

# Étude d'aimants hexaferrites anisotropes de nouvelle génération

Muriel TYRMAN, Alexandre PASKO, Olivier DE LA BARRIERE, Frédéric MAZALEYRAT

S.A.T.I.E., E.N.S. de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France

**RÉSUMÉ** – Les aimants sans terres rares sont des matériaux revenus au premier plan des préoccupations scientifiques et technologiques face aux enjeux environnementaux et économiques. L'émergence de nouveaux marchés, la maîtrise des coûts et la disponibilité des matières premières poussent à rechercher des matériaux alternatifs contenant beaucoup moins, voire plus du tout, d'éléments terres rares choisis parmi les plus communs et les plus disponibles. Les hexaferrites dopés au Lanthane et au Cobalt présentent des propriétés intéressantes pour succéder aux aimants à terres rares. Les propriétés structurales et magnétiques d'un hexaferrite de strontium commercial sont présentées.

**Mots-clés** – Aimant permanent sans terre rare, hexaferrite, anisotropie, hystérésis, modèle de Stoner et Wohlfarth, modèle de Preisach.

## 1. LES AIMANTS PERMANENTS POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

Les aimants permanents, ou matériaux magnétiques durs, représentent un élément important pour l'industrie automobile puisqu'ils sont présents en grand nombre dans les moteurs électriques des véhicules (actuellement, un véhicule contient en moyenne une trentaine de ces moteurs). Cette sorte d'aimant possède une forte résistance à la désaimantation, présente un cycle d'hystérésis  $M=f(H)$  (courbe non linéaire), dépend du temps, de la température, ainsi que de l'histoire de l'aimant. Dans le domaine des aimants, c'est un fait établi qu'aucun matériau sans terres rares ne pourra jamais avoir un champ coercitif aussi élevé que le  $Nd_2Fe_{14}B$  et ses dérivés partiellement substitués au Dy, et particulièrement que le  $SmCo_5$ , qui possède un champ coercitif bien plus élevé encore. Pourtant, dans beaucoup d'applications, il n'est pas nécessaire de disposer d'aimants aussi puissants. Cela est particulièrement vrai dans le cas des machines électriques de traction automobile, pour lesquelles de nouvelles topologies et l'utilisation de la double excitation (aimants et bobinages) permettent de réduire la quantité et/ou les performances des aimants à densité de puissance constante. En raison de la distribution des ressources minières, du quasi-monopole d'un seul pays sur leur raffinage, les terres rares sont devenues un enjeu politico-économique majeur. Dès lors la question posée est de savoir dans quelle mesure l'industrie est capable de se passer de ces éléments. Pour l'industrie automobile, il est nécessaire de disposer d'aimants dont les propriétés restent intéressantes lorsque la température varie. En effet, les moteurs électriques d'un véhicule peuvent atteindre environ 200 °C en plein soleil, et nous savons

que les aimants contenant des terres rares ont un champ coercitif  $H_c$  qui diminue lorsque la température augmente contrairement aux ferrites hexagonaux pour lesquelles  $H_c$  augmente avec la température. Par ailleurs, les hexaferrites sont peu chers et faciles à fabriquer ( $< 5\$.kg^{-1}$ ), contrairement aux aimants à terres rares ( $> 100\$.kg^{-1}$ ). A l'heure actuelle, utiliser un aimant moins performant qu'un NdFeB, signifie utiliser un aimant ferrite d'aimantation trois fois inférieure et donc d'énergie volumique sensiblement dix fois inférieure. Nous devons donc répondre urgemment à deux questions, est-il possible d'améliorer les performances des aimants ferrites et existe-t-il des aimants de performances intermédiaires entre les ferrites et les terres rares ? Nous avons donc étudié les propriétés magnétiques de l'hexaferrite de strontium anisotrope, de formule chimique  $(Sr, La)(Fe, Co)_{12}O_{19}$ .

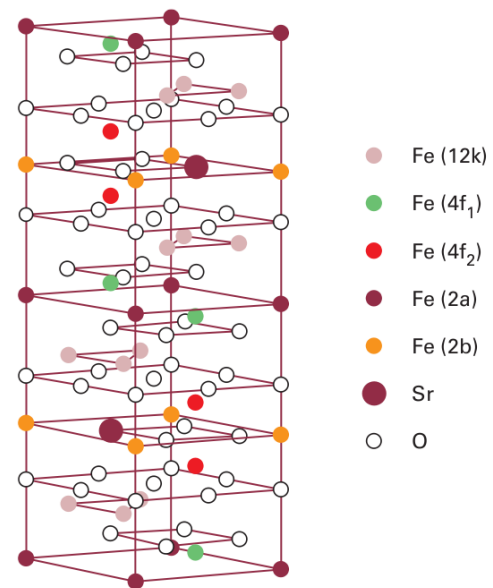


Fig. 1. Maille cristallographique de l'hexaferrite de strontium [4].

## 2. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DE L'HEXAFERRITE DE STRONTIUM

L'hexaferrite de strontium est de type M, c'est à dire qu'il possède la structure hexagonale de la magnétoplombite (figure 1).

Au début des années 2000, il a été démontré que la substitution partielle de lanthane au strontium et du cobalt au fer permet d'augmenter sensiblement la coercitivité (voir [4] et références incluses) et la rémanence. D'autre part, la réduction de la taille de grain permet d'augmenter également la coercitivité et même de presque la doubler si la taille de grain est en dessous de 100 nm [5]. Néanmoins une telle réduction de taille conduit à rendre les grains mono-domaines ce qui produit des forces dipolaires importantes qui s'opposent à l'orientation des particules sous champ. Comme il est très difficile d'orienter des particules magnétiques mono-domaines, il est nécessaire de trouver un compromis permettant une orientation correcte et une optimisation du champ coercitif. Nous présentons dans cet article les résultats de l'analyse chimique et structurale de cet aimant réalisée par microscopie électronique à balayage, en mode image et en mode analyse chimique (EDX). L'analyse chimique (au microscope à balayage électronique ou MEB) nous précise les proportions des éléments présents dans notre échantillon (tableau 1) qui est donc de formule chimique  $Sr_{0,8}La_{0,2}Co_{0,3}Fe_{11,7}O_{19}$ .

Tableau 1. Détermination de la composition chimique au MEB.

Élément chimique	% atomique	% d'erreur	Concentrations molaires
Sr	2,38	10,08	0,75
O	59,27	8,58	18,78
La	0,48	20,99	0,15
Fe	36,91	1,41	11,70
Co	0,96	14,95	0,30

Les propriétés magnétiques de notre échantillon ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant, ou VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Pour cela, nous avons préparé un cube de 2 mm de côté, taillé dans un aimant commercial. Les premiers cycles d'hystérésis ont été effectués à température ambiante ( $T = 294$  K) et à pression atmosphérique. Les mesures à différentes température ont été faites, à l'aide d'un cryostat/four à flux de gaz argon.

## 2.1. Détermination de l'anisotropie du matériau

D'après le modèle de Stoner et Wohlfarth [10], nous considérons ici notre matériau comme un ensemble de particules sphériques (ainsi il n'y a pas d'anisotropie de forme), magnétiques, mono-domaines et uniaxiales. L'axe de facile aimantation est orientée selon l'axe  $c$  de la particule.

### 2.1.1. Modèle uniforme

Pour ce modèle théorique, nous considérons un ensemble de particules parfaitement anisotrope et uniforme. Nous savons que la rémanence correspond au cosinus de l'angle ( $\alpha$ ) entre l'orientation du champ appliqué et l'axe de facile aimantation de l'objet, nos ferrites étant anisotropes. La formule 1 permet à partir de la figure 2, de déterminer cet angle selon la position de l'aimant par rapport à son axe facile.

$$J_R = J_S \cdot \cos(\alpha) \quad (1)$$

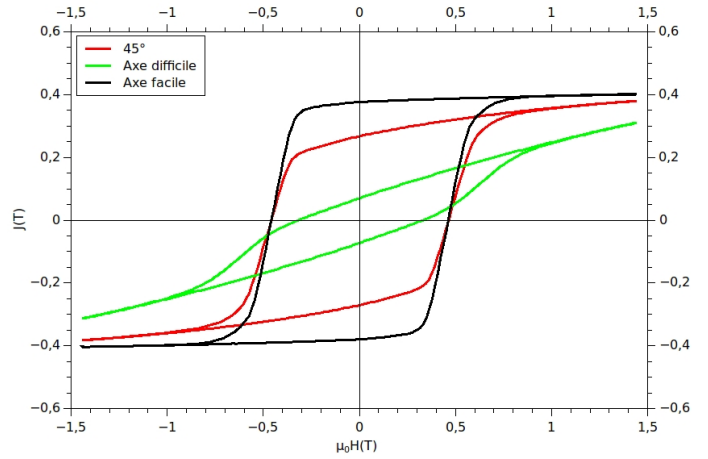


Fig. 2. Cycles d'hystérésis de l'hexaferrite de strontium en fonction de l'orientation de l'échantillon.

La mesure de la rémanence pour les 3 orientations étudiées nous donne des mesures de l'angle  $\alpha$  de  $80^\circ$  pour l'axe de difficile aimantation, de  $\alpha = 48^\circ$  pour l'axe  $45^\circ$ . Une désorientation d'environ  $10^\circ$  est donc observée ici lorsque le champ est perpendiculaire à l'axe facile. Par ailleurs, la figure 2 permet de déterminer un champ d'anisotropie de  $\mu_0 \cdot H_k = 2$  T. Le ferrite de strontium étant dopé dans notre cas, le champ d'anisotropie obtenu est supérieur à celui attendu dans le cas non dopé (1,7 T [10]). La constante d'anisotropie du 1er ordre peut être déterminée, d'après la figure 3, de la manière suivante :

$$K_1 = J_S \cdot H_k / 2 \quad (2)$$

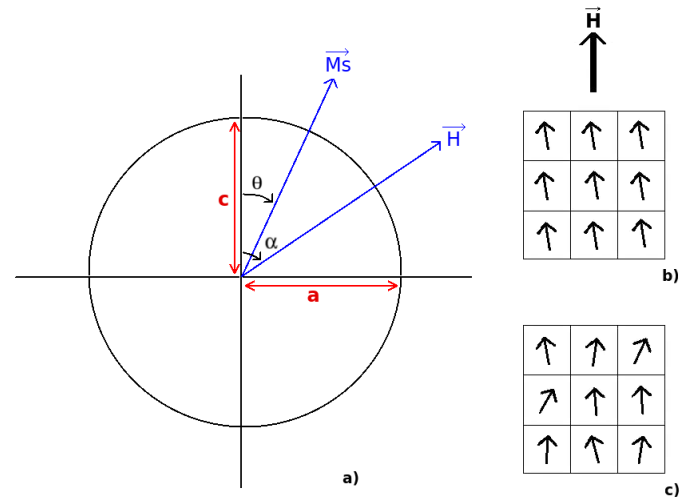


Fig. 3. a) Particule magnétique sphérique, avec  $c = a$ , axe  $c =$  axe de facile aimantation, b) cas idéal : désorientation uniforme, c) cas réel : désorientation statistique.

Donc, en considérant une désorientation uniforme de notre aimant, celui-ci possède une constante d'anisotropie de  $K_1 \approx 3.10^5$   $J \cdot m^{-3}$ .

### 2.1.2. Modèle statistique

Ici, il s'agit du cas réel, avec une distribution des axes  $c$  des particules orientés autour de la direction principale (l'axe de facile aimantation). D'après ce même modèle, il est possible de caractériser notre matériau par simulation numérique. Pour cela, l'équation de l'énergie d'une particule peut s'écrire :

$$E = K_u \cdot \sin^2(\theta) - H \cdot M_s \cdot \cos(\alpha - \theta) \quad (3)$$

L'algorithme détermine les minima locaux d'énergie en fonction de l'angle  $\alpha$ . L'état magnétique initial de la particule est considéré comme saturé puisque le champ de départ choisi est supérieur au champ d'anisotropie déterminé dans la partie précédente. Celui-ci étant donc connu, l'état d'énergie suivant peut être déterminé à partir du dernier état d'énergie connu en choisissant l'état suivant le plus proche. A partir des résultats obtenus pour une particule, il est possible de créer une répartition de particules à différents angle  $\alpha$  pour un champ donné. Nous nous sommes particulièrement intéressés ici au phénomène d'aimantation lorsque le champ magnétique est selon l'axe de difficile aimantation de notre matériau. Nous avons ainsi utilisé une distribution de particules, pour des angle  $\alpha$  compris entre 0 et 90°, selon une gaussienne centrée sur  $\alpha = 90^\circ$  (équation 4 avec  $\alpha$  notre espérance mathématique et  $\sigma$  l'écart type). Le meilleur ajustement de la courbe, sur la branche de désaimantation, est obtenu en faisant varier les paramètres de la gaussienne ( $\alpha$  et  $\sigma$ ). Les paramètres choisis sont :  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\sigma = 15^\circ$ , pour un champ d'anisotropie  $\mu_0 \cdot H_k$  de 2T. Nous obtenons un cycle d'hystérésis normalisé pour le moment magnétique (figure 4), les résultats expérimentaux ayant été normalisés au préalable. Le champ de basculement théorique obtenu est supérieur au champ de basculement expérimental, bien que l'ajustement de la courbe de désaimantation soit bonne. Cette différence peut être liée, soit aux interactions dipolaires entre les grains du matériau d'après l'équation 5, où  $\alpha$  est le coefficient dépendant de la distribution des axes de facile aimantation et  $N_{eff}$  un facteur empirique qui rend compte des interactions dipolaires ; soit cette différence est liée à la formation de paroi ([9]).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\alpha)^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

$$H_s = \alpha \cdot H_k + N_{eff} \cdot M_s \quad (5)$$

## 2.2. Propriétés magnétiques en fonction de la température

D'après la figure 5, la rémanence ainsi que la saturation diminuent linéairement lorsque la température augmente. En revanche, le taux de rectangularité  $J_R/J_S$  est indépendant de la température puisqu'il ne dépend que de l'orientation des grains. Le champ coercitif de l'aimant augmente notablement, puis se stabilise entre 150 °C et 250 °C ( $H_C = 0,56$  T), et au delà on s'attend à une décroissance de  $H_c$  jusqu'à la température de Curie. Cette caractéristique des hexaferrites (contrairement aux aimants à terres rares) permet d'éviter la démagnétisation à haute

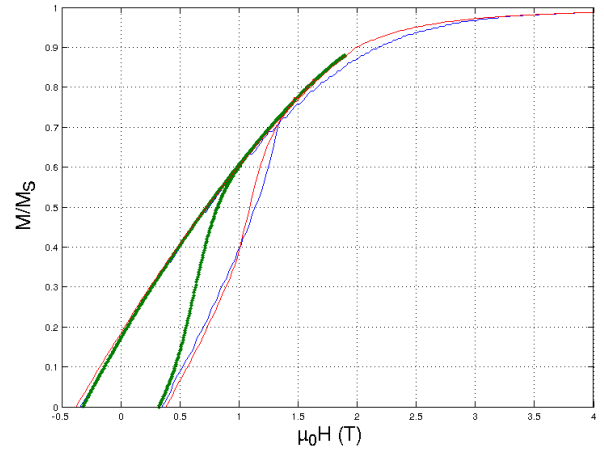


Fig. 4. Courbe verte : Cycle d'hystérésis expérimental à température ambiante, le champs H est dans la direction de difficile aimantation ; courbe rouge : simulation d'un ensemble de 30 particules réparties selon une gaussienne centrée sur  $\alpha=90^\circ$ , d'écart-type  $15^\circ$  ; courbe bleu : simulation d'une seule particule dans la direction  $\alpha=80^\circ$

température. Cependant, le produit énergie volumique  $(BH)_{max}$  diminue puisque la rémanence diminue, d'un facteur 2 dans la plage de température visée (de 0 à 200°C)(figure 6). En revanche, le phénomène reste parfaitement réversible car  $\mu_0 H_C > J_R$ . Notre matériau possède un champ coercitif à température ambiante (294 K) d'environ 0,46 T.

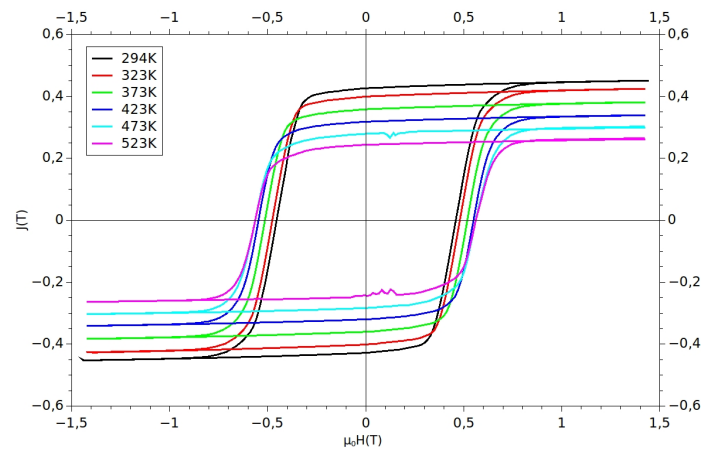


Fig. 5. Cycles d'hystérésis de l'hexaferrite de strontium à différentes températures.

## 2.3. Courbes de renversement et modèle de Preisach

Le modèle de Preisach est généralement utilisé pour modéliser l'hystérésis pour les matériaux magnétiques doux. Il sert dans notre cas d'outil pour caractériser les aimants, c'est à dire pour caractériser les processus d'aimantation et les interactions au sein du matériau. Traditionnellement, les cycles d'hystérésis mineurs sont utilisés pour déterminer les distributions de champs

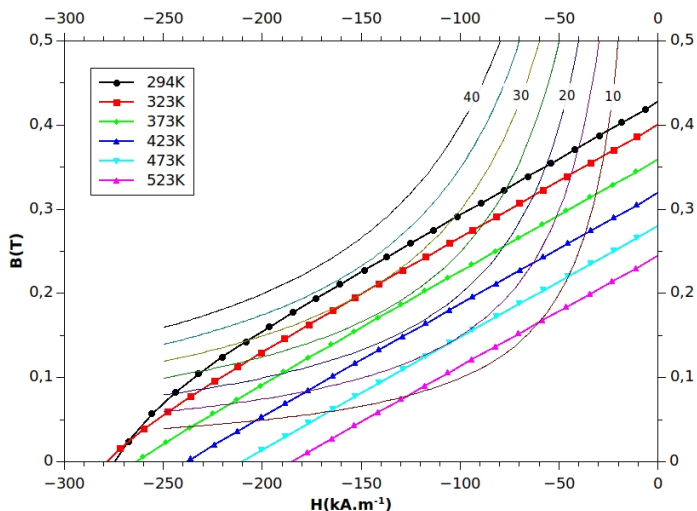


Fig. 6. Courbes de désaimantation, les lignes correspondent aux courbes à  $(BH)$  constant en  $kJ.m^{-3}$ . Au delà de 323 K ( $50^\circ C$ ), le champ coercitif dans le plan  $B(H) \mu_0 H_{CB} = J_R$ .

de ce modèle. Cependant, cela nécessite une bonne désaimantation. Or, pour les aimants, la désaimantation magnétique ne permet pas d'atteindre le minimum d'énergie de l'état désaimanté. Comme la désaimantation thermique est laborieuse, il est généralement préférable d'utiliser les courbes de renversement (figure 7), comme l'a proposé à l'origine Bertotti [12]. Ces courbes permettent ensuite d'étudier une distribution de champs coercitifs et de champs d'interaction.

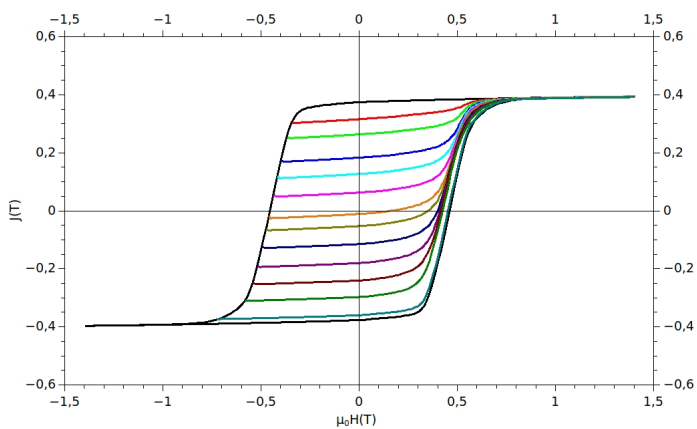


Fig. 7. Courbes de renversement

Classiquement, Mayergoys [7] caractérise l'hystéron  $M=f(H)$  par ses champs de basculement positifs et négatifs, respectivement  $H_\alpha$  et  $H_\beta$ . Très souvent pour les aimants, les auteurs préfèrent tracer les distributions de champs coercitifs et d'interaction, comme le montre la figure 8, définis par les équations 6 et 7 :

$$H_c = (H_\alpha - H_\beta)/2 \quad (6)$$

$$H_i = (H_\alpha + H_\beta)/2 \quad (7)$$

A partir des hystérons et des courbes de renversement, il est possible de déterminer une fonction d'entrée et une fonction de sortie selon l'équation 8 avec comme fonction d'entrée  $x(t) = H(t)$  et comme fonction de sortie  $y(t) = B(t)$ . La fonction de distribution  $\mu(H_\alpha, H_\beta)$  est déterminée à partir des mesures expérimentales, tandis que la fonction  $\gamma(H_\alpha, H_\beta, x(t))$  est liée aux caractéristiques d'un hystéron élémentaire. Cependant, il est aussi possible d'utiliser l'équation 9 dans laquelle apparaît la fonction d'Everett  $E(H_\alpha, H_\beta)$ . Cette dernière est liée à la fonction de distribution par une double intégrale, ce qui permet des calculs plus aisés. L'équation 9 a donc été utilisée pour caractériser notre matériau. Les constantes  $H_{\alpha_0}$  et  $H_{\beta_0}$  correspondent au premier point de la courbe de première aimantation.

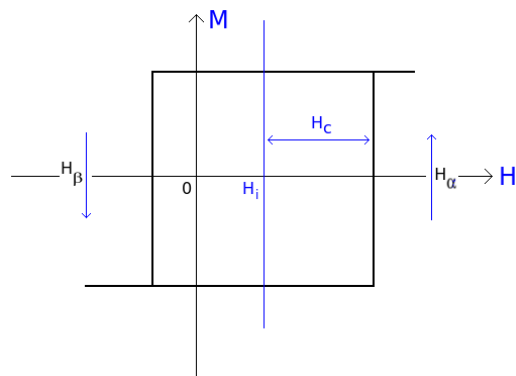


Fig. 8. Exemple d'hystéron.

Les champs d'interaction et champs coercitifs déterminés à partir des mesures expérimentales, sont placés dans le plan de Preisach. Lorsque le matériau magnétique est de type dur, il est généralement observé une forme de "T" dans le plan.

$$y(t) = \int \int_{H_\alpha \geq H_\beta} \mu(H_\alpha, H_\beta) \gamma(H_\alpha, H_\beta, x(t)) dH_\alpha dH_\beta \quad (8)$$

$$y(t) = -E(H_{\alpha_0}, H_{\beta_0}) + 2 \sum_{k=1}^K [E(H_{\alpha_k}, H_{\beta_{k-1}}) - E(H_{\alpha_k}, H_{\beta_k})] \quad (9)$$

En ce qui concerne notre aimant commercial, la fonction d'Everett obtenue à partir des courbes de renversement est présentée sur la figure 9. La fonction de distribution est ensuite déduite de la fonction d'Everett. Le choix d'un plan de Preisach en  $\mu_0 H_I$  et  $\mu_0 H_C$  (figure 10) est plus approprié pour l'étude des mécanismes d'aimantation, notamment pour les matériaux durs.

La distribution obtenue est parfaitement symétrique par rapport à l'axe  $\mu_0 H_C$ , ce qui montre que le champ maximum appliqué permet de saturer parfaitement le matériau. La distribution de Preisach fait apparaître deux pics principaux pour un champ coercitif de 0,45 T et un champ d'interaction de  $\pm 28$  mT. Cette distribution de  $H_I$  est étroite, comme nous pouvons nous y attendre pour un matériau bien orienté.

Pour étudier les mécanismes d'aimantation de manière plus fine, la fonction de distribution est intégrée pour chaque valeur

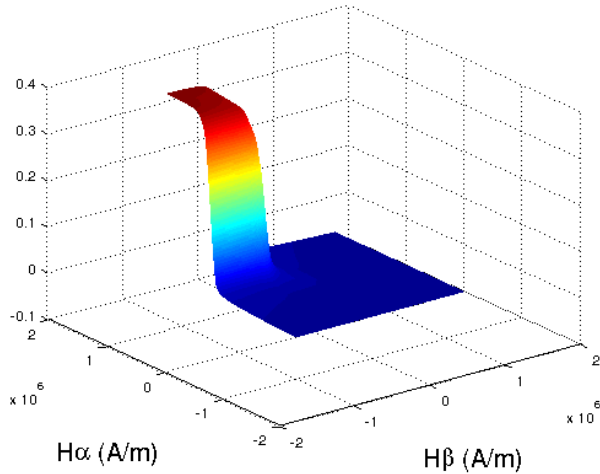


Fig. 9. Fonction d'Everett  $E(H_\alpha, H_\beta)$ .

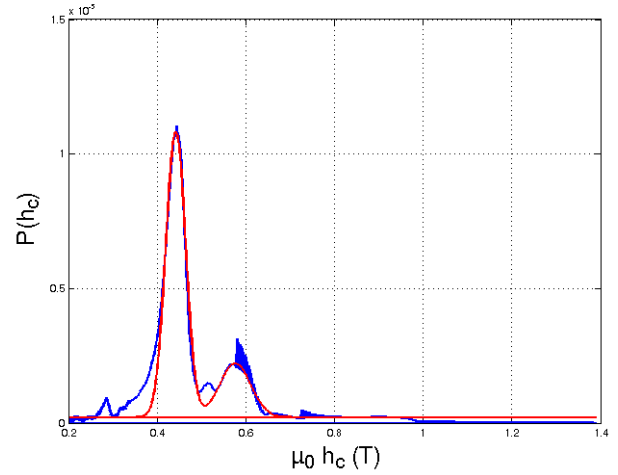


Fig. 11. Distribution des champs coercitifs : courbe bleue ; ajustement par la somme de deux gaussiennes : courbe rouge.

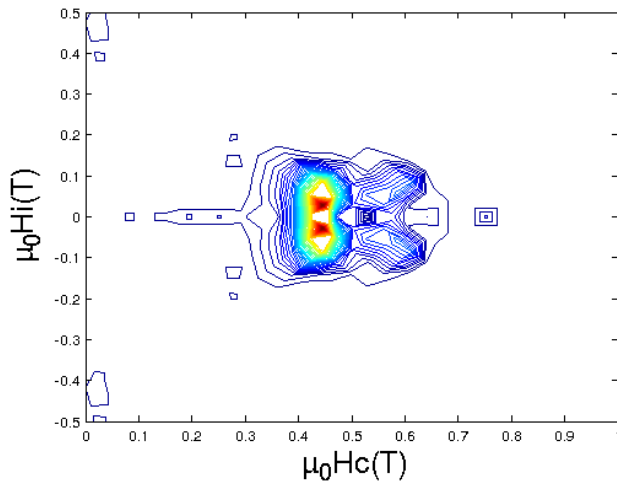


Fig. 10. Répartition des  $H_c$  et  $H_i$  dans le plan de Preisach.

de  $H_I$  sur les valeurs de  $H_C$  (figure 11). Nous obtenons ainsi la distribution des champs coercitifs qui, d'après Bertotti [9], peut s'ajuster à l'aide de distributions gaussiennes. La première est centrée sur  $\mu_0 H_c = 0,44$  T avec un écart-type de 0,022 T et correspond au mécanisme de piégeage des parois. La seconde est quant à elle centrée sur  $\mu_0 H_c = 0,58$  T, d'écart-type 0,035 T et est attribuée à la nucléation de parois. La valeur de  $\mu_0 H_c$  obtenue pour cette seconde gaussienne correspond à la valeur du champ inverse permettant le basculement, à partir duquel les courbes de renversement ayant pour origine un champ inverse  $\mu_0 H > 0,58$  T, relie le cycle majeur (figure 7). Le rapport entre les surfaces de la deuxième gaussienne et la surface totale représente environ le quart de la distribution, ce qui montre qu'il s'agit essentiellement d'un mécanisme de piégeage des parois. Les parois disparaissent complètement pour un champ appliqué supérieur à 0,65 T.

### 3. CONCLUSIONS

Ce travail a permis d'évaluer les propriétés fonctionnelles de ces aimants de nouvelle génération et de montrer les bonnes performances vis-à-vis de la désaimantation à température élevée, même si le produit d'énergie reste très modeste par rapport aux aimants terres rares. Nous avons également pu évaluer précisément par différentes méthodes le degré de désorientation résiduel et son influence sur les propriétés du matériaux, ainsi que les interactions au sein de ce dernier.

### 4. REMERCIEMENTS

Ce travail est soutenu par la chaire industrielle MATINNOV : entreprise Valéo et université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.

### 5. RÉFÉRENCES

- [1] Coey, J. Permanent magnets : Plugging the gap Scripta Materialia, Elsevier, 2012, 67, 524-529
- [2] Wiesinger, G. ; Müller, M. ; Grössinger, R. ; Pieper, M. ; Morel, A. ; Kools, F. ; Tenaud, P. ; Le Breton, J. Kreisel, J. Substituted ferrites studied by nuclear methods physica status solidi (a), Wiley Online Library, 2002, 189, 499-508
- [3] Morel, A. ; Le Breton, J. ; Kreisel, J. ; Wiesinger, G. ; Kools, F. Tenaud, P. Sublattice occupation in  $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$  hexagonal ferrite analyzed by Mössbauer spectrometry and Raman spectroscopy Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier, 2002, 242, 1405-1407
- [4] Le Breton, J.-M. ; Morel, A. Tenaud, P. Une nouvelle génération d'aimants permanents hexaferrites Ed. Techniques Ingénieur, 2005
- [5] Mazaleyrat, F. ; Pasko, A. ; Bartok, A. Lobue, M. Giant coercivity of dense nanostructured spark plasma sintered barium hexaferrite Journal of Applied Physics, AIP Publishing, 2011, 109, 07A708
- [6] Pullar, R. C. Hexagonal ferrites : A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics Progress in Materials Science , 2012, 57, 1191 - 1334
- [7] Mayergoz, I. D. Mathematical models of hysteresis Magnetics, IEEE Transactions on, IEEE, 1986, 22, 603-608

- [8] Kuczmann, M. Dynamic Preisach hysteresis model, *Journal of Advanced Research in Physics* 1(1), 011003 (2010)
- [9] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism*, Academic Press, 1998 p.378
- [10] Cullity, Bernard Dennis, and Chad D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley and Sons, 2011
- [11] Dobrotă, Costin-Ionuț, and Alexandru Stancu. What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case : Array of ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics* 113.4 (2013) : 043928.
- [12] Cornejo, D. R., Bue, M. L., Basso, V., Bertotti, G., and Missell, F. P. (1997). Moving Preisach model analysis of nanocrystalline SmFeCo. *Journal of applied physics*, 81(8), 5588-5590.