

N° d'ordre : 03 /2011-M/G.M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene



Faculté : Génie Mécanique et Génie des Procédés

Département : Génie des Matériaux

MEMOIRE DE MAGISTER

En GENIE MECANIQUE

Spécialité : Génie des Matériaux

Présenté par M^r OSMANE Khaled

Thème

***Valorisation de déchets solides : Récupération et caractérisations d'éléments
utilisés dans la composition d'aimants durs.***

Soutenu publiquement le 13 Décembre 2011, devant le jury composé de :

Mr. M. AZZAZ
Mr. A. LOUNIS
Mr. K. TAIBI
Mr. M. BELKACEM
Mr. D. MIROUD

Professeur, à USTHB
Maître de conférences à USTHB
Professeur à USTHB
Professeur à USTHB
Maître de conférences à USTHB

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur



Remerciements

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu de m'avoir guidé vers le chemin de la connaissance et du savoir et de m'avoir donné la chance de faire des études en post graduation.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur A.Lounis qui m'a fait l'honneur de m'accepter parmi son équipe en me proposant ce sujet et en me suivant tout au long de la réalisation de mon travail. Ses directives avisées, ses conseils, sa disponibilité, son indulgence, sa patience et son immense expérience m'ont été très bénéfiques.

J'adresse mes profonds remerciements au Professeur M. AZZAZ, de m'avoir fait l'honneur de présider ma soutenance, aussi d'avoir assuré ma formation de graduation et de post graduation, sa rigueur scientifique m'a été d'une grande utilité.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi :

Au Professeur K.Taibi, au Professeur M.Belkacem et à Monsieur D. Miroud pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser mon travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Généralités sur le néodyme et les aimants

I.1- Introduction.....	4
I.2- Le néodyme.	4
I.3- Historique.	4
I.4- Production de néodyme.	5
I.5- Méthodes de séparation.	5
I.5.1- L'extraction liquide-liquide	6
I.6- Procédés industriels.	6
I.6.1- Procédé de Molycorp.	7
I.6.2- Procédé Rhône-Poulenc.	7
I.7- Coût de néodyme.	7
I.8- Utilisations de néodyme.	8
I.9- Généralités sur les aimants.	9
I.9.1- L'aimant.	9
I.9.2- Bref aperçu historique.	9
I.9.3- Champ magnétique.	9
I.9.4- Deux modèles d'aimants: pôles magnétiques et les courants atomiques.....	10
I.9.4.1- Modèle de Gilbert.	10
I.9.4.2- Modèle d'Ampère.	10
I.9.5- Origine microscopique du magnétisme.	10
I.10- Les matériaux magnétiques.	11
I.10.1- Le diamagnétisme.	11
I.10.2- Le paramagnétisme.	11
I.10.3- Le ferromagnétisme.	12
I.10.4- Le ferrimagnétisme.	12
I.10.5- L'antiferromagnétisme.....	12
I.11- Théorie de magnétisation - Théorie des domaines magnétiques.	12
II.12- Eléments magnétiques.	14
II.13- Types d'aimants permanents.....	14
II.13.1- Ferrite.	14
II.13.2- Alnico.	15
II.13.3- Aimants des terres rares.	15
II.14- Exemples d'aimants.	16
II.14.1- Samarium-cobalt.	16
II.14.2- Aimant de néodyme.....	16
II.14.2.1- Propriétés.	16
II.14.2.2- Explication de cette force.....	17
II.14.2.3- Structure et propriétés de la phase magnétique.	18

I.14.2.4 Diagramme ternaire NdFeB.	19
I.14.2.5- Propriétés magnétique et mécanique.	20
I.14.2.6- Domaines d'applications.	21
I. 15. 1- Historique de fabrication.....	22
I. 15.2- Production.	23
I. 15.2.1- La métallurgie des poudres.	23
I. 15.2.1.1- Fusion des constituants et coulée de l'alliage.	23
I. 15.2.1.2- Réduction calciothermique.	23
I. 15.2.2- Aimants obtenus par trempe rapide à partir de la phase liquide.	24
I. 15.3- Coût.....	26
I. 15.4- Évolution de l'énergie spécifique des aimants.	27

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1- Introduction.	29
II.2- Récupération des précurseurs.	29
II.3- Fragilisation par hydrogène.	30
II.3 .1- Installation.	30
II.3.2- Le cycle du processus de fragilisation.	31
II.4- Broyage.	32
II.5- Extraction de Nd.	32
II.5.1- Lixiviation et précipitation.....	32
II.5.2- Purification du Nd.	33
II.6- Fabrication de l'aimant.....	34
II.6.1- Compactage.....	34
II.6.2- Frittage.	35
II.6.2.1- Le four.....	36
II.6.2.2- Le tube en céramique.	36
II.6.2.3- Les portes-échantillons (nacelle)	37
II.6.2.4- Les brides.	37
II.6.2.5- Mécanisme de fermeture.	38
II.6.3- Aimantation.	39
II.7- Méthodes d'analyses.....	40
II.7.1- Microscopie optique.....	40
II.7.2- Microscope Electronique à Balayage.....	40
II.7.3- Diffraction des rayons X	41
II.7.4- Tesla-mètre.....	42
II.7.5- Essais de dureté HRC.....	42
II.8 Schéma d'exécution des manipulations.....	43

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1- Introduction.....	45
III.2- Récupération du super aimant à partir de disque dur.....	45
III.3- Observation au Microscope Electronique à Balayage du précurseur	45
III.4- Analyse par EDX du précurseur.	46
III.5 Fragilisation par hydrogène.....	47
III.6- Obtention de la poudre après broyage.....	48
III.7 Lixiviation de la poudre.....	49
III. 8- Précipitation et analyse de l'oxalate de néodyme	49
III.8.1- Analyse par DRX de l'oxalate de néodyme.....	50
III.8.2- Analyse par activation neutronique.	51
III.9- Obtention et analyse de l'oxyde de néodyme (DRX).....	53
III.10- Obtention du néodyme.....	54
III.10.1-Prévisions thermodynamique.....	54
III.10.2 - Analyse (DRX) du produit après de réduction de Nd_2O_3	56
III.11 Compactage et frittage	58
III.12- Caractérisations du super aimant avant et après recyclage.....	59
III.12.1- Analyse par microscope optique.	59
III.12.2- Analyse par MEB.	60
III.12.3- Comparaison analytique (DRX) des alliages élaborés et de référence	61
III.12.3.1- Spectre DRX de l'alliage de référence.	61
III.12.3.2- Spectre DRX de l'alliage recyclé.	62
III.12.4- Essai de dureté HRC.....	64
III.12.5- Mesure d champ magnétique.	64
Conclusion générale.....	67
Perspectives.....	69
Annexe.....	75

Liste des abréviations & Symboles

RMB : Renminbi.
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'environnement .
IDE : Integrated Drive Electronics.
PC : Personal computer .
SI : Système international.
NTIC : Nouvelles Technologies de l'informations et de la Communication.
TR : Terre rare.
MT : Matériaux de transition.
DRX : Diffraction des rayon X .
EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy
Alnico : Aimants à base d'aluminium, de nickel et de cobalt.
NIB : Néodyme-fer-bore.
HDEHP ou D2 EHPA : Acide di(2-éthylhexyl) phosphorique .
HRC : Hardness: Rockwell C-Scale.
MGOe : Méga Gauss Oersted.
cc : Cubique centré .
T : Tesla.
J : Joule.
V :Volt.
A :Ampère.
Atm : Atmosphère.
Go : Giga octé.
Br : Induction rémanente .
Ms : Aimantation à saturation .
H : Champ magnétique .
B : Induction magnétique .
 μ_r : Perméabilité magnétique relative.
Hc, (ou Br) : Champ coercitif.
Nd_{1+ε} : Phase néodyme riche.
w : Watt.
 Ω : Ohm .
Gg : Giga gramme .
Pa :Pascal.
Br :Rémanence .
M : Molarité.
 ΔH : Enthalpie.
 ΔG : Energie libre .
 ΔS : Entropie .
BH max : Energie produite .
Tc : Température de Curie.

Introduction générale

L'activité humaine a été, de tout temps, génératrice de déchets et chaque époque a eu son mode de traitement et ses problèmes spécifiques.

Depuis un passé récent, l'époque industrielle a généré des déchets de plus en plus nombreux et présentant une problématique nouvelle, leur volume considérable, la non-biodégradabilité ou la toxicité de certains d'entre eux, leur durée de vie et leur impact sur l'environnement [1].

Aujourd'hui, les nécessités de réduction de la pollution, d'économies d'énergie et de gestion des ressources naturelles ont transformé le traitement des déchets en une donnée incontournable pour la survie de la planète [2].

L'essor grandissant des TICs (Technologies de l'information et de la communication) ces dernières années et plus récemment celui des technologies vertes repose et reposera sur l'emploi des terres rares. Dans le même temps on voit cette demande en terres rares exploser et leur raréfaction commence à poindre.

Devant la prévisible tension sur le marché des terres rares, une des solutions (à part la découverte hypothétique de nouveaux gisements), est l'organisation de la filière recyclage.

Le Panel International pour la Gestion Durable des Ressources du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE- Mai 2010) [3] indique que la meilleure manière de limiter l'impact environnemental de l'activité minière est de développer le recyclage en considérant les stocks de métaux comme de véritables mines hors-sol. Le recyclage des métaux demanderait plus de dix fois moins d'énergie que son obtention par extraction minière.

Le développement a rendu la technologie gourmande aux ressources et ouvre un axe très large à l'exploitation des richesses naturelles, par exemple : En 2010 plus de 4 millions de disques durs sont vendus dans le monde (80% d'entre eux sont fabriqués dans la zone des tigres asiatiques), [4] un marché qui est estimé à des milliards de dollars et enregistre en moyenne une hausse de 10% chaque année [5] et selon les conditions d'utilisation, la durée de vie d'un disque dur est estimée à environs 5 ans ; ainsi d'ici à 2015 la quasi-totalité des disques durs produite en 2010 sera usée et finira dans les décharges, avec tout ce que les disques durs contiennent comme matière précieuse comme, le nickel, le bore et le néodyme. Ce dernier étant présenté parmi les terres rares trouve plusieurs domaines d'applications dans l'industrie des super-aimants, les batteries, pierre à briquet,

tubes cathodiques et les faisceaux lasers et comme colorants pour les verres et les céramiques ...

Vu son intérêt, plusieurs procédés d'extraction et purification ont été mis en place par plusieurs chercheurs et laboratoires, la plupart de ces méthodes utilisées consiste à l'affinement de la taille des grains des minerais par voie mécanique puis à une purification par un agent extracteur.

Dans ce cadre d'étude nous nous intéresserons à la récupération d'éléments entrant dans la composition des aimants de la troisième génération c'est-à-dire des matériaux fabriqués à base de néodyme et sont le plus souvent notés NdFeB. Ces derniers aimants sont parfois appelés les super-aimants.

Nos travaux comporteront plusieurs procédés en particulier une fragilisation par l'hydrogène, une lixiviation acide, une extraction liquide-liquide et une étape de purification et nous terminons par une tentative de production d'un super aimant. Dans ce contexte d'étude le mémoire est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre est réservé aux généralités sur le néodyme et les aimants. Nous aborderons les méthodes de séparation et production de néodyme ainsi que ses domaines d'utilisations. Le deuxième chapitre se rapporte aux aimants permanents. Nous traiterons les types des aimants durs, leurs propriétés et structures. Le troisième chapitre comporte les différents moyens de production à savoir: la métallurgie des poudres, les aimants obtenus par trempe rapide à partir de la phase liquide ainsi que la fragilisation par l'hydrogène. Le quatrième chapitre concerne la partie expérimentale. Nous traiterons en détail le mode opératoire ainsi que le montage du dispositif tout en respectant l'ordre logique et chronologique de la réalisation du projet. Le cinquième chapitre sera réservé à l'interprétation et la discussion des résultats. Nous clôturerons ce mémoire de Magister par une conclusion qui résumera l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Partie Théorique

I.1- Introduction

Le besoin croissant de technologies durables se traduit par une augmentation du recyclage des matériaux. Cette évolution est particulièrement importante dans le cas des aimants type NdFeB où il y a une croissance sensible de la demande et un degré élevé de gaspillage.

Le recyclage peut être largement justifié sous les aspects suivants:

- Réduction de la consommation de matières premières essentielles (néodyme).
- Valorisation des déchets provenant des matériels et équipements des nouvelles technologies d'informations et de communications en particulier les disques durs d'ordinateurs.
- Développement d'un procédé de récupération et extraction d'éléments à valeur ajoutée (Nd) dans le cadre d'un développement durable.

Ces aimants permanents, de type NdFeB, sont en croissance de 20 % par an et se retrouvent dans presque tous les produits NTIC (Nouvelles Technologies d'Informations et de Communication). La miniaturisation des composants et le nombre de métaux high-tech expliquent que le recyclage des produits NTIC demeure très partiel et restreint aux seuls circuits imprimés qui renferment les métaux précieux. Le processus de recyclage est alors délicat [6].

I.2- Le néodyme

Le néodyme est un élément chimique, de symbole Nd et de numéro atomique 60. C'est un métal gris argent. Il fait partie de la famille des terres rares, le terme rare vient de la difficulté des procédures pour les extraire à l'état pur. À température ambiante, il est ductile, malléable et s'oxyde rapidement à l'air. Son nom vient des mots grecs νέος et δίδυμος signifiant respectivement « nouveau » et « jumeau ». En effet, les chimistes ont longtemps cru que le mélange d'oxyde de praséodyme-néodyme était un corps simple jusqu'en 1885 [7]. Cet élément intervient potentiellement dans les aimants ultra-puissants.

I.3- Historique :

L'élément néodyme a été découvert par le Baron Carl Auer von Welsbach, un chimiste autrichien, à Vienne en 1885. Il a réussi à séparer le néodyme de praséodyme, à partir d'un matériau appelé didyme par cristallisation fractionnée de tétrahydrates doubles nitrates d'ammonium de l'acide

nitrique, tout en suivant la séparation par analyse spectroscopique, mais il n'a été isolé dans une forme relativement pure qu'en 1925.

La cristallisation du nitrate double a été le moyen de purification du néodyme commercial jusqu'en 1950. La division chimique Lindsay compagnie a été la première à commercialiser à grande échelle un échangeur ionique pour la purification de néodyme. À partir des années 1950, la pureté élevée de néodyme (supérieure à 99%) est principalement obtenue à travers un processus d'échange d'ions de la monazite, un minéral riche en éléments des terres rares. Le métal lui-même est obtenu par électrolyse de ses sels d'halogénure. Actuellement, la plus grande partie du néodyme est extraite de bastnaésite, $(\text{Ce, La, Nd, Pr}) \text{CO}_3\text{F}$, et purifiée par extraction par solvant. La purification par échange d'ions est réservée pour la préparation de la plus haute pureté (typiquement $> 99,99\%$).

La technologie évolue, et la pureté améliorée de l'oxyde de néodyme disponible dans le commerce, a été reflétée dans l'aspect du verre néodyme qui réside dans les collections d'aujourd'hui. Les lunettes de néodyme tôt fait dans les années 1930 ont une teinte plus rouge ou orange que les versions modernes qui sont plus proprement violet, en raison des difficultés à éliminer les dernières traces de praséodyme dans l'ère où la technologie de cristallisation fractionnée a dû être invoquée [8].

I.4- Production de Néodyme

Le néodyme n'est jamais dans la nature à l'état libre. On le trouve dans des minerais tels que la monazite et la bastnaésite qui contiennent de petites quantités de tous les métaux des terres rares. Le néodyme est généralement de 10% à 18%.

Les principaux sites d'extraction sont localisés dans plusieurs pays : Chine, USA, Brésil, Inde, et Australie. Les réserves de néodyme sont estimées à environ huit millions de tonnes. La production mondiale de néodyme est estimée d'environ 35 101 tonnes par an en 2015 [9].

I .5- Méthodes de séparation

La meilleure séparation des terres rares des déchets d'aimant de NdFeB a été obtenue par les chercheurs J.W. Morrison [10], J. W. Lyman, et G. R. Palmer [11] en utilisant l'acide sulfurique pour la dissolution des échantillons. Cette étape est suivie de la précipitation du double intermédiaire de sodium et d'ammonium $(\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou

$\text{Nd}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ par une addition de NaOH ou de NH_4OH . Ces sels de terres rares ont été alors convertis en une variété de produits utiles de néodyme, tels que NdF_3 et oxalate en employant l'acide oxalique et l'acide HF [12, 13].

I.5.1- L'extraction liquide-liquide

C'est une mise en œuvre de l'extraction par transfert entre deux phases liquides. Aussi, contrairement à l'opération de distillation, le produit extrait ne change pas de phase : un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé solvant et retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par décantation : l'extrait formé du solvant enrichi en soluté, et le raffinat, soit le mélange appauvri en soluté.

Cette opération, ordinaire dans l'industrie chimique, permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines (donc une distillation trop délicate) mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Au laboratoire, c'est aussi une technique de purification très employée : dans une ampoule à décanter, les deux liquides séparent les solutés en fonction de leur solubilité dans chaque solvant. L'extraction se fait soit par solvation, échange de cations, chélation, échange d'anions ou par précipitation [13].

I.6- Procédés industriels

Si les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés chimiques, ces dernières étant très proches, il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de les séparer. Les terres rares non séparées se trouvent, en général, sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, de fluorures, de chlorures ou de nitrates, les teneurs des différentes terres rares étant celles du minerai. Les différents sels sont obtenus par attaque acide ou à l'aide de soude. Les oxydes sont obtenus par calcination.

Il existe plusieurs procédés industriels pour l'extraction des terres rares :

I.6.1- Procédé de Molycorp

Le procédé utilisé consiste à oxyder la terre rare du concentré de bastnaésite par calcination (à l'air), à 650°C , pendant 3 h, puis à dissoudre sélectivement, à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl). Le résidu, après calcination, qui contient environ 70 % d'oxyde de terre rare peut être utilisé

directement. Pour une meilleure purification de la solution de chlorures de terres rares, une extraction par solvant est mise en place, à l'aide d'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP ou D2 EHPA).

I.6.2- Procédé Rhône-Poulenc

Après broyage le minerai est attaqué par de la soude à 60 % en masse, à 180°C, en autoclave, pendant environ 3 heures. Le phosphate trisodique (Na_3PO_4) formé, soluble, est éliminé à l'aide d'eau chaude et les hydroxydes de terres rares, après filtration et lavage, sont mis en solution dans de l'acide nitrique. Une extraction est effectuée à l'aide dans un ensemble de batteries de quelques centaines d'étages de mélangeur-décanteurs, avec l'emploi de nombreux types de solvants : acide di(2-éthylhexyl)phosphorique, tri(n-butyl)phosphate, sels d'ammonium quaternaire, acides carboxyliques. Après réextraction, précipitation et décomposition, l'oxyde de Nd est traité par calciothermie, à plus de 1000°C, puis purifié par distillation sous vide [14].

I.7- Coût de Néodyme:

Le prix du néodyme a connu une augmentation remarquable qui dépasse les 5 fois entre 2005 et 2007, mais juste après il a connu une chute dramatique dû essentiellement à la crise économique mondiale. Depuis un peu plus d'une année et avec le rétablissement de l'économie mondiale on remarque une relance vers des prix meilleurs (Fig. I.1). (On note que 1€=10 RMB).

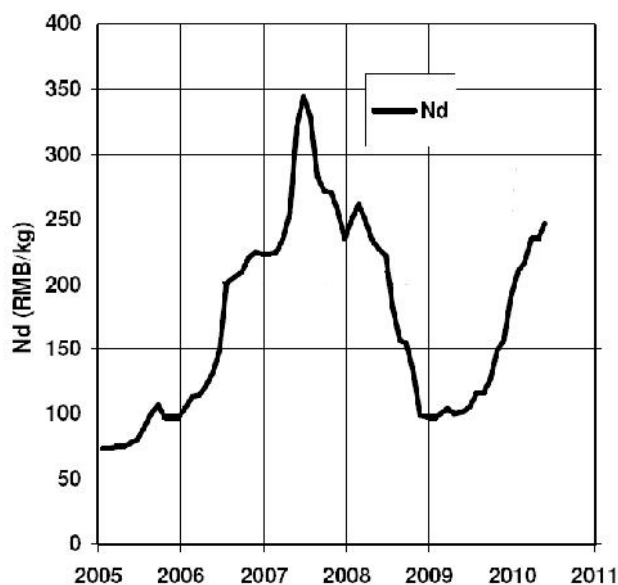


Figure I.1: évolution de prix de néodyme [15].

I.8- Utilisations de Néodyme

Dans le domaine des céramiques le néodyme est largement utilisé:

- En combinaison avec le praséodyme, il colore les verres de protection solaire et les lunettes de soudeur ; suivant le sel utilisé, on obtient du bleu jusqu'au mauve.
- Tubes cathodiques : le néodyme entre dans la composition des luminophores rouges.
- Électronique : composition isolante pour les condensateurs « céramique ».

Dans la fabrication d'aimants permanents, en alliage avec le fer $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Les aimants au néodyme sont extrêmement puissants quoique fragiles. Ils sont dix fois plus puissants que la ferrite. Ils sont utilisés par exemple dans les transducteurs des membranes de casques stéréo haut de gamme, ainsi que dans les nouvelles générations d'enceintes de sonorisation et de microphones dynamiques. Ils sont aussi utilisés dans les disques durs, pour constituer le moteur qui déplace les têtes de lecture/écriture.

Autres utilisations :

Ce type d'aimants est utilisé pour générer de l'électricité par les éoliennes et dans la fabrication des moteurs de voitures hybrides [16].

I.9- Généralités sur les aimants

I.9.1- L'aimant

Un aimant (du grec μαγνήτις λίθος Magnetis lithos, la pierre de Magnésie) est le matériau ou l'objet qui produit un champ magnétique. Ce champ magnétique est invisible, mais est responsable de la propriété la plus remarquable d'un aimant: une force qui attire les autres matériaux ferromagnétiques comme le fer et attire ou repousse d'autres aimants.

Les aimants permanents sont faits de matériaux ferromagnétiques qui restent magnétisés malgré la suppression du champ, ils sont appelés aimants durs. Certains matériaux ferromagnétiques peuvent être aimantés par un champ magnétique, mais ils n'ont pas tendance à rester aimantés lorsque le champ est supprimé; ceux-ci sont appelés aimants mous [17].

I.9.2- Bref aperçu historique

Les aimants sont connus depuis l'antiquité, sous le nom de magnétite, pierre trouvée à proximité de la ville de Magnesia (Turquie). C'est de cette pierre que provient le nom actuel de champ magnétique. Les premières descriptions connues des aimants et leurs propriétés proviennent de la Grèce, l'Inde et la Chine, depuis 2500 ans. Les chinois furent les premiers à utiliser les propriétés des aimants, il y a plus de 1000 ans, pour faire des boussoles. Elles étaient constituées d'une aiguille de magnétite posée sur de la paille flottant sur de l'eau contenue dans un récipient gradué [18, 19].

I.9.3- Champ magnétique

Le moment magnétique d'un aimant (aussi appelé moment magnétique dipolaire, et souvent noté μ) est un vecteur qui caractérise l'ensemble des propriétés magnétiques d'un aimant. Pour une barre aimantée, la direction des points de moment magnétique est dirigée du pôle sud de l'aimant vers son pôle nord, et son amplitude se rapporte à la force et la distance qui sépare ces deux pôles. En unités de système internationale (SI), le moment magnétique est spécifié en termes de $A \cdot m^2$, plus près de l'aimant, le champ magnétique devient plus compliqué et plus dépendant de la forme détaillée et d'aimantation de l'aimant.

I.9.4- Deux modèles d'aimants: pôles magnétiques et les courants atomiques

Bien qu'il soit facile de penser à un aimant comme étant distinct par un pôle nord et un pôle sud magnétique, le concept de pôles ne doit pas être pris à la lettre: il est simplement une façon de se référer aux deux extrémités différentes d'un aimant. L'aimant n'a pas au nord ou au sud des particules distinctes. Si une barre aimantée est brisée en deux, dans une tentative de séparer les pôles, le résultat sera deux aimants distincts, chacun d'eux à la fois est un pôle nord et sud [20].

I.9.4.1- Modèle de Gilbert

Les surfaces de pôle d'un aimant permanent sont imaginées d'être couvertes avec ce qu'on appelle charge magnétique, les particules pôle nord sur le pôle nord et au pôle sud des particules du pôle sud, ces particules sont la source des lignes de champ magnétique.

I.9.4.2- Modèle d'Ampère

Un autre modèle est le modèle d'Ampère, où toutes les aimantations sont dues à l'effet microscopique (ou atomique) de la circulation de courant électrique autour de la surface, le sens de circulation étant normal à l'axe de l'aimant [21].

I.9.5- Origine microscopique du magnétisme

Tous les électrons, à cause de leurs spins sont des petits aimants permanents. Dans la plupart des matériaux (Fig. I.2), les spins des électrons sont orientés de façon aléatoire, ce qui ne laisse aucun effet magnétique en moyenne. Toutefois, dans une barre aimantée la majorité des spins électroniques sont alignés dans le même sens, alors ils coopèrent entre eux, pour créer un champ magnétique. En plus du champ magnétique intrinsèque de l'électron, il existe un champ magnétique supplémentaire qui résulte du mouvement orbital des électrons autour du noyau [22]. Cet effet est analogue à la façon dont un fil génère un champ magnétique au passage d'un courant électrique. Encore une fois, d'ordinaire, que le mouvement des électrons est tel qu'il n'y a pas de champ moyen de la matière, mais dans certaines conditions, le mouvement peut s'aligner de façon à produire un champ de total mesurable [23].

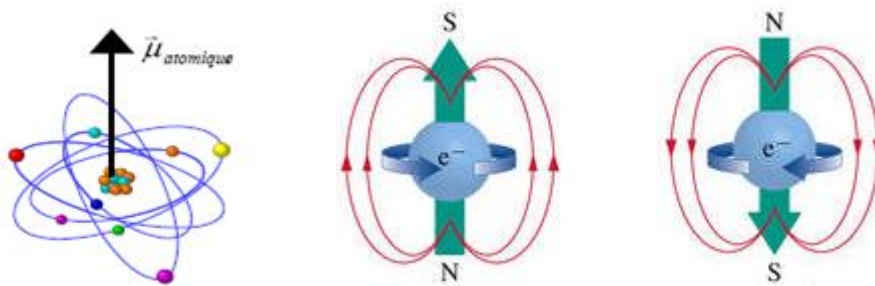


Figure I.2: Origine du magnétisme.

I.10- Les matériaux magnétiques

Le terme aimant est généralement réservé aux objets qui produisent leur propre champ magnétique. La plupart des matériaux, produisent un champ magnétique comme réponse à un champ magnétique appliqué, un phénomène connu sous le magnétisme. Le comportement magnétique global d'un matériau peut varier considérablement, en fonction de la structure de la matière, et en particulier sa configuration électronique. Plusieurs formes de comportement magnétique ont été observées dans

différents matériaux (Fig.I.3), y compris: le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme, l'antiferromagnétisme [24].

I.10.1- Le diamagnétisme

Un corps diamagnétique est constitué d'atomes qui ne possèdent pas de moments magnétiques résiduels. Son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur, c'est un phénomène de faible ampleur et souvent masqué par un autre phénomène [25].

I.10.2- Le paramagnétisme

Dans la plupart des cas, les moments magnétiques permanents d'atomes et d'ions de substances paramagnétiques sont à l'origine de leur magnétisme, si ces moments ont une interaction négligeable avec d'autres et peuvent s'orienter eux même librement dans n'importe quelle direction, cela est appelé paramagnétisme d'atomes libres [26].

I.10.3- Le ferromagnétisme

Un matériau ferromagnétique est un matériau qui à l'échelle macroscopique acquière une forte aimantation sous l'action d'un champ faible et qui possède à l'échelle mésoscopique (de l'ordre du micron) un moment magnétique spontané, et cela même en l'absence de champ magnétique appliqué, la plupart des ferromagnétiques matériaux sont magnétiquement doux [27].

I.10.4- Le ferrimagnétisme

Il se produit dans un cristal qui a deux sous-réseaux avec des moments magnétiques de magnitudes différentes [28].

I.10.5- L'antiferromagnétisme

A la différence du ferrimagnétisme, les moments magnétiques des sous-réseaux sont de magnitudes identiques et alignés antiparallèlement.

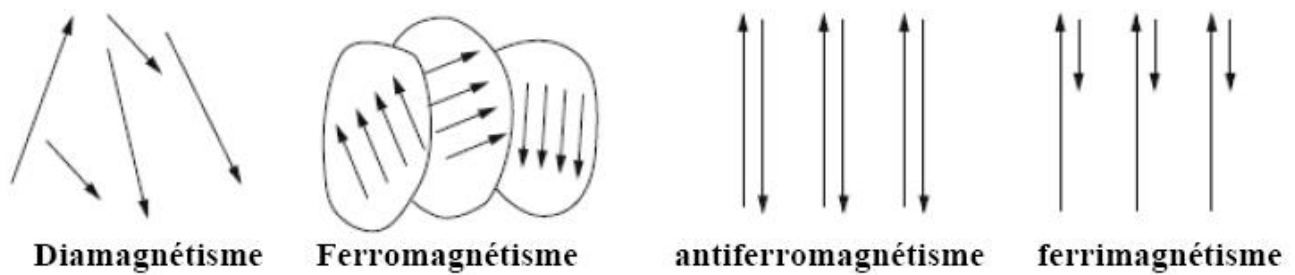


Figure I.3: Représentation des différents types de magnétisme [29].

I.11- Théorie de magnétisation - Théorie des domaines magnétiques

La théorie des domaines magnétiques permet d'expliquer les mécanismes responsables de l'aimantation des matériaux ferromagnétiques usuels. Elle a été élaborée par Pierre Weiss et présentée dans deux articles datant de 1906 et 1907, Cette théorie stipule que le matériau est constitué de domaines où l'aimantation interne est alignée selon une direction unique. Cette aimantation à l'intérieur des domaines est appelée aimantation spontanée. Les domaines sont séparés par des parois portent le nom de parois de Bloch et représentent des régions où l'orientation de l'aimantation varie rapidement (Fig. I.4).

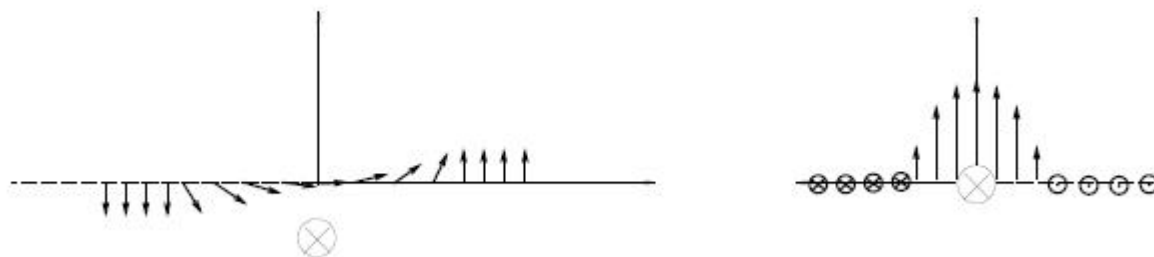


Figure 1.4: Changement d'orientation au niveau des parois de Bloch [30].

La disposition des domaines est telle que la somme des moments magnétiques est nulle (Fig. I.5.a) et donc l'aimantation globale résultante est nulle. À l'état aimanté à saturation, l'aimantation de tous les domaines magnétiques est alignée selon une direction unique.

Le mécanisme d'aimantation comporte trois principaux phénomènes qui se produisent successivement en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué :

- Le premier mécanisme d'aimantation est le mouvement élastique (réversible) des parois de domaines, qui se produit aux bas champs magnétiques, ces mouvements sont rapidement bloqués par les dislocations et les précipités (Fig. I.5.b) [31].
- Le second mécanisme d'aimantation est le mouvement irréversible des parois de domaines, qui provoque le franchissement de certaines barrières de potentiel. Il existe un nouvel état métastable qui explique l'apparition d'une aimantation moyenne non nulle sous champ nul. Cette aimantation est qualifiée de rémanente.
- Le troisième mécanisme d'aimantation se produit lorsque le matériau ne comporte que des domaines possédant une composante alignée avec les directions d'aimantation facile des cristaux les plus proches de la direction du champ. L'augmentation du champ magnétique appliqué cause alors une rotation de l'orientation de l'aimantation à l'intérieur de ces domaines pour s'aligner avec le champ magnétique appliqué (Fig. I.5.c-d).

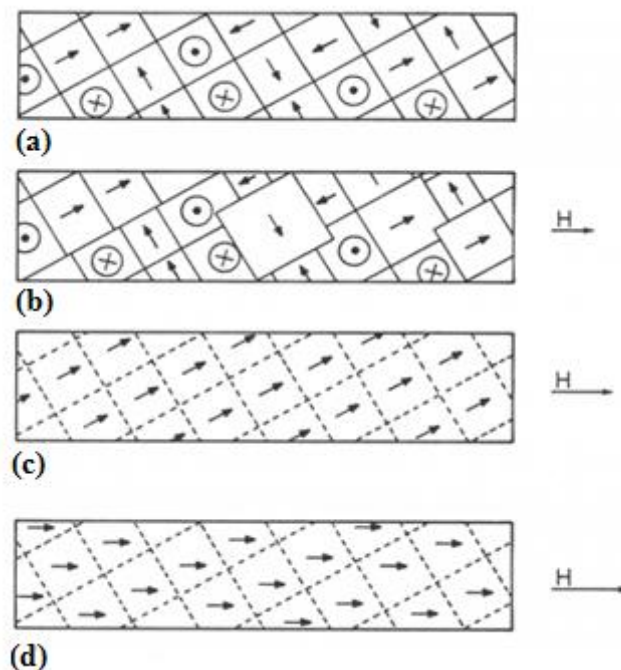


Figure I.5: Mouvement des parois des domaines magnétiques lors de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique [32].

L'aimantation du matériau présente un caractère hystérétique qui est dû au déplacement irréversible des parois des domaines, dites « parois de Bloch ». L'application d'un champ

magnétique alternatif donne naissance au cycle d'aimantation classique d'un matériau ferromagnétique (Fig. I.6).

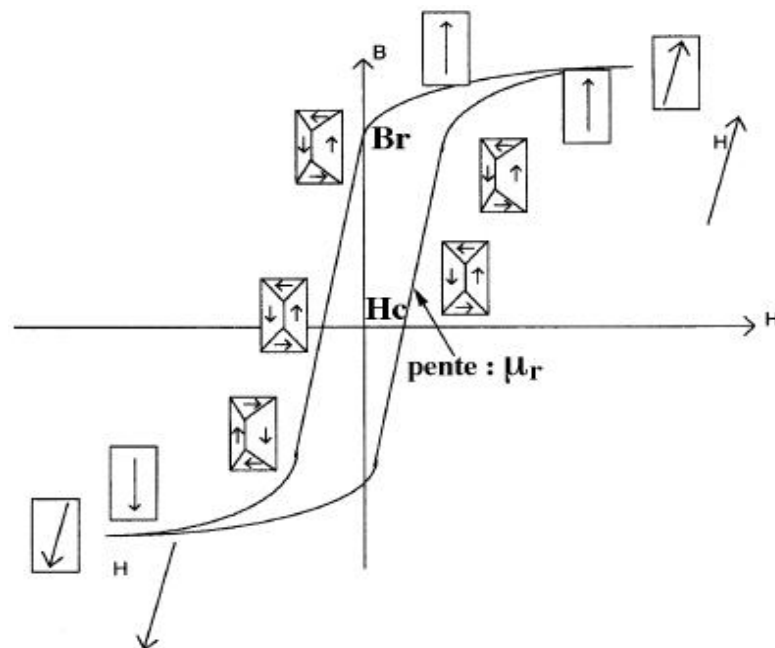


Figure I.6: Cycle d'hystérésis [33].

I.12- Éléments magnétiques

Les alliages à aimants permanents peuvent être classés de plusieurs façons : ordre chronologique, puissance, rémanence, champ magnétique à saturation, stabilité en température, densité, résistivité, tenue mécanique, facilité de mise en forme, résistance à la corrosion, prix, etc. La classification la plus naturelle repose sur l'origine du mécanisme de durcissement. Aujourd'hui, seuls trois types de matériaux sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents. Il s'agit des alliages Alnico, des ferrites durs et des composés des métaux de transition ou des terres rares qui constituent l'essentiel du marché. Quelques autres matériaux peuvent continuer à être fabriqués en quantités limitées, en raison de propriétés très spécifiques, notamment mécaniques [34].

I.13- Types d'aimants permanents

I.13.1- Ferrite

Les aimants de ferrite sont constitués d'un composite fritté de l'oxyde de poudre de fer et carbonate de baryum / strontium de céramique. Étant donné le faible coût des matériaux et les méthodes de fabrication, ils sont qualifiés d'économiques, ils sont utilisés dans les composants électroniques tels

que les antennes radio), ils sont disponibles à des formes diverses et peuvent facilement être produits en masse. Les aimants qui en résultent sont non corrosifs, mais fragiles.

I.13.2- Alnico

Les aimants Alnico sont fabriqués par moulage ou frittage d'une combinaison de l'aluminium, du nickel et du cobalt au fer et de petites quantités d'autres éléments ajoutés pour améliorer les propriétés de l'aimant. Le frittage offre des caractéristiques mécaniques meilleures, alors que la coulée offre un champ magnétique plus fort et permet la conception de formes complexes. Les aimants Alnico résistent à la corrosion et ont des propriétés physiques plus clémentes que la ferrite, mais pas aussi bonnes qu'un métal.

I.13.3- Aimants des terres rares

Les aimants des terres rares sont des aimants permanents en alliage d'éléments des terres rares. Développés dans les années soixante dix et quatre vingt, ils sont les plus forts types d'aimants permanents réalisés, sensiblement plus forts que les aimants en ferrite ou Alnico. Généralement, le champ magnétique produit par les aimants des terres rares peut excéder 1,4 tesla, alors que les aimants en ferrite ou en céramique présentent généralement des champs de 0,5 à 1 tesla. Il existe deux types: les aimants au néodyme et aimants en samarium cobalt. Les aimants de terres rares sont extrêmement fragiles et aussi vulnérables à la corrosion, ils sont donc en général, plaqués ou revêtus pour les protéger de la rupture et d'écaillage.

Le nom de "terres rares" vient du fait du coût de l'énergie et de la forte intensité de procédure pour les extraire à l'état pur. Le progrès réalisé dans les processus de séparation et le raffinage leur a permis d'être utilisées dans des applications de masse dont le coût global est un facteur important.

Un progrès important en termes de propriétés magnétiques a été réalisé à la fin des années soixante avec la découverte de matériaux ayant une coercivité significativement plus élevée et des produits d'énergie que les aimants permanents Alnico classique et de ferrite dur. Les chercheurs K. J. Strnat et G. Hoffer de US Air Force Materials Laboratory cités par Richman [35] découvrent que les matériaux de type RCO_5 possèdent une grande anisotropie magnétique que n'importe quel autre matériau déjà connu, où R est synonyme de terres rares.

I.14- Exemples d'aimants

I.14.1- Samarium-cobalt

C'est la première famille des aimants à base de terres rares. Cette famille prometteuse des alliages a été d'un grand intérêt et le SmCo_5 (samarium-cobalt) s'est avéré d'être un alliage très intéressant du point de vue, à la fois, technique et économique. Cet aimant est un produit de haute énergie d'environ 22,5 MGOe (environ 2,5 fois plus élevé que l'alliage Alnico). Une alternative et un alliage prometteur qui est le $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ a été développé, ce dernier est caractérisé par une faible teneur en cobalt et autres propriétés magnétiques [35].

Les aimants samarium-cobalt sont peu utilisés en raison de leur coût élevé et leur faible intensité de champ magnétique. Toutefois, le samarium-cobalt a une haute température de Curie, d'où la création d'un créneau pour ces aimants dans les applications où l'intensité de champ élevée est nécessaire à des hautes températures de fonctionnement. Ils sont très résistants à l'oxydation, mais les aimants samarium cobalt frittés sont fragiles et sujets à l'écaillage, les craquelures et fractures lorsqu'ils sont soumis à un choc thermique [36].

I.14.2- Aimant de Néodyme

I.14.2.1- Propriétés

Un aimant néodyme (également connu sous le nom NdFeB , NIB, ou néo aimant), est un type d'aimant de terre rare, c'est un aimant permanent fait à partir d'un alliage de néodyme, de fer et de bore pour former le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ structure cristalline tétragonale. Ce matériel est actuellement le plus puissant type d'aimant permanent.

Les aimants en néodyme sont généralement utilisés dans la plupart des disques durs d'ordinateur (Fig. I.7) et une variété de haut-parleurs. Ils ont la plus forte intensité du champ magnétique, mais leur résistance à l'oxydation et la température de Curie est inférieure à celle de samarium-cobalt. L'utilisation de traitements de protection, tels que le revêtement par l'or, le nickel, le zinc et le en résine époxy peut fournir une protection à la corrosion, si nécessaire [37].



Figure I.7: Aimant de Néodyme issu d'un disque dur.

À l'origine, le coût élevé de ces aimants (les matières premières et des licences de brevets ont été coûteuses) a limité leur utilisation aux applications nécessitant compacité avec l'intensité de champ élevé. Au début des années quatre vingt dix, les aimants NIB (néodyme-fer-bore) sont devenus de moins en moins chers, pour élargir leur domaine d'utilisation.

I.14.2.2- Explication de la force de ce type d'aimants

Les terres rares sont des métaux comme les ferromagnétiques, ce qui signifie que, comme le fer, elles peuvent être magnétisées. Toutefois, elles forment des composés avec les métaux de transition comme le fer, le nickel et le cobalt, et certaines d'entre elles ont des températures de Curie bien supérieure à la température ambiante. Les Aimants de terres rares sont fabriqués à partir de ces composés.

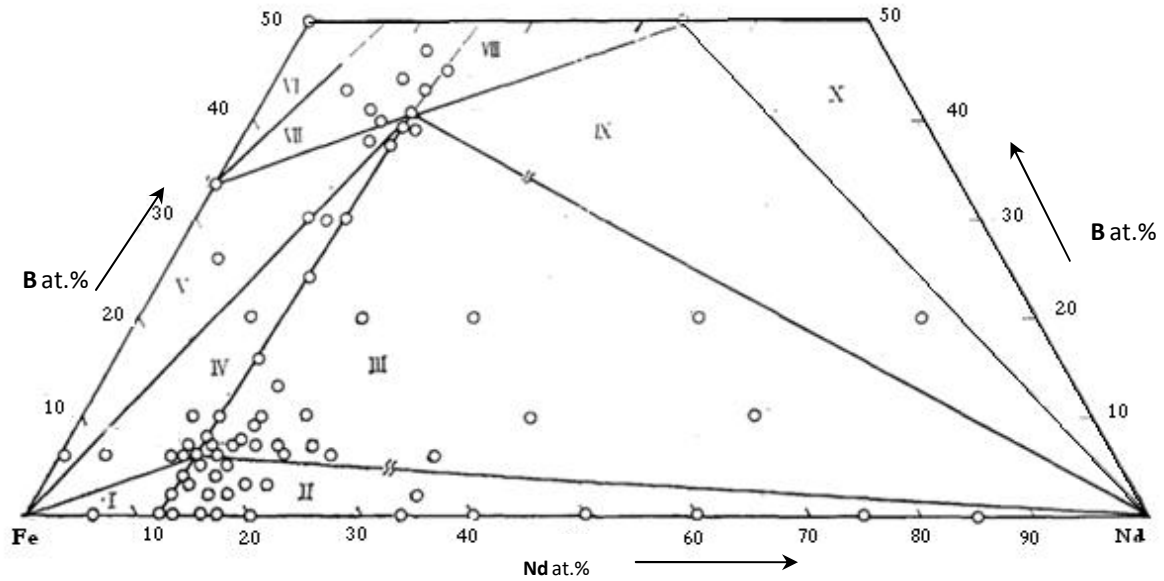
L'avantage des terres rares et leurs composés sur d'autres aimants, est que leurs structures cristallines ont une très haute anisotropie magnétique. Cela signifie qu'un cristal de cette matière est facile à magnétiser dans une direction particulière, mais il résiste à être magnétisé dans toute autre direction.

L'anisotropie élevée d'un élément de terre rare, ainsi que ses autres propriétés magnétiques, est liée au remplissage incomplet de la couche f, les électrons dans telles orbitales sont fortement localisés et donc facile à retenir leurs moments magnétiques et fonctionnent comme des centres paramagnétiques. Les moments magnétiques dans les autres orbitales sont souvent perdus à cause de chevauchement important avec les voisins. En outre, la couche f peut contenir jusqu'à 7 électrons non appariés, ce qui améliore le moment magnétique.

Les éléments terres rares ont une occupation partielle de la couche f (qui peut accueillir jusqu'à 14 électrons). Les spins de ces électrons peuvent être alignés, ce qui entraîne des champs magnétiques très fort [38].

I.14.2.3- Structure et propriétés de la phase magnétique

Les propriétés magnétiques remarquables des alliages Nd-Fe-B sont associées à la présence de la phase quadratique ferromagnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{Nd}_{0,12}\text{Fe}_{0,82}\text{B}_{0,06}$) avec l'axe c pour direction de facile aimantation. La structure de cette phase peut se décrire schématiquement comme un empilement de couches atomiques perpendiculaires à l'axe c . La maille élémentaire ($a = 8,8 \text{ \AA}$; $c = 12,2 \text{ \AA}$) est composée de 68 atomes (Fig.I.8), avec six sites cristallographiques magnétiquement équivalents pour les atomes de fer, deux non équivalents pour ceux de néodyme et un pour l'atome de bore. Les atomes de néodyme ($\text{Nd}_{f, g}$), de bore (B_g) et de fer du site Fe_c occupent les plans en $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces plans, distants de $6 \text{ \AA}$ environ, sont séparés par trois plans ne contenant que des atomes de fer ($\text{Fe}_{e, j1, j2, k1, k2}$). Les symétries locales pour les divers atomes de fer sont différentes. Comme pour les autres alliages intermétalliques TR-MT, la structure est compacte ; en particulier, les plus courtes distances entre atomes de fer sont inférieures à $2,40 \text{ \AA}$. La densité est de $7,625$.



I : $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; II : $\text{Nd}_2\text{B}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$; III : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24} + \text{Nd}$; IV : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24} + \alpha\text{-Fe}$; V : $\text{Nd}_8\text{Fe}_{24} + \text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{-Fe}$; VI : $\text{Fe}_2\text{B} + \text{FeB} + \text{NdB}_4$; VII : $\text{Fe}_2\text{B} + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24} + \text{NdB}_4$;
 IIX : $\text{Nd}_2\text{FeB}_3 + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24}$; IX : $\text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24} + \text{Nd}_2\text{FeB}_3 + \text{Nd}$; X : $\text{Nd}_2\text{FeB}_3 + \text{Nd}_2\text{B}$.

Figure I.9: Section isotherme à la température ambiante du système ternaire Nd-Fe-B [39].

I.14.2.5- Propriétés magnétique et mécanique

Les propriétés les plus importantes utilisées pour la comparaison entre les aimants permanents sont: la rémanence (B_r) qui mesure la force du champ magnétique (champ coercitif H_{CI}), la résistance du matériau à se démagnétiser, l'énergie produite ($BH_{\max}$), la densité d'énergie magnétique et la température de Curie (T_c), la température à laquelle le matériau perd son magnétisme. Les aimants de terres rares ont la plus grande rémanence, coercitivité et énergie produite. Le tableau I.1 compare les performances magnétiques des deux types d'aimant de terre rare, le néodyme ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) et le samarium-cobalt (SmCo_5) avec d'autres types d'aimants permanents. Les aimants Néodyme présentent une plus faible température de Curie que les autres types. Quelques propriétés mécaniques des aimants NdFeB frittés sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.1: Comparaison de quelques grandeurs magnétiques des aimants les plus répandus [40].

Aimant	H (T)	H _c (kA/m)	BH _{max} (kJ/m ³)	T _C (°C)
Nd ₂ Fe ₁₄ B (fritté)	1,0–1,4	750–2000	200–440	310–400
Nd ₂ Fe ₁₄ B (liées)	0,6–0,7	600–1200	60–100	310–400
SmCo ₅ (fritté)	0,8–1,1	600–2000	120–200	720
Alnico (fritté)	0,6–1,4	275	10–88	700–860
ferrite (frittée)	0,2–0,4	100–300	10–40	450

Tableau I.2: Quelques propriétés mécaniques des aimants NdFeB frittés [41].

Conductivité thermique	7 W/m°C
Module de Young	$1,6 \times 10^4$ Gg/m ²
Résistance à la flexion	24 Gg/m ²
Résistance à la compression	53 Gg/m ²
Résistivité électrique	13 MΩ·m
Densité	7,4–7,5 Mg/m ³
Dureté Vickers	500–600

I.14.2.6- Domaines d'applications

Les principaux domaines d'applications des aimants permanents peuvent se répartir en trois groupes

Systèmes électromécaniques

Ils convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique ou vice versa. Il s'agit d'abord des moteurs électriques, des générateurs de courants continus et des alternateurs. Il s'agit aussi des actionneurs électroacoustiques (microphones, écouteurs, haut-parleurs) (Fig. I.10) et des actionneurs électromécaniques (relais, disjoncteurs, mécanismes de montre, déplacement des têtes de lectures des mémoires à disques) [42].

Systèmes magnéto-mécaniques

Ils ont un entrefer variable permettant de générer des forces d'attraction et de répulsion (fermetures de portes, retenue et levage). Les dispositifs basés sur la génération de courants de Foucault (compte-tours, freins magnétiques de poids lourds).

Sources de champs magnétiques continus

Elles sont obtenues avec les aimants, sans aucun apport d'énergie extérieur. Elles sont utilisées dans les capteurs à effet Hall, la résonance magnétique nucléaire, certains systèmes de guide d'ondes pour micro-ondes.

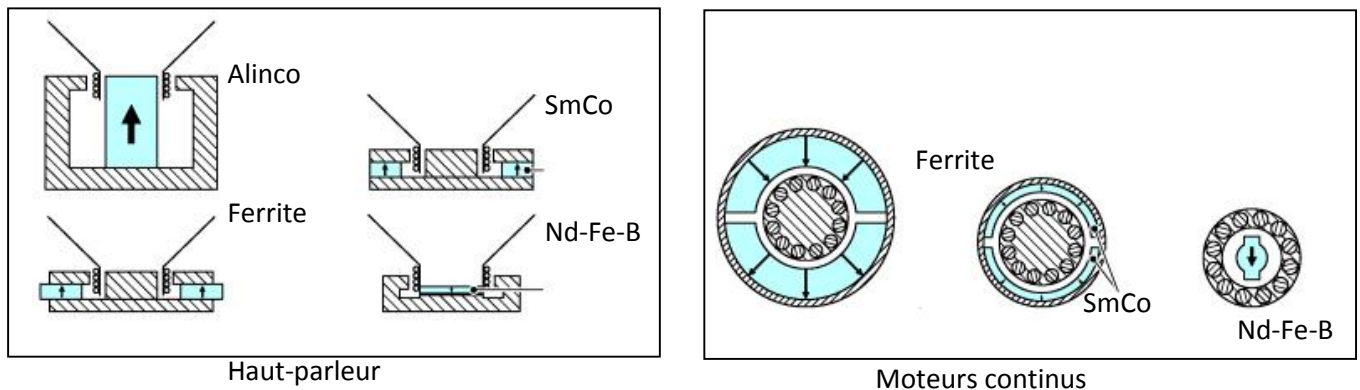


Figure I.10: Dimensions de différents types d'aimants et influence de la nature des aimants sur la conception et les dimensions de haut-parleurs et de moteurs continus [30].

I.15.1- Historique de fabrication

En 1982, General Motors Corporation, Sumitomo Special Metals et l'académie chinoise des sciences ont découvert le composé $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. En raison des coûts élevés des matières des aimants permanents SmCo, qui avaient été développés plus tôt, les efforts ont été essentiellement conjugués par General Motors Corporation pour le développement de la technique trempe sur roue (melt-spuning) des aimants $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fig. III.1). La trempe des aimants fait maintenant partie des technologies Néo-matériaux et fournit la poudre de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pour (melt spuninig) pour la fabrication des aimants liés.

Parallèlement Sumitomo a développé les aimants frittés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à pleine densité. Sumitomo est devenue une partie intégrante de la société Hitachi qui fabrique et octroie la licence actuellement à d'autres entreprises pour produire des aimants $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ frittés [31].

I.15.2- Production

Il existe deux principales voies de fabrication aimant néodyme:

1. La métallurgie des poudres classiques ou le procédé aimant fritté.
2. La solidification rapide ou processus des aimants liés.

I.15.2.1- La métallurgie des poudres

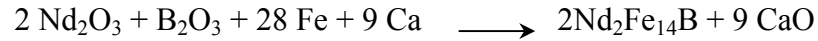
La préparation des poudres en vue du frittage s'effectue principalement à partir d'une des deux méthodes suivantes.

I.15.2.1.1- Fusion des constituants et coulée de l'alliage

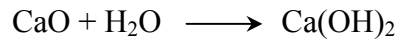
L'alliage massif de composition nominale $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, plus riche en néodyme et bore que le composé stœchiométrique, est obtenu par fusion, sous atmosphère inerte, soit des trois éléments constitutifs, soit d'un alliage Fe-B maintenu légèrement au-dessus de la température du liquidus, auquel est ajouté du néodyme. L'emploi de creusets en céramique du type $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, sans réaction chimique avec l'alliage, est préconisé tant du point de vue technologique qu'économique. La solidification de l'alliage sous forme de lingots d'assez faible épaisseur (<15 mm), en contrôlant la vitesse de refroidissement et en favorisant ainsi la formation de grains colonnaires, contribue à améliorer les propriétés magnétiques finales. L'alliage est alors moulu dans un liquide organique jusqu'à l'obtention de grains de $3\text{ }\mu\text{m}$ environ [43].

I.15.2.1.2- Réduction calciothermique

La poudre $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est directement obtenue à partir de la réduction-diffusion d'un mélange de poudres d'oxyde de néodyme, relativement peu coûteux et de Fe-B. Deux étapes sont alors nécessaires : la première a trait à la réduction en voie calciothermique, à 1100 à $1200\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 2 à 16 h et sous atmosphère d'hydrogène, d'un mélange de B_2O_3 et d'un excès de Nd_2O_3 , selon la réaction pouvant se résumer par :



La deuxième étape, réalisée à la température ambiante, consiste à enlever l'excès de calcium et de CaO au moyen d'un lavage à l'eau :



Le produit est ensuite broyé jusqu'à l'obtention de grains de 3 à 5 μm de diamètre.

Dans les deux cas, la différence de composition avant et après broyage porte essentiellement sur la teneur en néodyme. En effet, une éventuelle oxydation peut entraîner la formation de Nd_2O_3 au détriment de la proportion de néodyme dans la phase magnétique. De manière à rétablir la composition, on ajoute, après broyage, des alliages riches en Nd.

Dans la procédure mise au point par Sumitomo, les grains sont alignés sous champ magnétique ($800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$) puis comprimés (200 MPa) perpendiculairement à la direction d'alignement, jusqu'à ce qu'environ 80 % de la densité théorique soit atteinte. Le produit est alors fritté sous atmosphère d'argon, pendant 1 heure à 1100°C , puis refroidi rapidement. Toujours sous argon, il subit ensuite un recuit (1 heure à 620°C) qui lui confère la coercitivité maximale [32].

Les Neo Aimants frittés sont préparés en pulvérisant les précurseurs en lingots en phase liquide, dans des blocs denses qui sont ensuite traités thermiquement, coupés à la forme voulue, traités à la surface et puis magnétisés. Actuellement, entre 45.000 et 50.000 tonnes des aimants frittés sont produits chaque année, principalement en provenance de Chine et du Japon.

I.15.2.2- Aimants obtenus par trempe rapide à partir de la phase liquide

L'alliage en fusion est éjecté à travers l'orifice rectangulaire d'une buse (nitrure de bore, par exemple) sur la jante froide d'une roue en cuivre, en rotation (Fig. I.11). La grande conductivité thermique de la roue permet ainsi d'extraire de l'alliage la plus grande quantité de chaleur possible, afin de le refroidir très rapidement avec une vitesse de l'ordre de $10^6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$; l'opération s'effectue sous atmosphère neutre (He, Ar). L'alliage se solidifie sous la forme d'un ruban friable qui se brise

spontanément en de petits fragments, d'environ $30\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ces fragments, magnétiquement isotropes et coercitifs, sont réduits en morceaux d'environ $0,5 \times 0,5\text{ mm}^2$ puis différemment traités selon le type d'aimant désiré.

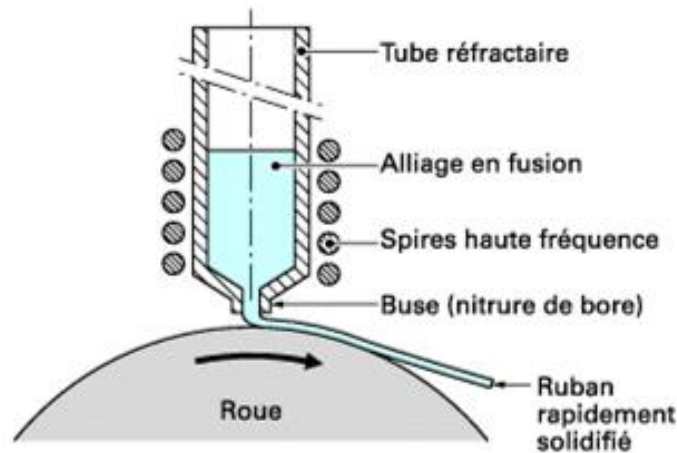


Figure I.11 : Principe de la trempe rapide des alliages Nd-Fe-B [44].

Avec une composition $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{83}\text{B}_4$ légèrement plus riche en néodyme et plus pauvre en bore que le composé stœchiométrique, les propriétés optimales sont obtenues pour une vitesse linéaire de la jante de $18\text{ à }20\text{ m.s}^{-1}$ (Fig. I.12). Cette technique conduit à des grains $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de diamètre compris entre $20\text{ à }50\text{ nm}$, entourés d'une phase amorphe d'épaisseur $1\text{ à }2\text{ nm}$, riche en Nd et déficiente en bore. Une trop grande vitesse de refroidissement ($> 30\text{ m.s}^{-1}$) conduit à des alliages partiellement amorphes. Une trop faible vitesse donne des grains trop gros. Ces deux conditions opératoires extrêmes conduisent à une diminution de H_c et de B_r .

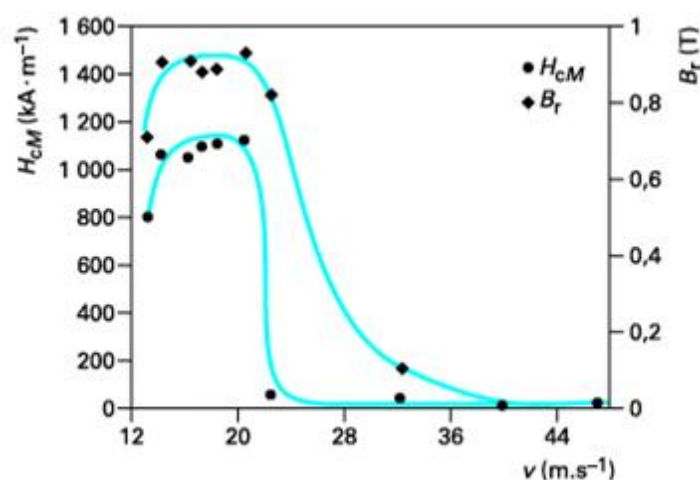


Figure I.12: Evolutin de H_{cM} et de B_r en fonction de la vitesse de rotation v de la roue[34].

Les Néo-aimants liés, composés de grains de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à échelle nanométrique, sont orientés de façon aléatoire. Ce ruban est ensuite pulvérisé en particules, mélangées avec un polymère et, soit par compression ou injection, moulé pour donner des aimants liés. Les aimants liés offrent moins de flux que les aimants frittés, mais peuvent être facilement formés en plusieurs parties intimement façonnées. Il y a environ 5500 tonnes de Néo-aimants liés produits chaque année [34].

I.15.3- Coût

Les meilleurs prix actuels des aimants permanents NIB, leur permettant d'avoir de la dominance et de forces sur le marché, les Néodyme-fer-bore (NIB) aimants sont parmi les plus forts. Ces coûts par kilogramme sont meilleurs que la plupart des autres matériaux magnétiques (Fig. I.13), en raison de leur intense champ, et vue leur petite miniaturisation et leur coût relativement bas ils sont utilisés dans de nombreuses applications.

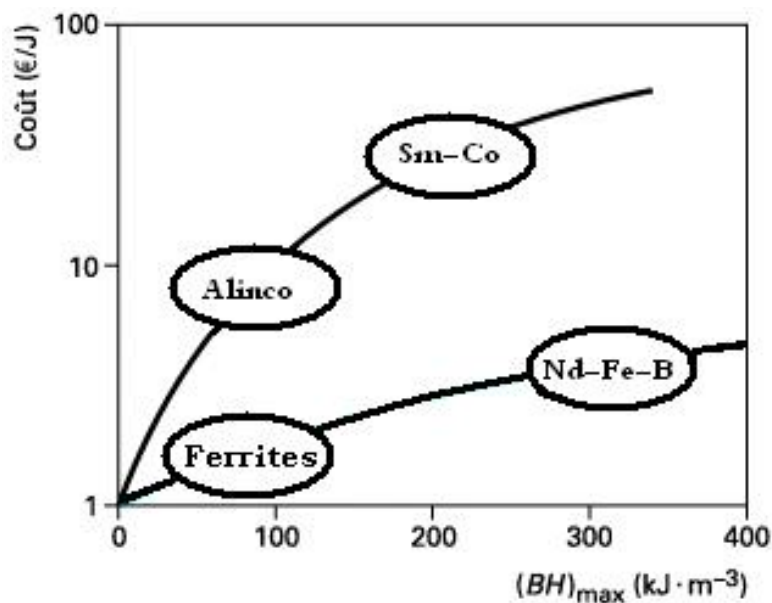


Figure I.13 : Coût et énergie volumique des principaux types d'aimants permanents [45].

I.15.4- Évolution de l'énergie spécifique des aimants

Les progrès réalisés dans la fabrication des aimants permanents au cours du XX^e siècle sont absolument spectaculaires, notamment ceux des trois dernières décennies. Grâce à la découverte de nouvelles phases magnétiques toujours plus performantes, en moyenne, sur le siècle, la densité de l'énergie spécifique a doublé tous les 12 ans. Cette évolution au cours des années est représentée sur la figure I.14.

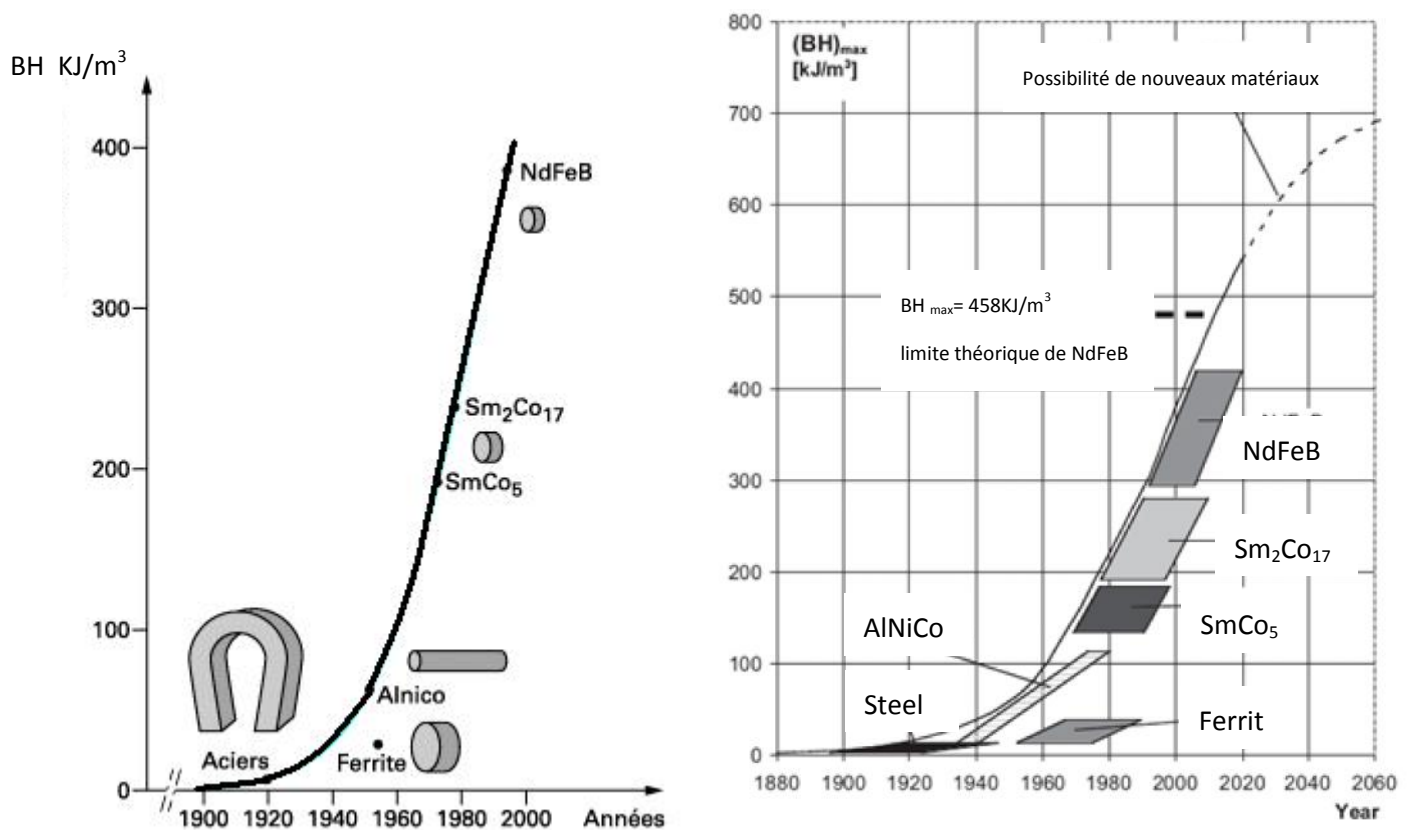


Figure III.4 : Évolution de la densité d'énergie des aimants permanents au cours du XX^e siècle et dimensions des aimants produisant la même énergie magnétique dans l'espace environnant [46,47].

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II.1- Introduction

Dans ce quatrième chapitre nous traiterons en détail le mode opératoire ainsi que le montage du dispositif tout en respectant l'ordre logique et chronologique de la réalisation du projet. Il est à noter que vu la nouveauté du thème et les difficultés techniques et logistiques qui ont en découlé, nous étions contraints à utiliser des moyens modestes pour disposer des pièces et mettre en œuvre les protocoles expérimentaux de ce sujet. Les différentes étapes de cette partie expérimentale concernent : la récupération des précurseurs, l'installation pour la fragilisation par l'hydrogène, le cycle du processus de fragilisation, le broyage, l'extraction du Nd et la purification du Nd. D'autre part une tentative de fabrication d'un aimant à partir de la poudre issue de l'opération de broyage par un compactage sous champ magnétique puis un frittage sous vide et enfin une aimantation du produit obtenu.

II.2- Récupération des précurseurs

Le disque dur utilisé dans ce projet est de marque «Western digitale technologie» IDE daté de 2006 capacité 80 Go fabriqué en Singapore. Les super-aimants à base de Nd-Fe-B récupérés à partir des disques durs (Fig. II.1) ont été traités par la fragilisation au H_2 , puis broyés, la poudre ainsi obtenue est répartie en deux parties, l'une est soumise à l'extraction et l'autre à une opération de recyclage de l'aimant.



Figure II.1 : Disque dur ouvert.

II.3- Fragilisation par hydrogène

II.3.1- Installation

Pour la réalisation de l'installation (Fig. II.2), il nous a fallu surmonter plusieurs difficultés : le plan général du banc d'essai, la disponibilité des pièces, la production et le stockage de l'hydrogène, l'étanchéité, la combinaison entre les différents paramètres (chaleur, pression, électricité, gaz et eau) et les précautions de sécurité. Pour la production d'hydrogène nous avons opté pour une électrolyse de l'eau. A cet effet deux échangeurs en aluminium issus des radiateurs thermiques des processeurs des PC ont été reliés à un générateur de courant continu (220V-5A) conçu spécialement pour cette opération. L'un des échangeurs relié au pôle négatif (anode) est placé dans un réservoir renversé pour accumuler l'hydrogène produit et qui peut être évacué au besoin par un orifice se trouvant en haut de ce réservoir. Ce dispositif est mis dans un aquarium en verre rempli d'eau jusqu'au niveau de l'orifice afin d'obtenir la pression désirée (1atm).



Figure II.2 : Dispositif expérimental de fragilisation.

Une vanne à trois robinets est reliée à la sortie du gaz hydrogène, à la pompe à vide (de type laboport) et à la source de l'argon, et de l'autre côté cette vanne est connectée à un tube de cuivre de 60 cm de long qui débouche sur une petite enceinte en forme cylindrique fabriquée en

céramique de hauteur 7cm et de diamètre intérieur 4cm. Cette chambre contient un porte-échantillon en acier inox. Le tout est placé dans un four tubulaire de type Carbilite.

II.3.2- Le Cycle du processus de fragilisation

Les précurseurs mis sur le porte-échantillon dans la petite chambre ont été soumis à une opération de fragilisation par hydrogène suivant le cycle décrit sur la figure II.3.

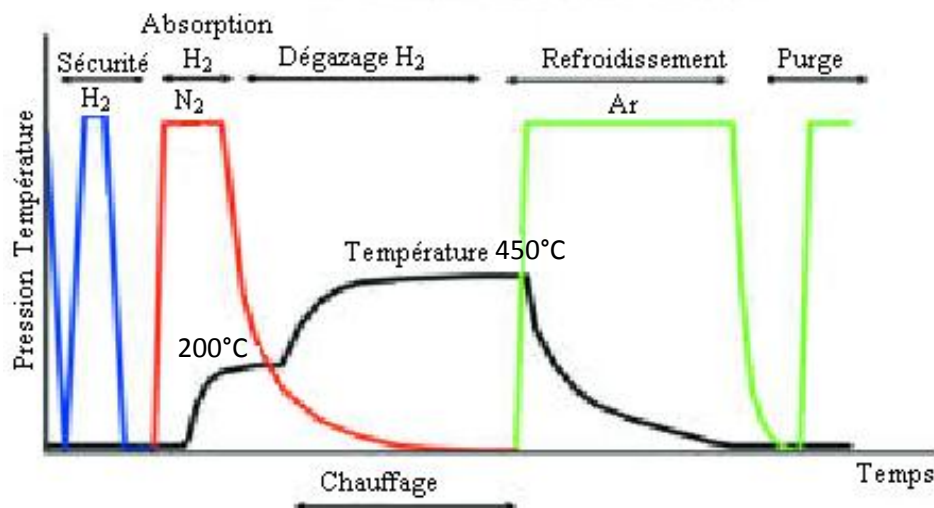


Figure II.3: Cycle de fragilisation par hydrogène [40].

Après avoir réalisé le montage et vérifié les différentes connexions de l'installation on démarre l'opération de fragilisation. Nous débutons par une opération d'évacuation de l'air dans la chambre à la température ambiante. Dans une deuxième étape nous injectons de l'argon qu'on évacue ensuite pour s'assurer de l'absence de tout gaz qui pourrait perturber l'opération. Au cours de cette troisième étape nous ouvrons la vanne d'hydrogène et nous démarrons le chauffage du four préalablement réglé à 450 °C à une vitesse de 10° C/min. L'injection de l'hydrogène est alors faite suivant plusieurs paliers, après un maintien de 30 min [49], on injecte l'argon encore une dernière fois et on éteint le four en laissant l'échantillon refroidir jusqu'à la température ambiante dans la chambre fermée.

II.4- Broyage

Nous avons eu recours à la technique de broyage pour affiner la taille de la poudre (broyeur à jarres type Etsch PM 400). Cette technique permet ainsi l'élaboration de matériaux nano-structurés. Elle permet de plus, la préparation d'alliages ne pouvant pas être obtenus par des techniques conventionnelles. Les fragments issus de la fragilisation sont pesés et mis dans une jarre (sous atmosphère inerte) [50, 51] avec des billes en acier, le rapport massique (poudre/billes) utilisé pendant cette opération est de 1/7. Le broyage est effectué pendant 60min, à intervalle régulier (10min), nous effectuons une pause de 5min pour éviter l'augmentation excessive de la température. La vitesse utilisée est de 200 tr/min. La poudre obtenue est très fine : sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les particules de poudre sont écrasées, puis s'allongent sous l'effet de la pression [41]. Cette poudre est tamisée, pesée et divisée en deux parties, l'une sera utilisée pour l'extraction de terres rares et l'autre pour la réélaboration de l'aimant [52, 53].

II.5- Extraction de Nd

II.5.1- lixiviation et précipitation

Comme signalé dans le chapitre I, différentes techniques ont été proposées par plusieurs auteurs et laboratoires de recherche. Certaines techniques sont compliquées et demandent un grand investissement et d'autres sont plus au moins simples. Eu égard des moyens disponibles nous avons opté pour une méthode d'extraction qui combine à la fois la simplicité de réalisation et l'efficacité de l'extraction, pour cela nous avons jugé que l'extraction par précipitation est la mieux appropriée. Nous avons suivi le protocole suivant :

Une quantité de la poudre de Nd-Fe-B est dissoute dans 50ml de HCl 1M (acide chlorhydrique). La solution obtenue est filtrée. Le filtrat est ajusté à un pH=2 avec une solution d'ammoniaque NH_4OH (5M) pour avoir le bon équilibre entre la dissolution de la poudre et la formation précipitée. Une fois le pH ajusté, on ajoute goutte à goutte, en agitant, 10ml d'une solution d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 2M pour précipiter le Nd sous forme d'oxalate de néodyme $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, après 48 h le précipité de couleur rose claire est filtré et séché. Ce dernier produit sous forme de poudre

est mis dans un four sur un porte-échantillon en acier inox à une température de 900 °C pendant 60min, pour effectuer une décomposition thermique à savoir transformer l'oxalate de néodyme en oxyde de néodyme Nd_2O_3 [54].

II.5.2- Purification du Nd

Pour la purification de l'oxyde de néodyme nous avons eu recours à une réduction par voie sèche. Conformément au diagramme d'Ellingham (Fig. IV.4), la réduction de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 pour la production de néodyme pure est possible en utilisant le calcium comme réducteur à des températures entre 710 et 770°C. Le choix d'un réducteur industriel est conditionné d'abord par des considérations thermodynamiques issues du diagramme d'Ellingham, mais aussi par des considérations cinétiques et économiques, l'installation utilisée est illustrée sur la figure II.5.

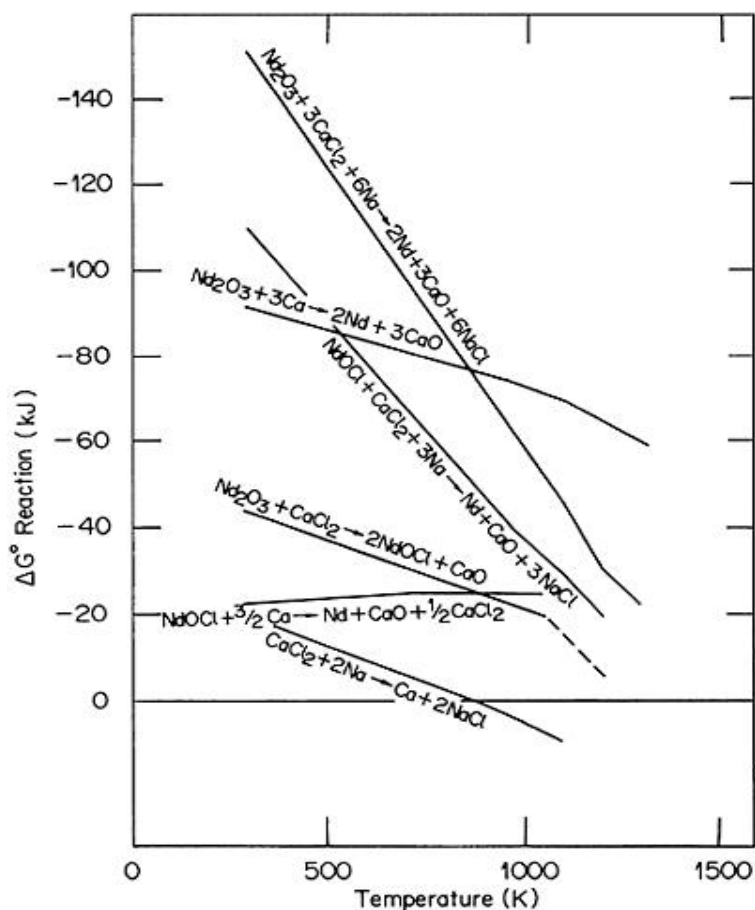


Figure II.4: Diagramme d'Ellingham pour la réduction de l'oxyde de Néodyme [55].

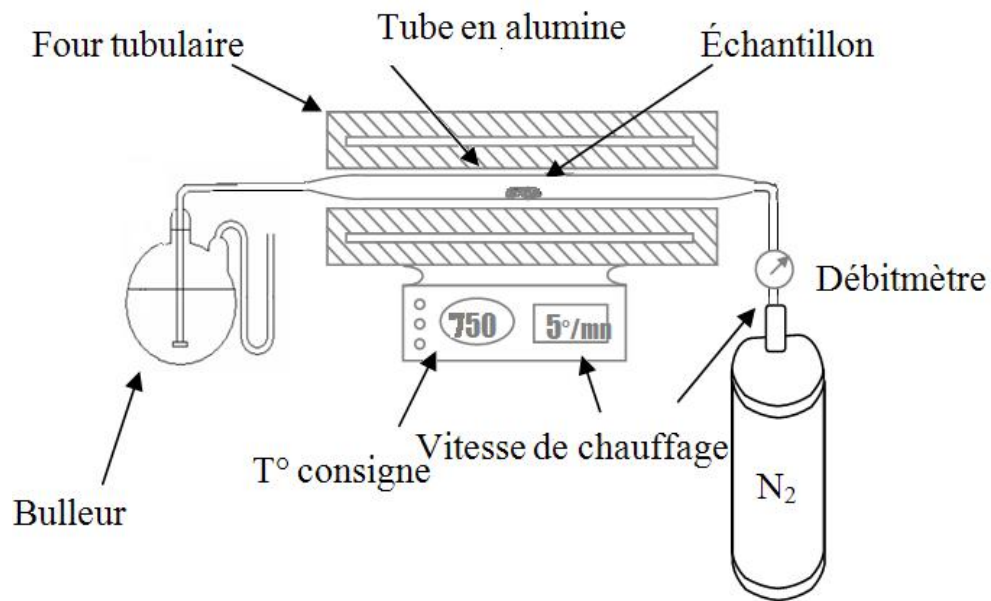


Figure II.5: Installation utilisée pour la réduction du Nd_2O_3 .

II.6- Fabrication de l'aimant

Les aimants à base de terres rares existent dans l'industrie sous plusieurs formes et types (carré, rond, prisme, fritté ou lié). Dans cette étape du projet nous avons opté pour la production d'un aimant de forme prismatique obtenu par frittage. Dans une première étape nous avons fabriqué un moule à partir d'une pièce d'ébauche en aluminium. Après plusieurs opérations effectuées sur une fraiseuse, le moule est complété d'une part, par deux plaques en acier sur les cotés et d'autre part, par deux autres bobines qui peuvent générer un champ magnétique de 2 tesla [44].

II.6.1- Compactage

La figure II.6 montre le dispositif du compactage. Une quantité de la poudre broyée est introduite dans le moule préalablement préparé. Cette masse est compactée à l'aide d'une presse sous une pression de 20MPa tout en appliquant un champ magnétique de 2 tesla [56, 57].

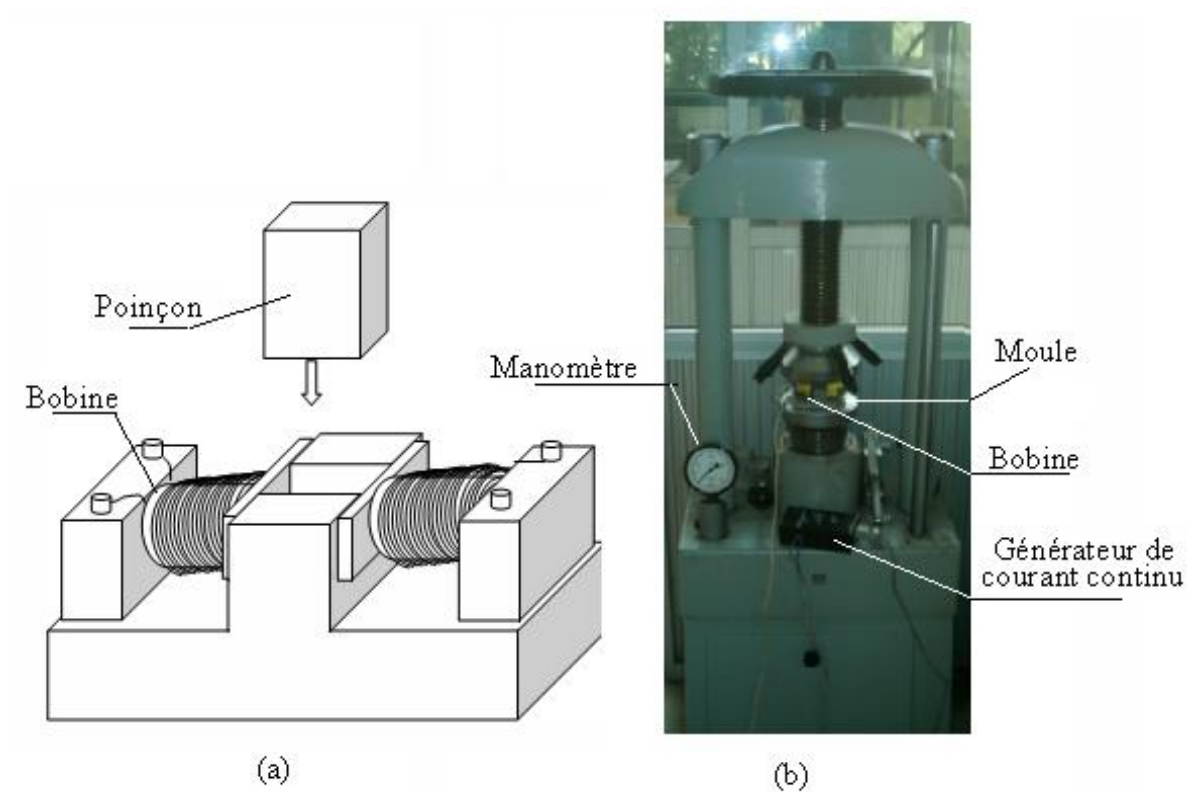


Figure II.6: (a) moule, (b) dispositif de compactage.

II.6.2- Frittage

l'échantillon (poudre fragilisée et compactée) est décollé avec précaution et mis dans un four tubulaire pour une opération de frittage, sous vide à une température de 1110°C pendant 90 min, puis refroidi dans le four fermé jusqu'à la température ambiante. Le matériel utilisé pour cette opération de frittage est constitué d'un four, un tube en céramique d'un porte-échantillon (nacelle), des brides et d'un mécanisme de fermeture [59-61].

II.6.2.1- Le Four

Les opérations de chauffage ont été réalisées dans un four tubulaire de marque CARBOLITE (Fig. II.7) de longueur 110 cm. On peut atteindre une température maximale de 1500°C. Ce four est muni d'un régulateur de température, la vitesse de chauffage peut varier de 1 à 50°C/min.



Figure II.7: Four tubulaire

II.6.2.2- Le tube en céramique

Le tube a été fabriqué par nos soins à partir d'une céramique composée de silicate d'aluminium hydraté, de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Fig. II.8). Il résiste à des températures pouvant atteindre 1700°C. Des précautions d'emplois sont envisagées pour éviter le choc thermique. On estime ainsi, qu'à partir d'une vitesse de chauffage supérieure à 15°C /min, le tube en céramique peut avoir des fissurations locales voire même une rupture générale.

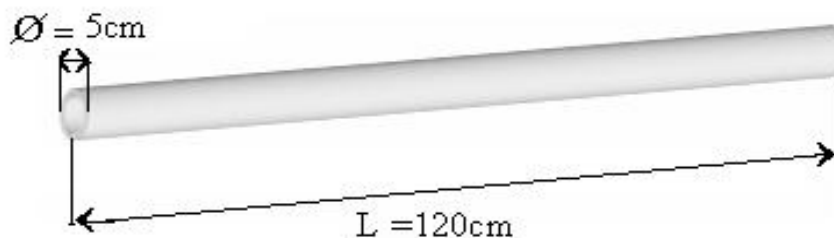


Figure II.8: Tube en céramique ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

II.6.2.3- Les Portes-échantillons (nacelles)

La chambre utilisée pour les différentes étapes de ce projet est fabriquée par nos soins à partir d'une argile à base de kaolin, cette chambre a la forme d'un cylindre creux et fermé d'un côté et d'un diamètre extérieur de 40 mm sur une longueur de 70mm. La chambre est séchée pendant 3 jours, à l'abri de la lumière, chauffée lentement jusqu'à 400°C pendant 4 heures, puis cuite à 1000°C pendant 8 heures suivies d'un refroidissement. On obtient ainsi la chambre voulue.

II.6.2.4- Les brides

Les brides ont été réalisées à partir des ébauches en aluminium (très bon conducteur de chaleur) après 15 heures d'opérations de dressage, chariotage, chambrage, signiage et perçage, les pièces réalisées pour les brides (Fig. II.9 a-b) sont rassemblées soit par serrage, soit par une résine époxy qui résiste aux hautes températures.

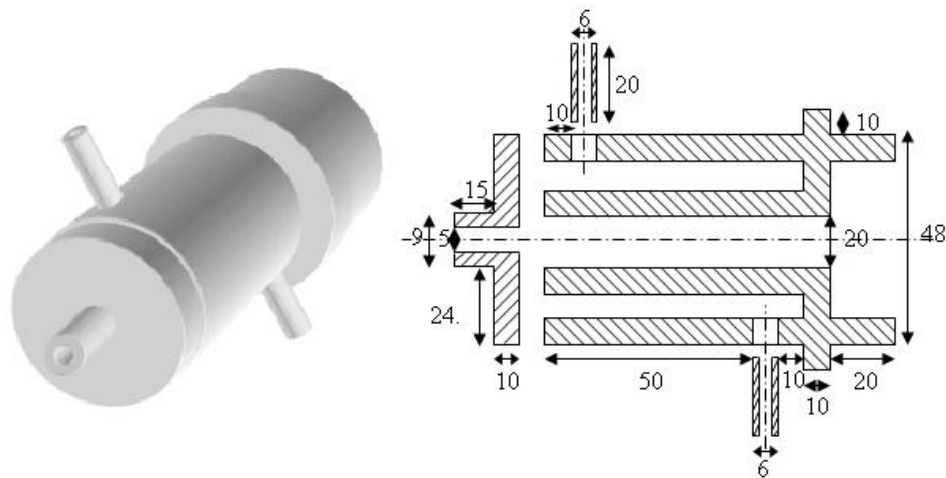


Figure II.9a: Bride du côté gauche du four.

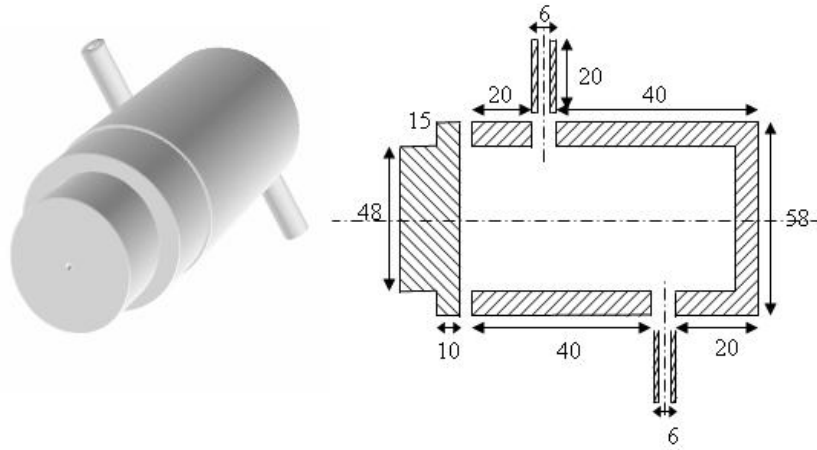


Figure II.9b: Bride de coté droite du four.

II.6.2.5- Mécanisme de fermeture

Pour fermer le tube en céramique pour les opérations de pyrolyse nous avons pensés en premier lieu à coller les brides au tube par des bandes adhésives en aluminium. Cependant les aspects économiques et pratiques (vérifier l'étanchéité et éliminer les fuites) nous ont contraint à opter pour un système de fermeture qui assure l'étanchéité du système d'une part et d'autre part permet le montage et le démontage de la bride sur le tube de façon pratique et sûre. A cet effet nous avons fixé une bride sur un côté du tube à l'aide d'une résine, et nous avons conçu un système de serrage de la deuxième bride par pression comme illustré dans la figure II.10.

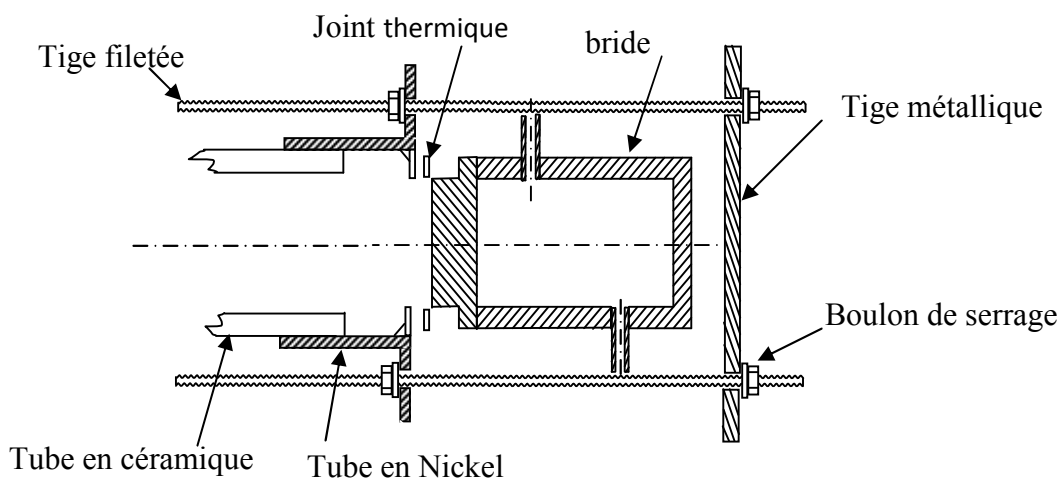


Figure II.10 : Système de fermeture du coté droit de four.

L'installation complète utilisée pour le frittage sous vide est montrée sur la figure II.11. Cette installation est localisée au laboratoire des sciences et génie des matériaux.

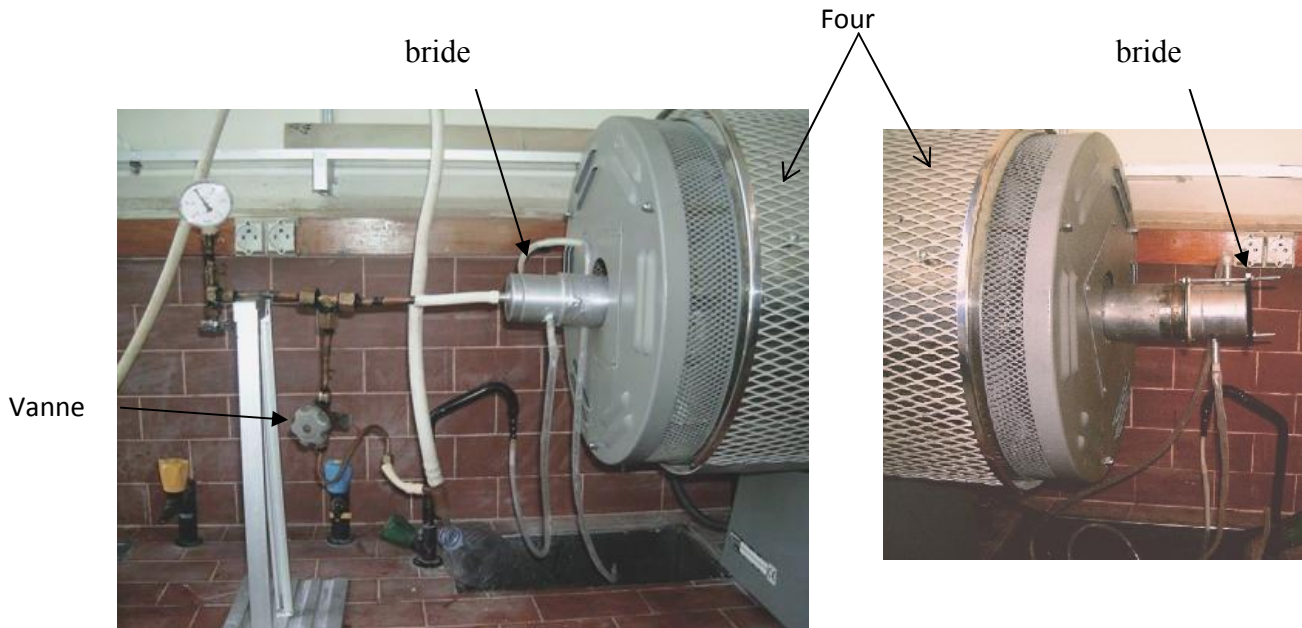


Figure II.11: Installation pour le frittage.

II.6.3- Aimantation

L'échantillon issu de l'opération de frittage au dessus de la température de curie de ce type d'aimants, ne présente aucune aimantation, une opération de magnétisation a été réalisée au laboratoire, en utilisant un dispositif préparé par nos soins (Fig. II.12). Ce dispositif est composé de 6 bobines en série partagées en deux parties, trois bobines de chaque côté, et soumis à un courant continu de 3A, le champ généré par chaque dispositif est de 1 Tesla. L'échantillon est alors mis juste au milieu des bobines et le passage du courant s'effectue en trois reprises pendant 30 secondes à chaque fois [47].



Figure II.12 : Montage d'aimantation de l'alliage NdFeB.

II.7- Méthodes d'analyses

II.7.1- Microscopie optique

L'observation des échantillons a été réalisée à l'aide un microscope optique de marque « NIKON » type EPIPHOT 300 (Fig. II.13), avec des grossissements allant de 50 à 1000. Au moyen d'une caméra, le microscope est relié a un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement d'image (Matrox Inspector), et transmis instantanément l'image qui s'affiche sur l'écran et qu'on peut stocker dans des fichiers réservés pour chaque type d'échantillons. Ces fichiers seront par la suite repris pour une éventuelle analyse d'image.



Figure II.13 : Ensemble microscope métallographique [photo LSGM].

II.7.2- Microscope Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage est actuellement la technique la plus indiquée à la caractérisation microstructurale, morphologique et chimique des échantillons. La large gamme de grossissement, la résolution élevée, la grande profondeur de champ, l'imagerie en électrons secondaires ou rétrodiffusés, la microanalyse X et les images de distribution élémentaire en constituent les principaux avantages.

Les échantillons ont été observés au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM 6830 (Fig. II.14), les échantillons présélectionnés sont ainsi disposés sur un porte échantillon et fixés à la surface par l'intermédiaire d'une laque conductrice (argent).

Les observations au MEB seront consolidées par des analyses ponctuelles à l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy de marque EDAX). Le principe des différentes techniques et

fonctionnement des appareils utilisés sont basés essentiellement sur les diverses interactions électrons/matière.

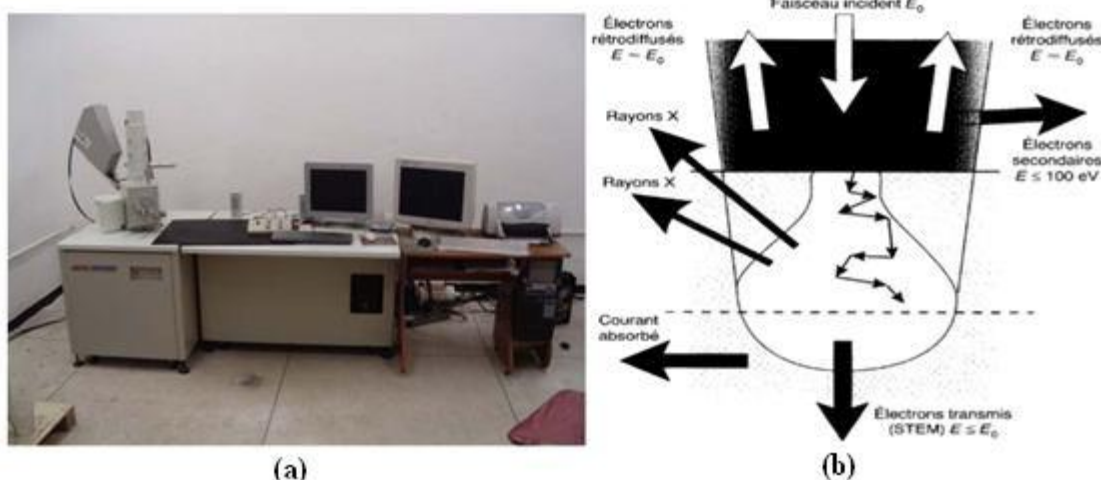


Figure II.14 : (a) : Microscope électronique à balayage JEOL JSM 6830 [photo LSGM],
(b) : Interactions électron-matière utilisables en microscopie électronique.

II.7.3- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est l'une des méthodes les mieux adaptées à l'analyse cristallographique des couches d'oxydes, elle nous permet de déterminer la nature et la structure cristallographique des composés présents,

Le diffractomètre de type X'Pert Pro MPD de Panalytical au centre de recherche nucléaire de BERINE (CRNB) est utilisé dans notre étude, l'incidence rasante est installée sur un goniomètre verticale selon un montage Bragg-Brentano (θ - θ), équipé d'une anticathode de cuivre (longueur d'onde utilisée $\text{CuK}\alpha 1 = 0,1540560 \text{ nm}$) (Fig II.15).

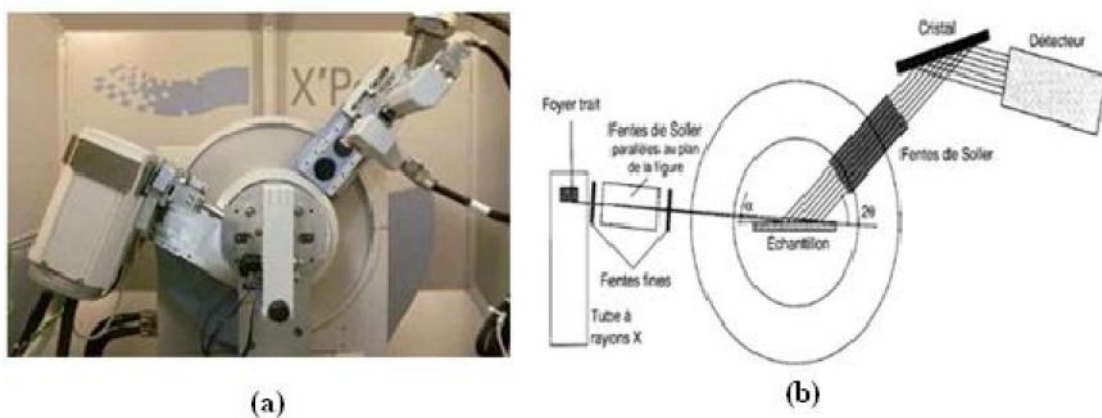


Figure II.15 : (a): Goniomètre vertical, montage Bragg-Brentano (θ - θ) [photo CRNB],
(b): Montage de diffraction X sous incidence rasante.

II.7.4- Tesla-mètre

L'appareil utilisé pour la mesure de pouvoir magnétique est de marque AlphaLab Inc. de type DC Gaussmeter M1ST (Fig. II.15), les mesures sont données à l'unité de Gauss à une précision d'un chiffre après la virgule, à un range +/- 19999.9 Gauss.

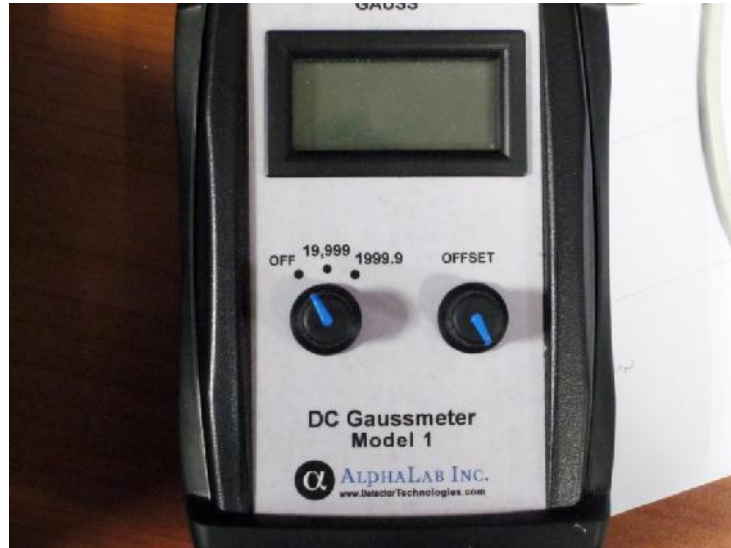


Figure II.15 : Tesla mètre M1ST.

II.7.5- Essais de dureté HRC

Pour la mesure de la dureté nous avons utilisé Rockwell HRC, sur un duromètre de marque AFFRI SYSTEM 206 EX (Fig. II.16), avec un pénétrateur en cône diamant 120°. La valeur de la dureté est lue directement sur l'écran d'affichage du duromètre.



Figure II.16 : duromètre AFFRI SYSTEM 206 EX.

II.8- Schéma d'exécution des manipulations

La figure II.17 montre l'ensemble des étapes chronologiques de notre travail.

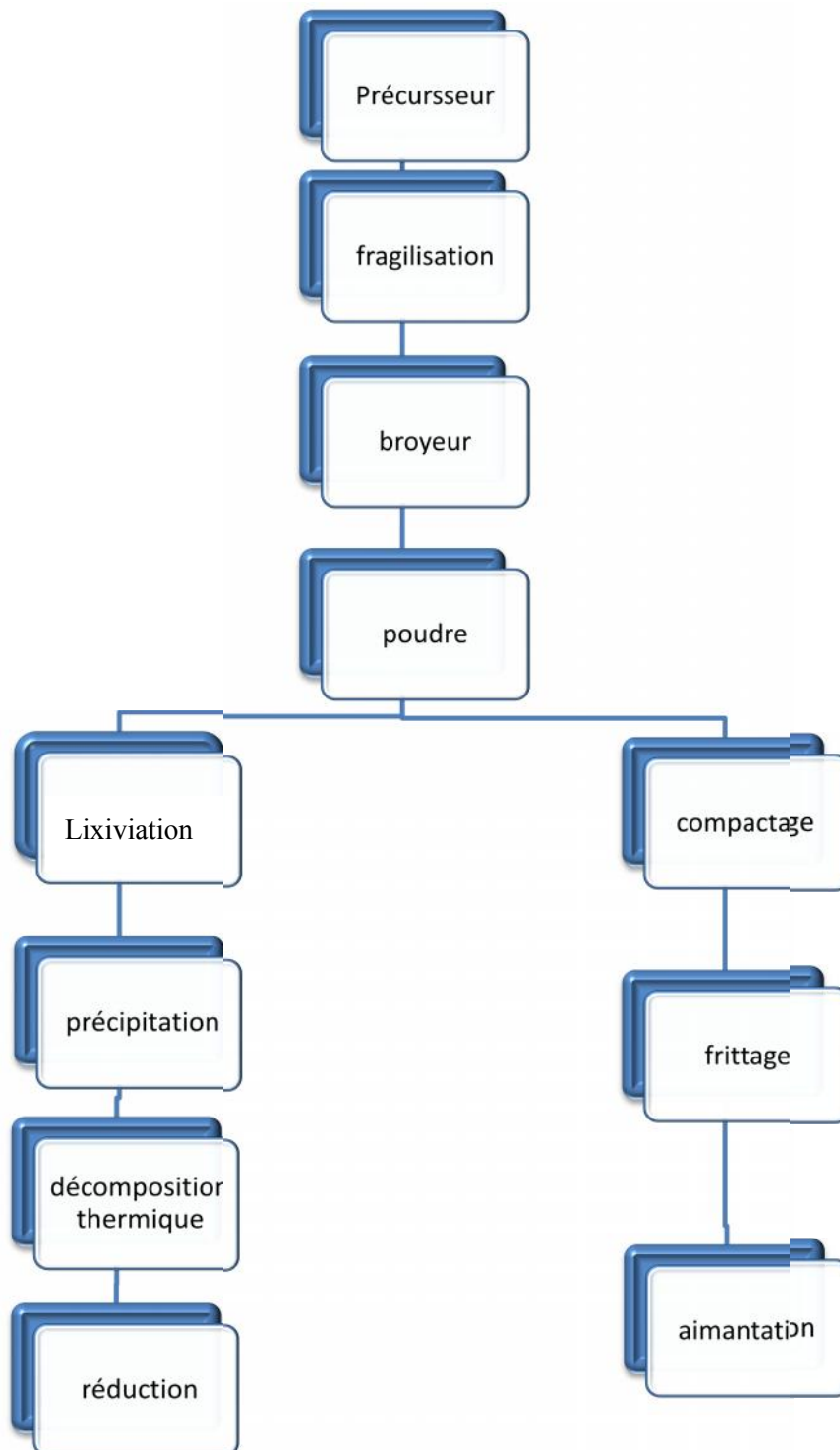


Figure II.17 : Flow sheet des manipulations.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1- Introduction

Les produits soumis aux différentes étapes du schéma (Fig. III.13), ont fait l'objet d'analyses pour connaître les compositions chimiques, afin de confirmer les résultats pour chaque opération, et évaluer l'efficacité et le rendement. Il s'agit des analyses par activation neutronique, diffraction des rayons X et par EDX. D'autre part, l'échantillon produit au cours des différentes étapes de recyclage de super-aimant a été comparé à chaque fois au précurseur par plusieurs méthodes de caractérisations : par microscope optique et microscopie électronique à balayage pour déterminer la microstructure, par EDX pour révéler la composition chimique et voir l'intérêt de l'objectif de l'extraction et du recyclage. En plus des analyses citées nous effectuerons une analyse DRX pour connaître les phases formées et enfin une mesure d'une propriété importante à savoir le paramètre magnétique (champ magnétique) pour le comparer au produit final et estimer si nos objectifs sont atteints. Cette caractérisation sera complétée par une mesure de micro-dureté pour voir l'influence de la méthodologie adoptée (protocole choisi) sur les propriétés mécaniques du matériau.

III.2- Récupération du super-aimant à partir de disque dur

Le disque dur utilisé dans ce projet contient environ 20g des aimants NdFeB; de forme trapézoïdale (Fig. I.7) de petite base de 2,11cm et de grande base de 2,80 cm avec une épaisseur de 1,1mm et une ouverture de 72°. Ces aimants ont été récupérés facilement. Ils se trouvent sous le couvercle hermétiquement isolés de toute trace de poussière dans une sorte de chambre blanche, le disque dur contient deux fragments d'aimants superposés en horizontal et revêtis par une couche anti-oxydante probablement du nickel. Les deux fragments sont décapés manuellement puis pesés et soumis à des analyses : de microscopie, EDX et une mesure de leur pouvoir magnétique.

III.3- Observation au microscope électronique à balayage du précurseur

La micrographie (MEB) de la matière première (à l'état brut, 25kV, x2300) est donnée sur la figure III.1. Elle révèle une rugosité, la présence de pores qui sont dus probablement au décrochement des revêtements nickel qui sert comme une couche protectrice contre la corrosion de l'alliage. On remarque aussi que la structure est homogène et fine.

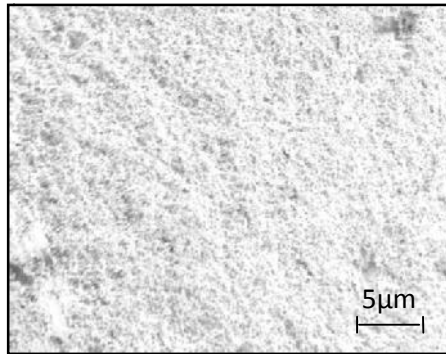
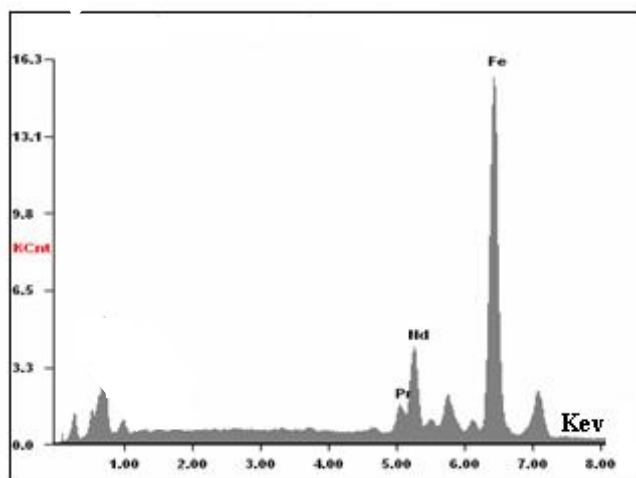


Figure III.1: Observation au MEB du précurseur non traité .

III.4- Analyse par EDX du précurseur

L'analyse par EDS donne une idée de la composition chimique de l'échantillon (Fig.III.2). Cette analyse montre que ce dernier correspond exactement aux prévisions de la fiche technique du disque dur à savoir un aimant à base de Nd-Fe-B. Cette composition le qualifie pour être un précurseur potentiel pour ce projet. Il est clair que le fer est l'élément majoritaire dans cet alliage avec une concentration de 63% (78,% atomique), Nous remarquons aussi que la quantité en néodyme dans ce dernier est de 26,45% massique (12,71% atomique), ce qui confirme l'intérêt de l'étape d'extraction. Signalons que le bore n'a pas été détecté, sa teneur devrait se situer aux alentours 6% [48]. Les autres éléments contenus dans l'échantillon peuvent être des résidus de la couche protectrice ou carrément des impuretés de l'environnement. Pour avoir une idée de la proportion atomique le rapport $\frac{\%at.Fe}{\%at.Nd}$ est de 6,16 donc proche de 7. Insistons sur le fait que 'est une analyse bien localisée.

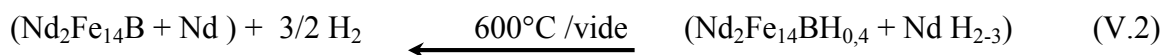
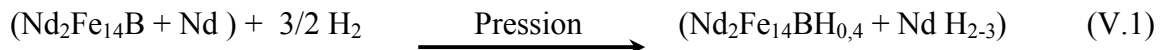


<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>FeK</i>	63,13	78,37
<i>NdL</i>	26,45	12,71
<i>Bore, Praséodyme et Autres</i>	10,42	08,92

Figure III.2: Analyse par EDS du précurseur.

III.5- Fragilisation par hydrogène

L'introduction des atomes d'hydrogène dans le réseau métallique du matériau (précurseur) provoque d'importantes détériorations du métal avec une chute substantielle des propriétés mécaniques du matériau en question. Ces atomes d'hydrogène ayant pour origine l'atmosphère environnante pénètrent dans le réseau et provoquent dans le cas de Nd-Fe-B des précipitations sous forme d'hydrides selon les réactions suivantes [37]:



Le mécanisme de fragilisation peut être présenté comme montré sur la figure V.3

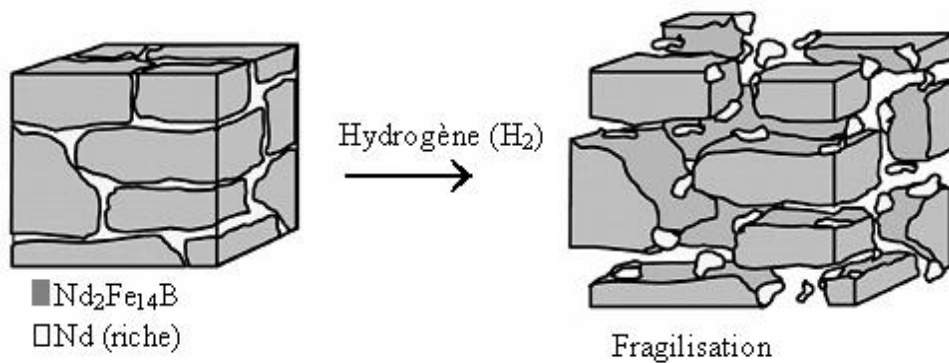


Figure III.3: Mécanisme de fragilisation par H₂ [38].

Cette réaction est exothermique et la consommation de l'hydrogène est d'environ 40 litres par kilogramme d'alliage. A l'échelle industrielle le matériau lingot est normalement chargé en tant que gros morceaux dans les réacteurs de fragilisation. Conformément à la réaction le bloc est fragilisé et décrépit pour former une poudre de grains inférieure à 0,5 mm. A l'aide d'un mécanisme rotatif qui joue un effet mécanique à la fragilisation., les chercheurs de la société YUXIANG Ltd obtiennent, une répartition des grains selon la figure III.4 [48].

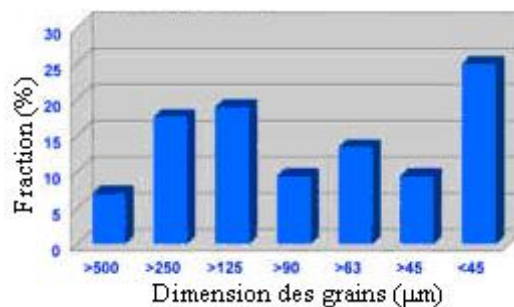


Figure III.4: Distribution granulométrique obtenue après fragilisation.

III.6- Obtention de la poudre après broyage

L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Les grains sont alors alternativement déformés plastiquement et fracturés et soudés ce qui conduit à la formation des particules.

Les particules ductiles, sous l'effet des collisions sont aplaties, alors que les particules fragiles se fragmentent et s'affinent (Fig.III.5), donc la taille dépend de la compétition entre le phénomène de soudage (avec déformation plastique et agglomération) et fractures (réduction de taille) et continue à travers le processus, menant à la fin à une structure homogène et affinée.

Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final, ce dernier ayant une composition proche de celle du mélange initial mais avec des tailles de grains beaucoup plus fines.



Figure III.5: La poudre après broyage.

Cette poudre va subir les opérations successives indiquées sur le schéma de la figure III.6.

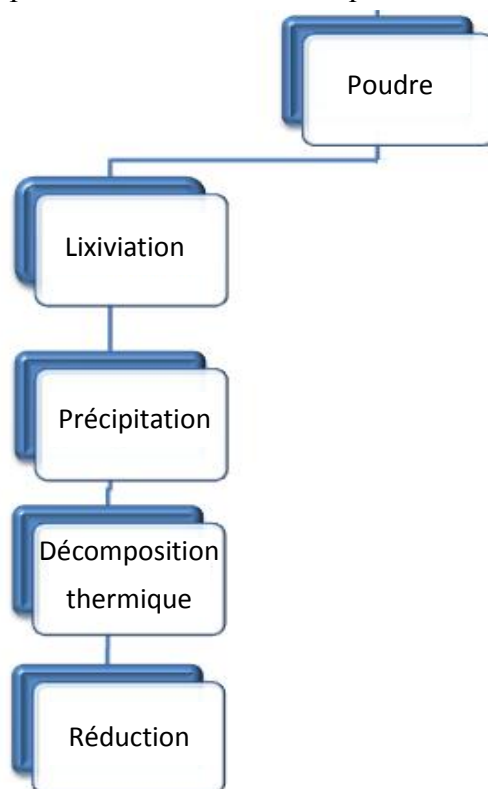


Figure. III.6 : Flow sheet de réduction.

III.7- Lixiviation de la poudre

Après les opérations de fragilisation et de broyage la poudre obtenue est lixiviée. La forte acidité du milieu (1M acide chlorhydrique) a permis de dissoudre une très grande quantité de la poudre. Le rendement obtenu est supérieur à 98%. La solution de lixiviation filtrée est limpide.

III. 8- Précipitation et analyse de l'oxalate de néodyme

Le filtrat chargé de néodyme est soumis à une extraction par précipitation. La figureV.7 représente une photographie de l'oxalate de néodyme.



Figure.III.7 : Oxalate de néodyme ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Le précipité obtenu, l'oxalate de néodyme, est alors analysé par deux méthodes pour confirmer les résultats ciblés: une analyse par DRX et une analyse par activation neutronique.

III.8.1- Analyse par DRX de l'oxalate de néodyme

Le diffractomètre utilisé dans notre étude est de type X'PERT PRO MDP de PANalytical (PHILIPS).

L'identification des pics les plus intenses du spectre de diffraction des RX (Fig. III.8) avec les fiches ICDD (International Committee Diffraction Data base) du précipité vu précédemment, montre trois raies intenses correspondantes à la diffraction des plans (311) , (211) et (111) , l'analyse montre la présence d'un seul composé qui est comme prévu l'oxalate de néodyme hydraté de formule chimique $C_6H_{20}Nd_2O_{22}$, qui correspond à un système cristallin monoclinique avec les paramètres de maille $a=11,19 \text{ \AA}$, $b=9,61 \text{ \AA}$, $c=10,25 \text{ \AA}$ et $\beta=114,4^\circ$.

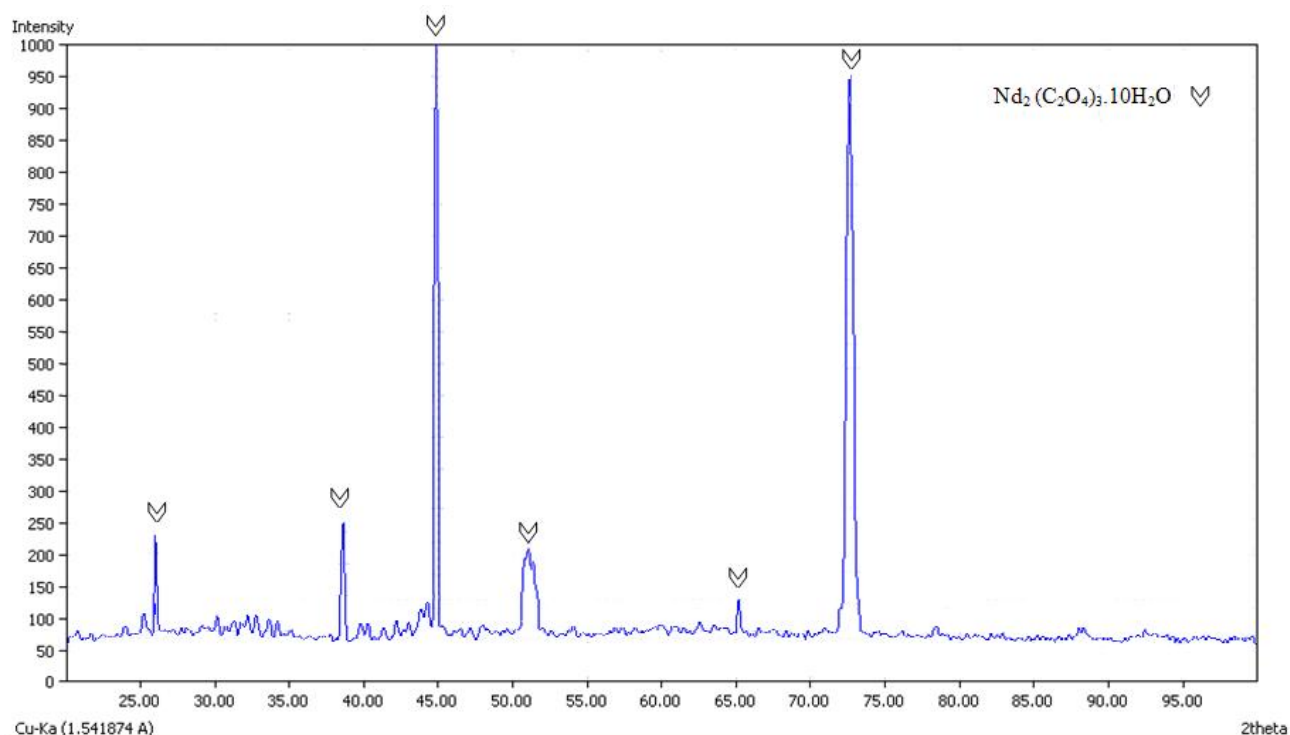


Figure III.8: Spectre de diffraction de l'oxalate de néodyme.

III.8.2- Analyse par activation neutronique

Par activation neutronique nous déterminons la teneur en Nd. L'activité A produite par irradiation d'un élément de masse atomique M , exprimée en millicurie par gramme est donnée par la formule suivante :

$$A \text{ (mCi/g)} = \frac{6,03 \cdot 10^{23} \sigma a \varphi [1 - \exp(-0.693 \frac{t}{T})]}{3,7 \cdot 10^7 M} \quad (\text{III.3})$$

σ est la section efficace (cm^2) du noyau activable pour le processus de capture mis en jeu

A est la teneur de l'isotope activable de section σ par atome d'élément

φ le flux de neutrons par cm^2 et par seconde

t : la durée d'irradiation

T : la période du noyau actif formé

Si on exprime σ en barns ($1\text{barn}=10^{-24} \text{ cm}^2$) on aboutit à la formule suivante

$$A \text{ (mCi/g)} = \frac{0,6 \cdot \sigma a \varphi [1 - \exp(-0.693 \frac{t}{T})]}{3,7 \cdot 10^7 M} \quad (\text{III.4})$$

L'échantillon et le standard soumis à un même flux de neutrons présentent des activités induites proportionnelles à leurs masses :

$$\frac{(m_i \text{ dans l'échantillon})}{(m_i \text{ dans l'étalon})} = \frac{(\text{Activité totale de l'échantillon})}{(\text{Activité totale de l'étalon})} \quad (\text{III.5})$$

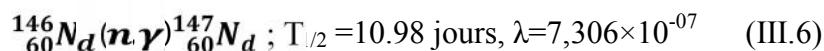
Où m_i étant la masse de l'impureté

Les masses du précurseur (poudre de super-aimant), de l'oxalate de néodyme et du standard sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Masses des différents échantillons.

N° Echantillon	Masse (mg)
Neo-1 (précurseur«poudre super aimant»)	160
Neo-2 (extrait «oxalate de Néodyme»)	9
Neo-3 (standard)	66

La réaction nucléaire sur laquelle on se base pour doser le néodyme dans la poudre super-aimant et dans l'extrait est la suivante :



La figure V.9 représente le spectre gamma obtenu et le tableau V.2 donne les résultats d'analyses après dépouillement.

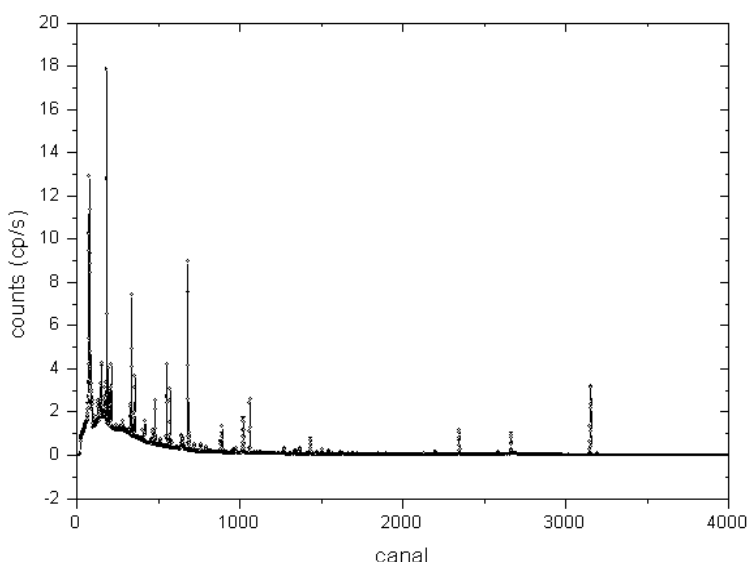


Figure III.9: Spectre γ de l'activation neutronique .

Tableau III.2: Les masses de néodyme dans les différents échantillons analysés.

N° échantillon	A -Surface du pic à 531.02 (Kev) (cp/s)	Masse (mg)
Neo-1	7,56	31,28
Neo-2	0,81	3,51
Neo-3	15,95	66

Dans la poudre super-aimant (masse =160 mg) on dose 31,28 mg de Nd, la teneur en néodyme est donc 19,55 %. Dans l'extrait (masse = 9 mg) on dose 3,51 mg de Nd, la teneur en néodyme est donc 39%. Les résultats obtenus montrent que nous avons pu concentrer notre produit en Nd 2 fois plus qu'initialement dans la poudre fragilisée. Remarquons aussi que la teneur de Nd dans la poudre (après fragilisation) est plus faible que celle annoncée au paragraphe V.4 (teneur en Nd du précurseur 26%). Ceci est dû aux conditions opératoires, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs [62, 63].

III. 9 - Obtention et analyse de l'oxyde de néodyme (DRX)

Vu que l'oxalate de néodyme contient en plus du néodyme ; du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ; nous opérons une décomposition thermique à haute température (900°C pendant 60min), suivant la réaction suivante :



La masse de l'oxalate de néodyme introduit dans le four était de 2,09g et à la fin nous avons récupéré 1,02g d'oxyde de Néodyme soit presque la perte de la moitié de la masse initialement introduite dans le four. L'évacuation CO_2 et de H_2O fournit le sesquioxyde de néodyme. Le résultat de cette opération donne une poudre fine de couleur bleue très claire (Fig.III.10).



Figure III.10: Poudre de Nd_2O_3 .

Le produit est analysé par DRX pour confirmer les prévisions de la réaction (III.7). L'identification des pics les plus intenses du spectre de diffraction des RX (Fig. III.11) avec les fiches ICDD, de la poudre supposée de l'oxyde de Néodyme, montre trois raies intenses correspondantes à la diffraction des plans (110), $(10\bar{2})$ et $(10\bar{3})$, l'analyse montre la présence d'un seul composé attribué à la formule chimique Nd_2O_3 , qui correspond à un système cristallin hexagonal avec les paramètres de maille $a=3.912 \text{ \AA}$ et $c=6.227 \text{ \AA}$.

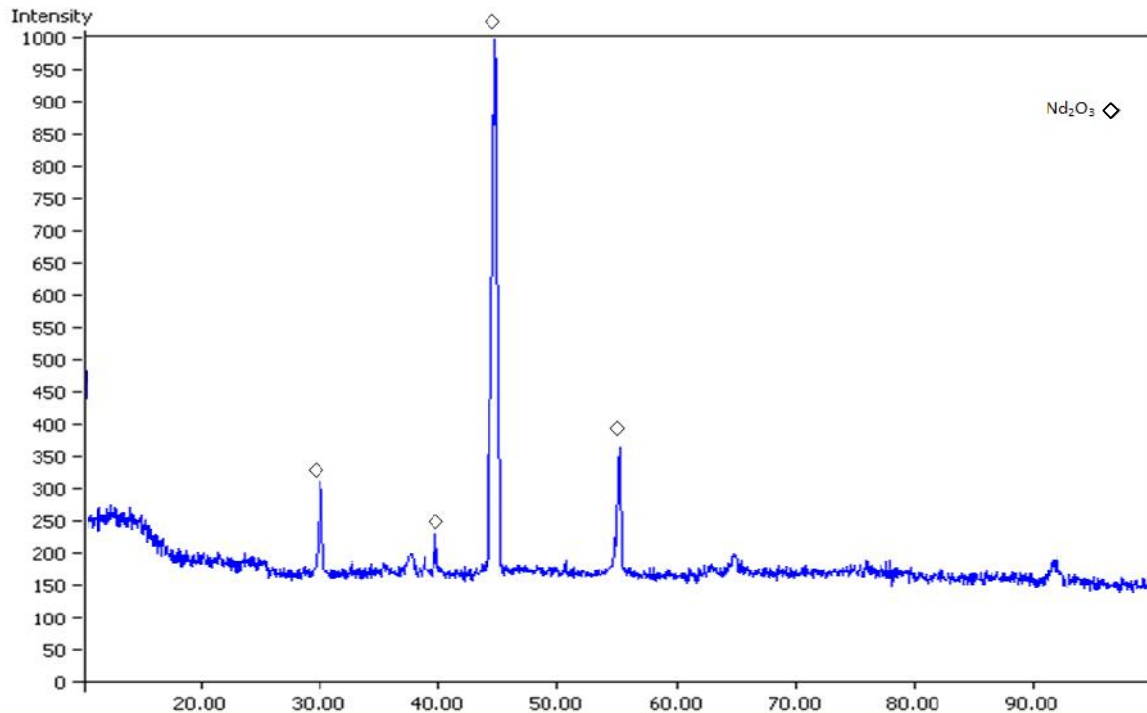


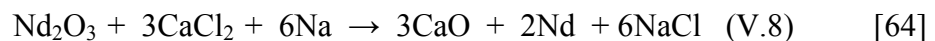
Figure III.11: Spectre de diffraction de l'oxyde de néodyme.

III. 10- Obtention du néodyme

III.10.1-Prévisions thermodynamique

La considération des diagrammes d'Ellingham est à propos lorsque se pose le problème de la réduction des oxydes, et notamment des oxydes métalliques en vue d'extraire les corps simples.

La production du métal de néodyme est réalisée par la réduction de sesquioxyde de néodyme avec du sodium en présence et de calcium à 750°C. Pour avoir un meilleur rendement le calcium doit être utilisé comme sel CaCl_2 selon la réaction:



Calculons à l'aide de la formule de Gibbs la variance (v) du système à l'équilibre.

$$v = c + 2 - \varphi \quad (\text{V.9})$$

où $c = n - r - k$

avec n le nombre de constituants, r le nombre de relation et k le nombre de conditions imposées.

et φ le nombre de phases.

Le calcul donne $v=1$, un système monovariant. A l'équilibre l'expérimentateur ne peut donc imposer qu'un seul paramètre intensif, la température par exemple que l'on peut faire varier aisément. Une deuxième relation, très importante pratiquement, découle directement de la définition de la fonction enthalpie libre :

$$G = H - T.S. \quad (\text{III.10})$$

A la température T , pour une transformation considérée, il vient de façon évidente :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (\text{III.11})$$

Cette relation de Gibbs-Helmholtz fait apparaître la variation de l'enthalpie de formation et la variation de l'entropie. Les grandeurs ΔH_T^0 et ΔS_T^0 dépendent de la température. Cependant, sur un intervalle de température suffisamment restreint, et s'il n'apparaît pas dans ce domaine de changement de phases des corps considérés, on peut parfois négliger les variations de ΔH_T^0 et ΔS_T^0 avec T ; cela permet d'obtenir une expression linéarisée de ΔG_T^0 , de la forme :

$$\Delta G_T^0 = A + B.T \quad (\text{III.12})$$

Connaissant les valeurs de ΔH_T^0 et ΔS_T^0 pour les constituants intervenant dans la réaction on trace alors la droite correspondante à la réaction (III.8).

Tableau III.3: Les données thermodynamiques de la réaction [65].

Composé	Température fusion (K)	ΔH kJ/mol.	ΔS J/mol.K
Nd_2O_3	2545,15	-1808	158
CaCl_2	1045,15	-785,4	108,4
Na	370,15	0	51,3
Nd	1289,15	0	0
CaO	2843,15	-634,9	38,1
NaCl	1074,15	-411,12	72

Tous calculs effectués on trouve : $\Delta H^\circ = -183,44$ kJ/mol et $\Delta S^\circ = 228$ J/mol.K

La réaction est exothermique, le tracé est porté sur la figure III.12.

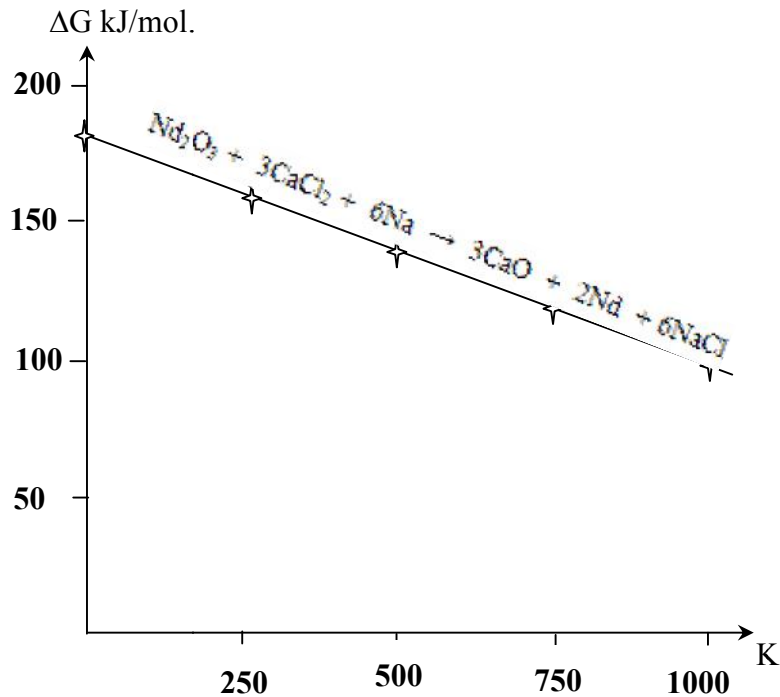


Figure III.12: Représentation d'Ellingham pour la réduction de Nd.

Les calculs que nous avons faits, ainsi que le tracé de la droite réactionnelle sont en accord avec les résultats d'autres auteurs ; notons aussi que la température choisie est en accord avec les prévisions thermodynamiques.

III. 10.2- Analyse (DRX) du produit après de réduction de Nd_2O_3

Après réduction le produit obtenu (mélange de CaO, Nd et NaCl (Fig. III.13) est analysé par diffraction des rayons X. Les résultats sont donnés sur la figure. III.14.

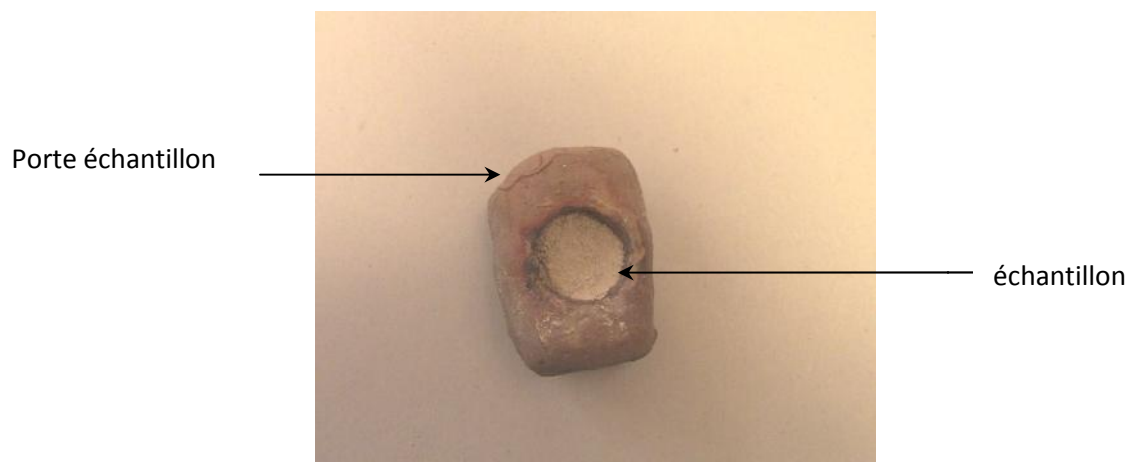


Figure III.13: Mélange issu de l'opération de réduction de l'oxyde de néodyme.

L'identification des pics les plus intenses du spectre de diffraction des RX avec les fiches ICDD, du mélange précédent, montre l'existence de trois substances, néodyme, oxyde de calcium CaO et le chlorure de sodium NaCl. Les trois raies les plus intenses de néodyme correspondantes à la diffraction des plans (111), (200) et (220), correspondent à un système cristallin cubique avec le paramètre de maille $a = 4,8 \text{ \AA}$.

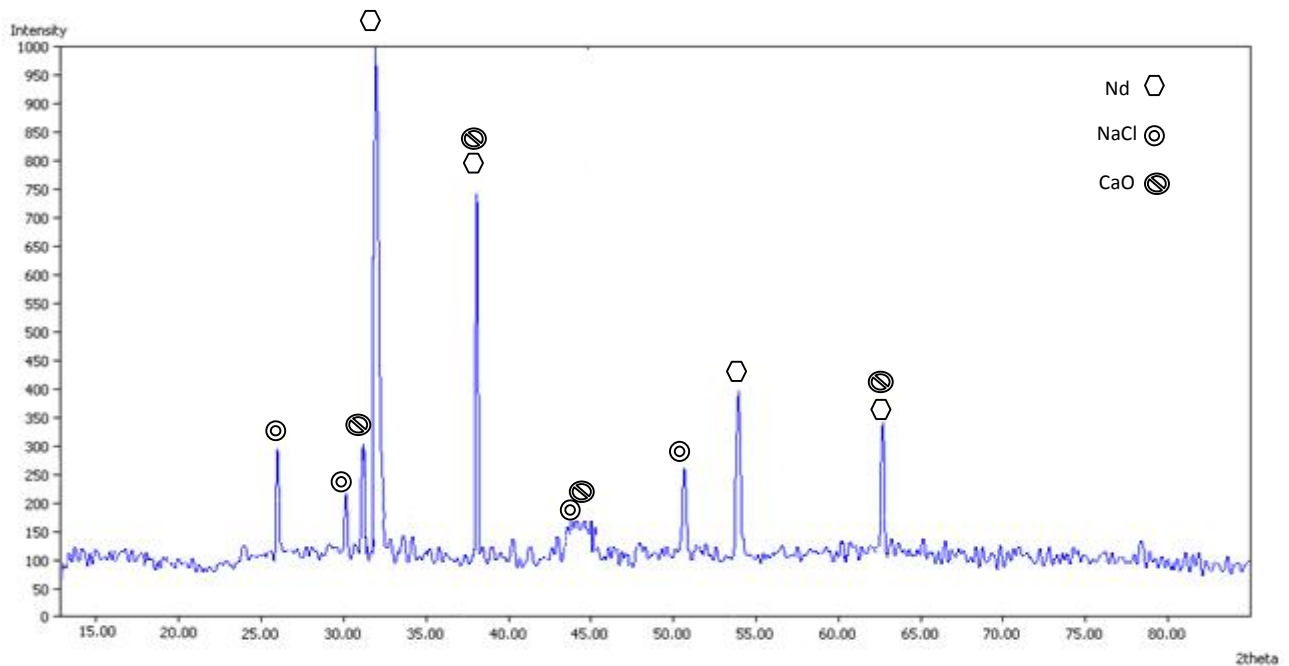


Figure III .14: Spectre de diffraction du produit (CaO, Nd et NaCl).

Dans cette seconde partie nous avons suivi le protocole donné à la figure III.15.

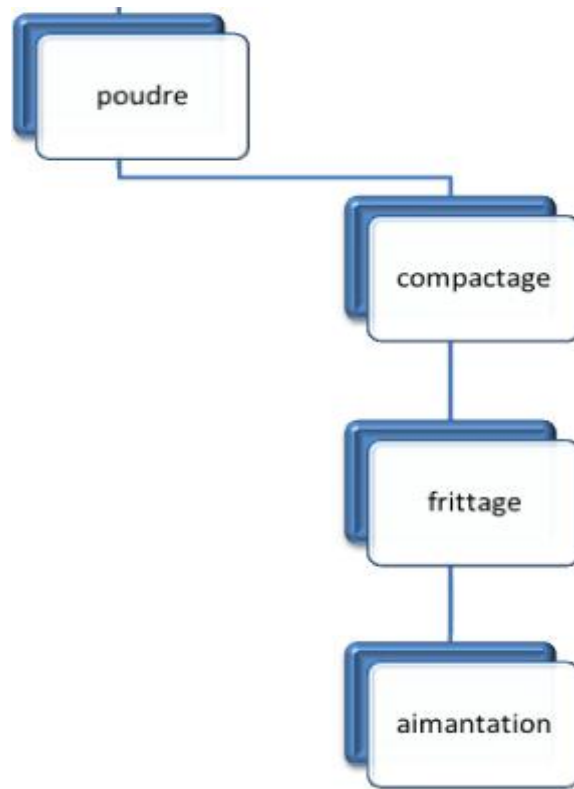


Figure III.15 : Flow sheet à droite

III.11- Compactage et frittage

La poudre fragilisée et compactée est décollée avec précaution et placée dans un four tubulaire pour une opération de frittage sous vide, puis refroidi dans le four fermé jusqu'à la température ambiante. Le but de cette opération n'est pas seulement d'avoir une pièce solide mais aussi d'effectuer un dégazage de l'hydrogène issu de la fragilisation. Sous l'effet de la chaleur, les matériaux diffusent les uns dans les autres et les grains de poudre se lient de façon relativement solide. Cette opération de frittage permet d'obtenir un matériau dur et fragile. La température de frittage est nettement plus basse à la température de mise en forme par moulage en fusion et la pièce obtenue n'a pas nécessité un traitement thermique supplémentaire. La pièce que nous avons réalisée est de forme prismatique.

III.12- Caractérisations du super-aimant avant et après recyclage :

III.12.1- Analyse par microscope optique :

L'observation au microscope optique des échantillons non attaqués avant et après recyclage, nous permet d'avoir une première appréciation de la microstructure de nos échantillons. Dans les deux figures 16 **a-b**, on note l'existence d'une structure avec une phase majoritaire de nuance claire et la présence de taches de forme aléatoire, qui sont probablement dues à l'oxydation de l'alliage. La proportion de ces ilots de corrosion supposée, est nettement supérieure dans l'alliage recyclé comparée à la microstructure de l'aimant de référence (Fig.III.16a).

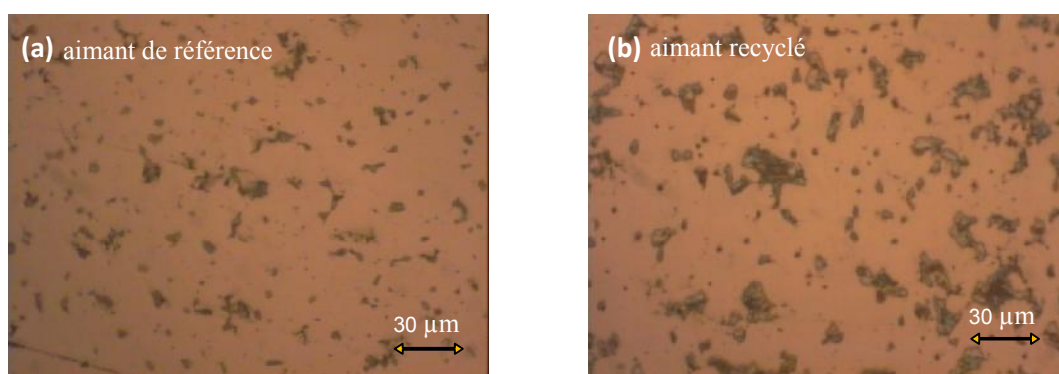


Figure III.16: Micrographie en microscope optique sans attaque chimique.

Après attaque chimique avec le réactif de Villella (95 ml éthanol, 5 ml de l'acide hydrochlorique, et 1g de l'acide picrique). Les observations au microscope optique montrent des grains de très fine taille ne dépassant pas 5 µm pour l'aimant de référence (Fig.III.17a). La microstructure de l'aimant recyclé est plus grossière comparée à celle de l'aimant de référence, en effet le grain atteint jusqu'à 15µm (Fig.III.17b).

Des résultats similaires sont obtenus par les auteurs Xu Jing, M. Yan et H. Takishi [66-68].

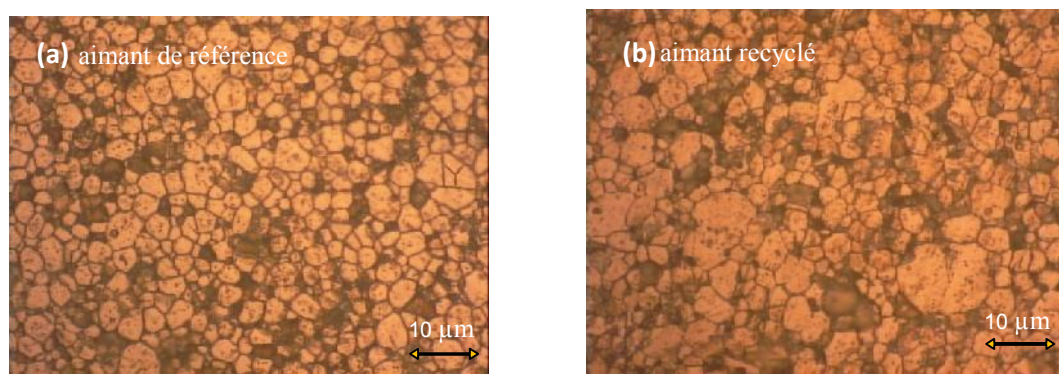
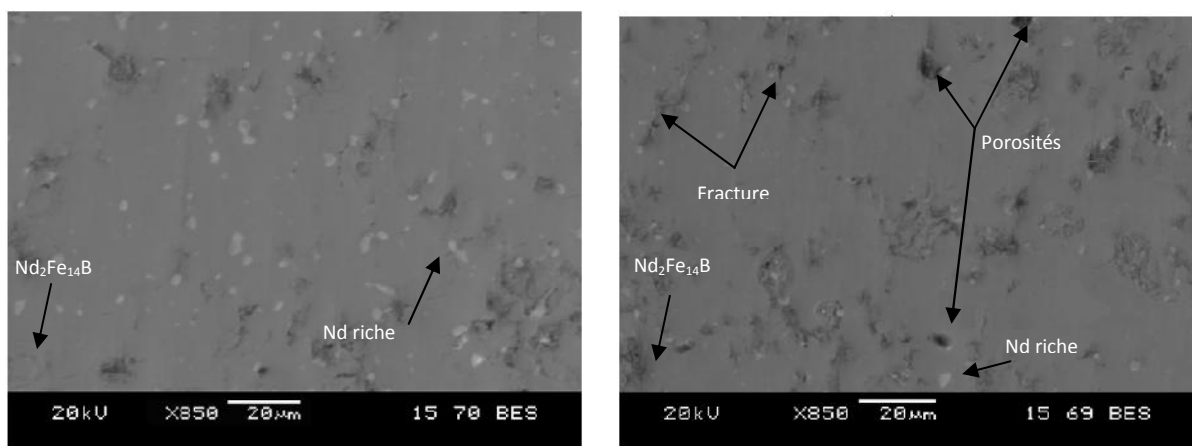


Figure III.17: Micrographie (microscope optique) avec attaque chimique.

III.12.2-Analyse par MEB

L'observation au MEB des échantillons avant et après recyclage en électrons secondaires, confirme la présence d'une structure monophasée observée avec la prédominance d'une phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dans les deux alliages. Dans les deux cas on remarque l'existence de petites phases qui se révèlent être, des zones très riches en Nd. La présence de ces précipités riches en Nd est beaucoup plus importante dans l'alliage de référence comparée à la structure observée dans l'aimant recyclé [63,69 et 70].

On remarque dans la figure III.18 **b** que l'alliage recyclé contient des porosités et des fractures, ces dernières apparaissent certainement au cours des opérations de broyage, compactage et la densification de l'aimant recyclé (défauts de densification). Contrairement à l'alliage recyclé, les fractures et la porosité sont nettement moins présentes dans la structure de l'aimant de référence. Cette différence renseigne de l'efficacité du procédé industriel de la fabrication des ces aimants.



(a) alliage de référence

(b) alliage élaboré après recyclage

Figure III.18: Observations des échantillons par électrons secondaires MEB X850

III.12.3- Comparaison analytique (DRX) des alliages élaborés et de référence

La caractérisation cristallographique par DRX, de l'aimant de référence nous a permis effectivement de confirmer la formation d'oxyde sur l'aimant de référence. Ces oxydes sont respectivement l'hématite Fe_3O_4 et l'oxyde de Néodyme Nd_2O_3 . Les différents spectres de diffraction des échantillons obtenus par DRX, ont fait l'objet d'une identification avec un logiciel « Match » couplé à la base de données ICDD (International Committee Diffraction Data base).

III.12.3.1- Spectre DRX de l'alliage de référence

L'analyse du spectre DRX (Fig.V.19), conforte l'observation en microscopie optique concernant la proportion importante de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [71], cette phase se cristallise dans un système tétragonal avec les paramètres de maille $a=8.7933 \text{ \AA}$ et $c=12.1799 \text{ \AA}$.

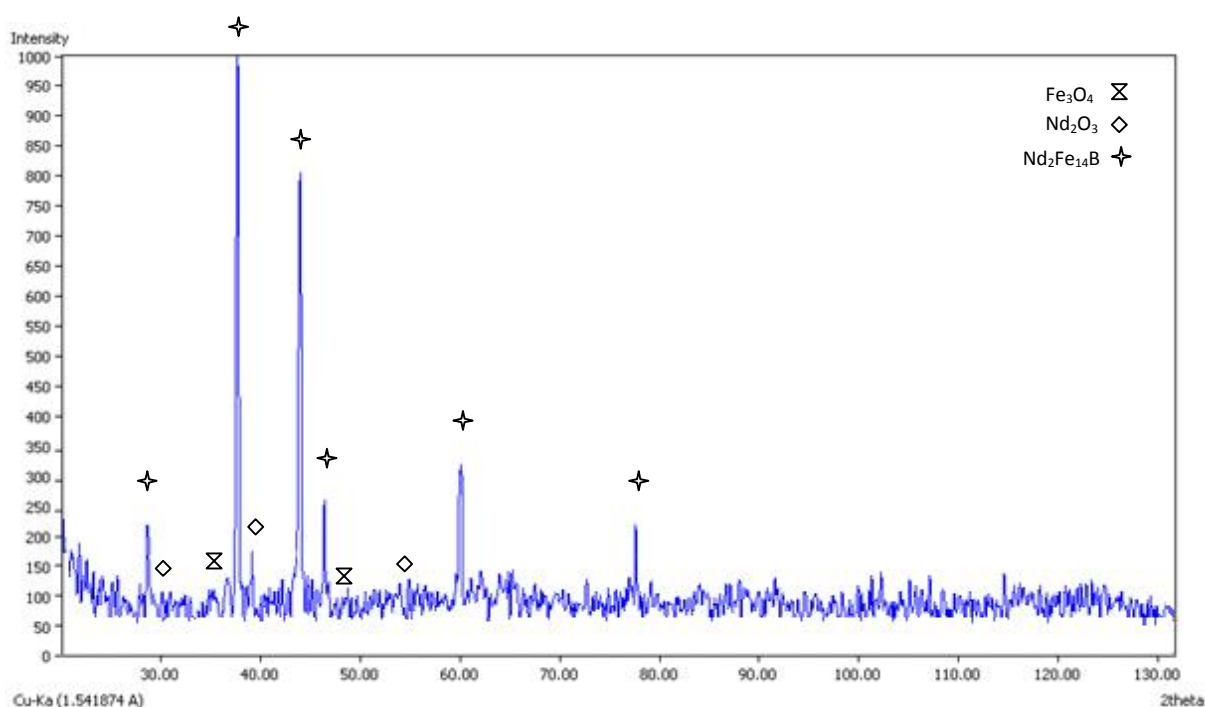


Figure III.19: Spectre DRX de l'aimant de référence.

Bien que le spectre de diffraction soit un peu brouillé à cause probablement du pouvoir magnétique de l'échantillon, l'identification des pics demeure quand même possible.

L'identification des pics les plus intenses du spectre de DRX de précurseur montre les trois raies les plus intenses correspondant respectivement aux plans (410), (214) et (313).

III.12.3.2- Spectre DRX de l'alliage recyclé

L'identification des pics les plus intenses du spectre de diffraction RX de précurseur (Fig.III.20), montre trois raies intenses attribuées à la diffraction des plans (410), (214) et (313). L'analyse montre que la présence de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est majoritaire, celle-ci correspond à un système cristallin tétragonal avec les paramètres de maille $a=8.7933 \text{ \AA}$ et $c=12.1799 \text{ \AA}$.

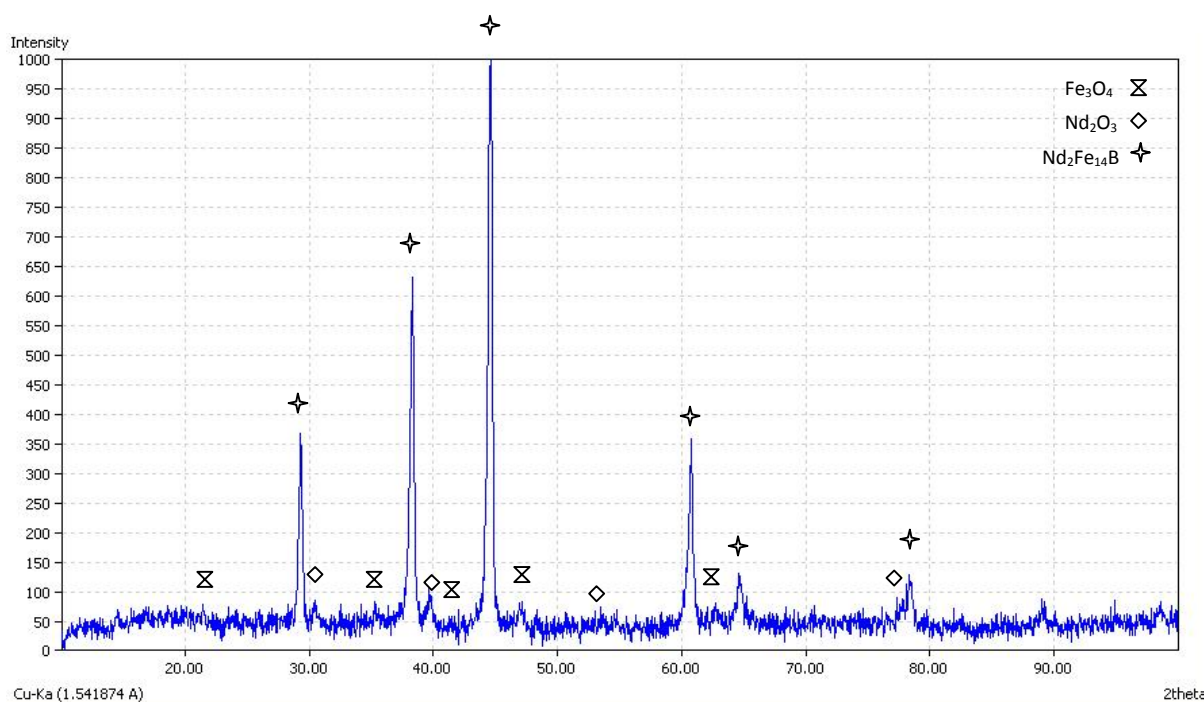


Figure III.20: Spectre DRX de l'alliage recyclé.

On remarque l'existence d'une phase minoritaire correspondant à la diffraction des plans (311), (220) et (440), de la phase Nd_2O_3 . Cette dernière a un système cristallin cubique avec les paramètres de mail $a=8.3515 \text{ \AA}$.

De même, l'analyse montre la présence d'une petite fraction de la phase de Fe_3O_4 qui correspond au trois raies des plans (023), (111) et (246), de système cristallin orthorhombique avec les paramètres de maille $a=2.7992 \text{ \AA}$, $b=9.4097 \text{ \AA}$ et $c=9.4832 \text{ \AA}$.

La superposition des spectres de diffraction des RX des alliages de référence et recyclé (Fig.III.21), montre dans les deux cas que la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est majoritaire, bien qu'on remarque que l'intensité de l'oxyde de fer est plus grande dans l'alliage recyclé que dans celui de référence.

Par contre, par comparaison à l'alliage de référence on ne constate qu'une légère intensité plus forte de néodyme sous sa forme oxydée dans l'alliage recyclé. Ceci peut être expliqué par le fait que la couche supérieure de l'alliage recyclé est plus susceptible à la corrosion que celle de l'aimant de référence, et que le néodyme se trouve en état moins stable.

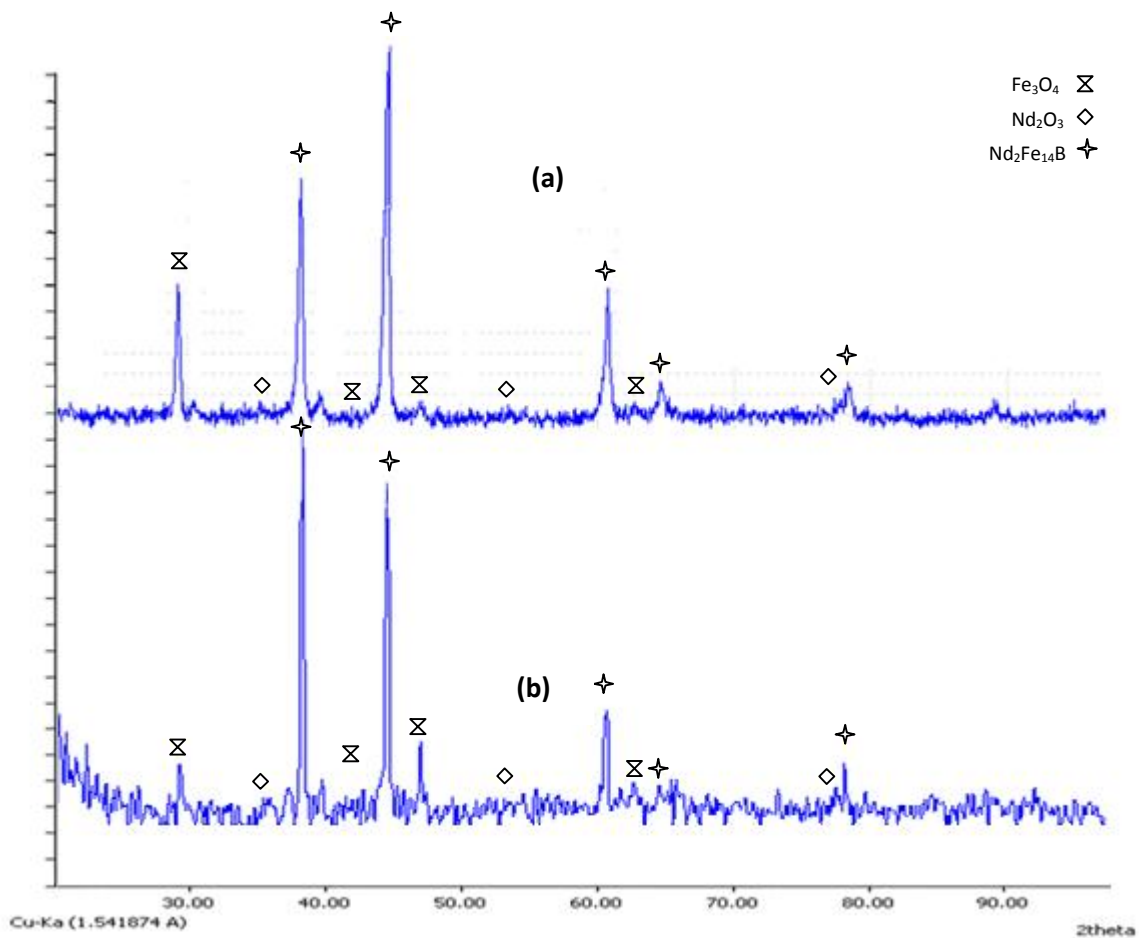


Figure III.21: Spectres DRX de l'alliage élaboré (a) et de référence (b).

III.12.4- Essai de dureté HRC

Pour illustrer les différentes évolutions et changements qui se produisent dans l'échantillon de l'aimant recyclé, nous avons effectué une caractérisation mécanique de l'aimant de référence et de l'aimant recyclé. Les résultats des essais de dureté HRC sont représentés dans le tableau III.4. La dureté de l'aimant de référence est plus importante comparée à celle de l'aimant recyclé, cette différence peut être liée, entre autres, à la taille des grains qui est plus importante dans l'aimant recyclé et aussi à la présence de la porosité et des fractures observées dans la microstructure de l'aimant recyclé.

Tableau III.4: Résultats de l'essai de dureté.

Matériau \ Essai				Valeur moyenne
	1	2	3	
Alliage de départ	70,4	73,3	73,2	72,3
Alliage final	57,6	55,3	61,9	58,2

III.12.5- Mesure du champ magnétique :

Pour caractériser le comportement magnétique des deux aimants (aimants de référence, recyclé), nous avons effectué des essais moyennant un tesla mètre pour quantifier le champ magnétique que développe chaque échantillon. Les résultats sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Mesures de champ magnétique dans les aimants de référence et recyclé.

Matériau	Champ magnétique (Tesla)
Aimant de référence	1,241
Aimant recyclé	0,803

Les résultats indiquent clairement une chute du pouvoir magnétique de l'aimant recyclé, cette diminution serait en relation directe avec :

- le grossissement de la taille des grains [72]
- la diminution ou l'appauvrissement en néodyme [73, 74].
- l'affinité du néodyme avec l'oxygène implique une plus grande vigilance, sans quoi une proportion excessive de phases riches en fer ferait chuter H_c .
- l'insuffisance de l'intensité du champ magnétique appliqué lors de l'élaboration de l'aimant recyclé [75].

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale

Dans le cadre de la recherche et développement nous nous sommes intéressés à la récupération et au recyclage du néodyme. Cet élément entre dans la composition des aimants de la troisième génération c'est-à-dire des matériaux fabriqués à base de néodyme (NdFeB).

Le présent travail ouvre de réelles perspectives dans le domaine du développement durable. Les aimants en néodyme sont généralement utilisés dans la plupart des disques durs d'ordinateur. Plusieurs étapes ont été nécessaires pour l'aboutissement de nos objectifs: un décapage du disque dur pour enlever la couche de nickel, une fragilisation par l'hydrogène, un broyage, une lixiviation acide, une précipitation de l'oxalate de néodyme, une décomposition thermique pour l'obtention de NdO_3 ensuite une réduction par CaCl_2 pour avoir Nd. La dernière opération comporte un compactage, un frittage une mesure de la propriété magnétique à l'aide d'un Tesla-mètre.

Pour évaluer les rendements nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques : Microscopie électronique à balayage, EDX, DRX, analyse par activation neutronique et à cet effet une installation complète a été réalisée par nos soins : une électrolyse de l'eau pour la production d'hydrogène ; un dispositif de stockage et d'évacuation d'hydrogène ; une connexion pour une pompe à vide et circuit d'admission de gaz argon, un générateur de courant continu ainsi que de nombreuses vannes pour assurer la sécurité de notre manipulation. Au niveau du four tubulaire un système de fermeture (brides) assure l'étanchéité et permet le montage et le démontage de façon pratique et sûre.

Les disques durs contiennent environ 20 g des aimants NdFeB , qui sont plus ou moins faciles à récupérer. L'observation au MEB de la matière première (à l'état brut) révèle une rugosité, ainsi qu'une structure homogène et fine. La teneur en néodyme dans cette matière est de 26,45% massique, ceci confirme l'intérêt de l'étape d'extraction. Après fragilisation de la matière première par l'hydrogène la poudre obtenue titre environ 20% en Nd. Cette perte est due aux nombreux transferts ainsi qu'aux pertes du procédé. Après lixiviation acide et précipitation, l'oxalate a une teneur en Nd de 39,38%. Nous opérons ensuite une décomposition thermique de ce produit. L'identification des pics les plus intenses du spectre de diffraction des RX montre la présence d'un

seul composé correspondant à la formule chimique Nd_2O_3 , ceci confirme les prévisions de la réaction.

L'échantillon issu de l'opération de frittage, effectuée au dessus de la température de Curie de ce type d'aimants, ne présente aucune aimantation. Ainsi un dispositif pour une magnétisation a été préparé par nos soins au laboratoire des sciences et génie des matériaux.

Parmi les essais mécaniques nous avons estimé la dureté HRC. La valeur mesurée de l'aimant de référence est plus importante comparée à celle de l'aimant recyclé. Ceci est dû à la différence des microstructures observées.

Au moyen d'un Tesla-mètre nous avons quantifié le champ magnétique que développe chaque échantillon. Les valeurs obtenues sont de 1,2 et de 0,8 Tesla respectivement pour l'aimant de référence et pour l'aimant recyclé. Cette diminution serait attribuée à la teneur en Nd et aux conditions opératoires de magnétisation.

Perspectives

L'aimant idéal serait celui qui combinerait un ensemble de propriétés :

- l'aimantation et le point de Curie élevé des Alnico
- la stabilité chimique et le coût modeste des ferrites
- l'importante coercitivité des Sm-Co, associée à une aimantation et une résistance à la désaimantation élevée
- la très forte énergie spécifique des alliages Nd-Fe-B.

Devant le peu d'espoir de découverte d'une phase magnétique nouvelle susceptible de réunir l'ensemble de ces caractéristiques optimisées, la tendance actuelle est de chercher à améliorer et à adapter les propriétés nécessaires aux besoins spécifiques d'applications données. Ce sont les matériaux à base de terres rares, notamment les aimants Nd-Fe-B, qui offrent les plus grandes potentialités novatrices. On peut distinguer deux voies principales de progrès possibles:

- d'une part l'**optimisation des propriétés intrinsèques des phases existantes**,
- d'autre part, la **compréhension et la maîtrise des processus d'élaboration**,

Ainsi, une plus grande maîtrise de la fabrication d'aimants liés anisotropes devrait conduire à un excellent rapport qualité/coût.

Un domaine qui émerge est celui des microsystemes. Les aimants constituent des éléments essentiels à la construction de micro-actionneurs ou micromoteurs. Des techniques de fabrication spécifiques telles la pulvérisation cathodique, le dépôt laser pulsé, le dépôt en phase vapeur (MOCVD) devraient permettre de disposer d'aimants en couches minces de petites dimensions, inférieures au millimètre, bien adaptées à l'intégration de composants de natures différentes, dans un même environnement.

Références

- [1] Jean Michel Balet, Gestion des déchets, edition DUNOD, Paris, 2008, P3.
- [2] M. Negrazus, D.George, Magnet recycling PSI Scientific and Technical Report / Volume VI, 2004.
- [3] E. Dreze, Les perspectives des terres rares, 2011.
- [4] T. Coughlin et al, The disk driver 50 years of progress and technology innovation (the road to 2 billion), 2004.
- [5] Thailand board of Investment www.boi.go.th. 2011.
- [6] M. Zakotnik, I.R. Harris, A.J. Williams, Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets, Journal of Alloys and Compounds 469, 2009, P 314–321.
- [7] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster , Carl Auer Von Welsbach, VDM Publishing House Ltd., 2010 – P84.
- [8] C. A. V. Welsbach, R. Adunka, Das Lebenswerk eines österreichischen Genies, 1977, p25.
- [9] Patrice Christmaa, Terre rares : enjeux et perspectives, Géochronique N°118, 2011.
- [10] J. W. Morrison et al, Recovery of Metal Values from NdFeB Magnet Scrap, Bureau of Mines, 2002, P1-17.
- [11] J.W. Lyman, G.R. Palmer, Recycling of neodymium iron boron magnet scrap, Washington, D.C. : U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1993.
- [12] T. W. Ellis, F. A. Schmidt, L. Jones, Methods and Opportunities in the Recycling of Rare Earth Based Materials, TMS, Warrendale, PA, 1994, P199.
- [13] X. Yanchen, Liquid Metal Extraction of Nd from NdFeB Magnet Scrap, Ames laboratory, US. Doe Iowa state university, 2000, P3.
- [14] J. Degauque, Technique de l'ingénieur Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, M4601, 2001.
- [15] S. Ruoho, Modeling Demagnetization of Sintered NdFeB Magnet Material in Time-Discretized Finite Element Analysis, Aalto University, Espoo, Finland, 2011, P38.
- [16] T. Morcos, Principal Morcos Magnetism, 2009.

- [17] M. Fowler, Historical Beginnings of Theories of Electricity and Magnetism, 1997.
- [18] J. Ferreira, Cours de Magnétostatique, Université Joseph Fourier, Paris 2002.
- [19] Magnétisme: Fondements, Étienne du Trémolet de Lacheisserie, Edition EDP SCIENCES, 2000,p14.
- [20] V. Broutin, C. Corby, La Petite Maison des Sciences « Les aimants », 2006, P14.
- [21] M. Séguin, Physique XXI - Tome B, Electricité et magnétisme, Edition De Boeck, 2010, P334.
- [22] A. Haddad, Caractirisation non destructives des materiaux nano structurés élaborés par mecano synthese, 2011, P71.
- [23] A. Fert, P. Grünberg, Magnétorésistance géante, INSA Saint-Etienne, France, 2007.
- [24] J. M. D. COEY, Magnetism and Magnetic Materials, Trinity College, Cambridge university press, Dublin, 2009, P64.
- [25] S. Daoudi, Modilisation d'une structure à guide d'ondes imprimée sur diélectrique bianisotropic (le chiral) selon la technique de la matrice exponentielle généralise application au résonateur micro-ondes, 2007.
- [26] D. Gignoux, M. Schlenker, Magnetism Fundamentals du Tremolet de Lacheisserie, Edition Kindle , 2005.
- [27] J. R. Brauer, Magnetic actuators and sensors, Wiley-interscience, 2006,P15.
- [28] H. J. Buschow,Frank R. Boer, Physics of magnetism and magnetic materials Edition Gulf Professional Publishing, 2003, p26.
- [29] W. Beneson, J. W.Harris, H. Stocker, H. Lutz, Handbook of physics,2002. P283.
- [30] L. Halpern; S. Labbé,La théorie du micro-magnétisme-Modélisation et simulation du comportement des matériaux magnétiques, 2011.
- [31] Golden Kumar, Structural and magnetic characterization of Nd-based Nd-Fe and Nd-Fe-Co-Al metastable alloy, Faculty of Mathematics and Natural Sciences Technical University Dresden, 2005, P18.
- [32] Charles cyr, Modélisation et caractérisation des matériaux magnétique composites doux utilisés dans les machines électrique, Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique de Puissance, Paristech, ENSAM, 2007,P12.
- [33] HAMICI Mohamed Badreddine, Contribution à l'étude des propriétés physiques et microstructurales d'un alliage ternaire $\text{Fe}_{39}\text{Co}_{21}\text{Al}_{40}$ nanostructuré, 2008,P18.
- [34] K. V. RAO, Hard magnetic material, 2002,P5.
- [35] R. H. Richman and W. P. McNaughton, Permanent-magnet materials: Research directions and opportunities, Journal of Electronic Materials, mendeley,1997.
- [36] Bernard Dennis Cullity,Chad D. Graham, Introduction to magnetic materials, Edition wily 2009, P490.
- [37] Lili, Ronggu Guo, Guabgmng Yuah,A New Erosion Protection Machining Method for Sintered NdFeB Permanent Magnet, Advanced Materials Research, Volume 24, 2008 .

- [38] Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, Jacques DEGAUQUE , Référence M4601, 2001.
- [39] Che Guangcan .al, Phase diagram of Nd-Fe-B ternary system, Scientia sinica , vol. XXIX 1986,P1175.
- [40] Jinfang Lu and Michael Walmer, Desgning with hight performance rare earth permanent magnets , Annecy,France , 2004, P630-636.
- [41] Bernard Multon, Application des aimants aux machines électriques, 2000, P10.
- [42] Yuji Kaneko ,Futoshi Kuniyoshi et Naoyuki Ishigaki, Proven technologies on high-performance Nd-Fe-B sintered magnets, Journal of Alloys and Compounds In Proceedings of Rare Earths'04 in Nara, Japan, 2005, P408-412.
- [43] Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, Jacques Degauque,Référence M4601 ,2001 .
- [44] Etienne Du Tremolet De Lacheisserie, Magnétisme: Matériaux et applications, Edition EDP Sciences, 2000, P55.
- [45]<http://www.courrierinternational.com/article/2011/09/16/terres-rares-les-industriels-a-la-chasse-au-gaspi>.
- [46] Michael Vacuumschmelze GmbH & Co. KG, Nd-Fe-B Magnets, Properties and Applications, Hanau,Germany, 2008.
- [47] Université d'Aachen : <http://www.iem.rwth-aachen.de/>.
- [48] <http://www.x-magnet.net/Magnetic-Powder/NdFeB-powder.html>.
- [49] A. Kianvasha, I.R. Harrisa, The production of a Nd Fe B sintered magnet by the hydrogen decrepitation /hydrogen vibration milling route, Journal of Applied Physics, IEEE Xplore , 1998.
- [50] H.R. Madaah Hosseinia, A.Kianvash, The role of milling atmosphere on microstructure and magnetic properties of a Nd₁₂.8Fe_{79.8}B_{7.4}-type sintered magnet, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 281, Issue 1, 2004 , P 92-96
- [51] R.W. Gao, Y. Sun, G.B. Han, B. Wang, Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets, G. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308 2006, P20–23.
- [52] H. Takiishi , L.F.C.P. Lima, I. Costa, R.N. Faria, The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets, Journal of Materials Processing Technology, Volume: 152, Issue: 1, 2003, P 1-8.
- [53] Q. Zeng, Y.F. Xiao, X.B. Liu, S.Z. Dong, Y.S. Deng, Z.Y. Zhang, and R. Wang, Mechanical Milling of Nd₈Fe₈₈B₄ ; Journal of Materials Engineering and Performance Volume: 8, Issue: 3, 1998, P304-308.
- [54] Takeshi Itakura, Ryo Sasai, Hideaki Itoh, Resource recovery from Nd-Fe-B sintered magnet by hydrothermal treatment, Journal of Alloys and Compounds, 2006, P 408–412.

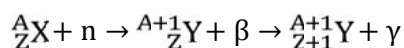
- [55] Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi, Preparation of Nd₂O₃ nanoparticles by ion exchange resin homogenous precipitation method, Journal - Guang pu xue yu guang pu fen xi ,China ,2008.
- [56] CHANDHOK V. K. et .al, Aimants NdFeB orientés radialement, 1987.
- [57] Takashi Horikawa, Kouji Miura, Masahiro Itoh, Ken-ichi Machida, Effective recycling for Nd–Fe–B sintered magnet scraps, Journal of Alloys and Compounds, 2005, P408-412.
- [58] G. Baia,b, R.W. Gaoa, Y. Suna, G.B. Hana, B. Wang, Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets, 2006.
- [59] P. Granberg , et al., Magnetic properties of Nd-Fe-B magnets prepared by extrusion and sintering techniques, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volumes 140-144, Part 2, 1995, P 1067-1068.
- [60] M.R. Corfield,I.R.Harris,A.J.Williams, The effects of annealing at 1000 °C for 24 honthe extrinsic properties of Pr–Fe–BandNd–Fe–B- type sintered magnets, 2002.
- [61] Vladimir P. Menushenkov, Aleksandr G. Savchenko, Effects of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd–Fe–B sintered magnets; Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 258, 2002, P 558-560.
- [62] Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets ,M. Zakotnik , I.R. Harris, A.J. Williams, Journal of Alloys and Compounds 450, 2008, P 525–531.
- [63] M.Zakotnik, E.Devlin, I.R.Harris, A.J.Williams, Hydrogen Decrepitation and Recycling of NdFeB-type Sintered Magnets, Department of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, 2007.
- [64] C.K.Gupta et N.Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C. 2005,P260.
- [65] M.V. Korobov , Standard thermodynamic propeties of chemical substances, Journal of Physical and Chemical, Volume 13 ,2000.
- [66] Xu Jing et al.,Influence of Solidification Rate on Microstructures of Cast Strips and Corresponding Sintered NdFeB Magnets, Journal of rare earths ,Vol.24, 2006, P306.
- [67] M. Yan, L.Q. Yu, J.M. Wu, X.G. Cui, Improved magnetic properties and fracture strength of NdFeB by dehydrogenation, 2006.
- [68] H. Takiishi, L.F.C.P. Lima, I. Costa, R.N. Faria ,The influence of process parameters and alloy structure on the magnetic properties of NdDyFeBNb HD sintered magnets, Journal of Materials Processing Technology, 2003, P1–8,
- [69] K. Khlopkov , O. Gutfleisch, D. Eckert, D. Hinz , B. Wallb, W. Rodewald , K.-H. Müller. Schultz IFW Dresden Local texture in Nd–Fe–B sintered magnets with maximised energy density, Journal of alloys and compounds, vol. 365, 2003, P259-265.
- [70] Julia Lyubina and Oliver Gutfleisch, Nanostructured hard magnets , Institute for Metallic Materials, IFW Dresden, Germany. 2007. P9.

- [71] SCHLAFFER, T. WALKER, N. MATTERN, W. GRONBERGER, Analyse of texture distribution in NdFeB hard magnets by means of X-RAY Diffraction D. Institute of Solid State and Materials Research Dresden, D-11171 Dresden, Germany, 1995.
- [72] Particle Size K. Uestuener, M. Katter, W. Rodewald, Dependence of the Mean Grain Size and Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets on the Initial Powder, *Magnetics IEEE Transactions on*, Volume: 42 Issue: 10, 2006, P2897-2899.
- [73] D. N. Brown, B. Smith, B. M. Ma, and P. Campbell, The Dependence of Magnetic Properties and Hot Workability of Rare Earth-Iron-Boride Magnets Upon Composition, *IEEE Transactions on Magnetics* Volume: 40, Issue: 4, Part 2, 2004. P2895-2897.
- [74] Wen-Hao Cheng, Wei Li, Chuan-Jian Li, Xiu-Mei Li, The role of Nd addition in Nd-Fe-B sintered magnets with high performance, *Journal of alloys and compounds*, vol.319, 2001, P 280-282.
- [75] *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 40. Hb low, 2004 .

Annexe

L'activation neutronique

L'analyse par activation neutronique est basée sur l'identification et la mesure des rayonnements spécifiques émis suite à une interaction en une particule et les noyaux d'un élément. En effet suite au bombardement par les neutrons, d'un élément A_ZX on obtient un isotope ${}^{A+1}_ZY$ radioactif qui décroît par émission β . Très souvent, le noyau résultant se trouvant dans un état énergétique plus élevé se désexcite spontanément par émission de photons γ , repartis selon un spectre spécifique à élément :



Dans ce travail nous allons déterminer le rendement d'extraction de l'élément néodyme qu'on récupère à partir d'un super aimant par la technique d'analyse par activation neutronique.

Caractéristiques de l'élément néodyme naturel

Le néodyme naturel, symbole chimique ${}_{60}\text{Nd}$ comporte est composé d'isotope suivant :

${}^{142}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 27.2\%$, ${}^{143}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 12.2\%$, ${}^{144}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 23.8\%$, ${}^{145}_{60}\text{Nd}$,
 $\varepsilon = 8.3\%$, ${}^{146}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 17.2\%$, ${}^{148}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 5.7\%$, ${}^{150}_{60}\text{Nd}$, $\varepsilon = 5.6\%$.

Où, ε désigne l'enrichissement isotopique et $T_{1/2}$ la demi vie ; $T_{1/2} = \log 2 / \lambda$

Il possède une radioactivité naturelle à cause des isotopes :

${}^{150}_{60}\text{Nd}$, de période : $T_{1/2} = 2.1 \times 10^{15}$ années

${}^{144}_{60}\text{Nd}$, de période : $T_{1/2} = 2.1 \times 10^{19}$ années

Procédures expérimentales

Les échantillons et les standards pesés puis conditionnés dans du polyéthylène. Ils sont irradiés simultanément pendant 10 mn à l'aide d'un système de transfert pneumatique dont les temps de transfert entre la station de comptage et les sites d'irradiation sont inférieurs à 1.5 secondes.

L'acquisition des spectres

Les mesures ont été faites à l'aide d'une chaîne de spectrométrie γ composée d'un détecteur Germanium hyper pur, d'un amplificateur d'impulsions et d'une carte d'acquisition (ADC) associée à un PC. L'échantillon et le standard soumis à un même flux de neutrons présentent des activités induites proportionnelles à leur masses.