

## La magnétochimie : II. L'appareillage \*

par Jean-Claude Bernier et Paul Poix  
(Département Science des matériaux, E.R.A. 679 du  
C.N.R.S., B.P. 296-R8, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal,  
67000 Strasbourg)



J.-C. Bernier



P. Poix

Les mesures en magnétochimie sont extrêmement diverses, et l'écueil qui guette l'expérimentateur est précisément cette diversité qui se traduit dans les faits par le large éventail des ordres de grandeurs des mesures.

Prenons un exemple concret : celui des mesures des aimantations. Pour un ferromagnétique, les aimantations spécifiques sont de l'ordre de  $10^2$  uem. Pour un fort paramagnétique, elles peuvent être d'environ  $10^{-4}$  uem et pour un diamagnétique, la valeur est proche de  $-1 \cdot 10^{-6}$  uem. Il faut donc couvrir une gamme de sensibilités extrêmement étendue qui ne peut pas être l'apanage d'un seul appareil, ou d'une technique universelle.

Dans ce bref exposé, et dans un parti pris à coup sûr arbitraire, nous parlerons des mesures courantes facilement accessibles aux laboratoires de chimie. Nous excluons toutes les techniques de résonances, y compris Mössbauer, qui sont pourtant largement utilisées en magnétochimie, mais qui constituent à elles seules un chapitre de la chimie physique. Nous laisserons également les techniques de diffraction neutronique dont les applications ont été et sont remarquables pour l'étude de l'ordre magnétique.

Notre propos portera sur :

- les mesures de transitions magnétiques
- les mesures de susceptibilités
- les mesures d'aimantations

### I. Analyse thermomagnétique

#### I.1. Point de Curie

Le point de Curie d'un ferromagnétique est la température qui correspond à la disparition de l'ordre magnétique à longue distance. Nous renvoyons le lecteur à la première partie de cet article pour la théorie du ferromagnétisme. A cette température, le composé passe de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique. C'est dire que l'aimantation spécifique qui était de l'ordre de  $10^2$  uemcgs passe à la valeur faible de  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  uemcgs. Cette variation brusque et importante est relativement facile à mettre en évidence ; elle n'est cependant pas à confondre avec les rapports des premiers navigateurs des débuts de la boussole qui, dans les pays chauds, disaient perdre le Nord.

\* Première partie : *L'actualité chimique*, 1978, 2, p. 7

Il faut également signaler qu'une température de Curie est une grandeur fixe. Elle est bien définie pour un composé pur et peut donc au même titre qu'une température de fusion, caractériser un matériau. C'est de plus une transformation de second ordre comme la plupart des transformations qui accompagnent une variation graduelle de l'ordre vers le désordre. Elle est donc régie par les équations d'Ehrenfest et s'accompagne d'une discontinuité dans la variation de la chaleur spécifique (point  $\lambda$ ) et du coefficient de dilatation. Ces assertions s'appliquent aussi aux températures de Néel qui marquent également le passage d'un état de spin ordonné à un état désordonné.

## I.2. Principe

Ce qui importe dans ce type de manipulation est la mise en évidence de la température de transition. Il faut donc suivre une grandeur grossièrement proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon en fonction de la température. Cette grandeur peut être un déplacement de l'échantillon dans l'entrefer d'un aimant. Ce peut être aussi un signal électrique issu d'un système électromagnétique et qui dépend, par exemple, de la perméabilité de l'échantillon. Les deux types principaux se réfèrent :

- à la balance de type Curie
- au système d'induction

## I.3. Appareillage

### a) Appareils avec équipement mobile

Nous décrivons deux types :

- le type *pendule de torsion*, où l'équipage mobile est fixé sur un ou plusieurs fils de torsion.
- le type *pendule de suspension* où l'équipage mobile est suspendu à des fils ou des lames.

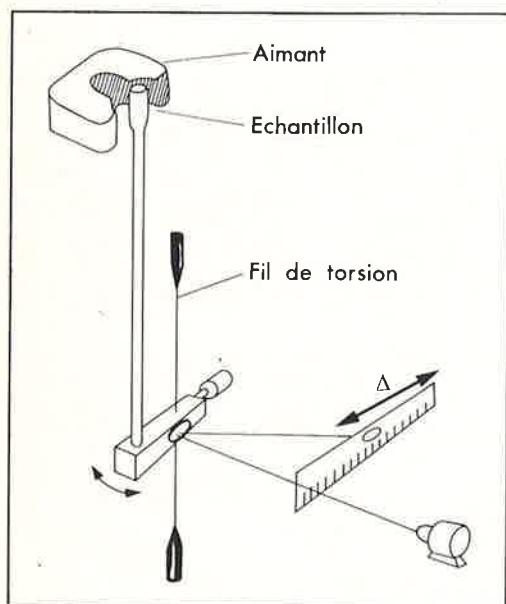


Figure 1. Schéma de principe de la balance de torsion de Curie.

#### L'appareil de Curie

(Le schéma de principe est donné à la figure 1). Il comprenait un fil de torsion vertical sur lequel était serré un équipage mobile qui supportait l'échantillon et une masselotte d'équilibrage. Sur cet équipage est fixé un miroir éclairé qui permet de repérer la position de l'échantillon par la trace lumineuse envoyée sur une règle graduée. En approchant un aimant permanent de l'échantillon ferromagnétique, celui-ci est attiré dans le sens du gradient, le spot lumineux se déplace d'une longueur  $\Delta$  sur la règle. Si l'échantillon est chauffé, à la température de Curie, il n'est plus attiré par l'aimant et le spot reprend sa position initiale d'équilibre. Il suffit donc de tracer la déviation  $\Delta$  en fonction de la température  $T$ . Divers perfectionnements ont été apportés au montage initial; citons parmi beaucoup d'autres : la *balance thermomagnétique Chaudron-Forestier* qui est représentée à la figure 2.

Dans le montage original, le fil unique de torsion est remplacé par trois longs fils fins qui donnent une meilleure stabilité à l'équipage mobile. Ce dernier est composé d'un montage de tubes légers disposés en T dont l'une des branches supporte l'échantillon placé dans l'entrefer

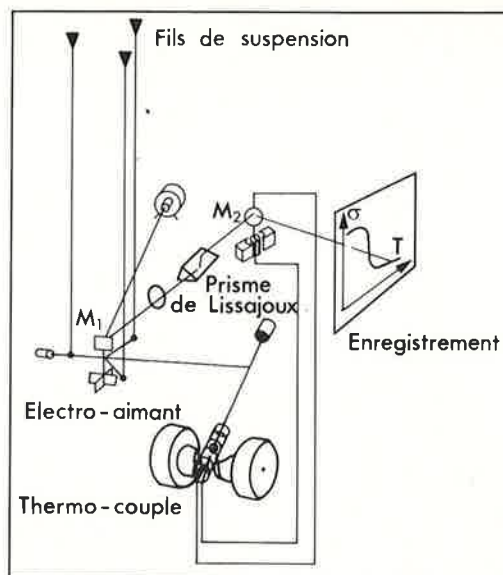


Figure 2. Schéma de la balance Chaudron-Forestier.

d'un électroaimant. Un miroir  $M_1$  situé sur l'axe de rotation réfléchit un rayon lumineux qui passe dans un prisme de Lissajoux. Ce prisme transforme le balayage horizontal du spot en un balayage vertical. Sur son trajet se trouve un second miroir  $M_2$  qui est celui d'un galvanomètre qui reçoit directement la tension issue du thermocouple situé près de l'échantillon dans le four de chauffage. Après ce steep chase, le spot frappe enfin un verre dépoli ou le papier d'un enregistreur photographique. On voit donc que la trace lumineuse

- a une déviation horizontale proportionnelle au signal délivré par le thermocouple, c'est-à-dire à la température;
- a une déviation verticale proportionnelle au déplacement de l'échantillon, c'est-à-dire à son aimantation.

Un des aménagements de cette balance a consisté à se passer des délices du prisme de Lissajoux et à y adapter le suiveur de spot d'un enregistreur  $x, y$ . Le signal du thermocouple étant envoyé sur l'autre voie.

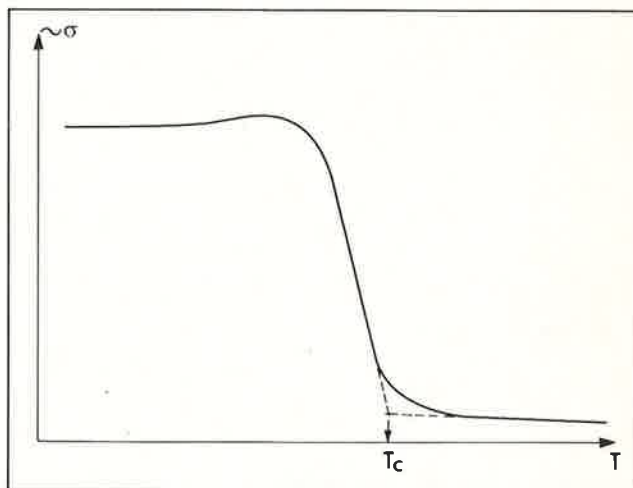


Figure 3. Enregistrement thermomagnétique (Détermination de  $T_c$  température de Curie).

Les courbes thermomagnétiques se présentent donc toutes sous l'aspect de la figure 3. L'aimantation (ou une grandeur proportionnelle) y est présentée en fonction de la température. La température de Curie est suivant la définition française, la température d'extrapolation de la décroissance d'aimantation dans le domaine paramagnétique. Certains auteurs prennent parfois le point d'inflexion de cette courbe de décroissance. Lorsque nous aurons ajouté qu'il existe un hystérésis entre la température de transition au chauffage et au refroidissement, il ne faut donc pas trop s'étonner de trouver des écarts de plusieurs degrés entre différents auteurs pour un même composé. Une autre définition, qui n'est malheureusement pas toujours à la disposition d'un simple laboratoire puisqu'elle demande un diffractomètre à neutrons (et

surtout la pile) consiste à donner la température d'extrapolation au zéro de l'intensité d'une raie de structure magnétique du spectre de diffraction tracée en fonction de la température.

#### Les pendules verticaux

Il s'agit toujours de suivre la position d'un échantillon dans un champ magnétique non uniforme, en fonction de la température. Le montage est cependant différent car l'axe de rotation est ici horizontal. Décrivons brièvement un instrument que nous avons réalisé et qui est représenté à la figure 4. L'équipage très léger suspendu à deux lames métalliques est en verre de silice. Sa partie supérieure sur laquelle est placée une

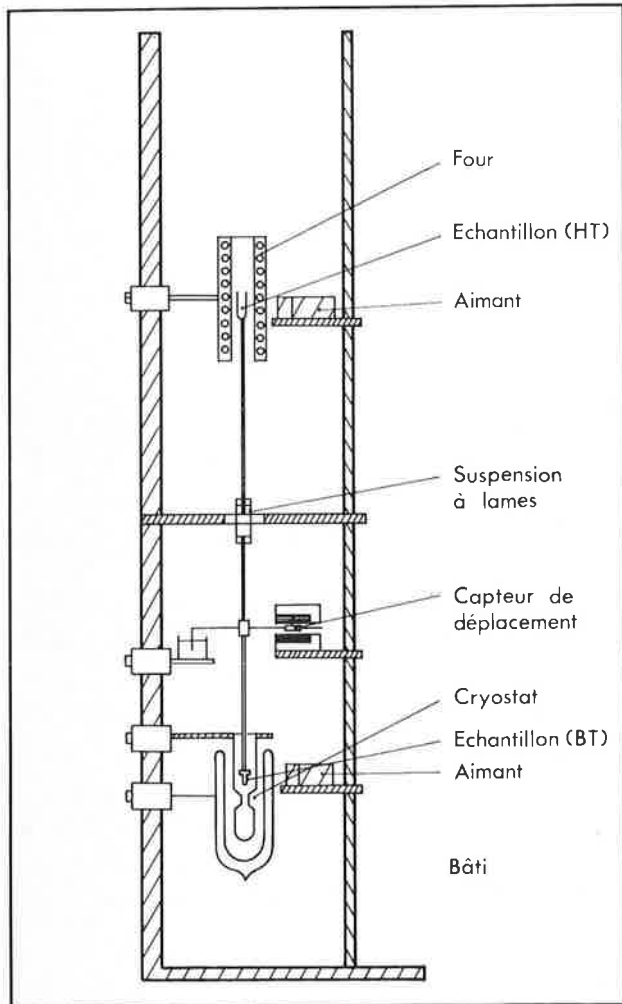


Figure 4. Pendule vertical pour mesures de thermomagnétisme.

ampoule contenant l'échantillon est coiffée d'un four qui permet de faire varier la température entre 20 et 1 000 °C. La partie inférieure plonge dans un petit cryostat à azote liquide pour les mesures des températures de transitions inférieures à 20 °C. Le deuxième porte-échantillon en aluminium se visse sur cette partie. Le repérage de position est assuré par un capteur de déplacement (type transformateur différentiel) très sensible qui permet de limiter les déplacements et d'utiliser un aimant permanent plutôt qu'un électroaimant. Les thermocouples de mesure de température font partie de l'équipage mobile et sont presque en contact avec l'échantillon, ce qui limite les écarts et erreurs de température. Le même pendule sert pour les hautes et basses températures et permet les investigations entre 77 et 1 300 K.

## II. Mesure des susceptibilités magnétiques

Les composés diamagnétiques et paramagnétiques ont des aimantations beaucoup plus faibles que celles des ferromagnétiques et si l'on cherche à chiffrer ces aimantations, les problèmes surgissent et sont sans rapports avec ceux des mesures de températures de transition. Les mesures sont ici quantitatives, il faudra donc des appareils fidèles et de plus sensibles. Ces deux qualités se trouvent parfois associées mais pas toujours en métrologie !

### b) Appareils sans équipage mobile

Ils sont basés sur la méthode d'induction ou mettent à profit la propriété qu'ont les ferromagnétiques d'avoir une variation brusque de perméabilité au point de Curie. Le principe est donc d'utiliser l'échantillon comme noyau du circuit magnétique d'un transformateur ou d'un circuit selfique. Au point de Curie, le rapport de transformation ou la valeur de l'impédance chutent brutalement. Citons deux exemples :

- l'un est réalisé par un transformateur constitué d'un primaire et de deux secondaires symétriques. Dans la bobine constituant l'un des secondaires, le noyau contient l'échantillon dont on peut faire varier la température grâce à un four non inductif. On oppose après redressement et ajustement les tensions issues des secondaires. Lors du passage à la température de transition, il y a fort déséquilibre et apparition d'un signal. Cet appareillage convient aux essais métallurgiques où les matériaux sont assez souvent massifs ;

- un autre type d'appareillage est celui dit de la méthode par radio-fréquence. Dans cette méthode, l'échantillon est au centre d'une bobine constituant la self d'un circuit RLC alimenté à sa fréquence de résonance, avec un facteur de qualité Q de valeur élevée. Cette fréquence :

$$\omega_0 = \frac{R_1}{Q \cdot L}$$

avec  $R_1 = R \cdot Q^2$  où R est la résistance ohmique de la bobine, L étant son inductance. Un changement de perméabilité provoque une variation de L d'où une variation de la fréquence  $\omega_0$ . Ce changement est converti en tension qui est envoyée sur la voie Y d'un enregistreur XY dont la voie X repère la température. Une réalisation de ce type qui comporte une compensation automatique de la résistance R de la bobine avec la température, est donnée à la figure 5. La bonne sensibilité de l'appareillage permet comme pour les balances à équipage mobile de travailler avec des quantités de 300 à 500 mg.

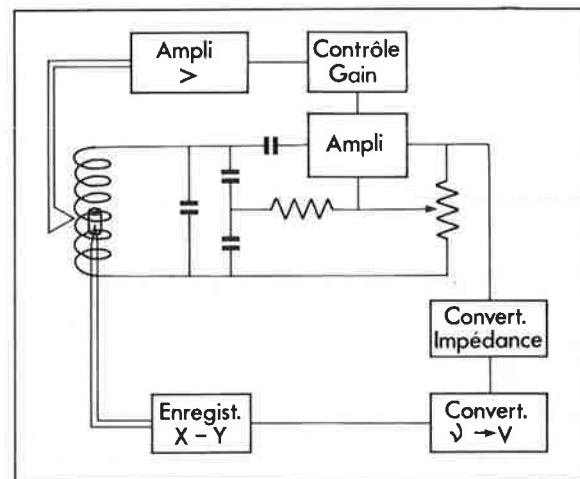


Figure 5. Principe de réalisation de l'appareil thermomagnétique à changement de fréquence (deux thermocouples sont utilisés, l'un pour la mesure de la température de l'échantillon et l'autre pour délivrer un signal proportionnel à la température de la self d'accord).

Les mesures de température de Curie, sont relativement simples. Elles sont souvent d'un grand secours en métallurgie ou en chimie du solide pour l'identification, la détermination de puretés, l'examen des solutions solides, les limites de phases, etc. C'est un essai non destructif qui exige en général peu de matière ainsi qu'un matériel relativement peu coûteux. Il s'impose dans le contrôle des matériaux ferri ou ferromagnétiques.

On sait que pour les températures pas trop basses (supérieures à 1 K) et pour les champs moyens (inférieurs à 10 Tesla), il y a proportionnalité entre l'aimantation  $\mathcal{I}$  et le champ H ;  $\mathcal{I} = \chi H$ . La susceptibilité  $\chi = \mathcal{I}/H$  est souvent ramenée au cm<sup>3</sup>. C'est alors l'aimantation ou susceptibilité spécifique. Les chimistes du solide travaillant sur poudre lui préfèrent la susceptibilité par gramme  $\chi_g$  et plus souvent encore la valeur rapportée à une molécule gramme  $\chi_m$ .

ou à un atome gramme  $\chi_A$ . En classant à part la méthode d'induction, que nous traiterons dans les mesures d'aimantation à saturation, il existe deux méthodes de mesures de susceptibilités : la méthode de Gouy et la méthode de Faraday.

## II.1. La méthode de Gouy

Un long échantillon cylindrique est à demi suspendu dans un fort champ uniforme H. De telle façon que l'une des extrémités est placée dans le champ alors que l'autre se trouve dans une zone où le champ est quasi négligeable. La force exercée sur l'échantillon dans ces conditions est :

$$f = \frac{1}{2} \chi H^2 a$$

$\chi$  est la susceptibilité par unité de volume  
H le champ appliqué  
a la surface de la section de l'échantillon

Cette force est dirigée dans le sens ou à contre sens de la gravité, selon que l'échantillon est para ou diamagnétique.

### Appareillage

Il peut être très simple. Le schéma général est donné à la figure 6. Il faut disposer d'une balance monoplateau analytique classique dont la précision peut être de  $10^{-5}$  ou  $10^{-4}$  g. L'échantillon à mesurer est

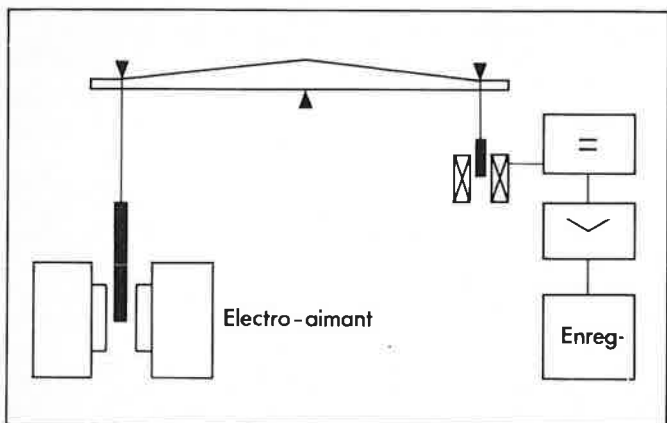


Figure 6. Méthode de Gouy avec balance enregistreuse.

suspendu au-dessous du plateau et plonge dans l'entrefer d'un électro-aimant qui délivre un champ magnétique de l'ordre de 1 à 2 Tesla. On peut alors mesurer la variation de poids apparente. Toute balance enregistreuse (thermobalance) est adaptable à ce type de mesure. La précaution à prendre est de s'assurer qu'aucun champ magnétique de fuite dû à l'électro-aimant ne vienne perturber le rééquilibrage.

Cette méthode a été appliquée avec succès à un grand nombre de mesures sur des liquides ou des métaux en échantillons massifs où aucune ambiguïté n'apparaissait au niveau du calcul de densité. Pour les poudres, les mesures dépendent assez de la densité apparente et donc du taux de tassement ou de frittage des échantillons. De plus, la longueur de l'échantillon n'est pas négligeable et elle demande des quantités parfois importantes de produit. Aussi lui préfère-t-on assez souvent une deuxième méthode.

## II.2. La méthode de Faraday

Cette méthode est basée sur l'attraction d'une substance paramagnétique ou la répulsion d'une substance diamagnétique dans un champ magnétique non uniforme. Examinons la figure 7 qui donne la valeur du champ magnétique (dirigé dans la direction  $y'y'$ ) suivant la section  $x'x$ , plan de symétrie de l'électro-aimant, avec des pièces polaires dites à gradient et qui dérivent le plus souvent d'un profil de Weiss (hyperbole) nous pouvons voir :

- que le champ magnétique H croît jusqu'à une valeur maximum obtenue pour la valeur minimum de l'entrefer.
- la dérivée de la variation de H passe par un maximum situé près de la zone centrale de l'entrefer.
- le produit  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  a lui aussi un maximum dans cette zone.

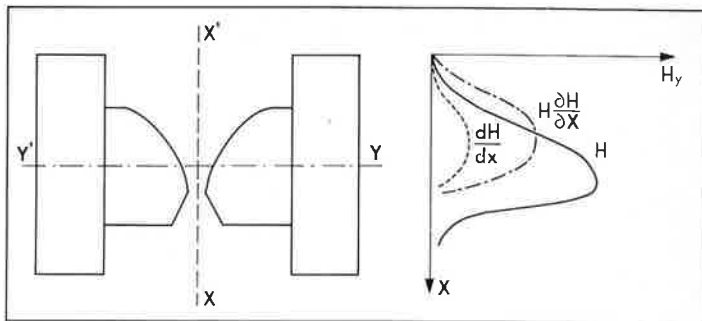


Figure 7. Electroaimant avec pièces polaires à gradient.

La force agissant sur un dipôle magnétique de moment  $\vec{M}$  dans un champ non homogène est donnée par le gradient de l'énergie potentielle de  $-\mathcal{U}$  soit ici :

$$F = \text{grad} \cdot (\vec{M} \cdot H)$$

Pour une particule de masse  $m$  de susceptibilité spécifique  $\chi$  son moment  $\mathcal{M} = m \cdot \chi \cdot H$  et

$$F = m \cdot \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial X} \text{ dans le sens } X'X$$

La mesure de la force exercée, si  $m$  et  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  sont connus est une mesure de la susceptibilité.

### Comparaison des méthodes

Avant de passer à la description de quelques réalisations expérimentales, une courte application numérique nous permettra de comprendre un des avantages de la méthode de Faraday.

Un champ de 1 Tesla (10 000 G) dans un entrefer de 50 mm est facile à atteindre au laboratoire sans de trop gros moyens. Les pièces polaires convenablement taillées permettent d'atteindre des gradients de l'ordre de  $10^3$  G/cm qui conduisent à un produit

$$H \frac{\partial H}{\partial X} = 10^7 \text{ G/cm}$$

sur 10 à 20 mm.

Supposons que nous ayons à mesurer un sel de manganèse fort paramagnétique dont la susceptibilité  $\chi_g \approx 100^{-6}$  uemcgs et de densité 4.

Par la méthode de Gouy avec un champ de 1 Tesla, on peut utiliser un porte-échantillon d'environ 100 mm  $\times$  3 mm de diamètre intérieur, soit donc :

$$10 \times \frac{0,3 \times 0,3}{4} \cdot 3,14 = 0,71 \text{ cm}^3 \text{ soit } 2,8 \text{ g}$$

la force qui s'exercera sur l'échantillon sera :

$$f = \frac{1}{2} \chi H^2 a = \frac{1}{2} \cdot 400 \cdot 10^{-6} \cdot 10^8 \cdot 7 \cdot 10^{-2} = 1400 \text{ dynes} \sim 1,4 \text{ g}$$

Par la méthode de Faraday avec un gradient de  $10^3$  G/cm la même force peut être obtenue avec une masse

$$m = \frac{1400}{100 \cdot 10^{-6} \cdot 10^4 \cdot 10^3} = 1,4 \text{ g}$$

soit moitié moins de produit.

Si l'on sait que les gradients  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  de  $10^8$  ou  $10^9$  peuvent être atteints,

c'est 10 ou 100 fois moins de produit qui sont utilisés. La méthode de Faraday est donc plus sensible et très « in » dans le cadre des actions d'économies d'énergie et de matière première !

## II.3. Appareillage

De nombreuses réalisations expérimentales ont vu le jour, nous en décrivons trois types, étant bien entendu qu'il est possible de broder autour du thème, et que de nombreux expérimentateurs ne s'en sont pas privés !

## La balance de translation de Foëx et Forrer

Elle a un intérêt historique, car elle fut l'une des premières balances de mesure de paramagnétisme, travaillant en instrument de zéro (Figure 8). L'échantillon est placé dans l'entrefer d'un électroaimant

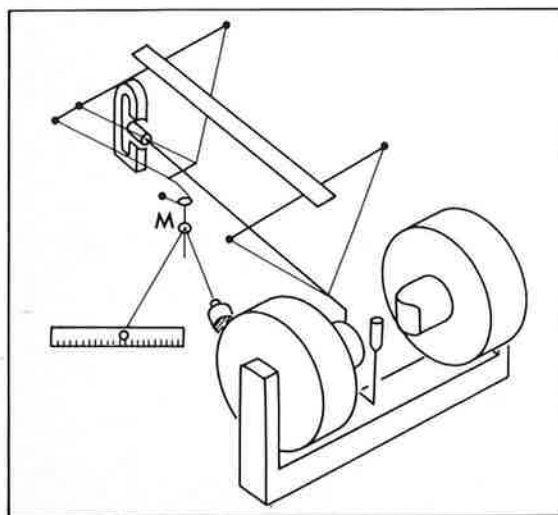


Figure 8. Balance de translation à fils.

à gradient de champ horizontal. Il est placé à l'extrémité d'une tige de silice légère suspendue par 5 fils dont la tension est réglable. A l'autre extrémité est fixée une bobine dite de compensation qui se déplace dans l'entrefer d'un aimant et qui est alimentée par un courant continu dont le sens et l'intensité sont réglables. Un miroir M solidaire d'un système d'entraînement assez fragile sert de repérage de position grâce au spot lumineux qui s'y réfléchit. La force due au champ de l'électroaimant est compensée par le courant qui parcourt la bobine et qui permet de ramener le spot lumineux à la position primitive qu'il occupait en l'absence de champ magnétique. La mesure du courant est une mesure de la susceptibilité lorsque l'appareil a été étalonné.

Des perfectionnements successifs ont amélioré les performances de cette balance, l'allongement des fils, le remplacement du miroir par une règle micrométrique se déplaçant devant un microscope, l'asservissement avec un capteur de proximité sont les aménagements principaux.

## La balance enregistreuse

Historiquement dérivée des balances de Sucksmith ou de Mc Bain. L'adaptation d'un appareillage de thermobalance à la mesure des susceptibilités est classique, et il est possible de trouver des réalisations complètes qui sont commercialisées. Dans son principe, tel que l'a réalisé Pouchard à Bordeaux, l'échantillon est suspendu par un fil au fléau d'une balance à compensation électronique. Il plonge dans l'entrefer d'un électroaimant à gradient de champ vertical, et un four à enroulement non inductif fait varier la température. Un enregistreur suit la variation de poids apparente (c'est-à-dire la force proportionnelle à l'aimantation) en fonction de la température. Quelques impératifs technologiques sont à respecter :

- veiller à ce que le système électromagnétique de rattrapage de l'échantillon ne change pas trop la position de l'échantillon qui doit toujours être dans une zone homogène de gradient
- centrer le porte-échantillon afin que les gradients latéraux de champ n'induisent des collages ou des déviations de la nacelle support qui est en général suspendu par un long fil au fléau.
- éloigner l'électroaimant de la balance pour que les champs de fuite ne perturbent pas l'équilibrage.

## Le pendule vertical

C'est un autre type de réalisation. Le gradient de champ est ici horizontal. Nous décrivons un montage que nous avons réalisé et qui comporte quelques avantages (Figure 9). L'équipage mobile est composé d'une longue tige creuse et légère de laiton au bas de laquelle est vissé, par l'intermédiaire d'une tige d'alumine recristallisé, le

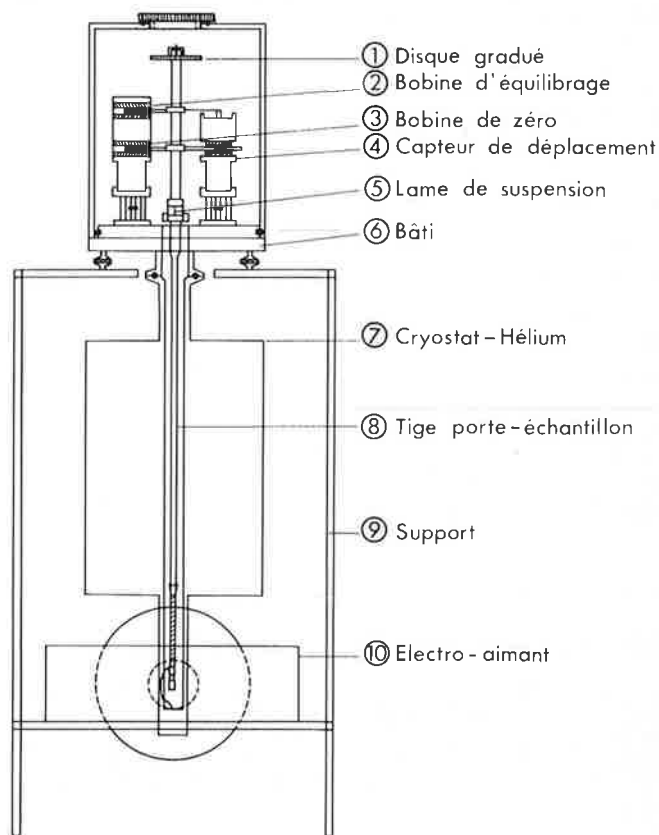


Figure 9. Pendule vertical pour mesures de susceptibilités.

porte-échantillon. Cette tige coulisse dans un manchon suspendu par deux lames métalliques et qui porte le noyau d'un capteur de déplacement, les aimants qui plongent dans deux bobines, et la palette d'un amortisseur. Une vis de blocage située au-dessus d'un disque gradué en degrés permet de fixer et de repérer l'échantillon par rapport à la direction du gradient de champ. Le bâti de la balance supporte un cryostat à température variable (4-300 K) et le tout est disposé au-dessus d'un électroaimant dont les pièces polaires ont un profil de Weiss. La mesure du courant circulant dans la bobine de rappel par l'intermédiaire d'un pont atténuateur est une mesure de la force agissant sur l'échantillon. La sensibilité réelle de cet appareil est de  $10^{-9}$  uemcgs. Il permet les mesures sur des quantités de 10 à 500 mg suivant la susceptibilité du matériau. On peut de plus mesurer l'anisotropie paramagnétique absolue de petits monocristaux aux basses températures avec une bonne précision. Le changement d'échantillon est rapide et peut se faire alors que le cryostat est en refroidissement.

## Quelques remarques pratiques

- Quel que soit l'appareillage, il importe de bien connaître la position de l'échantillon dans l'entrefer, afin de se placer si possible près du maximum de  $H \frac{\partial H}{\partial X}$ , mais surtout (et c'est le plus important !) afin que

tous les échantillons et l'étalon occupent la même place dans l'entrefer, dans une zone où le gradient est constant à mieux de 1 %.

- Tous les profils des pièces polaires ont été essayés, marches d'escalier, plan incliné, dents... l'un des meilleurs est celui qui se rapproche au maximum de l'hyperboloïde plan dit profil de Weiss. Il vaut mieux sacrifier le facteur  $H \frac{\partial H}{\partial X}$  au profit d'un volume plus important de

constance et d'homogénéité de ce gradient.

- Faire des études de susceptibilités exige un contrôle permanent de la pureté et de la propreté des matériaux et appareils. Ne pas oublier qu'un microgramme de fer libre sur un gramme de silice (1 ppm) donne une susceptibilité  $\chi \approx 200 \cdot 10^{-6}$  uem, alors que  $\text{SiO}_2$  intervient pour  $0,5 \cdot 10^{-6}$ , soit 400 fois plus. Il faut donc craindre avant tout les impuretés ou poussières ferromagnétiques.

- Les étalons sont très importants, en effet, la plupart des mesures sont relatives. Il faut donc disposer d'étalons reproductibles dont la courbe de variation thermique soit bien connue. Parmi d'autres, nous



proposons : (avec classement étoiles normalisé)

Diamagnétisme :

eau pure  $\chi_g = -0,726 \cdot 10^{-6}$  (20°) \*

silice pure fondue  $\chi_g = -0,5 \cdot 10^{-6}$  \*\*

Paramagnétisme :

Sel de Mohr  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  fraîchement préparé \*

$$\chi_g = \frac{9\,500}{T+1} \cdot 10^{-6}$$

Sel de cobalt  $\text{CoSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  \*

$$\chi_g = \frac{7\,660}{T+20,5} \cdot 10^{-6}$$

\* Pyrophosphate de manganèse  $\text{MnP}_2\text{O}_7$  \*\*\*

$$\chi_m^{-1} = \frac{4,32}{T+5} \quad \chi_m = 28\,980 \cdot 10^{-6} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{HgCo}(\text{SCN})_4 \quad \chi_g = 16,23 \cdot 10^{-6} \text{ à } 25^\circ\text{C} **$$

Il faut enfin signaler que les progrès électroniques dans les moyens de détection des signaux de faible niveau réalisés ces dernières années ont permis d'étendre aux matériaux paramagnétiques les méthodes d'induction ou de variation de flux induite dans une bobine par un échantillon aimanté. Nous traiterons de ces appareils dans le paragraphe suivant qui a pour sujet les mesures d'aimantations à saturation.

### III. Mesure des moments magnétiques. Aimantation à saturation

Il s'agit de mesurer l'aimantation (forte) d'un ferromagnétique ou ferrimagnétique, l'aimantation n'étant plus proportionnelle au champ H, il faut des champs magnétiques assez forts pour saturer l'échantillon. On ne parle plus ici de susceptibilité, mais de moments ou d'aimantation à saturation. L'ordre de grandeur est  $10^4$  à  $10^6$  fois plus important que dans les paramagnétiques. Il est possible ici de mesurer un signal électrique induit dans une bobine par variation de flux provoquée par l'échantillon aimanté.

#### III.1. Principe

Considérons un dipôle magnétique  $M_z$  situé au centre d'un système de bobines. Si un champ H agit sur ce dipôle, le flux dû à ce dipôle enfermé dans les bobines est  $\Phi = M_z H$ .

Si ce dipôle est retiré hors des bobines à une distance telle que  $\Phi = 0$ , après le temps  $t$ , il existe alors une force électromotrice induite dans les bobines

$$e_{\text{ind}} = - \frac{d\Phi}{dt}$$

L'intégrale

$$\int_0^t e_{\text{ind}} \cdot dt = - \int_0^0 d\Phi = \Phi$$

La quantité d'électricité est mesurée sur un galvanomètre balistique ou un intégrateur. H étant constant, c'est alors une mesure du moment  $M_z$  du dipôle magnétique, en effet :

Appelons  $\sigma$  l'aimantation du composé magnétique par unité de masse,  $m$  sa masse, la variation de flux  $\Delta\Phi = m\sigma H$ . Le courant induit  $i$ , dans une bobine de surface S sera pendant  $dt$

$$idt = S \cdot \Delta\Phi = Sm\sigma H$$

$$dQ = idt \text{ quantité d'électricité}$$

Pour une bobine de  $n$  spires

$$dQ = nSm\sigma H$$

$$\sigma = \frac{dQ}{nSmH} \quad S \text{ et } H \text{ étant connus}$$

$$\sigma = K \cdot \frac{dQ}{m}$$

#### III.2. Mesures

L'aimantation d'un corps placé dans un champ magnétique n'est uniforme que lorsque son volume est limité par une surface du 2° degré (ellipsoïde ou sphère). Pour les ellipsoïdes, les valeurs des coefficients de champ démagnétisants ont été calculées par Osborn. Pour les autres formes cylindriques, ce coefficient  $Nm$  est donné par des abaques de Brown par exemple. L'aimantation à saturation s'obtient cependant en étudiant la variation en fonction du champ H.  $\sigma_s^0$  par extrapolation à  $H^{-1} = 0$  de la courbe  $\sigma = f(1/H)$  qui a pour équation générale

$$\sigma = \sigma_s \left( 1 - \frac{a}{H} \right)$$

De plus, ce qui importe souvent c'est l'aimantation à  $T = 0$ . Il faut donc tracer ou trouver la loi d'approche  $\sigma = f(T)$ . La loi théorique de Bloch, pour les ferromagnétiques vérifiée par Fallot, montre que  $\sigma$  varie en  $T^{3/2}$  pour les basses températures. Des lois en  $T^2$  ou en  $T$  pour les ferrimagnétiques ont été données et me font dire que lorsque l'appareillage le permet, les mesures doivent se faire aux plus basses températures et en fonction des champs les plus forts possibles pour obtenir  $\sigma_s^0$  et éviter les extrapolations poétiques.

Les chimistes expriment assez souvent l'aimantation en magnétons de Bohr par atome ou molécule. On écrira alors :

$$\sigma_{\mu B} = \sigma_s^0 \cdot \frac{M}{m} \cdot \frac{1}{5.585,175}$$

M étant la masse moléculaire

$m$  la masse d'échantillon

$\sigma_s^0$  l'aimantation mesurée

L'étalonnage dans les systèmes d'induction peut se faire de plusieurs façons. On peut utiliser une bobine de surface connue avec précision parcourue par un courant stabilisé qui induit, par retournement brusque, un signal dans les bobines de mesures. On peut également étalonner par rapport à un échantillon ferromagnétique pur par exemple du Nickel de fusion de zone pour lequel  $\sigma_{\text{gramme}}^0$  à  $25^\circ\text{C}$  :  $\sigma_{25} = 55 \text{ uemcgs}$ .

#### III.3. Appareillage

##### Méthode d'extraction

L'appareillage est très simple dans son principe. Il faut disposer d'un champ magnétique de l'ordre de 1 à 2 Tesla, plus si vos moyens vous autorisent un aimant supraconducteur. L'échantillon est au centre d'une bobine. Il est extrait vivement de cette position. Le courant induit dans la bobine passe par un intégrateur et il est enregistré (Figure 10a). Tous les dispositifs ont été essayés pour l'extraction, depuis la mise au point par P. Weiss du premier appareil à extraction radiale. De la ficelle jusqu'aux cartouches en passant par les ressorts et systèmes pneumatiques. Citons, l'appareil mis au point par Pauthenet à Grenoble et dont dérivent de nombreuses installations (Figure 10b).

Alors que dans l'appareil de Weiss, les bobines inductives sont placées autour des zones les plus étroites des pièces polaires, et que l'extraction est radiale, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des pièces polaires de l'électroaimant, dans ce modèle un passage cylindrique a été creusé dans les pièces polaires, le champ maximum est de l'ordre de 2 Teslas. L'échantillon est sphérique ou cylindrique, afin de diminuer les effets du champ démagnétisant et plonge dans un four à résistance de platine ou dans un cryostat pour les basses températures. Il y a trois bobines de mesures :  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ .  $B_1$  et  $B_2$  sont en série et bobinées en sens inverse. Ceci afin de minimiser l'influence des variations de champ.  $b_1$  en effet recueille la presque totalité de la variation de flux dû au dipôle créé sur l'échantillon.  $b_2$  a un nombre de tours tel que la surface est équivalente à  $b_1$  et elle est peu ou pas influencée par l'échantillon. Par contre, étant bobinée en sens inverse une variation de champ induit un courant opposé au courant dans  $b_1$  et diminue donc le bruit de fond. Une troisième bobine  $b_3$  en série de faible surface et orientable permet le réglage fin de minimisation du bruit de fond.

Un deuxième problème est celui de l'image magnétique. Quand un dipôle est situé près d'un milieu magnétique de perméabilité  $\mu$  (ce qui est le cas), il se crée un dipôle fictif symétrique par rapport à l'interface air-métal et d'amplitude  $Q' = \frac{1-\mu}{1+\mu} Q_0$  où  $\mu$  est la perméabilité du

métal. Si  $\mu \approx 1$ , l'importance de cette image est faible. Par contre, à l'approche de la saturation des pièces polaires, quand  $\mu$  diminue, l'extraction du dipôle et de son image impose une correction dite d'image magnétique en fonction du champ. Cette correction dépend de la géométrie des bobines de mesures et de la proximité du dipôle magnétique de l'interface Air-pièces polaires. En extraction radiale, elle peut atteindre 50 % au-delà de 12 ou 13 000 G. Dans le montage de Pauthenet, elle atteint 1 % à 10 000 G. et 5,5 % à 20 000. Si l'entrefer de l'électroaimant est plus large et si les bobines sont dis-

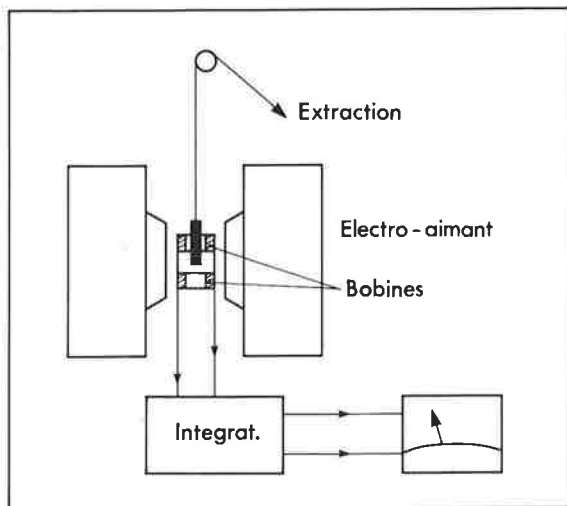


Figure 10. a) Principe des mesures d'aimantation par la méthode d'induction.

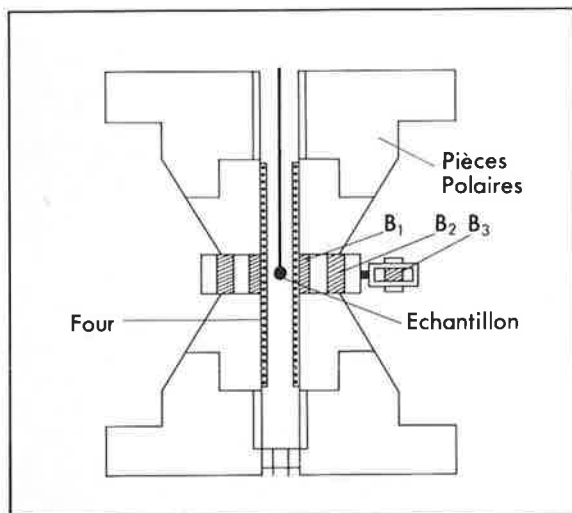


Figure 10. b) Détail du montage de Pauthenet. Pièces polaires de l'électroaimant et bobines de mesure.

posées plus loin des pièces polaires, cette correction est négligeable, inférieure souvent à 1 %.

### Le magnétomètre vibrant

Mis au point par S. Foner aux États Unis et Van Oesterhout en Europe entre 1956 et 1959, il a représenté un progrès rendu possible grâce à l'électronique, en particulier par la venue des amplificateurs à détection synchrone, à bande étroite.

Disposons un dipôle  $\vec{M}_0$  au centre de deux bobines planes  $L_1$  et  $L_2$  dans un champ  $H$  suivant la configuration de la figure 11. Si nous faisons vibrer dans la direction  $z$  ce dipôle avec une pulsation  $\omega$  et une amplitude de vibration  $a$ , la fonction potentiel sera  $\Phi_1 e^{i\omega t}$  avec

$$\Phi_1 = -a \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)$$

Le flux créé par ce champ est donné par  $-\text{grad } \Phi_1$  et la configuration du terme dipolaire qui est le plus important pour les bobines disposées dans le plan  $x, y$  dans l'axe  $x$  est approximativement représentée sur la figure 11. Dans ces deux bobines, le flux sera dirigé en sens inverse et un déplacement suivant  $z$  produira dans ces bobines des courants induits dans le sens des flèches. Ces courants auront bien sûr la pulsation  $\omega$  de la vibration du dipôle.

Notons que si les bobines sont en série, les courants s'ajoutent. On voit donc qu'il suffit de bobiner  $L_1$  et  $L_2$  en sens inverse comme sur la figure, ce qui a un double avantage puisque non seulement les signaux recueillis auront une amplitude plus grande mais les fluc-

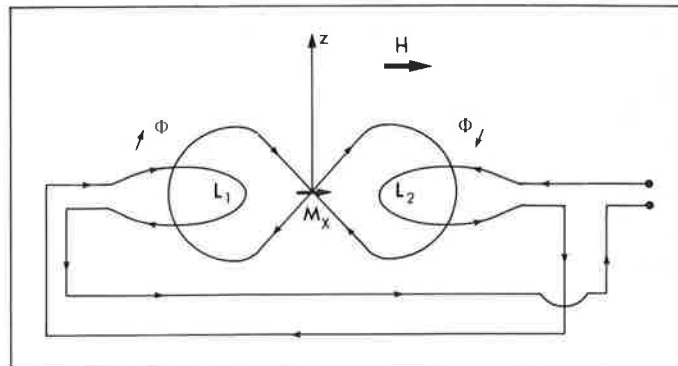


Figure 11. Induction créée dans deux bobines planes par un dipôle magnétique.

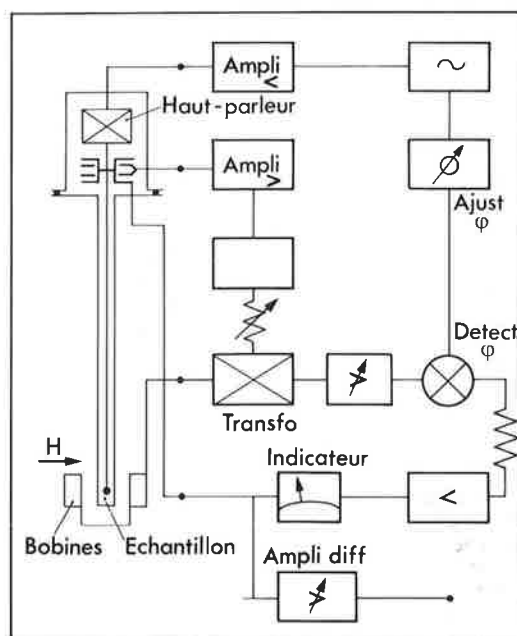


Figure 12. Schéma du magnétomètre vibrant type Foner.

tuations accidentelles de  $H$  produiront des variations de flux égales dans les deux bobines et les courants induits s'opposent.

Le schéma d'implantation est donné à la figure 12. L'échantillon est fixé à l'extrémité d'une longue tige vissée sur un manchon solidaire d'une membrane analogue à celle d'un haut parleur qui vibre à une fréquence de l'ordre de 80 à 90 périodes secondes avec une amplitude de  $\pm 0,5$  mm. L'échantillon baigne dans un champ uniforme. Les bobines de mesures sont fixées de part et d'autre de l'échantillon et recueillent un signal qui a la fréquence de vibration du porte-échantillon et une amplitude proportionnelle à l'aimantation. Il est comparé, après ajustement de la phase, à un signal de référence issu du condensateur à plaques vibrantes fixé sur le haut du porte-échantillon et donc de même fréquence. Après passage dans un transformateur qui délivre un signal dont l'amplitude et le signe dépendent de l'aimantation et de son sens, le signal passe dans un amplificateur et un détecteur de phase et parvient au voltmètre numérique de mesure.

Un atténuateur de précision donne 6 gammes de  $10^5$  à 1, dont au moins trois sont utilisables sans problème. La précision que l'on peut espérer avec un champ de 2 tesla est de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-7}$  uem; ce qui suffit en général pour les corps ferromagnétiques ou fortement paramagnétiques.

Les principaux avantages sont :

- la commodité et la rapidité des mesures
- le changement rapide d'échantillon
- la possibilité de tourner de degré en degré l'échantillon pour les mesures d'anisotropie.

D'autres appareillages existent basés sur le même principe. En particulier, pour les mesures sous haute pression, l'échantillon est alors évidemment immobile, mais c'est le système des bobines de détection qui est animé d'un mouvement vibratoire.

## IV. Mesure des cycles d'hystérésis. Hystérésimètres

Les hystérésimètres ou hystérésigraphes sont utilisés pour mesurer l'induction dans un ferromagnétique en fonction du champ magnétique. La grandeur physique à atteindre est la perméabilité, c'est-à-dire la pente de la courbe d'aimantation. Parfois, en particulier pour les aimants permanents, c'est la courbe d'aimantation  $B = f(H)$  dans le second quadrant, c'est-à-dire la valeur de  $B_r$  : l'induction rémanente.  $H_c$  : champ coercitif et la valeur maximum de  $B \times H$ . Enfin, pour les mémoires magnétiques ou alliages utilisés en électromagnétisme, c'est la forme de la courbe d'aimantation ou du cycle d'hystérésis. Suivant les matériaux, suivant les valeurs de perméabilité, les appareillages vont être différents. Nous allons décrire trois principes qui reposent tous évidemment sur la méthode de flux, mais qui sont adaptée à des types de matériaux différents : les tores, les tôles, les poudres et rubans.

### IV.1. Mesures sur les tores

Un tore composé d'un matériau à haute perméabilité constitue un circuit magnétique fermé, dans lequel le coefficient du champ démagnétisant est nul, et où nous pouvons considérer le champ comme uniforme. Le principe de l'appareillage est alors très simple :

- on crée un champ magnétique d'aimantation avec un bobinage entourant une partie du tore (le primaire)
- l'aimantation du tore étant uniforme, un second bobinage (le secondaire) autour du même tore suffit pour mesurer l'induction.

Si le primaire est alimenté en courant alternatif, une tension alternative est induite dans le bobinage du secondaire, cette tension peut être intégrée et introduite sur un oscilloscope sur la voie Y, alors que le signal du primaire, convenablement calibré est envoyé sur la voie X (Figure 13).

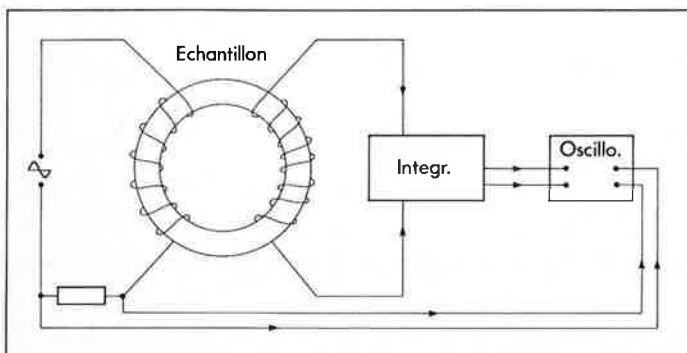


Figure 13. Principe de mesure d'un hystérésimètre.

### IV.2. Mesure sur les matériaux massifs et tôles

La constitution d'un tore n'est pas toujours possible, et il faut parfois effectuer des contrôles sur des matériaux plats ou en barreaux. Dans ce cas se pose le problème du champ démagnétisant.

Prenons l'exemple d'un tore de diamètre  $l_1$  ayant une ouverture  $l_2$ . Le champ généré par le bobinage donne :

$$\int H dl = \left( \frac{l_1}{\mu_r} + l_2 \right) \frac{B}{\mu_0}$$

où  $\mu_r$  est la perméabilité relative du matériau et  $B$  l'induction. Si nous supposons l'induction égale dans le matériau et le petit entrefer de dimension  $l_2$ , la perméabilité apparente est alors :

$$\mu = \frac{B(l_1 + l_2)}{\mu_0 \int H dl} = \frac{\mu_r}{1 + \mu_r l_2 / l_1}$$

Si  $\mu_r \approx 10^5$  avec  $l_2 = 100$  mm et  $l_1 = 1$  micron, on voit qu'il y a une erreur de l'ordre de 10 % dans la mesure de la perméabilité. Il faut donc de toute évidence pour ces mesures, se constituer un circuit magnétique adapté à la forme du matériau, dont on désire mesurer la perméabilité. On peut par exemple, serrer l'échantillon dans un « joug » en fer doux qui assure le couplage magnétique. La jonction entre les faces de l'échantillon et l'armature doit être excellente et éviter la création d'un entrefer qui nuit à la précision absolue.

C'est le principe du perméamètre d'Iliovici qui sert à mesurer point par point les variations d'induction produite par un courant croissant dans une bobine entourant l'échantillon sous forme de tôle ou de parallépipède massif (Figure 14). On enregistre grâce à un fluxmètre,

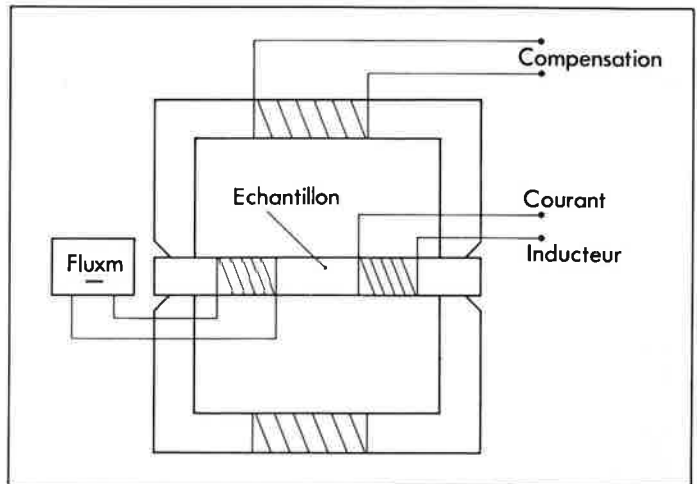


Figure 14. Perméamètre d'Iliovici.

la variation de flux dans une bobine de mesure en fonction du champ inducteur ou du courant. Des bobines de compensation permettent d'ajuster les variations dues aux différentes géométries des échantillons. Des appareils basés sur ce principe ou celui du cadre d'Epstein sont automatiques. Ils servent en général en basse fréquence.

### IV.3. Mesures sur poudre et rubans

Ici, le champ démagnétisant peut prendre des valeurs élevées. Il faut soit travailler avec des poudres tassées sous forme de petits cylindres, sphères ou ellipses, et dans ces conditions, on peut, connaissant la correction du champ démagnétisant, atteindre l'induction par des méthodes très classiques du magnétomètre vibrant ou d'extraction. En champ alternatif, il est également possible de mesurer directement le cycle d'hystérésis. Il faut cependant étalonner les instruments de mesures et utiliser des échantillons assez longs (poudre tassée dans un tube mince diamagnétique) ou fragment assez long de rubans d'enregistrement. Nous pouvons décrire, par exemple, un appareil réalisé par M. Wozcek au laboratoire adapté plus précisément aux cycles d'hystérésis sur ferrites ou matériaux magnétiquement doux. Dans cette instrumentation, dont le schéma de principe est donné à la figure 15. Le champ magnétique alternatif est fourni par une bobine en résonance série du secteur grâce à un condensateur. L'isolement de la bobine et du circuit d'alimentation est particulièrement soigné

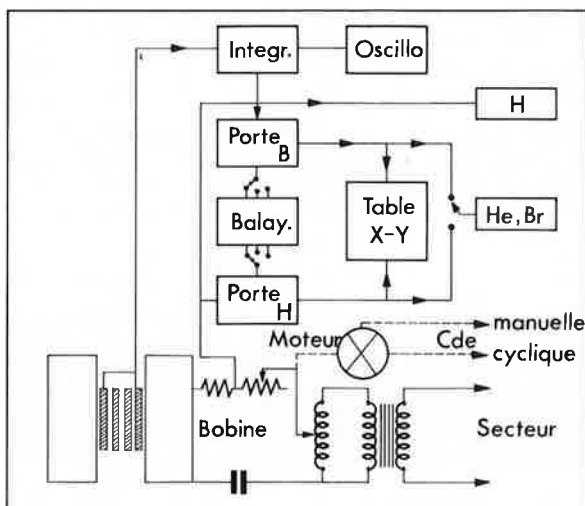


Figure 15. Hystérésigraphe automatique pour mesure sur poudres.



car avec un coefficient de surtension de l'ordre de 30, la tension aux bornes du condensateur et de la bobine est supérieure à 7 000 V. Le champ est commandé automatiquement et plusieurs cycles concentriques jusqu'à H maximum (7 000 Oerst) peuvent être visualisés et enregistrés. La mesure du champ se fait sur un millivoltmètre numérique. Les bobines des mesures sont montées symétriquement par rapport à l'axe de la bobine de champ. Elles sont adaptées aux types d'échantillons et assez courtes comparées à la longueur des échantillons. Elles sont reliées à deux potentiomètres de compensation et d'ajustement de phases. Le signal  $dB/dt$  à la sortie de ces bobines est intégré et appliqué à l'entrée X d'un oscilloscope composé avec la tension  $H_t$  appliquée à l'entrée Y.

La représentation sur la table traçante du cycle est réalisée par le traitement des signaux  $H(t)$  et  $B(t)$  par un échantillonneur avec deux portes analogiques, synchronisées par un générateur de balayage. Il est possible d'afficher automatiquement  $H_c$  et  $B_r$ .

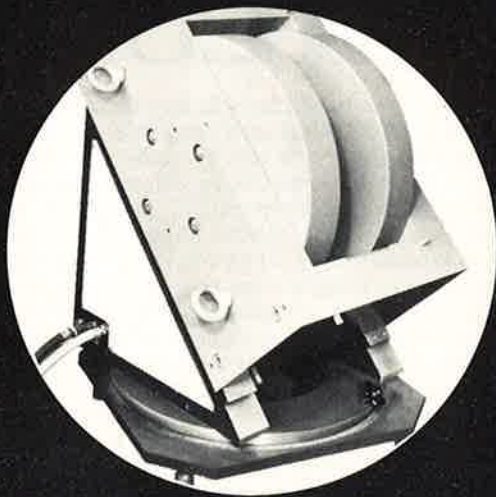
Cet appareil permet de tester rapidement un grand nombre d'échantillons et permet de suivre les paramètres essentiels du cycle d'hystérésis en fonction de la composition, traitement thermique du matériau, etc. De plus un cryostat à température variable peut lui être adjoind.

## Conclusion

Nous avons essayé de donner un bref aperçu des réalisations pratiques mises en œuvre par divers laboratoires ou fabricants dans le cadre des mesures magnétiques. Il n'existe en fait aucun appareil universel dans ce cadre, mais une série d'appareillages adaptés aux problèmes posés. Il se peut même, et c'est souvent le cas, qu'il faille rassembler des composants de droite et de gauche pour une réalisation qui réponde à vos besoins. Les difficultés de mise au point sont plus ou moins importantes. Notre expérience de magnétochimiste (si elle peut vous aider, mais ce n'est pas sûr) nous fait dire qu'on peut improviser une mesure de température de Curie, réaliser sans trop d'obstacles une mesure d'aimantation ferromagnétique, mais qu'il faut apprendre tous les jours à mesurer les susceptibilités paramagnétiques...

## ÉLECTRO-AIMANTS

### DU PLUS STANDARD



#### Modèle EAF 24 E

Diamètre des pôles : 240 mm  
2,1 Tesla en 50 mm d'entrefer  
Poids : 1.450 kg  
Alimentation : 150 A. 90 V.  
Socle tournant sur 360°

### AU PLUS SPÉCIAL



#### Modèle EAF 20 D

Appareil employé pour des expériences en neutrons polarisés.

- Orientation suivant les 3 axes
- Bobines coniques
- Accessibilité au centre suivant un angle de 60°
- 2 jeux de pôles :

Pôles profilés (suivant photo) pour champ magnétique horizontal  
1,94 Tesla en 42 mm d'entrefer.

Pôles percés, pour champ magnétique vertical et cryostat

1,7 Tesla en 51 mm d'entrefer.

Poids total : 1.100 kg

Alimentation 100 A. 100 V.

NOMBREUX AUTRES MODÈLES STANDARDS OU SPÉCIAUX

62, RUE GALLIENI - 92500 RUEIL MALMAISON - TEL. (1) 749-22-00

**ORUSCH** 