

周文运 编著

永磁铁氧体 和磁性液体 设计工艺

电子科技大学出版社

• 1991 •

编者的话

当前,在世界范围内,以钡锶铁氧体为基础的永磁材料,在工业和日常生活中得到了广泛的应用,使用量日益增加。在我国永磁铁氧体也随着人民生活水平的不断提高而进入千家万户。但有趣的是,一些技术发达的国家,由于能源、料源、工资等一系列原因,虽然需用量不断增长,但产量却日益萎缩。这就给了我们一个有利的时机,一个填补国际市场需用量的时机,事实正是如此。目前,我国铁氧体生产如雨后春笋般的建立起来,从国营大厂到乡镇企业以及个体户中的一般干部、技术人员和 操作工人都需要设计工艺方面的读物。本书针对永磁铁氧体介绍一些磁学理论的基本知识,永磁铁氧体的生产工艺;并给出一些信息,例如国产设备的状况,国外有哪些先进设备;为了适应永磁铁氧体出口需要,还介绍了国际电工委员会(IEC),美国磁性材料制造商协会(MMPA)标准及其它标准。因此,本书既是一本集理论、生产工艺、生产设备、应用、销售于一体的设计工艺指南,又是一本科研生产作业工具书。

磁性液体是一门新兴学科,本书着重介绍它的应用。读者从中可以了解到它的每一种应用,几乎都和永磁磁体联系在一起。因此,从应用角度来看,它是永磁材料的补充,所以作者把这两者归纳在本书里。

本书承蒙电子科技大学过壁君教授审阅,在此表示衷心感谢。同时承蒙中科院三环新材料研究开发公司以及姜剑国、谢云强、殷伟民、周国新等同志在精神和物质上给予的帮助,也一并表示衷心感谢。

本书由全国磁性元件与铁氧体材料标准化技术委员会秘书处组织编写。李克文高级工程师对全书进行了审校,编写了附录 A、B。周正群工程师收集厂家名录资料,编写附录 C。

作者从事永磁铁氧体和磁性液体科研生产多年,在退休之际,仅以此书向培养过我的老师,帮助过我的战友及同行致谢。对本书中错误,欠缺不足之处敬请老师、同行及所有读者批评指正。

周文运 1991年春节

目 录

第一篇 永磁铁氧体

第一章 绪言

- 1.1 概述 1
- 1.2 永磁铁氧体发展过程 2
- 1.3 永磁铁氧体在室温时的一般特性 5

第二章 永磁铁氧体材料设计工艺的理化基础

- 2.1 化学组成和晶体结构 7
- 2.2 永磁铁氧体的磁性参数 13
- 2.3 磁性来源 15
- 2.4 饱和磁化强度和剩余磁化强度 19
- 2.5 矫顽力 21
 - 2.5.1 单畴理论 22
 - 2.5.2 各向异性 24
- 2.6 磁能积 $(BH)_{\max}$ 28
- 2.7 温度变化对磁性的影响 30
 - 2.7.1 温度变化对磁感应强度的影响 30
 - 2.7.2 温度变化对矫顽力的影响 33
- 2.8 永磁铁氧体的稳定性与老化 35
- 2.9 比电阻 36
- 2.10 组成与相图 37
 - 2.10.1 $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 二元系^[9] 38
 - 2.10.2 $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 二元系 39
- 2.11 化学稳定性 40
- 2.12 机械强度^[10] 40
- 2.13 中子辐射的稳定性 43

第三章 永磁铁氧体生产技术及使用设备

3.1	概述	44
3.2	生产工艺流程	45
3.3	生产工艺及使用设备	49
3.3.1	原材料	49
3.3.2	添加剂和助熔剂	57
3.3.3	配方	71
3.3.4	混合	73
3.3.5	预烧	74
3.3.6	破碎与二次球磨	83
3.3.7	成型	96
3.3.8	烧结	135
3.3.9	磨加工	177
3.3.10	清洗和烘干	185
3.3.11	产品检验	187
3.3.12	包装	187
第四章 粘结永磁铁氧体材料及粘结永磁体的制备		
4.1	概述	190
4.1.1	粘结永磁铁氧体磁体的优缺点	190
4.1.2	日本生产的粘结永磁性能和物理性能	191
4.1.3	粘结永磁铁氧体的应用	193
4.2	制备粘结永磁铁氧体所需的主要材料及添加剂	193
4.2.1	磁粉	193
4.2.2	粘结剂	198
4.2.3	磁粉表面处理剂	203
4.2.4	增塑剂	205
4.2.5	润滑剂	205
4.2.6	稳定剂	205
4.2.7	填料	206
4.3	塑磁制备技术	206
4.3.1	注射成型	208
4.3.2	电冰箱门封条的制备技术	220
4.3.3	压缩成型	222

4.3.4	挤出成型	225
4.3.5	压延成型	227
4.4	橡胶磁体制备技术	229
第五章	发展中的永磁铁氧体材料与工艺	
5.1	概述	232
5.2	M型铁氧体的发展	232
5.2.1	钙铁氧体	232
5.2.2	成型取向, 烧结保向工艺 ^[5]	235
5.2.3	热压工艺	241
5.2.4	流化床反应器反应工艺 ^[11]	242
5.2.5	永磁铁氧体矫顽力 S-W 理论进一步发展	243
5.3	W型永磁铁氧体的发展 ^[12]	245
第六章	永磁铁氧体材料及磁体的标准化	
6.1	概述	249
6.2	磁性能标准	251
6.2.1	中国标准	251
6.2.2	国际电工委员会(IEC)标准(IEC404-8-1)	254
6.2.3	美国磁性材料制造商协会(MMPA)标准[0100-87]	256
6.2.4	日本永磁铁氧体材料规格[JIS-C2502-1975]	258
6.3	尺寸及尺寸公差标准	259
6.3.1	我国机电部标准	259
6.3.2	国际电工委员会(IEC)标准 IEC404-8-1(1986)	259
6.3.3	美国磁性材料制造商协会(MMPA)标准[N00100-87]	261
6.4	磁性测量方法标准	262
6.5	外形缺陷的极限规范	263
6.6	产品抽样	264
6.7	磁体依形状不同的命名及不同充磁方法实例	266

第二篇 磁性液体

第七章 磁性液体及应用技术

7.1	概述	268
-----	----------	-----

7.2	磁液存在的条件	275
7.2.1	微粒间静磁相互作用力	276
7.2.2	范德瓦尔斯力	278
7.2.3	奥斯特瓦尔特生长	283
7.2.4	在重力场和梯度磁场中的稳定性 ^[7]	283
7.2.5	磁液稳定性的测量	284
7.3	磁液制备方法	286
7.3.1	机械粉碎法	286
7.3.2	湿式化学共沉法 ^[11]	289
7.3.3	阴离子交换树脂法 ^[14]	290
7.3.4	热分解法 ^[15]	290
7.3.5	紫外线辐照分解法 ^[16]	291
7.3.6	还原法 ^[16]	291
7.3.7	电解法 ^[17]	291
7.3.8	火花电蚀法 ^[18]	292
7.3.9	活性液面蒸镀法 ^[19]	293
7.3.10	水解金属醇盐法	294
7.4	磁液的物理特性	294
7.4.1	磁化特性	295
7.4.2	流变特性	296
7.4.3	流体力学特性 ^[21]	298
7.4.4	光学特性 ^[22]	299
7.4.5	声学性能 ^[23]	301
7.4.6	热作用时的性能 ^[24,25,26]	302
7.5	磁液的应用技术	303
7.5.1	应用原理	303
7.5.2	应用实例	307
7.6	今后展望	347
附录 A	常用磁学量单位的换算关系	351
附录 B	全国磁性元件与铁氧体材料标准化 技术委员会专业委员会名单	352
附录 C	全国永磁材料生产单位名录	353

第一篇 永磁铁氧体

第一章 绪 言

1.1 概 述

永磁铁氧体又称硬磁铁氧体,相对于软磁铁氧体来说,由于它的矫顽力能高出几个数量级,因此以材料为着眼点,称硬磁铁氧体较合适,但对制成的产品来说,它对使用气隙产生永恒的磁场,因此称永磁磁体较好,也就是说,利用硬磁材料制成永磁磁体。下面为了简化起见,也为了符合我国标准化规定,统称为永磁铁氧体。永磁铁氧体是当前产量最高的一种永磁材料,和其它永磁产品一样,只需从外部提供一次充磁能量就能产生恒定的磁场。自从这种材料问世以来,技术性能不断提高,产品品种不断增加,制造工艺不断改进,使用设备不断更新,应用范围不断扩大,所以社会效益和经济效益均不断增长。当前在我国,一些大中型工厂,利用其资金雄厚及技术优势,从国外购买关键生产设备或国内翻版设备与国产辅助设备自行配套组成先进的生产线。一些乡镇企业及个体户利用大中型企业的技术力量,使用传统的设备和工艺,价廉的人力资源和经营管理的多样化、灵活性等优势,使产量急剧上升,预计还将进一步上升。近年来在北京、鞍山、马鞍山、无锡、山东、浙江、新疆等地又专门设厂生产永磁铁氧体一次预烧料,为这些企业的发展创造了有利条件。另外,粘结磁性塑料、磁性橡胶的广泛应用也展示了这种材料新的应用领域。目前这种材料已广泛用于发电机、马达、计量仪器、扬声器及其它电声器件、电冰箱等家用电器、选矿机械、磁性玩具、电真空器件、微波加热炉、继电器、磁化水装置、磁疗装置及其它需要提供恒定磁场的产品。

铁氧体永磁材料行业,相对来说,不是投资密集型、技术密集型,而是劳动密集型。生产技术比较简单,生产设备可以自给,工艺类似于陶瓷工艺,使人一听就有一种熟悉感。设备维护保养也比较方便、经济批量较小,投资少,收益快,甚至可以当年建厂当年投产,当年见效益。这种材料的优点有:(1)生产所使用的原材料来源广泛、价格便宜。当使用低碳钢铁鳞代替氧化铁红,用天青石、重晶石代替碳酸锶、碳酸钡时会使成本大幅度下降,这是其它永磁材料生产时所不及的。而且它不含镍、钴等战略物资,也不含价格较贵的稀土元素及铬等,其磁能积与钴含量的比值是最高的,如表 1-1 所示。(2)这种材料的矫顽力较高,因而允许它使用在大的去磁因数的系统里,例如大气隙工作的磁路系统。利用矫顽力高的优点,对磁路再作适当设计,就可以弥补其剩磁低的缺点。(3)它的比重比较小,使做成器件后重量较轻。(4)它的比电阻很高,因而可在高频场中使用。

表 1-1 每百克永磁材料中每克钴相应的磁能积

材料名称	钴含量 (重量百分数)	最大磁能积 $(BH)_{\max}$ kJ/m ³	$(BH)_{\max}/\text{Co 含量}$ kJ/m ³ /g
AlNiCo ₅	24	44	1.83
AlNiCo ₈	35	48	1.37
SmCo ₅	63	205	3.25
Sm ₂ (Co,Fe,Cu) ₁₇	50	240	4.8
永磁铁氧体	0	28	∞

这种材料的缺点是温度系数较大,磁性能还不太高,居里温度较低,因此在精度要求高的场合,还不太适用。

1.2 永磁铁氧体发展过程

远在公元前,我国已发现指南针(司南),这是最早的永磁体,遂后将指南针用于航海术,这是永磁材料最早的应用。

至 1930 年,加藤、武井两博士发现了一种尖晶石($MgAl_2O_4$)结构的永磁体^[1,2,3],这是将钴铁氧体和铁铁氧体以 3 : 1 的比例,即 $CoFe_2O_4 : Fe_3O_4 = 75 : 25$ 为主组分制成的,他们称之为 OP 磁体。该磁体是将含有合成金属离子的溶液里加入碱,使金属呈氢氧化物形式沉淀,再将沉淀物洗净烘干,磨碎做成原料粉末,然后在 1kgf/cm^2 的压力下成型。为了防止铁铁氧体成分的氧化,将成型毛坯在约 $(101325/760)\text{Pa}$ (1 托)的低压下于 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度下烧结,烧结后冷却。在烧结和冷却过程中要进行高温磁化和磁场冷却的特殊处理,即在磁场内由 $500\sim 400^\circ\text{C}$ 冷却至室温,由图 1-1 表示①不在磁场内冷却,②在 16kA/m (200Oe)的磁场中冷却,③在 560kA/m (7000Oe)的磁场中冷却。由于这一操作,使 OP 磁体受到一种特异的磁化处理,这样经高温磁化后,OP 磁体即使在较弱的磁化作用下,也易于磁化而获得较大的矫顽力。图 1-2 示出 OP 磁体成分与磁性的关系。由图可见,磁体特性应根据原料粒子的大小、成型压力、烧结时减压程度以及烧结温度等的不同而不同。当条件相同时,一般来说,烧结温度愈高,则剩磁愈大,矫顽力愈小。因而,磁体性能受热处理条件的影响是 OP 磁体的一大特点。当磁体的矫顽力较大时性能比较稳定,如图 1-3 所示,它几乎不因温度、交流磁场等而引起退磁。烧结温度对 OP 磁体磁性能的影响如表 1-2 所示。受交流退磁的影响如图 1-4 所示。

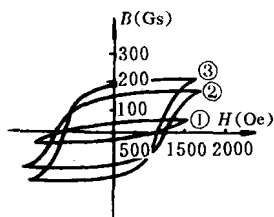


图 1-1 OP 磁体磁场冷却效果

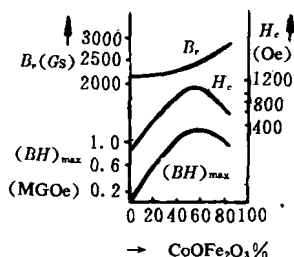


图 1-2 磁体成分与磁性的关系

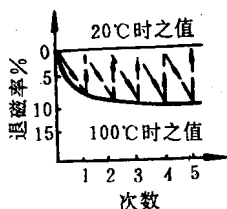


图 1-3 OP 磁体在 20℃ 到 100℃ 之间温度升降数次时的退磁情况

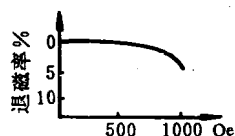


图 1-4 OP 磁体在受到 50Hz 交流退磁时退磁情况

表 1-2 烧结温度对 OP 磁体磁性能的影响

烧结温度 ℃	B_r		H_{cB}		$(BH)_{max}$	
	T	Gs	kA/m	Oe	kJ/m^3	MGOe
1000	0.246	2460	82.8	1040	9.15	1.15
1060	0.336	3360	50.9	640	8.99	1.31
1120	0.381	3810	31.0	390	7.88	0.99
1150	0.416	4160	19.9	250	4.30	0.54

这种材料由于含有氧离子使磁性离子的浓度变小,且磁性离子磁矩反向排列,因此饱和和磁化强度值及剩余磁化强度值均小。这种材料质脆,但在增加微量 As_2O_3 、 Bi_2O_3 及 BaHPO_4 后,其机械强度及磁性均有提高,外表也呈黑色光泽^[4,5,6]。OP 磁体经改进后的磁特性见表 1-3。

由于这种磁体质脆、工艺复杂,磁性能又不太高,并含钴,在技术上没有得到广泛应用。

自 1952 年菲利普公司的温特(J. J. Went)^[7]等人发现了相当于现今的各向同性钡铁氧体以后,上述磁体即被淘汰。1962 年又出现了磁场成型湿压工艺,发展至今日,工业生产的各向异性钡铁氧体的磁特性有了飞跃的提高。进入七十年代,在矫顽力、磁能积方面大大优于钡铁氧体的锶铁氧体大量投产,迅速扩大了永磁铁氧体的用途。

尤其在 1978 年后,铝镍钴类磁钢的主要原材料钴的价格上涨,更加促进了永磁铁氧体的发展。近来发展起来的稀土钴永磁、钕铁硼永磁,固然性能好,然而与原料来源丰富,成本低廉的铁氧体相比,它是不可能全部代替铁氧体的。由于本书主要介绍这类铁氧体,所以这里就不多述了。

表 1-3 改进后 OP 磁体磁特性

NO.	B.		H_{CB}		$(BH)_{max}$		备 注
	T	Gs	kA/m	Oe	kJ/m ³	MGOe	
1	0.220	2200	71.64	900	5.97	0.75	空气中磁冷
2	0.300	3000	71.64	900	11.14	1.40	减压磁冷
3	0.355	3550	79.60	1000	17.27	2.17	As ₂ O ₃ 0.3% [4]
4	0.345	3450	85.17	1070	15.44	1.94	BaHPO ₄ 0.1% [5]
5	0.600	6000	127.36	1600	31.84	4.0	[6]

1.3 永磁铁氧体在室温时的一般特性

晶体结构:磁铅石型 $Pb[Fe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}]O_{19}$, 晶体呈六角片状,易磁化方向与六角晶轴(c轴)平行,晶轴比约 5.9 : 23

组分: $MO_6Fe_2O_3$, M=Ba、Sr、Pb 及 Ca(有 La 存在时)单质或复合物

磁化强度来源:非补偿的反铁磁性(铁氧磁性)

每单位质量磁矩:约 $8.75 \times 10^{-5} \text{Wb} \cdot \text{m/kg}$ ($70 \text{G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$)

饱和磁化强度:约 0.475T(4750Gs,铁为 21500Gs)

矫顽力主要起因:磁晶各向异性

磁晶各向异性常数: $(3.3 \sim 3.7) \times 10^5 \text{J/m}^3$ [$(3.3 \sim 3.7)$

$\times 10^6 \text{erg/cm}^3$,铁为 $0.15 \times 10^6 \text{erg/cm}^3$]

剩磁感应温度系数: $-0.2\%/^{\circ}\text{C}$

回复磁导率: $1.05\sim 1.3$ 适合于大气隙的场源

居里温度: $450\sim 460^{\circ}\text{C}$

电阻率: $10^4\sim 10^6\Omega\cdot\text{m}$ ($10^6\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$)

理想单晶密度: $5300\text{kg}/\text{m}^3$ ($5.3\text{g}/\text{cm}^3$)

湿压磁场成型产品实际密度:

($4900\sim 5100$) kg/m^3 ($4.9\sim 5.1\text{g}/\text{cm}^3$)

形成单畴时临界尺寸: $1\mu\text{m}$

热胀系数 ($25\sim 450^{\circ}\text{C}$): 垂直于取向方向 $10\times 10^{-6}\text{cm}/\text{cm}\cdot\text{K}$

平行于取向方向 $14\times 10^{-6}\text{cm}/\text{cm}\cdot\text{K}$

热导率: $2.93\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ($0.007\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$)

气孔率: 5%

弹性模量: $18.62\times 10^{10}\text{Pa}$ ($1.9\times 10^6\text{kgf}/\text{cm}^2$)

泊松比 (poisson): 0.28

弯曲强度: 61.74MPa ($6.3\times 10^2\text{kgf}/\text{cm}^2$)

抗压强度: 882MPa ($9.0\times 10^3\text{kgf}/\text{cm}^2$)

抗拉强度: 34.3MPa ($3.5\times 10^2\text{kgf}/\text{cm}^2$)

使用温度范围: $-40\sim +85^{\circ}\text{C}$

材料特点: 不含 Ni, Co, Cr, 电阻率高, 比重小, 原材料来源广泛,
价格低廉, 制备工艺较简单

参考文献

- [1] 日本特许 110822(1932)
- [2] (日)电气学会志 53. 408(1933)
- [3] (日)工业化学杂志 36. 506(1933)
- [4] 中村弘等 粉体ぬよび粉末冶金 6. 155(1959)
- [5] R. B. Falk et al. 6Th Annual Conference on Magnetism and Magnetic materials (New york, Nov. 14~17. 1960)
- [6] T. Sato et al. proc. Int. Conf. Ferrites, p 72(1970)
- [7] J. J. Went et. al. philips tech. Rev. 13. 194(1952)

第二章 永磁铁氧体材料设计工艺的理化基础

永磁铁氧体包括钡铁氧体、锶铁氧体、铅铁氧体、钙铁氧体(有镧存在时)。目前应用最广的是钡铁氧体和锶铁氧体,两者均属六角晶系,易磁化轴在 $c[0001]$ 轴,具有磁铅石型结构,其分子式为 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ ($M=Ba, Sr$), 两者饱和磁化强度相当,因此本章常以钡铁氧体为例加以阐述。

2.1 化学组成和晶体结构

图 2-1 及表 2-1 示出六角晶系化合物的化学组成及某些结晶特性,表 2-2 示出其它有关化合物的结晶特性。

表 2-1 六角晶系铁磁化合物的化学式及结晶特性

组别	化学式	晶 格 常 数	
		a 轴(Å)	c 轴(Å)
M	$BaFe_{12}O_{19}$	5.9	23.2
W	$BaMe_2Fe_{18}O_{27}$	5.9	32.8
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	5.9	43.5
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	5.9	52.3
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{48}$	5.9	84.1
U	$Ba_3Me_2Fe_{30}O_{50}$	5.9	38.1

注: Me 其它二价金属

图 2-2 示出表 2-1M 型 $BaFe_{12}O_{19}$ 化合物结晶构造,单位晶胞包含 2 个分子,由 10 个氧离子层构成。10 个氧离子层又可分为两类:一类为“R”块,其中氧离子呈六角密堆积,共三层,其中一层,即

表 2-2 其它有关化合物的结晶特性

化合物	结晶系	晶格常数		磁性
		a 轴(Å)	c 轴(Å)	
BaO · 6Fe ₂ O ₃	六角晶	5.88	23.3	强磁性
BaO · Fe ₂ O ₃	四方晶	6.02	9.45	非强磁性
2BaO · Fe ₂ O ₃	立方晶	8.07		
SrO · 6Fe ₂ O ₃	六角晶	5.86	23.0	强磁性
SrO · 4Fe ₂ O ₃	六角晶	5.86	23.0	强磁性
7SrO · 3Fe ₂ O ₃	立方晶	15.45		非强磁性
PbO · 6Fe ₂ O ₃	六角晶	5.88	23.02	β相强磁性
PbO · 5Fe ₂ O ₃	六角晶	5.88	23.02	β相强磁性
PbO · 2Fe ₂ O ₃	六角晶	5.94	23.57	γ相非磁性
2PbO · Fe ₂ O ₃	正方晶	7.79	15.85	δ相非磁性
2CaO · 5Fe ₂ O ₃	六角晶	6.01	22.40	强磁性
CaO · 2Fe ₂ O ₃	六角晶	5.99	31.12	强磁性
4CaO · 7Fe ₂ O ₃	六角晶	6.0	95.0	α相强磁性
4CaO · 2FeO · 9Fe ₂ O ₃	六角晶	6.0	62.3	γ相强磁性
CaO · Fe ₂ O ₃	斜方晶	a=9.23 b=10.71	3.02	非磁性
2CaO · Fe ₂ O ₃	斜方晶	a=5.64 b=14.68	5.39	非磁性

每第五氧离子层中的一个氧离子被一个钡离子所取代,含钡的一层叫中间层。每一个单位晶胞中有两个中间层,其上下两层,都是六角密堆积;另一类为不含 Ba^{2+} 的“S”块,氧离子按尖晶石面心立方排列,但六角的 c 轴恰为尖晶石的 $[111]$ 轴,共两层氧离子。图 2-2 左侧数字表示与 c 轴相垂直的 13 个横截面。 Fe^{3+} 离子处于“R”块及“S”块的氧间隙中,共有五种不同晶位, $2a$ 、 $4f_2$ 、 $12K$ 为八面体晶位, $4f_1$ 为四面体晶位, $2b$ 为由五个 O^{2-} 离子构成的六面体晶位。处于八面体及四面体晶位的 Fe^{3+} 受到与尖晶石中相似的立方对称晶场作用,而处于 $2b$ 晶位的 Fe^{3+} 受到的晶场却有三角对称性,对称轴为 c 轴。这种低对称性的 $2b$ 晶位的存在是永磁铁氧体晶体结构的主要特征。图 2-3 示出 13 个横截面中离子分布情形,图 2-2、2-3 两图符号意义相同,在 3、5、7 截面上下均有铁离子,表 2-3 示出钡铁氧体单位晶胞中各离子的坐标。

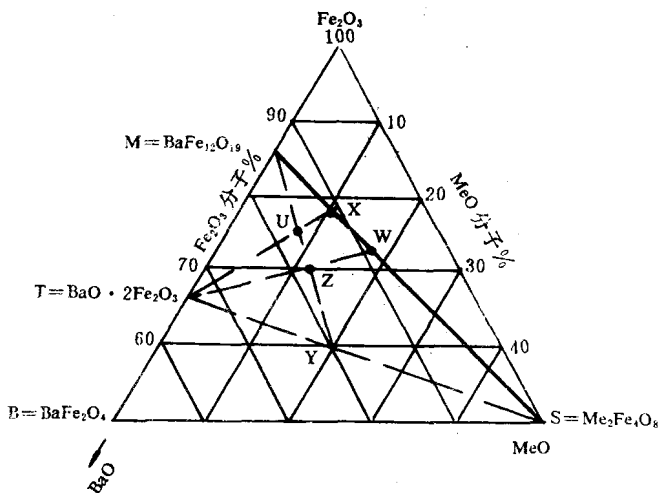


图 2-1 铁氧体的化学组成

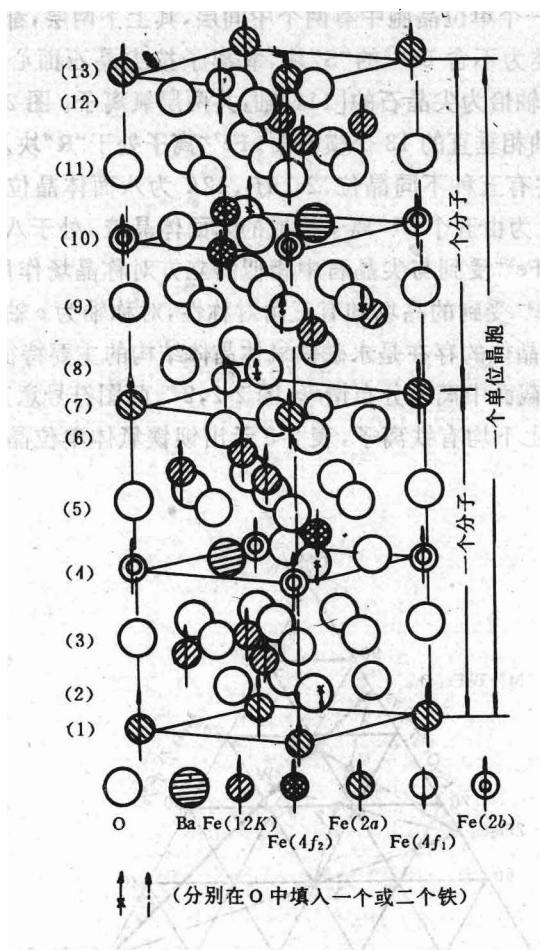


图 2-2 钡铁氧体的结晶构造