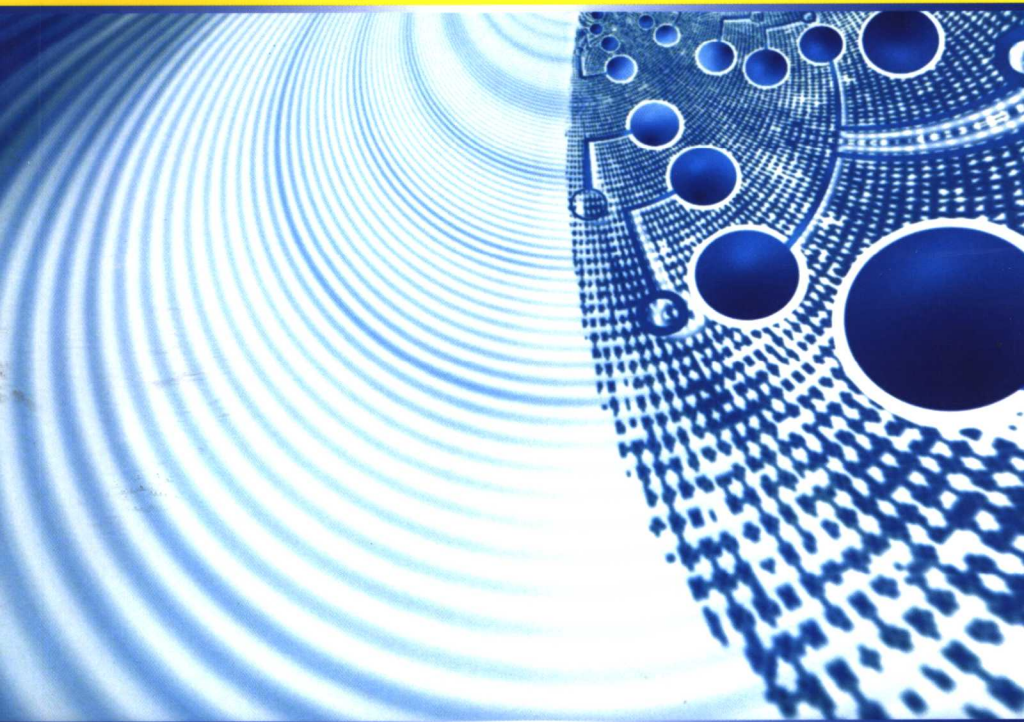


磁功能材料

孙光飞 强文江 主编



化学工业出版社

磁功能材料

孙光飞 强文江 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

磁功能材料/孙光飞, 强文江主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9342-1

I. 磁… II. ①孙…②强… III. 磁性材料: 功能材料 IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 126788 号

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 392 千字

2007 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

磁功能材料是指那些主要利用材料的磁性能和磁效应来实现对能量和信息的转换、传递、调制、存储和检测等功能作用的材料，它们广泛地被用于机械、电子、电力、通信和仪器仪表等领域，磁功能材料在国民经济发展中起着十分重要的作用，有人认为对磁功能材料的应用和消耗情况是衡量一个国家工业和技术发达程度的标志之一。

磁性材料可以说既古老又新颖。磁性材料的发现是十分久远的，它的应用如指南针创造了古代的文明。随着科学技术的进步，磁性材料的发展也很迅速，原有的一些传统材料性能在不断地改进和提高，同时，更多的新型磁特性和磁效应材料又在不断地大量涌现。本书介绍了目前国内外迅速发展的一些不同类型的磁功能材料的情况，供需要了解和从事磁功能材料的研究人员参考。

磁功能材料品种繁多，也有多种分类方法，本书主要是按材料的磁特性和磁效应功能以及用途，将磁功能材料分为软磁材料、硬磁材料、半硬磁材料、磁记录材料、磁致伸缩材料、磁控形状记忆合金、磁电阻材料、巨磁阻抗材料、磁光材料、磁卡效应材料、微波磁性材料、磁流体以及复合磁性材料。在内容的编排方面侧重于材料，因此有关磁性材料的基础理论没有单独作为章节论述，只是在介绍各类磁功能材料前结合该类材料所涉及和需要的磁性参量作了简要阐述，内容主要是按照材料的组成、结构、性能、制备和应用几方面展开的。

本书由孙光飞、强文江组织编写。参加编写工作的都是从事磁功能材料科学研究的专家。具体分工如下：强文江、张正义编写第1章，陈菊芳、孙光飞编写第2章、第3章，李守卫编写第4章，章复中编写第5章、第8章，高智勇编写第6章，黄宝歆编写第7章，龙毅编写第9章，乐志强编写第10章，韩志全、吴安国编写

第 11 章，吴建民编写第 12 章，孙爱芝编写第 13 章。章复中对其
中一些章节进行了认真的审阅。祁毓俊、刘春伟、杨白、王浩颢、
庞利佳以及胡权霞在文稿打印、绘图、修改和编排方面做了大量的
工作。

磁功能材料内容极为广泛，新型的磁功能材料发展很快，文献
资料浩如烟海，难以在本书中全面反映。由于编者的学识和水平有
限，在内容的编排和阐述中的不妥之处在所难免，诚望专家和读者
指正。同时，对书中所参考的文献资料的中外作者致以衷心的
谢意！

孙光飞

2007 年 1 月于北京

目 录

第 1 章 软磁材料	1
1.1 概述	1
1.1.1 矫顽力与磁导率	2
1.1.2 软磁材料及器件的损耗	3
1.1.3 软磁材料的发展与分类	6
1.1.4 软磁材料的磁性概况	7
1.2 铁基软磁合金	10
1.2.1 电工纯铁	10
1.2.2 Fe-Si 软磁合金	11
1.2.3 Fe-Al 与 Fe-Si-Al 软磁合金	16
1.2.4 Fe-Co 系软磁合金	16
1.3 Fe-Ni 系软磁合金	17
1.3.1 Fe-Ni 合金的基本性质	18
1.3.2 典型的 Fe-Ni 系软磁合金	19
1.4 非晶态及纳米晶软磁合金材料	25
1.4.1 非晶软磁合金	25
1.4.2 纳米晶软磁合金	26
参考文献	28
第 2 章 永磁材料	29
2.1 对永磁材料的性能要求	29
2.1.1 内禀磁性参量	29
2.1.2 技术磁性参量	30
2.2 永磁铁氧体	32
2.2.1 晶体结构与基本磁性	32
2.2.2 制备工艺	33
2.2.3 温度稳定性	35
2.3 铝镍钴永磁合金	37

2.3.1	铝镍钴永磁合金成分与相图	37
2.3.2	Spinodal 分解和磁硬化	38
2.3.3	铝镍钴永磁的制备与性能	40
2.4	稀土钴永磁合金	43
2.4.1	稀土钴永磁合金中的相与结构	43
2.4.2	稀土钴金属间化合物基本磁特性	44
2.4.3	稀土钴永磁合金矫顽力机制	47
2.4.4	RCO ₅ 系永磁材料	48
2.4.5	Sm ₂ Co ₁₇ 系稀土永磁合金	49
2.4.6	稀土钴永磁材料的制备	50
2.5	铁基稀土永磁合金	51
2.5.1	Nd-Fe-B 系永磁材料	51
2.5.2	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x 永磁材料	60
2.5.3	纳米晶复合稀土永磁材料	63
2.6	可加工永磁材料	66
2.6.1	Fe-Cr-Co 永磁合金	66
2.6.2	Pt-Co, Pt-Fe 永磁合金	69
2.6.3	Mn-Al-C 永磁合金	70
2.7	永磁薄膜	72
2.7.1	永磁薄膜的制备和性能	73
2.7.2	双相纳米晶复合永磁薄膜	75
2.8	黏结永磁体	76
2.8.1	黏结永磁的特点	76
2.8.2	磁体的分类	77
2.8.3	黏结永磁的制造方法	77
	参考文献	82
第3章	半硬磁材料	84
3.1	淬火硬化钢	84
3.2	$\alpha \rightarrow \gamma$ 相变型合金	85
3.2.1	Fe-Co-V(Cr) 系合金	85
3.2.2	Fe-Mn 系合金	86
3.2.3	Fe-Ni 系合金	86

3.3	两相分离型合金	87
3.3.1	Fe-Ni-Al 系合金	87
3.3.2	Fe-Co-Mo (或 Fe-Co-W) 系合金	88
3.3.3	Fe-Cu 系合金	89
3.3.4	轧制织构-析出型	89
	参考文献	90
第4章	磁记录材料	91
4.1	磁记录的基本概念	91
4.1.1	磁记录介质的分类	93
4.1.2	磁记录介质的特点	94
4.2	磁记录介质的高密度化技术	96
4.2.1	提高位密度的途径	97
4.2.2	提高道密度的途径	100
4.3	磁头及磁头材料	101
4.3.1	纵向记录磁头	101
4.3.2	垂直记录磁头	102
4.3.3	磁阻磁头	104
4.4	磁记录介质材料	104
4.4.1	γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉	104
4.4.2	钴改性 γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉	106
4.4.3	CrO ₂ 磁粉	108
4.4.4	钡铁氧体磁粉	108
4.4.5	金属或金属合金磁粉	109
4.4.6	连续型薄膜磁记录介质	112
4.5	磁记录材料的新进展	113
第5章	磁致伸缩材料	116
5.1	磁致伸缩材料的发展概况	116
5.1.1	磁致伸缩效应	116
5.1.2	磁致伸缩材料的发展历程	117
5.1.3	(磁弹性) 磁致伸缩效应的起源和机制的简介	124
5.2	稀土磁致伸缩材料 (REGMM)	126
5.2.1	REGMM 的发展	126

5.2.2	REGMM 的晶体结构和性能	128
5.2.3	Tb-Dy-Fe 磁致伸缩材料的制备	135
5.2.4	Terfenol-D 复合材料	141
5.2.5	稀土-过渡族金属磁致伸缩非晶薄膜和 磁致伸缩多层膜	146
5.2.6	Terfenol-D 和 Galfenol 磁致伸缩材料的比较	153
5.3	磁致伸缩材料的应用	155
5.3.1	大功率发射型声呐	155
5.3.2	大功率超声换能器	158
5.3.3	动作器(执行器)和传感器	158
	参考文献	169
第 6 章	磁控形状记忆合金	173
6.1	磁控形状记忆合金的概念、定义及原理	174
6.1.1	基本概念	174
6.1.2	磁控形状记忆效应微观机制	174
6.2	磁控形状记忆合金的分类及相应特性	177
6.2.1	Ni-Mn-Ga 磁控形状记忆材料	178
6.2.2	Co-Ni 磁控形状记忆合金	193
6.3	存在的问题及改进	199
	参考文献	200
第 7 章	磁电阻材料	205
7.1	正常磁电阻(OMR)效应	206
7.2	各向异性磁电阻(AMR)效应	206
7.3	巨磁电阻(GMR)效应	208
7.3.1	多层膜	210
7.3.2	自旋阀 GMR 材料	214
7.3.3	纳米颗粒结构的 GMR 效应	216
7.3.4	隧道磁电阻(TMR)效应	219
7.4	庞磁电阻效应(CMR)	222
7.4.1	CMR 材料的晶体结构	223
7.4.2	CMR 材料的 Jahn-Teller (JT) 效应	224
7.4.3	双交换作用	224

7.4.4	CMR 效应及其机理	225
7.5	巨磁电阻材料的应用	229
7.5.1	传感器	229
7.5.2	磁电阻读出磁头	230
7.5.3	自旋开关器件	231
7.5.4	磁性随机存储器 (MRAM)	231
7.5.5	全金属三极管	232
	参考文献	233
第 8 章	磁阻抗材料	235
8.1	巨磁阻抗效应的发现	235
8.1.1	近零、负磁致伸缩系数的非晶丝中的巨磁阻抗 (GMI) 效应	235
8.1.2	GMI 效应的基本概念	235
8.1.3	GMI 效应的测量	236
8.1.4	GMI 效应的表征和非晶丝的正、负 GMI 效应	237
8.1.5	非晶丝 GMI 效应产生的机制	239
8.2	非晶丝的主要类型及其相关的物理效应	241
8.2.1	非晶丝的制备工艺	241
8.2.2	非晶丝的三种主要类型	243
8.2.3	非晶丝的各种物理效应	244
8.3	GMI 材料	247
8.3.1	Co-Fe-Si-B 系 GMI 非晶丝	247
8.3.2	GMI 薄膜	255
8.3.3	纳米晶 GMI 合金丝和薄带	257
8.3.4	玻璃覆盖 GMI 材料和镀有软磁合金薄膜的 GMI 复合合金丝	264
8.4	GMI 非晶材料的应用和 GMI 微磁传感器	267
8.4.1	微型、高灵敏度、快速响应、低功耗 GMI 微磁传感器的开发和芯片化生产	267
8.4.2	GMI 传感器的应用	272
8.4.3	应力-阻抗 (SI) 效应和 SI 传感器	274
	参考文献	275

第 9 章 磁卡效应材料	278
9.1 磁制冷材料及其应用	279
9.1.1 磁制冷原理	279
9.1.2 磁卡效应的测量方法	282
9.1.3 室温磁制冷机	283
9.1.4 磁制冷工质	284
9.2 磁性蓄冷材料及其应用	290
9.2.1 磁性蓄冷材料的工作原理	290
9.2.2 磁性蓄冷材料选择原则	291
9.2.3 稀土磁性材料的蓄冷性能	293
参考文献	296
第 10 章 磁光材料	298
10.1 磁光效应及其特征	298
10.1.1 光的基本概念	298
10.1.2 法拉第效应	300
10.1.3 科顿-莫顿效应	302
10.1.4 克尔效应	302
10.1.5 塞曼效应	304
10.2 磁光材料	304
10.2.1 磁旋光材料	304
10.2.2 磁光存储材料	324
10.3 磁光材料的应用	327
10.3.1 磁旋光材料的应用	328
10.3.2 磁光材料非互易性的应用	339
10.3.3 磁光存储材料的应用	344
参考文献	345
第 11 章 微波磁性材料	348
11.1 微波铁氧体材料	348
11.1.1 旋磁介质和旋磁效应	348
11.1.2 微波铁氧体材料	352
11.1.3 微波铁氧体材料的制备工艺	359
11.1.4 微波铁氧体材料的应用	360

11.1.5	微波铁氧体材料的发展趋势	361
11.2	微波吸收材料	362
11.2.1	微波辐射的物理概念	362
11.2.2	微波吸收材料的基本原理	364
11.2.3	微波吸收材料的基本特征	366
11.2.4	微波吸收材料(简称为RAM)的分类	370
11.2.5	微波吸收材料的制备	373
11.2.6	微波吸收材料的应用	385
	参考文献	387
第12章	磁流体与磁流变体	388
12.1	磁流体	388
12.1.1	磁流体的基本概念	388
12.1.2	磁流体的分类	389
12.1.3	磁性粒子的种类及制备	390
12.1.4	基载液的选择	393
12.1.5	表面活性剂的种类及选择	394
12.1.6	磁性液体的主要特殊性能	395
12.1.7	磁性液体的主要应用	396
12.2	磁流变液	401
12.2.1	磁流变液的基本概念	401
12.2.2	磁流变液的组成	402
12.2.3	磁流变液的特性	403
12.2.4	磁流变液的制备	411
12.2.5	磁流变液的主要应用领域	412
	参考文献	418
第13章	复合磁性材料	420
13.1	磁性复合材料的组成	421
13.1.1	基体	421
13.1.2	磁性材料	422
13.1.3	辅助成分	427
13.2	磁性复合材料的种类	428
13.3	磁性复合材料的主要制备方法	428

13.3.1	模压成型	429
13.3.2	注射成型	430
13.3.3	挤压成型	431
13.3.4	压延成型	432
13.4	几类主要的磁性复合材料及其应用	433
13.4.1	软磁复合材料	433
13.4.2	永磁复合材料	434
	参考文献	435

第1章 软磁材料

1.1 概述

软磁材料在国民经济和日常生活中都具有十分重要和非常广泛的应用。例如，电力已经是我们的生产和生活中最为重要的能源，回顾电力工业在过去一个世纪中突飞猛进的发展，其基石是20世纪初问世的一种软磁材料——硅钢。直至今日，硅钢仍然是用量最大的软磁材料。在代表科技发达程度的电子技术领域，软磁材料的应用更是随处可见。

软磁材料为强磁性的铁磁性或亚铁磁性物质，是具有易于被磁场磁化的特性的那些材料。软磁材料的总体特点是：有对于外加磁场的高灵敏性反应，磁导率很高。为此，希望材料的矫顽力尽量低。性能优异的软磁材料，矫顽力一般都低于 100A/m 。另外，人们一般都希望软磁材料具有高的饱和磁感应强度。又因为软磁材料许多情况下应用于交流电磁场中，此时，磁性材料的损耗也成为其一个非常重要的性能指标。

软磁材料在使用时几乎无一例外地都要处于外加磁场中，被外加磁场磁化。用来使软磁材料磁化的外加磁场通常称作磁化场。磁化场应用有两类：磁化场不随时间变化或者变化频率很低时的直流应用；与磁化场随时间变化频率比较高的交流应用。在交流应用场合下，根据磁场的交变频率的高低，还可划分为低频（尤其是工频）应用和低频应用。另一方面，根据磁化场最大值的高低，分为弱磁场和强磁场两种基本应用场合。不同的应用场合下，对材料的特性提出不同的要求。

以下首先介绍软磁材料的矫顽力与磁导率、损耗及其影响因素，之后，根据软磁材料的典型性能指标进行简单概括总结。

1.1.1 矫顽力与磁导率

软磁材料的磁导率 $\mu = B/H$ ，式中 H 与 B 分别表示磁场和磁性合金的磁感。磁导率 μ 与真空磁导率 μ_0 之比称作相对磁导率 μ_r ，即 $\mu_r = \mu/\mu_0$ 。磁导率一般都随着磁化场强度的不同而改变。对于弱磁场应用场合，软磁材料的初始磁导率 μ_i 是最为重要的性能指标，而应用于较高磁场的软磁材料，则需要其最大磁导率 μ_m 高，它们是表征软磁材料磁导率的主要性能指标。在较高频率的交流电磁场中，还常用到有效磁导率 μ_e 。

软磁材料对于磁化场响应的灵敏度，经常通过其在一系列不同磁化场下的磁感应强度来表达，如 B_5 表示磁化场为 5A/cm （即 500A/m ）下的磁感应强度。关于这个性能指标的表达方式，在有些书籍和文献中，以 A/m 为单位的磁化场作为下脚标，提供性能数据。如：用 B_{500} 给出 500A/m 的磁化场下的磁感应强度值。后一种方式更好地体现了 SI 单位制。但是，根据磁化场与相应的磁感应强度数值的量级，大家不难进行区分、辨别。

软磁材料的矫顽力，取决于磁畴壁移动的阻力。影响磁性材料矫顽力的因素包括材料自身的内禀磁特性和材料的微观组织两个方面。一般而言，软磁材料的矫顽力与其磁导率成反比，即矫顽力升高，初始磁导率及最大磁导率均降低。

软磁材料中，对矫顽力具有决定性影响的内禀磁性参量为材料的磁致伸缩系数 λ_s 和晶体材料的磁晶各向异性。

磁性材料被磁化时，存在磁致伸缩现象，即其形状和线性尺寸发生变化，饱和磁致伸缩系数 λ_s 常被用来表示磁化到饱和时线性尺寸的相对变化。这种尺寸变化与应力 σ 相耦合构成磁弹性能。材料可能因为宏观的外部载荷作用，或微观的内部交互作用而产生各种形式的不均匀应力，此时，磁弹性能就会对畴壁移动形成阻碍，对原子磁矩的转动也形成阻力。在软磁材料中，为了降低矫顽力，获得高磁导率，应当尽量降低 λ_s 的绝对值。如果能将材料的 λ_s 降低到接近于 0，就可以使其磁性能不再受应力的影响。材料的 λ_s 可通过改变材料的化学成分来进行调整。

晶体材料的磁晶各向异性反映了晶体材料中沿着不同的晶体学

方向磁化的相对难易程度，沿着不同的晶体学方向进行磁化直到饱和所需要的磁化功不同。在软磁材料中，为了获得低矫顽力和高磁导率，希望其磁晶各向异性尽量低，该能量随着晶体结构的对称性提高而降低，同时与材料成分密切相关。良好的软磁材料，其晶体结构无一例外的都是立方系结构，而非晶态材料中各方向上原子排列的宏观差异已不复存在，因此其宏观磁晶各向异性消失。

另一方面，磁性材料的矫顽力对于材料的微观组织也非常敏感。磁性材料的磁化过程一般通过畴壁的移动来实现。材料中的多种缺陷与畴壁存在交互作用，因此对畴壁移动形成阻力。如空位、杂质原子、位错等都会造成局部晶格畸变、形成小范围的应力场，通过磁弹性能影响畴壁能 γ 的大小。各种界面（晶界、相界、孪晶界等）对于畴壁的移动都会形成阻力。在非晶软磁薄带中，甚至带子表面的凹凸起伏等也都会有显著的影响。非磁性夹杂物处于畴壁中间时，可减小畴壁的面积，从而降低总的畴壁能量。理论分析计算表明，当杂质颗粒的尺寸与软磁材料中畴壁厚度相当时，对磁性能的不利影响最严重。另一方面它还会改变材料中局部的磁畴结构，影响磁畴壁的面积等。在畴壁移动过程中，相对于这些缺陷位置的变化，使相应的交互作用能量发生变化，从而构成畴壁移动和材料磁化的阻力。材料的壁移矫顽力，是磁化时驱动畴壁移动、克服最大阻力所需的磁场力。通过理论分析计算，人们得到了一系列磁性材料的矫顽力与各种晶体缺陷的理论关系。

为了降低软磁材料的矫顽力，从材料的微观组织方面着手，应当尽量减少各种缺陷密度，以降低畴壁钉扎点的密度。具有良好磁性能的软磁材料，其微观组织特征为单相、纯净、均匀、缺陷少。

在某些比较特殊的情况下，原子磁矩的一致转动会成为软磁材料磁化的主要机制。此时，材料的相对初始磁导率为：

$$\mu_i = 1 + \frac{\mu_0 M_S^2}{2K_{\text{eff}}} \quad (1-1)$$

式中 K_{eff} ——有效各向异性常数。

1.1.2 软磁材料及器件的损耗

软磁材料及其磁化线圈的总体损耗由两部分组成，即励磁线圈

的电阻损耗和作为铁芯的软磁材料产生的损耗。人们将这两种损耗分别称为铜损和铁损。

与磁性材料（经常作为铁芯）有关的铁损主要由磁滞损耗 P_h 、涡流损耗 P_e 和剩余损耗 P_c 组成。即

$$P = P_h + P_e + P_c \quad (1-2)$$

磁性材料铁损的一种表达方式是用磁场循环一周过程中单位体积的软磁材料所消耗的能量来表示，单位是 J/m^3 ；另一种常用方式是用损耗功率来表示，其意义是单位时间内单位质量的软磁材料所消耗的能量，此时的单位是 W/kg 。

软磁材料的磁滞损耗，是磁化过程中磁感应强度的变化滞后于磁场、形成磁滞回线而产生的损耗，是静态损耗。起因是在软磁材料内畴壁移动过程中需要克服各种内部阻力。磁滞回线所包围的面积是单位体积的软磁材料在磁场的一个交变周期中因磁滞所消耗的能量。磁滞损耗的特点是单周损耗，与磁场的交变频率无关，损耗功率与频率的一次方成正比。 P_h 可表示为：

$$P_h = Sdf \quad (1-3)$$

式中 S ——磁滞回线的面积；

d ——软磁材料的密度；

f ——磁场的交变频率。

代表磁性材料在一个磁场交变周期内磁滞损耗的面积 S ，与交变磁场的幅值 H_m 以及对应的磁感应强度的幅值 B_m （又称最大磁感应强度）有关。磁滞损耗功率与最大磁感应强度之间的经验关系为：

$$P_h = f\eta B_m^n \quad (1-4)$$

式中 η ——常数。

磁滞损耗功率正比于磁场的交变频率，与最大磁感 B_m 的 n 次方成正比， n 的数值一般在 $1\sim 2$ 之间，实践证明，在中、高磁场下， n 大约为 1.6 。

降低磁滞损耗的方法是减小软磁材料的矫顽力，来减小磁滞回线的宽度。具体措施包括一般的降低矫顽力的方法，如控制杂质元素、添加合金元素、进行适当的热处理等。在软磁材料的发