

科技信息研究资料之五

Nd-Fe-B 永磁体技术（下）

吴安国 编

中国西南应用磁学研究所信息中心

电子工业磁性材料及器件专业情报网秘书处

二〇〇〇年十月

PDG

前 言

Nd-Fe-B 磁体因其优良的磁性能,在许多方面正逐步取代传统的铁氧体磁体。Nd-Fe-B 粘结磁体的增长率尤为突出,1990~1996 年间全世界平均年增长率高达 72%。2003 年日本的 Nd-Fe-B 粘结磁体预计达到 3700 吨,估计有 50%的汽车用烧结铁氧体磁体改用 Nd-Fe-B 粘结磁体。但是,中国的各向同性 Nd-Fe-B 粘结磁体的产量还很低,96 年不足 100 吨;而日本已达到 1000 吨。各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体还刚起步。在性能上可与 Nd-Fe-B 粘结磁体相匹敌的是 Sm-Fe-N 粘结磁体,但目前还未大量上市。有关 Sm-Fe-N 粘结磁体的资料请参阅文集《Sm-Fe-N 填隙型稀土永磁的最新进展》,1996。

粘结磁体的成型工艺已日趋成熟,国内在设备和模具上与国外有较大差距。粘结磁体的关键是制粉技术,本文集对工业上应用的各种制粉技术(熔淬(快淬)、机械合金化(或机械研磨)、HDDR)作了重点介绍。但目前主要采用的仍是熔淬法。由于这种方法已比较成熟,近年发表的文章减少。从磁粉的成分来看,有高 Nd 含量的($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单相磁粉)和低 Nd 含量的($\alpha\text{-Fe}$ (或 Fe_3B)/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 两相复合磁粉)两种,各有其优缺点。

《Nd-Fe-B 永磁体技术》分上、下两册,上册内容是各种全致密磁体制造技术和防锈方法,重点是烧结磁体;下册内容是粘结磁体及各种制粉技术。这是下册,主要选自 1995~1999 年的国外期刊,由我室高级工程师(研究员级)吴安国收集编译而成。其中难免有错,请读者批评指正。

中国西南应用磁学研究所信息中心
磁性材料及器件专业情报网秘书处
全国磁性材料及器件行业协会秘书处

二〇〇〇年十月

目 录

第七章 Nd-Fe-B 粘结磁体

7-1 粘结磁体的现状及未来机遇	(1)
7-2 新的粘体磁体材料	(7)
7-3 日本粘结磁体概况和展望	(15)
7-4 各向异性磁粉的磁场定向行为(1)	(20)
7-5 耐热性 Nd-Fe-B 各向异性粘结磁体的压缩成型	(25)
7-6 混合粘结磁体	(30)
7-7 各向同性和各向异性粘结的热处理接铜 Nd-Fe-B 磁粉磁性模型化	(32)
7-8 V 对熔淬 Nd-Fe-B-Al 磁粉粘结和热压磁体的影响	(34)
7-9 高性能挤压成型 Nd-Fe-B 系粘结磁体	(37)
7-10 注射成型塑料粘结 Nd-Fe-B 多极磁环(摘要)	(41)
7-11 低不可逆退磁的低稀土 Nd-Fe-B 粘结磁体	(42)
7-12 新型树脂粘结交换耦合稀土磁体的磁性	(45)
7-13 熔淬的低稀土含量 α -Fe/Nd-Fe-B 磁体	(50)
7-14 微晶 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粘结磁体的高矫顽力化	(52)
7-15 用 HDDR 粉制作了各向异性 Nd-Fe-B 粘结磁体	(57)
7-16 HDDR 各向同性 Nd-Fe-B 系柔性粘结磁体及其在小型永磁电机中的应用	(62)

第八章 熔淬 Nd-Fe-B 磁粉

8-1 钕含量对熔淬富钕 Nd-Fe-B 磁粉结构和性能的影响	(68)
8-2 轮内侧熔淬各向异性 Nd-Fe-B 合金薄带	(70)
8-3 熔淬 Nd-Fe-Ga-B 合金的磁性和微结构	(74)

第九章 熔淬纳米晶两相复合磁粉

第一节 熔淬 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉

9-1 各向同性 Nd-Fe-B 纳米晶两相复合磁粉的最大磁能积	(76)
9-2 一种新型的两相磁粉的热稳定性	(80)
9-3 纳米结构两相磁粉中晶粒尺寸尺度的微磁学研究	(82)
9-4 熔淬纳米晶 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 复合磁粉的磁硬化	(85)
9-5 熔淬的高矫顽力 α -Fe/ $(\text{Nd},\text{Dy})_2(\text{Fe},\text{Nb})_{14}\text{B}$ 纳米晶磁粉	(88)
9-6 熔淬的纳米晶 α -Fe/ $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 复合永磁合金	(91)
9-7 用非晶相的部分晶化法制备的纳米晶富铁 Nd-Fe-B 合金的硬磁性	(97)
9-8 熔淬 $\text{Nd}_x(\text{Fe},\text{Co})_{88}\text{B}_2$ 合金中的相成分和剩磁增强	(106)
9-9 磁场热处理的 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{77}\text{Co}_5\text{CuNb}_2\text{B}_4$ 熔淬薄带的磁性	(113)
9-10 交换耦合 $\text{Nd}_{12-x}\text{Fe}_{88+x}\text{B}_4$ 熔淬薄带的磁性和 TEM 结构	(115)
9-11 B 含量对 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{81.5-x}\text{B}_{10.5}$ 熔淬薄带微结构和交换耦合作用的影响	(118)
9-12 La 和 Cr 代换的纳米晶复合 $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{11.5}\text{B}_9$ 熔淬薄带的磁性增强	(122)
9-13 B 和 RE 含量对 La 和 Cr 代换的 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型纳米晶复合磁粉磁性的影响	(126)
9-14 Co 代换 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型纳米晶复合磁粉的磁性增强	(129)
9-15 过淬加退火处理的 Co 代换 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁粉的磁性	(134)
9-16 含 Co 和 Cr 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米晶复合磁粉的晶化过程和磁性	(136)

9-17	添加 TiC 对 $\text{Nd}_{1.5}\text{Fe}_{88.5}\text{B}_6$ 熔淬薄带微结构和磁性的影响	(143)
9-18	纳米晶两相复合熔淬薄带的快速热退火	(147)
9-19	快速热退火处理的纳米晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{88}\text{M}_2\text{B}_6$ ($\text{M}=\text{Ti}$ 或 V) 熔淬薄带	(152)
第二节 熔淬的其他两相复合磁粉		
9-20	慢淬火制备的 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 纳米晶厚带	(155)
9-21	磁场热处理对 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 熔淬磁粉的影响	(158)
9-22	交换耦合 $\alpha\text{-Fe}/\text{Fe}_3\text{B}$ 磁粉的磁滞特性和微结构	(161)
第十章 机械合金化(或机械研磨)Nd-Fe-B 磁粉		
10-1	机械合金化各向异性 Nd-Fe-B 磁粉	(163)
10-2	用高能球磨法从 Nd-Fe-B 合金铸块生产磁粉	(165)
10-3	成分与 MG 法制备的 Nd-Fe-B 磁粉硬磁性的影响	(169)
10-4	氧含量对用 MG 法制作的 Nd-Fe-B 磁粉磁性的影响	(173)
第十一章 机械合金化(或机械研磨)纳米晶两相复合磁粉		
11-1	机械合金化纳米晶两相复合磁粉(综述)	(177)
11-2	高能球磨生产的剩磁增强型 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 磁粉(摘译)	(183)
11-3	机械合金化 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 交换弹性磁粉的磁性	(186)
11-4	机械合金化高剩磁 Nd-Fe-B-X ($\text{X}=\text{Cu}, \text{Si}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Cu}$) 磁粉	(190)
11-5	机械合金化 Nd-Fe-B-Ti 两相复合磁粉的结构和磁性	(192)
11-6	机械合金化 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 磁粉及其磁性	(195)
第十二章 HDDR 处理的 Nd-Fe-B 磁粉		
12-1	HDDR 的 Nd-Fe-B 磁粉及其各向异性粘结磁体	(198)
12-2	$\text{Nd}_{13.47}\text{Co}_{15.74}\text{Al}_{6.77}\text{Ga}_{2.17}\text{Zr}_{0.03}\text{Fe}_{61.1}\text{B}_{7.33}$ 合金整体 HDDR 处理动力学	(206)
12-3	HDDR 处理法和各向异性 Nd-Fe-B 磁粉	(213)
12-4	添加元素和氢气压对 Nd-Fe-B 合金 HDDR 特性的影响	(219)
12-5	接近化学正分成分的含铈 Nd-Fe-B 合金的 HDDR 特性(摘要)	(223)
12-6	Nb 对接近化学正分成分的 Nd-Fe-B 合金 HDDR 特性的影响	(223)
12-7	Zr 置换对 Nd-Fe-B 合金 HDDR 特性的影响	(225)
12-8	HDDR Nd-Dy-Fe-B-Zr 合金的磁性和微结构	(228)
12-9	添加剂对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 化合物的 HDDR 现象的影响(摘要)	(232)
12-10	HDDR 工艺条件对 Nd-(Fe, Co, Ga)-B 磁粉性能和微结构的影响	(233)
12-11	降低氢压对 HDDR 处理 Nd-Fe-Ga-B 磁粉性能的影响	(235)
12-12	用改进的 HDDR 法制作高 B_r 型 Nd-Fe-B 磁粉	(238)
第十三章 (惰性)气体雾化(IGA)的 Nd-Fe-B 磁粉		
13-1	气体雾化法制作的 Nd-Fe-B 磁粉中退火感生的改性	(244)
13-2	磁能积和制作性能提高的新一代气体雾化 Nd-Fe-B 磁粉	(248)
13-3	气体雾化法制作的 Nd-Fe-B 磁粉	(250)
《Nd-Fe-B 永磁体技术》(上册)补遗		
1	Nd-Fe-B 磁体发表 15 年	(253)
2	$444\text{kJ}/\text{m}^3$ 超高性能磁体的研制	(261)
3	湿法成型的高性能 Nd-Fe-B 烧结磁体	(267)

粘结磁体的现状和未来机遇

1 引言

永磁体在现代社会中是随处可见的。采用永磁体的装置包括电机、传感器、传动器(执行器)、音响装置等。用于家用电器、办公自动化设备、医学诊断装置等。例如,据估计一辆普通的汽车要使用 100 块永磁体;挡风玻璃上的雨刮、起动电机、座椅调节器、门锁传动器油泵、传感器、仪表等。

现在有四种主要的永磁体:Alnico、铁氧体、Sm-Co、Nd-Fe-B。每种材料都有其独特的性能,使它在某些选定的应用上比别的磁体更合适。选择判据包括磁性、成本、磁性的温度稳定性、抗蚀性、抗退磁性,以及密度、物理强度或可挠性(柔性)等机械特性。铁氧体磁体尽管磁性比稀土磁体差,但其成本却低得多。因此,至今还用在那里那些生产成本比磁性更重要的地方。

各种用途都有一种最适用的磁体,例如,用于计算机硬盘驱动器的定位读/写磁头的音圈电机采用 Nd-Fe-B 磁体;高温汽车传感器采用 Sm-Co 磁体;高保真扬声器采用铁氧体磁体;行波管与电子束聚焦装置采用 Alnico 和 Sm-Co 磁体。

装置	应用	这些永磁材料有一些制作方法:Alnico 磁体用铸造工艺制作,铸造磁体随后磨加工成精确的尺寸。为了制作对于铸造工艺来说太小的零件,将铸造 Alnico 粉碎,与添加剂混合,模压成型,然后烧结。铁氧体和稀土磁体采用粉末冶金工艺制作:磨成细颗粒、成型、烧结、切割/磨成最后尺寸。
· 音响	· 汽车附件	1970 年代以来,另一种磁体形式——粘结磁体——已变得越来越普遍。最初是用铁氧体磁粉制作的,可挠性磁体。现在已采用稀土磁体磁粉,而且制作方法已有压缩成型、注射成型和挤压成型。
· 传动器	· 生物学和医学	
· 仪表	· 计算机外设	
· 操作装置	· 消费品	
· 电机	· 显示器	
· 传感器	· 电子设备	
	· 家用电器	
	· 工业设备	
	· 诊断仪	
	· 办公自动化	
	· 动力设备	

每一种装置/应用都有一组独特的环境和性能要求

2 粘结磁体技术

粘结磁体是永磁磁粉和粘结剂的混合物。磁粉可以是铁氧体、Nd-Fe-B、Sm-Co、Alnico 及其混合物。采用特别为粘结磁体开发的工艺,各种磁粉的性能已得到了提高。例如:Magnequench 公司开发的熔淬 Nd-Fe-B 磁粉几乎专门用于制作粘结磁体;铁氧体粉的特性处理得到了消除了锡(detin)的铁氧体六角小片,适合于可挠性磁体成型时的机械定向,因此产生高的磁能积。

图 1 永磁体的机遇

起固定磁粉作用的粘结剂可产生刚性的或柔性的磁体。形成柔性磁体的粘结剂通常是腈橡胶和乙烯树脂；形成刚性磁体的粘结剂有尼龙、PPS(聚苯撑硫)、聚酯、特氟隆和热固性环氧树脂。热塑性粘结剂通过压延或挤压工艺形成片状；或者通过注射成型形成复杂的形状。粘结工艺的主要优点是可制作接近理想形状的产品。如果需要，可容易地进行钻、切和粘贴等二次加工。注射成型的另一个优点是可以成型在另一个工件(如棒、轴、轮)上，或者注入一个空腔中。

有四种制作粘结磁体的方法，如图2所示。图3表示各种粘结剂制作的产品。这些方法是压延、注射成型、挤压、压缩成型。前三种方法采用热塑性混炼物，它是磁粉和粘结剂的混合物。

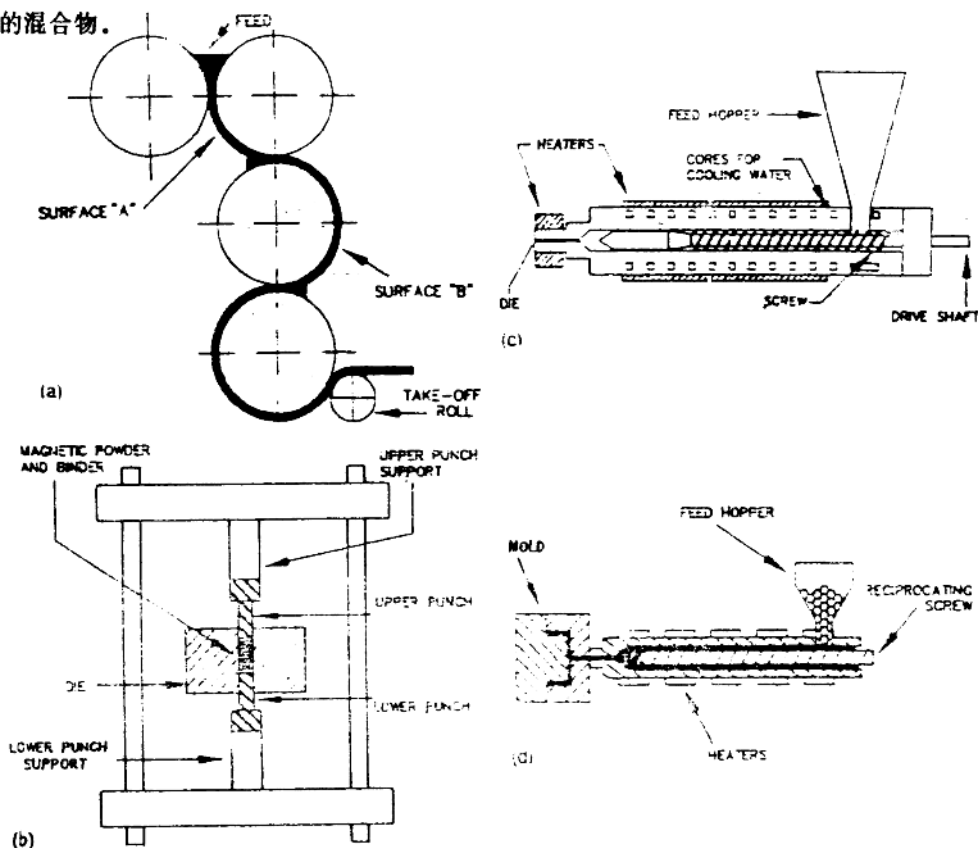


图2 粘结磁体制造方法:(a)压延,(b)压缩,(c)挤压,(d)注射

压延法是将两辊之间的材料碾压成连续的薄带状，带长可达上百米，典型的厚度为0.3~6.3mm。磁粉大部分是铁氧体，然而最近已可用某些Nd-Fe-B和铁氧体/Nd-Fe-B混合粉。用途有多种，包括微电机、打印机压纸卷轴(platen)、汽车传动系碎屑收集器和各种吸持应用。

注射成型是迫使加热的混炼物通过一些通道进入模腔的方法。混炼物在模腔中冷却、固化。然后打开模型取出元件。很多磁体在每个机器循环中可形成精确的尺寸。通常采

用铁氧体、Nd-Fe-B 和 Sm-Co 磁粉。

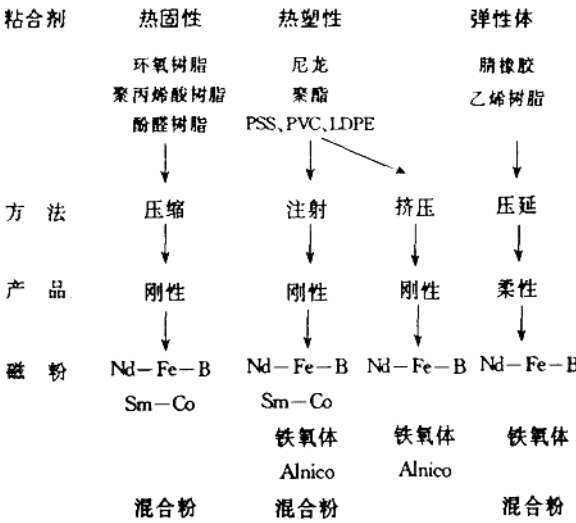


图3 粘结磁体类型

性,生产这两种粘结磁体的厂家面临的一个挑战是需要研制耐磨的器具。廉价的铁氧体挤压磁体用作门四周的垫片和通常在车辆上见到的广告;Nd-Fe-B 挤压磁体通常是刚性的,用于电机。电机中需要长的薄壁管状磁体。

表 1 工业生产的粘结磁体的磁能积 (MQ 公司)

磁粉	制造方法	各向同性磁体	各向异性磁体
铁氧体	压延	0.5~0.7	1.4~1.6
	挤压	0.4~0.6	1.2~1.5
	注射	0.5~0.8	1.5~1.7
Sm-Co	注射	/	8.5~9.5
	压缩	/	13~17
Nd-Fe-B	压延	4.9~5.1	/
	注射	5.0~5.2	9.5~11.0
	压缩	8.0~11.0	14~16

压延和注射成型的磁体中,磁粉约占 70%,其余是粘结剂。在压延的产品中,为了达到一定的强度和柔性,需要较多的粘结剂含量;在注射成型的产品中,为了让混炼物流过模型通道,并注满模腔,也需要足够的粘结剂。由于粘结剂的稀释效应,磁性有所下降。

挤压法是将混炼物边加热边挤过一个嘴,并在混炼料冷却时控制其外形,最后变成柔性或刚性产品。在刚性产品中磁粉约占 75vol%。铁氧体和 Nd-Fe-B 磁粉具有很强的磨蚀

第四种方法是压缩成型:磁粉与粘结剂(通常为热固性的环氧树脂)相混合,注入压模腔中,以约为 760MPa 的压力进行压结,然后在 150~175℃ 进行固化,这种粘结磁体的一个优点是磁粉可高达 80vol%,因此磁性比压延、注射和大部分挤压磁体的高。尺寸精度与注射成型磁体一样高,因此通常不需要二次加工。应用有电机(弧形、圆筒形和垫圈(wash)形)、音圈电机和传感器。

表 1 中列出了各种粘结磁体的磁能积;图 4 中将其磁性与传统的全致密磁体作了比较。

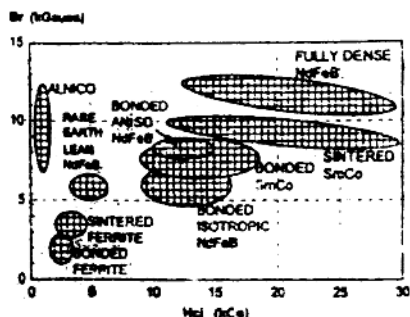


图4 各种永磁材料的典型磁性

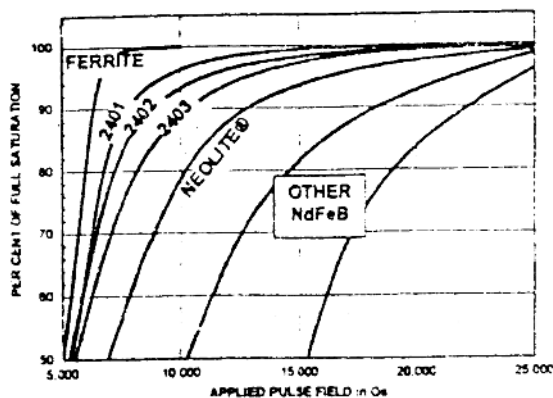


图5 各种磁体所需的饱和磁化场

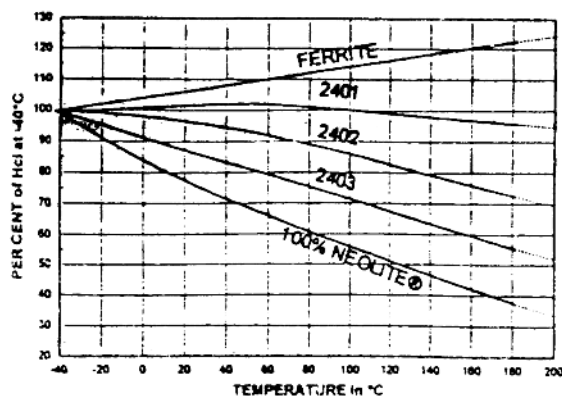


图6 一些粘结磁体的矫顽力与温度的关系

3 最近的进展

A. 缺Nd的Nd-Fe-B磁体

1980年代中期, Philips N. V. 开发了一种Nd-Fe-B合金,它含有过量的Fe和B。熔铸磁粉的磁性具有高的 B_r ,但 H_{ci} 低于其它工业产品。这种缺Nd材料具有交换耦合(交换弹性)特性,其中的硬磁相将软磁相锁住,软磁相具有高饱和磁化强度,导致了高剩磁 B_r 。

最近, Magnequench 公司生产了MQP-Q磁粉,具有过剩的Fe,产生了类似的效果。缺稀土材料的优点是其抗蚀性比普通合金好得多。其次,它们在低得多的外场下即可达到接近饱和,如图5中2401~2403磁体所示。

这些材料可单独使用,但当与铁氧体相混合时,可得到矫顽力协同作用:当缺稀土Nd-Fe-B约占20wt%时,矫顽力可逆温度系数趋于零。图6表示铁氧体矫顽力与温度的关系和几种混合磁粉的比较,2401是20wt% Nd-Fe-B的混合磁粉。这些混合粘结磁体在市场上颇引人注目。其它混合磁粉(普通Nd-Fe-B+铁氧体、Nd-Fe-B的混合物、Sm-Co+其它)也正在迅速地形成市场。

B. 高温粘结磁体

限制粘结磁体在汽车中应用的一个重要因素是要求达到180℃时也有稳定的性能。普通的Nd-Fe-B合金在这样的温度下具有大的不可逆退磁。大约在两年前, Mag-

nequench 公司开发了一种添加 Nb 的 Nd-Fe-B 合金,叫做 MQP-O。在 150°C 以上的温度下,它比以前的产品要稳定得多;并且由于另加了保护处理,宣称可用于 180°C,在 1000h 以上不可逆退磁不超过 5% (磁导系数为 2)。另一个优点是成分中不含 Co,使价格波动达到最小。

高温注射成型粘结剂包括尼龙 6/6 和 PPS。尼龙 6/6 吸水比尼龙 6 少,而且即使在 200°C 下也保持有足够的强度;PPS 有很低的吸水性,而且很坚固,但也相当脆。还有其它的专用化合物和热塑性混合物。

1996 年初, Magnequench 公司开发了各向异性 Nd-Fe-B 磁粉 MQA-T,这种磁粉是由三菱公司用 HDDR 法为 Magnequench 公司制做的。高温下的结构退磁很小;但是比较高的矫顽力可逆温度系数 ($-0.55\%/^{\circ}\text{C}$) 在约 100°C 以上产生较大的不可逆退磁。典型的磁能积值是注射成型的 10.5MGOe,压缩成型的 15MGOe。通过与其它磁粉混合成混合粘结磁体,已部分地稳定化。低饱和磁化场和高矫顽力的两种合金还在研制中。

MQP-C 和 MQP-D 成分含有 15.5wt% Co。Co 的市场价格是很容易变动的,在过去的六年中,Co 的价格是 11~33 美元/磅。MQP-C 和 D 的价格也反映了这一点。Co 改善了合金的温度特性,并增大矫顽力,因此能满足某些用途的要求。

C. Sm-Fe-N 磁粉

Sm-Fe-(N,C) 从 1980 年代中期以来一直在研究中,但还未能工业生产。不过,人们对它还有兴趣,而且偶然还有进展的报道。最有前途的结果是分别由 W. Rodewald 和 J. Ding 做的机械合金化研究和 McGill 大学的研究者的报道;采用含碳外壳使合金稳定化。根据 W. Rodewald 等人的研究,Sm-Fe-N 粘结磁体需要 15% 的 Zn 作粘结剂,使热分解达到最小,但这会大大地降低磁性。

添加 Ga、Co、Mo 和/或 Nb 的缺稀土合金的研究也在进行中,这些合金通过提高磁滞回线方形度提高 B_r ,而且提高 H_c 。Nd-Fe-B 和 Sm-Co 系中其它的交换耦合合金也在研究中。

4 用途

粘结磁体有很多新应用,并正在取代现有的其它磁体。压缩成型 Nd-Fe-B 粘结磁体的最大磁能积为 10MGOe,而且具有接近理想的形状。利用这些优点的用途有电机磁瓦和电机用圆筒形磁体。这些电机已在手提式钻和螺钉起子等手提式工具上找到了用途。另一个用途是短轴向长度、薄壁的圆筒形磁体,它们大量地用于制作计算机工业用的软盘和硬盘驱动器中的主轴电机。圆筒形磁体可有 2~40 个极,它们在交-直流变换器(也叫无刷直流电机)和步进电机中已有大量的应用。

各向同性磁体的一个优点是成型时不需要定向场,使制作比较容易,而且没有剩余磁化可吸引金属屑屑,从而改善了随后装配过程的清洁度。与全致密磁体一样,粘结磁体也可用环氧树脂进行涂覆,以提高抗蚀性。注射成型 Nd-Fe-B 粘结磁体的最高磁能积只有

压缩成型的一半,它可以直接模塑在主轴上,或者空腔中,简化了产品的装配。它还能形成很复杂的形状。热塑性粘结剂也提供了较好的抗蚀性。

表 2 世界的永磁体市场(美元)

永磁材料	1990	1994	平均年增长率/%
粘结 Nd-Fe-B	79	194	25
全致密 Nd-Fe-B	281	603	21
粘结铁氧体	405	673	14
粘结稀土钴	20	30	11
烧结铁氧体	835	1244	10
烧结稀土钴	211	218	1
其它(Alnico 等)	239	248	1

表 3 永磁体市场驱动力

工业	驱动力
汽车/运输	人口增长
计算机和办公自动化	民主化/资本化
家用电器	信息高速公路
器械	环境问题
工厂自动化	安全
医学	轻便
	能效

注射成型 Nd-Fe-B 粘结磁体的一个快速增长的应用是空心仪表化量计(表),其总的世界市场估计为 75×10^6 美元以上/年。它们用于汽车、卡车、船舶、飞机中用作速度表、转速表、燃料表、电流表和电压表等。在量计(表)中用的磁体有:烧结 Nd-Fe-B、烧结 Alnico、注射成型铁氧体、烧结铁氧体、Fe-Cr-Co 和注射成型 Nd-Fe-B,后者的增长率最快。

用于注射成型的铁氧体粉的平均粒径约为 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$,这使成型产品可具有非常精细的细部,例如齿轮的齿。因为铁氧体价格非常低廉,所以,整个零件可用含铁氧体的混炼物制作,然后仅在需要的部位进行磁化。

表 2 表示世界永磁体市场的增长情况。除了人口增长外,还有许多影响永磁体工业的社会变化,表 3 中列出了推动永磁体工业发展的驱动力。

粘结磁体的增长将会比整个永磁体工业快,其原因有:1)粘结磁体可提供几乎是无限多种机械的、物理的和磁性的组合。2)注射成型可制作复杂形状和理想尺寸的元件和组件。3)压缩成型工具成本较低。4)操作比较容易。5)通过粘贴或压合,装配简单。

5 结语

粘结磁体提供了一种独特的产品特点的组合。磁性和物理特性的变化几乎有无限多种,使它成为一种纯工程产物。新的品牌和产品层出不穷,使它成为永磁工业中增长最快的部分。用户的意识和内部更多的设计将会加速这一趋势。改进高温特性、提高最大磁能积和降低较为昂贵的稀土类粘结磁体的销售价格将会扩展粘结磁体应用机遇。

新的粘结磁体材料

1 引言

粘结磁体是永磁体市场中增长最快的部分。它用磁粉/有机聚合物的混炼物制作成具有理想尺寸和具体应用特性的元件,其重要性已超过了它中等大小的磁性。

磁体的关键磁性是内禀矫顽力 H_{ci} 和剩磁 M_r 。当磁粉与聚合物相混合时,矫顽力不会有大的变化。因此,有矫顽力的磁粉是任何粘结磁体的先决条件。磁化强度会因磁粉表面的聚合物和表面涂层而稀释。球形颗粒的随机密排的填充因数 f_m 为 0.68。采用片状颗粒和各种尺寸的混合颗粒(设计来填充 Bernal 结构中的空隙)可达到稍高的填充因数。因此,粘结磁体的最大磁能积(用 M^2 来衡量)约是相应的全致密磁体的一半。当磁粉是由随机定向 c 轴的弱相互作用晶粒构成的各向同性磁粉时,磁性会更加剧烈的下降。在这种情况下, $M_r \leq M_s/2$, M_s 是饱和磁化强度,即使磁滞回线是方形的 ($H_{ci} > f_m M_s/2$),必然地,磁能积进一步降为密度相同的全定向磁体的 $1/4$ (见表 1)。当 $H_{ci} > f_m M_s/2$ 时,粘结磁体磁能积的近似表达式是

$$(BH)_{max} = \mu_0 M_s^2 f_m^2 \varphi^2 / 4$$

式中, $\varphi = M_{r//} / (M_{r//} + M_{r\perp})$, $M_{r//}$ 和 $M_{r\perp}$ 分别是平行和垂直于定向方向测得的磁化强度。

粘结磁体所用的主要材料和工艺集中于图 1。尽管铁氧体的销售值和销售量占有所有磁体的 55% 和 98%,但用于粘结磁体的新材料的许多有意义的进展都涉及稀土,特别是稀土铁金属间化合物。有两个重要的尺寸: d_p 是用于粘结磁体的磁粉尺寸; d_c 是单个晶粒的尺寸。本文所要讨论的材料内禀特性示于表 2。从基特尔公式推出的单畴颗粒临界尺

表 1 Sr 铁氧体磁体的典型磁性

磁体	M_r (MA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
本征磁性	0.38(= M_s)	45(= $\mu_0 M_s^2/4$)
定向烧结	0.33	34
各向同性烧结	0.18	9
定向粘结	0.24	16
各向同性粘结	0.14	5

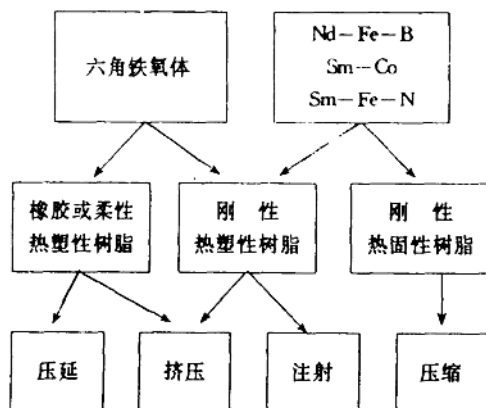


图1 粘结磁体所用的材料和工艺

寸 $72\kappa l_{ex}$, 对于大多数永磁材料均为 $1\mu\text{m}$ 或以下。式中 κ 是硬度参数, $\kappa = (K_1/\mu_0 M_s^2)^{1/2}$; l_{ex} 是交换长度, $l_{ex} = (A/\mu_0 M_s^2)^{1/2}$ 。然而, 加工亚微米级稀土磁粉是不现实的。

2 单晶磁粉 ($d_p = d_c$)

当每粒磁粉是单晶时, 如果一种单相稀土金属间化合物要有可用的矫顽力, 其各向异性场 $H_k = 2K_1/\mu_0 M_s$ 的大小应大于 M_s 。晶粒的尖角和边起磁反转成核位置的作用。SmCo₅ 符合这一准则; Nd-Fe-B 不符合; Sm-Fe-N 位于分界线上。SmCo₅ 已用于定向注射成型磁体; 但是从单相 Nd₂Fe₁₄B 却不可能得到有矫顽力的单晶磁粉。

A. Sm-Fe-N 磁粉

Sm-Fe-N 是在约 400°C 的温度下通过气相反应生成的亚稳态化合物。氮占据每个分子式的三个八面体间隙。在 500°C 以上长时间加热, 这种材料会分解为 SmN 和 Fe 的混合物。因此, 它不能烧结, 其用途是作粘结磁体的磁粉。

为研制 Sm₂Fe₁₇N₃ 磁粉已做了许多努力。在室温下, $\mu_0 H_k = 14\text{T}$; 直到其居里温度 470°C, $\mu_0 H_k$ 单调下降。因此, 其矫顽力的温度特性比 Nd₂Fe₁₄B 的好。用拟合定向磁粉的磁化曲线的方法推断得出了室温下的各向异性常数: $K_1 = 8.4\text{MJ/m}^3$, $K_2 = 2.1\text{MJ/m}^3$ 。因此, $\mu_0 H_k = 2(K_1 - 2K_2)/M_s = 21\text{T}$, 但相应于磁反转的成核场是 H_k , 而不是 H'_k 。

表 2 永磁材料的内禀磁性

材料	T_c °C	M_s MA/m	K_1 MJ/m ³	H_k MA/m	κ	l_{ex} nm	δ nm	d_m μm
BaFe ₁₂ O ₁₉	450	0.38	0.25	1.1	1.4	6.7	15.4	0.68
SmCo ₅	720	0.84	17.0	32	4.4	5.3	3.7	1.68
Sm ₂ Co ₁₇	827	1.03	3.3	5.2	1.6	4.3	8.6	0.49
Nd ₂ Fe ₁₄ B	312	1.28	4.9	6.1	1.6	2.1	4.2	0.24
Sm(Fe ₁₁ Ti)	311	0.91	4.8	6.6	2.0	2.8	4.4	0.40
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	476	1.22	8.6	11.2	2.2	2.6	3.6	0.41

Iriyama 等人先将 Sm₂Fe₁₇ 粗粉 ($d_p \approx 30\mu\text{m}$) 氮化, 然后慢慢磨细成数 μm , 首先制得了 $\mu_0 M_s = 1\text{T}$, $\mu_0 H_{ej} = 0.85\text{T}$ 和 $(BH)_{max} = 168\text{kJ/m}^3$ 的各向异性磁粉。Fe 倾向于在氮化颗粒的表面偏析, 而且可能有一个氮还未完全渗透进去的“软磁性芯”。氮化后的磨细仅在一些细颗粒中偏析出这些潜在的成核中心。因此, 其余的颗粒就成为有矫顽力的。Kobayashi (小林) 等人用离开 120nm 的成核中心的随机分布, 得出了矫顽力与 $1/d_p$ 的关系。

氮化和磨细工艺的精整已提高了磁性。在存在表面活性剂的情况下均匀磨细的 Sm₂Fe₁₇N₃ 磁粉, 采用由 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 产生的 Zn 涂层已稳定化, 经定向、环氧树脂粘结得到了 176kJ/m^3 的磁能积。这种磁粉的磁滞回线示于图 2。具有足够大的矫顽力的磁粉的典

型尺寸是 $d_p \approx 2\mu\text{m}$, 由于定向和氧化问题, 这样的尺寸对于工业加工来说太细了。在这

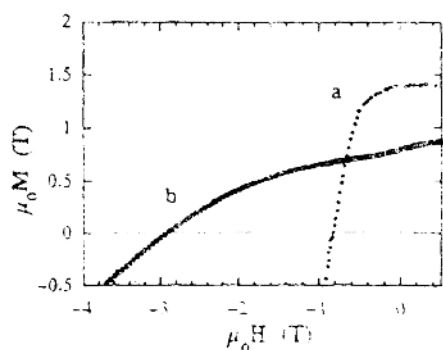


图2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁粉的退磁曲线: (a) 定向单晶 Sm-Fe-N 磁体的磁性。Zn 粘结的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 晶粉 (b) 各向同性 HDDR 粉

些有矫顽力的磁粉中, 在热退磁状态下很少颗粒是单畴的。

Otani 等人研究了金属粘结, 作为得到各向异性致密 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体的一种方法。由于 Zn 在 2:17 氮化物颗粒间生成顺磁性 Fe_3Zn 副相, 从而提高了矫顽力。由于颗粒表面的平滑化, 可抵消畴反转的成核位置。晶界的非磁性 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Zn})_{17}\text{N}_3$ 可提供类似的去耦作用。有几个研究小组已提高了 Zn 粘结的主要困难是如何得到足够的密度。

B. Sm-Fe-C 磁粉

利用与制作 Sm-Fe-N 类似的工艺, 使 R_2Fe_{17} 与碳氢化合物气体起反应可实现 R_2Fe_{17} 的气相碳化。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x \approx 2.5$) 的居里温度与相应的氮化物的不相上下。但与氮化物一样, 这些碳化物也是亚稳定的, 在大约 600°C 会分解。用 Ga, Al 或 Si 代换一部分 Fe 可使 $x \approx 2$ 的碳化物在高温下稳定化。在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中组合填隙氮和碳有一些优点, 但纯碳化物粉没有足够的矫顽力。

C. $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7-8}$ 磁粉

$\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7-8}$ 提供了另一条获得单晶磁粉的途径。这种材料具有三角晶 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 结构, 但是复杂的热处理会导致 1:5 相或富 Zr 六角 2:17 相的层状共生, 其厚度为 10nm 。这种层状共生物起钉扎畴壁的作用, 产生脱溶硬化。遗憾的是在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 或 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 中还找不到一种方法可产生这样的微结构。 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7-8}$ 粘结磁体已有工业规模的生产。

粘结磁体可以用两种不同性能和尺寸的磁粉的混合物制作。将 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{7-8}$ 的大颗粒和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的小颗粒相组合, 得到的磁滞回线既有前者的高矫顽力, 又有后者的高剩磁, 在某种程序上磁性比两者的加权平均值还好些。这一效应应归因于两种磁粉的各向异性双极耦合。

3 各向同性细粒化磁粉 ($d_p \gg d_c$)

用熔淬法 (melt-spin)、机械合金化法或 HDDR 法可制作由随机取向的晶粒 ($d_c \leq d_m$) 组成的各向同性磁粉。

A. 熔淬法

熔淬的 Nd-Fe-B 磁粉是大规模生产各向同性稀土类粘结磁体的唯一材料。现在 (1997) 的年产量为 1500 吨/年, 年增长率为 25%/年。大多数被在亚洲的日本公司用于生

产压缩成型和注射成型粘结磁体。可工业生产具有不同添加剂(如 Co、Dy、Ga、Si 等)的各种牌号和性能的磁粉。一种成分为典型的 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{81}\text{B}_8$ 的熔淬合金由粒径约为 20~100nm 的球形晶粒组成。在其晶界有畴壁钉扎,但成核过程控制着磁反转。由于晶粒的随机取向,而且如果它们之间没有相互作用,这种材料是磁各向同性的, $M_r \leq M_s/2$ 。典型的剩磁为 0.8T,矫顽力 $\mu_0 H_c = 1.5\text{T}$ 。熔淬的 Nd-Fe-B 合金中的晶间相互作用可导致剩磁增强,见下述 3-B 和表 3。

熔淬 Nd-Fe-B 也可以被热压和模锻,后者可产生晶粒取向。将它磨成粉时可保留其矫顽力。但这样来工业生产各向异性粘结磁体似乎太昂贵了。

表 3 用熔淬(MS)、机械合金化(MA)和 HDDR 法制备的 Nd-Fe-B 磁粉的磁性

磁粉*	相*	$\frac{\mu_0 M_r}{T}$	M_r/M_s	$\frac{\mu_0 H_c}{T}$	$\frac{(BH)_{max}}{\text{kJ/m}^3}$
MS-I $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_8$	$\emptyset$	0.78	0.48	1.40	105
树脂粘结磁体		0.68	0.41	1.40	??
MS-A $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{82}\text{B}_8$ (模锻)	$\emptyset$	1.35	0.90	1.10	320
MS-I $\text{Nd}_{11.5}\text{Fe}_{81}\text{B}_8\text{Si}_{1.7}$	$\emptyset$	0.92	0.60	1.10	145
MS-I $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	$\emptyset$	1.20	0.75	0.36	95
MS-I $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{Co}_7\text{Ga}_1\text{B}_{12.1}$	$\emptyset + \text{Fe}_3\text{B} + \alpha$	1.20	/	0.42	127
树脂粘结磁体		0.86	/	0.39	66
MS-I $\text{Nd}_5\text{Fe}_{84}\text{B}_8$	$\emptyset + \alpha$	1.12	0.70	0.57	157
树脂粘结磁体		0.82	/	0.50	93
MA-I $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	$\emptyset$	0.80	0.49	1.30	102
MA-A $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (模锻)	$\emptyset$	1.25	0.76	1.15	295
MA-I $\text{Nd}_4\text{Fe}_{87}\text{B}_8$	$\emptyset + \alpha$	1.15	/	0.32	96
HDDR-I $\text{Nd}_{12.5}\text{Fe}_{76.1}\text{Co}_{5.5}\text{B}_{5.9}$	$\emptyset$	0.77	0.51	0.94	98
树脂粘结磁体		0.62	/	1.15	66
HDDR-A $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga})_{14}\text{B}$	$\emptyset$	1.30	/	0.82	300
树脂粘结磁体		0.94	/	0.78	150

* A, 各向异性, I, 各向同性, $\emptyset = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha = \alpha\text{-Fe}$

将成分为 $\text{Sm}_{10.6}\text{Fe}_{89.4}$ 的熔淬薄带磨至粒径为 20 μm 以下,随后氮化得到了有用的矫顽力(表 4)。在 12at% 以下的 Sm 和 15m/s 以上的轮速的情况下,观测到一种 TbCu_2 型相无序 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构。但是,具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构的材料具有最好的硬磁性。

表4 用不同工艺制备的Sm-Fe-N磁粉及其粘结磁体的典型磁性

磁粉*及其粘结磁体	相	$\frac{\mu_0 M_s}{T}$	M_r/M_s	$\frac{\mu_0 H_{c2}}{T}$	$\frac{(BH)_{max}}{kJ/m^3}$
MP-A $Sm_2Fe_{17}N_4$	ψ	1.36	0.87	0.75	300
树脂粘结磁体		0.96	/	0.75	176
Zn 粘结磁体		0.62	0.84	1.70	51
MS-I $Sm_{10.8}Fe_{89.2}N_4$	ψ	0.86	0.61	0.61	70
Zn 粘结磁体		0.40	/	2.05	/
MS-I $(Sm_2Zr_3Fe_{81}Co_5)_{85}N_{15}$	$\psi+\alpha$	0.94	/	0.86	128
树脂粘结磁体		0.71	/	0.89	80
MA-I $Sm_{12.5}Fe_{87.5}N_4$	ψ	0.71	0.46	2.94	56
Zn 粘结磁体		0.38	/	4.36	24
MA-I $Sm_2Fe_{17}N_4$	$\psi+\alpha$	1.40	0.79	0.39	206**
MA-I		1.20	/	0.40	109
树脂粘结磁体		0.55	/	0.40	/
HDDR $Sm_2Fe_{17}N_4$	ψ	0.70	/	1.60	85
树脂粘结磁体		0.51	/	1.60	45

* MP:粉末冶金单晶磁粉, MS:熔铸, MA:机械合金化, $\psi=Sm_2Fe_{17}N_4$, $\alpha=z-Fe$, I:各向同性, A:各向异性

** 此值对退磁因子的选择很敏感

Ti、V 或 Mo 等第三元素可用来使具有 $ThMn_{11}$ 型四角晶结构的富 Fe 化合物稳定化。其中只有 Sm 基化合物具有强的单轴各向异性, 可与 $Nd_2Fe_{14}B$ 相匹敌(表 2)。粒径为 50nm 的 $SmFe_{12-x}Ti_x$ ($1 < x < 2$) 熔铸合金的矫顽力仅为 0.6T。

与 R_2Fe_{17} 一样, 用 N 或 C 可将 1:12 合金填隙性改性。对于 $R=Pr$ 或 Nd , 观测到了强的单轴各向异性和约 450℃ 的居里温度。但是用各向异性磁粉或各向同性熔铸薄片制作的 1:12:N(C) 磁体的磁性不如 $Nd_2Fe_{14}B$ 或 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 的好。

B. 剩磁增强

剩磁增强效应($M_r > M_s/2$)出现在各向同性纳米晶材料中, 其中交换相互作用扩展穿过了晶界。第一个报道是关于添加了 Si 和/或 Al 的各向同性熔铸 $Nd_2Fe_{14}B$ 。McCallum 等人得到了 $B_r=0.9\sim 1.0T$ ($M_r/M_s \approx 0.6$)、 $(BH)_{max} \geq 160 kJ/m^3$ 的结果。进一步研究表明, 剩磁增强与粒径约为 20nm 的磁性晶粒紧密相接的这种特殊的纳米结构有关。这使晶粒间的交换作用达到了最大。交换能随晶粒间接触面积的增大而增大; 而各向异性是随晶粒体积变化的。因此, 在足够小的晶粒尺寸下, 实现了一种折衷, 即每个晶粒的磁化方向偏离了它的 c 轴, 朝向它的近邻晶粒的磁化方向。

在不添加 Si、Al 或 Zr, 而仔细控制工艺条件的单相熔淬各向同性 Nd-Fe-B 薄带中也得到了剩磁增强效应。TEM 分布表明 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸为 20nm。

在具有 TbCu_7 型结构的熔淬 Sm-Fe-N 中和熔淬 $\text{Sm}(\text{Co, Fe, Cu, Zr})_{7-8}$ 中也有剩磁增强的迹像。

C. 机械合金化

磁性与熔淬 Nd-Fe-B 薄带不相上下的纳米晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 也可以用机械合金化法制作。Fe 和 Nd 的球磨首先生成一种部分非晶的或层状纳米结构, 在 Nd-Fe 界面嵌有亚微米级的 B 颗粒; 随后退火生成 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。和熔淬法的情况一样, 过量的 Nd 增大矫顽力 (图 3(a)), 可能形成钉扎畴壁的富 Nd 晶界相。模锻法也可用于机械合金化材料, 以生产致密各向异性磁体和粘结磁体用的各向异性磁粉。

用机械合金化法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的相似, 最终的氮化工序形成填隙型化合物。得到了 3T 以上的矫顽力, 优化加工的材料晶粒尺寸约为 20~30nm; 磁粉的磁能积约为 100kJ/m^3 , 接近各向同性材料的理论最大值 $\mu_0 M_s^2/4 = 118\text{kJ/m}^3$ (原文为 $\mu_0 M_s^2/16$ ——译注)。在粘结磁体中, 磁能积变为 $50\sim 60\text{kJ/m}^3$ 。有人发现, 在刚过熔点 (419°C) 的温度下促进 Zn 粘结的压力会强化熔淬或机械合金化 Sm-Fe-N 的优化矫顽力, 后者从 3.2T 增大到 4.4T, 沿晶界生成的 Fe_3Zn , 使晶粒磁去耦。剩磁因有非磁性 Zn 相而减小 (表 4)。

4)。

用机械合金化并在乙炔中气相反应制备了高矫顽力微晶 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ ($x \approx 2$) 磁体, 磁性依然稍低于用同样的方法制备的氮化物磁体。

已有报道, 在机械合金化的 Sm-Co 磁粉中, 剩磁增强, M_r/M_s 高达 0.8; 磁能积达到 144kJ/m^3 。将非晶粉退火, 产生了交换耦合的纳米晶 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 , 仅在 700°C 以下退火的样品中发现剩磁增强, 其中的主相是 TbCu_7 型的。用 Fe 代换 Co 可增大磁化强度, 当 30% 代换时, 矫顽力达到 0.47T, 剩磁为 1.1T ($M_r/M_s = 0.7$)。用机械合金化法也可制备 Sm-Fe-Ti、Sm-Fe-V 等 ThMn_{12} 和 PuNi_3 型结构的化合物磁粉, 其高矫顽力与晶界相有关。

D. HDDR

研究 HDDR 法是为了制备具有精细结构的高矫顽力磁粉。铸块 ($d_s \geq 50\mu\text{m}$) 在 H_2 气中加热

到约 700°C , 这时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相歧化为细化的 NdH_2 、 Fe_2B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的混合物。在 700°C 以上真空退火时从 NdH_2 中解吸氢, 最后重组为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 其粒径约为 $300\sim 500\text{nm}$ 。和 MS 和

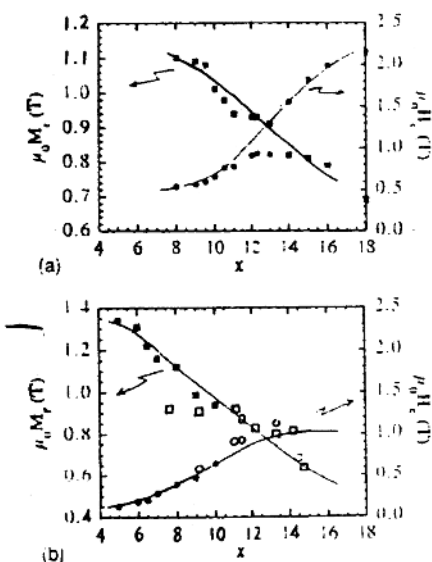


图3 熔淬两相 Nd-Fe-B (a) 和机械合金化 (实心点) 和熔淬 (空心点) Sm-Fe-N (b) 的磁性

MA 法一样,产品通常是各向同性的。

后来 Takdshira(竹下)和 Nakamura(中村)发现,微量添加 Zr、Hf 或 Ga 等元素($\sim 0.1\%$)可得到各向异性磁粉。原来的大晶粒的 c 轴方向被“记忆位置”所保留,这样的位置在随后的晶粒生长中起成核中心的作用。最近的研究表明,添加剂对于重组的亚微米级 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的择优取向,可能并不一定需要。 NdH_2 具有一种与原来的粗晶粒的取向有关的织构。

用 HDDR 工艺随后进行氮化制作了各向同性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 磁粉。和 Nd-Fe-B 的情况一样,微结构从铸块的粗晶粒转变为粒径为 $300\sim 500\text{nm}$ 的多晶纳米结构。然而,材料是磁各向同性的, $M_r < M_s/2$ 。在 HDDR 前,将 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 铸块磨到粒径小于 $5\mu\text{m}$,可使矫顽力加倍,达到 3T (图 2)。研究了 V、Cr、Co、Zr、Ga 和 Si 对 Fe 的代换,可提高矫顽力;但是,从 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 生产各向异性 HDDR 粉的尝试至今尚未成功。

4 两相纳米结构($d_p \gg d_c$)

两相纳米结构由交换耦合的硬磁相和软磁相构成,它们的行为是一个整体。在理想情况下,磁化强度和各向异性是两个成分的加权平均。软磁相通常是 $\alpha\text{-Fe}$ 或磁化强度比硬磁相大的富 Fe 合金。硬磁相承担它的各向异性,并使整块材料磁硬化,理论模型和计算模拟都表明,这种交换平均是有效的,软磁区的尺寸应不超过硬磁相畴壁宽度($\sim 10\text{nm}$)的两倍。通过硬磁和软磁相的交换耦合(Kneller 和 Hawig 称之为“交换弹性”)传递各向异性这种看法与这一尺寸要求紧密相关,最近对模型系统(Sm-Co/Fe-Co 多层膜和 $\text{Nd-Fe-B/Fe/Nd-Fe-B}$ 三层膜)的研究已实验证实了交换硬化取决于软磁层的厚度。

在 Nd-Fe-B 三元系中,有两个不同的区域已观测到交换磁硬化:一个是富 B 区,软磁相是 Fe_3B ;另一个是富 Fe 区,软磁相是 $\alpha\text{-Fe}$ 。Coehoorn 等人首先报道了用熔淬+退火的方法制作了纳米晶结构的多相合金,成分为 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 。这种磁各向同性材料的磁性为: $\mu_0 M_s = 1.6\text{T}$, $M_r/M_s = 0.75$, $\mu_0 H_c = 0.3\text{T}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 93\text{kJ/m}^3$ 。穆氏相分析表明,75%的 Fe 存在在 Fe_3B 中;15%以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的形式存在;其余 12%以 $\alpha\text{-Fe}$ 的形式存在(总数已超过 100%,显然有误——译注)。纳米结构由粒径为 30nm 的 Fe_3B 晶粒和介于它们之间的 10nm $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒构成。高各向同性剩磁起因于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Fe_3B 纳米晶之间的交换相互作用这个看法是在交换弹性模型中提出的,并在以后的研究中得到了证实。

Hirosawa(广泽)等人添加 Dy、Co 和 Ga 改进了熔淬 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 的磁性。这种材料比单相 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{83}\text{B}_4$ 材料便宜而且抗蚀性好;还容易磁化,具有大的回复磁导率。由磁粘滞测量推知的激活量(activation volume)与硬磁晶粒的尺寸($\sim 15\text{nm}$)相近。

穆氏谱已经表明,由于从 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77}\text{B}_{19}$ 的热退磁状态转化为剩磁增强态,出现了软磁相(Fe_3B 和 $\alpha\text{-Fe}$)的磁定向;但是 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒的磁化没有明显偏离它的 c 轴。

在关于 $\text{Fe}_3\text{B/Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料的早期讨论中,认为 Fe_3B 是具有易轴各向异性的四角晶。然而,Coene 等人做的洛伦兹显微镜研究发现,四角晶 Fe_3B 具有易面各向异性,易面