

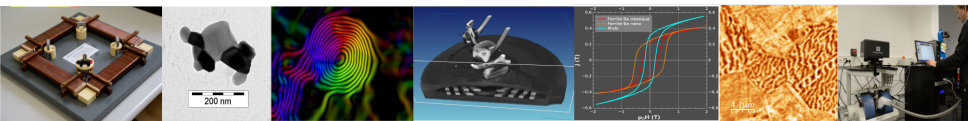


dépasser les frontières



# LES MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES DURS état de l'art et tendances

Frédéric Mazaleyrat

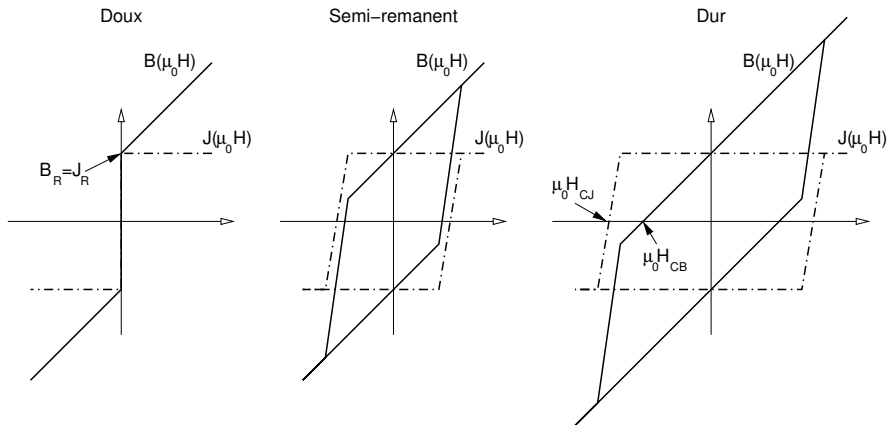


école ———  
normale ———  
supérieure ———  
paris—saclay ———

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion

## Définitions



## Contexte

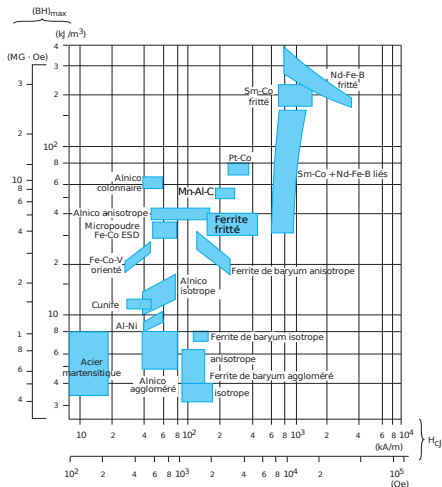


Figure – Les différents aimants permanents classés selon  $H_{cJ}$  et  $(BH)_{max}$  [J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels. Techniques de l'ingénieur M4601, 2001]

école \_\_\_\_\_  
 normale \_\_\_\_\_  
 supérieure \_\_\_\_\_  
 paris-saclay \_\_\_\_\_

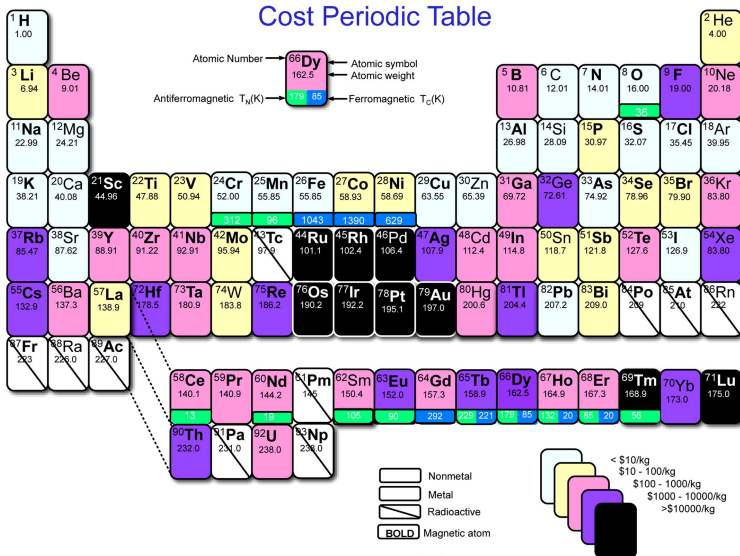


Figure – Classement du coût des éléments dans la table périodique [JMD Coey. Permanent magnets : Plugging the gap. Scripta Materialia, 67(6) :524–529, 2012]

école  
normale  
supérieure  
paris-saclay

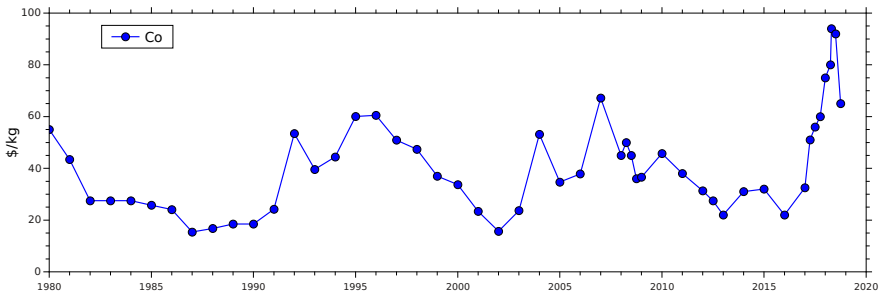


Figure – évolution du cours du cobalt sur 40 ans.

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion

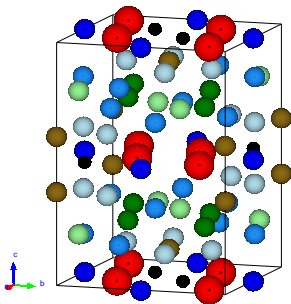


Figure – Structure cristallographique du NdFeB contenant 8 formules unitaires

### Propriétés

- induction rémanente  $1,2 < B_R < 1,4$  T
- champ coercitif  $1 < \mu_0 H_{CJ} < 3$  T
- température de Curie  $315 < T_C < 400^\circ\text{C}$
- température utile  $120 < T_u < 240^\circ\text{C}$

### Contrôle des propriétés

- taille de grain  $H_C \nearrow, B_R \searrow$
- pression  $B_R \nearrow$
- substitution de dysprosium  $H_C \nearrow, T_C \nearrow$   
optimum  $\text{Nd}_{1.6}\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{14}\text{B}$



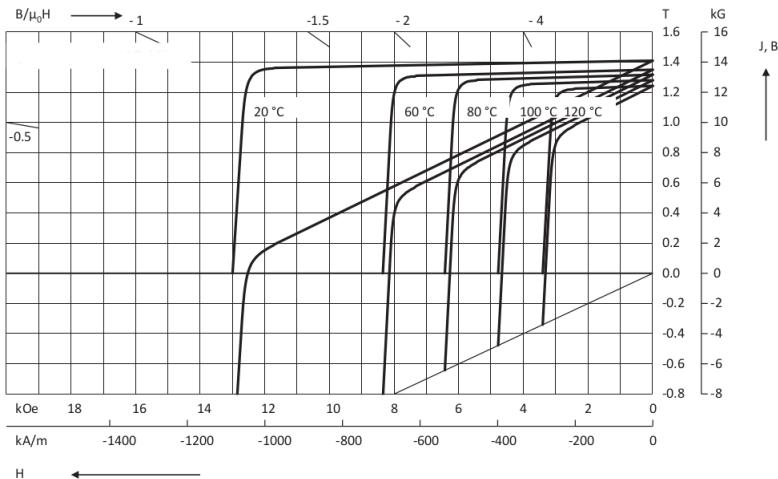
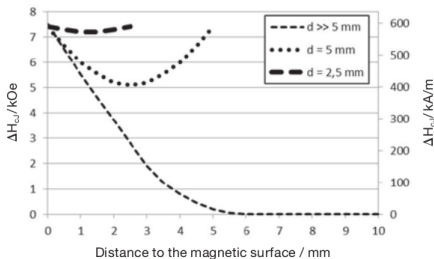
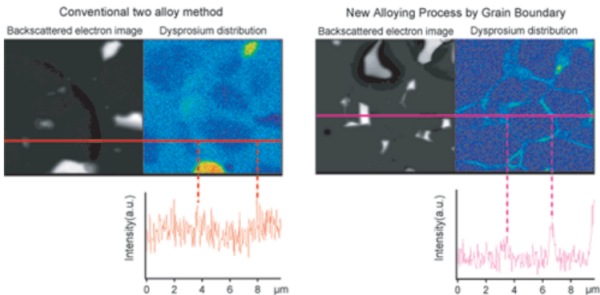


Figure – Cycles d'hystérésis typiques d'un aimant NdFeB en fonction de la température [Vacuumschmelze, documentation commerciale]



[Bunting Magnetics UK, <https://blog.e-magnetsuk.com>]

école —————  
 normale —————  
 supérieure —————  
 paris-saclay —————

### substitution par le cérium

- $\text{Nd}_{12-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  pour  $0 < x < 12$
- $H_C \searrow$  linéairement Ce : 1,1 T à 0,7 pour  $x = 8$  et 0,3 pour  $x = 12$
- $B_R \searrow$  30%
- $(BH)_{\max} \div 3$
- $T_C \searrow$  20 K

### substitution par le mischmetal

- $\text{Nd}_{12-x}\text{Mm}_x\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  pour  $0 < x < 12$  avec  $\text{Mm} \sim \text{Ce}_{50}\text{La}_{25}\text{Nd}_{15}\text{Pr}_5$
- intéressant si  $x = 12$
- $H_C \searrow$  60%
- $B_R \searrow$  30%
- $T_C \searrow$  90 K

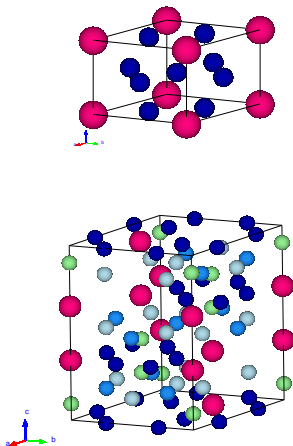
## substitution par le cérium

- $\text{Nd}_{12-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  pour  $0 < x < 12$
- $H_C \searrow$  linéairement Ce : 1,1 T à 0,7 pour  $x = 8$  et 0,3 pour  $x = 12$
- $B_R \searrow 30\%$
- $(BH)_{max} \div 3$
- $T_C \searrow 20$  K

## substitution par le mischmetal

- $\text{Nd}_{12-x}\text{Mm}_x\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  pour  $0 < x < 12$  avec  $\text{Mm} \sim \text{Ce}_{50}\text{La}_{25}\text{Nd}_{15}\text{Pr}_5$
- intéressant si  $x = 12$
- $H_C \searrow 60\%$
- $B_R \searrow 30\%$
- $T_C \searrow 90$  K

## Samarium-Cobalt



## Avantages

Haut  $T_C$   
 $H_C > 2$  T  
 Samarium peu  
 dispendieux

## Inconvénients

Volatilité du cours du  
 cobalt  
 $B_R$  et  $(BH)_{max}$  plus  
 faible que NdFeB

Figure – Structure cristallographique des deux phases inter-métalliques à base de Sm-Co, 1-5 en haut et 2-17 en bas, le Sm est en rouge

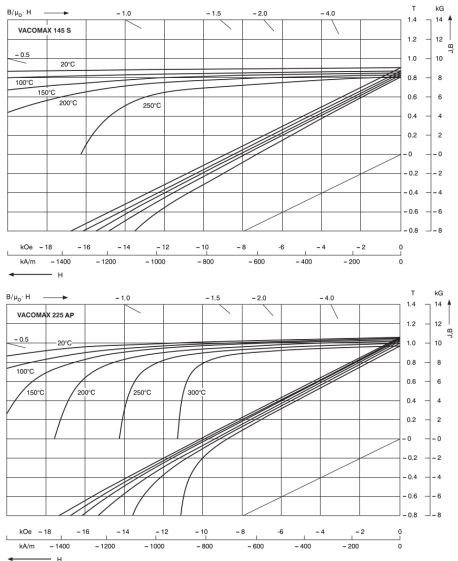
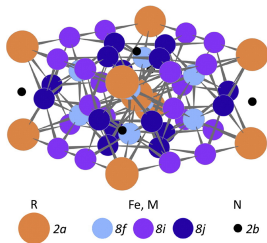


Figure – Cycles d'hystérésis des aimants  $\text{SmCo}_5$  (en haut) et  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  (en bas)  
 [Vacuumschmelze, documentation commerciale]

## La recherche de phases 1-12



**Figure** – Structure de la phase 1-12 .Les atomes oranges représente les TR, les noirs matérialise les site insertion éventuels d'éléments légers [A.M. Gabay, G.C. Hadjipanayis, Scripta Mat. 154, 2018

**Table** – Phases inter-metalliques magnétiquement dures

Phase	Formule	TR (% at.)	TR (%m.)
1-5	$R_1M_5$	17	33
2-14	$R_2M_{14}$	13	26
2-17	$R_2M_{17}$	11	23
1-12	$R_1M_{12}$	8	17

## Composition

- Base  $SmFe_{11}Ti$
- $Ce_{1-x}Sm_x Fe_9Co_2Ti$
- $Nd_{0.6}Zr_{0.4}Fe_{10}Si_2$

## Résultats préliminaires

- $H_C < 100$  kA/m
- contient soit du Co soit du Zr, aussi cher que Nd

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion



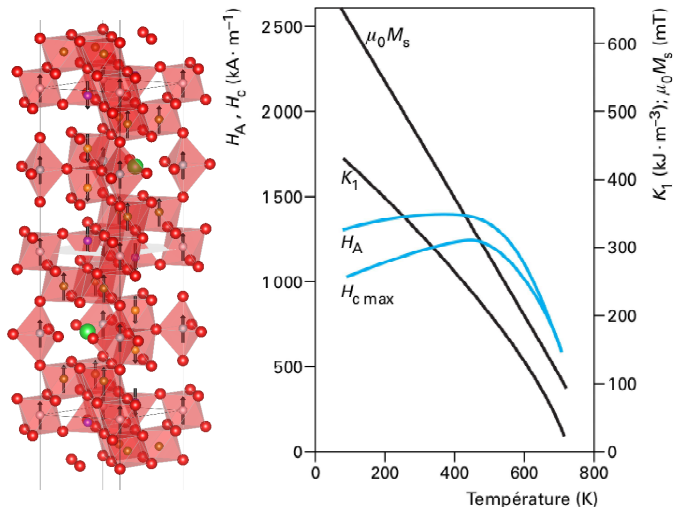
SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

Figure – Structure cristallographique du SrFeO. Évolution de  $H_c$ ,  $H_a$ ,  $K_1$  et  $\mu_0 M_s$  en fonction de la température [J-M. Le Breton et al, Aimants permanents : Matériaux et propriétés. Techniques de l'ingénieur D2100, 2009]

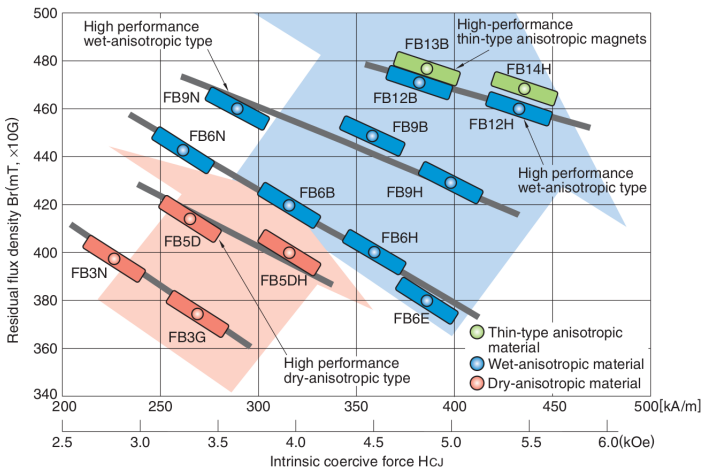


Figure – Pour une composition et un procédé donnés, il y a un compromis à trouver entre  $B_R$  et  $H_{cJ}$  (lignes grises) qui se joue essentiellement sur la température de frittage :

$T \nearrow \Rightarrow \rho_V \nearrow \Rightarrow B_R \nearrow$  |  $T \nearrow \Rightarrow D \nearrow \Rightarrow H_c \searrow$ .

Les meilleurs grades ont des composition plus complexes  
[TDK, documentation commerciale]

école —————  
normale —————  
supérieure —————  
paris-saclay —————

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion

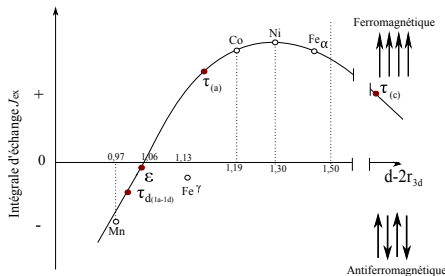


Figure – Courbe de Slater-Bethe indiquant les distances interatomiques des alliages Mn-Al.

[M. Tyrman, thèse de l'U. Paris-Saclay, 2017]

- alliage de Heusler,  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$  (doux)
- famille Heusler  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pd}$  ;  $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sb}$
- MnAs (toxique)
- (Ga,Mn)As (semi-conducteur magnétique)
- MnBi hexagonal (élément peu cher mais rare)
- FeNi tétragonal (origine extra-terrestre)
- MnAl (phase tétragonale instable)

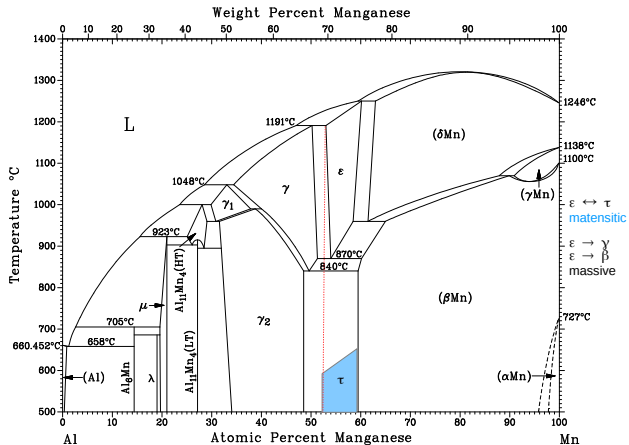
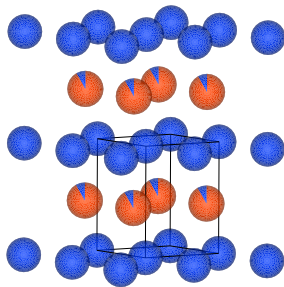
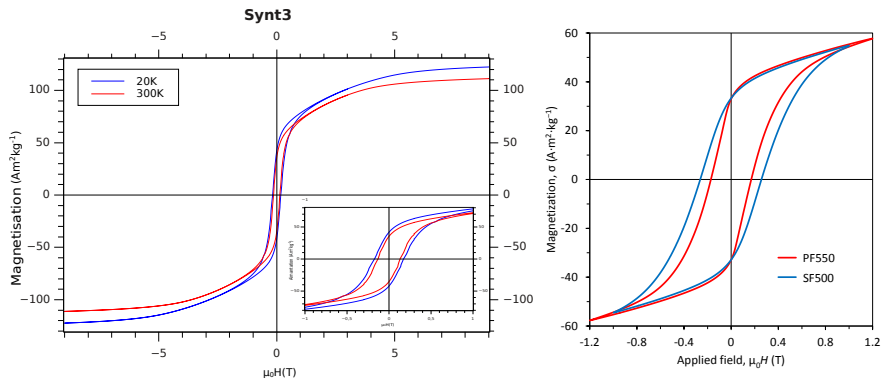


Figure – 8 mailles unitaires de la phase tétragonale ( $\tau$ ) du  $\text{Mn}_{54}\text{Al}_{44}\text{C}_2$   
 [M. Tyrman, thèse de l'U. Paris-Saclay, 2017]



**Figure** – Cycle d’hystérésis à forte champ et effet de la pression pendant le frittage SPS (50 et 400 MPa

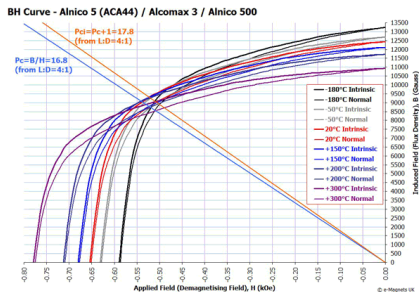
[M. Tyrman, thèse de l’U. Paris-Saclay, 2017]

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion

Type	composition	procédé	$J_R$	$H_C$	$BH_{max}$	$P_{min}$
Alnico 5	$Co_{24}Ni_{15}Al_8Cu_3$	refroidi sous champ	1,24	48	40	30
		fritté	1,12	48	37	30
Alnico 9	$Co_{35}Ni_{15}Al_7Cu_4Ti_5$	croissance dirigée	1,3	56	52	20
		refroidi sous champ	1,05	112	72	10

**Table** – Propriétés de quelques alnico représentatifs de l'effet de la composition et du procédé. Le coefficient de perméance est défini comme  $p = -$  pente de la droite d'entrefer dans le plan  $(B, \mu_0 H)$  ou l'inverse du coefficient démagnétisant



[e-Magnets UK, <https://e-magnetsuk.com>]



Matériau	Texture	$(BH)_{max}$ kJ/m <sup>3</sup>	Remanence $B_r$ T	Coercivité $H_{cB}$ kA/m
Fe <sub>35</sub> Co <sub>52</sub> V <sub>13</sub>	anisotrope	11 - 16	0.80 - 0.95	24 - 30
	anisotrope	4 - 8	1.00 - 1.20	9 - 11
	isotrope	6.4	0.80	12
Fe <sub>48</sub> Co <sub>23</sub> Cr <sub>28</sub> Mo <sub>1</sub>	anisotrope	34 - 40	1.10 - 1.20	52 - 60
	isotrope	16 - 20 .5	0.80 - 0.90	48- 54
Fe <sub>56</sub> Co <sub>15</sub> Cr <sub>28</sub> Mo <sub>1</sub>	anisotrope	32 - 36	1.15 - 1.25	46 - 52
	isotrope	11 - 15	0.85 - 0.95	36 - 42
Fe <sub>61</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>28</sub> Mo <sub>1</sub>	anisotrope	30 - 34	1.20 - 1.30	43 - 49
	isotrope	10 - 14	0.90 - 1.00	33 - 38
Fe <sub>29</sub> Co <sub>58</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>2</sub> Ti <sub>1</sub>	anisotrope	2 - 3	1.30 - 1.45	2 - 3,5

Table – caractéristiques magnétiques des nuances d'alliages semi-durs. 10 kA/m = 12,6 mT

### Nanofils de cobalt

Synthèse de nanofils de Co ( $\phi = 10 \text{ nm}$   $\ell = 130 \text{ nm}$ ) par chimie douce  
procédé peut productif, densification problématique  
 $B_R \sim 1,1 \text{ T}$  (potentiellement);  $0,2 < \mu_0 H_C < 0,5 \text{ T}$ ;

### Carbure de cobalt

Alliage biphasique de  $\text{Co}_2\text{C}$  et  $\text{Co}_3\text{C}$   
compromis entre le champ coercitif du  $\text{Co}_2\text{C}$  (300 kA/m) et l'aimantation du  $\text{Co}_3\text{C}$   
(120 Am<sup>2</sup>/kg)  
typiquement une aimantation de 0,7 T) et un champ coercitif de 100 kA/m

### Cobalt-zirconium

$\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$  fabriqué par trempe rapide (coulée directe sur roue  
L'aimantation peut 0,94 T, mais le champ coercitif n'est que de 166 kA/m.

# Sommaire

- 1 La problématique des aimants
- 2 Les aimants terre-rares (TR)
  - Le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  commercial
  - Enrichissement par diffusion de Dy
  - Remplacement par des TR "pauvres"
  - Autres aimants TR
- 3 Les ferrites hexagonaux
  - L'hexaferrite de type magnétoplombite
  - Substitution par le cobalt
- 4 Les aimants à base de manganèse
  - Les composés du manganèse
  - Mn-Al-C
- 5 Les aimants à base de cobalt
  - Les Alnicos
  - Alliages de cobalt ductiles
  - Autres types d'aimants à base de cobalt
- 6 Conclusion

Matériau	\$/kg	\$/J	$R_{vol}$	$R_{dim}$	$R_{ech}$
MnAl*	1,00	0,06	3,33	1,49	2,23
Ferrite Sr	1,69	0,25	8,57	2,05	4,19
Ferrite SrCoLa	13,36	1,45	6,25	1,84	3,39
NdFeB	57,40	1,53	1,00	1,00	1,00
NdDyFeB	81,20	1,62	0,75	0,91	0,83
FeCoCr	14,79	1,87	5,00	1,71	2,92
Sm2Co17	69,90	2,58	1,30	1,09	1,19
Alnico 9	23,92	2,66	4,17	1,61	2,59
NdCeFeB	53,89	2,87	2,00	1,26	1,59
Alnico 5	17,04	3,4	7,50	1,96	3,83
CoPt	6 946,20	1380,60	3,75	1,55	2,41

**Table –** Classement des principaux aimants par ordre de coût énergétique. Les rapports volumique et dimensionnels sont également indiqués. \*calcul dans l'hypothèse de performances conforme aux prédictions