

## INTRODUCTION

Ces dernières années, le génie électrique a connu de grands bouleversements. A l'exception de l'appareillage de distribution, nous avons assisté à une nette augmentation des fréquences de fonctionnement des dispositifs d'électrotechnique. Cette évolution s'explique, d'une part, par la volonté d'augmenter le rapport puissance/poids des machines ou des alimentations à découpage et, d'autre part, par l'avènement de l'association machines alternatives-onduleurs à modulation de largeur d'amplitude (MLI). Mais cette augmentation ne va pas sans poser quelques problèmes et celui des pertes électromagnétique en est un des plus délicats. L'optimisation des dispositifs électrotechniques à fréquence élevée passe, donc, par une évolution des matériaux magnétiques.

Dans le cas des machines à grande vitesse (actuellement jusqu'à 30 000 tr/min et dans l'avenir, 100 000 tr/min), il semble que des solutions intéressantes aient été trouvées. Les nouvelles tôles de fer à 6,5% de silicium paraissent particulièrement adaptées aux machines de plus d'un kilo-Watts, alors que les solutions utilisant des poudres de fer donnent de bons résultats pour les petites puissances.

Dans le cas des convertisseurs statiques (alimentations à découpage, hacheurs, onduleurs MLI...) le problème est naturellement résolu par l'utilisation de ferrites. Pourtant, les ferrites MnZn pour moyenne fréquence (quelques MHz) montrent leurs limites dans les applications à forte puissance. Leurs faibles inductions à saturation ne permettent pas de diminuer efficacement les volumes, les risques d'emballement thermique limitent leurs températures d'utilisation et leurs forts champs d'anisotropie imposent souvent de surdimensionner leurs sections ou de bobiner un grand nombre de spires. De plus, leur perméabilité modeste les rendent mal adaptés à de nombreuses autres applications d'électronique de puissance et de compatibilité électromagnétique (CEM): filtrage passif, inductance de mode commun, transformateurs différentiels, interrupteurs magnétiques...

En fait, de nombreux problèmes, parmi ceux cités, auraient pu être résolus par l'apparition sur le marché, vers la fin des années 70, des matériaux ferromagnétiques amorphes. Même si les amorphes à base de fer ont pu trouver leur voie dans certaines applications très particulières de la distribution, ils n'ont jamais connu, en électronique de puissance, le succès qu'auraient pu laisser prévoir leurs propriétés. Leur métastabilité structurale a, certainement à tort, effrayé les utilisateurs potentiels. Il faut également souligner que les amorphes les plus intéressants pour les moyennes fréquences, contiennent une forte proportion de cobalt, ce qui ne laisse prévoir aucune baisse significative de leur coût.

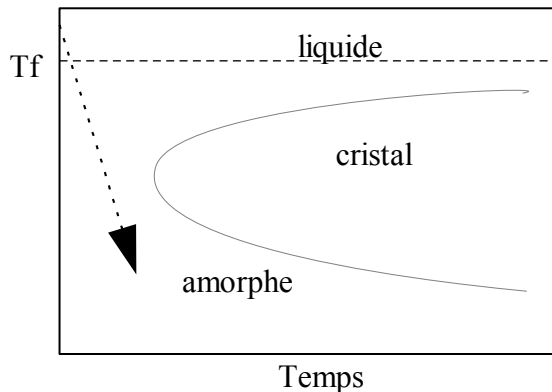
## MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES AMORPHES

### Elaboration d'un matériau ferromagnétique amorphe

#### *L'état amorphe ou vitreux de la matière*

L'état vitreux n'est pas à proprement parler un état de la matière: il correspond plutôt à un prolongement de l'état liquide, présentant un aspect solide. Les verres admettent une valeur infinie de viscosité si la température ambiante est inférieure à la température de transition vitreuse,  $T_g$ . Au delà de  $T_g$ , le verre se comporte comme un liquide très visqueux jusqu'à la cristallisation. En principe, toutes les substances pourraient exister à l'état amorphe; il suffirait de les refroidir suffisamment rapidement pour figer, à état solide, le désordre topologique du liquide. En pratique, les matériaux amorphes sont des matériaux qui cristallisent lentement (cas

du quartz) ou qui ne cristallisent pas (cas de certaines roches). Les transformations de phases sont schématisées Figure 1 sur le diagramme, dit TTT, (temps, température, transformation).



**Figure 1 :** Diagramme TTT

Pour passer à l'état vitreux, la trajectoire du refroidissement ne doit pas couper la courbe. Cette courbe est définie pour un taux de cristallinité donné. La position de la pointe de la courbe dépend du rapport entre la température de fusion et la température de transition vitreuse.

### ***Les verres métalliques***

Les métaux purs, par contre, cristallisent trop rapidement pour qu'il soit techniquement possible de les obtenir à l'état vitreux (la vitesse de refroidissement devrait être de l'ordre de  $10^{10}$  K/s). Il est donc nécessaire de composer des alliages contenant des éléments *amorphisants*, c'est à dire des éléments qui se figent dans cet état en refroidissant naturellement (silicium, bore, phosphore...). Toutefois, pour obtenir des propriétés intéressantes, les verres métalliques doivent contenir une forte proportion de métal. Il faut donc avoir recours à diverses méthodes de refroidissement ultra-rapide, dites hypertrempe qui correspondent à des vitesses de l'ordre de  $10^6$  K/s pour les alliages contenant environ 20% de métalloïdes.

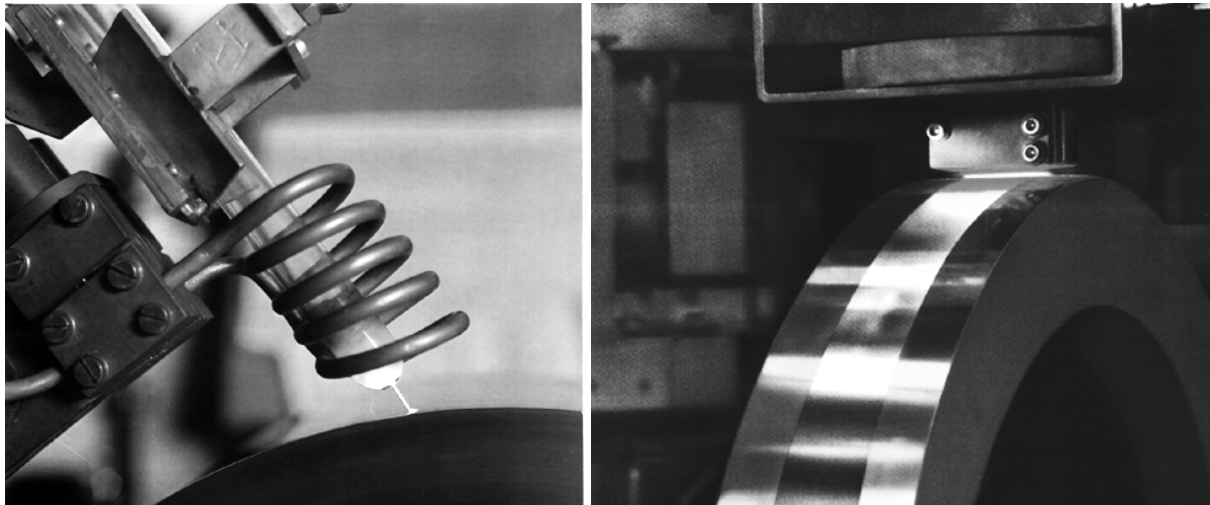
Les principales méthodes sont:

- la diffusion de gouttelettes d'alliage sur un substrat froid,
- la coulée continue dans un liquide, qui permet d'obtenir des fils,
- la coulée continue sur substrat mobile (*cf.* sections suivantes), qui est actuellement la plus utilisée parcequ'elle permet d'obtenir des matériaux intéressants pour la mécanique et le magnétisme.

### ***Fabrication d'un verre métallique***

On distingue deux procédés de fabrication de rubans amorphes, le *melt spinning* et le *planar flow* (Figure 2). La première méthode consiste à projeter l'alliage en fusion sous pression, sur une roue froide tournant à grande vitesse (environ 30 m/s). Le liquide se solidifie au contact de la roue, tout en étant entraîné. On obtient de la sorte un ruban continu de quelques mm de largeur. Dans la seconde méthode, on utilise une buse avec une fente (à la place d'un trou) placée très près de la roue. Dans ce cas les rubans peuvent atteindre une largeur de 25 cm.

En raison des très grandes vitesses de trempe nécessaires à l'obtention de tels matériaux (de l'ordre de  $10^5$  à  $10^8$ °C/min), et en raison des constantes de propagation de la chaleur, l'épaisseur de ces matériaux ne peut excéder 50µm.



**Figure 2** : Dispositifs de trempe rapide sur simple roue : à gauche, melt spinning, à droite, planar flow.

### *Propriétés générales des verres métalliques*

Leurs propriétés particulières sont dues essentiellement à l'organisation chimique. Les verres, comme les liquides, présentent un ordre atomique dont la portée est de quelques distances inter-atomiques. C'est cet ordre à courte distance qui permet l'existence de phénomènes ordonnés comme le ferromagnétisme. Pourtant, il n'existe pas, dans ces matériaux, d'ordre chimique à grande distance. La répartition des atomes ne se fait pas suivant un ordre établi comme dans les cristaux, mais aléatoirement. Cette absence d'ordre à l'échelle macroscopique est à l'origine de leurs propriétés macroscopiques particulières.

Quatre conséquences découlent de cette organisation chimique des amorphes:

- ils sont dans un état thermodynamique métastable, c'est à dire qu'ils ne sont pas en équilibre thermodynamique absolu. Cet état représente un minimum local, mais non absolu, de l'énergie libre.
- ils sont chimiquement isotropes.
- ils sont homogènes, il n'y a pas de joints de grains.
- les distances entre plus proches voisins sont supérieures à celle des alliages cristallins de même composition.

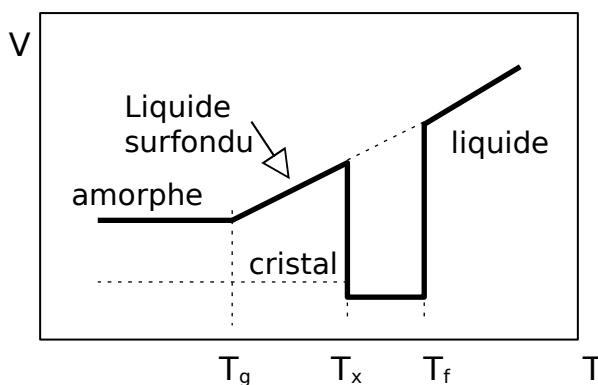
Les avantages qui en découlent sont les suivants:

- ⇒ ils sont mécaniquement isotropes (au moins dans le plan, leur géométrie étant généralement planaire),
- ⇒ ils ont une anisotropie magnétocristalline nulle,
- ⇒ ils sont très ductiles car ils ne sont pas fragilisés par les joints de grains (où se produisent les amorces de rupture). Leur limite élastique peut atteindre 4500 MPa (presque deux fois plus qu'un acier de haute résistance) lorsqu'ils sont utilisés brut de trempe,
- ⇒ les mouvements de parois sont moins gênés, le champ coercitif est donc faible,

- ⇒ la résistivité, pour la même composition, est plus forte qu'à l'état cristallin, les pertes électromagnétiques sont plus faibles,
- ⇒ une direction privilégiée d'aimantation peut être facilement induite par des traitements magnéto-thermiques ou thermo-mécaniques *ad hoc*.

Cette structure amène également les inconvénients suivants:

- ⇒ ils risquent de cristalliser à basses températures sans causes apparentes, ou en cas de choc thermique.
- ⇒ les caractéristiques sont rapidement altérées en utilisation continue au-delà de 200°C, ils doivent donc être utilisés en deçà de 150°C.
- ⇒ leur point de Curie est bas (300 à 400°C) et donc leur aimantation diminue rapidement avec la température.



**Figure 3 :** Evolution du volume molaire en fonction de la température et de l'état

### ***Cristallisation ou dévitrification des verres métalliques***

Comme l'état vitreux est un état métastable, le matériau est susceptible de subir un changement d'état sans aucune cause extérieure particulière. Nous voyons sur le diagramme TTT que la cristallisation peut intervenir à n'importe quelle température pourvu que le temps écoulé depuis le passage à l'état amorphe soit suffisamment long. Cette perspective est vraisemblablement à l'origine du faible développement qu'ont connu ces matériaux en dépit des propriétés intéressantes qu'ils présentent. Toutefois, il paraît acquis aujourd'hui que ces craintes étaient non fondées. Depuis leur introduction sur le marché, il y a 15 ans, aucun cas de changement d'état d'un composant magnétique à noyau amorphe n'a été relaté.

Cependant, il est clair que leur température de fonctionnement doit rester dans tous les cas raisonnable (en général 150°C). Dans le cas contraire, la cristallisation peut se produire et les propriétés du matériau s'en trouvent irrémédiablement dégradées. Dans le cas des verres métalliques, la présence de plus de deux éléments (métalliques et non métalliques) a pour conséquence de produire la cristallisation de plusieurs composés à des températures propres à chaque composé. Il est possible de mettre en évidence les pics de cristallisation par analyse thermique (voir Figure 7). La température de cristallisation (en général plus de 450°C) reste toutefois très au-dessus de la température de Curie (entre 150 et 400°C pour les compositions usuelles).

## Propriétés mécaniques des verres métalliques

L'homogénéité chimique des verres métalliques est très importante pour les propriétés mécaniques. L'absence de joints de grains et de direction privilégiée fait qu'il n'existe pas de plan de glissement : la limite élastique est donc très élevée dans ces matériaux (de l'ordre de 3 GPa). Leur module d'élasticité valant environ 100 GPa, leur déformation dans le domaine élastique dépasse 2.5%. C'est pourquoi une partie importante des verres métalliques sont produits pour la fabrication de béton préarmé. Les bandes de quelques mm de largeur et quelques cm de longueur sont mélangées dans le béton liquide. La dureté importante (900 Vickers) alliée à une forte perméabilité font que les amorphes magnétiques sont très performants pour les têtes de lecture magnétiques.

## Propriétés magnétiques des verres métalliques

### *Aimantation et point de Curie*

Les conséquences du désordre à grande distance et de l'augmentation des distances interatomiques (voir Figure 3) ont pour conséquence de réduire sensiblement l'induction à saturation et drastiquement le point de Curie dans les verres par rapport à un matériau cristallin de même composition. Cela est illustré par quelques données numériques comparatives (Tableau 1).

Composition	Structure	Aimantation à 0 K	Résistivité	Limite élastique	Point de Curie	Aimantation à 150°C
Fe78B13Si9	amorphe	1.56 T	120 $\mu\Omega/cm$	3000 MPa	350°C	20%
Fe82Si18	cristalline	1.55 T	99 $\mu\Omega/cm$	70 MPa	700°C	2%

**Tableau 1** : Comparaison de matériaux amorphes et cristallins

Le fait que l'amorphe ait une induction à saturation sensiblement égale pour une teneur en fer inférieure, n'a pas de rapport direct avec la structure amorphe. En fait les spins non appariés des couches externes des métalloïdes de l'alliage, "captent" une partie des spins non appariés de la couche 3d du fer, diminuant ainsi l'aimantation plus rapidement que par dilution. Le bore, qui ne possède qu'un spin non apparié, diminue moins l'aimantation de l'alliage que le silicium qui en possède deux. A composition égale, l'aimantation absolue, *i.e.* à 0°K, est sensiblement la même dans le cas amorphe et cristallin.

Il reste que la nécessaire présence d'éléments amorphisants dans l'alliage limite l'induction à saturation de ces matériaux et que leurs pertes restent assez élevées en haute fréquence pour les matériaux amorphes à haute induction. Un aperçu des propriétés générales des amorphes est donné en annexe.

### *Influence du type de traitement thermique*

#### Le recuit de détentionnement

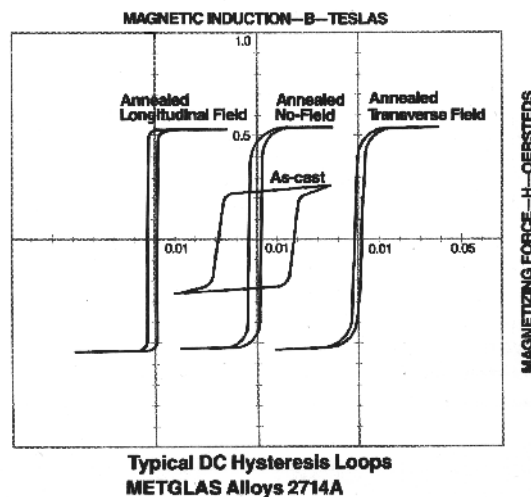
En général, dans les matériaux magnétiques cristallins, l'anisotropie est dominée par l'anisotropie magnétocristalline. Dans le cas des verres métalliques, cette dernière est nulle en raison du désordre à grande échelle : il ne peut apparaître d'axe privilégiés puisque tous sont équivalents. C'est l'anisotropie magnétoélastique qui domine en raison d'importantes contraintes internes liées à la solidification rapide. Ces contraintes s'expliquent par le fait que la vitesse de refroidissement n'est pas la même sur la face du ruban côté roue et sur celle côté air. Cet effet est d'autant plus important que le coefficient de magnétostriction est grand, ce qui est

le cas pour la plupart des verres métalliques ( $\lambda_s \approx 20 \cdot 10^{-6}$ ) à l'exception de certains alliages à base de cobalt.

Pour les utilisations en génie électrique, il est nécessaire de faire subir à ces matériaux un recuit de détensionnement pour réduire les contraintes internes. Ce recuit s'accompagne d'une diminution de l'anisotropie magnétoélastique, donc de l'anisotropie totale et, par suite, du champ coercitif. L'élévation de la température en augmentant la mobilité des atomes permet de favoriser un arrangement microscopique plus homogène ce qui conduit à un état plus stable sur le plan thermodynamique. Ceci explique notamment que le point de Curie soit sensiblement plus élevé après un recuit.

Cette diminution de l'anisotropie s'accompagne d'une augmentation de la perméabilité initiale (elle aussi gouvernée par le couplage magnétoélastique) et, parallèlement au champ coercitif, des pertes électromagnétiques.

Les traitements thermiques sont réalisés dans des fours électriques classiques non inductifs, à des températures de l'ordre de 400°C pour des durées comprises entre 1 et 2 heures. Le traitement optimum dépend évidemment de la composition de l'alliage.



**Figure 4 :** Effet des recuits sur les cycles d'un alliage à base de cobalt

#### Induction d'une anisotropie par des recuits spécifiques

Certaines actions extérieures peuvent favoriser l'apparition d'anisotropies induites lorsqu'elles sont appliquées pendant le recuit. Ainsi l'application d'un champ magnétique permet d'induire une anisotropie dans le sens du champ appliqué. Ainsi un champ longitudinal (dans le sens du ruban) induit une anisotropie axiale révélée par un cycle d'hystérésis qui devient rectangulaire et des domaines magnétiques transversaux. De même un champ magnétique transversal induit une anisotropie transverse qui se manifeste par un cycle d'hystérésis plat et des domaines transversaux (voir Figure 4).

Les traitements thermo-mécaniques sont aussi particulièrement intéressants. En pratique, seul le recuit sous contrainte de traction est possible. Quel que soit le signe du coefficient de magnétostriction, positif ou négatif, l'anisotropie induite sera transversale.

Dans tous les cas, les mécanismes qui donnent naissance à l'anisotropie induite ne sont pas bien connus, d'autant que les traitements thermiques se font à des températures de recuit supérieures au point de Curie.

D'une manière générale, les dénominations suivantes sont utilisées pour désigner les formes de cycles d'hystérésis.

- X** : cycle "rond", traitement classique;
- Z** : cycle "carré", traitement sous champ longitudinal;
- F** : cycle "plat", traitement sous champ transverse.

### Le recuit par effet Joule

Il est possible d'effectuer des traitements rapides par effet Joule en faisant passer un courant dans le ruban. Comme les verres métalliques sont relativement résistifs, ils se prêtent bien à ce type de recuit. La durée du recuit optimal est de l'ordre d'une minute avec une densité de courant d'environ 20 A/mm<sup>2</sup>. Les propriétés obtenues sont comparables à celle des recuits classiques.

## **MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES NANOCRISTALLINS**

### **Introduction**

Au milieu des années 80, certains travaux ont porté sur la stabilisation des amorphes, par substitution des métaux (principalement sur les alliages à base de fer du type S3A). Ces études ont montré que certains éléments, tels le molybdène, le tantale et particulièrement le niobium, permettent d'augmenter notablement leur température de cristallisation. D'autres travaux avaient montré les effets bénéfiques de la cristallisation de surface.

La découverte des nanocristallins intervient en 1988 avec Yoshisawa du laboratoire Hitachi Metals : ce sont les alliages "Finemet" de composition  $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{22,5-X}B_X$ .

La grande révolution des nanocristallins, c'est qu'ils réunissent à la fois les avantages des amorphes à base de fer (matériaux peu coûteux, induction > 1 T) et ceux des amorphes à base de cobalt (coercivité statique < 1 A/m, faibles pertes HF, perméabilité relative > 100 000). A cela il faut ajouter une très bonne stabilité thermique. De plus, la coulée continue permet de fabriquer 30 m de ruban/s, dans son épaisseur et sa largeur finale. Il ne reste plus qu'à les recuire, après les avoir enroulés dans la forme finale du circuit magnétique. Il ne fait aucun doute que, si leur production atteint des quantités suffisantes, ils deviendront beaucoup moins cher que leurs concurrents (les procédures de fabrication des ferrites sont très complexes et les alliages de type permalloy contiennent une majorité de nickel, qui reste un métal cher).

Aujourd'hui les nanocristallins sont commercialisés et leurs procédures de fabrication industrielle sont bien maîtrisées. Pourtant, l'origine de leurs propriétés n'est pas encore bien connue et fait toujours l'objet de nombreuses publications. En particulier, nous savons que le composé cristallin a, pour des cristaux de dimensions macroscopiques, une constante d'anisotropie assez grande ( $\approx 8$  kJ/m<sup>3</sup>) alors que celle du nanocristallin est très faible (de l'ordre de 10 J/m<sup>3</sup>). Ce phénomène est, en général, expliqué par un effet de moyenne à l'échelle microscopique, les dimensions des cristaux étant inférieures à la longueur d'échange. Cependant, cette interprétation suppose que l'on ne prenne pas réellement l'influence de la matrice amorphe en compte. Même si tout porte à croire qu'il existe un couplage entre grains par-delà la phase amorphe, le rôle du couplage entre les cristaux et la matrice amorphe n'est certainement pas négligeable.

### **Qu'est-ce qu'un matériau nanocristallin ?**

Les matériaux nanocristallins sont des matériaux dont les cristaux ont une taille de l'ordre du nanomètre. Ils peuvent exister sous formes:

- de couches minces,
- de poudres, obtenues par atomisation,
- de poudres, obtenues par broyage,
- de précipités d'une phase minoritaire, peu soluble dans la phase majoritaire,
- de rubans, obtenus par cristallisation contrôlée de rubans amorphes de composition *ad-hoc* (dans ce cas, les cristaux ont la forme de sphères distribués dans la matrice amorphe résiduelle).

A l'heure actuelle, les matériaux ferromagnétiques nanocristallins sont essentiellement fabriqués à partir d'amorphes pour des raisons de potentialité technique. De plus, la maîtrise du procédé d'élaboration acquis sur les verres métalliques rend leur fabrication aisée sur le plan industriel.

Il existe, aujourd'hui, deux familles principales d'alliages amorphes permettant d'obtenir des matériaux ferromagnétiques nanocristallins :

- La famille de composition  $FeMB$  qui peut comporter différents éléments d'addition (les compositions les plus courantes contiennent entre 85 et 90 % atomiques de fer). Les nanocristallins issus de cette famille ont l'avantage de posséder un moment magnétique à saturation relativement important (de 1,55 à 1,7 T) mais leur coercivité reste trop élevée pour supplanter les matériaux amorphes à haute induction ou les tôles enrichies en silicium (6,5% massique).
- La famille Finemet®, historiquement plus ancienne, de composition  $Fe_{73,5}Nb_3Cu_1Si_xB_{22,5-x}$  (où  $x$  vaut en général 13,5 ou 15,5 at.%) dont nous avons énoncé les principaux avantages dans l'introduction.

## **Elaboration d'un matériau ferromagnétique nanocristallin**

### ***Intérêt de la nanocristallisation***

L'intérêt est de bénéficier des avantages des matériaux cristallins sans pour autant se priver des avantages apportés par les matériaux amorphes, c'est à dire, essentiellement d'obtenir les caractéristiques magnétiques des amorphes avec une meilleure stabilité thermique. Comme nous l'avons vu, les propriétés particulières des amorphes proviennent de leur structure désordonnée (à grande distance) et de leur homogénéité. Ces conditions peuvent être réalisées avec un matériau composé de très petits cristaux orientés aléatoirement, répartis de manière homogène et sans joint de grains.

### ***Contrôle de la cristallisation***

Les essais de dévitrification sur des amorphes classiques ont montré que les cristaux croissent trop vite et s'agrègent rapidement par amas.

La première condition est donc d'avoir une nucléation simultanée du plus grand nombre de cristaux avec une répartition homogène dans le volume: c'est le rôle de l'élément germinateur.

La deuxième condition est de contrôler la croissance de manière à ce que chaque grain soit isolé des autres par la phase amorphe: c'est le rôle de l'inhibiteur de croissance.

## **Alliages spécifiques de type Finemet**

Historiquement, l'idée est venue des observations faites sur des alliages de type  $Fe_{79-x}B_{16}Si_5M_x$  (avec  $M=Cr, Mo, Nb, Ni$ ). Les recuits à plus haute température menaient à des pertes en haute fréquence plus faibles. Il s'est avéré que cela s'expliquait par l'apparition d'amas cristallins dont l'effet était de subdiviser les domaines magnétiques. A partir de là, on



pouvait espérer trouver une composition de l'alliage optimisée, conduisant à des propriétés améliorées en haute fréquence. Cependant, les études sur les amorphes ont été pratiquement abandonnées, les milieux scientifiques et industriels considéraient ces matériaux comme des curiosités scientifiques sans avenir. Seuls les Japonais, qui à ce moment accusaient un retard notable dans ce domaine, ont cru à l'avenir de ces matériaux.

Ce n'est donc qu'en 1988 que Y. Yoshizawa et son équipe (Magnetic & Electronic Materials Research Laboratory, Hitachi Metals) ont mis au point l'alliage *Finemet* qui permet d'obtenir les propriétés que nous décrivons plus loin.

### **Evolution structurale**

Comme nous allons le voir, de nombreuses combinaisons de ces éléments ont fait l'objet d'études poussées, mais il est certain que la composition la plus intéressante est celle du type *Finemet*, dont le brevet couvre toutes les compositions  $FeCuMSiB$  où  $M$  est un métal de transition du groupe 5 ou 6 de la table de Mendéléev.

Les compositions les plus courantes sont du type  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_xB_{22.5-x}$  et contiennent 13.5% ou 16.5% de silicium.

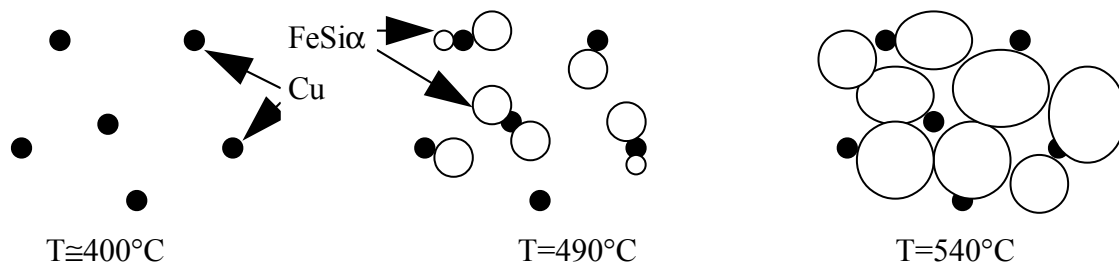
Même si certains points restent encore obscurs, il paraît donc acquis que la cristallisation se déroule de la façon suivante:

Des amas cristallins de quelques nm de cuivre se forment, répartis de manière homogène dans le volume (cf. Figure 5).

Le fer et le cuivre étant très peu miscibles, le fer est repoussé et il y a une augmentation de la concentration de fer au bord des amas de cuivre, ce qui favorise la germination de cristaux de fer en structure cubique centrée dite  $Fe\alpha$  par un mécanisme de type épitaxial.

Les atomes de fer et de silicium environnant migrent vers le cristal, formant une solution solide de  $FeSi\alpha$  qui, au cours du recuit, s'enrichit en silicium et tend vers une phase  $Fe_3Si$  (le fer et le silicium sont très miscibles car leur diamètre atomique est proche).

Simultanément, les atomes de bore et de niobium sont repoussés de la maille cristalline. Ces derniers vont ralentir la croissance du cristal car ils diffusent beaucoup plus lentement que les autres atomes de l'alliage. Par suite, ils vont s'amasser autour des cristaux, formant une barrière qui limitera leur taille.



**Figure 5:** Evolution structurale lors de la nanocristallisation.

### **Influence des conditions de trempe**

La vitesse de trempe est déterminée par la température de fusion de l'alliage et la vitesse périphérique de la roue. Ces paramètres jouent un rôle non négligeable sur les propriétés magnétiques de l'amorphe, mais aussi sur celles du nanocristallin. Le champ coercitif de l'alliage brut ou nanocristallisé est d'autant plus faible que la vitesse périphérique de la roue est grande. La conductivité de l'alliage brut suit également cette évolution. Les mêmes effets sont

constatés si on augmente la température de surfusion. Cela montre que les propriétés magnétiques de l'alliage sont optimisées en maximisant le degré de désordre dans précurseur amorphe, ce qui paraît logique puisque cela favorise l'homogénéité de l'amorphe et, par suite, l'homogénéité des cristaux, en répartition et en taille.

Les alliages de même composition, issus de coulées différentes, pourront présenter des propriétés magnétiques, ou même mécaniques, sensiblement différentes, si tous les paramètres ne sont pas parfaitement contrôlés.

### ***Influence de la composition sur les propriétés magnétiques***

#### Influence de la nature de l'inhibiteur de croissance

Le rôle du niobium ne se limite pas à une influence sur la taille des grains. D'autres inhibiteurs, comme le molybdène, le tantale ou le tungstène, peuvent conduire à une granulation comparable, avec toutefois des propriétés magnétiques différentes. L'explication avancée par Yoshizawa est que la phase amorphe résiduelle a une aimantation supérieure dans le cas d'un alliage contenant du niobium, améliorant ainsi le couplage magnétique entre les phases.

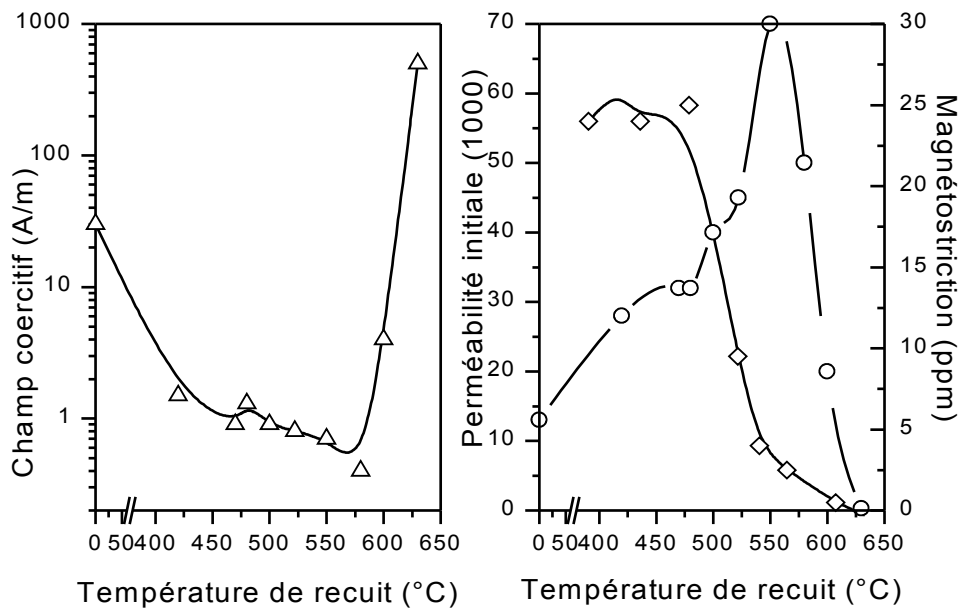
#### Influence de la teneur en silicium

Pour un recuit optimal d'alliages de type  $(FeB)_{96-x}Si_xCu_1Nb_3$  avec entre 75 et 73.5% de fer, le champ coercitif ne dépend pas de la teneur en silicium mais seulement de la taille des grains. En revanche, la perméabilité maximale est très liée à la composition, notamment parce qu'elle est influencée par la magnétostriction qui s'annule pratiquement pour une teneur de 15,5% (dans le cas d'un recuit optimal à 540°C/1 h). La magnétostriction du matériau nanocristallisé est en partie liée au taux de cristallinité par la balance entre les deux phases, dont les coefficients de magnétostriction sont opposés.

### ***Influence de la température de recuit***

Les recuits de ce type d'alliage sont généralement d'une durée d'une heure. Nous pouvons voir Figure 6, que le minimum de coercivité est obtenu entre 520 et 580°C alors que le taux de rémanence varie de 30 à 70% dans cette zone. Cela confirme que la coercivité dépend surtout de la taille des grains, alors que la rémanence est surtout liée au taux de cristallinité. La perméabilité initiale, suit inversement l'évolution du champ coercitif mais connaît un optimum plus étroit, probablement en liaison avec le coefficient de magnétostriction.

Les pertes à haute fréquence, qui intéressent l'utilisateur de matériaux magnétiques, évoluent de manière comparable au champ coercitif.



**Figure 6 :** Matériau type Finemet à 13.5 % at. de silicium

L'analyse thermique différentielle, indique que l'élévation de la coercivité est notamment due à la cristallisation d'une nouvelle phase interprétée comme un composé  $Fe_2B$  (Figure 7).

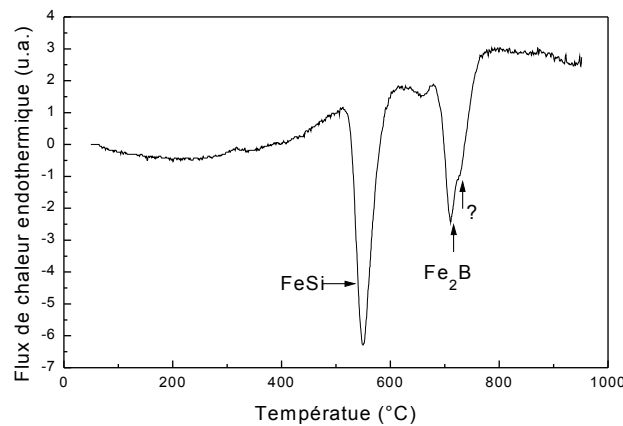
#### Influence du couple temps température

L'association Nb-Cu permet d'uniformiser la taille des grains dans une large gamme de température (de 500 à 600°C). Une des principales conséquences de cet effet est de permettre un grand nombre de combinaisons du couple temps de recuit-température de palier, qui conduisent à des propriétés comparables. Les recuits à haute température (630°C par exemple) doivent être rapides pour éviter la cristallisation des phases FeB.

#### Les traitements magnéto-thermiques

De même que pour les amorphes, une anisotropie peut être facilement induite par des traitements thermiques sous champ magnétique. Des exemples sont montrés, Figure 4. Le recuit sous champ longitudinal donne un cycle rectangulaire et le recuit sous champ transverse un cycle couché. Dans le second cas l'anisotropie induite peut varier entre  $15 < K_u < 100 \text{ J/m}^3$ , selon les conditions de traitement (température, temps, intensité du champ).

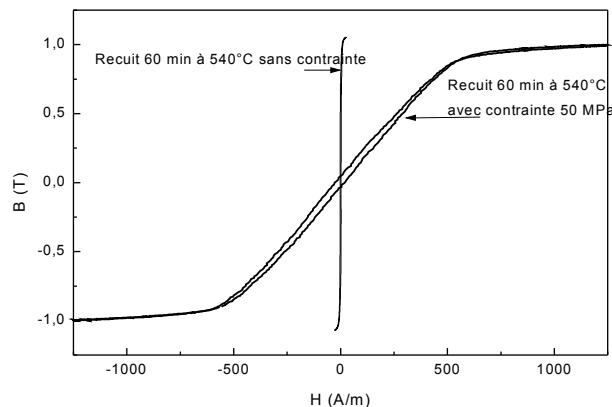
Les résultats de diffraction, sur ces types de recuits, semblent indiquer que l'orientation des cristaux n'est pas influencée par le champ. La très grande différence d'allure dans les cycles serait alors uniquement due à l'anisotropie induite de la phase amorphe qui modifierait le couplage entre les grains.



**Figure 7 :** Pics de cristallisation d'un alliage  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ .

### Les traitements magnéto-mécaniques

La magnétostriction de l'alliage brut étant positive, on aurait pu s'attendre à ce que, comme dans le cas des amorphes à base de fer, le matériau recuit ait une anisotropie modeste. Or il se trouve que le cycle se couche nettement et présente une anisotropie transverse uniaxiale très prononcée. Les raisons de ce phénomène ont été partiellement expliquées par Herzer mais restent toujours un sujet d'actualité. L'anisotropie induite est de l'ordre de  $500 \text{ J/m}^3$  pour une contrainte de traction de 100 MPa et peut atteindre  $4000 \text{ J/m}^3$  avec la contrainte adéquate.



**Figure 8 :** cycle d'hystérésis avec et sans anisotropie induite par une contrainte

### **Les alliages spécifiques de type FeMB**

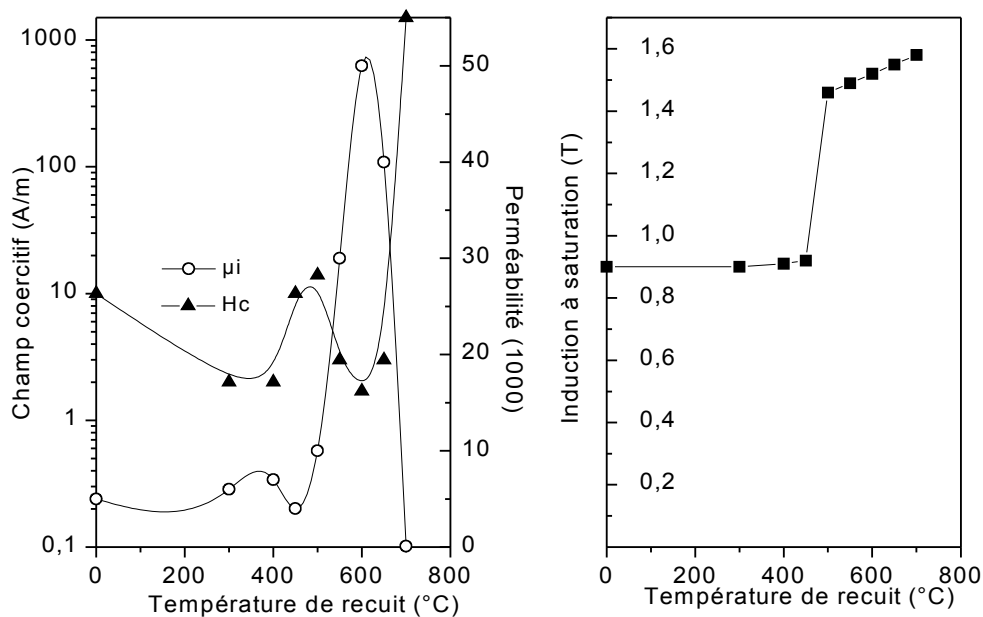
Les alliages de la famille FeMB contiennent en général autour de 80% de fer, 7% de métal de transition (Zr, Hf, Nb) éventuellement 1% de cuivre et le complément de bore. Le gros avantage de ces matériaux est leur importante teneur en fer et l'absence très missibles avec le fer. La conséquence est que la nanocristallisation se fait sous forme de cristaux de fer pur qui permet d'obtenir une induction à saturation élevée (entre 1.5 et 1.7 T) et une température de Curie proche de  $769^\circ\text{C}$ .

L'alliages  $Fe_{86}Zr_7B_6Cu_1$  est un des plus performants de cette famille dit Nanoperm™. De même que dans la famille Finemet®, le cuivre joue un rôle essentiel dans l'homogénéité de la cristallisation et la taille des grains, qui conduit aux propriétés les plus douces.

Alliage	B <sub>s</sub> (T)	H <sub>c</sub> (A/m)	μ <sub>R</sub> (10 <sup>3</sup> )	λ <sub>S</sub> (ppm)
Fe <sub>90</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	1.63	5.6	22	-1.1
Fe <sub>89</sub> Hf <sub>7</sub> B <sub>4</sub>	1.59	5.6	32	-1.2
Fe <sub>84</sub> Nb <sub>7</sub> B <sub>9</sub>	1.49	8	22	0.1
Fe <sub>86</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>6</sub> Cu <sub>1</sub>	1.52	1.7	100	0.2

**Tableau 2 :** Propriétés magnétiques de quelques alliage FeMB

L'évolution des propriétés magnétiques de ces matériaux en fonction du traitement thermique est totalement similaire à celle observée sur les Finemet® (Figure 9). Une différence notable est cependant observée : la cristallisation provoque une augmentation importante de l'aimantation qui est liée au fait que les cristaux sont constitués de fer pur. Les électrons de la couche 3d de atomes de fer ne sont plus captés par les électrons périphériques du métal de transition et du métalloïde. Au contraire dans le Finemet®, la proportion d'électrons du porteur de moment magnétique capté par les métalloïdes est sensiblement la même dans la phase amorphe, dans la phase cristalline et dans l'alliage précurseur.

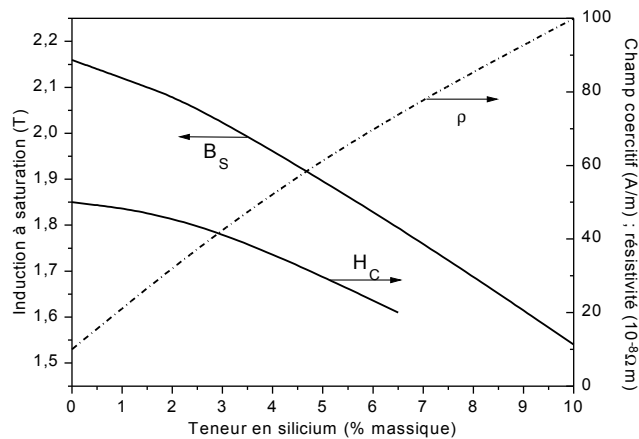


**Figure 9 :** Traitements thermiques isothermes de l'alliage Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub>

## TÔLES MAGNÉTIQUES RICHES EN SILICIUM

### Influence de la teneur en silicium

La première tôle de fer au silicium a été obtenue par erreur en 1882. Il a été remarqué que le silicium avait pour effet d'augmenter la dureté du fer ce qui est indispensable pour obtenir une tôle de fer avec de bonnes propriétés mécaniques. Les travaux ultérieurs ont montré l'effet de la teneur en silicium sur les propriétés électriques et magnétiques.



**Figure 10** : Propriétés des alliages cristallins de fer au silicium

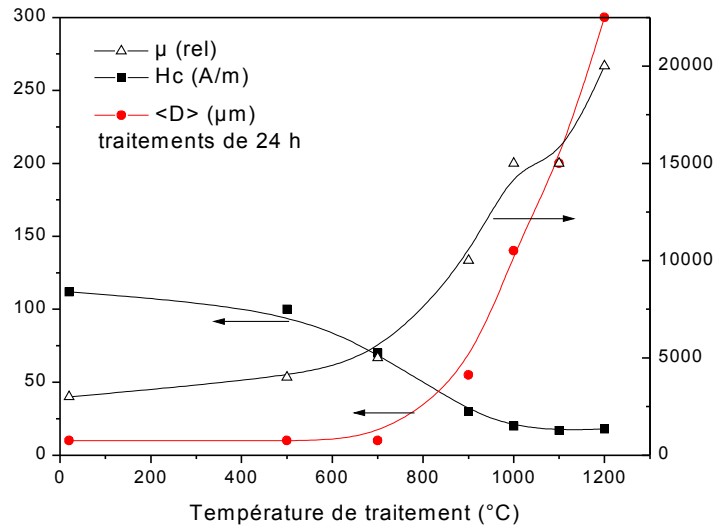
On voit que plus la teneur en silicium est grande, plus le champ coercitif et la résistivité sont grandes et donc plus les pertes seront faibles. Cependant, il faut tenir compte de la baisse de l'induction qui est assez importante. En théorie le meilleur alliage contiendrait 10% de silicium car l'anisotropie s'annule, mais les alliages de cette composition sont très fragiles et difficiles à fabriquer. De plus, il faut tenir compte du signe de la magnétostriction qui s'annule pour 6.5% de Si environs. En pratique la perméabilité maximale est obtenue pour 6.5%, ce qui compte tenu de tous les facteurs constitue actuellement l'optimum.

#### Alliages obtenus par solidification rapide

Le problème pour les alliages de plus de 5% de Si, c'est que la cristallisation ne se fait pas de manière homogène. Différentes phases  $\alpha\text{FeSi}$  ordonnées ou non apparaissent, ce qui se traduit par une grande fragilité et une dégradation des propriétés magnétiques.

Une première solution consiste à tremper rapidement l'alliage en fusion entre laminoirs (technique analogue au trempage des verres métalliques). La vitesse de solidification permet de limiter les migrations atomiques et impose l'homogénéité chimique des grains. Les propriétés optimales sont obtenues après un recuit de recristallisation. Dans le ruban brut, les grains ont une taille moyenne de 10  $\mu\text{m}$ . Les propriétés les plus douces sont obtenues après un traitement de 24 h à 1200°C (cf. Figure 11), les grains ont alors une taille moyenne de 300  $\mu\text{m}$ .

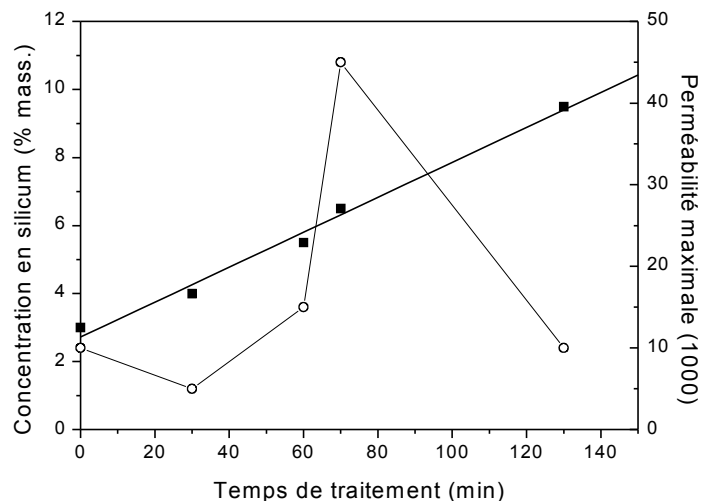
Le défaut de cette méthode est que les tôles restent relativement fragiles et qu'il est très difficile de contrôler la texture (on ne peut obtenir de texture de Goss). L'avantage est que la tôle est obtenue directement dans son épaisseur définitive dès la coulée.



**Figure 11 :** Traitement thermique des tôles obtenues par trempe rapide

### Alliages obtenus par dépôt chimique

Dans cette technique dite CVD (chemical vapor deposition), les tôles sont d'abord fabriquées à partir d'un alliage à 3% de Si (très proche de celui des tôles classiques). Les tôles sont laminées normalement à leur épaisseur finale puis recuites sous un flux gazeux riche en silicium ( $\text{SiCl}_4$  ou  $\text{SiH}_4$ +gaz neutre) autour de  $1000^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Le Si présent dans le gaz se diffuse jusqu'au cœur de la tôle par substitution au cours du traitement. Figure 12, on voit que l'optimum de perméabilité est obtenu au bout de 70 min, la concentration de silicium étant de 6.5% massique. La tôle ainsi fabriquée est homogène et présente une limite élastique élevée. L'avantage de cette méthode est que la texture de la tôle d'origine est conservée, ce qui permet de fabriquer des tôles à grains orientés. Le défaut est qu'il faut rajouter un processus assez lourd à celui de la fabrication classique.



**Figure 12 :** Traitements à  $1050^\circ\text{C}$  sous flux de  $(\text{SiH}_4)_{3\%} + \text{Ar}_{97\%}$

En fait les perméabilités qui sont obtenues pour les tôles de FeSi enrichies, n'impose pas du tout que l'on recherche une texture orientée. En effet dans tout les cas ou la texture orientée

est utilisable (i.e. dans les gros transformateurs), la tôle GO à 3% reste nettement plus avantageuse car elle présente une perméabilité suffisante pour avoir un champ magnétisant minime et une induction nettement supérieure. La tôle enrichie est donc plus intéressante pour les machines tournantes dans lesquelles les tôles ne doivent pas présenter d'orientation préférentielle tout au moins dans le plan. Tout au plus les structures cubiques sont utilisables, et dans ce cas elle ne sont pas plus difficile à réaliser par trempe rapide que par CVD.

## **PERSPECTIVES**

L'évolution des matériaux magnétiques amorphes et nanocristallins tels qu'ils existent aujourd'hui est probablement arrivée à son terme. Il a peu de chances que des améliorations notables de leurs propriétés puissent être apportées à court terme. Bien que la production soit en sensible augmentation leur utilisation restera probablement marginale comme tous les alliages spéciaux. Le principal problème de ces matériaux est dû à leur difficulté de mise en forme : on ne peut constituer que des circuits enroulés.

Les amorphes à base de fer ont un avenir probablement modeste mais certain dans les transformateurs de distribution en bout de ligne qui fonctionnent essentiellement à vide.

Les amorphes à base de cobalt seront probablement remplacés en grande partie par les nanocristallins de type Finemet en raison de leur prix.

Les Finemet, malgré leurs propriétés idéales pour de nombreuses applications dans un domaine de fréquence très large resteront certainement limités à des applications de filtrage de mode commun et de détection différentielle dans les disjoncteurs. Ils remplaceront petit à petit une grande partie des permalloys.

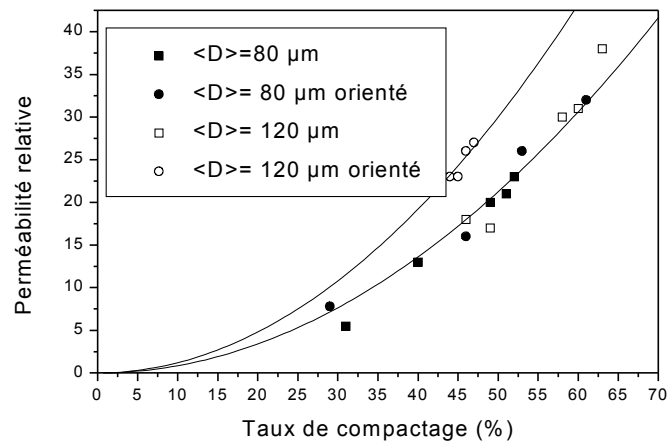
Les Nanoperm sont des concurrents directs des Finemet mais risquent de souffrir de leur implantation plus tardive sur le marché. Ils pourront peut-être trouver leur place comme transformateur embarqué dans les alimentations à découpage de forte puissance.

### **Composites Finemet ou Nanoperm**

Des études ont été menées pour la réalisation de composants à partir de paillettes de matériaux nanocristallisés de manière à permettre la réalisation de composants de formes différentes. Deux voies sont possibles:

- La première consiste à fabriquer les poudres soit directement par broyage à haute énergie, soit par broyage de rubans bruts. On nanocristallise par traitement thermique après avoir compacté sous la forme définitive. Cette voie ne donne des résultats intéressants que si les poudres sont compactées dynamiquement, c'est-à-dire par des procédures non industrialisables.
- La seconde voie consiste à broyer les rubans recuits (ce qui est très simple en raison de leur extrême fragilité) puis à les compacter sous pression dans une résine. On obtient ainsi des composants à entrefer réparti de formes variées. Les propriétés dépendent bien sûr du taux de compactage (cf. Figure 13). Ces matériaux pourraient devenir de sérieux concurrents pour les fer-carbonyl et les poudres de permalloy car ils présentent des pertes faibles.





**Figure 13 :** Perméabilité des tores de Finemet compactés après recuit pour différentes granulométries

### Finemet recuits sous traction

Nous avons vu au paragraphe, qu'il est possible d'obtenir un matériau avec un cycle très couché. Ceci permet de stocker l'énergie magnétique dans l'anisotropie du matériau et non dans un entrefer. De tels matériaux permettraient d'éviter les désagrément dus aux entrefer, notamment les champs radiaux qui créent des courant de Foucault dans les enroulements. Malheureusement, le procédures de fabrication semblent aujourd'hui encore difficile à industrialiser.

### Micropoudres isolées Somalloy™

Une nouvelle génération de matériaux à base de poudre de fer est apparue récemment sur le marché. Il s'agit de podres de fer pur de 150 µm enveloppées par une fine couche d'isolant qui résiste au frittage à 500°C. On peut de cette façon obtenir des composants de forme complexe comme des stators de machine. Le matériau est anisotrope et peut présenter des perméabilités de l'ordre de 500 et des inductions élevées avec des pertes comparables à celles de tôles classique. Dans l'avenir, on produira certainement des matériaux frittés enrichis en silicium qui pourront avoir de plus grandes perméabilité et des pertes encore plus faibles.

### Amorphes épais

Très récemment sont apparus des alliages amorphes magnétiques épais pouvant atteindre deux millimètres d'épaisseur. Ceci à été rendu possible par le mélange de nombreux élément dont les diamètres atomiques sont très différents ce qui a pour effet de gêner la cristallisation.

Les compositions sont très variables nous citerons trois exemples :

v  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_9\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_2$  qui donne les meilleures performances ( $B_s=1$  T,  $H_c=2$  A/m,  $\mu=13\ 000$ ) et dont l'épaisseur peut varier de 25 µm à 2 mm.

v  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{B}_{15}\text{W}_2$  dont l'épaisseur peut atteindre 6 mm.

v  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$  dont la perméabilité atteins 25 000.

On peut donc obtenir des tôles par coulage direct en lingotière. L'avantage pour la fabrication est d'éviter à avoir recours à la trempe rapide et pour les applications de permettre leur utilisation dans des dispositifs classiques grâce à leur tenue mécanique et leur coefficient de foisonnement nettement amélioré par rapport aux amorphes classiques.

En dépit d'une induction à saturation un peu faible, 1.34 T au maximum, on peut s'attendre à voir apparaître ces matériaux assez massivement en électrotechnique. On pourrait penser que leur nanocristallisation améliore leurs propriétés magnétiques douces, mais, malheureusement, il semble que ce soit difficile à obtenir car l'amorphisation lente est peu compatible avec la nanocristallisation.

### **Nanopoudres?**

Vu l'évolution actuelle de la métallurgie en général, il semble que les matériaux magnétiques doivent évoluer pour être compatibles avec les processus de fabrication de la métallurgie des poudres. L'intérêt des nanostructures en magnétisme n'étant plus à démontrer, il faut s'attendre à voir se développer des matériaux magnétiques doux (et surtout durs) à base de nanopoudres de divers alliages.

## DOMAINES D'APPLICATIONS DES MATÉRIAUX NOUVAUX

Applications	propriétés souhaitables	matériaux possibles
Transformateur de distribution à faibles pertes à vide	haute induction faibles pertes BF	verres à base de fer FeSi 6.5% Nanoperm
Transformateur aviation		Somalloy
Machines de structure non conventionnelle	isotropie	FeSi 6.5%
Machines tournantes à grande vitesse	faibles pertes	verres base cobalt
Transformateur d'impulsion	haute perméabilité	verres base fer Nanoperm
transformateur audio		Finemet
capteurs de courant		Permalloy (f<10 kHz)
interrupteur différentiel		Finemet F
transformateur de courant	haute perméabilité	verres base cobalt F
inductance de mode commun	linéarité	Permalloy F (BF)
blindage magnétique souple	haute perméabilité ductilité	verres base cobalt verres base fer-nickel
Inductance de lissage	faibles pertes MF	Finemet
transformateur d'alimentation à découpage	stabilité thermique $dp/dT > 0$	Nanoperm (f<50 kHz) Ferrite MnZn
Amplificateurs magnétiques	haute rectangularité	Finemet Z
interrupteurs magnétiques	faibles pertes MF	verres base cobalt Z
inductances saturables		Permalloy Z
Capteurs de pression et couple	haute magnétostriction	verres base fer
capteurs de déplacement		
ligne à retard		
transducteurs		
Têtes de lecture magnétiques	haute dureté	verres base cobalt verres base fer-nickel
Capteur de température	point de Curie contrôlé	verres

## FABRICANTS

Amorphes :	Allied Signal (USA) Vacuumshmetze (RFA) Toshiba (Japon) Gammamet (Russie)
Nanocristallins type Finemet :	Hitachi (Japon) détenteur du brevet Vacuumshmetze Imphy SA (France) Gammamet
Nanocristallins type Nanoperm :	Alps Electric (Japon) détenteur de la marque déposée
Fer-silicium 6.5% :	NKK (Japon)
Micropoudres type Somalloy :	Högånas (Suède) détenteur de la marque déposée

## BIBLIOGRAPHIE

A l'exception des techniques de l'ingénieur la littérature française est quasiment muette sur le sujet, c'est pourquoi cette bibliographie est essentiellement anglophone.

### Livres

Brissonneau R., Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique, Hermes, Paris, 1997, pp. 253-265

R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Company (1951).

A. Guinier, R. Julien, *La Matière à l'Etat Solide*, Hachette CNRS (1987).

F. E. Luborski, *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworth (1983)

### Techniques de l'Ingénieur

J.C. Perron, Matériaux ferromagnétiques amorphes et nanocristallins, **D2 150**

J.C. Perron, Matériaux ferromagnétiques amorphes, **K 728**

J. Degauque, Matériaux ferromagnétiques amorphes, micro et nanocristallins, **E1 770**

### Articles principaux

Sur les nanocristallins de type Finemet :

Y. Yoshisawa et al., J. Appl. Phys. **64** (1988) 6044

G. Herzer, IEEE Trans. Magn. **25** (1989) 3327

Sur les nanocristallins de type Nanoperm :

K. Suzuki et al., Mat. Trans. JIM **32** (1991) pp. 961-968

Sur les FeSi 6.5 %mass. :

K. Narita et al., J. Magn. Magn. Mater. **41** (1984) pp.86-92

Y. Takada et al., J. Appl. Phys. **64** (1988) pp. 5367-5369

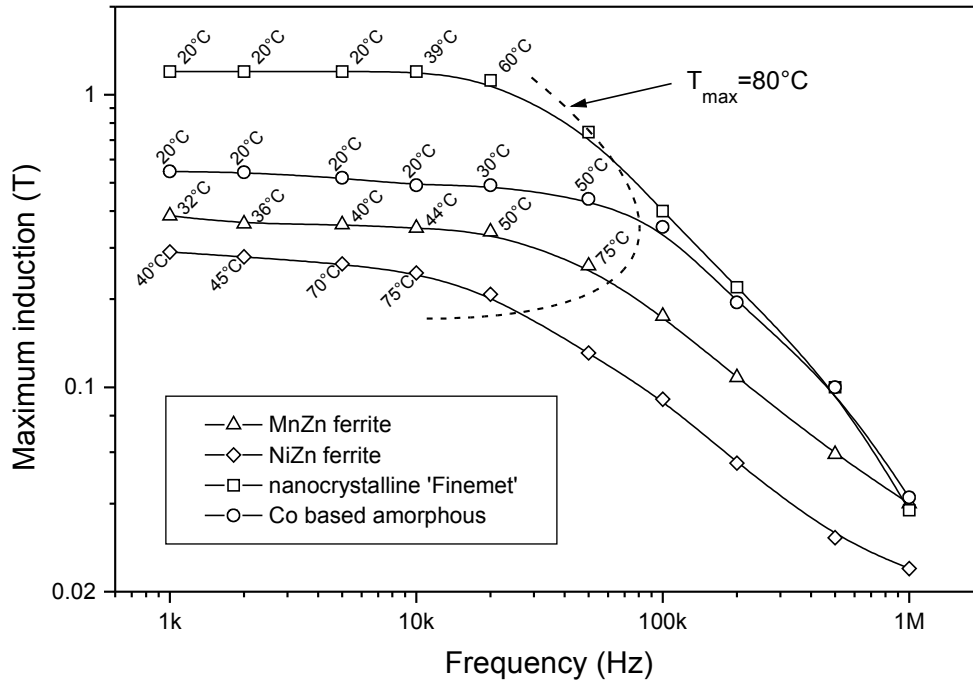
Sur les amorphes épais

T. Mizushima, A. Makino, A. Inoue, IEEE Trans. Magn. **33** (1997) p. 3784

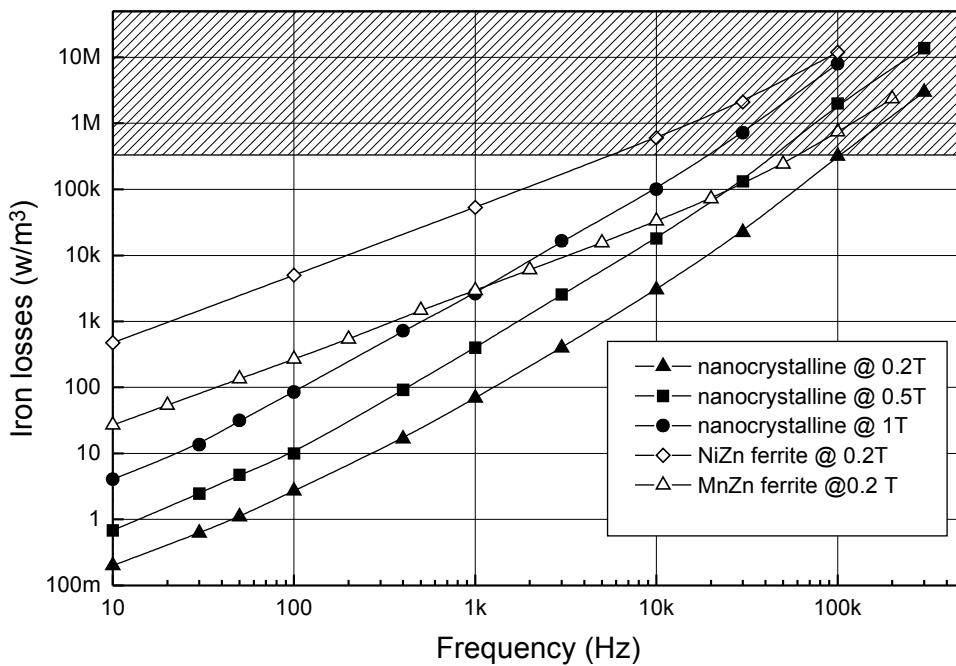
A. Inoue et al., J. Appl. Phys. **83** (1998) p. 6326

On pourra aussi consulter pour tous ces sujets les actes du congrès SMM 13 qui se tenait à Grenoble en 1997 : Journal de Physique IV Proceedings **8 Pr2-1998**

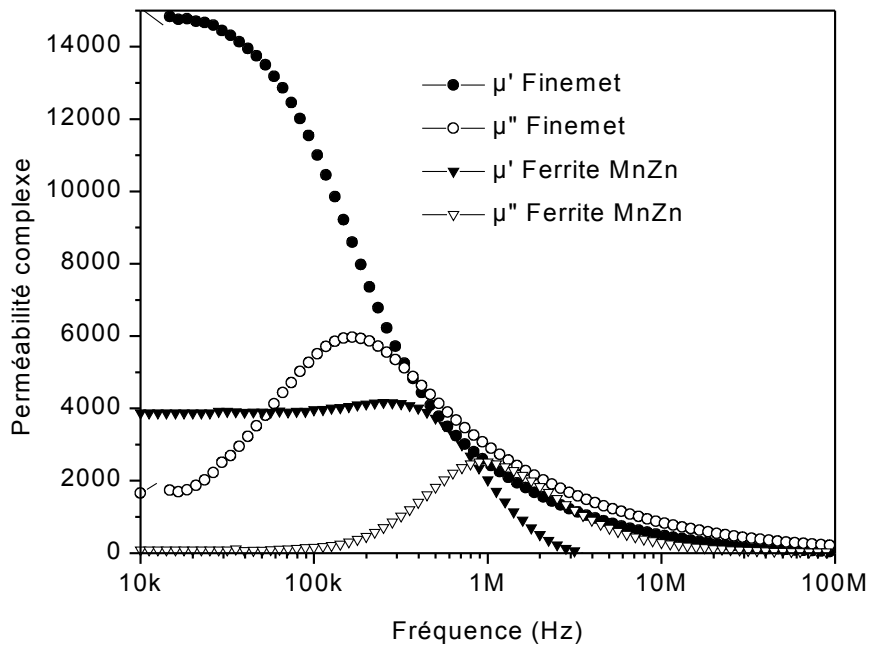
## ANNEXES



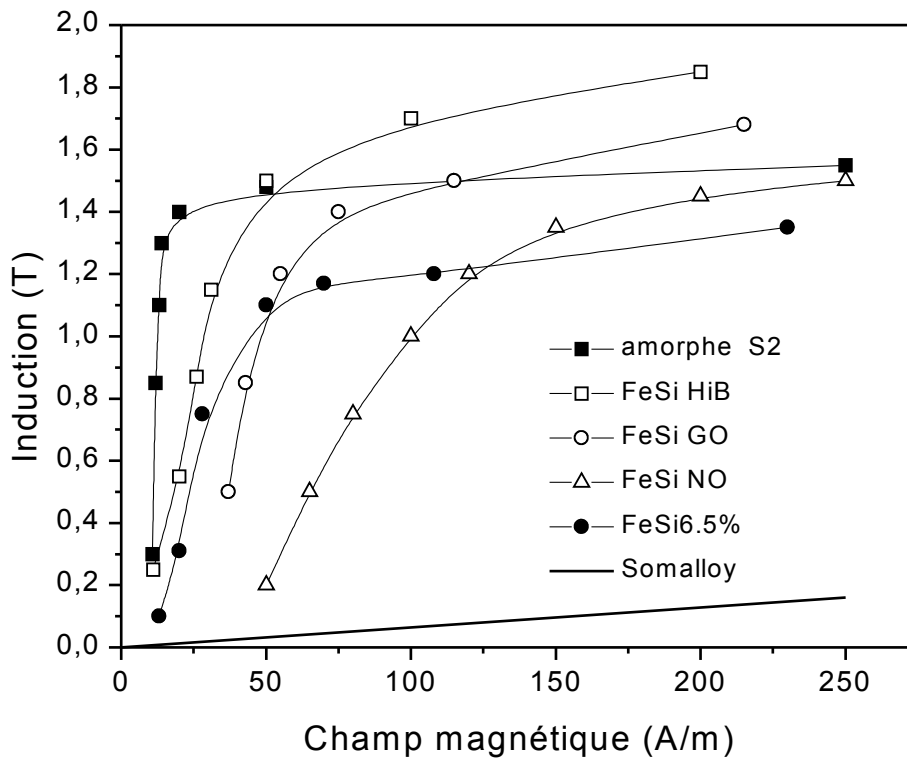
Induction maximale utilisable de divers matériaux dans la bande radio-fréquence



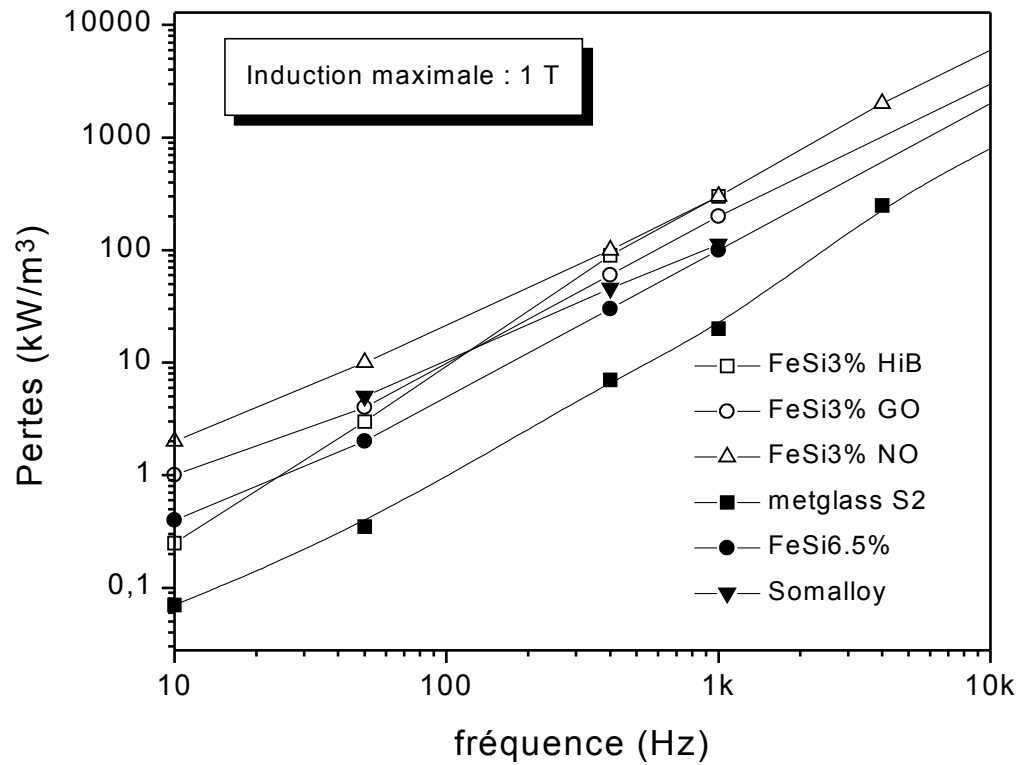
Pertes massiques d'un nanocristallin type Finemet comparées à celles d'un ferrite dans la bande RF



Perméabilité complexe d'un nanocristallin de type Finemet et d'un ferrite de type T6



Induction maximale à 50 Hz en fonction du champ magnétique pour divers matériaux utilisés en basse fréquence.



Pertes volumiques à 1 T de divers matériaux dans la bande basse fréquence