

2001年《磁学与磁性材料》文集

(二)



中国西南应用磁学研究所科技图书馆汇编

二〇〇一年十一月

3

6

2001年《磁学与磁性材料》文集(二)

目 录

综 述

近年来中国永磁铁氧体工业的发展及其市场预测	(1)
粘结钕铁硼磁体市场分析	(6)
NdFeB 稀土永磁材料研究进展	(11)
低温烧结铁氧体粉料的最新进展	(16)
磁致冷材料的发展及研究现状	(21)
磁性材料的新近发展	(24)
永磁铁氧体粘结磁粉生产的新进展	(29)

永 磁

烧结 NdFeB 磁体热压变形后富 Nd 相的显微组织	(33)
铜、钛复合添加对烧结 NdFeB 磁体显微组织和磁性能的影响	(37)
NdFeB 纳米晶双相复合永磁合金	(40)
金属间化合物 $Y(Fe_{1-x}Co_x)_{11.3}Nb_{0.7}$ 的磁性能机制研究	(43)
Sm-Co-Ti 三元系相关系及某些单相化合物的结构与磁性	(47)
钴在 HDDR 各向异性 NdFeB 中的作用	(53)
$YMn_2Sn_{6-x}M_x$ ($M=Ga, Ti$) 化合物的结构和磁性研究	(56)
氢爆工艺对 NdFeAlB 磁体的微结构和永磁性能的影响	(59)
锡对烧结钕铁硼合金热处理行为的影响	(63)
钕铁硼永磁材料电镀 Ni-P 非晶态镀层	(68)

软 磁

用精铁矿粉制备功率软磁 MnZn 铁氧体的初步研究	(71)
1J22 软磁材料的真空退火	(78)
轻稀土镧取代 M 型钡铁氧体超微粉末的合成与表征	(79)
精矿粉制备高 B _s 低功耗软磁 Mn-Zn 铁氧体的配方工艺研究	(83)

软磁铁心磁性能的自动测试	(89)
开关电源用 MnZn 铁氧体磁损耗研究	(94)
BaMnZnCo-W 型铁氧体微波吸收特性研究	(97)

磁应用及其它

室温磁致冷材料及应用	(101)
软磁铁氧体的应用和技术	(104)
纳米磁性材料及其应用	(107)
磁性材料现代文明的基石	(111)
微波铁氧体片式器件渐成气候	(113)
磁材“十五”科技发展思路	(115)
日本磁性材料生产科研走势	(116)
法国低温物理实验室的各向异性粘结 NdFeB 粉末研究	(126)

译文报导

喷雾干燥造粒粉末在脉冲磁场中成形的 NdFeB 系烧结磁体的磁性能	(46)
纳米晶 NdFeB 永磁材料微观结构的分布状态	(92)
稀土磁体的应用	(119)
美国钕铁硼粘结磁体的成份专利保护期限将于 2012 年终止	(120)
日本开发出高磁能积注塑成形的各向同性粘结磁体	(122)
通过 d-HDDR 的确立开发高性能各向异性 NdFeB 磁粉	(124)

行业及专利信息

北京大学一项稀土永磁材料技术价值 4400 万元(20) 2000 年日本粘结磁体生产情况(28) 烧结钕铁硼材料产品市场与发展(31) 铁磁性金属粉末的磁场烧结(32) 新型电磁驱动器(62) 钕铁硼歧化物经脱氢重新合成新材料的机理(70) 透明兼磁性的一种新材料(88) 磁悬浮列车运营的物理基础(93) ISDN 信号转换器磁芯在国内研发成功(106) 日本粘结磁体的市场需求预测(109) 2000 年日本稀土粘结磁体概况(110) 新型铁氧体电感元件——平面变压器(118) 添加元素对烧结钕铁硼性能的影响(127) 复合纳米晶稀土永磁材料[技术合作](128)	
--	--

近年来中国永磁体工业的发展及其市场预测

杨国本

一、近年来永磁体国际 市场变化与分析

1. 随着永磁体向着高性能化发展,近年来永磁体的应用范围更加广泛并且遍及各个科学、工业生产和技术领域。其性能的进一步优化及优良的功能价格比,使永磁体特别是高性能永磁体仍然成为现代永磁材料中重要的一种基础功能材料。

2. 高 Br 高 Hcj 高性能永磁体是近几年来世界电子信息产业及汽车工业进一步高速发展的最新市场需求,特别是“智能”高速公路的兴起,和在全世界发达的国家不断地推广和应用与“智能”高速公路配套的汽车、轿车的“智能”驾驶员,将被广泛而大量地采用;“智能”驾驶员的高精度的微电机所需的高性能永磁体磁体将是高 Br 高 Hcj 高性能永磁体的一个主要应用领域。

3. 1998~2000 年汽车工业用高 Br ($Br = 4000 \sim 4400Gs$), 高 Hcj ($Hcj = 3500 \sim 5000Oe$) 高性能永磁体,全世界需用量及预测如表 1 所示。

从表 1 可见,到 2000 年高 Br 高 Hcj 高性能永磁体在汽车工业中的用量可达 22.5 万吨,占全世界永磁体总产量 62 万吨的 37%,占了高 Br 高 Hcj 永磁体的 80% 以上,这是由于近几年汽车工业在全世界范围内保持高的增长率的原因。其增长可高达 7~9%。

近年来铁氧体在汽车工业中的应用与有关预测差距较大,并未有较大幅度的增长。

相反,由于永磁体材料工业生产正将其产品性能推向理论值,以此来满足轿车电机向轻、薄、小的方向发展的需要。

表 1 全世界高性能永磁体需用量及预测

年度	使用量(万吨)	增长%	备注
1997	16		中国生产了 3 万吨
1998	17.6	10%	
1999	19.71	12%	
2000	22.5	14%	

表 2 1997~2000 年永磁体在几个主要国家的消耗量及预测(单位:万吨)

年度	日本	美国	欧洲	中国	合计
1997	22.3	13.2	8.6	6.3	50.4
1998	23.4	14.2	9.2	7.0	53.8
1999	24.6	15.3	9.8	7.7	57.4
2000	25.9	16.4	10.3	8.6	61.2

汽车工业是永磁体材料的一个主要应用领域,而当前全世界轿车工业(汽车)正面临着—个提高能源效率、小型化、安全舒适可靠和高性能方面不断增多的压力,进而促进了整个汽车的核心部分及传感器和轿车用高保真音响系统对高性能永磁体材料的需求,因而其使用量的增长率达 10% 以上。

4. 随着“知识”经济在全世界的兴起,“知识”产业将形成更富有生命力的新兴产业,这一新兴产业,将进一步支撑信息化产业。因而多媒体计算机、通讯网络、汽车电子和电子汽车等高新技术的发展将给高性能永磁体材料开辟更大份额的应用市场。

5. 表 2 给出了 1997~2000 年永磁体在世界几个主要国家与地区的消耗量及预测值。从表 2 可见,到 2000 年,日本和美国仍然是全世界永磁体最大市场,其中日本占了 42%,居第一,美国占了 26% 为第二名。

表3 1997~2000年中国永磁铁氧体的主要应用领域及应用部件

应用领域	使用永磁铁氧体的部件
收(录)音机	扬声器、同步马达、主动轮马达、卷带马达、话筒、耦合器等、簧簧、接点元件、磁鼓等
电视机	扬声器、中心调整磁体、色彩校正磁体
空调器	风扇马达、温度传感器、簧簧接点元件等
电冰箱	风扇马达、压缩机马达、温度传感器、密封条、簧簧接点元件等
VCD、DVD影碟机	主轴马达、影碟片旋转器等
计算机外围设备	磁盘驱动马达、磁头驱动马达及传动机构、风扇马达、主动轮马达、卷带马达、送纸马达、送带马达、送头马达及传动机构、吸持磁体、磁通校正用磁体等
OA设备	驱动马达、簧簧接点元件、磁绳、旋转传感器、透镜系统驱动马达、分检机马达等
磁选设备	各种磁力选矿机、磁分离机等
汽车、摩托车、拖拉机	起动马达、燃料泵马达、定时器马达、磁性节油器、燃料净化器、过滤器、各种传感器等近100种部件

二、近几年来中国永磁铁氧体的市场及需求

1. 1997~2000年中国永磁铁氧体,特别是高性能的永磁铁氧体的主要应用领域及应用部件如表3所示

2. 1997~2000年中国永磁铁氧体的市场需求及预测如表4所示。从表4可见,到2000年中国永磁铁氧体的市场及需求,将得到更快地发展,其发展速度达14%之多。这是由于中国消费类电子产品与投资类电子产品、信息产业化电子产品不断地进入国际市场,而且其规模在不断地扩大结果。

3. 1997~2000年中国永磁铁氧体的工业产值及预测如表5所示。从表5可见:

(1)从1999年开始,中国永磁铁氧体工业的总产量增长速度开始放慢,但其工业产值的增长速度从1999年开始明显增加。

(2)产值增加的主要原因为中国永磁铁氧体产业进行了结构调整,明显地减少了中、低档产品的生产量,与此同时较快地增加了附加价值更高的中、高档永磁铁氧体产品。

三、近年来中国的永磁铁氧体工业及其发展

1. 1997~2000年中国高性能永磁铁氧体(Y30H-1以上)的产量和比例及预测如表6所示。从表6可见,中国高性能永磁铁氧体工业的发展到2000年,已全面进入向永磁铁氧体材料性能理论值为目标地进行工业研制和工业生产阶段,并且大力开发高性能永磁铁氧体的应用范围。

2. 1997~2000年中国永磁铁氧体预烧料的生产情况及预测如表7所示。从表7可见,到2000年,永磁铁氧体预烧料在中国已基本形成几个大的集团。其产量占总产量的95%以上。可实现永磁铁氧体预烧料工业生产的产业比与规模化。

3. 1997~2000年中国永磁铁氧体产品的生产情况及预测如表8所示。

四、近年来中国永磁铁氧体生产的专用设备及其发展

1. 中国永磁铁氧体产业近几年来正处于第二次飞跃发展阶段,产品走向国际市场,促进了中国永磁铁氧体工业产品结构调整,使中国生产永磁铁氧体材料的专用设备向着专业化、自动化、管道化、电脑化、一体化发展。

2. 中国发展永磁铁氧体,特别是高性能永磁铁氧体工业的优势中,首先一个就是制作Y32以上高性能永磁铁氧

体产品所需的主要原料 Fe_2O_3 用轧钢铁鳞 (Fe_3O_4) 替代。开发研制成功了专门用铁鳞 (Fe_3O_4) 工业生产 Y35 以上高性能产品预烧料的专用窑炉设备——链磨机回转窑 (永磁铁氧体原料氧化、烧成的一体化设备)。这是中国永磁铁氧体产业的一大特点, 使制备的永磁铁氧体产品在国际市场上具有明显的竞争能力。

3. 采用 Fe_2O_3 与 $SrCO_3$ 作主要原料, 研制使工业生产接近理论水平的具有更高磁性能的永磁铁氧体预烧料的国际先进专用设备, 全电脑控制的回转窑及钟摆窑样机已从国外引进, 并在积极进行“引进、消化、吸收、创新”的国产化工作, 预计由中国自己独立研制、生产的带电脑控制的回转窑及钟摆窑在 2000 年制作成功, 并将立即投入大工业生产。

4. 1998 - 2000 国内将建立起全电脑控制的预烧料自动生产线, 其设备达到世界先进水平。

5. 制作高性能干压成型永磁铁氧体的主要设备如 DYP 压力喷雾造粒干燥机及干法自动成型压机, 已全面投入工业生产使用, 为中国开发工业生产性干压永磁铁氧体提供了保证。

6. 破碎及二次细磨设备

(1) 1996 - 1998 年中国开发成功了“高效干式细粉碎设备”, 具有风选装置, 其产量达 1000kg/h, 出料平均颗粒度: $d_{50} < 2\mu m$ 。

(2) 1997 年中国开发成功了循环式砂磨机, 为制造平均颗粒度 $d_{50} \pm 0.70\mu m$ 的高性能永磁铁氧体成型料浆提供

表 4 1997 ~ 2000 年中国永磁性铁氧体的市场需求及预测 (单位: 万吨)

年度	消费类 电子产品	投资类 电子产品	合计
1997	4.9	2.1	7.0
1998	5.6	2.4	8.0
1999	6.0	3.0	9.0
2000	6.5	3.5	10.0

表 5 1997 - 2000 年中国永磁铁氧体的工业产值及预测

年度	产量 (万吨)		产值 (亿元)		产值 (亿美元)
	产量	比例	产值	比例	
1997	12		18		2.1
1998	13.5	12.5%	20	11%	2.4
1999	15.5	14.8%	25	25%	3.0
2000	17	9.6%	30	20%	3.6

表 6 1997 - 2000 年中国高性能永磁铁氧体的产量和比例及预测

年度	总产量 (万吨)	高性能产品 产量(万吨)	比例	备注
1997	12	4	30%	Y30H-1, Y32 占 80%
1998	13.5	4.725	35%	Y30H-2, Y32 占 70%
1999	15.5	6.2	40%	Y32, Y33 占 70%
2000	17	7.82	46%	Y30H-2, Y32, Y33 以上

表 7 1997 ~ 2000 年中国永磁铁氧体预烧料的生产情况及预测

生产单位	1997 年		1998 年		1999 年		2000 年	
	产量 (万吨)	比例 (%)	产量 (万吨)	比例 (%)	产量 (万吨)	比例 (%)	产量 (万吨)	比例 (%)
浙江东阳	5	33	6	35.3	6	32.4	7	33.3
北京矿冶研究院	6	40	7	41.17	7.5	40.5	8	38.1
马鞍山高性能磁材厂	1.5	10	2.0	11.76	2.5	13.5	3	14.3
四川宜宾 899 厂	0.5	3.33	1.0	5.88	1.5	8.1	2	9.52
其它	2	13.34	1	5.88	1	5.5	1	4.8
合计	15	100	17	100	18.5	100	21	100

表 8 1997 - 2000 年中国永磁铁氧体产品的生产情况及预测

生产单位	1997 年		1998 年		1999 年		2000 年	
	产量 (万吨)	(%)	产量 (万吨)	(%)	产量 (万吨)	(%)	产量 (万吨)	(%)
浙江东阳	5	41.67	6	44.44	6.5	41.94	7	41.18
四川宜宾 899 厂	0.3	2.5	0.5	3.7	0.8	5.16	1	5.88
江门粉末冶金厂	1.5	12.5	2.0	14.82	3	20.64	4	23.54
贵州凯里磁材厂	0.5	4.17	0.8	5.92	1.5	8.39	2	11.76
马鞍山磁性总厂	0.15	1.25	0.30	2.22	0.6	3.87	1	5.88
其它*	3.2	37.91	3.9	28.9	3.1	20	2	11.76
合计	12	100	13.5	100	15.5	100	17	100

* 其它:包含为数众多的卫星工厂(上百家)

了主要专用设备,使中国永磁铁氧体的工业生产水平由FB4向FB5发展,并进一步向FB6系列迈进。

7. 湿压磁场成型设备

(1) 2001 半自动湿压磁场成型压机。中国已于 1996 年开发成功并推广应用于永磁铁氧体大规格产品的工业化生产(如中 220、中 240 环形磁体、 $100 \times 150 \times 25.4$ 矩形磁体、 $150 \times 200 \times 25.4$ 万矩形磁体等),使中国出口永磁铁氧体产品增加了特大规格品种。

(2) 用于大型磁瓦、薄形磁瓦成型的全自动 250 吨下顶式湿式成型压机。中国已于 1997 年引进美国和德国压机样机,并投入正常运转,与此同时,中国开始进行了国产化工作。

8. 模具设计加工中心的建立

到 2000 年国内可建立起高性能永磁铁氧体成型模具加工中心。

9. 永磁铁氧体检测设备

(1) 用于永磁铁氧体大规格环形磁体,中 220 - 中 280 的全自动电脑磁性参数测试装置,国内已于 1997 年开发成功。

(2) 全自动电机用瓦型磁体磁性参数整体全电脑自动测试装置,将在 2000 年前研制成功。

五、近年来中国永磁铁氧体,特别是高性能永磁铁氧体大工业生产软件技术的开发及其发展

1. 高性能(Y32 以上)永磁铁氧体大工业生产的软件技术是中国 1995 - 2000 年永磁铁氧体行业重点攻关和开发的项目,经过近几年努力,试制、研究开发已经取得了大的突破,使中国开发、生产的高性能永磁铁氧体有不少品种都达到或赶上了国外同等先进材料水平。

2. 到 1998 年 12 月中国永磁铁氧体特别是高性能永磁铁氧体的研制与工业生产水平见表 9。

3. 1997 - 2000 年中国永磁铁氧体产业攻克的高性能永磁铁氧体大工业生产的软件技术主要有:

* 制备磁能积达 4.5 MGOe 的磁粉工艺生产技术,主要是制造具有高比表面积的合成氧化铁的制备工艺生产技术。

* 进行制造粒度分布很窄的超细钕铁氧体单晶微粒的开发工作,开发相关的软件工艺技术。

* 永磁铁氧体单晶微粒平均粒度为 $0.50 - 0.75 \mu\text{m}$ 的超细研磨工艺技术(分布带宽很窄)及采用多级研磨的工业

生产技术。

- * 高性能永磁铁氧体的磁性设计。
 - * 高性能永磁铁氧体成份配方、比例及工艺的研究。
 - * 添加物种类、添加量及添加方法、工艺研究。
 - * 锶永磁铁氧体料粉形态与预烧料粉磁特性的工艺研究。
 - * 具有高取向度的锶铁氧体永磁的磁场成型机理研究。
 - * 烧结气氛与机制的研究(高密度化的研究)。
 - * 晶体生长和控制及取向度提高的工艺研究。
 - * 平均颗粒度为 $0.5 - 0.75 \mu\text{m}$ 超细磁性单畴微粒、湿压磁场成型分散技术工艺研究。
 - * d_0 为 $0.50 - 0.75 \mu\text{m}$ 粒度及分布测试的工艺研究。
4. 中国高性能永磁铁氧体大工业生产软件技术的发展主要包括,
- * 用 CAD 进行配方、工艺设计。
 - * 开发亚微米粒子制作技术及工艺研究。
 - * 以提高磁性能 ($4\pi\text{MS}$ 或 H_k) 为目的的晶体结构控制技术。
 - * $B_r = 460\text{mT}$, $(BH)_{\text{max}} = 41\text{KJ}/\text{m}^3$ (5.2MGOe) 理论型永磁铁氧体的工业制备工艺研究。

六、结束语

1. “知识经济”、“知识产业”的发展推动了高性能永磁铁氧体向理论值推进的进程,使之成为现代永磁材料中最重要的—种基础功能材料。

2. 高 B_r 高 H_{cJ} 高性能永磁铁氧体的主要应用领域为轿

车工业及信息产业。

3 1997 - 2000 年世界消耗永磁铁氧体最多的国家仍然是美国和日本,到 2000 年可达 42 万吨,占全世界总产量的 67%。

4. 到 2000 年中国永磁铁氧体行业已全面进入向其材料性能理论值进行工业研制和生产力阶段。

5. 1997 - 2000 年中国永磁铁氧体工业仍保持了较高速度的发展,其发展速率在 10% 以上,从 1999 年开始永磁铁氧体产量的增加速度将被适当控制(10% 左右),重点放在调整产品结构、开发并生产高性能永磁铁氧体产品上。

6. 制作高性能永磁铁氧体预烧料的关键设备—电脑控制的回转窑及钟摆窑,将在 2000 年制作成功并投入大工业生产。

7. 近年来随着循环式砂磨机的开发成功,为制造平均粒度为 $0.70 \mu\text{m}$ 及分布带宽很窄的成型料浆提供了主要专用设备,使中国生产永磁铁氧体水平由 FB4 向 FB5 及 FB6 系列发展。

8. 用于大型磁瓦、薄形磁瓦自动注料成型 250T 的全自动注料湿式磁场成型压机于 1999 年开发成功,并得到应用。

9. 近年来中国高性能永磁铁氧体的研制与工业化生产水平不断地得到提高, Y32、Y33、FB5H、FB5B 已进入了工业化生产状态, FB6N、FB6H、FB6E 等高性能材料已全面进入工业试制阶段,中国正在开发属于自己的高性能永磁铁氧体大工业生产软件技术。

10. 中国高性能永磁铁氧体大工业生产软件技术通过 CAD 磁性设计、亚微米粒子的制作、高 B_r 或高 H_{cJ} 晶体结构的控制技术、开发 $B_r = 460\text{mT}$ (4600Gs)、 $(BH)_{\text{max}} = 41\text{KJ}/\text{m}^3$ (5.2MGOe) 工业制备工艺技术——达到世界先进水平。

粘结钕铁硼磁体市场分析

罗 阳

1. 引言

粘结钕铁硼磁体的开发虽然与烧结钕铁硼磁体同步,其商品化却比后者晚了约5年。关键是快淬磁粉在1987年才实现商品化大生产,尽管其开发在1982年业已完成,问题在于制备磁粉的喷铸机。为了完成从开发到生产的过渡,GM公司集中人力、财力、物力,对喷铸机进行攻关,从1983年到1987年先后对喷铸机作了五次根本性的改进,直到1987年第六代喷铸机才算实现工业规模的生产。据称先后共耗资3000万美元。由此可见,MQ公司在相当长的时期内能在快淬磁粉生产上独领风骚绝非偶然。

我国的粘结钕铁硼磁体与烧结磁体相比,发展尤为滞后。主要原因:首先,在我国找不到供生产粘结磁体所需的高质量磁粉。换言之,我国目前尚不能生产高质量快淬钕铁硼磁粉,尽管已经有十几家磁粉生产厂家。其次,MQ公司不知出于何种考虑卖给我国用户的价格高于卖给日本和韩国的用户(至少每公斤高5美元)。加之,我国粘结钕铁硼市场尚未充分开发。所以我国粘结钕铁硼产业的发展举步维艰。

2. 全球稀土粘结磁体的总体情况

日本是全球稀土粘结磁体的最大制造厂

家和用户,不论其产量或产值均超过全球总数的一半。东南亚国家占第二位,其实该地区绝大多数厂家都是日本的外迁厂。就产量而言我国位居第三,但就产值来说,倒数第二。

为对全球粘结钕铁硼磁体产业有一个较完整的概念,现将1995~2000年主要国家和地区粘结钕铁硼磁体产量、产值及平均价格列于表1。

3. 日本稀土粘结磁体的发展

日本粘结钕铁硼磁体制造技术发展最快,供粘结磁体用的新型磁粉的开发也领先于其它国家。90年代初,三菱金属公司首先实现了各向异性钕铁硼磁粉(HDIDR)的产业化。可惜三菱金属公司与住友公司、MQI公司达成三方交叉协议,并将销售权交给MQI公司。由于不成功的商业伙伴关系,在美国未能实现商品化,三菱金属公司在美国生产HDIDR粉的基地—MEOMET Co.最后也被迫关闭。现只在日本国内有小批量生产。以此粉压制成型的辐射取向薄壁磁环,磁能积高达 127.4kJ/m^3 (16MG O_e),已可挑战 Sm-Co_5 烧结磁体,是制作微型高效电机的理想材料。

1999年4月,日本住友金属矿山公司经多年筹备,在北海道的工厂实现了用还原扩

散工艺生产 SmFe 磁粉,最后氮化处理得到 SmFeN 各向异性磁粉,为了有效制备各类微型电机和复印机磁辊,住友金属矿山公司与专门制备磁性粘结薄带的 Mag X 公司合作,开发高性能粘结薄带,磁能积达 103.5kJ/m³

(13MG0e),并于 2000 年 4 月正式供应 SmFeN 磁粉及高性能磁性薄带,此薄带可任意切割,卷曲成各种电机磁芯或磁辊,是挑战压制成型工艺的另一工艺。

表 1 1995~2000 年粘结钕铁硼磁体的产量、产值和平均价格的变化

年		1995	1996	1997	1998	1999	2000
日本	产量,吨	820	880	946	1185	1270	1336
	产值,百万美元	175	158	132	170	210	225
	平均价格,美元/kg	213	179	161	144	165	168
美国	产量,吨	105	110	113	120	130	140
	产值,百万美元	20	18.4	17.2	15.6	11.3	14
	平均价格,美元/kg	190	167	152	130	110	100
欧洲	产量,吨	45	50	55	60	69	76
	产值,百万美元	9	9.2	9.2	9.2	9.6	9.7
	平均价格,美元/kg	200	184	167	154	140	128
中国	产量,吨	60	70	80	140	180	250
	产值,百万美元	5.7	6.3	6.8	11.3	13.9	23.8
	平均价格,美元/kg	95	90	85	81	77	73
东南亚	产量,吨	270	300	330	360	390	425
	产值,百万美元	17	17.2	16.8	17.5	17.2	16.8
	平均价格,美元/kg	154	157	142	132	121	110
其它	产量,吨	130	139	146	155	170	186
	产值,百万美元	24.7	23.7	22.5	22	22.4	23.1
	平均价格,美元/kg	190	171	154	142	132	124
全球	产量,吨	1430	1549	1670	2020	2269	2413
	产值,百万美元	281.4	262.8	254.5	275.6	317.4	342.1
	平均价格,美元/kg	197	170	152	136	144	142

* 2000 年的数值为估计值。

日本是全球最大的粘结钕铁硼磁体用户,其用途的分布也代表了当今粘结磁体的发展趋势。1999 年日本稀土粘结磁体的用量、价值按用途的分布以及相应用途产品的平均价格列于表 2。

1999 年日本稀土粘结磁体的产量为 1270 吨,比上年增长 7%。产值 228 亿日元,即 2.1 亿美元(按 1 美元=108 日元计),按日元计算比前一年增长 2%。由于日元增值,按美元合计则增值多达 20%。

表 2 1999 年日本稀土粘结磁体用途分布

用途	用量(吨)	占总用量的百分数	价值 (百万美元)	平均价格 (美元/kg)
旋转器件(各类微电机转子)	1189	93.6	190.0	159.8
汽车零件(传感器、仪表、致动器)	43	3.4	8.5	198.0
影像/音响(TV、CRT、喇叭)	14	1.1	3.0	214.0
吸附/洁具(卡子、床垫、个人装饰)	6	0.5	1.4	233.0
其它	18	1.4	7.8	433.0
总计	1270		210.7	166.0

用作各类微电机转子的旋转器件是稀土粘结磁体的最大用途,其用量和价值均占市场总用量和价值的 90% 以上。这主要由于外存储器件市场发展的紧迫性所致。

从可预见的市场情况看,增长势头将持续,尽管日本国内的一些磁体生产将迁移到国外,致使 2000 年的增长低于 1999 年。

至于汽车方面的用途,考虑到汽车设计概念的改变,今后在这方面的应用可能大增,

甚至远超过我们的预测。

日本粘结钕铁硼磁体的用途分布也代表了全球的发展趋势。微电机转子的应用仍然居主导地位,汽车上的应用将会有迅猛发展,是各项用途中最具发展潜力的部分。

2000~2002 年日本粘结钕铁硼磁体预测见表 3。由表中的数据也可看出粘结钕铁硼磁体的发展趋势。

表 3 2000~2002 年日本粘结磁体用量和价值预测

用途	2000		2001		2002	
	用量 (吨)	价值 (百万日元)	用量 (吨)	价值 (百万日元)	用量 (吨)	价值 (百万日元)
旋转器件	1248	20525	1373	21551	1511	22629
汽车零件	47	994	52	1043	57	1095
影像/音响	14	316	14	309	14	302
洁具/吸附	7	161	7	169	8	177
其它	20	925	22	1018	24	1119
总计	1336	22920	1468	24090	1614	25324

4. 我国粘结钕铁硼磁体工业现状

历史回顾

与烧结钕铁硼磁体相比,粘结磁体的发展相对地滞后:生产规模小、厂家少、产量低。究其开发历史,仅比烧结磁体稍晚 2~3 年,

1984 年~1985 年北京钢铁研究总院、中科院物理所和沈阳金属所等单位已先后开始了快淬钕铁硼的研制。钢铁研究总院研究开发的工艺和设备于 1987 年通过部级技术鉴定,随后又获得快淬双相材料及快淬工艺两项国家

发明专利,在此领域为我国获得了自己的知识产权。总之在研究与开发上与国外的差距并不大,关键在于将研究成果转入批量生产时遇到了巨大的困难:由于缺少足够资金的投入,我国至今尚没有真正能连续生产的快淬设备。磁粉是在非热力学平衡条件下制出的,其性能的最佳性和一致性当然无从谈起。这是制约我国粘结钕铁硼磁体健康发展的主要障碍。

直到 90 年代初,才开始了粘结钕铁硼磁体的商品生产,除钢铁研究总院、上海核工业部八所和山东冶金研究所等,现已出现了少

数专业厂家。

我国粘结钕铁硼磁体厂家的分布和产量
1999 年我国粘结钕铁硼磁体的产量为 180 吨左右,年产值约 1400 万美元,将近 1.2 亿人民币(见表 1)。

我国粘结磁体厂家约 10 家,已成规模经营的仅一半,如成都银河、宁波韵升、大友等。此外还有一些厂家正积极筹建,如普罗菲特、三环、津滨、京磁等。目前我国粘结钕铁硼磁体厂家的地区分布、产量和产值列于表 4,供参考。括号中数据是在建项目。

表 4 我国粘结钕铁硼磁体厂家的分布、产量和产值

地 区	企业数目	产量(吨/年)	产值(万元/年)	出口百分率(%)
西南地区	2	120	8000	<95
华中地区	(2)	(100)	—	—
华北、东北	3(3)	10(300)	650	<60
江浙、广东	4(2)	50(400)	3250	<70
总计	9(5)	180(700)	11900	<86

磁粉来源

美国 MQI 公司拥有覆盖北美、欧洲和日本的快淬磁粉专利,因此几乎垄断了全球的快淬钕铁硼磁粉生产。若要在专利覆盖区合法地销售粘结钕铁硼磁体,则必须购买 MQI 磁粉,否则将被视为侵权。目前 MQI 公司的磁粉生产能力已达 2500 吨,基本可满足全球粘结磁体厂家的需求。但由于其垄断性,磁粉价位高。其售价一般为 50 美元/kg,加上运费、关税及增值税等,MQI 磁粉在我国的到岸价一般为 68~70 美元/kg。国产磁粉的价格约为 25~30 美元/kg,尚不及 MQI 磁粉价格的一半。

应强调指出,自从 Dr. John Croat 领导

的 AMM (Advanced Magnetic Materials Co.)公司在泰国建立的磁粉厂 1998 年投产以来,全球磁粉供应来源单一的状况已有了变化。AMM 磁粉的价格比 MQI 的低: CIF (北京、上海、东京)38 美元/kg,而性能优于 MQI 粉。AMM 购买了精工工具公司(SII)的专利,可在日本销售。MQI 公司为了应付用户要求降价的压力,已在天津武清开发区建磁粉生产厂。届时磁粉的供应将进一步好转,价格也必将下降,这对粘结磁体厂家无疑是好消息。

生产及劳动结构

采用压制工艺可使用简单的手动压机,配以廉价的压模,基本属于简单手工操作。目

前有的企业已开始探索使用半自动粉末冶金压机及组合模具,但仅仅是开始。简单手工操作虽然投资少,见效快,但设备的简单性,使得生产中必然更多地依赖人力。这类企业扩产时,仍然靠增加廉价而简单的压机数量和扩充人员。虽然由于生产成本低,价格有竞争力,短期内能为生产者带来可观的利润,但产品质量和生产效率与国际先进水平相比仍有差距。从长远看,我国粘结钕铁硼磁体产业在技术、设备,特别是质量管理上仍需向国际先进水平看齐。

目前国内所有粘结钕铁硼磁体厂家仍仅使用压制工艺,注塑挤压工艺由于初始投资大、资金回收期长以及需要中间的复合粒料制作等困难,直到现在仍无人问津。

5. 结语

粘结钕铁硼磁体由于其优异的磁性和可加工性,其应用越来越广。现已成为汽车、通讯、电子、电器等主要产业的关键元件,其市场需求量大增。据估计,1999年全球对粘结钕铁硼磁体的需求量为2200吨,预计2000年将达到2400吨。而我国目前的产量尚仅为全球总产量的8%。要使我国粘结钕铁硼磁体产业达到烧结钕铁硼磁体产业今天在全球的地位,还有漫长的路要走。

从产品结构看,1998年出口的粘结钕铁硼磁体产品80%以上是配套用于HDD、CD-ROM、DVD-ROM及家用电器中的微型直流主轴电机、步进电机。产品的结构特点是:薄壁环、尺寸公差极为严格($\pm 0.02 \sim 0.03$ mm),磁性波动范围窄小,表面涂层光洁无疵(在超净室内操作),磁环包装应做到无尘操作。同一产品批量极大,往往每批均在10万件以上,因此对工厂的质量管理、生产效率

均有严格要求。任何环节稍有不慎,就会导致莫大的经济与信誉损失。

在生产管理高效、质量体系完善和客户稳定的前提下,粘结钕铁硼磁体的售价和原料成本之差约为人民币100~200元/kg。扣除各种管理费、财务费,并加上能耗与人员工资等生产成本,则粘结磁体的税前利润可达人民币60~80元/kg。换言之,一个年产50吨磁体的工厂,每年可获利人民币340万元。

从整体看,粘结钕铁硼磁体产业在我国由于其可观的利润率,原有企业的扩建和新企业的建立,势在必行,不足为奇。现有企业的扩建有两条途径:一是将利润再投入,扩大再生产;二是寻找合作伙伴,“把蛋糕做大”。无论走哪条途径,至关重要的是掌握市场,一定要使生产能力与所掌握的市场匹配,而不是脱节。现有企业一定要顾此及彼、稳步前进,加强对客户的访问和市场调查,作出可靠的销售增长预测。总之,现有粘结磁体厂家的规模将稳中有增。

“知己知彼,百战百胜”,要使我国粘结钕铁硼磁体产业健康发展,还得立足于我国的实际情况。近期内国内市场仍不会有大的起色,产品仍以外销为主。这就要求国内厂家对国外的主要对手,诸如日本的大同公司(450吨/年)、精工公司(400吨/年),还有美国的阿诺德、日本的住友、信越化工、日立金属、三菱电子和韩国的磁化电子(产量都在100吨/年以上)等公司有足够的了解,包括他们的技术和产品特点。他们的采购为集约方式,即几家公司联合向大的代理商(如日本丸红)采购,既可得高的折扣价,又在付款条件上享受优惠。这是我们应该借鉴的,

NdFeB 稀土永磁材料研究进展

张守民

(南开大学化学学院化学系,天津 300071)

摘 要:本文综述了 NdFeB 稀土永磁材料的研究进展,主要包括结构、矫顽力机制、添加元素、磁性能、腐蚀行为及其防护等方面,并就国内 NdFeB 产业的发展进行了讨论。

关键词:NdFeB; 稀土; 永磁材料

中图分类号:TM271+.3

文献标识码:A

文章编号:1004-0277(2001)01-0045-05

60年代开发的第一代稀土永磁材料 SmCo_5 和 70年代开发的第二代稀土永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 都具有良好的永磁性能,最大磁能积 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 分别达到 147.3 和 238.8 kJ/m^3 ,但是这些磁体都含有金属钴和储量较少的稀土元素钐,存在原材料的供应和价格问题,使其发展受到影响。1983年佐川真人等对 RE-Fe-X 三元合金进行了广泛的实验研究,发现了具有单轴各向异性的金属间化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (四方晶结构),并制成了 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 达 286.6 kJ/m^3 的高磁能积 Nd-Fe-B 磁体^[1]。与钐钴合金不同,NdFeB 不用昂贵和稀缺的金属钴,而且钕在稀土中含量比钐丰富 5~10 倍,因而原料丰富,价格相对低廉,更重要的是,它以创记录的磁能积为一系列技术创新开辟了道路。NdFeB 永磁材料具有如下特点:(1)磁性能高;(2)价格属中下水平;(3)力学性能好;(4)居里点低,温度稳定性较差,化学稳定性也欠佳。第四个特点可以通过调整化学成分和采取其他措施来改善。总之,NdFeB 是一种性能优异的永磁材料,特别有利于仪器仪表的小型化、轻量化和薄型化。15年来,人们对 NdFeB 永磁材料的基础研究、产品开发都取得了很大的进展^[2]。我国稀土资源十分丰富,大力开发及应用 NdFeB 具有广阔的前景。

1 结构和矫顽力机制

NdFeB 永磁合金的成分为 $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}$,由多相组成^[3]:(1)主磁性相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 占的体积分数约为

80~85%,是具有单轴各向异性的硬磁性相。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物一个单胞的晶体结构^[4]由 4 个 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 分子组成,有 68 个原子,其中有 8 个 Nd 原子,56 个 Fe 原子,4 个 B 原子,构成四方结构(四方晶系),点阵常数 $a=0.882\text{nm}$, $c=1.224\text{nm}$ 。Nd 和 B 原子分布在 $Z=0(c)$ 和 $Z=0.5(c)$ 的两个结构层(即第一、第四层)内,排列成近似的大小菱形,而在第二、三、五、六结构层内仅有 Fe 原子,排列成六角形或三角形网。B 原子占据由基面($Z=0$ 或 0.5)上边和下边各三个最近的铁原子(Fe_c 和 Fe_{k_1})所构成的三角棱柱体中心。(2)富钕相主要分布在主磁性相晶界周围,具有面心立方结构, $a\approx 0.52\text{nm}$,体积百分数约为 10~15%。富钕相的存在,可促进磁性材料的烧结,使磁体致密化,沿晶界分布时,可起磁耦合隔离作用,有利于矫顽力的提高。(3)富硼相 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_2$,四方结构, $a\approx 0.71\text{nm}$, $c\approx 0.350\sim 0.387\text{nm}$,约占总体积的 5~8%,大部分以多边形颗粒存在于主磁性相晶界处。富硼相起磁稀释作用,对永磁性能几乎无益。此外往往还有一定量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相及其它软磁性相或非磁性相。

NdFeB 合金的制备方法主要有粉末冶金法、熔体快淬法等^[5],烧结磁体的平均晶粒尺寸为 5~8 μm ,远大于其单相粒子临界直径(0.2~0.3 μm),所以在热退磁状态时,多数粒子为多畴结构,快淬磁体的晶粒尺寸一般在 0.1~2 μm 之间,所以,小晶粒处于单畴状态,大晶粒多为多畴结构。

收稿日期:2000-01-04

作者简介:张守民(1961-)男,南开大学化学系讲师。

各类 NdFeB 磁体的矫顽力远小于其理论值,只有各向异性场的 15~30%。描述 NdFeB 磁体的矫顽力一般采用如下经验公式:

$$H_c = \alpha H_k - N_{eff} M_s$$

H_k 表示磁矩一致转动所需要的各向异性场, α 表示晶粒结构缺陷对矫顽力的减少因子, N_{eff} 表示晶粒自退磁作用和晶粒之间的耦合相互作用而形成的有效退磁因子。由此可见,矫顽力的减少主要是由于晶粒结构缺陷和晶粒相互作用(包括晶粒之间的相对取向)造成的。目前有关 NdFeB 永磁合金的矫顽力机制仍存在着不同的观点,大体上可分为以下几种理论^[9]:反磁化畴的成核场控制矫顽力的理论、晶粒边界对畴壁移动的钉扎机制决定矫顽力的理论、反磁化核(所需要)的发动场理论、反磁化的热激活理论以及其它一些理论和模型。

(1) 成核机制理论认为^[9]: a. 晶粒尺寸大小影响 N_{eff} ; b. N_{eff} 与 α 不受温度变化的影响; c. 矫顽力机制与温度有关: 室温及其以上温度时成核机制控制矫顽力, 较高温度时钉扎机制控制矫顽力; d. 矫顽力由最小成核场的晶粒决定。(2) 钉扎机制理论认为^[9]: 晶粒边界的结构缺陷对畴壁运动的钉扎场决定矫顽力。(3) 热激活理论同成核机制一样也认为反磁化成核场决定矫顽力, 但主张^[9]: a. 激活体积内的各向异性常数并不明显比晶粒内部的小, 反磁化成核是由热激活产生的, 矫顽力与激活能有关; b. 激活体积具有畴壁的数量级, 随温度的升高成正比关系增加; c. 矫顽力同晶粒的混乱取向有关。(4) 发动场理论的主要观点是^[10]: a. 反磁化过程包括晶粒边界软磁性区的反磁化成核以及核的扩张; b. 使反磁化核长大成畴并向晶粒内部不可逆畴壁移动所需要的发动场(包括扩张场和临界场)大于成核场, 决定矫顽力; c. 矫顽力由各种取向晶粒矫顽力的统计平均值确定; d. 晶粒的混乱取向使矫顽力增加。

以上这些理论能够成功地从不同角度解释某些实验现象, 但理论和实验都有较大的偏差, 即各自存在一些不足。进一步研究晶粒表面结构缺陷及其理论模型、矫顽力的温度关系、角度关系、残余反磁化核和晶粒相互作用问题, 将有助于对 NdFeB 磁体的矫顽力机制深入了解。

2 添加元素与磁性能

虽然 NdFeB 永磁材料有很高的磁能积, 但它的

矫顽力低, 温度稳定性差, 易腐蚀, 这些都限制了 NdFeB 的应用范围。为了进一步提高其磁性能, 可在 Nd-Fe-B 三元系中添加元素, 从而形成一系列二元以上的 (NdE)-(FeM₁M₂)-B 系永磁材料。添加元素可分为两种: 取代元素和掺杂元素^[11]。

取代元素分为两种即取代 Nd 原子 ($S1 = Dy, Tb$) 和取代 Fe 原子 ($S2 = Co, Ni, Cr$), 其作用主要是提高主相的内禀特性, 如各向异性场、居里温度, 但软磁性 Nd-(Fe, S2) 相如 Laves 型 Nd-(Fe, S2)₂ 相的生成造成磁体的矫顽力和剩磁的下降。掺杂元素的加入能够提高磁体的矫顽力, 改善耐蚀性, 掺杂元素以其对磁体微结构的影响可分为两类: M1 (Cu, Al, Ga, Sn, Ge, Zn 等) 形成二元 M1-Nd 或三元 M1-Fe-Nd 相; M2 (Nb, Mo, V, W, Zr, Ti 等) 形成二元 M2-B 或三元 M2-Fe-B 相。

掺杂元素以下述方式影响 NdFeB 烧结磁体的微结构: (1) 如果掺杂元素在高温 (1100°C) 时在主相中有一定的溶解度, 可部分溶于 Nd₂Fe₁₄B 相中取代 Fe 原子, 因而改变居里温度和各向异性场, 大部分的 M1 属于这种情况; (2) 如果掺杂元素在烧结温度下溶解度低, 而在 Nd₂Fe₁₄B 相中析出, 造成新的晶间相生成, M2 就属于该种情况。M1 在烧结或热处理过程中影响液相的润湿行为, 因而影响晶粒的磁去耦, 冷却后形成含 Nd 的晶界相如 Nd₂Fe₁₃M1 (M1 = Al, Ga, Cu (δ 相)), Nd₃(Ga, Fe) + Nd₅(Ga, Fe)₃ 以及 NdCu 或 NdCu₂。硬磁晶粒良好的分离和去耦导致磁体矫顽力的提高, 新的含 M1 的晶间相取代富钕相也改善了磁体的耐蚀性。M2 如 V, Mo 以及 W 和 Nb 在硬磁相中有较低的溶解度, 在 Nd₂Fe₁₄B 相中析出, 并生成晶间硼化物相如 (V, Fe)₃B₂、(Mo, Fe)₃B₂、NbFeB 和 WFeB, 掺杂 Ti 和 Zr 则分别生成 TiB₂ 和 ZrB₂。表 1 列出各种添加元素所起的作用及其原因^[11-17]。

Buschow 研究了各种添加元素对 NdFeB 磁体内禀特性的影响^[11], 结果见表 2。

Kim A S 等向 (Nd, Dy)FeB 合金中加入 Cu (50×10^{-4}), 或复合加入 Cu 和 Co, 在不降低 Br 的情况下明显提高了磁体的矫顽力, 向该合金 (含 Cu 和 Co) 中掺杂适量的 O 则伴随剩磁的略微上升并进一步提高了矫顽力, 添加 Cu, Co 和 O 还降低了矫顽力的温度系数和不可逆温度损失, 并且改善了磁体的耐蚀性^[14]。

表 1 各种添加元素所起的作用及其原因

Table 1 Effect of addition elements and its reasons

添加元素	正效果	原因	负效果	原因
Dy, Tb 代换 Nd	$H_c \uparrow$	Dy 起主相晶粒细化作用, $Dy_2Fe_{14}B$ 的 H_A 比 $Nd_2Fe_{14}B$ 的高	$Br \downarrow$ $(BH)_{max} \downarrow$	Dy 的原子磁矩比 Fe 的高, 但与 Fe 呈亚铁磁性耦合, 使主相 M ₁ 下降
Co 代换 Fe	$T_c \uparrow$ 耐蚀性 \uparrow	Co 的 T_c 比 Fe 的高; 新的 Nd_3Co 晶界相代替了原来易蚀的富 Nd 相	$Br \downarrow$ $H_c \downarrow$	Co 的 M_s 比 Fe 的低, 新的晶界相 Nd_3Co 或 $Nd_3(Fe, Co)_2$ 是软磁性的, 不起磁去耦作用
M1 (Cu, Al, Ge, Sn, Ge, Zn)	$H_c \uparrow$ 耐蚀性 \uparrow	形成非磁性晶界相, 使主相磁去耦, 同时抑制主相晶粒长大; 而且代替原来易蚀的富 Nd 相	$Br \downarrow$ $(BH)_{max} \downarrow$	非磁性元素 M1 局部替代主相代换 Fe, 使主相 M ₁ 下降
M2 (Nb, Mo, V, W, Zr, Ti)	$H_c \uparrow$ 耐蚀性 \uparrow	抑制软磁相 α -Fe, $Nd(Fe, Co)_2$ 相生成, 从而增强磁去耦, 同时抑制主相晶粒长大; 新的氧化物相代替易蚀的富 Nd 相	$Br \downarrow$ $(BH)_{max} \downarrow$	在晶界或晶粒内生成非磁性氧化物相, 使主相体积分数下降。

表 2 添加元素对 ΔT_c 、 ΔM_s 和 ΔH_A 的影响

Table 2 Influence of addition elements on ΔT_c , ΔM_s and ΔH_A

元素	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zr	Nb	Mo	Ru	W	Al	Ga	Si
ΔT_c	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+
ΔM_s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΔH_A	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+

3 腐蚀行为及其防护

NdFeB 有一个最明显的缺点是耐腐蚀性能差, 它不仅影响磁体的应用, 而且还影响磁体的制造工艺。Jacoson J 等对 NdFeB 合金在被氯或氯化物污染条件下的氧化行为进行了研究^[13], 结果表明, 在室温和 150℃ 湿气中(相对湿度 95%), 氧化动力学遵循抛物线速率规律, 且重量增量随温度提高而提高。在室温干气中(相对湿度 15%), 无氧化反应发生, 而在 150℃ 干气中, 氧化速度比湿气中还要快, 且不遵循简单的抛物线规律。分析氧化物的化学成分表明, 在室温湿气中氧化产物主要由氧化铁(或氢氧化铁)组成, 150℃ 湿气中的氧化产物主要为 Nd_2O_3 , 在 150℃ 干气中氧化产物主要为 Nd_2O_3 与 $NdCl_3$ 的混合物。Kim A S 等对无氯化物污染的 NdFeB 合金的氧化行为进行了研究^[14], 与被氯化物污染的磁体不同, 未被氯化物污染的 Nd-FeB 磁体无论在干气或湿气中, 氧化速率都遵循抛物线速率规律, 且比同样条件下被氯化物污染的磁体氧化速率低一个数量级。在 150℃ 干气中比室温湿气中氧化速率低。可见, 磁体是否被氯化物污染是影响磁体腐蚀的重要因素。磁体状态如表面光滑度、清洁度、磁化状态以及加工后的热处理等对磁体的腐蚀行为也均有影响^[15]。

对腐蚀机理进行的研究表明^[16], 相互接触的各相即 $Nd_2Fe_{14}B$ 相、富 Nd 相、富 B 相的电化学电位

不相同, 必然会引起电化学反应, 即形成原电池。这些相按下列顺序优先腐蚀: 富 B 相 > 富 Nd 相 > $Nd_2Fe_{14}B$ 相, 因此富 B 相和富 Nd 相相对于 $Nd_2Fe_{14}B$ 相来说在原电池中成为阳极, 导致优先腐蚀。由于 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒、富 Nd 相和富 B 相的相对量差别较大, 局部腐蚀电池具有小阳极大阴极的特点, 作为阳极金属的少量富 Nd 相和富 B 相承担了很大的腐蚀电流密度, 使其沿 $Nd_2Fe_{14}B$ 相晶界加速腐蚀, 形成晶间腐蚀。

NdFeB 材料的防腐蚀可以通过向合金中添加微量元素加以解决, 但都会损害磁体其它一些性能, 另外添加的合金元素对磁体价格的影响也不容忽视。从目前情况看, 还没有找到在不降低磁特性的情况下, 通过添加一些元素来大幅度提高磁体本身的耐腐蚀性能的方法。

NdFeB 材料的防腐蚀目前主要采取保护涂层的手段^[17]。金属涂层采用 Ni、Zn、Al、Ni-P、Ni-Fe、Cu、Cd、Cr、TiN、ZrN 等金属或化合物, 用电镀、化学镀或物理气相沉积法镀覆于磁体表面, 目前较为有效的典型方法是电镀 Ni^[18] 和离子镀 Al^[20], 另外有晶溶液镀铝方法显示出优越的防护性能^[21]。对于在较严重的腐蚀环境下应用的磁体, 采用聚合物涂层较为有效, 主要材料是树脂和有机高分子^[22], 其中环氧树脂最为普遍, 涂层工艺主要有喷涂法和电沉积法等。也可采用多层防护体系, 如电镀 Ni 或镀

Zn 处理后,采用磷酸锌或铬电解浸泡,再用聚丙烯二醇(PPG)进行阴极树脂电沉积,其优点是借有机涂层防护金属镀层中不可避免的气泡与微裂纹。在制取粘结磁体时,粉末极易氧化,特别是热成型通常需要在 180℃~250℃ 温度下进行加剧磁粉的氧化程度,对磁粉进行包覆处理可以改善磁粉的抗氧化性能^[21]。包覆剂为聚有机硅氧烷化合物如二甲基

硅酮油、聚硅氧烷清漆、甲基苯基硅酮油等。

Minoma T 等比较了三种典型涂层磁体耐蚀性能^[22],结果表明,所有处理过的磁体都提高了抗腐蚀能力,随腐蚀时间的增加,镀 Ni 磁体的磁通损失最小,Al 离子镀磁体次之,涂环氧树脂磁体最大。磁体腐蚀实验结果见表 3。

表 3 各种表面处理磁体的耐蚀性
Table 3 Corrosion resistance of magnets with various kinds of surface treatments

	蒸汽实验 120℃ 2×10 ⁵ Pa	湿度实验 80℃ 90% R. H.	盐雾实验 35℃ 5%NaCl
电镀 Ni	100 小时	1000 小时	24~48 小时
Al 离子镀	72 小时	500 小时	24~48 小时
磷酸盐处理+环氧树脂层	48 小时	300 小时	100 小时

4 我国 NdFeB 产业发展面临的问题及对策

NdFeB 重量的 1/3 是稀土,我国具有丰富的稀土资源,加上廉价的劳动力、成熟的技术和巨大的国内市场为发展 NdFeB 产业提供了得天独厚的优越条件。但是,仍面临着巨大的难题,还需要做出巨大的努力。

国内市场削价竞销。目前有些公司斥巨资向日、美购买部分专利许可,目的是取得产品出口权,但受制于人的局面并未根本改变。如何突破日、美两国在 Nd-FeB 专利方面的垄断将是使中国产品真正走向世界的最佳途径。如南开大学周永洽教授等为此发明了共沉淀还原扩散法^[23],该法是用 FeCl₂、NdCl₃、硼酸(或 B₂O₃)和其它合金成分可溶盐的水溶液,以 (NH₄)₂CO₃(或 NH₄HCO₃)及 NH₃·H₂O 为沉淀剂,制得适当成分的共沉淀,经过氢还原、钙还原扩散、漂洗,得到 NdFeB 磁粉,取向成型后烧结、时效,制得磁体。该技术可以制造出成本明显降低的磁性元件,能直接得到四方相比比例很高的磁粉。该方法跟日本住友技术相比,合金化机理是完全不同的,该方法能直接得到四方相比比例很高的磁粉,在技术上更为先进,并极有希望发展成制造粘结磁粉的新技术。

(1)研究高性能的 NdFeB 磁体,进一步提高居里温度、矫顽力、磁能积、降低温度系数,并使 Nd-Fe-B 永磁材料的制成品更加微型化。如在磁体的磁能积方面,目前日本、欧洲和美国的 NdFeB 厂家已能大批量生产(BH)_{max}=48~52MGOe 的磁体,而中国厂家的最高品牌仍徘徊在 38~42MGOe 之间,其原因主要在于合金的制备上,为保证磁体的高性能,要求合金中的 Nd₂Fe₁₇B 相尽可能的多,并配以适当比例和弥散分布的富 Nd 相,而且合金中不存在其它杂相,但降低合金中的 Nd 含量则存在下列问题:1)随 Nd 含量的降低,液相烧结优点丧失,而且磁体的矫顽力趋于降低;2)随 Nd 含量的降低,凝固过程中对 α-Fe 枝蔓晶析出的抑制更为困难。实验表明,消除合金中 α-Fe 相的有效途径应从铸造工艺的最佳化入手,即加快冷却速度,现在日本的 NdFeB 磁体全部用速凝铸造新工艺制备,这也是能稳定生产高性能磁体的关键,中国应对速凝铸造工艺加紧研究。

(3)完善涂层工艺研究,使 NdFeB 永磁材料能在复杂的环境中连续工作。目前看来铝镀层具有较好的防腐蚀性能,并且镀层与基体之间的界面上存在一较窄的成分过渡区,提高了镀层/基体的结合强度,同时铝镀层还可以进行各种阳极氧化、电解着色、硬氧化、铬酸盐氧化等不同的化学转化处理,满足诸如耐腐蚀、颜色、耐磨损、电绝缘等性能要求,因而有良好的发展前景,现在虽开发了 NdFeB 离子镀铝工艺,但仍存在许多不足,应进一步加强制备工艺方面的研究,如在非水介质电镀铝研究。

(2)加紧对 NdFeB 合金制备新工艺的研究,我国由于没有自己的专利技术,造成产品不能出口,挤在

(4)加强粘结磁粉的研制工作。目前中国的 Nd-Fe-B 粘结磁体产业发展相对滞后,主要原因在于不能批量生产高质量的快淬 NdFeB 磁粉,高质量的薄