

钹铁硼无氧工艺理论与实践

谢宏祖 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

序

我很高兴为谢宏祖先生的科技专著《钕铁硼无氧工艺理论与实践》写这篇序言。我与谢先生是同在包头稀土研究院一起工作了三十多年的老同事，他的科技生涯我是比较了解的，他的工作内容我也比较熟悉的，他在科技工作中取得的成绩和对我国稀土事业做出的贡献我更是比较清楚的。他是我国稀土界的知名专家，没有当过比专题组长再大的干部，却踏踏实实、辛辛苦苦地在实验室和工厂里工作了一辈子，至今还未完全离开工作岗位。扎实的理论和专业基础知识加上刻苦钻研的科学精神，造就了他的科学家的一生，一个有突出贡献的科学家，我要把一个完整的谢先生和他对我国稀土永磁材料产业发展做出的贡献介绍给读者，也是我作为谢先生三十多年同事的责任。

本书收录了谢先生工作中的主要论文、技术总结和部分回忆性的文章，主要介绍了他从事大半生的稀土永磁材料，特别是钕铁硼方面的研究和开发，其核心内容是由他首先提出并坚持的无氧工艺理论，长期的研究试验证明了这一理论的正确性，这就是《钕铁硼无氧工艺理论与实践》书名的来由。这本书篇幅不大，却凝聚了谢宏祖教授一生的心血，也是他工作一生实现梦想的总结，相信读者用很少的时间读完它会得到知识和启迪。

本书详细介绍和总结了谢宏祖的主要科研成果和对我国钕铁硼产业的贡献，主要有以下几个方面：首先是他以最快的速度在最短的时间内成功研发钕铁硼磁体。1983年10月日本宣布一种新的“钕-铁磁体”问世，他回到实验室立即着手研制，他根据相图推断基本成分是钕铁硼，并确定其具体成分应在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的周围，工艺路线为粉末冶金。他还确定了这种新磁体的工艺关键技术是“高温快冷，退火返

烧”工艺，他带领他的团队很快在实验室研发出来了这种新磁体，半年内把磁能积提高到了42MGOe，在当时是很高水平了，谢宏祖应是国内最早研发钕铁硼成功者之一。

钕铁硼的研制成功，冶金工业部军工办决定在包头稀土研究院建设国内第一条年产40t钕铁硼磁体中试生产线，主体设备从国外引进，谢宏祖是第一技术设计负责人，三台主体设备的工艺技术参数都是由他提出并与国外制造商研究确定的，1987年中试生产线建成投产，标志了中国钕铁硼产业的诞生。

谢宏祖没有停歇，他制定了下一个目标，赶超世界先进水平，他提出了无氧工艺新理念，要在实验中进一步得到验证，他在实验室设备密封技术上做了改进，经过不断的研究实验，1990年他在实验室创造了钕铁硼磁体性能52.2MGOe的世界最高纪录，超过日本公布的50.6MGOe，标志了中国钕铁硼技术的发展水平达到了国际先进水平。

科研是为了开发，实验室的技术要应用到工业生产中去，他对无氧工艺技术产业化充满了信心，他开始规划建设一条无氧工艺中试生产线，正在这个时候，1994年10月，著名物理学家丁肇中先生找到谢宏祖教授，丁先生有一个国际太空研究项目，希望中国参与，提供一批高性能钕铁硼磁体，组装一个强磁场仪，谢先生满怀信心地接受了，会谈当天就和丁先生签订了协议。48MGOe的高性能钕铁硼磁体，当时国内还不能生产，谢宏祖接下这一项目，在各方面的大力支持下，建设了一条无氧工艺中试线，硬是为丁先生提供了一批高性能磁体，完成了丁先生的心愿。同时，谢宏祖也实现了自己建设无氧工艺中试线的愿望，中试线高性能磁体的生产为无氧工艺产业化奠定了坚实的基础。

谢宏祖教授的梦想实现了，无氧工艺技术的产业化实现了我国高性能磁体的产业化进程。1998年，谢宏祖参加了一项由中国稀土学会组织的“高性能钕铁硼磁体产业化示范”项目的技术招标，他的“无氧工艺技术”中标了，虽然他已退休，但他并没有休息，一直在为这

一天做准备，这一天终于来了，他成功了。烟台正海磁材公司承接这一建设项目，建设一条高性能钕铁硼磁体的全自动无氧工艺生产线，谢宏祖作为技术设计总负责人全身心投入了这一项目的建设，年产高性能磁体 500t，经过三年的建设，2002 年这条现代化的全自动钕铁硼无氧工艺生产示范线投产，磁体中的氧含量降到了 0.01%~0.04% 的水平，为世界领先。实现了 50MGOe 高性能钕铁硼磁体的产业化，标志着我国钕铁硼产业化技术进入世界先进行列，开启了中国高档钕铁硼产品出口的大门。无氧工艺生产示范线带动了国内一批新磁材工厂的建设，推动了我国钕铁硼产业的快速发展，2015 年的我国钕铁硼产量占世界总产量的 80% 以上，出口量也是世界第一。

无氧工艺技术被证明是正确的和科学的，谢宏祖为中国钕铁硼产业的发展做出了重大的贡献，获得了国家发明专利，在学术上应该是自成一派，具有中国特色，是我国钕铁硼产业技术百花园中最鲜艳的一朵。

以上只是谢宏祖先生一生中几项主要工作业绩，更多的科技成果可参阅书中原文。谢宏祖获得国家科技进步奖一等奖 1 项，国家发明奖三等奖 1 项，获国家“七五”公关成果奖和多项其他奖。被授予国家有突出贡献的中青年专家，享受国务院政府特殊津贴，是一名具有真才实学、有科学建树、有重大贡献的稀土材料科学家。

谢宏祖具有中国科学家特有的品德，首先是爱国爱社会主义，在“文革”中他遭受到了严重的难以承受的“冲击”，但他说“这些并没有改变我对党和社会主义的信仰”，在一阵痛苦和忧伤后，他以更忘我的精神投入到科研工作中，由于他的这种为科学、为振兴中华的献身精神并做出了重大贡献，他被推选为第八届、第九届全国人大代表。其次是他的勤奋学习、刻苦钻研、拼命工作的精神，由于长期两地生活，他的全部时间都是在图书馆和实验室里度过的，他是当年院里有名的三大“书呆子”之一，他不迷信权威，敢于挑战，不迷信外国，敢于超越，不甘现状，勇于创新；他不但在实验室拼命工作，不计时间

间，他还会为科研条件拼命地去跑，决不能让自己的课题停下来，经费、设备、原材料这些本该是供应部门的事，有时不能及时到位，他就到处去跑，谁要真的影响了他的课题，他会同你拼命。再其次是他的实业科学家精神，他花了大量时间致力于把科研成果转化为生产力，创建新产业，把我国的稀土资源优势转变为经济优势，他始终坚持国家赋予稀土研究院的这一历史使命，所以他不是一个著书立说的科学家，而是一个真正的 R&D 科学家。他的贡献是对科学和中国稀土产业的贡献。最后是谢宏祖先生为人正派，性格耿直，真诚待人，处世泰然，科学严谨，科研是命，学识丰富，诲人不倦，研究、试验、下厂，南北弟子满堂，这就是我认识的谢宏祖先生。

本书不仅适合科技人员，也适合企业的管理人员，及公务员和高等学校的教师学生及其他对稀土和稀土材料有兴趣的人阅读，希望读者喜欢。

马鹏起

2017年8月

前 言

本书收录了作者及合作者们没有发表过的几篇论文和一些回忆性文章。前几篇论文主要论述了钕铁硼生产工艺理论的两个基本公式及与其相关的工艺参数的物理意义，将复杂的工艺因素梳理成了四个简单明确、物理概念清楚、通过测量可以直接验证的工艺参数，使复杂纷乱的工艺过程条理化、定量化、易于掌握和管理。几乎可以说，NdFeB 工艺的全部努力，就是力求使这四个工艺参数达到最优化。因此，这两个公式就是掌握钕铁硼工艺的“纲”，从这儿入手，整个钕铁硼工艺就一目了然。这几篇论文的结论对钕铁硼行业的从业者将有所裨益。

无氧工艺是本书作者和他的助手们对钕铁硼产业的重要贡献。无氧工艺——钕铁硼生产工艺过程的“无氧化处理”不仅是“理论上”的，而且也是被国内外的学界和产业界认可的“最理想的”钕铁硼生产工艺，但他们也断定“很难产业化”，以至于对它能否产业化一直持否定态度。因此，几乎无人再去研究它，这也就为我们提供了时间和机会。随着正海磁材“全自动无氧工艺生产线”的建成，含微量氧(0.02%~0.08%)的高品质钕铁硼磁体以工业规模进入市场，无氧工艺终于得到了世人的认可。技术无需保密。有鉴于此，本书收入了无氧工艺的理论依据、技术发展、技术技巧等以往未发表的文章。帮助从业者深入了解无氧工艺，提高生产水平。

书中《NdFeB 无氧生产新工艺》一文，第一次公开了我们在研发钕铁硼磁体时曾经采用过的技术，以及无氧工艺的基本思想，无氧工艺的发展过程。正是这些技术支持着我们取得世界先进水平的科研成果。20 世纪 80 年代，研发出磁能积 52.2MGOe 钕铁硼磁体，超过当时

日本住友 50.6MGOe 世界水平。90 年代，解决了无氧工艺产业化的关键技术，为无氧工艺的产业化完成了理论和技术的准备。在这篇文章中还介绍了我们对钕铁硼矫顽力公式 $H_{cJ} = aH_A + n4\pi M_s$ 的直线性的实验研究。结果虽然是初步的，但是，是出人意料的，有趣的。这次公开我们的科研成果，是希望科研人员能进一步研究，以揭开矫顽力的机制及对其有影响的工艺因素，以寻求提高矫顽力和改善其温度特性的有效途径。回忆性文章中的《成长在包头稀土研究院》一文，以作者个人的亲身经历，讲述了中国的稀土事业如何在艰难困苦中，从无到有，发展壮大，走到世界前列，特别是稀土永磁，从第一代到第三代，我们在资金和设备都很差的情况下，已然解决了很多世界难题，创新了工艺，走在了世界前列。作者个人的经历，也是稀土永磁在中国的发展史的真实写照。编入本书的目的是，为研究中国科技史提供一些真实史料。

本书补写了《生产丁肇中教授 AMS 仪用材的回顾》。这是丁先生的一项国际研究项目，希望中国能够参与这一研究项目。这一项目对无氧工艺的产业化有重要的意义。这一项目得到了国家的重视和各方的关注。我还是要把这一项目的经过情况写了出来，回归历史。

另外，本书收入《对幅向取向 SmCo_5 磁环收缩变形行为的理论分析》一文，该文虽然写于 20 世纪 70 年代，事关 Sm-Co，但该文的结论具有普适性，不仅适用于 SmCo_5 这样的磁体，而且对今天的 NdFeB 磁体也有指导意义。

本书在包头稀土研究院领导的关心和支持下才得以出版。在此向包头稀土研究院领导表示真诚的谢意！

由于本书是由几篇零星文章的汇编而成，内容时有重复，请读者见谅。本人水平有限，不妥之处在所难免，望读者批评指正。

谢宏祖

2017 年 8 月

目 录

| | |
|--|-----|
| 钕铁硼生产工艺的基本公式及工艺参数的定义 | 1 |
| 影响工艺参数的工艺因素 | 6 |
| 主相的体积分数 ω 的半经验公式推导 | 20 |
| NdFeB 无氧生产新工艺 | 24 |
| Mechanism of Irreversible Flux Loss of Nd-Fe-B Magnets | 33 |
| Nd-Fe-B Based Magnets with High Thermal Stability | 40 |
| 强脉冲磁场在 NdFeB 生产中的应用 | 46 |
| 用 SPD 法测量 $\text{Re}(\text{FeTm})\text{B}$ 系磁体的 H_a | 57 |
| 无氧工艺的历史回顾 | 64 |
| 无氧工艺技术发展的简明编年史 | 69 |
| 无氧工艺命名的合理性 | 71 |
| 专利: 含微量氧的钕铁硼磁体及其生产方法 | 73 |
| 对幅向取向 SmCo_5 磁环收缩变形行为的理论分析 | 78 |
| 生产丁肇中教授 AMS 仪用材的回顾 | 81 |
| 对稀土永磁事业的贡献 | 88 |
| 成长在包头稀土研究院 | 95 |
| 作者简介 | 102 |

钕铁硼生产工艺的基本公式及 工艺参数的定义

让我们首先讨论钕铁硼生产工艺的第一个基本公式——NdFeB 磁体的剩磁 B_r 和主相的饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 之间的关系，这里通常流行的关系式为：

$$B_r \propto AP\omega \cdot 4\pi M_s^0$$

这里的三个工艺参数 A 、 P 和 ω ，就是大家熟知的取向度 A ，磁体的密实度 P ，和主相的体积分数 ω 。这是一个被大家经常使用的关系式，但它不是一个等式。因此， B_r 和 $4\pi M_s^0$ 之间不是定量关系。在实际使用中不能进行定量计算，其原因就在取向度 A 的定义。取向度 A 被简单的定义成，单个粉末颗粒的易磁化轴 (c 轴)，在外磁场 (H) 的作用下，在 H 方向排列的程度。因为，每个颗粒的磁极强度 $V_i 4\pi M_s^0$ ，对磁体在 H 方向的磁极强度的贡献就是：

$$V_i 4\pi M_s^0 \cos\theta_i$$

这里的 θ_i 就是取向场 H 的方向和粉末颗粒易磁化轴 c 轴方向之间的夹角。 V_i 是单个粉末颗粒的体积。将上式对所有的下角符 i 求和，并除以粉末颗粒的总体积 $\sum_i V_i$ ，我们就得到主相的粉体颗粒在磁场方向的总磁化强度，即磁体在 H 方向的磁化强度：

$$\left(\sum_i V_i \cos\theta_i \right) 4\pi M_s^0 / \sum_i V_i$$

还可改写成：

$$\left(\frac{\sum_i V_i \cos\theta_i}{\sum_i V_i} \right) 4\pi M_s^0 = A' 4\pi M_s^0$$

这里的因子

$$A' = \left(\frac{\sum_i V_i \cos\theta_i}{\sum_i V_i} \right)$$

可以称为取向度。

显然，当 $\theta_i=0$ 时， c 轴与外场 H 的方向平行，单个颗粒对磁体 $4\pi M$ 的贡献最大。当所有的 θ_i 角都等于零时，所有的 c 轴都平行于 H ， $A'=1$ 。当通过成型时的挤压、烧结等工序后，这一状态被固定。我们就可以获得最大的剩磁：

$$B_r = 4\pi M_s^0$$

因为此时的 $A'=1$ 。求和只对主相的颗粒进行， P 和 ω 自然都等于 1。

由于挤压过程的应力，粉末颗粒的相互作用和流动，烧结过程中的相变、收缩等因素的共同作用。这样的 θ_i 均匀分布的理想状态，实际上不可能出现，但可以接近，例如等静压。正是由于对取向度的计算过程的理想化和简单化，在实际操作中无法使用。所以 B_r 和 $4\pi M_s^0$ 之间只能是一个关系式，不是等式。

与此不同，德国的 VAC 公司将取向度 A 定义为：

$$A = f_\varphi = \cos\varphi, \quad \varphi = \arctan\left(2 \frac{J_{r\perp}}{J_r}\right)$$

这里 J 表示磁极化强度。剩磁 B_r 和饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 的关系式改写成：

$$J_r(20^\circ\text{C}) = J_s(20^\circ\text{C}) \frac{\rho}{\rho_0} (1 - V_{\text{nonmag}}) f_\varphi$$

式中 $J_r(20^\circ\text{C})$ —— 室温下的剩余磁极化强度；

$J_s(20^\circ\text{C})$ —— 磁体主相 $(\text{Nd}, \text{R})_2(\text{Fe}, \text{Tm})_{14}\text{B}$ 的饱和磁极化强度；

$\frac{\rho}{\rho_0} = P$ —— 磁体的相对密度；

$(1 - V_{\text{nonmag}}) = \omega$ —— 磁体中主相的体积分数；

f_φ —— 磁体的取向度。

这是一个可以直接测量和计算的等式。

从以上的各定义中，不难看出，通过对各项物理量的直接测量，该公式可以进行定量计算。但在实际上，由于计算取向度 $f_\varphi = \cos\varphi$ 时，假定了粉末颗粒的 c 轴对取向场 H 的分布不仅是轴对称的，而且是均匀分布的。因此，该公式对等静压的磁体有较好的计算结果，对横向压的磁体，不同方向的 $J_{r\perp}$ 会有不同值，也就是说，磁体会有几个不同的取向度。VAC 提出的这个公式，同样不太好用。

以上两个公式在计算取向度时，都有一个共同特点，都认为，当磁体从饱和状态向外磁场为零的剩磁状态过渡时，磁体内只发生磁畴的转动过程，而忘了这时，可能还会有反相畴的成核长大、畴壁的移动、表面效应等物理过程出现。因此，他们的公式和计算都有局限性。

注意到这一点，作者在包头稀土研究院工作时，推荐了另外一个公式。

首先，定义取向度 A 为：

$$A = B_r / 4\pi M_s$$

式中， B_r 是磁体的剩磁， $4\pi M_s$ 是磁体的饱和磁化强度，它和主相的饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 的关系是：

$$4\pi M_s = P\omega 4\pi M_s^0$$

从这些关系出发，我们立刻可以得到下式：

$$B_r = A 4\pi M_s = AP\omega 4\pi M_s^0$$

这就是我们提出的可以通过直接测量，并可进行定量计算的磁体的剩磁 B_r 。

和磁体主相的饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 之间的关系式。和其他公式的不同，其实，就在取向度的定义上。从取向度 $A = B_r / 4\pi M_s$ 的定义出发，我们可得到下式：

$$\delta = 1 - A = (4\pi M_s - B_r) / 4\pi M_s = \Delta / 4\pi M_s$$

式中， $\Delta = 4\pi M_s - B_r$ ，正是磁体从饱和磁化状态过渡到剩磁状态后，磁体的磁化强度 $4\pi M$ 减少的量， $\delta = 1 - A$ 正是其减少的百分数，下降的程度。

一般来讲，取向场 H 提高，剩磁 B_r 也随之提高，按定义， A 的数值也会增加，这当然与粉末颗粒的 c 轴在 H 方向的排列程度变好有关，因此 A 仍保持着“取向度”的本意。本定义的好处是，只重视取向的结果，而不涉及具体细节，避开了不必要的麻烦。除此之外，本定义还很自然地计及了磁体内部的反向畴、反磁化核的存在、表面效应等使剩磁 B_r 的大小发生变化的因素，因而也是使取向度 A 的大小发生变化的因素。所以，在我们推荐的定义中由三部分组成，即：

$$A = A_H + A_V + A_S$$

式中 A_H ——与磁场取向有关的部分，取值范围： $0 \leq A_H \leq 1$ ；

A_V ——与磁体内部的非磁性相、裂纹、孔洞等相关的退磁场引起的反磁化畴，充磁场不够时的残余反向畴，低矫顽力区等有关联的剩磁损失，取值范围： $A_V \leq 0$ ；

A_S ——与表面效应有关的剩磁损失，取值范围： $A_S \leq 0$ 。

后两项一般很小，但也有很大的时候，例如，样品过烧，氧含量过高时的情况就是如此。对一个粒度均匀，化学成分均匀，氧含量和其他杂质很低的，经过“后烧”去掉表面效应的 NdFeB 样品， A_V 和 A_S 几乎为零。此时， $A \approx A_H = B_r / 4\pi M_s$ 。用一个脉宽 13ms，峰值 10T 的强脉冲磁场，对一个热退磁状态的 NdFeB 样品进行磁性测量时，我们一次就能得到剩磁 B_r 和 $4\pi M_s$ 的值以及取向度 A 的值。对一个生产线来讲，当取向场大小和取向方法确定后，它能达到的取向度 A 基本也就确定了。可以说，一条生产线，有一个取向度值。其实，生产线的设计，其中任务之一，就是对取向度的设计。掌握了这个值，就可以对生产品质进行产后分析，进行质量管理。

例如：采取直流取向场 H 约为 2T，横向压时，一般取向度 A 为 0.95~0.97，对场强 4T 以上的强脉冲磁场，等静压时，一般取向度 A 为 0.97~0.99。生产正常时，产品的取向度基本上与这些值不会有太大偏离。

在用公式 $B_r = AP\omega 4\pi M_s^0$ 进行具体计算时， A 和 P 是一个与成分关系不大的因数，对一个生产线来说，它们可以说是两个常数，唯有化学成分在不断变化。所以，在进行新磁体的事先设计时，就要事先知道主相的体积分数 ω ，和主相的饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 。在事先设计磁体的情况下，VAC 提供的 $\omega = (1 - V_{\text{nonmag}})$ 是无法使用的。为了解决这一问题，作者提供了一个计算方法和半经验公式 $\omega = (1 + \alpha)x_0/x$ 。式中， $x_0 = 26.7$ ， x 是以 Nd 为主的 R 含量（磁体的稀土含量），最

终可通过化学分析确定。关于 α 的取值，我们要注意的是：当 $x \rightarrow x_0$ 时， $\alpha \rightarrow 0$ ， $\omega \rightarrow 1$ 。 α 的值随 x 变化，不能用计算直接得出，只能通过一个具体实例，确定与其成分相应的一个 α 值，对其定标，这也就是该公式只能是个半经验公式的原因。由于其变化量被限制在百分之几的范围内， α 和 x 的关系可看成是线性关系，只要用一个纯 NdFeB 样品的 $4\pi M_s$ 实测值及关系式

$$4\pi M_s = P\omega 4\pi M_s^0, \quad 4\pi M_s^0 = 16.1 \text{ kGs}$$

计算出其中一个 α 值定标，此后，其余 $\alpha(x)$ 值就可用内插法求出。例如，对成分为 $\text{Nd}_{29.03}\text{B}_{0.97}\text{Fe}_{70}$ 磁体，它的 $4\pi M_s$ 的实测结果为 15.41 kGs，由上式计算得的 $\alpha(29.03) = 0.04$ 。有了这一实测值定标之后，今后对其他 α 值，我们就可用内插法计算出来了。以后，只要有了化学成分 x 的值，磁体主相的体积分数就可用 $\omega = (1 + \alpha)x_0/x$ 进行计算了。

到此为止，在 $B_r = AP\omega 4\pi M_s^0$ 的关系式中，三个工艺参数 A 、 P 和 ω 都可通过测量或计算得到。 B_r 和 $4\pi M_s^0$ 之间就有了可实用的定量关系。

最后，需要指出的是关于 $4\pi M_s^0$ 的取值问题。对纯 NdFeB 磁体，它的主相为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相，其 $4\pi M_s^0 = 16.1 \text{ kGs}$ ，随着合金元素的加入，其主相的成分发生变化，一般化学式为 $(\text{Nd, Re})_2(\text{Fe, Tm})_{14}\text{B}$ ，因此，其 $4\pi M_s^0$ 的值不再是 16.1 kGs，而是随合金元素的不同和加入量的不同而不同。其具体值可根据已有资料进行估算。

下边我们讨论钕铁硼生产工艺的第二个基本公式——磁体的实测磁能积 $(BH)_{\max}$ 和理论磁能积 $B_r^2/4$ 的关系。这两个量都与退磁曲线有关。因此，它的物理基础就是反磁化过程的物理图像。对 NdFeB 而言，已有的研究表明，它的反磁化有点类似于单畴颗粒的反磁化，成核场 H_n 起主要作用。但是，仍不能忘记此时已然存在其他类型的成核和长大过程。正是这些成核场和发动场的分布和大小决定了退磁曲线的形状。当所有的成核场 H_n 或发动场 H_p 都相等时，磁体的矫顽力 $H_{cj} = H_n(H_p)$ ，在退磁场 $H_d < H_n(H_p) = H_{cj}$ 的范围内， $4\pi M(H) = B_r$ ，磁体的退磁曲线是一条水平线。 B 退磁曲线是一条与 B 轴成 45° 角的斜直线，这时只要 $H_{cj} \geq \frac{1}{2}B_r$ ，磁能积 $(BH)_{\max} = \frac{1}{4}B_r^2$ ，即等于理论磁能积。一般情况下退磁曲线不是直线， $(BH)_{\max} < \frac{1}{4}B_r^2$ ，对 NdFeB 磁体，VAC 公司提出了一个关系式：

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4} \frac{J_r^2}{\mu_0 \mu_{\text{rev}}}$$

当我们假定退磁曲线为一直线时，可以立即计算出上式。但实际情况是退磁曲线并不完全为直线，其上的小回线仍然是不可逆的。为此，我们建议采取另一公式：

$$(BH)_{\max} = \alpha \frac{B_r^2}{4}, 0 < \alpha \leq 1$$

此处， α 是一个与工艺因素有关的工艺参数，通常称其为“凸出度”。当 B 退磁曲线和 B 轴是 45° 夹角的直线时， $\alpha = 1$ ，即磁能积等于理论磁能积。若夹角非 45° ， $\alpha = 1/\mu_r$ ，和 VAC 公式相同。在生产实践中，控制工艺因素，达到粒度均匀，成分均匀，取向度良好并消除了表面效应，我们可以使 α 达到 0.97~0.99 的水平，相应的 μ_r 达到 1.01~1.03 的水平。

从前面的分析中，我们不难看出，在 NdFeB 生产工艺的两个基本公式中，只有取向度 A 和凸出度 α 分别与磁体在减磁过程和退磁过程中的磁畴反转，成核长大和畴壁移动等物理过程有关。主相的体积分数 ω 的大小取决于化学成分和冶炼工艺，比较单一。复杂的工艺问题被简化到两个工艺参数上，极大地方便了工艺的研究。在下文中，我们将专门论述影响各工艺参数的工艺因素，以期获得接近理论的退磁曲线，生产出最好的 NdFeB 磁体。

影响工艺参数的工艺因素

2014年4月

我们在钕铁硼生产工艺的两个公式中，引进了四个工艺参数，即取向度 A 、密实度 P 、主相的体积分数 ω 和凸出度 α 。使磁体的剩磁 B_r 和磁体的磁能积 $(BH)_{\max}$ 与磁性材料的内禀磁特性之一，即主相的饱和磁化强度 $4\pi M_s^0$ 之间有了定量关系，即： $B_r = AP\omega 4\pi M_s^0$ ， $(BH)_{\max} = \alpha B_r^2/4$ 。此外，在磁体的主相的体积分数 ω 和磁体的稀土含量 x （质量分数）之间建立了一个半经验公式 $\omega = (1 + \alpha) \cdot x_0/x$ 。这样所有的四个工艺参数都可以通过直接测量得到，因而磁体的磁特性除矫顽力之外都可以用 $4\pi M_s^0$ 计算出来。我们还指出取向度 A 和凸出度 α 的大小反映的正是减磁曲线和退磁曲线向理论曲线接近的程度，而这正与减磁过程和退磁过程中的磁畴转动，反向畴的扩张，成核场的大小、分布、表面效应等物理因素有关，因此，对影响它们的工艺因素的研究几乎就是工艺研究的全部，所以，这两个工艺参数的引进将大大地方便了对产品质量的分析，也点明了提高产品质量的工艺方向。使 Nd-Fe-B 磁体的生产由难变易。为了更进一步认识这四个工艺参数和在工艺过程中如何获取其最大值，我们下边将详细研究影响每一个工艺参数的工艺因素。

1 影响取向度 A 的工艺因素

首先，让我们研究一下影响取向度 A 的工艺因素，按定义，取向度 A 是磁体的剩余磁化强度 B_r 与该磁体的饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 的比值， $A = B_r/4\pi M_s$ 。所以， A 是可以通过磁性测量直接得到的。通过它可以控制工艺过程，稳定工艺并提高产品性能。从它的定义我们知道数值 $(1-A)$ 就是当磁体被某一外磁化场 (H_m) 磁化到磁饱和值 $(4\pi M_s)$ 后再降低外磁化场到零时，磁体的磁化强度下降到剩磁 (B_r) 这一过程中磁化强度减少的部分，也就是在减磁过程中，磁体被反磁化的那部分的数值（百分数）。所以 A 的值只能是 ≤ 1 。（图 1、图 2）。从技术磁化的角度讲，在这一物理过程中即有磁畴的转动过程，虽然是主要过程，但也不能忽视磁体中存在的一些反磁化核的形成长大以及充磁时没有消除的反向畴的重新扩张这两个过程。此外还要特别指出的是样品表面的状态对这两个过程的存在和大小有着重大影响，这是由于在进行磁测量时往往要将磁体经机械加工制成圆柱形或方柱形的样品，经机械加工后磁体表面产生很多微裂纹、残余应力以及氧化

点,它们提供了新的成核点和反磁化核以及局部退磁场。若不进行热处理消除机械力引起的裂纹,应力和表面氧化等造成的反磁化区域及区部退磁场,那么由于它们的存在将使测得的剩磁比“真实值”要低。而且直接测量得到的磁能积和可逆磁导率也都比“真实值”低很多。样品越小,表面的影响越大。对 NdFeB 磁体而言,这个由表面加工引起的退磁效应(表面效应)表现得更为突出。非常明显,对剩磁和磁能积的测量结果影响很大,在 NdFeB 的研究之初的几年内,很多人并不清楚其原因,没能够很快解决(包括日本住友在内的国内外同行),这一点可从他们当时发表的论文及磁体退磁曲线得到证明(在 B_r 附近出现的从第一象限开始的曲线突然下降(一个很大的下行“巴克豪森跳跃”),如图 1 和图 2 所示)。图 1 及图 2 的测量样品为作者在正海磁材时的样品,测量方法为该厂的 13ms 强脉冲测量装置,样品为 $\phi 3 \times 8$ 的圆柱体。图 1 为低矫顽力磁体,图 2 为高矫顽力磁体。图 1 由起始磁化曲线、减磁曲线(磁滞回线的第一象限部分)、退磁曲线(磁滞回线的第二象限部分)、磁滞回线第三象限部分(反向充磁和减磁)组成。 B_r 附近的大“巴克豪森跳跃”,起点 $H_n > 0$ 。图 2 为高矫顽力样品, B_r 附近的大“巴克豪森跳跃”,起点 $H_n < 0$ 。包头稀土研究院的 NdFeB 研究组,在研究 NdFeB 之初,就发现了这一问题,并指出其根源,称其为表面效应,同时发明了一种后烧工艺,用在高温下的再处理消除裂纹和氧化,解决了这一问题。这一“后烧”方法在后来的工艺发展中,特别是对加工后小尺寸产品性能的恢复上被广泛应用。总之,在研究影响取向度 A 的工艺因素时,除要考虑与外磁场取向有关的工艺因素外还要考虑到那些引起反向畴和反磁化核形成的因素,包括测量方法和样品的制备方法等。下边我们就分别研究影响取向度 A 的这些工艺因素及其正确的测量方法。

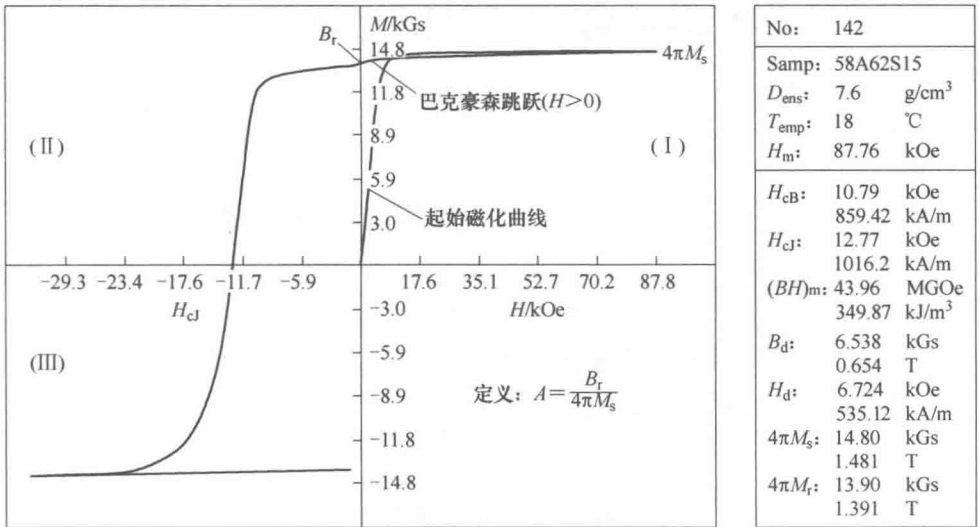


图 1 低矫顽力磁体磁化曲线

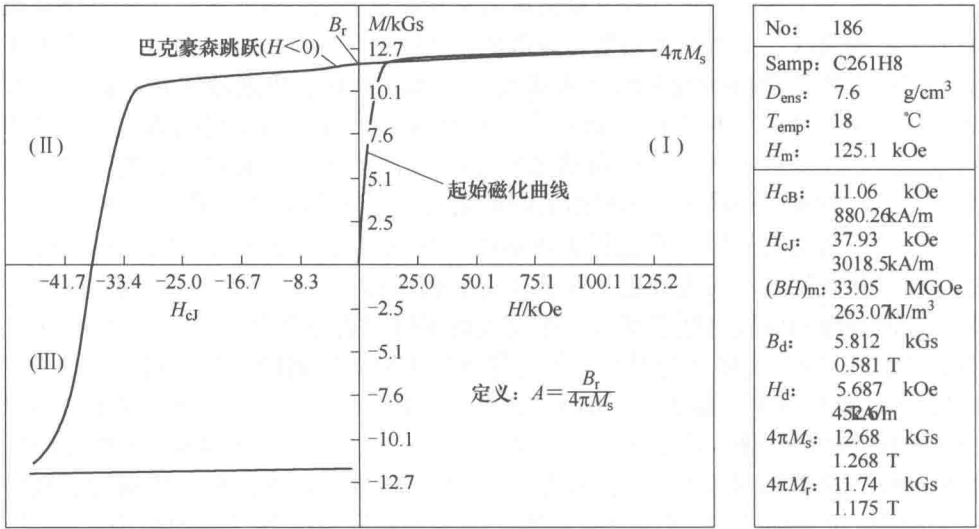


图 2 高矫顽力磁体磁化曲线

1.1 取向磁场 H_m 大小的选择

取向场 H_m 的大小是影响取向度 A 的主要因素，图 3 给出了一个 SmCo₅ 磁体

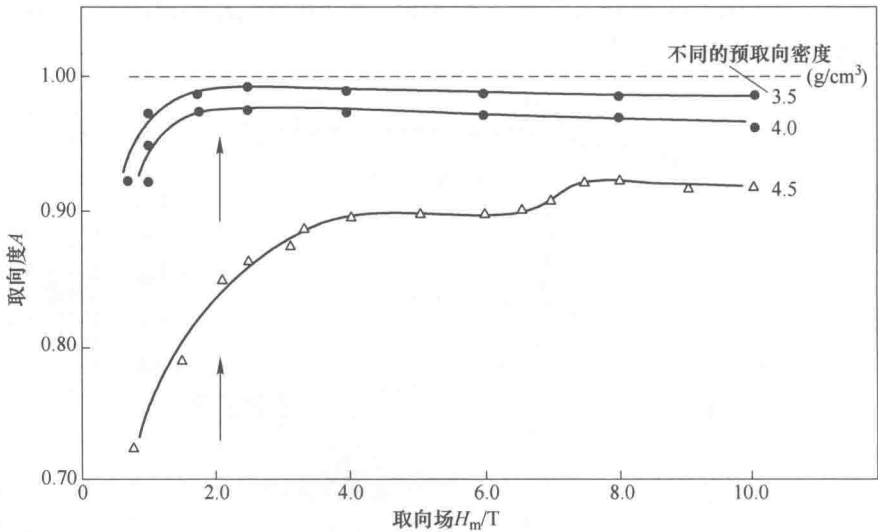


图 3 取向度 A 和取向磁场 H_m 的关系

(资料来自于 D. L. Martin and M. G. Benz, MMM 1992, 980)

的取向度 A 与取向场 H_m 的关系曲线, 从图中可以明显地看到, 当 $H_m > 2T$ 以后, 若继续提高 H_m 的值时, 取向度 A 的增加很小很不明显, 对提高剩磁和磁能积已没有实际意义。外磁场过大时, 由于产生磁畴转动, 反而使取向度下降。这个对 SmCo_5 磁体的规律与结论也适用于 NdFeB 磁体。究竟多大的 H_m 值合适, 没有唯一的标准, 但至少要大于一单个粉末所处地的局部场强 H_i 以及粉末之间的相互阻力, 达到每个粉末颗粒都能受到一个沿着取向方向的取向力, 并在取向方向上排列。实践表明, 对 NdFeB 磁体而言, H_m 应不小于 $2T$ 。

1.2 取向场的均匀性及其他

被取向的整个粉体应处于取向场的均匀区内, $\Delta H/H < 1\%$ 。通常, 取向场采用直流磁场, 但也有人采用振幅递减至零的强脉冲磁场, 由于涡流的关系, 后者最适合用于橡皮模成型的场合。此外, 还有取向场与成型压力之间的夹角问题, 即通常所说的等静压、平行压和垂直压等。等静压给出的取向度最高, 为 $0.97 \sim 0.99$, 平行压次之, 为 $0.95 \sim 0.97$, 垂直压最差, 约 0.9 左右。

1.3 粉末粒度的问题

首先要保证的是每个粉末颗粒是一个单晶, 即只具有一个易磁化方向。只有这样每一个粉末颗粒才会受到最大的磁场力矩, 所有粉末的易磁化轴沿外场方向排列。正因为如此, 工艺上就要求合金铸锭的主相晶粒尺寸不能小于粉末颗粒的尺寸。冶炼和磨粉这两个工艺就不能各干各的, 要互相照应。用了 strip casting 合金片后很多生产厂家发生了“水土不服”的问题, 就是这个原因。第二, 粉末粒度不能太大也不能太小, 由于外磁场对粉末的力矩与粉末的体积成正比, 小颗粒受到的取向力小, 再加上粉末的流动性也变差, 因此, 细粉不易取向。但粗粉不易获得单轴性, 取向性也不好。对 NdFeB 而言, 粉末的最大尺寸不应大于 $15\mu\text{m}$ 。图 4 给出了一个典型的粒度分布曲线。

1.4 粉末的形状, 松装比对取向度 A 的影响

若粉末形状接近圆形, 比较光滑, 没有尖棱尖角, 这样就可以减少粉末颗粒间的相互的阻力, 增加流动性, 有利于提高取向度 A , 和滚磨相比气流磨容易获得这样的粒度及其分布。松装比对取向度 A 的影响也很大, 松状粉末容易形成粉末间的“搭桥”现象, 造成粉末体内出现大大小小的空洞, 取向成型过程中容易造成局部取向度的变坏。合适的松装比以及取向成型前消除粉体内已形成的“桥”是工艺过程中必不可少的一步, 好的压机都带有这样的附件及相应的成型程序。这样不仅提高了取向度, 而且使最终磁体的均匀性也会变好。