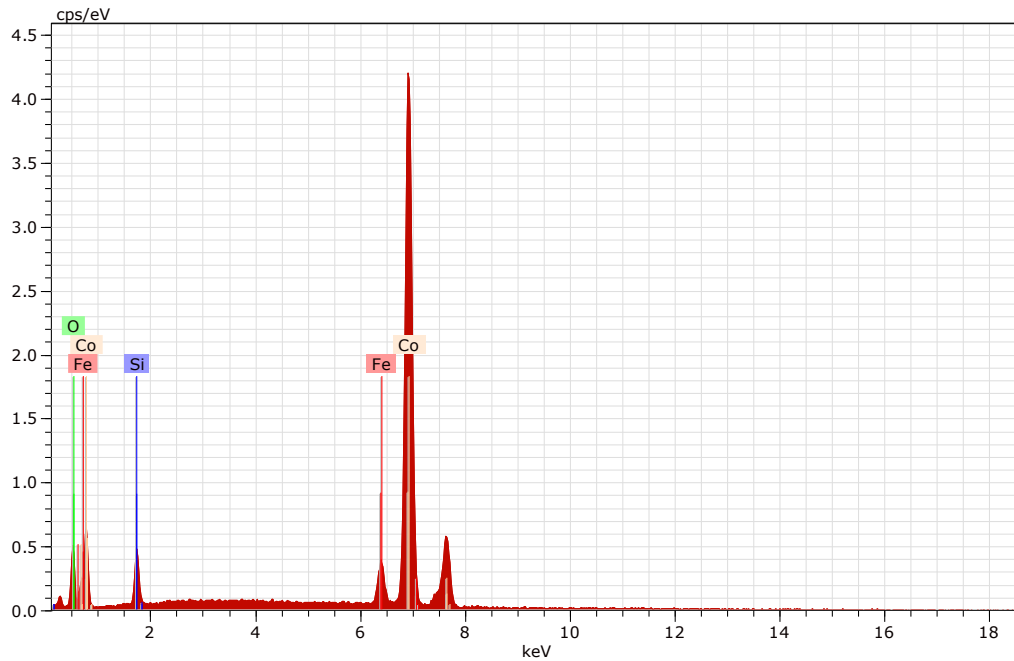


Figure IV.24. Exemple de spectre obtenu par analyse E.D.S

IV.3.4. La Spectroscopie des Photoélectrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons. Elle nous a ainsi permis de suivre les modifications chimiques de surface induites par l'irradiation.

IV.3.4.1. Appareillage

Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre du type Thermo Electron Escalab 250 équipé d'une source de rayons X monochromatiques d'aluminium ($\text{Al K}\alpha = 1486,6 \text{ eV}$).

Cet appareil est équipé de deux parties : une chambre de préparation à 10^{-6} Pa et une chambre d'analyse à 10^{-8} Pa qui sont directement reliées. Le transfert de l'échantillon entre ces deux chambres se fait donc sans remise à l'air. La chambre de préparation contient un réacteur qui réalise des traitements thermiques jusque 500°C sous atmosphère contrôlée. Elle possède aussi une source de Penning (VG-AG 500) qui peut effectuer des irradiations ioniques en incidence normale. La chambre d'analyse contient une source ionique (VG-EX 05) qui peut

irradier ioniquement avec un angle de 38° par rapport au plan de l'échantillon. Elle possède une source d'électrons (« flood gun ») qui permet une irradiation électronique de l'échantillon ou qui est utilisée afin de compenser les effets de charge dus à l'analyse (l'énergie de ces électrons ne dépasse pas 14 eV).

IV.3.4.2. Principe

Au cours d'une analyse XPS, des photons (Al $K\alpha$ ou Mg $K\alpha$) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Si l'énergie fournie par les photons est suffisante, les électrons quittent la surface et sont collectés par un analyseur qui en mesure l'énergie cinétique E_c . Les électrons sont classés et comptés en fonction de leur énergie de liaison E_l ou de leur énergie cinétique E_c . Le bilan énergétique liant ces deux énergies est le suivant :

$$h\nu = E_l + E_c + \varphi \quad (\text{IV.13})$$

Avec : $h\nu$ énergie du photon incident (pour notre étude : Al $K\alpha$ = 1486,6 eV)

φ : Fonction d'extraction du spectromètre

E_l : Énergie de liaison de l'électron avec le noyau

E_c : Énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté

L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique. Des processus de désexcitation peuvent également se produire amenant à l'émission d'électrons Auger. Les spectres obtenus en classant et comptant les électrons en fonction de l'énergie de liaison donnent des informations chimiques quantitatives et qualitatives de la surface de l'échantillon sur une profondeur de 10 à 15 nm. Cette technique détecte et identifie tous les éléments du matériau analysé, exceptés l'hydrogène et l'hélium, tels que $E_{\text{liaison}} < h\nu$ [14].

Lors d'une analyse XPS, des électrons sont éjectés de l'échantillon entraînant, dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition d'un potentiel positif. Cet effet de charge ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. Au niveau du spectre, il se traduit par un décalage en énergie d'une même quantité, de tous les pics. Pour corriger ce phénomène, il faut choisir une énergie de référence qui va permettre d'effectuer un décalage de tous les pics vers une gamme d'énergie cinétique (ou de liaison) plus appropriée. Le carbone de

contamination (pic C 1s à une énergie de liaison de 284.5 eV) est un élément régulièrement utilisé pour ces corrections.

IV.4. Méthodes de caractérisations magnétiques

Principalement, ce sont les méthodes basées sur la loi de l'induction, de loin les plus nombreuses. Il s'agit dans ce cas de mesurer la variation de flux issue de l'échantillon à tester, ce qui est obtenu en mesurant la tension induite dans une bobine de lecture. Deux types de dispositifs sont plus particulièrement utilisés : les magnétomètres à échantillons vibrants (VSM) et les hystérésismètres à induction.

IV.4.1 Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le VSM (Vibrating Sample Magnetometer) permet la mesure du cycle d'hystérésis à partir duquel sont déterminés l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente, le champ coercitif et le champ d'anisotropie. Le principe de ce dispositif expérimental est basé sur la mesure de la tension induite dans une bobine fixe par le mouvement d'un échantillon magnétique polarisé par le champ d'excitation.

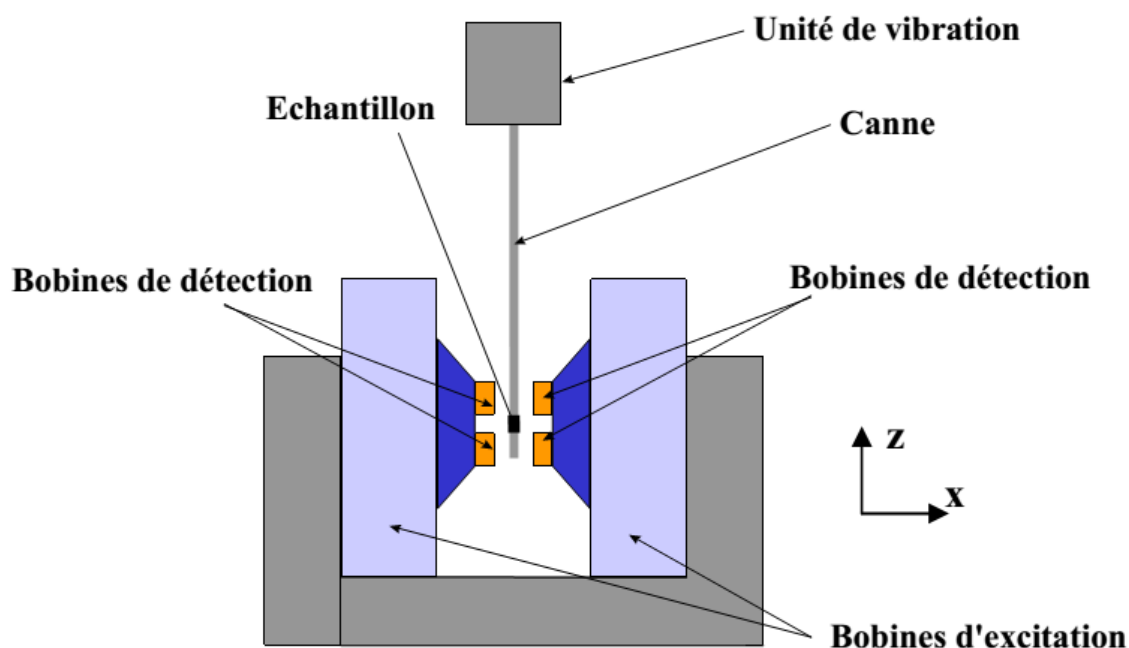


Figure IV.25. Schéma de principe du VSM

L'échantillon est fixé sur une canne qui vibre entre deux bobines et plongé dans un champ magnétique créé par un électroaimant (figure IV.25). Les vibrations de l'échantillon sont verticales (axe z), à une fréquence $f_0 = \omega/2\pi$ et d'amplitude constante z_0 . Le mouvement de

l'échantillon décrit par la relation $z = z_0 \sin \omega_0 t$ provoque une variation de flux (proportionnelle à l'aimantation du matériau) captée par quatre bobines de détection (réceptrices) placées de part et d'autre de l'échantillon. Le champ magnétique est horizontal (axe Ox).

$$e = -\frac{d\phi}{dt} = -m \frac{d(B_x/I)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (\text{IV.14})$$

L'aimantation moyenne de l'échantillon (en Gauss) peut s'obtenir en divisant le moment magnétique (en emu) par le volume de l'échantillon (en cm^3) :

$$4\pi M_s = \frac{4\pi \cdot \text{moment magnétique}}{V} \quad (\text{IV.15})$$

La distance et la géométrie des bobines de détection sont calculées de façon à ce que le déplacement de l'échantillon ait lieu dans un gradient de champ constant. Le signal fourni par ces bobines étant proportionnel à la dérivée première de l'aimantation, après intégration et amplification de ce signal à l'aide d'une détection synchrone, on obtient le cycle d'hystérésis du matériau.

L'appareil permet de mesurer des cycles d'hystérésis de matériaux magnétiques (doux ou durs) dans une gamme de champ généré par l'électroaimant de 10^{-2} Oe jusqu'à $2 \cdot 10^4$ Oe.

IV.4.2 Fluxmètre

Les hystérésismètres plus simples et moins coûteux sont basés sur la lecture des variations du flux dans le matériau provoquées par une excitation H dépendant du temps. Ils sont destinés plus particulièrement dans l'étude des matériaux magnétiques doux.

Un matériau doux idéal est d'abord celui qui peut acquérir une polarisation magnétique de très grand module, disons plusieurs Teslas, dans un champ d'excitation très réduit, il a pour fonction de renforcer ou canaliser le flux d'induction provenant de courants électriques, d'aimants ou d'ondes extérieures, ce qui nécessite les qualités suivantes :

- Une polarisation à saturation $J_s = \mu_0 \cdot M_s$ aussi élevée que possible, la distinction entre polarisation magnétique ($J = \mu_0 \cdot M$) et induction magnétique $B = \mu_0 (H + M)$ étant ici de peu d'importance, vu les faibles valeurs des champs magnétisants.
- Une forte perméabilité, de faibles variations de champ magnétisant devant créer de grandes variations d'aimantation.

Les expériences de fluxmétrie B(H) quasi-statiques sont commandées par un Programme du Professeur Kulik [15]. Le circuit primaire est constitué d'un amplificateur de puissance KEPKO BOP 100-4M (0÷100 V, 0÷4 A), qui est connecté à la bobine de compensation (P).

La KEPCO est en parallèle avec un filtrage de bruit (capacité de $2,2 \mu\text{F} \times 4$). Le secondaire est constitué d'un fluxmètre connecté à la bobine de flux placé sur un banc de mesure où sont placés les échantillons. Pour obtenir une induction B réelle en Tesla, il faut dimensionner (section efficace de l'échantillon) l'échantillon qui doit être le plus long possible dans la direction du champ de compensation. Le cycle d'hystérésis est ainsi obtenu avec une bonne résolution du champ coercitif H_c . Ce dispositif utilise deux bobines de flux de 6600 A/m et 27000 A/m .

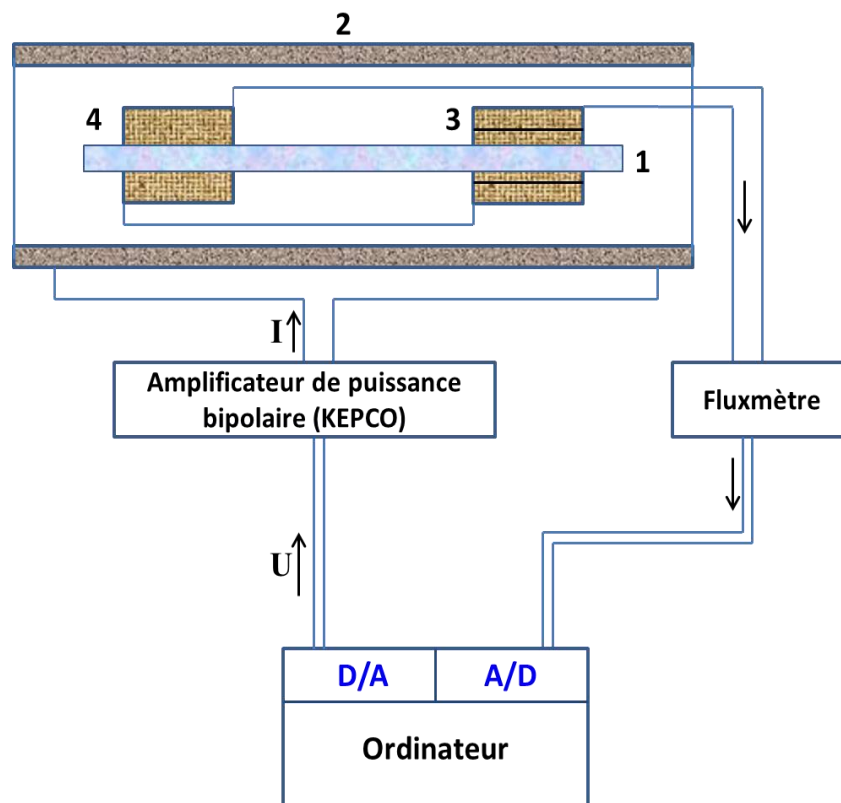


Figure IV.26. Schéma de dispositif de mesure : (1) Echantillon, (2) Bobine de flux, (3) Bobine de détection, (4) Bobine de compensation

Références

- [1] **T. Masumoto**, K. Suzuki, Proc. 4th Conf, on Rapidly Quenched Metals. The Japan Institute of Metal (1982).
- [2] **B. Smili**. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba (Algérie), (2018).
- [3] **M. Narasimhan**– US Patent 4 (1979) 142 571.
- [4] **Y. Matuyama**, Sci. Rep. Tohoku, Univ. 16 (1927) 447.
- [5] **J.E. Ivory**, Rev. Sci. Instrum. 33, (1962), 992.
- [6] **J. G. Gasser**. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Metz, France (1973).
- [7] **M. Ahmed**. Thèse de doctorat, Université de Lorraine (France) & Université de Carthage (Tunisie), (2017).
- [8] **G. K. White**, Experimental techniques in low temperature, Clarendon Press, 1^{re} éd, 1959.
- [9] **J. Martin**, T. Tritt, and C. Uher, High temperature Seebeck coefficient metrology, J. Appl. Phys. 108 (2010), 121101.
- [10] **A.Messaoud**, N. Fazel, L. Garoux, F. Gasser, R. Ben Youness and J.G. Gasser, Journal of alloys and compounds, , 739 (2018), 407-417.
- [11] **B. Smili**. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba (Algérie), (2018).
- [12] Cours MASTER2, **Soltani** Med Larbi, UBMA Annaba, (2018).
- [13] **F. Issaoui**. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012).
- [14] **C. Davoisne**. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France (2006).
- [15] **T.Kulik**, Howard T.Savage, and A. Hernardo, Journal of applied physics, 73, 6855 (1993).

Chapitre V:

Résultats et discussions

V.1. Méthodologie de mesures

Les échantillons utilisés dans ce travail sont coupés à partir de rubans d'environ 25 μm d'épaisseur et de 10 mm de largeur, achetés auprès d'Allied Chemical Ltd (2605-S2). Des mesures de résistivité (ρ) et de pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) ont été utilisées pour étudier le comportement thermique. Les échantillons ont été chauffés en continu dans un dispositif de mesure de résistivité et de pouvoir thermoélectrique absolu, entièrement décrit par [Messaoud et al \[1\]](#) à des températures auxquelles différentes étapes de cristallisation pouvaient être obtenues. La vitesse de chauffage et de refroidissement est d'environ 0,5°C/min afin d'assurer l'équilibre thermique entre le système et le four. Ce dispositif utilise la technique bien connue des quatre fils pour mesurer la résistivité et la méthode des petites variations de température pour mesurer le PTA. Cet appareil est détaillé dans les références [\[2-4\]](#).

Les conditions de traitement thermique ont été sélectionnées en fonction des résultats de résistivité et de PTA de la première expérience de chauffage et de refroidissement ([figure V.1](#)).

Les mesures de DSC ont été effectuées à partir de la température ambiante jusqu'à 750°C à des vitesses de chauffage pris entre 5 et 80 K/min en utilisant un METTLER TOLEDO DSC822. Les échantillons ont été mesurés dans un creuset en platine 70 μL . La masse de l'échantillon varie de 4 à 8 mg. Le four de la DSC a été purgé en continu avec de l'azote 20 ml/min.

Les caractérisations des phases cristallines ont été obtenues au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant le rayonnement Cu K α (1,5406Å) avec un pas de 0.02°.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre Thermo Electron Escalab 250 en utilisant un rayonnement Al K α monochromatique (1486,6 eV), l'énergie de passage de l'analyseur était de 100 eV pour le spectre cumulatif et de 20 eV pour les spectres à haute résolution, la zone analysée était de 500 μm^2 . Les niveaux d'énergie suivants ont été analysés : Fe 2p, B 1s, Si 2p, O 1s, C 1s. L'angle de rétrodiffusion de photoélectrons, entre la surface et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés, était de 90°. L'ajustement de courbe des spectres a été réalisé avec le logiciel Thermo Electron Advantage. Pour le calcul de la composition de surface, les libres parcours moyens inélastiques calculés par [Tanuma et al \[5\]](#) et les sections efficaces de photoémission déterminées par [Scofield \[6\]](#) ont été utilisées.

Les observations de microstructures ont été effectuées au moyen de l'appareil de microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-330A équipé d'un détecteur de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) pour les analyses chimiques. La précision du détecteur est de l'ordre de 1%, et les images ont été collectées à la fois en mode d'image numérisée (SEI) et en mode d'image rétrodiffusée (BEI).

V.2. Transitions thermiques

Lors de nos expériences préliminaires, nous avons évalué le mode de transformation structurale aux moyens de méthodes thermiques, en particulier, l'évolution thermique de la résistivité, du pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) ou effet Seebeck (S) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le but est de faire valider la recherche des températures de transition structurale et magnétique ainsi que les cinétiques, éventuellement, de cristallisation. Les résultats ainsi obtenus permettent d'envisager par déduction les traitements thermiques de reconstruction des phases cristallines pouvant avoir une influence sur les propriétés mécaniques, électriques et magnétiques de cet alliage ferromagnétique.

La dépendance à la température de chauffage de la résistivité (ρ) (figure V.1) mesurée à une vitesse de chauffage constante de 0,5°C/min présente un maximum à environ 420°C \pm 5°C (T_0) suivi d'une chute brusque sous forme de sigmoïde (S) qui atteint son minimum autour de 498°C (T_1). L'évolution de la dérivée de la résistivité par rapport à la température précise cette valeur. Deux autres maxima sont observés à environ 550°C (T_2) et 650°C (T_3).

La cristallisation fait considérablement croître la résistivité de l'échantillon de 50%

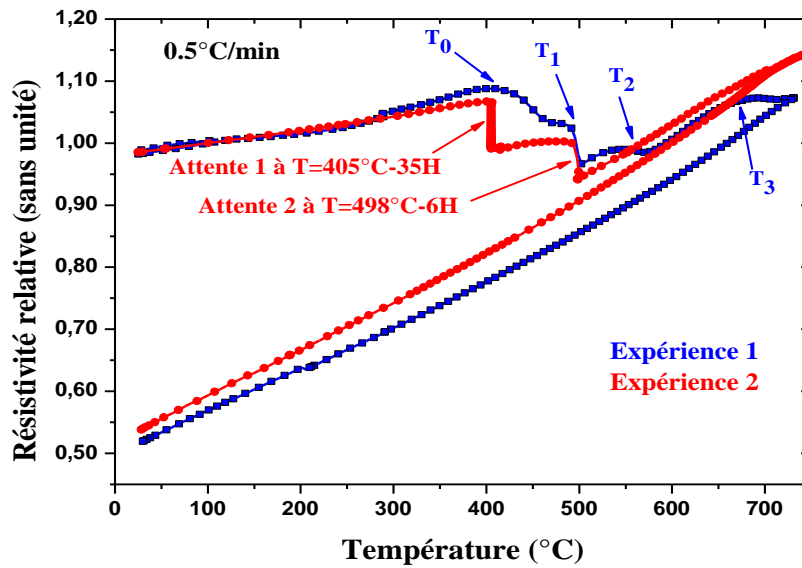


Figure V.1. Résistivité électrique en fonction de la température de ruban amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C

Comme l'évolution de la résistivité et du PTA en fonction de la température et en fonction du temps ne nous donne pas clairement (dans notre cas) le maximum des pics de cristallisation et nous donne que le début de cristallisation, nous avons introduit la dérivée qui est un outil mathématique nous permet de déterminer le maximum des pics significatifs avec précision. Cette opération a été faite sur les résultats de résistivité et de PTA (figure V.2 et V.4).

Les deux courbes (la dérivée de la résistivité et la dérivée du PTA) donnent un seul pic très parlant à $T=499^\circ\text{C}$ qui correspond la deuxième cristallisation, on ne peut pas voir le pic de première cristallisation observée autour de 420°C parce que c'est cristallisation lente et se fait sur une large gamme de température.

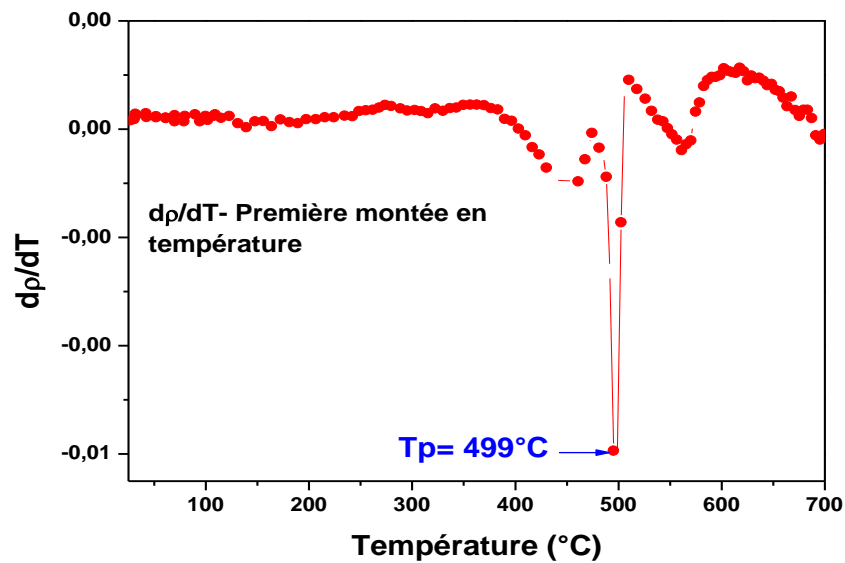


Figure V.2. Dérivée de la résistivité électrique du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ en fonction de la température

L'évolution ultérieure du PTA (figure V.3) ne montre pas clairement les mêmes tendances que pour les deux premières transitions thermiques (T_0 et T_1) mises en évidence dans la résistivité ; après la chute drastique à T_1 , la courbe augmente de façon monotone jusqu'à 750°C , sans accidents.

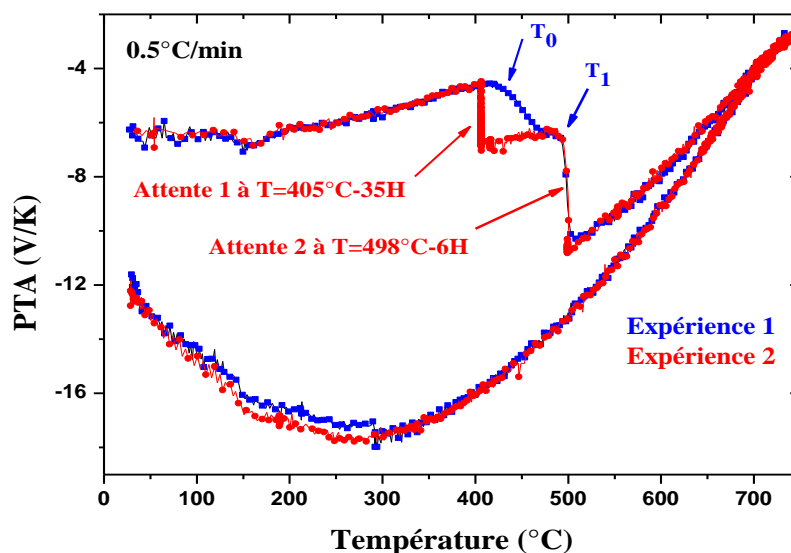


Figure V.3. Pouvoir thermoélectrique absolu en fonction de la température de ruban amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C

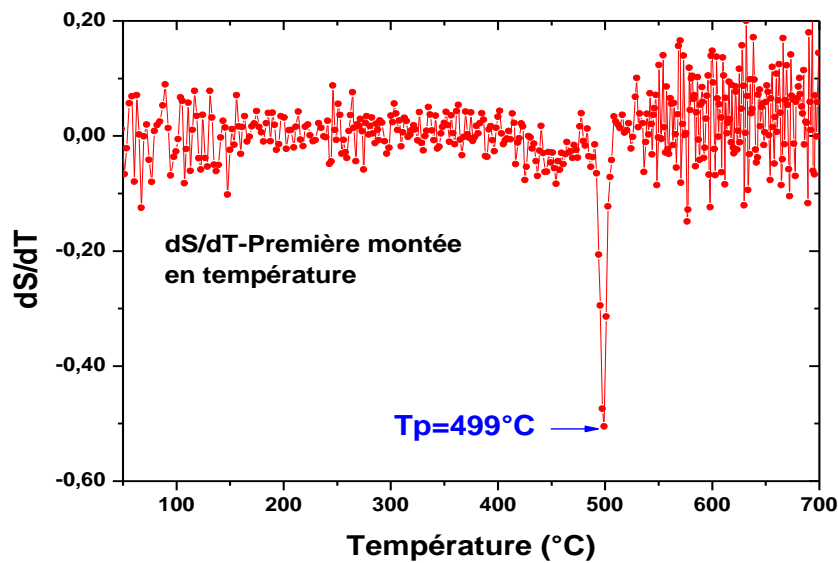


Figure V.4. Dérivée de l'effet Seebeck (S) du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ en fonction de la température

Sur les courbes de refroidissement la résistivité et le PTA diminuent de manière monotone de 750°C à la température ambiante, le PTA commence à diminuer continuellement puis augmente continuellement en dessous de 300°C. Aucun "accident" comme dans la courbe de chauffage (première montée en température) n'a été observée.

L'évolution des deux paramètres est évidemment liée aux événements structuraux au sein de l'échantillon. Le maximum à T_0 sur la [figure V.1](#) est probablement la manifestation d'une compétition entre l'augmentation de la résistivité due à la dépendance en température d'un matériau désordonné et un nouveau comportement à savoir le début de la relaxation structurale. Ce comportement a commencé à la fin de l'augmentation linéaire de la résistivité près de 400°C, ceci est confirmé par les courbes de résistivité et de PTA mesurées à une température constante maintenue à 405°C et 498°C sur les [Figure 4a](#) et [b](#). A cette température (405°C), nous sommes en dessous de la première transition (T_1).

La résistivité ([figure V.5a](#)) et le PTA suivent une loi exponentielle décroissante caractéristique d'un phénomène de relaxation, après plus de 35 heures, la résistivité et le PTA tendent à une valeur asymptotique où la structure de l'échantillon atteint la stabilité. Cependant, on ne peut pas déduire si la relaxation s'est produite dans les nanocristaux de Fe existants ou dans la phase amorphe restante.

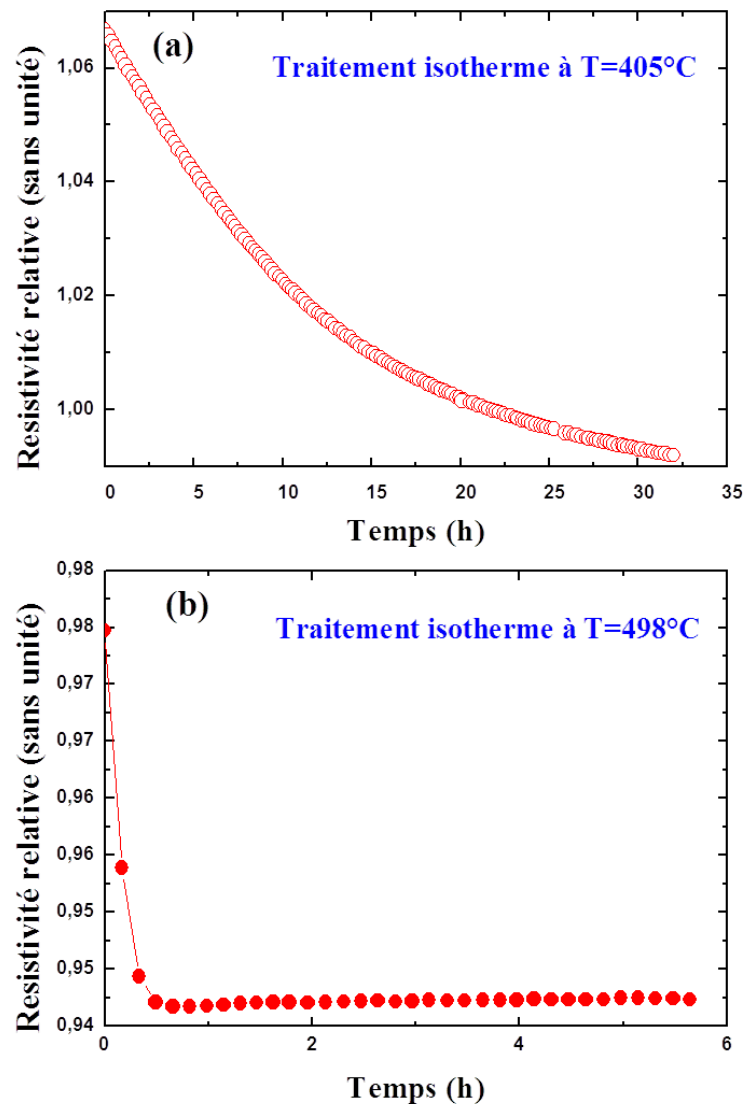


Figure V.5. Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage Fe₇₈B₁₃Si₉ durant 35 et 6 heures, respectivement à (a) 405°C et (b) 498°C

Le maximum à T_0 contient peut être une anomalie due à la température de Curie T_c comme contribution des interfaces de domaines magnétiques impliquées dans un effet de magnétostriction. Cette hypothèse est supportée par des analyse DSC des échantillons brut, relaxés et recuits, où la température de Curie est faiblement dépendante de la vitesse de chauffage et des traitements de recuit en accord avec les effets du traitement de recuit sur le champ hyperfin des atomes de Fe [7]. Ainsi, le maximum à environ 420°C peut être attribué à la transition magnétique. Par conséquent, les tendances générales des courbes isothermes indiquent probablement un processus de relaxation des contraintes dans la structure de l'échantillon qui se termine à environ 420°C, suivi par un plateau d'incubation jusqu'à la

première cristallisation à environ 498°C. La chute abrupte de la résistivité et du PTA à cette température est typique de cette transition structurale [8-11] et conforme au comportement de l'alliage amorphe Fe₇₈B₁₃Si₉ [8]. Dans ce cas, il est probable que les deux phases α -Fe (Si) et Fe₃B nucléent ensemble en même temps, ce phénomène de cristallisation sera développé plus tard.

Les deux autres maximums à environ 550°C et 650°C, selon les évolutions de résistivité et de PTA sont plutôt des relaxations au sein des structures transformées [9] selon leurs caractéristiques devant conduire à une croissance des cristaux par coalescence à partir d'une véritable transition thermique comme celle de 498°C. Cette suggestion est soutenue par l'évolution de PTA, qui augmente sans aucun changement de pente et aucun maximum (accident). On peut en déduire que la véritable transition du premier ordre, comme la cristallisation, se manifeste par la diminution nette à la fois, sur les courbes de résistivité et de PTA, similaire à celle d'un sigmoïde inverse. Cette transition n'est pas modifiée par le recuit isotherme à environ 405°C pendant 35 heures (figure V.5a) sur les courbes de résistivité, c'est à dire que le matériau reste à l'état amorphe, tandis que pour le PTA, les deux maxima de températures supérieures ont disparu (figure V.1 et V.2), La courbe isotherme à 702°C pendant 17 heures confirme à nouveau que les maxima faibles (moins de 1% sur la résistivité) sont des phénomènes de relaxation des contraintes (figure V.6).

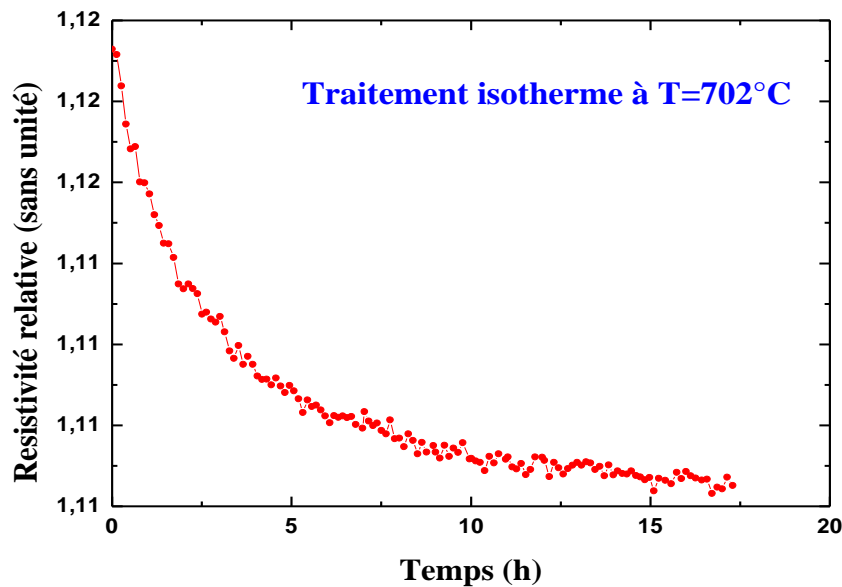


Figure V.6. Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage Fe₇₈B₁₃Si₉ durant 17 heures à 702°C

Nous pouvons également observer sur la [figure V.7](#) que l'évolution de la résistivité en fonction du temps durant 23 heures est clairement exponentielle au début et quasi linéaire au-dessus de 11 heures. La valeur de la résistivité change de 7%, ce changement correspond à une transformation structurale de phase.

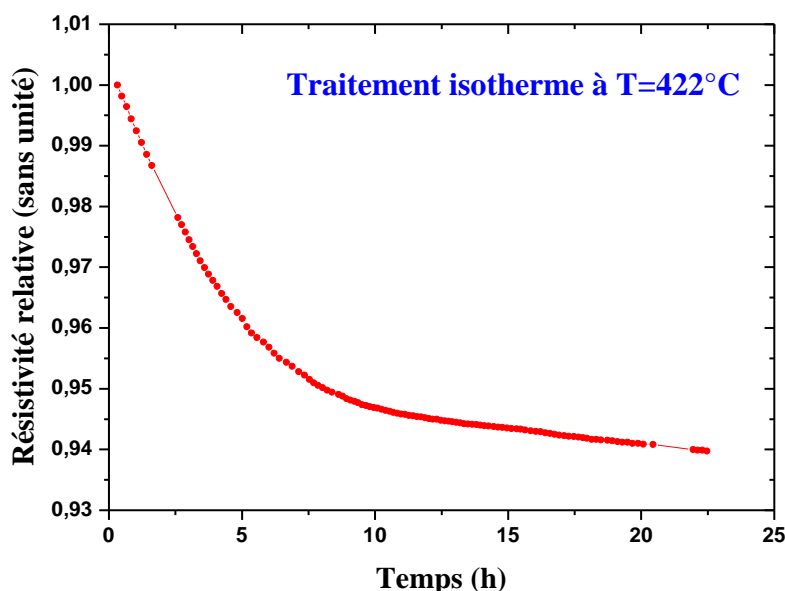


Figure V.7. Evolution isotherme de la résistivité de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ durant 23 heures à 422°C

Les résultats de résistivité décrits sur la [figure V.1](#), montrent que les deux transitions thermiques, apparaissant dans la structure amorphe lors du chauffage montrent distinctement que la première cristallisation de la structure amorphe est un phénomène explosif non diffusif similaire à la transformation martensitique [12] confirmant certains résultats précédents et modèles structuraux (précédents) d'alliages amorphes à base de Fe [13-17]

Cette sensibilité dans les mesures et cette capacité ne se sont jamais révélées auparavant sur les mesures de résistivité et constituent l'une des nouvelles contributions de ce travail, cela sera utile pour comprendre et détecter le processus de cristallisation dans la structure amorphe, cristallisation soit par une relaxation manifestée par une cristallisation maximale ou cristallisation non-diffusive manifestée par une transition forte (type S). On mentionnera que la faible vitesse de chauffage de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ adoptée dans cette étude, stabilise probablement la cristallisation de type S, qui, en fait, se déplace généralement à une température plus basse avec la diminution de la vitesse de chauffage, comme cela est habituellement observé dans les expériences de DSC. De plus, dans le cas de cette étude, le premier pic de cristallisation

diminue après le temps de recuit et disparaît à environ 8 heures alors que la seconde cristallisation reste, cette dernière n'implique apparemment pas les mêmes phénomènes structuraux comme le premier et est probablement une cristallisation induite par l'interface [18]. Cette suggestion est la deuxième nouvelle contribution de ce travail à la compréhension de la cristallisation de la structure amorphe.

Les courbes de résistivité en fonction de la température des alliages amorphes à base de Fe présentent généralement plusieurs transitions thermiques. Cependant, aucune distinction claire dans les caractéristiques des transitions n'est décrite. Cette étude suggère que la première cristallisation peut être considérée comme une transformation des amas atomiques existants [19,20] de la structure isotrope à la structure anisotrope, la deuxième cristallisation se comporte plutôt comme une coalescence du noyau où les interfaces jouent un rôle important [9,21] La formation des phases borures est également impliquée dans la croissance interfaciale.

V.3. Résultats de DSC

La calorimétrie différentielle à balayage DSC a été utilisée pour étudier la cinétique de cristallisation de l'échantillon $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ aux vitesses de chauffage de 5, 20, 40 et 80 K/m. Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur l'échantillon brut $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$, sont présentées sur la figure V.8. Chaque courbe de DSC montre deux pics exothermiques clairement séparés, ceci indique que pendant la transformation, deux phases cristallines principales apparaissent [22]. On peut voir que les pics sont déplacés vers des températures supérieures lorsque les vitesses de chauffage sont plus élevées. Les analyses de DSC donnent également des transformations de second ordre à des températures comprises entre 415°C et 418°C indiquant les températures de Curie T_c . Ces valeurs sont proches du résultat obtenues par Harmlin et al. De $T_c = 413,3^\circ\text{C}$ [23].

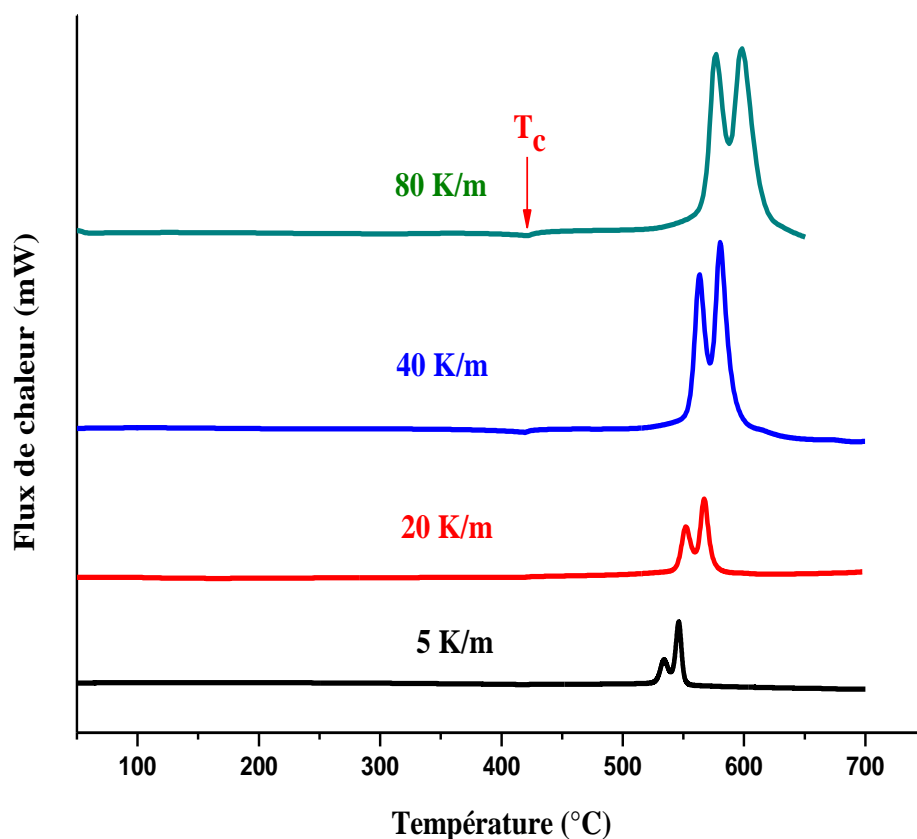


Figure V.8. Thermogrammes DSC de l'alliage amorphe brut Fe₇₈B₁₃Si₉ à des vitesses de chauffage de 5, 20, 40 et 80 K/min

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des échantillons recuits isothermes à 420°C et de l'échantillon chauffé jusqu'à 700°C sont présentées sur la [figure V.9](#). On peut observer à partir de la courbe DSC de l'échantillon recuit à 420°C pendant 8h que seule la seconde cristallisation apparaît. Ainsi, il est montré qu'à cet intervalle de temps de recuit, la première étape de cristallisation a été réalisée complètement. La [figure V.9](#) présente le processus de cristallisation continue et montre la structure entièrement cristallisée sans aucune transition observée dans la mesure de DSC pour l'échantillon traité à 700°C.

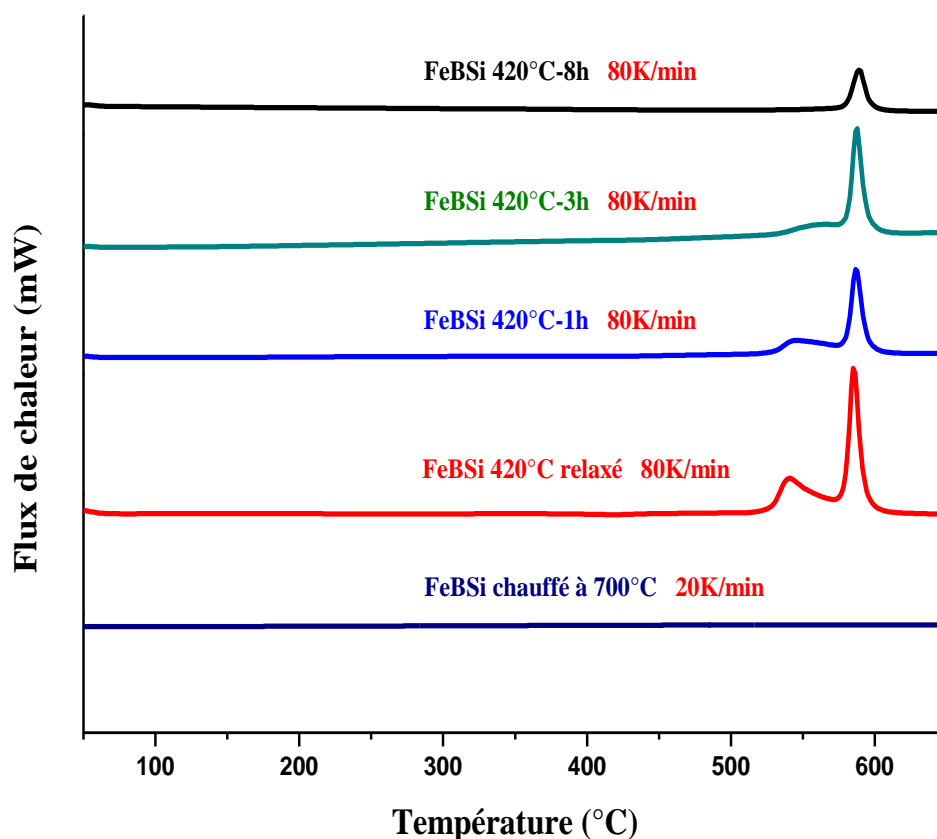


Figure V.9. Les thermogrammes DSC d'échantillons $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ recuits à 420°C et de l'échantillon chauffé jusqu'à 750°C

La cinétique indique que durant les transformations sous l'effet de traitement thermique, deux étapes de cristallisations apparaissent dans le [tableau V.1](#). Les premières températures de cristallisation observées dans les thermogrammes sont déplacées vers des valeurs plus élevées avec le temps de recuit croissant.

Tableau V.1. Evolution des températures de pics de cristallisation T_p en fonction des vitesses de chauffage

| Vitesse de chauffage (K/min) | 5 | | 10 | | 20 | | 40 | | 80 | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | T_{p1} | T_{p2} | T_{p1} | T_{p2} | T_{p1} | T_{p2} | T_{p1} | T_{p2} | T_{p1} | T_{p2} |
| Echantillons | | | | | | | | | | |
| Brut | 534 | 546.1 | ---- | ---- | 552 | 567 | 563.66 | 580.33 | 577 | 598.33 |

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-------|--------|--------|------|------|--------|--------|--------|--------|
| Relaxé | 496 | 536.7 | 506.42 | 548.26 | 516 | 560 | 527.4 | 574.75 | 543.28 | 559.88 |
| 420°C-1H | ---- | ---- | 512.33 | 547.33 | ---- | ---- | 531 | 571.66 | 546.56 | 586.58 |
| 420°C-3H | ---- | ---- | 519.61 | 549.13 | 520 | 560 | 548.33 | 573.66 | 565.24 | 587.92 |
| 420°C-8H | ---- | ---- | * | 548.59 | * | 563 | * | 575.27 | * | 590.18 |

* Absence de pic de 1^{ère} cristallisation

V.3.1. Analyse de la cinétique de cristallisation

Ces transformations de phase peuvent être considérées comme des processus thermiquement activés, dans ce cas, la vitesse de chauffage et les températures maximales T_p sont liés par l'équation suivante :

$$\beta = \beta_0 \exp(-E_a/R.T_p) \quad (\text{V.1})$$

β_0 est le facteur pré-exponentiel

R : La constante de gaz

E_a : L'énergie d'activation thermique

Les résultats des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels des deux événements de cristallisation observés dans les diagrammes DSC sont résumés dans le [tableau V.2](#).

Tableau V.2. Paramètres décrivant la cinétique de cristallisation pour tous les échantillons étudiés

| Echantillon | $E_a(T_1)$ kJ/mole | β_1 K/s | $E_a(T_2)$ kJ/mole | β_2 K/s |
|-------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| Brut | 384 | $5.986 \cdot 10^{23}$ | 308 | $4.277 \cdot 10^{18}$ |
| Relaxé | 311 | $1.209 \cdot 10^{20}$ | 304 | $2.755 \cdot 10^{18}$ |
| Recuit à 420°C 1h | 295 | $7.944 \cdot 10^{18}$ | 315 | $1.871 \cdot 10^{19}$ |
| Recuit à 420°C 3h | 203 | $5.91 \cdot 10^{12}$ | 314 | $1.558 \cdot 10^{19}$ |
| Recuit à 420°C 8h | --- | --- | 296 | $1.362 \cdot 10^{18}$ |

Basant sur le modèle de Kissinger, l'énergie d'activation de première et de deuxième cristallisation peut être dérivée de:

$$\ln(\beta/T_p^2) = E_a/RT_p + Constante \quad (\text{V.2})$$

La figure 3, montre les graphiques de $\ln(\beta/T_p^2)$ en fonction de $1000/T_p$. Nous pouvons utiliser la pente des données ajustées pour calculer l'énergie d'activation E_a . Ensuite, l'analyse Kissinger des diagrammes de DSC donne les paramètres compilés dans le [tableau V.3](#).

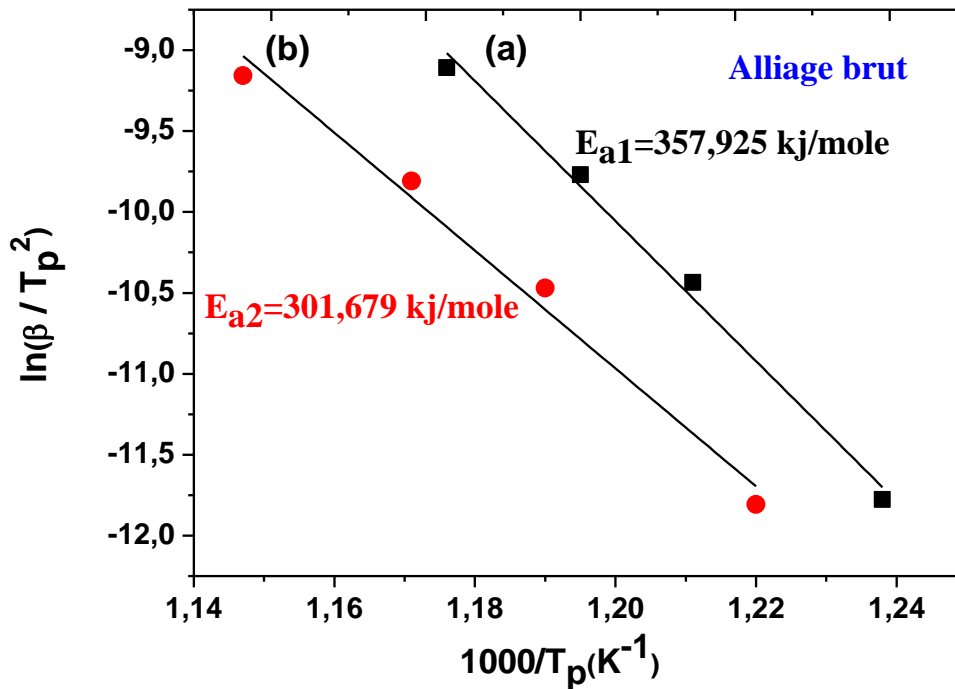


Figure V.10. Tracé de Kissinger et détermination de l'énergie d'activation thermique de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$

Tableau V.3: Valeurs des énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} calculées par le modèle de Kissinger pour l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$

| | |
|---|---------|
| Energie d'activation E_{a1} pour la première étape de cristallisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 357.925 |
| Energie d'activation E_{a2} pour la deuxième étape de cristallisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 301.679 |

Par comparaison, le modèle d'Auguis-Bennet décrit la cinétique de cristallisation en utilisant l'équation (V.3) pour calculer l'énergie d'activation E_a de la cristallisation ainsi que le facteur de fréquence K_0 .

$$\ln(\beta/T_p) = -E_a/RT_p + \ln(K_0) \quad (\text{V.3})$$

La figure V.11 et le tableau V.4 décrivent la déduction de E_a et K_0 avec la même procédure utilisée précédemment.

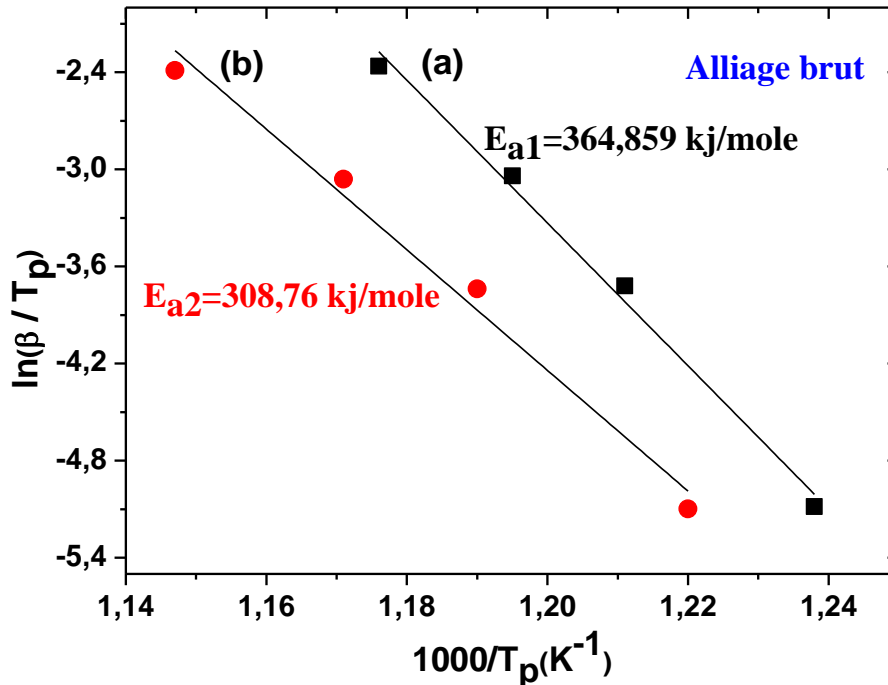


Figure V.11. Tracé d'Auguis-Bennet et détermination de l'énergie d'activation thermique de l'alliage $Fe_{78}B_{13}Si_9$

Tableau V.4. Valeurs des énergies d'activation, E_{a1} , E_{a2} , et de facteur de fréquence K_0 , calculées par le modèle d'Auguis-Bennet pour l'alliage $Fe_{78}B_{13}Si_9$

| | |
|--|---------|
| Energie d'activation E_{a1} pour la première étape de cristallisation (kJ.mol^{-1}) | 364.859 |
| Energie d'activation E_{a2} pour la deuxième étape de cristallisation (kJ.mol^{-1}) | 308.76 |
| $\ln(K_{01})$ | 49.34 |
| $\ln(K_{02})$ | 40.22 |

Ainsi, l'énergie d'activation apparente selon le processus activé thermiquement a été déduite ($E_{a1} = 384 \text{ KJ.mol}^{-1}$) et est en accord avec une évaluation cinétique de la température maximale selon les modèles de Kissinger et Auguis-Bennet [24,25]. plus d'analyse cinétique peut être décrite en utilisant différents modèles comme le modèle AMFK (Advance Model Free Kinetics) développé par Vyazovkin [26,27].

Les résultats de la cinétique des échantillons relaxés et recuits donnent des informations supplémentaires concernant le processus de cristallisation, il est à noter que l'énergie d'activation change fondamentalement lors de la cristallisation.

V.4. Comparaison entre résistivité, PTA et DSC

La DSC est une méthode largement utilisée pour des raisons historiques et par sa facilité de mise en œuvre technique. Elle permet d'évaluer les transformations de phases structurales avec une recherche poussée des énergies d'activation, notamment.

Comparativement, les techniques de mesure de résistivité et de PTA sont relativement plus récentes et moins connues. Un des paramètres les plus importants dans toutes ces méthodes est la vitesse de chauffage. Les valeurs de température de transformation sont décalées entre ρ et la DSC. Ceci est bien connu, plus la vitesse de chauffage est grande plus les courbes sont décalées vers les valeurs les plus hautes des températures.

Dans ce cas d'étude, il n'a pas été possible de comparer les énergies d'activation, compte tenu du manque de test à différentes vitesses pour la résistivité.

Si l'on considère que l'on peut faire ces variations à la même vitesse, le résultat des transformations seront assez proches.

De toute évidence, la résistivité ρ , le pouvoir thermoélectrique absolu (PTA) ainsi que calorimétrie différentielle à balayage (DSC) donnent plus ou moins les mêmes informations aux mêmes vitesses de chauffage.

Remarque : La DSC peut être utilisée à des grandes vitesses de chauffage compte tenu de l'utilisation de masses de matériau très faibles (quelques mg) et le four de chauffage n'a aucune difficulté à fournir des températures élevées. Quant aux valeurs de vitesse de chauffage dans le dispositif de mesure de ρ et PTA, elles sont relativement faibles ; ceci est dû aux grandes dimensions du four et des masses des matériaux étudiés (quelques g).

Finalement, les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients. La DSC est utilisée pour tous les matériaux quant aux méthodes de transport, elles sont limitées à des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Par contre il est possible de réaliser des mesures à vitesse de chauffage nulle (vieillessement) ce qui n'est pas possible en DSC.

V.5. Résultats de la diffraction des rayons X

Comme cela a été montré sur la [figure V.12](#), le matériau tel qu'il a été acquis est un ruban amorphe relaxé qui contient certaines quantités de bcc α -Fe, dont le pic de très faible intensité (110) émerge sur le halo amorphe étiré.

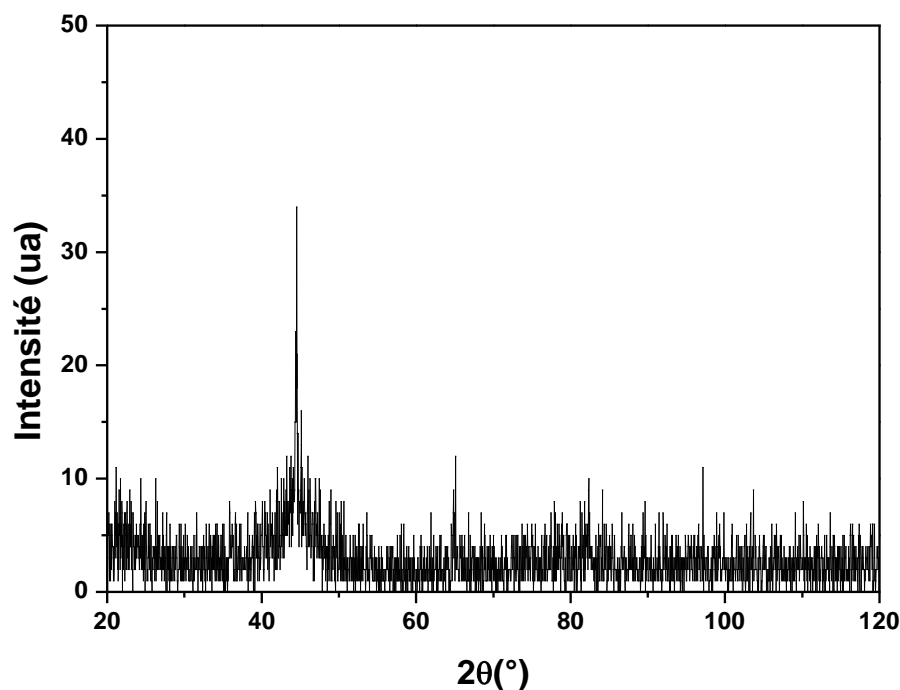


Figure V.12. Spectre DRX de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphe

Les traitements de recuit ultérieurs sur des échantillons du ruban relaxé induisent une augmentation de la quantité de grains bcc α -Fe de la phase amorphe résiduelle avec la formation de borures. Les diagrammes de diffraction des rayons X des rubans recuits sont rapportés sur la [figure V.13a](#), les pics principaux appartiennent à la solution solide bcc α - (Fe, Si) et la phase tétragonale Fe_3B . Les proportions des phases cristallines liées à l'intensité des rayons X indiquent une quantité différente de phases dans les différents échantillons.

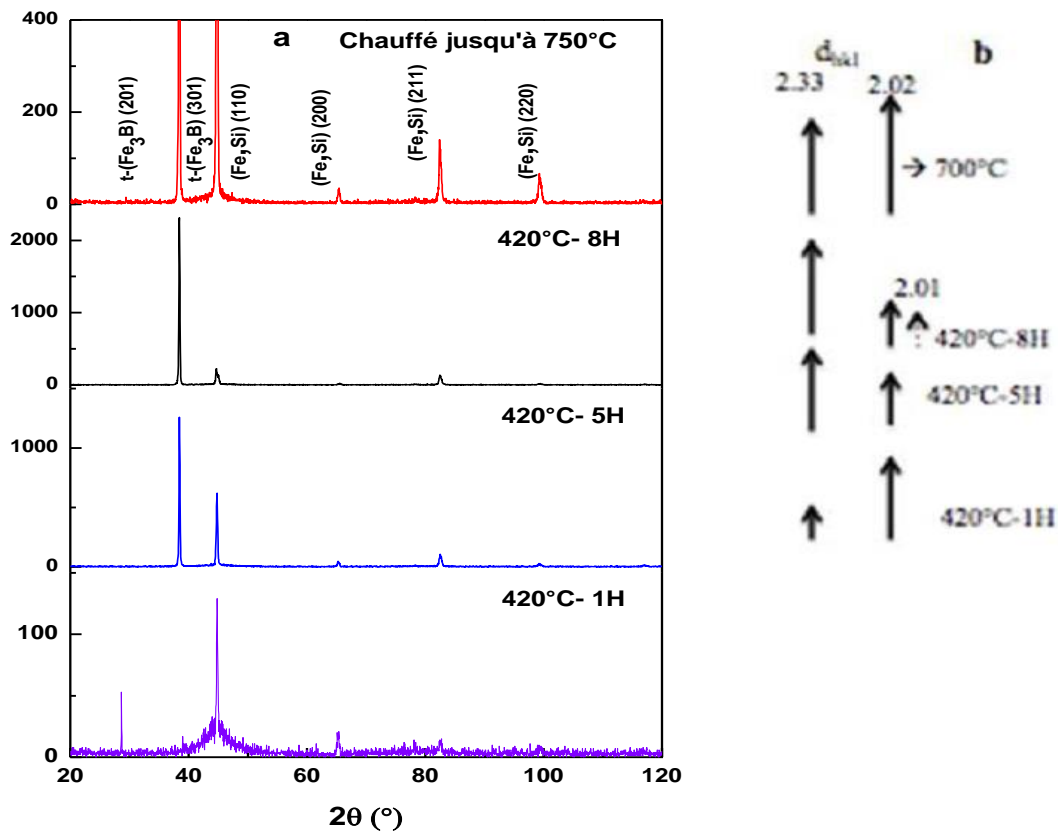


Figure V.13. (a) Spectres DRX de rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ cristallisés après un recuit à 420°C pendant 1, 5, 8 heures et de ruban chauffé en continu jusqu'à 750°C , (b) évolution des concentrations de phases d_{hkl} des principaux pics

À 420°C -1h, le pic (110) de α -Fe qui correspond à d_{hkl} à environ 2,02 nm sur le spectre DRX, peut être observé avec un petit pic (301) de Fe_3B tétragone (t) à $d_{hkl} = 2,33$ nm, ce dernier augmente après le temps de recuit. Cette évolution est représentée sur le schéma de la [figure V.13b](#). On peut observer que le pic à 2,33 nm dépasse celui de 2,02 nm indiquant une augmentation de la quantité de la phase t- Fe_3B . De plus, le pic de 2,02 nm montre un pic latéral à environ 2,01 nm qui est probablement celui de (121) de t- Fe_2B . Cependant, dans le spectre DRX de l'échantillon chauffé à 750°C , l'intensité du pic à 2,02 nm est supérieure à celle du pic à 2,3 nm sans aucun pic supplémentaire de t- Fe_2B , ces observations indiquent que la proportion de α -Fe est plus grande dans l'échantillon chauffé que dans les échantillons recuits. Ainsi, le long temps de recuit favorise la formation de borures.

Par contre, l'affirmation que le t- Fe_2B provient de Fe_3B [12] est encore en débat puisque certains auteurs ont observé cette phase après un court temps de recuit à 500°C [7,18]. Il semble que l'apparition de ces deux phases à haute température ne soit pas seulement due à la

quantité des éléments de B et de Si dans l'alliage [13] mais dépende plutôt de la structure brut, de traitement de chauffage [7] et probablement aux ségrégations de surface.

V.6. Compositions de surface

Après les expériences de résistivité et de PTA, la composition de surface des échantillons chauffés jusqu'à 750°C, recuits à 420°C-5H et 420°C-8H ont été étudiés par XPS. Les spectres d'analyse portés sur les trois échantillons sont similaires (figure V.14a), ils révèlent la présence de divers éléments : carbone (C), oxygène (O), fer (Fe) et silicium (Si). Le large signal O 1s contient des contributions d'oxydes de silicium et de bore (532,2 eV) [18] et d'oxydes de fer (530 eV) (figure V.14b). Le niveau de cœur C1s à haute résolution montre un pic à 284,5 eV associé aux liaisons C-C, probablement dû à la contamination par le carbone de surface (figure V.14c). Le niveau d'énergie de Fe 2p présente deux pics pour l'échantillon chauffé à 750°C à 707 eV et 710,7 eV associé respectivement aux espèces métalliques et Fe³⁺ (figure V.14d). Le niveau du noyau du Fe 2p des échantillons recuits à 420°C est décomposé en deux pics à 708,5 eV et 710,7 eV, pour ces échantillons, un mélange de Fe²⁺ et Fe⁺³ est observé sur la surface. Le pic B 1s est situé à 191,3 eV et associé à l'oxyde de bore (figure V.14e). Le niveau de cœur Si 2p présente un signal à 101,8 eV associé au Si oxydé. L'énergie de liaison du niveau du noyau Si 2p dans SiO₂ est de 103,4 eV. Dans notre cas, SiO_x avec x < 2 sont présents sur la surface des échantillons (figure V.14f).

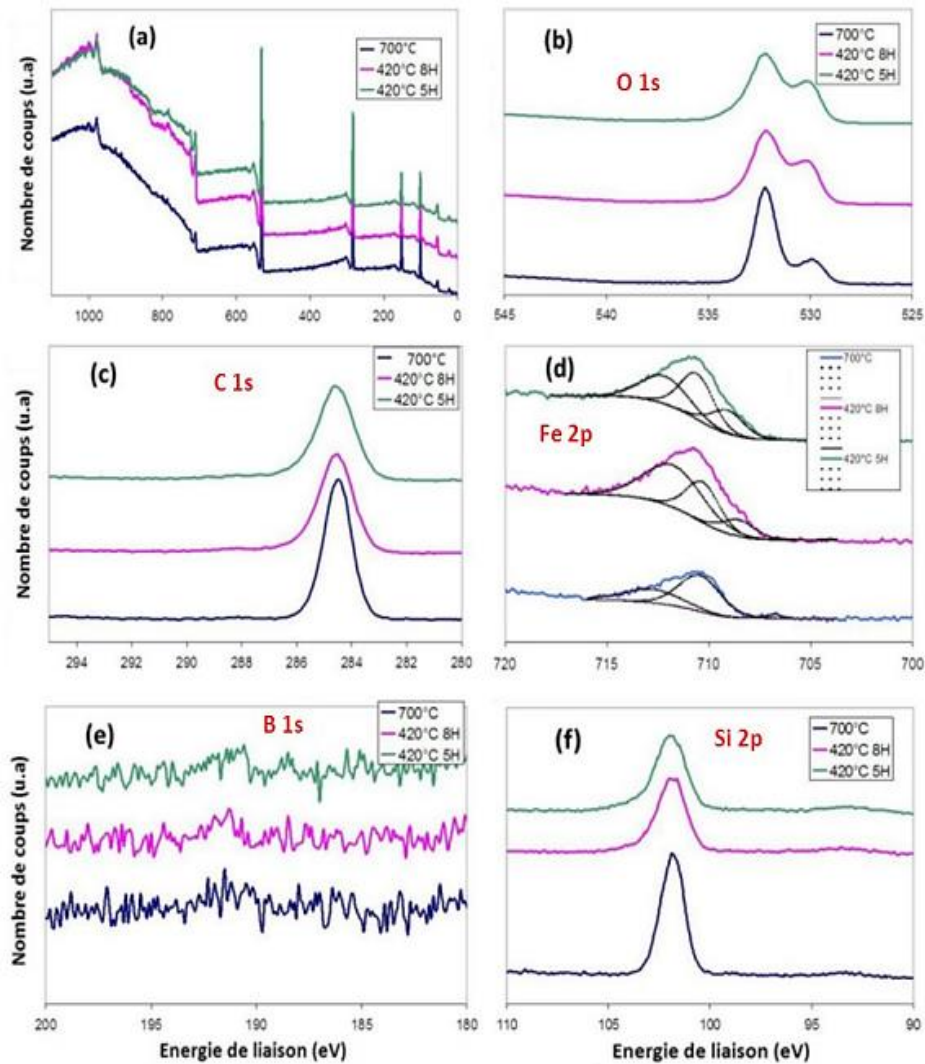


Figure V.14. Spectres XPS des rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ traités thermiquement : (a) Spectres d'analyse obtenus après les différents traitements, (b) Niveaux de cœur de O 1s obtenus après les différents traitements, (c) Niveaux de cœur de C 1s obtenus après les différents traitements, (d) Niveaux de base de Fe 2p obtenus après les différents traitements, (e) niveaux de base de B 1s obtenus après les différents traitements, (f) niveaux de base de Si 2p obtenus après les différents traitements

Le **tableau V.5** présente les compositions atomiques de surface des échantillons. Le carbone est associé à la contamination de surface et n'est pas pris en compte dans ce tableau.

Tableau V.5. Composition atomique de surface de rubans de $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ recuits et chauffé jusqu'à 750°C

| (at. %) | B | Fe^{2+} | Fe^{3+} | Si |
|----------|-----|------------------|------------------|------|
| 750°C | 5,6 | | 6,7 | 87,7 |
| 420°C-5H | 4,7 | 2,6 | 9,3 | 83,4 |
| 420°C-8H | 6,2 | 1,8 | 12,7 | 79,3 |

Quel que soit le traitement thermique, la couche d'oxyde de surface est riche en silicium. Après un traitement à 750°C , l'enrichissement en Si est supérieur à celui du recuit à 420°C et le fer est complètement oxydé (Fe^{3+}). Au recuit à 420°C , une partie du fer est au niveau d'oxydation +II. Lorsque le temps d'oxydation augmente, le bore et la teneur en fer augmentent dans la couche d'oxyde de surface. De plus, le pourcentage de Fe^{2+} diminue.

Les résultats de XPS suggèrent fortement la dépendance de la cristallisation du ruban amorphe $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ sur la composition de surface, où la ségrégation de Si est dominante. Ceci affecte la composition de la phase bcc $\alpha\text{-Fe}$ par rapport à la quantité de solution de Si, c'est bcc $\alpha\text{-Fe}$ ou bcc $\alpha\text{-Fe (Si)}$. C'est la première fois que l'effet de Si est bien établi, ce qui pourrait être impliqué dans la sélection des phases à haute température de borure, Fe_3B ou Fe_2B .

V.7. Microstructures

La [figure V.15](#) montre la microstructure du ruban d'échantillon $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ relaxé chauffé dans le dispositif de résistivité jusqu'à 750°C . Deux zones oxydées (I) et (II) ([figure V.15a](#)) peuvent être observées. Le grossissement de la zone carrée blanche de la [figure V.15a](#) est reproduit sur les figures suivantes. Les [figures V.15b-d](#), présentent la répartition des dendrites en étoile à 4 cotés dans les modes BEI et SEI, en montrant la partie oxydée avec le dernier mode d'image. Les flèches blanches sur les deux figures indiquent la limite de l'oxyde et les cercles blancs la zone où un chemin enroulé des dendrites est clairement observé, la distribution de la dendrite sous l'oxyde peut également être observée. Contrairement à la distribution "aléatoire" bien admise, les dendrites, avec un axe moyen d'environ $3\mu\text{m}$, suivent certaines voies particulières. Ceci est mis en évidence dans l'image filtrée ([figure V.15c](#)) où les directions des dendrites sont représentées par les croix qui tournent l'une autour de l'autre, probablement selon un

angle d'environ 5° . On peut mesurer par exemple des angles de, 15, 20, 30 et 40° . Cette enveloppe de la dendrite frisée est probablement un courant lié à un filament fondu pendant la coulée du ruban. Il s'agit d'un modèle de plis en accord avec la nouvelle approche de la microstructure amorphe décrite récemment par Aboki [28].

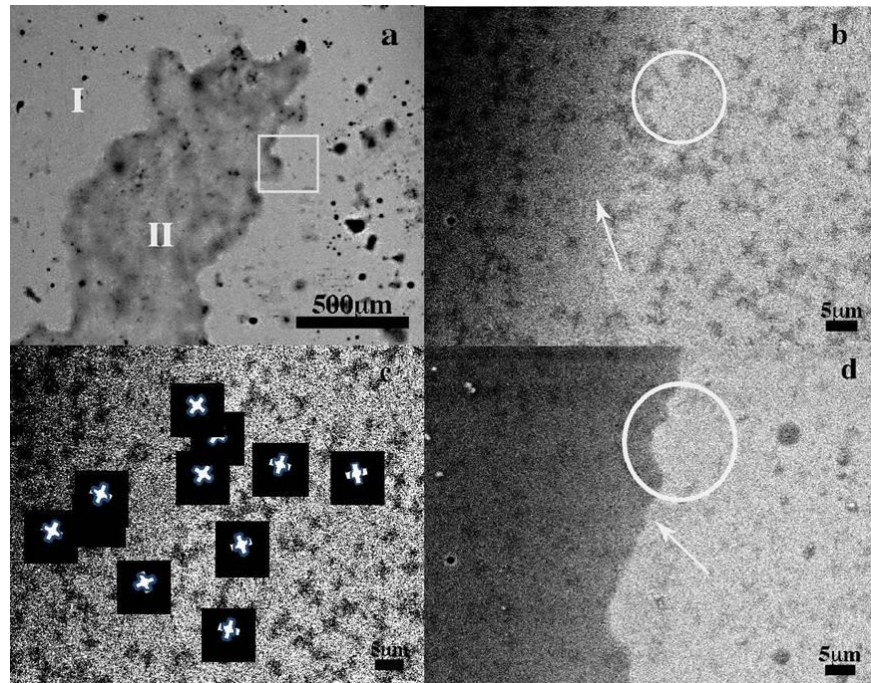


Figure V.15. Microstructures MEB du ruban $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ chauffé jusqu'à 750°C : (a) BEI des deux zones oxydées I et II, (b) fort grossissement BEI de la zone encadrée en (a), (c) taches de direction des dendrites, (d) Microstructure SEI

La même microstructure est observée pour l'échantillon de 420°C -8H sur la figure V.16a avec également deux microstructures de phases. Les grossissements du carré noir sur la figure V.16a sont reportés sur les figures suivantes. La figure V.16b présente la distribution des quatre dendrites similaire à la figure V.15 mais une densité apparente plus élevée avec un axe moyen à environ $3\ \mu\text{m}$ comme sur la figure V.15. Le temps de recuit n'induit pas une croissance de la dendrite mais la formation d'autres dendrites à partir de la phase amorphe résiduelle. De plus, les dendrites sont distribuées sur des chemins bouclés. De plus, les figures V.16c (BEI) et (SEI) indiquent que les dendrites ont une ouverture et une fermeture (voir les flèches blanches à lignes droites) et la présence de rides (voir les flèches doublées). De plus, un motif hexagonal est observé (voir l'hexagone blanc) sur la figure V.16c. On outre, la figure V.16d indique la présence d'un trou ou d'une colline sur la surface. En fait, les axes dendritiques sont des distributions alternatives des trous comme les collines et les vallées

[29]. Une section transversale de cette morphologie serait une ligne dentelée ou en zigzag confirmée par les rides (voir les flèches doublées de noir sur la [figure V.16d](#)).

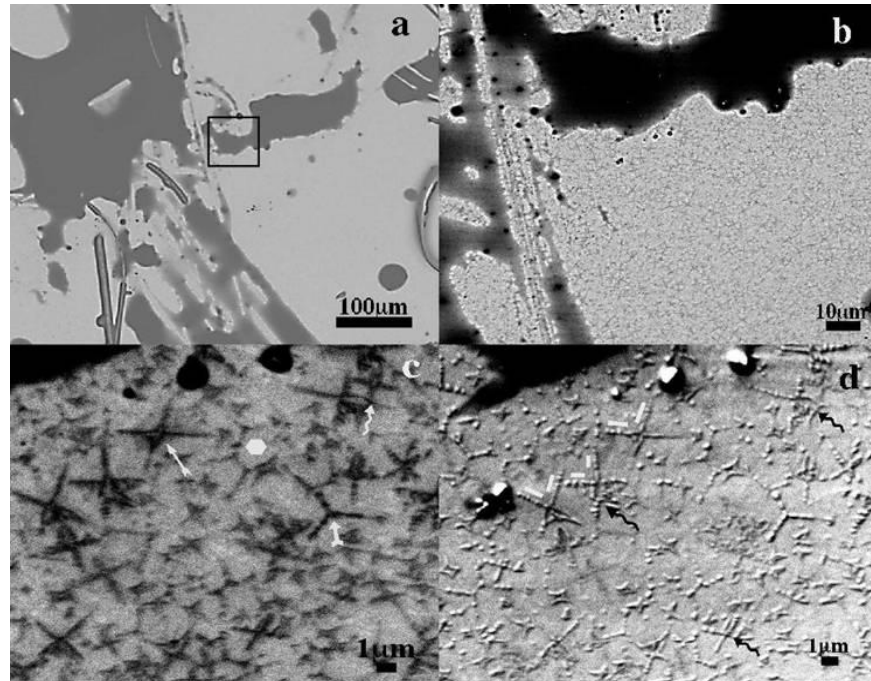


Figure V.16. Microstructures MEB du ruban $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ recuit à 420°C -8H : (a) microstructure SEI de surface à deux zones, (b) grossissement élevé du rectangle noir sur (a), (c) et (d) grossissements BEI et SEI respectifs

Cependant, les analyses XPS indiquent un oxyde mince d'environ 7 nm sur la [figure V.15](#) avec la présence de fer métallique tandis que l'oxyde est épais sur la [figure V.17](#) avec seulement du fer oxydé. Ainsi, les dendrites ne sont pas identiques sur les deux figures suggérant des morphologies simples et creuses.

La microstructure de l'échantillon 420°C -5H est complètement différente ([figure V.17](#)). L'ensemble de la microstructure de la [figure V.17a](#) est couverte par des lignes droites se croisant à un angle apparent d'environ 90 , 80 et 76° (avec $\pm 5^\circ$) et d'autres courbes et leurs complémentarités, le grossissement de la [figure V.17b](#) et [c](#), présente des distributions d'oxydes sur la surface sans dendrites. La zone mise en évidence par le cercle blanc de la [figure V.17c](#) est-elle un sommet d'une dendrite ? Cependant, le spectre DRX indique la présence de bcc $\alpha\text{-Fe}$ (Si) et de Fe_3B dans la microstructure. Une observation attentive (proche) de la microstructure montre de minuscules lamelles blanches contrastées (voir les flèches noires) sur les [figure V.17b](#) et [c](#) ayant une largeur d'environ 100-200 nm. Ce sont probablement la fusion des nanocristaux alternatifs le long des axes dendritiques observés pour les deux échantillons décrits ci-dessus. Ainsi, le caractère dendritique est l'organisation

de nanocristaux et non une croissance dendritique à partir d'un noyau de départ selon le mécanisme classique de nucléation et de croissance. La [figure V.17b](#) montre également certains signes microstructuraux décrits dans la référence [\[28\]](#) comme un coin et des unités de losange.

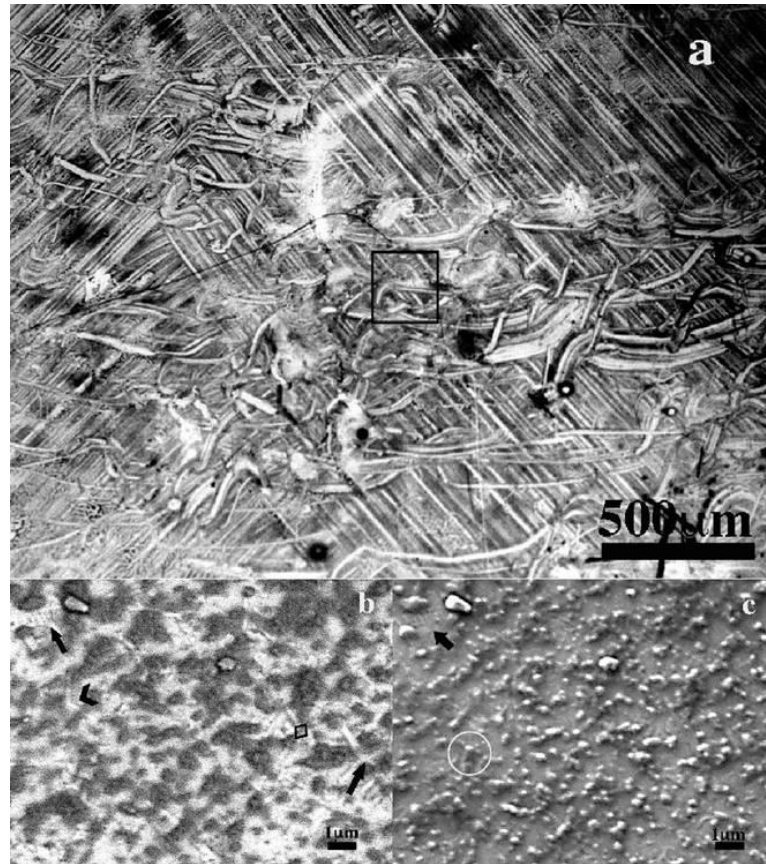


Figure V.17. Microstructures MEB du ruban $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ recuit à 420°C -5H : (a) SEI de la surface, (b) et (c) forts grossissements BEI et SEI de la zone noire quadratique sur (a)

A partir des analyses EDS, il a été possible d'évaluer la répartition des principaux constituants en surface. La concentration en O est stable ([tableau V.6](#)) quel que soit le traitement thermique. La concentration en Si augmente et diminue pour une température élevée et un long temps de recuit. Cependant, la concentration en bore qui semble constante à la surface ([tableau V.5](#)) n'aide pas à déterminer la quantité de bcc $\alpha\text{-Fe}$ et Fe_3B . Dans tous les cas, la concentration de Fe^{3+} est supérieure à celle de Fe^{2+} . En considérant ce dernier, peut conduire à l'association avec le B pour Fe_3B . Cependant, cela suggérera une présence de composés Si-B, qui n'est pas détectée par XPS.

Tableau V.6. Analyses EDS des rubans Fe₇₈B₁₃Si₉ recuits et chauffé jusqu'à 750°C

| (at. %) | <i>Fe</i> | <i>Si</i> | <i>O</i> |
|---------------|-----------|-----------|----------|
| 700°C | 57.1 | 18.3 | 24.6 |
| 420-1h | 59.4 | 11.1 | 29.5 |
| 420-5h | 50.2 | 19.6 | 30.2 |
| 420-8h | 49.8 | 18.5 | 31.7 |

Comme tous les échantillons ont une grande concentration de C qui a été ignorée – considérée comme contaminant - dans la détermination des concentrations rapportées dans le (tableau V.6), d'autres études sont nécessaires pour clarifier le mécanisme de la ségrégation et de l'oxydation du ruban amorphe. La contamination de C peut être vérifiée afin de déterminer si elle se produit pendant les traitements de chauffage ou pendant les préparations de l'échantillon. Néanmoins, l'analyse EDS montrent un accord proche avec les mesures XPS et confirment la séparation de phase qui se produit à la surface des échantillons traités thermiquement qui peuvent résulter de la trempe.

V.8. Propriétés magnétiques

Nous avons effectué deux expériences distinctes au cours du temps avec les mêmes échantillons. La première consiste à évaluer l'aimantation à saturation à champ magnétique élevé et à confirmer le rôle de l'augmentation de la phase α -(Fe-Si) et de la phase t-Fe₃B dans le matériau recuit. La figure V.18 montre l'aimantation d'échantillons recuits en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 2 Tesla (20000 Oersted).

La progression vers la saturation complète semble plus rapide pour les échantillons recuits pendant 3h et 8h avec une tendance à l'anisotropie unidirectionnelle à partir de l'échantillon relaxé (amorphe), la saturation est plus difficile à atteindre et est atteinte au-delà du champ maximal appliqué, ceci suggère que la saturation est facilitée par l'augmentation de la fraction volumique de la phase α -(Fe,Si). Pour l'échantillon relaxé, la relaxation structurale peut entraîner une valeur relativement faible de la saturation par rapport aux échantillons traités de 3h à 8h lorsque la phase magnétique douce α -(Fe,Si) est présente en plus grande quantité.

Afin de mieux définir les propriétés remarquables de ce matériau magnétique doux, nous avons utilisé une expérience de champ magnétique plus faible à l'aide d'un fluxmètre, le champ coercitif H_c et l'anisotropie peuvent être déduite des cycles d'hystérésis pour tous les échantillons. Pour une bonne comparaison, les échantillons amorphes bruts de tirage montrent une faible coercivité H_c et une aimantation assez élevée avec une faible anisotropie magnéto-élastique indiquant un cycle arrondi dans la structure amorphe. Une procédure de recuit sans champ magnétique appliqué donne une forme quelque peu arrondi. Dans ce cas, deux processus sont présents : le mouvement de la paroi du domaine magnétique et la rotation des moments [30].

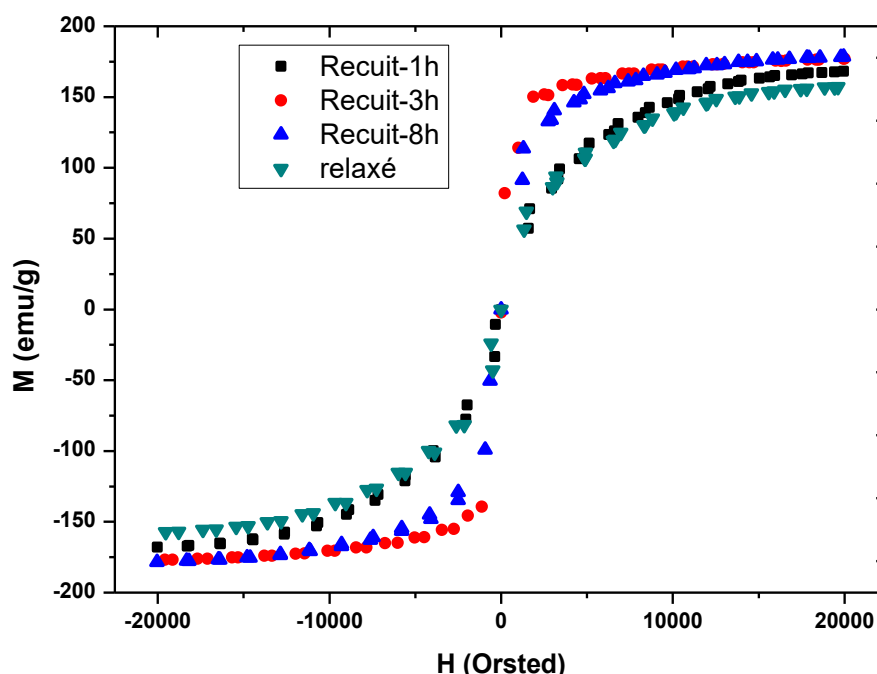


Figure V.18. Magnétisation d'échantillons recuits et relaxé en fonction du champ magnétique appliqué jusqu'à 2 Tesla

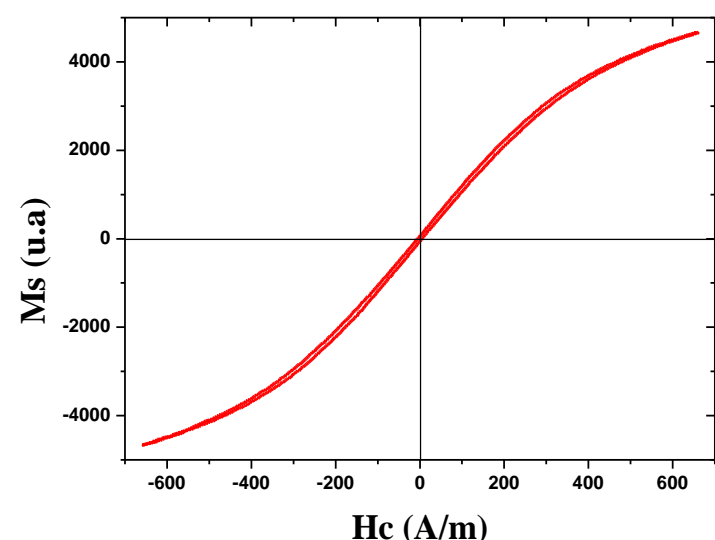
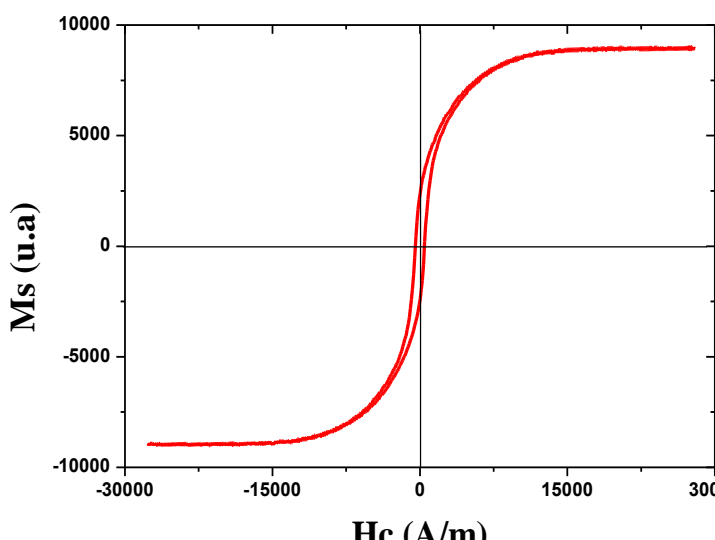
Le [tableau V.7](#), présente quelques valeurs caractéristiques déduites des cycles d'hystérésis pour deux champs magnétiques maximaux appliqués H_{\max} de 1 kOe et 20 kOe (VSM) qui nous donne l'aimantation à saturation M_s en parallèle, les cycles d'hystérésis obtenu par un fluxmètre jusqu'à 27000 A/m (environ 300 Oe) qui nous donne aussi le champ coercitif et l'anisotropie relative.

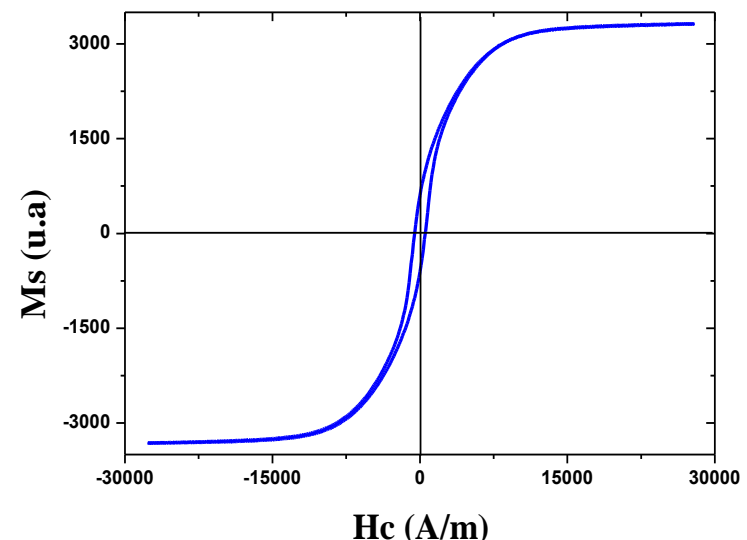
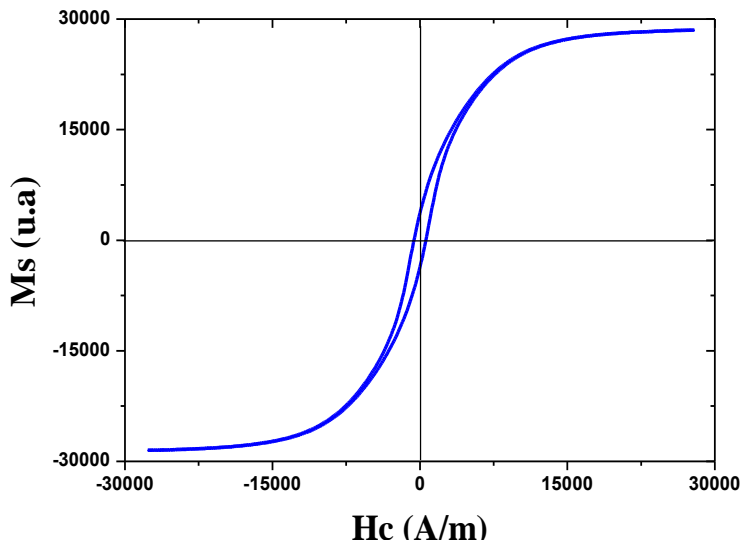
Tableau V.7. Récapitulatif des grandeurs magnétiques remarquables M_s , M_r (VSM) et M_r/M_s (tiré des valeurs arbitraires) et H_c dans le fluxmètre

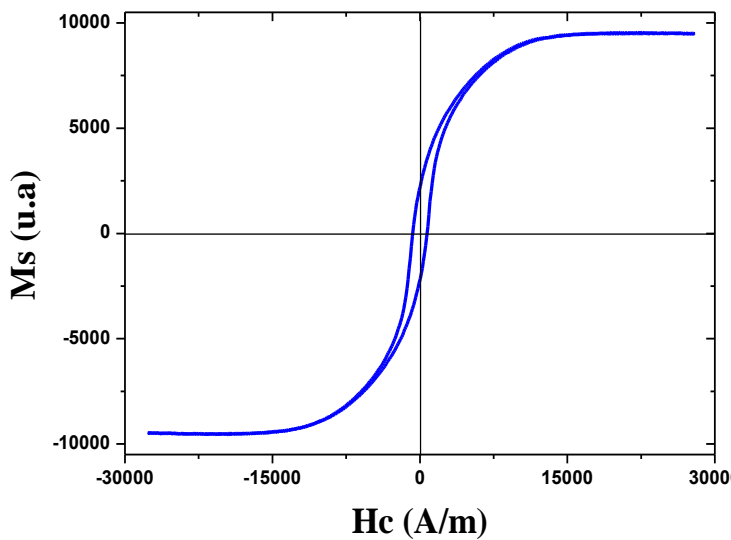
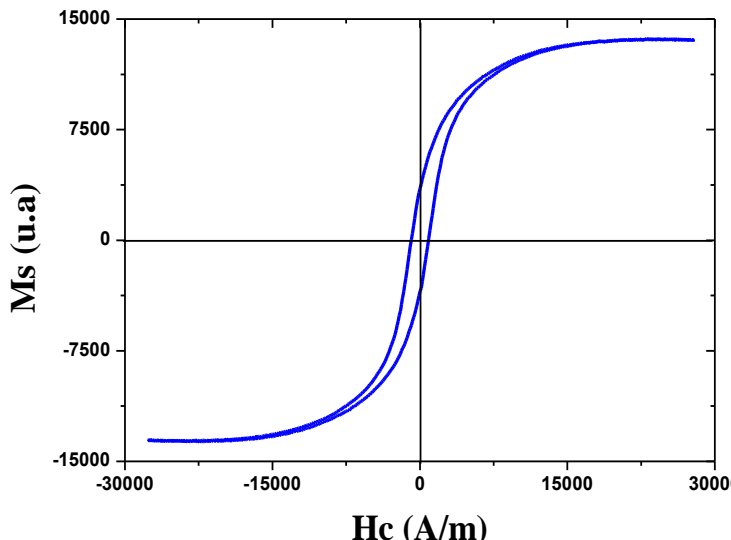
| Echantillon | M_s (emu/g) à 1 KOe VSM | M_s (emu/g) à 20 KOe VSM | M_r (emu/g) à 1 KOe VSM | H_c (A/m) à 300 Oe Fluxmètre | M_r/M_s à 300 Oe Fluxmètre | H_c/M_r à 300 Oe Fluxmètre |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Brut 1 | 116.9 | 162.6 | 4.1 | 22 | 0.0350 | 5.3 |
| Brut 2 | 102.8 | 171.1 | 4.7 | 25 | 0.0459 | 5.3 |
| Relaxé | 51.4 | 157.4 | 17.8 | 460.8 | 0.348 | 25.7 |
| 1h | 46.1 | 168. | 15.2 | 541.3 | 0.331 | 35.4 |
| 3h | 124.6 | 176.9 | 52.5 | 602.4 | 0.422 | 11.4 |
| 5h | --- | | --- | 730.1 | 0.230 | --- |
| 8h | 89.2 | 178.6 | 31.7 | 882.3 | 0.355 | 27.7 |
| 750°C | 105.3 | 166.2 | 50.4 | 989.9 | 0.475 | 19.6 |

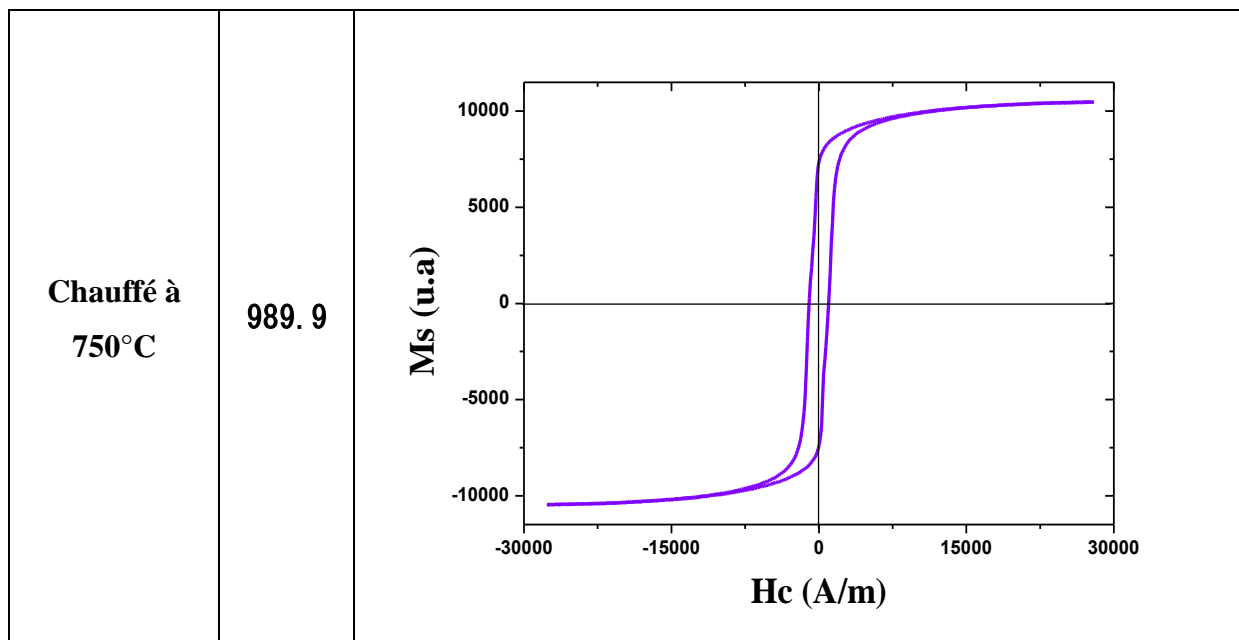
Les alliages amorphes Fe-Si-B qui sont traités à 420°C pendant 1 heure restent amorphes, la relaxation structurale entraîne la formation de la phase Fe_3Si , qui est une phase magnétique douce, pour les alliages recuits, on observe une forte augmentation de la coercivité avec le temps de recuit ([tableau V.7](#)), la croissance des dendrites, mises en évidence dans l'imagerie MEB, introduit des obstacles supplémentaires devant le mouvement des parois du domaine et augmente ainsi la coercivité. De plus, la formation de la phase magnétique dure Fe_3B entraîne une détérioration des propriétés magnétiques douces, et conduit à une augmentation de l'anisotropie magnétocristalline, pour des temps de recuit plus longs allant jusqu'à 8 heures, l'aimantation de saturation continue d'augmenter en raison de la formation de la phase Fe_3Si , la phase Fe_3B continue d'augmenter en parallèle. Lorsque l'échantillon est amené à 750°C, l'aimantation continue à augmenter en raison de l'arrêt de l'évolution de la phase Fe_3B , ainsi que de la progression de la phase (Fe,Si). Ainsi, l'anisotropie diminue du fait de la réduction de l'influence de la phase Fe_3B qui ne progresse plus.

Tableau V.8. Valeurs de champ coercitif obtenues par Fluxmètre

| Echantillons | Hc (A/m) | Cycles d'hystérésis (Fluxmètre) |
|--------------|-------------|--|
| Brut 1 | 22 |  |
| Relaxé | 460.8 |  |

| | | |
|-----------------|--------------|---|
| <p>420°C-1h</p> | <p>541.3</p> |  |
| <p>420°C-3h</p> | <p>602.4</p> |  |

| | | |
|-----------------|--------------|---|
| <p>420°C-5h</p> | <p>730.1</p> |  |
| <p>420°C-8h</p> | <p>882.3</p> |  |



Références

- [1] **A.Messaoud**, N. Fazel, L. Garoux, F. Gasser, R. Ben Youness and J.G. Gasser, Journal of alloys and compounds, , 739 (2018), 407-417.
- [2] **K. Pekala**, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 5304.
- [3] **I. Kaban**, K. Khalouk, F. Gasser, J.-G. Gasser, J. Bednarc'ik, O. Shuleshova, I. Okulov, T. Gemming, N. Mattern, J. Eckert, J. All. Comp. 615 (2014) S208.
- [4] **J.G. Gasser**, J. Phys : Condens. Matter 20 (2008) 114103.
- [5] **S. Tanuma**, C.J. Powell, D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. (1994) 165.
- [6] **J.H. Scofield**, J. Electron Spectr. 8 (1976)129.
- [7] **A.M. Aboki**, G. Bouquet, E. Tronc, J. of Mater. Sci. 26 (1991) 4166.
- [8] **P. Kwapuliński**, J. Rasek, Z. Stoklosa, G. Badura, B. Kostrubiec, G. Haneczok, Arch. of Mater. Sci. and Eng., vol.31, Is.1, (2008)25.
- [9] **J. M. Barandiaran**, L. Fernandez Barquin, J.C. Gomez Sal, P. Gorria, A. Hernando, Solid. State Commun, Vol. 88, No.1, (1993) 75.
- [10] **H. Hillmann**, H.R. Hilzinger, Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Met. London, Cantor, B. (ed), The Metal Society 1 (1978) 380-383.
- [11] **R. Grossinger**, H. Kirchmayr, Ch. Schotzko, Tarnoczi T., Proc. 5rd Int. Conf. Rapidly Quenched Met. Würzburg, Steeb, S. Warlimont, H. (eds), Elsevier Science Publishers B. V. 2 (1985) 1259-1262.
- [12] **T.A. M. Aboki**, Thesis, Univ P. et M Curie, Paris (1997).
- [13] **A. Zaluska**, H. Matyja, J. Mat. Sci. 18 (1983) 2163.
- [14] **J. M. Dubois**, G. Le Caer, Acta metal. 32 (1984) 2101.
- [15] **F. H. Sanchez**, M. B. Fernandez van Raap, J. I. Budnik, Phys. Rev. B 46 (1992) 13881.
- [16] **A. Hirata**, Y. Hirotsu, T. Ohkubo, T. Hanada, Y. Z. Bengus, Phys. Rev. B 74 (2006) 214206.
- [17] **P. H. Gaskell**, J. of Non-Cryst. Solids 32 (1979) 207.
- [18] **A. Zaluska**, H. Matyja, J. Mat. Sci. Lett. 2 (1983) 729.
- [19] **A. M. Aboki**, G. Bouquet, Scripta metal. 21 (1987) 889.
- [20] **A. M. Aboki**, M. Harmelin, G. Bouquet, R. Portier, Scripta Metal. 24 (1990) 1873.
- [21] **T. A. M. Aboki**, Mater. Sc. Eng. A442 (2006) 283.
- [22] **N. Mehta**, K. Singh, N.S. Saxena, Physica B 404 (2009) 2184-2188.
- [23] **M.Harmelin**, E. Etchessahar, J. Debuigne and J. Bigot, Thermochemica Acta, 130, (1988) 177-192.

- [24] **H. E. Kissinger**, Anal. Chem. 29, 1702 (1994).
- [25] **J.A. Augis**, J. E. Bennet, J. Therm. Anal. 13, 283 (1978).
- [26] **S.Vyazovkin** , Thermochem. Acta, 194, 375-383 (1992).
- [27] **S.Vyazovkin** and C. A.Wight, Annu. Rev. Phys. Chem, 48,125-149 (1997).
- [28] **T. A. M. Aboki**, Metals 3 (2013) 159.
- [29] **T.A.M. Aboki**, EPJ Web of Conferences 15 (2011).
- [30] **M.L. Soltani**, A. Touares, Tiburce A.M. Aboki, and J.G. Gasser, EPJ Web of Conferences, 07002 (2017) 151.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous étudions l'influence des traitements thermiques sur les propriétés structurales et magnétiques du $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ brut de trempe et réarrangé après relaxation des contraintes. Le comportement de cristallisation des rubans $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ amorphe et traité a été revisité. Les mesures ont été effectuées au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et au moyen des mesures de résistivité électrique (ρ) et de pouvoir thermoélectrique absolu (PTA), qui constitue une nouveauté dans l'étude de ce matériau. Dans les échantillons bruts, deux pics de transition se produisent à environ 552°C et 567°C , mais dans un échantillon relaxé, les points de transition ont été trouvés à environ 516°C et 560°C pour des vitesses de chauffage de 20 K/min . La cinétique de cristallisation a été déduite pour tous les échantillons étudiés. Toutes les transitions thermiques au cours du chauffage sont survenues à la fois dans la résistivité et dans le PTA, y compris la transition magnétique (420°C), la première cristallisation (498°C) et la seconde cristallisation (550°C). Les différences dans les valeurs des températures sont dues principalement aux vitesses de chauffages différentes. Les deux dernières montrent des caractéristiques distinctives, indiquant des mécanismes différents comme l'orientation anisotrope pour la première, et la cristallisation induite par l'interface pour la seconde.

Des échantillons relaxés ont été chauffés dans le dispositif de résistivité jusqu'à 750°C et recuits au voisinage de la température du plateau d'environ 420°C pendant 1, 3, 5, 8 heures respectivement. Ces rubans commercialisés contiennent une faible quantité de $\text{bcc-}\alpha\text{Fe}$, il en résulte une cristallisation de la phase amorphe restante confirmée par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et mise en évidence par des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX). Le recuit du ruban trempé montre l'apparition de $\alpha\text{-(Fe,Si)}$ et Fe_3B tétragonal résultant de la cristallisation de la phase amorphe restante. Les effets sur les propriétés magnétiques ont été soulignés en reliant l'évolution structurale des échantillons. Les mesures magnétiques montrent que le recuit modifie l'aimantation à saturation et les valeurs du champ coercitif, détruisant ainsi les bonnes propriétés magnétiques du matériau. Le traitement thermique montre que la cristallisation a fortement modifié la forme des cycles d'hystérésis et déplacé le point de saturation magnétique des échantillons. L'effet du traitement sur l'anisotropie magnéto cristalline est également démontré. Les observations par la microscopie électronique à balayage MEB ainsi que les études de chimie des surfaces ont complété l'étude structurale.

L'oxydation de surface s'est produite pendant les traitements thermiques conduisant à une distribution de zones séparées de SiO_x (avec $x < 2$) et de fer à faible contenu en oxydes qui

affecte probablement la densité des cristallites à la fois bcc- α Fe et Fe₃B. La distribution des cristallites de type dendrite à quatre étoiles suit des trajectoires curvilignes particulières avec une forte inclinaison de type dendrite avec un angle d'environ 5 degrés qui est en accord avec le modèle des plis de la microstructure amorphe.

A partir des analyses EDS, il a été possible d'évaluer la répartition des principaux constituants en surface. La concentration en O est stable quel que soit le traitement thermique. La concentration en Si augmente et diminue pour une température élevée et un long temps de recuit. Cependant, dans l'analyse XPS, la concentration en bore qui semble constante à la surface n'aide pas à déterminer la quantité de bcc α -Fe et Fe₃B. Dans tous les cas, la concentration de Fe³⁺ est supérieure à celle de Fe²⁺. En considérant ce dernier, peut conduire à l'association avec le B pour Fe₃B. Cependant, cela suggérera une présence de composés Si-B, qui n'est pas détectée par XPS.

Comme tous les échantillons ont une grande concentration de C qui a été ignorée - considérée comme contaminant - dans la détermination des concentrations rapportées dans le tableau 1, d'autres études sont nécessaires pour clarifier le mécanisme de la ségrégation et de l'oxydation du ruban amorphe. La contamination de C peut être vérifiée afin de déterminer si elle se produit pendant les traitements de chauffage ou pendant les préparations de l'échantillon. Néanmoins, l'analyse EDS montrent un accord proche avec les mesures XPS et confirment la séparation de phase qui se produit à la surface des échantillons traités thermiquement qui peuvent résulter de la trempe.