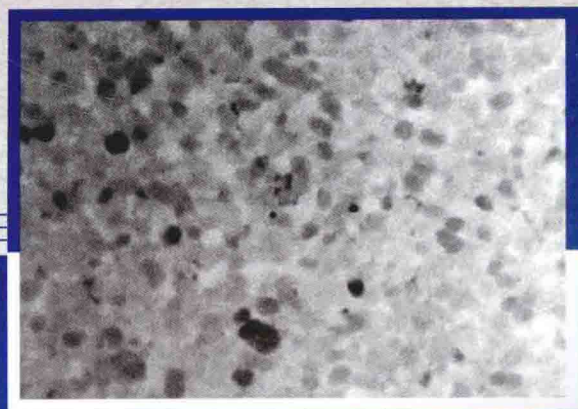




粘结Nd-Fe-B永磁材料 制造原理与技术

白书欣 李 顺 张 虹 著



科学出版社

粘结 Nd-Fe-B 永磁材料制造 原理与技术

白书欣 李 顺 张 虹 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是作者在多年从事稀土永磁材料研究的基础上,参阅国内外研究文献,对粘结 Nd-Fe-B 永磁制造理论与技术的归纳与总结。主要内容包括:永磁材料和粘结稀土永磁材料基础、粘结 Nd-Fe-B 磁体设计理论、粘结 Nd-Fe-B 磁体用磁粉、粘结 Nd-Fe-B 磁体用粘结剂和助剂、粘结 Nd-Fe-B 磁体制备工艺、混杂粘结 Nd-Fe-B 磁体和粘结 Nd-Fe-B 磁体后处理工艺等。书中许多数据和图表来自作者实验研究的总结,对粘结永磁材料的生产、科研具有现实的指导意义。

本书可供从事磁性材料研究、生产、应用的技术人员参考,也可供高等院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

粘结 Nd-Fe-B 永磁材料制造原理与技术 / 白书欣, 李顺, 张虹著. — 北京: 科学出版社, 2014. 10

ISBN 978-7-03-042029-9

I. ①粘… II. ①白… ②李… ③张… III. ①永磁材料—研究
IV. ①TM273

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 224211 号

责任编辑: 钱 俊 裴 威 / 责任校对: 蒋 萍

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 谜底书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 10 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 10 月第一次印刷 印张: 15 1/2

字数: 300 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

粘结永磁材料是指将具有一定磁性能的永磁材料粉末、粘结剂和其他添加剂按一定比例均匀混合,然后用压制、挤出或者注射成型等方法制成的复合永磁材料。与铸造永磁材料和烧结永磁材料相比,粘结永磁材料具有如下特点:①尺寸精度高,不变形,无需二次加工;②形状自由度大,可根据用户需要制成各种形状的产品;③成型工艺简单,便于大批量自动化生产;④机械强度高,密度小;⑤可以在任意方向充磁而做成多极磁体;⑥磁粉的利用率高,可将废品或淘汰品等进行退磁处理后粉碎,能简单地再生利用。正由于这些特点,粘结永磁材料广泛应用于计算机、电子工业、汽车工业、家用电器、办公自动化和其他一些领域,成为高新技术的基础材料。

粘结永磁材料按所用磁粉的类别可分为铁氧体粘结永磁材料、AlNiCo 粘结永磁材料和稀土粘结永磁材料。稀土粘结永磁材料又包括 SmCo_5 粘结永磁材料、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 粘结永磁材料、Nd-Fe-B 系粘结永磁材料和稀土铁系间隙化合物粘结永磁材料等。由于粘结稀土永磁材料特别是 Nd-Fe-B 系粘结永磁材料具有原材料资源丰富、成本低和磁性能高等特点,自问世以来,得到了迅速发展。目前我国已成为世界上 Nd-Fe-B 系粘结永磁材料的生产大国。

本书是作者在多年从事稀土永磁材料研究的基础上,参阅国内外研究文献,对粘结 Nd-Fe-B 永磁制造理论与技术的归纳与总结。主要内容包括:永磁材料和粘结稀土永磁材料基础、粘结 Nd-Fe-B 磁体设计理论、粘结 Nd-Fe-B 磁体用磁粉、粘结 Nd-Fe-B 磁体用粘结剂和助剂、粘结 Nd-Fe-B 磁体制备工艺、混杂粘结 Nd-Fe-B 磁体和粘结 Nd-Fe-B 磁体后处理工艺等。书中许多数据和图表来自作者实验研究的总结,对粘结永磁材料的生产、科研具有现实的指导意义,可供从事磁性材料研究、生产、应用的技术人员参考,也可供高等院校有关专业师生参考。

本书由国防科学技术大学白书欣教授、李顺和张虹副教授编写。在编写过程中得到了作者所在单位领导与同事的大力支持与帮助,特别感谢吕丽、陈柯和贾文军等人在研究生学习期间积累的大量试验数据和研究报告,对本书的成稿起到重要支撑作用,同时感谢朱利安、刘猛、秦俊和黄永乐等人对本书的编排和绘图工作中付出的

辛勤劳动。

本书在编写过程中参考了大量相关文献资料和书籍,在此对文献资料和书籍作者表示衷心的感谢。

本书所介绍的内容和信息还不能涵盖粘结 Nd-Fe-B 永磁材料制造原理与技术所有方面的知识,且鉴于作者学识有限,书中难免有错误和不足之处,恳请广大读者批评、指正。

作 者

2014 年 5 月

目 录

前 言

第 1 章 永磁材料与粘结稀土永磁材料	1
1.1 磁学与磁性材料	2
1.1.1 磁性的基本概念与基本磁学量	2
1.1.2 交换作用、自发磁化与强磁性	4
1.1.3 物质的磁性与分类	4
1.1.4 磁学与磁性材料的发展梗概	5
1.1.5 磁性功能材料的分类	7
1.2 技术磁化理论简介	7
1.2.1 磁体中的磁自由能	8
1.2.2 磁畴结构	9
1.2.3 技术磁化与反磁化过程	10
1.3 永磁材料的技术磁参量	13
1.3.1 饱和磁化强度 M_s	13
1.3.2 居里温度 T_c	13
1.3.3 各向异性场 H_A	13
1.3.4 剩磁 B_r	14
1.3.5 矫顽力 H_c	14
1.3.6 最大磁能积 $(BH)_m$	14
1.3.7 工作点与负载线	15
1.3.8 回复磁导率	15
1.3.9 $J-H$ 退磁曲线上弯曲点 H_k 和方形度	16
1.3.10 永磁材料的稳定性	16
1.3.11 永磁材料的力学性能	17
1.3.12 磁学与磁性材料的常用单位制	17
1.4 永磁材料与稀土永磁材料	18
1.4.1 永磁材料的发展与种类	18
1.4.2 稀土永磁	20
1.5 粘结永磁材料的性能特点与发展	22
1.5.1 粘结永磁材料的特点	23

1.5.2 粘结磁体的发展简史	23
1.5.3 纳米复合永磁材料的分类	24
1.5.4 粘结 Nd-Fe-B 磁体的应用	26
参考文献	27
第2章 粘结 Nd-Fe-B 永磁材料的设计	30
2.1 粘结磁体组分设计	30
2.1.1 压缩成型粘结磁体的组分设计	31
2.1.2 注射成型磁体的组分设计	32
2.2 磁体磁性能设计	33
2.2.1 剩磁	34
2.2.2 矫顽力	35
2.3 磁体的温度稳定性	35
2.4 磁体耐蚀性	36
2.4.1 粘结 Nd-Fe-B 的耐蚀性能	36
2.4.2 腐蚀对粘结 Nd-Fe-B 磁体的磁性影响	36
2.4.3 改善粘结 Nd-Fe-B 磁体抗蚀性的途径	36
2.5 磁体力学性能	37
2.6 粘结 Nd-Fe-B 磁体的设计流程	38
参考文献	39
第3章 粘结 Nd-Fe-B 磁粉的物理基础与类型	40
3.1 粘结 Nd-Fe-B 磁粉的物理基础	40
3.1.1 单相软磁材料的交换耦合相互作用与有效各向异性;Herzer 理论	41
3.1.2 永磁体的晶粒尺寸效应	41
3.1.3 双相纳米交换耦合永磁的模型与理论	43
3.2 快淬 Nd-Fe-B 磁粉	46
3.2.1 快淬 Nd-Fe-B 磁粉的制备	46
3.2.2 快淬 Nd-Fe-B 磁粉的类型	47
3.2.3 影响快淬 Nd-Fe-B 磁粉性能的因素	50
3.3 机械合金化磁粉	58
3.4 雾化磁粉	60
3.5 HDDR 磁粉	62
3.5.1 Nd-Fe-B 的 HDDR 相变	62
3.5.2 HDDR 的工艺类型	63
3.5.3 HDDR Nd-Fe-B 磁粉的特点	66
3.6 机械破碎磁粉	67

参考文献	68
第 4 章 快淬纳米复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}(\text{Fe}_3\text{B})$ 永磁粉	75
4.1 Ti 对纳米复合 $\text{Nd}_{9.4}\text{Fe}_{79.6}\text{B}_{11}$ 永磁合金结构和磁性能的影响	75
4.1.1 Ti 对合金室温磁性能的影响	75
4.1.2 Ti 对合金相组成的影响	76
4.1.3 Ti 对合金晶化行为的影响	79
4.1.4 Ti 对合金显微结构的影响	80
4.1.5 Ti 对交换耦合强度的影响	81
4.1.6 Ti 元素的作用机理	82
4.2 C 对 $\text{Nd}_{9.4}\text{Fe}_{79.6}\text{Ti}_4\text{B}_{11}$ 永磁合金结构和磁性能的影响	83
4.2.1 C 对合金室温磁性能的影响	84
4.2.2 C 对合金相组成的影响	85
4.2.3 C 对合金晶化行为的影响	86
4.2.4 C 对合金显微结构的影响	86
4.2.5 C 对交换耦合强度的影响	87
4.2.6 C 元素的作用机理	88
4.2.7 Ti 和 C 添加合金微结构的形成机理	89
4.3 Ti 和 C 添加前后合金的晶化动力学研究	90
4.4 Nb 和 C 添加对纳米复合 $\text{Nd}_{9.4}\text{Fe}_{79.6}\text{B}_{11}$ 永磁合金晶化方式、显微结构 和磁性能的影响	94
4.4.1 Nb 和 C 添加对合金室温磁性能的影响	95
4.4.2 Nb 和 C 添加对合金相组成的影响	96
4.4.3 Nb 和 C 添加对合金晶化方式的影响	97
4.4.4 Nb 和 C 添加对合金显微结构的影响	98
4.4.5 Nb 和 C 添加对合金交换耦合强度的影响	99
4.5 Zr 和 C 联合添加对纳米复合 $\text{Nd}_{9.4}\text{Fe}_{79.6}\text{B}_{11}$ 永磁合金晶化方式、 结构和磁性能的影响	100
4.5.1 Zr 和 C 添加对合金室温磁性能的影响	100
4.5.2 Zr 和 C 添加对合金相组成的影响	101
4.5.3 Zr 和 C 添加对合金晶化方式的影响	101
4.5.4 Zr 和 C 添加对合金显微结构的影响	102
4.6 Cr 与 C 联合添加对纳米复合 $\text{Nd}_{9.4}\text{Fe}_{79.6}\text{B}_{11}$ 永磁合金结构和 磁性能的影响	103
4.6.1 Cr 与 C 添加对合金室温磁性能的影响	103
4.6.2 Cr 与 C 添加对合金相组成的影响	104

4.6.3 Cr 与 C 添加对合金显微结构的影响	105
4.7 合金成分对纳米复合 Nd-Fe-B-Ti-C 永磁合金结构和磁性能的影响	106
4.7.1 Nd 含量对纳米复合 $\text{Nd}_x\text{Fe}_{85-x}\text{Ti}_4\text{B}_{10.5}\text{C}_{0.5}$ ($x=7.8, 8.2, 8.6,$ 9.0, 9.4) 永磁合金结构和磁性能的影响	106
4.7.2 B 含量对纳米复合 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{86.5-x}\text{Ti}_4\text{B}_xC_{0.5}$ ($x=8.5, 9.0, 9.5,$ 10.0, 10.5, 11.0) 永磁合金结构和磁性能的影响研究	110
4.7.3 Pr 部分取代 Nd 对纳米复合 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{9.4}\text{Fe}_{75.6}\text{Ti}_4\text{B}_{10.5}\text{C}_{0.5}$ ($x=$ 0~1) 永磁合金结构和磁性能的影响	113
4.8 纳米复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}(\text{Fe}_3\text{B})$ 永磁合金的磁化和反磁化行为	119
4.8.1 纳米复合永磁合金的矫顽力理论研究现状	119
4.8.2 纳米复合永磁合金的起始磁化过程	121
4.8.3 纳米复合永磁合金矫顽力与磁化场的关系	123
4.8.4 纳米复合永磁合金的回复曲线	125
4.8.5 纳米复合永磁合金退磁曲线的可逆与不可逆行为	127
4.8.6 Ti 和 C 添加后合金高矫顽力的来源	130
4.9 粘结用纳米复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}(\text{Fe}_3\text{B})$ 永磁粉	130
4.9.1 制备工艺对磁粉性能的影响	131
4.9.2 磁粉的温度稳定性	132
4.9.3 磁粉的抗氧化性能	136
4.9.4 粘结磁体	137
参考文献	137
第 5 章 粘结 Nd-Fe-B 永磁用粘结剂和添加剂	143
5.1 粘结 Nd-Fe-B 永磁用粘结剂	143
5.1.1 热固性粘结剂	143
5.1.2 热塑性粘结剂	156
5.1.3 金属和无机粘结剂	162
5.1.4 其他粘结剂	162
5.2 粘结 Nd-Fe-B 永磁用添加剂	162
5.2.1 偶联剂	162
5.2.2 润滑剂	167
5.2.3 抗氧化剂	168
5.2.4 增塑剂	168
参考文献	169

第 6 章 模压成型粘结 Nd-Fe-B 永磁材料	170
6.1 磁粉的准备	171
6.1.1 磁粉的预处理	171
6.1.2 磁粉的混合与混炼	174
6.1.3 造粒	175
6.2 影响模压成型过程的因素	177
6.2.1 压制成型方法	178
6.2.2 粉末填充方式	179
6.2.3 模具及润滑剂	180
6.2.4 压制成型工艺参数	181
6.2.5 压坯回弹率(弹性后效)	182
6.3 压制过程中力的分析与计算	182
6.3.1 压制压力	182
6.3.2 侧压力	183
6.3.3 外摩擦力	184
6.3.4 脱模压力	184
6.4 模压成型磁体的致密化过程	185
6.4.1 压制过程中磁粉的移动与变形	185
6.4.2 成型压力对粘结磁体密度和磁性能的影响	186
6.5 温压成型工艺制备模压成型粘结磁体	188
6.5.1 温压成型原理	188
6.5.2 温压工艺与冷压工艺效果的比较	189
6.5.3 温压温度对粘结磁体性能的影响	190
6.6 模压成型粘结磁体用配合料及其性能	192
6.6.1 模压成型粘结磁体配合料的制备	192
6.6.2 配合料的后处理	193
6.6.3 配合料的时效特性	193
6.6.4 配合料的成型特性	197
参考文献	200
第 7 章 注射成型粘结 Nd-Fe-B 永磁材料	201
7.1 注射成型粘结 Nd-Fe-B 永磁体的制备工艺	201
7.1.1 单螺杆挤出造粒	202
7.1.2 双螺杆挤出造粒	203
7.1.3 双辊混炼造粒	203

7.2 影响注射成型粘结 Nd-Fe-B 磁体性能的因素	203
7.2.1 磁粉的影响	204
7.2.2 磁粉粒度的影响	204
7.2.3 粘结剂的影响	205
7.2.4 添加剂的影响	205
7.2.5 工艺参数的影响	208
7.3 注射成型粘结 Nd-Fe-B 磁体永磁体的性能	214
7.4 注射成型机和模具	215
7.4.1 注射成型机	215
7.4.2 注射成型模具	216
7.4.3 注射成型机磁场线圈	217
7.5 我国注射成型粘结稀土永磁材料的发展现状及存在问题	217
参考文献	218
第 8 章 混杂粘结 Nd-Fe-B 永磁材料	219
8.1 Nd-Fe-B/锆铁氧体混杂粘结磁体	219
8.1.1 Nd-Fe-B/锆铁氧体混杂粘结磁体的磁性能	219
8.1.2 Nd-Fe-B/锆铁氧体混杂磁体的温度稳定性	220
8.2 Nd-Fe-B/ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 混杂粘结磁体	221
8.2.1 Nd-Fe-B/ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 混杂粘结磁体的磁性能	222
8.2.2 Nd-Fe-B/ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 混杂粘结磁体的温度稳定性	223
8.2.3 Nd-Fe-B/ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 混杂粘结磁体磁粉间的相互作用	223
参考文献	226
第 9 章 粘结 Nd-Fe-B 永磁材料的表面防护技术	227
9.1 Nd-Fe-B 磁体腐蚀的机理	227
9.2 粘结 Nd-Fe-B 磁体表面防护方法	228
9.2.1 合金化法提高磁体的耐腐蚀性能	229
9.2.2 磁粉表面涂层法	229
9.2.3 磁体表面涂层法	229
9.3 电泳涂装机理	230
9.3.1 电泳涂装工作原理	231
9.3.2 粘结 Nd-Fe-B 永磁体电泳涂装过程	233
9.3.3 影响粘结稀土永磁电泳涂装工艺的因素	235
参考文献	238

第 1 章 永磁材料与粘结稀土永磁材料

磁性材料是一种既古老而又充满生命活力的材料。早在 3000 年前,人们就关注到磁现象。司南是我国春秋战国时代发明的一种最早的指示南北方向的指南器(还不是指南针),图 1.1 是中国古代司南的复原图,司南的出现标志着人类开始了磁性材料的应用。这也是最早的永磁材料。

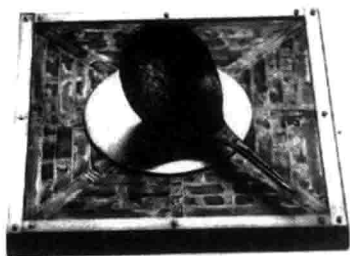


图 1.1 最早的司南模型

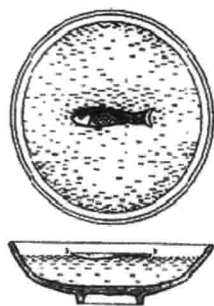


图 1.2 沈括描写的指南鱼

到了北宋时代,由于军事和航海等需要和材料工艺技术的发展,先后利用人造的磁铁片和磁铁针以及人工磁化方法制成了在性能和使用上比司南先进的指南鱼和指南针。1088 年,北宋沈括在《梦溪笔谈》对磁石制成的指南针进行了论述,他写道:“方家以磁石磨针锋,则能指南,然常微偏南也。水浮多荡摇,指爪及碗唇上皆可为之,运转尤速,但坚滑易坠,不若缕悬之最善。其法取纆中独茧缕,以芥子许蜡,缀于针腰,无风处悬之,则针常指南。”图 1.2 为史书记载的指南鱼。

现代磁学和磁性材料的研究的重要内容之一就是不断发现和发展更高性能的永磁材料。从物理学的角度讲,这需要不断发现高饱和磁化强度和强各向异性的材料结构,并研究具有这种性能的结构机理;从技术的角度讲,其驱动力来源于对高性能永磁体的需求的不断提高。Nd-Fe-B 永磁材料的出现使永磁材料的发展进入一个令人振奋的全新时代,其磁能积大大超越了以前的永磁材料,同时与 Sm-Co 磁体相比,价格也有大幅度下降。

粘结 Nd-Fe-B 永磁材料是稀土永磁材料的一个新宠,它的研究起始于 20 世纪 90 代前后。由于它的优异特性满足了电子、信息、家电等行业需求,所以发展十分迅速。本书试图在磁学、磁性材料、复合材料、冶金、化工等学科的基础上,系统地归纳总结稀土粘结永磁材料的理论与技术,提出粘结 Nd-Fe-B 永磁设计理论,以期对制备生产粘结 Nd-Fe-B 永磁体提供参考。

1.1 磁学与磁性材料

1.1.1 磁性的基本概念与基本磁学量

1.1.1.1 电磁基本概念

运动电荷与运动电荷之间的作用力就是磁力,为了描述这种力的大小,物理上引入磁场的概念,磁场的强弱可以用磁感应强度来定义,即

$$B = \frac{F_m}{qv \sin \theta} \quad (1-1)$$

式中, B 为磁感应强度,其单位是特[斯拉](T 或 $(N \cdot S)/(C \cdot m)$); F_m 为电荷量为 q 的电荷在磁场中以速度 v 运动所受到的力; θ 为电荷运动方向与磁场方向的夹角。

当磁场中没有任何磁介质时(即真空中的磁场),用 B 可以很好地描述磁场的大小,当磁场中引入磁介质时,介质中的磁场就不再是原来真空时的磁感应强度 B_0 ,此时介质中的磁感应强度 B 为

$$B = \mu B_0 \quad (1-2)$$

用 H 代表真空中的磁场,即 $H = B_0$,称为磁场强度,而 μ 则是表征介质对磁场 H 响应程度的一个参量,称为磁导率。真空中的磁导率记为 μ_0 。

介质中磁感应强度的变化是由于介质在磁场中被磁化的原因,用磁化强度 M 来表示介质磁化程度的大小。 B 、 H 、 M 之间满足以下关系:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1-3)$$

1.1.1.2 基本磁学量

磁是由运动电荷产生的,物质的磁性来源核外电子的运动。为了描述物质的磁性,物理学上引入了以下磁学量。

1. 磁矩和磁偶极矩

一个包围面积为 A 的环电流 I 具有磁性,用磁矩来描述其磁性的强弱。

$$p_m = IA (\text{安} \cdot \text{米}^2, \text{A} \cdot \text{m}^2) \quad (1-4)$$

对于一个长为 l 的条形磁铁,可以把它看作一个磁偶极子,其两端分别有正负磁荷 $+m$ 和 $-m$,用磁偶极矩来描述其磁性的强弱。

$$j_m = ml (\text{韦[伯]} \cdot \text{米}, \text{Wb} \cdot \text{m}) \quad (1-5)$$

磁矩与磁偶极矩之间满足以下关系:

$$j_m = \mu_0 p_m \quad (1-6)$$

2. 磁化强度 M 与磁极化强度 J_m

磁化强度是指单位体积中磁矩总和,其单位为“安/米(A/m)”。

$$M = \frac{\sum p_m}{V} = np_m (\text{安} / \text{米}, \text{A/m}) \quad (1-7)$$

磁极化强度是材料单位体积中磁偶极矩的和,其单位为“韦[伯]/米²(Wb/m²)”或“特[斯拉](T)”。

$$J_m = \frac{\sum j_m}{V} (\text{韦[伯]/米}^2, \text{Wb/m}^2) \quad (1-8)$$

磁化强度和磁极化强度满足以下关系:

$$M = \mu_0 J_m \quad (1-9)$$

3. 磁场强度 H

物理本质上,磁场强度 H 是电荷在真空中产生的那部分磁场的度量。

静磁学定义: H 等于单位点磁荷在该处所受的磁场力的大小,其方向与正磁荷在该处所受磁场力的方向一致。设试探磁极的点磁荷为 m ,它在磁场中某处受力为 F ,则该处的磁场强度矢量 $H=F/m$ 。

4. 磁感应强度 B

见 1.1.1.1 节。

5. 磁通量

通过面积为 S 的曲面上的磁通量为

$$\Phi = \int B \cos \alpha ds \quad (1-10)$$

其单位为“韦[伯](Wb)”。其中, α 为 B 与曲面法线的夹角。

6. 磁导率与磁化率

磁导率定义为

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (1-11)$$

磁导率的单位为“特[斯拉]·米/安[培](T·m/A)”或“亨/米(H/m)”。为技术和工程上应用方便,引入相对磁导率 $\mu_{\text{相对}}$ 的概念。

$$\mu_{\text{相对}} = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (1-12)$$

相对磁导率是无量纲的。

对于某一材料来讲,磁导率并不是常数,而是随外磁场的变化而变化的,如图 1.3 所示。

磁化率 χ 定义为

$$\chi = \frac{M}{H} (\text{无量纲}) \quad (1-13)$$

1.1.1.3 原子磁矩

物质磁性起源于原子磁矩。原子磁矩来源于:①电子轨道磁矩;②电子自旋磁矩;③原子核的核磁矩。但核磁矩非常小,几乎对原子磁性不

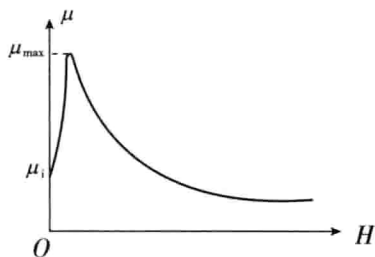


图 1.3 磁导率随外磁场 H 的变化

起作用。故原子的总磁矩由电子轨道磁矩和电子自旋磁矩所构成。

当电子填满电子壳层时,各电子的轨道运动及自旋取向就占据了所有可能方向,形成一个球形对称系统,这样,电子本身具有的磁矩必然互相抵消。因而,凡是满电子壳层的原子总磁矩都为零。只有未填满电子的壳层上才有未成对的电子,其磁矩对原子的总磁矩做出贡献。这种未满壳层称为磁性电子壳层。

原子的总磁矩由轨道磁矩和自旋磁矩组成,在数学上表示为

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (1-14)$$

式中, g 称为 Lande(朗德)因子,其值取 $1 \sim 2$,表示轨道和自旋对磁矩的贡献份额; J 为原子的总角动量量子数,可以依据洪德规则进行计算; μ_B 为玻尔磁子。

$$\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar = 9.273 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

1.1.2 交换作用、自发磁化与强磁性

原子通过键合组成物质时,原子最外层未成对电子都要成对,因此对物质磁性没有贡献,只有在键合后仍保留有未满电子壳层的原子组成的大块物质才有可能具有宏观强磁性,但这不是充分条件,具有固有磁矩的原子之间必须有正的交换作用才能使大块物体具有宏观磁性。

交换作用是原子间的静电交换作用,它是一种完全的量子效应。 N 个相同原子(假设每个原子只有一个磁性电子)之间的交换作用能可以用下式表示:

$$E_{\text{ex}} = -2A \sum_{i,j}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1-15)$$

式中, E_{ex} 为交换作用能; A 为交换积分常数; $\mathbf{S}_i$ 为第 i 个电子的自旋矢量。

如果 $A > 0$,则相邻电子的自旋平行时系统的能量低,大块物质显示宏观磁性;如果 $A < 0$,则相邻电子反平行能量低,大块物质不显示宏观强磁性。

由于交换作用,磁性物质在没有外磁场作用的条件下,其原子磁矩会趋向有序排列,产生磁化,这种磁化称之为自发磁化。自发磁化的磁化强度为自发磁化强度,通常也是技术上能够达到的饱和磁化强度(M_s)。

这样可以总结出物质强磁性的形成条件:

(1)材料中必须含有内壳层未被电子填满的元素,而这些元素在形成大块材料后仍能保留有不满的电子壳层;

(2)磁性原子间必须有交换作用使原子磁矩有序排列;

(3)当交换作用为负时,还要求相互反平行取向的两组原子的磁矩互不相等。

1.1.3 物质的磁性与分类

磁性是物质的一个本征特性,任何物质都有磁性,根据物质磁性的物理本质和强

弱,可以将物质的磁性分为以下几类:抗磁性、顺磁性、铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性,详细见表 1.1。依磁性来分,一种物质的分类如图 1.4 所示。

表 1.1 各类磁性材料的主要特征和原子结构关系^[1]

材料分类	主要指标	磁矩的形状	宏观磁现象	原子结构	实例
抗磁性	$\chi < 0, \mu < 0, M < 0$ $\chi = -10^{-5} \sim -10^{-7}$	$\begin{matrix} M & H \\ \leftarrow & \rightarrow \\ \text{感应磁矩} \end{matrix}$	有微弱的排斥性,蜡烛的火焰能被磁场排斥	没有未填满的电子壳层,外磁场对满壳的电子壳层的电磁感应产生了抗磁性	NaCl, ZnF ₂ , Bi, Sb, Cu, Ag
顺磁性	$\chi > 0, \mu > 1, M > 0$ $\chi = +10^{-3} \sim +10^{-5}$	非定向排列 	在较强的磁场下才显示微弱的磁性	虽然亦有未被填满的电子壳层也进行了电子交换,但由于相邻原子间距较大,因而磁性较弱	Sc, FeSO ₄ , FeCl ₂ , NiSO ₄
铁磁性	$\chi \gg 0, \mu \gg 0, M \gg 0$ $\chi = +10^2 \sim +10^3$	定向平行排列 	在磁场作用下有极强的指向性和磁性	有未被填满的电子壳层,而且相邻原子比较靠近能进行有效的电子交换	Fe, Ni, Co, Fe-Ni, Fe-Si
反铁磁性	$\chi \approx 0, \mu \approx 1, M \approx 0$ $\chi = +10^{-3} \sim +10^{-5}$	定向反平行排列 	类似于强顺磁性	在两个不同次晶格中,大小相等的两个电子自旋磁矩形成反平行排列,一般都是金属氧化物和铁氧体	FeO, NiO, CoO, MnO, α -Fe ₂ O ₃ , ZnFe ₂ O ₄
亚铁磁性	$\chi \gg 0, \mu \gg 0, M \gg 0$ $\chi > 10^2$	定向反平行排列 	类似于铁磁性	在两个不同次晶格中,两种大小不等的磁矩形成反平行排列,一般都是铁氧体	MnFe ₂ O ₄ , MnZnFe ₂ O ₄

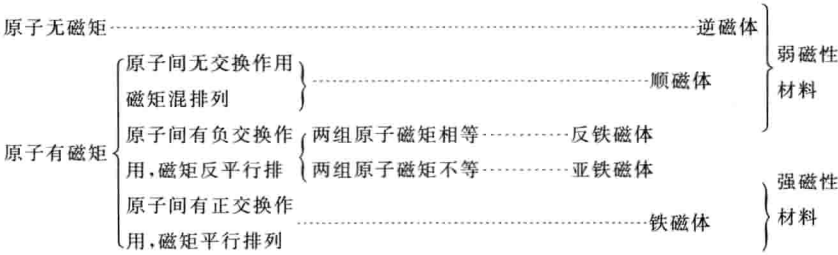


图 1.4 依磁性的物质分类

1.1.4 磁学与磁性材料的发展梗概

表 1.2 具体列出了近代磁学与磁性材料的发展梗概。

表 1.2 磁学与磁性材料近代发展梗概

时 间	发 展 内 容
1895 年	Curie(居里)定律
1905 年	抗、顺磁性 Langevin(朗之万)理论
1907 年	铁磁性 Weiss(外斯)分子场理论
1915 年	A. Einstein(爱因斯坦)和 W. J. de Haas(德·哈斯)回旋磁效应
1919 年	Barkhausen(巴克豪森)效应
1925 年	Uhlenbeck(乌伦贝克)和 Goudsmit(古德斯密特)电子自旋磁矩实验
1927 年	Brillouin(布里渊)函数
1928 年	Heisenberg(海森伯)交换相互作用
1930 年	Frenkel(弗仑克尔)和 Dorfman(多尔夫曼)提出单畴粒子理论。Bloch(布洛赫)建立低温自旋波理论
1931 年	Bitter(比特)粉纹磁畴实验。Mishima(三岛)发明铝镍钴硬磁
1932 年	Van Vleck(范弗莱克)提出原子磁矩性质。Neel(奈尔), Landau(朗道)提出反铁磁理论
1935 年	Landau(朗道)和 Lifshitz(栗弗席兹)建立磁畴结构理论
1936 年	Slater(斯莱特)的铁磁性能带理论
1938 年	磁铅石型铁氧体合成
1946 年	Griffiths(格里菲斯)金属的铁磁共振实验
1948 年	奈耳建立亚铁磁性理论
1949 年	Polder(波耳德)建立旋磁性和张量磁导率理论
1951 年	Herring(海林)、Kittel(基特尔)提出巡游电子铁磁性理论
1952 年	钡铁氧体合成
1955 年	奈耳畴壁。石榴石型铁氧体合成
1957 年	Walker(沃克)静磁膜理论, RKKY 作用理论形成。Williams(威廉斯)研究 MnBi 合金膜, 提出磁光记录原理
1958 年	Mossbauer(穆斯堡尔)效应。出现超导性铁磁合金
1959 年	Anderson(安德森)建立绝缘化合物铁磁性理论
1960 年	(日)金夫秀子发明铁-铬-钴硬磁
1964 年	近藤(Kondo)效应
1967 年	Bobeck(博贝克)发明磁泡。第一代稀土钴硬磁产生
1973 年	第二代稀土钴硬磁产生。Chaudhari(乔德哈利)用溅射法制成钆钴(GdCo)非晶垂直磁化膜, 开发出第一代磁光记录介质, 即稀土过渡金属合金非晶垂直磁化膜。非晶态材料发展。磁性液体
1974 年	日本 TDK 公司制成 AVILYN 包钴 γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉
1978 年	出现金属薄膜磁带。Moriya(守谷亨)提出自旋涨落理论
1980 年	日本 KDD 公司制成磁光盘(1988 年上市)
1983 年	第三代稀土硬磁(Nd-Fe-B)产生
1987 年	有机铁磁体发现
1988 年	纳米交换耦合永磁理论与材料; 自旋量子器件
1992 年	稀土-铁-氮化物硬磁崭露头角
1994 年	磁诱发应变效应