

稀土永磁材料 及其应用

周寿增 等 编著



冶金工业出版社

稀土永磁材料 及其应用

周寿增 等编著

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书运用金属学、铁磁学理论和材料工艺学知识,简明地论述了稀土永磁材料的基本原理、制造方法与工艺。在此基础上,本书还分别对1:5型和2:17型钕-钴永磁材料和钕-铁-硼系永磁材料的成分、组织、性能与工艺,以及它们的相互关系作了系统的论述。此外,对稀土永磁材料的应用也作了扼要的介绍。

本书适合于从事永磁材料科研、生产与应用的科技人员,以及相关技术领域,如仪表、电工、自动化、计算机、传感器和磁应用等技术的科技人员阅读。本书也可作为大专院校材料专业以及相关专业师生的教学参考书。

稀土永磁材料及其应用

周寿增 等编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 14 7/8 字数 392千字

1996年12月第一版 1990年12月第一次印刷

印数00,001~1,600册

ISBN 7-5024-0739-1

TG·112 定价12.00元

前 言

稀土永磁材料自二十世纪六十年代出现以来，已连续实现三次突破性的进展。1983年，被称为“磁王”的第三代稀土永磁材料——钕-铁-硼材料的问世，震动了与永磁材料有关的许多技术领域。钕-铁-硼永磁材料优异的磁性能是其它永磁材料所望尘莫及的，且其资源丰富、便宜，与其它永磁材料比，其比成本低，不需要昂贵而稀缺的金属钴和镍，有利于广泛推广使用。这种新的永磁材料的出现，将会对工业技术领域产生变革性影响，因此它受到了世界各国的重视。自1984年以来，每年都要召开一次国际性会议，研讨钕-铁-硼永磁材料的开发，有关专家也发表了不少论文。但是，除1973年美国出版过一本《稀土永磁材料》以外，至今国内外还没有一本比较系统全面论述稀土永磁材料，特别是钕-铁-硼材料的书。

我国稀土资源储量约占世界储量的80%。近年来，我国稀土永磁材料的研究和生产得到了迅速发展，已进入了世界的先进行列。为了总结我国稀土永磁材料科研成果，以进一步推动我国稀土永磁材料科研的发展，在国务院稀土领导小组的支持下，作者在从事十多年稀土永磁材料研究并取得一些成果的基础上，完成了此书的编写，以满足许多从事稀土永磁材料科研、生产及应用的科技人员，以及某些管理和经营开发人员对有关稀土永磁材料，特别是对有关钕-铁-硼永磁材料知识的渴求。

全书分九章。第一章至第四章介绍了有关稀土永磁材料的基础理论知识。第五章论述了稀土永磁材料的制造方法、原理与工艺。第六、七、八章分别叙述第一、二、三代稀土永磁材料。第九章介绍了稀土永磁材料的应用。作者在书中，将物理冶金原理、铁磁学理论与稀土永磁材料相结合，以阐明稀土永磁材料的基本原理及其性能和生产技术，力图做到深入浅出，理论与实际

相结合。希望本书的出版能对从事稀土永磁材料科研、生产和应用等部门的科技及管理人员有所帮助。

本书第五章的第二、五、六、七及八节和第八章分别由招光文，孙光飞，呼琴和马德青同志提供初稿，由周寿增同志修改或重写定稿。其它章节全部由周寿增同志编写。作者向为本书提供图片的吴昌衡、李楚文同志和对本书的出版给予帮助的杜健、常秀敏、万永和田旭同志表示衷心的感谢。因时间匆促，再加上作者水平有限，本书不可避免存在欠妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

1989年1月于北京科技大学

序

稀土永磁材料是二十世纪六十年代以来发展起来的新型功能材料，已在微波通讯技术，音象技术，电机工程，仪表技术，计算技术，自动化技术，汽车工业，石油化工，磁分离技术，生物工程及磁医疗与健身器械等领域得到广泛的应用。稀土永磁材料已成为当代新技术的重要物质基础。

稀土永磁材料发展十分迅速。六十年代出现了第一代稀土永磁（1:5型钐-钴永磁）；七十年代出现了第二代稀土永磁（2:17型钐-钴永磁）；八十年代初又发展了第三代稀土永磁，即钕-铁-硼（Nd-Fe-B）永磁材料。自1975年以来，西方国家稀土永磁材料产量平均每年以10~20%的速度增长。1985年西方国家稀土永磁材料销售额已超过永磁材料总销售额的1/3，达到近3亿美元。1988年日本稀土永磁产量已达1200吨，产值已超过360亿日元（2亿美元）。自1983年，钕-铁-硼永磁材料问世以来，稀土永磁材料以更快的速度向前发展。据预测到本世纪末西方国家钕-铁-硼永磁材料的需要量达到1万吨/年。钕-铁-硼永磁材料的性能比所有的传统永磁材料的性能都高，并且不需要用金属钴和资源短缺的稀土元素钐，而用资源较丰富的钕，相对成本低，它有可能取代大部分铸造铝-镍-钴和部分钐-钴永磁材料和相当数量的铁氧体永磁材料，具有广阔的发展前景。

中国的稀土资源十分丰富，我国稀土储量占世界的80%。近十年来，特别是自1983年钕-铁-硼永磁合金出现以来，我国稀土永磁材料的科研、生产与应用得到了迅速的发展。目前我国稀土永磁的发展面临着采用独特工艺和研制能反映我国稀土资源特点的新型稀土永磁材料的任务。这就需要进行理论研究，开发新工艺，新材料，拓宽稀土永磁材料应用领域，只有这样，才能使其为我国高科技产业的形成和发展作出应有的贡献。

本书较系统的阐述了稀土永磁材料的发展简况，种类与性能；稀土化合物的相图与晶体结构；稀土永磁的制造原理与工艺；稀土永磁材料的成分、组织与性能的关系及稀土永磁材料的应用。此书是一部较好地论述稀土永磁材料的专著，对从事永磁材料生产和应用的工程技术人员和大专院校、科研单位的科技人员，以及企业和行政管理部门的管理人员都有一定参考价值，也可作为大专院校冶金与材料专业学生的参考书。

希望本书出版对推动我国稀土永磁材料科研、生产与应用的发展，加速我国新技术的进步有一定作用。

国务院稀土领导小组办公室

一九八九年三月五日

目 录

第一章 概 论	1
第一节 永磁材料的磁参量	1
一、磁参量的定义	1
二、永磁材料磁参量的实际值与理论极限值	12
三、磁参量的单位制及单位的换算	17
第二节 稀土永磁材料	17
第三节 稀土永磁材料的种类与性能	17
第四节 永磁材料的发展趋势及稀土永磁材料的特点	19
第五节 稀土永磁材料的发展简况	27
参考文献	31
第二章 稀土永磁材料的相图	34
第一节 稀土金属与其它元素间的相图和化合物	34
第二节 稀土-钴二元系相图与化合物	36
第三节 钐-钴-铜三元系相图	53
第四节 稀土-铁二元系相图及化合物	57
第五节 钆-铁-硼三元系相图及化合物	61
第六节 镨-铁-硼三元系相图	68
参考文献	73
第三章 稀土永磁化合物的晶体结构	75
第一节 稀土金属的晶体结构	75
第二节 稀土永磁化合物的晶体结构概述	78
第三节 CaCu_5 型化合物的晶体结构	79
第四节 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型化合物的晶体结构	81
第五节 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型化合物的晶体结构	84
第六节 稀土-钴化合物的结构转变	87
第七节 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物的晶体结构和它的形成	90
第八节 RFe_4B_4 型化合物的晶体结构	97

参考文献	100
第四章 稀土金属化合物的磁性	102
第一节 稀土金属与铁、钴、镍的原子磁性	102
第二节 稀土化合物的自发磁化与磁有序	105
一、3d金属中自发磁化	108
二、稀土金属的自发磁化与磁有序	108
三、稀土金属化合物的自发磁化	110
第三节 稀土化合物的分子磁矩与磁化强度	111
一、稀土-钴化合物的分子磁矩与磁化强度	112
二、稀土-铁化合物的分子磁矩与磁化强度	118
三、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物中的原子、分子磁矩与磁化强度	120
第四节 稀土金属化合物的居里温度	122
一、稀土-金属二元系化合物的居里温度	123
二、 $R_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 伪二元化合物的居里温度	123
三、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的居里温度	123
第五节 稀土金属化合物的各向异性	128
一、 RCO_5 化合物的磁晶各向异性	131
二、 R_2Co_{17} 化合物的磁晶各向异性	136
三、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的磁晶各向异性	139
第六节 稀土化合物永磁的畴结构与反磁化机理	144
一、畴结构与畴宽	144
二、稀土化合物永磁的畴结构参数	150
三、稀土化合物永磁反磁化过程的特征和畴结构的变化	151
第七节 稀土化合物永磁材料的稳定性	156
一、温度稳定性	157
二、时间稳定性	162
三、化学稳定性	163
参考文献	163
第五章 稀土永磁材料的制造及工艺	166
第一节 概 述	166
第二节 稀土资源与稀土原材料的生产	166
一、稀土资源	166

二、稀土原材料的生产	167
三、稀土金属的生产	171
第三节 粉末冶金(烧结)法	174
一、原材料准备	174
二、熔炼	175
三、制粉	176
四、成分的控制与调整	180
五、粉末的磁场取向与成型	180
六、烧结	184
七、热处理或后烧处理	185
第四节 还原扩散法(R/D)	189
一、原材料的准备	190
二、混料与装料	192
三、还原扩散处理	193
四、去除CaO和残留的Ca	193
五、研磨	195
第五节 粘结稀土永磁与粘结磁体的制造方法	196
一、粘结稀土永磁的特点	196
二、粘结稀土永磁的分类	196
三、粘结磁体的制造方法	198
四、粘结稀土永磁的性能	203
五、粘结稀土永磁的应用	205
第六节 熔体快淬法	205
第七节 制造稀土永磁材料的铸造法与其它方法	208
第八节 产品的检测	210
一、磁性能的检测	210
二、产品的尺寸与外观质量的检测	214
三、产品的充磁与退磁	214
参考文献	217

第六章 1:5型稀土-钴永磁材料——第一代稀土

永磁材料	219
第一节 1:5型稀土-钴永磁材料的种类	219

第二节 SmCo_5 永磁材料	219
一、 SmCo_5 永磁材料的成分	224
二、 SmCo_5 永磁材料的烧结工艺与性能	228
三、 SmCo_5 永磁材料的热处理与磁性能	234
四、 SmCo_5 永磁材料的750°C回火效应	235
五、 SmCo_5 永磁材料的矫顽力机理	242
第三节 PrCo_5 永磁材料	248
第四节 $(\text{SmPr})\text{Co}_5$ 永磁材料	252
第五节 MMCo_5 和 $(\text{Sm, MM})\text{Co}_5$ 永磁材料	257
第六节 $\text{Ce}(\text{Co, Cu, Fe})_5$ 永磁材料	257
第七节 具有低温度系数的 $(\text{SmHR})\text{Co}_5$ 永磁材料	265
第八节 RCo_5 型永磁材料的稳定性及其它性能	268
一、 RCo_5 永磁材料的温度特性	268
二、时间稳定性	268
三、 RCo_5 永磁材料的化学稳定性-氧化行为	272
四、 SmCo_5 永磁材料的回复导磁率 μ_{rec}	273
五、 SmCo_5 永磁材料的抗弯曲强度	277
六、 SmCo_5 永磁材料的杨氏模量与波桑比	277
七、 SmCo_5 永磁材料的热学与电学性能	277
参考文献	278
第七章 2:17型稀土钴永磁材料——第二代稀土	
永磁材料	281
第一节 2:17型稀土钴永磁材料的发展	281
第二节 钐-钴-铜系永磁材料	282
第三节 钐-钴-铜-铁系永磁材料	287
第四节 钐-钴-铜-铁-金属系2:17型永磁材料	291
一、钐-钴-铜-铁-金属系永磁材料的种类与性能	291
二、钐-钴-铜-铁-锌系2:17型永磁材料的成分	294
三、 $\text{Sm}(\text{Co, Cu, Fe, Zr})_2$ 永磁材料成分与高温相及其结构	300
四、 $\text{Sm}(\text{Co, Cu, Fe, Zr})_z$, ($7 \leq z \leq 8.5$) 永磁材料的热处 理与磁性能	304
五、 $\text{Sm}(\text{Co, Cu, Fe, Zr})_z$, ($7 \leq z \leq 8.5$) 永磁材料的显微	

组织及其形成机理	309
六、沉淀硬化2:17型永磁材料的矫顽力机理	318
七、2:17型钕-钴永磁材料的稳定性	324
第五节 具有低温度系数的2:17型稀土-钴永磁材料	328
参考文献	331
第八章 稀土-铁系永磁材料——第三代稀土永磁材料	334
第一节 概述	334
第二节 钕-铁-硼三元系永磁材料的成分	335
第三节 稀土-铁-硼系永磁材料的烧结、热处理 工艺与磁性能	340
第四节 烧结钕-铁-硼三元系永磁材料的显微组织	348
一、钕-铁-硼系永磁材料铸态显微组织	348
二、烧结钕-铁-硼三元永磁材料的显微组织特征	349
三、晶界显微组织与晶界相	358
第五节 稀土-铁-硼系永磁材料的矫顽力形成机理	364
一、磁化过程的特征	364
二、烧结钕-铁-硼系永磁材料的形核场	370
第六节 三元以上的(NdR)-(FeM ₁ M ₂)-B系永磁材料	374
一、添加钴的钕-铁-钴-硼系永磁材料	374
二、添加铝的钕-铁-铝-硼系和钕-铁-钴-铝-硼系永磁材料	376
三、添加镧或Dy ₂ O ₃ (Tb ₄ O ₇)的钕-镧-铁-硼系和钕-镧-铁- 钴-硼系永磁材料	378
四、添加钕(或锆)的钕-铁-铈-硼系或钕-镧-铁-钴-铈-硼 系永磁材料	384
五、添加镱的钕-铁-镱-硼或钕-镧-铁-钴-镱-铈-硼系 永磁材料	386
六、添加钙的钕-铈-镧-钴-硼系永磁材料	391
七、添加其它元素的钕-铁-钴-金属-硼系永磁材料	391
第七节 烧结锆-铁-硼系永磁材料	391
第八节 烧结稀土-铁-硼系永磁材料(稀土为Di, Ce, La, MM)	394

一、Di-铁-硼系烧结永磁材料	394
二、MM-铁-硼系烧结永磁材料	395
三、钨-钽-铁-硼系永磁材料	397
第九节 稀土-铁-碳系永磁材料	399
第十节 快淬稀土-铁-硼系永磁材料	402
一、成分与快淬速度的关系及其对材料磁性能的影响	402
二、快淬稀土-铁-硼系薄带的压实与致密化	405
三、快淬钽-铁-硼永磁材料的显微组织与磁硬化	409
第十一节 钽-铁-硼系永磁材料的腐蚀与保护	413
一、在制造稀土-铁-硼磁体的过程中磁体粉末的氧化行为	414
二、大块稀土-铁-硼系烧结永磁体的氧化	416
三、稀土-铁-硼系永磁体腐蚀性质与保护	419
第十二节 稀土-铁-硼系永磁材料的稳定性与其它性质	422
第十三节 富铁稀土化合物永磁材料的新发展	426
一、新型多元稀土化合物永磁材料的探索	426
二、 ThMn_{12} 型化合物 $\text{RFe}_{12-x}\text{M}_x$ 的晶体结构与磁特性	426
参考文献	434
第九章 稀土永磁材料的应用	438
第一节 稀土永磁材料的应用领域及实例	438
一、在微波通讯技术中的应用	438
二、在电机工程中的应用	441
三、在仪器仪表与计时装置中的应用	443
四、在电声器件中的应用	446
五、在磁力机械方面的应用	446
六、在交通运输工程中的应用	448
七、在磁分离技术中的应用	450
八、在磁化技术中的应用	451
九、在磁疗与健身器械方面的应用	453
第二节 永磁磁路设计的基础	456
一、永磁磁路的基础知识	457
二、静态磁路设计基础	459
参考文献	462

第一章 概 论

磁性材料是重要的功能材料。它在现代工业和科学技术中得到广泛的应用。人们习惯按矫顽力的高低，对磁性材料进行分类，如图1-1所示。矫顽力小于 100A/m （约 1.25Oe ）的称为软磁材料；矫顽力介于 $100\sim 1000\text{A/m}$ （ $1.25\sim 12.5\text{Oe}$ ）的称为半硬磁材料；矫顽力大于 1000A/m （ 12.5Oe ）称为硬磁材料。硬磁材料经充磁至饱和，去掉外磁场后，仍然能保留其磁性，所以又称为永磁材料或恒磁材料。分类情况如图1-1所示。

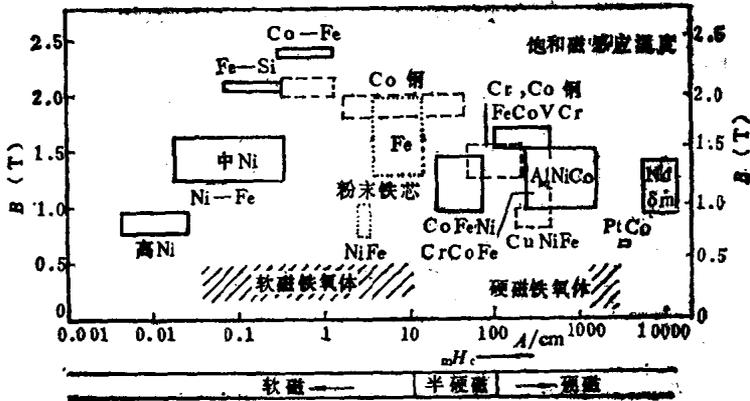


图 1-1 磁性材料的分类^[1]

第一节 永磁材料的磁参量

一、磁参量的定义

1. 起始磁化曲线

处于热退磁状态的样品，在磁场中磁化时，其磁化强度 M ，内禀磁感应强度 $B_i = \mu_0 M$ (SI) 或 $B_i = 4\pi M$ (CGS)，磁感应强度 B 随磁化场强度的增加而增加的关系曲线，称为起始磁化曲

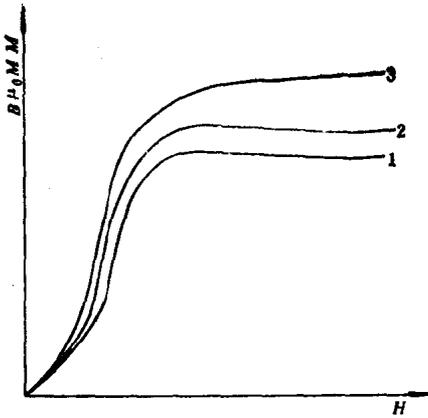


图 1-2 铁磁体的起始磁化曲线

1— $M \sim H$ 磁化曲线 M_s ；2— $B_i \sim H$ 磁化曲线 $\mu_0 M_s$ ；3— $B \sim H$ 磁化曲线 B_s （又称正常磁化曲线）

线，如图1-2。

磁参量 M ， $\mu_0 M$ 和 B 之间存在如下的关系：

$$\left. \begin{aligned} B &= \mu_0 (H + M) && \text{(SI)} \textcircled{1} \\ B &= H + 4\pi M && \text{(CGS)} \textcircled{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_0 M &= B - \mu_0 H && \text{(SI)} \\ 4\pi M &= B - H && \text{(CGS)} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

图1-2中的 M_s ， $\mu_0 M_s$ 和 B_s ，分别称为饱和磁化强度，饱和内禀感应强度和饱和磁感应强度。 H_s 称为饱和磁场。这里所说的饱和磁化是技术上所能达到的。当达到技术饱和磁化后， M_s 随磁化强度的增加很小。

2. 磁滞回线

铁磁体经正向到反向，再到正向反复磁化至技术饱和一周，所得到的 B ， $\mu_0 M$ （或 $4\pi M$ ）与 H 的闭合关系曲线称为磁滞回

① SI——国际单位制；

② CGS——厘米克秒制。

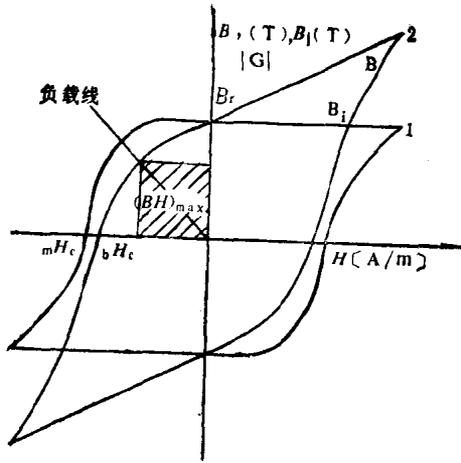


图 1-3 稀土永磁体的磁滞回线⁽²⁾

1— $\mu_0 M \sim H$ 磁滞回线 (或称内禀磁滞回线); 2— $B \sim H$ 磁滞回线

线, 如图1-3所示。

3. 剩磁 B_r , $\mu_0 M_r$ 或 $4\pi M_r$

永磁体经磁化至技术饱和, 并去掉外磁场后, 所保留的 M_r , $\mu_0 M_r$ 或 $4\pi M_r$ 或 B_r 分别称为剩余磁化强度, 剩余内禀磁感应强度和剩余磁感应强度。它们统称为剩磁。它们分别相应于磁滞回线与纵坐标的交点 (见图1-3)。在闭路测量时, 由于剩磁状态时外磁场等于零, 根据式1-2, 得:

$$\left. \begin{aligned} B_r &= \mu_0 M_r, & (\text{SI}) \\ B_r &= 4\pi M_r, & (\text{CGS}) \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

4. 矫顽力

使磁化至技术饱和的永磁体的 B 降低到零, 所需要加的反向磁场强度称为磁感矫顽力, 简称为矫顽力, 用 bH_c 或 $H_{c,b}$ 表示 (见图1-3)。同理, 使内禀磁感强度 $\mu_0 M$ (或 $4\pi M$), 或 M_r 降低到零所需的反向磁场强度称为内禀矫顽力, 用 mH_c 或 $H_{c,m}$ 表示。根据式1-1可证明, $mH_c \geq bH_c$ 。

5. 退磁场和退磁因子

上述的剩磁 B_r 或 $\mu_0 M_r$ 是指闭路样品 (或闭路测量) 的 B_r 和

$\mu_0 M_r$ 。所谓闭路是指磁铁的磁路是封闭的。不存在磁极。如图1-4a所示。当磁路不闭合，而处于开路状态时（见图1-4b），磁

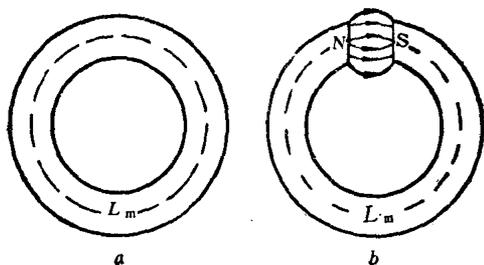


图 1-4 闭路 (a) 与开路永磁体 (b)

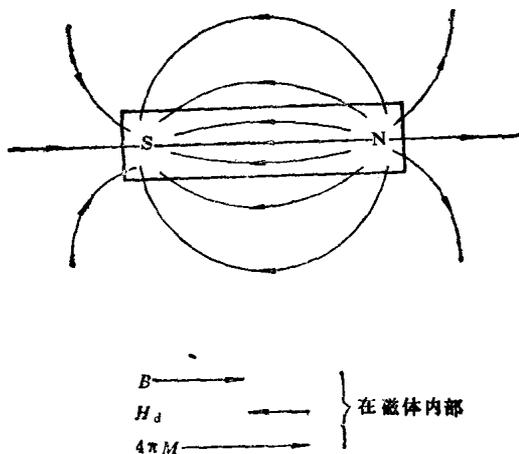


图 1-5 开路磁铁的退磁场

铁两端面就出现磁极，即N极与S极。磁铁的磁极要在其周围产生磁场。磁极产生的磁场，总是由N极到S极，如图1-5所示。在磁铁内部，其磁场的方向与 $\mu_0 M$ 的方向相反，它起退磁的作用，所以称为退磁场，用 H_d 表示。退磁场与磁铁的磁化强度 M 成正比，即