



HAL
open science

ETUDE EXPERIMENTALE, ELABORATION ET MODELISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POUDRES MAGNETIQUES DOUCES

Alexis Chevalier

► **To cite this version:**

Alexis Chevalier. ETUDE EXPERIMENTALE, ELABORATION ET MODELISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POUDRES MAGNETIQUES DOUCES. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 1998. Français. NNT : . tel-00484041

HAL Id: tel-00484041

<https://theses.hal.science/tel-00484041>

Submitted on 17 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE de DOCTORAT
présentée à
L'Université de Bretagne Occidentale
spécialité : électronique

par
Alexis CHEVALIER

**ETUDE EXPERIMENTALE, ELABORATION ET
MODELISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A
BASE DE POUDRES MAGNETIQUES DOUCES.**

Soutenue le 12 Octobre 1998
devant la commission d'examen composée de :

M.	J.C. JOUBERT	Professeur -ENSPGrenoble- (Rapporteur)	St Martin d'Herès
M.	M. GUYOT	Directeur de recherche CNRS (Rapporteur)	Versailles
M.	O. ACHER	Directeur du département matériaux	CEA Le Ripault
M.	Ph. GELIN	Professeur LEST / ENSTB	Brest
M.	R. KERGOAT	Professeur UBO	Brest
M.	M.LE FLOC'H	Professeur LEST / UBO	Brest

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe Electromagnétisme et Matériaux (EEM) du Laboratoire d'Electronique et des Systèmes de Télécommunications (LEST UMR 6616), laboratoire commun à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO) et à l'Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications de Bretagne (ENSTBr).

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Marcel LE FLOC'H pour avoir dirigé mon travail et fait profiter de son expérience.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.C. JOUBERT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, d'avoir accepté de juger ce travail et pour avoir accepté de présider le Jury.

Je suis très honoré que Monsieur GUYOT, Directeur de recherche au CNRS (LMO Versailles), ait accepté de juger ce travail. Je remercie également Monsieur Ph. GELIN, Professeur à l'ENSTBr, Monsieur O. ACHER, du CEA Le Ripault et Monsieur KERGOAT, Professeur au département de Chimie de l'UBO, pour leur participation à ce Jury.

Je tiens à souligner l'étroite collaboration entretenue avec le département de Chimie de l'UBO et je remercie en particulier Madame F. LE FLOC'H, ingénieur d'études, pour son aide précieuse dans la synthèse des poudres magnétiques.

Je remercie également Madame LE BLANC de l'IMN (Nantes), Monsieur KERBRAT de l'ENSIETA (Brest) et Monsieur PROVOST de l'ISMRA (Caen) pour leur contribution à la caractérisation physico-chimique des poudres.

Je voudrais enfin remercier tous les membres de l'Equipe Electromagnétisme et Matériaux et d'une manière générale les personnels enseignants et non enseignants du laboratoire pour leur soutien et la bonne humeur qu'ils ont su instaurer.

*à ma famille
à Christine*

SOMMAIRE

Sommaire:

Introduction.....1

Chapitre I : Les matériaux : propriétés générales et élaboration

1. Propriétés générales des matériaux magnétiques8

 1.1. Origine de l'ordre magnétique9

 1.2. Les énergies d'anisotropie magnétique10

 1.2.1. L'anisotropie magnétocristalline.....10

 1.2.2. L'anisotropie magnétoélastique11

 1.2.3. L'anisotropie de forme.....11

 1.3. La subdivision de la matière magnétique11

 1.4. Mécanismes d'aimantation.....12

 1.4.1. Aimantation par rotation des moments12

 1.4.2. Aimantation par déplacements de parois12

 1.5. Hystérésis magnétique.....13

 1.6. Structures cristallines des ferrites.....14

 1.6.1. Les spinelles ferrimagnétiques14

 1.6.2. Les grenats ferrimagnétiques.....15

 1.6.3. Les hexagonaux ferrimagnétiques16

2. Synthèse de ferrites par voie humide16

 2.1. Principe17

 2.2. Conditions de réaction.....17

 2.3. Synthèse des ferrites de nickel et de nickel-zinc18

3. Caractérisation physico-chimique des ferrites.....19

 3.1. L'analyse chimique.....19

 3.2. La spectroscopie infrarouge.....19

 3.3. Analyse par diffraction des rayons X.....21

4. Effets de la substitution sur les propriétés magnétiques.....22

5. Fabrication des matériaux composites24

 5.1. Broyage des matériaux massifs24

 5.2. Conditionnement des poudres25

 5.3. Mise en forme25

 5.4. Détermination de la concentration.....25

Chapitre II : Dispositif expérimental

1. Introduction.....	31
2. Mesure de susceptibilité.....	31
2.1. Caractérisation basse fréquence : méthode du transformateur.....	31
2.1.1. Principe (loi de Faraday) :.....	31
2.1.2. Le transformateur coaxial.....	33
2.1.3. Résultats de mesure et précision.....	34
2.2. Mesure hyperfréquence : méthode en réflexion / transmission.....	35
2.2.1. Schéma de principe et problème direct :.....	35
2.2.2. Problème inverse : expression de la permittivité et de la perméabilité.....	37
2.2.3. Ajustement des plans de référence.....	38
2.2.4. Domaine de validité de la méthode.....	40
2.3. Précision des mesures en guide coaxiale APC7.....	40
2.3.1. Précision des appareils.....	40
2.3.2. Dimensions de l'échantillon.....	42
2.3.3. Précision de la méthode en réflexion / transmission.....	44
2.4. Conclusion.....	45
3. Mesure de cycle d'hystérésis.....	46
3.1. Principe de la détection synchrone.....	46
3.2. Principe de la mesure.....	48
3.3. Domaine de validité.....	49
3.4. Etalonnage.....	52
3.5. Exemples de résultats expérimentaux :.....	54
4. Mesure de température de Curie.....	55
4.1. Principe de mesure et montage :.....	55
4.2. Exemples de résultats expérimentaux :.....	56
5. Conclusion.....	58

Chapitre III : Modélisation des milieux hétérogènes

1. Lois de mélange traditionnelles.....	61
1.1. Milieu effectif et approximation quasi-statique.....	61
1.2. Relation de Clausius Mossotti et champ local de Lorentz.....	62
1.3. Modèle de Maxwell-Garnett.....	64
1.4. Concept de champ moyen : le modèle de Bruggeman.....	65
1.5. Amélioration de ces lois.....	66
1.5.1. Prise en compte d'interactions multipolaires.....	66
1.5.2. Adaptation au cas des particules non sphériques.....	67
2. Lois prenant en compte la microstructure.....	69
2.1. Modèle de Doyle.....	69
2.2. Modèle de McLachlan.....	70
3. Loi adaptée aux matériaux composites magnétiques.....	71
3.1. Analogie électrostatique / magnétostatique.....	71
3.2. Formulation de la loi de mélange.....	72
3.3. Coefficient effectif de forme.....	74
3.3.1. Choix d'une démarche.....	74
3.3.2. Mélange orienté : le modèle physique macroscopique.....	75
3.3.3. Mélange aléatoire.....	76
3.4. Validation théorique : modèle numérique 2D.....	81
3.5. Prise en compte de la microstructure.....	83
3.5.1. Mélange à deux formes.....	84
3.5.2. Mélange d'une infinité de formes.....	86
4. Conclusion.....	89

Chapitre IV : Approche expérimentale : confrontation théorie / expérience

1. Introduction.....	93
2. Constats expérimentaux sur les paramètres de la loi.....	93
2.1. La susceptibilité intrinsèque.....	93
2.1.1. Résultats expérimentaux.....	93
2.1.2. Rayon critique d'une particule monodomaine.....	97
2.2. Le coefficient effectif N :.....	100
3. Propriétés dynamiques.....	102
3.1. Comportement rotationnel.....	102
3.2. Déplacement de la fréquence de gyrorésonance :.....	105
3.2.1. Rappel théorique, loi de Landau.....	106
3.2.2. Introduction d'une loi dans le modèle.....	109
3.2.3. Résultats expérimentaux.....	110
3.3. Comportement mixte : le rôle de la taille des grains.....	112
3.4. Susceptibilité intrinsèque des matériaux à comportement mixte.....	116
4. Conclusion.....	118

Chapitre V : Anisotropie induite : influence de la pression de matriçage

1. Position du problème.....	121
2. Développement théorique.....	123
2.1. Rappel sur la magnétostriction.....	123
2.2. Prise en compte de la magnétostriction.....	124
3. Étude expérimentale.....	125
3.1. Contraintes induites par le compactage.....	126
3.2. Mise en évidence expérimentale.....	127
3.3. Variation de la fréquence de résonance.....	127
3.3.1. Contraintes induites.....	129
3.3.2. Contraintes initiales.....	130
3.4. Variation de susceptibilité.....	132
3.4.1. Susceptibilité intrinsèque.....	132
3.4.2. Susceptibilité en présence de contraintes.....	133
4. Conclusion.....	135

Conclusion.....	137
-----------------	-----

Bibliographie.....	143
--------------------	-----

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les travaux du Laboratoire d'Electronique et des Systèmes de Télécommunications (L.E.S.T.) s'inscrivent dans le cadre général de la conception de dispositifs micro-ondes originaux, et de leur mise en œuvre dans les systèmes actuels de communication et de détection, par des moyens principalement basés sur des procédés de dépôts en couches épaisses [1, 2].

L'expérience pratique, acquise depuis de nombreuses années par le L.E.S.T., dans ce type de technologies, associée au fait que cette expérience puisse trouver de nombreuses applications dans le domaine des marchés grand public (téléphonie mobile, sécurité routière), a mené le laboratoire à se structurer par une diversification de ses activités, en particulier dans le domaine de la modélisation (développement de modèles analytiques et numériques, utilisation de codes de calcul), et plus récemment dans celui des matériaux pour l'électronique.

L'équipe "Electromagnétisme et Matériaux", qui s'intéresse à ce domaine d'activité au sein du L.E.S.T. et à l'intérieur de laquelle j'ai effectué ce travail, se divise elle-même en trois parties en s'intéressant de façon égale à la modélisation des matériaux magnétiques et de leurs comportements aussi bien dans le domaine statique que dynamique, à développer son acquis expérimental par des études fondamentales et enfin à acquérir une maîtrise dans le domaine de l'élaboration. Tous ses efforts se sont portés, pour l'instant, sur les milieux magnétiques et plus spécialement sous forme de poudres, du fait de leur compatibilité totale avec les techniques de dépôt précédemment citées. Ainsi, le matériau magnétique composite est obtenu par le mélange, en proportions variables, d'une ou plusieurs poudres magnétiques, choisies en fonction de leurs propriétés spécifiques, et de poudres non magnétiques.

Pour décrire de tels milieux, fortement hétérogènes, l'une des approches les plus couramment utilisées fait appel à la Théorie du Milieu Effectif. Si la littérature est abondante en ce qui concerne les milieux électriques et en particulier les mélanges conducteurs-diélectriques, il existe peu de modèles adaptés à la description des propriétés magnétiques des composites, et bien souvent ces modèles ne sont qu'une extension, par analogie magnétostatique / électrostatique, de modèles purement électriques.

L'approche du type milieu effectif, qui a servi de base à un très grand nombre de modèles, nous a paru intéressante et a été conservée dans ce travail. Mais, un effort particulier a été fait pour que cette approche de milieu effectif soit basée sur des propriétés caractéristiques des milieux magnétiques. En effet, ceux-ci se distinguent de façon fondamentale des milieux diélectriques par le fait qu'un milieu magnétique isolé se subdivise de façon spontanée en domaine de Weiss et que sa distribution en domaine peut être profondément modifiée si on modifie son environnement (milieu effectif).

Plusieurs thèses, préparées au laboratoire, ont permis de mettre en avant les principaux comportements des matériaux composites magnétiques, tout à fait spécifiques en raison de l'aspect divisé de la matière. Dans la continuité, ce travail, qui est une étude fondamentale des propriétés des matériaux magnétiques composites, a pour but la modélisation de leur susceptibilité magnétique. Nous y présentons un modèle original, développé au laboratoire, dont le caractère prédictif sera validé par un grand nombre de résultats expérimentaux.

Le manuscrit s'organise de la façon suivante :

Un **premier chapitre** rappelle tout d'abord quelques propriétés générales des matériaux magnétiques, puis expose la manière dont sont fabriqués les échantillons composites. Une technique de synthèse chimique des poudres ferrimagnétiques, par voie humide, y est en particulier décrite ainsi que le procédé de mise en forme par compactage.

Le **second chapitre** présente les moyens de mesure utilisés au laboratoire pour caractériser les propriétés magnétiques de nos échantillons composites. Le travail étant principalement axé sur la modélisation de la susceptibilité magnétique, nous détaillons deux méthodes complémentaires, l'une en transmission, l'autre en transmission / réflexion, permettant de mesurer la susceptibilité sur une large gamme de fréquence qui s'étend de 10 kHz jusqu'à 10 GHz. Bien que notre étude porte essentiellement sur la modélisation des propriétés magnétiques en champ faible et en fonction de la fréquence, nous avons été amenés à ne pas ignorer l'influence d'autres grandeurs comme le champ appliqué ou la température. C'est pourquoi nous présentons aussi dans ce chapitre un hystérésigraphe à "détection synchrone" et un dispositif de mesure de la température de Curie spécialement adapté à l'aspect hétérogène de la matière. Sans s'engager dans l'analyse des phénomènes physiques, qui devront faire l'objet d'études spécifiques ultérieures, nous décrivons le principe de ces deux dispositifs d'acquisition et présentons, juste à titre d'exemple, quelques résultats expérimentaux.

La modélisation des milieux hétérogènes est abordée dans le **troisième chapitre**. Après une rapide bibliographie des lois de mélanges les plus couramment utilisées, nous présentons le modèle développé depuis plusieurs années au laboratoire. Ce modèle, qui s'inscrit dans le cadre de la Théorie du Milieu Effectif, a pour objectif de représenter l'ensemble des propriétés magnétiques des matériaux composites, à partir d'un nombre réduit de paramètres dont le sens physique sera discuté dans ce travail. La formulation analytique du modèle, précédemment établie de façon phénoménologique, est ici détaillée en faisant apparaître les deux paramètres des milieux hétérogènes que nous considérons comme fondamentaux : une susceptibilité (intrinsèque) χ_i qui soit représentative de la nature chimique de la matière, et un coefficient démagnétisant N qui soit caractéristique de l'aspect granulaire de la structure. Une extension du modèle sera alors proposée permettant en particulier de s'affranchir de paramètres de microstructure inaccessibles à la mesure, comme la forme des particules et la façon dont elles peuvent s'agglomérer.

Le **chapitre IV** est consacré à la validation du modèle par une approche expérimentale. La confrontation théorie expérience, limitée dans un premier temps au domaine statique, montre le caractère prédictif du modèle en identifiant la susceptibilité intrinsèque des matériaux composites à la susceptibilité rotationnelle. Dans un second temps, l'extension au domaine dynamique viendra conforter le caractère intrinsèque attribué à la susceptibilité et montrera de plus la capacité de ce modèle, élaboré dans l'hypothèse quasi statique, à décrire des propriétés spécifiques aux hyperfréquences comme le déplacement de la fréquence de gyrorésonance en fonction de la concentration en matière magnétique.

Enfin le **chapitre V** aborde un problème pratique lié à la fabrication des matériaux composites. En effet, les contraintes technologiques inhérentes au processus d'élaboration des échantillons sont à l'origine de modifications parfois importantes des propriétés magnétiques, ainsi la susceptibilité et la fréquence de gyrorésonance sont affectées par des effets magnétoélastiques. A travers une étude portant sur l'influence des contraintes induites par le processus de compactage, nous dégageons les principaux comportements liés à ces effets et nous montrons en particulier comment il est possible de remonter à la fréquence de résonance naturelle de spin.

CHAPITRE I

<p><i>LES MATERIAUX : PROPRIETES GENERALES ET ELABORATION</i></p>
--

Nous présentons, dans ce premier chapitre, l'ensemble des éléments qui serviront à l'étude des propriétés magnétiques des mélanges. Nous rappelons dans un premier temps quelques définitions et propriétés générales des matériaux magnétiques, puis nous présentons les spécificités des substances ferrimagnétiques, car ce sont elles qui serviront de matière première pour la fabrication de nos matériaux composites. La nécessité de cerner aussi bien que possible l'ensemble des paramètres caractéristiques de ces milieux hétérogènes, nous a poussé à compléter cette étude par la mise au point d'une technique de synthèse chimique de poudres ferrimagnétiques par voie humide.

1. Propriétés générales des matériaux magnétiques

Lorsqu'un milieu matériel est soumis à un champ magnétique, il s'aimante. L'aimantation induite dépend alors du matériau et du champ appliqué. La grandeur de base, pour l'étude des propriétés magnétiques, est le champ d'induction magnétique \vec{B} , celui-ci est relié au champ d'excitation magnétique \vec{H} et à l'aimantation \vec{M} par la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1)$$

Le système d'unité utilisé est le système international (S.I.) dans lequel \vec{B} est en Tesla, \vec{H} en $A.m^{-1}$, \vec{M} en $A.m^{-1}$ et μ_0 est la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H.m^{-1}$).

Par définition, l'aimantation induite est liée au champ d'excitation par la susceptibilité magnétique χ , grandeur sans dimension. Dans le cas d'un milieu linéaire, homogène et isotrope, l'aimantation s'écrit en fonction du champ appliqué :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.2)$$

En reportant cette expression dans l'équation (1.1), on obtient la relation suivante :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.3)$$

Où $\mu_r = (1+\chi)$, est la perméabilité relative (sans dimension). Par la suite l'indice r sera omis, μ se rapportera alors à la perméabilité relative.

La susceptibilité magnétique est une grandeur caractéristique des propriétés magnétiques, qui dépend à la fois de la température, de l'état d'aimantation et de la fréquence, mais aussi de la composition chimique, de la structure cristalline ou encore de la structure granulaire. La susceptibilité magnétique est ainsi bien adaptée pour comparer les propriétés magnétiques de matériaux différents.

1.1. Origine de l'ordre magnétique

Le moment magnétique d'un atome libre a trois origines principales : le spin dont sont affectés les électrons, leur moment cinétique orbital par rapport au noyau, et la variation du moment orbital créée par l'application du champ magnétique [3]. Les deux premiers effets donnent des contributions paramagnétiques, le troisième donne une contribution diamagnétique. A coté de ces deux contributions qui correspondent à des susceptibilités très faibles (-10^{-5} pour le diamagnétisme et $+10^{-3}$ pour le paramagnétisme), on trouve des substances qui peuvent s'organiser, pour des températures suffisamment basses, en réseaux ordonnés de moments magnétiques auxquels correspondent des susceptibilités très élevées.

On distingue alors classiquement trois ordres magnétiques : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme.

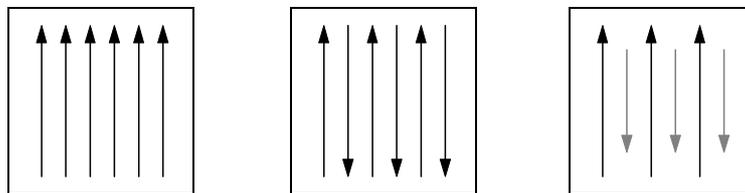
Cet ordre, qui provient de l'interaction entre moments magnétiques d'atomes voisins, tend à aligner les moments (parallèlement entre eux pour les corps ferromagnétiques) et selon le modèle d'Heisenberg, l'énergie d'interaction entre deux moments de spins S_i et S_j s'écrit de la façon suivante :

$$E = -2 J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.4)$$

J est l'intégrale d'échange qui dépend du recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des deux atomes. Le signe de J fixe, à l'équilibre, l'orientation relative des moments de spins :

Si $J > 0$: les spins voisins sont parallèles entre eux : c'est le cas du ferromagnétisme que l'on rencontre dans les métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt.

Si $J < 0$: Les spins voisins sont antiparallèles, il existe alors deux sous réseaux magnétiques aimantés en sens inverses. Lorsque chacun des sous réseaux porte une aimantation égale, l'aimantation totale est nulle : c'est le cas de l'antiferromagnétisme. Lorsque les aimantations propres des deux sous réseaux sont différentes, l'aimantation résultante n'est pas nulle : c'est le cas du ferrimagnétisme.



$J > 0$ ferromagnétisme $J < 0$ antiferromagnétisme $J < 0$ ferrimagnétisme

fig.1. 1 : orientation relative des moments suivant le signe de l'intégrale d'échange.

L'aimantation résultante des moments ainsi orientés n'est pas nulle à l'échelle atomique, dans les cas du ferromagnétisme et du ferrimagnétisme, même en l'absence de champ appliqué. On parle alors d'aimantation spontanée notée M_s .

Cependant pour les substances ferrimagnétiques, la distance entre les ions métalliques porteurs de moments magnétiques est en générale beaucoup trop grande pour permettre une interaction d'échange directe. L'interaction se fait par l'intermédiaire des ions oxygène, on parle alors d'interaction de superéchange.

1.2. Les énergies d'anisotropie magnétique

Il existe dans la matière magnétique, des énergies, appelées énergies d'anisotropie magnétique, qui tendent à orienter l'aimantation spontanée suivant des directions privilégiées. On distingue, généralement trois types d'anisotropies d'origines différentes : l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie magnétoélastique et l'anisotropie de forme. Pour une substance magnétique quelconque, l'énergie d'anisotropie totale sera alors la somme de ces différentes contributions.

1.2.1. *L'anisotropie magnétocristalline*

Dans un cristal magnétique, l'aimantation, du fait de l'anisotropie magnétocristalline, est dirigée suivant certaines directions privilégiées appelées directions de facile aimantation. On définit alors l'énergie d'anisotropie magnétocristalline comme l'énergie nécessaire pour écarter l'aimantation d'une direction de facile aimantation. Il fut établi expérimentalement que cette énergie est donnée par les premiers termes d'une série de puissances des cosinus directeurs de l'aimantation repérée par rapport aux axes cristallins. L'expression de cette énergie respecte la symétrie du réseau cristallin, et s'écrit dans le cas d'un réseau cubique [4, 5] :

$$E_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.5)$$

où α_i ($i=1,2,3$) sont les cosinus directeurs de l'aimantation, K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline du matériau.

En général, le premier terme de l'équation suffit à décrire l'énergie magnétocristalline. Lorsque K_1 est positif, les directions de facile aimantation sont les axes [100] du cristal. Lorsque K_1 est négatif, les directions de facile aimantation sont les axes [111]. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline, qui tend à aligner l'aimantation selon la direction de facile aimantation, est équivalente à celle d'un champ, appelé champ d'anisotropie et dirigé suivant la direction de facile aimantation. Lorsque l'aimantation est voisine de l'axe facile, le champ d'anisotropie H_a peut s'écrire [5] :

$$\text{si } K_1 > 0, (\text{axe facile : } [100]) \quad H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (1.6)$$

$$\text{si } K_1 < 0, (\text{axe facile : } [111]) \quad H_a = -\frac{4K_1}{3M_s} \quad (1.7)$$

1.2.2. L'anisotropie magnétoélastique

L'aimantation d'un corps magnétique provoque une déformation de la structure cristalline. Il s'agit du phénomène de magnétostriction, auquel on associe l'énergie magnétoélastique. En retour, une déformation du réseau cristallin, sous l'effet de contraintes mécaniques, va modifier l'orientation de l'aimantation. C'est le phénomène de magnétostriction inverse.

Pour un cristal à symétrie cubique, cette énergie s'écrit en fonction des déformations subies par la structure cristalline [6] :

$$E_{me} = \sum_i B_1 e_{ii} (\alpha_i^2 - 1/3) + \sum_{i \neq j} B_2 e_{ij} \alpha_i \alpha_j \quad (1.8)$$

Où B_1 et B_2 sont les constantes de couplage magnétoélastique et e_{ij} sont les composantes du tenseur des déformations.

1.2.3. L'anisotropie de forme

Les discontinuités d'aimantation, aux frontières d'un échantillon magnétique de dimensions finies, sont à l'origine de champs démagnétisants. L'orientation de l'aimantation, au voisinage d'une discontinuité, va alors être modifiée suivant la forme de l'échantillon afin de minimiser l'énergie magnétostatique. Cette anisotropie de forme agit à différents niveaux, tant macroscopique suivant la forme de l'échantillon, que microscopique s'il existe des défauts locaux tels que la porosité. Il s'agit du terme d'anisotropie le plus important en intensité pour les matériaux magnétiques doux, où les directions de facile aimantation sont multiples. Ces effets de forme, associés aux champs démagnétisants, vont être l'objet de toute notre attention dans les matériaux magnétiques composites.

1.3. La subdivision de la matière magnétique

Tout échantillon magnétique tend à se diviser en domaines, appelés domaines de Weiss, afin de minimiser son énergie magnétostatique totale. A l'intérieur de chaque domaine, les moments magnétiques sont alignés entre eux suivant une direction de facile aimantation. En effet, l'énergie magnétostatique d'une particule uniformément aimantée devient à partir d'une certaine taille beaucoup plus élevée que celle d'une configuration en domaines. Les parois de Bloch sont les zones de transition de faibles épaisseurs (30 nm dans le fer [3]) entre deux domaines. Dans une paroi, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer de la direction d'un domaine à celle du voisin. La formation d'une paroi nécessitant une certaine énergie, la subdivision en domaines se poursuivra jusqu'à ce que la réduction de l'énergie magnétostatique compense l'énergie dépensée pour créer de nouvelles parois. C'est pourquoi il existe une taille critique en dessous de laquelle la particule est monodomaine c'est à dire sans paroi.

Cette subdivision de la matière magnétique dépend des grandeurs intrinsèques telles que l'aimantation à saturation, l'anisotropie magnétocristalline ou l'énergie d'échange, mais aussi de grandeurs extrinsèques telles que la taille, la forme, et l'environnement des grains. Plusieurs configurations sont possibles, la figure (1. 2) présente des exemples de subdivision suivant l'anisotropie magnétocristalline [7].

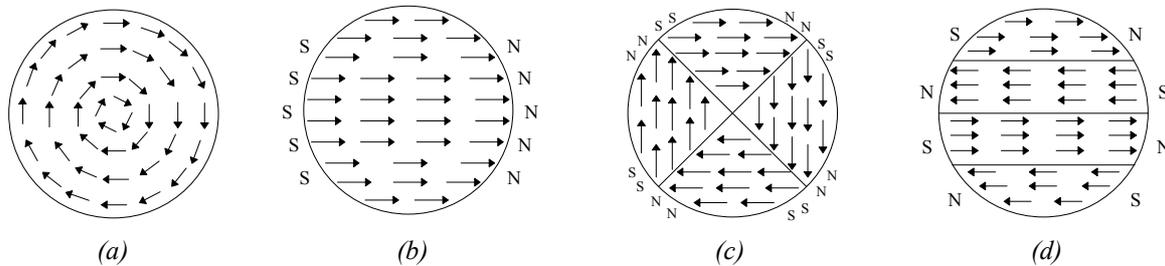


fig.1. 2 : exemples de subdivision en domaine d'un grain magnétique d'après [7].

(a) structure d'un matériau à faible anisotropie magnétocristalline, (b) structure monodomaine, (c) structure d'un matériau à forte anisotropie cubique, (d) structure à anisotropie uniaxe.

1.4. Mécanismes d'aimantation

On distingue dans les matériaux magnétiques, deux mécanismes d'aimantation. Le premier correspond à la rotation des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué, le second correspond aux déplacements des parois sous l'effet d'une "pression" magnétique exercée par le champ appliqué. L'aimantation d'un matériau est alors la somme de ces deux contributions, qu'il est en général difficile de séparer.

1.4.1. *Aimantation par rotation des moments*

En l'absence de parois magnétiques (ou dans le cas où leur mobilité est réduite), l'aimantation résulte essentiellement de la rotation des moments magnétiques, par alignement dans le sens du champ appliqué. Ce mécanisme d'aimantation est celui des grains monodomaines. Il est classiquement attribué à la zone d'approche à saturation. La susceptibilité correspondante est appelée susceptibilité rotationnelle et est une caractéristique intrinsèque de la composition chimique.

1.4.2. *Aimantation par déplacements de parois*

L'application d'un champ magnétique extérieur tend à modifier la distribution des domaines magnétiques. Cette modification en volume est due aux changements de positions des parois magnétiques. En effet, celles-ci se déplacent de façon à favoriser les domaines dont le sens de l'aimantation est le plus proche de celui du champ appliqué, au détriment des autres domaines. Il s'agit d'un mécanisme collectif qui peut conduire à de très fortes variations d'aimantation. Les grands déplacements de parois ont habituellement lieu dans un domaine de

champs faibles à modérés, et contribuent généralement à aimanter le matériau jusqu'à plus de 80% de son aimantation maximum (aimantation à saturation).

On distingue deux types de mouvements de parois :

- Les mouvements réversibles, que l'on attribue à des déformations de la paroi, comme le bombement [8]. Ces déformations sont à l'origine des susceptibilités statiques élevées des matériaux denses polycristallins.
- Les mouvements irréversibles [9], que l'on attribue à des translations de parois et qui donnent la principale contribution à l'hystérésis magnétique dans les matériaux denses polycristallins.

1.5. Hystérésis magnétique

Le phénomène d'hystérésis est une des propriétés qui fait l'originalité des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques. On décompose généralement le cycle d'hystérésis en trois parties qui correspondent à des phénomènes différents d'aimantation (fig.1. 3) [3].

- La partie I correspond aux mouvements réversibles des parois.
- La partie II correspond aux mouvements irréversibles des parois.
- La partie III correspond à des rotations de l'aimantation à l'intérieur des domaines.

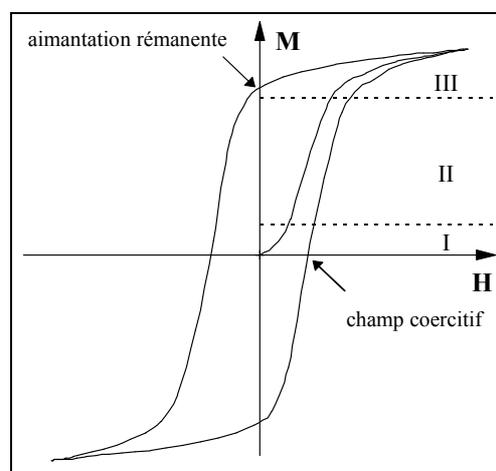


fig.1. 3 : Phénomène d'hystérésis magnétique

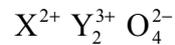
Les phénomènes d'hystérésis sont des phénomènes complexes qui trouvent leurs origines à la fois dans les déplacements de parois et dans les rotations des moments. De nombreux modèles, qu'ils soit mathématiques ou physiques, ont été élaborés pour modéliser les cycles d'hystérésis [10].

1.6. Structures cristallines des ferrites

Nous avons vu que l'aimantation spontanée des matériaux ferrimagnétiques résulte de la différence entre moments magnétiques opposés, elle est de fait plus faible que dans le cas des matériaux ferromagnétiques. Les ferrites sont cependant très utilisés pour leur propriétés isolantes. En effet, les courants de Foucault ne peuvent s'y développer du fait de la forte résistivité de ces substances ($\rho=10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ pour le ferrite de nickel [11]), ce qui les rend avantageux pour les applications en régime variable. Il existe une grande variété de matériaux ferrimagnétiques présentant des propriétés magnétiques diverses, on les distingue généralement par leur structure cristallographique [4, 5].

1.6.1. Les spinelles ferrimagnétiques

La formule chimique générale des ferrites à structure spinelle est :



où X est un cation bivalent (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) et Y est un cation trivalent (Fe^{3+} , Al^{3+}).

Les principales substances ferrimagnétiques de structure spinelle sont : la magnétite Fe_3O_4 (le plus ancien des matériaux magnétiques), le ferrite de nickel NiFe_2O_4 (matériau de référence pour les études fondamentales) et le ferrite de manganèse-zinc $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ (matériau commercial connu pour ses très hautes valeurs de perméabilité).

La structure cristallographique de ces ferrites reproduit celle de la spinelle minérale : l'oxyde mixte de magnésium et d'aluminium MgAl_2O_4 . Elle est déterminée (comme dans tous les oxydes) par l'arrangement des ions oxygène. Ceux-ci forment un réseau cubique face centrée dont les sites interstitiels sont en partie occupés par les ions métalliques. La maille élémentaire contient huit molécules (fig.1. 6) et définit : 64 sites tétraédriques (entourés de 4 ions oxygène-fig.1. 4) dont seulement 8 sont occupés par des ions métalliques, et 32 sites octaédriques (entourés de 6 ions oxygène-fig.1. 5) dont seulement 16 sont occupés par des ions métalliques.

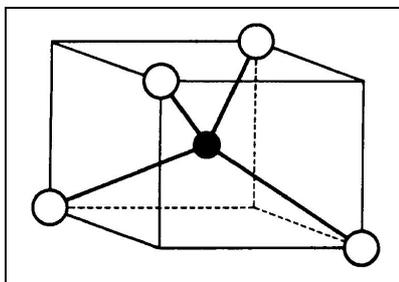


fig.1. 4 : site tétraédrique

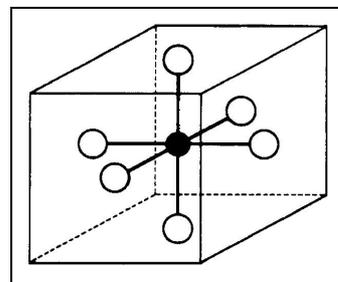


fig.1. 5 : site octaédrique

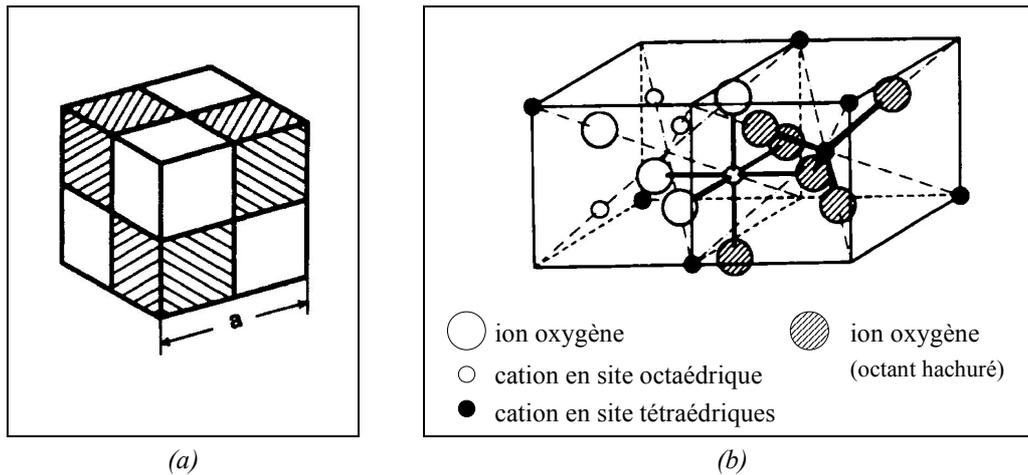
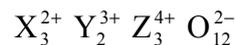


fig.1. 6 : La maille des spinelles (a) peut être décomposée en huit cubes d'arête $a/2$, contenant chacun un tétraèdre formé par quatre ions oxygène. (b) structure cristalline des spinelles (seuls deux octants ont été représentés).

L'ensemble de la maille cristalline à structure spinelle conserve une symétrie globale cubique. Dans le cas des spinelles normales, les ions bivalents occupent des sites tétraédriques et les ions trivalents des sites octaédriques. Cependant, il existe des spinelles dites « inverses » dans lesquelles les ions bivalents occupent des sites octaédriques et les ions trivalents se répartissent en partie entre les sites octaédriques et tétraédriques.

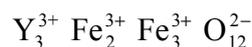
1.6.2. Les grenats ferrimagnétiques

La structure cristalline des grenats ferrimagnétiques est cubique, mais plus complexe que celle des spinelles. La formule chimique générale des composés à structure grenat est :



Où X est un cation bivalent (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), Y est un cation trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) et Z un cation tétravalent (Si^{4+}). La structure cristallographique reproduit celle du grenat naturel de composition chimique : $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$.

Le plus connu des grenats ferrimagnétiques est le grenat d'yttrium fer ou YIG, qui résulte d'une synthèse en laboratoire en remplaçant les ions bivalents et tétravalents par des ions trivalents :



Dans la structure grenat, les ions métalliques se répartissent dans trois sortes de sites interstitiels : les sites tétraédriques, les sites octaédriques et les sites dodécaédriques (entourés de 8 ions oxygène). Cependant, à la différence des spinelles, tous les sites tétraédriques et octaédriques sont occupés par des ions métalliques procurant ainsi à la structure grenat une grande stabilité. Dans le cas du YIG, les sites dodécaédriques sont occupés par les ions

d'yttrium au rayon atomique important. Le YIG est un bon isolant, très utilisé dans les applications hyperfréquences.

1.6.3. Les hexagonaux ferrimagnétiques

Le composé de base est le ferrite de baryum de composition chimique : $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. En plus des sites classiques (tétraédriques et octaédriques), il existe dans les hexagonaux ferrimagnétiques un site spécifique pour les ions fer. Celui-ci présente cinq sommets oxygène définissant un site hexaédrique. Cette particularité est à l'origine d'une forte anisotropie magnétique dans ces matériaux (de l'ordre de 100 à 1000 fois celle des spinelles et des grenats). Ainsi, le ferrite de Baryum est caractérisé par une fréquence de résonance gyromagnétique très élevée (50 GHz). Cette forte anisotropie magnétique vaut aussi aux hexagonaux ferrimagnétiques d'être souvent utilisés comme aimant permanent.

2. Synthèse de ferrites par voie humide

La synthèse des ferrites par voie humide a été décrite dès le début des années 30 [12]. Devant tenir compte des lois relatives aux solutions (faibles concentrations), elle ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de produits en une seule opération. Comparés à ceux des synthèses par voie sèche (technique de frittage), ses champs d'applications, sensiblement plus restreints, seront donc plutôt liés à des productions à hautes valeurs ajoutées.

Ce type de synthèse présente cependant un certain nombre d'intérêts provenant, non seulement de la finesse des particules précipitées, mais surtout de la haute pureté chimique de la poudre obtenue. Cette poudre peut, bien sûr, être frittée pour obtenir une matière dense comparable à celle issue de la voie céramique classique, mais peut aussi, par mélange avec d'autres composés, constituer des matériaux dits composites à propriétés "réglables".

Le Laboratoire d'Electronique et des Systèmes de Télécommunication possède une grande expérience en matière de conception et d'élaboration de circuits hyperfréquences par des techniques de dépôt en couche épaisse (sérigraphie, sérigravure).

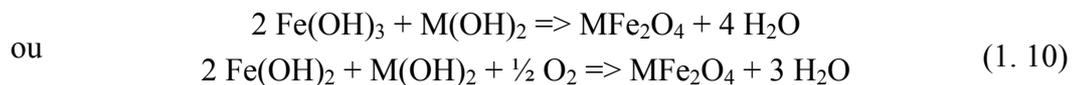
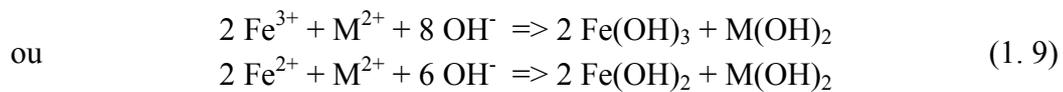
Par le développement des études fondamentales et technologiques, notre contribution à la mise au point "d'encre magnétiques" constitue pour le laboratoire une extension intéressante et originale de ses compétences actuelles, en lui offrant la possibilité de s'attaquer à la fabrication de circuits hyperfréquences basés sur des propriétés magnétiques du type circulateurs ou isolateurs complètement intégrés.

D'une manière plus générale, il est tout à fait évident que dans le domaine des matériaux, le développement des connaissances devient très rapidement indissociable de la recherche d'une certaine maîtrise technologique.

C'est en particulier pour ces deux raisons essentielles que nous avons décidé de développer notre propre expérience en matière d'élaboration de produits, et que nous présentons ici de manière succincte une technique de synthèse chimique par coprécipitation des poudres ferrimagnétiques.

2.1. Principe

La méthode utilisée [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20] consiste à précipiter simultanément les hydroxydes des ions métalliques entrant dans la composition chimique des ferrites (réaction 1. 9). Par décomposition, ces hydroxydes conduisent aux oxydes MFe_2O_4 (réaction 1. 10).



Pour obtenir le mélange d'hydroxyde, on peut :

- soit introduire une base dans la solution aqueuse de sels métalliques, on dit alors qu'il s'agit d'une neutralisation.
- soit introduire la solution de sels dans la base, on dit alors qu'il s'agit d'une coprécipitation.

2.2. Conditions de réaction

Pour former un bon précurseur de ferrite, il faut s'assurer de la précipitation totale de tous les hydroxydes. Pour cela, il faut tenir compte des pH de précipitation des différents hydroxydes métalliques (c.f. Tableau 1. 1).

Tableau 1. 1 : pH de précipitation des hydroxydes métalliques

Hydroxydes	pH ₁	pH ₂
Fe(OH) ₃	2	3.5
Fe(OH) ₂	7.5	9.5
Ni(OH) ₂	6.9	9.4
Zn(OH) ₂	6	8.5

Où pH₁ et pH₂ caractérisent respectivement les pH de début et de fin de précipitation.

D'autre part, l'augmentation de la température du milieu réactionnel peut augmenter la vitesse de réaction et favoriser l'oxydation (dans le cas où Fe^{2+} est le cation mis initialement en solution). Elle permet également, dans certains cas, d'obtenir un précipité plus facile à séparer de la solution.

2.3. Synthèse des ferrites de nickel et de nickel-zinc

A un certain volume (2.5 litres) d'une solution aqueuse chaude (60°C) de sels métalliques en concentration molaire de 0.05 à 0.1 et en proportions stoechiométriques, on ajoute goutte à goutte et sous agitation mécanique intense, une solution de base chaude (60°C) jusqu'à l'obtention d'un pH de 10 à 10.5.

Les sels métalliques utilisés sont le sulfate de fer (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou le sulfate double de fer (II) et d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), le chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et le chlorure de zinc (ZnCl_2). La base utilisée est de la soude (NaOH) de concentration 5 M (5 moles de soude par litre de solution).

L'agitation et le chauffage sont maintenus pendant environ 1 heure après la fin de l'addition. Le précipité obtenu est alors lavé plusieurs fois par de l'eau déminéralisée. Le dernier lavage se fait à l'alcool ou à l'acétone afin de favoriser le séchage de la poudre et d'éviter une agglomération trop importante.

Au cours des lavages, des tests sont effectués sur les eaux de lavage, pour contrôler le pH et détecter la présence d'ions tels que SO_4^{2-} , Cl^- .

Le précipité est ensuite filtré sur Büchner à l'aide d'une trompe à eau, et séché à l'étuve (120°C) pendant une quinzaine d'heures. A la sortie, il est broyé à la main ou au broyeur à billes de façon à bien séparer les grains.

Un premier passage rapide au four jusqu'à $750\text{-}800^\circ\text{C}$, permet d'éliminer l'eau et les impuretés subsistant après les lavages. Enfin, la poudre subit un traitement thermique programmé jusqu'à 900°C et dans certains cas (NiFe_2O_4) jusqu'à 1050°C . Ce traitement thermique n'est pas destiné à augmenter la taille des grains. Il améliore les propriétés du matériau (cristallisation, propriétés magnétiques). Cette méthode de fabrication aboutit à des poudres fines dont les grains sont largement submicroniques (fig.1. 7).

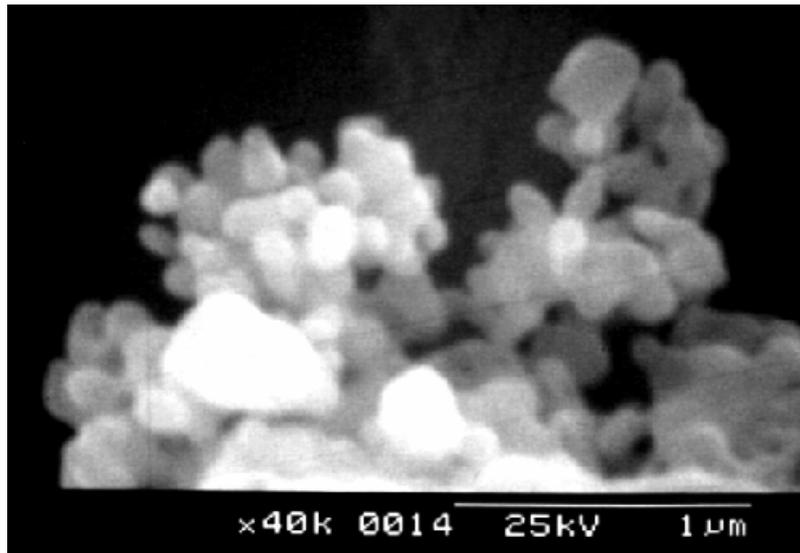


fig.1. 7 : photographie au microscope électronique d'une poudre de ferrite synthétisée par voie humide. Les grains de petites tailles semblent réguliers, malgré la présence d'amas de particules.

Les poudres synthétisées au laboratoire ont été contrôlées et caractérisées par différentes méthodes d'analyses chimiques et spectroscopiques.

3. Caractérisation physico-chimique des ferrites.

3.1. L'analyse chimique.

L'analyse chimique permet de contrôler la stoechiométrie des composés. Les analyses élémentaires ont été réalisées soit au laboratoire de chimie de l'U.M.R. 6521 de Brest, par dosage volumétrique (oxydoréduction et complexométrie), soit au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Cependant ces analyses ne sont pas suffisantes pour conclure quant à la qualité finale des ferrites.

3.2. La spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour contrôler la pureté du produit, en détectant les bandes de vibration dues aux anions présents dans la solution initiale et non éliminés par les lavages. Elle permet également de caractériser la structure spinelle par la présence de bandes spécifiques à cette structure. Les spectres infrarouges sont enregistrés grâce à un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1430 ($200-4000\text{ cm}^{-1}$), équipement du département de chimie de Brest.

Pratiquement, le composé en poudre fine, est dispersé dans du bromure de potassium (Kbr) à environ 0.5% (en poids) et étudié sous forme de pastille obtenue par pressage. Les spectres de la famille des ferrites à base de nickel (fig.1. 8) présentent deux larges bandes

d'absorption intense vers 600 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , en accord avec les résultats de la littérature [21, 22, 23]. Suivant la teneur en zinc (x variant de 1 à 0.3), on observe un déplacement progressif de la bande de vibration située à plus haute fréquence (fig.1. 8). Ce déplacement se fait de 600 à 565 cm^{-1} lorsque x varie de 1 à 0.3. La bande à 400 cm^{-1} ne se déplace pas de façon significative.

Plusieurs études en spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur les ferrites de structure spinelle [22, 23, 24]. D'après ces études, la bande située à plus haute fréquence correspond aux vibrations de valence métal-oxygène (ν_{M-O}) des sites tétraédriques (et octaédriques pour certains auteurs) alors que celle située à plus basse fréquence est liée à la vibration de valence (ν_{M-O}) des sites octaédriques.

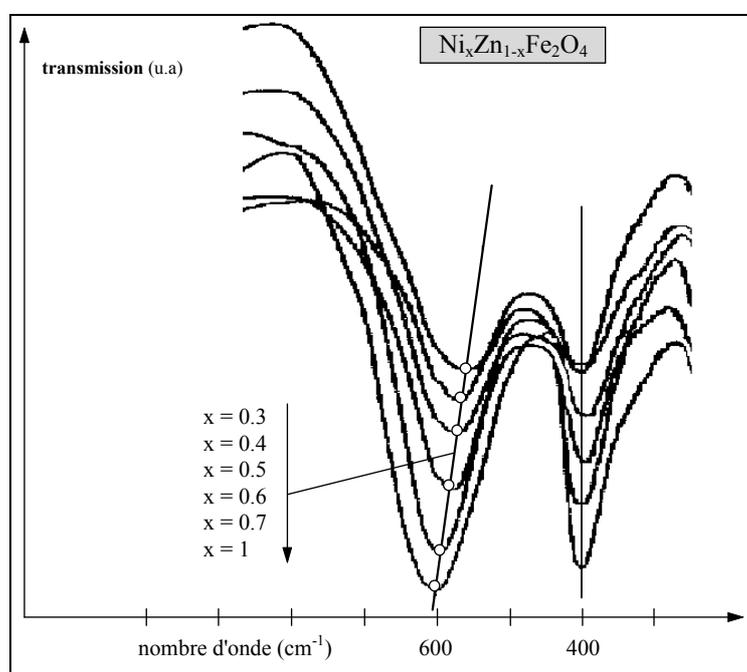


fig.1. 8 : spectre infrarouge des ferrites de nickel zinc synthétisés au laboratoire

En spectroscopie infrarouge, l'abaissement de fréquence d'une bande de vibration de valence correspond à un abaissement de la force de liaison entre les deux atomes concernés. Un des facteurs influençant cette force de liaison est la distance entre les deux atomes.

Lors de la synthèse des ferrites de nickel-zinc, le zinc se place en site tétraédrique. Le cation Zn^{2+} étant plus volumineux que le cation Fe^{3+} (selon Shannon et Prewitt [25], le rayon du cation Zn^{2+} est, en site tétraédrique, de 0.074 nm alors que celui du Fe^{3+} est de 0.063 nm), il est logique de supposer un allongement de la liaison métal-oxygène lorsque l'on remplace Fe^{3+} par Zn^{2+} . Cet allongement provoque une diminution de la force de liaison et se traduit, sur le spectre infrarouge, par un abaissement de la bande située à plus haute fréquence. Cet allongement de la liaison est en accord avec l'augmentation du paramètre de maille observé en diffraction des rayons X (fig.1. 10).

3.3. Analyse par diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X, par les poudres cristallines, est une méthode indispensable pour contrôler la structure cristallographique d'un composé. Elle permet aussi de détecter des impuretés éventuelles (par exemple des oxydes métalliques) présentes dans la poudre.

L'analyse X de nos poudres (fig.1. 9) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à détecteur courbe INEL (CPS 120) qui permet un enregistrement simultané de raies de diffraction sur 4096 canaux représentant 120° en 2θ (radiation Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.154058$ nm). Ces enregistrements, ainsi que le calcul et l'affinement des paramètres ont été réalisés à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN).

Les spectres obtenus à partir de nos poudres $NiFe_2O_4$ et $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ sont bien caractéristiques de la structure spinelle cubique f.c. (groupe spatial $Fd3m$) et ne présentent aucune raie parasite d'impureté.

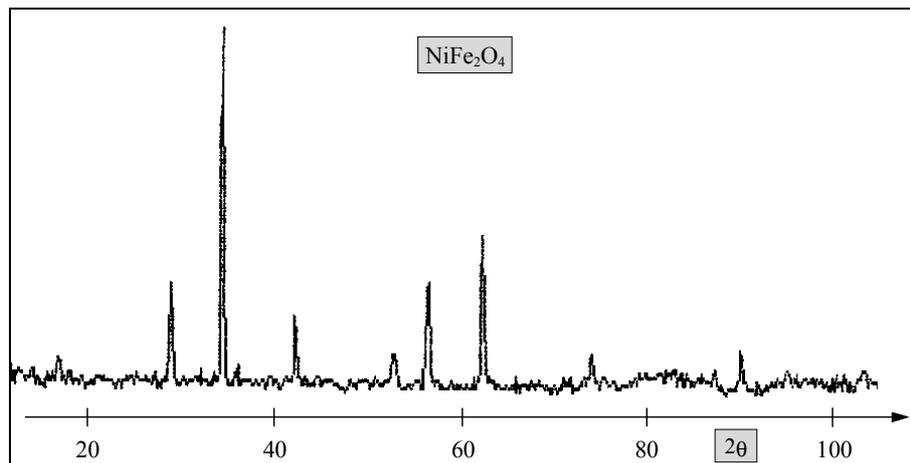


fig.1. 9 : spectre de diffraction X du ferrite de nickel synthétisé au laboratoire.

Les paramètres de maille, déduits de cette analyse, sont en accord avec les valeurs notées dans la littérature [14, 21, 22, 26, 27]. Dans le cas des composés $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, on note une augmentation de la valeur du paramètre de maille a , lorsque x diminue (fig.1. 10).

Ces valeurs sont comprises entre le paramètre du ferrite de nickel $NiFe_2O_4$ ($a=0.840$ nm) et celui du ferrite de zinc ($a=0.844$ nm). Cette augmentation du paramètre de maille est en relation directe avec la substitution du cation Fe^{3+} en site tétraédrique par le cation Zn^{2+} plus volumineux (voir § 3.2).

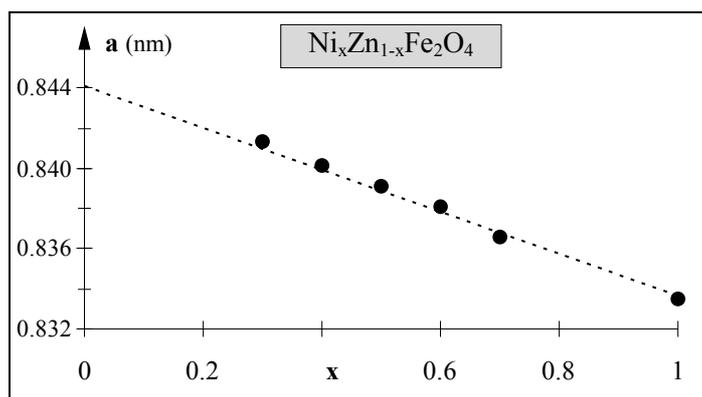


fig.1. 10 : paramètre de maille en fonction de la substitution pour des ferrites de nickel-zinc.
Les points (●) caractérisent les poudres synthétisées au laboratoire,
les pointillés (--) représentent les valeurs de la littérature [26, 27].

4. Effets de la substitution sur les propriétés magnétiques

Les ferrites de nickel-zinc sont des compositions qui ont été très étudiées et dont les grandeurs magnétiques intrinsèques sont bien connues. L'un des intérêts pratiques de ces ferrites $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, est de pouvoir modifier les propriétés magnétiques en jouant sur la substitution en zinc. Les figures suivantes (fig.1. 11 à fig.1. 14) présentent l'effet de la substitution sur quelques grandeurs magnétiques comme l'aimantation à saturation (mesurée au laboratoire CRISMAT ISMRA de Caen sur magnétomètre à SQUID du type MPS5), l'anisotropie magnétocristalline ou le coefficient de magnétostriction à saturation.

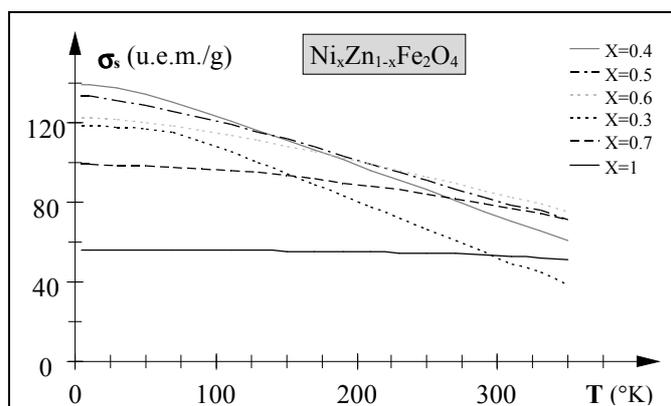


fig.1. 11 : variation de l'aimantation à saturation par gramme en fonction de la température pour les ferrites de nickel-zinc synthétisés au laboratoire.

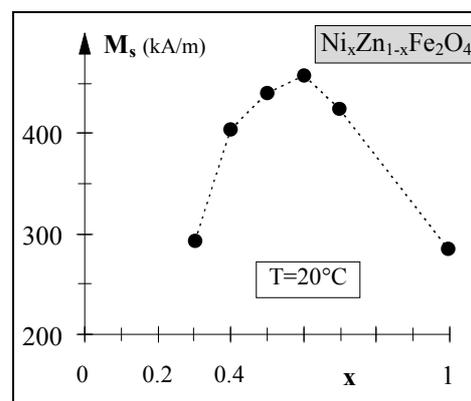


fig.1. 12 : effet de la substitution sur l'aimantation à saturation des ferrites de nickel-zinc, à température ambiante.
(résultats issus de la fig.1. 11)

L'aimantation à saturation (à température ambiante) de ces ferrites présente un maximum lorsque le taux de substitution (x) est proche de 0.6, et la variation en fonction de la substitution est en accord avec les résultats de la littérature [28]. La variation de l'anisotropie magnétocristalline (fig.1. 13) présente quant à elle, une décroissance linéaire lorsque le taux de zinc augmente.

Le coefficient de magnétostriction à saturation présente aussi une décroissance avec l'augmentation de la proportion en zinc (fig.1. 14).

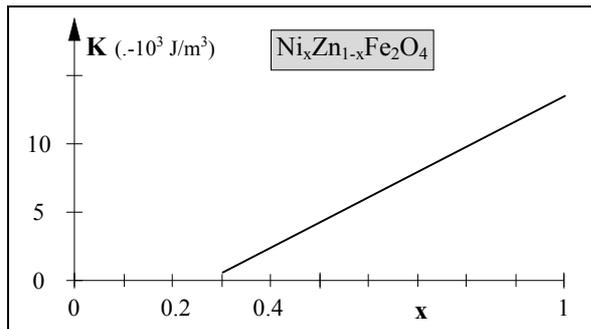


fig.1. 13 : effet de la substitution en zinc sur la constante d'anisotropie effective K [29, 30].

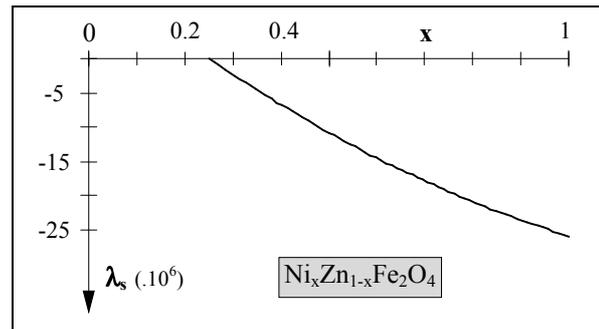


fig.1. 14 : variation du coefficient de magnétostriction λ_s , en fonction du taux de substitution en zinc [31].

Pour notre étude, nous avons aussi utilisé des ferrites commerciaux à structure grenat, de la société Tekelec-Temex [32]. Ceux-ci sont des grenats d'yttrium substitués (de composition chimique non communiquée) dont certaines grandeurs intrinsèques sont fournies par le constructeur (Tableau 1. 2):

Tableau 1. 2 : caractéristiques des ferrites commerciaux de Tekelec-Temex

poudre	M_s (kA/m) (20°C)	T_C (°C)	ϵ'
Y39	63.7	195	14.7
Y341	79.6	210	14.9
Y220	155.2	205	15.5

5. Fabrication des matériaux composites

Les échantillons composites sont obtenus en compactant un mélange de poudre magnétique et de poudre non magnétique, dont les proportions permettent d'ajuster la concentration volumique en matière magnétique de quelques pour-cent jusqu'à plus de 70%. La poudre non magnétique assure à la fois le rôle de dispersion, et le rôle de liant nécessaire à la bonne tenue mécanique des échantillons. Ces poudres sont sélectionnées en fonction des traitements que subiront les échantillons. Ainsi, on choisira de la résine époxy ou du polyéthylène pour une utilisation à température ambiante, et de la poudre de verre ou de quartz pour des échantillons destinés à subir un traitement thermique. Les poudres magnétiques utilisées proviennent soit de synthèses effectuées au laboratoire, soit de broyages d'échantillons denses du commerce.

5.1. Broyage des matériaux massifs

Le laboratoire dispose d'un broyeur à billes qui permet de broyer des échantillons denses pour obtenir la poudre magnétique nécessaire à la fabrication des échantillons composites. Les matériaux denses, placés dans des bols avec des billes en Agathe, sont réduits en poudre sous l'action d'un mouvement planétaire. La granulométrie des poudres obtenues dépend alors de la vitesse de rotation, de la dimension des billes et bien sûr du temps de broyage. Pour contrôler la granulométrie, nous utilisons un dispositif de tamisage à sec constitué de tamis en inox placés sur un socle vibrant d'amplitude variable. L'efficacité de ce dispositif est cependant limitée à des granulométries supérieures ou égales à 20 μm .

La figure suivante (fig.1. 15) présente un exemple de dispersion granulométrique (en pourcentage massique) obtenu après le broyage d'un échantillon dense de ferrite, pendant une durée de 30 minutes à une vitesse de 280 tr/min.

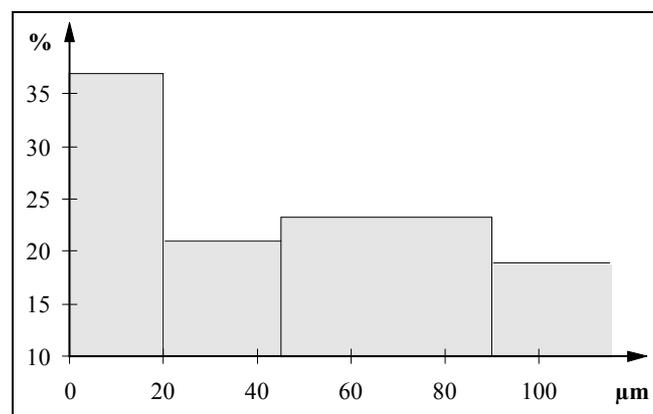


fig.1. 15 : dispersion granulométrique après broyage (en pourcentage massique).

Le procédé d'obtention de poudres, par broyage d'échantillons denses, est simple et rapide, mais il est induit dans les poudres des contraintes mécaniques de façon incontrôlée. Il

faudra alors se méfier des effets magnétoélastiques engendrés par ces contraintes et procéder à un traitement thermique si on veut s'en affranchir.

5.2. Conditionnement des poudres

Différentes opérations sont nécessaires pour préparer les poudres avant le compactage. Afin d'assurer une bonne tenue mécanique de l'échantillon, les poudres sont enrobées d'une fine couche de liant. Cette opération se fait par dilution du liant dans un solvant. La poudre est plongée dans le mélange liquide, l'ensemble étant maintenu sous agitation permanente jusqu'à évaporation complète du diluant. Cette technique d'enrésinage présente un avantage certain lorsque les poudres magnétiques sont conductrices. En effet, en isolant les grains magnétiques entre eux, par une fine couche de poudre isolante, on évite les phénomènes de conduction macroscopique.

5.3. Mise en forme

La mise en forme des échantillons se fait par pressage, uniaxial à froid, des mélanges de poudres, dans des moules aux dimensions spécialement adaptées. Deux tailles ont été retenues pour que les échantillons soient utilisables par les moyens de caractérisation électromagnétique disponibles au laboratoire.

Le premier format de "gros échantillon" est destiné aux applications basses fréquences. Le diamètre intérieur est égal à 5.9 mm, le diamètre extérieur est égal à 14.1 mm, l'épaisseur pouvant varier de 3 à 5 mm.

Le second format d'échantillon est spécialement adapté au standard de mesure hyperfréquence APC7. Le diamètre intérieur est égal à 3.04 mm, celui de l'extérieur est égal à 7 mm, et l'épaisseur de l'échantillon peut varier de 2 à 4 mm. Pour respecter au maximum les dimensions de ce standard, le moule présente une légère conicité qui permet d'ajuster les diamètres de l'échantillon grâce à un jeu de cales.

5.4. Détermination de la concentration

La détermination de la concentration des échantillons se fait par pesées. Les grandeurs accessibles sont : les masses initiales m_i des différents constituants de densité ρ_i , la masse M_{ech} de l'échantillon final et son volume V_{ech} .

Lors de l'opération de compactage, une partie du mélange s'échappe du moule et ne doit pas intervenir dans le calcul de la concentration. La fraction x du mélange, qu'il reste après le compactage, s'écrit en fonction de la somme totale des masses de poudres $\sum_i m_i$ et de la masse de l'échantillon :

$$x = M_{ech} / \sum_i m_i \quad (1. 11)$$

Si le mélange de poudre est homogène, la masse de poudre du constituant (i) qu'il reste dans l'échantillon pressé s'écrit : xm_i .

Finalement la concentration volumique du constituant (i) dans l'échantillon compacté est :

$$C_i = \frac{m_i}{\rho_i} \frac{M_{ech}}{\sum_i m_i} \frac{1}{V_{ech}} \quad (1. 12)$$

Les hypothèses de ce calcul sont de considérer que le mélange est parfaitement homogène et qu'il n'y a pas de variation de masse volumique des constituants (due à l'action du compactage). Si de plus, on considère que la masse volumique de l'air est négligeable, on peut estimer la porosité p de l'échantillon :

$$p = 1 - \sum_i C_i \quad (1. 13)$$

Lorsque les poudres utilisées ont été préalablement enrobées, il faut en tenir compte. Si une masse m_i de poudre magnétique a été enrobée par une masse m_r de résine, on introduit alors un coefficient d'enrobage α_i correspondant à la concentration massique de l'enrobage :

$$\alpha_i = \frac{m_i}{m_i + m_r} \quad (1. 14)$$

Le calcul de la concentration volumique se fait en remplaçant m_i dans l'équation (1. 12) par la masse $\alpha_i m_i$. La concentration volumique du constituant (i) dans le cas de poudres enrobées s'écrit alors :

$$C_i = \frac{\alpha_i m_i}{\rho_i} \frac{M_{ech}}{\sum_i m_i} \frac{1}{V_{ech}} \quad (1. 15)$$

La mesure des masses étant suffisamment précise ($\Delta m = 0.0001$ g), l'incertitude principale provient de la détermination du volume de l'échantillon. Un calcul d'incertitude (Eq. 1. 15) et la cohérence des résultats expérimentaux obtenus nous ont conforté dans l'idée que la précision sur la détermination de la concentration de nos échantillons composites devait être inférieure à 5%.

Le dispositif de compactage permet d'obtenir une gamme très étendue de concentration volumique en matière magnétique. L'obtention de concentrations élevées dépend cependant de la granulométrie des poudres (enchevêtrement des grains) et de l'intensité de la force de pressage (diminution de la porosité). Nous présentons (fig.1. 16) un exemple de la variation de la porosité, en fonction de l'intensité du compactage pour les poudres synthétisées au laboratoire.

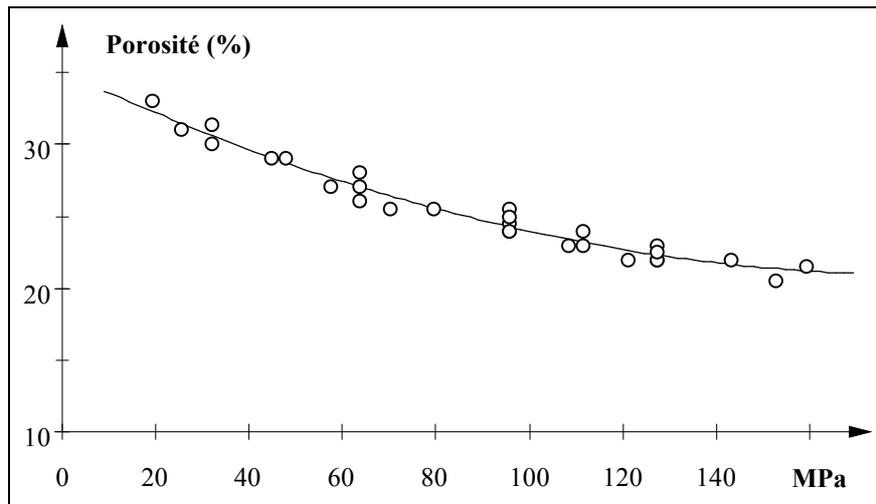


fig.1. 16 : variation de la porosité en fonction de l'intensité du compactage.

La concentration peut atteindre des valeurs supérieures à 70 % pour des forces de compactage suffisamment importantes (fig.1. 16).

Nous avons exposé, dans ce chapitre de généralités, la nature et la façon de fabriquer nos matériaux composites. L'objet de ce travail étant d'étudier les propriétés magnétiques de ces matériaux, et en particulier l'influence du taux de charge en matière magnétique, nous allons à présent détailler les différents moyens de caractérisation des propriétés magnétiques des échantillons composites.

CHAPITRE II

<p><i>DISPOSITIF EXPERIMENTAL</i></p>
--

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques, utilisées au laboratoire, pour la mesure des propriétés magnétiques des matériaux hétérogènes. Nous exposerons dans un premier temps, les moyens de caractérisation de la susceptibilité magnétique qui est le paramètre principal de notre étude. Puis, nous présenterons des techniques de mesure du cycle d'hystérésis et de la température de Curie, spécialement adaptées à l'aspect hétérogène de nos matériaux. Dans la majorité des cas, les moyens de caractérisation que nous étudierons acceptent une forme annulaire d'échantillon, permettant ainsi de s'affranchir des effets démagnétisants macroscopiques de forme.

2. Mesure de susceptibilité

2.1. Caractérisation basse fréquence : méthode du transformateur

2.1.1. Principe (loi de Faraday) :

L'échantillon de forme annulaire constitue le noyau magnétique d'un transformateur sur lequel sont bobinés deux enroulements. L'application d'un courant alternatif au bobinage primaire engendre un champ magnétique parallèle aux parois de l'échantillon. Le bobinage secondaire capte alors la variation du flux magnétique.

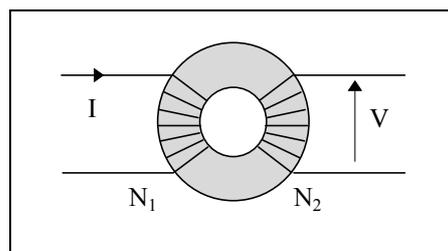


fig. 2. 1: Schéma de principe du transformateur dont l'échantillon constitue le noyau magnétique.

La tension recueillie aux bornes de l'enroulement secondaire obéit à la loi de Faraday :

$$V = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2. 1)$$

Cette tension est proportionnelle à la variation de flux Φ dans le matériau, dont l'expression élémentaire s'écrit à travers une section droite de l'échantillon :

$$d\Phi = \mu_0 N_2 (1 + \chi) H dS \quad (2. 2)$$

Où χ est la susceptibilité magnétique du noyau magnétique que l'on cherche à mesurer, et H le champ magnétique créé par le bobinage primaire.

Soit e l'épaisseur de l'échantillon, R_{ext} et R_{int} ses diamètres intérieur et extérieur, le flux total à travers la section droite de l'échantillon se calcule en appliquant le théorème d'Ampère.

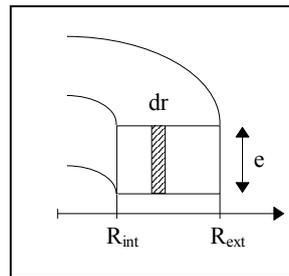


fig. 2. 2 : dimensions de l'échantillon.

Lorsque le flux magnétique est complètement confiné à l'intérieur du matériau, celui-ci s'écrit sous la forme :

$$\Phi = \int_{R_{\text{int}}}^{R_{\text{ext}}} d\Phi = \frac{\mu_0 e N_1 N_2 I}{2\pi} \ln (R_{\text{ext}} / R_{\text{int}}) \quad (2. 3)$$

A ce flux, on associe un champ magnétique moyen permettant de calculer la susceptibilité magnétique de l'échantillon. Celle-ci s'écrit alors en fonction de l'amplitude I du courant injecté au primaire, de pulsation ω , et de la tension V mesurée au secondaire :

$$\chi = \frac{2\pi}{\mu_0 N_1 N_2 \omega e \ln \left(\frac{R_{\text{ext}}}{R_{\text{int}}} \right)} \left(\frac{V}{I} \right) - 1 \quad (2. 4)$$

Les limites d'application de cette méthode sont liées au nombre de spires nécessaires pour canaliser complètement les lignes de flux à l'intérieur de l'échantillon. Si pour les échantillons de fortes susceptibilités quelques spires suffisent, malheureusement pour les matériaux composites, qui présentent généralement de faibles susceptibilités, la mesure par simple bobinage s'avère moins pratique par la nécessité d'augmenter de façon très sensible le nombre de spires [33, 34, 35].

2.1.2. Le transformateur coaxial

Pour s'assurer de la configuration annulaire des lignes de champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon, il est pratique d'utiliser un guide d'onde coaxial. Le principe du transformateur coaxial, décrit pour la première fois par M. Guyot et V. Cagan [36], offre une distribution de champ électromagnétique (fig. 2. 3) tout à fait adaptée à la mesure d'échantillons de faibles susceptibilités et de forme annulaire.

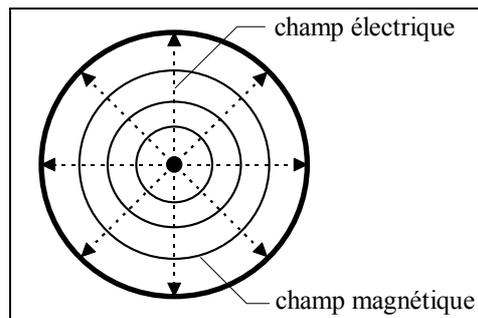


fig. 2. 3 : carte des champs en cellule coaxiale.

Lorsque le mode de propagation, à l'intérieur de la cellule, est un mode T.E.M, le champ électrique est radial et le champ magnétique est azimutal.

Dans le transformateur coaxial (fig. 2. 4), le circuit primaire, monopaire, est réalisé par l'âme centrale, le court-circuit d'extrémité et la gaine extérieure. Le circuit secondaire, également monopaire, est lui réalisé par une boucle entourant l'échantillon.

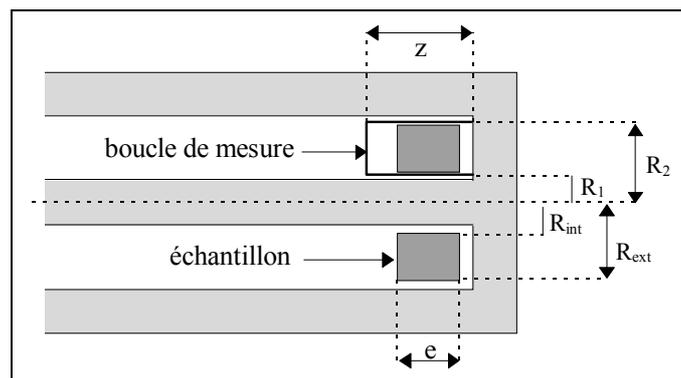


fig. 2. 4 : Schéma de principe du transformateur coaxial.

La détermination de la susceptibilité résulte alors de la comparaison de deux mesures. La première est effectuée avec la cellule chargée par l'échantillon, la seconde est effectuée dans les mêmes conditions avec la cellule vide.

La variation de flux est mesurée par le paramètre de transmission S_{21} d'un analyseur de réseaux et la susceptibilité s'écrit :

$$\chi = \frac{z \ln(R_2/R_1)}{e \ln(R_{\text{ext}}/R_{\text{int}})} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \quad (2.5)$$

Où z , R_1 , R_2 représentent les dimensions de la boucle entourant l'échantillon ; V et V_0 sont les grandeurs complexes associées au paramètre de mesure S_{21} en charge et à vide.

Le signal capté étant proportionnel à la fréquence, les dimensions géométriques de la cellule seront adaptées à la gamme de fréquence ciblée. En basse fréquence, les échantillons seront de grandes dimensions pour avoir un signal suffisant, alors qu'en haute fréquence on cherchera à avoir une boucle (et donc un échantillon) de dimensions réduites. Plusieurs cellules de mesures sont ainsi utilisées au laboratoire. Des travaux antérieurs, théoriques et expérimentaux, ont permis d'établir la validité de fonctionnement de ce transformateur coaxial jusqu'à des fréquences de quelques GHz [33, 36, 37].

2.1.3. Résultats de mesure et précision

Les résultats de mesure sont toujours accompagnés d'erreurs liées, à la mesure elle-même, et aux appareils utilisés. Il est donc nécessaire d'essayer de les minimiser. Les erreurs systématiques, liées à la connectique et aux différents éléments internes des analyseurs de réseaux, sont corrigées par une calibration en transmission. D'autre part, la comparaison des deux mesures, à vide et en charge, permet de prendre en compte les perturbations apportées par la présence de l'échantillon dans la cellule de mesure.

Même s'il n'existe pas de matériau magnétique étalon, permettant de définir la précision du dispositif de mesure, les résultats obtenus sur des échantillons mesurés par d'autres méthodes et la reproductibilité de ceux-ci montrent une précision de 1 % sur les fortes perméabilités (>100), et de l'ordre de 5 à 10 % pour les faibles perméabilités (<10) [38].

Les figures (2.5) et (2.6) présentent les spectres fréquentiels expérimentaux, de la susceptibilité magnétique de matériaux composites, mesurés avec une cellule coaxiale fonctionnant dans la gamme de fréquence [10 kHz, 200 MHz]. Le principe du transformateur coaxial couvrent ainsi un très large domaine d'utilisation, tant en fréquence, qu'en valeur de susceptibilité.

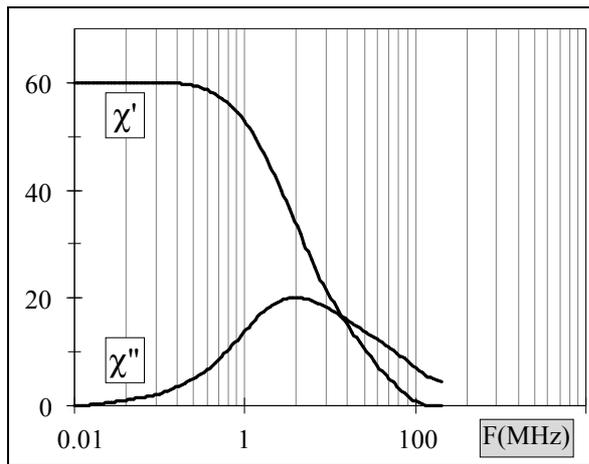


fig. 2. 5 : exemple de spectre d'un composite à base de fer (F60 de la société SAGEM).

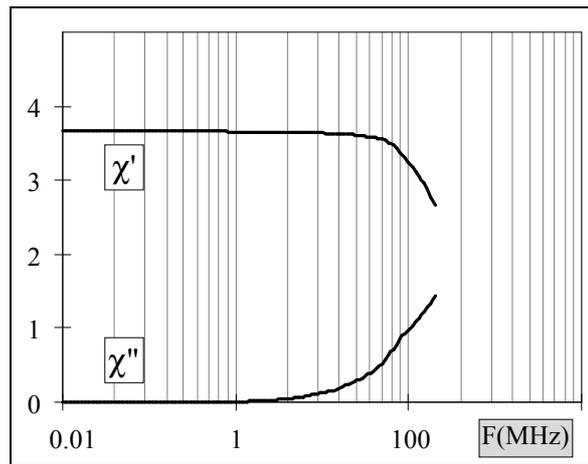


Fig. 2. 6 : exemple de spectre d'un composite à base de poudre de ferrite ($Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$) chargé à 60% (production du laboratoire).

Pendant, la limitation en fréquence de cette méthode, liée aux contraintes de dimensionnement de la boucle de mesure et à l'apparition de résonances de dimension, ne permet pas toujours l'étude des phénomènes gyromagnétiques. C'est pourquoi nous présentons maintenant un dispositif de caractérisation hyperfréquence, basé sur une méthode en réflexion / transmission.

2.2. Mesure hyperfréquence : méthode en réflexion / transmission

Nous présentons ici la méthode de mesure en réflexion / transmission, proposée par Weir [39] et basée sur l'idée de Nicolson et Ross [40]. Cette méthode, qui découle de la théorie des lignes traitée matriciellement, permet de calculer simultanément la perméabilité magnétique et la permittivité électrique, à partir de la mesure des coefficients de transmission S_{21} et de réflexion S_{11} d'une cellule coaxiale chargée par l'échantillon à caractériser.

2.2.1. Schéma de principe et problème direct :

La cellule de mesure acquise auprès de Maury Microwave [41], est réalisée en cuivre doré. Les dimensions géométriques (fig. 2. 7) ont été calculées pour avoir une impédance caractéristique Z_c de 50 ohms et les transitions sont assurées par des connecteurs du type standard APC7 mm.

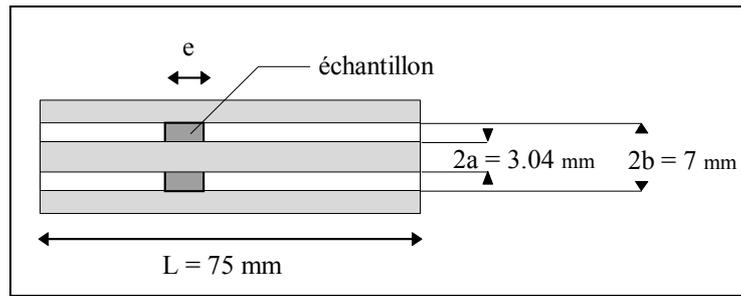


fig. 2. 7 : dimensions géométriques de la cellule de mesure en réflexion / transmission.

Le schéma de principe, de la cellule de mesure, peut être assimilé à une ligne de transmission chargée par l'échantillon à caractériser. La configuration de type quadripôle permet la mesure simultanée des paramètres de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} qui sont directement liés aux impédances du milieu à tester.

Dans les tronçons de ligne, avant et après l'échantillon, l'impédance Z_0 n'est fonction que des dimensions géométriques de la cellule :

$$Z_0 = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (2. 6)$$

Dans le tronçon de ligne chargé par l'échantillon, l'impédance Z est reliée aux paramètres électromagnétiques relatifs ϵ et μ de l'échantillon par la relation :

$$Z = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \quad (2. 7)$$

Le coefficient de réflexion R s'écrit en fonction des impédances caractéristiques :

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (2. 8)$$

Le coefficient de transmission s'écrit en fonction du vecteur d'onde k dans le milieu et de l'épaisseur e de l'échantillon :

$$T = e^{-jke} \quad (2. 9)$$

Où le vecteur d'onde dans le milieu s'écrit en fonction de la pulsation ω et de la célérité de la lumière ($c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$) :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon\mu} \quad (2. 10)$$

La matrice des paramètres S s'exprime alors, en fonction des coefficients de réflexion et de transmission, sous la forme suivante :

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{R(1-T^2)}{1-R^2T^2} & \frac{T(1-R^2)}{1-R^2T^2} \\ \frac{T(1-R^2)}{1-R^2T^2} & \frac{R(1-T^2)}{1-R^2T^2} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Nous pouvons remarquer la réciprocité de la matrice $[S]$ ($S_{11}=S_{22}$ et $S_{21}=S_{12}$) ce qui limite strictement cette analyse à l'étude des matériaux isotropes [42].

2.2.2. Problème inverse : expression de la permittivité et de la perméabilité

En identifiant les paramètres S_{11} et S_{21} on obtient les équations suivantes :

$$S_{11} R^2 + (S_{21}^2 - S_{11}^2 - 1)R + S_{11} = 0 \quad (2.12)$$

$$S_{21} T^2 - (S_{21}^2 - S_{11}^2 - 1)T + S_{21} = 0 \quad (2.13)$$

La résolution de ces équations permet d'écrire le coefficient de réflexion en fonction des paramètres S :

$$R = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (2.14)$$

avec :

$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}} \quad (2.15)$$

Le coefficient de transmission s'exprimant de la façon suivante :

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - R}{1 - (S_{11} + S_{21})R} \quad (2.16)$$

en posant :

$$x = \left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 = \frac{\mu}{\varepsilon} \quad \text{et} \quad y = - \left(\frac{c}{\omega d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 = \mu \varepsilon$$

La permittivité et la perméabilité du matériau s'écrivent finalement :

$$\mu = \sqrt{xy} \qquad \varepsilon = \sqrt{\frac{y}{x}} \qquad (2.17)$$

Ces équations établies par Weir sont très faciles à programmer, cependant elles ne s'appliquent directement que dans le cas où les plans de référence sont en contact direct avec l'échantillon. Dans notre cas, la cellule de mesure a une longueur très supérieure à celle de l'échantillon (fig. 2. 8). Les plans de référence ne coïncident pas avec les faces de l'échantillon, il faut tenir compte de la propagation de l'onde dans les tronçons de ligne à air.

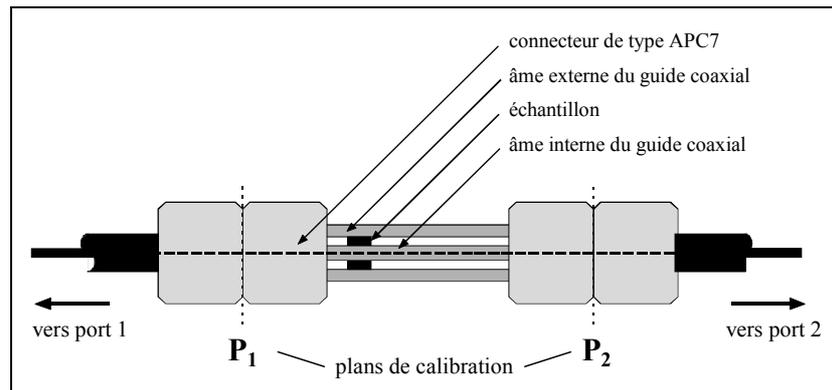


fig. 2. 8 : cellule de mesure sous test. Les plans de référence P_1 et P_2 ne coïncident pas avec les faces de l'échantillon.

2.2.3. Ajustement des plans de référence

Si les modules des paramètres S mesurés demeurent inchangés lors de la propagation dans les tronçons de lignes à air, il apparaît un déphasage qu'il faut corriger avant de calculer les paramètres électromagnétiques du matériau.

Pour résoudre ce problème, il est pratique d'intégrer une procédure de changement de plan de référence dans le programme informatique d'exploitation. Celle-ci consiste à s'affranchir de la position de l'échantillon dans la cellule, en symétrisant les phases des paramètres mesurés S_{11} et S_{22} par rapport à un nouveau plan de référence.

La position de l'échantillon est repérée par les distances (fig. 2. 9) :

- L longueur totale de la cellule.
- L_1 distance de l'échantillon au plan de référence 1.
- L_2 distance de l'échantillon au plan de référence 2.
- L_3 distance entre le plan 2 et le nouveau plan de référence 2'.

Ces distances étant liées entre elles par les relations : $L+L_3=2L_1+e$ et $L_3=L_1-L_2$.

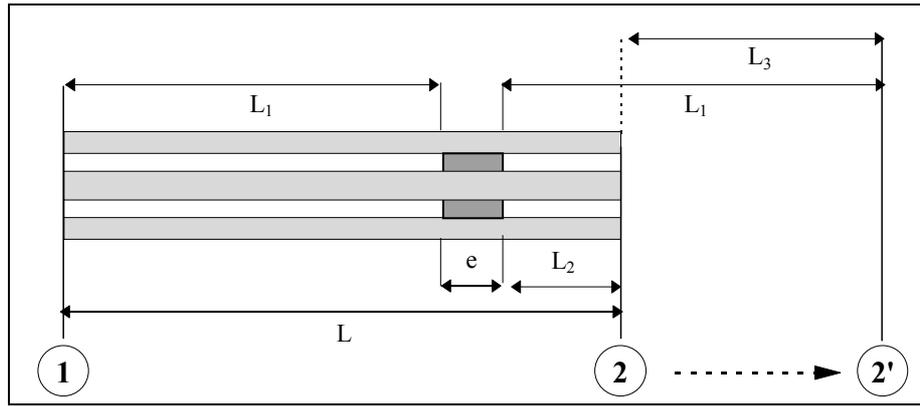


fig. 2. 9 : changement du plan de référence pour symétriser les phases de S_{11} et S_{22} .

Les phases mesurées des paramètres de réflexion S_{11} et S_{22} se décomposent en tenant compte des tronçons vides de la ligne, sous la forme :

$$\begin{cases} \varphi_{S_{11}}^{mes} = \varphi_{S_{11}}^{ech} + \varphi_{2L_1} \\ \varphi_{S_{22}}^{mes} = \varphi_{S_{22}}^{ech} + \varphi_{2L_2} \end{cases} \quad (2.18)$$

La différence, entre ces deux phases mesurées, ne dépend plus de l'échantillon :

$$\varphi_{S_{11}}^{mes} - \varphi_{S_{22}}^{mes} = \varphi_{2L_1} - \varphi_{2L_2} \quad (2.19)$$

On trouve alors la distance $L_3 = L_1 - L_2$ de propagation dans l'air qui symétrise les phases des paramètres S_{11} et S_{22} .

$$\begin{cases} \varphi_{S_{11}}^{mes} - \varphi_{S_{22}}^{mes} = \varphi_{2L_3} \\ \varphi_{2L_3} = 2\pi(f/c)2L_3 \end{cases} \quad (2.20)$$

Où f est la fréquence d'utilisation.

Connaissant la longueur L_3 , il est maintenant possible de remonter aux distances L_1 et L_2 , qui déterminent la position exacte de l'échantillon, afin de corriger les phases des paramètres de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} .

$$\begin{cases} \varphi_{S_{11}}^{ech} = \varphi_{S_{11}}^{mes} - 2\pi(f/c)2L_1 \\ \varphi_{S_{21}}^{ech} = \varphi_{S_{21}}^{mes} - 2\pi(f/c)2(L_1 + L_2) \end{cases} \quad (2.21)$$

On obtient ainsi les phases propres au matériau, phases qui interviennent ensuite dans les calculs de Weir pour déterminer les paramètres électromagnétiques. L'avantage de cette technique est d'accepter des échantillons de longueurs différentes, pour lesquels il n'est pas nécessaire de connaître la position exacte dans la cellule.

2.2.4. *Domaine de validité de la méthode*

Le mode de propagation à l'intérieur d'une cellule coaxiale est exclusivement le mode T.E.M jusqu'à l'apparition des modes supérieurs dont la fréquence de coupure dépend des dimensions géométriques (a, b) et du milieu traversé (ϵ , μ). La fréquence de coupure F_c , du premier mode supérieur, est donnée en fonction des dimensions de la cellule et des paramètres électromagnétiques du milieu traversé par la relation :

$$F_c = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \cdot \frac{1}{\pi(a+b)} \quad (2.22)$$

La fréquence de coupure, pour la cellule vide APC7, est égale à 19.1 GHz.

Cette fréquence est abaissée par la présence du matériau à caractériser. Par conséquent, il faudra vérifier lorsque les spectres présentent des pics de résonance inattendus, si ces pics correspondent ou non à l'apparition de modes supérieurs. Cependant, les matériaux composites que nous étudions ont des perméabilités et des permittivités relativement faibles ce qui permet une caractérisation dans une large bande de fréquence jusqu'à plus de 10 GHz.

2.3. Précision des mesures en guide coaxiale APC7

2.3.1. *Précision des appareils*

Les appareils utilisés pour les mesures en guide coaxial APC7 sont les analyseurs de réseaux HP 8753A [300 kHz, 3 GHz] et HP 8720A [130 MHz, 20 GHz]. Ces appareils fournissent des mesures des paramètres S accompagnées d'erreurs, soit systématiques qui peuvent être corrigées, soit résiduelles qui ne peuvent pas être corrigées mais qui restent faibles.

Les erreurs systématiques sont liées à la présence des câbles de connexion, des coupleurs, des atténuateurs et de l'électronique interne, elles interviennent au niveau de la directivité du système, de la désadaptation des accès de mesure, de l'isolation entre les ports 1 et 2 et sur la variation intrinsèque de la fréquence.

Toutes ces erreurs sont corrigées lors de l'étalonnage de l'appareil (du type S.O.L.T), par une calibration "*Full 2 port*", dans le cas de mesure en réflexion / transmission. Si la calibration permet d'augmenter considérablement la précision des mesures, les appareils possèdent néanmoins des sensibilités finies qui limitent l'exploitation des résultats. Les incertitudes, données par le constructeur, sont représentées sur les figures (2. 10) et (2. 11).

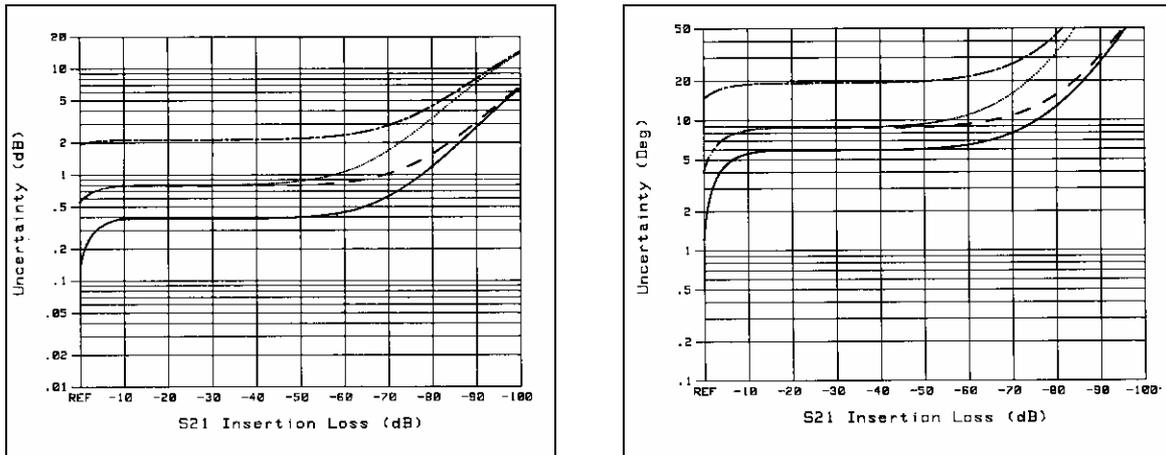


fig. 2. 10 : Incertitude sur l'amplitude et la phase du paramètre de transmission S_{21} .

L'incertitude sur le paramètre de transmission S_{21} n'est significative que lorsque son module est inférieur à -50 dB, valeur qui n'est jamais atteinte lors de nos applications.

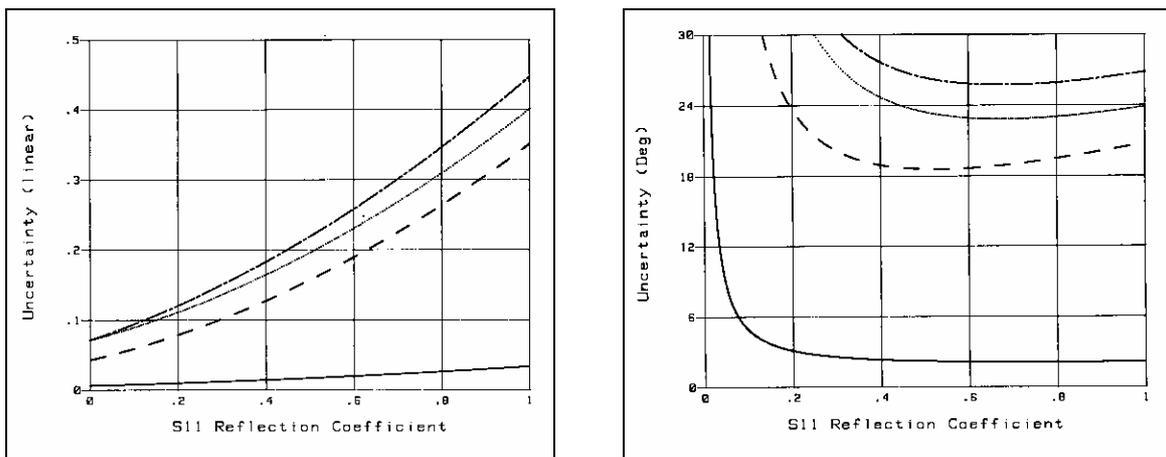


fig. 2. 11 : Incertitude sur l'amplitude et la phase du paramètre de réflexion S_{11} .

L'incertitude principale provient de la phase du paramètre de réflexion S_{11} . Lorsque l'amplitude de ce dernier devient faible, l'incertitude sur la phase croît de façon hyperbolique, empêchant alors la détermination exacte de la position de l'échantillon à l'intérieur de la cellule. Cette incertitude est à l'origine de la limite basse fréquence d'utilisation de cette méthode de caractérisation. Pour les échantillons composites que nous étudierons, cette limite basse se situe entre 10 et 50 MHz.

2.3.2. Dimensions de l'échantillon

La méthode de mesure nécessite (en théorie) d'excellents contacts électriques entre le matériau et les parois de la cellule. En pratique, il peut subsister une lame d'air d'épaisseur g variable entre l'échantillon et les conducteurs. L'erreur engendrée par ces problèmes de dimensions peut alors très rapidement dépasser celle des appareils de mesure.

Il existe des procédés de métallisation des échantillons permettant de remplir ces lames d'air et ainsi d'augmenter la précision des mesures. Cependant, leur coût se révèle trop important pour une utilisation systématique, étant donné le nombre important d'échantillons à caractériser. De plus, nous allons montrer que l'influence de ces lames d'air ne perturbe que faiblement la susceptibilité magnétique, sur laquelle nous avons ciblé notre étude.

Nous allons étudier très rapidement l'effet de ces erreurs de dimensions sur la détermination des paramètres ϵ et μ , en ne regardant que l'aspect statique du problème. Nous supposons en particulier que ces lames d'air ne sont pas à l'origine de la propagation de modes supérieurs qui rendraient la méthode inutilisable.

Plusieurs travaux [43, 44, 45] montrent qu'il est possible de prendre en compte de telles erreurs, en calculant la capacité équivalente du système composé du matériau et des lames d'air. La capacité linéique d'un tronçon de ligne coaxiale (de rayons a et b) rempli de diélectrique, de permittivité ϵ_r , s'écrit :

$$C = \frac{2\pi \epsilon_0 \epsilon}{\ln(b/a)} \quad (2.23)$$

Les grandeurs caractéristiques pour le calcul des erreurs, dues à la dimension de l'échantillon, sont représentées sur la figure suivante :

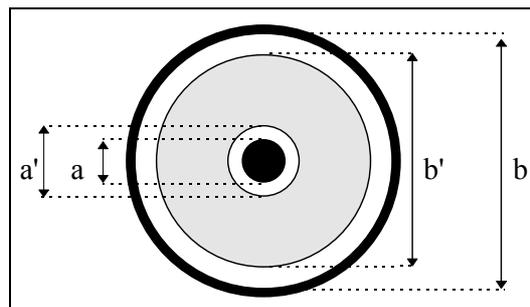


fig. 2. 12 : prise en compte de lames d'air entre l'échantillon et la cellule.

La présence des lames d'air impose de définir trois régions, et la capacité effective de l'ensemble s'écrit :

$$\frac{1}{C_{\text{eff}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C} + \frac{1}{C_2} \quad (2.24)$$

$$\text{avec} \quad C_1 = \frac{2\pi \varepsilon_0}{\ln(a'/a)} \quad C_2 = \frac{2\pi \varepsilon_0}{\ln(b/b')} \quad C_{\text{eff}} = \frac{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{eff}}}{\ln(b/a)}$$

La permittivité mesurée en présence de lames d'air s'exprime alors à partir de la permittivité réelle :

$$\varepsilon_{\text{mes}} = \ln(b/a) \left[\ln(a'/a) + \frac{\ln(b'/a')}{\varepsilon_{\text{réel}}} + \ln(b/b') \right]^{-1} \quad (2.25)$$

L'effet des lames d'air est donc d'abaisser la valeur de la permittivité mesurée. La figure (2. 13) montre l'évolution de la permittivité mesurée en fonction de la permittivité réelle de l'échantillon pour plusieurs épaisseurs de lames d'air. L'erreur sur la mesure de la permittivité devient très vite très importante.

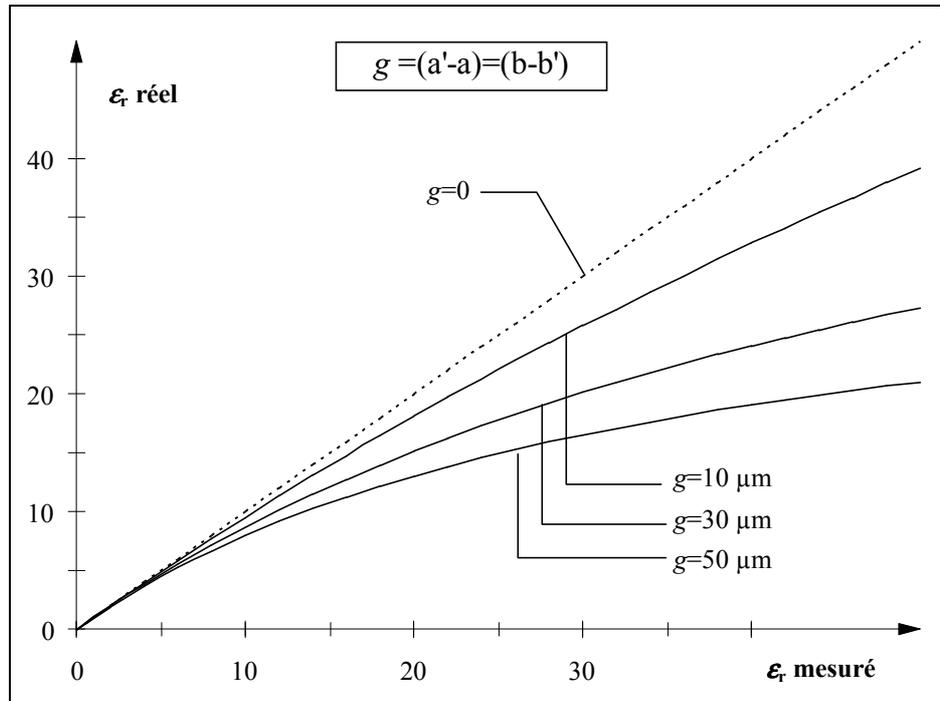


fig. 2. 13 : influence de l'épaisseur des lames d'air sur la permittivité mesurée en ligne coaxiale.

Si une bonne précision de l'usinage de nos échantillons composites n'est pas toujours réalisée, en revanche, les faibles valeurs de permittivité des substances utilisées ($\varepsilon = 10$ à 15 pour les ferrites) nous assurent que l'erreur, due aux lames d'air, restera faible.

La figure (2. 14) présente un exemple de mesure de permittivité et de perméabilité, sur un échantillon d'époxy fabriqué par nos moyens de compactage au standard APC7. La valeur de la permittivité mesurée est égale à 4 et correspond bien à celle de la littérature [46]. La perméabilité de cet échantillon amagnétique est quant à elle égale à l'unité.

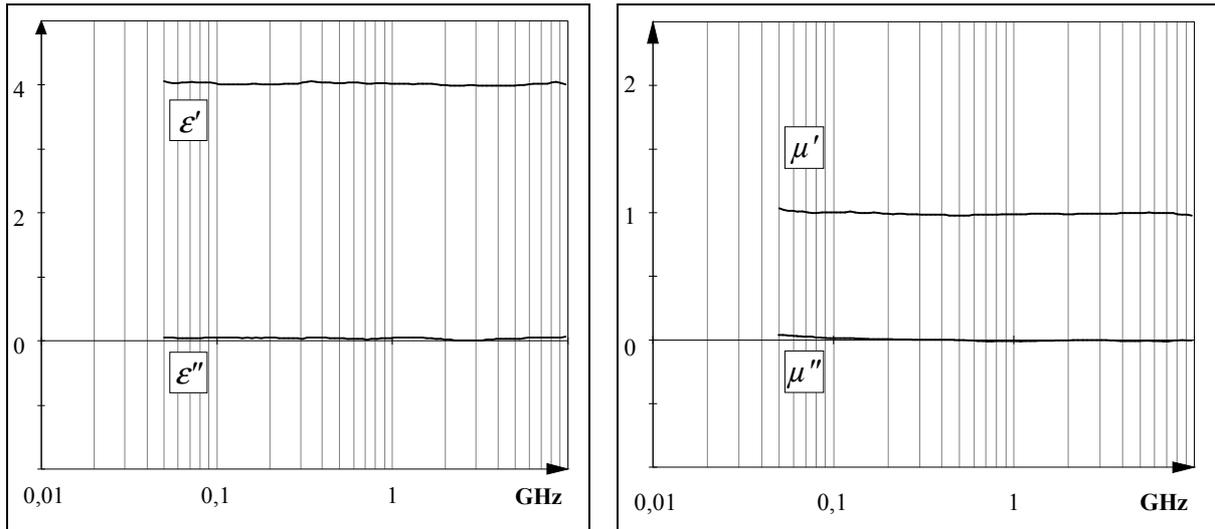


fig. 2. 14 : permittivité et perméabilité d'un échantillon d'époxy.

De la même façon, il est possible d'estimer l'erreur due aux dimensions sur la mesure de la perméabilité magnétique. Le calcul de l'inductance équivalente au tronçon de ligne permet de relier la perméabilité mesurée aux dimensions de l'échantillon et à la perméabilité réelle :

$$\mu_{\text{eff}} = \mu \frac{\ln(b'/a')}{\ln(b/a)} + \frac{\ln(a' b'/ab)}{\ln(b/a)} \quad (2.26)$$

La perméabilité mesurée est là aussi inférieure à la perméabilité réelle, mais l'erreur apportée par les lames d'air est, compte tenu de la distribution des champs, beaucoup moins importante que pour la permittivité (champ magnétique tangentiel à la discontinuité). Dans une large gamme de perméabilité ($\mu=1$ à $\mu=1000$), cette erreur reste en théorie inférieure à 3% pour une valeur de g égale à $50\mu\text{m}$.

La méthode en réflexion / transmission nous assure donc une très bonne précision sur la mesure de la perméabilité magnétique, paramètre principal de notre étude.

2.3.3. Précision de la méthode en réflexion / transmission

Plusieurs travaux [47 ,48] ont montré l'influence de la longueur de l'échantillon sur la précision de la mesure. Plus l'échantillon est long, meilleure est la précision. Cependant la méthode de Weir devient instable lorsque la longueur de l'échantillon est un multiple entier de la demi-longueur d'onde (apparition de résonances de dimension). Nous avons donc choisi, pour ces raisons et pour des commodités technologiques, de travailler avec des échantillons de longueurs comprises entre 2 mm et 4 mm afin d'assurer la validité de la méthode sur une large gamme de fréquence.

Il existe d'autres procédures de calcul comme celle proposée par Baker-Jarvis [49] dont la stabilité est assurée quelle que soit la longueur de l'échantillon par l'utilisation de procédure d'optimisation. Ces méthodes qui gagnent en précision sont cependant plus difficiles à mettre en œuvre et nécessitent des programmes d'optimisation numérique lourds en temps calcul.

2.4. Conclusion

Nous disposons, avec la méthode du transformateur coaxial d'une part, et la méthode en réflexion / transmission d'autre part, de moyens de caractérisation très large bande de la susceptibilité magnétique. La gamme de fréquence ainsi exploitée s'étend, par le recouvrement des mesures (plusieurs cellules sont nécessaires) sur les trois analyseurs de réseaux, de 10 kHz jusqu'à pratiquement 20 GHz.

La figure (2. 15) présente un exemple de mesure de la perméabilité magnétique d'un échantillon composite à base de poudre de ferrite de nickel. Le spectre large bande permet d'observer à la fois les propriétés statiques de la perméabilité, et les propriétés gyromagnétiques.

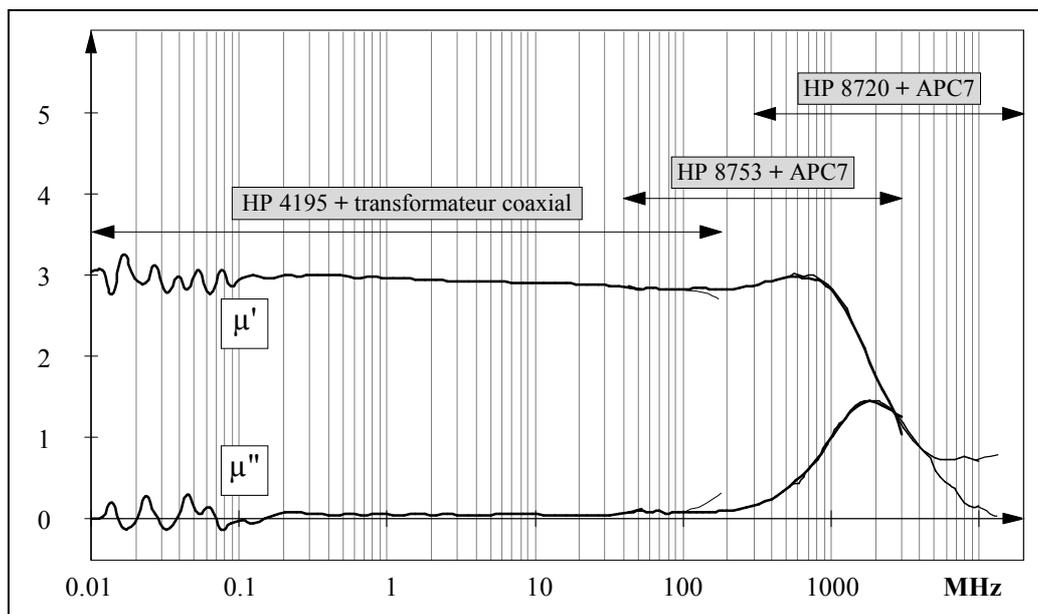


fig. 2. 15 : mesure large bande de la susceptibilité : recouvrement des gammes de fréquence.
échantillon de test : composite $NiFe_2O_4$ à 60% en volume.

3. Mesure de cycle d'hystérésis

L'hystérésis étant l'une des caractéristiques importantes des matériaux magnétiques, il est nécessaire de posséder un dispositif de mesure permettant leur acquisition. Les matériaux composites que nous cherchons à caractériser ont des effets magnétiques d'amplitude relativement faible comparée à celle des matériaux massifs. Le dispositif doit alors être capable de mesurer des signaux de faibles niveaux, c'est pourquoi nous avons choisi le principe de la détection synchrone. Nous présentons ici un dispositif de mesure du cycle d'hystérésis : l'hystérésigraphe à détection synchrone, à fréquence variable.

3.1. Principe de la détection synchrone

L'intérêt de la détection synchrone est de pouvoir mesurer des signaux de faible amplitude et souvent noyés dans le bruit. Le principe est celui d'une démodulation contrôlée en phase : la tension en sortie du détecteur s'écrit comme le produit du signal utile V_{in} , par une tension de référence V_{ref} .

$$V_s = V_{in} \cdot V_{ref} \quad (2.27)$$

Le signal V_{ref} de référence (fig. 2. 16) est un signal carré, de même période T que le signal à analyser, et qui peut être déphasé par rapport à ce dernier de façon volontaire.

$$V_{ref} = \begin{cases} +1 & \text{sur } [\tau, \tau + T/2[\\ -1 & \text{sur } [\tau + T/2, \tau + T[\end{cases} \quad (2.28)$$

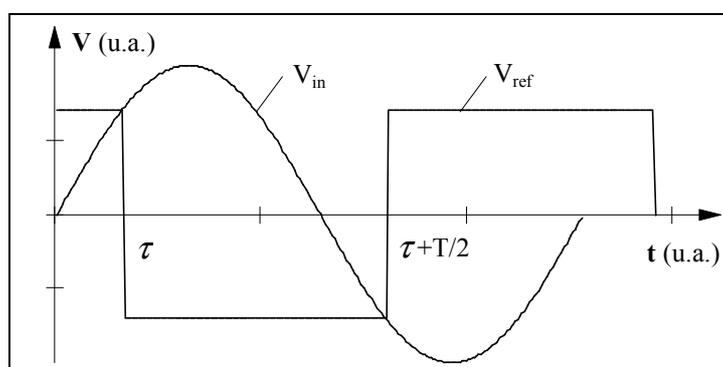


fig. 2. 16 : Principe d'élaboration du signal V_s à partir d'un signal sinusoïdal.
Le déphasage entre les deux signaux est réglable par l'intermédiaire du paramètre τ .

Le paramètre τ est ajustable par l'opérateur, et l'information recherchée est la valeur moyenne de V_s .

Soit un signal d'entrée, périodique de forme quelconque, sa décomposition en série de Fourier s'écrit :

$$V_{in}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \cos(n \omega t) + b_n \sin(n \omega t)] \quad (2.29)$$

En sortie du détecteur synchrone, la valeur moyenne du signal s'écrit :

$$\bar{V}_s(\tau) = \frac{1}{T} \int_{\tau}^{\tau+T} V_{in} \cdot V_{ref} dt \quad (2.30)$$

soit :

$$\bar{V}_s = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n\pi} [a_n \sin(n \omega \tau) [(-1)^n - 1] + b_n \cos(n \omega \tau) [1 - (-1)^n]] \quad (2.31)$$

si n est pair, tous les termes sont nuls, la tension moyenne de sortie est alors nulle :

$$\bar{V}_s = 0 \quad (2.32)$$

si n est impair, l'équation précédente se simplifie de la manière suivante :

$$\bar{V}_s = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} [a_n \sin(n \omega \tau) - b_n \cos(n \omega \tau)] \quad (2.33)$$

on reconnaît alors directement la primitive de la tension d'entrée V_{in} :

$$\int V_{in} \cdot dt = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\omega} [a_n \sin(n \omega t) - b_n \cos(n \omega t)] \quad (2.34)$$

Par identification, la tension en sortie du détecteur synchrone s'écrit :

$$\bar{V}_s = - \frac{4}{T} \int V_{in}(\tau) d\tau \quad (2.35)$$

En sortie d'un détecteur synchrone, la tension est proportionnelle à la primitive de la tension d'entrée à l'instant τ . Nous proposons d'appliquer ce principe à la mesure des cycles d'hystérésis.

3.2. Principe de la mesure

L'échantillon à caractériser constitue le noyau magnétique d'un transformateur, dont la configuration toroïdale permet de s'affranchir des effets démagnétisants macroscopiques. Le montage consiste à séparer deux voies (fig. 2. 17), l'une pour la mesure du champ sur un gabarit amagnétique, l'autre pour la mesure de l'induction sur l'échantillon à caractériser, les bobinages du gabarit amagnétique et de l'échantillon sont identiques.

Pour aimanter les matériaux composites il est nécessaire de produire des champs relativement élevés, c'est pourquoi le signal d'excitation, délivré par le générateur de fonctions, est amplifié en courant. Pour ne pas surchauffer les échantillons, par le passage de courants forts, le dispositif est ventilé tout au long de l'acquisition.

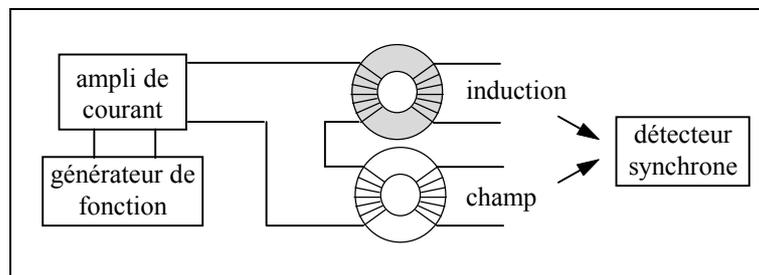


fig. 2. 17 dispositif d'acquisition des cycles d'hystérésis.

La tension recueillie, aux bornes de chaque transformateur secondaire, obéit à la loi de Faraday :

$$V = - \frac{d \Phi}{d t}$$

En injectant ce signal dans le détecteur synchrone, celui-ci renvoie une tension proportionnelle au flux magnétique à l'instant τ :

$$\bar{V}_s(\tau) = \frac{4}{T} \Phi(\tau) \quad (2. 36)$$

Ainsi, sur la voie "gabarit amagnétique", la tension de sortie est proportionnelle au champ d'excitation magnétique :

$$\bar{V}_s(\tau) = \frac{4S}{T} \mu_o H(\tau)$$

et sur la voie "échantillon", la tension de sortie est proportionnelle à l'induction magnétique :

$$\bar{V}_s(\tau) = \frac{4S}{T} B(\tau)$$

Le cycle d'hystérésis est alors décrit sur une période en faisant varier par programmation informatique le paramètre τ sur une période (de 0 à T).

Les résultats suivants ont été obtenus pour un courant sinusoïdal de 1A à une fréquence de 100Hz. Le signal relevé sur le gabarit amagnétique (fig. 2. 18-a) est une sinusoïde dont l'amplitude est proportionnelle à l'intensité du champ d'excitation magnétique. Le signal relevé sur l'échantillon magnétique (fig. 2. 18-b) est déformé par la non linéarité et les effets dissipatifs des processus d'aimantation. Le relevé champ, induction (fig. 2. 18-c) donne la visualisation du cycle d'hystérésis dont la surface est représentative des pertes magnétiques.

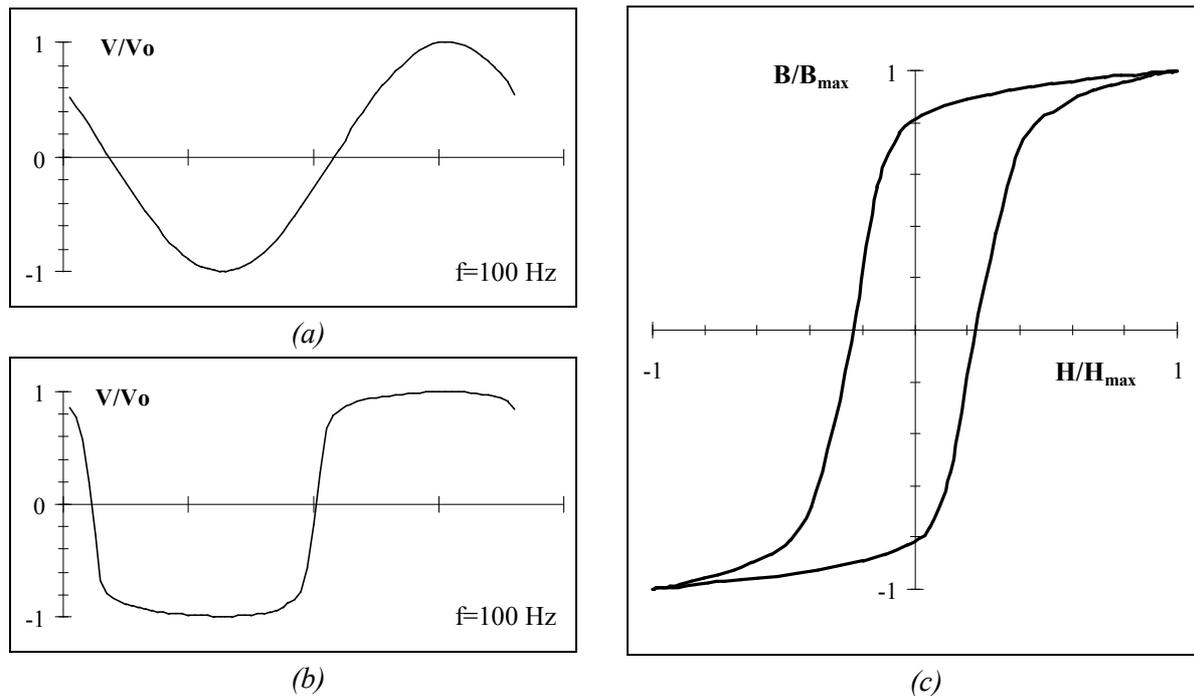


fig. 2. 18 : tracé du cycle d'hystérésis (c) à partir des tensions relevées sur le gabarit amagnétique (a) et sur l'échantillon magnétique (b)

Nous allons à présent définir le domaine de validité de cette méthode d'acquisition des cycles d'hystérésis. Nous verrons en particulier que les performances sont liées aux caractéristiques des appareils utilisés.

3.3. Domaine de validité

Pour tester le dispositif nous avons effectué des mesures sur des matériaux non conducteurs, afin de s'affranchir des pertes par conduction. L'échantillon test est un ferrite céramique (grenat d'yttrium :YIG).

L'intégration correcte, du signal en sortie du matériau magnétique, définit la principale limitation du dispositif. En effet, dès que le matériau s'aimante, le signal secondaire se déforme pour devenir en champ fort (au voisinage de la saturation), une succession de pics alternés (fig. 2. 19).

Le détecteur synchrone utilisé doit être capable d'intégrer correctement un tel signal. En effet, la décomposition en série de Fourier de celui-ci fait apparaître un grand nombre d'harmoniques, que le détecteur ne devra pas tronquer.

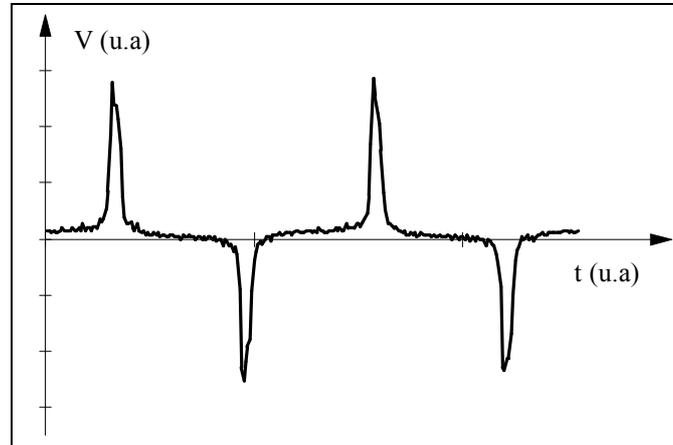


fig. 2. 19 : signal capté au secondaire de l'échantillon magnétique.

Trois appareils, de la société EG&G Instruments Princeton Applied Research [50], ont été testés. Les caractéristiques techniques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2. 1 : détecteurs synchrones testés

lock in amplifler	5105	5210	5302
sensitivity	10 μ V to 1 V	10 nV to 3 V	1 μ V to 1 V
frequency response	5 Hz to 20 kHz	0.5 Hz to 120 kHz	1 mHz to 1 MHz
time constant	0.3 ms to 10 s	100 μ s to 3000 s	1 μ s to 1000 s

Les premiers essais réalisés avec les modèles 5105 et 5210 ont fait apparaître des déformations importantes du cycle d'hystérésis. Des phénomènes, tels que des rebouclages aux extrémités (fig. 2. 20) et des changements de courbure, se sont manifestés.

Ces déformations trouvent leur origine dans les limites de la bande passante des appareils. En effet des mesures effectuées en réduisant celle-ci, par des filtres passe-bas et passe-haut incorporés, ont mis en évidence une nette accentuation de ces défauts. Le signal n'est alors plus intégré de façon correcte.

Si les limitations hautes fréquences étaient attendues, en revanche, les limitations basses fréquences (à l'origine des phénomènes de rebouclage) ont été mis en évidence bien avant la limite annoncée par le constructeur.

Ces effets inattendus de passe-bas ont conditionné le choix de l'appareil, et le domaine de validité du dispositif.

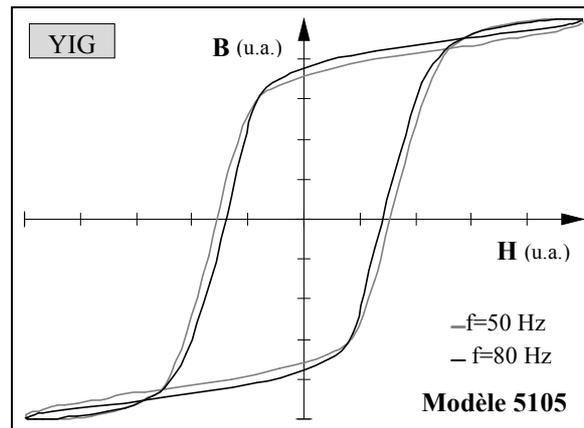


fig. 2. 20 : phénomènes de rebouclage

Si la courbe de gain en amplification est constante sur la bande de fréquence annoncée par le constructeur, la phase ne l'est pas et varie même fortement (fig. 2. 21). Les différentes composantes de la série de Fourier du signal à intégrer peuvent être alors déphasées les unes par rapport aux autres.

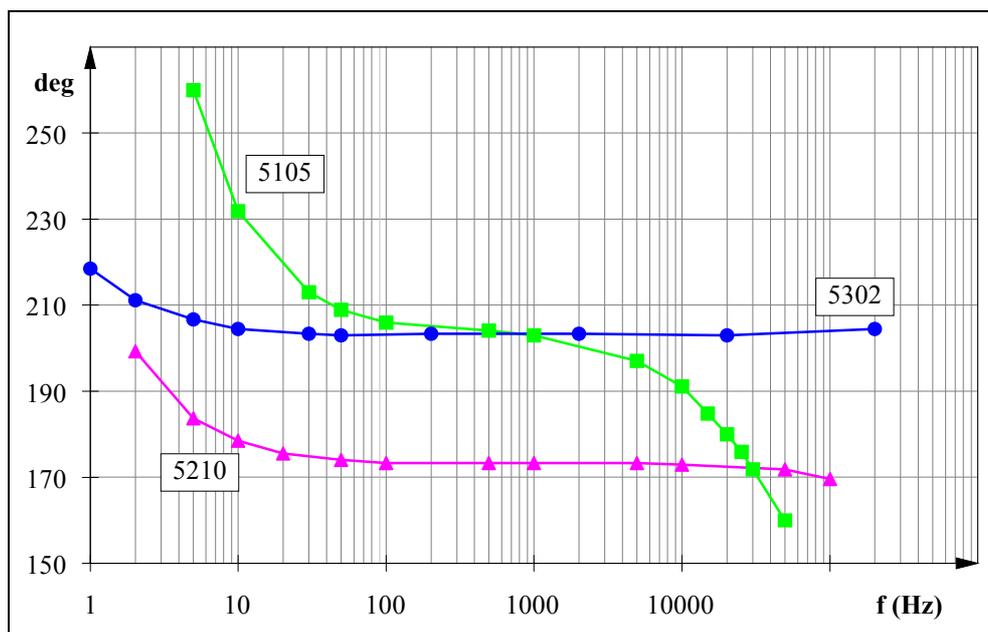


fig. 2. 21 : diagramme de Bode en phase des différents détecteurs

La figure (2. 21) présente l'évolution de la phase en fonction de la fréquence pour les différents appareils. Ces courbes sont obtenues en mode « flat band » c'est à dire sans filtre d'entrée (selon les spécifications du constructeur). Les domaines de validité se caractérisent par une phase constante en fonction de la fréquence. Le modèle 5302 qui présente une phase constante de quelques Hz jusqu'à 200 kHz et a été retenu pour l'élaboration de l'hystérésigraphe à détection synchrone.

3.4. Etalonnage

La difficulté, pour calibrer le dispositif, est l'inexistence de matériaux magnétiques étalons, en effet de nombreux paramètres extrinsèques tels que la microstructure ou les défauts perturbent le comportement magnétique de l'échantillon. La seule grandeur intrinsèque, parfaitement connue, est l'aimantation à saturation M_s qui correspond à l'alignement de tous les moments magnétiques. Pour étalonner le dispositif, nous avons choisi de mesurer cette grandeur, qui est accessible expérimentalement en saturant l'échantillon, l'aimantation en fonction du champ est alors constante et égale à M_s .

En pratique, les champs appliqués au laboratoire sont insuffisants pour saturer l'échantillon. Il est alors nécessaire d'introduire une loi d'approche à saturation bien vérifiée expérimentalement, qui permettra de déduire M_s pour un grand nombre d'échantillons.

L'approche à sa saturation des matériaux magnétiques suit une loi établie expérimentalement par Weiss et Forrer [51] :

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) \quad (2.37)$$

Le coefficient « a » est appelé dureté magnétique et caractérise l'aptitude naturelle qu'a la substance à s'aimanter plus ou moins facilement dans un champ externe élevé. Plus l'aimantation est difficile, plus « a » est grand. Selon Néel, ce terme en a/H correspond à une bonne mesure de l'inhomogénéité des substances magnétiques, comme la variation locale de l'anisotropie, la présence inclusions non magnétiques ou d'effets démagnétisants.

Le terme en b/H^2 correspond à la rotation des moments magnétiques lorsque les parois ont cessé de se déplacer, il y a alors dualité entre le champ externe et le champ d'anisotropie.

Les paramètres « a » et « b » agissent dans des domaines de champs séparés, ainsi le terme en a/H correspond aux champs moyens, et celui en b/H^2 aux champs forts.

Le terme a/H est en effet limité au champ moyen, car il conduirait à une énergie magnétique infinie pour un champ infini :

$$E = \int_M^{M_s} H \cdot dM = \int_M^{M_s} M_s \left(\frac{a}{H} \right) \cdot dH = \left[M_s \cdot a \cdot \ln(H) \right]_H^\infty \quad (2.38)$$

L'énergie magnétique due au terme a/H diverge lorsque H tend vers l'infini.

Néanmoins la zone de décroissance quadratique de l'aimantation est très étroite et commence pour des champs très forts. Nous pouvons citer les valeurs numériques, trouvées par Néel, des champs correspondants aux deux zones dans le cas du fer :

$$\begin{aligned} a/H &\triangleright H \in [400; 4000 \text{ kA/m}] \\ b/H^2 &\triangleright H > 8000 \text{ kA/m} \end{aligned}$$

Ces valeurs numériques varient avec la nature des matériaux. Nous possédons au laboratoire un ensemble d'échantillons doux polycristallins de type ferrite spinelle. La zone d'approche en $1/H$ a été clairement mise en évidence, pour des champs inférieurs à 2000 A/m, lors de travaux antérieurs [52]. Les moyens à notre disposition ne permettant pas d'obtenir des champs beaucoup supérieurs, nous avons alors figé notre loi d'approche à saturation par la relation :

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H}\right) \quad (2.39)$$

La valeur de l'aimantation à saturation M_s est alors déterminée par l'extrapolation de la droite $M = f(1/H)$. La figure (2.22) nous présente l'approche à saturation dans le cas d'un échantillon dense de grenat d'yttrium, la constante d'étalonnage est déterminée par le rapport $(M_s)_{\text{exp}}$ et de $(M_s)_{\text{theo}}$. De nombreuses mesures sur plusieurs échantillons de nature différente ont permis d'aboutir à une constante d'étalonnage, parfaitement reproductible, de 1.1 qui détermine globalement la correction à apporter pour l'évaluation du champ.

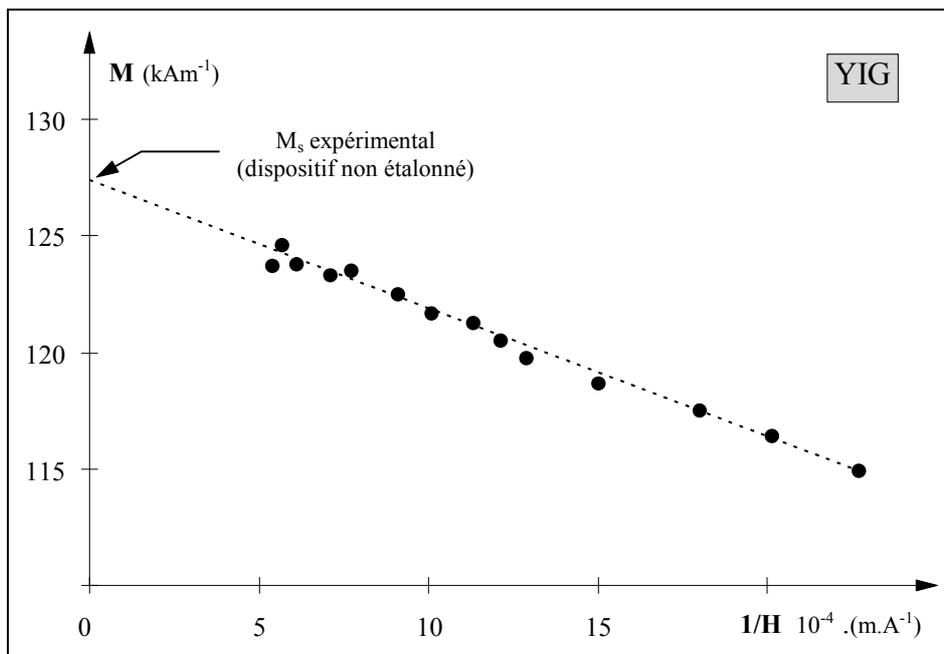


fig. 2.22 : détermination de la constante d'étalonnage par une approche à saturation dans le cas d'un échantillon dense de grenat d'yttrium parfaitement connu.

3.5. Exemples de résultats expérimentaux :

Le but de cette étude n'était pas de s'engager dans l'analyse des comportements irréversibles. C'est la raison pour laquelle nous présentons ici, à titre d'exemple, seulement quelques résultats expérimentaux (fig. 2. 23) obtenus sur des échantillons composites à base de poudres fines ($<1\mu\text{m}$), de ferrites synthétisées au laboratoire. Ces deux exemples montrent qu'à granulométrie identique les cycles peuvent présenter des formes nettement différentes suivant la composition chimique.

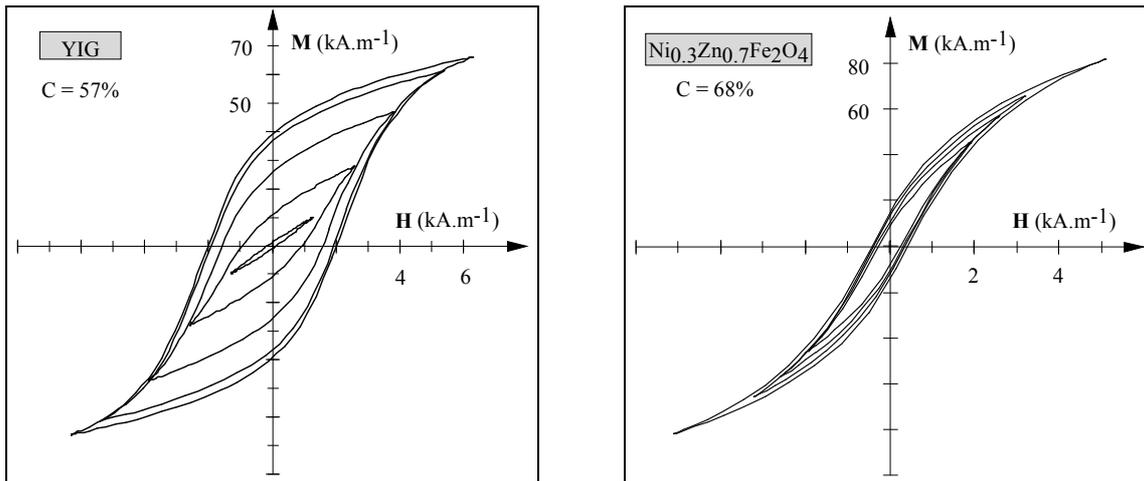


fig. 2. 23 : exemple de cycles d'hystérésis d'échantillons composites à base de YIG et de $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Pour étudier l'influence de la concentration en matière magnétique, il est nécessaire de comparer les cycles non pas à champ appliqué identique, mais à même état d'aimantation du matériau (c'est à dire à M/CM_s constant). Lorsque l'on diminue la concentration, les cycles d'hystérésis deviennent de plus en plus étroits et penchés (fig. 2. 24). Les pertes magnétiques, mesurées par la surface des cycles, semblent alors diminuer de façon quasi linéaire (fig. 2. 25) dans la gamme de concentration étudiée [20%, 80%].

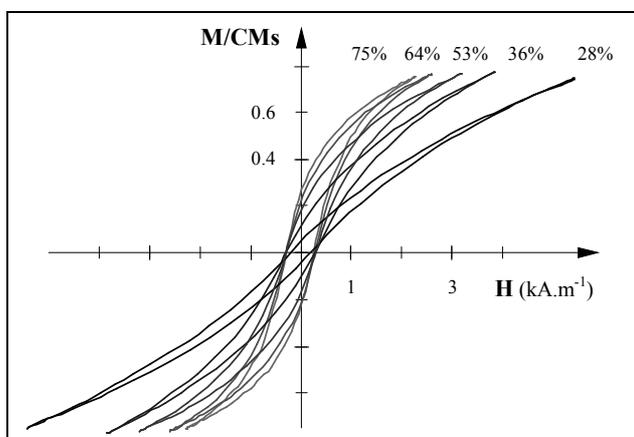


fig. 2. 24 : évolution des cycles d'hystérésis en fonction de la concentration pour des échantillons à base de YIG substitués.

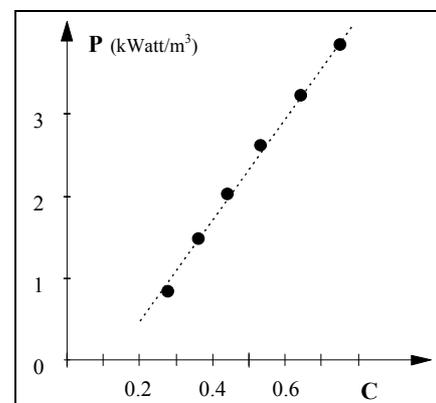


fig. 2. 25 : variation en fonction de la concentration des pertes hystériques.

L'acquisition de cycle d'hystérésis fournit ainsi de nombreux résultats sur les propriétés magnétiques des matériaux composites. Mais il a dans un premier temps servi, par la technique d'approche à saturation précédemment décrite, à valider la concentration en matière magnétique des échantillons, par une autre voie que celle de la mesure de masse et de volume.

4. Mesure de température de Curie

Dans les substances ferrimagnétiques (ferromagnétiques), les moments de spins sont maintenus parallèles entre eux par le champ moléculaire. Lorsque la température augmente, l'arrangement des spins est perturbé par l'agitation thermique, et à partir d'une certaine température, appelée température de Curie (T_c), l'énergie d'agitation thermique est suffisante pour rendre l'orientation des spins complètement aléatoire. Au delà de la température de Curie, les substances initialement ferrimagnétiques deviennent paramagnétiques.

La température de Curie étant une grandeur intrinsèque de la composition chimique, sa détermination est un moyen de contrôle de la qualité des poudres fabriquées au laboratoire. Nous présentons ici une technique de mesure de la température de Curie, spécialement adaptée à l'état poudreux de la matière.

4.1. Principe de mesure et montage :

La méthode est basée, comme précédemment, sur la mesure de la variation de flux au secondaire d'un transformateur dont l'échantillon à caractériser constitue le noyau magnétique. Cependant, le noyau de ce transformateur ne constitue plus un circuit fermé, puisque l'échantillon est maintenant de forme cylindrique.

Un tube, partiellement rempli de la poudre à caractériser, est plongé dans un four dont la température peut varier de façon contrôlée de la température ambiante jusqu'à 1000 °C. L'excitation magnétique est produite par un bobinage primaire, placé sur les parois externes du four. Un bobinage secondaire est placé à l'intérieur du four, à proximité de l'échantillon (fig. 2. 26), pour capter la variation de flux, qui est proportionnelle à la susceptibilité magnétique de l'échantillon (Eq. 2. 2).

La mesure des propriétés magnétiques, en fonction de la température, nécessite cependant quelques précautions. Ainsi, le bobinage secondaire est réalisé en nickel chrome pour résister à la température, et se trouve noyé dans un scellement d'alumine pour éviter toute variation dimensionnelle due à la dilatation thermique (l'invariabilité dimensionnelle a été vérifiée jusqu'à 1000 °C). D'autre part, la mesure de la température au niveau de la poudre doit être assurée par un thermocouple non magnétique (type E : Chromel-Constantan, la non influence du thermocouple a été vérifiée dans la même plage de température).

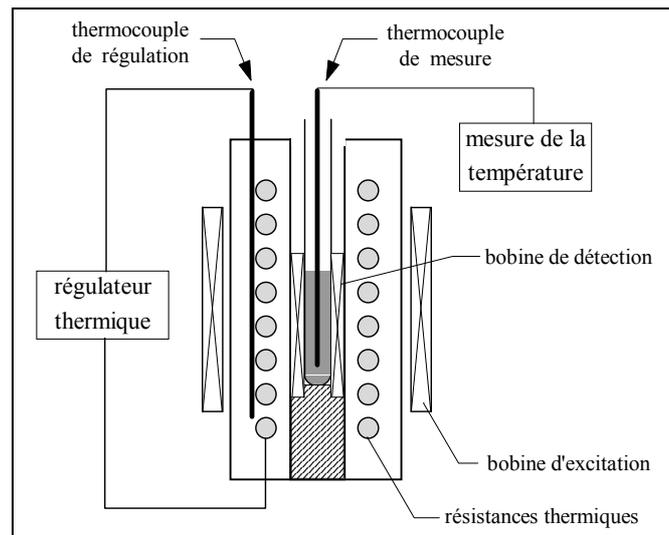


fig. 2. 26 : schéma de principe pour la mesure de température de Curie de poudres magnétiques.

4.2. Exemples de résultats expérimentaux :

Bien que la poudre ne soit que légèrement tassée dans le tube, conduisant à une concentration volumique en matière magnétique relativement faible (<50 %), les spectres thermiques obtenus présentent un comportement classique, à savoir une augmentation significative de la susceptibilité à l'approche de la température de Curie. La figure (2. 27) présente les spectres thermiques de la susceptibilité magnétique χ pour des poudres de ferrites de nickel-zinc et de grenat d'yttrium synthétisées au laboratoire.

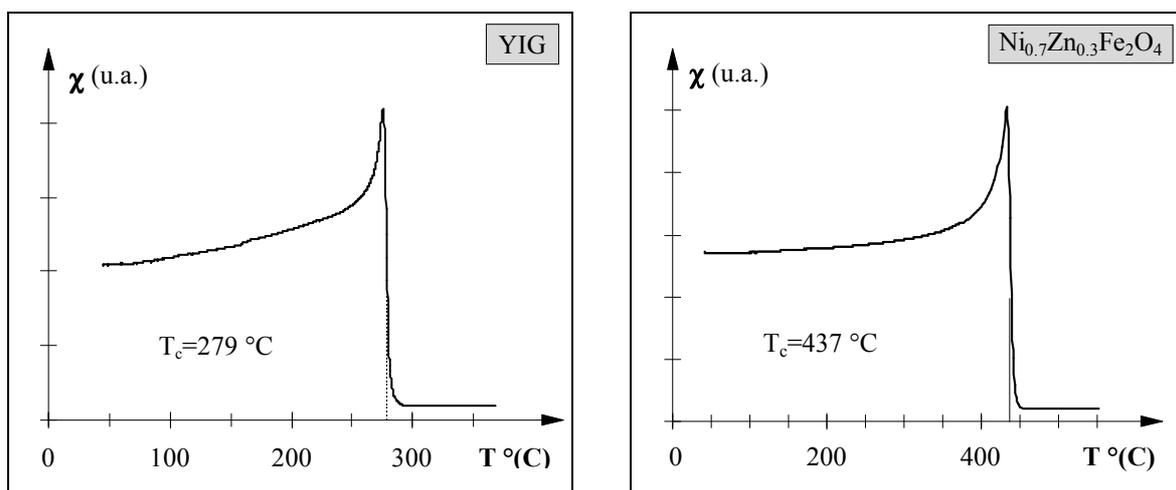


fig. 2. 27 : spectre thermique de la susceptibilité magnétique de poudres de ferrites synthétisées au laboratoire.

Si la température de Curie s'identifie facilement lorsque les spectres thermiques présentent une chute abrupte de la susceptibilité, cela devient plus délicat lorsque ceux-ci présentent des variations plus progressives. Lorsque le spectre est étalé, nous avons choisi d'estimer T_c en recherchant le point d'inflexion de la partie décroissante. La figure (2. 28)

présente l'exemple du $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pour lequel la température de Curie est très basse. La détermination de T_c passe par la recherche du point d'inflexion, c'est à dire l'annulation et le changement de signe de la dérivée seconde de la susceptibilité, par rapport à la température. On aurait aussi pu choisir d'identifier T_c à la température du point à mi hauteur, qui ne diffère de celle du point d'inflexion qu'au maximum de 2 °C dans tous les cas.

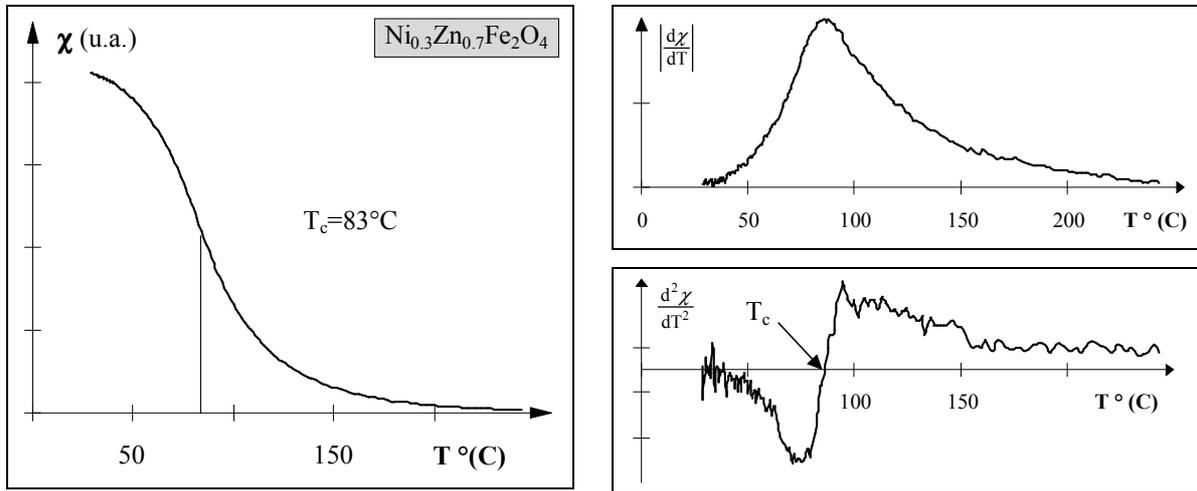


fig. 2. 28 : spectre thermique étalé d'une poudre de $\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$, la détermination de la température de Curie s'obtient par la recherche du point d'inflexion.

La mesure de la température de Curie est un bon moyen pour contrôler la composition chimique des poudres. La figure (2. 29) présente la variation de T_c en fonction de la substitution en zinc pour les poudres de ferrite de nickel-zinc synthétisées au laboratoire. Cette variation est en accord avec les résultats de la littérature [53], validant ainsi le procédé de fabrication.

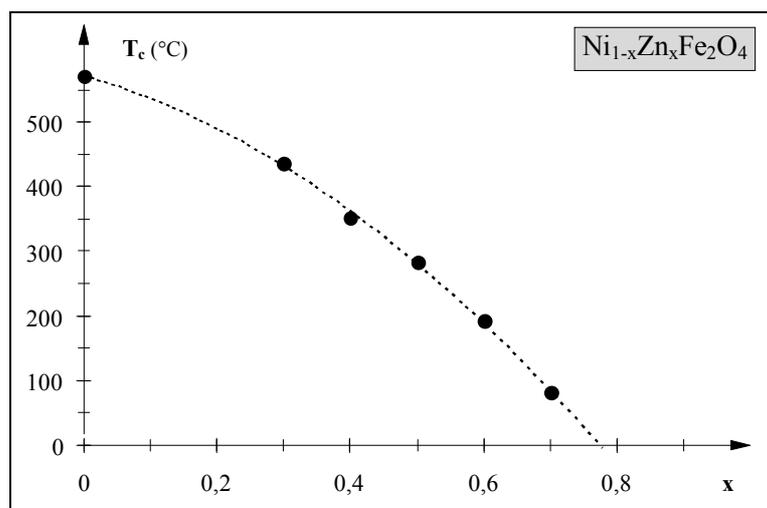


fig. 2. 29 : évolution de la température de Curie (T_c), en fonction du taux de substitution (x) dans des ferrites de nickel-zinc.

Les spectres thermiques de la susceptibilité fournissent des informations précieuses sur la composition chimique des poudres fabriquées au laboratoire. Leur acquisition permet effectivement de déterminer la température de Curie, qui est une grandeur intrinsèque, mais leurs formes (amplitude du maximum, décroissance étalée ou abrupte) renseignent aussi, dans une certaine mesure, sur la pureté des compositions chimiques [54].

L'intérêt de ce dispositif est donc de posséder un moyen très pratique de contrôle global de la qualité des poudres magnétiques. En effet, la comparaison du spectre thermique d'une composition avec celui d'une poudre témoin, ayant subi tous les contrôles physico-chimiques, permet de s'assurer, lorsqu'il y a superposition des spectres, de la bonne qualité du produit. On évite ainsi un ensemble de contrôles (diffraction X, spectroscopie infrarouge) que l'on ne possède pas forcément au laboratoire. Toute modification, par rapport au spectre thermique de la poudre témoin, oblige à faire des analyses plus poussées pour en déterminer l'origine. Les figures suivantes (fig. 2. 30 et fig. 2. 31) n'ont qu'une valeur indicative, mais montrent à quel point des spectres thermiques peuvent être différents selon le degré de formation du produit.

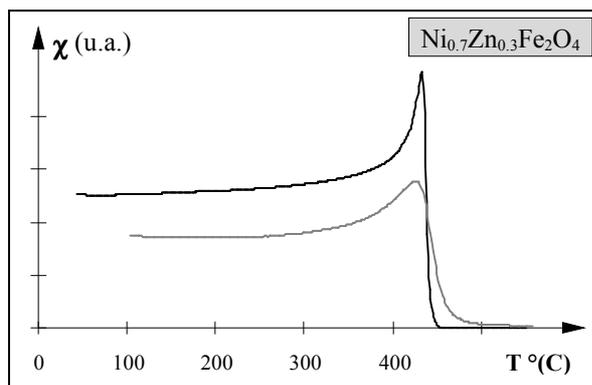


fig. 2. 30 : comparaison du spectre thermique d'une poudre témoin de $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ avec celui d'une poudre de mauvaise qualité (courbe grisée).

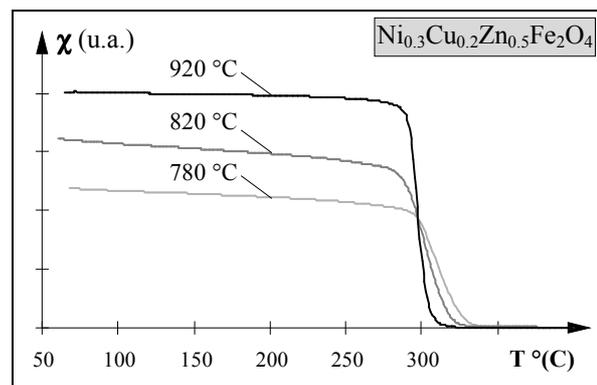


fig. 2. 31 : amélioration d'une synthèse initialement incomplète ($Ni_{0,3}Cu_{0,2}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) par recuits successifs de la poudre.

5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre, les principaux moyens de caractérisation des propriétés magnétiques, adaptés aux matériaux composites. Tous ces dispositifs de mesures ont été automatisés par des programmes informatiques, réalisés par nos soins, grâce au logiciel commercial HP-Vee [55] permettant ainsi un traitement facile et rapide des données.

Les grandeurs accessibles sont la susceptibilité dans une large bande de fréquence, le cycle d'hystérésis et la température de Curie. Nous allons à présent nous intéresser aux effets de la dispersion, c'est à dire à l'influence de la variation de la concentration en matière magnétique, sur les propriétés des matériaux composites. Nous ciblerons en particulier notre étude sur la modélisation de la susceptibilité magnétique.

CHAPITRE III

<p><i>MODELISATION DES MILIEUX HETEROGENES</i></p>

La modélisation des milieux hétérogènes dans le domaine diélectrique a fait l'objet de nombreuses études. Il existe ainsi une multitude de lois de mélanges que l'on peut trouver, de façon très détaillée, dans plusieurs publications [56, 57]. Nous proposons dans ce chapitre, une courte revue bibliographique des lois traditionnelles qui furent à la base des théories d'homogénéisation. Puis, quelques lois plus récentes seront exposées, faisant en particulier apparaître les problèmes liés à la microstructure des mélanges. Nous présenterons alors le modèle développé au laboratoire depuis quelques années, pour la modélisation des milieux hétérogènes magnétiques. Ce modèle, précédemment établi de façon phénoménologique [58], sera présenté ici de façon détaillée avec pour objectif d'en renforcer le caractère prédictif.

1. Lois de mélange traditionnelles

1.1. Milieu effectif et approximation quasi-statique

Les matériaux composites que nous étudions sont constitués de mélanges de particules de natures et de tailles différentes. La représentation exacte du milieu hétérogène nécessite un nombre trop important de paramètres, il faudrait en effet avoir accès à toutes les caractéristiques comme les formes, les orientations, les positions des particules ou encore les structures agrégatives.

Il est alors commode d'identifier le matériau hétérogène à un matériau effectif, homogène, ayant les mêmes propriétés macroscopiques. Tout l'intérêt de ce concept de milieu effectif réside dans la réduction du nombre de paramètres indispensables à la représentation du milieu. Cependant, ce concept ne peut s'appliquer que dans le cadre d'approximations réalistes. En effet, une onde se propageant dans un milieu hétérogène est atténuée à la fois par des effets d'absorption et de diffusion [59]. Si les dimensions des hétérogénéités sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, il faut tenir compte des pertes par diffusion. Au contraire, lorsque la longueur d'onde est très supérieure aux dimensions des hétérogénéités, les phénomènes de diffusion peuvent être négligés. Le mélange hétérogène peut alors être homogénéisé [59, 60] et les paramètres électromagnétiques ϵ et μ de ce nouveau milieu sont déterminés dans le cadre de l'approximation quasi stationnaire.

Le domaine de validité du concept de milieu effectif est donc lié à la taille des hétérogénéités. Dans notre étude, la gamme de fréquence choisie (de 0 à 20 GHz) et la taille des particules nous assurent d'être toujours dans l'hypothèse quasi-statique, c'est à dire que les variations spatiales des champs magnétique et électrique sont indécélables pour les particules.

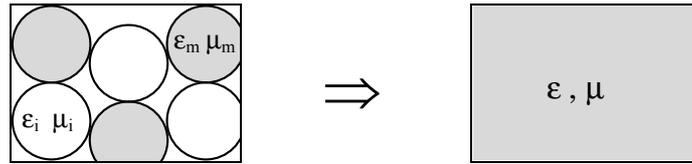


fig.3. 1 : homogénéisation du milieu hétérogène.

1.2. Relation de Clausius Mossotti et champ local de Lorentz

Un grand nombre de lois de mélange ont pour origine la théorie développée dans la deuxième moitié du 19^{ème} siècle par Clausius-Mossotti [61, 62] pour calculer la permittivité d'un diélectrique homogène. Dans cette théorie, chaque atome (ou molécule) du matériau est assimilé à une sphère conductrice parfaite. Sous l'action d'un champ électrique extérieur, les nuages électroniques des couches périphériques se déforment entraînant un déplacement du barycentre des charges. Chaque atome (ou molécule) se comporte alors comme un dipôle.

La détermination de la polarisation totale du matériau passe par un raisonnement microscopique dont la difficulté réside dans la détermination du champ vu par chacun des dipôles. En effet, le champ local \vec{E}_{loc} vu par un dipôle (i) est la somme du champ macroscopique appliqué \vec{E} et des champs \vec{E}_j créés par tous les autres dipôles (j).

$$(\vec{E}_{loc})_i = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (3.1)$$

La polarisation totale \vec{P} qu'acquiert le matériau est la somme de tous les moments dipolaires individuels définis à partir de la polarisabilité α (d'origine électronique, ionique...) :

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = \sum_i N_i \alpha_i (\vec{E}_{loc})_i \quad (3.2)$$

Où N_i est le nombre de molécules par unité de volume. La permittivité est définie à partir du champ déplacement électrique \vec{D} dont le lien avec la polarisation est donné par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.3)$$

d'où l'expression de la polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (3.4)$$

En combinant les équations (3. 2) et (3. 4), nous obtenons :

$$(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E} + \sum_i \sum_{j \neq i} N_i \alpha_i \vec{E}_j \quad (3.5)$$

La polarisation totale du matériau se décompose en deux termes, le premier représente l'interaction de chaque dipôle avec le champ appliqué. Le second terme représente les interactions de tous les dipôles entre eux.

Le calcul de ces interactions est en général impossible sauf dans le cas particulier d'arrangements périodiques. Lorentz [63] proposa en 1880 une méthode pour le calcul du champ local. L'artifice choisi par Lorentz fut de diviser le diélectrique en deux régions dont la frontière de séparation est une sphère, appelée sphère de Lorentz. Celle-ci est centrée sur le dipôle où l'on cherche à calculer le champ local.

La cavité de Lorentz est choisie suffisamment grande pour contenir un grand nombre de dipôles et suffisamment petite pour considérer que le champ et la polarisation qui règnent à l'extérieur de la cavité sont uniformes.



fig.3. 2 : la sphère de Lorentz, l'espace extérieur à la sphère est assimilé à un continuum.

Le champ local vu par le dipôle central est alors la contribution de trois termes :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3.6)$$

\vec{E} est le champ appliqué (éventuellement corrigé du champ dépolarisant macroscopique de l'échantillon lorsque celui-ci est de dimensions finies).

\vec{E}_1 est le champ régnant à l'intérieur de la cavité vide de Lorentz et crée par tous les dipôles extérieurs à la sphère. Dans l'hypothèse d'une polarisation extérieure uniforme, le champ dans le cas d'une cavité sphérique s'écrit :

$$\vec{E}_1 = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (3.7)$$

\vec{E}_2 est le champ créé par l'ensemble des dipôles contenus dans la cavité. L'hypothèse de Lorentz est de considérer que ce champ est nul.

$$\vec{E}_2 = 0 \quad (3.8)$$

Cette hypothèse n'est vérifiée de façon rigoureuse que dans le cas de répartition aléatoire comme dans les gaz, les liquides non polaires ou bien dans le cas des cristaux à symétrie cubique.

Le champ local vu par le dipôle au centre de la cavité de Lorentz s'écrit alors :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \vec{E}_1 = \frac{\varepsilon + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} \vec{E} \quad (3.9)$$

Exprimée en terme de polarisabilité, cette expression permet de retrouver la relation bien connue de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (3.10)$$

Cette relation relie les propriétés macroscopiques aux propriétés microscopiques de la matière. La permittivité du vide peut être remplacée par celle d'une matrice diélectrique lorsque la particule baigne dans un milieu continu. Son caractère général lui vaut d'être très souvent utilisée pour l'élaboration de nombreuses lois de mélange.

1.3. Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett [64] découle directement de la relation de Clausius-Mossotti. Il fut établi en 1904 pour rendre compte de la coloration des verres par dispersion d'une faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue de permittivité ε_m . Son hypothèse directrice est de considérer l'ensemble des inclusions équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles. Les inclusions sont donc sans interactions entre elles, dans l'hypothèse du champ de Lorentz.

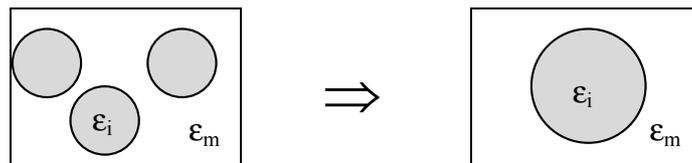


fig.3. 3: homogénéisation dans l'hypothèse de Maxwell-Garnett.

On trouve la relation de Maxwell-Garnett en écrivant successivement la relation de Clausius-Mossotti à une échelle microscopique puis macroscopique, une première fois pour les particules et une seconde fois pour le milieu hétérogène [59]. La permittivité ε du milieu effectif s'écrit en fonction des permittivités individuelles ε_i des particules (de concentration C_i), et de la permittivité ε_m de la matrice sous la forme :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \sum_i C_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (3.11)$$

Dans ce modèle, les inclusions sont supposées sans interactions, ce qui se traduit par de faibles dimensions de particules et de grandes distances inter-particules. Il convient donc de ne pas appliquer cette loi hors de son contexte initial de concentration faible (quelques pour-cent) [59]. La limite de validité en concentration de ce modèle est d'autant plus basse que le contraste entre les permittivités des constituants est élevé.

Pour palier cette limitation aux basses concentrations, d'autres auteurs ont proposé de prendre en compte les interactions entre les particules grâce à une théorie de champ moyen.

1.4. Concept de champ moyen : le modèle de Bruggeman

Dans ses travaux sur l'équation des fluides simples, Van der Waals a introduit en 1873 ce qu'on appelle aujourd'hui le concept de champ moyen. Par la suite, ce concept fut étendu à d'autres domaines de la physique [65, 66], et son application au cadre de l'homogénéisation des mélanges fut faite par Bruggeman [67] en 1935.

L'idée de la théorie de champ moyen consiste à écrire que la somme des fluctuations des champs locaux est nulle. Pour l'appliquer à l'homogénéisation des mélanges, Bruggeman considère que chaque particule baigne dans le milieu effectif (fig.3. 4) ; exprimant ainsi qu'une particule est en interaction avec toutes les autres particules du milieu quelle que soit la distance qui les sépare.

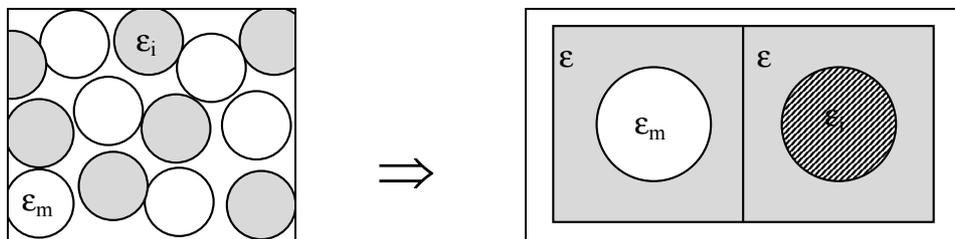


fig.3. 4 : homogénéisation dans la théorie de Bruggeman : rôle symétrique des constituants.

Cette approche de champ moyen a donné à la théorie de Bruggeman le nom de "théorie auto-cohérente". La formule de Bruggeman donne la permittivité effective ϵ du milieu homogénéisé en fonction de celle des constituants ϵ_i (de concentration C_i) :

$$\sum_i C_i \frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} = 0 \quad (3. 12)$$

Les constituants ayant un rôle identique, la théorie est qualifiée de symétrique. L'indice i de la relation (3. 12) représente aussi bien les particules de la matrice que les inclusions.

1.5. Amélioration de ces lois

1.5.1. *Prise en compte d'interactions multipolaires*

Le modèle de Maxwell-Garnett ne prend en compte que les interactions dipolaires (hypothèse justifiée en faible concentration). Pour étendre ce modèle aux concentrations plus élevées, plusieurs auteurs définissent des zones où les permittivités sont légèrement différentes de celles des inclusions. Ainsi Polder et Van Santen [68] entourent les particules d'une permittivité ε^* différente de celle de la matrice ($\varepsilon_m < \varepsilon^* < \varepsilon$). La permittivité effective ε s'écrit alors pour un mélange de sphères, de permittivité ε_i et de concentration C_i :

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon^* C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) / (3\varepsilon^* + \varepsilon_i - \varepsilon_m)}{1 - C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) / (3\varepsilon^* + \varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad (3.13)$$

La relation (3.13) est la relation de Polder et Van Santen dans laquelle ε^* est un paramètre ajustable. On retrouve la relation de Maxwell-Garnett en prenant $\varepsilon^* = \varepsilon_m$.

Dans le même esprit, Looyenga [69] considère le mélange comme un ensemble de régions de permittivité légèrement différente. Il réécrit la relation de Maxwell-Garnett en identifiant : ε_i à $(\varepsilon + \delta\varepsilon)$ et ε_m à $(\varepsilon - \delta\varepsilon)$. Le problème conduit à la résolution d'une équation différentielle obtenue par un développement en série de Taylor dans l'approximation $\delta\varepsilon \ll \varepsilon$. La relation de Looyenga s'écrit :

$$\varepsilon^{1/3} = C_i \cdot \varepsilon_i^{1/3} + (1 - C_i) \cdot \varepsilon_m^{1/3} \quad (3.14)$$

D'autres modèles comme celui de Lichtenecker et Rother [70] font apparaître la même forme de relation en puissance des permittivités.

Enfin, nous pouvons citer les travaux de Lord Rayleigh [71] qui calcula de façon exacte le champ local dans le cas d'une distribution de particules sphériques sur un réseau cubique. La solution de l'équation de Laplace prend la forme d'une série infinie et la permittivité effective du mélange s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m + 2C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) - C_i^{10/3} \cdot \frac{\pi^2 (\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2}{6(\varepsilon_i + 4\varepsilon_m/3)} + \dots}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m - C_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) \cdot C_i^{10/3} \cdot \frac{\pi^2 (\varepsilon_i - \varepsilon_m)^2}{6(\varepsilon_i + 4\varepsilon_m/3)} + \dots} \quad (3.15)$$

Le terme en $C_i^{10/3}$ représente les interactions entre les particules et peut être négligé aux basses concentrations.

Toutes les lois présentées jusqu'à présent ont été initialement établies dans le cas de particules sphériques. Si la prise en compte d'interactions permet d'étendre leur domaine de validité aux concentrations moyennes, il est aussi intéressant de pouvoir les appliquer à des particules de géométrie non sphériques.

1.5.2. Adaptation au cas des particules non sphériques

Les particules ne pouvant pas toutes être assimilées à des sphères, il est intéressant de pouvoir modéliser un mélange à partir de particules de forme ellipsoïdale. Le calcul du champ local par la méthode de Lorentz reste alors vrai à condition d'identifier la forme de la cavité de Lorentz à la forme des particules [59, 72]. Il faut cependant tenir compte des coefficients de dépolarisation de l'ellipsoïde qui ne sont pas tous égaux suivant les trois directions principales de l'ellipsoïde, comme dans le cas particulier de la sphère. Ainsi lorsque le champ d'excitation a une direction quelconque, la permittivité est tensorielle.

Soit a , b , c les demi-axes de cet ellipsoïde, les coefficients de dépolarisation se définissent, dans le repère (O, x, y, z) associé à l'ellipsoïde par la relation suivante [59, 73] :

$$N_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(i^2 + s)\sqrt{(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)}} \quad (3. 16)$$

où $i = x, y, z$.

Les coefficients de dépolarisation satisfont de plus à la relation :

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (3. 17)$$

Dans le cas général, l'équation (3. 16) n'a pas de solution analytique et doit être résolue de façon numérique. Par contre, dans le cas d'ellipsoïde de révolution, deux des coefficients de dépolarisation sont égaux :

$$N_x = N_y = (1 - N_z) / 2 \quad (3. 18)$$

Pour prendre complètement en compte la forme de la particule, il est alors commode d'exprimer le coefficient de dépolarisation suivant la direction de révolution (axe Oz), en fonction du rapport a/c au travers de l'excentricité e (voir définition fig.3. 5). Les solutions analytiques pour des ellipsoïdes allongés ou aplatis sont présentées ci-dessous :

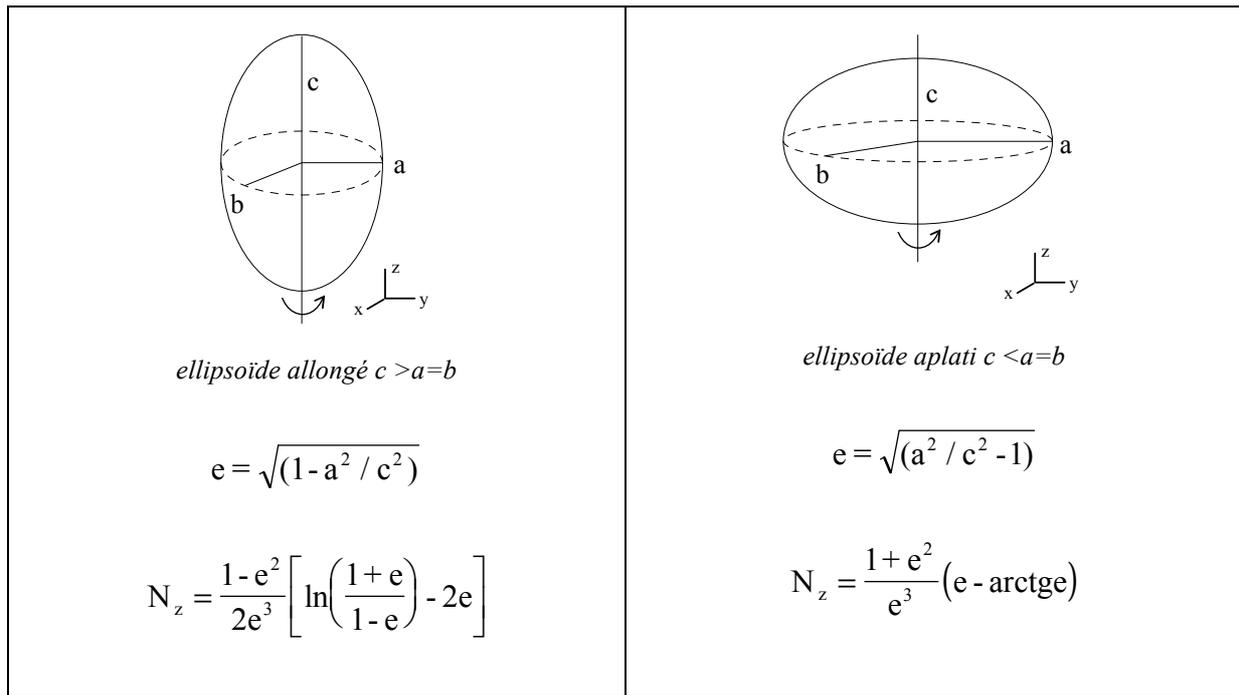


fig.3. 5 : solutions analytiques du coefficient de dépolarisation N_z suivant l'axe de révolution dans le cas d'ellipsoïdes allongés ou aplatis.

On remarque que pour des ellipsoïdes de révolution, le coefficient de dépolarisation ne dépend que de l'excentricité de la particule et pas de ses dimensions.

La figure (3. 6) présente la variation du coefficient de dépolarisation suivant l'axe de révolution (Oz) en fonction du rapport a/c des demi-axes de l'ellipsoïde. Les coefficients N_x et N_y sont déterminés par la relation (3. 18).

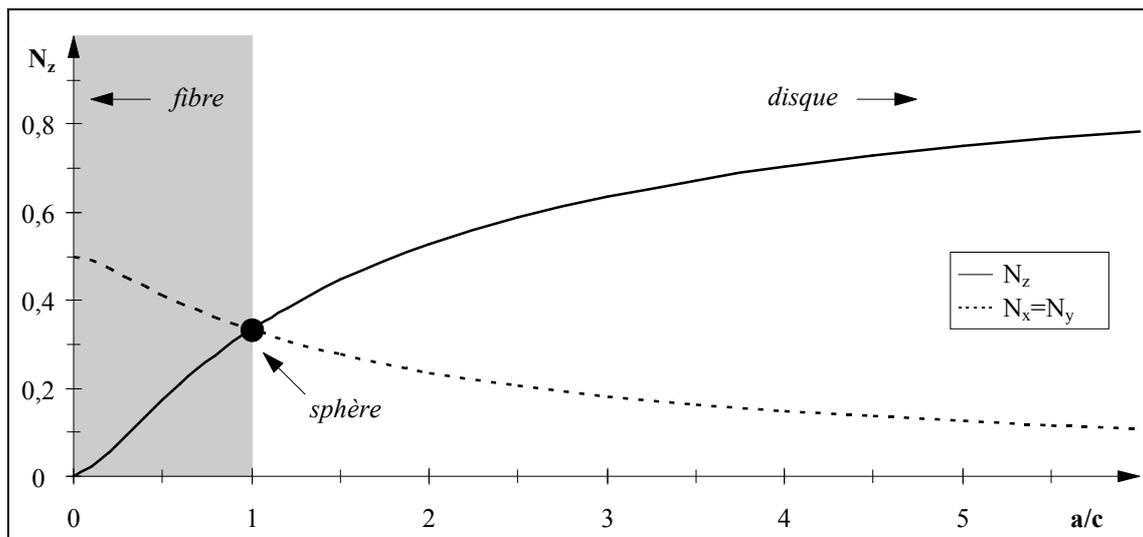


fig.3. 6 : variation du coefficient de dépolarisation N_z en fonction du rapport (a/c) des ellipsoïdes de révolution.

Lorsque le rapport (a/c) est grand devant l'unité, l'ellipsoïde est assimilable un disque plat de rayon infini. Le coefficient de dépolarisation tend alors vers la valeur unité. Au contraire lorsque le rapport (a/c) est proche de zéro, l'ellipsoïde est assimilable à une fibre de longueur infinie. Le coefficient de dépolarisation tend alors vers zéro. Lorsque le rapport (c/a) est égal à l'unité (cas de la sphère), les trois coefficients sont identiques et égaux à $1/3$.

Les lois précédemment présentées trouvent ainsi leur extension aux cas des particules ellipsoïdales. A titre d'exemple, pour un mélange d'ellipsoïdes identiques orientés (le champ appliqué est aligné avec l'axe Oz des particules) la relation (3. 12) du modèle de Bruggeman se transforme de la façon suivante :

$$\sum_i C_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon + N_z(\varepsilon_i - \varepsilon)} = 0 \quad (3. 19)$$

2. Lois prenant en compte la microstructure

Les différentes lois de mélange, basées sur le calcul du champ local par la méthode de Lorentz, considèrent indifféremment un arrangement spatial des particules soit aléatoire soit périodique. L'effet de moyenne, lors du passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, masque les différences importantes liées à la façon dont sont réparties les particules à l'intérieur du mélange. Cependant, dans les milieux périodiques, des auteurs comme Mac Phedran et Mac Kenzie [74] ont montré que pour une concentration donnée, le choix du type de réseau (cubique simple, cubique centré, cubique face centrée) conditionnait fortement la valeur de la permittivité du mélange. Dans les milieux désordonnés, il peut de plus apparaître des amas de particules à coté des particules isolées.

C'est pourquoi nous présentons quelques lois récentes qui permettent de prendre en compte des paramètres de microstructures.

2.1. Modèle de Doyle

Le modèle phénoménologique de Doyle et Jacobs [75, 76] est un des exemples qui permet de prendre en compte la morphologie grégaire des milieux hétérogènes. En effet, les répartitions aléatoires sont le siège de variations importantes de la densité locale en particules. Dans les zones de fortes densités, les interactions multipolaires sont prépondérantes et conduisent à des valeurs locales très élevées de la polarisation, que les zones de faibles densités n'arrivent pas à compenser. Pour tenir compte de cet effet, Doyle considère que les matériaux sont des mélanges de sphères isolées et d'agrégats sphériques de sphères en contact, noyées dans le milieu diélectrique. Il exprime alors la polarisabilité effective des sphères constituant ces agrégats.

En réécrivant la relation de Clausius-Mossotti pour un mélange à deux composants, l'un identifié à des sphères isolées, l'autre aux agrégats sphériques, la permittivité effective ε du milieu homogène s'écrit pour des conducteurs parfaits :

$$\varepsilon = \varepsilon_i \left[1 + 3\beta / (1 - \beta) \right] \quad (3.20)$$

avec :

$$\beta = C \left[1 + (C/C_c)(1/C_c - 1) \right] \quad (3.21)$$

Où C est la concentration volumique de particules de permittivité intrinsèque ε_i , C_c est le taux de charge critique pour lequel toutes les sphères constituant un agrégat sont en contact. Pour une répartition aléatoire de particules sphériques de même taille, C_c vaut 63%. Ce modèle s'appuie sur un ensemble d'hypothèses morphologiques simples (taille des agrégats, identité de leur forme ...), et ne possède qu'un seul paramètre ajustable : C_c .

2.2. Modèle de McLachlan

McLachlan [77, 78, 79] a proposé le modèle dit de milieu effectif généralisé (General Effective Medium) qui combine les propriétés de la théorie de la percolation avec celles du milieu effectif au sens de Bruggeman. Par une approche phénoménologique, il prend en compte des paramètres de morphologie du matériau composite en introduisant des lois universelles de puissance. Pour un système à deux constituants de particules ellipsoïdales de permittivité complexe ε_1 et ε_2 , la permittivité effective ε en fonction de la concentration volumique C obéit à la relation suivante :

$$C \frac{(\varepsilon_1^{1/t} - \varepsilon^{1/t})}{\varepsilon_1^{1/t} + \left(\frac{1-C_c}{C_c}\right) \varepsilon^{1/t}} + (1-C) \frac{(\varepsilon_2^{1/t} - \varepsilon^{1/t})}{\varepsilon_2^{1/t} + \left(\frac{1-C_c}{C_c}\right) \varepsilon^{1/t}} = 0 \quad (3.22)$$

Où C_c est la concentration critique à partir de laquelle il existe un chemin continu à travers le milieu. L'exposant critique t et le coefficient de dépolarisation N des particules étant liés par la relation :

$$t = \frac{C_c}{N} \quad (3.23)$$

Ce modèle du milieu effectif généralisé, initialement développé pour déterminer la conductivité de mélange binaire, a été appliqué à d'autres grandeurs comme la permittivité mais aussi la perméabilité magnétique de matériaux composites [80]. Cette loi donne de bons résultats qualitatifs lors de comparaison théorie / expérience [81] mais cela peut-être grâce au nombre important de paramètres ajustables : N , C_c , t .

3. Loi adaptée aux matériaux composites magnétiques

3.1. Analogie électrostatique / magnétostatique

La transposition aux matériaux magnétiques, des lois de comportement établies dans les matériaux diélectriques, est une opération courante. En effet, il y a dualité entre les problèmes d'électrostatique et de magnétostatique. Dans un espace dépourvu de charges réelles, le déplacement électrique \vec{D} devient, comme l'induction magnétique \vec{B} , un vecteur à flux conservatif :

$$\begin{array}{ll} \text{div } \vec{D} = 0 & \text{avec } \vec{D} = \varepsilon_o \varepsilon_r \vec{E} \\ \text{div } \vec{B} = 0 & \text{avec } \vec{B} = \mu_o \mu_r \vec{H} \end{array}$$

De la même manière que l'on définit un potentiel scalaire électrostatique, on peut définir, lorsqu'il n'y a pas de courants, un potentiel scalaire magnétostatique. Ces deux potentiels satisfont alors la même équation de Laplace.

Ces conditions (aucune source de champ électrique ou magnétique) permettent de justifier l'analogie électrostatique magnétostatique suivante :

$$\begin{array}{lll} \vec{D} & \Leftrightarrow & \vec{B} \\ \vec{E} & \Leftrightarrow & \vec{H} \\ \varepsilon & \Leftrightarrow & \mu \end{array}$$

Dans les limites d'application de l'analogie électrostatique / magnétostatique, les lois établies pour les mélanges diélectriques peuvent être directement transposées aux mélanges magnétiques en remplaçant ε par μ dans les différentes équations.

Cependant, des différences majeures apparaissent dans les origines physiques de la permittivité et de la perméabilité. Ainsi, la subdivision en domaines de Weiss dans les matériaux magnétiques n'a pas de correspondance dans les matériaux diélectriques (exceptés les matériaux ferroélectriques). De plus, s'il existe des charges électriques, la notion de charges magnétiques fictives ne représente pas une réalité physique, c'est pourquoi dans les milieux magnétiques hétérogènes la notion de percolation n'est pas aussi clairement définie que dans les milieux diélectriques.

Les critères de sélection d'une loi de mélange pour les milieux magnétiques peuvent ainsi varier par rapport à ceux des milieux diélectriques. Un travail récent [82], mené au laboratoire, a proposé un critère de choix basé sur l'expression de l'énergie magnétostatique des matériaux hétérogènes. Il en ressort, du point de vue de l'énergie interne, que le milieu hétérogène est mieux décrit par une loi de Bruggeman que par les autres. Cette constatation se rapproche des conclusions publiées par Hashin et Shtrikman [83] selon lesquelles la théorie de Bruggeman se situe bien entre deux lois limites de mélange, que les auteurs ont obtenu par

l'application d'une approche variationnelle, et entre lesquelles toute loi de mélange doit se situer.

Nous proposons maintenant de détailler une loi de mélange, du type loi de Bruggeman, qui fut proposée par le laboratoire [38, 58] pour modéliser les matériaux magnétiques hétérogènes. Ce modèle avait été élaboré de façon phénoménologique autour de deux paramètres (le premier lié au caractère magnétique des constituants, le second lié à la microstructure) auxquels on a cherché à donner un sens physique le plus précis possible, de façon à ce qu'ils perdent leur caractère de paramètres ajustables qui fait obstacle à l'élaboration d'une loi prédictive.

Les pages suivantes montrent comment cette loi a pu être améliorée tant sur l'aspect du développement théorique que sur la définition des paramètres.

3.2. Formulation de la loi de mélange

Pour modéliser le milieu réel hétérogène, nous considérons que toutes les particules magnétiques et non magnétiques sont assimilables à des ellipsoïdes de révolution. Afin de simplifier le calcul du champ magnétique interne d'une particule, nous faisons de plus l'hypothèse que les particules ont des propriétés isotropes, c'est à dire que la perméabilité intrinsèque des particules peut être représentée par un scalaire.

Cette hypothèse se justifie facilement dans le cas de particules magnétiques polydomaines dans l'état désaimanté, car la répartition aléatoire des domaines de Weiss assure d'emblée l'isotropie des propriétés magnétiques à l'échelle de la particule.

Dans le cas des particules monodomaines, la perméabilité peut présenter un caractère anisotrope, en particulier pour les substances à forte anisotropie, et doit alors être exprimée par un tenseur. Toutefois, lorsque les particules sont réparties aléatoirement, une moyenne spatiale associée à un changement d'échelle permet de retrouver des propriétés isotropes [84, 85]. De plus, pour les compositions que nous étudions (ferrites doux), la minimisation de l'énergie conduit, du fait de l'anisotropie relativement faible, à une répartition des moments magnétiques dont la résultante peut être nulle [7]. La particule monodomaine possède alors une aimantation globale nulle et la susceptibilité isotrope peut se représenter par un scalaire.

L'équation de Laplace permet de calculer le champ magnétique interne d'une particule soumise à un champ extérieur de direction quelconque.

Soit μ_i la perméabilité scalaire de la particule ellipsoïdale, le champ interne \vec{H}_i s'écrit dans le repère de l'ellipsoïde en fonction de la perméabilité μ_{ext} du milieu extérieur où règne le champ \vec{H}_{ext} (fig.3. 7) :

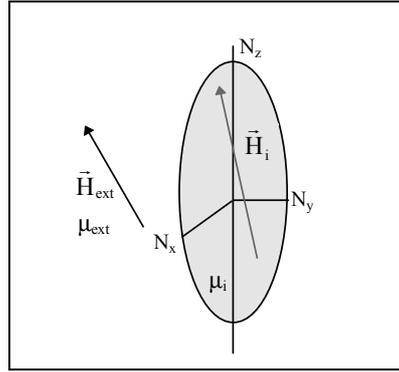


fig.3. 7: le champ interne dans la particule de perméabilité scalaire est relié au champ extérieur par une relation tensorielle qui dépend des coefficients démagnétisant N_x , N_y , N_z , suivant les axes de l'ellipsoïde.

$$\vec{H}_i = \begin{bmatrix} \frac{1}{1 + \frac{\mu_i - \mu_{ext}}{\mu_{ext}} N_x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1 + \frac{\mu_i - \mu_{ext}}{\mu_{ext}} N_y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 + \frac{\mu_i - \mu_{ext}}{\mu_{ext}} N_z} \end{bmatrix} \vec{H}_{ext} \quad (3.24)$$

Le champ interne est lié au champ externe par une relation tensorielle [86], où N_x , N_y et N_z sont les coefficients démagnétisants suivant les axes de l'ellipsoïde, reliés entre eux par la relation (3. 18).

Dans la pratique, les échantillons composites possèdent des propriétés isotropes, il est alors intéressant (voire nécessaire) de passer d'une relation tensorielle à une relation scalaire. En se basant sur le caractère isotrope du mélange de particules (réparties de façon aléatoire), nous pouvons définir une particule effective, dont les propriétés sont celles du milieu effectif, à laquelle nous associerons un coefficient effectif de forme N , scalaire pour un milieu isotrope. La relation entre le champ interne et le champ extérieur pour cette particule effective se simplifie alors sous la forme scalaire suivante :

$$H_i = \frac{H_{ext}}{1 + \frac{\mu_i - \mu_{ext}}{\mu_{ext}} N} \quad (3.25)$$

La théorie du champ moyen consiste à écrire que le champ H régnant dans le milieu homogénéisé est la somme des champs internes H_i de toutes les particules pondérée par leur concentration C_i associée :

$$\sum_i C_i H_i = H \quad (3.26)$$

Comme dans l'hypothèse de Bruggeman, nous considérons que chaque particule est plongée dans le milieu effectif. On identifie ainsi la perméabilité du milieu extérieur μ_{ext} à la perméabilité du milieu effectif homogénéisé μ et le champ extérieur H_{ext} au champ H régnant dans le milieu effectif. La loi de mélange s'écrit alors :

$$\sum_i C_i \frac{H}{1 + \frac{\mu_i - \mu}{\mu} N} = H \quad (3.27)$$

Dans le cas simple du mono-composant magnétique, le mélange est constitué de particules magnétiques identiques de perméabilité intrinsèque μ_i et de particules non magnétiques de perméabilité égale à l'unité. Soit C la concentration volumique associée à la phase magnétique et $(1-C)$ celle de la phase non magnétique. La perméabilité effective μ du mélange s'écrit de façon simple :

$$C \frac{(\mu_i - \mu)}{\mu + N(\mu_i - \mu)} + (1 - C) \frac{(1 - \mu)}{\mu + N(1 - \mu)} = 0 \quad (3.28)$$

On retrouve la formulation proposée par Bruggeman en posant $N=1/3$.

Cette équation peut se mettre sous la forme d'une équation du second degré en terme de susceptibilité effective χ du composite [58]:

$$\boxed{(1 - N)\chi^2 + [1 + (N - C)\chi_i]\chi - C\chi_i = 0} \quad (3.29)$$

Cette loi compacte fait intervenir deux paramètres que sont : la susceptibilité χ_i , dite intrinsèque, des grains de la poudre magnétique et le coefficient effectif de forme N définit précédemment. Ce coefficient effectif de forme prend en compte de façon globale l'ensemble des effets démagnétisants et les interactions entre les particules. Son évaluation n'est à priori pas simple et le caractère global qu'on lui affecte aurait pu conduire à le prendre comme un paramètre d'ajustement, comme ce fut le cas dans les toutes premières applications de la loi. Mais nous allons montrer qu'il peut être relié de façon analytique, non seulement à la forme des particules, mais aussi à la microstructure du mélange.

3.3. Coefficient effectif de forme

3.3.1. *Choix d'une démarche*

L'élaboration d'un modèle rigoureux décrivant les propriétés magnétiques des matériaux réels est difficile compte tenu du nombre très réduits d'informations accessibles expérimentalement sur la microstructure des échantillons. En effet, l'état de poudre

s'accompagne généralement d'une forte dispersion granulométrique, d'une orientation désordonnée des grains et la connaissance de la structure en domaines de Weiss des grains magnétiques est impossible. L'accès aux différents paramètres ne se fait qu'au travers de caractéristiques moyennes. Il est possible cependant d'améliorer cette situation d'ignorance par des actions telles que le tamisage ou l'orientation forcée sous champ magnétique, mais ces opérations sont lourdes à mettre en œuvre et de toutes façons très limitées dans leur efficacité. L'attrait pour les lois de mélange vient alors de ce que la connaissance d'un minimum de paramètres semble prédire de façon surprenante le comportement des milieux réels. Tout le problème réside dans l'identification et l'interprétation de ces paramètres.

3.3.2. Mélange orienté : le modèle physique macroscopique

Une première démarche réalisée au laboratoire dans le cadre d'une thèse de doctorat [82] a consisté à augmenter l'échelle du milieu. Un modèle physique macroscopique de particules "géantes" a été proposé afin d'avoir accès à un certain nombre de paramètres incontrôlables dans le cas de matériaux réels. La taille, de quelques millimètres, des particules autorise ainsi une intervention manuelle et permet de réaliser des situations variées en agissant par exemple sur l'orientation ou l'environnement des particules.

Les échantillons sont réalisés par empilement manuel (fig.3. 8) de particules calibrées, en métal pour la phase magnétique et en verre ou plastique pour la phase non magnétique. La concentration dépend alors de l'arrangement et varie de quelques pour-cent à 74% dans le cas d'un réseau cubique à faces centrées.

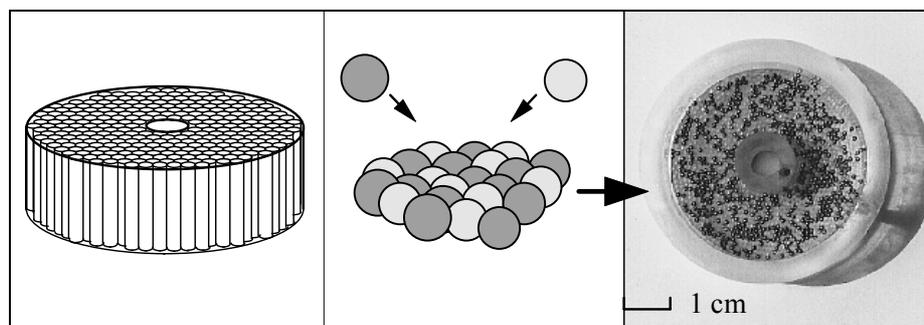


fig.3. 8 : la taille des particules (billes ou bâtonnets de quelques mm) permet un arrangement manuel dans le porte échantillon [82].

Les résultats expérimentaux obtenus sur des mélanges orientés (fig.3. 9), montrent de façon spectaculaire que le comportement macroscopique est bien relié au coefficient démagnétisant N_z des particules [87].

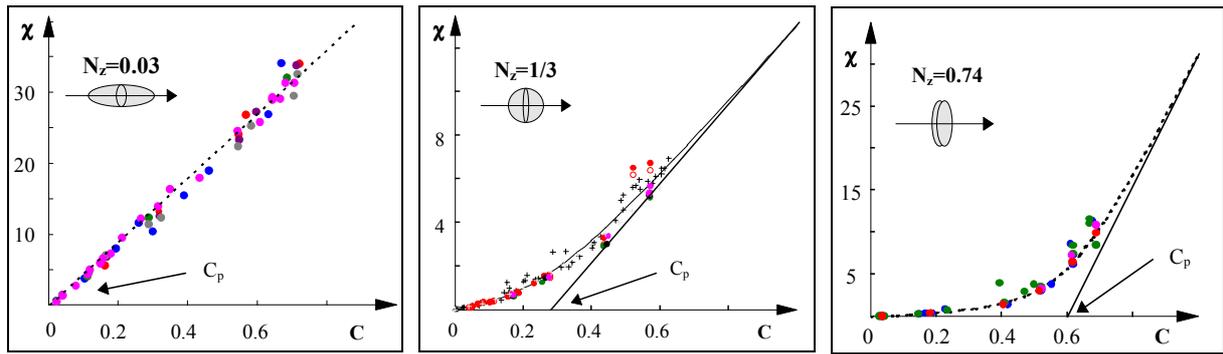


fig.3. 9: variation de la susceptibilité en fonction de la concentration pour des mélanges d'ellipsoïdes orientées. Le champ de mesure est dirigé suivant l'axe (Oz) des particules. L'allure des courbes dépend fortement de l'excentricité des particules. Le comportement prédit par le modèle théorique (lignes brisées ---) est en très bon accord avec les points expérimentaux (•) à condition d'identifier N à N_z .

La concentration particulière C_p que l'on définit par extrapolation du comportement asymptotique permet de différencier les allures de la susceptibilité suivant la forme N_z des particules. Ce travail expérimental a montré d'une part, qu'il est possible de faire varier, de façon volontaire, la concentration particulière C_p grâce à des arrangements ordonnés de particules, et d'autre part à confirmer l'aptitude de la loi analytique (Eq. 3. 29) à prédire le comportement de la susceptibilité pour des mélanges de particules orientées. Le coefficient effectif de forme N est, pour ce type de mélange, directement identifié au coefficient démagnétisant N_z des particules.

3.3.3. Mélange aléatoire

Nous avons introduit le coefficient effectif de forme N scalaire pour prendre en compte le caractère isotrope du mélange. Nous allons montrer que celui-ci peut être directement relié à la forme des particules dans le cas des mélanges non orientés. Pour cela nous supposons que toutes les particules ont des formes identiques assimilables à des ellipsoïdes de révolution.

Pour prendre en compte le caractère isotrope, l'idée est de calculer une moyenne arithmétique des champs internes en écrivant l'équiprobabilité de répartition spatiale des particules. En effet, l'isotropie du milieu homogénéisé impose qu'il y ait autant de particules qui voient le champ externe suivant leur axe (Ox) que de particules qui voient le champ externe suivant leur axe (Oy) ou (Oz) (fig.3. 10).

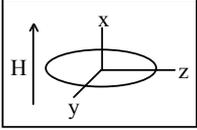
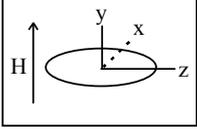
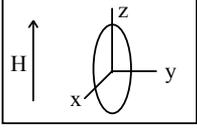
	$H_{i/x} = \frac{H}{1 + \frac{\mu_i - \mu}{\mu} N_x} = \frac{\mu H}{\mu(\mu_i - \mu) N_x}$
	$H_{i/y} = \frac{H}{1 + \frac{\mu_i - \mu}{\mu} N_y} = \frac{\mu H}{\mu(\mu_i - \mu) N_y}$
	$H_{i/z} = \frac{H}{1 + \frac{\mu_i - \mu}{\mu} N_z} = \frac{\mu H}{\mu(\mu_i - \mu) N_z}$

fig.3. 10 : composantes du champ interne suivant les axes principaux de l'ellipsoïde.

Le champ interne moyen de la particule effective s'écrit, lorsque les orientations des particules sont aléatoires, comme la moyenne arithmétique des champs internes suivant les trois directions du repère de l'ellipsoïde :

$$H_i = \frac{1}{3} (H_{i/x} + H_{i/y} + H_{i/z}) \quad (3. 30)$$

soit :

$$H_i = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_x} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_y} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_z} \right) \mu H \quad (3. 31)$$

Les coefficients démagnétisants étant liés entre eux par la relation (3. 18), la forme des ellipsoïdes est entièrement déterminée par la connaissance du seul coefficient N_z et la relation (3. 31) se simplifie de la façon suivante :

$$H_i = \left[\frac{2}{\mu + (\mu_i - \mu)(1 - N_z)/2} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu)N_z} \right] \frac{\mu H}{3} \quad (3. 32)$$

Il apparaît donc que le champ interne moyen de la particule effective est fonction de la forme des particules au travers du coefficient N_z , de la perméabilité intrinsèque μ_i , et de la concentration au travers de la perméabilité effective μ . On détermine alors le coefficient effectif de forme N en identifiant les relations (3. 25) et (3. 32), soit :

$$\frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu)N} = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{\mu + (\mu_i - \mu)(1 - N_z)/2} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu)N_z} \right] \quad (3.33)$$

En introduisant un facteur de contraste $\delta = (\mu_i / \mu - 1)$, le coefficient effectif s'exprime sous la forme simplifiée :

$$N = \frac{2 + 3\delta N_z(1 - N_z)}{6 + \delta + 3\delta N_z} \quad (3.34)$$

Cette relation nous montre que N ne dépend pas uniquement de la forme des ellipsoïdes mais aussi de la concentration et de la composition (μ_i), au travers du facteur de contraste δ .

L'étude de cas limites nous montre que :

- pour une concentration unité :

$$C = 1 \Rightarrow \mu = \mu_i \Rightarrow \delta = 0 \Rightarrow N = 1/3$$

Le coefficient effectif de forme N est égal à $1/3$ quelle que soit la forme des particules. Le mélange est un continuum dont les propriétés sont isotropes.

- pour une concentration nulle (pratiquement tendant vers zéro) :

$$C = 0 \Rightarrow \mu = 1 \Rightarrow \delta = \chi_i \Rightarrow N = \frac{2 + 3\chi_i N_z(1 - N_z)}{6 + \chi_i + 3\chi_i N_z}$$

Le coefficient effectif dépend non seulement de la forme des particules mais aussi de la susceptibilité intrinsèque χ_i des particules (intensité des champs démagnétisants). La valeur maximale du coefficient N est atteinte pour la forme sphérique, dès que l'on s'en éloigne, N prend des valeurs inférieures (fig.3. 11). Ainsi, la moyenne des champ internes permet, d'une certaine manière, de prendre en compte l'anisotropie de forme des particules. Plus la susceptibilité intrinsèque des particules est élevée, plus la valeur du coefficient effectif N est faible dans les formes limites ($N_z=0$ et $N_z=1$).

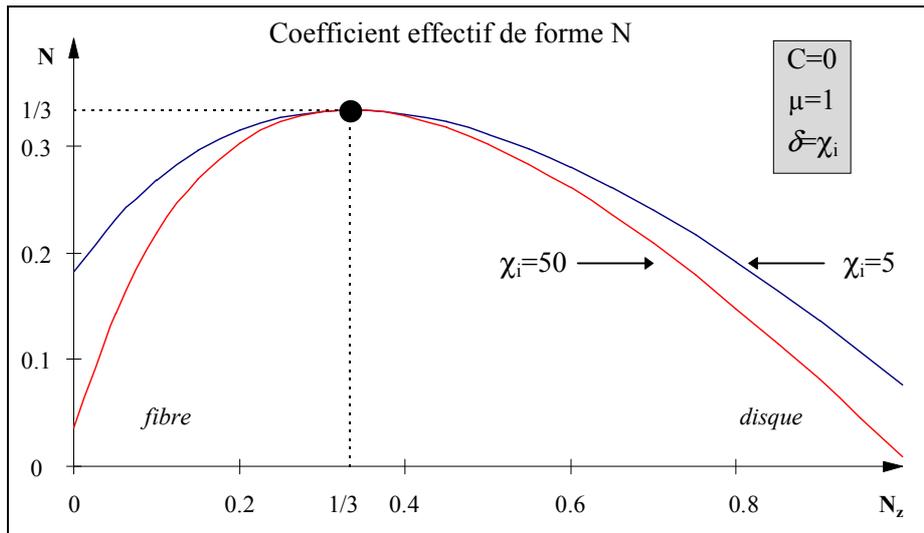


fig.3. 11 : variation du coefficient effectif de forme N en fonction de la forme des ellipsoïdes pour une concentration nulle. Dès que l'on s'éloigne de la forme sphérique, le coefficient effectif est inférieur à 1/3.

C'est dans le cas des concentrations très faibles que la simplification de l'équation (3. 34) permet de voir les effets de forme, avec la meilleure sensibilité. Le coefficient effectif N est alors inférieur à 1/3, soit parce que les particules sont anisotropes, soit parce que des particules isotropes se sont agglomérées en amas anisotropes.

La résolution du système formé par les équations (3. 29) et (3. 34) permet d'obtenir la variation tridimensionnelle (fig.3. 12) du coefficient effectif de forme N en fonction de la concentration C en matière magnétique du mélange, et de la forme des particules.

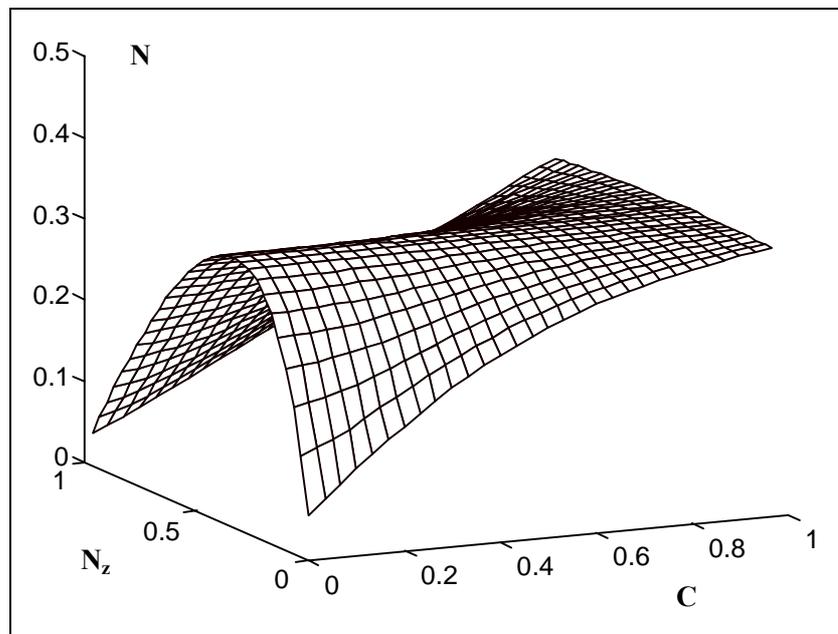


fig.3. 12: variation du coefficient effectif de forme N en fonction de la concentration et de la forme N_z des ellipsoïdes (pour $\mu_i=20$).

Il apparaît alors de façon évidente que le comportement du coefficient effectif N dépend fortement de la concentration et de la forme des particules.

Dans le cas de particules sphériques pour lesquelles $N_x=N_y=N_z=1/3$, le coefficient effectif N est constant à $1/3$ quelle que soit la concentration. L'isotropie de la forme sphérique des particules impose alors l'isotropie générale du mélange.

Dans les autres cas (particules non sphériques), l'anisotropie de forme des particules fait que le coefficient démagnétisant effectif N est une fonction croissante de la concentration dont l'ordonnée à l'origine dépend de la susceptibilité intrinsèque χ_i des particules magnétiques, comme l'a montré l'étude antérieure à concentration nulle (fig.3. 11). Lorsque la concentration augmente le caractère anisotrope est progressivement masqué, jusqu'à obtenir un coefficient effectif N égal à $1/3$, quelle que soit la forme des particules, à concentration unité. Le mélange est alors totalement isotrope.

Nous avons noté que, pour une forme de particule donnée (N_z fixé), le coefficient effectif N en basse concentration, est d'autant plus faible que la susceptibilité intrinsèque des particules magnétiques est élevée. Cet effet de l'anisotropie de forme, en basse concentration, est d'autant plus visible que le contraste est grand entre la phase magnétique et la phase non magnétique. La figure (3. 13) présente la variation, en fonction de la concentration, du coefficient effectif N d'un mélange aléatoire d'ellipsoïdes allongés ($N_z=0.1$), pour plusieurs valeurs de perméabilité intrinsèque.

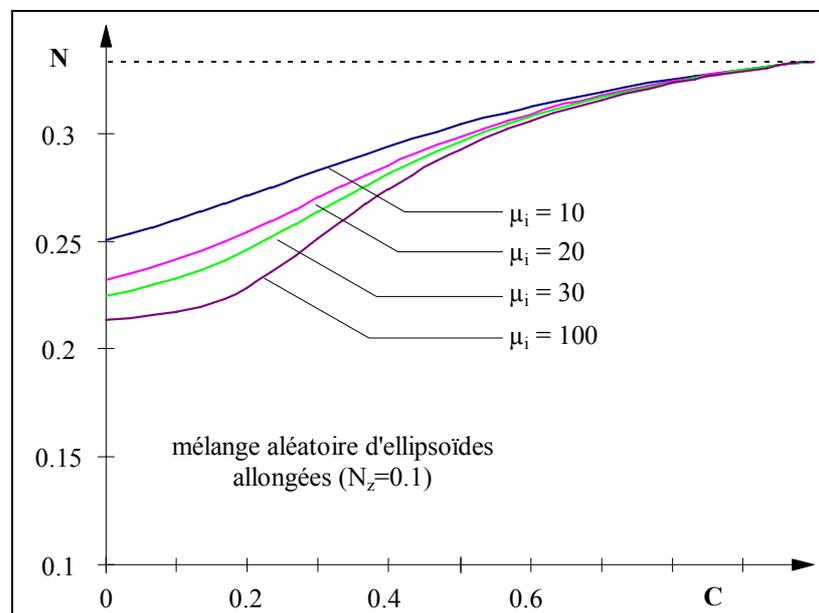


fig.3. 13: variation du coefficient démagnétisant effectif en fonction de la concentration pour un mélange aléatoire d'ellipsoïdes allongés ($N_z=0.1$). La décroissance N est d'autant plus forte que la perméabilité intrinsèque des particules magnétique est élevée.

Comme le montre la figure (3. 13), en dehors de la concentration unité, le coefficient effectif représentatif du milieu isotrope n'est jamais égal à 1/3. Cette conclusion peut paraître à priori peu ordinaire, mais nous allons montrer qu'elle est complètement confirmée par une approche numérique du type élément finis.

3.4. Validation théorique : modèle numérique 2D

Nous disposons au laboratoire du logiciel OPERA 2D [88], proposé par la société VECTOR FIELD, qui permet le calcul du champ magnétique, de l'induction magnétique ou de l'aimantation dans des structures hétérogènes, limitées dans notre cas à deux dimensions. Nous proposons de calculer, grâce à ce logiciel, le coefficient effectif d'un mélange constitué de particules magnétiques non sphériques, pour le comparer à la valeur 1/2 représentatif du milieu isotrope à deux dimensions.

Le système à étudier est subdivisé en régions pour lesquelles on définit un maillage. L'équation suivante est alors résolue, par une méthode d'éléments finis, en chaque noeud du maillage :

$$\operatorname{rot}\left(\frac{1}{\mu}\operatorname{rot}\vec{A}\right)=\vec{J}-\sigma\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (3. 35)$$

Où \vec{A} est le potentiel vecteur tel que le définit la notice du logiciel [88], \vec{J} la densité des courants sources et σ la conductivité du milieu.

Le logiciel calcule les densités de flux magnétique à vide et en charge sur la totalité du matériau. En pratique, la symétrie circulaire limite le calcul à un quadrant.

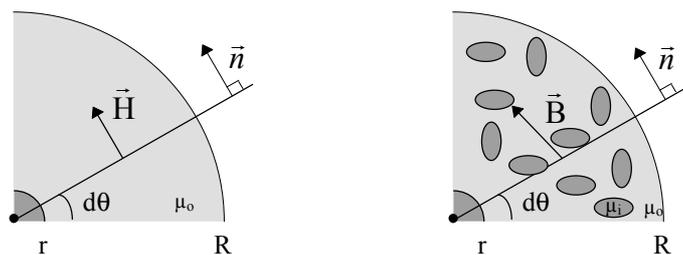


fig.3. 14 : calcul de H (à vide) et de B (en charge).

La perméabilité μ du milieu est alors donnée par le rapport des moyennes spatiales du champ d'induction magnétique B et du champ d'excitation magnétique H :

$$\mu = \frac{\int_0^r \int_0^{2\pi R} \vec{B} \cdot \vec{n} \cdot dr \cdot d\theta}{\int_0^r \int_0^{2\pi R} \vec{H} \cdot \vec{n} \cdot dr \cdot d\theta} \quad (3.36)$$

Dans le but de confirmer l'influence de la forme des particules, et de la concentration, sur le coefficient effectif N , nous avons choisi d'effectuer le calcul sur une répartition aléatoire de particules allongées (fig.3. 15). Les particules sont modélisées par des rectangles dix fois plus longs que larges, de coefficients démagnétisants $N^\perp = 0.935$ et $N^\parallel = 0.065$.

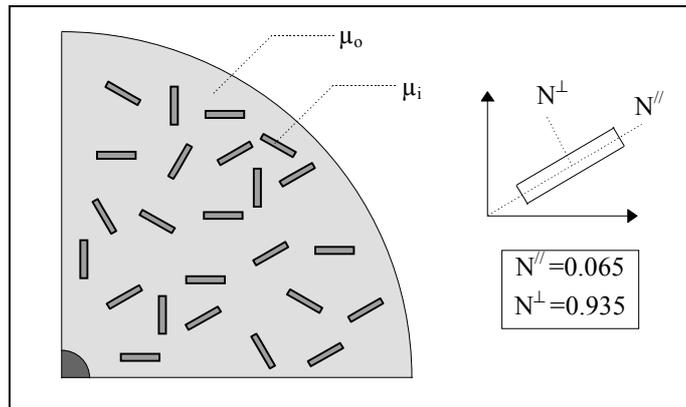


fig.3. 15 : exemple de répartition aléatoire de rectangles allongés pour le calcul du coefficient effectif de forme N .

Les résultats obtenus sont en accord avec les conclusions du paragraphe précédent. En effet, le coefficient effectif N du milieu homogénéisé (dédit de l'équation 3. 29) est toujours inférieur à $1/2$ (tableau 3. 1).

Tableau 3. 1 : coefficient effectif N d'un mélange à deux dimensions constitué de rectangles allongés pour plusieurs valeurs de perméabilité intrinsèque μ_i .

N	$C=0.5\%$...	$C=99.5\%$
$\mu_i=2$	0.38	...	0.498
$\mu_i=20$	0.166	...	0.497
$\mu_i=200$	0.134	...	0.493

Bien que l'on soit limité, pour des raisons de calcul, à des concentrations extrêmes ($C=99.5\%$ a été obtenue en inversant μ_0 et μ_i), le coefficient effectif N est d'une part toujours inférieur à $1/2$ (on rappelle qu'il s'agit d'un modèle à deux dimensions), et on constate, d'autre part, que sa valeur est d'autant plus faible que la perméabilité intrinsèque est élevée. Cette approche numérique confirme ainsi la variation du coefficient effectif de forme, en fonction de la concentration, pour des mélanges isotropes.

3.5. Prise en compte de la microstructure

Jusqu'à présent, nous avons considéré que le coefficient effectif N n'était lié qu'à la forme des particules réelles. Cependant, la fabrication d'échantillon aboutit rarement à un mélange de particules physiquement séparées, et dans les milieux réels, des agglomérats apparaissent de façon inévitable.

Pour tenir compte de la microstructure des milieux réels, on peut associer ces agglomérats à des particules effectives de formes variées. Ainsi dans des modèles comme celui de Doyle [76] ou de Granqvist [89], pour tenir compte de façon phénoménologique des interactions à courte distance dans les amas de particules, on introduit un nouveau coefficient de forme, représentatif de la géométrie de l'agrégat et non plus des particules individuelles qui les composent.

Le tableau (3. 2) présente des exemples d'identification de la forme des agrégats à des ellipsoïdes de révolution en fonction du rapport c/a de leurs demi-axes [59, 73].

Tableau 3. 2 : forme associée aux structures agrégatives.

Configuration	ellipsoïde équivalent	c/a	N_z
		1	1/3
		2	0.173
		3	0.108
		2.5	0.089
		0.3	0.661

Pour intégrer la présence d'agrégats dans le modèle, nous pouvons généraliser le calcul du champ interne à un mélange de plusieurs formes. Les particules sont toujours assimilées à des ellipsoïdes de révolution dont l'excentricité peut maintenant varier d'une particule à l'autre.

Soit α_j la proportion de particule de l'espèce i (magnétiquement caractérisée par la perméabilité μ_i) à avoir la même forme. En supposant que toutes les particules puissent être regroupées en classes de même forme (repérée par l'indice j et numériquement caractérisée par le coefficient N_z), à l'image de l'expression initiale (Eq. 3. 31), la moyenne arithmétique des champs internes s'écrit maintenant :

$$H_i = \frac{\mu H}{3} \sum_j \alpha_j \left(\frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_x} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_y} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_z} \right)_j \quad (3. 37)$$

avec

$$\sum_j \alpha_j = 1$$

Comme précédemment la résolution du système formé par les équations (3. 29) et (3. 37) permet de calculer la variation de N (et celle de μ) en fonction de la concentration.

Il reste cependant à définir la répartition des différentes formes. Examinons dans un premier temps le cas simple d'un mélange constitué de deux formes distinctes de particules.

3.5.1. Mélange à deux formes

Prenons l'exemple théorique d'un mélange à deux formes, composé en parts égales de disques et bâtonnets. Les répartitions géométriques sont les suivantes :

- 50 % de particules allongées de rapport $c/a= 15$ correspondant à $N_z = 0.01$
- 50 % de particules aplaties de rapport $c/a= 0.25$ correspondant à $N_z = 0.7$

La figure (3. 16) présente la variation du coefficient effectif N en fonction de la concentration pour ce mélange.

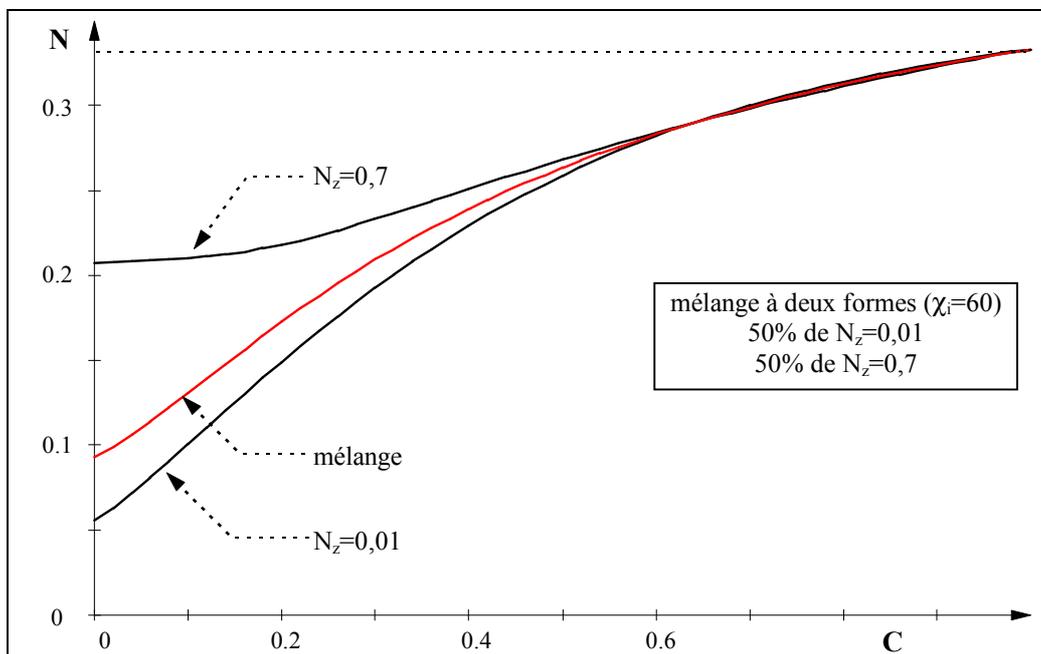


fig.3. 16: coefficient démagnétisant effectif d'un mélange en proportion égale d'ellipsoïdes allongés et aplatis.

Il apparaît que le comportement des particules allongées prédomine en basse concentration. Ce résultat est important car il montre que la présence de particules (ou d'amas) allongées dans le mélange joue un rôle important en basse concentration. Ainsi, des résultats expérimentaux (fig.3. 17), obtenus au laboratoire [90] sur un mélange de particules sphériques

de Sendust (alliage ternaire de fer, d'aluminium et de silicium, de diamètre moyen $100\ \mu\text{m}$), montrent une baisse du coefficient effectif en basse concentration bien que la forme sphérique des particules aurait du assurer normalement l'invariance de N à $1/3$ jusqu'à $C=0$ (Eq.3. 34).

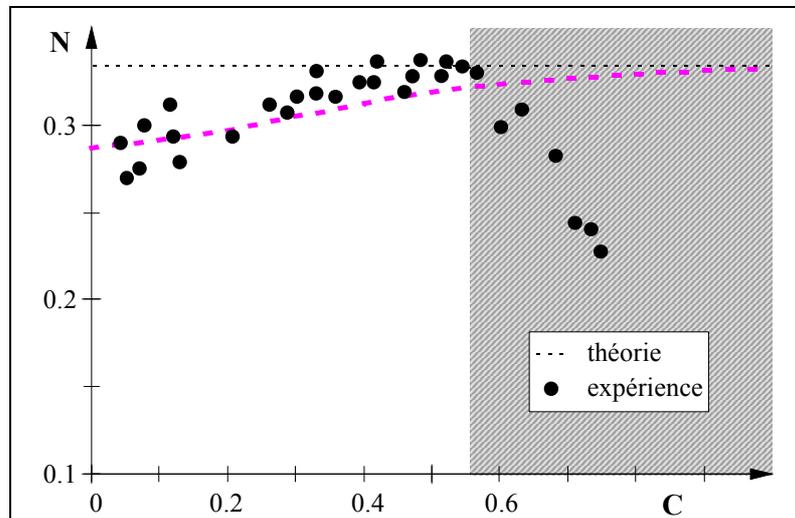


fig.3. 17: prise en compte d'agglomérats dans un mélange de particules sphériques, les résultats expérimentaux sont obtenus sur des particules sphériques de Sendust.

Cette baisse du coefficient effectif N peut être attribuée à la présence d'agrégats dans le mélange, la variation expérimentale (fig.3. 17) est alors bien simulée, de façon théorique, en considérant un mélange composé de 75 % de particules sphériques ($N_z = 1/3$) et de 25 % de particules en chapelet trois fois plus longues que larges ($N_z = 0.108$).

La figure (3. 17) montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et la modélisation théorique d'un mélange à deux formes, pour des concentrations inférieures à 55%. La décroissance du coefficient effectif N en basse concentration s'expliquerait ainsi par la présence de particules agglomérées en forme de chapelets.

Cette interprétation peut être confortée par une étude antérieure, menée au laboratoire, au cours de laquelle il a pu être montré que dans le cas des mélanges très faiblement concentrés ($C < 1.5\%$), le coefficient N était égal à $1/3$ et ce n'est qu'au delà de quelque pour cent que l'on pouvait voir ce coefficient passer de 0.33 à 0.27 [91, 92].

Pour des concentrations supérieures à 55%, les résultats expérimentaux ne correspondent plus à la modélisation, mais il y a des explications à cet écart de comportement : un accroissement dû à l'augmentation progressive d'une contribution de parois. Ce phénomène définit la limite du modèle dans sa forme de présentation, avec χ_i considéré comme un paramètre intrinsèque.

La présence d'agrégats dans les milieux réels influe donc fortement sur le comportement du mélange homogène, et toute la difficulté se trouve dans la caractérisation de la microstructure des mélanges réels.

3.5.2. Mélange d'une infinité de formes

Nous venons de voir qu'il est possible de prendre en compte la présence d'agrégats en modélisant le mélange réel par une assemblée de particules de formes différentes. Le coefficient effectif N apparaît donc bien comme un paramètre de microstructure.

Pour modéliser de façon plus fine le milieu réel, il faudrait avoir accès à la géométrie exacte des particules (ou des agrégats). Une technique d'imagerie microscopique montrerait une dispersion géométrique probablement importante, et l'idée de passer d'un mélange discret de formes à une répartition continue semble donc tout à fait vraisemblable. C'est pourquoi à une forme donnée (caractérisée par un coefficient N_z), on associe maintenant une densité de probabilité de présence $p(N_z)$.

Avec le même raisonnement que précédemment, la moyenne du champ interne s'écrit, non plus comme une somme discrète (Eq. 3. 37), mais comme une somme continue où la variable est le coefficient N_z lui-même.

$$H_i = \frac{\mu H}{3} \int_0^1 \left(\frac{2}{\mu + (\mu_i - \mu)(1 - N_z)/2} + \frac{1}{\mu + (\mu_i - \mu) N_z} \right) p(N_z) dN_z \quad (3. 38)$$

La détermination du coefficient effectif N , par la résolution du système formé par les équations (3. 29) et (3. 38), est alors beaucoup plus compliquée et fait nécessairement appel à une résolution numérique.

Il est cependant possible d'obtenir une forme analytique de N dans un cas très simplifié où, par exemple, toutes les géométries de particules (ou d'agrégats) seraient équiprobables. La densité de probabilité $p(N_z)$ est alors constante (fig.3. 18).

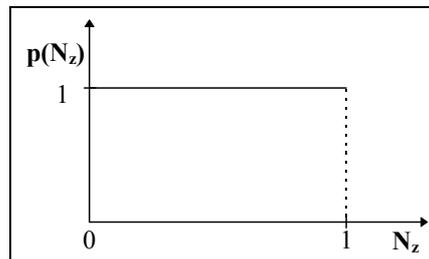


fig.3. 18 : distribution uniforme associée à la forme N_z .

Grâce à cette hypothèse très simplificatrice, l'intégrale (3. 38) se calcule de façon analytique, et le coefficient effectif N prend la forme suivante en fonction du coefficient de contraste δ :

$$N = \frac{3\delta - [\ln(\delta + 1) + 4\ln(\delta/2 + 1)]}{\delta \cdot [\ln(\delta + 1) + 4\ln(\delta/2 + 1)]} \quad (3.39)$$

Le coefficient N n'est plus fonction de la forme des particules (indépendant de N_z) et ne dépend que de la perméabilité intrinsèque de la poudre magnétique et de la concentration (au travers du coefficient de contraste δ). Avec cette relation (3.39) l'objectif a été atteint, dans le sens où on arrive à tenir compte de paramètres microscopiques du mélange, qui ne sont pas directement accessibles à la mesure.

Les solutions de N en fonction de la concentration, obtenues par la résolution du système formé par les équations (3.29) et (3.39), sont représentées sur la figure (3.19).

Comme dans le cas d'un mélange discret, le coefficient effectif de forme N vaut $1/3$, à concentration unité, puis décroît lorsque la concentration diminue. Cette décroissance théorique est d'autant plus marquée que la susceptibilité intrinsèque μ_i est élevée. Aux fortes concentrations, le mélange est isotrope et se comporte comme une assemblée de particules sphériques distinctes, par contre aux basses concentrations, le comportement moyen est gouverné par celui des particules non sphériques.

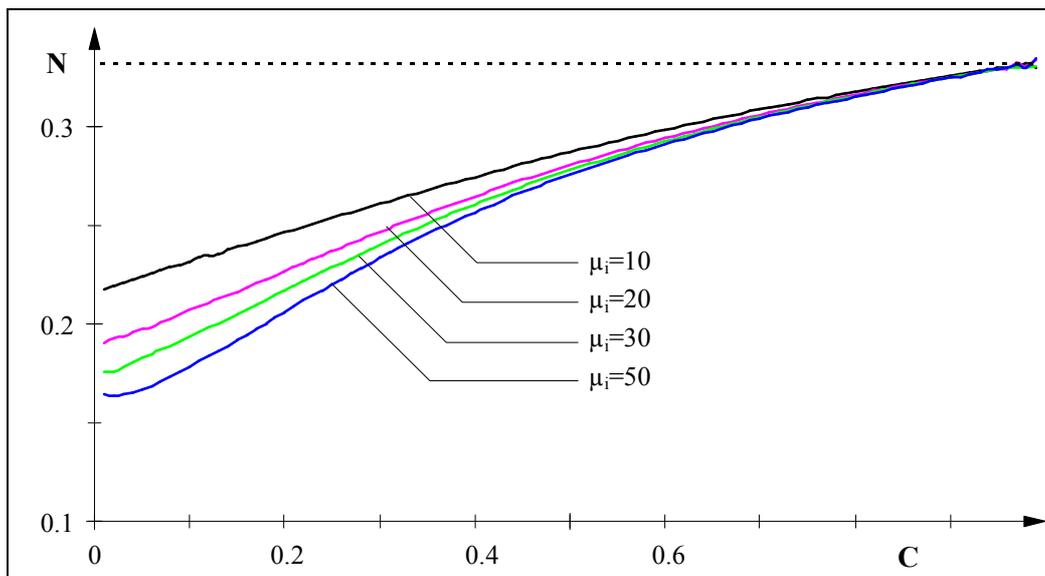


fig.3.19: coefficient démagnétisant effectif dans le cas d'une distribution uniforme (Eq. 3.39) pour plusieurs valeurs de perméabilité de la poudre magnétique.

Ainsi, sans aucune connaissance préalable de la microstructure (orientation, forme, agrégation des particules), il est possible de calculer un coefficient effectif N représentatif du mélange homogène isotrope.

On peut toutefois s'interroger sur l'aspect véritablement représentatif d'une distribution uniforme. En effet, au fur et à mesure que la concentration augmente, de plus en plus de particules sont en contact. Si aux basses concentrations la probabilité d'agrégats en forme de chapelet de particules est importante, aux fortes concentrations, ces agrégats sont en contact

les uns les autres et forment des agrégats plus gros dont les formes s'assimilent progressivement à des objets sans dimension privilégiée. Plus la concentration augmente, plus la probabilité de trouver des agrégats de forme sphérique est importante. Il aurait donc fallu déterminer une loi de distribution continue qui tienne compte de cela.

Par souci de simplicité de calcul, nous avons plutôt défini le profil inconnu par segments de concentration. Aux basses concentrations, le milieu est assimilé à un mélange de particules plutôt allongées [89], aux concentrations moyennes le milieu est assimilé à un mélange de particules allongées et de particules sphériques, enfin aux fortes concentrations le milieu est assimilé à un mélange de particules uniquement sphériques (nous avons considéré que les d'agrégats formant des amas de forme aplatie étaient peu probables).

Le tableau (3. 3) présente un exemple de répartition de la forme des agrégats sur des plages de concentrations données.

Tableau 3. 3: formes associées aux agrégats suivant la gamme de concentration.

concentration (%)	c/a	N_z
[0 - 25]	[3 - 7]	[0.034 - 0.1]
[20 - 45]	[2.7 - 4.5]	[0.062 - 0.12]
[40 - 65]	[1.4 - 3]	[0.1 - 0.25]
[60 - 85]	[1 - 1.7]	[0.2 - 0.3333]
[80 - 100]	[1 - 1.1]	[0.3 - 0.3333]

Cette répartition en segments permet de définir complètement la microstructure du mélange et conduit à la variation théorique du coefficient effectif N de la figure (3. 20).

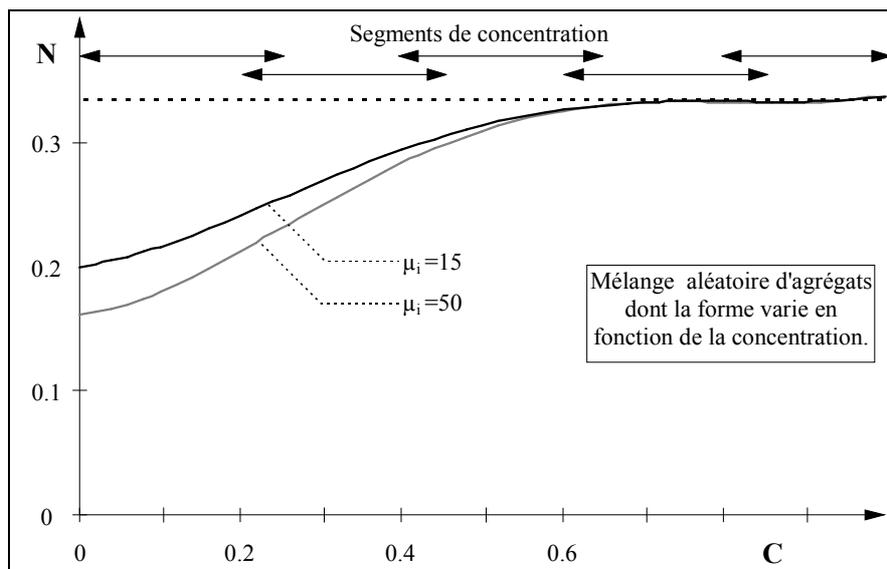


fig.3. 20 : variation en concentration du coefficient effectif de forme N pour une répartition d'agrégats définie par le tableau (3. 3).

Cette répartition de forme des agrégats, par segments de concentration, semble plus réaliste (comparaison des fig.3. 16 et fig.3. 20 aux concentrations supérieures à 50%). En effet, on retrouve des propriétés isotropes ($N=1/3$) dès les concentrations moyennes ($C>60\%$), pour lesquelles il est vraisemblable que toutes les particules sont en contacts, formant ainsi un amas globalement isotrope.

4. Conclusion

Nous avons proposé une loi, issue d'une théorie de champ moyen, pour la modélisation des milieux hétérogènes magnétiques. Cette loi, analogue à une loi de Bruggeman, s'articule autour de deux paramètres dont l'un, la susceptibilité intrinsèque, est liée aux propriétés magnétiques des constituants, et l'autre, le coefficient effectif de forme, est lié au caractère dispersé de la matière.

Si pour des milieux orientés, le coefficient effectif s'identifie directement au coefficient démagnétisant des particules, ce n'est plus le cas pour les milieux désordonnés. En effet, la prise en compte de l'isotropie globale du milieu (à l'état désaimanté), par une moyenne arithmétique des champs internes, nous montre que le coefficient effectif dépend de la forme des particules mais aussi de la concentration en matière magnétique. Cette variation en fonction de la concentration est de plus expérimentalement très sensible à la microstructure des mélanges, en particulier à la formation d'agrégats, inévitables dans les milieux réels. C'est pourquoi nous avons proposé une extension de la loi pour la modélisation des mélanges réels en tenant compte des interactions à courte distance dans les structures agrégatives. Le coefficient effectif de forme n'est plus un paramètre d'ajustement et est alors défini comme un paramètre de microstructure. En choisissant, de façon réaliste, une répartition d'agrégats variable avec la concentration, nous avons proposé une évaluation numérique de ce coefficient effectif de forme qui ne dépend plus que du seul caractère magnétique de la poudre, au travers de la susceptibilité intrinsèque.

Dans le chapitre suivant, nous allons valider ce modèle par une approche expérimentale, qui nous amènera à identifier le caractère intrinsèque de la susceptibilité magnétique introduite dans le modèle.

CHAPITRE IV

<p><i>APPROCHE EXPERIMENTALE : CONFRONTATION THEORIE EXPERIENCE</i></p>
--

1. Introduction

Nous avons exposé, dans le chapitre précédant, les bases théoriques du modèle utilisé pour décrire les propriétés magnétiques des mélanges hétérogènes. Ce modèle est construit autour de deux paramètres que sont la susceptibilité intrinsèque χ_i de la poudre magnétique et le coefficient effectif N , dont l'étude a montré qu'il peut être directement lié à la microstructure des mélanges et que sa valeur dépend de la concentration.

Nous allons à présent apporter une validation de ce modèle par une approche expérimentale, limitée dans un premier temps au régime statique, qui nous permettra de définir le sens physique de la susceptibilité intrinsèque. Dans un deuxième temps, l'hypothèse quasi-statique nous conduira à étendre le modèle au régime dynamique pour lequel l'aptitude du modèle se révèle particulièrement remarquable.

Cette confrontation théorie / expérience nous montrera que le modèle développé possède un caractère prédictif très satisfaisant dans une large gamme de concentration.

2. Constats expérimentaux sur les paramètres de la loi

2.1. La susceptibilité intrinsèque

Ce paragraphe a pour but d'identifier le terme de susceptibilité intrinsèque χ_i utilisé dans la relation analytique du modèle (Eq. 3. 29) pour décrire les comportements magnétiques des matériaux composites.

La première idée pourrait être d'associer aux poudres les propriétés magnétiques de base des matériaux denses dont elles sont souvent issues. L'aimantation des matériaux magnétiques doux polycristallins provient de contributions dues à la rotation des moments magnétiques et aux mouvements de parois. Dans les matériaux denses, la susceptibilité est, en amplitude, essentiellement due aux mouvements de parois et peut atteindre de très grandes valeurs (plusieurs milliers) [93].

Dans cette hypothèse, et en utilisant l'équation (3. 29), un matériau composite fabriqué en broyant, par exemple, un ferrite massif de susceptibilité initiale égale à 4000, présenterait une susceptibilité voisine de 1000 pour une concentration de 50%. Ce résultat ne se vérifie jamais expérimentalement.

2.1.1. *Résultats expérimentaux*

La figure (4. 1) montre un exemple d'évolution expérimentale de la susceptibilité en fonction de la concentration en matière magnétique, pour des échantillons composites à base de ferrites de manganèse-zinc broyés (composition commerciale inconnue) et de poudre de

Sendust (Fe-Al-Si) obtenues par des techniques de pulvérisation différentes (poudres atomisées sous gaz et atomisées sous eau de la société Höganäs [94]).

Ces compositions peuvent présenter à l'état massif des susceptibilités très élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers [95, 96], car elles sont recherchées pour leurs constantes d'anisotropie et de magnétostriction particulièrement faibles.

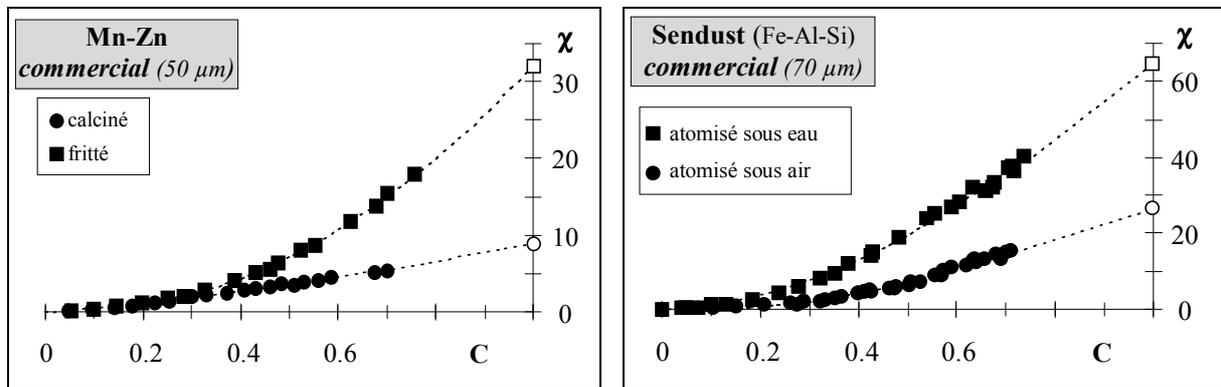


fig. 4. 1 : variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la concentration pour des compositions présentant des susceptibilités élevées à l'état massif. Les susceptibilités observées dans l'état dispersé sont très inférieures à celles des matériaux denses.

Les valeurs de susceptibilités intrinsèques χ_i , obtenues à partir d'une superposition du modèle (Eq. 3. 29) aux points expérimentaux, sont très inférieures à celles mesurées dans les matériaux massifs. La modification profonde de la répartition des domaines de Weiss, lors de l'opération de granulation, est pour une large part à l'origine de cette différence.

En effet, la configuration des parois est réglée par la minimisation de l'énergie interne qui dépend fortement de l'environnement des grains. La dispersion des grains dans les matériaux composites a pour conséquence le réarrangement des domaines magnétiques sous l'effet des champs démagnétisants locaux. La contribution des mouvements de parois à l'aimantation est alors profondément atténuée. Rado et al. [97] en ont apporté une preuve expérimentale dès 1950, en étudiant la susceptibilité hyperfréquence de ferrites de magnésium. Ils ont observé deux zones de pertes sur un échantillon dense (l'une en basses fréquences correspondant à une résonance de parois, l'autre en hautes fréquences correspondant à la résonance de spin) et uniquement la résonance de spin lorsque les grains de poudres étaient dispersés dans de la paraffine. Des expériences similaires menées par Brown et Gravel [98] sur des ferrites de nickel très poreux, ont montré que l'on ne pouvait pas identifier de contributions de parois bien que les échantillons soient multidomains. Dans la matière dispersée, les grains de poudres se subdivisent en domaines mais les parois, à cause de leur mobilité très réduite, peuvent ne plus participer (ou très peu) à l'aimantation.

Nous constatons, comme d'autres auteurs [99], que la susceptibilité mesurée dans les matériaux denses ne convient donc pas pour représenter la susceptibilité intrinsèque des matériaux composites.

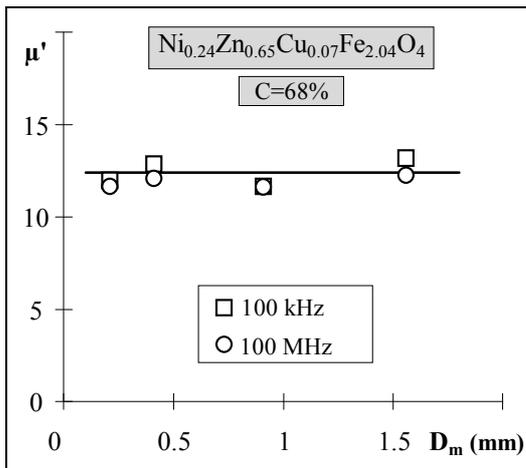


fig. 4. 2: variation de la partie réelle μ' de la perméabilité en fonction du diamètre moyen des particules d'un échantillon composite chargé à 68% d'après Nakamura [100].

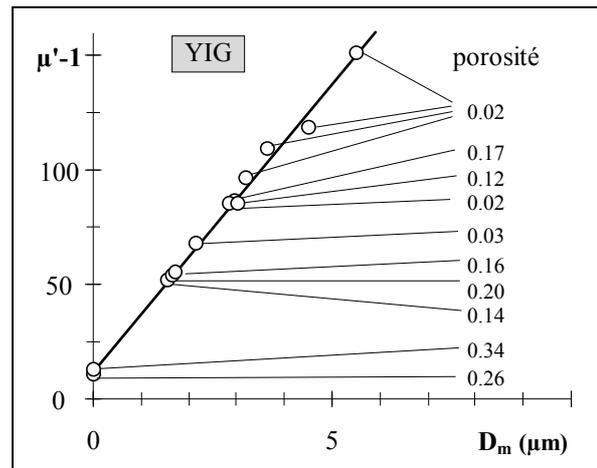


fig. 4. 3 : effet de la taille des grains sur la susceptibilité initiale de matériaux denses (YIG) d'après Globus [101].

Les résultats expérimentaux obtenus par Nakamura et al. [100] (fig. 4. 2) sur des matériaux composites à base de ferrites de nickel-zinc ($\text{Ni}_{0,24}\text{Zn}_{0,65}\text{Cu}_{0,07}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$) montrent de façon spectaculaire qu'il peut y avoir indépendance de la susceptibilité vis à vis de la taille des grains. Dans l'exemple, la perméabilité reste constante quel que soit le diamètre des grains compris entre 0,2 et 1,5 mm. En revanche des résultats bien connus de Globus [101] portant sur des échantillons massifs (fig. 4. 3), ont établi de façon définitive que la contribution des parois conduit à une loi de proportionnalité entre susceptibilité et diamètre moyen des grains. Ce rapprochement montre bien la différence dans l'origine des mécanismes d'aimantation entre les matériaux denses et les matériaux dispersés.

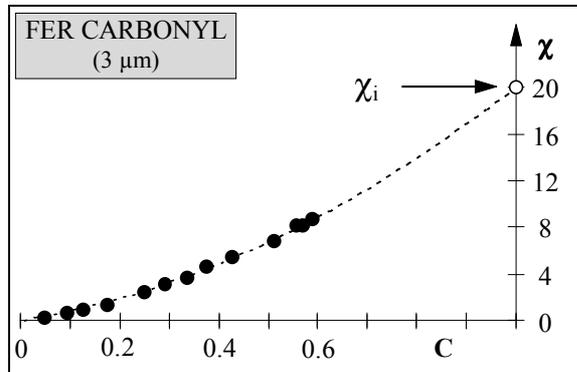
On pourrait avancer que d'une susceptibilité de mouvement de parois dans les matériaux denses, on passe à une susceptibilité de rotation dans les échantillons dispersés. D'où la raison de rechercher un caractère intrinsèque à χ_i qui ne soit fonction que de la composition chimique.

La susceptibilité rotationnelle répond à cette question. Elle est, en effet, une grandeur uniquement liée à la composition chimique et son expression théorique s'écrit pour un matériau isotrope polyaxe de la façon suivante [102] :

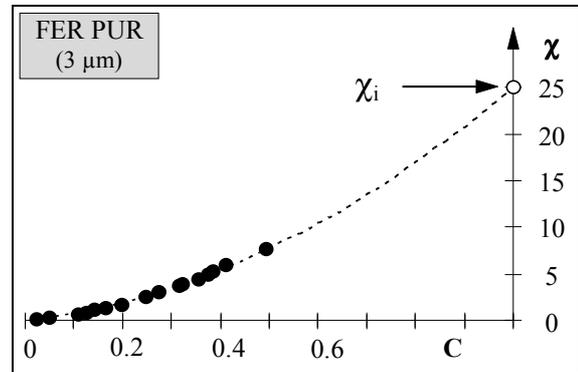
$$\chi_{rot} = \frac{\mu_0 M_s^2}{3 K} \quad (4. 1)$$

Où M_s est l'aimantation à saturation et K est la constante d'anisotropie effective (contribution des anisotropies magnétocristalline et magnétoélastique).

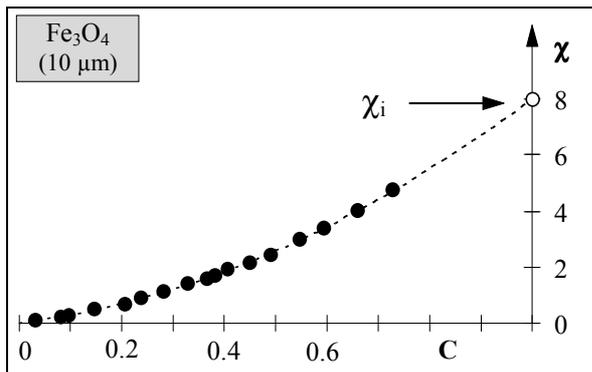
Les figures (4. 4 -a-b-c-d-e-f) présentent la variation expérimentale de la susceptibilité statique en fonction de la concentration en matière magnétique pour des échantillons de compositions chimiques courantes. Pour chaque composition, les courbes théoriques issues de l'équation (3. 29) du modèle, ont été tracées en choisissant une susceptibilité intrinsèque χ_i donnant le meilleur accord entre points expérimentaux et points théoriques.



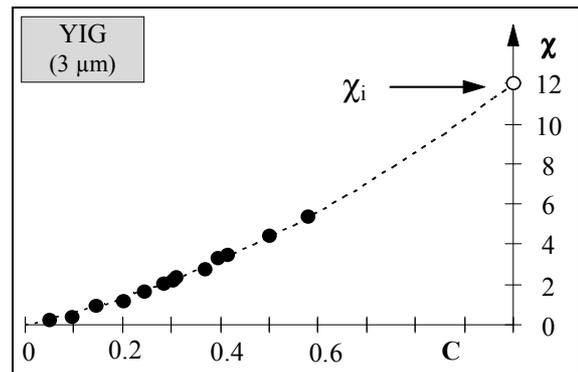
(a)



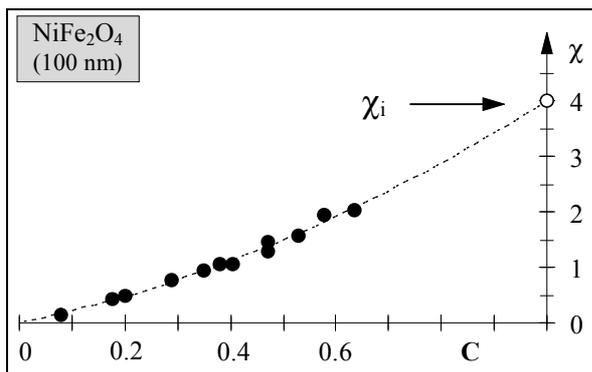
(b)



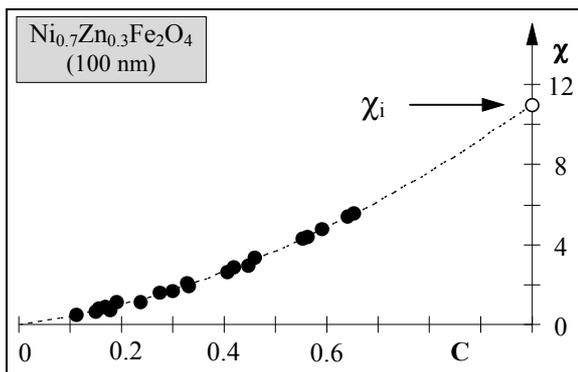
(c)



(d)



(e)



(f)

fig. 4. 4 : Variations expérimentales de la susceptibilité statique d'échantillons composites en fonction de la concentration en matière magnétique. Les points représentent les résultats expérimentaux, les courbes théoriques en pointillés sont issues de l'équation (3. 29) du modèle.

L'aptitude du modèle (Eq. 3. 29) à décrire le comportement statique de la susceptibilité est dans ces exemples tout à fait remarquable, **à condition d'identifier χ_i à la susceptibilité rotationnelle de la composition utilisée.**

Le tableau (4. 1) regroupe les résultats obtenus, et montre le très bon accord entre les valeurs de la susceptibilité intrinsèque χ_i déduite de la mesure, et les valeurs théoriques de la susceptibilité rotationnelle [30 ,101, 103, 104].

Tableau 4. 1: tableau comparatif de la susceptibilité intrinsèque et de la susceptibilité rotationnelle pour les compositions étudiées.

Composition	Théorie	Expérience
fer	25	25
Fe ₃ O ₄	11*	8
fer carbonyl	20**	20
YIG	11	12
NiFe ₂ O ₄	3.5	4
Ni _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	11	11

* La susceptibilité pour la magnétite a été calculée à partir de la constante d'anisotropie $K1$.

** La littérature fournit des résultats expérimentaux en très bon accord avec ceux de l'étude (20 d'après Rousselle [103] et 22.7 d'après Wienberg [104]).

Bien que nous ne soyons pas en mesure de déterminer la configuration exacte des domaines de Weiss dans nos grains de poudres, nous retiendrons, dans une première approche, que l'aimantation dans les matériaux composites est une aimantation par rotation des moments magnétiques.

Si les particules sont polydomaines, les parois semblent être fortement figées et ne contribuent pas à l'aimantation. On verra ultérieurement comment apporter quelques nuances à cette hypothèse simpliste.

Si les particules sont monodomaines, ce qui est probablement le cas des poudres fines ($D_m < 100$ nm), la susceptibilité est exclusivement d'origine rotationnelle et nous allons montrer que l'augmentation de la concentration ne démentit pas, mais au contraire confirme, le caractère intrinsèque attribué à cette susceptibilité rotationnelle.

2.1.2. Rayon critique d'une particule monodomaine

Comme le fait Van der Zaag [106] dans d'autres circonstances, nous allons montrer qu'il est vraisemblable d'introduire l'hypothèse que le rayon critique d'une particule monodomaine dépend de son environnement. Pour cela, calculons la densité d'énergie d'une particule monodomaine, aimantée à saturation, lorsqu'elle est plongée dans un milieu de perméabilité μ .

En l'absence de champ extérieur, le champ magnétique total à l'intérieur de la particule est la somme de deux contributions : le champ démagnétisant et le champ de réaction dû à l'aimantation du milieu extérieur par le dipôle magnétique.

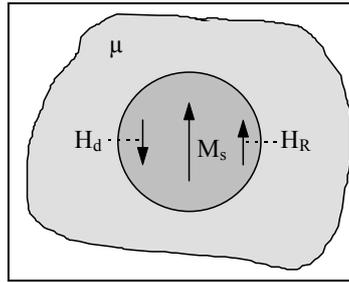


fig. 4. 5 : le champ interne de la particule est la somme du champ démagnétisant et du champ de réaction.

Le champ démagnétisant \vec{H}_d pour une sphère aimantée à saturation s'écrit :

$$\vec{H}_d = -\frac{1}{3}\vec{M}_s \quad (4. 2)$$

Le champ de réaction \vec{H}_R dans la particule magnétique, s'exprime de façon analogue à celui calculé par Böttcher dans les milieux diélectriques polaires [105] :

$$\vec{H}_R = \frac{2}{3} \frac{\mu - 1}{2\mu + 1} \vec{M}_s \quad (4. 3)$$

La densité d'énergie magnétostatique e , de la particule plongée dans le milieu de perméabilité μ , résulte de l'interaction du champ total à l'intérieur de la particule et de l'aimantation à saturation :

$$e = -\frac{1}{2} \mu_o (\vec{H}_d + \vec{H}_R) \cdot \vec{M}_s \quad (4. 4)$$

soit :

$$e = \frac{\mu_o}{6} \frac{3}{(2\mu + 1)} M_s^2 \quad (4. 5)$$

Ainsi, la densité d'énergie magnétostatique d'une particule monodomaine, aimantée à saturation, diminue lorsqu'elle est plongée dans un milieu magnétique (milieu effectif) dont la perméabilité μ augmente. Cette expression de la densité d'énergie magnétostatique est identique à celle établie, suivant la même idée, par Van der Zaag [106] pour tenir compte de l'influence de l'environnement des particules sur le rayon critique monodomaine, dans les matériaux denses polycristallins.

Calculons maintenant le rayon critique d'une particule monodomaine plongée dans le milieu effectif, c'est à dire la dimension en dessous de laquelle le monodomaine est

énergiquement plus stable qu'une répartition en domaine. Pour cela, comparons l'énergie magnétique d'un grain monodomaine à celle d'un grain subdivisé en deux domaines antiparallèles.

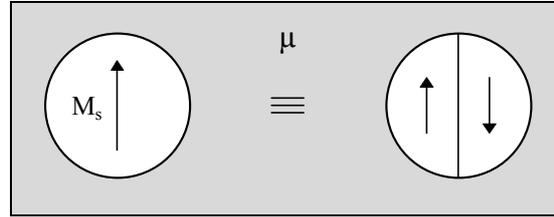


fig. 4. 6 : comparaison des énergies du monodomaine et du polydomaine, pour le calcul du rayon critique.

Soit R le rayon de la particule, son volume vaut $V = 4/3 \pi R^3$. L'énergie magnétostatique de la particule monodomaine vaut alors :

$$E_{mono} = \frac{\mu_o}{6} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{3}{2\mu+1} M_s^2 \quad (4. 6)$$

L'énergie magnétostatique de la particule bi-domaine, provient de la contribution de l'énergie de désaimantation, qui est égale à la moitié de celle de la particule monodomaine [107, 108], et de l'énergie de la paroi de Bloch.

La surface de la paroi est πR^2 , de sorte que l'énergie de la particule bi-domaine s'écrit :

$$E_{bi} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_o}{6} \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{3}{2\mu+1} M_s^2 \right) + \pi \gamma_p R^2 \quad (4. 7)$$

où γ_p est l'énergie superficielle de la paroi.

Soit R_c , la valeur du rayon critique pour lequel l'énergie du monodomaine est égale à celle du bi-domaine, on trouve :

$$R_c = \frac{9 \gamma_p}{\mu_o M_s^2} \cdot \left(1 + \frac{2}{3} \chi \right) \quad (4. 8)$$

Le rayon critique du monodomaine est d'autant plus grand que la susceptibilité χ du milieu extérieur est élevée. Ce calcul simple montre que la subdivision en domaines est moins nécessaire pour réduire l'énergie magnétostatique dans le cas où la particule est plongée dans le milieu effectif.

L'application à nos matériaux composites est immédiate : il n'y aura pas, pour un mélange constitué de particules monodomaines, de subdivision en domaines sous l'effet de l'augmentation de la concentration, confirmant ainsi le caractère intrinsèque (au sens de la concentration) attribuée à la susceptibilité rotationnelle.

2.2. Le coefficient effectif N :

En inversant l'expression analytique (3. 29) du modèle, le coefficient N s'écrit :

$$N = \frac{(\chi+1)(\chi-C\chi_i)}{\chi(\chi-\chi_i)} \quad (4. 9)$$

A partir de résultats expérimentaux nous pouvons ainsi calculer, pour chaque concentration, la valeur de N.

Les figures (4. 7) présentent les variations obtenues dans les cas de la magnétite et d'un ferrite de nickel-zinc. Le constat expérimental est que N présente une allure tout à fait comparable à la variation théorique obtenue au chapitre précédent (fig.3. 20). Aux fortes concentrations, sa valeur est proche de 1/3 et décroît lorsque la concentration diminue.

Bien que les faibles susceptibilités mesurées en basses concentrations ont pour conséquence d'augmenter les incertitudes, la valeur de N est manifestement inférieure à 1/3, ce qui oblige à renoncer définitivement à l'idée de devoir affecter un coefficient de 1/3 à tout mélange de particules distribuées isotropiquement.

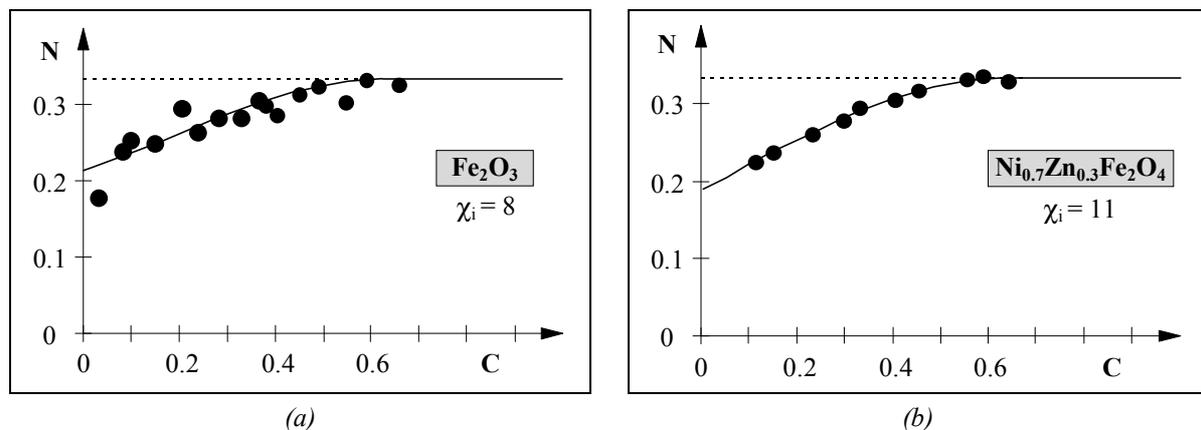


fig. 4. 7: variations expérimentales du coefficient effectif N dans les cas de la magnétite (a) et d'un ferrite de nickel-zinc (b).

Cette variation du coefficient effectif N en fonction de la concentration présente un caractère général. En effet, elle se vérifie également sur des échantillons composites à base de poudres commerciales (fig. 4. 8 et fig. 4. 9) même si le manque d'information sur leur composition ne permet pas l'identification de χ_i à une susceptibilité rotationnelle.

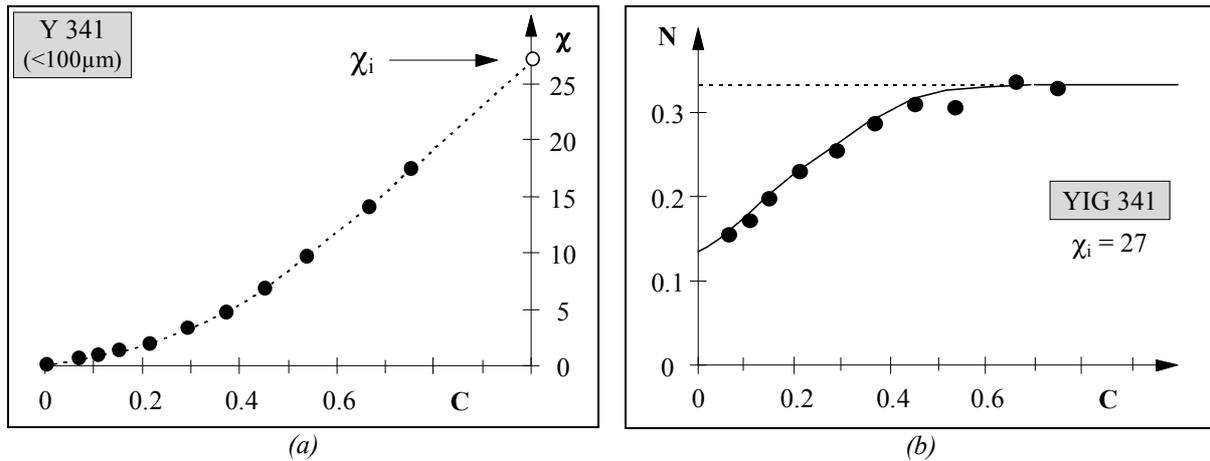


fig. 4. 8 : variations expérimentales de la susceptibilité statique χ (a) et du coefficient effectif N (b) pour des composites à base de poudre commerciale Y341 (ferrite de type grenat) de la société Tekelec-Temex [32].

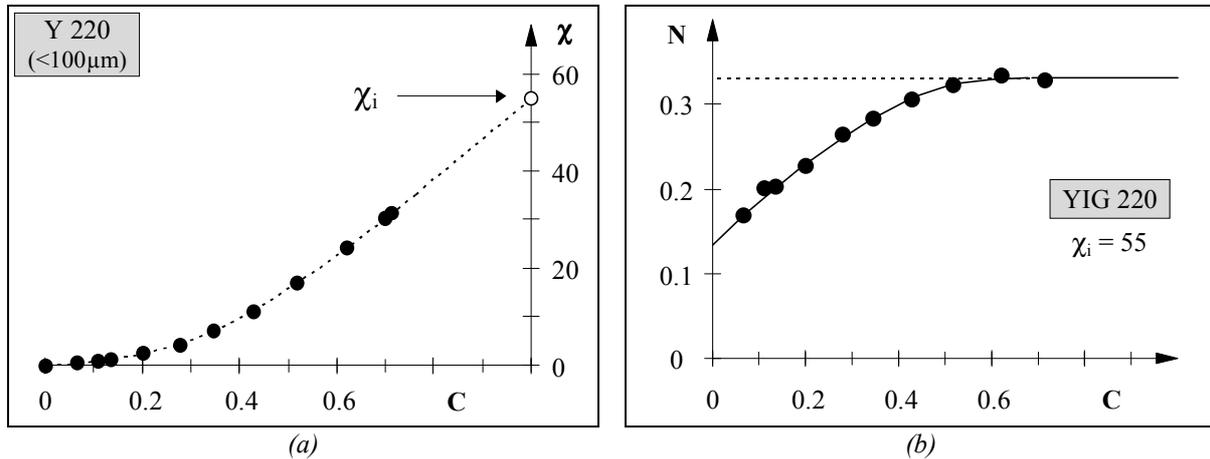


fig. 4. 9 : variations expérimentales de la susceptibilité statique χ (a) et du coefficient effectif N (b) pour des composites à base de poudre commerciale Y220 (ferrite de type grenat) de la société Tekelec-Temex [32].

La variation expérimentale du coefficient effectif N valide ainsi le modèle théorique (Eq. 3. 29), et montre bien que le milieu isotrope peut être caractérisé par un simple coefficient effectif scalaire dont la variation en fonction de la concentration présente un caractère universel. En effet, on retrouve la même allure de N pour toutes les compositions chimiques et bien que l'on ne connaisse pas la microstructure, les hypothèses faites sur la forme des agrégats et leur probabilité de présence semblent vraisemblables puisque la variation théorique de N est en accord avec la variation expérimentale. On vérifie, en particulier de façon qualitative, que la décroissance expérimentale du coefficient effectif N est d'autant plus accentuée que la susceptibilité intrinsèque est élevée.

3. Propriétés dynamiques

3.1. Comportement rotationnel

L'hypothèse d'une aimantation exclusivement par rotation des moments magnétiques dans les matériaux dispersés est confirmée par l'analyse des spectres fréquentiels de la susceptibilité.

Conformément aux observations de Rado, la figure (4. 10) illustre l'un de nos résultats expérimentaux qui montrent que le pic des pertes observé à 80 MHz, correspondant à une résonance de parois, n'existe plus dans l'échantillon composite concentré à 63%. Le pic des pertes hautes fréquences est quant à lui inchangé et la valeur de 1.8 GHz est bien connue comme étant celle de la résonance naturelle de spin pour cette composition [29].

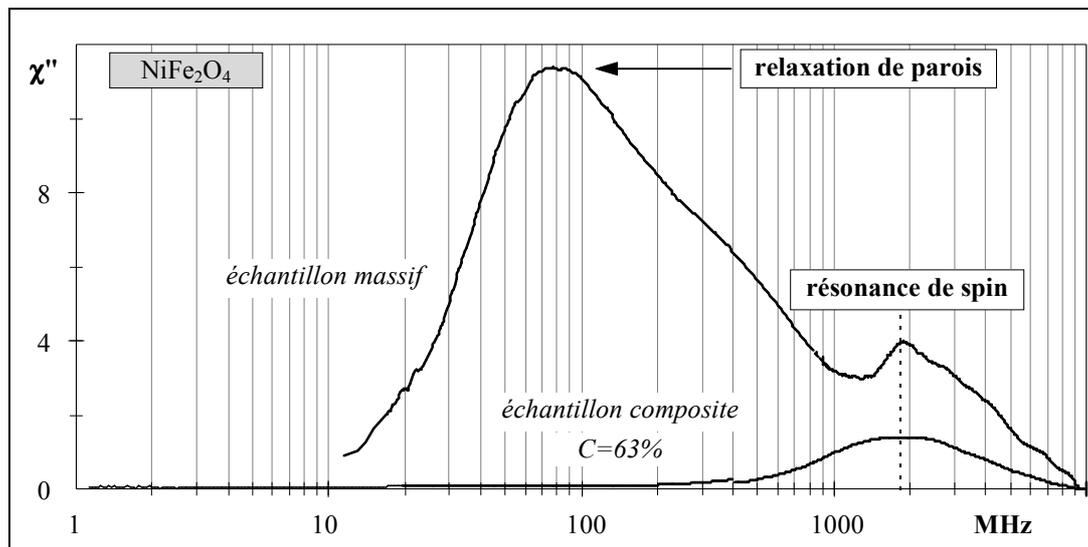


fig. 4. 10 : comparaison de la susceptibilité imaginaire d'un échantillon dense et d'un composite à 63%.

Les figures (4. 11 -a-b-c-d) présentent l'évolution de la susceptibilité dynamique en fonction de la concentration pour des échantillons composites à base de poudres fines de ferrites de nickel-zinc ($D_m \approx 100$ nm). L'effet de la dilution ne se limite pas seulement à une décroissance de l'amplitude de la susceptibilité, mais montre aussi un décalage significatif de la fréquence de résonance (repérée par le maximum de χ'') lorsqu'on se rapproche des basses concentrations. Ce déplacement de la fréquence de résonance est souvent observé dans les matériaux dispersés [100, 109, 110] et nous montrerons, plus en détail par la suite, l'aptitude du modèle théorique (Eq. 3. 29) à le prédire.

Ce décalage de fréquence s'accompagne d'une dissymétrie du profil de la susceptibilité imaginaire en basses concentrations, sans pour autant augmenter le domaine fréquentiel des pertes. On constate, en effet, que la susceptibilité imaginaire s'annule sensiblement à une même fréquence (15 GHz pour $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) pour toutes les concentrations. Au delà de cette fréquence, le milieu magnétique est transparent vis à vis de l'onde incidente ($\chi'=\chi''=0$).

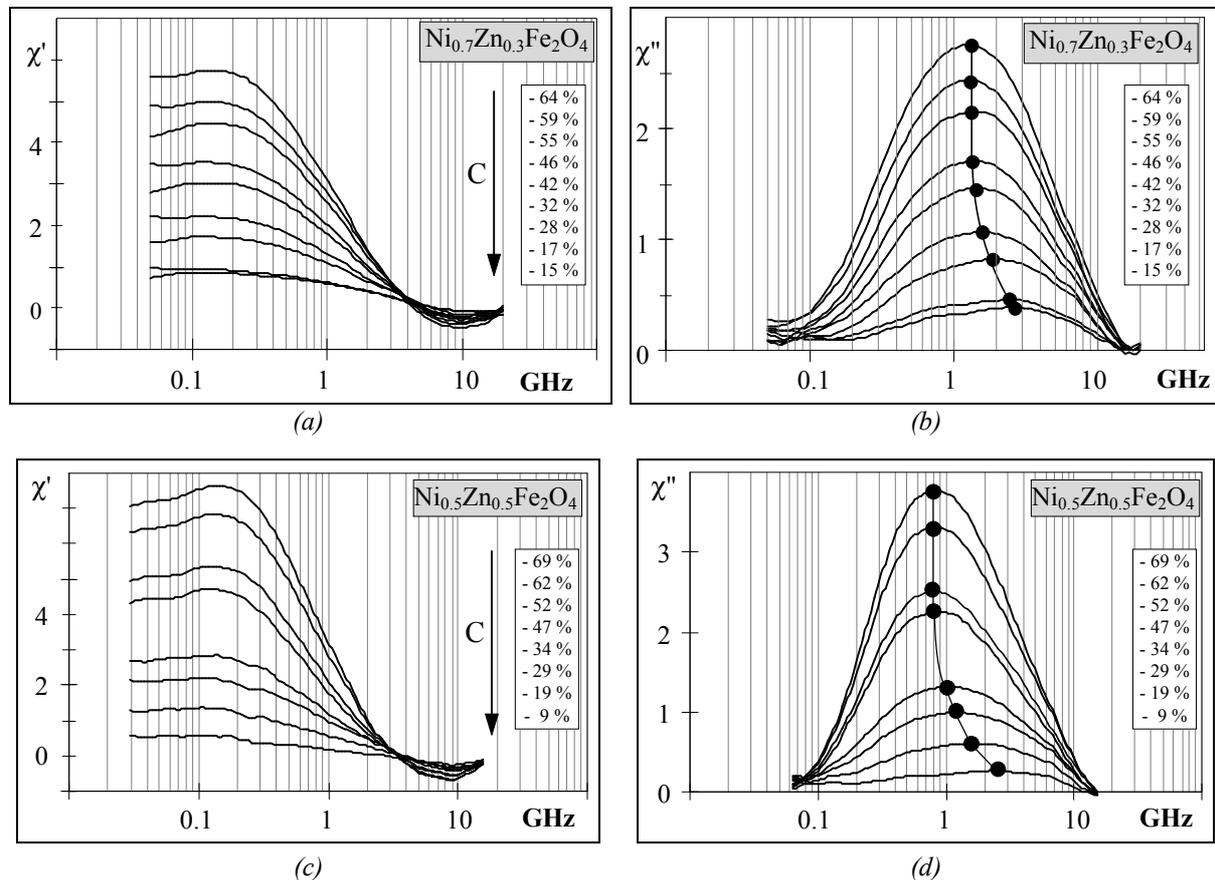


fig. 4. 11 : variations expérimentales de la susceptibilité réelle et imaginaire d'échantillons composites à base de ferrite de nickel-zinc pour plusieurs concentrations
(a) et (b) : $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) et (d) : $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Le modèle théorique développé au chapitre précédent permet de remonter, en travaillant maintenant en notation complexe, au spectre fréquentiel de la susceptibilité intrinsèque dynamique ($\chi_i = \chi_i' - j\chi_i''$). En reformulant l'équation (3. 29), l'expression de la susceptibilité intrinsèque s'écrit :

$$\chi_i = \frac{[(1-N)\chi + 1]\chi}{C - (N-C)\chi} \quad (4. 10)$$

La susceptibilité intrinsèque, complexe cette fois, a été calculée pour chaque concentration à partir des résultats expérimentaux. Les courbes sont alors reportées sur le même graphe et comparées entre elles. Les figures (4. 12) et (4. 13) présentent les courbes,

réduites par rapport à la concentration, de la susceptibilité intrinsèque dans le cas des résultats expérimentaux sur les composites à base de nickel et de zinc [111].

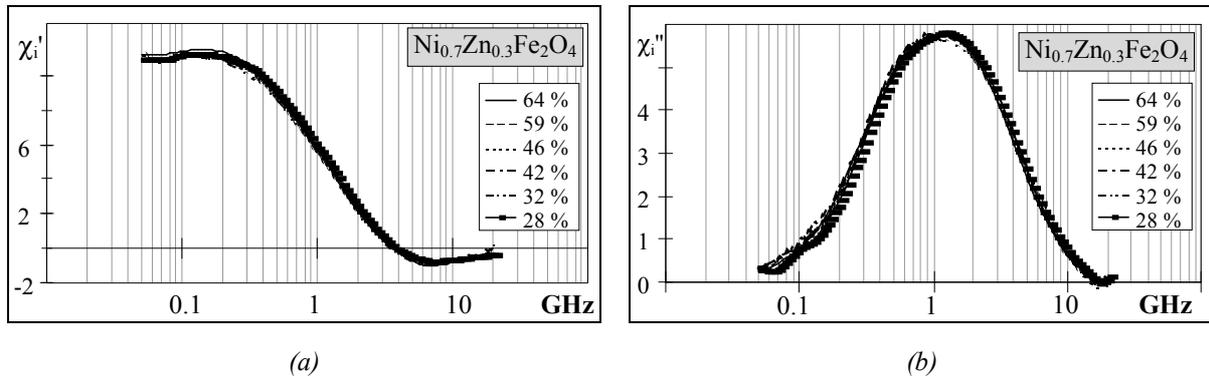


fig. 4. 12 : parties réelle (a) et imaginaire (b) de la réduction par rapport à la concentration des spectres fréquentiels de composites à base de ferrite de nickel-zinc ($\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

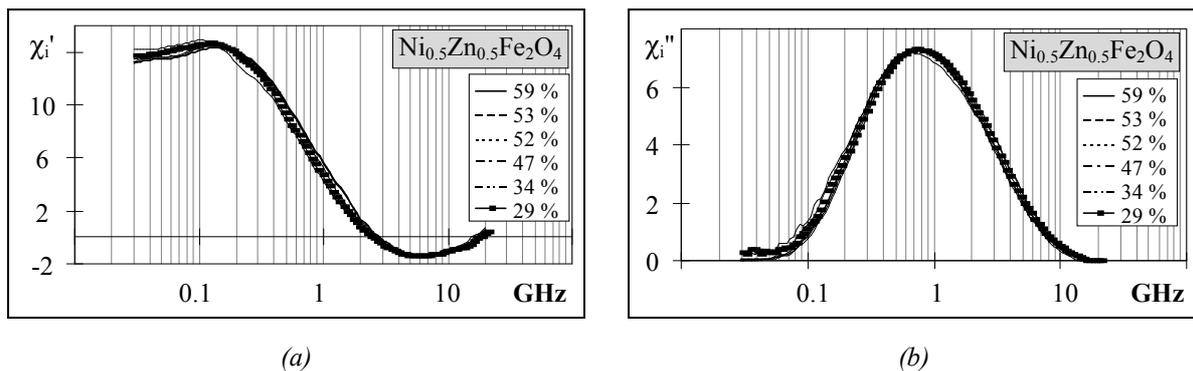


fig. 4. 13 : parties réelle (a) et imaginaire (b) de la réduction par rapport à la concentration des spectres fréquentiels de composites à base de ferrite de nickel-zinc ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Les spectres fréquentiels pour les différentes concentrations se superposent de façon très satisfaisante et donnent l'allure de la susceptibilité intrinsèque dynamique de la poudre magnétique. Cette superposition confirme le caractère intrinsèque de χ_i (invariant vis à vis de la concentration en matière magnétique). Le modèle est donc capable de rendre compte des deux phénomènes de la dispersion que sont la baisse d'amplitude d'une part, et le déplacement de la fréquence de résonance d'autre part.

Les profils du coefficient effectif N, injectés dans l'équation (4. 10) pour obtenir une bonne superposition des courbes réduites sont présentés sur les figures suivantes.

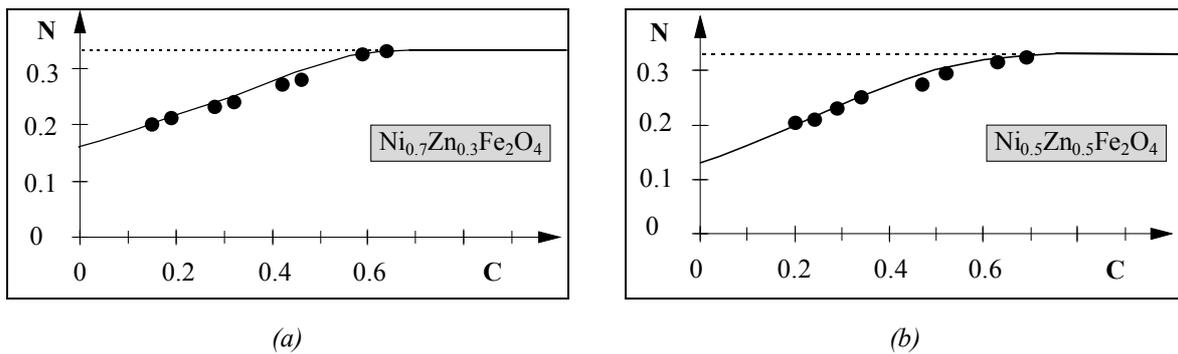


fig. 4. 14 : variation en fonction de la concentration du coefficient effectif N nécessaire à l'obtention des courbes réduites de la susceptibilité intrinsèque, (a) $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ (b) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

La variation du coefficient effectif obtenue en régime dynamique est identique à celle obtenue à partir des résultats expérimentaux en régime statique. Ajoutons que l'inversion de la loi de mélange avec un coefficient N constant et égal à $1/3$, n'aurait pas permis de superposer les courbes réduites de χ_i .

Le modèle analytique (Eq.3. 29) associé au coefficient effectif N défini au chapitre précédent permet ainsi de remonter à la susceptibilité intrinsèque dynamique de la poudre magnétique. Par un modèle de description des propriétés d'aimantation par rotations de moments, nous allons montrer que le décalage de la fréquence de gyrorésonance aux basses concentrations est également une conséquence prévisible de la dispersion.

3.2. Déplacement de la fréquence de gyrorésonance :

Pour étudier l'interaction d'une onde électromagnétique avec un milieu magnétique, on peut considérer les ferrites comme un système de moments de spins maintenus parallèles par le champ moléculaire. La structure en domaines magnétiques entraîne des complications qui dépendent de l'état d'aimantation du matériau, c'est pourquoi nous n'étudierons les propriétés dynamiques que dans l'état saturé, c'est à dire pour un volume limité à un domaine unique.

L'équation d'évolution au cours du temps d'un moment magnétique \vec{M} plongé dans un champ magnétique \vec{H}_0 (ce champ étant la somme vectorielle de toutes les contributions permanentes) s'écrit :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0 \vec{M} \wedge \vec{H}_0 \quad (4. 11)$$

Où $\gamma = 35.12 \cdot 10^{-3} \text{ MHz / A.m}^{-1}$ est le rapport gyromagnétique de l'électron.

Le moment magnétique effectue un mouvement de précession, autour du champ \vec{H}_0 , dont la vitesse angulaire appelée pulsation de Larmor s'écrit :

$$\omega_0 = \mu_0 \gamma H_0 \quad (4.12)$$

L'expérience montre que le mouvement du moment magnétique est amorti et que celui-ci s'aligne sur le champ \vec{H}_0 après un temps très court (10^{-9} à 10^{-6} seconde). Cet amortissement provient des interactions du moment avec son environnement, et plusieurs approches, quelles soient classiques (Bloch-Bloembergen [112], Landau et Lifshitz [113]) ou quantiques (ondes de spin [114]) ont été proposées pour décrire ce phénomène dissipatif. Nous avons choisi de présenter la plus couramment utilisée : celle proposée par Landau et Lifshitz.

3.2.1. Rappel théorique, loi de Landau

Dans le modèle de Landau et Lifshitz, l'amortissement est pris en compte, de façon phénoménologique, par un vecteur qui tend à ramener le moment magnétique dans sa direction d'équilibre.

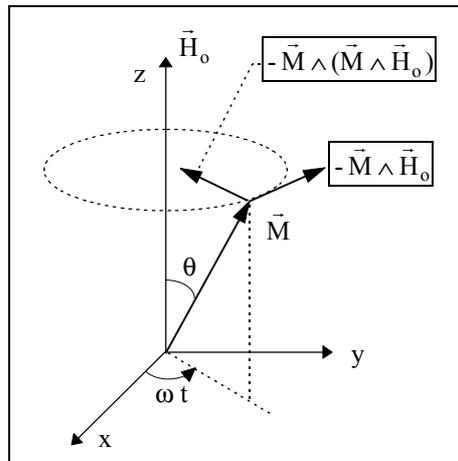


fig. 4.15 : amortissement du mouvement de précession dans le modèle de Landau et Lifshitz.

Le moment décrit un mouvement de précession en spirale pour s'aligner dans la direction du champ \vec{H}_0 . La dynamique du moment de spin est alors décrite par l'équation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma (\vec{M} \wedge \vec{H}_0) - \alpha \frac{\gamma}{M} [\vec{M} \wedge (\vec{M} \wedge \vec{H}_0)] \quad (4.13)$$

où α est la constante d'amortissement et \vec{H}_0 est le champ effectif d'anisotropie responsable de l'alignement des moments magnétiques entre eux.

Cette équation qui ne peut se résoudre directement, se développe en une série infinie en puissance de α . Un développement limité, au premier ordre, conduit alors à l'équation simplifiée de Gilbert [115] :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \wedge \vec{H}_o) + \frac{\alpha}{M} \left[\vec{M} \wedge \frac{d\vec{M}}{dt} \right] \quad (4.14)$$

Si l'on superpose au champ \vec{H}_o , un champ excitateur \vec{h} périodique non parallèle, il est possible d'entretenir le mouvement de précession et donc d'observer la résonance de spin.

Dans l'hypothèse d'un champ radio fréquence \vec{h} de faible amplitude, de pulsation ω et perpendiculaire à \vec{H}_o , l'équation (4.14) conduit à une susceptibilité tensorielle de la forme :

$$\vec{m} = \begin{bmatrix} \chi & j\kappa \\ -j\kappa & \chi \end{bmatrix} \vec{h} \quad (4.15)$$

Où les composantes du tenseur de susceptibilité s'écrivent :

$$\begin{cases} \chi = \frac{\omega_o \omega_m + j\omega\alpha \omega_m}{\omega_o^2 - \omega^2(1 - \alpha^2) + 2j\omega\alpha \omega_o} \\ \kappa = \frac{\omega\omega_m}{\omega_o^2 - \omega^2(1 - \alpha^2) + 2j\omega\alpha \omega_o} \end{cases} \quad (4.16)$$

avec :

$$\begin{cases} \omega_o = \gamma H_o \\ \omega_m = \gamma M_s \end{cases} \quad (4.17)$$

Le moment de spin résonne dans le champ effectif d'anisotropie H_o , et la pulsation ω_r pour laquelle la partie imaginaire χ'' est maximale vaut :

$$\omega_r = \frac{\omega_o}{\sqrt{1 + \alpha^2}} \quad (4.18)$$

La fréquence de résonance est donc une grandeur intrinsèque de la composition chimique qui est directement reliée au champ effectif d'anisotropie H_o et à l'amortissement α .

Les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité dynamique χ (Eq. 4. 16) sont représentées pour plusieurs valeurs du coefficient d'amortissement sur les figures (4. 16). Le caractère résonant est d'autant plus marqué que le coefficient α est faible, puis devient très amorti lorsque α atteint la valeur 1.

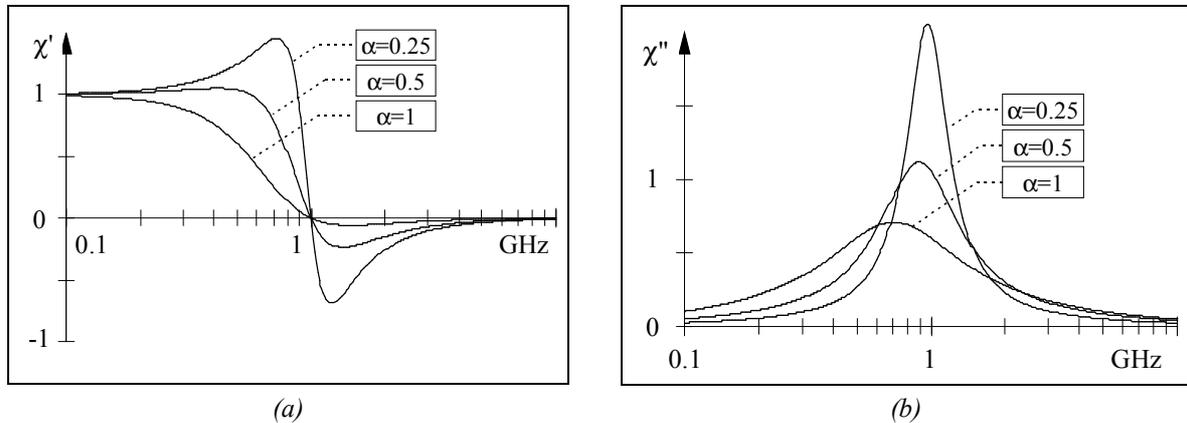


fig. 4. 16 : variations théoriques de la susceptibilité réelle (a) et imaginaire (b) pour plusieurs valeurs du coefficient d'amortissement α , dans le modèle de Landau et Lifshitz.

Si le matériau est de dimensions finies, les discontinuités spatiales de l'aimantation donnent lieu à l'apparition de champs démagnétisants qui vont modifier la valeur de la fréquence de résonance. Dans l'hypothèse d'une particule ellipsoïdale dans l'état saturée dont les axes coïncident avec le référentiel, Kittel [116] démontra que la fréquence de résonance s'écrit dans le cas sans pertes en fonction des coefficients démagnétisants :

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{(\omega_0 + \omega_m (N_y - N_z))} \cdot \sqrt{(\omega_0 + \omega_m (N_x - N_z))} \quad (4. 19)$$

La fréquence de résonance d'une particule est ainsi décalée suivant la forme de celle-ci, sauf dans le cas de particules sphériques ($N_x=N_y=N_z=1/3$) où la fréquence de résonance reste inchangée. Cette relation prend toute son importance dans le cas des milieux dispersés où les grains magnétiques sont soumis à des effets démagnétisant locaux.

Les calculs précédents ont été développés dans le cas d'échantillons saturés. Cependant, les matériaux composites que nous étudions sont dans un état désaimanté tant au niveau microscopique par une configuration polydomaine qu'au niveau macroscopique par une répartition aléatoire de l'orientation des grains. La susceptibilité magnétique du matériau est alors celle d'un ensemble de domaines magnétiques en interaction. La forme des spectres fréquentiels dépend alors de la configuration de ces domaines, et on trouve dans la littérature de nombreux travaux s'y rapportant [117, 118, 119].

Nous retiendrons, pour notre étude, que la susceptibilité dans l'état désaimanté est représentée par une susceptibilité scalaire qui rend compte d'un comportement moyen.

3.2.2. Introduction d'une loi dans le modèle

Pour modéliser le comportement dynamique d'une aimantation par rotation nous avons choisi une susceptibilité scalaire obéissant à l'équation de Landau et Lifshitz (fig. 4. 16). L'introduction de cette susceptibilité complexe dans le modèle théorique (Eq. 3. 29) permet de rendre compte du déplacement de la fréquence de gyrorésonance aux faibles concentrations [38].

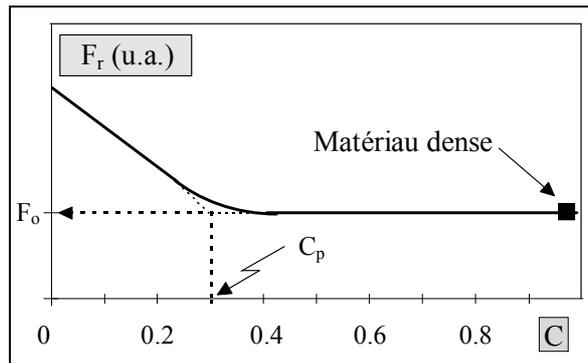


fig. 4. 17 : variation théorique de la fréquence de résonance de spin en fonction de la concentration.

La variation théorique de la fréquence de gyrorésonance F_r (fig. 4. 17) montre un décalage significatif aux basses concentrations mais seulement au-dessous d'un seuil voisin de 30 %. Au-dessus de cette concentration particulière C_p , la fréquence de résonance reste constante et égale à la résonance naturelle de spin, c'est à dire à celle que l'on mesure dans les substances massives.

Aux fortes concentrations ($C \gg C_p$), la susceptibilité χ du composite est assez forte pour ne conserver dans l'équation (3. 29) que le terme d'ordre deux. On aboutit alors à l'expression linéaire suivante :

$$\chi = \frac{C - N}{1 - N} \chi_i \quad (4. 20)$$

La fréquence de résonance F_r du composite est alors égale à la fréquence F_0 de résonance de la susceptibilité intrinsèque χ_i . Dans cette gamme de concentration la dilution des grains magnétiques ne se traduit que par une baisse de l'amplitude de la susceptibilité.

Dans les faibles concentrations ($C \ll C_p$), la susceptibilité χ du composite est au contraire assez faible pour négliger les termes quadratiques et l'équation (3. 29) se réduit à :

$$\chi = \frac{C \chi_i}{1 + (N - C) \chi_i} \quad (4. 21)$$

La recherche du maximum de la partie imaginaire χ'' conduit alors à une fréquence de résonance F_r qui varie avec la concentration [120] :

$$F_r = F_o \sqrt{1 + (N - C)\chi_{rot}} \quad (4. 22)$$

L'équation (4. 22) nous montre que la fréquence de résonance augmente lorsque la concentration diminue ($N > C$ dans cette gamme de concentration) et que le décalage est d'autant plus important que la susceptibilité intrinsèque χ_{rot} est élevée. Cette équation, qui décrit un effet de concentration, est l'analogie de la relation de Kittel qui décrit un effet de forme (Eq.4. 19).

3.2.3. Résultats expérimentaux

Ce décalage de la fréquence de résonance, en fonction de la concentration, a été vérifié expérimentalement pour toutes les compositions étudiées. Nous ne présenterons ici que les résultats expérimentaux obtenus sur des compositions non conductrices (ferrites de nickel, de nickel-zinc et grenat d'yttrium). En effet, les propriétés dynamiques de l'aimantation, dans les substances conductrices, sont masquées par l'influence des courants induits. Il faut alors pondérer la susceptibilité intrinsèque par un terme tenant compte de la conductivité, du diamètre des particules et de la fréquence [121, 122].

Les figures (4. 18) présentent les variations expérimentales de la fréquence de résonance dans les cas du ferrite de nickel et du YIG [120]. On y distingue clairement la concentration seuil C_p en dessous de laquelle la fréquence de résonance commence à augmenter. Au-dessus de C_p , la fréquence de résonance est constante et égale à la fréquence de résonance naturelle de spin telle qu'on l'observe dans les matériaux denses de même composition. Les valeurs expérimentales trouvées (400 MHz pour le YIG et 1850 MHz pour le ferrite de nickel) coïncident bien avec celles de la littérature [123].

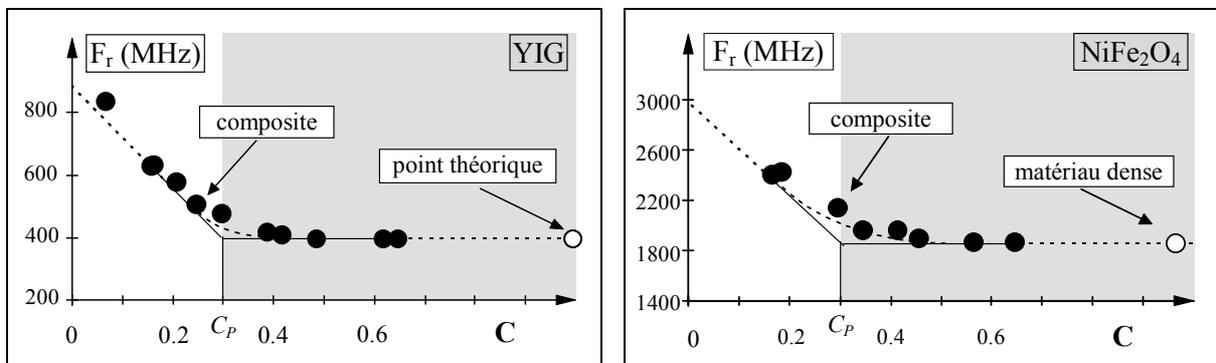


fig. 4. 18 : variations de la fréquence de gyrorésonance en fonction de la concentration. Mise en évidence de la concentration seuil C_p . Les points (●) sont les résultats expérimentaux (maximum de χ''), les lignes brisées (---) représentent la variation théorique issue de l'équation (3. 29).

Nous constatons que la valeur de la fréquence de résonance naturelle de spin est mesurable sur des échantillons composites, bien avant que la concentration unité soit atteinte. Cette propriété particulière pourrait trouver une application intéressante comme méthode de détermination du champ effectif d'anisotropie H_0 . En effet, la mesure du maximum de χ'' , dans les matériaux composites, permet de remonter directement au champ effectif d'anisotropie par la relation $F_r = \gamma H_0$. On évite ainsi une opération de densification, pour la fabrication d'échantillons massifs dans lesquels la résonance de spin est bien souvent masquée par les relaxations de parois.

Les résultats obtenus sur les compositions de nickel-zinc sont reportés sur les figures (4. 19). Si le comportement général est vérifié : augmentation de F_r à partir du seuil C_p , la fréquence de résonance pour les fortes concentrations est supérieure à celle que l'on peut observer dans les matériaux denses (1300 MHz pour le $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ au lieu de 750 MHz [30]).

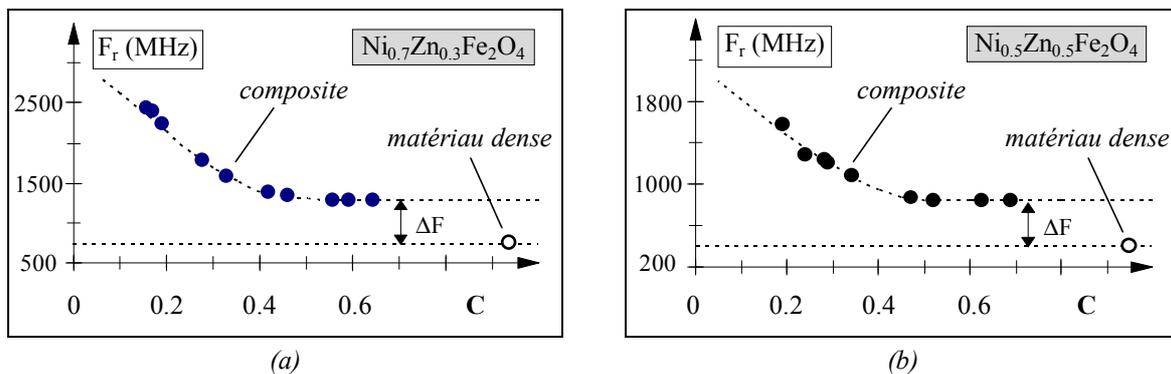


fig. 4. 19 : variation de la fréquence de gyrorésonance pour des composites à base de ferrite de nickel-zinc (a) $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ et (b) $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. Le comportement théorique est bien vérifié avec cependant une valeur de fréquence, aux fortes concentrations, supérieure à celle des matériaux massifs.

Cette différence ΔF peut s'expliquer par la présence de contraintes internes, induites lors du processus de fabrication (broyage). En effet, nous verrons au chapitre suivant que les ferrites de nickel-zinc sont très sensibles aux effets magnétoélastiques, et que la présence de contraintes se traduit par l'introduction d'un terme additionnel d'anisotropie.

Pour les échantillons composites issus de poudres commerciales, le manque d'information n'a pas permis d'identifier la susceptibilité intrinsèque à la susceptibilité rotationnelle. On y retrouve cependant la même variation de la fréquence de résonance, et sans chercher à identifier le maximum de χ'' à la gyrorésonance nous présentons, sur les figures (4. 20) les variations expérimentales de la fréquence de résonance en fonction de la concentration pour des échantillons composites à base de poudres Y39 et Y220 [32].

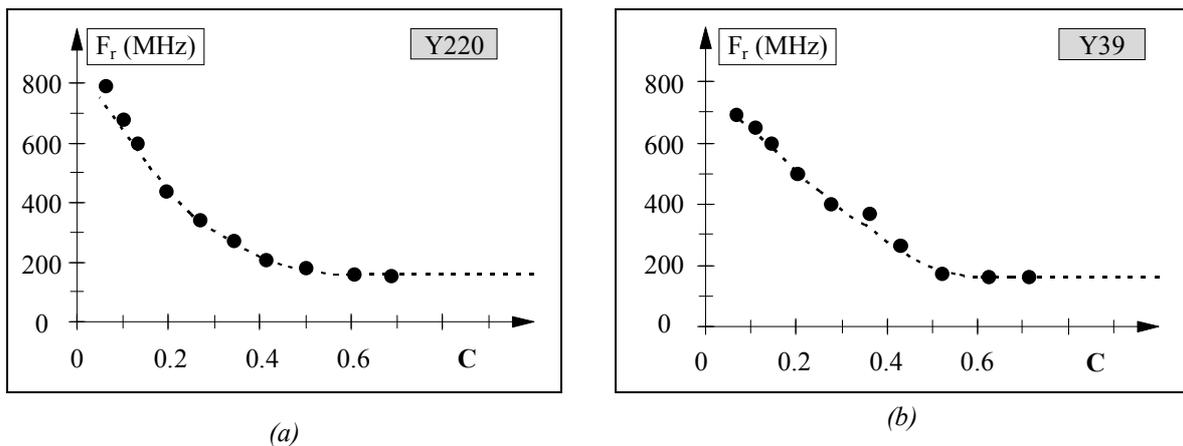


fig. 4. 20 : variation du maximum des pertes en fonction de la concentration pour des composites à base de poudres commerciales de la société Tekelec-Temex.

Le déplacement vers les hautes fréquences du maximum des pertes, et ce seulement en dessous d'une concentration seuil, apparaît comme une propriété générale de tout phénomène dissipatif dans les matériaux composites. En effet, en faisant varier la taille des grains, nous allons montrer que l'aimantation des matériaux composites ne se limite pas toujours à des rotations de moments et que certaines compositions présentent un comportement mixte composé à la fois de rotations de moments et de mouvement de parois.

3.3. Comportement mixte : le rôle de la taille des grains

L'indépendance de la taille des grains sur la susceptibilité (fig. 4. 2), et les résultats obtenus sur des compositions telles que le fer, la magnétite, les ferrite de nickel ou de nickel-zinc, nous avait permis, dans un premier temps, d'identifier le caractère rotationnel de l'aimantation dans les matériaux composites. Cependant, la taille des grains semble pouvoir jouer un rôle important pour certaines compositions.

Ainsi, les spectres de susceptibilité mesurés sur deux échantillons composites à base de grenat d'yttrium pur, de même concentration ($C=68\%$), mais de granulométrie différente ($3\mu\text{m}$ pour l'un et $>40\mu\text{m}$ pour l'autre), font apparaître une légère différence d'amplitude (fig. 4. 21). Bien que le caractère rotationnel de l'aimantation reste dominant pour cette composition il semble apparaître une petite contribution de parois.

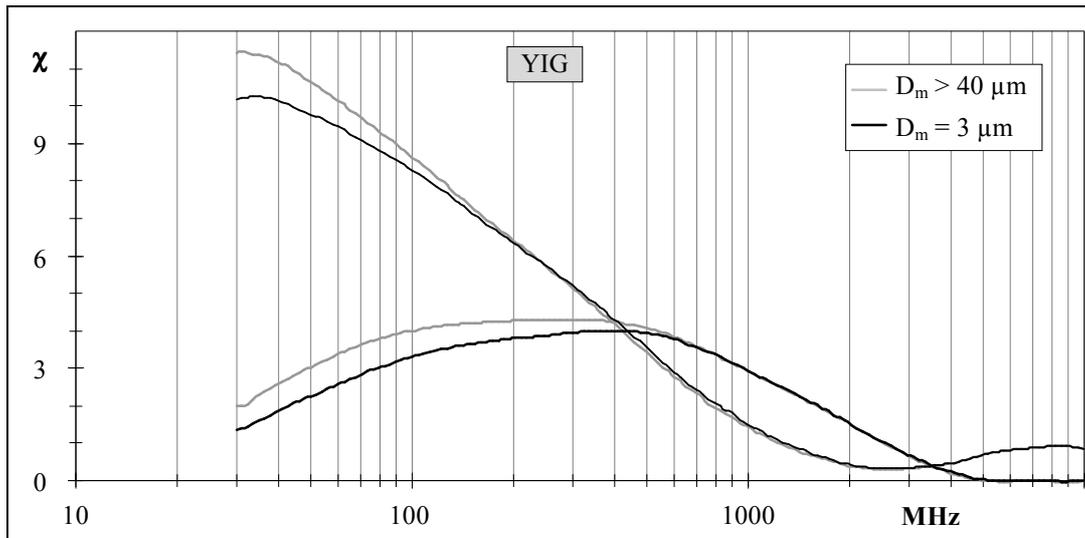


fig. 4. 21 : influence de la taille des grains pour des échantillons composites à base de YIG pur.

En revanche, pour des compositions commerciales telles que les YIG de la société Tekelec-Temex (grenats d'yttrium substitués), cette contribution de parois n'est plus négligeable et dépend fortement de la taille des grains magnétiques. La figure (4. 22) montre un exemple de l'influence de la granulométrie sur les spectres large bande de susceptibilité pour des échantillons composites issus de la poudre Y341 (voir caractéristiques Tableau 1. 2).

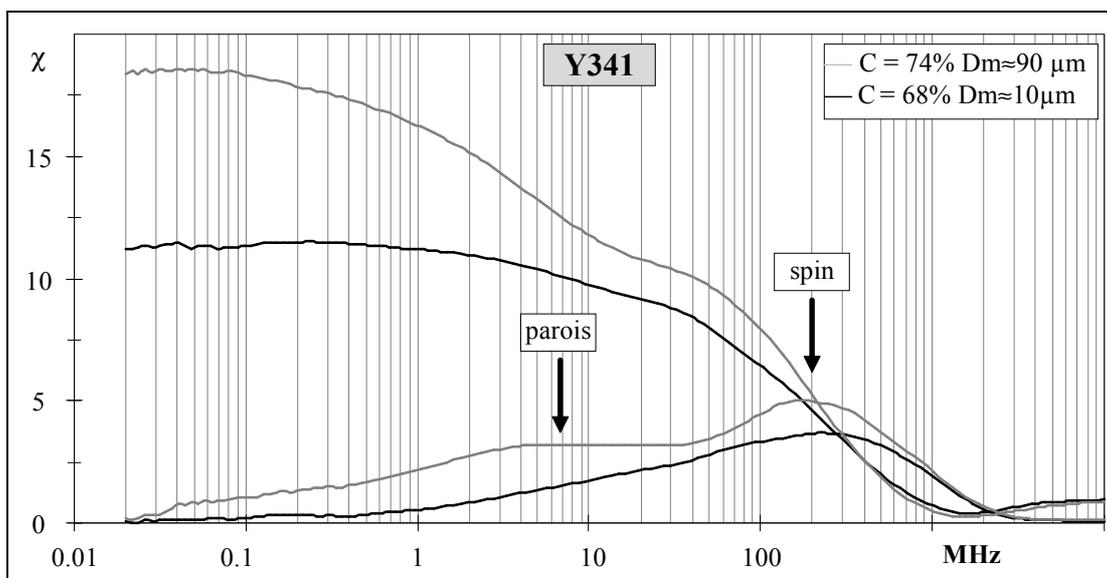


fig. 4. 22 : influence de la taille des grains dans des composites à base de YIG 341.
Mise en évidence d'une contribution de parois.

L'augmentation de la taille des grains se traduit par une augmentation significative de la susceptibilité statique, que la légère différence de concentration ne suffit pas à expliquer. L'hypothèse d'une contribution de parois est ainsi confirmée par l'observation de deux maxima pour la susceptibilité imaginaire de l'échantillon à gros grains ($D_m \approx 90 \mu\text{m}$). Le premier maximum en basse fréquence (autour de 7 MHz) correspond certainement à une relaxation de parois, et le second en haute fréquence (autour de 200 MHz) correspond à la résonance de spin. Le spectre de l'échantillon à petit grain ($D_m \approx 10 \mu\text{m}$) ne présente lui qu'un seul maximum voisin de 250 MHz, cependant un épaulement autour de 20 MHz présume d'une relaxation de parois, de faible amplitude, masquée par la résonance de spin.

En modélisant la susceptibilité imaginaire par une loi du type log-normale [124], il est possible d'extraire de façon qualitative la contribution des parois. La susceptibilité imaginaire χ'' peut être représentée par la fonction suivante :

$$\chi''(f) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\beta \cdot f} e^{-\frac{[\ln(f/m)]^2}{2\beta^2}} \quad (4.23)$$

Où β est l'écart type, m la caractéristique et C une constante.

La fréquence de résonance F_r , correspondant au maximum de χ'' , vaut alors :

$$F_r = m \cdot e^{-\beta^2} \quad (4.24)$$

En choisissant, comme le suggère la figure (4.22), une fréquence de résonance de spin F_r fixée à 250 MHz pour cette composition, la contribution des parois, pour les deux granulométries, s'obtient par différence (fig. 4.23) entre la susceptibilité expérimentale et la susceptibilité rotationnelle calculée à partir de la loi log-normale (Eq.4.23).

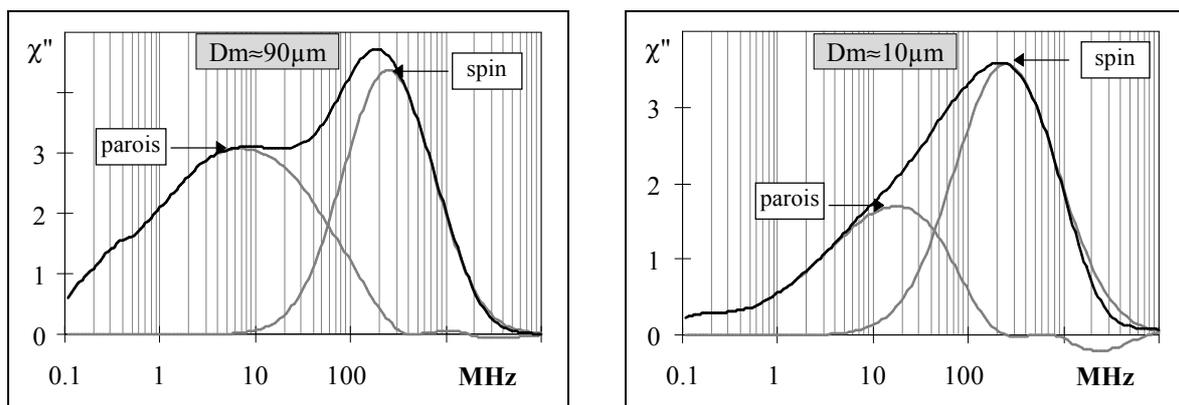


fig. 4.23 : modélisation du comportement mixte pour les échantillons composites à base de poudre Y341.

Mise en évidence de l'influence de la taille des grains sur la contribution des parois.

La résonance de spin est simulée par une loi log-normale ($m=838 \cdot 10^6$, $\beta=1.1$ et $C=5513 \cdot 10^6$).

L'influence de la granulométrie sur la contribution des parois est alors rendue très visible. Ainsi, à côté d'une résonance de spin inchangée, on identifie des fréquences de relaxation de parois qui sont fonctions de la taille des grains. La relaxation de parois dans l'échantillon à gros grains ($D_m > 90 \mu\text{m}$) se situe autour de 7 MHz, alors que celle de l'échantillon à petit grain ($D_m < 10 \mu\text{m}$) se repère autour de 20 MHz.

Sur les deux granulométries étudiées, il est amusant de constater que l'influence du diamètre des grains est similaire à celle observée par Globus (le rapport des fréquences de relaxation est égal au rapport inverse des carrés des diamètres).

Il a été en effet établi [8], dans des céramiques d'excellente qualité (où la dimension des parois est identifiable au diamètre des grains), que la susceptibilité de parois est proportionnelle au diamètre moyen de grain (fig. 4. 3) et que la fréquence de relaxation associée aux mouvements de parois est inversement proportionnelle au carré du diamètre moyen. Ainsi le modèle de Guyot et Cagan [125], qui s'appuie sur la représentation d'un grain désaimanté proposée par Globus, relie la fréquence de relaxation de parois au diamètre D des grains par la relation suivante :

$$\omega_o = \frac{32 \gamma_p}{\beta D^2} \quad (4. 25)$$

Où γ_p est l'énergie par unité de surface de la paroi et β son coefficient d'amortissement.

Cette similitude entre les résultats observés dans des matériaux denses spécialement conçus, et ceux observés dans nos matériaux composites peut cependant être fortuite. En effet, la dépendance de la taille des grains sur la susceptibilité de parois, dans les matériaux composites, n'a pas fait l'objet d'une étude suffisamment approfondie.

L'effet de la granulométrie est néanmoins bien visible, et des expériences similaires, sur des échantillons composites issus des poudres Y39 et Y220 (société Tekelec-Temex), ont montré que de telles compositions (grenats substitués) présentent elles aussi un comportement dynamique mixte.

A taille de grains sensiblement égale, si pour des compositions telles que le grenat d'yttrium pur ou les ferrites de nickel-zinc, on a observé que l'aimantation présentait un caractère exclusivement rotationnel, en revanche d'autres compositions (grenats substitués de Tekelec-Temex) ont d'emblée présenté un comportement mixte composé de rotations et de mouvements de parois.

3.4. Susceptibilité intrinsèque des matériaux à comportement mixte

Les échantillons composites à base de poudre Y39 (de la société Tekelec-Temex) non tamisée ($D_m < 100\mu\text{m}$), présentent une aimantation qui est à la fois une contribution de parois, et de rotations de moments. Les spectres fréquentiels de la susceptibilité dynamique (fig. 4. 24) le montrent, comme ils montrent aussi que ce comportement mixte est observé quelle que soit la concentration.

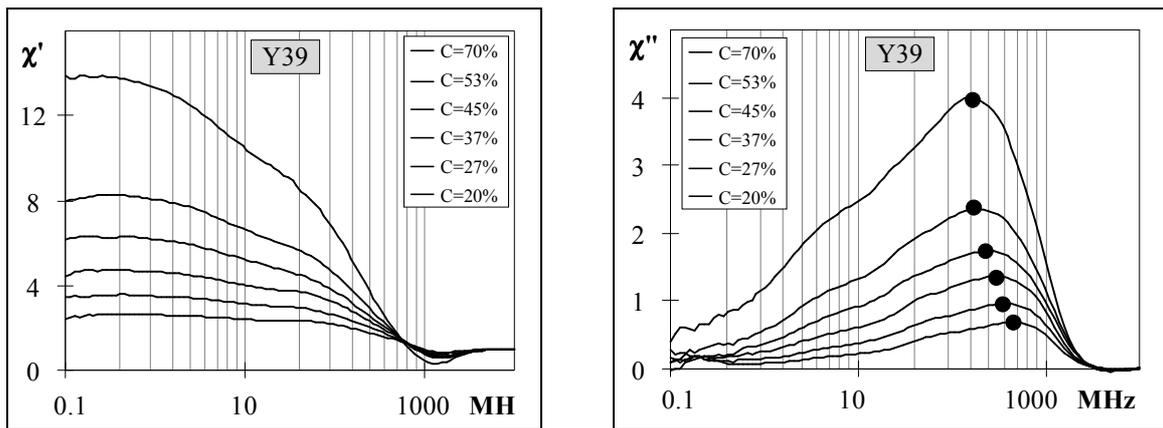


fig. 4. 24 : variation de la susceptibilité pour des échantillons composites à base de poudre Y39.
Le comportement mixte est observé quelle que soit la concentration.

Bien que la double origine de l'aimantation ne permet pas d'identifier le maximum de χ'' à la seule résonance de spin, on constate que la fréquence de résonance se déplace uniquement aux basses concentrations conformément aux prédictions du modèle théorique.

La réduction, par rapport à la concentration, des spectres fréquentiels de la figure (4. 24) permet de trouver une susceptibilité dynamique dite "intrinsèque" pour cette composition (fig. 4. 25).

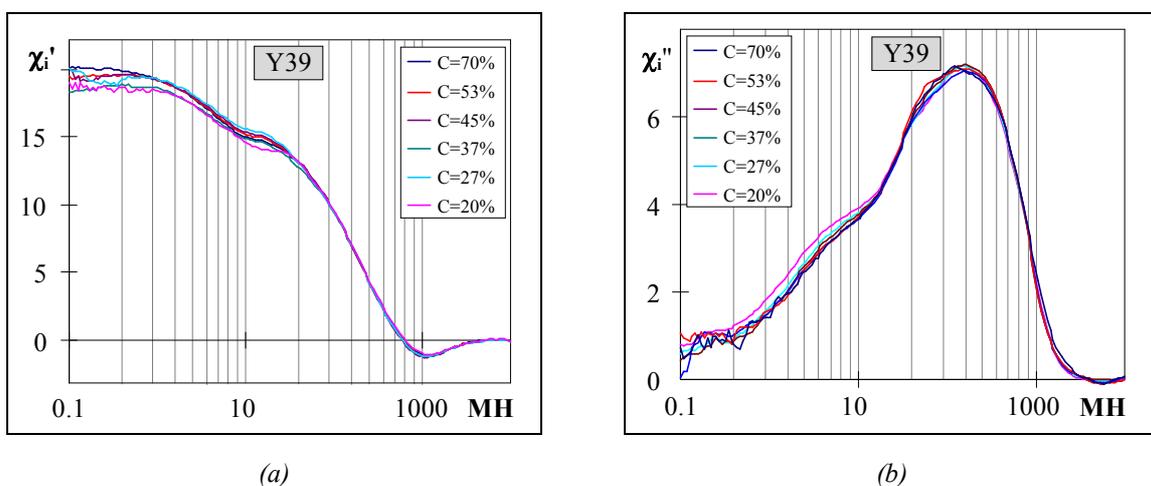


fig. 4. 25 : parties réelle (a) et imaginaire (b) de la susceptibilité intrinsèque d'échantillons composites à base de poudre Y39.

De la même façon que dans le cas de la fig.3. 17, l'apparition d'une contribution de parois définit simultanément la limitation du modèle, avec les paramètres intrinsèques tels qu'ils ont été introduits (χ_i rotationnel). Cependant les résultats précédents (fig. 4. 25) montrent que si les contributions de parois restent relativement modérées, il est encore possible d'affecter au mélange une susceptibilité appelée "intrinsèque" par extension.

Ainsi le profil du coefficient effectif N nécessaire à la réduction, par rapport à la concentration, des courbes de susceptibilité "intrinsèque" dynamique est encore identique à celui obtenu à partir de l'étude statique de la susceptibilité (fig. 4. 26).

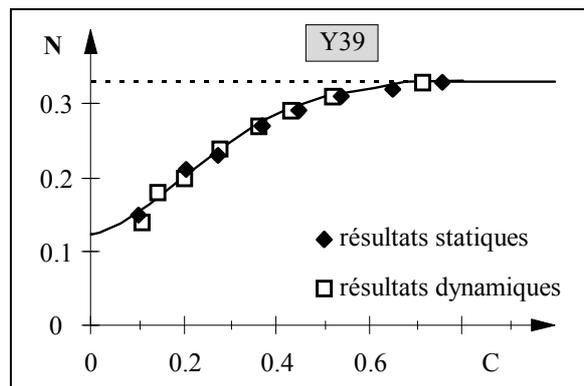


fig. 4. 26 : comparaison de la variation du coefficient effectif N de la poudre Y39 à partir des résultats obtenus en statique et en dynamique.

Le caractère intrinsèque de la susceptibilité χ_i est donc encore vérifié pour les compositions présentant un comportement mixte. La susceptibilité intrinsèque n'est alors plus assimilée à une aimantation uniquement rotationnelle, mais reste cependant un invariant vis à vis de la concentration en matière magnétique, en tous les cas, dans la gamme de concentration examinée.

Les matériaux très fortement concentrés ouvrent un autre domaine d'étude dans lequel les parois devraient avoir un rôle central, et ce domaine ne pouvait être abordé que grâce à l'établissement préalable d'un modèle dans le domaine des faibles concentrations.

4. Conclusion

L'analyse des résultats expérimentaux a permis de confirmer l'aptitude du modèle développé à prédire les comportements magnétiques statique et dynamique des matériaux composites isotropes. Nous avons ainsi vérifié, de façon expérimentale, que le mélange est complètement caractérisé par seulement deux paramètres dont le sens physique a été clairement défini.

Le premier paramètre est la susceptibilité magnétique intrinsèque χ_i , qui s'identifie, pour certaines compositions directement à la susceptibilité rotationnelle, et à une contribution de parois et de rotations pour d'autres compositions. Son caractère intrinsèque s'entend au sens d'invariant vis à vis de la concentration.

Le second paramètre, le coefficient effectif N, caractérise l'aspect dispersé de la matière. Son lien avec la microstructure a montré qu'il dépend de la concentration et que sa valeur, toujours inférieure ou égale à 1/3 dans les mélanges isotropes, peut être déterminée à partir d'une répartition en agrégats, dès que l'on connaît la valeur de χ_i .

Nous disposons ainsi d'un modèle prédictif : une seule mesure, sur un échantillon de concentration connue, permet de prédire la susceptibilité statique et dynamique pour n'importe quelle autre concentration. En pratique, on choisira de mesurer un échantillon de concentration supérieure à 60% car dans cette gamme de concentration la valeur du coefficient effectif N est sans ambiguïté égale à 1/3.

Nous allons à présent étudier l'influence de l'intensité de la force de compactage sur les propriétés magnétiques des matériaux composites, afin de résoudre le problème posé par les poudres de nickel-zinc.

CHAPITRE V

<p><i>ANISOTROPIE INDUITE : INFLUENCE DE LA PRESSION DE MATRIÇAGE</i></p>
--

Il est courant de modifier les propriétés des matériaux magnétiques en les soumettant à des sources extérieures d'anisotropie. Celles-ci sont généralement induites de façon volontaire, par exemple en appliquant un champ magnétique sur le matériau, mais peuvent aussi être induites de façon incontrôlée et donc gênantes lors du processus de fabrication. C'est le cas du compactage, qui introduit des contraintes mécaniques dans nos échantillons.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de l'anisotropie induite par le processus de fabrication, sur les propriétés magnétiques des échantillons composites à base de ferrite. Nous montrerons qu'il convient de se méfier des effets des contraintes résiduelles, induites lors de la fabrication des échantillons, en particulier pour les compositions sensibles aux effets magnétoélastiques.

1. Position du problème

La variation de la fréquence de résonance dans les échantillons composites en fonction de la concentration en matière magnétique est singulière. Nous avons montré l'invariance de cette fréquence au dessus d'une concentration seuil voisine de 30% (fig. 4. 17). Ainsi pour des concentrations moyennes, supérieures à 50%, la fréquence de résonance attendue est celle du matériau dense.

Cependant pour certaines compositions à base de ferrite de nickel-zinc, synthétisées au laboratoire, la valeur de la fréquence de résonance, des échantillons composites fortement concentrés, est supérieure à celle couramment observée dans les matériaux massifs. Pour des compositions telles que $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ et $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, la différence observée (fig.5. 1) entre les fréquences de résonance théorique et expérimentale est importante (presque un facteur deux).

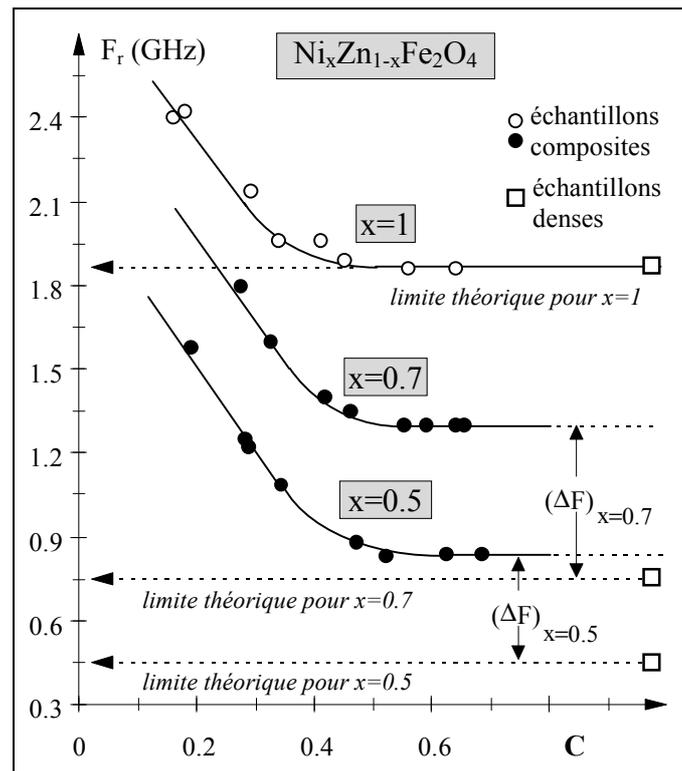


fig.5. 1 : variation, en fonction de la concentration, de la fréquence de résonance dans des échantillons composites à base de ferrite de nickel-zinc $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$. Si le comportement général est vérifié, la fréquence de résonance pour les compositions $x=0.7$ et $x=0.5$ est supérieure à celle observée dans les matériaux denses.

Si dans le cas du ferrite de nickel pur ($NiFe_2O_4$), nous retrouvons directement la valeur de fréquence de résonance que l'on mesure dans les matériaux denses, c'est probablement parce que l'effet des contraintes résiduelles reste négligeable devant la valeur plutôt grande de l'anisotropie magnétocristalline ($H_{ani}=55$ kA/m [29]).

Nous allons montrer que les contraintes technologiques sont à l'origine de cette augmentation de la fréquence de résonance. En effet lors du processus de fabrication, les poudres subissent des opérations de compactage, de broyage, introduisant inévitablement des contraintes résiduelles.

Le traitement thermique est un bon moyen pour éliminer les contraintes résiduelles. C'est le cas pour les matériaux denses où l'opération de frittage, associée à un refroidissement lent, assure la relaxation des tensions au niveau des grains.

En revanche, le traitement thermique n'est pas possible sur des échantillons simplement matricés, cela à cause des liants organiques qui constituent le milieu hôte ou encore à cause des variations dimensionnelles qui peuvent en découler. Ainsi, lorsque la poudre n'est pas destinée à subir une opération de densification thermique, ou lorsqu'il s'agit d'utiliser des poudres issues du broyage d'échantillons massifs, il faut tenir compte des contraintes résiduelles. Celles-ci vont modifier les propriétés magnétiques de la matière au travers d'effets magnétoélastiques qui se traduisent par l'introduction d'un terme supplémentaire d'anisotropie venant s'ajouter à l'anisotropie magnétocristalline [126].

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces contraintes résiduelles sur les propriétés magnétiques, nous avons choisi la voie expérimentale consistant à introduire des contraintes supplémentaires en augmentant volontairement la pression de compactage [127, 128].

2. Développement théorique

2.1. Rappel sur la magnétostriction

Historiquement, Joule découvrit en 1842 que la longueur d'un barreau de fer était modifiée lorsqu'on le soumettait à un champ magnétique. L'aimantation d'un corps ferro ou ferrimagnétique provoque une déformation de la structure cristalline, il s'agit du phénomène de magnétostriction. Cette déformation est liée à la variation de l'aimantation provoquée par le champ magnétique appliqué. La variation relative de longueur, induite par le champ extérieur, tend vers une limite λ_s appelée coefficient de magnétostriction à saturation [129,130].

Si une variation d'aimantation provoque une déformation du cristal, inversement des tensions mécaniques doivent donner naissance à une variation d'aimantation. Il s'agit du phénomène de magnétostriction inverse.

Supposons que l'on applique une contrainte σ (tension ou compression) dans une direction repérée par les cosinus directeurs (γ_i) sur un cristal cubique dont l'aimantation à saturation est repérée par les cosinus directeurs (α_i). Il en résulte une déformation à laquelle correspond une énergie magnétoélastique de la forme [131] :

$$E_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sigma (\alpha_1^2 \gamma_1^2 + \alpha_2^2 \gamma_2^2 + \alpha_3^2 \gamma_3^2) - 3 \lambda_{111} \sigma (\alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2 + \alpha_1 \alpha_3 \gamma_1 \gamma_3 + \alpha_2 \alpha_3 \gamma_2 \gamma_3) \quad (5. 1)$$

où λ_{100} et λ_{111} sont les constantes de magnétostriction suivant les axes [100] et [111].

En admettant (bien que ce ne soit jamais réalisé) que la magnétostriction soit isotrope ($\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda_s$), l'énergie magnétoélastique se simplifie de la façon suivante [131] :

$$E_\sigma = -3/2 \lambda_s \sigma (\alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_3)^2 \quad (5. 2)$$

En repérant l'angle φ , entre la direction de l'aimantation et la direction d'application de la contrainte, on identifie :

$$\cos(\varphi) = \alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2 + \alpha_3 \gamma_3 \quad (5. 3)$$

Ce qui conduit à l'expression simple et très souvent utilisée, de l'énergie magnétoélastique [131] :

$$E_{\sigma} = -3/2 \lambda_s \sigma \cos^2 \varphi \quad (5.4)$$

L'énergie magnétoélastique fournit ainsi une contribution supplémentaire, qui vient s'ajouter à celle d'origine magnétocristalline.

2.2. Prise en compte de la magnétostriction

Les effets des contraintes sur les propriétés magnétiques sont bien connus. Dans les matériaux doux frittés, de nombreux travaux ont montré [132, 133] que l'application de contraintes entraîne une réorganisation des domaines de Weiss modifiant ainsi les propriétés d'aimantation. Dans nos matériaux composites, nous avons montré que la dispersion réduit considérablement le rôle des parois. La susceptibilité se rapproche de la susceptibilité rotationnelle en particulier pour les compositions synthétisées au laboratoire. Aussi nous n'étudierons l'influence des contraintes que sur la fréquence de gyrorésonance (Résonance Naturelle de Spin) et sur la susceptibilité rotationnelle.

Même si la répartition locale des contraintes au niveau du grain n'est pas accessible, lorsque les grains de poudre sont constitués de plusieurs cristaux et que chacun possède quatre axes de facile aimantation ($K < 0$), on peut penser qu'il existe toujours une direction de facile aimantation en coïncidence avec la direction de la contrainte locale.

Pour des compositions comme les ferrites de nickel-zinc, la constante de magnétostriction à saturation λ_s est négative [134]. La minimisation de l'énergie magnétoélastique (5.4) nous montre alors que l'action d'une tension ($\sigma > 0$) est d'écarter l'aimantation de la direction de la contrainte. Au contraire, une compression ($\sigma < 0$, cas du compactage) aura pour effet d'aligner l'aimantation suivant la direction de la contrainte (c'est à dire suivant l'axe facile), augmentant ainsi la valeur de l'anisotropie totale.

Dans le cas où l'angle φ entre l'aimantation et l'axe facile reste faible, on peut définir un champ effectif d'anisotropie [135] qui conduit à la même valeur d'énergie en fonction de l'angle φ , que l'énergie d'anisotropie totale. L'énergie magnétique totale du système est alors la somme de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et de l'énergie magnétoélastique, soit :

$$E = (K + 3/2 \lambda_s \sigma) \sin^2 \varphi \quad (5.5)$$

L'énergie du champ effectif équivalent H_{eff} s'écrit :

$$E = -\mu_0 M_s \cdot H_{\text{eff}} \cdot \cos \varphi \quad (5.6)$$

Pour les ferrites étudiés il y a quatre axes faciles, distribués sur les diagonales de la maille cubique. Le calcul sur l'axe [111] conduit à un champ effectif égal à :

$$H_{\text{eff}} = \frac{4 (K + 3/2 \lambda_s \sigma)}{3 \mu_0 M_s} \quad (5.7)$$

La fréquence de gyrorésonance est liée à ce champ effectif par la relation de Larmor (Eq. 4. 12), la fréquence de résonance en présence de contrainte s'écrit :

$$F_r = F_0 + \frac{2\gamma}{\mu_0} \left(\frac{\lambda_s}{M_s} \right) \sigma \quad (5.8)$$

où F_0 est la fréquence naturelle de résonance de spin.

La fréquence de résonance apparaît comme une fonction linéaire des contraintes dont la pente est proportionnelle au rapport λ_s / M_s , et l'ordonnée à l'origine égale à la fréquence de résonance naturelle de spin.

La susceptibilité rotationnelle est, quant à elle, liée au champ effectif d'anisotropie par la relation :

$$\chi = \frac{2 M_s}{3 H_{\text{eff}}} \quad (5.9)$$

Le facteur 2/3 rend compte de la répartition aléatoire isotrope des moments magnétiques par rapport à la direction du champ de mesure (dans l'état désaimanté). Nous obtenons une susceptibilité rotationnelle inversement proportionnelle à l'intensité des contraintes [132] :

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 M_s^2}{(K + 3/2 \lambda_s \sigma)} \quad (5.10)$$

La loi de Snöek [136] se vérifie facilement en formant le produit $\chi \cdot F_r$. Le produit de la fréquence de résonance et de la susceptibilité est une constante. Nous allons maintenant confronter les résultats expérimentaux à ces résultats théoriques.

3. Etude expérimentale

L'étude de la fréquence de résonance, en fonction des contraintes, concerne des compositions de ferrite de nickel-zinc dont les propriétés sont connues. En se plaçant à des concentrations supérieures à 50 % en matière magnétique, nous assurons l'invariance de F_r en fonction de la concentration. On s'assure ainsi que la force de compactage, agissant sur la concentration, ne viendra pas, par cet effet de concentration, agir sur la valeur de la fréquence de résonance.

3.1. Contraintes induites par le compactage

Les contraintes sont introduites volontairement en augmentant progressivement l'intensité de la force de compactage. A chaque échantillon d'un même lot de poudre correspond donc une force de pressage différente. Après démoulage, il subsiste au niveau des grains des tensions résiduelles rémanentes, pour lesquelles on fait l'hypothèse qu'elles sont proportionnelles à l'intensité de la force initiale de pressage. Les compositions sensibles aux effets magnétoélastiques voient alors leurs propriétés magnétiques modifiées dans des proportions plus ou moins grandes.

L'ensemble, presse uniaxiale-matrice, permet de compacter des échantillons aux dimensions APC7 (dimensions de la cellule de caractérisation hyperfréquence), avec des pressions variant de 10 MPa à 160 MPa. La limite basse correspond à la pression minimale nécessaire à la tenue de l'échantillon. La limite haute correspond à la pression maximale supportée par la matrice pour ne pas la détériorer.

L'intensité des contraintes vue par les grains n'est cependant pas celle directement appliquée sur les faces de l'échantillon. En effet, les grains ne remplissent pas tout l'espace, et les surfaces de contacts entre eux sont complexes et probablement très réduites. Les contraintes au niveau des particules sont donc certainement supérieures à celles appliquées sur l'échantillon.

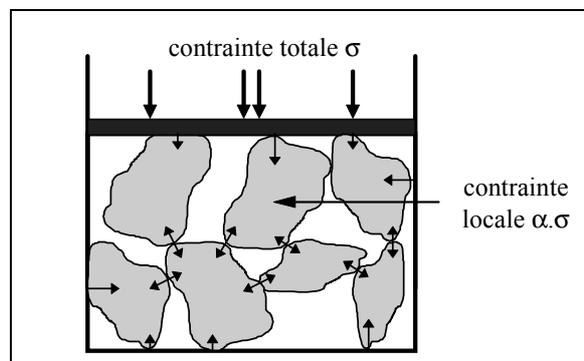


fig.5. 2 : contraintes locales au niveau des grains.

Pour tenir compte de cela, on modifie légèrement la relation (5. 8) en introduisant un coefficient α de proportionnalité entre les contraintes appliquées sur le moule, et les contraintes au niveau des grains :

$$F_r = F_o + \alpha \frac{2\gamma}{\mu_0} \left(\frac{\lambda_s}{M_s} \right) \sigma \quad (5. 11)$$

La constante α dépend directement des propriétés mécaniques de la poudre comme la forme et la taille des grains, ou l'aptitude au compactage (enchevêtrement des grains entre eux). Elle sera déterminée de façon expérimentale par comparaison avec l'expression (5. 11).

3.2. Mise en évidence expérimentale

La figure (5. 3) présente la différence observée sur la perméabilité imaginaire χ'' de deux échantillons fortement concentrés ($C > 60\%$) de même composition ($\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$) mais fabriqués avec des pressions de matriçage différentes (25 MPa pour l'un, 155 MPa pour l'autre). Une difficulté survient dans la comparaison des résultats car l'augmentation de la force de pressage augmente la concentration en matière magnétique de l'échantillon (diminution de la porosité) et donc la valeur de la perméabilité. Cependant, les courbes normées permettent d'observer directement la variation de la fréquence de résonance.

L'augmentation des contraintes induites par compactage se traduit par une augmentation significative de la fréquence de résonance. Ce phénomène est irréversible, en effet, un échantillon fabriqué à 160 MPa puis repressé avec une pression inférieure verra sa fréquence de résonance inchangée. Nous proposons d'étudier de façon plus systématique cette variation de fréquence en fonction des pressions de matriçage.

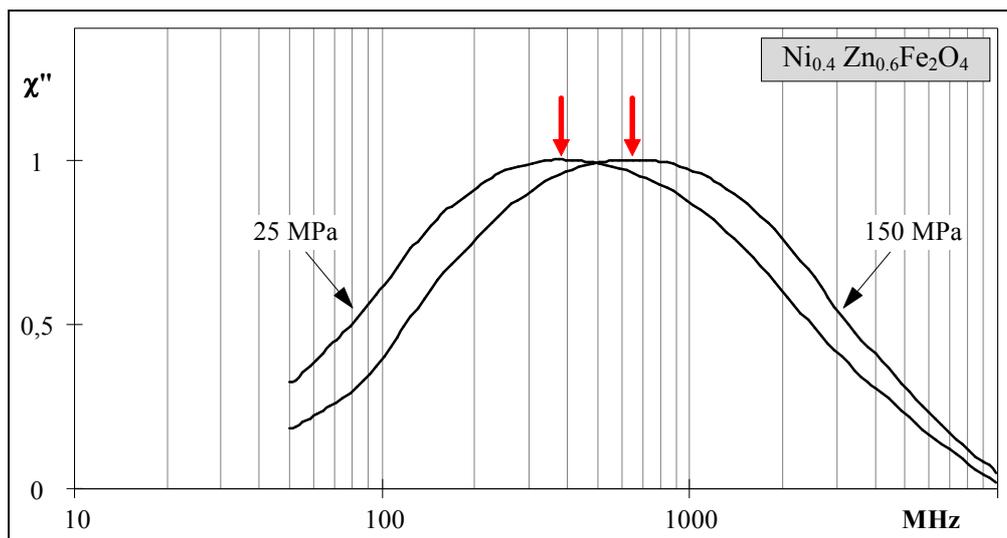
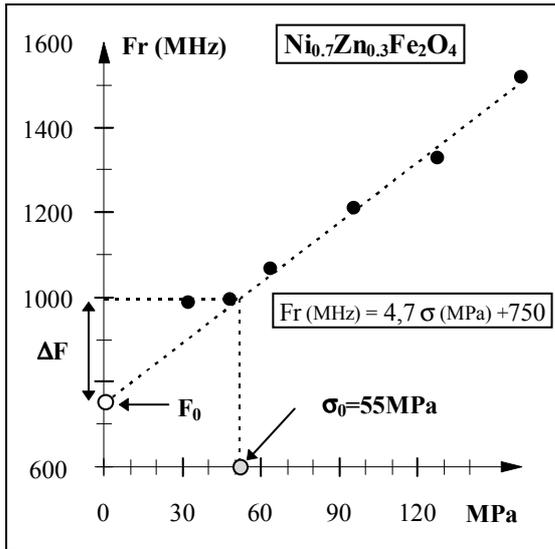


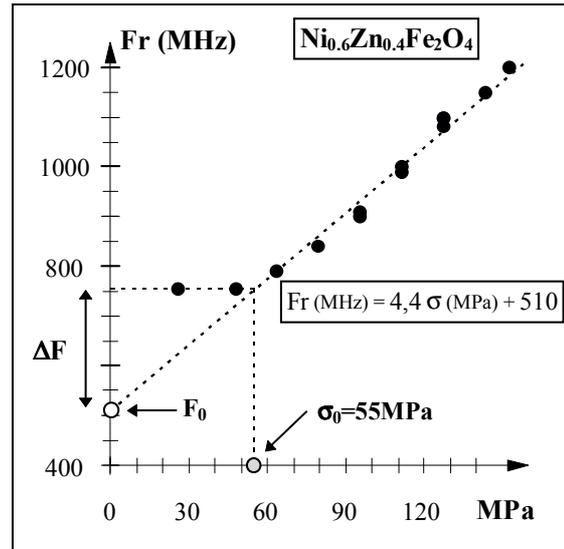
fig.5. 3: susceptibilité imaginaire normée d'échantillons composites à base de $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fabriqués à des pressions différentes. L'échantillon compacté à une pression de 25 MPa résonne à 370 MHz et celui compacté à une pression de 155 MPa résonne à 630 MHz.

3.3. Variation de la fréquence de résonance

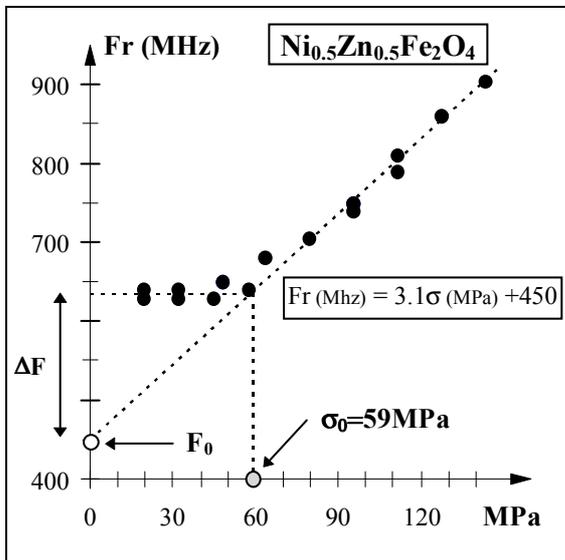
Les figures (5. 4-a-b-c-d-e) montrent les variations de la fréquence de résonance en fonction de la pression de matriçage sur des échantillons composites à base de poudre de ferrite de composition $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. L'allure générale est identique pour chacune des compositions étudiées ($x=0.7$ à $x=0.3$), et deux zones de comportement différent se distinguent.



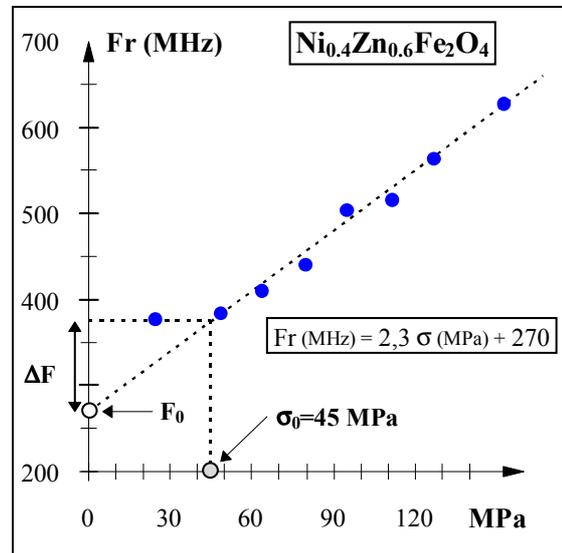
(a)



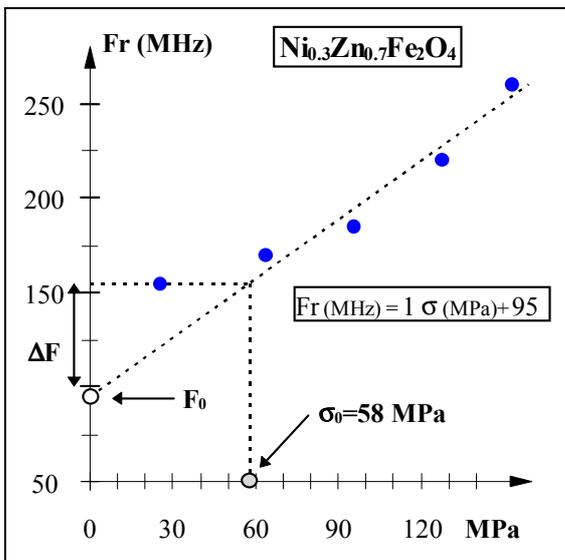
(b)



(c)



(d)



(e)

fig.5. 4 : variation de la fréquence de résonance en fonction de la pression appliquée lors du matricage pour des compositions de nickel-zinc.

σ_0 est le seuil de contrainte appliquée à partir duquel la fréquence commence à augmenter.

ΔF est l'écart de fréquence dû aux contraintes initiales σ_{init} présentes dans la poudre avant le compactage.

La première zone correspond à des pressions inférieures à 60 MPa, la fréquence de résonance y est constante mais supérieure aux valeurs habituellement observées dans les matériaux massifs. Cet écart s'explique par la présence, dans la poudre avant le compactage, de contraintes internes σ_{init} initiales.

La deuxième zone, correspondant à des pressions supérieures à 60 MPa, fait apparaître une variation linéaire de la fréquence de résonance en fonction de la pression de matricage. Cette variation linéaire permet de justifier, à posteriori, l'hypothèse de proportionnalité (coefficient α) entre la pression de matricage et les contraintes induites au niveau des grains.

3.3.1. Contraintes induites

Au delà d'une valeur seuil σ_0 de contraintes appliquées (voisine de 60 MPa), la variation linéaire de la fréquence de résonance comme le prévoit l'équation (5. 11), permet de vérifier de façon remarquable, pour chaque composition, que l'extrapolation de la droite à contrainte nulle, redonne la valeur de fréquence F_0 observée dans les matériaux denses. Ce résultat important semble assez général pour en retirer une méthode de détermination du champ effectif d'anisotropie dans les matériaux magnétiques, pourvu qu'ils présentent une sensibilité suffisante au comportement magnétoélastique.

Nous retiendrons donc, que l'ordonnée à l'origine de la droite de variation de F_r en fonction des contraintes appliquées est égale à la fréquence de résonance observée dans les matériaux denses.

On peut estimer la constante α , de proportionnalité entre les contraintes appliquées et les contraintes réelles au niveau des grains, en comparant la pente théorique de l'équation (5. 8) et celle expérimentale de l'équation (5. 11), α satisfaisant à la relation :

$$a_{\text{exp}} = \alpha a_{\text{th}} \quad (5. 12)$$

Le tableau (5. 1) regroupe les résultats obtenus sur différentes compositions synthétisées au laboratoire (poudre traitée à 900° après broyage) :

Tableau 5. 1 : comparatif des résultats expérimentaux et théoriques.

$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	M_s (kA/m)	$-\lambda_s$ (10^{-6})	a_{th} (10^{-7}) (MHz/Pa)	a_{exp} (10^{-7}) (MHz/Pa)	α
x=0.3	280	2.5	5	10.3	2
x=0.4	345	6.5	10.5	23.6	2.2
x=0.5	410	11	15	31.8	2.1
x=0.6	415	15	20	44.9	2.2
x=0.7	410	18	24.5	47.8	1.9

L'invariance de α , constatée pour chacune des compositions, est remarquable et cependant attendue car toutes les poudres ont subi une procédure de fabrication rigoureusement identique.

La valeur trouvée ($\alpha \approx 2$) est supérieure à l'unité. Comme nous l'avons vu précédemment la surface de contact entre les grains, du fait de la porosité, est inférieure à la surface d'application de la contrainte de matriçage. On déduit donc une contrainte plus grande au niveau des grains, que la contrainte appliquée au niveau du poinçon.

$$\alpha = \frac{\sigma_{\text{grains}}}{\sigma_{\text{appl}}} \propto \frac{S_{\text{échant}}}{S_{\text{cont grains}}} \geq 1 \quad (5.13)$$

3.3.2. Contraintes initiales

Nous avons vu que la fréquence de résonance commence à augmenter seulement à partir d'une valeur seuil de contrainte appliquée. Celle-ci correspond aux contraintes résiduelles initiales σ_{init} introduites lors du processus de fabrication de la poudre (opération de granulation) et explique la valeur supérieure de la fréquence de résonance dans la première zone par rapport à celle des substances massives. Tant que la force de pressage n'induit pas de contraintes supérieures à celles préexistantes, il n'y a pas d'augmentation du champ effectif d'anisotropie.

Evaluons la valeur de ces contraintes résiduelles initiales, en mesurant l'écart ΔF entre la fréquence de résonance F_r du plateau de la première zone, et celle extrapolée à contrainte nulle F_o .

$$\sigma_{\text{init}} = \frac{\mu_o}{2\gamma} \frac{M_s}{\lambda_s} (F_r - F_o) \quad (5.14)$$

Le tableau (5. 2) regroupe les résultats expérimentaux obtenus sur les différentes compositions et permet de comparer le seuil de contrainte σ_o aux contraintes initiales σ_{init} .

Tableau 5. 2 : comparatif.

$\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$-(\lambda_s / M_s) \cdot 10^{-12}$ (m/A)	Fo (MHz)	Fr (MHz)	σ_{init} (MPa)	σ_o (MPa)
x=0.3	8.9	100	155	110	58
x=0.4	18.8	290	390	95	45
x=0.5	26.8	450	630	120	59
x=0.6	36.1	530	750	108	55
x=0.7	43.9	750	990	98	55

Nous vérifions ainsi que les poudres issues de la même procédure de fabrication présentent le même taux de contraintes résiduelles voisines de 110 MPa, responsable de l'écart

observé sur la fréquence de résonance par rapport à l'état massif. Nous vérifions expérimentalement que le seuil de contrainte appliquée ($\sigma_0 \approx 60$ MPa) à partir duquel la fréquence commence à augmenter est en accord avec la valeur de contraintes résiduelles.

Nous vérifions la relation :
$$\sigma_{\text{int}} = \alpha \cdot \sigma_0 \quad (5.15)$$

Ces contraintes résiduelles dépendent du processus de fabrication des poudres. Il est clair que par frittage des poudres, nous les éliminerions complètement. Un recuit permet en effet d'abaisser le taux de ces contraintes initiales. Comparons deux poudres, de composition chimique identique, fabriquées de la même façon mais dont l'une a subi un recuit à 900°C avant le compactage.

Le comportement général est bien vérifié pour les deux poudres : une variation linéaire au delà d'une valeur seuil de contrainte appliquée dont l'ordonnée à l'origine est égale à la fréquence de résonance du matériau massif.

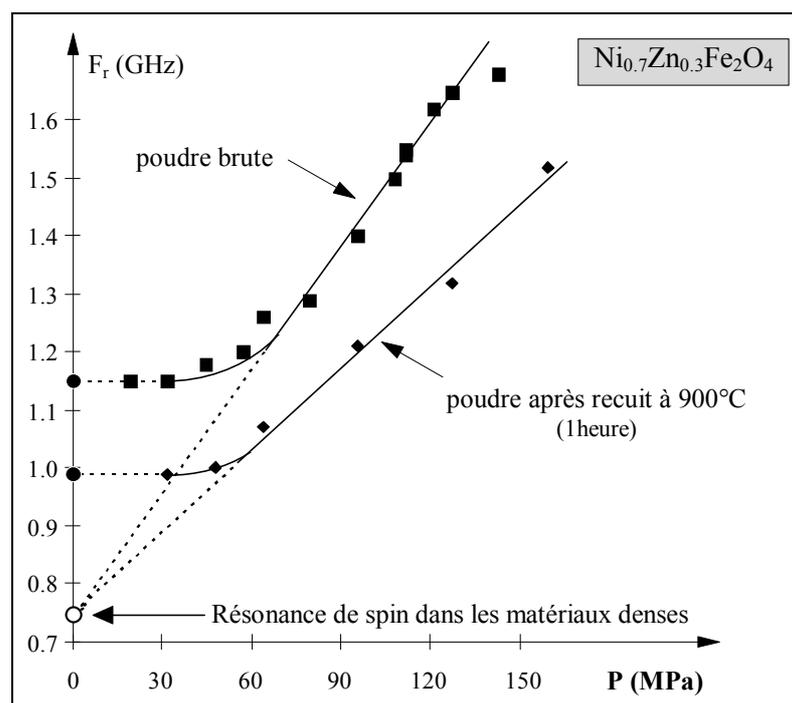


fig.5. 5 : effet d'un recuit de la poudre.

L'effet du recuit est bien visible. En dessous de la valeur seuil σ_0 de contrainte appliquée, la poudre brute résonne à 1150 MHz alors que la poudre recuite résonne à 990 MHz. Cette abaissement de la fréquence de résonance est significatif d'un abaissement des contraintes résiduelles. L'effet du recuit est une relaxation des tensions internes au niveau des grains.

L'abaissement des contraintes résiduelles, sous l'effet du recuit, s'accompagne également d'un changement de pente, de la partie linéaire, que nous n'arrivons pas bien à expliquer. Cependant, les propriétés magnétiques de la poudre n'ont pas été modifiées et nous vérifions comme précédemment la relation de proportionnalité (5. 15) pour les deux poudres.

Tableau 5. 3 : effet du recuit.

$\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$a_{\text{th}} (10^{-7})$ (MHz/Pa)	$a_{\text{exp}} (10^{-7})$ (MHz/Pa)	F_o (MHz)	F_r (MHz)	σ_o (MPa)	α	σ_{init} (MPa)
recuit	24.5	47.8	750	990	55	1.9	108
non recuit	24.5	70	750	1150	55	2.8	163

Le recuit permet ainsi de diminuer en partie les contraintes résiduelles, l'élimination complète de celles-ci ne pouvant être obtenue que par une opération de frittage.

3.4. Variation de susceptibilité

Si la fréquence de résonance augmente avec les contraintes appliquées, parallèlement la susceptibilité diminue. Cependant, la variation est masquée par l'augmentation de la concentration induite par des forces de pressage croissantes.

3.4.1. *Susceptibilité intrinsèque*

La figure (5. 6) montre l'évolution de la susceptibilité statique χ d'un échantillon composite en fonction de la concentration. On y distingue clairement les deux phénomènes antagonistes en présence. Dans un premier temps, la susceptibilité suit normalement l'augmentation de la concentration puis diminue, dans un deuxième temps, sous l'effet des contraintes et cela bien que la concentration continue d'augmenter.

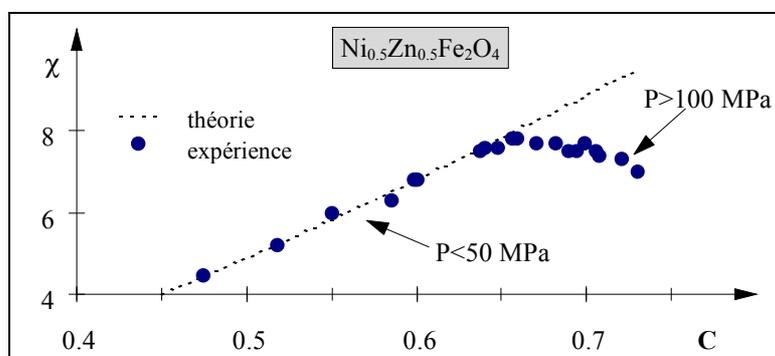


fig.5. 6 : chute de la susceptibilité sous l'action des contraintes.

Pour étudier les effets de contraintes sur la susceptibilité, il est donc nécessaire de s'affranchir des effets de la concentration. C'est pourquoi, nous étudierons les effets de contraintes sur la susceptibilité intrinsèque des compositions qui sera déterminée grâce à la loi de mélange précédemment développée.

La figure (5. 7) présente la comparaison des spectres fréquentiels de la susceptibilité intrinsèque de deux échantillons fabriqués à des pressions différentes. L'augmentation de la fréquence de résonance, décrite au paragraphe précédent, s'accompagne d'une baisse importante de la susceptibilité.

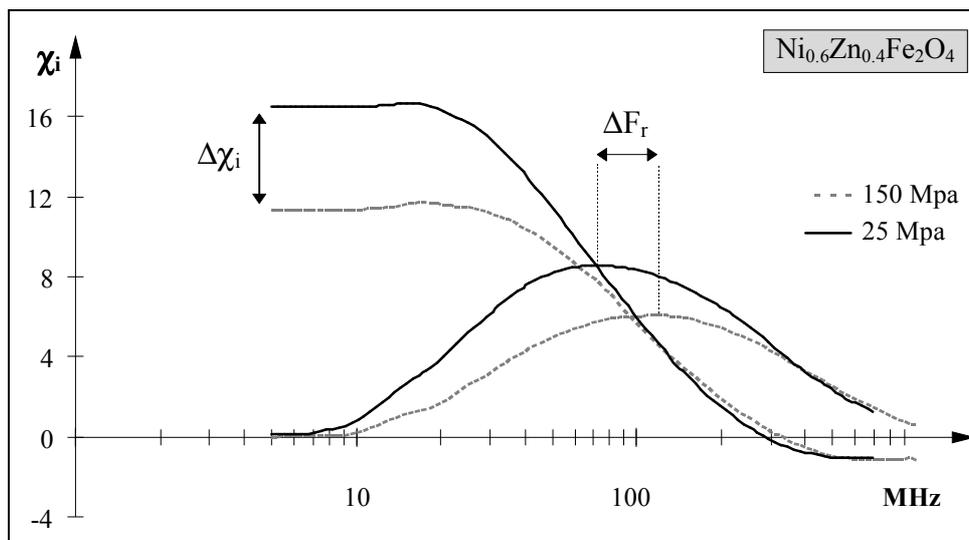


fig.5. 7 : comparaison des spectres de susceptibilité intrinsèque d'un échantillon matricé à 150 MPa et d'un échantillon matricé à 25 MPa. L'augmentation de fréquence ($\Delta F_r = 450$ MHz), due aux effets des contraintes, s'accompagne d'une baisse de susceptibilité ($\Delta\chi_i = 6$).

3.4.2. Susceptibilité en présence de contraintes

Après avoir relevé les valeurs de susceptibilité à une fréquence de 60 MHz et inversé la loi de mélange, nous traçons la variation de susceptibilité intrinsèque en fonction des contraintes appliquées. Conformément à l'équation (5. 10), cette dernière est une fonction décroissante des contraintes.

Les figures (5. 8 -a-b-c-d-e) présentent les variations de la susceptibilité intrinsèque en fonction des contraintes appliquées, pour les différentes compositions étudiées. Nous avons également reporté, sur les figures (5. 8 -a'-b'-c'-d'-e'), l'évolution du produit $\chi_i \cdot F_r$. Ce dernier reste constant à 5% près, conformément à la relation de Snöek.

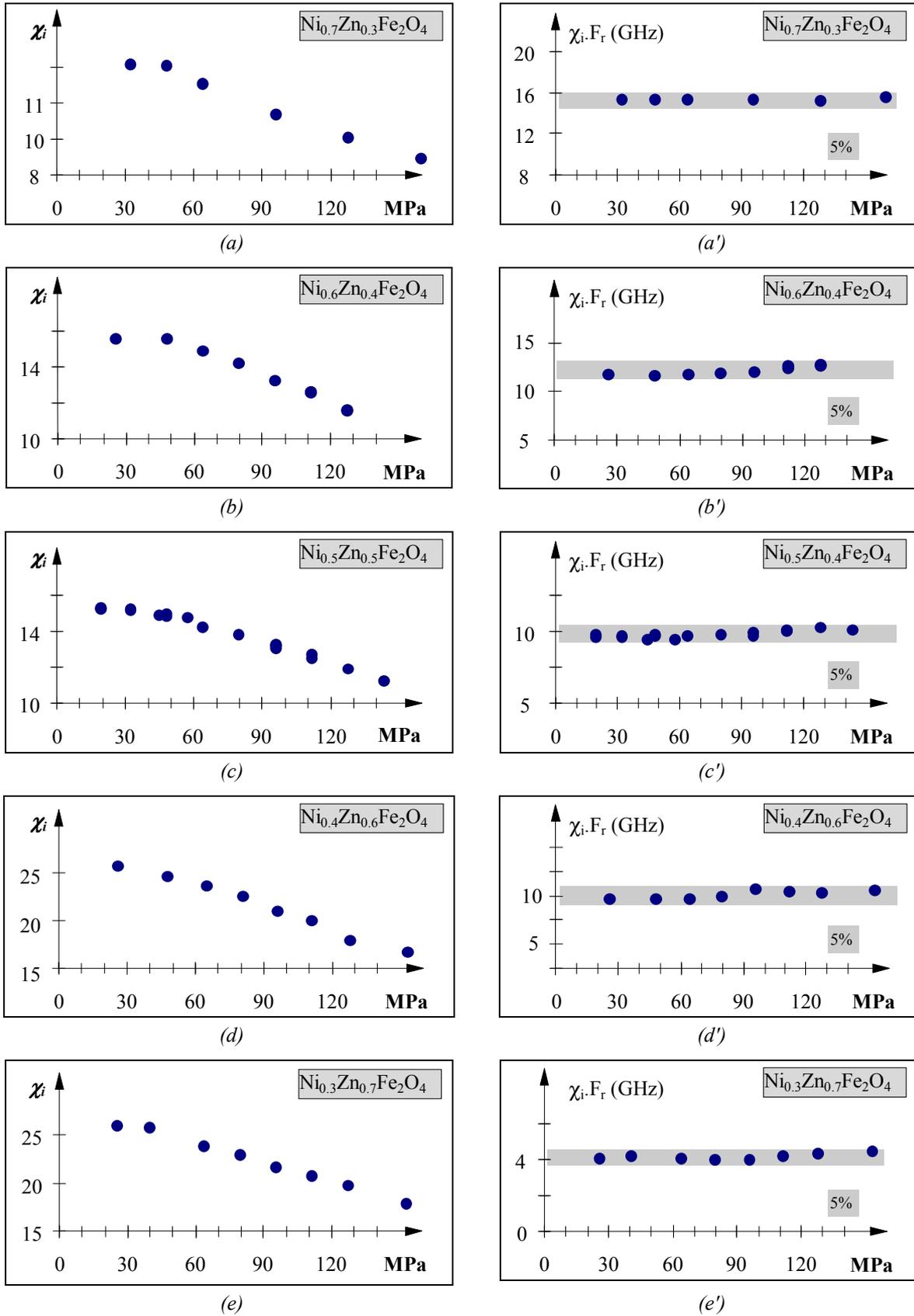


fig.5. 8 : variation de la susceptibilité intrinsèque et du produit $\chi_i \cdot F_r$ en présence de contraintes.

4. Conclusion

La réalisation d'échantillons magnétiques par compactage de poudres est simple et rapide. Il faut cependant se méfier, comme nous venons de le voir, des contraintes induites par le processus de fabrication, en particulier pour les matériaux sensibles aux effets magnétoélastiques. L'effet de ces contraintes est une augmentation du champ effectif d'anisotropie entraînant une hausse de la fréquence de résonance accompagnée d'une baisse de la susceptibilité. Nous avons mis en évidence un comportement linéaire de la fréquence de résonance au delà d'un seuil correspondant aux contraintes induites lors du processus de fabrication. L'extrapolation de cette variation linéaire à "contrainte nulle" permet de remonter à la valeur de la fréquence naturelle de résonance de spin telle qu'on l'observe dans les matériaux denses.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'étude expérimentale et la modélisation des propriétés magnétiques des matériaux composites à base de poudres magnétiques douces.

Grâce aux moyens de mesure mis en place, et décrits dans la première partie du document, nous avons pu caractériser la susceptibilité magnétique de ces matériaux sur une large gamme de fréquence qui s'étend de 10 kHz jusqu'à 10 GHz. Le domaine de fréquence ainsi exploité nous a permis d'analyser les comportements statiques et dynamiques de la susceptibilité, en fonction de la concentration en matière magnétique.

Le modèle que nous proposons pour décrire les propriétés magnétiques des matériaux composites est issu, comme la plupart des lois de mélanges, d'une théorie de champ moyen. L'intérêt de ce modèle est de présenter une forme analytique compacte qui ne fait intervenir qu'un nombre restreint de paramètres dont le sens physique a été défini par cette étude.

Le premier de ces paramètres est la susceptibilité intrinsèque χ_i , liée aux propriétés magnétiques des constituants du mélange. Comme dans le cas des matériaux diélectriques où l'on constate couramment que l'effet de la dispersion se traduit par un abaissement de la permittivité, on constate de façon analogue que dans les matériaux magnétiques la dispersion provoque un abaissement de la perméabilité. Mais à la différence essentielle des milieux diélectriques, les matériaux magnétiques s'aimantent suivant deux processus bien distincts : un processus de rotations de moments qui conduit à des susceptibilités plutôt faibles et un processus de mouvements de parois qui dans les matériaux doux représente la plus grande partie de l'aimantation totale. Si on se limite à un raisonnement par analogie avec les lois établies pour les milieux diélectriques, c'est à dire en prenant comme susceptibilité intrinsèque celle que l'on mesure dans le matériau magnétique dense, on constate immédiatement (sauf aux très basses concentrations) l'incapacité des lois de mélanges à prédire les résultats expérimentaux des matériaux magnétiques composites.

La principale difficulté de la modélisation de ces matériaux magnétiques composites se trouve donc déjà dans la détermination de la susceptibilité intrinsèque. La volonté de dégager un caractère intrinsèque à la susceptibilité nous a logiquement conduit à choisir à priori la susceptibilité rotationnelle. En effet, à l'inverse de la susceptibilité de parois qui est liée à des paramètres extrinsèques, la susceptibilité rotationnelle est elle complètement déterminée par la composition chimique. D'un autre côté, cette hypothèse se justifie par l'action physique de la dispersion qui, sous l'effet des champs démagnétisants locaux, favorise une subdivision spontanée en domaines magnétiques mais qui tend probablement aussi à figer dans leurs positions les parois qui les séparent.

Une vision épurée de la situation consiste alors en un modèle où les grains sont eux-mêmes subdivisés en domaines indéformables dont les parois sont complètement rigides. L'aimantation d'un tel milieu se fait dès lors par rotation de moments et conduit à identifier la susceptibilité intrinsèque du matériau composite à la susceptibilité rotationnelle de la composition chimique dont il est issu. Les résultats expérimentaux nous ont permis de vérifier numériquement cette hypothèse sur des échantillons composites à base de poudres de ferrites dont on savait, par la taille des grains, qu'elles étaient initialement polydomaines. Des expériences complémentaires menées sur des poudres monodomaines, élaborées au laboratoire, ont permis de conforter les résultats et la démarche.

Le second paramètre intervenant dans notre modèle est le coefficient effectif de forme N , lié au caractère dispersé de la matière. Il tient compte de manière globale de l'ensemble des interactions qui dépendent à la fois de la forme des particules et de leurs arrangements.

Des études antérieures ont montré que le coefficient effectif de forme détermine le comportement macroscopique des mélanges et que celui-ci s'identifie directement à la forme des particules dans le cas des milieux orientés [82]. Par contre dans les milieux réels, si le caractère isotrope du mélange peut conduire l'expérimentateur à affecter à priori la valeur $1/3$ au coefficient N , historiquement les résultats expérimentaux ont montré qu'une valeur de $N=0.25$ était plus adaptée [38]. Cette constatation nous a montré tout au long des études qui suivirent qu'il n'était pas raisonnable de modéliser le mélange isotrope réel par une assemblée de sphères. C'est pourquoi nous avons été amenés à modéliser les mélanges réels par des objets non sphériques, sous forme cependant d'ellipsoïdes de révolution pour conserver une certaine simplicité de calcul.

Une première étape, basée sur le mélange d'une forme unique, nous a permis de montrer que la répartition aléatoire, prise en compte par une moyenne arithmétique des champs internes, conduit non seulement à un coefficient effectif N toujours inférieur à $1/3$ mais qu'en plus la valeur de N varie fortement en fonction de la concentration en matière magnétique. Ainsi, l'anisotropie de forme se révèle prépondérante aux basses concentrations et conduit à des valeurs de N d'autant plus basses que la particule est allongée. Aux fortes concentrations, l'individualité des particules est de plus en plus masquée par l'isotropie du mélange, N tend alors vers la valeur $1/3$.

Une seconde étape, ayant pour objectif de s'affranchir des paramètres de microstructure inaccessibles à la mesure, comme la forme exacte des particules et la façon dont elles peuvent s'agglomérer, nous a amené à modéliser le milieu réel par une assemblée constituée à la fois de particules isolées et d'agrégats de particules. Pour affiner la description du milieu réel, nous avons introduit une répartition d'agrégats fonction de la concentration. Cette distribution des formes se base sur des hypothèses simples et réalistes telles qu'une probabilité importante d'amas allongés aux faibles concentrations et d'amas plutôt sphériques aux fortes concentrations. Cette répartition, qui donne une variation du coefficient N en accord avec les

résultats expérimentaux, n'est cependant pas figée et pour étendre cette étude il faudrait envisager de définir la distribution des formes comme une inconnue du problème, ce qui permettrait de déterminer une image de la microstructure du mélange au travers de ses propriétés magnétiques.

Avec ce modèle, nous disposons d'un outil dont l'aptitude à prédire le comportement de la susceptibilité magnétique des échantillons composites à base de poudres de ferrites a été expérimentalement vérifiée du domaine statique jusqu'aux hyperfréquences.

L'emploi privilégié de poudres de ferrites, comme matière première magnétique pour nos échantillons, tient au fait qu'elles sont habituellement utilisées dans les applications en hyperfréquence et qu'elles présentent de plus des propriétés isolantes. Ainsi, elles évitent de multiplier le nombre de problèmes, comme ceux liés aux effets des courants induits dans les substances conductrices. Il faut cependant dire que les conclusions de cette étude ne se limitent pas aux propriétés magnétiques des isolants électriques, parce que d'une part des études analogues aux précédentes ont été menées sur des conducteurs (fer pur, fer carbonyle, magnétite, Sendust, ferrite de manganèse zinc), et que d'autre part une étude antérieure menée au laboratoire a permis de montrer que les phénomènes de conduction pouvaient s'introduire via une définition étendue de la susceptibilité intrinsèque [82].

Enfin il nous paraît que, loin d'être une limitation d'applications du modèle au domaine des concentrations peu élevées, l'identification de la susceptibilité intrinsèque à la susceptibilité rotationnelle permet au contraire d'envisager pour les matériaux fortement concentrés une séparation des mécanismes d'aimantation. Cette étude peut donc être perçue comme un pré-requis indispensable à l'étude des déplacements de parois dans les composites dont le taux de charge en matière magnétique est élevé, et qui sont ceux qui d'une manière générale intéressent l'industrie.

Il resterait donc à reprendre l'étude des milieux composites fortement concentrés sur la base d'une aimantation par déplacement de parois (phénomènes d'hystérésis) en ayant de la même façon comme objectif de tenter de définir une susceptibilité de référence qui devrait inclure en plus des paramètres intrinsèques, que l'on retrouve dans la susceptibilité rotationnelle, un paramètre de microstructure lié à la taille des grains.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Christian Person, "Caractérisation théorique et expérimentale de la technologie couches épaisses multi-couches : Application à la conception de dispositifs en vue de l'intégration dans les systèmes." Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1994).
- [2] Ronan Peron, "Etude théorique et expérimentale de circulateurs ultraminiatures en technologie uniplanaire." Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1998).
- [3] S.C. Kittel "Physique de l'état solide" 5^{ème} édit., Dunod Université, Paris (1983).
- [4] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris (1964).
- [5] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London (1964).
- [6] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p.182 (1964).
- [7] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p. 118 (1964).
- [8] A. Globus, "Influence des dimensions des parois sur la perméabilité initiale", thèse, Paris (1963).
- [9] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p. 285 (1964).
- [10] F. Liorzou, "Introduction de la subdivision en domaines dans la modélisation électromagnétique hyperfréquence des ferrites doux polycristallins : développement d'un modèle d'aimantation adapté", Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1996).
- [11] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris, p.144 (1964).
- [12] A. Michel, "Ferrite", Nouveau traité de chimie minérale de P. Pascal, tome XVII, p. 689-751 (1967).
- [13] T. Takada, M. Kiyama, "Preparation of ferrites by wet method", Proc. of Intern. Conf., Japan, p. 69, July (1970).
- [14] R. Lebourgeois "Elaboration et caractérisations de ferrite spinelle de nickel-zinc sous forme de céramique et de monocristaux pour applications aux hyperfréquences" Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1989).
- [15] P. Lahiri, S.K. Sengupta "Spinelle ferrites as catalysts : a study on catalytic effect of coprecipitated ferrites on hydrogen peroxide decomposition" Can. J. Chem., 69, p. 33 (1991).
- [16] P. Henz "Préparation de ferrites de structure spinelle par valorisation de déchets industriels et caractérisation en hyperfréquences" Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1990).
- [17] P.B. Pandya, H.H. Joshi, R.G. Kulkarni "Magnetic and structural properties of CuFe_2O_4 prepared by the coprecipitation method" J. of Materials science Letters, 10, p. 474-476 (1991).

- [18] Y. Sui, D.P. Xu, F.L. Zheng, W.H. Su "Electron spin resonance study of NiFe_2O_4 nanosolids compacted under high pressure" *J. Appl. Phys.*, 80 (2), july (1996).
- [19] A. Malatsiriera "Synthèse et caractérisation de composites métal ferrite à base de fer et de cobalt" Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1994).
- [20] M. Ueda, S. Shimada, M. Inagaki "Synthesis of crystalline ferrites below 60°C " *J. of the Europ. Ceram. Society*, 16, p. 685-686 (1996).
- [21] S. Music, S. Popovic, I. Czako-Nagy, S. Dalipi "Characterization of oxyde phases generated during the synthesis of NiFe_2O_4 " *Croatica Chemica Acta*, 67 (3), p. 337-346 (1994).
- [22] S. Rajendran, V. Sitakara Rao "An anomalous behaviour in the phase stability of the system Fe_2O_3 and NiO " *J. of Mat. Science*, 29, p. 5673-5679, (1994).
- [23] A.A. Kamnev, M. Ristic "Fourier transform far infrared spectroscopic evidence for the formation of a nickel ferrite precursor in binary Ni(II)-Fe(III) hydroxides on coprecipitation" *J. of Mol. Struct.*, 408/409, p. 301-304 (1997).
- [24] M. Ishi, M. Nakahira, T. Yamanaka "Infrared absorption spectra and cation distributions in $(\text{Mn,Fe})_3\text{O}_4$ " *Sol. State Comm.*, vol. 11, p. 209-212 (1972).
- [25] M. Bernard, F. Busnot "Usuel de chimie générale et minérale", Dunod (1996).
- [26] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris, p.156 (1964).
- [27] Landolt-Börnstein, New series, ed. Hellwege (1961).
- [28] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris, p.171 et 293 (1964).
- [29] A. Globus, P. Duplex, "Effective anisotropy in polycrystalline materials. Separation of components" *J. of Appl. Phys.*, vol. 39, N°2, pp. 727-729 (1968).
- [30] J. Gieraltowski "Influence of the Zn^{2+} and Cd^{2+} ion contents upon the natural spin resonance frequency in Ni-Zn and Ni-Cd ferrites" *J. de Phys. IV France*, **38**, C1-57 (1977).
- [31] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris, p.184 (1964).
- [32] Société Tekelec-Temex, 33 av. Faidherbe, 93106 Montreuil cedex.
- [33] P. Talbot "Introduction à l'étude de matériaux magnétiques composites" Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1993).
- [34] P. Laurent, A.M. Konn, J.L. Mattei, M. Le Floch "High-sensitivity and broad-band techniques applied to magnetic susceptibility measurements in ferrofluids" *J. Mag. Mat.*, vol. 122, p.164-167 (1993)

- [35] F. Liorzou "Etude et réalisation d'un dispositif haute température pour la mesure des susceptibilités magnétiques" D.E.A. d'Electronique, Université de Bretagne Occidentale (1992).
- [36] V. Cagan, M. Guyot "Fast and convenient technique for broadband measurements of the complex initial permeability of ferromagnets" IEEE Trans. On Mag., vol MAG-20, N°5, pp. 1732-1734, sept. (1984).
- [37] A. Chevalier "Etude électromagnétique d'une cellule coaxiale pour la caractérisation des matériaux magnétiques" D.E.A. d'Electronique Université de Bretagne Occidentale (1994).
- [38] P. Laurent "Les matériaux magnétiques hétérogènes : analyse des comportement rôle de l'effet démagnétisant" Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1994).
- [39] W. B. Weir "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies" proc. IEEE, vol 62, N°1, pp. 33-36 (1974).
- [40] A.M. Nicolson, G.F. Ross "Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain techniques" IEEE Trans. Instrum. Meas., vol IM-19, N°4, (1970)
- [41] Maury Microwave Corporation, 8610 Helms Avenue Cucamonga, California 91730.
- [42] P. Quéffélec, Ph. Talbot, M. Le Floc'h and Ph. Gelin, "Broad-band measurement of all complex permeability tensor components and complex permittivity of ferrites using a rectangular waveguide" J. Phys. IV, vol.7, pp. 153-154, march 1997
- [43] F.S.C. Huang, L.C. Shen "Analysis of error due to presence of gaps in the measurement of rock samples in a coaxial line" Geophysis, vol. 48, N°2, pp. 206-212, fev. (1983)
- [44] J.C. Henaux, M. Pham Tu, L. Wartski "Précision de la mesure des constantes diélectriques et magnétiques de matériaux absorbants par la méthode de l'analyseur de réseaux" Journées Nationales Micro-ondes Montpellier (1989)
- [45] J. C. Henaux, P. Crozat "Dimensional correction of high dielectric and magnetic constants determined by S parameters measurements" Electronics Letters vol. 26, N°15 (1990)
- [46] T. Lasri, D. Glay, A. Benlarbi-D, A. Mamouni, Y. Leroy "Capteur faible coût pour la mesure de permittivité de matériaux en nappe" J. Caract. Microondes Mat., p.147-150 Chambéry avril (1996).
- [47] E. Ni "An uncertainty analysis for the measurement of intrinsic properties of materials by the combined transmission reflection method" IEEE Trans. on Instr. and Meas., vol. 41, N°4, august (1992)
- [48] J. Baker-Jarvis, E. J. Vanzura, W. A. Kissck "Improved technique for determining complex permittivity with the transmission reflexion method" IEEE Trans. On Micr. Theo. And Tech., vol. 38, N°8, august (1990).

- [49] J. Baker-Jarvis, R. G. Geyer, P. Domich "A nonlinear least-square solution with causality constraints applied to transmission line permittivity and permeability determination" IEEE Trans. on Instrum. and Meas., vol. 41, N°5 oct. (1992)
- [50] Société EG&G Instruments, Princeton Applied Research.
- [51] A. Herpin "Théorie du magnétisme" Presses Universitaires de France (Paris), p. 831 (1968).
- [52] M.P. Le Guen "Etude et réalisation d'un générateur de courant : Application à l'étude des mécanismes d'approche à saturation dans les tores ferrimagnétiques polycristallins de dimensions réduites", Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1987).
- [53] J. Smit, H.P. Wijn "Les ferrites" Bibliothèque technique Philipps, Dunot Paris, p. 170, (1964).
- [54] A. Globus, R. Valenzuela Monjaras "Influence of the deviation from stoichiometry on the magnetic properties of Zn-rich NiZn ferrites" IEEE Trans. On Magn., vol. Mag-11, n°5, sept. (1975).
- [55] HP-Vee, logiciel commercial de programmation graphique de la société Hewlett Packard.
- [56] R. Landauer "Electrical Transport and optical properties of inhomogeneous media" AIP conference proceedings, 2 (1978).
- [57] J.L. Greffe and C. Grosse "Dielectric properties of heterogeneous materials" P.I.E.R. 6, Elsevier (1992).
- [58] M. Le Floch, J.L. Mattei, P. Laurent, O. Minot, A.M. Kohn "A physical model for the heterogeneous magnetic materials" J. of Mag. Mag. Mat., 140-144, pp. 2191-2192 (1995)
- [59] S. Berthier "Optique des milieux composites" Polytechnica (1993)
- [60] R. Landauer "The electrical resistance of binary metallic mixtures" J. of Appl. Phys. Vol 23 N°7, pp. 779-784 (1952)
- [61] R. Clausius "Die mechanische wärmetheorie. Zweite auflage, abschnitt III" Druck and verlag, Braunschweig, pp. 481-502 (1876)
- [62] O.F. Mossotti, *Mem. Di Matem. e Fisica di Moderna*, p. 49, (1846)
- [63] H.A. Lorentz "Ueber die beziehung zwischen der fortpflanzungsgeschwindigkeit des liches und der körperdichte" Ann. Phys. und Chem. , pp. 641-665 (1880)
- [64] J.C. Maxwell-Garnett "Colours in metals glasses in metallic films" Transactions of the Royal Society London , vol. CCIII, pp.385-420 (1904)
- [65] P. Weiss "L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique" J. de Phys., 6, p.661-690 (1907).
- [66] L.D. Landau, E.M. Lifshitz "Electrodynamics of continuous media" 2^e ed., Pergamon Press (1984).

- [67] D.A.G. Bruggeman
"Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen - I" Ann. Phys. (Leipzig), vol. 24, N°5, pp. 636-679 (1935)
"Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen - II" Ann. Phys. (Leipzig), vol. 25, pp. 645-672 (1936)
"Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen - III" Ann. Phys. (Leipzig), vol. 29, pp. 160-178 (1937)
- [68] A. Sihvola, J.A. Kong "Effective permittivity of dielectric mixtures" Rapport technique M.I.T., août (1986)
- [69] H. Looyenga, "Dielectric constants of heterogeneous mixtures" Physica, **31**, p. 401-406 (1965).
- [70] K. Lichtenecker, K. Rother "Die Herleitung das logarithmischen mischungsgesetzes aus allgemeinen prinzipien der stationären strömung" Phys. Zeitschr., **32**, p. 255-260, (1931)
- [71] Lord Rayleigh "On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium" Phys. Magn., **34**, pp.481-502, (1892)
- [72] L.K.H. Van Beek "Dielectric behaviour of heterogeneous systems" Progress in Dielectrics, vol 7, pp. 69-114 (1967)
- [73] E.C. Stoner, "The demagnetizing factors for ellipsoids", SER. 7, vol. 36, N° 263, décembre (1945).
- [74] R.C. Mc Phedran, D.R. Mc Kenzie "The conductivity of lattices of spheres-I- The simple cubic lattice", Proc. R. Soc. Lond. A., vol. 359, p. 45-63 (1978).
- [75] W.T. Doyle, I.S. Jacobs, "Particle interaction model of permittivity enhancement in metal insulator composites", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 195, p. 165-168 (1990).
- [76] W.T. Doyle "Particle clustering and dielectric enhancement in percolating metal insulator composites", J. Appl. Phys., **78** (10), p. 6165-6169, nov. (1995)
- [77] D.S. McLachlan "Equations for the conductivity of macroscopic mixtures" J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 19, p. 1339-1354 (1986).
- [78] D.S. McLachlan, "An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures" J. Phys. C : Solid State Phys. vol. 20, p. 865-877 (1987).
- [79] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham "Electrical resistivity of composite" J. Am. Ceram. Soc. Vol 73, N° 8, p. 2187-2203 (1990).
- [80] D.S. McLachlan, H. White, "Equation for the permeabilité of binary magnetic mixtures" J. of Mag. Mag. Mat., 67, p.37-42, (1987).
- [81] E. Issac "Modélisation hyperfréquence et mesures des propriétés radioélectriques de matériaux composites", Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1991).

- [82] O. Minot "Approches physique, analytique et numérique du rôle des effets démagnétisant dans les milieux magnétiques hétérogènes" Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne occidentale (1998).
- [83] Z. Hashin, S. Shtrikman "A variational approach to the effective magnetic permeability of multiphase materials" *J. Appl. Phys.*, vol 33, N° 10, p. 3125-3131 oct. (1962).
- [84] D. Stroud "Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material" *Phys. Rev. B* vol 12, N°8 oct. (1975).
- [85] O. Levy, D. Stroud "Maxwell Garnett theory for mixtures of anisotropic inclusions : application to conducting polymers" *Phys. Rev. Vol* 56, N°13, oct. (1997).
- [86] C.J.F. Böttcher, "Theory of electric polarization", sec. Ed., vol. I, Elsevier, Sc. Publishers B.V.
- [87] J.L. Mattei, P. Laurent, O. Minot, M. Le Floch "Theoretical and experimental modelling of composites with oriented soft magnetic particles" *J. of Mag. Mag. Mat.* 160 p. 23-24 (1996).
- [88] Opéra 2D "Design software for Electromagnetic devices Vector Field", Oxford (1993).
- [89] C.G. Granqvist, O. Hunderi "Conductivity of inhomogeneous materials : Effective-Medium Theory with dipole-dipole interaction" *Phys. Rev. B*, vol 18, N°4, pp.1554-1561, août (1978).
- [90] J.L. Mattei, P. Laurent, A. Chevalier, M. Le Floch "Application of an Effective Medium Theory to composite materials with randomly dispersed particles of specific shape" *J. de Phys. IV*, N°7, C1-547 (1997).
- [91] M. Le Floch, A.M. Konn, Ph. Talbot, J.L. Mattei and G. Menexiadis " Susceptibility measurement in diluted media" *J. Mag. Magn. Mat.* Vol. 104-107, p. 1591-1592 (1992).
- [92] J.L. Mattei, A.M. Konn, M. Le Floch "Magnetic behavior of heterogeneous magnetic materials" *IEEE Trans. on Instr. Meas.*, vol. 42, N°2, p. 121-125, (1993).
- [93] A. Globus et M. Guyot "Control of the Susceptibility Spectrum in Polycrystalline Ferrite Materials and Frequency Threshold of the Losses" *IEEE Trans. On Magn.*, vol. 6, N°3, p. 614-617 (1970).
- [94] Société HÖGANÄS AB, S26383 Höganäs Suède.
- [95] R.M. Bozorth, "Ferromagnetism", 7^{ème} ed., IEEE press, New-York, p. 870 (1963).
- [96] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques Philips, Dunod Paris, p. 266 (1964).
- [97] G.T Rado, R.W. Wright, W.H. Emerson " Ferromagnetism at very high frequencies. Two mechanisms of dispersion in a ferrite" *Phys. Rev.*, vol. 80, p. 273-280, oct. (1950).
- [98] F. Brown, Ch. Gravel "Domain rotation in nickel ferrite" *Phys. Rev.*, 97, p. 55-59 (1955).

- [99] F. Boust, J. Planes, D. Rousselle, D. Autissier "Perméabilité radiofréquence des composites ferro ou ferrimagnétique" J. Caract. Microondes Mat., Brest, INV.SII, 19-21 octobre (1994).
- [100] T. Nakamura, T. Tsutaoka, K. Hatakeyama " Frequency dispersion of permeability in ferrite composite materials" J. Mag. Mag. Mat., 138, p. 319-328 (1994).
- [101] A. Globus et P. Duplex "Méthode de séparation des mécanismes de susceptibilité magnétique" C. R. Acad. Sc. Paris t. 262, p. 1188-1191 mai (1966).
- [102] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p.263 (1964).
- [103] D. Rousselle, F. Ravel "Etude du rôle de la microstructure sur les propriétés électromagnétiques du fer ex-carbonyl" J. Physique IV, vol.2 N°3, pp. C3_65-C3_71, décembre (1992).
- [104] A.K. Wienberg "Permeability, electrical conductivity, dielectric constant, and thermal conductivity of a medium with spherical and ellipsoidal inclusions" Soviet Physics-Doclady, Vol. 11, N°7, p. 593-595, janvier (1967).
- [105] S. Berthier "Optique des milieux composites", Polytechnica, p.79 (1993).
- [106] P.J. Van der Zaag, J.J. M. Ruigrok, A. Noordermeer, M.H.W.M. Van Delden, "The initial permeability of polycrystalline MnZn ferrites : the influence of domain and microstructure", J. of Appl. Phys., **74** (6), sept. (1993).
- [107] J. Smit, H.P. Wijn "Les ferrites" Bibliothèque technique Philipps, Dunot Paris, p. 67, (1964).
- [108] A. Herpin "Théorie du magnétisme" Presses Universitaires de France (Paris), p. 749 (1968).
- [109] A. Berthault, D. Rousselle, P.G. Zerah "Magnetic properties of permalloy microparticles" J. Mag. Mag. Mat., vol. 112, p. 477-480 (1992).
- [110] G. Viau, J.L. Forveille, F. Ravel, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet "Perméabilité de matériaux composites à base de particules sphériques et monodisperses de cobalt-nickel" J. Caract. Microondes Mat., Brest, SI.27, 19-21 Octobre (1994).
- [111] A. Chevalier, J.L. Mattei, M. Le Floch, " Propriétés hyperfréquences de matériaux composites à base de poudres de ferrites doux", J. Caract. Microondes Mat., Le Touquet, P1-21, 13-15 mai (1998).
- [112] Bloembergen, "Magnetic resonance in ferrites" Proc. I.R.E., 44, p. 1259-1269, (1956).
- [113] L. Landau, E. Lifshitz "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies" Phys. Z. der Soviet Union, vol. 8, p. 153-169 (1935).
- [114] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques Philips, Dunod Paris, p. 105 (1964).
- [115] T.L. Gilbert "A Lagrangian formulation to the gyromagnetic equation of the magnetization field" Phys. Rev., vol. 100, N°4, pp. 1243, novembre (1955).

- [116] C. Kittel "On the theory of ferromagnetic resonance absorption" *Phys. Rev.*, 73, p. 155-161 (1948).
- [117] E. Schlömann, "Microwave behaviour of partially magnetised ferrites", *J. of Appl. Phys.*, vol.41, N°1, pp.204-214 (1970).
- [118] J.P. Bouchaud, P.G. Zérah, "Spontaneous resonances and universal behaviour in ferrimagnets : effective medium theory", *Phys. Rev. Letters*, vol. 63, N°9, pp. 1000-1003 (1989).
- [119] K. Berthou-Pichavant, "Contribution à la modélisation des ferrites non saturés en hyperfréquences", Thèse de doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale (1996).
- [120] A. Chevalier, F. Le Flo'h, J.L. Mattei, Ph. Talbot and M. Le Flo'h, "Spin resonance in soft magnetic materials : a surprising effect of the magnetic load", *J. de Phys. IV*, vol. 8, Pr2, p. 417-420, juin (1998).
- [121] P.M. Jacquart "Etude et caractérisation hyperfréquence des propriétés électromagnétiques de matériaux inhomogènes très anisotropes : Mélanges conducteurs-diélectriques" Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris IV (1994).
- [122] O. Minot, A. Chevalier, J.L. Mattei and M. Le Flo'h, "Modelling of composite magnetic materials in the quasistatic range", *J. de Phys. IV*, vol. 8, Pr. 2, p. 615-618, juin (1998).
- [123] A. Globus "Some physical considerations about the domain wall size theory of magnetisation mechanisms" *J. de Phys. suppl. C1*, 38, p.1-15 (1977).
- [124] D. Autissier, A. Podembski, C. Jacquioid, " Microwaves Properties of M and Z Type Hexaferrites", *J. Phys. IV France*, 7, C1-409 C1-412, (1997).
- [125] M. Guyot, V. Cagan "Temperature dependence of the domain wall mobility in YIG, deduced from the frequency spectra of the initial susceptibility of polycrystals" *J. Mag. Mag. Mat.*, 27, p. 202-208 (1982).
- [126] J. Smit, H.P. Wijn "Les ferrites" Bibliothèques techniques Phillips, Dunot, p. 62, (1964)
- [127] A. Chevalier, F. Le Flo'h, A.M. Konn Martin and M. Le Flo'h, "Influence of the molding pressure on the magnetic properties of soft ferrite composite materials", *J. Phys. IV*, vol.8, Pr 2, p.413-416, juin (1998).
- [128] A. Chevalier, M. Le Flo'h, "Influence des contraintes de matriçage sur la fréquence de gyrorésonance dans les matériaux composites à base de ferrites doux", *J. Caract. Microondes Mat.*, Le Touquet, P1-19, mai (1998).
- [129] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p.161 (1964).
- [130] A. Herpin "Théorie du magnétisme" Presses Universitaires de France (Paris), p. 363 (1968).
- [131] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p.183-184 (1964).

- [132] R.M. Bozorth, "Ferromagnetism", 7^{ème} ed., IEEE press, New-York, p. 612 (1963).
- [133] M. Le Floch, A. Globus "Effects of perpendicular stresses on the magnetization processes of polycrystalline magnetic materials" J. Appl. Phys., 61(10), may (1987).
- [134] J. Smit, H.P. Wijn, "Les ferrites", Bibliothèques techniques, Phillips, Dunot Paris, p.185 (1964).
- [135] S. Chikazumi "Physics of magnetism", J. Willey and Sons, New-York, London, p.138 (1964).
- [136] J.L. Snoek, "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one megacycle" Physica, 14, p. 207-217 (1948).

Alexis CHEVALIER

Etude expérimentale, élaboration et modélisation de matériaux composites à base de poudres magnétiques douces.

Thèse, Brest 1998

Résumé

Les procédés de dépôts en couche épaisses, que l'on retrouve dans la mise en œuvre des systèmes de communications et de détections, sont à l'origine de l'intérêt croissant pour les matériaux magnétiques composites. Ces matériaux sont obtenus par mélange, en proportions variables, d'une ou plusieurs poudres magnétiques choisies en fonction de leurs propriétés originales et de poudres non magnétiques.

Ce travail est une étude fondamentale des propriétés magnétiques des matériaux composites, et a pour but la modélisation de leur susceptibilité magnétique en champ faible.

Le modèle que nous proposons pour décrire les propriétés magnétiques de ces matériaux composites est issu, comme la majorité des lois de mélanges, d'une théorie de champ moyen. L'intérêt de ce modèle est de présenter une forme analytique compacte qui ne fait intervenir qu'un nombre restreint de paramètres dont le sens physique a été défini dans cette étude.

Le premier paramètre est la susceptibilité intrinsèque χ_i , liée aux propriétés magnétiques des constituants du mélange. L'étude expérimentale, menée sur des composites à base de poudre de ferrites, a permis de montrer que l'aimantation de ces matériaux composites se fait principalement par rotation des moments ce qui nous a conduit à identifier χ_i à la susceptibilité rotationnelle de la poudre magnétique utilisée. Le second paramètre intervenant dans notre modèle est le coefficient effectif de forme N , lié au caractère dispersé de la matière. Il tient compte de manière globale de l'ensemble des interactions qui dépendent à la fois de la forme des particules et de leurs arrangements sous forme d'agrégats.

L'aptitude du modèle à prédire les comportements de la susceptibilité magnétique des matériaux composites a été vérifiée de façon expérimentale du domaine statique jusqu'aux hyperfréquences.

Mots-clés

Matériaux hétérogènes. Composites magnétiques doux. Modélisation. Effets démagnétisants. Susceptibilité magnétique. Propriétés magnétiques hyperfréquences. Effets des contraintes. Mécanisme d'aimantation. Caractérisation magnétique.