



HAL
open science

Le paramagnetisme des alliages fer-cobalt

Y. Barnier, Louis Néel, R. Pauthenet

► **To cite this version:**

Y. Barnier, Louis Néel, R. Pauthenet. Le paramagnetisme des alliages fer-cobalt. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, 1963, 256 (24), pp.5011–5015. <hal-02878441>

HAL Id: hal-02878441

<https://hal.science/hal-02878441v1>

Submitted on 23 Jun 2020

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

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



HAL Authorization

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

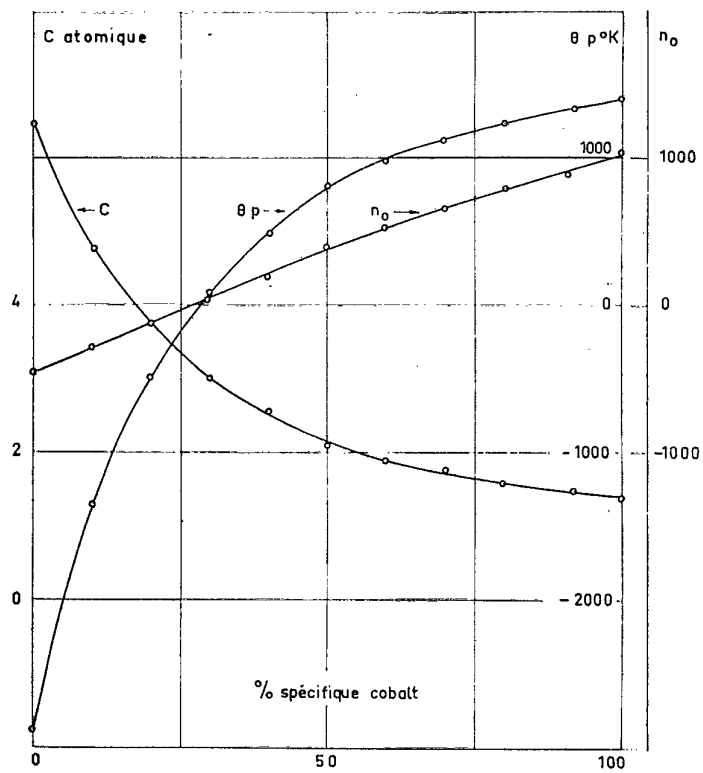
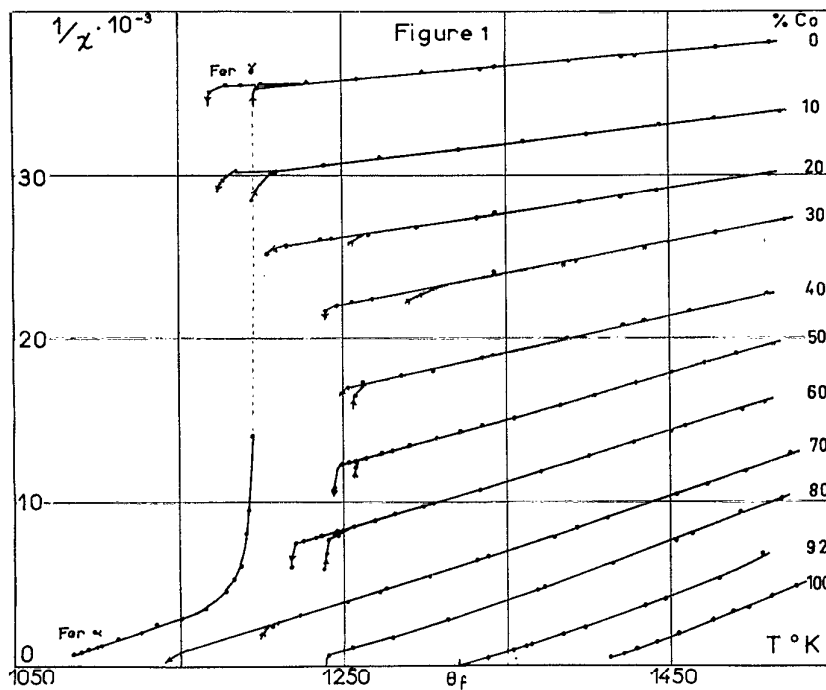
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Le paramagnétisme des alliages fer-cobalt.* Note (*) de
MM. YVES BARNIER, LOUIS NÉEL et RENÉ PAUTHENET.

Valeurs des constantes de Curie et des points de Curie paramagnétiques des alliages fer-cobalt en phase γ et interprétation d'une discontinuité observée sur les courbes de paramagnétisme de A. Preuss par la formation d'alliages fer-cobalt, enrichis en cobalt, de cobalt métallique et d'oxydes, due au mode particulier d'oxydation de ces alliages.

Le paramagnétisme des alliages fer-cobalt a déjà fait l'objet de deux études importantes; l'une par A. Preuss (1) est très ancienne; la seconde, par M. Fallot (2), est plus récente mais moins connue que la précédente. A. Preuss observa notamment que, pour les alliages de titres pondéraux compris entre 20 et 70 % de cobalt, la variation thermique de l'aimantation à champ constant présentait deux discontinuités; l'une à une température θ_f , à laquelle disparaissait l'aimantation spontanée; l'autre, dans le domaine paramagnétique, à une température θ_d , de l'ordre de 50 à 100° au-dessus de θ_f suivant les échantillons. La première discontinuité est due à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage, en accord avec le diagramme d'équilibre des phases (3); la deuxième discontinuité est restée sans explication; il ne lui correspond aucune transformation dans le diagramme des phases; il semble qu'elle soit en rapport avec la présence de l'air car elle n'apparaît pas dans les mesures de M. Fallot faites sous vide; elle nous a paru présenter suffisamment d'intérêt pour que nous reprenions, en (a), l'étude du paramagnétisme des alliages fer-cobalt et, en (b), celle de la discontinuité à θ_d sur l'échantillon de composition 50 Fe-50 Co en poids.

a. Les alliages ont été préparés à partir de poudre de fer ex-carbonyle et de poudre de cobalt ayant chacune une proportion totale d'impuretés inférieure à 0,06 %; le mélange a été fritté pendant 2 h à 900°C sous atmosphère d'hydrogène purifié puis fondu sous vide au four à induction. Les susceptibilités χ ont été mesurées à la balance de translation, à environ 0,5 % près, les échantillons étant scellés sous vide dans une ampoule de quartz; les températures T étaient définies avec une erreur maximale de 1° vers 1 000°C. Les alliages de titres 100, 92 et 80 % pondéraux de cobalt possèdent un point de Curie ferromagnétique ordinaire à θ_f (fig. 1). Les alliages avec des titres entre 70 et 20 % de cobalt présentent sur les courbes de ferromagnétisme et de paramagnétisme une discontinuité à la température θ_f ; cette discontinuité est causée par la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ de l'alliage; la valeur de $1/\chi$ à θ_f n'est pas nulle mais est définie



par la loi de paramagnétisme de la phase γ dont le point de Curie est inférieur à θ_j ; la température de transition déterminée par températures croissantes est toujours supérieure à celle définie par températures décroissantes; le domaine d'irréversibilité est variable avec le titre en cobalt; il atteint 50° pour l'alliage titrant 70 % de cobalt. Les alliages avec des titres inférieurs à 20 % de cobalt présentent un point de Curie ferromagnétique ordinaire, puis une discontinuité dans la courbe de paramagnétisme correspondant à la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Dans le domaine γ , les variations ($1/\chi, T$) sont linéaires dans un domaine de températures suffisamment grand pour qu'on puisse déterminer, avec une précision de l'ordre de 1 %, les valeurs des constantes de Curie atomiques C , des points de Curie paramagnétiques θ et calculer ensuite la valeur du coefficient de champ moléculaire $n_0 = \theta/C$, représentatif des interactions magnétiques (tableau I, fig. 2).

TABLEAU I.

% Co spécifique.	C atomique.	θ (°K).	$n_0 = \frac{\theta}{C}$.
0	6,46	-2880	-446
10	4,76	-1356	-285
20	3,76	-495	-132
30	2,99	94	31
40	2,57	486	189
50	2,06	811	395
60	1,89	981	519
70	1,76	1134	645
80	1,57	1244	791
90	1,5	1342	897
100	1,36	1413	1038

On notera les grandes valeurs de C pour les fortes concentrations en fer, bien supérieures aux valeurs théoriques que l'on peut calculer pour les atomes individuels de fer et de cobalt. Ce résultat a déjà été fréquemment observé sur d'autres alliages ⁽⁴⁾, ainsi que sur les ferrites [(³), (⁶)]. L. Néel [(⁴), (⁷)] en a proposé une explication en rapport avec l'expansion thermique de la substance, qui, en produisant une variation de la distance entre porteurs de moments, entraîne une variation du coefficient de champ moléculaire avec la température. Si l'on adopte une loi linéaire $n = n_0 (1 + \lambda T)$, les vraies valeurs C_0 et θ_0 se déduisent des valeurs expérimentales C et θ au moyen des relations

$$C_0 = \frac{C}{1 + \lambda \theta} \quad \text{et} \quad \theta_0 = \frac{\theta}{1 + \lambda \theta}.$$

La correction est d'autant plus grande que θ est grand. Un cas intéressant est celui avec $\theta = 0$; il correspond à l'alliage à 27,7 % atomique de cobalt; les valeurs expérimentales C et θ doivent alors être égales aux valeurs théoriques. Si l'on admet que la constante de Curie de l'alliage

est égale à la somme des constantes de Curie des éléments constituants non alliés et si l'on attribue à la constante de Curie du cobalt la valeur corrigée ⁽⁴⁾ 1,18, on trouve que la vraie valeur de la constante de Curie du fer γ est égale à 3,8; elle correspond à un moment effectif de 4,6 μ_B , voisin de celui du fer trivalent; on déduit alors $\lambda = -2,4 \cdot 10^{-4}$, voisin de la valeur $-2,23 \cdot 10^{-4}$ calculée théoriquement par L. Néel pour le nickel ⁽⁴⁾. La théorie montre que $\theta/C = \theta_0/C_0$; ce qui légitime la valeur de n_0 déterminée ci-dessus (tableau I). Le même traitement appliqué aux alliages fer-nickel en utilisant les résultats d'anciennes mesures de M. Peschard ⁽⁸⁾ conduit à une valeur de la constante de Curie du fer γ égale à 2,9.

b. En faisant nos mesures de paramagnétisme sous vide, nous n'avons pas observé la discontinuité à la température θ_c ; en opérant à l'air, nous avons retrouvé des résultats semblables à ceux de A. Preuss, mais les susceptibilités n'étaient pas reproductibles d'un essai à l'autre; elles évoluaient même avec le temps à une température donnée au cours d'une même expérience. Nous avons établi par les essais suivants que l'oxygène était responsable de cette discontinuité. L'alliage de titre pondéral 50 Fe-50 Co réduit en poudre afin d'augmenter la surface active, est porté sous vide à 1 050°C; on le met alors en présence d'oxygène à la pression atmosphérique à un instant t_0 et on le trempe à l'eau au bout d'un temps Δt égal à 15 s, 1, 2, 3 et 5 mn après t_0 . Seul l'échantillon traité pendant 5 mn présente à l'œil nu des traces d'oxydation. Après chacun de ces traitements, nous avons tracé jusqu'à 1 500°K les courbes de paramagnétisme ($1/\chi, T$); ce sont approximativement des droites; les constantes de Curie décroissent et les points de Curie paramagnétiques croissent lorsque Δt croît; les points de Curie ferromagnétiques commencent par décroître jusqu'à $\Delta t = 1$ mn, puis croissent avec Δt ; les variations ($1/\chi, T$) présentent une discontinuité à θ_c pour $\Delta t \leq 1$ mn; elle est régulière pour $\Delta t > 1$ mn. Les mêmes essais recommencés avec l'azote n'occasionnent aucune modification des propriétés magnétiques par rapport à l'échantillon non traité.

Cet ensemble de propriétés résulte du mécanisme particulier d'oxydation des alliages fer-cobalt. Une étude sommaire de ce mécanisme a été faite d'un point de vue métallurgique ⁽⁹⁾; une étude plus approfondie a été effectuée sur l'oxydation des alliages fer-nickel ⁽¹⁰⁾ qui présentent sur ce point une grande analogie avec ceux qui nous concernent. Le fer étant plus facilement oxydable que le cobalt, la couche externe oxydée est constituée principalement d'oxydes de fer; le cobalt diffuse vers l'intérieur de l'échantillon pour former un alliage fer-cobalt, enrichi en cobalt, à concentration variable avec la profondeur; la couche oxydée peut également contenir des atomes libres de cobalt. Pour des oxydations faibles ($\Delta t < 5$ mn), la pellicule oxydée est formée de FeO qui est antiferromagnétique; la couche interne est un mélange de FeO et d'un alliage

Fe-Co riche en cobalt. Cet alliage définit le comportement magnétique de l'échantillon; la concentration en cobalt étant d'autant plus élevée que Δt est grand, par comparaison avec les résultats exposés en (a) en fonction de la concentration, on comprend la décroissance de la constante de Curie lorsque Δt croît ainsi que l'augmentation du point de Curie paramagnétique et la variation du point de Curie ferromagnétique. Lorsque l'oxydation est plus importante (Δt de l'ordre de 30 mn), par analogie avec ce qu'il se passe dans les alliages fer-nickel, FeO s'oxyde pour donner de la magnétite dont on a observé le comportement ferri-magnétique, puis de l'hématite, qui est antiferromagnétique; il se produit une propagation des couches oxydées vers l'intérieur de l'échantillon; l'oxyde dont la valence est la plus faible étant au contact de l'alliage.

En conclusion, la discontinuité observée à θ_u sur les courbes de paramagnétisme de A. Preuss est due au point de Curie ferromagnétique d'alliages fer-cobalt enrichis en cobalt dont la formation dans l'alliage de départ résulte du mode d'oxydation de ce dernier. Les mesures magnétiques sont très sensibles aux effets de l'oxydation; elles pourraient être utilisées pour préciser quantitativement le mécanisme de l'oxydation.

(*) Séance du 5 juin 1963.

(¹) A. PREUSS, *Thèse*, Zürich, 1912.

(²) M. FALLOT, *Métaux. Corrosion-Usure*, 28, 1943, p. 214.

(³) W. ELLIS et E. GREINER, *Metals Handbook*, 1948, p. 1191.

(⁴) L. NÉEL, *Collection scientifique*, Institut International de Coopération intellectuelle, 1940.

(⁵) M. FALLOT et P. MARONI, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 256.

(⁶) R. ALÉONARD, *J. Phys. Chem. Sol.*, 15, 1960, p. 167.

(⁷) L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 259.

(⁸) M. PESCHARD, *Rev. Métallurgie*, 22, 1925, p. 490.

(⁹) R. COLLONGUES, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 324, 1957.

(¹⁰) J. MOREAU et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1842; J. MOREAU et J. BÉNARD, *L'oxydation des métaux*, 1962, p. 326.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,
B. P. n° 319, Grenoble.)