

2002年《磁学与磁性材料》文集

(一)



中国西南应用磁学研究所科技图书馆汇编

二〇〇二年五月

2002 年《磁学与磁性材料》文集(一)

目 录

综 述

NdFeB 永磁体的回顾与展望	(1)
新型磁性材料及应用驶入快车道	(4)
钕铁硼磁体的市场与发展	(7)
钕铁硼永磁的发展现状与应用市场	(9)
纳米磁性材料	(11)
磁性材料的最近动向及前景	(15)
巨磁电阻材料研究进展	(17)
加入 WTO 对中国磁材行业的影响及对策	(20)
我国和世界钕铁硼磁体市场发展趋势	(23)
新型稀土磁性功能材料及应用研究进展	(25)
日本磁性材料生产及应用现状	(29)

永 磁

高性能烧结 NdFeB 生产关键技术研究	(31)
烧结 NdFeB 磁体的磁性能一致性与其微观结构的关系	(35)
铸造 RE-Fe-(C,B)合金的组织结构与磁性	(39)
Al 与 Mo 复合添加对 NdFeB 磁体矫顽力的影响	(42)
工业生产 N46 与 N45H 烧结 NdFeB 永磁体的结构和性能	(45)
Ga 替代对纳米晶 Nd(Fe,Co)B 粘结磁体磁性能的影响	(51)
注射成型粘结 NdFeB 永磁体	(55)
钕-氧化钕-钕铁硼市场浅析	(59)
稀土永磁钕铁硼与流体磁化	(61)

软 磁

高磁导率 Mn-Zn 铁氧体的磁性能依赖性研究	(63)
微波铁氧体材料尽显辉煌	(68)
铁粉含量对自蔓延高温合成 Ni-Zn 铁氧体粉体的影响	(71)

Ni-Zn 铁氧体粉体的自蔓延高温合成技术	(74)
含 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体吸波材料磁织构化处理效应的研究	(77)
微波单晶铁氧体器件再展雄风	(83)
从电镀废水中制取复合铁氧体原料	(86)
表面贴装片式电感器和铁氧体材料生产技术进展	(89)

磁应用及其它

稀土永磁体的应用	(93)
磁性材料在 EMI 中的应用升温	(96)
磁流体的制备及在工业润滑与密封中的应用	(99)
磁应用技术 with 绿色产业	(101)
磁流体技术的应用与发展	(105)
星形磁电机充磁工装设计	(109)
磁致伸缩器件及其应用研究	(111)

译文报导

日本钕铁硼各向异性磁粉的生产	(82)
高性能磁铁的制造技术	(114)
钕铁硼磁体的涂锌方法	(120)
美国 MQI 公司发表钕铁硼粘结磁体专利概要	(123)
铸造和退火的钕基合金和镨基合金及其 HDDR 材料	(125)

行业及专利信息

MCD-1 型脉冲充磁机(6) 钕铁硼永磁防护镀层技术(8) “稀土磁致冷技术开发”课题进展顺利(22) 西部建成软磁生产片式电容出口基地(24) 北京大学开发高频电源铁氧体磁芯(24) 用碳替代硼对钕铁硼合金氢化行为的影响(30) 《粘结钕铁硼永磁材料》等两项标准审定会在上海召开(38) “电动车用超高矫顽力钕铁硼磁体研究”课题通过鉴定(44) 贫稀土永磁材料的制备、磁性能和微结构(49) 回收钕铁硼废料使其变成有价合金(50) 新型稀土永磁防盗锁(50) $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_6\text{Sn}_6$ 合金的磁性能(58) 耐热型 NdFeB 磁体的时效热处理特点(62) 四川大学室温磁致冷材料研究取得重要进展(86) 宇光研究所高性能永磁钕铁硼材料生产工艺获发明专利(86) 新材料信息三则(88) 碳也具有磁性(98) 新型 (PrNdCe)FeB 永磁材料(104) 日本开发出纳米复合磁体制备新方法(104) 住友电工开发出在高频区保持优良磁性的烧结磁芯(104) 纳米级氧化铁红粉体生产技术(122) 高频电源铁氧体磁芯(122) NdFeB 高分子复合磁体(126)

NdFeB 永磁体的回顾与展望

张小明 罗建军

(西北有色金属研究院 西安 710016)

1 前言

1984年,日本住友特殊金属公司的佐川真人与美国通用汽车公司的J. Croat先生几乎同时发表了有关NdFeB磁体的论文。NdFeB磁体的出现促进了电子器件的高性能化和小型化,而这种发展又促进了NdFeB磁体的进一步发展。由于这种相互作用,NdFeB磁体的市场需求迅猛增长。目前全球年产NdFeB烧结磁体1万t,粘结磁体近2000t。

受NdFeB磁体在工业上巨大成功的影响,稀土类磁体的研究变得非常活跃。这些年来,许多研究者深入地进行了NdFeB磁体主相 $R_2Fe_{14}B$ 的基础研究,并对NdFeB材料之后下一代磁体材料进行了许多有益的探索。

本文简要回顾了这些年来人们所获得的稀土类磁体的研究成果,并对21世纪的新磁体做了展望。

2 NdFeB 永磁体的发展历史

2.1 NdFeB 烧结磁体与各向异性粘结磁体

NdFeB烧结磁体采取以下制造工艺:熔炼,粗破碎,细破碎,磁畴取向、成型,烧结,热处理,加工,表面处理,充磁。

此工艺的目标是获得形核型磁体的理想显微结构:晶粒直径尽可能小;富Nd相弥散均匀分布;Nd₂Fe₁₄B相c轴的方向一致。但是稀土类金属的活性限制了晶粒的细小化。因此,为了改善永磁体的性能,应尽可能减少富Nd相的体积,并使富Nd相均匀弥散分布;还应使主相晶粒的结晶方向尽量完全取向。

随NdFeB三元合金的组成接近Nd₂Fe₁₄B的化学结构组成,烧结磁体的(BH)_{max}上升。(BH)_{max}也可由结晶的取向度来改变,按纵向磁畴取向压制(ADP)、横向磁畴取向压制(TDP)、橡皮模等静压(RIP)的顺序,磁体的取向度提高,(BH)_{max}也按此顺序变高。

随NdFeB磁体中的稀土含量接近R₂Fe₁₄B的化学计量组成,富Nd相的体积比例减小。为了尽量有效利用少量的富Nd相,研制开发了速凝鳞片铸锭(SC)合金。这种铸锭破碎后,微粉粒径为7μm左右,并且分布均匀;微粉粒子由主相和层状富Nd相构成,处于主相和富Nd相微观均匀混合的状态。采用这种粉末制作的烧结磁体的矫顽力的降低可被抑制在最小程度。

1993年,佐川真人等人开发了橡皮模等静压(RIP)方法,作为制造Nd₂Fe₁₄B等高各向异性磁粉的高取向压坯的新方法。采用RIP法压粉时,因橡胶模的作用,取向的粉末不仅上下而且横向也被压缩,故取向不易混乱。这种方法目前已经实现了工业化。

将Nd含量小于31wt%的NdFeB粉用RIP法成型,可以工业化生产(BH)_{max}=400kJ/m³的NdFeB磁体,但必须以SC合金为原料。然而,以SC合金为原料,仅采用RIP法使粉末成型是不能稳定地生产400kJ/m³级NdFeB烧结磁体的。高水平磁体生产厂的人员、设备、厂房等工厂整体系统都构成了高性能NdFeB烧结磁体的制造条件。

为弥补NdFeB磁体易锈这一缺点,研究人员开发了镀锌法和铝离子镀等表面处理法。

工业上另一种重要的 NdFeB 磁体是各向同性树脂粘结磁体。将 27Nd67Fe5Co1B(wt%) 组成的合金在 30m/s 的辊转速下速凝成带, 将带破碎、热处理调整晶粒, 得到粘结用磁粉。这种磁粉是美国 Magnequench 公司垄断生产的, 故称为 MQ 粉。在 MQ 粉中混入树脂压成需要的形状, 使树脂硬化, 就可得到粘结磁体。目前高水平的磁体生产厂可生产 $(BH)_{\max}=96\text{kJ/m}^3$ 的 NdFeB 各向同性粘结磁体。

2.2 RFeX(X=B, C, N)化合物

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 被发现后, 研究人员在很大范围内对适合于制造永久磁体的 RTX (T=Fe, Co, X=B, C, N) 新化合物进行了探索。下表为两种典型的新化合物与已知化合物磁性能的比较。

用于制造永磁体的
几种金属间化合物的磁性能

化合物	$T_c(\text{K})$	$M_s(\text{T})$	$\mu_0 H_a(\text{T})$
SmCo_5	1000	1.14	28
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1193	1.25	6.0
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	588	1.60	8.0
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$	729	1.45	12
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	749	1.54	26

目前, 新化合物在工业上还没有成功。但是通过这些年来研究, 人们对于高过渡金属 (T) 含量的 RT 化合物磁性的了解比 SmCo 磁体时代有了不可比拟的进步。

研究人员发现: 在 RT 化合物中, R 的局域化 4f 电子与 T 的巡游 3d 电子产生相互作用, 并且这些 4f 电子和 3d 电子又与 R 的 5d 电子及 6s 电子产生相互作用。通过对 RFeX 的磁性理论研究还发现, 在含 X(B, C, N) 的化合物中, X 的 2p 电子与铁的 3d 电子形成了简并轨道, 使铁的费米面附近的电子状态密度曲线发生了微妙改变, 使铁具有了类似于钴的能带结构, 结果铁的磁化增强, 居里点升高。通过对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 材料理论和试

验的比较, 最早证实了 X 对晶体的磁各向异性有很大影响, 在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 及 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$ 中 R 的价电子与 N 的 2p 电子进行了很强的各向异性简并, 使在 R 原子与晶格间 N 原子的中间位置上的电子密度增大, 这个电子密度高的地方非常接近 R 原子, 产生了极大的磁各向异性效果, 因此 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的巨磁导向性及 $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 的面各向异性都由于氮化变成了强烈的 c 轴方向的单轴各向异性。

2.3 各种工艺与磁体

作为 NdFeB 磁体的制造方法, 除上述烧结法以及将 MQ 粉用树脂固化的方法(MQ1 粘结磁体)以外, 还有其它方法: ①MQ2: 热压 NdFeB 速凝带(1985年); ②MQ3: 双向锻或热挤压; ③LDC(喷射成型 1986年); ④MA(机械合金化 1987年); ⑤热轧、铸锭热轧(1988年); ⑥HDDR(氢化歧化法 1989年); PAS(等离子活化烧结 1990年)。其中②和⑤都是使含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的合金在 $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 进行塑性变形, 使平行于收缩方向的面上 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒 c 轴高度取向的方法。通过 MQ3 的方式, 最近已可以稳定化生产 $(BH)_{\max}=320\text{kJ/m}^3$, $H_c=1120\text{kA/m}$ 的径向各向异性环形磁体; 使用⑥的 HDDR 法可制造各向异性粘结磁体用粉末; MQ3 径向环形磁体与 HDDR 各向异性粘结磁体已经走向市场, 正寻求发展的机会。⑤的热轧磁体也可能作为不经粉末状态直接制造块状磁体的方法。

下面两类新磁体非常重要: ① $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体, ②交换弹性磁体。其中①是使 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 细粉磁畴取向, 用树脂固化制造各向异性粘结磁体, ②是硬磁相与软磁相进行各种组合的磁体, 这两类磁体都等待着获得市场化的机会。

用上述新工艺制造的 NdFeB 磁体和这两种新磁体都具有许多独特的优点, 但要想取代以前的 SmCo 磁体和快速增长着的两种 NdFeB 磁体, 还是显得有些力不从心。第一,

NdFeB 合金系是制造高性能形核型磁体很适合的体系;用 MQ1 粘结磁体的方法很容易制造薄壁环形磁体,并能生产 $(BH)_{\max}=96\text{kJ/m}^3$ 的各向同性磁体,这在 MQ1 粘结磁体产生前是无法想象的。第二,无论什么产品,生产量变大,成本就会显著降低。但是用巨额的人力、设备投资,来少量生产性能尚不稳定的新产品,无论在成本上还是质量稳定性上都会面临极严峻的挑战。

3 未解决的课题

迄今为止, NdFeB 磁体主要用于电子器件及 MRI (核磁共振) 等方面,而未来的重点是在中小型电机上的应用。若在工业用电机、EVR 高速印刷机电机、空调电机等方面采用 NdFeB 磁体,能极大地改善这些电机的效率、节能、减少 CO_2 排放量。为了实现这些目标, NdFeB 磁体还有以下两个课题需要解决:

(1)确定烧结后不必机加工的近终型加工工艺。NdFeB 磁体若在电机上广泛使用,必须进一步降低成本。NdFeB 制造工艺中机加的成本很高,应研究采用近终型方法加工 NdFeB 烧结磁体,大幅度降低成本。当然用户的合作也是非常重要的,应避免采用过多的规格。

(2)寻找不用镨或少用镨提高耐热性的方法。在高温(200°C)下使用的 NdFeB 磁体中加入了大量的镨。根据矿石中镨含量来看,如果大量生产含如此高镨含量的产品,镨很快就会耗尽。矫顽力依赖于主相的内禀磁性能和显微结构,镨改善前者。因此为了减小对镨的依赖性,必须深入研究显微结构与矫顽力的关系,通过改进显微结构来提高矫顽力,或探寻降低矫顽力温度系数的方法。

但是目前 NdFeB 烧结磁体矫顽力的研究进展很小,这是因为理论预测难于实验

证。佐川真人提出如下的试验方法:①制作 $10\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ 大小的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粒子;②在该粒子的全部表面通过溅射方法覆上铱,并在 600°C 左右加热;③用氩离子轰击粒子表面一点使 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 露出;④在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 露出的“窗口”上蒸镀各种物质或热处理,或氩离子轰击、或离子注入各种元素,改变“窗口”的表面状态。这样通过研究“窗口”的表面状态与矫顽力的关系,可进行理论与试验的明确比较。

4 今后的展望

进入 21 世纪后, NdFeB 烧结磁体和 MQ1 粘结磁体的产量还会持续增长。展望未来,能逐步夺取这两种磁体所占市场的磁体是 MQ3 径向各向异性环形磁体。这种形状的高性能磁体难以采用烧结法制造,并且原料 MQ 粉末相当便宜, MQ3 的成本降低也是现实的。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、HDDR 以及交换弹性磁体今后如何发展值得人们深思,这些磁体必须与 MQ1 粘结磁体竞争来获得地位,起步阶段非常重要。

NdFeB 出现之前磁性材料研究人员有如下的想法:①没有钴就不能制造强力磁体;②稀土磁体必须含钐;③高矫顽力 RFe 合金是亚稳相;④各向同性磁体性能低下、难充磁,没有工业价值。对这些想法的突破,使人们在 NdFeB 永磁体上获得了巨大的成功。但同时人们还或多或少地受这些想法的禁锢,阻碍了他们做出更大的贡献。因此人们应勇于突破传统的思维方法。

NdFeB 烧结磁体和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 微粒的矫顽力机制是非常重要的研究课题。在 RT 化合物磁化反转成核上,一定有未知的微观现象,比如, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的几微米小粒子的矫顽力分别低于 0.1T 和 1T,这用“微磁学”宏观理论似乎就不能说明。

新型磁性材料及应用驶入快车道

● 西南应用磁学研究所 马昌贵

现代信息技术、现代能源技术等高新技术出现,推动着磁应用技术迅速向前发展,形成了一些新的磁应用技术领域——功率磁技术、微磁技术(高频磁技术)、磁电子技术、磁传感技术、生物磁技术等等。支撑这些技术的基石就是新型磁性材料。

在20世纪70年代,以非晶磁性合金和稀土永磁合金为代表的新型磁性材料开发成功,这成为磁性材料大发展的里程碑。随后,一大批新型磁性材料相继问世,如巨磁致伸缩材料、微晶/纳米晶磁性材料、磁性液体、磁电子材料、多层膜/人工格膜、有机磁性材料等。这些新材料已在传统的磁应用领域和新技术领域得到程度不同的应用,并推动着传统磁应用技术的重大变革。

由于篇幅所限,本文只介绍几种典型的新材料及其应用与开发的简况。

一、非晶磁性合金

1. 特点

非晶态合金,是指其原子不是长程有序排列的物质,和晶态合金相比,非晶态合金在结构上有如下特点:没有长程有序,只在很小的范围内存在着有序状态(短程有序);原子排列不规则引起各向异性;也不存在影响材料结构特性的晶粒尺寸、晶界、气孔率等。

非晶磁性合金,是一种在结构上与传统晶态材料完全不同的新型磁性材料。由于它的磁晶各向异性为零,而且组织结构均匀,不存在阻碍畴壁运动的晶界或析出物,故是一种磁性均匀的理想磁性体。

非晶态合金,也可以看成一种广义的玻璃,故也称为金属玻璃。最早生产非晶磁性合金的美国联合信号公司给这类材料命名的牌号就叫“Metglas”(“金属玻璃”之意),非晶材料存在一个由过冷液体向非晶态转变的玻璃转变温度 T_g ;还存在一个从非晶态转变为晶态的晶化温

度 T_c 。实际上,非晶态结构是亚稳态,而相应的晶态才是稳定态。因此,这类材料存在着不稳定性问题。

2. 材料种类及制备工艺

目前实用的非晶磁性合金大多数都属于软磁材料,大致可分为三大类。

(1) 零磁致伸缩钴系非晶合金薄带(细丝);

(2) 铁系非晶合金薄带(细丝);

这两种薄带材料,均采用液体快淬工艺制成,即将所需成分组成的合金熔融、急剧冷却而形成非晶态结构。目前,广泛应用单辊法和双辊法甩带。

(3) 钴系溅射非晶合金薄膜,应用溅射法制造。

此外,还有一种实际用作磁光盘存储介质,由稀土金属和过渡族金属组成的非晶合金薄膜,也是采用溅射法制造的。

3. 非晶磁性合金的电磁特性及应用

非晶磁性合金的电阻率 ρ 较高,比晶态软磁合金大3倍以上,因此涡流损耗小,频率特性好,可以应用在较高的频率范围。非晶结构均匀,各向同性的特点决定了它们具有高强度、好的韧性和很强的抗腐蚀性。这也是其优于传统软磁合金的地方。

零磁致伸缩钴系非晶薄带是一种高磁导率材料。如 $Co_{66}Fe_{13}Ni_{13}B_{8}Si_{2}$ 和 $Co_{67}Fe_{13}Si_{17}B_{3}$,它们在1kHz的起始磁导率 μ 分别等于120,000和55,000;即使在数10kHz频率下,它们也显示出高磁导率及低损耗。基于这些特性,它们普遍被用作高频电感器、变压器。由于薄带有弹性,耐磨性好,还用作高频磁记录头。这种材料的饱和磁通密度 B_s 不太高,普遍在(0.53~0.95)T内。为了提高 B_s 值,对其进行旋转磁场退火处理后,就能够获得高 B_s 和高 μ 材料。如对 $Co_{71}Fe_{13}S_{16}B_{10}$ 在390°C加旋转磁场退火后,获得 $B_s=1.10T$ 、 $\mu=20,000$ (1kHz)的双高材料。

铁系非晶合金薄带属于高 B_s 低损耗材料,一般说的

节能型软磁材料就是指这种。例如,美国联合信号公司生产的 Metglas2605 ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$), 其 $B_s=1.61\text{T}$, 铁损 $P_{1.5\text{MHz}}=0.44\text{W/kg}$, $\rho=145\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 矫顽力 $H_c=3.2\text{A/m}$ 。据藤森等人报导, 若使 Fe-Si-B 合金中的 Si 保持到 4at% 左右, B-14at%, 可制得 $B_s=1.68\text{T}$ 的高 B_s 材料, 而铁损大约是硅钢 (Fe-Si 晶态合金) 片的 1/10。这类材料的主要用途是制作节能型电力变压器铁芯。据联合信号公司统计, 全世界已有约 100 万台非晶铁芯变压器在运行。

钴系溅射非晶合金薄膜有 Co-Fe-B 等类金属系和 Co-(Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) 二元系之分。为了获得高的 B_s 值, 合金中必须保持高的 Co 浓度, 如 $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$ 薄膜的 B_s 值达到 1.5T, 是 Co 系非晶合金中最高的。最近, 还开发出一些高 B_s 薄膜, 如 $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{20}$ ($B_s=1.4\text{T}$), $\text{Co}_{80}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5}$ ($B_s=1.2\text{T}$), $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Nb}_{10}$ ($B_s=1.43\text{T}$) 等。这些薄膜的高频特性非常好, 在 1MHz 附近磁导率可高达 10000, 故大多数都用作 MHz 频段工作的薄膜磁头材料。

目前实用的磁光种盘存储介质, 主要是 TbFeCo、NdDyFeCo 和 GdTbFe 几种溅射非晶合金薄膜。它们具有较大的克尔磁光旋转角 $\theta_k (>0.4^\circ)$, 可以利用居里室温 θ_c 和补偿温度 T_{comp} 写入。现已上市的磁光盘都使用这类介质材料。

除此之外, 非晶软磁合金薄膜和细丝还是制作高灵敏度、小型化/微型化磁传感器的优质材料。现在, 已用它们生产磁场检测用的自激振荡型磁强计、双磁芯饱和式磁强计、微型饱和式磁强计。用这些传感器可检测到 $(8\times 10^4\sim 8\times 10^5)\text{A/m}$ 的交流磁场和 $(8\times 10^4\sim 8\times 10^5)\text{A/m}$ 的直流磁场。还有检测电机转子电流和电器监控用的多种微型电流传感器, 速度传感器, 位移传感器等等。

二、纳米晶磁性材料

纳米技术使现代材料和器件发生了重大变革。对晶粒尺寸为 (1~100) nm 级磁性微粒子的研究大约始于 20 世纪 70 年代。熔体快淬工艺和非晶磁性合金的开发成功, 为纳米晶磁性材料的实用化提供了理论和工艺基础。日立金属集团公司采取在非晶 Fe-Si-B 合金中添加晶粒细化元素 Nb 和 Cu 的办法, 并使非晶合金过淬退火, 最先成功地开发出纳米晶铁基软磁合金 (商名 “Finement”), 后投入批量生产。日本阿尔卑斯电气公司运用薄膜溅射工艺, 使溅射非晶 Fe-M-C ($M=\text{Hf}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}$ 等)

合金在晶化温度退火, 获得纳米晶软磁合金薄膜 (商名 “Nanomax”), 用作高性能 MIG 磁头。继而, 各国磁性材料研究者还纷纷展开纳米晶多层膜、人工格、纳米丝、实用纳米磁性粒子材料的研究工作。

纳米晶软磁合金虽是在非晶基础上制得的, 但并不是热处理任何一种非晶磁性合金都能制出纳米晶材料, 而是必须满足引起晶粒细化的条件。例如, 在 Fe-Si-B 合金中须同时添加 2~3at% Nb 和 Cu, Fe-M-C 纳米晶, 是精细的 MC 化合物在热处理过程中于 Fe 晶界处析出, 并抑制 Fe 晶粒长大, 整体形成体心立方铁基纳米晶合金的。研究发现用氮 (N) 和硼 (B) 置换 Fe-M-C 合金中 C, 仍然可以制得性能优良的纳米晶合金薄膜, 于是, 又开发出快淬 Fe-Nb-B 薄带和 FeNbN 薄膜等纳米晶材料。

采用多层膜使用 Fe 粒的纳米晶化, 是插入中间层, 在薄膜生长过程中抑制晶粒长大, 使整体形成纳米结晶体。已开发成的多层膜有 FeC/NiFe、Fe/FeHfC 及 FeNb/FeNbN。

现在研究用电化学沉积法, 在隔膜孔或标准管内生成单磁性纳米丝 (nanowires) 和磁性纳米丝阵 (多层纳米丝), 拟用作甚小尺寸的磁敏电阻 (MR) 器件、垂直磁记录介质、或医疗器械。

前述 FeSiBNbCu 和 FeMC (B, N) 纳米晶软磁合金均呈现出比非晶铁系合金好的材料特性, 其 B_s 值在 (1.24~1.7) T, 铁损 $P_{1.5\text{MHz}}<70\text{W/kg}$, 尤其是 FeMC, 在温度高达 700°C 左右时还能获得稳定的软磁特性 ($B_s=1.7\text{T}$), 在 1MHz, $\mu_r\geq 5000$, 其 $H_c=(4.8\sim 7.86)\text{A/m}$ 。因此, 它们非常适合作功率电子元件, 如配电变压器、开关电源变压器、通信用脉冲变压器、共模扼流圈、磁头和磁传感器等。

三、巨磁致伸缩材料

传统磁性金属和铁氧体的饱和磁致伸缩系数 λ_s 一般都小于 40×10^{-4} 。20 世纪 70 年代的研究发现, 以金属间化合物 RFe₂ Laves 相为代表的材料, 如 Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe₂ 的 λ_s 高达 1000×10^{-4} 以上, 被称为巨磁致伸缩材料。这类材料在磁场的作用下会发生长度变化, 弹性模量变化 (ΔE 效应), 音速变化或应力变化, 因而可以用于声纳系统、超声波诊断设备、机器人、直线电机、致动器、传感器、换能器等。实用的材料有美国 ETI 公司生产的 Tcfenol-D

牌号,瑞典 Feredyn-AB 公司的 MAGMEK86 等,上市产品为 $\phi 5-7$ 和 $\phi 10-38$ mm,长 25-200mm 的棒材。北京钢铁研究总院可批量试制 $\phi 8-20 \times 1200$ mm 棒材。这些材料的 λ_s 为 1800×10^4 左右,磁各向异性能 $E=20240\text{J/m}^3$,实验室水平分别达到 2400×10^4 和 36000J/m^3 。

上述材料均系用布里兹曼法生长的块状单晶。目前对这类材料的研究主要集中于提高现有材料的性能和改善制备工艺,降低生产成本。与此同时,正在研制纳米级薄膜、多层膜、人工格、锰酸盐和钴酸盐,高温超导体等新型巨磁致伸缩材料。目前已发现,由具有大磁致伸缩和甚高磁矩两种材料组成的多层膜可以提供期望的磁弹性能,据说它们的 λ_s 值比块状 Tefenol-d 还要大。

四、金属—非金属颗粒膜

还是为适应软磁性能高频化(从 100MHz 到 1GHz)的要求而集中开发的材料之一。最初是把铁磁金属和绝缘体以纳米级精细混合而成的软磁薄膜。即在 Fe 靶上安装 BN 片,在氮和氩混合气中溅射,由精细 Fe 和 BN 粒子混合生成的薄膜。这种膜除了具有强的软磁性能之外,由于 BN 的绝缘效果,使电阻率 ρ 提高到了 $\sim 1000\mu\Omega \cdot \text{cm}$,故称之为高电阻软磁薄膜。后来,又开发出(Fe, Co) - (B, Si, Hf, Zr, Al, Mg) - (F, O, N) 多个系列,如 Co-Al-O 系、(Co-Fe-B) - F 系、(Fe-Si) - O 系等。它们的 B_s 和 ρ 值随铁磁金属相(Fe, Co)等和绝缘体相(SiO_2 , Al_2O_3 等)的体积比而变化——绝缘体相的体积比愈大,饱和磁通密度愈小,但它们的电阻率均比非晶和结晶合金高, ρ 值在 $(10^2 \sim 10^3)\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 内变化。

颗粒膜显示特别优良的高频特性。例如 Co-Al-O 系,在数百 MHz, μ 仍 ≥ 100 ,比软磁铁氧体高 1 个数量级,其 $B_s=1.15\text{T}$,约为铁氧体的 2 倍。Co 基颗粒膜经过磁场中退火处理,还会感生较大的单轴磁各向异性,使其在 1GHz 或更高频段抑制自然共振,从而获得高的磁导率。在加 Ag 的 Fe-Mg-O 系中测得 200MHz 的 $\mu=3000$ 。

根据上述特性,可以说金属—非金属颗粒膜将会成为用作超高频电感磁芯、替补铁氧体的新材料。此外,还可用于 10Gbit/in² 超高密度磁记录头、超高频电源变压器和滤波器薄膜磁芯,为电子设备的薄型化、高性能化作出贡献。

MCD-1 型脉冲充磁机

编号:0111113

MCD-1 型脉冲充磁机可在磁化线圈内产生特强脉冲磁场,从而使各类永磁材料饱和磁化。它配用适当形状、尺寸与匝数的磁化线圈,可对各种大型、异形、多极永磁体或已装配在磁路中的各种永磁体进行有效充磁,还可用控制反向磁化磁场大小的方法对已磁化的永磁体退磁。该设备体积小、重量轻、耗电少、效能高,广泛适用于实验室、仪器仪表制造厂及维修部门和永磁材料生产厂家。

该充磁机由电源、电容器组、充放电控制部分、指示仪表和磁化线圈组成。它通过在 R-L-C 回路的放电暂态过程中,其脉冲电流峰值与回路 R、L、C 值及放电时电容 C 两端电压 U 有关的原理,控制以上参数可得到数千至上万安培的脉冲电流峰值。脉冲电流通过具有一定形状尺寸与匝数的磁化线圈时,在线圈内部产生极强的脉冲磁场,用以对置于其中的永磁材料或零件充磁。

该机的主要技术参数为:(1) 贮能电容量 $\geq 60000\mu\text{F}$;(2) 放电能量 $\geq 5000\text{J}$;(3) 放电电压 $\leq 800\text{V}$;(4) 最大放电电流峰值:10000A(与磁化线圈内径、线径、匝数等有关);(5) 最大脉冲磁场峰值:8000KA/m(100KOe)(与磁化线圈内径、线径、匝数等有关);(6) 电源:AC 220 $\pm 10\%$ 50Hz;(7) 消耗功率 $\leq 200\text{W}$;(8) 工作环境:温度 $-10 \sim +35^\circ\text{C}$ 相对湿度 $\leq 85\%$;(9) 连续工作时间:1h(强迫风冷);(10) 外形尺寸:500 \times 260 \times 500mm;(11) 重量:约 20kg。

合作方式:面议。

联系方式:102600 北京市大兴区黄村镇清源北路 19 号 北京石油化工学院科技产业处 周志军 010-69241473



钕铁硼磁体的市场与发展

陈国华

一、我国钕铁硼磁体行业现状

1. 烧结钕铁硼磁体

2000年,全球烧结钕铁硼磁体的产量约为15090吨,我国的产量为5550吨(占37%),日本为7700吨(占51%),美国和欧洲各为1020吨(占7%)和820吨(占5%)。我国烧结钕铁硼磁体的产量虽然接近日本,但因产品的档次低、附加值低,产值不到日本的1/3。

我国的烧结钕铁硼磁体主要用于音响领域,而日本等国的钕铁硼磁体主要用于电机领域,尤其是在计算机硬、软盘驱动器方面。表1列出了中国、日本和欧洲一些国家烧结钕铁硼磁体的主要应用范围。

表1 中国、日本和欧洲的钕铁硼磁体的应用

国家(地区)	音圈电机	电机	磁共振成像仪	通讯
日本	55%	15%	14%	8%
欧洲	69%	-	-	-
中国	4%	10%	-	-

国家(地区)	音响	磁化器	其它	轴承
日本	3%	-	5%	-
欧洲	10%	7%	8%	1%
中国	32%	22%	2%	1%

在钕铁硼磁体的生产规模方面,随着市场发展的需要和资金投入力度的加大,国内已出现了生产规模上千吨的企业,如宁波科

宁达工业公司、宁波韵升强磁材料有限公司等,生产规模上百吨的企业有10多家。

目前,我国生产钕铁硼磁体的上市公司有:中科院三环高技术股份有限公司、北京安泰科技股份有限公司、宁波韵升(集团)股份有限公司;上市公司已投资生产钕铁硼磁体的企业有天津津滨发展股份有限公司、太原刚玉磁电实业有限公司、烟台首钢磁性材料股份有限公司等。

2. 粘结钕铁硼磁体

我国粘结钕铁硼磁体的发展相对烧结钕铁硼磁体滞后。目前,我国粘结钕铁硼磁体达到规模生产的企业有上海爱普生公司(产量从5吨/月增加到现在的25吨/月)、成都银河新型复合材料(产量超过250吨/年,销售收入达到1500万美元)。近年来,随着市场需求的增加,一些有实力的烧结钕铁硼磁体生产企业也开始着手进行粘结钕铁硼磁体的生产。

由于粘结钕铁硼磁体的可加工性,并能与组件一起注塑,制成各种复杂形状的零部件,尤其是在电机行业的应用发展很快。可以预见,粘结钕铁硼磁体将是21世纪钕铁硼磁体的主导产品。

二、烧结(粘结)钕铁硼磁体的市场

1. 世界市场

随着信息时代的到来,已经形成计算机

进入家庭的热潮。据美国市场调查,2000年全世界仅家用PC机总销量就达到4000万台,2005年将达到8000万台。计算机的发展带动了相关配套元器件的发展,硬软磁盘、光盘驱动器和打印机驱动器是西方发达国家使用钕铁硼磁体最多的领域,每年用于计算机驱动器的钕铁硼磁体约4000吨,占钕铁硼磁体销售总量的50%。

汽车工业是钕铁硼磁体应用较多的领域之一,现在世界年产汽车5500万辆,按每辆汽车使用的电机从目前的约20只增加到2005年的约30只计,预计需要电机从8亿只增加到16亿只。随着汽车向低耗油和非汽油化发展,小型化和轻量化成为首要开发项目,其中电机部分将采用新材料来提高功能和减小尺寸,必将加快钕铁硼磁体特别是粘结钕铁硼磁体的发展。

在医疗器械方面,核磁共振成像仪已成为各大医院必须配备的医疗器械。每台核磁共振成像仪需要钕铁硼磁体0.5吨,以今后全世界每年需要核磁共振成像仪1万台计算,年需磁体5000吨。

由于我国钕铁硼磁体的价格低廉,在国际市场上很有竞争力,一旦专利失效,以及中国加入WTO,今后中低档钕铁硼磁体市场必将被中国占领。

2. 中国市场

目前我国钕铁硼磁体应用的最大领域是音响行业,随着音响向高保真和小型化发展,要求性能更高的磁体。我国是扬声器生产和出口大国,年产扬声器12亿只,世界电声器件市场需要配套扬声器33亿只。现在,电声行业提出辐向充磁技术,并采用钕铁硼磁体来减小尺寸和提高性能,美国一家公司已经在我国广东东莞生产此类扬声器。预计今后这一领域年需钕铁硼磁体约4000吨。

随着改革开放的深入发展,国际上一些著名的公司纷纷到中国建立合资或独资企业,如计算机行业的IBM、COMPAQ公司;通讯行业的摩托罗拉、诺基亚公司;汽车行业的福特、大众、雪铁龙公司。为了降低成本,这些公司均采用元器件本地配套的做法,因此对高档钕铁硼磁体的需求日益增加。

三、粘结钕铁硼磁体的市场与发展

粘结钕铁硼磁体由于其优异的磁性能和可加工性,应用越来越广泛,现已成为汽车、通讯、计算机、电子、电器等产业的关键元器件,市场需求量大增。据统计,2000年全球对粘结钕铁硼磁体的需求量为3000吨左右,年增长率为15%,主要用于HDD、CD-ROM、DVD-ROM及家用电器中的微型直流主轴电机、步进电机。

钕铁硼永磁防护镀层技术

技术概要:钕铁硼永磁是现今性能最高、应用最广的永磁,北京市产量平均每年增长上千吨。钕铁硼的表面防护要求高、差距大。本项目开发的离子镀和化学镀技术能满足高档永磁在内的严格防护要求,从而有利于提高钕铁硼永磁产品档次,促进出口增长。此项目属于国家重点新产品项目,需经中试建立生产厂。

市场预测:按北京市统计近年中每年新增中高档钕铁硼500-1000吨,全国产量还要大一倍以上。

技术竞争力分析:钕铁硼防护国内长期以来

停留在电镀和电泳涂层上,满足不了中高档要求。本技术处于国内领先水平,可以和国际高新技术抗衡,在国际竞争中处于有利地位。

项目进度、融资需求:现处于研发成果阶段,已完成投资10万元,本案计划融资50万元,2001年10月前投入远期计划再融资600万。

合作方式:投资入股,技术转让

联系人:马宏刚

联系电话:010-62341509

E-mail: mahg@materials.nct.cn

钕铁硼永磁的发展现状与应用市场

唐亦亚

(涟水无线电厂,江苏 223400)

摘 要:钕铁硼永磁由于磁性能优异,因而近年来在高新技术领域内得到广泛应用。文章综述了钕铁硼永磁的发展现状及其应用市场前景。

关键词:烧结钕铁硼;粘结钕铁硼;电机

中图分类号:TM12 文献标识码:E

文章编号:1004-7018(2001)04-0039-02

1 引 言

1983年,日本住友金属公司首次发明了钕铁硼永磁,由于它具有高的剩磁,高的矫顽力以及高的磁能积,且具有良好的动态回复特性,因而迅速在世界范围内掀起一股开发研究热潮。特别是美国、日本等近年来在该领域内部投入了大量的人力、物力和财力,使得钕铁硼永磁的开发和应用得到了超常规的发展。欧洲共同体拨款研制钕铁硼永磁材料,特别是在钕铁硼的生产制造工艺上,不断取得新的突破。目前,快淬磁粉从同性的MQ-1向各向异性的MQ-2、MQ-3发展。钕铁硼永磁的应用,已涉及国民经济的各个领域,特别是在计算机工业、信息工业、汽车工业、核磁共振成像工业、CD-ROM、DVD等音像工业方面有着广泛的应用前景。钕铁硼永磁的开发和应用,已成为一项跨世纪的朝阳工业。

2 钕铁硼永磁的发展现状

2.1 烧结钕铁硼永磁

1999年,全世界烧结钕铁硼永磁的产量约为14274T,我国的产量为5658T,占世界产量的39.6%;日本的产量为6404T,占44.9%;美国和欧洲各为1166T和1046T,分别占8.2%和7.3%。我国的钕铁硼产量虽然接近日本;但由于产品档次低,价格上不去,利润空间小,其产值不足日本的1/3。据统计,我国钕铁硼的产值约为2亿美元,而日本的产值达到约9亿美元。也就是说日本的产品平均价格为100美元/千克。我国的产品平均价格为40美元/千克,比日本低150%。

日本住友特殊金属公司是烧结钕铁硼永磁专利

的拥有者和最大生产厂家,但日本永磁界一些人士评论,日本信越化学工业公司的钕铁硼生产有可能赶超住友公司。此外TDK的钕铁硼生产也颇具实力,是继住友、信越公司之后的生产烧结钕铁硼永磁的第三大公司。

我国在烧结钕铁硼永磁的生产规模方面,由于市场发展的需要和资金投入力度的加大,生产规模在上百吨、上千吨的企业也很多。

2.2 粘结钕铁硼永磁

粘结钕铁硼永磁由于可加工性好,尺寸精度高,特别适应了电子信息整机“轻薄短小化”的要求,故近年来发展较快,全球各向同性粘结钕铁硼永磁的产量由1987年的20.5T增至1998年的1550T,年均增长高达39.8%。日本精工-爱普森公司多年来一直致力于粘结钕铁硼的开发,其目前的产量为400T,占日本总产量的40%左右,其后紧跟的是大同特殊金属公司,该公司于1992年停止生产铁氧体永磁而把重心放在发展粘结钕铁硼永磁上。美国GM公司是生产粘结钕铁硼永磁的主要厂家,该公司以发明快淬法而闻名世界,并且有80%的快淬钕铁硼磁粉出售到世界各地,20%快淬磁粉制作磁体。预计2000年该公司快淬磁粉的产量将达到8000T。

目前,我国达到粘结钕铁硼磁体规模生产的企业,有产量20T/月的,也有产量超过200T/年的。这些企业从美国GM公司进口快淬磁粉,加工成粘结磁体后出口外销。近年来,随着市场需求的增加,一些有实力的烧结钕铁硼生产企业开始着手粘结钕铁硼磁体的生产,并部分采用国家优质性能的磁粉。目前国内已有年产1000T烧结钕铁硼永磁和300T粘结钕铁硼永磁的生产能力的企业,成为我国重要的钕铁硼生产和销售基地。

至于性能更优异、潜在应用市场更广阔的各向异性粘结钕铁硼永磁,最终何时才能进入大批量生产和应用阶段尚不得而知,但美国GM、日本三菱和旭化成等公司都宣称他们已能小批量生产了。这类磁体将给汽车电机带来革命性变化。我国现在仅有为数不多的单位从事各向异性粘结钕铁硼永磁的开发研究工作。

3 钕铁硼永磁的应用

3.1 汽车工业

汽车工业是钕铁硼永磁应用较多的领域之一,在每辆汽车中,一般要有 30 个部位使用永磁体。据说,国外豪华轿车中使用微电机的数量已经高达 70 只,用以完成轿车上的各种控制动作。现在全世界年产汽车 5500 万辆,按每台使用电机数从目前的平均 20 只,到 2005 年增加到 30 只,预测需要电机数将从现在的 8 亿只增加到 16 亿只。随着汽车向小型化、轻量化和高性能化方向发展,对汽车中使用的磁体的性能要求越来越高,这将会加快钕铁硼永磁、特别是粘结钕铁硼永磁的发展。假如,粘结钕铁硼磁体在汽车中增加 50%,每辆汽车就需要 102g,按上述全球汽车年产量 5500 万辆计算,需要粘结各向异性钕铁硼磁体约 5600T。

3.2 计算机工业

随着信息时代的到来,已经形成计算机进入家庭的热潮。据美国市场调查,2000 年全世界仅家用 PC 机总销量就将达到 4000 万台,2005 年约达到 8000 万台。计算机的发展带动了相关配套元件的发展,硬、软磁盘、光盘驱动头是使用钕铁硼较多的一个方面,每年用于计算机驱动器的钕铁硼磁体约达 4000T,占钕铁硼销量的 50%。1999 年,全球的 HDD 的生产量为 1.657 亿台,比 1998 年增长 16%。现在 HDD 正向大容量化、高速数据传输和节省空间等方向发展。

3.3 核磁共振成像工业

核磁共振成像仪是 80 年代应用的新技术新设备,它可对人体内部组织拍摄各种不同角度的相片,因此能构成立体图象,确定病变的性质与形态,对确定初期肿瘤病变很有帮助。过去是用超导磁体,缺点是造价高、运转费用高。如果用铁氧体永磁来做,一台核磁共振仪需铁氧体永磁 100T,而如果改用钕铁硼永磁来做,每台只用 0.5T,若今后全世界的市场年需求 1 万台的话,年需磁体 5000T。

3.4 CD-ROM、DVD-ROM 光盘产业

随着多媒体技术的快速发展及应用软件的大型化趋势,需要高容量高速度的存储媒体来取代软盘。光盘驱动器是一种新型的激光信息存储装置,具有容量大、高可靠、抗干扰性好、可在恶劣环境下使用、介质寿命长等特点。2000 年全球光盘驱动器市场需求达到 1.06 亿台。目前 CD-ROM 占主导地位,但 CD-ROM 市场将受到 DVD-ROM 的影响,预计 2002 年 DVD-ROM 销量有可能达到 6 亿台。而主要配套于 CD-ROM、DVD-ROM 中的微型直流主轴电机的

需求量将大幅度增加。该电机为外转子结构,转子磁钢采用粘结钕铁硼一次成形。

3.5 机床工业

当前,在美、欧工业化国家,汽车行业中由于大量、大批生产自动化,已充分实现追求中、小批量多品种柔性化生产,采用 NC 机床不断增多。我国的汽车、飞机行业也朝此方面发展。据初步统计,目前,全世界机床拥有量约 1400 万台,其中 NC 机床与机床总拥有量之比例约为 7.1%;全世界机床产量约为 150 万台,其中 NC 机床产量 20 万台,NC 机床所占比重约为 13.3%。若按每台 NC 机床平均 2.5 坐标计算,则坐标数为 50 万个,80% 采用直流永磁电机控制,而交流电机是无法满足体积小、要求,这无疑对钕铁硼永磁材料开辟了一个广阔的应用市场,特别是粘结钕铁硼永磁,更是 NC 机床用电机的理想磁材。因为 NC 机床应用环境温度不高,其它条件良好,粘结钕铁硼永磁薄壁环状,为轴向取向,可多极充磁,不论是注射成型还是压缩成型,都可以使尺寸准确,取向磁场均匀。

4 前景与存在问题

目前,我国在钕铁硼的产量上已经与日本相当,是生产大国。近年来,先后涌现出近 10 家产销超亿元的企业集团以及 10 多家电子元件百强企业、20 多家出口创汇超百万美元的企业,国内外订单充裕,销售市场广阔,显示出这个行业发展已渐入佳境,正驶人“快车道”。但同时我们也看到,国内钕铁硼永磁在产品性能和工艺方面与国外相比还有一定的差距,主要表现在材料热稳定性、抗氧化性未彻底解决;产品磁性能不稳定、分散性大以及防去磁的磁稳定性核算、永磁体加工、粘结和充磁技术工艺等难题有待新的突破。

参考文献:

- [1] 陈国华,沈勤.钕铁硼永磁的市场与发展[M].中国电子报·微电子与基础产品专刊,2000.241
- [2] 陈循介.NC 机床的发展和市场需求[J].机械制造,2000,(9)

作者简介:唐苏亚(1958-),男,高级工程师。



纳米磁性材料

周艳琼, 白 木

(广西桂林市西山路 8 号, 桂林 541001)

【摘要】 介绍了纳米微粒在巨磁电阻材料、新型磁性致冷液体和磁记录材料、纳米磁晶软磁材料、纳米磁晶稀土材料、纳米磁致冷工质和纳米巨磁阻材料等领域的应用。

【关键词】 纳米微粒 磁性材料 巨磁电阻 磁性液体

Nanomagnetic Materials

Zhou Yanqiong, Bai Mu

(No. 8 Xishan Road Guilin City Guangxi, Guilin 541001)

【Abstract】 This paper introduces the application of nanoparticle in the field of huge magnetic resistance material, new type of magnetic refrigerating liquid, magnetic memorizing material, nanomini-crystal soft magnetic material, nanomini-crystal lanthanide material and nano huge magnetic impedance material and so on.

【Keywords】 Nanoparticle Magnetic material Giant magnetic resistance Magnetic liquid

0 前言

由于纳米微粒的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等,使其在磁、光、电、敏感等方面呈现常规材料不具备的特性。因此,纳米微粒在磁性材料、电子材料、光学材料、高致密度材料的烧结、催化、传感、陶瓷增韧等方面有广阔的应用前景。纳米微粒作为一种良好的磁性材料,有着广泛的应用前景。

1 巨磁电阻材料

磁性金属和合金一般都有磁电阻现象。所谓磁电阻是指在一定磁场下电阻发生改变的现象。人们把这种现象称为磁电阻。所谓巨磁阻就是在一定的磁场下电阻急剧减小,减小的幅度一般比通常磁性金属与合金材料的磁电阻数值约高 10 余倍。巨磁电阻效应是近 10 年来发现的新现象。1986 年德国的 Cdnberg 教授首先在 Fe/Cr/Fe 多层膜中观察到反铁磁层间藕合。1988 年法国巴黎大学的肯特教授研究组首先在 Fe/Cr 多层膜中发现了巨磁电阻效应,在国际上引起了很大的反响。20 世纪 90 年代,人们在 Fe/Cu、Fe/Al、Fe/Au、Co/Cu、Co/Ag 和 Co/Au 等纳米结构的多层膜中观察到了显著的巨磁阻效应。由于巨磁阻多层膜在高密度读出磁头、磁存储元

件上有广泛的应用前景,美国、日本和西欧都对发展巨磁电阻材料及其在高技术上的应用投入很大的力量。1992 年美国率先报道了 Co-Ag、Co-Cu 颗粒膜中存在巨磁电阻效应。这种颗粒膜是采用双靶共溅射的方法,在 Ag 或 Cu 非磁薄膜基体上镶嵌纳米级铁磁的 Co 颗粒。这种人工复合体系具有各向同性的特点。颗粒膜中的巨磁电阻效应目前以 Co-Ag 体系为最高,在液氮温度可达 55%,室温可达 20%,而目前实用的磁性合金仅为 2%~3%。但颗粒膜的饱和磁场较高,降低颗粒膜磁电阻饱和磁场是颗粒膜研究的主要目标。颗粒膜制备工艺比较简单,成本比较低,一旦在降低饱和磁场上有所突破将存在着很大的潜力。最近,在 FeNiAg 颗粒膜中发现最小的磁电阻饱和磁场约为 32 kA/m。这个指标已和具有实用性的多层膜比较接近,从而为颗粒膜在低磁场中应用展现了一线曙光。我国科技工作者在颗粒膜巨磁阻研究方面也取得了进展,在颗粒膜的研究中发现了磁电阻与磁场线性度甚佳的配方与热处理条件,为发展新型的磁敏感元件提供了实验上的依据。

在巨磁电阻效应被发现后的第 6 年即 1994 年,IBM 公司研制成巨磁电阻效应的读出磁头,将磁盘记录密度一下子提高了 17 倍,达 5 Gbit/in²。最近报道为 11 Gbit/in²,从而在与光盘竞争中磁盘重新处

于领先地位。由于巨磁电阻效应大,易使器件小型化、廉价化,除读出磁头外同样可应用于测量位移、角度等的传感器中,可广泛应用于数控机床、汽车测速、非接触开关和旋转编码器中。与光电等传感器相比,它具有功耗小、可靠性高、体积小、能工作于恶劣的工作环境等优点。利用巨磁电阻效应在不同的磁化状态具有不同电阻值的特点,可以制成随机存储器(MRAM),其优点是在无电源的情况下可继续保留信息。1995年报道自旋阀型MRAM记忆单位的开关速度为亚纳秒级,256 Mbit的MRAM芯片亦已设计成功,成为可与半导体随机存储器(DRAM,SEUM)相竞争的新型内存存储器。此外,利用自旋极化效应的自旋晶体管设想亦被提出来了。鉴于巨磁电阻效应重要的基础研究意义和重大的应用前景,对巨磁电阻效应做出重大开拓工作的弗特教授等人曾获两次世界级大奖。

巨磁电阻效应在高技术领域应用的另一个重要方面是微弱磁场探测器。随着纳米电子学的飞速发展,电子元件的微型化和高度集成化,要求测量系统也要微型化。21世纪超导量子相干器件(SQUIDS)和超微霍尔探测器及超微磁场探测器将成为纳米电子学中主要角色。其中以巨磁电阻效应为基础,设计超微磁场传感器要求能探测 10^{-2} T~ 10^{-6} T的磁通密度。如此低的磁通密度在过去是没有办法测量的,特别是在超微系统测量如此弱的磁通密度时十分困难,纳米结构的巨磁电阻器件经过定标可能完成上述目标。瑞士苏黎士高工在实验室研制成功了纳米尺寸的巨磁电阻丝。他们在具有纳米孔洞的聚碳酸酯的衬底上通过交替蒸发Cu和Co并用电子束进行轰击,在同心聚碳酸酯多层薄膜孔洞中由Cu、Co交替填充形成几微米长的纳米丝,其巨磁电阻值达到15%。这样的巨磁电阻阵列体系饱和磁场很低,可以用来探测 10^{-11} T的磁通密度。由上述可见,巨磁阻有较广阔的应用情景。

2 新型的磁性液体和磁记录材料

1963年,美国国家航空与航天局的帕彭首先采用油酸为表面活性剂,把它包覆在超细的 Fe_3O_4 微颗粒上(直径约为10 nm),并高度弥散于煤油(基液)中,从而形成一种稳定的胶体体系。在磁场作用下,磁性颗粒带动着被表面活性剂所包裹着的液体一起运动,因此好像整个液体具有磁性,于是取名为磁性液体。生成磁性液体的必要条件是强磁性

颗粒要足够小,以致可以削弱磁偶极矩之间的静磁作用,能在基液中作无规则的热运动。例如对铁氧化物类型的微颗粒,大致尺寸为10 nm,对金属微颗粒,通常大于6 nm。在这样小的尺寸下,强磁性颗粒已丧失了大块材料的铁磁或亚铁磁性能,而呈现没有磁滞现象的超顺磁状态,其磁化曲线是可逆的。为了防止颗粒间由于静磁与电偶矩的相互作用而聚集成团,产生沉积,每个磁性颗粒的表面必需化学吸附一层长链的高分子(称为表面活性剂)。高分子的链要足够长,以致颗粒接近时排斥力应大于吸引力。此外,链的一端应和磁性颗粒产生化学吸附,另一端应和基液亲和,分散于基液中。由于基液不同,可生成不同性能、不同应用领域的磁性液体,如水基、煤油基、二酯基、聚苯基、硅油基、氟碳基等。

磁性液体的主要特点是在磁场作用下可被磁化,可在磁场作用下运动,但同时它又是液体,具有液体的流动性。在静磁场作用下,磁性颗粒将沿着外磁场方向形成一定有序排列的团链簇,从而使得液体变为各向异性的介质。当光波、声波在其中传播(如同在各向异性的晶体中传播一样)时,会产生光的法拉第旋转、双折射效应、二向色性以及超声波传播速度与衰减的各向异性。此外,磁性液体在静磁场作用下,介电性质亦会呈现各向异性。这些有别于通常液体的奇异性质,为若干新颖的磁性器件的发展奠定了基础。

(1) 磁性液体的国内外发展概况

磁性液体自20世纪60年代初问世以来,引起了世界各国的重视与兴趣。1977年在意大利召开了第1次有关磁性液体的国际会议。之后,每隔3年召开1次,至今已召开了5次,发表论文与专利逾千篇。美国、日本、英国、前苏联等国均有磁性液体专业工厂生产。目前,国内外正积极研制金属型的磁性液体。其中磁性颗粒为铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)等金属、合金及其氮化物,其饱和磁化强度比铁氧化物约高3倍以上。

我国从20世纪70年代以来,南京大学、西南应用磁学研究所、东北工学院、哈尔滨化工所、北京理工大学、北京钢铁研究院等单位相继开展了这一领域的研制工作,并有产品可提供市场。如南京大学已试制成水基、二酯基、硅油基等多种类型的磁性液体。但目前国内还未广泛地了解此类新型磁性材料的特性,也未开拓该材料在众多领域的应用。与国外相比,我们的差距是相当大的。

(2) 磁性液体的主要应用

利用磁性液体可被磁控的特性,人们利用环状永磁体在旋转轴密封部件产生一环状的磁场分布,从而可将磁性液体约束在磁场之中而形成磁性液体的“O”形环,且没有磨损,可以做到长寿命的动态密封。这也是磁性液体较早、较广泛的应用之一。此外,在电子计算机中为防止尘埃进入硬盘中损坏磁头与磁盘,在转轴处也已普遍采用磁性液体的防尘密封。

在精密仪器的转动部分,如X射线衍射仪中的转靶部分的真空密封,大功率激光器件的转动部件,甚至机械人的活动部件亦采用磁性液体密封法。此外,单晶炉提拉部位、真空加热炉等有关部件的密封等,磁性液体是较为理想的动态密封方式之一。

新的润滑剂。通常润滑剂易损耗、易污染环境。磁性液体中的磁性颗粒尺寸仅为10单位,因此不会损坏轴承,而基液亦可用润滑油,只要采用合适的磁场就可以将磁性润滑油约束在所需的部位。

增大扬声器功率。在音圈与磁铁间隙处滴入磁性液体,由于液体的导热系数比空气高5~6倍,从而使得在相同条件下功率可以增加1倍。

磁性液体的添加对频响曲线的低频部分影响较大。通常根据扬声器的结构,选用合适粘滞性的磁性液体,可使扬声器具有较佳的频响曲线。

用作阻尼器件。磁性液体具有一定的粘滞性,利用此特性可以阻尼掉系统中不希望产生的振荡模式。例如,步进电机是用来将电脉冲转换为精确的机械运动,其特点是迅速地加速与减速,因此常导致系统呈振荡状态。为了消除振荡而变为平滑的运动,仅需将少量磁性液体注入磁极的间隙中,在磁场作用下磁性液体自然地定位于转动部位。

应用比重的不同进行矿物分离。磁性液体被磁化后相当于增加磁压力,在磁性液体中的物体将会浮起,好像磁性液体的表现密度随着磁场增加而增大。利用此原理可以设计出磁性液体比重计。磁性液体对不同比重的物体进行比重分离,控制合适的磁场强度可以使低于某密度值的物体上浮,高于此密度的物体下沉,原则上可用于矿物分离。例如,使高密度的金与低密度的砂石分离。亦可用于城市废料中金属与非金属的分离。

磁性液体还有其他许多用途,如仪器仪表中的阻尼器、无声快速的磁印刷、磁性液体发电机、医疗

中的造影剂等等,不再一一列举。今后还可开拓出更多的用途。

用作磁记录材料。近年来各种信息量飞速增加,需要记录的信息量也不断增加,要求记录材料高性能化,特别是记录高密度化。高记录密度的记录材料与超微粒有密切的关系。例如,要求每 1 cm^2 可记录1000万条以上信息,那么一条信息要求被记录在 $1\sim 10\text{ mm}^2$ 中,至少具有300阶段分层次的记录,在 $1\sim 10\text{ mm}^2$ 中至少必须要有300个记录单位。若以超微粒作记录单元,记录密度将大大提高。

磁性纳米微粒由于尺寸小、具有单畴结构、矫顽力很高的特性,用它制作磁记录材料可以提高信噪比,改善图像质量。作为磁记录单元的磁性粒子的大小必须满足以下要求:颗粒的长度应远小于记录波长;粒子的宽度(如可能,长度也包括在内)应该远小于记录深度;一个单位的记录体积中,尽可能有更多的磁性粒子。

磁性纳米微粒除了上述应用外,还可作光快门、光调节器(改变外磁场,控制透光量)、激光磁艾兹病毒检测仪等仪器仪表、抗癌药物磁性载体、细胞磁分离介质材料、复印机墨粉材料以及磁墨水和磁印刷等。

3 纳米微晶软磁材料

非晶材料通常采用熔融快淬的工艺。 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$ 是一类重要的非晶态软磁材料。如果直接将非晶材料在晶化温度进行退火,所获得的晶粒分布往往是不均匀的。为了获得均匀的纳米微晶材料,人们在 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$ 合金中再添加 Nb 、 Cu 元素。 Cu 、 Nb 均不溶于 FeSi 合金。添加 Cu 有利于生成铁微晶的成核中心,而 Nb 有利于细化晶粒。1988年牌号为Finement的著名纳米微晶软磁材料问世了。其组成为 $\text{Fe}_{83.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_3$,磁导率高达105,饱和磁感应强度为1.30 T,性能优于铁氧体与非磁性材料。作为工作频率为30 kHz的2 kW开关电源变压器,重量仅为300 g,体积仅为铁氧体的1/5,效率高达96%。继 $\text{Fe}-\text{Si}-\text{B}$ 纳米微晶软磁材料后,20世纪90年代 $\text{Fe}-\text{M}-\text{B}$ 、 $\text{Fe}-\text{M}-\text{C}$ 、 $\text{Fe}-\text{M}-\text{N}$ 、 $\text{Fe}-\text{M}-\text{O}$ 等系列纳米微晶软磁材料如雨后春笋破土而出。其中M为 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 V 等元素,例如组成为 $\text{Fe}_{83.5}\text{Nb}_3\text{Zr}_{13.5}\text{B}_3\text{Cu}_1$ 的纳米坡莫材料。纳米微晶软磁材料目前沿着高频、多功能方向发展,其应用领域

将遍及软磁材料应用的各方面,如功率变压器、脉冲变压器、高频高压器、可饱和电抗器、互感器、磁屏蔽、磁头、磁开关、传感器等,它将成为铁氧体的有力竞争者。新近发现的纳米微晶软磁材料在高频场中具有巨磁阻抗效应,又为它作为磁敏感元件的应用增添了多彩的一笔。

随着半导体元件大规模集成化,电子元器件趋于微型化,电子设备趋于小型化。相比之下,磁性元件的小尺寸化相形见绌。近年来,磁性薄膜器件如电感器、高密度读出磁头等有了显著的进展。1993年发现的纳米结构 $\text{Fe}_{35} \sim_{58}\text{M}_{7-22}\text{O}_{12-14}$ (其中 $\text{M} = \text{Hf}, \text{Zr}, \dots$), 具有优异的频率特性。 $\text{Fe}-\text{M}-\text{O}$ 软磁膜是由小于 10 nm 的磁性微晶嵌于非晶态 $\text{Fe}-\text{M}-\text{O}$ 的膜中形成的纳米复合薄膜。它具有较高的电阻率 ($\rho > 4 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$), 相对低的矫顽力 ($H_c \leq 400 \text{ A/m}$), 较高的饱和磁化强度 ($J_s > 0.9 \text{ T}$), 因而在高频段亦具有高磁导率与品质因子。此外抗腐蚀性强,其综合性能远高于以往的磁性薄膜材料。这类薄膜可望应用于高频微型开关电源, 高密度数字记录磁头以及噪声滤波器等。

4 纳米微晶稀土永磁材料

由于稀土永磁材料的问世,使永磁材料的性能突飞猛进。稀土永磁材料已经历了 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 以及 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 三个发展阶段。目前烧结 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 稀土永磁的磁能积已高达 432 kJ/m^3 (54 MGOe), 接近理论值 512 kJ/m^3 (64 MGOe), 并已进入规模生产。此外,作为粘结永磁体原材料的快淬 NbFeB 磁粉,晶粒尺寸约为 20 ~ 50 nm, 为典型的纳米微晶稀土永磁材料。美国 GM 公司快淬 NbFeB 磁粉的年产量已达 4 500 t/a (吨/年)。

目前, NbFeB 产值年增长率约为 18% ~ 20%, 已占永磁材料产值的 40%, 但 NbFeB 永磁体的主要缺点是居里温度偏低 ($T_c = 593 \text{ K}$), 最高工作温度约为 450 K。此外,化学稳定性较差,易被腐蚀和氧化,价格也比铁氧体高。目前研究方向是探索新型的稀土永磁材料,如 ThMn_{12} 型化合物、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$ 化合物等。另一方面是研制纳米复合稀土永磁材料。通常软磁材料的饱和磁化强度高于永磁材料,而永磁材料的磁晶各向异性又远高于软磁材料,如将软磁相与永磁相在纳米尺度范围内进行复合,就有可能获得兼备高饱和磁化强度、高矫顽力二者优点的新型永磁材料。微磁学理论表明,稀土永磁

相的晶粒尺寸只有低于 20 nm 时,通过交换耦合才有可能增大剩磁值。

5 纳米磁致冷工质

磁致冷发展的趋势是由低温向高温发展。20 世纪 30 年代利用顺磁盐作为磁致冷工质,采用绝热去磁方式成功地获得 mk 量级的低温。20 世纪 80 年代采用 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) 型的顺磁性石榴石化合物成功地应用于 1.5 ~ 15 K 的磁致冷。20 世纪 90 年代用磁性 Fe 离子取代部分非磁性 Gd 离子,由于 Fe 离子与 Cd 离子间存在超交换作用,使局域磁矩有序化,构成磁性的纳米团簇。当温度大于 15 K 时,其磁熵变高于 GGG,从而成为 15 ~ 30 K 温区最佳的磁致冷工质。

1976 年布朗首先用金属 Gd 为磁致冷工质,在 7 T 磁场下实现了室温磁致冷的试验。由于采用超导磁场,无法进行商品化。20 世纪 80 年代以来,人们对磁致冷工质开展了广泛的研究工作,但磁熵变均低于 Gd。1996 年在 Rm_2O_3 钙钛矿化合物中获得磁熵变大于 Gd 的突破。1997 年报道 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 化合物的磁熵变可高于金属 Gd 1 倍。高温磁致冷正一步步走向实用化。据报道,1997 年美国已研制成以 Gd 为磁致冷工质的磁致冷机。如将磁致冷工质纳米化,可能用来展宽致冷的温区。

6 纳米巨磁阻抗材料

巨磁阻抗效应是磁性材料交流阻抗随外磁场发生急剧变化的特性。这种现象在铁磁材料很容易出现,例如 Co 基非晶、铁基纳米微晶以及 NiFe 坡莫合金均观察到强的巨磁阻抗效应。磁场较低,工作温度为室温以上。这对巨磁阻抗材料的应用十分有利。加上铁基纳米晶成本低,因而利用纳米材料巨磁阻抗效应制成的磁传感器已在实验室问世。例如,用铁基纳米晶巨磁阻抗材料研制的磁敏开关具有灵敏度高、体积小、响应快等优点,可广泛用于自动控制、速度和位置测定、防盗报警系统和汽车导航、点火装置等。

参 考 资 料

- 1 刘兴. 纳米技术最新进展. 吉林科技出版社, 2000. 03
- 2 张金发 胡华军. 纳米技术及其应用. 军事科学出版社, 2000. 04
- 3 王文海, 周胜利. 国外纳米技术研究. 金盾出版社, 1999. 08