



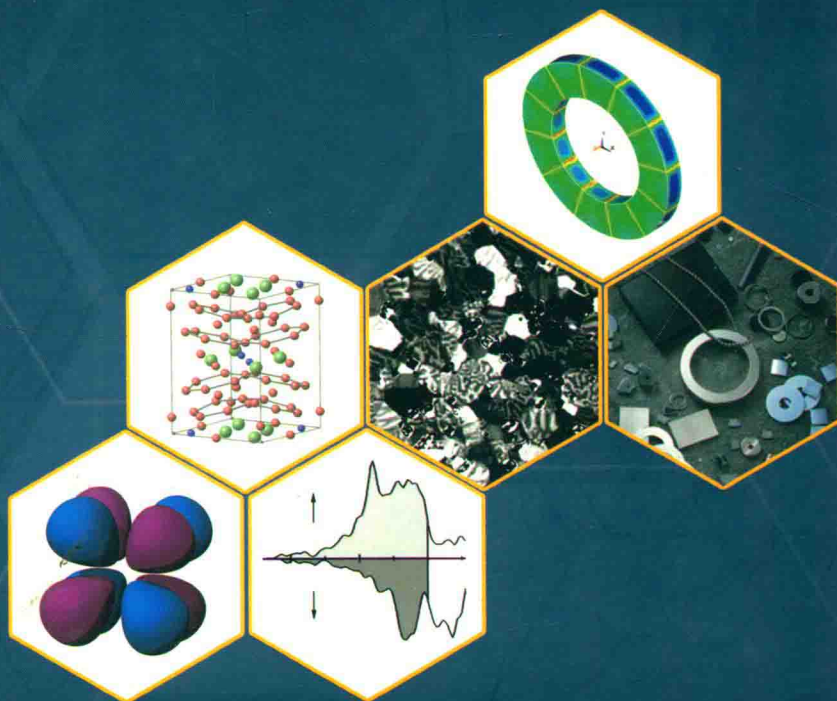
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

稀土永磁材料

Rare-earth Permanent Magnet Materials

(上册)

胡伯平 饶晓雷 王亦忠 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

稀土永磁材料

(上册)

胡伯平 饶晓雷 王亦忠 编著

北京
冶金工业出版社
2017

内 容 提 要

本书简要回顾了永磁材料的发展历史,对过去五十年来国内外稀土永磁材料相关的研究开发工作和磁体制备技术进行了梳理。全书分上下两册共9章,从稀土永磁材料的理论基础到制备技术,从稀土过渡族合金的相图、晶体结构到稀土永磁材料的内禀磁性、永磁性及它们之间的关系,均进行了全面的介绍和深入的讨论。本书为上册,内容包括:第1章对永磁材料作一般介绍,包括稀土永磁材料的发展简史,稀土元素和稀土金属的结构和特性以及稀土资源的概况;第2章和第3章介绍稀土永磁材料相关的合金相图和晶体结构;第4章着重论述稀土永磁材料的内禀磁性,并采用双晶格模型、交换和晶场模型深入分析讨论3d电子和4f电子的磁性、磁晶各向异性;第5章介绍主要稀土永磁材料的永磁性能,分析讨论实际应用条件同永磁性参数的关联。

本书适合从事稀土永磁材料科研、生产与应用等相关技术领域的科技人员、管理和销售人员阅读,也可作为大专院校材料科学与工程专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

稀土永磁材料.上册/胡伯平,饶晓雷,王亦忠编著. —北京:冶金工业出版社,2017.1

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-5024-7435-5

I. ①稀… II. ①胡… ②饶… ③王… III. ①稀土永磁材料
IV. ①TM273

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第048431号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

策划编辑 谭学余 责任编辑 戈 兰 李培禄 陈慰萍 美术编辑 彭子赫

版式设计 孙跃红 责任校对 石 静 王永欣 责任印制 李玉山 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7435-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017年1月第1版,2017年1月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;25.75印张;622千字;397页

124.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序



经过两年多的辛勤劳作，这本由胡伯平、饶晓雷和王亦忠编著的《稀土永磁材料》终于同读者见面了，在此我谨表示由衷的祝贺！

20世纪60年代诞生了第一代稀土永磁材料钐钴，其高剩磁和高矫顽力掀开了永磁材料的新篇章；而自20世纪80年代初第三代稀土永磁材料钕铁硼问世以来，优异的性价比确立了其“永磁王”的地位。稀土永磁材料在国际能源、交通、通信、机械、医疗和家电等多个领域得到了广泛应用，并正在绿色能源和工业智能化方面扮演重要角色，已经成为当今社会不可或缺的重要功能材料。

稀土永磁材料发展五十年，钕铁硼“永磁王”问世三十多年，三环公司也成长了三十年，相伴而行，共同发展。稀土元素具有独特的物理和化学特性，稀土是经济发展的重要资源。我国是全球公认的稀土大国，党和国家领导人对稀土及其应用都给予了极大的关怀，期待我国成为真正的稀土强国。三环公司能够发展到今天的规模，成为我国稀土永磁产业的龙头企业，并在国际同行中举足轻重，得益于天时——第三代稀土永磁材料钕铁硼的发现、地利——我国得天独厚的稀土资源、人和——党和国家领导人的关怀、国家和地方政府的支持、国内稀土永磁界的共同奋斗以及三环公司全体员工的勤奋努力。从1986年三环公司在宁波建设中国第一个钕铁硼工厂，到今天全国稀土永磁体的产量占全球产量的85%以上，我国在稀土永磁舞台上发展和业绩令世人瞩目。

近年来，可持续发展的大势席卷全球，对改善能源结构、发展再生能源、提高能效、节能减排、倡导低碳生活等方面提出了全新的要求，风力发电、新能源汽车、节能家电、工业智能化等低碳经济产业的发展为稀土永磁材料提供了广阔的市场空间，同时对稀土永磁产业本身来讲

也面临着巨大的机遇和挑战。为了适应这种发展，帮助我国广大的稀土永磁工作者在供给侧着力，研发、制备和提供满足市场需求的稀土永磁新产品，系统地梳理和总结五十年以来稀土永磁材料的研发成果和制备技术势在必行，本书也应运而生。作为三环研发人员的代表，三位编著者三十多年来一直从事稀土永磁材料的研究开发和产业化，不仅在稀土永磁材料基础理论方面训练有素、造诣深厚，而且在稀土永磁材料制备和产业化方面也有较丰富的经验。这本出自于行业领头企业研发人员之手的专著，系统总结了国内外稀土永磁材料的研究成果，深入讨论了稀土永磁材料的内禀磁性和硬磁性，全面介绍了稀土永磁材料的制备工艺和技术，对于从事稀土永磁材料事业的研究人员和生产一线的技术人员均有很好的参考价值。

我期望三环公司研发人员编著的这本《稀土永磁材料》能够为推动我国稀土永磁材料的进一步发展贡献一份力量。

中国工程院院士 

2016年8月于北京

前 言



自 20 世纪 60 年代发现稀土永磁材料以来，五十年过去了。在过去的五十年中，稀土永磁材料不断发展，经历了第一代 1:5 型钐钴永磁材料、第二代 2:17 型钐钴永磁材料、第三代 2:14:1 型钕铁硼永磁材料，以及近些年人们研究开发的 1:12 型钐铁化合物、间隙原子稀土金属间化合物和纳米晶复合永磁材料等。特别是 1983 年钕铁硼出现以来，由于其优异的性价比，得到了迅猛的发展和广泛的应用。而绿色低碳的应用需求，如新能源汽车、风力发电、节能家电等，又为稀土永磁材料的发展提供了非常广阔的空间。

我国稀土资源丰富，稀土永磁材料发展具有得天独厚的条件。伴随钕铁硼的发现和发展的，我国稀土永磁材料产业独领风骚，成为了稀土应用的龙头。近几年，在我国的稀土应用中稀土永磁材料占比超过 40%，我国稀土永磁体的产量占全球产量的 85% 以上。中国稀土永磁产业的超常发展，使得全球稀土永磁产业保持了迅猛增长的态势，2005 年至 2015 年的十年间，全球年均增长率为 10% 左右。

进入 21 世纪后，烧结磁体制备的工艺技术有了长足发展，其中包括采用条片浇铸 (SC)、氢破碎 (HD)、气流磨 (JM) 等技术手段，降低了磁体的总稀土含量和成本，同时较大幅度地提高了磁体的性能。近几年发展起来的新技术主要代表有，以优化晶粒边界为目的的晶界扩散方法 (GBD) 和双合金方法 (包括双主相方法) 以及为获得高矫顽力为目的的晶粒细化方法等。此外，对氧含量控制技术的广泛采用，使得磁体获得高的磁性能 (尤其是高矫顽力) 成为可能，同时控氧技术也是保持烧结稀土永磁产品高稳定性和一致性的关键因素。

近年来，烧结钕铁硼磁体产品研发主要朝两个方向发展：一是高性能，二是低成本。随着烧结钕铁硼磁体在风力发电、混合动力汽车/纯电动汽车和节能家电/工业电机等低碳经济领域的应用，双高磁性能 (高最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 和高内禀矫顽力 H_{cJ}) 的烧结钕铁硼磁体成为重大需求。另外，为了促

进稀土资源的综合平衡利用，满足低成本的消费市场，以 Ce 和混合稀土合金为重要原料的稀土铁硼磁体已经被开发成功并投放市场。

为了总结过去五十年来国内外稀土永磁材料的研究成果，更好地推动我国稀土永磁材料科研和生产的发展，我们在从事三十多年稀土永磁材料研究和生产的基础上，在繁忙的工作之余用了两年时间完成了本书的编写工作。在编写本书的过程中，我们力求对过去五十年来国内外（包括三环公司）在有关稀土永磁材料的合金相图、晶体结构、内禀磁性、永磁特性、其他物理化学特性和与永磁特性相关的显微结构以及实现这些显微结构的各种工艺技术等方面的研究成果进行全面的介绍。

全书分上下两册共 9 章。第 1 章对永磁材料作一般介绍，包括稀土永磁材料的发展简史，稀土元素和稀土金属的结构和特性，以及稀土资源的概况；第 2 章介绍稀土过渡族元素的二元和多元相图；第 3 章介绍与稀土永磁材料相关的稀土过渡族金属间化合物的晶体结构；第 4 章重点讨论稀土永磁材料的内禀磁性；第 5 章着重介绍稀土永磁材料的永磁性能及其温度稳定性和长时间稳定性；第 6 章介绍稀土永磁材料永磁特性以外的其他物理和化学特性；第 7 章介绍永磁体的磁化和反磁化机制，重点论述了矫顽力理论，特别是运用微磁学理论和显微观察分析讨论稀土永磁材料的矫顽力行为；第 8 章重点讨论各类稀土永磁材料的生产工艺及其与性能之间的关系；第 9 章介绍稀土永磁材料的应用和磁路设计。

本书全面和系统地介绍了稀土永磁材料的相关知识，集晶体理论、磁性理论和微磁学理论与工艺原理和制造技术于一体，是一本阐述永磁材料原理和技术的专著，对从事永磁材料事业的人员，尤其对从事稀土永磁材料研究和生产的技术人员都有很好的参考价值，也可作为大专院校、科研院所磁学和材料专业学生的参考书。

在本书的编著过程中，我们得到了中科三环公司董事长、中国工程院院士王震西先生的积极支持，也得到了中科三环研究院和中科三环公司下属各企业同仁们的大力协助。特别是在成稿过程中，钮萼、陈治安、朱伟、杜飞、蔡道炎、叶选涨、金国顺、刘贵川、梁奕、王谚、秦国超、王湛、陈国安、赵玉刚、姜兵、张瑾等人在研发结果整理、磁测量、显微观察、文字校正、图形绘制、

文献查找等方面给予了热情帮助。在此，我们谨表示衷心的感谢！

三环公司成立于1985年，刚过三十岁生日。三位编著者在三环公司一直从事稀土永磁材料的研究开发和产业化，同三环公司一同成长。这本书，也是我们献给三环公司的三十岁生日礼物。三十岁正值青年，前面的路还很长、很长……。希望三环公司健康发展，永葆青春！

由于编著者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

编著者

2016年8月于北京

总目录



上册

- 第1章 引言
- 第2章 稀土过渡族合金相图
- 第3章 稀土过渡族金属间化合物的晶体结构
- 第4章 稀土永磁材料的内禀磁性
- 第5章 稀土永磁材料的永磁性能
- 索引

下册

- 第6章 稀土永磁材料的其他特性
- 第7章 稀土永磁材料的磁化和反磁化
- 第8章 稀土永磁材料制备
- 第9章 稀土永磁材料的应用
- 附录
- 索引

目 录



第1章 引言	1
1.1 永磁材料的磁性特征	1
1.2 永磁材料的发展简史	3
1.3 稀土永磁材料的发展现状	7
1.3.1 稀土永磁材料的研发现状	7
1.3.2 稀土永磁材料的产业现状	13
1.3.3 稀土永磁材料的前景展望	15
1.4 稀土元素的特征	16
1.4.1 稀土原子和离子的电子构型和半径	17
1.4.2 稀土原子和离子的价态和电负性	19
1.4.3 稀土金属的晶体结构和物理化学性质	20
1.5 稀土资源	24
1.5.1 全球稀土资源	24
1.5.2 中国稀土资源	26
参考文献	27
第2章 稀土过渡族合金相图	31
2.1 相图与稀土永磁材料的关系	31
2.1.1 相图	31
2.1.2 相图与稀土永磁材料	34
2.2 二元系 R-Co 相图	35
2.2.1 R-Co 相图	35
2.2.2 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 附近区域的二元 Sm-Co 相图	44
2.2.3 R_2Co_{17} 合金多形性的结构相图	45
2.2.4 Sm-Cu 和 Co-Cu 二元系相图	45
2.3 Sm-Co 基的多元相图	47
2.3.1 三元 Sm-Co-Cu 等温截面图	47
2.3.2 四元 Sm-Co-Cu-Fe 纵截面相图	48
2.3.3 五元 Sm-Co-Cu-Fe-Zr 纵截面相图	49
2.4 二元系 R-Fe 相图	50
2.4.1 R-Fe 相图	50
2.4.2 Nd-B 和 Fe-B 二元系相图	61

2.5 三元系 R-Fe-B 相图	62
2.5.1 Nd-Fe-B 相图	62
2.5.2 Pr-Fe-B 相图	68
2.5.3 Tb-Fe-B 和 Dy-Fe-B 相图	69
2.5.4 Ce-Fe-B 相图	74
2.6 三元系 R-Fe-X 相图	75
2.6.1 Nd-Fe-Al 相图	75
2.6.2 Nd-Fe-Cu 相图	78
2.6.3 Nd-Fe-Ga 相图	79
2.6.4 Nd-Fe-C 相图	81
2.6.5 Sm-Fe-Ti 相图	85
2.7 四元系 Nd-R-Fe-B 或 Nd-Fe-B-X 相图	86
2.7.1 Nd-Dy-Fe-B 相图	87
2.7.2 Nd-Fe-B-O 相图	88
2.7.3 Nd-Fe-C-Cu 相图	89
2.7.4 Nd-Fe-B-Ga 相图	89
2.8 Nd-Fe-B 系合金的非平衡相图	90
2.8.1 Nd-Fe-B 三元系的非平衡相图	90
2.8.2 Nd-Dy/Tb-Fe-B 四元合金的非平衡相图	93
2.9 Sm-Fe 系合金非平衡相图	94
参考文献	95

第3章 稀土过渡族金属间化合物的晶体结构

3.1 稀土过渡族金属间化合物的晶体结构概述	98
3.1.1 晶体结构的一般描述	98
3.1.2 二元和三元稀土过渡族金属间化合物的晶体结构	100
3.2 CaCu_5 型晶体结构	102
3.3 二元 R-T 化合物的晶体结构转变	104
3.3.1 富稀土二元 $\text{R}_{m+n}\text{T}_{5m-n}$ 化合物的晶体结构转变	104
3.3.2 富过渡族二元 $\text{R}_{m-n}\text{T}_{5m+2n}$ 化合物的晶体结构转变	107
3.4 R_2T_{17} 化合物的晶体结构	108
3.4.1 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型晶体结构	109
3.4.2 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型晶体结构	111
3.4.3 TbCu_7 型晶体结构	114
3.5 其他二元 R-T 化合物的晶体结构	118
3.5.1 MgCu_2 型晶体结构 (Laves 相)	118
3.5.2 Ce_2Ni_7 和 Gd_2Co_7 型晶体结构	118
3.6 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型晶体结构	119

3.7 其他三元 R-T-M 化合物的晶体结构	123
3.7.1 NdFe ₄ B ₄ 型晶体结构	123
3.7.2 Nd ₆ Fe ₁₃ Si 型晶体结构	124
3.7.3 ThMn ₁₂ 型晶体结构	127
3.7.4 Nd ₃ (Fe, Ti) ₂₉ 型晶体结构	128
3.8 间隙原子 R-T 化合物的晶体结构	133
3.8.1 R-Fe-X (X = N 或 C) 化合物的 Th ₂ Zn ₁₇ 型晶体结构	134
3.8.2 Nd-(Fe, M)-N 氮化物的 ThMn ₁₂ 型晶体结构	137
3.8.3 Nd ₂ Fe ₁₄ BH _x 氢化物的晶体结构	139
参考文献	140

第4章 稀土永磁材料的内禀磁性

4.1 稀土过渡族金属间化合物的磁相互作用	148
4.1.1 3d 电子的磁性与相互作用	148
4.1.2 4f 电子的磁性与相互作用	153
4.1.3 3d-4f 电子的相互作用	156
4.1.4 分子场模型和交换作用	157
4.2 稀土过渡族金属间化合物的晶场相互作用	171
4.2.1 晶场相互作用的一般表达形式	171
4.2.2 Racah 张量算子: 混合 J 多重态	173
4.2.3 Stevens 等效算子: 单一 J 多重态	174
4.2.4 点电荷近似	177
4.2.5 交换与晶场模型	178
4.3 稀土过渡族金属间化合物的磁晶各向异性	180
4.3.1 磁晶各向异性一般描述	180
4.3.2 过渡族金属次晶格的磁晶各向异性	182
4.3.3 稀土次晶格的磁晶各向异性	182
4.4 晶场相互作用与磁晶各向异性的典型实例	186
4.4.1 RCo ₅	186
4.4.2 R ₂ Co ₁₇	193
4.4.3 R ₂ Fe ₁₄ B	198
4.4.4 R ₂ Co ₁₄ B	205
4.4.5 R(Fe ₁₁ Ti)	208
4.4.6 间隙 R-T 化合物	215
4.5 稀土永磁材料的内禀磁性	218
4.5.1 居里温度	218
4.5.2 饱和磁化强度	223
4.5.3 磁晶各向异性场	230

4.5.4 (Nd,R)₂(Fe,M)₁₄B 的内禀磁性 235
参考文献 256

第 5 章 稀土永磁材料的永磁特性 267

5.1 稀土永磁材料永磁特性的描述 267
5.1.1 稀土永磁材料的磁化过程 267
5.1.2 稀土永磁材料的室温永磁特性 274
5.1.3 稀土永磁材料永磁特性随温度的变化 280
5.1.4 稀土永磁材料永磁特性的长时间稳定性 286
5.1.5 永磁特性与内禀磁性及显微结构的关系 293
5.2 烧结 1:5 型 R-Co 磁体的永磁性能 295
5.2.1 烧结 1:5 型 Sm-Co 磁体 296
5.2.2 低剩磁温度系数 1:5 型 Sm-Co 磁体 301
5.2.3 Pr、Ce、MM 替代的烧结 1:5 型 R-Co 磁体 302
5.3 烧结 2:17 型 Sm-Co 磁体的永磁性能 305
5.3.1 常规烧结 2:17 型 Sm-Co 磁体 305
5.3.2 高使用温度烧结 2:17 型 Sm-Co 磁体 309
5.4 烧结 Nd-Fe-B 磁体的永磁性能 312
5.4.1 烧结 Nd-Fe-B 磁体的永磁性能分类及规格 313
5.4.2 高性能烧结 Nd-Fe-B 磁体 316
5.4.3 低剩磁温度系数烧结 Nd-Fe-B 磁体 323
5.4.4 Ce、MM 替代的烧结 Nd-Fe-B 磁体 328
5.5 粘结稀土永磁体的永磁性能 333
5.5.1 Sm-Co 粘结磁体 335
5.5.2 各向同性纳米晶 R-Fe 基粘结磁体 338
5.5.3 各向异性 R-Fe 基粘结磁体 353
5.5.4 其他稀土过渡族化合物磁粉 364
5.6 热压和热变形 Nd-Fe-B 磁体的永磁性能 371
5.6.1 热压 Nd-Fe-B 磁体 372
5.6.2 热变形 Nd-Fe-B 磁体 374
5.6.3 背挤出辐射取向 Nd-Fe-B 环形磁体 378
参考文献 383

索引 394

第 1 章

引 言

作为永磁材料的皇冠，稀土永磁材料是支撑现代社会的一种重要的基础功能材料，与人们的生活息息相关，已被广泛应用于能源、交通、机械、医疗、计算机、家电、航天、航空等领域，深入到国民经济的方方面面。小到手机、照相机、电脑、空调、冰箱、电动自行车，大到医疗设备、汽车、火车、飞机等，稀土永磁材料无所不在。我国稀土资源丰富，发展稀土永磁材料得天独厚。如果说半导体集成电路的发明及应用给现代信息产业安上了大脑，那么高性能稀土永磁材料的应用则赋予了现代信息产业行走的四肢和飞翔的翅膀。正是由于广泛采用了高性能稀土永磁材料，众多电子产品的尺寸进一步缩小，性能大幅度改善，从而适应了当今电子产品轻、薄、小的发展需求；正是各种稀土永磁电机的开发和利用，使自动化向智能化转换，并在提高效率和节约能源方面获得了极大改善，从而支持了绿色经济和环保事业的发展。

1.1 永磁材料的磁性特征

磁性与力、热、声、电、光一样，是物质的基本属性之一。物质的磁性源于原子的磁性，即每个原子的原子磁矩。原子磁矩又可分成原子核磁矩和电子磁矩两部分，原子核磁矩是核磁共振探测信号的承载体，但它的数值远远小于电子磁矩，在磁性材料的研讨中往往忽略不计。而电子磁矩又由它的轨道磁矩和自旋磁矩两部分组成，所以我们通常称的原子磁矩主要是电子的轨道磁矩和自旋磁矩的矢量和。原子磁矩通常以玻尔磁子 μ_B 为单位表示， $1\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{J/T}$ 。

物质的磁性根据其不同的特点，可以分为弱磁性和强磁性两大类。弱磁性仅在具有外磁场的情况下才能在微观上建立，并从宏观上表现出来，随着磁场增大而增强，其方向可能与磁场平行（顺磁性）或反平行（抗磁性）。强磁性意味着在无外加磁场时微观上就存在自发磁化，但在一般情况下为了符合能量最低原理，使静磁能最小，物质的自发磁化分布自然地分成若干小区域，同一区域内的自发磁化方向相同，但不同区域的自发磁化方向各异。这些小的区域称为磁畴。在无外加磁场的情况下，各磁畴的自发磁化矢量和为零，系统总的磁矩互相抵消，对外部不呈现磁性；但在外磁场的作用下，由于畴壁的移动或者自发磁化方向的改变，系统的总磁矩不再为零，通常表现出很强的磁性。根据原子磁矩在原子尺度上排列方式的不同，强磁性又可分为铁磁性（近邻原子磁矩平行排列），反铁磁性（近邻原子磁矩大小相同但反平行排列），亚铁磁性（近邻原子磁矩大小不同但反平行排列）和螺磁性（近邻原子磁矩呈螺旋排列）等。除反铁磁性外，这些磁性通常又广义地称为铁磁性。随着温度升高，热扰动会破坏迫使原子磁矩平行或反平行排列的交换相互

作用，使热力学平均磁矩逐渐减小甚至接近于零，导致物质的铁磁性消失，铁磁性消失的临界温度称为居里温度（用 T_C 表示）。在居里温度以上，由于热运动强于交换相互作用，物质不再存在自发磁化，从而进入弱磁性状态。铁磁性物质的居里温度越高，其热稳定性越好。反铁磁性物质同样也存在自发磁化为零、反铁磁性消失的临界温度，被称为奈尔温度（用 T_N 表示）。

铁磁性物质的磁性大小和方向通常用磁化强度矢量 \mathbf{M} 表示，它代表单位体积内的原子磁矩（矢量和），单位为 A/m（安培/米）[高斯单位制中为 Gs（高斯）]。在同一个磁畴中，磁化强度 \mathbf{M} 的数值为 M_s ，称为自发磁化强度。对于一块 $\mathbf{M}=0$ 的铁磁性物质（原子磁矩矢量和为零），在外加磁场强度 \mathbf{H} [单位为 A/m，高斯单位制中为 Oe（奥斯特）] 的作用下，为使相互作用能最小，物质内部畴壁移动或原子磁矩朝 \mathbf{H} 方向偏转，随着 \mathbf{H} 增大 \mathbf{M} 会逐渐趋于 \mathbf{H} 方向。外加磁场强度 \mathbf{H} 和磁化强度 \mathbf{M} 的矢量和被称为磁感应强度（或称磁通密度），用 \mathbf{B} 表示，单位为 T（特斯拉）[高斯单位制中为 Gs（高斯）]，则有：

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{J} \quad (1-1a)$$

或

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = \mathbf{H} + \mathbf{J} \quad (\text{高斯单位制}) \quad (1-1b)$$

式中， $\mathbf{B}_0 = \mu_0\mathbf{H}$ 为真空磁感应强度， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm/A}$ 为真空磁导率（高斯单位制中 $\mu_0 = 1 \text{ Gs/Oe}$ ，在数值上 $|\mathbf{B}_0| = |\mathbf{H}|$ ）； $\mathbf{J} = \mu_0\mathbf{M}$ （高斯单位制中 $\mathbf{J} = 4\pi\mathbf{M}$ ）为磁极化强度，单位也为 T 或 Gs（高斯单位制）。

具有铁磁性的材料通常被称为磁性材料。磁性材料的最大特征就是具有磁滞行为，即磁化强度 \mathbf{M} 随外磁场 \mathbf{H} 变化的滞后行为。当 \mathbf{H} 从某个状态回到零时 \mathbf{M} 还保持一定的大小，具有剩余磁化强度，只有在反方向施加磁场到某个磁场强度值时才会将 \mathbf{M} 降到零，从而 \mathbf{M} 随 \mathbf{H} 的往复变化呈回线，而非单一的穿越原点的曲线。图 1-1 给出了典型磁滞回线的示意图，其中的 $\mu_0\mathbf{M}-\mathbf{H}$ 为磁极化强度磁滞回线， $\mathbf{B}-\mathbf{H}$ 为磁感应强度磁滞回线， \mathbf{B} 和 $\mu_0\mathbf{M}$ 的关系由式（1-1a）相关联。描述磁滞回线特征的主要参数是：

(1) 外加磁场 $H=0$ 时，剩余磁感应强度 B_r 、剩余磁极化强度 $J_r = \mu_0 M_r$ 或剩余磁化强度 M_r 均简称为剩磁；它们关系式为 $B_r = J_r = \mu_0 M_r$ 。

(2) 矫顽力 H_{cB} ，是磁通密度 $B=0$ 时反磁化场的数值。

(3) 内禀矫顽力 H_{cJ} ，是磁极化强度 $J=0$ 时反磁化场的数值。

(4) 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ ，是饱和退磁曲线（ $B-H$ 磁滞回线第二象限部分）上磁感应强度 B 和反磁化场数值 H 乘积（磁能积）的最大值。由于很少谈及退磁曲线上其他点的磁能积，因此最大磁能积也常被直接称为磁能积。 $(BH)_{\max}$ 的单位是 J/m^3 ，即

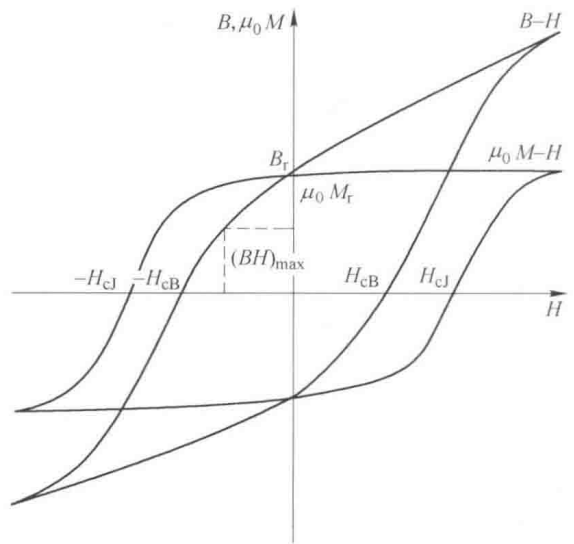


图 1-1 磁滞回线示意图

能量体密度 [高斯单位制中为 GOe(高斯奥斯特, 或高奥)]。最大磁能积与剩磁 B_r 或 M_r 有如下关系式: $(BH)_{\max} \leq B_r^2 / (4\mu_0) = \mu_0 M_r^2 / 4 \leq \mu_0 M_s^2 / 4$ (理论极限值)。

具有不同磁滞回线的磁性材料用于不同的应用领域。通常以内禀矫顽力 H_{cJ} 的大小将磁性材料划分为两大类: 一类是 H_{cJ} 较小的软磁材料 ($H_{cJ} < 100 \text{ A/m}$), 另一类是 H_{cJ} 较大的永磁材料 (也称硬磁材料, $H_{cJ} > 1000 \text{ A/m}$)。

永磁体的特征是在受外磁场磁化后, 撤去外场仍能长时间稳定地保持磁性。永磁材料性能的好坏, 最全面的判据是在各种外界条件 (外磁场——包括电流冲击、温度、时间、辐射、振动等) 下的退磁曲线, 但为了简便起见, 通常只用上面提到的 (1)、(3) 和 (4) 三个参数及其在外界条件下的稳定性来衡量。最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 的大小表征永磁体提供静磁场能量的能力, 在满足同样空间范围的相同磁场值的情况下, $(BH)_{\max}$ 大的材料用量少; 剩磁 B_r 越大, 磁体可能向空间提供的磁场强度越大; 而内禀矫顽力 H_{cJ} 大的材料, 抗干扰能力强。所以, 上述三个参数越高, 永磁体磁性能越好。永磁材料的温度稳定性主要是指其剩磁 B_r 或内禀矫顽力 H_{cJ} 的温度系数和不可逆损失。温度系数是指温度从室温改变时, B_r 或 H_{cJ} 的变化率 (百分比) 与温度差的比值。不可逆损失是指在上述外界条件作用后再撤除外界影响, 开路磁通相对于作用前的变化率。由于最常见和最受关注的因素是温度, 所以它通常就是指因温度变化而产生的不可逆损失, 即磁体在室温磁化后, 在高温或低温放置一段时间后再回到室温, 其开路磁通的变化率。温度系数和不可逆损失可正可负, 对绝大多数应用而言, 永磁材料的温度系数和不可逆损失的绝对值越小越好。

1.2 永磁材料的发展简史

磁性材料及其应用, 已为人所知达两千多年之久。中国古代许多史料都有关于磁性的记载^[1,2], “慈石招铁, 或引之也” (吕不韦《吕氏春秋·精通》, 公元前 239 年), “司南之杓, 投之于地, 其柢指南” (王充《论衡·是应》, 公元 27~97 年)。这里的司南就是指南针, 它是我国古代人民使用天然磁石 (主要成分为 Fe_3O_4) 制成的。图 1-2 给出了我国古代指南针的一个典型例子: 古代司南, 它是磨成勺状的磁石, 其尾端指向南方。在欧洲 “磁石 (magnet)” 一词最早出现于公元前 800 年, 起因于在希腊一个叫 Magnesia 省的地方有些石头显示出很强的互相吸引的现象^[3,4]。

历史记载中最早的人造永磁体约在 10 世纪时产生于我国, 人们利用地磁场的磁化作用来制作指南针。“鱼法用薄铁叶剪裁, 长二寸, 阔五分, 首尾锐如鱼形, 置炭火中烧之, 候通赤, 以铁铃铃鱼首出火, 以尾正对子位, 蘸水盆中, 浸尾数分则止, 以密器收之。用时置水碗于无风处, 平放鱼在水面令浮, 其首常南向午也。” (曾公亮《武经总要·前集卷 15》, 北宋, 1044 年)。

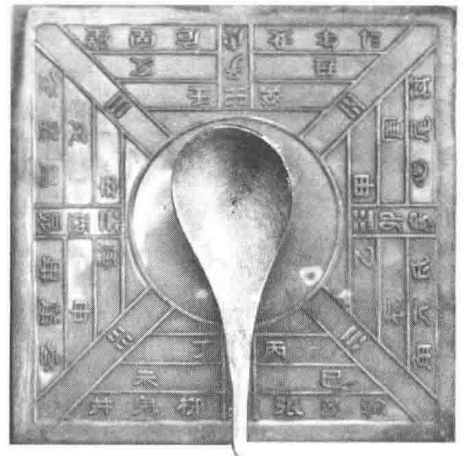


图 1-2 古代司南复原品照片

在 19 世纪末,人们开发出了能大量生产的永磁材料碳钢。在 1900 年前后钨钢 (Fe-W-C) 制成的永磁体性能又稍有改进。日本的本多光太郎 (Honda) 将 Fe-W-C 钢中 Fe 的 20% 用 Co 代替而得到 KS 钢,使永磁性有很大的提高,由于钴比铁昂贵,所以这种新型永磁材料的应用进展缓慢。接下来是三岛德七 (Mishima) 发明的 MK 钢,一种含 Fe、Ni、Co、Al 的合金。MK 钢的价格只有本多钢的三分之一,而永磁性能却更好。MK 钢磁性的改进主要是由一种特殊的热处理所生成的特殊微结构来实现的。

1936 年,人们就发现了四方结构的 CoPt 合金,由于其磁晶各向异性很强而具有很大的矫顽力,但因为价格太贵而没有获得广泛应用。同年发明了著名的 Ticonal II。实际上, MK 钢可以看做是 Ticonal II 的先驱, Ticonal II 合金系的成分和热处理范围很宽,所以有一个如何使磁性最佳的问题,成分和工艺优化的研究导致两年后 Ticonal G 的出现。Ticonal G 的微结构不再像 Ticonal II 合金那样是各向同性的,而是各向异性的,制作中的关键一步是在磁场中进行热处理。还有一种特殊方法使 Ticonal 熔体定向凝固以改进性能,它可以使晶粒在 $[100]$ 方向优先生长成细长形状的晶粒,并在此方向排列取向。这种晶粒生长和排列择优取向的铸锭再经磁场热处理就得到所谓的 Ticonal XX 永磁材料,即我们今天熟知的铝镍钴 (Alnico) 类永磁体。它的磁各向异性来源于微结构中富铁脱溶物的特殊形状 (形状各向异性)。该工作花了差不多 10 年,到 1949 年才趋于完善。

1952 年荷兰的飞利浦公司的 Went 等人在系统研究钡铁氧体制备和磁性的基础上发现了一种基于高磁晶各向异性的钡铁氧体永磁材料^[5]。11 年后的 1963 年, Cochardt 发现了比钡铁氧体的各向异性更高、密度更低且更容易制备的锶铁氧体永磁材料^[6]。钡和锶铁氧体是一种分子式为 $MO(Fe_2O_3)_6$ 的氧化物,其中 M 表示一种或一种以上的二价金属,如 Ba、Sr 或 Pb 等。铁氧体具有亚铁磁性,含有磁矩大小不等且反平行排列的铁次晶格,因此其磁化强度较低,但由于它有较高的矫顽力且成本低廉,制备简单,自问世以来产量稳步增长,是目前产量最大的永磁材料,被广泛应用于各个领域。

50 年代末 60 年代初,研究发现具有 $CaCu_5$ 结构的稀土-钴化合物 RCO_5 (六角对称性) 是一种很有希望的永磁材料。1959 年 E. A. Nesbitt 等人^[7]及 1960 年 W. M. Hubbard 等人^[8]先后报道了 $GdCo_5$ 具有超常的永磁性。1966 年 Hoffer 等人发现具有大磁晶各向异性场、高居里温度和高饱和磁化强度的 YCo_5 化合物^[9]。1967 年 Strnat 采用粉末法制造出第一块 YCo_5 永磁体^[10]。接着 Strnat 等人^[11]又用同样的方法研制出 $SmCo_5$ 永磁体。1968 年 Velge 等人^[12]采用制粉法、Buschow 等人^[13]采用等静压工艺,1969 年 Das^[14]采用粉末冶金工艺,均以 $SmCo_5$ 为原料制做成稀土永磁体,其性能比铝镍钴提高数倍,磁能积为 $127.4 \sim 159.2 \text{ kJ/m}^3$ ($16 \sim 20 \text{ MGOe}$)^[14]。至此,第一代稀土永磁材料问世。

为了进一步提高稀土永磁的性能,人们将目光转向了比 RCO_5 的 Co 含量更大、磁化强度更高的 R_2Co_{17} 化合物。 R_2Co_{17} 化合物的晶体结构可以通过用 Co 原子对 (通常称为哑铃对) 去有序置换 RCO_5 结构中三分之一的稀土原子而得到,包括 Y 在内的所有稀土元素 R 都可以生成该化合物,可惜的是, R_2Co_{17} 化合物的 Co 次晶格不再是单轴各向异性。尽管 Sm_2Co_{17} 具有很强的单轴各向异性,但也难以在合金中直接获得高矫顽力。人们发现在成分大致为 $SmCo_{7.7}$ 的合金中控制脱溶反应的动力学过程,最后实现了 Sm_2Co_{17} 的高饱和磁化强度和 $SmCo_5$ 的高硬磁性的相互结合,办法是用铁和少量铜和锆等替换 $SmCo_{7.7}$ 中的钴,