



Magnetic Medical Materials

# 磁性医药材料

唐劲天◎主编

清华大学出版社

# 磁性医药材料

Magnetic Medical Materials

主 编 唐劲天

清华大学出版社  
北 京

## 内 容 简 介

本书从各个方面详细描述了磁性医药材料的发展历史、理论研究、生物医学基础、临床应用等,同时分别介绍了磁性植入材料、磁感应治疗用磁性介质、磁性医药材料的生物相容性以及磁性医药材料在中医和中药方面的应用,并对磁性医药材料的发展前景进行了总结和展望。

本书读者对象为医学、药学、材料等相关专业的教师、学生、研究人员、从业人员。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

## 图书在版编目(CIP)数据

磁性医药材料/唐劲天主编. --北京:清华大学出版社,2012.10

ISBN 978-7-302-24510-0

I. ①磁… II. ①唐… III. ①生物医学工程—磁性材料—研究 IV. ①R318.08

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第007712号

责任编辑:李 君

封面设计:

责任校对:刘玉霞

责任印制:

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦A座 邮 编: 100084

社总机: 010-62770175 邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, [c-service@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:c-service@tup.tsinghua.edu.cn)

质量反馈: 010-62772015, [zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn)

印刷者:

装订者:

经 销: 全国新华书店

开 本: 185mm×260mm

印 张: 14.25

插 页: 4

字 数: 363千字

版 次: 2012年10月第1版

印 次: 2012年10月第1次印刷

印 数: 1~2000

定 价: 60.00元

产品编号:

# 编委名单

(以姓氏笔画为序)

|     |                         |
|-----|-------------------------|
| 王旭飞 | 复旦大学现代物理研究所             |
| 王晓文 | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 刘睿婷 | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 李颖  | 中国农业大学生物学院              |
| 李利亚 | 卫生部中日友好医院               |
| 张扬  | 中国农业大学生物学院              |
| 张晓冬 | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 赵凌云 | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 敖强  | 清华大学第二附属医院              |
| 高福平 | 国家纳米科学中心                |
| 唐涛  | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 唐劲天 | 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所     |
| 扈玉玲 | 北京有色金属研究总院有研亿金新材料股份有限公司 |
| 缪卫东 | 北京有色金属研究总院有研亿金新材料股份有限公司 |

# 参编人员

(以姓氏笔画为序)

于悦 北京双鹤药业研究院  
王宇瀛 清华大学工程物理系医学物理与工程研究所  
方玉 University of Michigan  
史欢欢 北京迈迪顶峰医疗科技有限公司  
刘杰 北京中医药大学中药学院  
闫妍 北京市科委生物中心  
江薇 北京中医药大学中药学院  
阳兵 北京中医药大学中药学院  
李立 中南大学湘雅医学院  
佟洁琼 北京中医药大学中药学院  
杨帆 北京中医药大学东方学院  
杨欣 贵阳市第一人民医院  
余海霞 北京中医药大学中药学院  
张丹 北京中医药大学中药学院  
张明珠 北京迈迪顶峰医疗科技有限公司  
张洁英 北京中医药大学中药学院  
陈娜 北京中医药大学中药学院  
欧阳伟炜 贵阳医学院肿瘤医院  
郑雅婧 北京中医药大学中药学院  
姚竹 中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所  
赵稚薇 北京中医药大学中药学院  
郭振东 北京中医药大学中药学院  
徐娜 北京中医药大学中药学院  
徐小雨 北京迈迪顶峰医疗科技有限公司  
唐艳萍 北京中医药大学中药学院  
黄昌硕 北京中医药大学中药学院  
蔡元元 北京中医药大学中药学院  
阚思行 北京中医药大学中药学院  
颜婷 北京中医药大学中药学院  
霍美俊 北京迈迪顶峰医疗科技有限公司  
冀曼 北京中医药大学中药学院

在医疗卫生领域，磁性材料已得到了深入的研究和广泛的应用。古语有云，磁石可以“潜阳纳气，镇惊安神”。作为大自然赐予人类的天然产物，从中国古代开始，磁性材料就被勤劳智慧的劳动人民应用于治疗疾患。到了医疗技术逐渐发达的今天，磁性医药材料的研究和应用获得了极大的发展，产生了许多学科分支，并且应用变得更加规范化，无论技术还是理论都有着长足的进步。

当前，世界各国都在积极开展对磁性医药材料的各项基础理论、生物医学与临床应用的研究，取得了包括 MRI、血管支架等在内的丰硕成果。我国科学家和医务工作者也在此领域开展了一系列卓有成效的工作，掌握了很多磁性材料的新技术，能够研发包括核磁等世界水平的设备。磁性材料在医药领域已经占有重要的位置，并且具备了一套完整的体系。因此，有必要编辑出版一部系统、完整地介绍磁性医药材料的书籍，以便给予在此领域以及相关领域进行研究和应用工作的学者们比较专业化的参考资料，同时也是对磁性医药材料的研究和发展现状的一个总结与归纳，以求我国的磁性医药材料研究和核磁产业能够健康和快速的发展，赶超世界先进水平。

本书从多个方面详细描述了磁性医药材料的发展历史、理论研究、生物医学基础、临床应用等，同时分别介绍了磁性植入材料、磁感应治疗用磁性介质、磁性医药材料的生物相容性以及磁性医药材料在中医和中药方面的应用，并对磁性医药材料的发展前景进行了总结和展望。参与本书编写的专家学者来自于医学、药学、生物学、材料学、工程学等各个专业领域，在编写过程中主要参考了国内外权威书籍、文献以及研究成果，并融合了清华大学医疗新技术研究室的一些最新的研究结果。由于编者水平有限，书中必然有不少纰漏与错误之处，望广大读者和专家多多批评指正。

值此出版之际，我要感谢参与的各位专家和学者利用他们宝贵的时间编写本书的各个章节，并精益求精地反复进行修改；感谢在清华大学学习的所有同学们，他们在老师的带领下积极参与本书的资料收集和撰写，并且将多年的研究成果展现出来；感谢本书的编写秘书方玉同学为此付出了大量的心血；感谢国家自然科学基金委、科技部、北京市科委、卫生部、人保部和清华大学多年来对本研究室的关怀、资助与支持。

本研究室的定位是以解决临床问题为导向，以创新医疗技术为目标。我们希望能够创新更多、更好的实用医疗技术，为推动我国医疗技术的发展做出贡献。

唐劲天

2012 年 3 月于北京

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 第1章 磁性医药材料概论 .....                | 1  |
| 第1节 磁性材料的理论基础 .....               | 1  |
| 一、物质的磁性 .....                     | 1  |
| 二、铁磁材料的基本特征 .....                 | 2  |
| 三、铁磁材料自发磁化的物理机制 .....             | 3  |
| 四、铁磁晶体内的相互作用能和磁畴结构形成 .....        | 3  |
| 五、铁磁材料的技术磁化 .....                 | 4  |
| 六、铁磁材料的动态磁化 .....                 | 8  |
| 七、磁化损耗的物理机制 .....                 | 10 |
| 第2节 磁性医药材料的发展历史 .....             | 12 |
| 一、引言 .....                        | 12 |
| 二、近代磁性材料的发展历程 .....               | 12 |
| 三、磁性材料在传统医学领域中的发展历史 .....         | 13 |
| 四、磁性材料在现代医药领域的发展历史 .....          | 14 |
| 第3节 磁性医药材料的应用现状 .....             | 17 |
| 一、磁性医药材料在肿瘤治疗中的应用 .....           | 17 |
| 二、磁性医药材料在临床磁共振成像中的应用 .....        | 21 |
| 三、磁性医药材料在细胞分离、细胞移植及免疫分析中的应用 ..... | 23 |
| 四、磁性医药材料在蛋白酶的吸附及固定化方面的应用 .....    | 24 |
| 五、磁性医药材料在基因治疗方面的应用 .....          | 24 |
| 六、其他应用 .....                      | 25 |
| 第4节 磁性医药材料的发展前景 .....             | 27 |
| 一、磁性纳米颗粒尺寸的可控性 .....              | 27 |
| 二、表面修饰分子 .....                    | 28 |
| 三、靶向性 .....                       | 30 |
| 四、药物控释 .....                      | 31 |
| 五、载体对药物性质的影响 .....                | 31 |
| 第2章 常见磁性植入材料的制备方法 .....           | 34 |
| 第1节 磁性医药材料的分类 .....               | 34 |
| 一、磁感应热疗介质 .....                   | 34 |
| 二、药物载体 .....                      | 35 |
| 三、生物工程方面的应用 .....                 | 36 |
| 四、医学检测与诊断 .....                   | 38 |

|                      |    |
|----------------------|----|
| 五、组织工程方面的应用          | 38 |
| 六、小结                 | 38 |
| 第2节 磁性医药材料的主要性质表征    | 39 |
| 一、纳米磁性材料             | 39 |
| 二、肿瘤治疗用铁磁热籽          | 43 |
| 三、磁性动脉栓塞热疗介质         | 44 |
| 第3节 热籽与磁流体的制备        | 45 |
| 一、热籽的制备              | 46 |
| 二、磁流体的制备             | 48 |
| 第3章 磁感应治疗用磁性介质       | 55 |
| 第1节 腔道支架材料           | 55 |
| 一、腔道支架材料的要求          | 55 |
| 二、腔道支架的分类            | 56 |
| 三、腔道支架材料的种类          | 56 |
| 四、支架磁性涂层材料           | 60 |
| 五、磁场响应支架材料的研究展望      | 61 |
| 第2节 磁感应治疗热籽材料        | 62 |
| 一、用于制作磁介质的磁性材料       | 62 |
| 二、铁磁体的损耗及温度控制        | 63 |
| 三、热籽材料性能             | 64 |
| 四、热籽进入组织途径           | 65 |
| 五、热籽植入热疗技术的优点及问题     | 65 |
| 六、磁感应加温治疗的动物实验研究     | 66 |
| 七、热籽磁感应加温治疗恶性肿瘤的临床研究 | 71 |
| 第3节 肿瘤介入治疗磁性栓塞材料     | 78 |
| 一、磁控血管内微球栓塞治疗        | 79 |
| 二、磁颗粒介导动脉栓塞热疗        | 80 |
| 三、小结                 | 83 |
| 第4节 磁性纳米材料           | 85 |
| 一、纳米效应               | 86 |
| 二、磁性纳米材料分类           | 87 |
| 三、磁性纳米材料的制备方法        | 89 |
| 四、结语                 | 91 |
| 第5节 纳米靶向制剂           | 92 |
| 一、纳米靶向制剂的定义          | 92 |
| 二、纳米靶向制剂的分类          | 92 |
| 三、纳米靶向制剂的应用          | 93 |
| 四、展望                 | 96 |
| 第4章 磁性医药材料的生物相容性     | 99 |
| 第1节 生物相容性的概念与定义      | 99 |
| 一、生物相容性的研究历史         | 99 |



|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 二、生物相容性的种类 .....           | 102 |
| 第 2 节 磁性医药材料的血液相容性 .....   | 103 |
| 一、凝血 .....                 | 103 |
| 二、溶血 .....                 | 104 |
| 三、提高血液相容性的技术 .....         | 105 |
| 四、评价血液相容性实验方法技术路线 .....    | 105 |
| 五、磁性医药材料溶血实验方法 .....       | 107 |
| 六、一些主要磁性医药材料的血液相容性研究 ..... | 107 |
| 第 3 节 磁性医用材料的组织相容性 .....   | 108 |
| 一、引言 .....                 | 108 |
| 二、医用材料的组织反应 .....          | 108 |
| 三、影响医用材料组织反应的因素 .....      | 110 |
| 四、组织相容性的评价方法 .....         | 111 |
| 五、医用磁性纳米材料的组织相容性 .....     | 111 |
| 第 4 节 磁性医药材料的表面功能化 .....   | 114 |
| 一、生物医药材料表面性质与生物相容性 .....   | 115 |
| 二、常用的表面功能化材料 .....         | 116 |
| 三、磁性医药材料的表面功能化 .....       | 117 |
| 第 5 节 生物医学材料的评价 .....      | 126 |
| 一、生物医学材料生物学评价程序 .....      | 127 |
| 二、生物安全性评价项目的选择 .....       | 129 |
| 三、生物安全性评价方法的进展及趋势 .....    | 132 |
| 第 5 章 磁性医药材料的应用 .....      | 134 |
| 第 1 节 磁性载药系统 .....         | 134 |
| 一、前言 .....                 | 134 |
| 二、磁性药物靶向治疗的研究历史 .....      | 134 |
| 三、磁性载药系统的组成和制备方法 .....     | 134 |
| 四、常见的磁性载药系统 .....          | 135 |
| 第 2 节 磁性细胞分离技术 .....       | 142 |
| 一、磁性细胞分离技术的原理 .....        | 143 |
| 二、磁性细胞分离技术的应用 .....        | 144 |
| 第 3 节 磁转染 .....            | 148 |
| 一、磁转染概念 .....              | 148 |
| 二、磁转染过程与机制 .....           | 148 |
| 三、磁转染特点 .....              | 150 |
| 四、磁转染分类 .....              | 151 |
| 五、磁转染上市商品一览 .....          | 156 |
| 六、总结 .....                 | 156 |
| 第 4 节 磁性材料与组织修复 .....      | 157 |
| 一、概述 .....                 | 157 |
| 二、外用电场或磁场治疗技术 .....        | 158 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 三、磁性植入材料 .....                  | 161 |
| 第 5 节 MRI 显影增强剂 .....           | 166 |
| 一、磁共振成像的基本原理及发展简介 .....         | 166 |
| 二、MRI 显影增强的基本原理 .....           | 167 |
| 三、MRI 对比剂的分类及临床应用特点 .....       | 167 |
| 四、MRI 对比剂的研究现状 .....            | 170 |
| 五、当前 MRI 显影增强剂存在的问题及其发展趋势 ..... | 172 |
| 第 6 节 磁感应热疗介质 .....             | 173 |
| 一、磁性粒子在肿瘤治疗中的应用 .....           | 174 |
| 二、磁性粒子在医学细胞或生物分子的分离纯化中的应用 ..... | 178 |
| 三、磁性粒子的靶向药物（生物导弹技术） .....       | 178 |
| 四、磁性粒子在医学检测与诊断中的应用 .....        | 179 |
| 五、磁性粒子在组织工程方面的应用 .....          | 179 |
| 六、问题和展望 .....                   | 180 |
| 第 7 节 磁性医药材料的其他应用 .....         | 181 |
| 一、磁性微粒用于蛋白质的检测分析 .....          | 181 |
| 二、磁性微粒用于病毒的富集纯化 .....           | 183 |
| 第 6 章 磁性医药材料与中医药 .....          | 185 |
| 第 1 节 磁性医药材料与中医 .....           | 185 |
| 一、历史溯源 .....                    | 185 |
| 二、磁性材料在传统手段针灸中的应用 .....         | 187 |
| 三、磁性材料在现代手段针灸中的应用 .....         | 190 |
| 第 2 节 磁性材料和中药 .....             | 193 |
| 一、中药发展史中的磁性材料 .....             | 193 |
| 二、中药应用磁性材料的发展状况 .....           | 196 |
| 三、磁性材料与中药的现代发展 .....            | 197 |
| 第 7 章 生物合成的磁性纳米材料——磁小体 .....    | 204 |
| 第 1 节 趋磁细菌与细菌磁小体 .....          | 204 |
| 一、趋磁细菌 .....                    | 204 |
| 二、细菌磁小体的特征 .....                | 204 |
| 三、磁小体的分离纯化及检测指标 .....           | 205 |
| 第 2 节 磁小体作为药物载体的应用 .....        | 207 |
| 一、细菌磁小体用作靶向纳米药物载体的优越性 .....     | 207 |
| 二、细菌磁小体载药的种类 .....              | 207 |
| 三、细菌磁小体载药的策略 .....              | 210 |
| 四、构建磁小体-抗癌药物体系研究进展 .....        | 212 |
| 第 3 节 细菌磁小体的生物安全性 .....         | 215 |



# 第 1 章 磁性医药材料概论

## 第 1 节 磁性材料的理论基础

作为分析磁性纳米颗粒构成的铁磁体磁学性能和交变磁化损耗产热机制的物理基础，本节首先对铁磁材料的一般磁性理论做一简要介绍。

### 一、物质的磁性

宏观物质置于外磁场中将发生磁化，被磁化物质广义上均可称为磁体，其磁化强度  $M$  和磁场强度  $H$  的关系描述为  $M = \chi H$ ， $\chi$  定义为物质的磁化率。根据磁体的磁化率大小和符号分类，常见物质的磁性分为如下五种：

1. 顺磁性 在外磁场作用下，物质内感生出与外场方向一致的原子磁矩取向排列，因而在宏观上产生与磁化磁场相同方向的磁化强度，磁化率  $\chi_p > 0$ ，但通常数值很小，仅为  $10^{-5} \sim 10^{-3}$ ，只显示出微弱磁性，称之为顺磁性。

2. 抗磁性 某些物质在外磁场作用下，原子系统会感生出与外场  $H$  反向的磁矩，从而在物质内部产生与外加磁场反向的磁化强度，磁化率  $\chi_d < 0$ ，一般约为  $-10^{-6}$ 。这种物质称为抗磁性物质。

3. 反铁磁性 另有一类物质，当温度达到某个临界温度  $T_N$ （Néel 温度）之上时，其磁化率与温度的关系与顺磁性物质相似。但是当温度低于  $T_N$  时，磁化率不是继续增大而是降低，并逐渐趋于定值。因此，此类物质的磁化率在温度为  $T_N$  处有最大值， $T_N$  称为奈尔温度。上述磁性称为反铁磁性。

4. 铁磁性 与上面三种物质的磁性不同，铁磁性材料是在很小的磁场作用下就能被磁化到饱和，其磁化率  $\chi_f > 0$ ，而且数量级高达  $10^1 \sim 10^6$ ，磁化强度  $M$  和磁场强度  $H$  的关系是复杂的函数关系，且在反向磁化时，磁化曲线还会出现磁滞现象。物质内部的原子磁矩是按区域自发平行取向的，这种磁性称为铁磁性。

5. 亚铁磁性 另有一类物质，它们的宏观磁性与铁磁性相同，仅仅是磁化率的数量级略低，约  $10^0 \sim 10^3$ 。它们的内部磁结构却与反铁磁材料相同，但是单位体积内反向排列的磁矩数量不相等，所以，亚铁磁性实际上是未完全抵消的反铁磁结构所体现的铁磁性，铁氧体就是一种典型亚铁磁物质。

五种典型磁性的微观磁矩排列如图 1-1-1 所示。

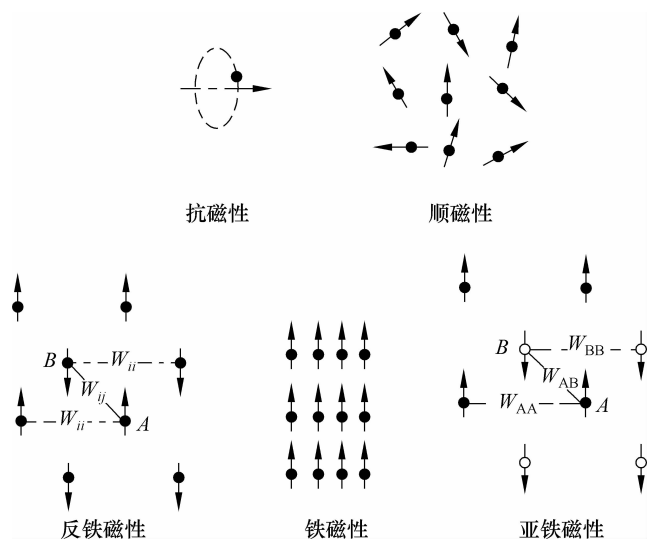


图 1-1-1 五种磁性的原子磁矩微观排列

## 二、铁磁材料的基本特征

上文中已提到铁磁性物质的基本特点，总体而言，铁磁性物质的宏观磁性有如下特征。

第一，铁磁性物质内部存在按磁畴分布的自发磁化，自发磁化和磁畴是铁磁性（亚铁磁性）物质的基本特征。铁磁性物质内部的原子磁矩，在某种作用下，克服热运动的无序效应进行有序的一致取向，但又按照不同的小区域进行分布。这种通过物质内自身“某种作用”将磁矩排列为有序取向，称自发磁化。这里所谓的某种作用，即铁磁性物质内产生自发磁化的物理机制，它涉及量子效应。自发磁化的小区域称为磁畴，其内原子磁矩有序排列。一个磁畴内自发磁化强度的平均值以  $M_s$  表示，各磁畴间  $M_s$  的方向则是随机取向排列的，因此铁磁体在无外场作用的情况下，宏观上不表现出磁化强度。典型的自发磁化按磁畴的分布如图 1-1-2 所示。

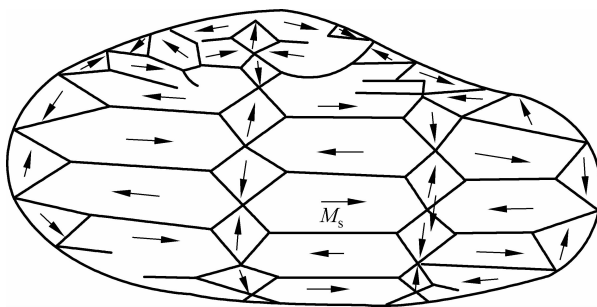


图 1-1-2 铁磁性物质内部自发磁化按磁畴的分布

第二，铁磁性物质的磁化率  $\chi_f$  很大，可达  $10^1 \sim 10^6$  量级。例如软磁材料，外加磁场只需  $10^2$  A/m 量级即可使其达到饱和磁化。由于原子磁矩在各个磁畴内形成取向一致的自发磁化，各磁畴  $M_s$  方向虽然不一致，但只要受到外磁场的作用，即使外场很小，也能起到调整磁畴  $M_s$  取向的作用，这就是铁磁材料易被磁化饱和，且具有很大磁化率的物理原因。

第三,铁磁性物质的磁化强度与磁场强度之间不是单值函数关系,显示出磁滞现象,具有剩余磁化强度。铁磁性物质的磁化曲线和磁滞回线如图 1-1-4~图 1-1-6 所示。

第四,铁磁性物质有一个磁性转变温度称为居里温度,以  $T_c$  表示。在  $T_c$  以上,铁磁性消失,呈现顺磁性,其磁化率服从居里-外斯定律:

$$\chi_f = \frac{C}{T - T_c} \quad (1-1-1)$$

式中,  $C$  是居里常数;  $T_c$  是铁磁性物质的居里温度。在  $T_c$  以下,表现出铁磁性,随着温度升高,饱和磁化强度逐渐降低,达到  $T_c$  时,铁磁性消失。而当温度  $T \ll T_c$  时,铁磁体的低温磁化强度服从布洛赫的  $T^{3/2}$  定律。

第五,铁磁性物质在磁化过程中,表现出磁晶各向异性、磁致伸缩和静磁能量现象。同一铁磁物质的单晶体,其磁化曲线随晶轴相对外场方向的不同而有所差别,磁性随晶轴取向而异,称之为磁晶各向异性。一般用磁晶各向异性常数  $K$  表示其各向异性的强弱。铁磁性物质伴随磁化,其长度和体积同时发生变化,这种现象称为磁致伸缩。磁各向异性和磁致伸缩是铁磁材料的两个重要的基本现象。

### 三、铁磁材料自发磁化的物理机制

为了解释铁磁性物质自发磁化的物理机制,即在磁畴大小范围内原子或离子磁矩自发取向有序排列的物理机制,1907 年,外斯在朗之万顺磁性理论的基础上提出了分子场假说的唯象解释,尔后,奈尔又提出并建立了反铁磁性与亚铁磁性的分子场理论。铁磁材料分子场理论的两个重要假设内容如下。

#### (一) 分子场假设

铁磁性物质在一定温度范围内 ( $0\text{ K} \sim T_c$ , 其中,  $K$ : 温度的一种单位。 $0\text{ K}$  代表绝对零度,等于  $-273.16^\circ\text{C}$ ), 存在与外加磁场无关的自发磁化。导致自发磁化的原因,推测为铁磁性物质内存在着某种分子场。这个分子场的大小达到  $10^9\text{ A/m}$  量级,原子磁矩在分子场的作用下,自发地平行一致取向,即假设铁磁物质磁畴内原子磁矩克服热运动的无序效应而形成取向一致排列,不是由于外加磁场,而是分子场所引起的。

#### (二) 磁畴假设

假设自发磁化是按区域分布的,各个自发磁化区成为磁畴。在无外场时,各磁畴内都是自发磁化到饱和,但各个磁畴自发磁化的取向是无规则的分布,从而使铁磁材料的宏观总磁矩等于零。当施加外磁场时,由于磁畴内自发磁化方向的改变或磁畴壁的移动,从而表现出各种宏观磁行为。

理论和实验研究均已证明,上述分子场理论的两个假设是正确的。1928 年,海森堡把量子力学中电子之间的交换作用同电子自旋的相对取向联系起来,正确解释了铁磁体内自发磁化产生磁有序现象的物理机制,所谓分子场,实际上是与电子之间交换作用的一种平均场近似。关于铁磁材料自发磁化机制的磁有序量子理论,本文不做详细介绍。

### 四、铁磁晶体内的相互作用能和磁畴结构形成

根据磁有序理论,在居里温度以下,当铁磁体内不同原子间的电子自旋存在交换作用并

且交换积分  $A > 0$  时, 近邻原子磁矩取向相同, 产生自发磁化。每个磁畴内自发磁化取向一致, 但是不同磁畴间的自发磁化取向则各不相同, 因而相互抵消, 不显示宏观磁性。一个典型的磁畴宽度约  $10^{-3}$  cm 量级, 内部包含大约  $10^{14}$  个磁性原子。

磁畴的产生及其结构都是由系统总的自由能等于极小值这一热力学基本原理决定的。假设铁磁体的总自由能为

$$F = U - TS \quad (1-1-2)$$

其中,  $U$  为磁性体的内能;  $T$  为温度;  $S$  为磁性体的熵。当温度远低于居里温度时 ( $T \ll T_c$ ),  $TS$  的量值及其变化不大, 可以忽略, 因此近似有

$$F = U \quad (1-1-3)$$

即在这一条件下, 自由能与内能相等。与磁化状态有关的内能主要包括: ① 电子自旋间的交换能  $F_{ex}$ ; ② 铁磁晶体的磁晶各向异性能  $F_k$ , 它是由晶体场与轨道电子间的作用、电子的轨道磁矩与自旋磁矩间相互作用的耦合效应产生的; ③ 磁性体与弹性的相互作用能, 记为  $F_\sigma$ , 它是磁性与形变的耦合作用能, 包括磁弹性能与应力能; ④ 外磁场能  $F_H$ , 它是磁性体受外磁场作用所具有的能量; ⑤ 退磁场能  $F_d$ , 铁磁体被磁化后在其表面或内部不均匀处将产生磁荷, 这种面磁荷或体磁荷在铁磁体内所产生的磁场称为退磁场。退磁场与铁磁体磁化强度相互作用能为退磁场能。综上所述, 铁磁晶体内的自由能  $F$  可表示为如上各种作用能的总和, 即

$$F = F_{ex} + F_k + F_\sigma + F_H + F_d \quad (1-1-4)$$

关于铁磁晶体内磁畴结构形成的原因, 可以从能量的角度定性分析: 交换作用使近邻原子自旋磁矩取向相同, 造成自发磁化; 磁晶各向异性能使自发磁化的方向保持在易磁化轴方向。因此, 当整个晶体自发磁化到饱和并且磁化矢量沿晶体的某易磁化轴方向时, 以上两种能量都达到极小值。也就是说, 交换能和磁晶各向异性不会导致磁性体内磁畴产生。但是, 所有实际的铁磁晶体都有一定的大小和形状, 整个晶体均匀磁化的结果必然在其两端产生磁荷, 磁荷产生的退磁场将使退磁场能增加, 为了减少退磁场能, 晶体内部的自发磁化只能分为若干磁畴分布, 以使晶体内自由能保持极小值, 这就是铁磁晶体内磁畴形成的主要原因。其次, 晶体中应力分布不均匀也是磁畴形成的一个原因, 在应力急剧变化的地方, 磁化矢量的方向也随之发生变化, 形成磁畴。但是, 两个相邻磁畴界壁的存在又需要增加一定的能量, 称为畴壁能, 因此自发磁化区域的形成并不是无限细分的, 而是以畴壁能和退磁场能的消长相加等于极小值为条件。一般情况下, 铁磁晶体内磁畴可以分为两类: 一类是晶体内部的基本畴结构, 比较简单; 另一类是晶体表面的各种畴结构, 表面畴结构往往是十分复杂的。

## 五、铁磁材料的技术磁化

铁磁性材料处于磁中性状态时, 在比磁畴尺寸大得多的任何区域内, 其宏观磁感应强度和磁场强度均为零。在外磁场作用下, 磁性材料内发生磁畴转动或畴壁移动, 原有的磁畴缩小至消失, 代之产生新的磁畴结构, 使材料从磁中性状态变到所有磁畴都取外磁场方向的饱和磁化状态, 称为磁化过程; 从磁饱和状态施加反向磁场, 使材料回到磁中性的退磁状态的过程, 称为反磁化过程。铁磁材料的静态磁化过程包括技术磁化和内禀磁化。技术磁化指铁磁体在外磁场作用下通过畴壁位移和磁畴转动实现宏观磁化的过程。内禀磁化指铁磁体被技术磁化到饱和后, 强磁场使磁畴内的磁化强度进一步发生变化的过程。这里只介绍外磁场作

用下的技术磁化过程。

### (一) 基本磁化过程

磁体起始状态为磁中性，且磁场强度从零逐渐增加的准静态磁化过程所得到的磁化曲线为起始磁化曲线。一条典型的磁化曲线包含五个特征部分，见图 1-1-3。图中  $H$  为外加磁场强度， $M$  为铁磁体磁化强度。

(1) 起始或可逆部分：当外磁场强度很小时，磁化过程主要来自畴壁的可逆位移，相应磁化曲线基本上为直线（图 1-1-3 (1) 所示，即  $O \sim a$  部分） $M-H$  关系及相应磁感应强度的  $B-H$  关系为线性关系，即

$$M = \chi_i H, \quad B = \mu_0 \mu_i H \quad (1-1-5)$$

式中， $\chi_i$  为起始磁化率； $\mu_i$  为起始磁导率； $B$  为磁感应强度。根据电动力学， $\mu_i$  与  $\chi_i$  的关系为

$$\mu_i = 1 + \chi_i \quad (1-1-6)$$

(2) 瑞利 (Rayleigh) 部分：当磁场强度比起始磁化阶段稍大时，起始磁化阶段的线性关系就不再成立，此时的磁化曲线可由瑞利方程描述（图 1-1-3 (2) 所示，即  $a \sim b$  部分），即

$$M = \chi_i H + \frac{1}{8\pi} b H^2 \quad (1-1-7)$$

$$B = \mu_0 (\mu_i H + b H^2) = \mu_0 \mu H$$

式中， $\mu = (\mu_i + bH)$ ； $b$  为瑞利常数。

(3) 非线性部分：当磁场强度超过瑞利部分，进一步增加到中等强度，材料的磁化强度和相应的磁感应强度都将出现非线性的急剧增加（图 1-1-3 (3) 所示，即  $b \sim c$  部分）。这一过程主要来自内部磁畴不可逆位移的贡献，畴壁的不可逆位移磁化过程将出现巴克豪森跳跃 (Barkhausen jumps)。这一部分获得的磁化率或磁导率将出现最大值  $\chi_{\max}$  或  $\mu_{\max}$ 。

(4) 趋近饱和部分：当磁场强度继续增大，磁化曲线仍表现为弱的非线性，但增势减小（如图 1-1-3 (4) 所示，即  $c \sim d$  部分）。此段磁化曲线主要来自可逆磁畴转动的贡献。如果再进一步增加磁场强度，不可逆磁畴转动磁化将起主要作用，曲线将通过拐点，最后达到饱和磁化状态。这时的畴壁位移和畴壁转动两种磁化机制都相继结束。这一部分具有普遍规律性，即趋近饱和定律，如式 1-1-8，式中， $a$  和  $b$  是与材料性质有关的常数。

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots \right) + \chi_p H \quad (1-1-8)$$

(5) 顺磁部分：磁化到饱和状态之后，磁化强度  $M$  已增加到很强的值，磁化曲线将出现顺磁磁化部分（如图 1-1-3 (5) 所示，即  $d$  点之后部分）。这是由于，尽管饱和磁化后所有自发磁化的磁畴都取向一致排列，但磁畴内部通过交换作用形成的原子磁矩有序排列，在一定温度下，仍然会受到热扰动的影响而使自发磁化强度减弱。因此，饱和磁化以后的铁磁体在磁场进一步增加时，材料的磁化强度会由于磁场强度的增加而克服热扰动对自发磁化的影响，使得磁畴内的磁化强度有一定程度增加，此时的磁化曲线基本趋于水平，这种磁化过程称为顺磁磁化过程。式 1-1-8 中  $\chi_p H$  项即对应了这一磁化阶段，顺磁磁化率  $\chi_p$  是很小的。

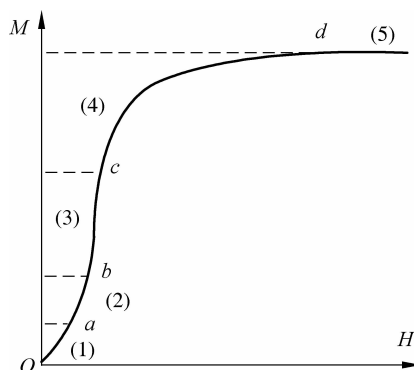


图 1-1-3 典型的铁磁材料磁化曲线

## (二) 磁化的物理机制

如前所述, 磁性材料的磁化, 实质上是材料在外场作用下内部的磁畴结构发生变化, 并呈现出来的宏观磁学效应。铁磁晶体内沿外加磁场强度  $H$  方向磁化强度  $M_H$  可以表示为

$$M_H = \sum_i M_s V_i \cos \varphi_i \quad (1-1-9)$$

式中,  $M_s$  为磁畴内的自发磁化强度;  $V_i$  为材料内第  $i$  个磁畴的体积;  $\varphi_i$  是第  $i$  个磁畴的自发磁化强度  $M_s$  与外加磁场  $H$  方向之间的夹角;  $\sum_i$  表示对整块材料内所有磁畴沿外场方向投影的磁化强度求和。

当外磁场强度  $H$  改变  $\Delta H$  时, 与  $\Delta H$  相对应的磁化强度的改变量为  $\Delta M_H$ 。由式 1-1-9 可以看出, 磁化强度的变化可能来自三方面的贡献: ① 磁畴体积  $V_i$  发生变化的  $\Delta V_i$  对  $\Delta M_H$  的贡献; ② 磁畴的自发磁化强度  $M_s$  与磁场强度  $H$  的方向夹角  $\varphi_i$  的变化  $\Delta \varphi_i$  引起的  $\Delta M_H$  的变化; ③ 磁畴内自发磁化强度  $M_s$  本身大小的改变  $\Delta M_s$  导致的  $\Delta M_H$  的变化。因此, 磁化过程引起磁化强度总的改变可以表示为

$$\Delta M_H = \sum_i [M_s \cos \varphi_i \Delta V_i + M_s V_i \Delta(\cos \varphi_i) + V_i \cos \varphi_i \Delta M_s] \quad (1-1-10)$$

上式右边第一项表示畴壁位移磁化的贡献, 即磁畴内  $M_s$  大小和取向均不变, 仅由于磁畴体积的改变而引起的磁化。第二项表示磁畴转动磁化的贡献, 即各个磁畴内  $M_s$  和磁畴体积  $V_i$  不变, 而磁畴中  $M_s$  与  $H$  之间的夹角  $\varphi_i$  发生变化, 从而对磁化产生了贡献, 称之为磁畴转动的磁化过程。第三项表示顺磁磁化的贡献, 即  $V_i$  和  $\varphi_i$  都不变, 只有磁畴本身的自发磁化强度  $M_s$  大小发生变化, 从而引起  $\Delta M_H$  的变化。一般来说, 在铁磁体未达饱和磁化前的技术磁化阶段, 磁畴结构变化对铁磁体的磁化贡献, 主要来自畴壁移动和磁畴转动两种物理机制的贡献, 可以表示为

$$\Delta M_H = \Delta M_{\text{motion}} + \Delta M_{\text{rotation}} = \sum_i [M_s \cos \varphi_i \Delta V_i + M_s V_i \Delta(\cos \varphi_i)] \quad (1-1-11)$$

相应的磁化率

$$\chi = \frac{\Delta M_H}{\Delta H} = \frac{\Delta M_{\text{motion}}}{\Delta H} + \frac{\Delta M_{\text{rotation}}}{\Delta H} = \chi_{\text{motion}} + \chi_{\text{rotation}} \quad (1-1-12)$$

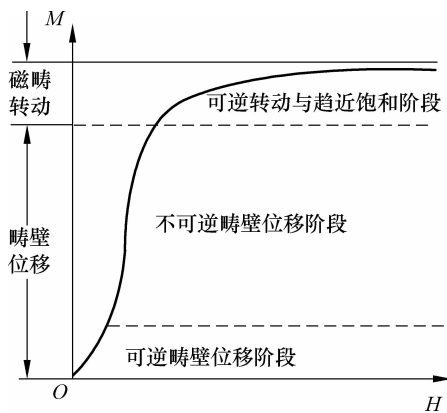


图 1-1-4 技术磁化曲线与磁化物理机制的对应关系

大多数铁磁体的技术磁化过程中都要经历畴壁位移和磁畴转动两种机制。在低磁场强度下, 一般以位移磁化为主, 高磁场强度下一般以磁畴转动磁化为主。一个典型的技术磁化曲线可以分为三个阶段, 如图 1-1-4 所示。

在实际应用的磁性材料中, 由于制备加工工艺不够完善, 材料中往往存在晶格缺陷、掺杂或内应力等, 造成材料内部的不均匀性, 从而导致磁化过程中的畴壁位移和磁畴转动都存在可逆和不可逆之分。不可逆的畴壁位移和磁畴转动磁化也是导致铁磁材料技术磁化的反磁化过程中产生磁滞现象, 并形成磁滞回线的主要原因。



### (三) 反磁化过程

外磁场下技术磁化到饱和的铁磁性材料,施加反向磁场磁化到反向技术磁化饱和状态,这一过程即反向磁化过程。若对材料进行一周的反向磁化,其磁化过程在  $M-H$  或  $B-H$  曲线图上能够形成一个闭合的回线,即磁滞回线。典型的磁化强度磁滞回线和磁感应强度磁滞回线如图 1-1-5 所示。

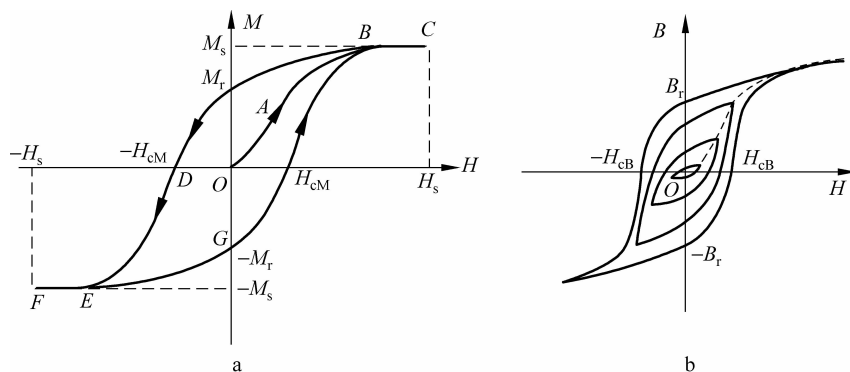


图 1-1-5 (a) 铁磁材料静态磁化的  $M-H$  磁滞回线; (b) 铁磁材料静态磁化的  $B-H$  磁滞回线

图 1-1-5a 中  $OC$  段表示磁体从原始磁中性状态到技术饱和磁化状态所经历的路径。 $CBDE$  段表示材料从正向饱和磁化到反向饱和磁化所经历的路径,  $EGBC$  段则表示材料从反向饱和磁化再回到正向饱和磁化所经历的路径。从一个方向的饱和磁化到相反方向的饱和磁化过程所对应的磁滞回线称为饱和磁滞回线。 $M_r$  为外场  $H=0$  时的剩余磁化强度,  $B_r$  为相应的剩余磁感应强度, 称为剩磁。 $H_{cm}$  和  $H_{cb}$  称之为矫顽力, 前者为内禀矫顽力, 后者为磁感矫顽力。矫顽力  $H_c$  和剩磁  $M_r$  都是在饱和磁滞回线上定义的。反磁化过程中磁滞的产生主要来自三种物理机制: ① 材料内部对畴壁不可逆位移的阻力; ② 对磁畴不可逆转动的阻力; ③ 对反磁化核成长的阻力。

根据电磁学理论, 静态磁化的磁滞回线面积就代表了静态磁化一周所消耗的能量。通过磁滞回线的形状, 还可以对材料的技术磁化参数进行分析, 包括起始磁化率、剩磁和矫顽力等。

**起始磁化率  $\chi_i$ :** 起始磁化率是软磁材料工作在弱磁场区域的一个重要磁性参数。无论畴壁位移磁化还是磁畴转动磁化, 共同的特点是两者对应的起始磁化率  $\chi_i$  均与材料的饱和磁化强度的平方  $M_s^2$  成正比, 且与材料内部存在的应力、杂质、气孔以及晶粒大小、晶粒取向和排列等因素相关。工程上提高材料的起始磁化率  $\chi_i$  主要考虑材料的饱和磁化强度  $M_s$ 、材料内部的应力和各向异性、晶体结构的完整性以及材料组分的均匀性。

**剩磁  $M_r$ :** 剩磁状态是外加磁场  $H=0$  而材料磁化强度  $M \neq 0$  的磁化状态。剩磁状态的产生是由于材料在饱和磁化之后, 在反向外磁场逐渐减小为零的反向磁化过程中,  $H > 0$  区域中对应的可逆磁化部分随外磁场的减小而消退, 但大量的不可逆磁化部分保留下来形成的剩余磁化强度。剩磁是反磁化过程中不可逆磁化的标志, 也是决定磁滞回线形状大小的重要物理量。

**矫顽力  $H_c$ :** 铁磁体被技术磁化饱和后, 把外场强度逐渐单调地减小到零, 然后按原来磁