

永久磁铁

姜德歆

江苏省镇江市科学技术委员会

一九八〇年二月

内 容 提 要

本册子详细地叙述了现代永久磁铁的制造工艺，以及与合金相变过程有关的热处理原理。并系统地引证出合金主成分，添加元素和热处理条件等对磁体磁性，物理性能和机械性能之影响的主要数据。

本册子供从事永磁材料研制的技术人员，工人以及有关专业的人员参攷。

前 言

永磁材料是应用最早的磁性材料。它广泛地用于国民经济的各个领域。不仅用于扬声器、扩音机、电话机之类的电声元件，诸如带磁调温装置的家庭炊具、微波炉灶、磁带音（像）机、磁医疗器械等，也广泛地深入人们的生活中。在农业、工业和现代科学技术中，它更显得日益重要。磁性选矿、废水、供水和种子的热处理，微型马达和大型电机，航海磁罗盘，电子计算机存储元件，以及磁控管、频谱仪、分子涡轮泵、高能物理研究无不应用。随着人造卫星和航天技术的发展，这种材料用于长寿命的磁轴承，或磁悬系统（激光扫描口，高速录像机的磁支承），以及可能的化学电源存储元件等。

永磁材料的研制工作，从50年代获得蓬勃发展。以生产量而言，日本在60年代初产量已达4400吨左右，70年代初超过1.8000吨。至1973年吕集古（包括吕集）和永磁体铁氧体产量为30000吨，约有三分之一出口。

我国的大量研究工作始于50年代中期。目前我国大批量生产的有吕集古和以铁氧体为基的永磁材料。除这两大类外，还生产部分塑性变形合金和低矫顽力的所谓“半硬磁材料”等。因为这种材料易加工成细条、薄片，所以在电子通讯系统和电子计算机存储装置中比前两大类材料来得优越。70年代中期我国开始系统地研制稀土族稀土——钴合金。其中包括 SmCo_5 、 Pr-Sm-Co_5 、 MM-Co_5 ，以及 R_2Co_{17} 的稀土元素和其它过渡元素的组合合金系。该合金有高的矫顽力和磁能。制造技术严格，原料昂贵，故成本一般比较高。更牵涉到核能方面的问题，在一定程度上限制了它的扩大应用。我国是钴资源缺乏的国家，但有丰富的稀土元素矿区，如湖南毛田地区盛产独居石，离北京500公里的包头附近产磁铁矿。这里似乎可以推断，它在国内有望迅速地发为仅次于

吕集古和永磁性铁氧体的第三大类永磁材料。

这本册子以大篇幅，从工艺角度详述了这三大类材料和其它永磁材料的制造。全书共分八个章节。第一章为Fe-Al-C合金。1950年日本人工业化。1957年我国着手研制，一年后工业化生产。该种合金中不含Co, Ni杂质，很适于制造电度表磁铁，玩具、示教仪等。本章综述了该合金的磁性与结构。详细讨论了生产过程中的工艺问题。第二章为Fe-Ni-Al基合金。1931年由三岛发现，后来发展成优秀的永磁系列。其中包括含有铝、铜、铁等多元合金。本章叙述了三元Fe-Ni-Al系和四元Fe-Ni-Al-Co系的状态图，相变过程，磁性和机械性能与成分，热处理条件的关系。第四节中对吕集古V型(Co > 24%)合金的晶体结构、矫顽力的异常变化和添加元素的作用作了综述。第五节中对高磁能、高矫顽力，或两者兼备的合金作了详细的介绍。其中包括晶体取向的热模铸造，区域熔炼，二次再结晶—温差培育，以及热加工成形等技术。第三章为金属陶瓷烧结磁铁，这里仅作了工艺性简述。第四章中，除了陈述古老的单元钴—铝—铁氧体外，对八九五二年出现的，匹敌于金属磁铁的钡—铁—氧体工艺作了详述。最后叙述了银—，钡银—，钡铬—，钡铅—，等多元铁氧体，以及枸橼酸盐铁氧体。第五章为超微粉磁铁。这里详述了电沉积法制备过程中的诸因素。对还原法作了简述。第六章为锰基合金，对有发展前途的铝—锰合金作了详述。对锰—钨合金作了简述。第七章为冷塑变形合金，重点叙述了Fe-Co-V(Cr)和Fe-Cr-Co两个合金系。对显著提高性能的应力热处理技术作了介绍。並以适当篇幅讨论了其它冷变形合金。第八章为新型的过渡族元素(Co, Fe, Cu……)和稀土镧族元素(Sm, Pr)的合金。对其状态图，制造工艺和磁致异性作了详述。

最后想谈一下成书过程。适国以来，永磁材料研制工作和其它工作一样取得了巨大成绩，制成多品种的新型材料，促进了我

国工农业和科学技术的发展。可惜的是对于迅速发展的永磁材料文献，国内少有专著系统而全面地收集。况且这些文章又零星地散落在包括不同文字的杂志上。为此，编者本着“互通情报”“洋为中用”的意念，根据工作所积累的资料编写成这本册子。

在编写过程中，为了资料的系统性，引证了部分较老的数据。有些图表虽见于死文，此时苦于手头无此集子，故借用其来证。在Б.Г. ЛИВШИЦ 和 В.С. ЛЬВОВ 著的高矫顽力合金（俄文）一书中引证了它的三元系和四元系相图部分节录。

本册子不讨论单独的磁学理论，磁路设计和磁性测量的专门知识。

由于编者水平所限，虽然尽了很大努力，不妥和错误之处，希望读者提出宝贵意见。

致谢：对我国磁学界的老前辈施汝为同志的热情关怀和鼓励致以谢忱。

对初稿提出宝贵修改意见，并在“横行时期”保存完稿的物理所张寿恭同志致以谢忱。

对镇江市科协的大力支持，以及在编集过程中提供方便和给予关心，鼓励的其他同志们表示感谢。

一九七九年十二月于镇江市

目 录

第八章	铁铝碳永磁合金-----	1
	第一节 状态图-----	1
	第二节 磁性与成分的关系-----	5
	第三节 添加元素的影响-----	5
	第四节 生产过程中的某些工艺问题-----	10
	参考文献-----	20
第九章	铁镍铝基永磁合金-----	21
	第一节 状态图-----	21
	第二节 主成分变化与杂质对性能的影响-----	32
	第三节 加入铜和钴的铁镍铝合金-----	37
	第四节 吕集古V型合金-----	46
	第五节 高性能的吕集古合金-----	72
	第六节 铸造磁体制造工艺-----	94
	参考文献-----	102
第十章	金属陶瓷磁体和粘结磁体-----	107
	第一节 烧结磁体-----	107
	第二节 粘结磁体-----	127
	参考文献-----	128
第十一章	永磁体铁氧体-----	130
	第一节 铁氧体的相结构-----	130
	第二节 钴和铝的铁氧体-----	133
	第三节 钡铁氧体-----	136
	第四节 锶铁氧体-----	148
	参考文献-----	158
第十二章	铁基超微粉磁体-----	160
	第一节 化学还原法-----	161

第二节	电沉积法	-----	164
参考文献		-----	171
第六章	锰基永磁合金	-----	172
第一节	锰钨	-----	172
第二节	锰钆	-----	175
参考文献		-----	184
第七章	冷塑性变形合金	-----	185
第一节	铁基合金	-----	186
第二节	铜基合金	-----	194
第三节	铁钴钨合金	-----	198
第四节	铁铬钴合金	-----	206
第五节	钴基合金	-----	214
参考文献		-----	220
第八章	稀土永磁合金	-----	223
第一节	合金的磁性	-----	223
第二节	钕和钐的钆合金	-----	227
第三节	其它稀土合金	-----	248
第四节	稀土合金的某些工艺问题	-----	260
第五节	磁性的稳定性及应用	-----	269
参考文献		-----	278

第一章 铁铝碳永磁合金

第一节 状态图

铁铝碳三元合金的铁角部分的状态图，最初由 F. R. Morral, K. Löbner 和 W. S. Chmit 研究过 [1-2]。图 1 和图 2 是后两位作者所测定的三元状态图，图 3 由日本作者绘制 [3]。在铁角部分的铁铝碳状态图中，碳的含量各为 0.4, 0.7, 1.1 和 2.2% (图 1)；在以铁碳合金为基的状态图中，铝的含量各为 0.5, 7.0, 10 和 15% (图 2)。图中的空心圆点和黑点，各自根据热分析仪和热膨胀计测定的数据绘制的。图上的符号分别代表下列相结构： α —铝在 α —铁中的固溶体，简称 α —相； γ —碳含量不同时，铝在 γ —

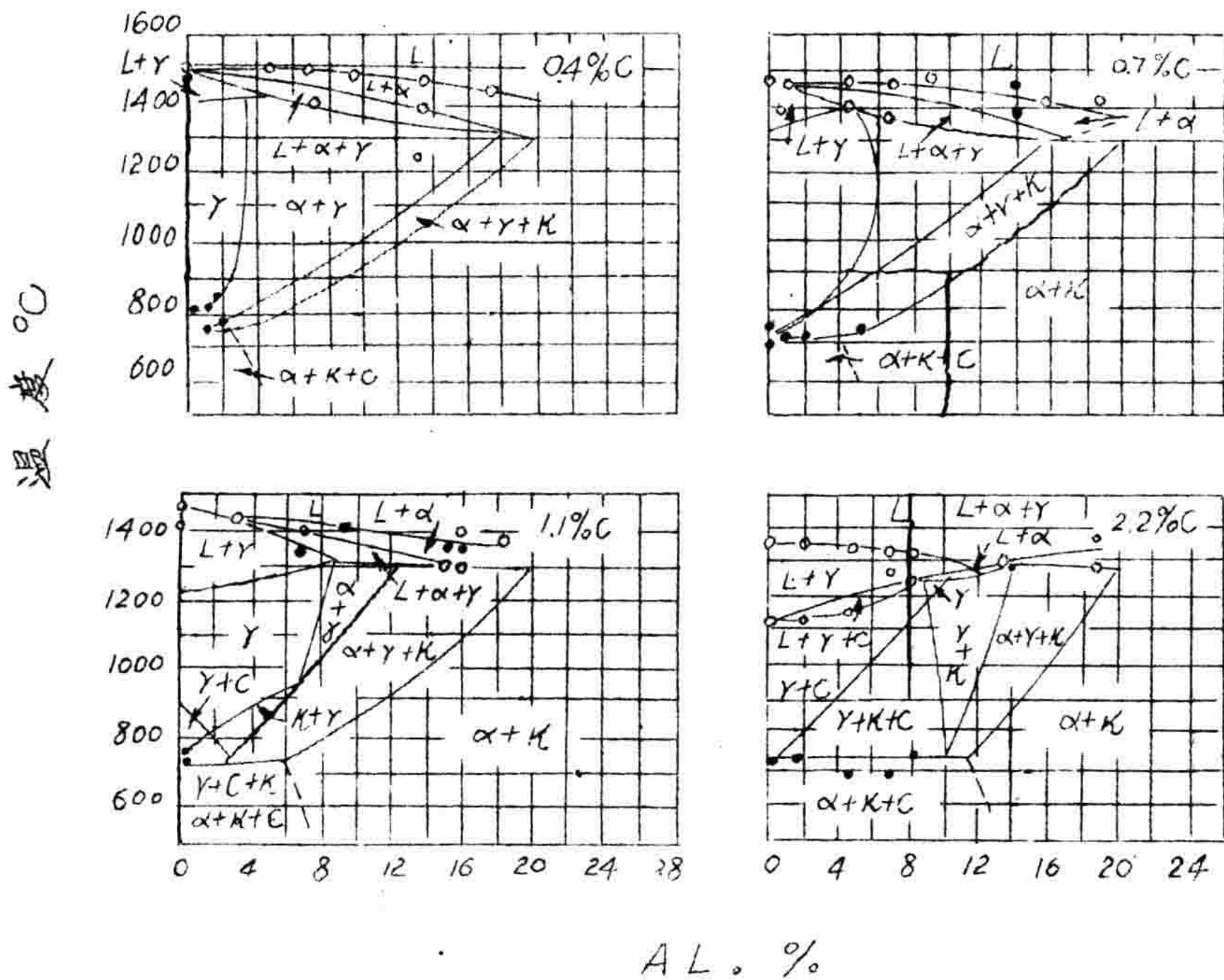


图 1 Fe—Al—C 合金的剖面状态图

图中的符号表示：C—石墨状碳；K—铁铝复合碳化物

物 即碳在有序化铁铝合金中的固溶体；L—液相。

温度 °C

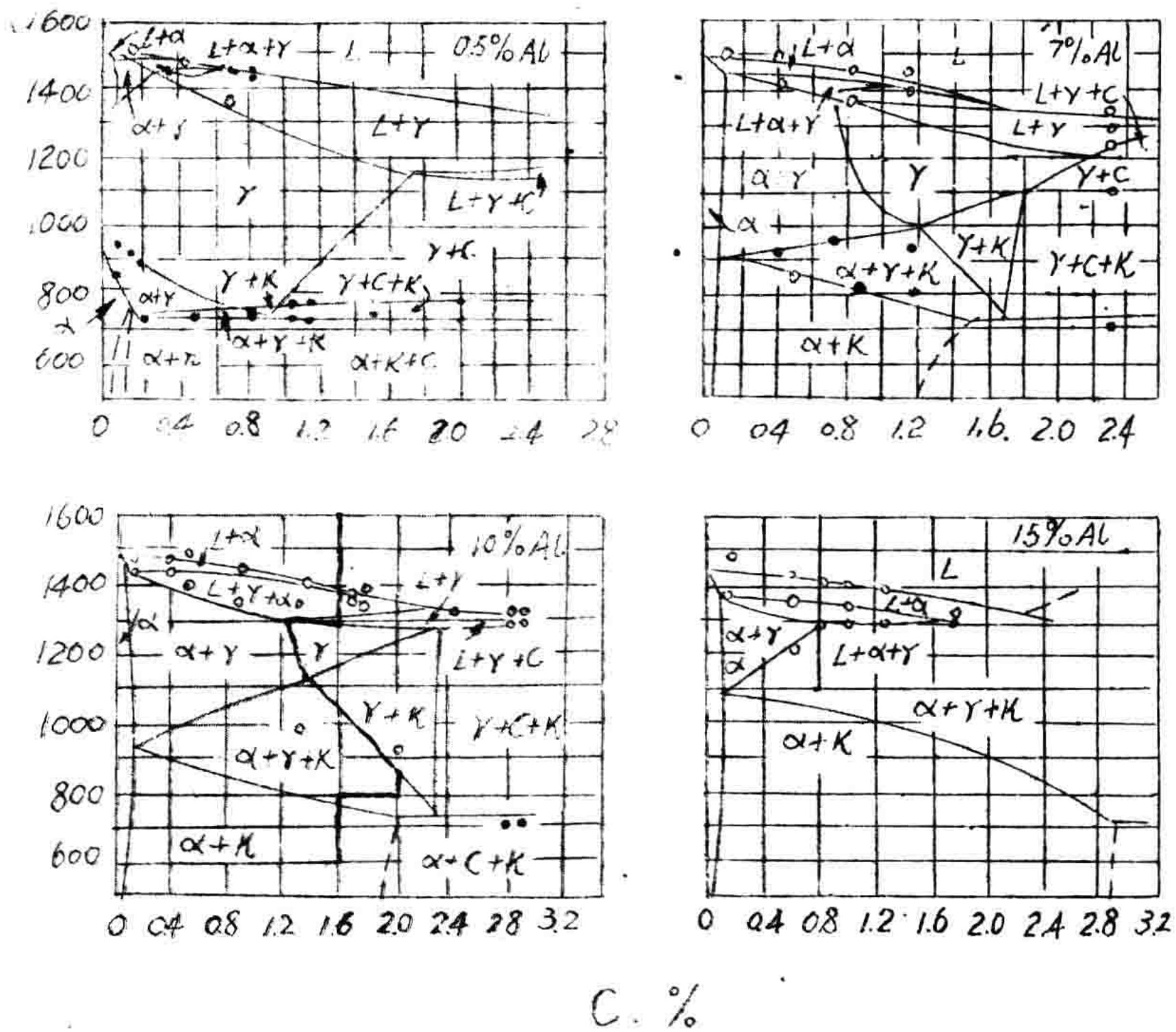


图2 Fe-Al-C合金的剖面状态图

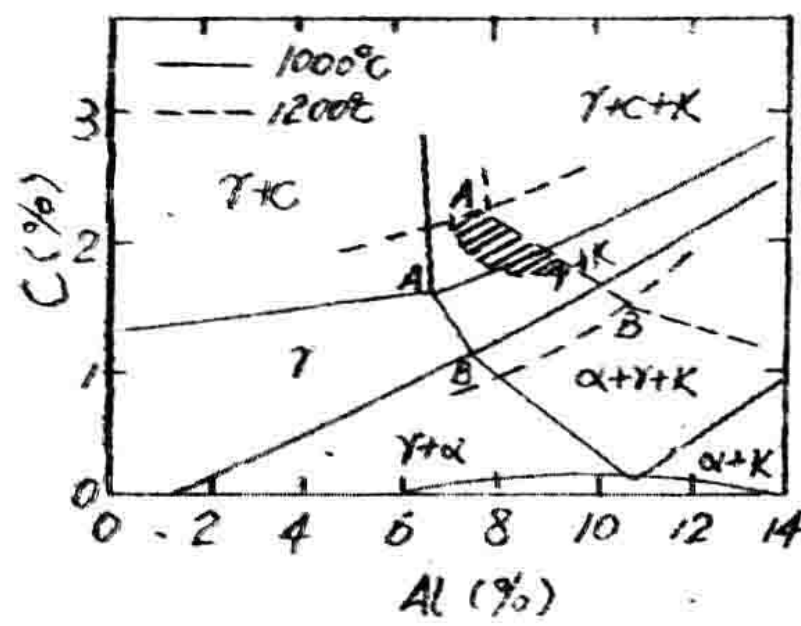


图3 Fe-Al-C合金在高温时的断面图(斜线部分表示磁性的最好区域)

α—相的晶阵常数由 2.853\AA 变到 2.906\AA ，γ—相的晶阵常数为 $3.600\sim 3.640\text{\AA}$ 。复合碳化物的最大晶阵常数 $a = 3.780\text{\AA}$ 。

(表1) 其成分没有一定的确实数值, 随合金的成分变动很大。曾证明, 复合碳化物中的碳与铝之比值约为1:4.4。这种复合碳化物是硬脆的铁磁体, 并结晶成面心立方体。F. R. morral 根据显微镜研究认为(他称 ϵ -相), K相大约含有4%碳。铁和铝形成 Fe_3Al_2 型结构, 铝原子占据立方体的顶角, 铁原子分布在立方体的面中心。K-相的居里温度决定于其中的铝含量, 当8% Al时, 该相在室温状态呈非铁磁性; 当铝含量高于10%, 在室温才形成铁磁性(4)。因此, 对铁铝碳三元合金在室温状态的硬磁性问题, 不同作者作了下列解释: J. L. Snoek认为, 在含量大于10% Al的铁碳合金中, 仅仅存在有体心立方型 α -相和K-相, 合金实际上不能产生大的硬磁性。只有铝含量小于10%时, 才出现硬磁性。如果合金以中肯速度冷却, 发现高温的 γ -相中分解

表1. 在不同温度冷却后两个立方相的奥氏体常数

淬火温度 $^{\circ}C$	a_{ϵ}	a_{γ}		a_{ϵ}	a_{γ}
1200		3.660	由1200 $^{\circ}C$ 在15秒内冷却到室温		
1000	3.756	3.648			
				3.712	3.643
800	3.760	3.639			
700	3.779	3.640			
500	3.780	3.618			

出K-相; 当继续冷却, 有部份的 γ -相转变为铁磁性 α -相, 以及保留的K-相, 并产生矫顽力 $H_c = 400 Oe$ 。在室温也许同时出现马氏体转变。

日本作者(3)对8.0~8.2% Al和1.9~2.0% C的铁合金的研究指出(图3), 1200 $^{\circ}C$ 油淬的合金样品其结构与碳钢相似, 由奥氏

体和四方结构的淬火马氏体组成。在 300°C 回火过程中时变的马氏体转变成立方结构的回火马氏体，以及残留的少量奥氏体。在更高温度（ 500°C ）回火，见有 α -相和复合碳化物（表2）。该作者曾发现，矫顽力与合金中的奥氏体体积的平方根成正比；当马氏体与奥氏体之体积比为2:1时，获得最佳磁性配合。

表2. 铁铝碳磁铁的微观结构

加工条件	微观结构
金属型浇铸	奥氏体+马氏体(体心立方体)
油淬	奥氏体+马氏体(体心四方体)
300°C 回火	马氏体(体心立方体)+奥氏体(少量)
500°C 回火	α -铁+复合碳化物
1200°C 随炉冷却	α -铁+复合碳化物+石墨

稍晚时期，北京大学〔5〕等对8% Al 和2% C的铁铝碳合金进行了金相和X-射线德拜照相观察，获得如下事实：由作者的金相各看出，针状的马氏体出现于矫顽力很小的合金中，或优质合金的表面脱碳层部分。所有磁性好的合金由 α -相， γ -相和K相组成(图4)。其中 α -相是前述的体心立方结构， γ -与K-相是两个晶格常数很相近的面心立方相。并且这两个相的取向一致。由此，作者作了这样的设想：点阵类型一样，常数很相近而晶体取向又一致的 α -和K-相，可能是维持一定的共格关系。

该作者从组织结构的初步研究认为，铁铝碳合金的硬磁性是由于淬火过程中 α -相的分解为弥散状态的 γ +K-相的说法较有根据。

(见书末图版)

图4. Fe-Al-C 合金的德拜照相

第二节 磁性与成分的关系

所研究的样品成分是，碳含量为 1.0~3.0%，铝含量为 4.0~12.0% [3]。合金经金属型铸造后直接回火，或砂型铸造后淬火与回火。在金属型铸造和 300°C 回火后的磁性等值线示于图 5。由图看出，剩磁值在 1.9~19.5% C，8.0~8.8% Al 之间为最大；矫顽力在 7.0~8.0% Al，碳大于 1.9% 的范围内最高。

在油中淬火和最佳回火条件处理后，磁性与成分间的关系曲线示于图 6。由图看出，最佳磁性位于 7.6~8.0% Al 和 2.0~2.2% C 之间。这时 $B_r = 6000 \text{ GS}$ ， $H_c = 200 \text{ Oe}$ 。图中也能看出，在铝含量较少时，碳含量应相应地高一些，或相反，才能获得好的磁性。这种变化与图 3 中的状态图有关：存在于 1200°C 以上的 α - γ 相与 (γ +K) 和 (γ +C) 相毗接。

第三节 添加元素的影响

最初的研究结果认为 [6]，磁性在合金成分为 20% C，9.5% Al

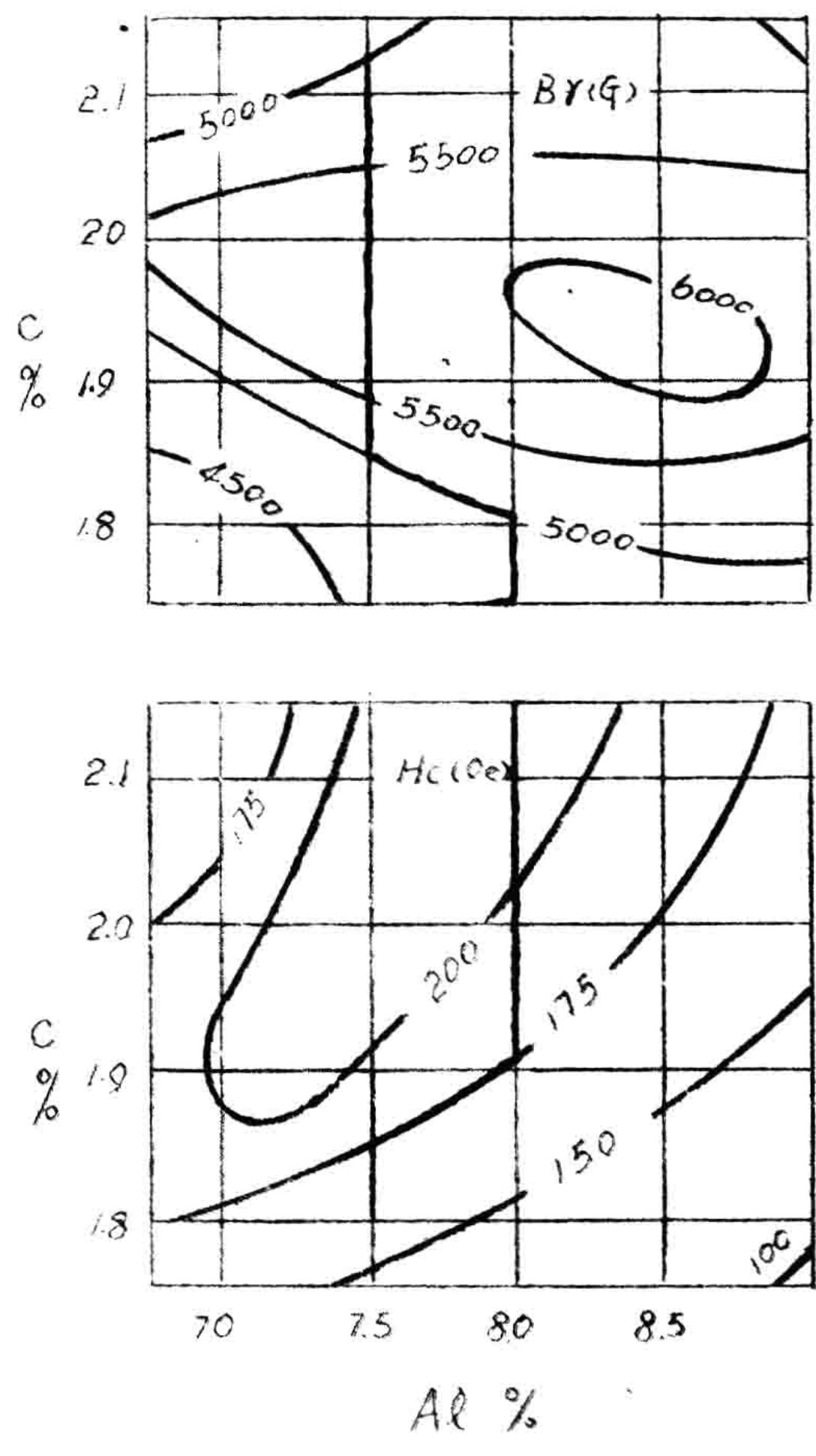


图5. 铝和碳的变化对磁性的影响 (样品直径7毫米)

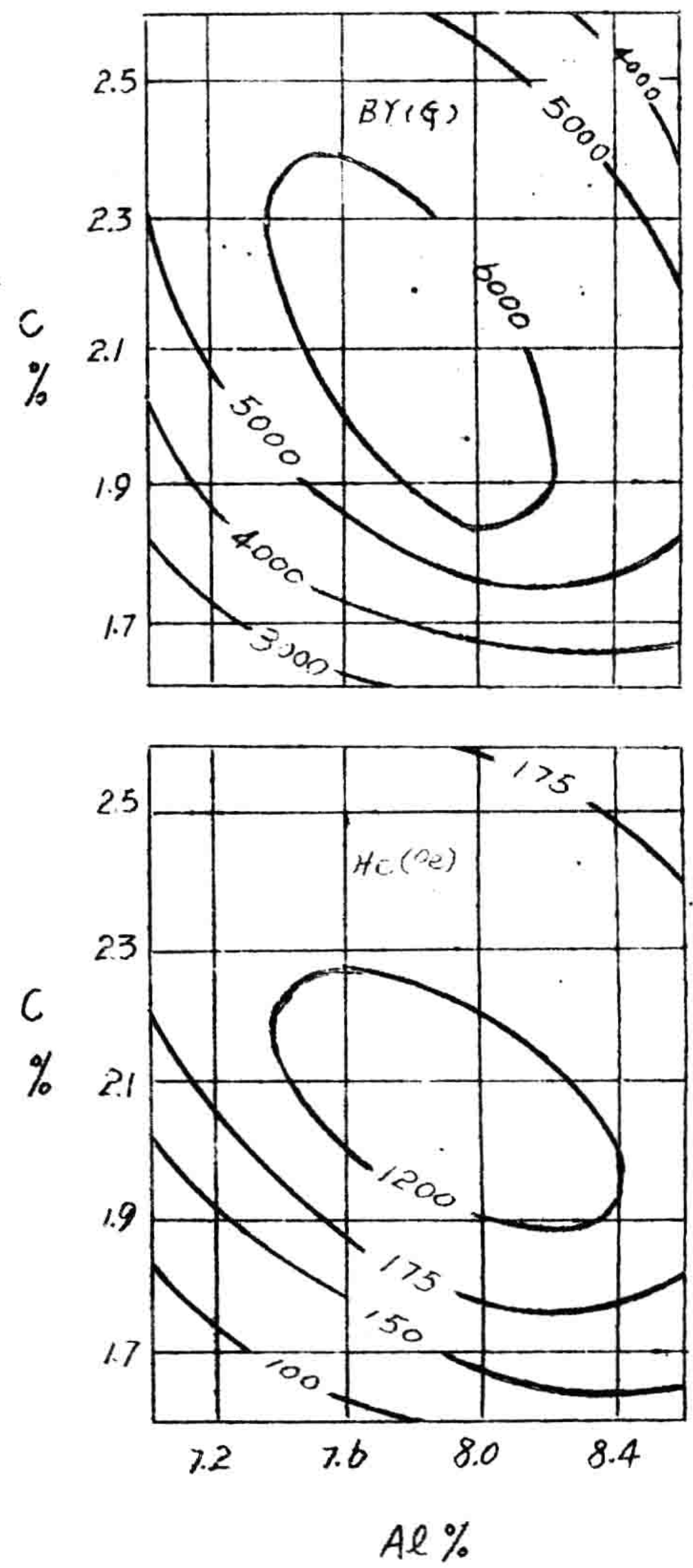


图6. 铝和碳的变化对磁性的影响 (样品尺寸20x10x7毫米)

余铁最好:

1. 合金中含有1~2% Co, Cr, Sn, Ni能改善磁性;
2. Si, Cr, Ti, V, B, Be 恶化磁性;
3. W, Mo, Mn, 对磁性影响不大;
4. 除钴以外, 其它添加元素在大于3%时对磁性不利。

对于上述研究结果，我们将在后面看到它的正确性。

我们^对标准型铁铝碳合金（20% C, 80% Fe, 余碳）的样品以添加其它元素来观察其磁性的变化（3）。被添加的元素有13种：硅、锰、钴、镍、钛、铬、钒、钼、钨、锡、铍、铜和硼等。全部研究的样品在金属型铸造后经过300°C回火处理。样品直径为7毫米。

图7~12示出上述添加元素的影响。其中锰和硅可以当作常存杂质。锰是由铁料中混入；硅由原料、炉壁和型砂中侵入的。少量的锰能提高合金的矫顽力和淬透性，并允许降低剩磁感应；把它控制在1%以下对磁性无多大害处（图7）。硅的存在显著恶化磁性，其含量不能超过0.2%（图8）。

图9和10中示出加入钴和镍的作用。这两种元素是铁磁性物质，它们的影响较为显著。钴在8%以下提高剩磁感应，并不降低矫顽力。看来，钴在该合金中的作用与吕泉合金中的作用相似。镍对矫顽力有改善作用，显著降低剩磁感应。在添加8% Ni时，剩磁感应下降到2000 Gs（图10）， $(Br \times Hc)$ 值下降到 $0.5 \times 10^6 \text{ Gs-Oe}$ 。

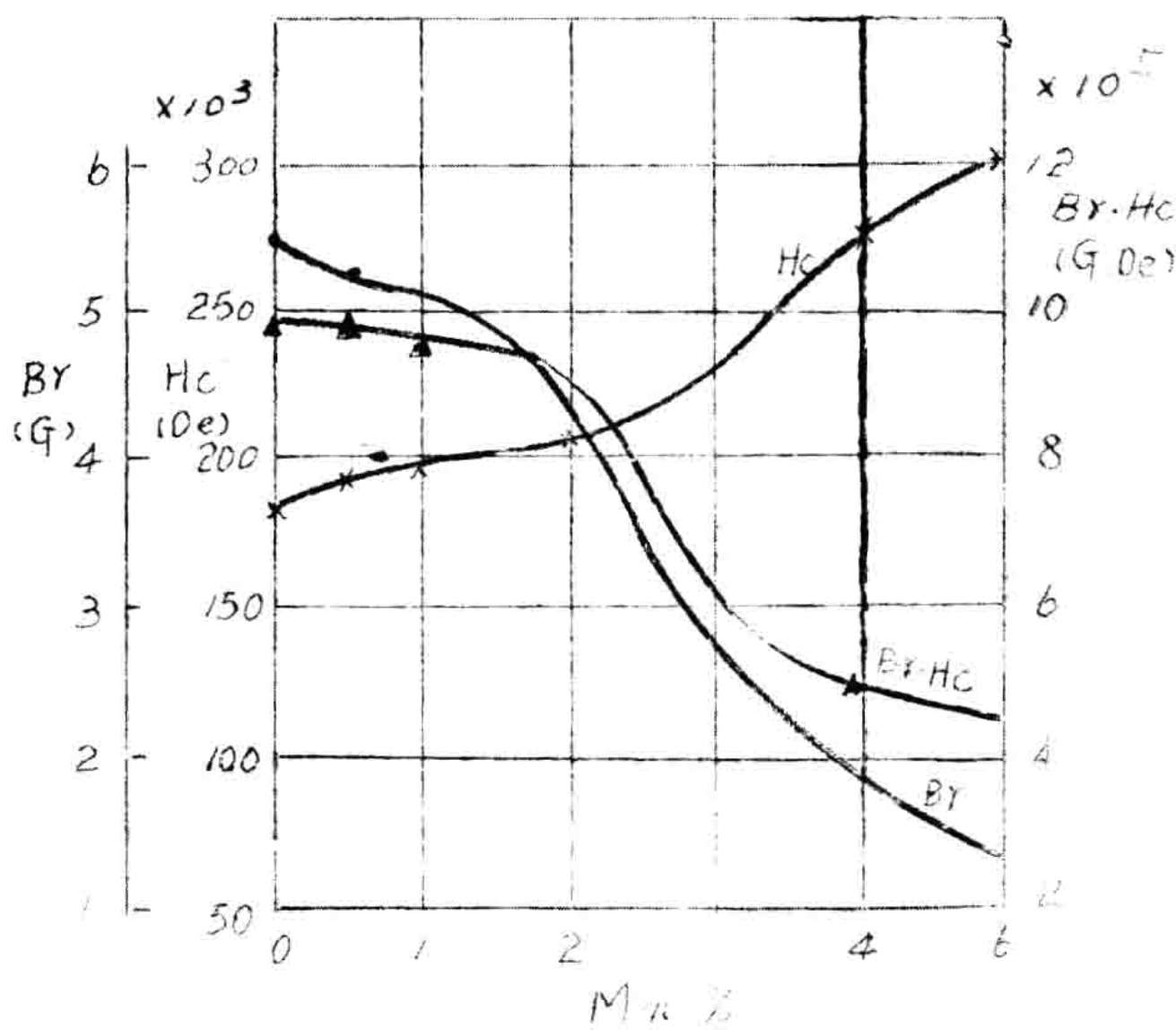


图7. 磁性与锰的关系

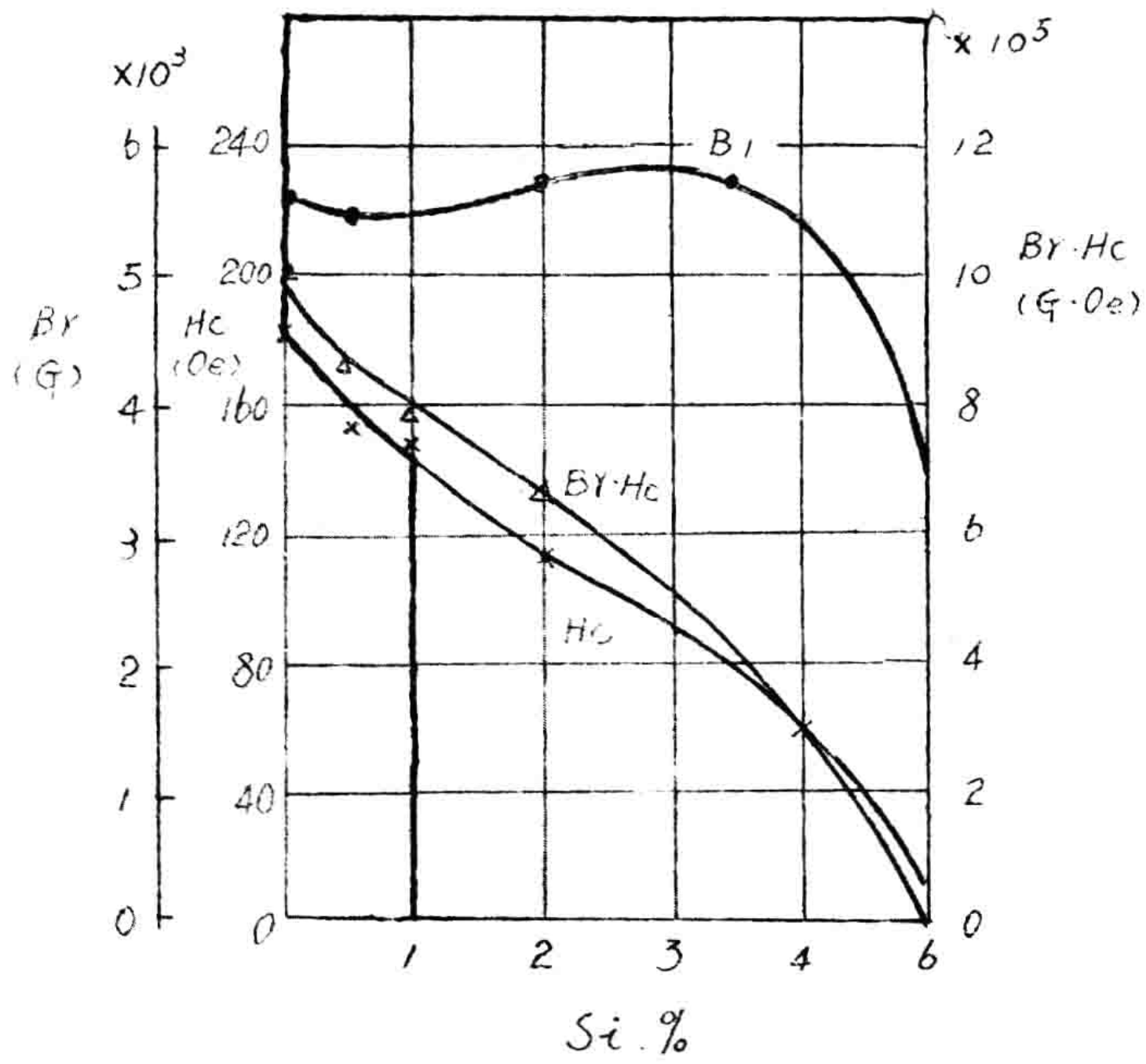


图8 磁性与硅的关系

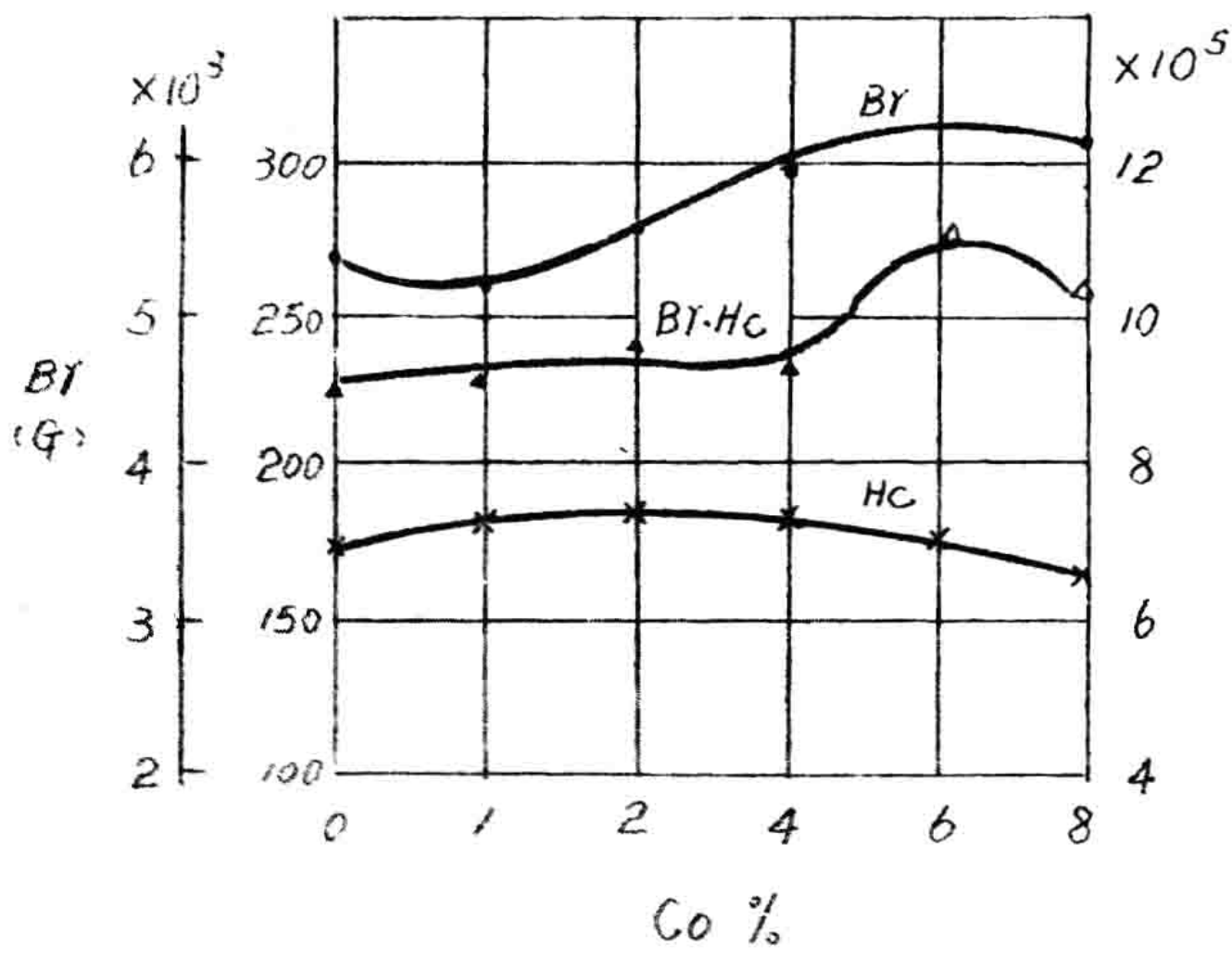


图9 磁性与钴的关系

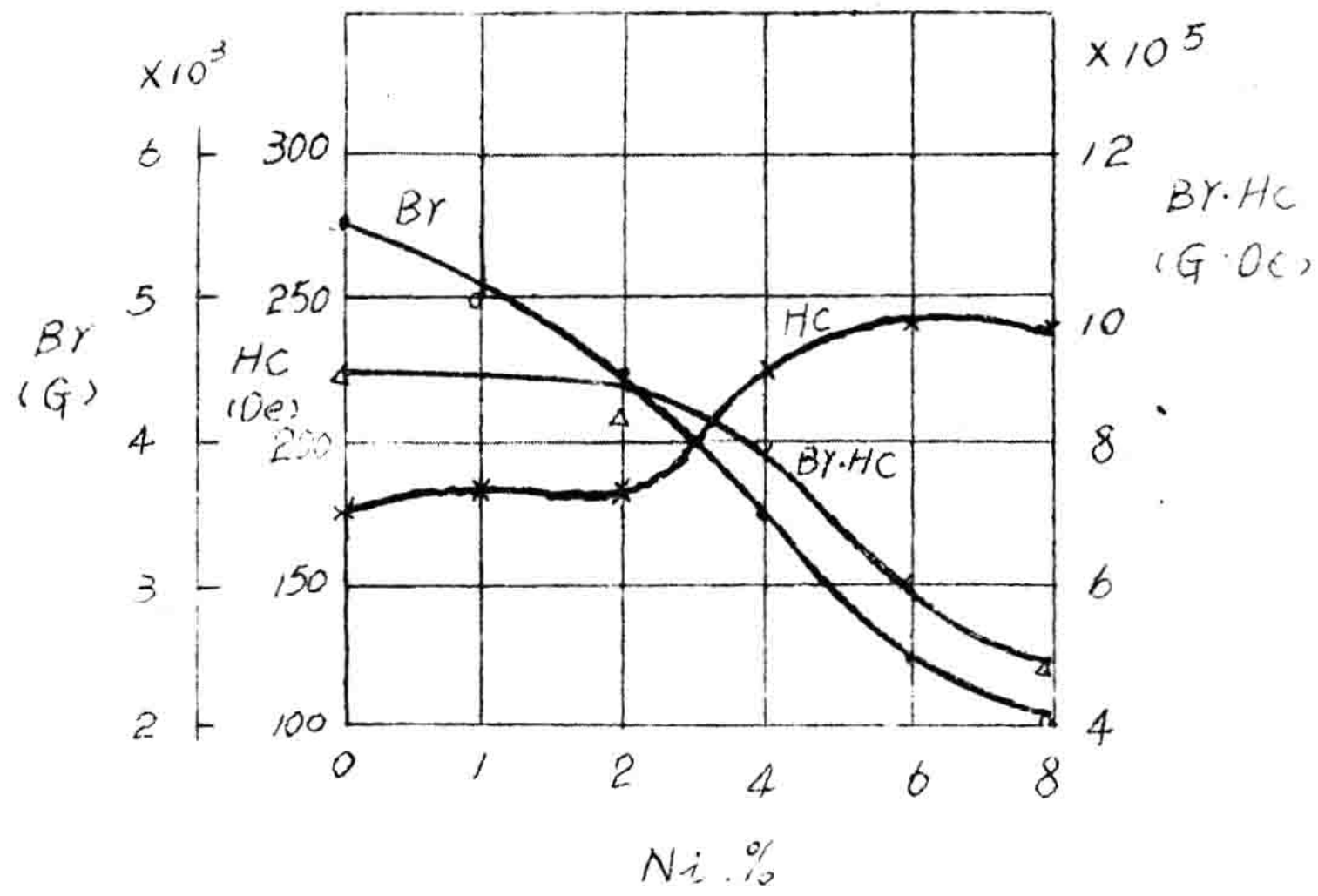


图10 磁性 与 镍 的关系

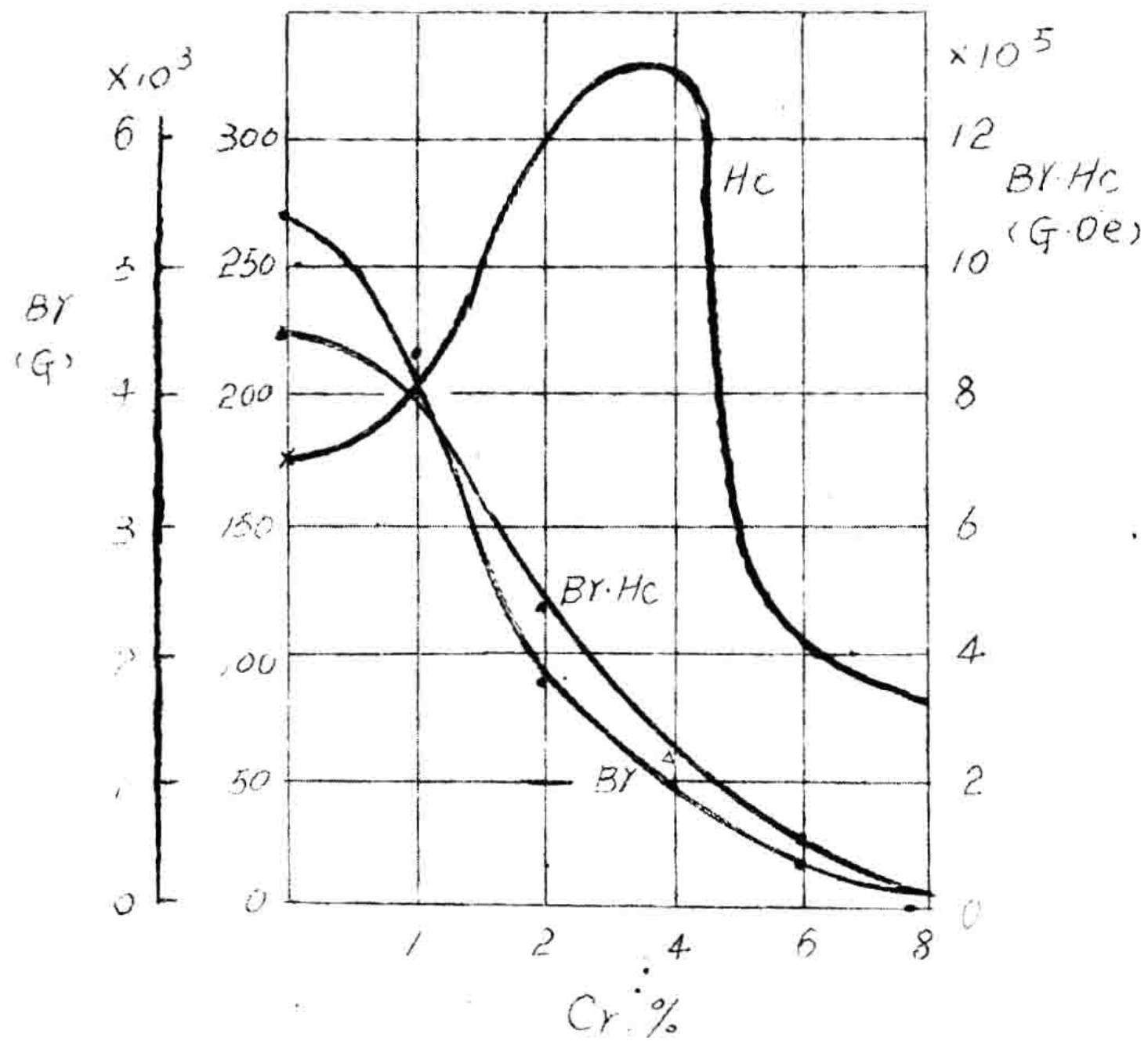


图11 磁性 与 铬 的关系

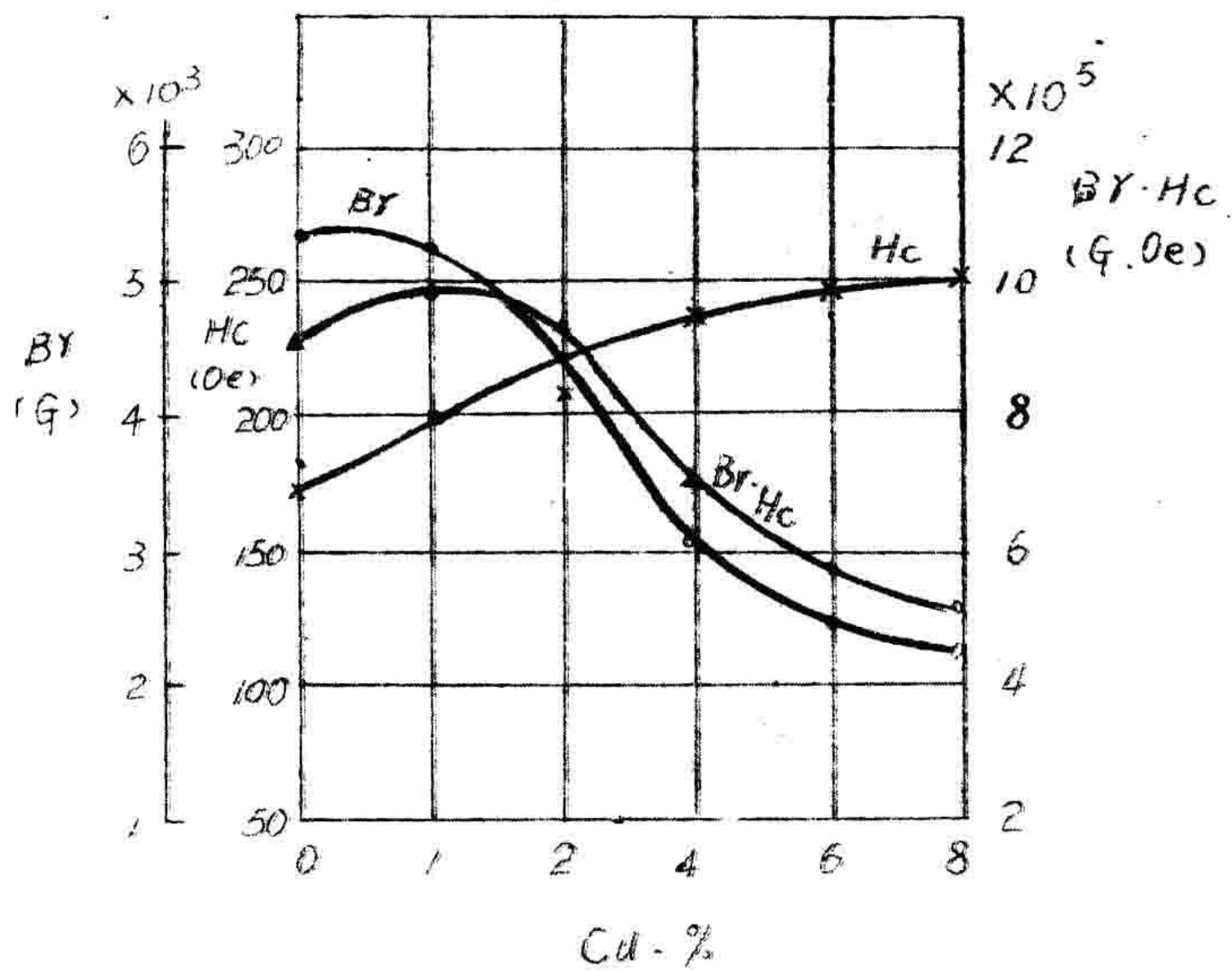


图 12. 磁性 与 铜 的 关 係

铁、铬、钒、铜和钨与合金中的碳生成硬的化合物，而减少了合金中的碳量参与硬磁性的作用。因此，不希望添加这些元素。钨应小于 0.4%；铜应小于 1%；钒（或铁）应小于 0.5%，否则矫顽力严重下降。铬的影响不在比例，它使矫顽力显著上升，剩磁感应呈直线下降（图 11），所以也不能添加。铜可以添加到 2% 对磁性有好的影响（图 12），同时也可以改善加工性能。铍和硼对磁性不利，锡添加量在 1% 以下，使剩磁感应和矫顽力都提高，再多一些有相反作用。

曾有人试验过铈合金的加入对磁性的影响。试验表明，当加入 0.5% 的铈合金可以使磁曲线上的隆起系数增大，最大能积 $(BH)_m$ 达 $0.7 \times 10^6 \text{ G·Oe}$ 附近。

第四节 生产过程中的某些工艺问题 (3) [7~12]