

稀土永磁材料的发展及展望*

胡伯平

(中国科学院三环公司, 北京 100080)

关键词 稀土 功能材料 磁性材料 永磁材料

1 永磁材料概况

1.1 永磁材料的性能特征

磁性与电性一样是物质的基本属性之一. 物质的磁性根据其不同的特点, 可以分为弱磁性和强磁性两大类. 弱磁性仅在具有外场的情况下才表现出来, 并随着磁场增大而增强. 强磁性主要表现在无外加磁场时仍存在自发磁化. 有限大物质的自发磁化通常被分成若干小区域, 不同区域的自发磁化强度方向不同以使体系的静磁能最小. 这些小的区域称为磁畴. 在无外加磁场情况下, 系统总的磁矩趋于互相抵消; 在外磁场下, 由于畴壁的移动或者自发磁

化方向的改变, 物质表现出很强的磁性. 由于自发磁化的方式不同, 又可分为铁磁性 (磁矩平行排列), 反铁磁性 (相同大小的磁矩反平行排列)、亚铁磁性 (不同大小的磁矩反平行排列) 和螺磁性等. 除反铁磁性外, 这些磁性通常又广义地称为铁磁性. 铁磁性消失的临界温度称为 Curie 温度. 在 Curie 温度以上, 由于热运动较强, 致使自发磁化消失 (参见文献 [1~6]¹⁾).

具有铁磁性的材料通常称为磁性材料. 磁性材料的最大技术特征就是具有磁滞行为. 图 1 给出了磁滞回线的示意图. 磁滞回线描述的主要参数是

(1) 剩余磁通密度 B_r (或剩余磁化强度 M_r) (简称剩磁), 是磁滞回线上当外加磁场 $H=0$ 时的磁通密度;

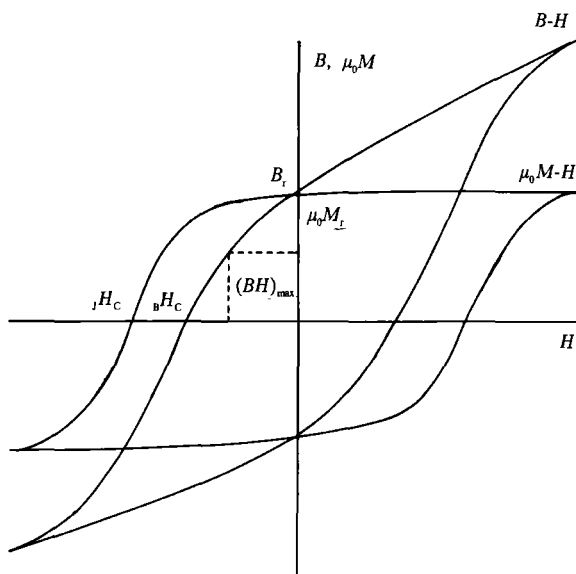


图 1 磁滞回线示意图

$$B = \mu_0 (M + H)$$

* 中国科学院科技政策局资助项目

1) Luo Yang. The place of the Chinese Nd-Fe-B magnet industry in the world. In: Manwaring C A F, Jones D G R, Williams A J et al eds. 13th Int Workshop on RE Magnets and their Applications. Birmingham, 1994. 597~622

(2) 矫顽力 $B_H C$ (或内禀矫顽力 $J_H C$):是磁滞回线上磁通密度 $B=0$ (或磁化强度 $M=0$)时所对应的外加磁场 H ;

(3) 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ (简称磁能积),这是退磁曲线(磁滞回线第二象限部分)上 B 和 H 乘积最大的一点.

具有不同磁滞回线的材料有不同的应用领域.通常划分为两大类:一类是矫顽力小的软磁材料($J_H C < 1\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$);另一类是矫顽力大的永磁材料(也称硬磁材料)($J_H C > 1\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$).

永磁体的特征是在受外磁场磁化后,撤去外场仍保留磁性.永磁材料性能的好坏,最全面的判据是在各种外界条件(温度、时间、辐射、振动等)下的退磁曲线的形状,但为了简便起见,通常只用上面提到的3个参数和稳定性来衡量.磁能积 $(BH)_{\max}$ 的大小,表征永磁体提供静磁能的能力.在满足同样要求(磁场的数值和空间的范围的情况下), $(BH)_{\max}$ 大的材料用料少.因此,对永磁材料来说,磁能积越大越好. $J_H C$ 大的材料,抗干扰能力强.因此,矫顽力越大越好.剩磁 B_r 越大,永磁体向外部提供磁场强度就越高,所以,剩磁越高,永磁体性能越好.永磁材料的温度稳定性主要是温度系数和不可逆损失.温度系数(或称可逆温度系数)是指温度每增高1度时,剩磁可逆改变的百分比.不可逆损失是指由室温开始,经过加热或冷却再回到室温时剩磁的变化率.对永磁材料来说,温度系数的绝对值和不可逆损失越小越好.

1.2 永磁材料发展的简要回顾

磁性材料及其应用已为人所知上千年之久.

最早的磁性史包含了能够显出很强磁力的天然磁石.例如,约在2000多年前,我国古代人民就使用天然磁石(主要成份为 Fe_3O_4)制做指南针.图2给出了我国古代指南针的一个例子.在欧洲“磁石”一词起源于希腊,在一个叫Magnesia省的地方有些石头显示出很强的互相吸引的现象.最早的人造的永磁体约在10世纪时产生于我国,它是被磁化的钢针.在上世纪末,人们开发出了能大量生产的永磁材料碳钢.在1900年前后钨钢制成的永磁体其性能又稍有改进.将Fe-W-C钢中的Fe的35%用Co代替而得到的本多(Honda)钢使永磁性有很大的改进.由于钴比铁贵,所以这种新型永磁材料的应用进展缓慢.三岛发明的MK钢,一种含Fe, Ni, Co, Al的合金,使永磁材料又向前迈进了一步.三岛钢的价格不仅为本多钢的三分之一而且永磁性能还比它好. MK钢的优良性能来自于脱溶硬化过程:高温时有一个固溶区,冷至低温

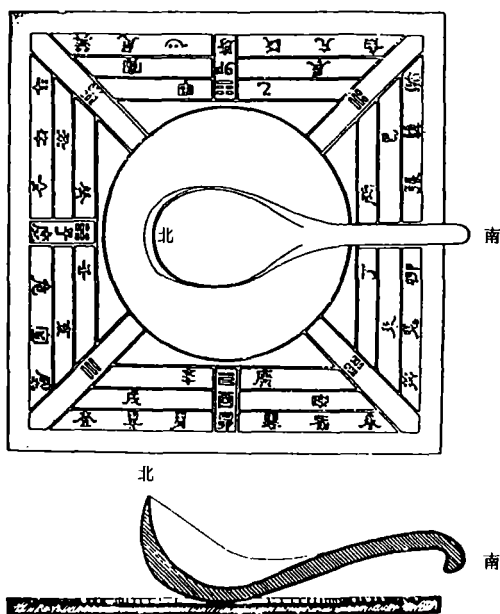


图2 我国古代指南针的一种勺子是由天然磁石制成的,它的尾端指向南方

时则发生两个体心立方相的分离。磁性的改进主要是由于一种特殊的微结构出现,而这种微结构可以用特殊的热处理来实现。实际上, MK 钢可以看做是 1936 年发明的著名的 Ticonal II 的先驱。Ticonal II 合金系的成分和热处理范围很宽,所以有一个如何使磁性最佳的问题,这种研究使得两年后出现了 Ticonal G。Ticonal G 的微结构不再象 Ticonal II 那样是各向同性的而是各向异性的。制作中的关键的一步是在磁场中进行热处理。用一种特殊方法使 Ticonal 熔体凝固以改进性能的工作花了差不多 10 年时间(到 1949 年),这可以使晶粒有一定程度的取向。这种晶粒取向的铸锭再经上述磁场热处理就得到通常所谓的 Ticonal X X 永磁材料。对上面提及的 Alnico 类型永磁体,磁各向异性源于微结构中富铁脱溶物的特殊形状(形状各向异性)。事实上,最大磁各向异性受限制于富铁脱溶物的长方向与短方向退磁因子的差别。

非常大的磁各向异性可以从具有强各向异性晶体结构(譬如六角或四方对称)的材料中获得。早在 1936 年,人们就发现了四方结构的 Co-Pt 合金,由于其磁晶各向异性很强而具有很大的矫顽力。因为价格太贵而没有获得广泛应用。另一种基于磁晶各向异性的永磁材料是铁氧体。它是一种分子式为 $MO(Fe_2O_3)_6$ 的氧化物,其中 M 表示一种或一种以上的二价金属,如 Ba, Sr 或 Pb 等。相对而言,铁氧体永磁体的制备较为简单。它是由直径约 $1\mu m$ 的细粉烧结而成的。铁氧体为铁磁性,并且含有磁矩相互反平行排列的铁次晶格。因此,铁氧体的磁化强度较低,即使如此,铁氧体还是由于它有较高的矫顽力,特别是价格低廉而被广泛应用。

大约在 20 年前,人们发现具有 $CaCu_5$ 结构的稀土钴化合物 RCo_5 (六角对称性)是一种很有希望的永磁材料。最初人们以为特大的磁晶各向异性是钴次晶格产生的,一段时间把精力集中在制造象 YCo_5 这种化合物上,希望得到大的矫顽力和高磁能积,其中稀土成分是非磁性的。后来才认识到,使用特殊的稀土元素例如钐(Sm)还可以从稀土次晶格得到很大的各向异性,并且由于稀土的自旋和钴的自旋反平行排列(对于轻稀土元素,原子的总磁矩与钴的总磁矩平行排列),使材料的饱和磁化强度几乎没有什么下降。采用 $SmCo_5$ 为原料制做的永磁体,其性能比铝镍钴(Alnico)提高数倍,磁能积达 $191 kJ \cdot m^{-3}$ 。至此,第一代稀土永磁材料问世。

为了进一步提高稀土永磁的性能,人们将目光转向了具有比 RCo_5 磁化强度高的 R_2Co_{17} 化合物。可惜的是,后者的 Co 次晶格不再是单轴各向异性。 R_2Co_{17} 化合物的晶体结构可以通过用 Co 原子对(通常称为哑铃对)去置换 RCo_5 结构中三分之一的稀土原子而得到。

人们在成分大致为 $SmCo_{7.7}$ 的合金中控制脱溶反应的动力学过程,最后做到把 Sm_2Co_{17} 的高饱和磁化强度和 $SmCo_5$ 的高硬磁性结合起来。办法是用铁和少量铜和锆等代换 $SmCo_{7.7}$ 中的部分钴。采用脱溶硬化处理使生成 2-17 相的双棱锥颗粒(富铁和钴的相)和 1-5 相的片状物从而得到高的矫顽力。高矫顽力是由于片状物对畴壁起钉扎作用而获得的。钐钴 2-17 永磁体的研制成功,宣告了第二代稀土永磁的诞生,它的磁能积超过了 $239 kJ \cdot m^{-3}$ 。

上面提及的两种稀土永磁材料的主要成份钐和钴价格都较贵。基于此种原因,在 70 年代,人们做了很多努力去发掘铁基化合物而不是钴基化合物。但不幸的是,具有 $CaCu_5$ 结构的二元 R-Fe 化合物不存在。但与 R_2Co_{17} 型化合物同结构的 R_2Fe_{17} 型化合物倒是存在。然而,

R_2Fe_{17} 化合物的 Curie 温度较低 (小于 476 K), 并且在室温下均呈现为平面各向异性, 难以满足实际应用. 10 年前, 一重大发现从根本上改变了这一情形. 1983 年, 日本住友特殊金属公司和美国通用汽车公司独立报道了一个含有钕(Nd)、铁(Fe)和硼(B)的新型永磁体的制备和性能, 从而产生了第三代稀土永磁材料钕铁硼. 它的晶体结构是四方对称的, 成分式为 $Nd_2Fe_{14}B$. 有两个非常重要的特性与该新化合物相伴随, 第一是基于便宜的铁; 第二是该化合物的晶体结构使得钕 (或镨) 而不是钐产生很强的单轴各向异性而适合永磁开发, 并且钕在稀土矿中的丰度比钐高且价格便宜. 钕铁硼永磁的磁能积的理论值为 $509\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 目前实验室样品已达到 $431\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 工业产品已超过 $358\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. 图 3 给出了永磁材料发展示意图. 从图中可以看出, 永磁体的磁能积随时间呈指数增长.

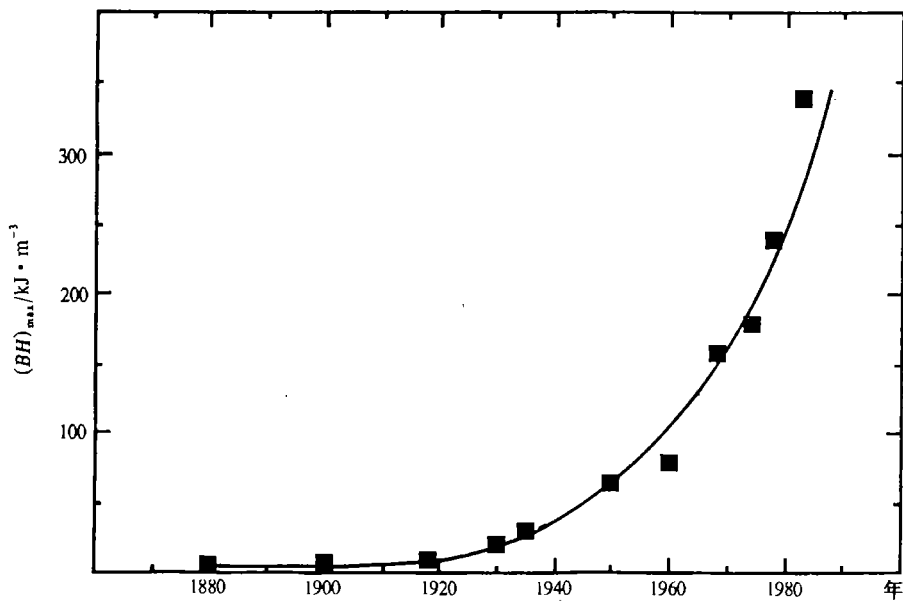


图 3 永磁材料的特征参数最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 自上世纪末开始呈指数增长

第三代稀土永磁钕铁硼的发现, 一方面由于其性能优异, 价格低廉而使稀土永磁的应用得到了更广泛的开拓 (详见第 4 节); 另一方面在世界范围内激发了人们对于新型铁基稀土合金的探索, 并且取得令人可喜的进步 (详见第 5 节).

2 稀土永磁材料的物理基础

2.1 永磁材料组分的选择

上面已经提到, 一种好的永磁体应该具有高的 Curie 温度、高的剩磁、高的矫顽力和高的磁能积. 后 3 种指标, 我们称为永磁体的硬磁性. 组成永磁体的主相的磁性, 我们称为内禀磁性, 它包括 Curie 温度、饱和磁性强度和磁晶各向异性场等. 一种材料只有具备了优异的内禀磁性, 才有可能开发成为高性能的永磁体. Curie 温度越高, 永磁体的工作温度范围

就更广并且温度稳定性就可能更好. 饱和磁化强度 M_s 决定永磁体的磁能积的理论上限, $(BH)_{\max} \leq \mu_0 M_r^2/4 \leq \mu_0 M_s^2/4$. 因此, 只有饱和磁化强度高的材料才能开发成为高磁能积的永磁体. 同样只有高的磁晶各向异性场的材料才能制备出高矫顽力的永磁体. 然而, 具备了高 Curie 温度、高饱和磁化强度和高磁晶各向异性场的材料并非就一定能够开发成为永磁体, 它还要取决于是否有合适的制备工艺. 所以永磁材料的研制可分为两大领域, 一是对具有优异内禀磁性的新材料的探索, 另一个是制备工艺的改进和创新. 在本节中仅介绍与稀土永磁体内禀磁性有关的物理基础, 在第 3 节着重介绍制备工艺.

在自然界, 只有铁、钴和镍具有很强的铁磁性. 它们, 特别是铁, 具有较大的磁矩. 因此, 永磁材料的开发主要是围绕它们进行的. Alnico 永磁体具有较高饱和磁化强度, 但是矫顽力受到了由脱溶颗粒形状各向异的限制, 磁能积离理论值相差甚远. 磁晶各向异性是获得矫顽力的另一途径. 由于铁、钴、镍均为 3d 过渡族元素, 在晶体中外层 3d 电子与晶格产生很强的相互作用, 使得原子轨道淬灭, 故往往获得磁晶各向异性较小. 然而, 稀土元素 (即镧系元素) 的磁矩源于位于原子内壳层的 4f 电子, 所以在晶体中 4f 电子与周围非球对称环境相互作用, 使得稀土原子的磁矩当位于某一特定方向的能量为最低, 从而获得很强的磁晶各向异性. 在由稀土和铁、钴或镍形成的金属间化合物中, 一方面利用后者的高 Curie 温度和高磁矩; 另一方面发挥了前者的强磁晶各向异性. 所以将稀土过渡族合金作为永磁材料的研究开发领域是一种很好的选择, 也是迄今为止所发现的最佳选择.

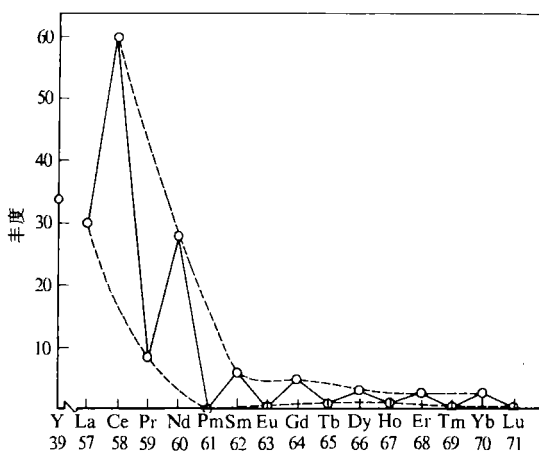


图 4 地壳中稀土元素的自然丰度

稀土元素即镧系元素 (有时也包括钪 (Y) 和铈 (Sc)), 原子序数从 57 到 71. 它们分别是镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镥 (Lu). 4f 电子个数从 La 至 Lu (14 个) 顺序增加. 在 Gd 以前的元素称为轻稀土元素, Gd 之后 (包括 Gd 在内) 的元素称为重稀土元素. 地壳中稀土元素的丰度分布的估计值如图 4 所示. 总的趋势是丰度值随着原子序数的增加而下降. Ce 是丰度最大的稀土元素. Y, La 和 Nd 差不多为 Ce 的一半. Sm 则只有 Nd 的 1/4. 所以 Nd 的永磁材料比 Sm 的永磁材料更具优越性. 由于在自然界, 稀土元素均是

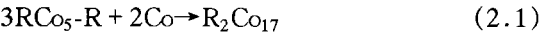
同时一起出现, 如果可能的话, 很明显使用稀土混合物更具有经济价值. 对于不同地区的资源, 其稀土元素的丰度分布则可能不同.

由于铁是自然界非常丰富、也最廉价的物质, 所以稀土铁合金对永磁材料的研制最具吸引力. 1983 年, 第三代稀土永磁钕铁硼的研制成功, 将永磁材料研究推进到了一个崭新的阶段, 同时它的广泛应用对日常生活和国民经济带来了重大影响.

2.2 晶体结构

具有很强磁晶各向异性的材料只能是具有某一个晶体结构的化合物. 这些晶体结构往往含有一个对称性独特的单轴, 譬如六角结构、四方结构等.

第一代稀土永磁材料 SmCo_5 的晶体结构是 CaCu_5 型 (见图 5). 6 度对称的 c 轴为一独特轴. 对于第二代稀土永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 其家族 R_2Co_{17} 有两种晶体结构, 一种 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型, 另一种是 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型 (见图 6). 这两种结构均是从 CaCu_5 结构演变而来的, 其关系如下 (R 代表稀土):



如果我们取 RCO_5 化合物的三个分子并将其中的一个稀土原子用一个 Co 对代替 (称为哑铃对), 就得到了 R_2Co_{17} 的结构. 在 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构中, 稀土原子 R 被 Co 原子对取代是按 ABC 层序; 而在 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 结构中则是按 AB 层序.

前两代稀土永磁材料为二元金属间化合物, 而第三代稀

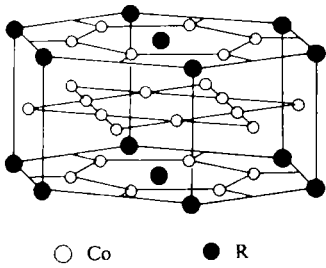


图 5 第一代稀土永磁材料 SmCo_5 的晶体结构 CaCu_5 型

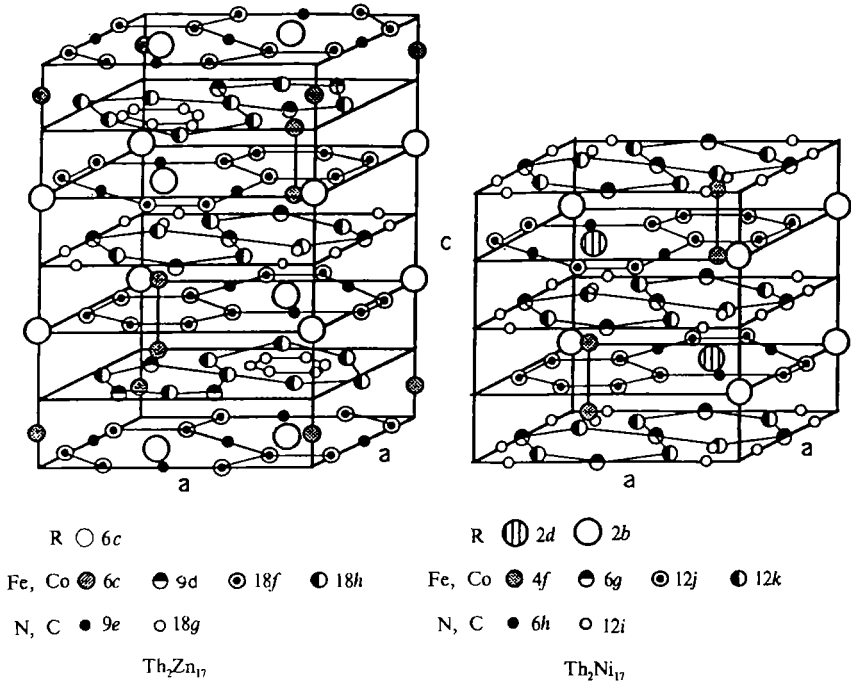


图 6 第二代稀土永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 家族 R_2Co_{17} 化合物的晶体结构 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 和 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型

土永磁材料 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为三元金属间化合物. 它的晶体结构如图 7 所示, 它的对称性与 1-5 和 2-17 结构不同, 为四方对称, 4 度对称的 c 轴为一特殊对称轴.

在这些具有特殊晶轴的晶体中, 可以期望得到很强的磁晶各向异性. 确实, 在这些结构中的 c 轴是磁性独特的, 在有些情况下是易磁化方向 (永磁材料的必要条件), 而有些情况下为难磁化方向.

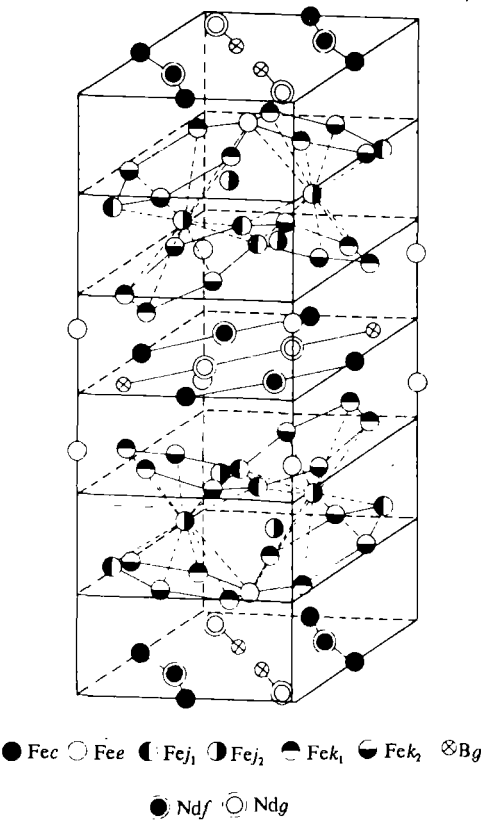


图 7 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶体结构图

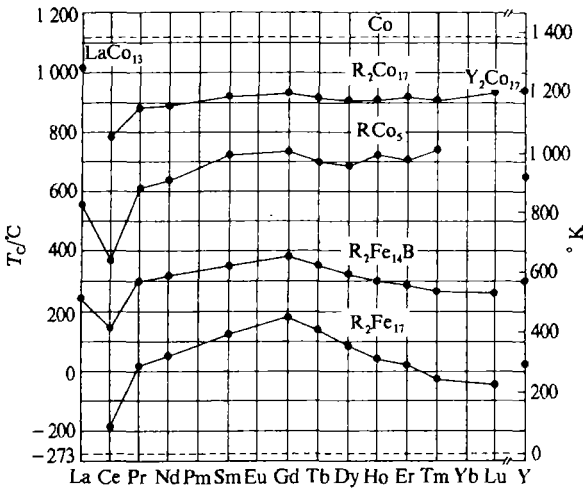


图 9 作为稀土永磁体中主相的富过渡族金属稀土化合物的 Curie 温度

2.3 稀土过渡族化合物的内禀磁性

2.3.1 饱和磁化强度 在稀土过渡族化合物中，只有那些富 3d 金属 Co 或 Fe，并且含轻稀土元素 Ce, Pr, Nd 和 Sm，还有象非磁性的 La 和 Y 的化合物才具有足够高的饱和磁化强度值，而有益于高性能永磁体的需要。图 8 给出了 1-5, 2-17 和 2-14-1 金属间化合物系列在室温下的饱和磁化强度值。由

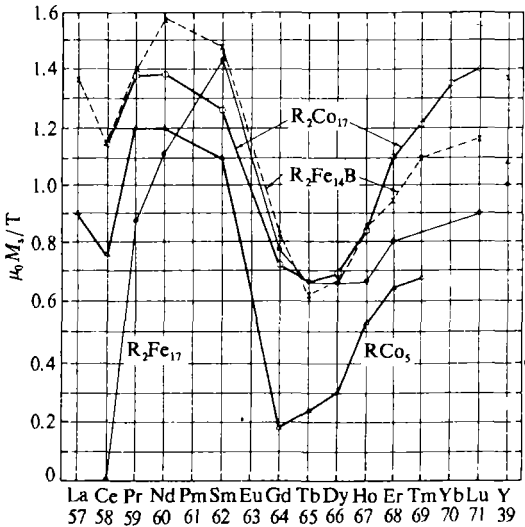


图 8 与稀土永磁体相关的富过渡族稀土化合物的室温饱和磁化强度值

于 4f 电子与 3d 电子之间的负的交换作用，使得轻稀土与 Fe 和 Co 铁磁性耦合（磁矩平行排列）而获得高的饱和磁化强度值；但重稀土的耦合则是反平行的，从而使得饱和磁化强度值较低，特别是对于从 Gd 到 Ho 这些大磁矩的重稀土化合物。从图中可以看出， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的饱和磁化强度为最高。这表明它的磁能积的理论值为最大。

2.3.2 Curie 温度 永磁体合金还应该保持铁磁性到合理高的温度，譬如说 300℃ 或更高。图 9 总结了与图 8 中相同稀土过渡族化合物家族的 Curie 点。很明显，具有 Curie 温度 $T_c = 800 \sim 950^\circ\text{C}$ 的 R_2Co_{17} 为最好。 RCo_5 的 Curie 温度也相当不错（ CeCo_5 除外），然而

R_2Fe_{17} 的 Curie 点均小于 180°C ，对实用性永磁体来说太低。不过当将一些硼引入而形成的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物则在相应的 R_2Fe_{17} 的 Curie 点上增加了 $200\sim 300^\circ\text{C}$ ，这使得其中的一些相（如 $R=\text{Nd}$ 和 Rr 的相）成为潜在的永磁材料开发的对象。事实上， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 已经被开发成为第三代稀土永磁材料。但由于它的 Curie 温度（ $T=312^\circ\text{C}$ ）较上两代稀土永磁低，从而使得它的使用范围受到了一定的限制。但是，如果将其中的部分 Fe 同 Co 代替，其 Curie 温度可大幅度提高，从而满足各种用途。

2.3.3 磁晶各向异性 根据永磁学的现代概念，具有很强的磁晶各向异性的铁磁性物质可以期望获得较高的矫顽力，特别是自发磁化强度矢量 M 倾向于沿着一单轴的化合物。高矫顽力可以通过几种不同的方法获得，它依赖于不同的微磁性过程。这些过程包括磁畴成核、局域或均匀畴壁钉扎，还有单畴粒子中关联自旋反转。

可以认为，磁晶各向异性场是稀土永磁化合物第 3 种重要的基本磁性。描述磁晶各向异性的方法是通过沿着不同晶轴用高场测量的磁化曲线。图 10 给出了 4 种高各向异性化合物的成对的磁化曲线。这 4 种化合物 SmCo_5 ， $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ， $\text{Co} + \text{Fe}$ 的 2-17 相和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 已经成为稀土永磁材料非常重要的“母体”。在每一种情况下，在很低场下磁化强度就达到饱和的磁化方向（沿 c 轴），称为易磁化方向，它也是在无外磁场的情况下自发磁化强度所沿的方向。相反，在垂直 c 轴的平面里任何方向，需要非常高的磁场才能使晶体到达饱和磁化。我们称这种磁化强度矢量“不愿意呆”的方向为难向。

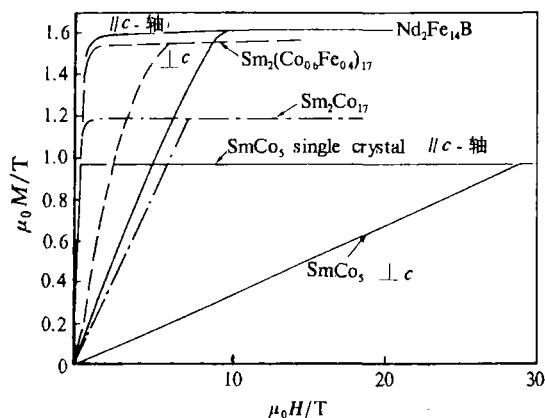


图 10 实用稀土永磁体所基于的几种强各向异性化合物在室温下沿易向和难向的磁化曲线

沿着晶体难磁化方向达到饱和磁化的磁场强度称为磁晶各向异性场，用 H_A （或 $B_A = \mu_0 H_A$ ）表示，它是矫顽力的理论值上限。简单地讲，在稀土过渡族金属间化合物中，可以将晶格分为过渡金属次晶格和稀土次晶格。化合物总的各向异性是两个次晶格各自的各向异性之和。前面已经提到，由于 $3d$ 电子和 $4f$ 电子的不同特性，往往使得稀土次晶格对各向异性的贡献占主导地位。对于 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 化合物，是单轴各向异性，各向异性场 H_A 为 $7.0 \times 10^7 (4\pi)^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$ （ B_A 为 7 T），而 Co 次晶格则是易面各向异性。在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中， Fe 次晶格和 Nd 次晶格均为单轴各向异性，而后者对磁晶各向异性场的贡献是前者的 3 倍。但对于 SmCo_5 化合物，稀土次晶格的贡献略优于 Co 次晶格的贡献。晶体结构一旦确定，稀土次晶格的各向异性取决于稀土离子本身。在化合物中，稀土离子以 +3 价出现。它们的 $4f$ 电子云分布可分为三类，一类是长椭球型（如 Pm ， Sm ， Er ， Tm ），一类是饼子型（如 Ce ， Pr ， Nd ， Tb ， Dy ， Ho ），还有一类是球型（如 Gd ），通常在室温下，每一类的磁晶各向异性行为相似，不过最后一类的球型 $4f$ 电子云分布的 Gd 无各向异性。第一类与第二类的稀

土的各向异性行为正好相反. 如前者为单轴各向异性, 则后者为平面各向异性; 反之, 则相反. 所以, 在 1-5 或 2-17 稀土钴化合物中, 只有 Sm 化合物能制备永磁体, 而不是 Nd 化合物. 在 2-14-1 结构化合物中则正好相反, 可以用 Pr 或 Nd 化合物制备永磁体而不是 Sm 化合物.

R_2Fe_{17} 化合物在室温下均为平面各向异性, 所以与永磁无缘. 但如果部分原子被置换或引入间隙原子, 则各向异性类型可以发生改变. 这一部分内容将放在第 5 节加以介绍.

综上, 表 1 给出了 $SmCo_5$, Sm_2Co_{17} 和 $Nd_2Fe_{14}B$ 的内禀磁性数据.

表 1 稀土永磁体的主相的室温内禀磁性

化合物	结构	Curie 温度 $T_c/^\circ\text{C}$	饱和磁化强度 $\mu_0 M_s/\text{T}$	各向异性场 B_A/T	$\mu_0 M_s^2/4^{\text{a)}}$ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$SmCo_5$	$CaCu_5$	727	1.1	29.0	259
Sm_2Co_{17}	Th_2Zn_{17}	920	1.25	6.5	311
$Nd_2Fe_{14}B$	$Nd_2Fe_{14}B$	312	1.60	9.5	509

a) $\mu_0 M_s^2/4$ 为理论磁能积

2.4 稀土永磁材料的硬磁特性

永磁材料的硬磁特性 (亦称永磁特性), 可以通过退磁曲线直观地表示出来. 图 11 给出了典型的烧结稀土永磁体的退磁曲线, 与之相比较的还有一些主要的老的永磁体. 表 2 列出了几种稀土永磁体的 3 种重要性能指标: 剩磁、矫顽力和最大磁能积. 该表列出的只是商品磁体的典型数值, 实验室的指标较之更好.

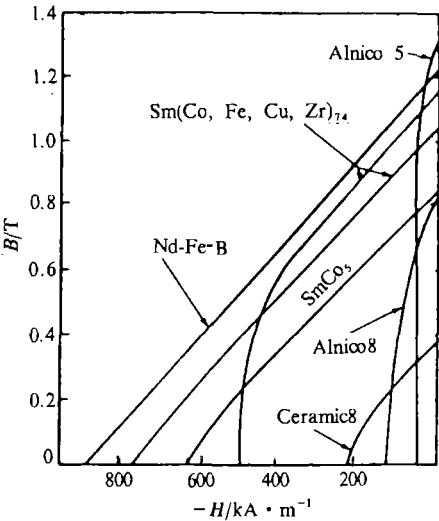


图 11 稀土永磁体的退磁曲线
与老的永磁体的比较

随着温度的升高, 永磁体的性能变低. 剩磁和矫顽力都随温度的升高而变小, 因此磁能积也随之减小. 我们用温度系数来反映永磁体的温度特性. 温度系数的绝对值越小, 表明永磁体温度特性越好. 表 2 还给出了几种稀土永磁的温度系数. 可以看出, $Nd_2Fe_{14}B$ 的温度特性比 Sm-Co 永磁体差. 温度系数的获得, 是在排除不可逆损失后, 在两个温度下的值的相对变化.

在永磁体中, 矫顽力的形成是由微结构决定的. 在稀土永磁体中, 矫顽力机制可分为两类: 第一类是成核型, 它是指在反磁化过程中, 由晶体缺陷造成的反磁化核起决定作用. 第二类是钉扎型. 它是指在反磁化过程中, 由于在晶体中的杂质、缺陷、交换和各向异性的涨落造成的畴壁钉扎起决定作用. 对于接近单相的 1-5 型 Sm-Co 永磁体, 矫顽力主要是由反磁化核控制的; 而在

2-17 型 Sm-Co 永磁体中, 矫顽力则是由畴壁钉扎控制的. 然而对于 Nd-Fe-B 永磁体, 成核和钉扎对矫顽力都起作用.

表 2 一些典型烧结永磁体的硬磁性能

永磁体	剩磁 B_r/T	内禀矫顽力 $\mu_0 J H_C/T$	最大磁能积 $(BH)_{\max}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$	温度系数 (25~100℃) / %·℃ ⁻¹	
				$\alpha (B_r)$	$\beta (J H_C)$
SmCo ₅	0.98	2.5	192	-0.045	0.28
Sm ₂ Co ₁₇	1.12	0.67	240	-0.03	-0.20
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1.25	1.5	288	-0.12	-0.70

3 稀土永磁体的生产技术

在这一部分中, 我们将就在工业或实验室中适用于不同稀土过渡族成份的永磁体制备的一些主要技术作一浏览. 一般地讲, 分几步制备一种或多种合金是需要的. 因而, 方便的做法是将合金制备和磁体生产分别加以讨论.

合金制备是通过将单质金属在真空或惰性气体 (如氩、氦) 中溶合而成的. 由于稀土元素的极大的活性, 在空气中溶炼是行不通的 (易氧化). 小规模实验室方法有电弧熔炼、冷坩锅感应和悬浮熔炼、电阻坩锅中熔合, 还有在氧化铝坩锅中感应熔炼. 仅仅最后一种方法被用在工业生产中. 另外在工业生产中还采用廉价的钙还原法制备海绵粉状的合金, 它是以采用金属粉和氧化物的混合粉为原料的. 这种方法已经成功地用在 1-5 型 Sm-Co 永磁体的生产中.

在工业规模上由合金生产稀土永磁体通常伴随着粉末冶金方法. 它是将合金粉碎至粒度为几个微米, 然后压型、烧结和热处理. 另外, 粘结磁体的制备则是将铸锭或者预烧磁体粉碎至较粗的粒度, 然后与一种有机粘体剂混合, 通过模压、注塑、挤压或延压方法制成所设计的形状而合成永磁体. 随着第三代稀土永磁的问世, 在永磁体制备方法上也带来了创新. 用快淬方法可制备出具有相当高矫顽力的 Nd-Fe-B 条带 (片), 然后制粉, 可制备各向同性粘结磁体, 或者通过热压成型制备高密度各向同性磁体, 或者通过热塑性变形制备类似于烧结的各向异性磁体. 利用稀土过渡族金属间化合物与氢相作用的特点, 可以通过氢化歧化 (HDDR) 方法制备具有一定矫顽力而晶粒细小的 Nd-Fe-B 磁粉, 主要用于粘结磁体生产. 采用该方法生产各向同性 Nd-Fe-B 粘结磁体已走出实验室进入工业生产, 但各向异性磁体仍处于实验室研制阶段.

许多其他的磁体制备方法已被研究实验室采用. 其中一些已经开发到了相当的程度, 但目前仍未在商业生产中使用. 热等静压已经被用于预压实和烧结后的进一步密实化. 等离子喷雾已用于制备晶粒非常细小的 RCo₅ 合的磁体. 具有相当的矫顽力和磁能积的稀土过渡族永磁薄膜已在实验室取得成功, 它可能在一些特殊的微波器件中找到用途.

3.1 合金的工业化生产

在工业规模生产中, 通常采用的方法有两种, 即感应熔炼和氧化还原.

图 12 (a) 给出熔炼过程的一般步骤. 合金的所有成分必须是金属, 要么单质金属, 要

么是母合金. 后者有时更实用, 更经济. 例如在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金制备时, 往往采用 Fe-B 合金而不是 B 元素. 感应熔炼通常在 $1\,200\sim 1\,450^\circ\text{C}$ 在氧化物坩锅中进行. 铸锭的均匀化热处理有时采用, 有时则可省略. 例如在制备 2-17 型 Sm-Co 合金时, 均匀化处理可以使块状合金硬化, 然后粉碎后直接做粘结磁体. 金属间化合物较脆, 易破碎. 破碎可以用机械方法, 也

可以氢碎. 氢碎是利用金属间化合物与 H 相互作用的特点, 使合金块破碎.

图 12 (b) 是用氧化还原方法制备合金的流程图. 该方法省去了常规合金制备的几个步骤, 并且采用稀土氧化物做原料, 制备出供最后细磨的粉料, 明显地降低了生产成本.

3.2 烧结稀土永磁体的生产

烧结稀土永磁体的生产是采用传统的粉末冶金工艺. 该种磁体密度高(接近理论值),

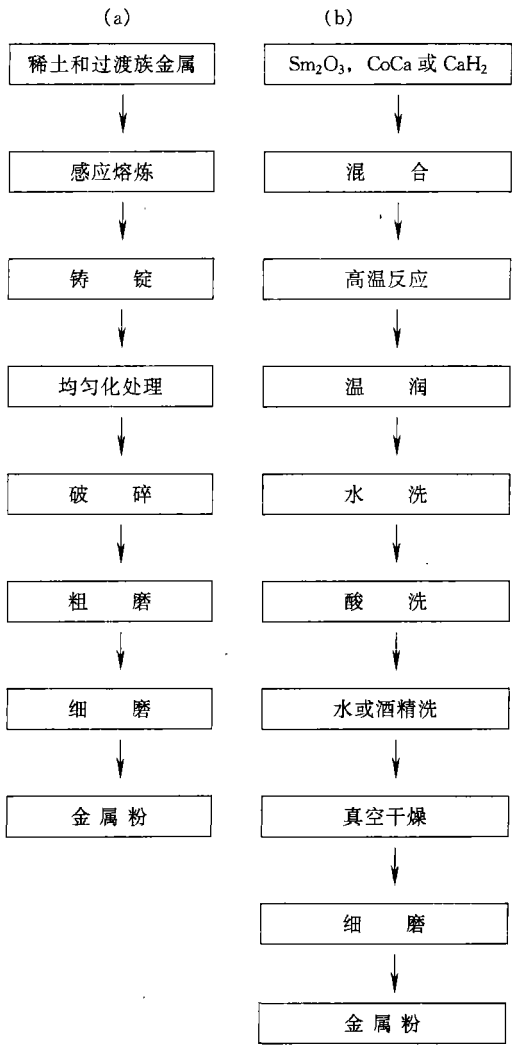


图 12 稀土过渡合金制备流程图
(a) 感应熔炼制备合金; (b) 氧化还原制备合金

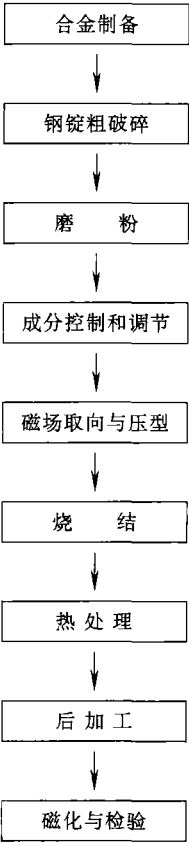


图 13 粉末冶金方法生产烧结稀土永磁体示意图

取向度好(即剩余磁化强度与饱和磁化强度的比值高), 故具有很高磁能积. 图 13 给出了粉末冶金方法生产稀土永磁材料一般流程图.

合金制备在第 3.1 节中已有了介绍, 这里仅就余下的几个步骤加以阐释。

(1) 制粉. 制粉的目的是为了获得具有一定颗粒形状和尺寸的合金粉. 对钕钴永磁体, 磁粉的平均粒度在 $3\sim 10\mu\text{m}$ 范围内; 对钕铁硼永磁体则在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 范围内. 采用方法通常有振动球磨、滚动球磨、搅拌球磨和气流磨. 最后一种方法是目前最佳的一种, 它的优点是无污染 (合金颗粒靠自身在高压气流下碰撞粉碎), 粒度分布好, 而且效率高, 适合大规模工业生产。

(2) 磁场取向与压型. 将磨好的磁粉装入一定形状的模腔内, 置于磁场中, 然后压制成型. 为了使得磁体的密度均匀, 在磁场中压制的磁体还将再一次等静压. 由于磁晶各向异性, 磁粉在磁场作用下会形成 c 轴沿磁场取向的织构. 取向度越高, 烧结磁体的性能就越好. 取向度与磁粉的磁晶各向异性场、形状和颗粒表面情况及外加磁场有关. 外加磁场垂直于压力方向时获得的取向度比外加磁场平行压力方向时高。

(3) 烧结和热处理. 烧结的目的是实现磁体致密化. 烧结过程中, 成型的粉末磁体排放出所吸附的气体, 在高温下产生扩散流动, 再结晶. 烧结通常是在高温下的真空中或惰性气体保护下进行的. 烧结温度在 $1050\sim 1220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结时间为 $0.5\sim 2\text{ h}$. 烧结后的热处理主要是用来调整烧结磁体的微结构以获得足够高的矫顽力和改善退磁曲线的矩形度. 对于基本相是单相的磁体, 如 1-5 型 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 磁体, 一般只一次的简单热处理 (温度为 $600\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$). 如果基本相不是单相, 而在热处理过程中有相变发生, 如 2-17 型 Sm-Co 磁体, 则需多级热处理 (温度为 $400\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$).

(4) 后加工和充磁. 烧结永磁体既硬又脆, 所以切割它们用金钢石锯或者用电火花, 由于钕铁硼磁体的抗腐蚀性差, 故为了进入实用还要进行表面保护处理. 通常采用的方法有有机涂层、镀镍和镀锌等. 加工好的磁体, 使用之前要充磁 (即将磁体置于一定的外磁场中磁化), 使之具有所需的磁性. 一般说来, 矫顽力为成核型的磁体, 充磁场低; 而矫顽力是钉扎型的磁体, 则需较高的充磁场. 对于 1-5 型 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 永磁体, 充磁场只需 $1\sim 3\text{ T}$; 而对 2-17 型 Sm-Co 永磁体, 充磁场则需 5 T 左右。

3.3 粘结稀土永磁体的生产

与粉末冶金法的高温烧结不同, 粘结稀土永磁体的制备则是将具有硬磁性的磁粉与粘结剂混合, 然后成型和在较低温度下固化 (依粘结剂而定, 一般小于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$). 由于粘结磁体的密度比相应的烧结磁体小, 所以对于同一种稀土合金, 粘结磁体的性能比烧结磁体低. 但由于粘结磁体自身的特点, 近年来发展很快, 其年产量已达整个稀土永磁年产量的 20% 以上. 粘结稀土永磁体有以下特点: (1) 生产工艺过程简单, 原料利用率高, 成本低; (2) 形状自由度大, 可做成大小不同, 形状各异的磁体, 还可以同其他部件压制在一起; (3) 磁体尺寸精度高, 批量生产时性能一致性好, 单件产品内部性能均匀; (4) 易多极充磁; (5) 机械性能好, 可进行切削加工。

图 14 给出了粘结稀土永磁体生产的主要工艺流程. 粘结永磁体首要的一步是制备具有硬磁性的磁粉. 目前在大规模生产中已采用的主要是图中列出的 4 种, 只有第一种磁粉可以制备各向异性磁体, 其余 3 种则只能制备各向同性磁体. 快淬和氢化歧化方法则是用于钕铁硼粘结磁体. 潜在的可能进入实用的制粉方法还有气体喷射法和机械合金化 (或高能球磨)

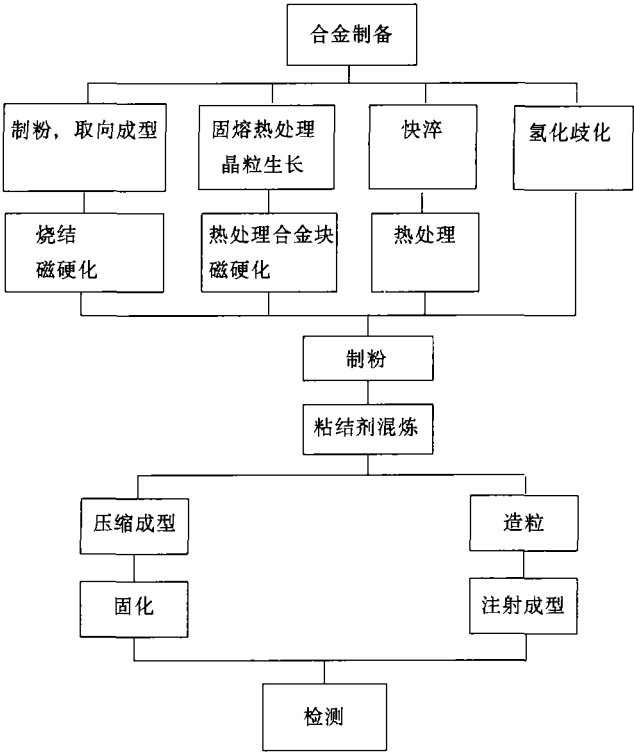


图 14 粘结稀土永磁体生产的工艺流程图

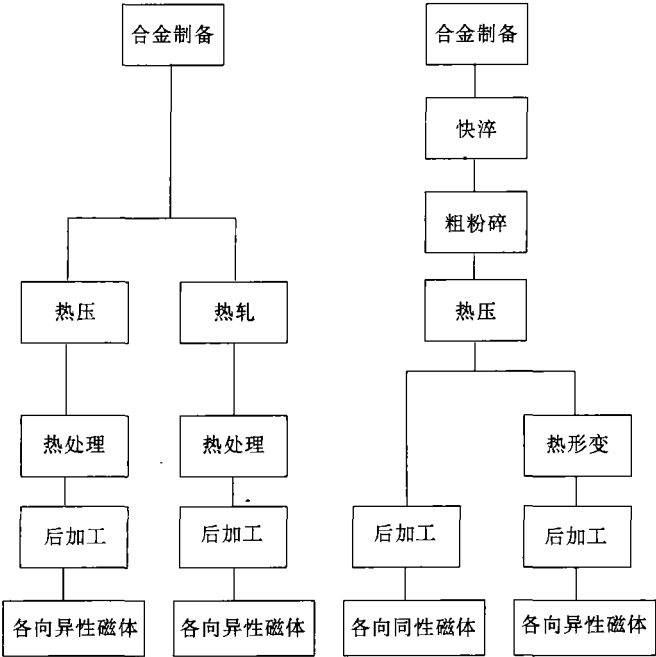


图 15 热压和热变形稀土永磁体生产示意图

方法. 对于不同的磁粉, 或者应用于不同的场合, 粘结剂也不尽相同. 然而对某种特定的磁粉, 粘结剂存在一个最佳的添加量. 目前粘结稀土永磁体生产中, 以压缩成型法占多数.

3.4 用热压和热变形法生产稀土永磁体

当合金被加热到一定温度时, 在一定的压力作用下密实化或在压力作用下产生形变, 会形成结晶组织, 从而获得较高性能的稀土永磁体. 用热压或热变形法生产稀土永磁体, 是随着第三代稀土永磁材料钕铁硼的问世而发展起来的.

目前, 该方法生产的永磁体有两类: 以合金为原料的钕铁硼家族的镨铁硼 (主相为 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) 磁体和以快淬粉为原料的钕铁硼磁体. 对于镨铁硼热压磁体, 施压方向同结晶组织的关系对磁体的性能影响非常大. 我们还可以通过热轧方法生产镨铁硼永磁体; 而对于快淬钕铁硼磁体, 仅采用热压, 虽然密度可以接近理论值, 但各向异性较小, 磁性能较低; 如果在热压的基础上再进行热变形处理, 则获得强各向异性、高性能永磁体 (见图 15).

通过热压或热变形生产稀土永磁体, 其优点是可以制备尺寸较大的磁体, 因为不像粉末冶金工艺磁体的大小受到取向磁场空间的限制. 目前, 热变形快淬钕铁硼永磁体的性能已与烧结钕铁硼永磁体接近.

4 稀土永磁材料的应用

永磁材料作为一种功能材料在能源、交通、机械、化工、医疗、电力、信息以及日常生活等许多方面有着广泛的应用. 并且随着新型永磁材料的出现, 往往对其他产业部门带来革新性的影响. 特别是 10 年前第三代稀土永磁钕铁硼的问世, 由于其所具有的创纪录的磁能积和低廉的价格, 使其很快在许多工业部门得到了广泛应用.

稀土永磁第三代钕铁硼同第一代、第二代钕钴相比, 优点是性能高, 价格便宜, 但缺点是温度稳定性差, 并且耐腐蚀性差. 为了克服上述不足, 可以用掺加部分 Co 和其他过渡族元素 (如 V, Mo 元素) 代替 Fe, 少量的 Dy 代替 Nd, 可以获得温度稳定性较好的永磁体. 采用表面涂层和电镀的方法, 来增强抗腐蚀能力. 目前, 钕铁硼的缺点已得到相当好的克服. 因此, 钕铁硼既可以用于条件要求不苛刻的家用设备 (如磁水器, 磁水杯等), 也可以用于工作环境要求严格的高技术产品 (如石英电子手表, 计算机等).

在电子计算机方面, 钕铁硼主要用于计算机的硬盘驱动器的音圈电机 (VCM), 近几年其用量不断增加. 以钕铁硼生产大国日本为例, 1991 年 VCM 的钕铁硼用量为 580t (占总产量的 50%), 1992 年用量为 720 t (占总产量 60%), 1993 年用量为 805 t (占总产量 56%). 1993 年西方世界 VCM 的钕铁硼用量已达 1 030 t (占总产量 54%), 产值达两亿美元.

在电声器件方面, 如扬声器、耳机、电话、受话器、话筒、拾音器等, 低档产品使用的永磁材料是铁氧体, 但高档产品则使用稀土永磁体. 目前我国生产的钕铁硼永磁体, 大约 27% 用于音响装置.

稀土永磁材料另外一个大的应用领域是电动机和发电机. 永磁电机种类很多, 应用范围很广. 由于钕铁硼的高性能, 使永磁电机的体积可以做得很小, 譬如用于 BP 机中. 老式汽车中仅仅使用 10 几个永磁电机, 而在现代汽车中, 由于功能增加和自动化程度提高, 一辆

汽车中使用永磁电机达 50 多个。电动机是交通工具发展的未来, 稀土永磁电机是核心部件之一, 特别是高工作温度钕铁硼电动机更具有竞争力。

在 80 年代出现的核磁共振成像医疗设备, 使用大量永磁材料。过去采用铁氧体永磁材料, 其磁体重量达 50t 左右。如今采用钕铁硼永磁材料, 重量仅为 4~5t, 节省了大量原材料, 而且其磁场强度提高了一倍, 图象清晰度也大大提高。

悬浮列车是新一代高速运输工具。目前世界上有两种悬浮法: 一种是用超导磁体悬浮, 一种是用永磁悬浮。磁悬浮列车的速度可以达到每小时 500km。由于用量大, 对性能要求高, 所以钕铁硼永磁材料是最佳选择。

在电动仪表中, 铝镍钴永磁体是其中的核心部件, 但由于铝镍钴磁体的性能所限, 仪表的体积都较大。如果采用低温度系数钕铁硼永磁体, 其表中磁体用量可以大幅度减小, 并且表的体积可以缩小, 性能可以提高。例如可以应用于汽车仪表、工业电表和家用电表等, 由于市场很大, 所以经济效益十分可观。

在磁力机械方面, 使用钕铁硼永磁材料可以革新旧产品, 提高效率。例如制动器、夹具、打捞器、轴承、磁力泵、磁性阀等。

用稀土永磁体制作磁分离机械, 如选矿的磁选机和辊式强磁选机, 在材料处理、水处理、垃圾处理和食品工业等得到应用。

用稀土永磁体制成的磁化器, 使磁化水可以除污垢及治病、在石油开采中用永磁防蜡器, 提高了石油的产量与质量。

用稀土永磁体制成的磁球、磁疗机、磁水杯、磁片及磁项链等可以治病。

一种新材料的应用, 不仅仅促进了使用这种材料的器件和设备本身的发展和进步, 带来巨大的经济效益, 而且还有与之相伴的社会效益。譬如高效率的稀土永磁电机的广泛使用可以带来巨大的节能效果。根据日本 SEIKO-EPSON 测算, 在空调机中应用新型钕铁硼直流电机, 取代过去的交流电机, 其效率则从 83% 提高到 90%, 仅此一项在日本将节电 $3 \times 10^6 \text{ kW}$, 相当于两个原子能电站的发电量。电动机不断投入使用, 可以减少汽车排放废气对空气的污染, 对改善环境有着重大意义。一旦电动机形成一个大的产业, 则会带动与之相关的行业同步发展, 譬如驱动电机、控制系统、车体、电池及光电系统等。

5 稀土永磁材料研究的最新进展

第三代稀土永磁材料钕铁硼的问世, 不仅仅对永磁材料的应用开辟了更加光明的前景, 而且还极大地鼓舞和推动了人们对新型稀土永磁材料的探索。在 80 年代中期, 主要开展了对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 家族即 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{R}_2\text{Co}_{14}\text{B}$, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 以及相关部分替代化合物的结构和磁性的深入研究。1987 年人们将兴趣移到了研究具有 ThMn_{12} 结构的三元富铁化合物 $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$, 其中相应的 $\text{R} = \text{Sm}$ 化合物具有较好的内禀磁性, 以期开发为永磁材料。1990 年初, 发现了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 间隙金属间化合物, 掀起了新型稀土永磁材料研究的又一高潮, 下面就稀土永磁材料近几年的研究情况和最新研究热点分别做一简要介绍。

5.1 ThMn_{12} 结构金属间化合物

单纯稀土铁 RFe_{12} 化合物是不存在的, 当添加第三元素 M 后, 就能形成具有 ThMn_{12} 结

构的三元金属间化合物 $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ ，其中 M 为 Ti, V, Cr, Mn, Mo, W, Al, Si, Re 和 Nb, x 取值的范围一般在 0.5~4 之间. ThMn_{12} 结构如图 16 所示. 四方对称, 空间群为 $4/mmm$, 稀土原子只占据 $2a$ 晶位, 其余三个晶位则为过渡金属占据. 晶格常数 $a \sim 0.85$ nm, $c \sim 4.9$ nm. 虽然大多数 $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ 在室温下呈现单轴各向异性, 但只有 $\text{SmFe}_{12-x}\text{M}_x$ 才具有足够的单轴磁晶各向异性场而成为永磁材料开发的候选者. 例如 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 的 Curie 温度为 584 K (与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相近), 室温饱和磁化强度 $\mu_0 M_s = 1.14$ T (比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

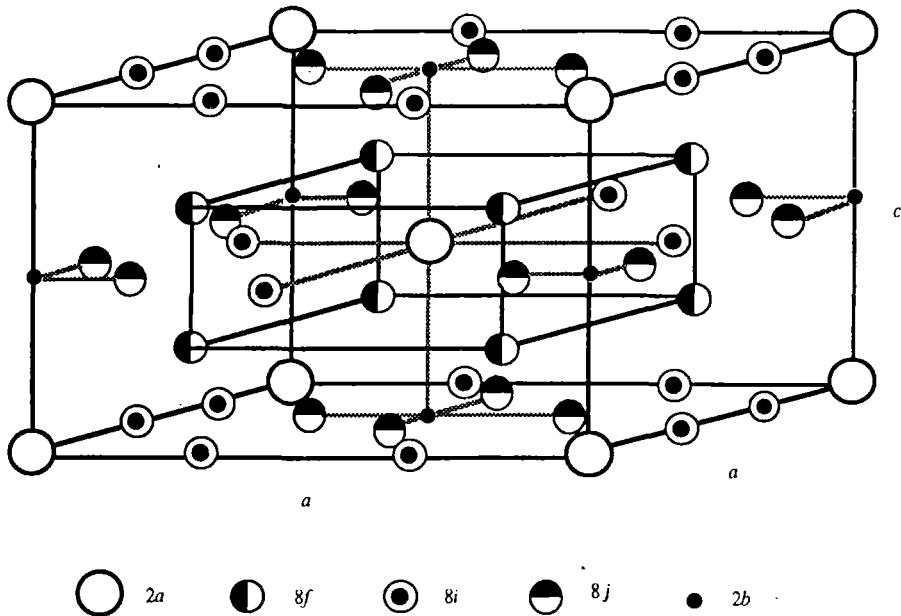


图 16 ThMn_{12} 晶体结构图

稀土占 $2a$ 位置, 间隙原子占 $2b$ 位置, 过渡金属占其余位置

低), 室温磁晶各向异性场 $B_A = 10.5$ T (比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 高). 通过快淬甩带方法获得 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 样品的内禀矫顽力 $\mu_0 J H_c$ 达 0.6 T, 而用机械合金化方法制备的 $\text{Sm}_{20}\text{Fe}_{70}\text{Ti}_{10}$ 样品内禀矫顽力可高达 5 T. 可见 1:12Sm 化合物是潜在的稀土永磁材料的候选者. 在 1:12 金属间化合物方面, 至今仍不断有新的研究成果发表. 特别是低含量第三元素 M 的化合物使人们更为感兴趣, 因为第三元素的含量越少, 则化合物的饱和磁化强度值越高.

5.2 气固相反应合成间隙稀土金属间化合物

在金属间化合物的晶体结构中, 存在一些间隙位置. 人们试图将某些原素的元子引进到这些间隙位置去, 研究它们对化合物结构和磁性的影响. 最早被引入金属间化合物的间隙原子是 H (氢) 原子, 因为它的体积最小, 最容易被人们想到. 在 1984 年, H 被引入到 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系列中, 发现晶体结构不变, Curie 温度增加, 磁晶各向异性场减小. 尔后, H 又被引入到 R_2Fe_{17} 中, 仅使 Curie 温度升高. 人们在研究 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ 化合物时, 发现在它的稳定区上面的高温区存在 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 相 ($y < 1.5$). C 原子占据 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构中的 $9e$ 间隙位置 (参见图 6). Curie 温度随着 C 含量的增加而大幅度提高. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 的 Curie 温度为 552 K, 室温

磁晶各向异性场达 5.3 T, 这意味着它具有永磁应用的开发潜力. 1990 年初爱尔兰都柏林大学 Coey 教授领导的研究小组报道了利用气固相反应制备间隙金属间化合物之后, 在世界范围才掀起了间隙金属间化合物研究的高潮. 我国北京大学杨应昌领导的研究小组在国际上最先报道了将 N 引入 ThMn_{12} 结构化合物 RFe_{11}Ti , 开辟了氮化物研究的又一大分支. 在氮化物成功的基础上, 人们又成功地利用碳氢气体 (如乙炔 C_2H_2 , 甲烷 CH_4 等) 获得了高碳含量的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ ($2 < y < 3$) 和 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}\text{TiC}_y$ 化合物. 采用氨氢混合气体, 可以制备出的高氮含量的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 化合物, y 的最大值可以到 6. 但是实验发现, 当 $y=3$ 时, $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 具有最佳的内禀磁性.

在 2:17 化合物中, 间隙原子的进入使得晶格膨胀, 相对体积的膨胀率 $\Delta V/V \approx 7\%$; 而对于 1:12 化合物, $\Delta V/V \approx 3\%$. 间隙原子的进入使得铁原子间的交换作用增强, Curie 温度升高 (见图 17). 氮的间隙作用使化合物的饱和磁化强度增加, 例如对 2:17 系列为 10%; 而碳间隙化合物的饱和磁化强度则基本无变化. 间隙原子另一个最突出的影响, 就是磁晶各向异性场的变化, 使平面各向异性转变为很强的单轴各向异性, 例如, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 在室温下为平面各向异性, 而 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_y$ ($\text{Z}=\text{N}$ 或 C) 的室温单轴各向异性场为 14 T; $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 在室温下为平面各向异性, 而 $\text{NdFe}_{11}\text{TiZ}_y$ ($\text{Z}=\text{N}$ 或 C) 的室温单轴各向异性场为 8 T. 表 3 给出了一些单轴各向异性化合物内禀磁性的比较, 可以看出, 在 1:12 合金和氮化物以及 2:17 氮化物中只有 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ 的理论磁能积与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相近.

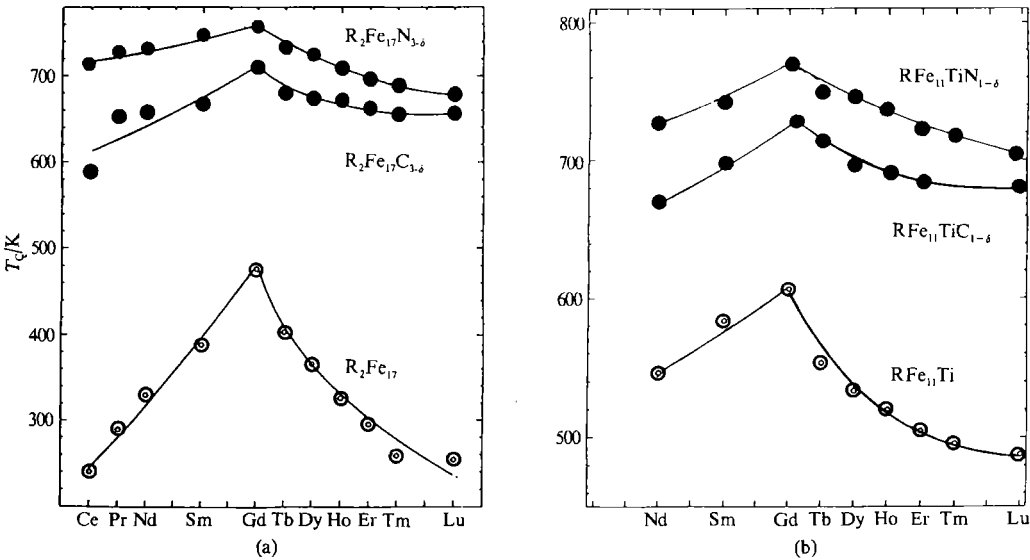


图 17 间隙金属间化合物的 Curie 温度与母合金的比较
(a) 2:17 家族; (b) 1:12 家族

由于间隙金属间化合物具有优良的内禀磁性, 世界上许多实验室都开展了对它们的硬磁性研究. 值得特别注意的是, 由于通过气固相反应而获得的氮化物或碳化物在温度高于 650°C 就发生分解, 所以不能采用传统的粉末冶金工艺制备永磁体, 人们尝试了多种方法研究硬磁性和制备面向实用的永磁体. 这些方法包括:

(1) 机械合金化方法. 它是在常温下将各单质元素混合一起, 通过高能球磨, 依赖相互扩散反应, 从而得到超细的多元层状粒子, 合金可能在球磨过程中或者在接下来的热处理中形成. 通过此方法获得的室温的内禀矫顽力对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 为 4.4 T, 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 为 2.3 T, 对 $\text{NdFe}_{12-x}\text{V}_x\text{N}_y$ 为 0.8 T.

表 3 一些单轴各向异性金属间化合物的内禀磁性比较^{a)}

	T_c/K	$\mu_0 M_s/\text{T}$	B_A/T	$\frac{1}{4}\mu_0 M_s^2/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	588	1.60	9.1	509
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	584	1.15	10.5	263
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$	749	1.54	14	472
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}_{0.8}$	740	1.37	8.0	373

a) T_c 表示 Curie 温度, $\mu_0 M_s$ 为饱和磁化强度, B_A 为磁晶各向异性场, $\mu_0 M_s^2/4$ 为理论磁能积

(2) 有机粘结磁体. 目前实验室结果环氧树脂粘结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 永磁体的最好性能为剩磁 $B_r=0.97$ T, 内禀矫顽力 $\mu_0 J H_c=0.85$ T, 磁能积 $(BH)_{\max}=154\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 如果能大规模生产, 可望进入实际应用.

(3) 金属粘结磁体. 除用有机粘结剂外, 人们还想到了利用低熔点金属. 如利用 Zn 粘结的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 永磁体, 其内禀矫顽力高达 2T, 但磁能积仅 $86\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

(4) 爆炸烧结磁体. 由于粘结剂的稀释作用, 使得磁体的饱和磁化强度 (或剩余磁化强度) 降低, 而采用爆炸烧结方法则有可能克服此缺点. 爆炸烧结是使磁粉在很短时间内 (小于 10^{-6}s) 在激波的高压作用下而致密成型, 而不破坏结构和磁性. 目前实验室结果, 爆炸烧结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 磁体的剩磁为 0.95 T, 内禀矫顽力为 0.7 T, 磁能积为 $129\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

采用微磁学理论对矫顽力随温度的变化规律进行分析, 表明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 永磁体的矫顽力是由晶粒表面的形核场控制的.

与一般钕铁硼磁体相比, 钕铁氮永磁温度持和抗腐蚀性都较好.

5.3 快淬高碳含量 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物

虽然通过气固相反应可以制备优异内禀磁性的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{Z}_y$ ($Z=\text{N}$ 或 C) 化合物, 但其致命弱点是高温不稳定性 (当温度高于 650°C 便发生不可逆分解), 故给用粉末冶金工艺制备永磁体带来了困难, 而采用直接冶炼方法, 则 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 中的 C 含量 y 小于 1.5, 磁晶各向异性场不够高. 通过快淬甩带方法则能够制备高碳含量的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 化合物.

快淬间隙金属间化合物 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$, 其碳含量最高可达 $y=3$. 这些化合物的一个重要特点是在高温下稳定 (在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 下不分解). $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{1.5}$ 化合物的室温各向异性场达 10 T. 所以, 有希望制备出高温烧结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 永磁体.

5.4 高剩磁纳米复合永磁合金

近年来人们发现, 在硬磁相和软磁相共存的合金中, 当各自的晶粒小到纳米量级时, 会产生一个新型交换作用模式, 称为弹性交换. 形象地讲, 就是硬磁相晶粒之间交换作用是通过软磁相这一“弹簧”来连接的. 并且, 如果“弹簧”两边硬磁相晶粒的磁矩取某一个方向, 则“弹簧”的磁矩也取同一个方向. 因此, 如果用高饱和磁化强度的金属或合金做硬相

之间“弹簧”(譬如 Fe), 则整个复相材料的饱和磁化强度就会很大; 如能获得足够的矫顽力, 则有望获得高磁能积永磁材料. 理论计算表明, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (厚 2.5 nm) / Fe (厚 9.0 nm) 多层膜磁体的剩磁超过 2 T, 磁能积超过 $1 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$, 相当于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 理论磁能积的 2 倍.

制备高剩磁纳米复合永磁合金的途径目前有 3 种: 一种是薄膜制备, 一种是快淬甩带, 还有一种是机械合金化. 用机械合金化制备的 $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}$ 合金氮化物磁粉 (实为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 与 Fe 的复相) 的剩磁达 1.4 T, 内禀矫顽力达 0.4 T, 磁能积达 $205 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

5.5 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构新相

同 2-17 型 ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 或 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构) 和 1:12 型 (ThMn_{12} 结构) 相同, 3-29 型 ($\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构) 也是 1:5 (CaCu_5 结构) 家族的成员之一. 它是 1990 年刚发现的一新相. R_2M_{17} , RM_{12} 和 R_3M_{29} 是 2M (两个过渡族原子) 哑铃对取代 RM_5 的一个 R (一个稀土原子) 而形成的, 依次取代率分别为 1/3, 1/2 和 2/5:



同 1-12 相一样, 3-29 相需要添加第三元素作为稳定元素, 譬如 Ti, V, Cr, Mn. 由于 3-29 相的内禀磁性 与 2-17 相接近, 所以只有 Sm 的 3-29 相氮化物才具有很强的单轴各向异性. $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}\text{N}_y$ ($y \approx 5$) 的 Curie 温度为 750 K, 室温饱和磁化强度为 1.3 T, 室温磁晶各向异性场为 13 T. 采用常规球磨方法, 已制备出内禀矫顽力为 0.83 T 的 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}\text{N}_y$ 磁粉.

从目前的研究结果来看, 可以认为 $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{N}_y$ 与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ 一样具有永磁开发潜力.

5.6 双合金法制备高性能 Nd-Fe-B 永磁体

在烧结 Nd-Fe-B 永磁体中, 对矫顽力的贡献来自于磁体中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒边界的富 Nd 相. 所以, 在合金制备时, 稀土的含量比正分比学式要高一些, 譬如 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. 所以要提高磁体的剩磁 (饱和磁化强度), 就需要降低稀土含量, 但这给生产工艺带来了相当的困难 (需加强防氧化措施). 为此, 人们发明了双合金方法: 主相用 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单相合金, 而子相则用富稀土合金, 二者按一定比例 (如前者 90%, 后者 10%) 混合, 然后用烧结工艺制备高性能 Nd-Fe-B 永磁体. 采用此方法制备的 Nd-Fe-B 磁体的磁能积可高达 $416 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$.

5.7 高工作温度 Nd-Fe-B 永磁体

稀土永磁材料被用于特殊工作环境时, 对其性能则有特别要求. 例如, 在永磁电机中, 则需要永磁体在高温下 (可高达 200°C) 能正常工作. 对于 1-5 型 Sm-Co 稀土永磁体, 由于高 Curie 温度和高矫顽力, 所以能胜任该工作. 但对于一般的 Nd-Fe-B 永磁体, 则不能满足要求. 由于 1-5 型 Sm-Co 永磁材料的价格比 Nd-Fe-B 贵几倍, 所以研究开发高工作温度 Nd-Fe-B 永磁体具有重大的应用价值. 关键有两点: 一是加入部分 Co (一般不超过 Fe 的 10%) 取代 Fe 以提高 Curie 温度; 二是提高矫顽力. 提高矫顽力有两种途径, 一种是通过提高磁晶各向异性场 (可以用 Dy 代替少部分 Nd), 另一种是添加其他过渡族元素 (如 Al, Mo, V 等) 以优化磁体的微结构组织. 通过近几年的努力, 目前已有产品面世. 磁能积已超过 191

$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 内禀矫顽力达 3T. 其永磁特性与 1-5 型 Sm-Co 永磁体相当, 可在 200℃ 下工作, 目前已进入应用领域.

5.8 低温度系数 Nd-Fe-B 永磁体

普通 Nd-Fe-B 永磁材料存在 Curie 温度低, 剩磁温度系数高和热稳定性差等缺点, 阻碍了其在仪表等领域的推广应用. 为了克服 Nd-Fe-B 磁体的上述不足, 人们开展了低温度系数 Nd-Fe-B 永磁体的研制和开发, 已取得预期的效果. 研究路线同高工作温度磁体类似. 首先用 Co 代替部分 Fe, 以提高 Curie 温度; 二是以重稀土元素 (如 Dy) 代替部分 Nd, 以进行磁矩的温度补偿, 并有效地降低剩磁温度系数. 研究结果表明, 改良后的 Nd-Fe-B 永磁体, 其温度系数可以优于 Sm-Co 永磁体和铝镍钴永磁体, 而磁能积仍可达 $127 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 是铝镍钴磁体的 3 倍. 在目前广泛使用的汽车仪表、电表等中, 主要使用 Alnico 磁体, 如果用低温度系数 Nd-Fe-B 来代替, 可望提高仪表的质量, 节省原料并降低成本, 具有可观的经济效益.

6 我国稀土永磁材料的现状

6.1 稀土永磁材料研究

我国开展对稀土永磁材料的研究始于 1969 年, 比西方国家晚了 5 年. 从 1969 至 1983 年 Nd-Fe-B 永磁体发现这段时间, 我国的研究工作发展缓慢, 并且主要集中在一些研究所和大学, 譬如中国科学院物理研究所、冶金部钢铁研究总院、有色金属研究总院、包头稀土研究所、电子部西南应用磁学研究所、北京大学、南京大学、山东大学、吉林大学等. 1976 年中国迎来了科学的春天, 稀土永磁在研究和生产两方面都得到了相当快的发展. 稀土永磁的创始人 K. J. Strnat 教授等其他一些国际著名科学家应邀来华讲学. 同时, 我国的科学家和留学生被送往国外, 在著名科学家指导下工作和学习. 信息和人员的积极交往极大地推动了我国稀土永磁研究和稀土永磁工业的发展.

自第三代稀土永磁 Nd-Fe-B 发现以来, 在全球, 也在我国掀起了 Nd-Fe-B 热潮, 余热至今. 当新一代 Nd-Fe-B 永磁的消息一经报道, 我国几乎所有研究所和大学的物理和材料科学部门都卷入了这一新型永磁材料的研究. 其中最值得一提的是形成于 1984 年的两大集团. 一个是冶金部所属的联合行动小组, 包括单位有钢铁研究总院、包头稀土研究院、北京钢铁学院 (现改名为北京科技大学)、包头稀土三厂等. 另一个是中国科学院的联合行动小组, 包括单位有物理研究所、电子研究所、应用化学研究所. 稍后的三环公司就是在后一个联合小组的基础上建立的. 中国科学家研制的 Nd-Fe-B 永磁体的磁能积提高迅猛, 在 1984 年内就从 $286 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 提高到 $345 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 同步达到当时的世界水平. 近年来又有新的提高, 1989 年达到 $396 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 1990 年达到 $415 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 处世界先进水平.

随着近 10 多年来稀土永磁研究的深入开展, 对外交流不断扩大, 我国在国际学术界的地位也逐步提高, 这促进了我国稀土永磁产业的发展, 并且锻炼和培养了一支队伍. 毫不夸大的说在全世界许多从事稀土磁性材料研究的实验室都可以见到中国科学家的身影. 就近几届的稀土永磁国际专门会议 (International Workshop on REM) 的文章统计, 中国人作为第一作者的文章占四分之一; 如果加上中国人参与的文章, 其数目则接近整个会议论文的一半.

在 Nd-Fe-B 永磁体性能改进方面, 我国科学家也取得了不少成绩. 例如, 由中国科学院三

环公司研制成功的低温度系数 Nd-Fe-B 永磁体, 可应用于市场广阔的机电仪表, 已通过国家级鉴定, 可进行批量生产; 由三环公司推出的高工作温度 Nd-Fe-B 永磁体, 已应用于电动机车驱动电机, 开始向国际市场供货。

在新型稀土永磁材料研究方面, 我国科学家无时不处于国际前沿。在 1:12 金属间化合物研究方面, 我国是最早开展这方面研究工作的国家之一, 最近发现了低含量稳定元素化合物 $RFe_{11.35}Nb_{0.65}$, 并在大量的 1:12 化合物的结构与磁性, 超精细相互作用和晶场相互作用等方面做了许多贡献, 研究成果至今被国际同行广泛引用。在间隙金属间化合物方面, 我国最早报道了 $RFe_{11}TiN_y$ 的研究成果, 开辟了 1:12 间隙化合物研究领域; 在国际上首先发现, 用快淬急冷方法可合成出高温稳定的高碳 $R_2Fe_{17}C_y$ ($y \leq 3$) 化合物; 在国际上首先发现, 当用 $M = Ga, Al$ 和 Si 代替部分 Fe 时, 有利获得高碳单相化合物 $R_2Fe_{17-x}M_xC_y$ ($y \leq 3$); 在国际上首先用中子衍射实验在高氮单相 $R_2Fe_{17}N_y$ ($y \leq 6$) 中, 发现 N 原子不仅占据 Th_2Zn_{17} 结构的 $9e$ 位, 而且同时占据 $18g$ 位, 并提出了 $18g$ 晶位只能被 N 原子间隔占据一半的模型; 在国际上首先采用爆炸烧结工艺合成出 $Sm_2Fe_{17}N_y$ 永磁体, 开辟了间隙稀土永磁体制备的新途径。在 3:29 新相研究方面, 我国科学家首先发现了 $Sm_3(Fe, Ti)_{29}$ 单相化合物及其氮化物, 并研究了它的磁性。在国际上首先发现, 用 Ga 代替部分 Fe , 导致 $Sm_2Fe_{17-x}Ga_x$ 的室温各向异性转变的单轴各向异性这一重要实验事实。

在稀土永磁制备新工艺方面, 我国科学家也正在努力探索。例如, 粘结工艺、铸造工艺、热变形、机械合金化、还原扩散法、双合金法、颗粒表面防氧化涂层、氢化歧化等。

6.2 稀土永磁的工业生产

同稀土永磁研究工作一样, 我国的稀土永磁工业生产在 1969 年至 1983 年之间, 是一个起始时期。研究工作滞后了 5 年, 而与之相联系的工业生产与国际上的差距就更大。事实上, 到 80 年代初, 我国没有形成自己的稀土永磁工业。由于 $Sm-Co$ 永磁体的高成本, 国内市场需求是相当有限的。所以没有大工厂生产 $Sm-Co$ 永磁体, 而只有一些研究所里的小厂生产一些磁体, 以主要满足我国军事工业的需求。这些小厂的生产能力从 $1t/a$ 至 $5t/a$ 不等。到 80 年代初, 我国 $Sm-Co$ 永磁整个生产能力仅达 $20t/a$ 。

Nd-Fe-B 热浪对我国稀土永磁工业生产冲击比研究更强烈。到 1983 年底, 全国的稀土永磁生产厂家不到 10 个, 但大量的工厂在 1985 年以后涌现了出来。特别是一些地方小厂如雨后春笋般的出现。目前全国共有钕铁硼生产企业 150 家左右。大多数厂家都非常小, 年生产能力不足 $10t$ 的工厂占 $1/3$; 年生产能力 $10 \sim 30t$ 的工厂占 $1/3$; 具有年生产能力超过 $30t$ 的厂家占 $1/3$ 。中国科学院三环公司是我国最大的钕铁硼永磁生产企业, 下属有 5 个大工厂, 年生产能力为 $500t$, 占全国总能力的 $1/3$ 。

图 18 是从 1984 年以来全球和我国烧结 Nd-Fe-B 永磁体产量急剧增长示意图。从图中可以看出, 新一代稀土永磁 Nd-Fe-B 产量从 1984 年的 $30t$ 增加到了 1993 年的 $2500t$, 1993 年全球的 Nd-Fe-B 烧结磁体产量为 $2510t$, 其中日本 $1430t$, 占 57% ; 美国 $300t$, 占 12% ; 欧洲 $180t$, 占 7% , 中国 $740t$, 占 29% 。我国的烧结 Nd-Fe-B 永磁体产量仅次于日本, 居世界第二位。1993 年中国科学院三环公司的产量为 $250t$, 占全国总产量的三分之一, 居世界 Nd-Fe-B 永磁生产厂家前 10 名。1994 年, 我国烧结 Nd-Fe-B 永磁体的产量为 1

200 t; 1995 年, 产量可望达到 1 700 t.

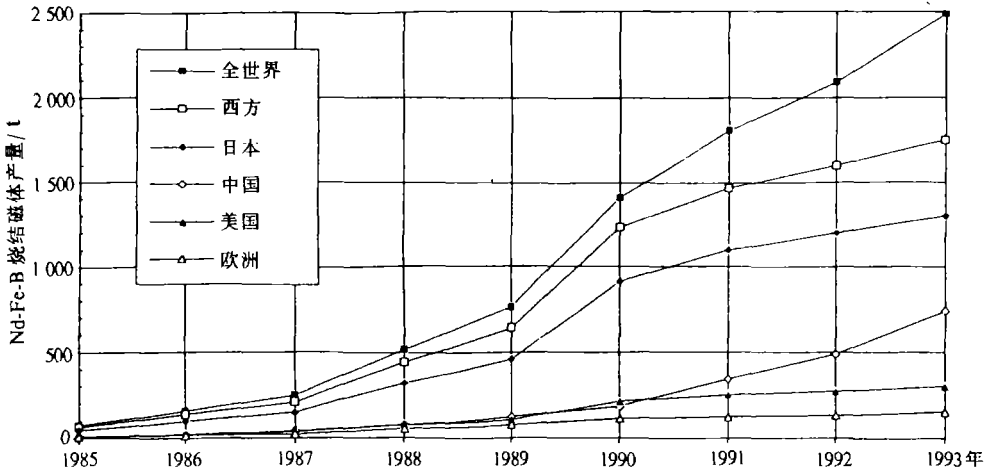


图 18 从 1984 年以来, 全球和我国烧结 Nd-Fe-B 永磁体产量增长示意图

6.3 我国台湾稀土永磁概况

台湾有 7 家生产稀土永磁材料的工厂 (公司), 其中 5 家是采用粉末冶金工艺. 目前台湾 Nd-Fe-B 永磁的生产量为 60 t/a 左右, 其中 60% 左右为烧结磁体.

7 稀土永磁展望

7.1 新型稀土永磁材料研究

新型稀土永磁材料研究的最核心部分就是探索新的具有优良内禀磁性的稀土过渡族金属间化合物, 寻求高性能稀土永磁体 (甚至比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相更佳), 或者非常廉价的材料 (甚至比铁氧体便宜), 其磁能积在 $100 \sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围.

从前面的介绍可以看到, 近年来研究工作主要集中在 CaCu_5 结构家族. 通过不同比例的 $\text{R} \rightarrow 2\text{M}$ (R 表稀土, M 表过渡族原子) 取代, 可以得到菱方 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构或六方 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 结构 ($1/3$ 稀土被取代), 单斜 $\text{Nd}_3(\text{Fe}, \text{Ti})_{29}$ 结构 ($2/5$ 稀土被取代) 和四方 ThMn_{12} 结构 ($1/2$ 稀土被取代). 由于 Fe 的磁矩很大, 所以 Fe 是过渡族元素的最佳选择. 还要添加少量的第三过渡族元素, 如 Ti, 才能够稳定 $3:29$ 或 $1:12$ 结构的稀土铁化合物. 稀土元素的选择一般是 Pr, Nd 或 Sm, 一是因为它们便宜, 二是它们能提供足够的磁晶各向异性场, 并且它们磁矩与 Fe 磁矩平行排列. 在 CaCu_5 结构家族中是否还存在其他成员, 它的磁性怎样? 这仍然是人们感兴趣的课题. 譬如是否存在新相 R_4M_{41} ($3/7$ 稀土被取代)?

由于具有高的饱和磁化强度, R_2Fe_{17} 化合物一直是人们感兴趣的对象. 一般说来, 用第三元素取代部分 Fe, 可以提高 Curie 温度, 但对各向异性影响不大. 最近一段时间, 注意力集中在用 Al, Ga 或 Si 的取代上. 这是由于一定量的这几种元素的取代, 可以将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的平面各向异性转变为单轴各向异性. 这将二元金属间化合物 $\text{R}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}$ 的工作向前推进了一大步. 如果能够找到合适的条件使得 M 含量低 (保持高饱和磁化强度), 并且具有足够高的单轴磁晶各向异性场, 那么 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{M})_{17}$ 是有希望走入永磁材料行列的.

自 1990 年以来,在间隙稀土金属间化合物方面已经开展了大量的研究工作,其中包括 2:17, 3:29 和 1:12 氮化物和碳化物.就目前研究结果来看,内禀磁性最佳的仍是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. 在制备氮化物或碳化物磁体方面,仍在探索之中.对于气固相反应制备的间隙化合物,由于高温分解不能采用传统的粉末冶金工艺,永磁体制备只能采用粘结工艺、爆炸烧结工艺等.其中存在一个较普遍的问题,就是间隙化合物磁体的矫顽力源于晶粒表面的形核中心,其大小与晶粒的线度成反比.要获得足够的矫顽力,晶粒的颗粒度通常要小于 $3\mu\text{m}$. 然而,颗粒度越小,则制备高密度磁体就越困难,亦即磁性就越弱.最新有研究表明,如果在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 中渗进一些 V 取代少量 Fe,则可在相对大的晶粒条件下获得高的矫顽力.间隙化合物研究另一个突破方向可能是高碳含量高温稳定 2:17 相,譬如用甩带快淬方法合成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$. 对于重稀土元素, y 可以接近 3,但对 Sm 化合物,目前 y 小于 2. 还有添加第三元素,如 Al, Ga 和 Si 等,可以用常规冶炼方法合成 $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{C}_y$, y 可以接近 3. 如果能尽量降低 M 的含量(找到合适的 M 元素),并且使 C 含量尽可能高(但 y 不大于 3),而获得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{C}_y$ 单相,则制备常规烧结磁体是有希望的.

交换耦合的纳米结构材料对于永磁材料研究具有诱人的前景.这是由于由各向同性粉末制备的磁体(可以简化采取磁场取向这一步)可以在任何方向充磁,并且剩磁超过饱和磁化强度的一半(而这个数值是无相互作用各向同性磁体的极限).弹性交换纳米结构存在两种类型:一种是单相,另一种是两相.无论那一种,对于剩磁提高都需要硬磁相的畴壁宽度 $\pi(A/K_1)^{1/2}$ (其中 A 为交换作用常数, K_1 为各向异性常数).以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 为例,畴壁宽度的典型值约为 4 nm,所以要求晶粒在 10 nm 量级.换句话说,剩磁提高要求在样品体积中磁性介面要占相当大的部分.目前发现的剩磁提高的单相系统是快淬甩带的 Nd-Fe-B 合金,晶粒大小约 20 nm. 对于两相的纳米结构材料,使剩磁提高的机理是“交换弹簧”.在快淬甩带材料中,发现有 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - Fe_3B 系统和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Fe 系统;在机械合金化材料中,有 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ -Fe 系统.交换弹性材料的研究意义有两点:一是寻求高磁能积永磁材料,理论计算表明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ - $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ 相磁能积可达 $1\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$;二是寻求性能适用但价格低廉的永磁材料.例如快淬 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 材料,属 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Fe 两相系统,由于稀土含量少(不足一般 Nd-Fe-B 快淬材料的 1/3),所以成本低,其内禀矫顽力为 0.3 T,磁能积为 $104\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$. 如果进一步开发,有希望取代铝镍钴磁体和铁氧体从而进入应用领域.

总之,寻求新相是稀土永磁研究工作的长期任务,也是稀土永磁研究领域的生命力所在.

7.2 稀土永磁制备新工艺

前面已经介绍过,生产稀土永磁材料的工艺有许多种,特别是新一代 Nd-Fe-B 材料的诞生,给稀土永磁制备工艺带来了很大的发展.实际上,工艺改进的核心是提高性能、降低成本和提高效率.

双合金方法生产烧结钕铁硼值得进一步尝试,这是因为采用此方法可以避免在高性能磁体生产过程中的复杂的防氧化保护,以降低产品成本.

喷雾 Nd-Fe-B 微粉技术,是在保护气氛下,可由熔融金属液直接产生出所需的粉末.该方法有工艺步骤少、污染少的特点,目前国内外已做了大量研究工作,并向工业生产转化.如果能够简便准确地控制喷雾参数和扩大规模,该技术是有可能进入工业生产的.

氢化歧化 (HDDR) 制备 Nd-Fe-B 磁粉技术已经进入工业化生产, 它的优点是工艺简单, 生产成本低. 但是各向异性磁粉的制备技术还不够成熟, 有待于进一步完善, 以便从实验室进入工业化, 以生产高性能各向异性粘结磁体.

热压和热挤压工艺也是有前途的, 有待于进一步完善.

7.3 我国稀土永磁的未来

基于我国丰富的稀土资源, 其储量占全球的四分之三, 大力发展稀土永磁产业势在必行.

在永磁材料的基础研究方面, 我们有一支很好的队伍和较好的基础. 在中国科学院物理研究所中有国家重点磁学实验室, 装备有国际一流的磁性研究设备, 加上其他研究所和大学的力量, 是可以做出很好的工作的. Nd-Fe-B 永磁的专利权属于日本住友公司和美国通用汽车公司, 我国为了打开 Nd-Fe-B 销售的国际市场, 中国科学院三环公司花了巨大的代价, 于 1993 年 4 月购买了海外销售权. 期待着有一天, 通过我国研究人员的努力奋斗, 新型优异永磁材料将会诞生于中国大地.

继 Nd-Fe-B 永磁问世以来, 中国稀土永磁产业发展迅猛. 中国科学院三环公司是国内最大的 Nd-Fe-B 永磁生产企业, 其产量超过全国总产量的三分之一, 并且产品的质量居全国之首. 近期还要进一步扩大, 以适应不断增长的市场的需要. 国内其他的许多 Nd-Fe-B 永磁生产规模小, 技术力量薄弱, 管理水平较低, 信息渠道欠通畅, 迫切需要技术支持, 技术改造, 以提高产品质量和经济效益. 同国际同行相比, 我们的 Nd-Fe-B 永磁产品档次较低, 并且生产技术较落后. 由国家计委支持、世界银行贷款已在筹建一个国家磁性材料工程中心 (由中国科学院三环公司和物理研究所承建), 其中与稀土永磁有关的将占相当大的部分. 该中心的主要任务就是将基础研究的成果产业化, 并进行新工艺验证, 然后推广到有关企业, 帮助改进工艺, 提高产品质量, 以推进我国稀土永磁产业健康发展. 中国科学院三环公司、中国有色金属总公司和美国 Sextant 合作于 1995 年 6 日收购了美国通用汽车公司的快淬钕铁硼工厂, 三环集团已成为全世界最大的稀土永磁材料生产企业.

我国的稀土永磁产业经过 20 年的发展, 从小到大, 由弱变强, 取得了令世人瞩目的成就. 可以乐观地预测, 我国的稀土永磁产业走在世界最前列的日子已为期不远.

参 考 文 献

- 1 Buschow K H J. Permanent magnet materials based on 3d-rich ternary compounds. In: Wohlfarth E P, Buschow K H J eds. Handbook on Ferromagnetic Materials, Vol 4. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988.
- 2 Strnat K J. Rare Earth-cobalt permanent magnets. In: Wohlfarth E P, Buschow K H J eds. Handbook on Ferromagnetic Materials, Vol 4. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988. 131~209
- 3 Li Hong-Shuo, Coey J M D. Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds. In: Buschow K H J ed. Handbook of Magnetic Materials, Vol 6. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988. 1~83
- 4 Buschow K H J. New developments in hard magnetic materials. Rep Prog Phys, 1991, 54: 1 123
- 5 Coey J M D. Perspectives in permanent magnetism. J Magn Magn Mat, 1994, 140~144: 1 041~1 044
- 6 胡伯平. 新型稀土铁永磁材料 RFeZ (Z=N, C) 的开发与展望. 功能材料, 1994, 25: 7