

磁 功 能 材 料

孙光飞 强文江 主编



化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·



图书在版编目(CIP)数据

磁功能材料/孙光飞, 强文江主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9342-1

I. 磁… II. ①孙…②强… III. 磁性材料: 功能材料 IV. TM271

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 126788 号

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 14 字数 392 千字

2007 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

磁功能材料是指那些主要利用材料的磁性能和磁效应来实现对能量和信息的转换、传递、调制、存储和检测等功能作用的材料，它们广泛地被用于机械、电子、电力、通信和仪器仪表等领域，磁功能材料在国民经济发展中起着十分重要的作用，有人认为对磁功能材料的应用和消耗情况是衡量一个国家工业和技术发达程度的标志之一。

磁性材料可以说既古老又新颖。磁性材料的发现是十分久远的，它的应用如指南针创造了古代的文明。随着科学技术的进步，磁性材料的发展也很迅速，原有的一些传统材料性能在不断地改进和提高，同时，更多的新型磁特性和磁效应材料又在不断地大量涌现。本书介绍了目前国内外迅速发展的一些不同类型的磁功能材料的情况，供需要了解和从事磁功能材料的研究人员参考。

磁功能材料品种繁多，也有多种分类方法，本书主要是按材料的磁特性和磁效应功能以及用途，将磁功能材料分为软磁材料、硬磁材料、半硬磁材料、磁记录材料、磁致伸缩材料、磁控形状记忆合金、磁电阻材料、巨磁阻抗材料、磁光材料、磁卡效应材料、微波磁性材料、磁流体以及复合磁性材料。在内容的编排方面侧重于材料，因此有关磁性材料的基础理论没有单独作为章节论述，只是在介绍各类磁功能材料前结合该类材料所涉及和需要的磁性参量作了简要阐述，内容主要是按照材料的组成、结构、性能、制备和应用几方面展开的。

本书由孙光飞、强文江组织编写。参加编写工作的都是从事磁功能材料科学研究的专家。具体分工如下：强文江、张正义编写第1章，陈菊芳、孙光飞编写第2章、第3章，李守卫编写第4章，章复中编写第5章、第8章，高智勇编写第6章，黄宝歆编写第7章，龙毅编写第9章，乐志强编写第10章，韩志全、吴安国编写

第 11 章，吴建民编写第 12 章，孙爱芝编写第 13 章。章复中对其中一些章节进行了认真的审阅。祁毓俊、刘春伟、杨白、王浩颀、庞利佳以及胡权霞在文稿打印、绘图、修改和编排方面做了大量的工作。

磁功能材料内容极为广泛，新型的磁功能材料发展很快，文献资料浩如烟海，难以在本书中全面反映。由于编者的学识和水平有限，在内容的编排和阐述中的不妥之处在所难免，诚望专家和读者指正。同时，对书中所参考的文献资料的中外作者致以衷心的感谢！

孙光飞

2007 年 1 月于北京



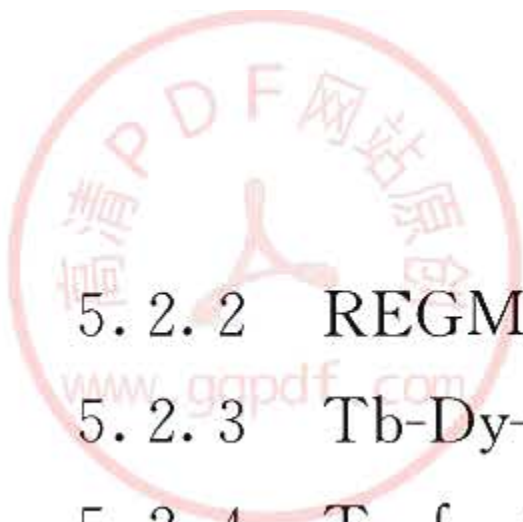
目 录

第 1 章 软磁材料	1
1.1 概述	1
1.1.1 矫顽力与磁导率	2
1.1.2 软磁材料及器件的损耗	3
1.1.3 软磁材料的发展与分类	6
1.1.4 软磁材料的磁性概况	7
1.2 铁基软磁合金	10
1.2.1 电工纯铁	10
1.2.2 Fe-Si 软磁合金	11
1.2.3 Fe-Al 与 Fe-Si-Al 软磁合金	16
1.2.4 Fe-Co 系软磁合金	16
1.3 Fe-Ni 系软磁合金	17
1.3.1 Fe-Ni 合金的基本性质	18
1.3.2 典型的 Fe-Ni 系软磁合金	19
1.4 非晶态及纳米晶软磁合金材料	25
1.4.1 非晶软磁合金	25
1.4.2 纳米晶软磁合金	26
参考文献	28
第 2 章 永磁材料	29
2.1 对永磁材料的性能要求	29
2.1.1 内禀磁性参量	29
2.1.2 技术磁性参量	30
2.2 永磁铁氧体	32
2.2.1 晶体结构与基本磁性	32
2.2.2 制备工艺	33
2.2.3 温度稳定性	35
2.3 铝镍钴永磁合金	37

2.3.1	铝镍钴永磁合金成分与相图	37
2.3.2	Spinodal 分解和磁硬化	38
2.3.3	铝镍钴永磁的制备与性能	40
2.4	稀土钴永磁合金	43
2.4.1	稀土钴永磁合金中的相与结构	43
2.4.2	稀土钴金属间化合物基本磁特性	44
2.4.3	稀土钴永磁合金矫顽力机制	47
2.4.4	RCo ₅ 系永磁材料	48
2.4.5	Sm ₂ Co ₁₇ 系稀土永磁合金	49
2.4.6	稀土钴永磁材料的制备	50
2.5	铁基稀土永磁合金	51
2.5.1	Nd-Fe-B 系永磁材料	51
2.5.2	Sm ₂ Fe ₁₇ N _x 永磁材料	60
2.5.3	纳米晶复合稀土永磁材料	63
2.6	可加工永磁材料	66
2.6.1	Fe-Cr-Co 永磁合金	66
2.6.2	Pt-Co, Pt-Fe 永磁合金	69
2.6.3	Mn-Al-C 永磁合金	70
2.7	永磁薄膜	72
2.7.1	永磁薄膜的制备和性能	73
2.7.2	双相纳米晶复合永磁薄膜	75
2.8	黏结永磁体	76
2.8.1	黏结永磁的特点	76
2.8.2	磁体的分类	77
2.8.3	黏结永磁的制造方法	77
	参考文献	82

第 3 章	半硬磁材料	84
3.1	淬火硬化钢	84
3.2	$\alpha \rightarrow \gamma$ 相变型合金	85
3.2.1	Fe-Co-V(Cr) 系合金	85
3.2.2	Fe-Mn 系合金	86
3.2.3	Fe-Ni 系合金	86

3.3	两相分离型合金	87
3.3.1	Fe-Ni-Al 系合金	87
3.3.2	Fe-Co-Mo (或 Fe-Co-W) 系合金	88
3.3.3	Fe-Cu 系合金	89
3.3.4	轧制织构-析出型	89
	参考文献	90
第4章	磁记录材料	91
4.1	磁记录的基本概念	91
4.1.1	磁记录介质的分类	93
4.1.2	磁记录介质的特点	94
4.2	磁记录介质的高密度化技术	96
4.2.1	提高位密度的途径	97
4.2.2	提高道密度的途径	100
4.3	磁头及磁头材料	101
4.3.1	纵向记录磁头	101
4.3.2	垂直记录磁头	102
4.3.3	磁阻磁头	104
4.4	磁记录介质材料	104
4.4.1	γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉	104
4.4.2	钴改性 γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉	106
4.4.3	CrO ₂ 磁粉	108
4.4.4	钡铁氧体磁粉	108
4.4.5	金属或金属合金磁粉	109
4.4.6	连续型薄膜磁记录介质	112
4.5	磁记录材料的新进展	113
第5章	磁致伸缩材料	116
5.1	磁致伸缩材料的发展概况	116
5.1.1	磁致伸缩效应	116
5.1.2	磁致伸缩材料的发展历程	117
5.1.3	(磁弹性) 磁致伸缩效应的起源和机制的简介	124
5.2	稀土磁致伸缩材料 (REGMM)	126
5.2.1	REGMM 的发展	126



5.2.2	REGMM 的晶体结构和性能	128
5.2.3	Tb-Dy-Fe 磁致伸缩材料的制备	135
5.2.4	Terfenol-D 复合材料	141
5.2.5	稀土-过渡族金属磁致伸缩非晶薄膜和 磁致伸缩多层膜	146
5.2.6	Terfenol-D 和 Galfenol 磁致伸缩材料的比较	153
5.3	磁致伸缩材料的应用	155
5.3.1	大功率发射型声呐	155
5.3.2	大功率超声换能器	158
5.3.3	动作器（执行器）和传感器	158
	参考文献	169
第 6 章	磁控形状记忆合金	173
6.1	磁控形状记忆合金的概念、定义及原理	174
6.1.1	基本概念	174
6.1.2	磁控形状记忆效应微观机制	174
6.2	磁控形状记忆合金的分类及相应特性	177
6.2.1	Ni-Mn-Ga 磁控形状记忆材料	178
6.2.2	Co-Ni 磁控形状记忆合金	193
6.3	存在的问题及改进	199
	参考文献	200
第 7 章	磁电阻材料	205
7.1	正常磁电阻（OMR）效应	206
7.2	各向异性磁电阻（AMR）效应	206
7.3	巨磁电阻（GMR）效应	208
7.3.1	多层膜	210
7.3.2	自旋阀 GMR 材料	214
7.3.3	纳米颗粒结构的 GMR 效应	216
7.3.4	隧道磁电阻（TMR）效应	219
7.4	庞磁电阻效应（CMR）	222
7.4.1	CMR 材料的晶体结构	223
7.4.2	CMR 材料的 Jahn-Teller（JT）效应	224
7.4.3	双交换作用	224

7.4.4	CMR 效应及其机理	225
7.5	巨磁电阻材料的应用	229
7.5.1	传感器	229
7.5.2	磁电阻读出磁头	230
7.5.3	自旋开关器件	231
7.5.4	磁性随机存储器 (MRAM)	231
7.5.5	全金属三极管	232
	参考文献	233
第 8 章	磁阻抗材料	235
8.1	巨磁阻抗效应的发现	235
8.1.1	近零、负磁致伸缩系数的非晶丝中的巨磁阻抗 (GMI) 效应	235
8.1.2	GMI 效应的基本概念	235
8.1.3	GMI 效应的测量	236
8.1.4	GMI 效应的表征和非晶丝的正、负 GMI 效应	237
8.1.5	非晶丝 GMI 效应产生的机制	239
8.2	非晶丝的主要类型及其相关的物理效应	241
8.2.1	非晶丝的制备工艺	241
8.2.2	非晶丝的三种主要类型	243
8.2.3	非晶丝的各种物理效应	244
8.3	GMI 材料	247
8.3.1	Co-Fe-Si-B 系 GMI 非晶丝	247
8.3.2	GMI 薄膜	255
8.3.3	纳米晶 GMI 合金丝和薄带	257
8.3.4	玻璃覆盖 GMI 材料和镀有软磁合金薄膜的 GMI 复合合金丝	264
8.4	GMI 非晶材料的应用和 GMI 微磁传感器	267
8.4.1	微型、高灵敏度、快速响应、低功耗 GMI 微磁传感器的开发和芯片化生产	267
8.4.2	GMI 传感器的应用	272
8.4.3	应力-阻抗 (SI) 效应和 SI 传感器	274
	参考文献	275

第 9 章	磁卡效应材料	278
9.1	磁制冷材料及其应用	279
9.1.1	磁制冷原理	279
9.1.2	磁卡效应的测量方法	282
9.1.3	室温磁制冷机	283
9.1.4	磁制冷工质	284
9.2	磁性蓄冷材料及其应用	290
9.2.1	磁性蓄冷材料的工作原理	290
9.2.2	磁性蓄冷材料选择原则	291
9.2.3	稀土磁性材料的蓄冷性能	293
	参考文献	296
第 10 章	磁光材料	298
10.1	磁光效应及其特征	298
10.1.1	光的基本概念	298
10.1.2	法拉第效应	300
10.1.3	科顿-莫顿效应	302
10.1.4	克尔效应	302
10.1.5	塞曼效应	304
10.2	磁光材料	304
10.2.1	磁旋光材料	304
10.2.2	磁光存储材料	324
10.3	磁光材料的应用	327
10.3.1	磁旋光材料的应用	328
10.3.2	磁光材料非互易性的应用	339
10.3.3	磁光存储材料的应用	344
	参考文献	345
第 11 章	微波磁性材料	348
11.1	微波铁氧体材料	348
11.1.1	旋磁介质和旋磁效应	348
11.1.2	微波铁氧体材料	352
11.1.3	微波铁氧体材料的制备工艺	359
11.1.4	微波铁氧体材料的应用	360

11.1.5 微波铁氧体材料的发展趋势 361

11.2 微波吸收材料 362

11.2.1 微波辐射的物理概念 362

11.2.2 微波吸收材料的基本原理 364

11.2.3 微波吸收材料的基本特征 366

11.2.4 微波吸收材料（简称为 RAM）的分类 370

11.2.5 微波吸收材料的制备 373

11.2.6 微波吸收材料的应用 385

参考文献 387

第 12 章 磁流体与磁流变体 388

12.1 磁流体 388

12.1.1 磁流体的基本概念 388

12.1.2 磁流体的分类 389

12.1.3 磁性粒子的种类及制备 390

12.1.4 基载液的选择 393

12.1.5 表面活性剂的种类及选择 394

12.1.6 磁性液体的主要特殊性能 395

12.1.7 磁性液体的主要应用 396

12.2 磁流变液 401

12.2.1 磁流变液的基本概念 401

12.2.2 磁流变液的组成 402

12.2.3 磁流变液的特性 403

12.2.4 磁流变液的制备 411

12.2.5 磁流变液的主要应用领域 412

参考文献 418

第 13 章 复合磁性材料 420

13.1 磁性复合材料的组成 421

13.1.1 基体 421

13.1.2 磁性材料 422

13.1.3 辅助成分 427

13.2 磁性复合材料的种类 428

13.3 磁性复合材料的主要制备方法 428

13.3.1 模压成型 429

13.3.2 注射成型 430

13.3.3 挤压成型 431

13.3.4 压延成型 432

13.4 几类主要的磁性复合材料及其应用 433

13.4.1 软磁复合材料 433

13.4.2 永磁复合材料 434

参考文献 435

第 1 章 软磁材料

1.1 概述

软磁材料在国民经济和日常生活中都具有十分重要和非常广泛的应用。例如，电力已经是我们的生产和生活中最为重要的能源，回顾电力工业在过去一个世纪中突飞猛进的发展，其基石是 20 世纪初问世的一种软磁材料——硅钢。直至今今天，硅钢仍然是用量最大的软磁材料。在代表科技发达程度的电子技术领域，软磁材料的应用更是随处可见。

软磁材料为强磁性的铁磁性或亚铁磁性物质，是具有易于被磁场磁化的特性的那些材料。软磁材料的总体特点是：有对于外加磁场的高灵敏性反应，磁导率很高。为此，希望材料的矫顽力尽量低。性能优异的软磁材料，矫顽力一般都低于 100A/m 。另外，人们一般都希望软磁材料具有高的饱和磁感应强度。又因为软磁材料许多情况下应用于交流电磁场中，此时，磁性材料的损耗也成为其一个非常重要的性能指标。

软磁材料在使用时几乎无一例外地都要处于外加磁场中，被外加磁场磁化。用来使软磁材料磁化的外加磁场通常称作磁化场。磁化场应用有两类：磁化场不随时间变化或者变化频率很低时的直流应用；与磁化场随时间变化频率比较高的交流应用。在交流应用场合下，根据磁场的交变频率的高低，还可划分为低频（尤其是工频）应用和高频应用。另一方面，根据磁化场最大值的高低，分为弱磁场和强磁场两种基本应用场合。不同的应用场合下，对材料的特性提出不同的要求。

以下首先介绍软磁材料的矫顽力与磁导率、损耗及其影响因素，之后，根据软磁材料的典型性能指标进行简单概括总结。

1.1.1 矫顽力与磁导率

软磁材料的磁导率 $\mu=B/H$ ，式中 H 与 B 分别表示磁场和磁性合金的磁感。磁导率 μ 与真空磁导率 μ_0 之比称作相对磁导率 μ_r ，即 $\mu_r=\mu/\mu_0$ 。磁导率一般都随着磁化场强度的不同而改变。对于弱磁场应用场合，软磁材料的初始磁导率 μ_i 是最为重要的性能指标，而应用于较高磁场的软磁材料，则需要其最大磁导率 μ_m 高，它们是表征软磁材料磁导率的主要性能指标。在较高频率的交流电磁场中，还常用到有效磁导率 μ_e 。

软磁材料对于磁化场响应的灵敏度，经常通过其在一系列不同磁化场下的磁感应强度来表达，如 B_5 表示磁化场为 5A/cm （即 500A/m ）下的磁感应强度。关于这个性能指标的表达方式，在有些书籍和文献中，以 A/m 为单位的磁化场作为下脚标，提供性能数据。如：用 B_{500} 给出 500A/m 的磁化场下的磁感应强度值。后一种方式更好地体现了 SI 单位制。但是，根据磁化场与相应的磁感应强度数值的量级，大家不难进行区分、辨别。

软磁材料的矫顽力，取决于磁畴壁移动的阻力。影响磁性材料矫顽力的因素包括材料自身的内禀磁特性和材料的微观组织两个方面。一般而言，软磁材料的矫顽力与其磁导率成反比，即矫顽力升高，初始磁导率及最大磁导率均降低。

软磁材料中，对矫顽力具有决定性影响的内禀磁性参量为材料的磁致伸缩系数 λ_s 和晶体材料的磁晶各向异性。

磁性材料被磁化时，存在磁致伸缩现象，即其形状和线性尺寸发生变化，饱和磁致伸缩系数 λ_s 常被用来表示磁化到饱和时线性尺寸的相对变化。这种尺寸变化与应力 σ 相耦合构成磁弹性能。材料可能因为宏观的外部载荷作用，或微观的内部交互作用而产生各种形式的不均匀应力，此时，磁弹性能就会对畴壁移动形成阻碍，对原子磁矩的转动也形成阻力。在软磁材料中，为了降低矫顽力，获得高磁导率，应当尽量降低 λ_s 的绝对值。如果能将材料的 λ_s 降低到接近于 0，就可以使其磁性能不再受应力的影响。材料的 λ_s 可通过改变材料的化学成分来进行调整。

晶体材料的磁晶各向异性反映了晶体材料中沿着不同的晶体学

方向磁化的相对难易程度，沿着不同的晶体学方向进行磁化直到饱和所需要的磁化功不同。在软磁材料中，为了获得低矫顽力和高磁导率，希望其磁晶各向异性尽量低，该能量随着晶体结构的对称性提高而降低，同时与材料成分密切相关。良好的软磁材料，其晶体结构无一例外的都是立方系结构，而非晶态材料中各方向上原子排列的宏观差异已不复存在，因此其宏观磁晶各向异性消失。

另一方面，磁性材料的矫顽力对于材料的微观组织也非常敏感。磁性材料的磁化过程一般通过畴壁的移动来实现。材料中的多种缺陷与畴壁存在交互作用，因此对畴壁移动形成阻力。如空位、杂质原子、位错等都会造成局部晶格畸变、形成小范围的应力场，通过磁弹性能影响畴壁能 γ 的大小。各种界面（晶界、相界、孪晶界等）对于畴壁的移动都会形成阻力。在非晶软磁薄带中，甚至带子表面的凹凸起伏等也都会有显著的影响。非磁性夹杂物处于畴壁中间时，可减小畴壁的面积，从而降低总的畴壁能量。理论分析计算表明，当杂质颗粒的尺寸与软磁材料中畴壁厚度相当时，对磁性能的不利影响最严重。另一方面它还会改变材料中局部的磁畴结构，影响磁畴壁的面积等。在畴壁移动过程中，相对于这些缺陷位置的变化，使相应的交互作用能量发生变化，从而构成畴壁移动和材料磁化的阻力。材料的壁移矫顽力，是磁化时驱动畴壁移动、克服最大阻力所需的磁场力。通过理论分析计算，人们得到了一系列磁性材料的矫顽力与各种晶体缺陷的理论关系。

为了降低软磁材料的矫顽力，从材料的微观组织方面着手，应当尽量减少各种缺陷密度，以降低畴壁钉扎点的密度。具有良好磁性能的软磁材料，其微观组织特征为单相、纯净、均匀、缺陷少。

在某些比较特殊的情况下，原子磁矩的一致转动会成为软磁材料磁化的主要机制。此时，材料的相对初始磁导率为：

$$\mu_i = 1 + \frac{\mu_0 M_S^2}{2K_{\text{eff}}} \tag{1-1}$$

式中 K_{eff} ——有效各向异性常数。

1.1.2 软磁材料及器件的损耗

软磁材料及其磁化线圈的总体损耗由两部分组成，即励磁线圈

的电阻损耗和作为铁芯的软磁材料产生的损耗。人们将这两种损耗分别称为铜损和铁损。

与磁性材料（经常作为铁芯）有关的铁损主要由磁滞损耗 P_h 、涡流损耗 P_e 和剩余损耗 P_c 组成。即

$$P = P_h + P_e + P_c \tag{1-2}$$

磁性材料铁损的一种表达方式是用电场循环一周过程中单位体积的软磁材料所消耗的能量来表示，单位是 J/m^3 ；另一种常用方式是用损耗功率来表示，其意义是单位时间内单位质量的软磁材料所消耗的能量，此时的单位是 W/kg 。

软磁材料的磁滞损耗，是磁化过程中磁感应强度的变化滞后于磁场、形成磁滞回线而产生的损耗，是静态损耗。起因是在软磁材料内畴壁移动过程中需要克服各种内部阻力。磁滞回线所包围的面积是单位体积的软磁材料在磁场的一个交变周期中因磁滞所消耗的能量。磁滞损耗的特点是单周损耗，与磁场的交变频率无关，损耗功率与频率的一次方成正比。 P_h 可表示为：

$$P_h = Sdf \tag{1-3}$$

式中 S ——磁滞回线的面积；
 d ——软磁材料的密度；
 f ——磁场的交变频率。

代表磁性材料在一个磁场交变周期内磁滞损耗的面积 S ，与交变磁场的幅值 H_m 以及对应的磁感应强度的幅值 B_m （又称最大磁感应强度）有关。磁滞损耗功率与最大磁感应强度之间的经验关系为：

$$P_h = f\eta B_m^n \tag{1-4}$$

式中 η ——常数。

磁滞损耗功率正比于磁场的交变频率，与最大磁感 B_m 的 n 次方成正比， n 的数值一般在 $1\sim 2$ 之间，实践证实，在中、高磁场下， n 大约为 1.6 。

降低磁滞损耗的方法是减小软磁材料的矫顽力，来减小磁滞回线的宽度。具体措施包括一般的降低矫顽力的方法，如控制杂质元素、添加合金元素、进行适当的热处理等。在软磁材料的发

展过程中，人们针对各种具体的软磁材料开展了大量的实验研究，获得了非常丰富的数据。另一方面，利用晶体材料的磁晶各向异性所显示的在不同晶体学方向上的磁性能之间的差别，通过生产过程的控制，获得易磁化方向沿同一个方向一致排列的组织，并且使软磁材料在应用中沿着该取向方向进行磁化，也可以显著降低磁滞损耗，从而充分发挥材料在特定晶体学方向上的优异磁性能。

涡流损耗是软磁材料在交变磁场中应用时的另一项重要损耗。软磁材料受到交变磁场的作用，其磁化强度或磁感应强度发生变化。根据电磁感应定律，磁性材料内部磁通量的变化，必然诱发内部感应电动势。对于电阻率很低的金属及合金软磁材料，会由此产生非常明显的涡流并产生焦耳热，由此导致显著的涡流损耗。厚度为 l 的片状软磁材料中的涡流损耗功率可以根据下式计算：

$$P_e \propto \frac{f^2 B_m^2}{\rho} l^2 \tag{1-5}$$

这里的关系显示：涡流损耗与磁场频率的二次方成正比，与软磁材料的电阻率 ρ 成反比。同时，与软磁材料垂直于磁场或自身磁化方向上的最小几何尺寸 l 的平方成正比。

为了减少涡流损耗，可以采取如下措施。

① 提高软磁材料的电阻率 如 Fe-Si 合金中，合金元素 Si 的重要作用之一是显著提高合金的电阻率，在高频下使用的软磁材料主要是高电阻率的软磁铁氧体（陶瓷类材料）。

② 减小软磁体的厚度 t 比如，变压器、电机铁芯中使用 Fe-Si 合金时，总是将合金制成厚度很小的片，叠层使用，层间添加绝缘物质。

③ 细化磁畴 使软磁材料使用过程中磁化的微观均匀性提高，减少局部磁通的大幅度变化造成的局部涡流增大，也可以达到降低整体涡流损耗的目的。

软磁材料总体损耗中扣除磁滞损耗与涡流损耗之后剩余的损耗就是剩余损耗。剩余损耗产生的原因包含三个方面。第一方面是所谓的李希特（Richter）效应导致的损耗，源自磁性材料中各种间

隙原子在磁化过程中发生扩散导致的磁滞后；第二方面是所谓的约旦（Jordan）效应，造成磁化过程的磁后效；第三方面是磁性材料在动态磁化过程中发生的铁磁共振。这三种磁现象造成的剩余损耗随磁场频率、温度等条件而变化，而且，在不同的磁化场强度下，它们在总的铁损中所占的比例不同。另外，如果从宏观均匀磁化角度出发，计算材料的涡流损耗，所得理论结果与材料中实际的涡流损耗之间也存在一定差别，有时它也被计入剩余损耗中。原因是软磁材料内部的磁化强度的变化不均匀，导致微观局部涡流不同，这种不均匀性也增加了材料的实际涡流损耗。

由于软磁材料在交变磁场中产生的损耗与磁场的频率、磁场的最大值等因素密切相关，因此，在比较不同材料的损耗时，需要给出这些磁场特征值。实际中，铁损的表示方法中以下脚标给出最大磁感应强度 B_m 和磁场交变频率 f 在工频下，最大磁感应强度为 1.5 T 的情况下材料的损耗记作 $P_{1.5/50}$ 。

1.1.3 软磁材料的发展与分类

人类使用磁性材料的历史非常悠久，其典型代表是我国古代四大发明之一的指南针中使用的磁石——天然的 Fe_3O_4 材料。今天我们已经很少使用天然的材料，而大规模生产使用非天然磁性材料，就软磁材料来说，至今约有一百多年的历史。其中，最早人工生产的软磁材料是金属及合金，开始于 19 世纪。一般以 1885 年 Ewing 发表关于纯铁磁性的研究成果，作为软磁材料的产生标志。同年，Westinghouse 发明了交流发电及电力传输方法。19 世纪末，Hadfield 成功地冶炼出 Fe-Si 合金，对电力工业的发展起到关键性的促进作用。时至今日，该合金仍为用量最大的软磁合金，处于无法替代的地位。

目前工程上广泛使用的软磁材料可以分成软磁合金和软磁铁氧体两大类。

20 世纪 70 年代，人们已经研究开发出铁系合金（低碳钢、工业纯铁、Fe-Si 合金、Fe-Al 合金等）、Fe-Ni 系合金和 Fe-Co 系合金，它们都是具有传统晶态结构的材料。随后，人们开发研制出性能优异的非晶态和纳米晶软磁合金。

软磁铁氧体发现于 20 世纪 30 年代。软磁铁氧体可以分为尖晶石型和石榴石型两大类。前者的化学组成通式 MFe_2O_4 (或 $MO \cdot Fe_2O_3$)，典型的铁氧体软磁材料包括 Mn-Zn、Ni-Zn 等铁氧体材料，其中的 M 为 2 价金属离子，常见的包括 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 等，而其中的 Fe 为 3 价离子。这类铁氧体因为都具有尖晶石晶体结构而得名。石榴石型软磁铁氧体的化学组成通式 $M_3Fe_5O_{12}$ (或 $3M_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$)，其中 M 是一种 3 价的稀土离子，如 Y^{3+} ，故这类铁氧体又称稀土铁氧体。铁氧体软磁材料具有非常高的电阻率，在交流电磁场中产生的涡流损耗非常低 [参见式(1-5)]，适合于在高频磁场中应用，因此对于无线通信、电子技术的发展起到极大的促进作用。其中，石榴石型稀土铁氧体电阻率更高，常用作微波器件。

1.1.4 软磁材料的磁性概况

以下根据软磁材料的不同磁性能指标，对各种软磁材料进行对比分析，希望有助于了解各类软磁材料的突出特点。

(1) 饱和磁感应强度 软磁材料的饱和磁感应强度，表达了该材料中最大能够“导通”的磁通密度。合金应具有高饱和磁感 B_s ，以减少软磁材料用量，有利于降低磁性器件的铁损，并可节约其他材料（如线圈铜导线等）、减小设备体积、降低设备的成本。

材料的饱和磁感应强度，主要取决于其化学成分和原子空间排列情况（对于晶态材料，也就是其晶体结构）。但是，对于含有非磁性相的软磁材料器件（如磁粉芯），还要考虑非磁性杂质的稀释作用。典型的软磁材料的饱和磁感应强度的大致情况如下。

不考虑低温下稀土金属的情况，Fe-Co 合金在钴的质量分数为 35% 时， B_s 最高达到 2.43T，为目前所有磁性材料中的最高值，也是符合 Pauling-Slater 关系的 3d 过渡族金属合金中饱和磁感的最高值（最近，人们在多层薄膜材料以及 $Fe_{16}N_2$ 薄膜材料中获得了更高的饱和磁感强度）。这种高饱和磁感的特性是 Fe-Co 系软磁合金的突出特点。考虑到高磁导率的要求，我国典型的高饱和磁感软磁合金为 Fe-49%Co-2%V（质量分数），称 1J22 合金。

纯铁的饱和磁感在室温下达到 2.16T，比 Fe-35%Co 合金低约

10%而居其次。Fe-Si 合金再低大约 10%（在 2T 左右）。该合金的饱和磁感应强度随着合金中硅含量的增加而降低。

镍是软磁合金中品种最多的 Fe-Ni 合金的基本组成元素。但是，纯镍的饱和磁感很低，仅为 0.6T。Fe-Ni 软磁合金中，饱和磁感在 Fe-50%Ni 合金（质量分数）中达到 1.6T 的极大值；而含有更高比例的镍，从而具有高磁导率、低矫顽力的坡莫合金，其饱和磁感一般在 0.7~1.0T 之间，并随着镍含量的变化而改变。

非晶态软磁合金根据化学成分可分为三类，它们的饱和磁感范围是：铁基合金 1.4~1.8T，Ni-Fe 合金 0.75~0.85T，而 Co 基合金 0.4~1.2T。

磁粉芯的饱和磁感依赖于所使用的软磁粉末类型及其体积分数，典型数值为 0.5~1.9T，可以有很大的变化幅度。

软磁铁氧体材料的饱和磁感为 0.2~0.5T。由于铁氧体材料为亚铁磁性，材料内部原子磁矩存在着互相抵消现象，因此，对外表现出的饱和磁感明显低于金属及合金材料。

(2) 矫顽力与磁导率 表 1-1 和表 1-2 中，给出了一些典型的软磁材料的矫顽力与磁导率的数据。我们看到：目前磁性能最佳的软磁材料为非晶态的 Co 基合金。该合金的非晶态结构，使得其宏观上磁晶不显示各向异性，其磁致伸缩系数也非常接近于零。因此，它的矫顽力最低，达到约 1mA/cm(0.1A/m)。相应地，其起始磁导率最高，达到 150000。就矫顽力与磁导率而言，属于具有优异软磁性能的软磁合金，其次就是含镍较高的 Ni-Fe 坡莫合金了。铁硅合金的磁性能与用作软磁材料的纯铁相近，而磁粉芯的矫顽力较高、磁导率很低。软磁铁氧体的这两项性能指标也比较低。

表 1-1 典型材料的矫顽力

材 料	矫顽力/(A/cm)	材 料	矫顽力/(A/cm)
Co 基非晶	约 0.001	Si-Fe、软磁纯铁	0.1~1
高镍 Ni-Fe 坡莫合金	0.005~0.01	软磁铁氧体	0.05~10
中镍 Fe-Ni 合金	0.05~0.3	Fe 和 Ni-Fe 的磁粉芯	1~10

表 1-2 典型材料的起始磁导率

材 料	起始磁导率	材 料	起始磁导率
Co 基非晶	150000	软磁纯铁	1000
75 %Ni-Fe	100000	工业纯铁及钢	100~300
50 %Ni-Fe	10000	磁粉黏结体	5~250
3 %Si-Fe	1500		

(3) 电阻率与损耗 软磁材料在交流磁场中应用时，面临的重要问题是铁损问题，而损耗组成部分之一的涡流损耗与材料的电阻率密切相关。因此，电阻率和铁损成为重要的被关注的问题。表 1-3 中给出了典型的软磁材料的电阻率。工频与中频下软磁材料的损耗在表 1-4、表 1-5 中给出。

表 1-3 典型的软磁材料的电阻率

材 料	电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$	材 料	电阻率/ $\Omega \cdot \text{m}$
电工纯铁	0.097×10^{-6}	Fe-16 %Al	1.50×10^{-6}
Fe-3 %Si, 热轧	0.47×10^{-6}	Fe-9.6 %Si-5 %Al	$>0.8 \times 10^{-6}$
Fe-6.5 %Si	0.70×10^{-6}	Fe ₇₉ Si ₉ B ₁₃ 非晶	1.37×10^{-6}
Fe-50 %Ni	0.45×10^{-6}	磁粉芯	$10^{-2} \sim 10^4$
Fe-36 %Ni	0.70×10^{-6}	高饱和磁感 Mn-Zn 铁氧体	6.0~9.0
Fe-79 %Ni-4 %Mo	0.55×10^{-6}	高磁导 Mn-Zn 铁氧体	0.15~1.0
Fe-49 %Co-2 %V	0.40×10^{-6}	Ni-Zn 铁氧体	$10^4 \sim 10^5$

注：金属及合金的电阻率常以 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 为单位给出， $1\Omega \cdot \text{m}=10^8\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1-4 工频损耗 ($B_m=1\text{T}$, $f=50\text{Hz}$, 厚度 $d=0.2\sim0.5\text{mm}$)

材 料	损耗/(W/kg)	材 料	损耗/(W/kg)
电工纯铁	5~10	50 %Ni-Fe	0.2
3 %Si-Fe, 热轧	1~3	Fe ₇₈ (B,C) ₂₂ 非晶	0.1(厚度 0.03mm)
3 %Si-Fe, 冷轧取向	0.3~0.6		

表 1-5 中频损耗 ($B_m=0.2\text{T}$, $f=20\text{kHz}$, 厚度 $d=0.025\text{mm}$)

材 料	损耗/(W/kg)	材 料	损耗/(W/kg)
3 %Si-Fe	50	(Co, Fe, Mo) ₇₃ (B, Si) ₂₇ 非晶	3
65 %Ni-Fe	18	Fe ₇₆ (B,C) ₂₄ 非晶	8
75 %Ni-Fe	8	80 %Ni-Fe 磁粉芯	30

该表数据显示，电工纯铁具有非常低的电阻率，不适合于在交流磁场中应用。Fe-Si、Fe-Ni、Fe-Al、Fe-Co 系软磁合金的电阻率一般都比纯铁高出数倍，其中，Fe-16%Al 合金达到 $150\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。而非晶态合金的电阻率一般都在 $100\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以上，明显高于一般的晶态合金。磁粉芯中混入绝缘性很好的电介质，并且尽量将合金粉末包覆起来，实现隔离，体积电阻率提高得非常显著，并且可以在很宽的范围内变化。软磁铁氧体的电阻率比金属及合金高出数个数量级，其中，Ni-Zn 铁氧体比 Mn-Zn 铁氧体又高出 4 个数量级以上，因此，软磁铁氧体适用于高频电磁场中，也无需像金属合金那样制成薄片或带材，尤其 Ni-Zn 铁氧体可以用于更高频率下。

1.2 铁基软磁合金

铁基软磁材料，是指以铁为主要组成元素的软磁合金（这里不包括非晶态的新型铁基软磁合金）。主要有电工纯铁、铁硅合金（硅钢）、铁铝合金、铁硅铝合金。这类软磁合金发展早，至今在工频、尤其是强磁场条件下的工程应用中仍占据主导地位。

1.2.1 电工纯铁

工业纯铁主要组成元素是铁，常存元素碳的质量分数不高于 0.04%。另含一些难于完全去除的杂质，如氮、氢、氧、硫、磷等。此外，还有一些冶炼过程中加入的少量元素的残留，包括脱氧用的 Al、Si 等，以及特别加入的少量合金元素，如锰、镍、铬、铜等。工业纯铁作为软磁材料，突出特点是：饱和磁感高（室温下达 2.16T），资源丰富、价格低廉；其电阻率低，室温下约为 $10\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，这限制了它主要用于直流场中，如直流电机和电磁铁的铁芯及轭铁等。用作软磁材料的电工纯铁的磁性能见表 1-6。

电工纯铁的软磁性能主要受其中碳、氮等间隙原子的影响，原因是杂质原子的局部应力场与材料的磁致伸缩发生交互作用。如果通过去除杂质退火处理降低其含量，纯铁的初始和最大磁导率均可大幅度提高。此外，氧化物、氮化物、碳化物等夹杂对畴壁的移动也有很大的阻碍作用，从而使磁导率下降。

这些杂质元素的另一种不利影响是造成磁时效，表现为使用过

表 1-6 电工纯铁的磁性能

磁性等级	牌号	H_c 最大值 /(A/m)	μ_m 最低值	不同磁场下磁感应强度最低值/T				
				B_5	B_{10}	B_{20}	B_{50}	B_{100}
普通	DT3、DT4 DT5、DT6	95	6000	1.40	1.50	1.62	1.71	1.80
高级	DT3A、DT4A DT5A、DT6A	72	7000					
特级	DT4E、DT6E	48	9000					
超级	DT4C、DT6C	32	12000					

程中材料的磁导率随时间发生较大幅度的下降。原因是高温冶炼时杂质元素溶入纯铁，冷却到室温下处于过饱和状态，室温或稍高温度下使用时发生时效，析出非常弥散、细小的碳化物和氮化物，对畴壁形成较强烈的钉扎。为了减弱和消除磁时效，在纯铁生产过程中，尽量将碳、氮控制在较低水平，并加入少量铝，使之与碳、氮结合成化合物，降低固溶态的碳、氮原子含量。将合金在使用前进行人工时效处理，是有效提高磁性能长期稳定性的另一种重要方法。一般采用在 100℃ 下保温 100h 的处理工艺。

用作软磁材料的工业纯铁一般由平炉或转炉冶炼，经充分脱氧镇静（DT3、DT4 用铝，DT5、DT6 用铝和硅），用锰脱硫。加工成型的元器件，在 860~930℃ 之间进行消除应力退火。

1.2.2 Fe-Si 软磁合金

(1) 概述 作为软磁材料的 Fe-Si 合金，又称硅钢或矽钢，是用量最大的软磁材料，其产量为总钢产量的 1% 左右。硅钢主要用于工频交流电磁场中，多数情况下是强磁场。为降低涡流损耗，一般轧制成薄片，主要产品厚度为 0.35mm 和 0.5mm 两种，常称硅钢片，又称电工钢带。

通过加入合金元素硅，该软磁合金具有数倍于电工纯铁的电阻率，同时，内禀磁特性的改善以及取向合金中的织构大幅度降低了磁滞损耗，成为历史上第一种可以经济地应用于交变强磁场中的软磁材料，使电力的普遍应用成为现实。

与此前人们在电力方面使用的纯铁片相比，Fe-Si 合金性能改

进的根本原因是硅的存在。硅在纯铁中有很大的固溶度，形成置换固溶体，它属于体心立方晶格。硅使合金电阻率显著升高。在硅含量不大于 6% 时，合金的电阻率 ρ 与 $w(\text{Si})$ 之间的关系可近似表达为：

$$\rho = \rho_{\text{Fe}} + 1150 \cdot w(\text{Si}) \tag{1-6}$$

式中 ρ 、 ρ_{Fe} ——合金及纯铁的电阻率， $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，后者的数值为 9.7；
 $w(\text{Si})$ ——合金中硅的质量分数。

根据式(1-5)，这种影响将显著地降低合金的涡流损耗 P_e 。

硅加入到铁中，显著降低磁晶各向异性。纯铁的磁晶各向异性常数 K_1 为 46.0kJ/m^3 ，而 $w(\text{Si})$ 为 3.06% 和 $w(\text{Si})$ 为 5.38% 的合金，该常数分别下降到 36.5kJ/m^3 和 24.0kJ/m^3 。铁中加入硅，磁致伸缩系数 λ_s 也明显降低，当 $w(\text{Si}) = 6.5\%$ 时，Fe-Si 合金在 $\langle 100 \rangle$ 方向上 $\lambda_s = 0$ ，而 $\langle 110 \rangle$ 方向上 λ_s 也接近于零。硅对于合金的内禀磁特性的这两种影响，综合体现为硅使合金矫顽力减小、最大磁导率提高，从而显著降低了合金的磁滞损耗 P_h 。

但是，硅使合金的饱和磁感 B_s 下降、居里点 T_c 降低。同时，硅严重降低合金的塑性变形能力。硅的质量百分比达到 5% 的合金，室温下延伸率已降至 0。为保证合金具有足够的塑性和进行加工成型，不得不限制硅含量，使之低于磁性达到最佳值的含量。

(2) Fe-Si 软磁合金 目前硅钢片的工业产品主要有四类：热轧、冷轧无取向、冷轧单取向和电讯用无取向冷轧硅钢片。

热轧硅钢片是 Fe-Si 软磁合金问世后最早的产品。由于采用热轧技术，合金中硅的最大添加量（质量分数）可以达到 4.5%。但是，热轧产品有两个重大缺陷：损耗高，钢板表面质量差。因此，在一些技术先进的国家热轧技术已经被淘汰。

硅钢片的生产由热轧向冷轧转化，是该材料的第一次重大技术进步。冷轧硅钢片产品的饱和磁感高、磁滞损耗低，使用过程中的能耗低。同时，板材厚度精确、均匀，表面质量好，可提高制品中磁性材料的填充系数，还可通过改善冲裁工艺性能提高材料利用率。但要求生产设备投资大、工艺较严格。同时，冷轧硅钢中硅的

质量分数限定在 3.5% 以下。我国在“十五”期间投入了大量资金，大力发展冷轧硅钢片，同时大幅度减少热轧硅钢的生产。

无取向冷轧硅钢片，主要用于电机制造，也称冷轧电机硅钢片（带）。该材料实际上并非完全各向同性。这类软磁合金中，硅含量一般控制在较低的范围内，在 0.5%~3% 之间，控制在较低的范围内，目的是使合金保持高饱和磁感。

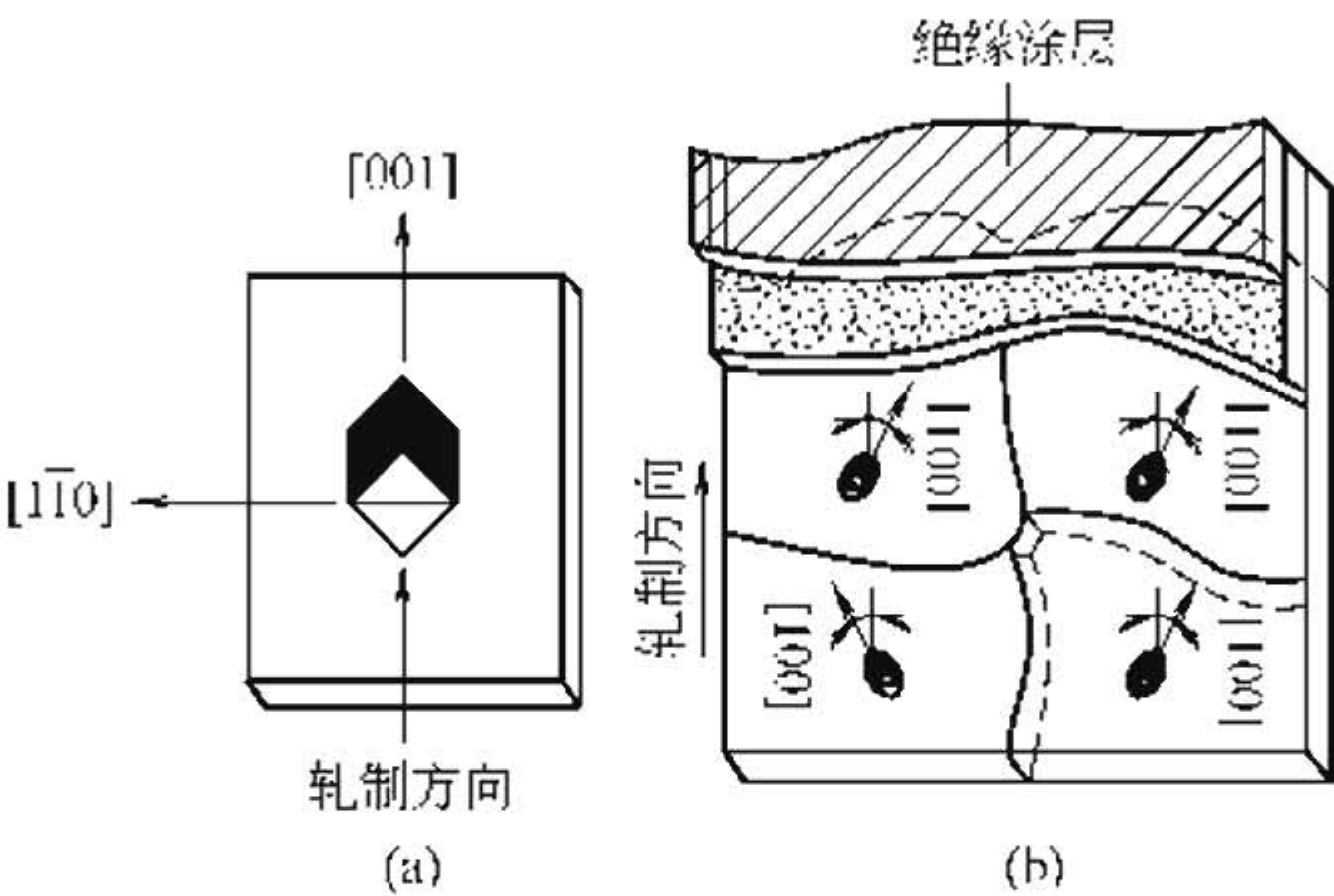


图 1-1 Goss 结构的理想晶粒取向状态示意图

1934 年戈斯（Goss）发表了通过二次冷轧获取戈斯结构的取向硅钢的专利技术，成为硅钢生产的第二次重大技术进步。Fe-Si 合金的易磁化方向是 $\langle 100 \rangle$ ，难磁化方向是 $\langle 111 \rangle$ 。戈斯结构为 $\{110\} \langle 001 \rangle$ ，即合金的易磁化方向 $\langle 001 \rangle$ 沿着钢带的轧向择优排列，而轧制平面，即钢带的带面平行于合金的 $\{110\}$ 晶面，如图 1-1 所示。具有这种结构的取向硅钢，磁性能呈现明显的各向异性，图 1-2 给出了这种磁性能与损耗的各向异性。由于轧向为易磁化方向，沿着钢带的轧向进

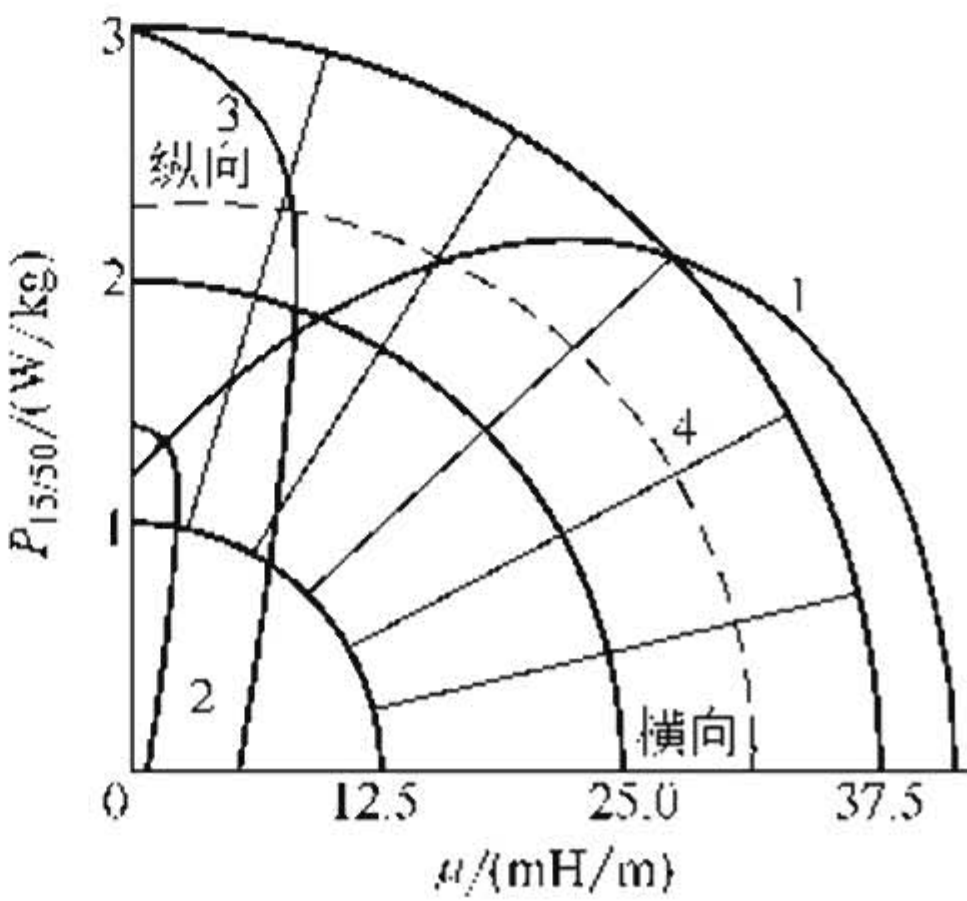


图 1-2 冷轧单取向硅钢（实线）与 4%Si 热轧硅钢（虚线）在相对于轧向的各方向上性能的对比
1、3 线为 $P_{15/50}$ ，2、4 线为 $B=1.0\text{T}$ 时的绝对磁导率



行磁化，可以显著降低材料的磁滞损耗，从而使铁损明显低于无取向产品，由此可产生显著的经济效益。在使用冷轧单取向硅钢时，可以沿着钢带的轧制方向剪成条带，然后卷绕成铁芯，从而对其各向异性进行合理利用。

通过二次冷轧获取单取向硅钢片（带）的生产技术已经得到了广泛的应用。产品主要用于变压器铁芯，习惯上又称作冷轧变压器钢带。综合考虑硅对于合金性能的影响，国产冷轧单取向硅钢中硅的质量分数在 2.5%~3.5% 之间，比冷轧无取向硅钢略高。日本生产的冷轧变压器钢带中硅的质量分数为 3%~5%。

硅钢生产的第三次技术进步是 1964 年日本人发明，在新日铁和川崎制铁公司进行生产的一次冷轧取向硅钢生产工艺。它简化了戈斯织构取向硅钢的生产工艺，产品的 B_0 也达到了更高的水平。其商业产品命名为 HI-B，代表高磁感取向硅钢。

Fe-Si 合金通过冷轧获得的戈斯织构，并非冷轧变形织构。热轧硅钢板经 70% 压下率冷轧后，变形织构主要是三种类型： $\{110\} \langle 001 \rangle$ 、 $\{112\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 和 $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$ 。将合金再次冷轧，其中 $\{111\} \langle 11\bar{2} \rangle$ 变形织构的强度显著提高。该变形织构在随后的再结晶特别是二次再结晶过程中转化为戈斯织构。

获得戈斯织构的另一个条件是二次再结晶的温度必须在 900℃ 以上。合金中适量的锰与一定量的硫，结合成 MnS 夹杂物。冷轧后退火再结晶处理要求 MnS 在晶界上弥散析出，抑制较低温度下晶粒的长大。900℃ 以上 MnS 熔化，使合金迅速进行二次再结晶，得到很锋锐的戈斯织构。后来，人们用 AlN 取代 MnS 作为二次再结晶的抑制剂，完善了一次冷轧工艺制取高磁感取向硅钢的技术和工艺。

冷轧单取向钢带也用于电信和仪器仪表中，制造各种变压器、扼流圈等电磁元件。在这类应用中，通常磁化场和最大磁感应强度比较低。此时，称为“弱电用电工钢带”。我国工频下电信用冷轧钢带的产品标号为 DQ。另外，电信用冷轧钢带也经常用于较高频率的电磁场中，其频率在 400Hz 以上，最高可达 2MHz。这类电信用冷轧钢带的产品标号为 DG。对于电信应用而言，对钢带在低

磁场下的磁性能要求较高。较高频率下，为了减低涡流损耗，钢带的厚度也显著减小，在 0.02~0.05mm 之间，有时需进一步减小到 0.002~0.005mm。

表 1-7 中给出了部分不同类型的硅钢片（带）产品的性能。

表 1-7 部分不同类型硅钢片（带）产品的性能对比

类型	牌号	最大铁损/(W/kg)			最小磁感/T		
		$P_{10/50}$	$P_{15/50}$	$P_{17/50}$	B_{10}	B_{50}	B_{100}
热轧 (GB 5212—85)	DR530-50	2.20	5.30			1.61	1.74
	DR265-50	1.10	2.65			1.55	1.67
	DR360-35	1.60	3.60			1.57	1.71
	DR225-35	1.05	2.55			1.54	1.66
冷轧无取向 (GB 2521—81)	DW270-35		2.70			1.58	
	DW550-35		5.50			1.66	
	DW315-50		3.15			1.58	
	DW1550-50		15.50			1.69	
冷轧单取向 (GB 2521—81)	DQ122G-30			1.22	1.88		
	DQ196-30			1.96	1.68		
	DQ151-35			1.51	1.77		
	DQ230-30			2.30	1.63		
冷轧电信 (0.35mm 厚)	DQ1	0.90	2.00	2.90	1.57	1.80	
	DQ6	0.50	1.15	1.66	1.77	1.93	
HL-B (日本)	0.30mm 厚			1.05~1.22	1.89		
	0.35mm 厚			1.17~1.37	1.89		

注：表中合金牌号中，字母 D 代表“电工钢”，R、W、Q 分别代表热轧、无取向冷轧和取向冷轧硅钢。后面的两组数字分别代表最大损耗功率（为乘以 100 后的数值）和硅钢片厚度（为乘以 100 后的数值）。冷轧电信硅钢例外。

(3) 硅钢带制品的加工应力问题 由生产厂家经过最终热处理后供给用户的硅钢片，在制成最终制品（如铁芯）过程中，一般要进行冲压、剪切，并且还要经历装配处理。这样的加工处理过程，对于合金的软磁性能产生显著的不利影响，性能越高的钢带，所受

影响也越大。其根源是冲裁所产生的残余应力（尤其在剪切条带的边缘区域），以及装配时施加的弹性应力（如钢带卷环铁芯因卷曲发生的弹性变形应力）。这种不利影响必须得到消除，为此，成品需要进行附加退火处理，一般为 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 下保温 $5\sim 15\text{min}$ 。

1.2.3 Fe-Al 与 Fe-Si-Al 软磁合金

Fe-Al 软磁合金中，铝的质量分数 $w(\text{Al})\leq 16\%$ 。合金为单相固溶体，其晶体结构属于体心立方点阵。 $w(\text{Al})$ 在 10% 以上的固溶体冷却时会发生有序转变，形成 Fe_3Al 。

铝的作用之一是显著提高合金的电阻率， $w(\text{Al})=16\%$ 的合金电阻率高达 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。使得 Fe-Al 软磁合金适合于交流电磁场中使用。铝的不利影响在于降低合金的饱和磁感及居里温度，使合金具有冷脆性，不易冷加工成型。

Fe-Al 软磁合金依铝含量的不同形成一个合金系列。其中，低铝合金中 Al 的质量分数在 6% 左右，其性能与 4% 的无取向硅钢相近，可用于交流强磁场中。 $12\%\text{Al-Fe}$ 合金，磁导率和饱和磁感均比较高，可替代中镍坡莫合金。 $w(\text{Al})$ 约为 16% 的高铝导磁合金，属于廉价的高导磁合金。中、高铝含量的合金不能进行冷加工，生产工艺比较复杂。

调整 Fe-Si-Al 三元合金成分，可以使磁晶各向异性常数 K 和磁致伸缩系数 λ_s 同时接近于零，得到性能优异的软磁 Fe-Si-Al 合金。该合金磁导率很高，最大磁导率达 120000 ，饱和磁感可以达到 1.0T 。Fe-Si-Al 软磁合金，又称作 Sendust 合金，其硬度较高，耐磨性好，但很脆。通常只能通过粉末冶金方法制作元器件，或通过铸造得到棒材，再线切割加工成型。该合金实际中常用于制作磁带录像设备的磁头。此外，还可以通过添加 Ni、Ti、Zr、Ce、Cr 等合金元素来进一步改善其性能。典型的 Fe-Al 与 Fe-Si-Al 软磁合金的性能见表 1-8 所列。

1.2.4 Fe-Co 系软磁合金

Fe-Co 系软磁合金，突出特点是饱和磁感高，是现有普通工艺生产制备的磁性材料中最高的，主要用于对饱和磁感要求很高的场合。考虑合金的综合软磁性能，代表性的合金为 1J22，其成分为：



表 1-8 典型的 Fe-Al 与 Fe-Si-Al 软磁合金的性能

合金牌号	基本组成	μ_m	$H_c/(A/m)$	B_s/T	特 点
1J6	6% Al-Fe				耐蚀性良好,用于微电机、电磁阀
1J12	12% Al-Fe	25000	12	1.45	
1J16	16% Al-Fe	50000	3.2	0.78	电阻率高达 $1.40\sim1.60\Omega\cdot m$, 硬度高,适用作磁头
Fe-Si-Al (Sendust)	5.4% Al-9.6% Si-Fe	120000		1.0	硬度高、耐磨,适用于金属带的写入磁头

注：合金基本组成为各组元的质量分数。

$w(V)=0.8\%\sim1.80\%$ ， $w(Co)=49\%\sim51\%$ 。该合金的饱和磁感高达 2.4T，初始磁导率为 1000，最大磁导率达到 8000 以上，矫顽力小于 60A/m。合金元素钒，可以有效抑制二元合金冷却过程中的有序转变，从而避免其对磁性能的不利影响，同时也克服了因有序转变造成的二元合金的脆性，提高合金的塑性，使其具有良好的冷加工性能。同时，还适当提高了合金的电阻率。该合金适用于磁透镜、继电器、电磁铁极头和极靴、电话耳机振动膜等。不过，该合金因含有大量的金属钴，价格很高。

1.3 Fe-Ni 系软磁合金

Fe-Ni 系软磁合金是镍的质量分数处于 30%~90%之间的一系列合金，其中，多数情况下都还要加入第三组元的合金元素，来改善合金的各种特性，如强度、硬度、电阻率等。此外，还结合磁场热处理、控制晶粒取向等工艺手段，使 Fe-Ni 系软磁合金性能变化多端，能适应多种特殊要求。自 1913 年 Elmen 首先发现该合金之后，至今，已形成品种繁多的一个庞大合金家族。Fe-Ni 软磁合金可大致分为以下几类。

- ① 高导磁合金，又称坡莫合金。特点是矫顽力很低，磁导率 μ_i 、 μ_m 非常高。
- ② 中导磁、中饱和磁感合金。其 μ_i 略低于坡莫合金，饱和磁感 B_s 较高。
- ③ 恒导磁合金。其磁导率 μ 在较大磁场范围内基本恒定不变。

- ④ 矩磁合金。其磁滞回线近似于矩形，剩磁接近于饱和磁感 B_s 。
- ⑤ 磁温度补偿合金。其特点是居里点 T_c 接近室温， B_s 随温度升高直线降低。

1.3.1 Fe-Ni 合金的基本性质

在通常生产工艺条件下，冷却到室温下为单一的 γ 相固溶体。Fe-Ni 合金作为性能优异的软磁材料，得益于合金的磁晶各向异性

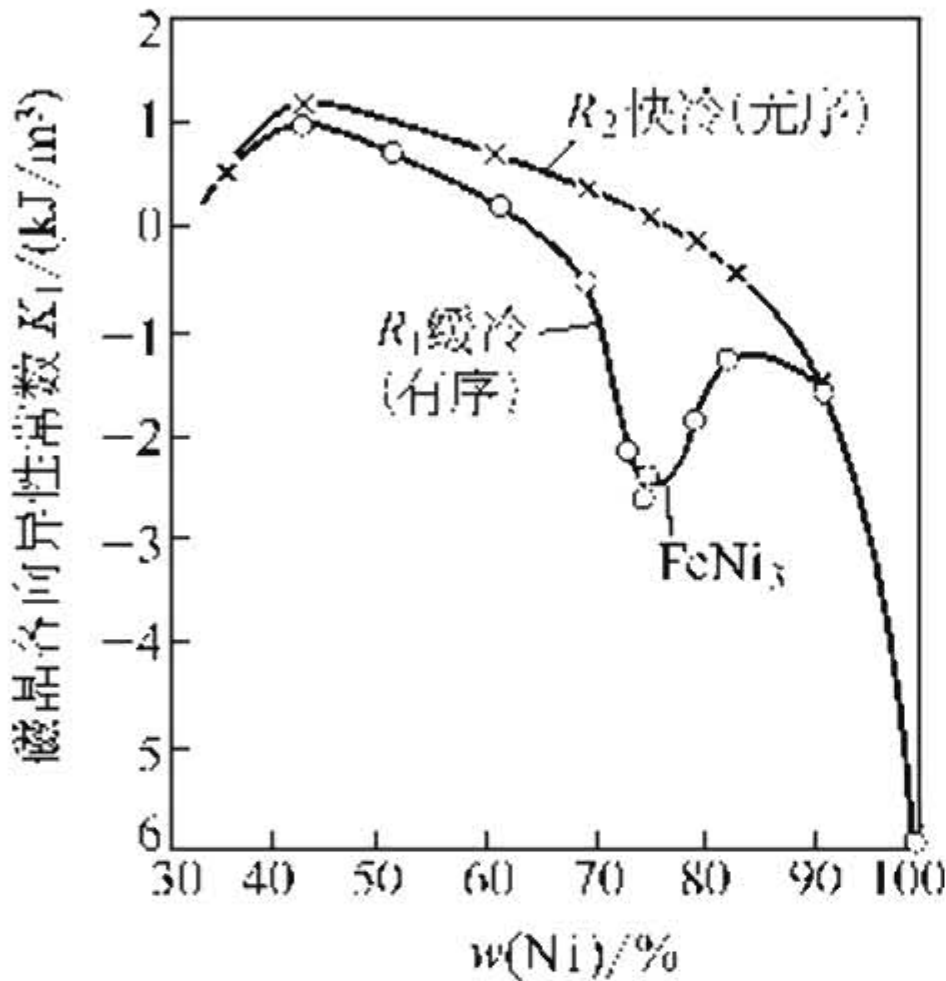


图 1-3 Fe-Ni 合金的 K_1 与成分及冷速的关系

R_1 —缓慢冷却； R_2 —水中淬火

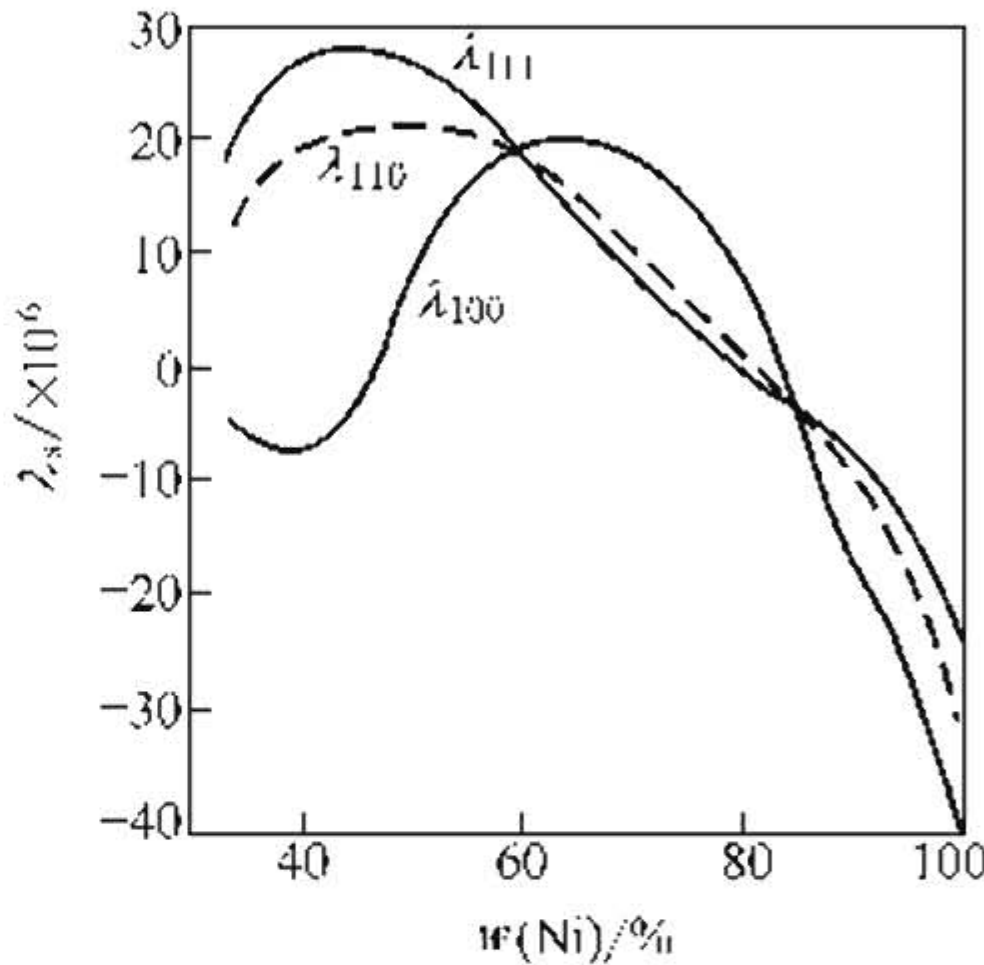


图 1-4 Fe-Ni 合金的 λ_s 随成分的变化

常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_s 随镍含量的变化，如图 1-3 和图 1-4 所示。

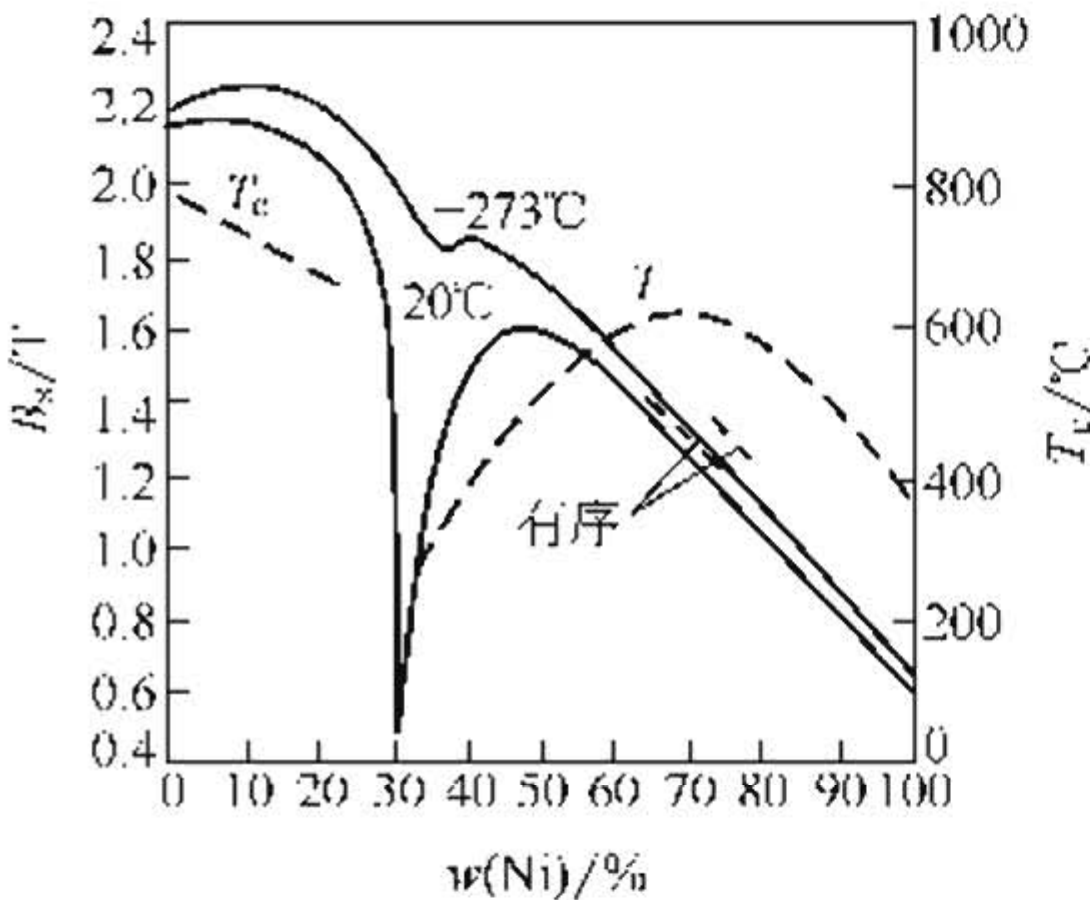


图 1-5 Fe-Ni 合金 T_c 、 B_s 随成分的变化

合金系中存在着有序转变，有序相的中心成分为 FeNi_3 ，该成分合金开始有序转变的温度大约为 500°C 。有序转变对 K_1 有明显影响。利用这种影响，可以通过改变冷速来控制有序化程度，从而使合金在较宽镍含量范围内均可达到 $K_1 \approx 0$ 。

合金的居里点 T_c 、饱和磁感 B_s 等物理性能也与镍含

量密切相关，如图 1-5 所示。

退火态下的 Fe-Ni 系软磁合金，均具有优异的冷加工性能，一般可制成薄带（至 $5\mu\text{m}$ ）或微细丝，可用于较高频率的交流电磁场中。

1.3.2 典型的 Fe-Ni 系软磁合金

Fe-Ni 二元合金的起始磁导率 μ_i 随镍含量的变化如图 1-6 所示。最大磁导率 μ_m 的变化趋势也与 μ_i 非常相似。合金磁导率 μ_i 随镍含量的变化，与其磁晶各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系数 λ_s 随镍含量的变化具有非常好的对应关系： K_1 和 λ_s 的数值越接近于 0，磁导率越高。但是，对具体的合金来说，上述两个材料的内禀磁参量的控制还只是必要条件，其充分条件中还包括对生产工艺的控制，以保证合金具有适当的显微组织。

(1) 高导磁合金 高导磁合金又称坡莫合金（permalloy），常用于在低磁场下对磁导率要求高的弱磁场中。如电信、仪器仪表中的互感器、音频变压器、磁头、磁屏蔽、继电器、磁放大器等。

Fe-Ni 二元合金的磁导率，在 $w(\text{Ni}) = 78.5\%$ 处达到最高值。其中双重处理抑制了合金的有序转变，从而使合金在该镍含量下 K_1 及 λ_s 同时接近 0。该合金就是所谓的高导磁合金，称为 78-坡莫合金。是最早研究并使用的高导磁合金。典型性能： $\mu_i = 10000$ ， $\mu_m = 100000$ 。

今天的高导磁合金 $w(\text{Ni})$ 为 $76\% \sim 82\%$ ，并都添加有其他合金元素，以改进二元合金的不足，成为三元或多元坡莫合金。常用的合金元素包括钼、铜、铬、锰、硅等。合金元素的作用之一就是改善合金的工艺性能。二元坡莫合金因冷却时会发生有序转变，最佳冷速很高，其软磁性能对热处理工艺极其敏感，不易控制。通过添加钼，合金的有序化速度大大减缓，最佳冷速降低到随炉冷却的

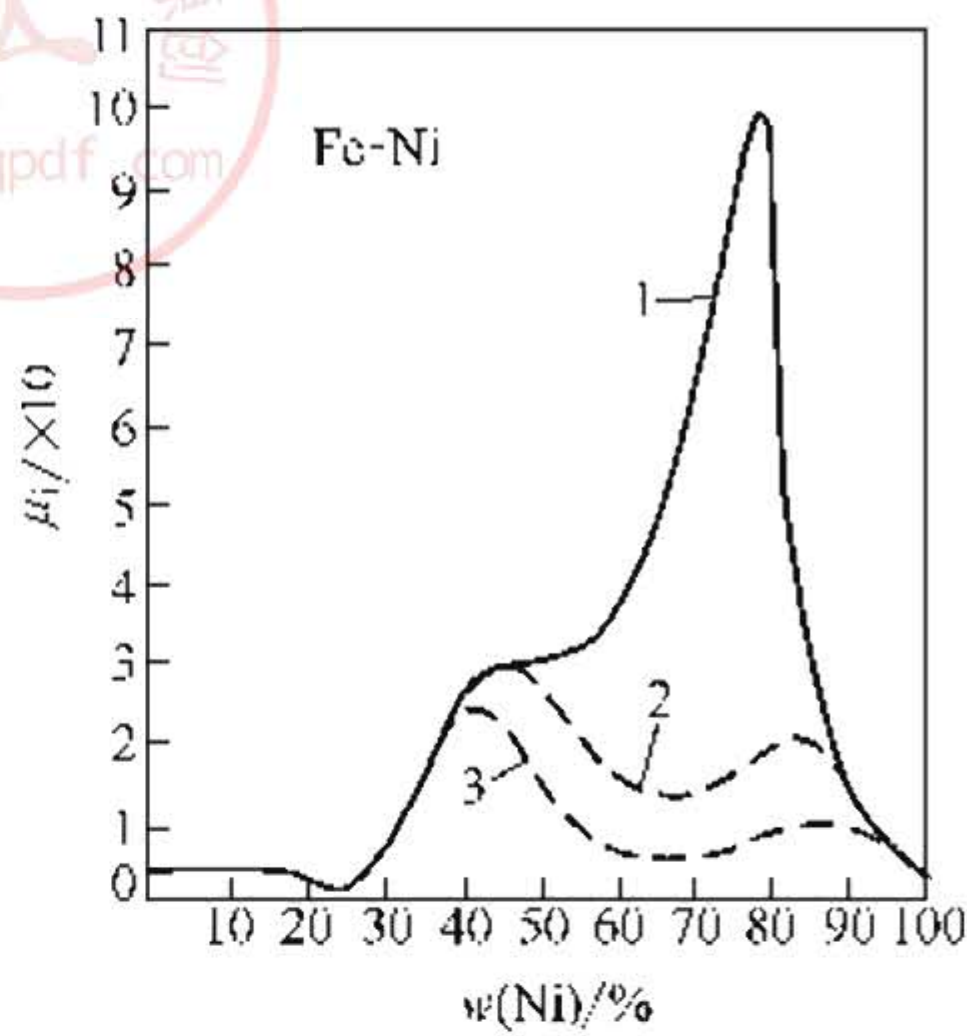


图 1-6 Fe-Ni 合金的起始磁导率与成分及热处理的关系
1—双重处理（退火+淬火）；
2—缓冷；3—退火

水平（约 1K/min），从而简化了工艺、提高了合金性能的稳定性。

此外，钼还明显提高合金的电阻率 ρ ，改变了二元合金 ρ 非常低的不足。但也使合金的 B_s 、 T_c 直线降低。Fe-79Ni-4Mo 合金是目前广泛使用的高导磁合金，而 Fe-79Ni-5Mo 合金的磁导率达到更高水平（ $\mu_m=1000000$ ），被称作超坡莫合金。

铜也是常用的合金元素，其作用与钼很相似，并且经常同时加入到合金中。代表性的 Fe-Ni-Mo-Cu 合金为 Mumetal 和 1040 合金。典型高导磁合金的性能见表 1-9。

表 1-9 典型的高导磁合金的性能

合 金	主要成分/% (质量分数)	μ_i	μ_m	H_c /(A/m)	B_s /T	T_c /°C	ρ / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
78-坡莫合金	78.5Ni	8000	100000	4.0	1.08	600	16
1J79	79Ni,4Mo	24000	200000	1.2	0.76	450	55
1J77	77Ni,4Mo,5Cu	60000	250000	0.80	0.60	350	55
超坡莫合金	79Ni,5Mo	100000	1000000	0.16	0.79	400	60
1040 合金	72Ni,3Mo,14Cu	40000	100000	1.6	0.60	290	56
Mumetal	77Ni,4Mo,5Cu	50000		1.2	0.80		

高导磁合金的矫顽力很低，一般在 4A/m（即 0.05Oe）以下。此时，应力的影响变得非常显著。例如，高磁导率的 Fe-Ni-Mo 合金，轻微冷轧后，起始磁导率由大约 130000 降低到 1000 左右，而经过大压下量冷轧后（未经回火处理）甚至可以降低到只有 100。

同时，杂质的影响也很突出。为此，一般要选用较高纯度的原料，性能要求高的合金需采用真空感应炉代替普通情况下的非真空炉来冶炼，高导磁合金冷轧薄带一般要在高温（1100~1200℃，甚至到 1300℃）下在氢气氛中进行长达数小时的退火处理。保温后控制冷速至 300℃左右出炉空冷。冷速的控制至关重要；使用时应避免冲击、振动及其他力的作用。

通常高导磁合金比较软。加入铌、钼或进一步加入少量钛、铝等合金元素，通过固溶强化及弥散细小的析出相 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 的

沉淀强化，提高合金硬度。因为析出相颗粒尺寸远小于畴壁厚度，对合金中畴壁移动的阻力较低，合金仍保持高的磁导率。这样，可以得到耐磨高导磁合金，或硬坡莫合金，主要用作录音录像、磁盘及数字磁带机的磁头铁芯材料。铁镍基耐磨高导磁合金的牌号与化学成分见表 1-10 所列。

表 1-10 铁镍基耐磨高导磁合金的牌号与化学成分（质量分数）

合金牌号	Ni/ %	Mo/ %	Nb/ %	Ti/ %	Al/ %	Mn/ %	其他
1J87	78.5～ 80.5	1.60～ 2.20	6.50～ 7.50	—	—	0.30～ 0.60	C≤0.03 Si≤0.30 P≤0.020 S≤0.020
1J88	79.5～ 80.5	—	7.50～ 9.00	—	—	≤0.60	
1J89	78.5～ 80.5	3.50～ 4.50	3.00～ 3.60	1.80～ 2.80	—	0.50～ 1.00	
1J90	79.5～ 80.0	1.80～ 2.20	4.80～ 7.20	—	0.40～ 0.60	≤0.60	
1J91	78.5～ 80.0	—	7.70～ 8.40	—	0.90～ 1.20	≤0.60	

(2) 中饱和磁感、中导磁合金 中饱和磁感、中导磁合金是指 $w(\text{Ni})$ 在 45%～50% 范围内的 Fe-Ni 合金。由图 1-5 可见，这类合金饱和磁感 $B_s \geq 1.5\text{T}$ ，这在 Fe-Ni 软磁合金中是最高的（但在所有软磁材料中处于中等水平），其磁导率也比较高。对于需要有较高磁感的应用，应尽量少加合金元素，Fe-(45%～50%) Ni 合金是 Fe-Ni 系软磁合金中为数不多的实用纯二元合金。出于改善性能和简化生产工艺的考虑，有时也加入铬、锰、硅、铜等合金元素。如，Fe-40Ni-11Cr 的初始磁导率达到 15000，最大磁导率为 50000，电阻率相当于二元合金 ($45\mu\Omega \cdot \text{cm}$) 两倍以上。

实际使用的中饱和磁感、中导磁软磁合金，根据镍含量又可细分为 Fe-45Ni 和 Fe-50Ni 两小类。表 1-11 中给出了一些典型的中饱和磁感、中导磁合金及其性能。

这类软磁合金价格较低、产品性能稳定，对应力不敏感，主要作为铁芯用于小功率变压器、微电机、继电器、扼流圈、电磁离合器中，也用作磁屏蔽罩、话筒振动膜、电磁衔铁和磁导体。

表 1-11 典型的中饱和磁感、中导磁合金的性能

合金(牌号)	主要成分/%(质量分数)	μ_i	μ_m	$H_c/(A/m)$	B_s/T	$T_c/^\circ C$	$\rho/\mu\Omega \cdot cm$
1J46	(45~47)Ni,余 Fe	2000	18000	32/12	1.5	400	45
45Ni5CuFe	45Ni,5Cu,余 Fe	2000	20000	32	1.56		55
1J50	(49~51)Ni,余 Fe	4700	52000	8.8	1.5	500	45
1J54	50Ni,4Cr,余 Fe	3200	32000	8	1.0	360	90

(3) 矩磁合金 矩磁合金的磁滞回线近似为矩形，因而得名。其主要特征为剩磁比 B_r/B_s 高，一般大于 0.85。矩磁合金主要用于磁放大器、调制器、脉冲变压器、磁芯存储器、直流变换器和方波变压器中，利用其磁感强度随着磁场变化发生突然变化的特征。

在 Fe-Ni 系软磁合金中，在四种镍含量的合金中获得了矩磁特性，而矩磁特性机制如下所述。

第一种机理是使材料中所有晶粒的易磁化晶体学方向平行排列，并且使用时，沿着该晶粒取向方向进行磁化，合金就会呈现良好的矩磁特性。这种方法称为晶粒取向机制。实际使用的 $w(Ni)$ 为 50% 和 80% 的 Fe-Ni 矩磁合金属于此类。

Fe-50Ni 合金经过 98%~99% 压下量的冷轧、并随后在 1050~1100℃ 进行再结晶退火，得到 {100} <001> 立方织构。具有这种晶粒取向的合金，轧向及其垂直方向均为易磁化的 <100> 方向。其磁滞回线为矩形，剩磁比达 90% 以上。如果退火温度高于 1200℃，合金发生二次再结晶，立方织构遭到破坏、合金将因而失去矩磁性。

另外两种 $w(Ni)$ 为 34% 及 65% 的 Fe-Ni 矩磁合金的矩磁特性，是通过磁感生各向异性（磁畴取向）方法获得的。许多磁性合金，在略低于其居里点的温度下，置于足以使其磁化到饱和的磁场中进行保温处理（即磁场热处理）后，显现出以外磁场方向为易磁化轴的单轴各向异性，这就是磁感生各向异性。这样处理后的合金，易磁化轴方向上的磁滞回线呈矩形，最大磁导率 μ_m 也大幅度升高。对于磁场热处理获得的感生各向异性，人们采用所谓的“原



子对方向有序”可以成功地进行理论解释。Fe-65Ni 合金经磁场热处理后感生磁各向异性常数 K_u 达 350J/m^3 。而该合金缓冷时磁晶各向异性常数 $K_1 \approx 0$ 。

表 1-12 给出了一些典型的矩磁合金及其性能。其中剩磁比为下限值，而矫顽力为上限值。

表 1-12 典型的矩磁合金的性能

合金	主要成分 / % (质量分数)	B_r/B_s	μ_m	$H_c / (\text{A/m})$	B_s / T	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\rho / \mu\Omega \cdot \text{cm}$
1J34	34Ni-29Co-3Mo-Fe	0.9	90000	9.6	1.5		50
1J51	50Ni-Fe	0.9	60000	14.4	1.5	500	54
1J52	50Ni-2Mo-Fe	0.9	70000	16	1.4		54
1J65	65Ni-Fe	0.9	60000	14.4	1.5	500	54
1J67	65Ni-2Mo-Fe	0.9	70000	16	1.4		
1J83	79Ni-3Mo-Fe	0.8	180000	1.6	0.82	460	50

(4) 恒导磁合金 这类软磁合金的磁化曲线在一定宽度的磁场范围近似为直线，即磁导率基本保持恒定，其磁滞回线扁平、剩磁很低。此外，合金的磁导率在一定温度和频率范围内变化较小。恒导磁特性需要软磁合金中存在各种阻碍磁化的微观组织因素来实现该特性，与一般的软磁合金相比其最大磁导率较低。恒导磁合金主要用于恒电感器中。

恒导磁合金有两类，即 Fe-Co 系和 Fe-Ni 系合金。Fe-Ni 系合金存在较宽的成分范围，来获得恒导磁特性。前面所述呈现矩磁性的 Fe-50Ni 合金，再经过 50% 变形量的冷轧，出现新的感生各向异性，轧向成为难磁化方向，转变成恒导磁性。这是一种著名的恒导磁合金，称为 Isoperm。经过 1100°C 退火处理后，初始磁导率为 90，最大磁导率为 100，矫顽力为 480A/m ，饱和磁感 1.6T 。同样具有矩磁性的 Fe-65Ni 合金，如果进行横向磁场热处理，即热处理时，磁化场垂直于轧制方向，则其纵向（即轧向）成为难磁化方向。合金在该方向上具有优异的恒导磁特性。这里，合金的恒导磁特性，起因于难磁化方向上的磁化过程以原子磁矩转动方式进行

的，其磁化曲线接近直线。

(5) 磁温度补偿合金 磁温度补偿合金是指居里点 T_c 略高于室温，在室温附近饱和磁感 B_s 随温度升高呈线性急剧下降的合金，又称热磁合金或热磁补偿合金。将这类合金制成磁导体，并联于主磁回路。温度升高时，作为磁源的硬磁材料 B_s 降低。补偿合金构成的磁回路中，因合金 B_s 下降，导通的分流磁通降低，可保证主磁回路中的磁通量不变。利用该合金，可以补偿主磁回路中磁通因环境温度变化所引起的误差。实际中主要用于磁电式仪表、转速表、速度表、里程表和电度表中。

磁温度补偿合金，以 Fe-Ni 系合金为主，此外还有 Ni-Cu 合金。而 Fe-Ni 系合金中，又可分为三类。Fe-Ni 二元合金 (1J30、1J31、1J32)，其中镍的质量分数 $w(\text{Ni})$ 在 30%~32%。这类合金的特点是居里点高 (约 100℃)、磁感强度高。补偿的温度范围为 -20~80℃。该合金由于镍含量低，冷却到 -65℃ 以下时，会发生不可逆的相变 (转变成体心立方相) 并造成磁性能剧变。Fe-Ni-Al 合金 (1J33)，镍的质量分数为 32.8%~33.8%，并加入 1.00%~2.00% 的铝。合金电阻率提高到 $90\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，温度补偿范围为 -40~80℃。在这组合金中，成分对于合金的居里温度及不同温度下的磁感强度影响非常大，镍的质量分数改变 0.1%，可以使其居里温度变化 5℃，因此不能用普通的熔炼工艺对性能进行准确控制。通常可以采用粉末冶金法来克服由此带来的问题。Ni-Cr-Fe 合金 (1J38)，合金成分为：37.8%~38.5% Ni、12.5%~13.5% Cr。合金电阻率为 $98\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，温度补偿范围为 -40~60℃。由于添加较多的铬，合金的居里温度低、磁感强度低。

最后，Fe-36Ni 软磁合金是镍的质量分数在 35.0%~37.0% 之间的 Fe-Ni 二元合金 (1J36)。该软磁合金为耐蚀软磁合金，具有良好的耐蚀性，特别适用于环境中腐蚀性介质的场合。其电阻率异常高 ($\rho=80\mu\Omega\cdot\text{cm}$)。因含镍量较低，合金价格比较低。另外，该合金的热膨胀系数非常低，大约为铁或镍的热膨胀系数的 10%。该软磁合金居里点较低， $T_c=230^\circ\text{C}\pm 20^\circ\text{C}$ 。

1.4 非晶态及纳米晶软磁合金材料

在一般的制备条件下所得到的金属及合金材料都是晶态的。20世纪60年代，杜威兹（P. Duwez）等首先通过液态熔融金属高速冷却（冷速达 10^6 K/s ）成功地获得了非晶态合金，为合金材料开辟了全新的领域。经历了40年的研究与开发，今天的非晶态合金已经在许多方面得到广泛应用。其中，非晶态软磁合金应用早、用量大。80年代后期，人们将非晶态的 Fe-Cu-M-Si-B（ $M = \text{Nb, Mo, W, Ta}$ ）和 Fe-M-B（ $M = \text{Zr, Nb, Hf}$ ）合金进行晶化退火处理时，又得到了以纳米尺寸的晶态相颗粒为主要组成相的纳米晶软磁合金。二者共同成为软磁合金家族的新成员。

1.4.1 非晶软磁合金

非晶态合金中原子排布呈无序状态，更确切地讲是原子的空间排列不具备长程有序，因此晶体材料中的磁晶各向异性现象消失。故此，非晶合金的矫顽力都比较低，并主要受磁致伸缩效应的影响。非晶合金的电阻率也显著高于晶态合金。同时，非晶态软磁合金通常被制成极薄（ $1 \sim 10 \mu\text{m}$ ）的带材或极细的丝（直径约 $10^2 \mu\text{m}$ ）。以上特点，使非晶合金软磁材料的铁损很低，特别适用于交流场中，尤其是较高频电磁场中（频率为 $20 \sim 300 \text{ kHz}$ ，最大磁感为 $0.2 \sim 0.7 \text{ T}$ ）。

非晶软磁合金按照基本化学组成元素划分主要有铁基、铁镍基和钴基合金。而从非晶形成能力方面出发，又可分成铁族金属与类金属的合金和铁族金属与过渡族金属组成的合金。铁族金属中加入类金属（硼、硅、磷、碳）或过渡族金属（锆、铪、铌等）后，形成非晶态的临界冷速降低，易于得到非晶态。一般采用多种元素复合加入，效果更佳。

铁基非晶合金中一般含有摩尔比例约为80%的铁和20%的非金属（硅、硼为主）。合金中添加的非金属原子可以降低合金的非晶临界冷却速度并且使非晶稳定。该合金一般采用熔体单辊快冷技术制成厚度为 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 的薄带。该合金在非晶软磁合金中属于高饱和磁感 B_s 材料，因为受到非金属原子的稀释作用， B_s 一般在

1.6T 左右，而具有非常高的电阻率 $\rho(137\mu\Omega \cdot \text{cm})$ 。该材料主要用作中、小功率的变压器铁芯。使用铁基非晶合金的变压器，空载铁损降低到硅钢片变压器的 30% 以下，具有显著的节能效果，在美国等国家已大量投入使用，并且在发展大功率变压器中的应用。不过，在满负荷运转时，由于非晶合金的饱和磁感明显低于 Fe-Si 合金，两种变压器的损耗水平相当。该软磁合金原料丰富、价格低廉，可替代 3%Si-Fe 及 (40%~50%) Ni-Fe 合金，具有良好的应用前景。

铁镍基非晶合金是国内开发最早、用量最大的非晶合金。它的饱和磁感 B_s 大约为 0.75T、初始磁导率 μ_i 较高、最大磁导率 μ_m 很高。经磁场热处理还呈现矩磁性。主要用途是代替 Fe-78Ni 坡莫合金作环形铁芯。由于非晶合金制备工艺简单，价格明显低于坡莫合金。

钴基非晶合金的饱和磁致伸缩系数接近于 0，因而具有极高的 μ_i 和 μ_m 、很低的矫顽力及高频损耗，其磁性能对于机械应力作用很不敏感。主要用作传感器材料，如图书防盗磁条。该合金因含大量钴，价格很高。

一些非晶软磁合金的性能见表 1-13 所列。

表 1-13 一些非晶软磁合金的性能

合金	B_s/T	$H_c/(\text{A/m})$	μ_m	T_c/K	T_{cry}/K	$\rho/\mu\Omega \cdot \text{cm}$	$\lambda_s/\times 10^6$	$P_c/(\text{W/kg})$
$\text{Fe}_{79}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	1.56	2.4	600000	688	823	137	27	$P_{14/50} = 0.24$
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	0.78	0.64	900000	523	685	180	7	$P_{0.2/10\text{K}} = 0.15$
$\text{Co}_{70.5}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$	0.88	1.20	$\mu_e(1\text{kHz}) = 70000$			147	0	$P_{0.2/100\text{K}} = 60$
$\text{Fe}_{81}\text{Co}_9\text{Zr}_{10}$	1.2	1.6	300000			160	11	
$\text{Co}_{79}\text{Cr}_{10.6}\text{Zr}_{10.4}$	0.67	0.76				125	0	

1.4.2 纳米晶软磁合金

1988 年，吉泽克仁 (Yoshizawa) 等首先发现，向 Fe-Si-B 非晶合金中加入少量铜和 M (M 为铌，钼，钨，钽)，在适当温度下进行晶化处理后，呈现优异的软磁性能。合金的显微组织由约 70% 的晶态超细晶粒 (晶粒直径约 10nm 的 Fe-Si 相，体心立方结

构) 和 30% 的晶间剩余非晶相组成。 $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金的磁性能为: $B_s = 1.24\text{T}$, $H_c = 0.53\text{A/m}$, 1kHz 、 0.4A/m 条件下, 有效磁导率 $\mu_e = 100000$ 。该合金的商品牌号是 Finemet, 意为“细晶粒合金”。其后不久, 铃木 (Suzuki) 等在铁与过渡族金属 (锆、钪、铌等) 的非晶合金中加入适量非金属硼, 经过适当非晶化处理, 也获得纳米晶软磁合金。其中晶化相是约 $10\sim 20\text{nm}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒, 均匀地分布在非晶基体上, 与 Finemet 很相似。该合金铁含量较高, $x(\text{Fe})$ 约 90% 左右, 如 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, 饱和磁感 B_s 可达 $1.5\sim 1.7\text{T}$ 。另外, Fe-Zr-B 、 Fe-Hf-B 的磁导率也远高于通常的 Fe-Si-B 非晶合金, 达到 $\mu_e(1\text{kHz}, 0.4\text{A/m}) = 30000$, 商品合金牌号是 Nanoperm, 意为“纳米高导磁合金”。上述两项独立的工作, 分别从两种不同类型的非晶合金出发, 通过添加不同的合金元素、并且都经过适当的晶化处理, 得到了微观组织结构非常相似的纳米晶软磁合金, 可谓殊途同归。图 1-7 对于纳米晶软磁合金的性能与非晶及其他晶态软磁合金进行对比。

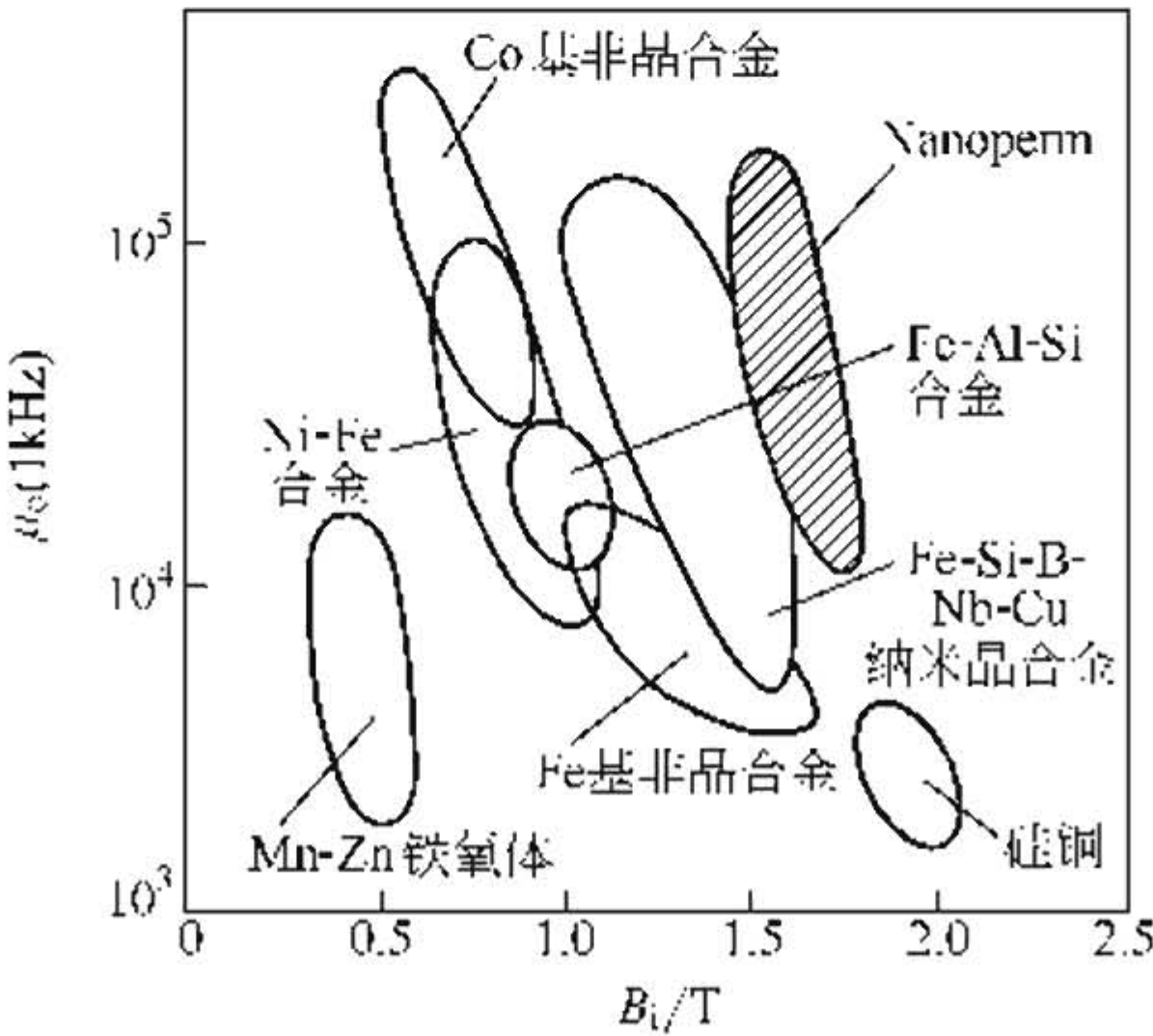


图 1-7 不同软磁合金的磁性比较

与非晶合金不同, 纳米晶合金中主要是晶态相, 因晶体中原子的规则排列而具有各向异性 ($K \neq 0$)。晶粒处于纳米尺寸范围的合金, 各晶粒易磁化轴在空间随机分布, 使得有效的磁晶各向异性常数 $\langle K \rangle$ (所有晶粒的平均结果) 远低于单个晶粒的 K 值。荷策

(Herzer) 进行理论分析, 得到合金的初始磁导率随着晶粒尺寸 D 的增加极其迅速地降低, 具体关系为:

$$\mu_i = P_\mu \frac{J_s^2}{\mu_0 \langle K \rangle} \propto D^{-6} \quad (1-7)$$

式中 P_μ ——常数;

J_s ——饱和磁极化强度。

纳米晶软磁合金具有优异的软磁性能, 前提条件是合金中的晶态相晶粒大小处于纳米量级。添加元素对于非晶合金晶化过程中阻止晶粒长大起到关键作用。实验表明: $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 中的晶化相是 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 固溶体, 其中的铜、铌含量都很低。铌与硼有效阻止晶化相与非晶相界面的移动, 从而抑制 $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ 晶粒的长大, 使之处在纳米级尺寸。不含铜、铌的 Fe-Si-B 非晶合金晶化后晶粒约 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。 Fe-M-B (M 为锆, 钽, 铌) 纳米晶合金中, 晶化相为含少量硼的 $\alpha\text{-Fe}$, $x(\text{B})$ 约 2%。而锆和其余的硼主要分布于剩余非晶相中, 原子比例可分别高达 25% 及 10%, 它们构成晶化 $\alpha\text{-Fe}$ 晶粒长大的障碍。

剩余非晶相是相邻晶态相晶粒间磁性作用的传媒, 其性质对合金的磁性影响很大。它具有较高居里点及与晶态相相近的饱和磁感, 有利于降低合金矫顽力、提高磁导率。

控制好非晶合金的退火过程, 获得均匀的纳米晶组织, 是使合金达到优异软磁性能的保证。退火处理的温度过高, 会使合金中析出其他不利的相颗粒, 如 $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ 合金中析出 Fe_2B 相, 或使晶化相与非晶相的性能差别过大, 导致合金的软磁性能下降。

参 考 文 献

- 1 柯成主编. 金属功能材料词典. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- 2 《功能材料及其应用手册》编写组. 功能材料及其应用手册. 北京: 机械工业出版社, 1991
- 3 伊藤邦夫, 大冢和弘, 神野公行, 小野修一郎著. 功能性金属材料. 蒋正行, 孟宪玲译. 北京: 科学出版社, 1990
- 4 陈国钧等. 金属功能材料. 1998, 第五卷增刊: 1
- 5 何开元. 金属功能材料. 1998, 第五卷增刊: 10



第 2 章 永 磁 材 料

永磁材料也是磁特性材料中的一种，又叫硬磁材料或恒磁材料。磁性材料划分的尺度是矫顽力，硬磁材料的矫顽力比软磁材料大得多，一般将具有 8kA/m 以上矫顽力的磁性材料称为永磁材料。随着永磁材料应用范围的扩大，把矫顽力为 $1.2\sim 16\text{kA/m}$ 的称为半硬磁材料，高于 16kA/m 的称为永磁材料。永磁材料矫顽力大，永磁材料经磁化后仍能保持较强的剩磁，在较强的反向磁场下也可以保留较强的磁感应强度。永磁材料可以向给定的空间长期提供一个不再消耗电能的恒定磁场。

永磁材料的应用十分广泛，如仪器仪表、电子电信、航空航天、工业、农业、医疗以及品种繁多的家用电器。

2.1 对永磁材料的性能要求

对永磁材料的性能要求可分为两个方面，当寻求一种新型永磁材料时，首先要考查这种材料是否具有作为永磁材料的本征磁特性，在永磁材料的使用场合，则需要其具有相应的技术磁特性。

2.1.1 内禀磁性参量

(1) 饱和磁化强度 M_s 它是磁体在足够强的磁场 (H_s) 下，磁化到饱和时的磁化强度，见图 2-1 所示。优异性能的永磁材料需

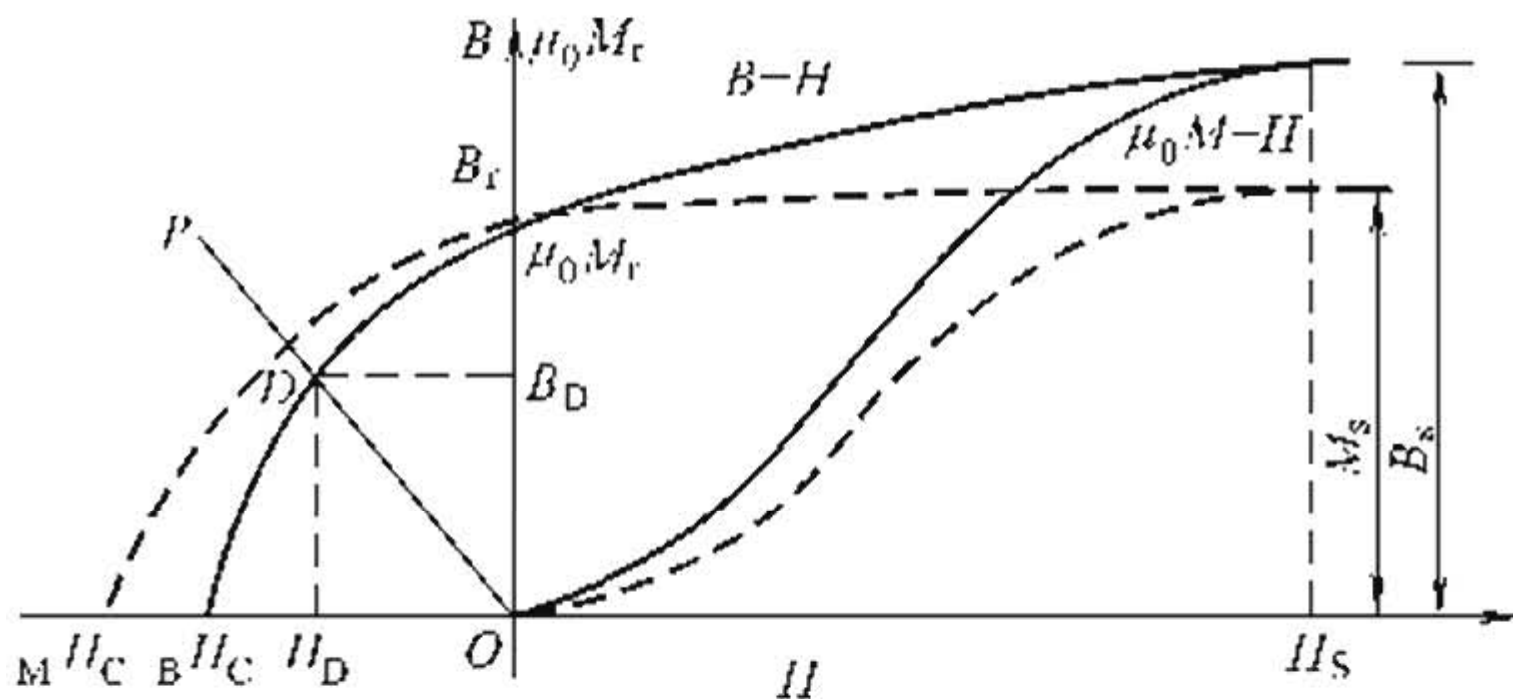


图 2-1 永磁材料的磁化曲线和退磁曲线

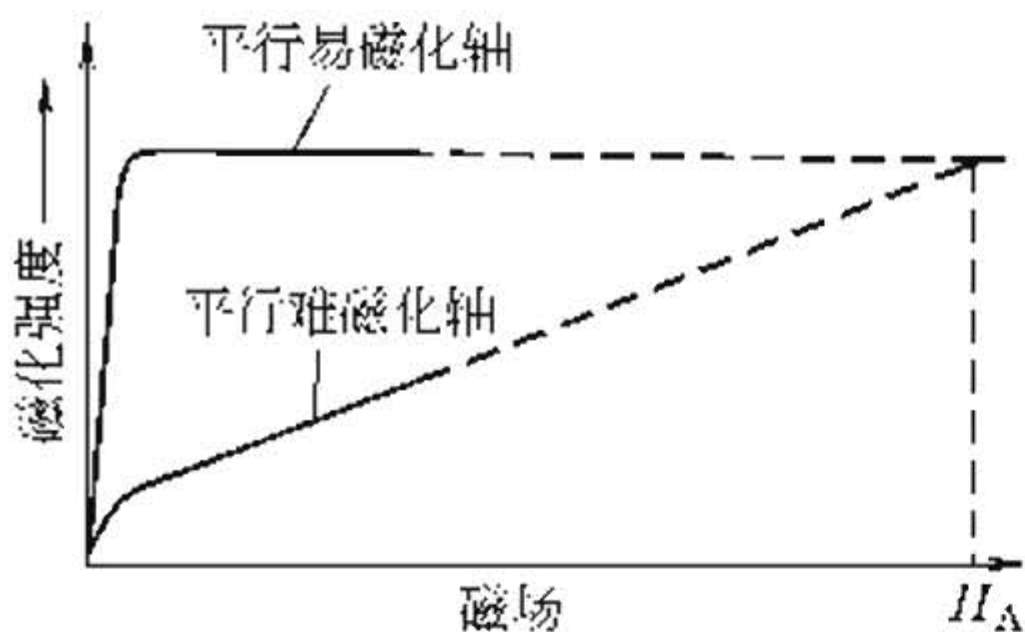


图 2-2 单晶各向异性场 H_A

要 M_s 越高越好。

(2) 各向异性场 H_A H_A 是单轴各向异性单晶磁体难磁化方向磁化到饱和时所对应的场强，如图 2-2 所示。这项参数的大小决定了磁性材料是否可以成为永磁材料的一个条件。

(3) 居里温度 T_c 它是指铁磁性或亚铁磁性转变成顺磁性时对应的温度， T_c 高，永磁材料的使用温度才高，温度稳定性才好。

2.1.2 技术磁性参量

永磁合金一般是在磁化状态，也就是施加足够大磁场使之达到磁饱和之后，去掉外磁场的状态下使用的。技术磁特性主要有以下几点。

(1) 剩磁 B_r 是磁体磁化饱和后，去掉外磁场，磁体在磁化方向上保留的磁感应强度。通常可以指磁体的剩余磁化强度 M_r ，在磁滞回线上， B_r 和 $\mu_0 M_r$ 是重合的剩磁的上限是 $\mu_0 M_s$ 。永磁体一般是在开路状态应用，永磁体的工作点在退磁场 H_D 作用下将从 B_r 点移到某点 D 。这时的剩磁为 B_D ，被称为表观剩磁。在退磁曲线上，原点 O 和 D 点的连线 OD 的斜率

$$P = \frac{B_D}{\mu_0 H_D} = 1 - \frac{1}{N}$$

式中 P ——磁导率；

N ——退磁因子，它与磁体的形状有关。永磁体应用时要由有关参数进行磁路设计确定 D 点。

(2) 矫顽力 通常分为内禀矫顽力 H_{cJ} (也有写成 H_{ci} , $M H_c$) 和矫顽力 H_c (也有写成 $B H_c$)，矫顽力是磁体技术磁化饱和后，去掉外磁场，并施加一反向磁场，使剩余磁化强度 M_r 和剩余磁感应强度 B_r 减退到零时所分别对应的场强。高矫顽力是永磁材料独具特征的参量，它表示磁体保留磁性、抗退磁场的的能力。矫顽力的上线为各向异性场值 H_A 。

(3) 最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 它是磁体 $B \sim H$ 磁滞回线的第二象限上的退磁曲线上各点所对应的磁感应强度 B 和磁场强度 H 乘积的最大值, 这一参数表征永磁体所储存的能量的高低。当提到永磁材料磁性能时, 常常以这一参量作为主要代表。最大磁能积的理论值通常可表示为:

$$(BH)_{\max} = \frac{(\mu_0 M_s)^2}{4}$$

当永磁体的工作点位于最大磁能积对应点时, 在提供相同能量时, 永磁体体积将最小。

(4) 温度稳定性 温度对永磁体的性能是有影响的。永磁材料在加热、冷却、循环处理时剩磁 B_r 存在一个不可逆的损失, 如图 2-3 所示。

磁体的剩磁 B_r 或是表观剩磁 B_D , 经过两次热、冷循环后趋于稳定的 B_5 状态。 $B_1 \sim B_5$ 为不可逆损失。在以后的热、冷循环是可逆的。永磁材料在某一温度范围 ($T_0 \sim T_1$) 内剩磁的可逆平均温度系数为:

$$\alpha_{B_r} = \frac{B(T_1) - B(T_0)}{B(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\%$$

矫顽力平均温度系数为:

$$\beta_{H_{cJ}} = \frac{H_{cJ}(T_1) - H_{cJ}(T_0)}{H_{cJ}(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\%$$

式中 $B(T_1), H_{cJ}(T_1)$ ——温度为 T_1 时的磁感应强度和内禀矫顽力;

$B(T_0), H_{cJ}(T_0)$ ——室温时的磁感应强度和内禀矫顽力, 经过热、冷循环后的稳定值。

根据不同的使用条件, 如在动态应用场合、高低温、外磁场的干扰、机械应力、射线辐射等, 还会对永磁材料稳定性提出特殊的要求。

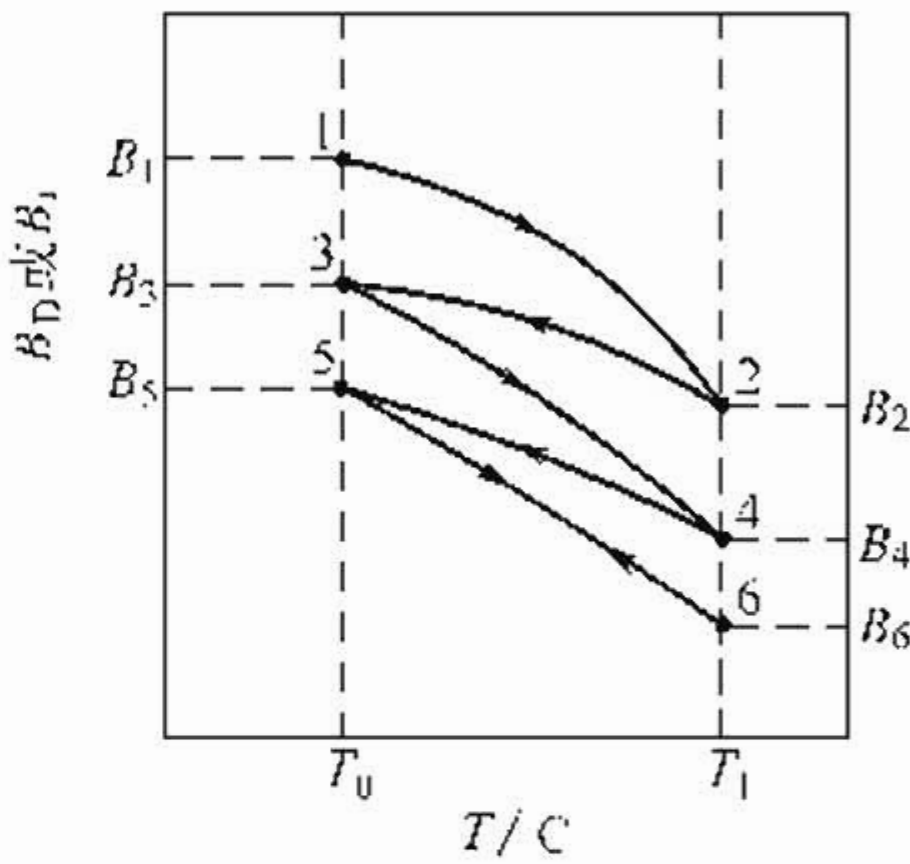


图 2-3 永磁材料在加热、冷却、循环处理时剩磁 B_r 存在一个不可逆的损失和可逆损失

2.2 永磁铁氧体

永磁铁氧体是六角晶系铁氧体或 M 型铁氧体。六角晶系铁氧体的一般化学式为 $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，其中 $\text{Me}=\text{Ba}$ 、 Sr 或 Pb 。与永磁合金相比，永磁铁氧体的主要特点是：原料便宜，来源广泛，制造工艺简单，适于大生产；具有很高的电阻率，能在高频场合下使用；化学稳定性好，在永磁铁氧体晶格中的阳离子处于最高氧化态，故材料不易氧化；永磁性能较低；温度稳定性较差。永磁铁氧体由于其性价比较高，仍然得到广泛的应用，成为永磁材料中产量最大、市场占有率最高的材料。

2.2.1 晶体结构与基本磁性

M 型铁氧体为磁铅矿结构，即氧和 Me 离子在密排面，Fe 原子在间隙位置，如图 2-4。

该结构由含有 Me 离子的六角结构和不含 Me 离子的尖晶石结构堆砌而成。每个单胞含有两个化学式单位的 $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ ， Fe^{3+} 分布在五个不等价的晶体学位置，分别用符号 2a， $4f_2$ ，12k（八面体位）， $4f_1$ （四面体位）以及 2b（由五个氧离子所构成的六方体位）来表示。在铁氧体结构中，存在着五个磁次点阵， Fe^{3+} 离子磁矩的耦合是由氧原子作为中心，通过超交换作用产生的。超交换作用的结果使 2a、2b、12k 磁三个次点阵的离子磁矩相互平行排列，而 $4f_1$ 、 $4f_2$ 两个磁次点阵的离子磁矩上三个

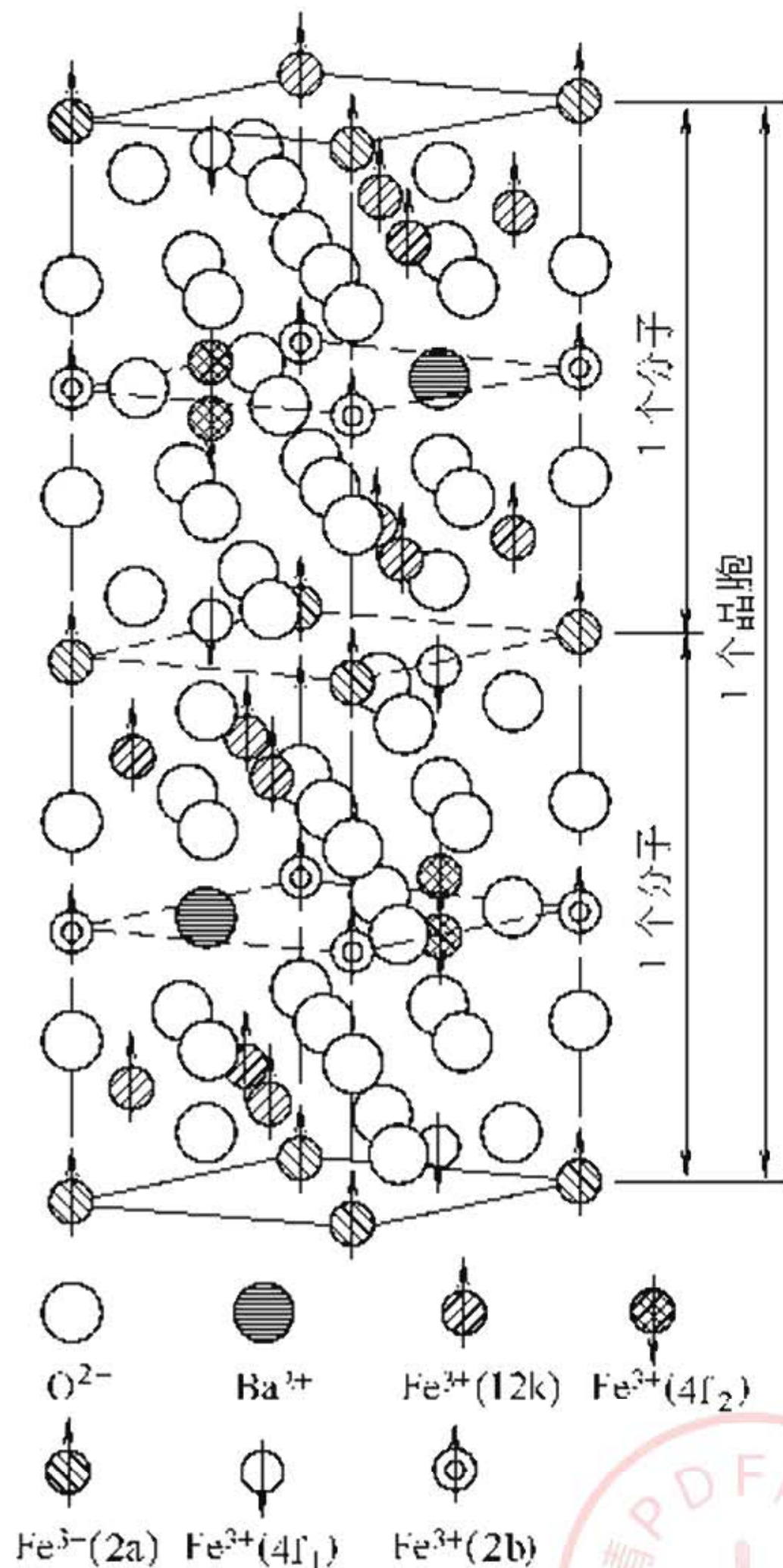


图 2-4 磁铅石型 Ba 硬磁铁氧体

次点阵的磁矩是反平行排列的。BaFe₁₂O₁₉中每一个 Fe³⁺ 含 5μ_B 的磁矩，则 BaFe₁₂O₁₉ 分子净磁矩的理论值为 (n_B)_M = 5 × 6 = 30μ_B。永磁铁氧体的基本特性见表 2-1。

表 2-1 常用永磁铁氧体基本特性

材料	晶格常数			密度 <i>d</i> /(g/cm ³)	ρ /Ω·cm	<i>T</i> /°C	<i>K</i> ₁ /(kJ/m ³)	$\mu_0 M_s$ /T	σ_s /(emu/g)	<i>H</i> _{cJ} (理论) /(kA/m)	(BH) _m (理论) /(kJ/m ³)
	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>								
BaFe ₁₂ O ₁₉	0.5876	2.317	3.936	5.33	10 ⁸	450	330	0.48	71	549	43
SrFe ₁₂ O ₁₉	0.5864	2.303	3.927	5.15	10 ⁸	462	360	0.47	72	613	41.6
PbFe ₁₂ O ₁₉	0.5877	2.302	3.917	5.70	10 ⁸	452	320	0.40	56	446	35.8

2.2.2 制备工艺

(1) 工艺流程 目前广泛应用的六角晶系永磁铁氧体组成一般表示为：(M₁O)_{1-x}(M₂O)_x · *k*Fe₂O₃，式中 M₁ 代表 Ba、Sr、Pb，M₂ 代表 Ca，数字 *k* < 6，为改善性能还可添加 Al、Si、Mn、Ga、Cr、Bi、Sn 等的氧化物，常用的永磁铁氧体为钡铁氧体和锶铁氧体。一般采用烧结法和黏结法，按磁体性能分又有各向异性和各向同性磁体，前一类铁氧体磁粉压制成型过程施加外磁场，粉末颗粒在磁场作用下沿磁场方向择优取向，产生了高剩磁，而后一种粉末颗粒为随机取向，因而比磁场取向磁体性能要低。各向异性磁体烧结工艺流程见图 2-5。

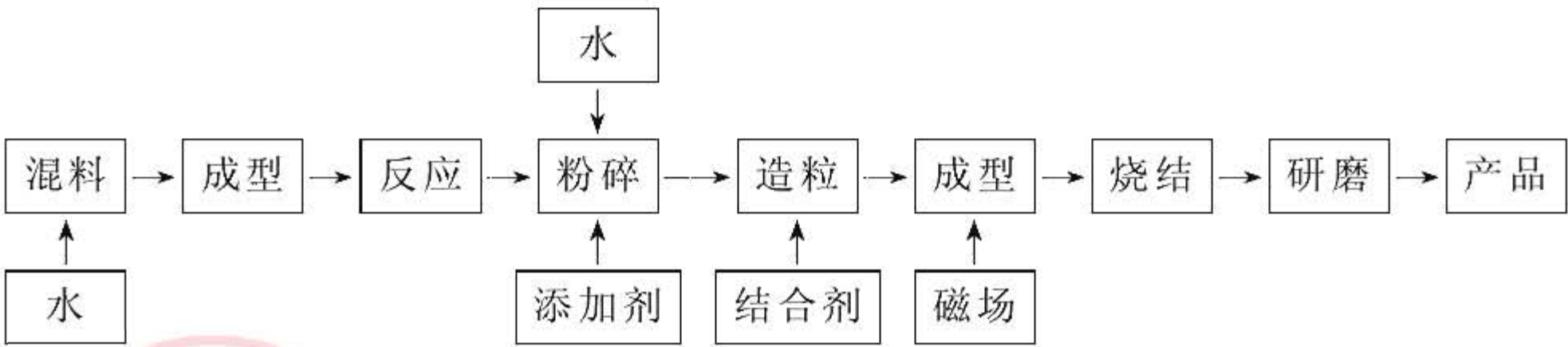


图 2-5 铁氧体制备工艺流程

(2) 永磁铁氧体制备中的一些关键工艺

① 成分配比 永磁铁氧体的成分配方（摩尔比 *n*）如 Fe₂O₃ : BaO = 6 : 1，而实际配比中要低于 6，在 BaO-Fe₂O₃ 相图（见图 2-6）中，摩尔比小于 6 的一个很小范围内存在均匀的单相区，此区域为配方选择区，当 *n* < 6 时，过剩的 BaO 促进铁氧体的固相反应，并阻

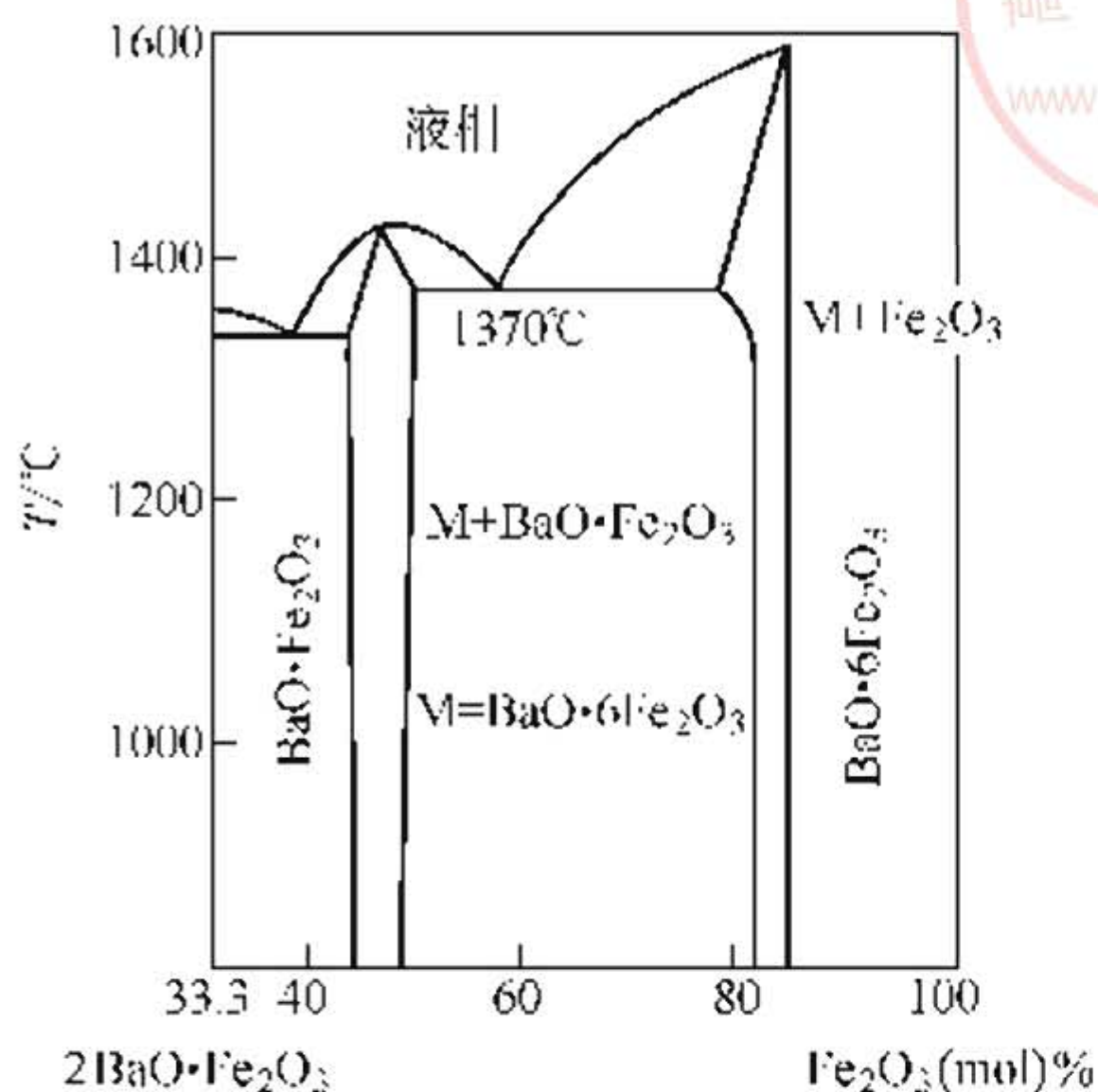


图 2-6 BaO-Fe₂O₃ 系相图

止晶粒长大，预烧收缩增大，密度增加。当 $n > 6$ 时，过剩的 Fe₂O₃ 使剩磁降低。另外添加多种氧化物时，对 Ba²⁺、Sr²⁺ 或 Fe³⁺ 的离子取代大大地改进了磁性能。如在锶钡铁氧体中，当 $n = 5.5 \sim 5.9$ 时，若添加质量分数为 0.50% ~ 0.65% 的 SiO₂，可细化预烧料的晶粒，粒径分布范围 1~2 μm，缩小了粒度分布范围，提高了单畴粒子的比例，适当降

低了烧结温度 (1170℃)，在二次球磨中加入质量分数为 0.35% ~ 0.50% 的 CaO，小于 0.20% 的 Al₂O₃，对矫顽力的提高有明显作用，磁性能 $B_r > 0.4\text{T}$ ， $H_{cJ} > 318\text{kA/m}$ 。适当调节摩尔比 n 和添加剂量还可以获得更高的性能，如日本 TDK 高剩磁产品（牌号 FB9B）： $B_r = 0.450\text{T}$ ， $H_{cJ} = 358\text{kA/m}$ ，高矫顽力型产品（牌号 FBH）： $B_r = 0.430\text{T}$ ， $H_{cJ} = 398\text{kA/m}$ 。

La³⁺，Zn²⁺ 联合取代 Sr²⁺、Fe³⁺ 的 Sr_{1-x}La_xFe_{12-y}Zn_yO₁₉ 体系，在 1200℃ 预烧，采用特殊制粉工艺，高磁场下取向压制，得到的磁体性能： $B_r = 0.46\text{T}$ ， $H_{cJ} = 207\text{kA/m}$ ， $H_c = 203\text{kA/m}$ ， $(BH)_{\max} = 41\text{kJ/m}^3$ ，对比表 2-1，可以看到 B_r 已达到 $\mu_0 M_s$ 的 99%， $(BH)_{\max}$ 也已达到理论值的 99%，这一特点是其他永磁尚未达到的。

② 预烧工艺 预烧是将混合原料在大于 700℃ 的高温 and 过氧气氛下通过固相反应生成六角铁氧体。温度较低时，固相反应不完全，随着温度的升高，反应趋于完全，密度增加，温度过高，会因锶铁氧体脱氧而使二价铁含量增加，导致副相的出现。另外晶粒生长率也要增大，因此也影响磁性能。添加剂如 Bi₂O₃，会促进晶粒在低温区域的生长，而延缓高温区域的生长。

③ 制粉与成型工艺 制粉通常是采用机械粉碎法将预烧料制

成单畴粒子，选择适当的球料比，控制磨粉时间，随着磨粉时间的延长，颗粒径变小，单畴粒子的数量增加，因而矫顽力 H_{cJ} 逐渐变大，但是粉碎时间过长，矫顽力 H_{cJ} 反而变小，这是由于过磨条件下，超顺磁粒子增多，晶格畸变和缺陷增加造成的。当把细粉在 1000°C 退火 1h，则超顺磁粒子和晶格缺陷减小。另外铁氧体细粉经过水或酸洗，去除非磁性和顺磁性细粉，使 σ_s 和 H_{cJ} 增大。

制得的细粉要经过压制成型，对于制造各向异性磁体需要设置外磁场，使磁粉易轴转向磁场方向，一般压制起始磁场约为 200kA/m ，压制结束时约为 640kA/m 。磁粉取向成型有湿法和干法，湿法是将二次球磨过的浆料直接置于模具中，加压同时施加一定的磁场，在成型时抽滤去水分。干法是用干燥的二次球磨粉掺入适量黏合剂粉末，压制成型。成型方法简单，效率高，但所得材料性能比湿法低。总之，磁粉粒度、粒度分布、磁场大小方向、压力以及保压时间会影响粉末取向度和密度。

④ 二次烧结工艺 经过一次烧结（即预烧）难以达到性能稳定，密度高的要求。一般采用两次烧结，即将预烧材料再粉碎制成粉末粒径小于 $1.3\mu\text{m}$ ，再进行二次烧结，二次烧结采用较高温度（ $1200\sim 1280^{\circ}\text{C}$ ）短时间以防止晶粒长大。

2.2.3 温度稳定性

$\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的居里温度相当高，当 Me 为 Ba 或 Sr 时， T_c 温度分别为 700K 和 750K ，永磁铁氧体的磁性随温度的变化比较大。Ba 铁氧体的内禀磁参量与温度的关系见图 2-7 所示，饱和磁极化强度 J_s 的温度系数相当高（ $-0.2\%/K$ ），一般认为 M 铁氧体的磁晶各向异性是由自旋轨道耦合引起的，当 c 轴为易磁化方向时，各向异性常数是相当高的正值，而更高次的常数（ K_2, K_3 ）可以忽略。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的各向异性常数 K_1 和各向异性场 $H_A = 2K_1/J_s$ 与温度的关系如图 2-7 所示。由于在低温范围内， J_s 随温度的升高而降低的幅度比 K_1 更大，所以当温度升高时， H_A 先稍增高，然后降低。在实际应用中，工作气隙磁场强度，亦即工作点上的磁感应强度 B_d 的温度系数约为 $0.2\%/K$ 。

永磁铁氧体的典型产品性能见表 2-2。

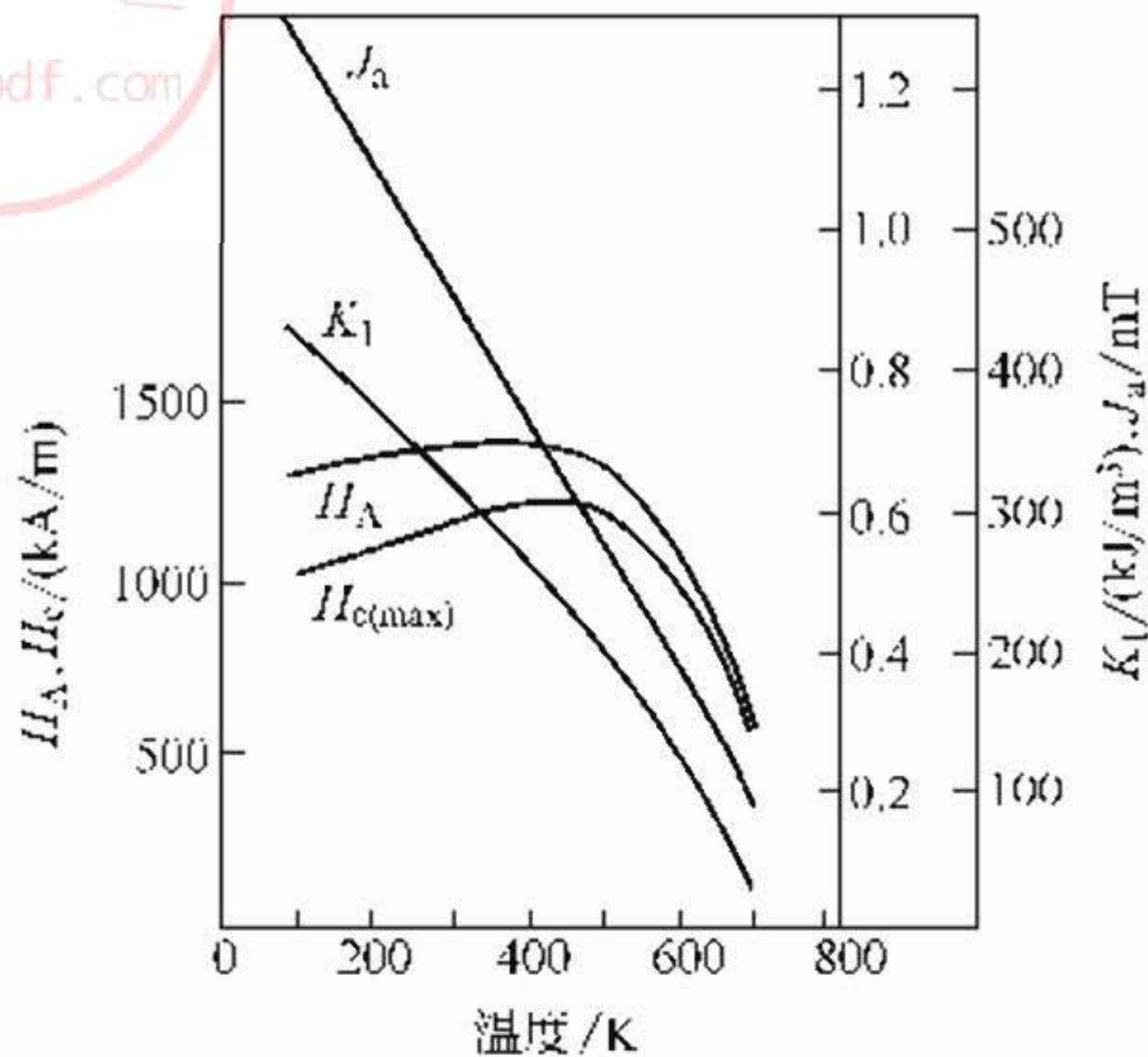


图 2-7 Ba 铁氧体的 J_a 、 K_1 、 H_A 和 $H_{c(max)}$ 与温度的关系

表 2-2 典型铁氧体产品性能

编号	产 品 类 型		B_r/T	$H_{cj}/(kA/m)$	$H_c/(kA/m)$	$(BH)_{max}/(kA/m^3)$
F1	烧结型	各向同性	0.23	240	152	8.4
F2		各向异性	高 B_r	204	200	34.4
F3			高 H_c	336	260	22.4
F4	黏结型	柔性各向同性	0.17	—	128	5.6
F5		柔性各向异性	0.25	240	176	12.0
F6		硬性各向同性	0.14	—	84	3.2
F7		硬性各向异性	0.30	225	185	16.0

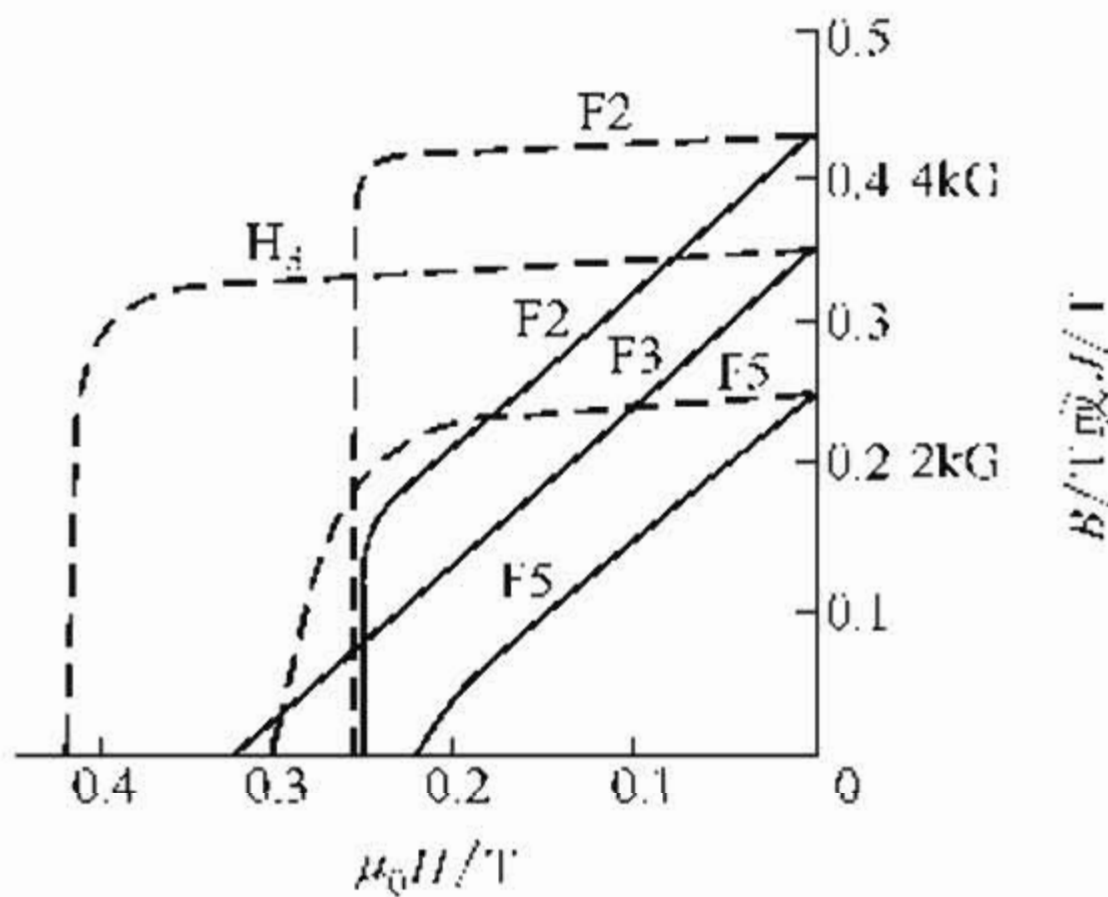


图 2-8 三种典型铁氧体的退磁曲线（实线）和内禀退磁曲线（虚线）
横坐标为 $\mu_0 H$ ，符号 F_n 对应表 2-2 中所列材料

典型的永磁铁氧体退磁曲线见图 2-8。

H_{cJ} 的温度系数是正的，见表 2-3，也就是说，随着温度的提高，矫顽力是升高的，这是与其他永磁材料不同的特点。

表 2-3 BaFe₁₂O₁₉ 系永磁的温度系数 (0~50℃)

材料的组成	烧结温度/℃	$\alpha B_r / (\% / ^\circ\text{C})$	$\alpha H_{cJ} / (\% / ^\circ\text{C})$	$\alpha H_c / (\% / ^\circ\text{C})$
BaFe ₁₂ O ₁₉	1150	-0.19	0.28	-0.09
BaFe _{12-x} Cu _{2x/3} Nb _{x/3} O ₁₉	1200	-0.05	0.55	0.33
BaFe _{12-x} Cu _{2x/3} Nb _{x/3} O ($x=0.5$)	1125	0	0.42	0.22

2.3 铝镍钴永磁合金

铝镍钴永磁合金是在 Heusler 金属间化合物 Fe₂AlNi 合金的基础上，通过添加钴和调整成分、改进工艺发展起来的一类温度稳定性很好的永磁合金。

2.3.1 铝镍钴永磁合金成分与相图

(1) 铁镍铝永磁合金 铁镍铝三元平衡相图如图 2-9 所示。图中的 α 、 α_1 、 α_2 相具有体心立方结构 (bcc)。 α_1 为富铁的强磁性相， α_2 是以 NiAl 化合物为基础的弱磁性或非磁性相， γ 相是以 Ni 为基的面心立方结构的弱磁性相。在富铁角区域的相区有 $\alpha_1 + \alpha_2$ ， $\alpha_1 + \gamma$ ， $\alpha_1 + \alpha_2 + \gamma$ ， α ， α_1 ， α_2 等。

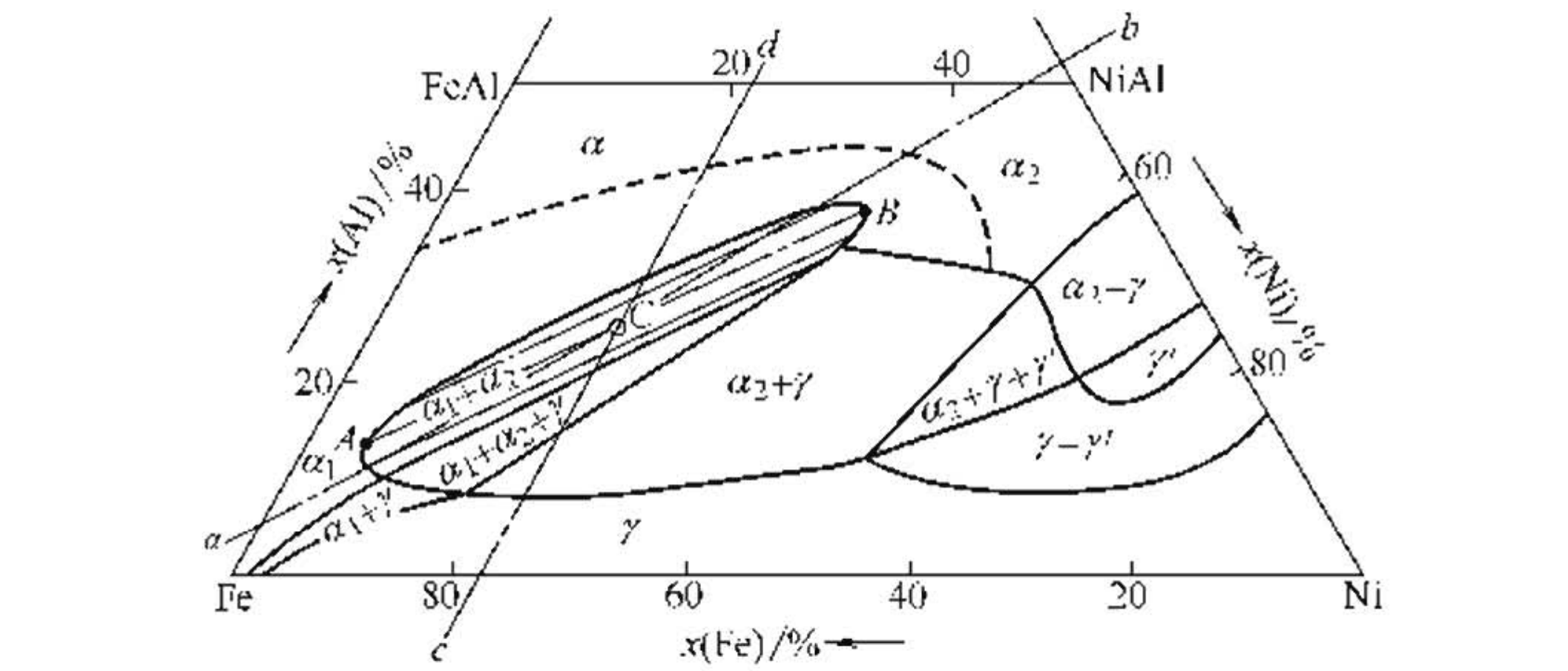


图 2-9 Fe-Ni-Al 合金 850℃ 等温截面图

(2) 铝镍钴永磁合金 铝镍钴合金是在铁镍铝合金的基础上添加钴而形成的。铝镍钴合金的相图特征与铁镍铝合金相似，只是各相存在的范围和居里温度有所不同。由于钴的加入，高温 α 相转变为 $\alpha_1 + \alpha_2$ 相的分解温度下降，同时使 γ 相区和 $\alpha + \gamma$ 相区向低温扩展。

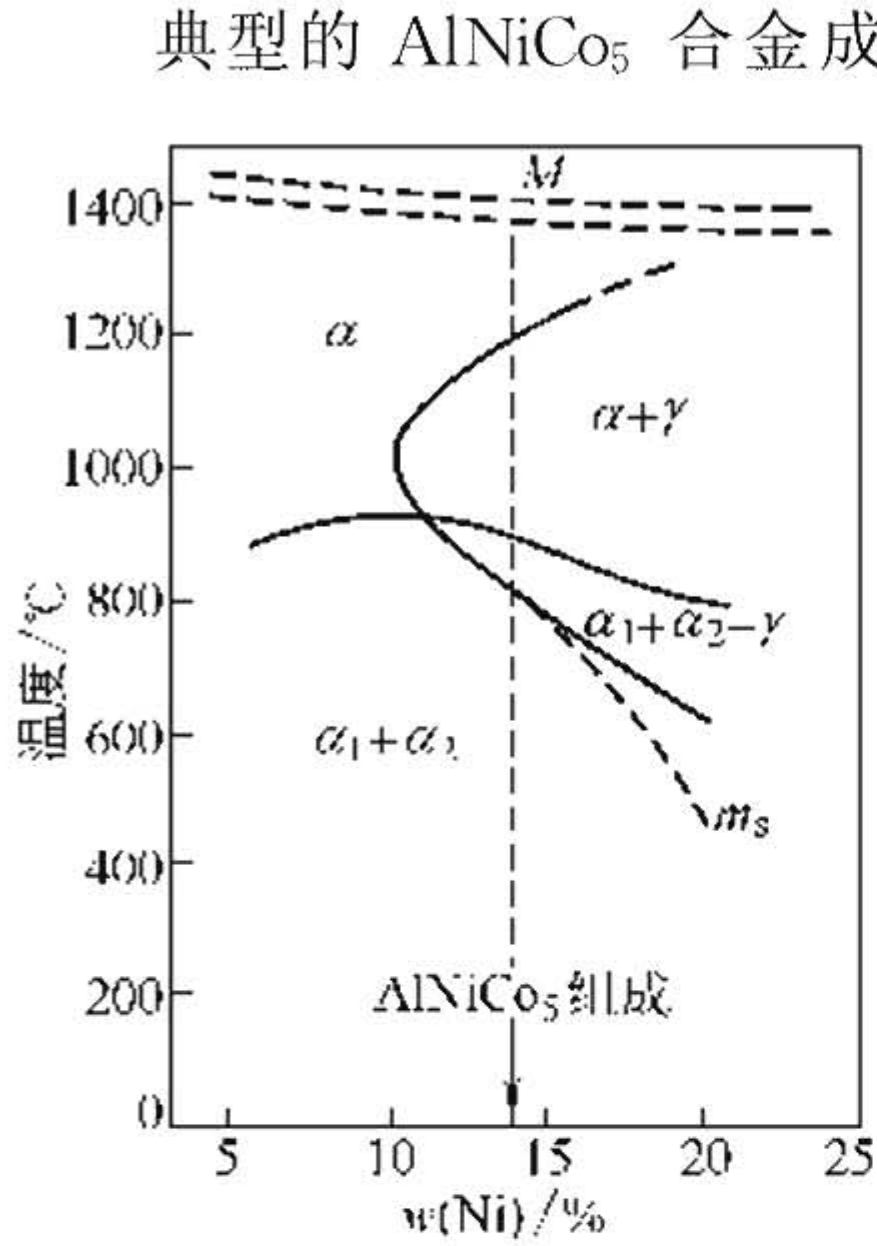


图 2-10 Fe-Ni-Al-Co 四元系 $w(\text{Al})$ 纵断面图
[虚线为 $\gamma \rightarrow \alpha_\gamma$ 转变点(m_s)]

典型的 AlNiCo₅ 合金成分为 (质量百分数) 24% Co, 14% Ni, 8% Al, 3% Cu, 余为 Fe。图 2-10 是 8% Al, 24% Co 时, 以 Fe 和 Ni 作为变量的 Fe-Ni-Al-Co 四元系纵断面图。

铝镍钴合金经高温 α 相冷却过程中的 Spinodal 分解得到 α_1 相和 α_2 相。 α_1 相是具有面心结构的富 Fe, Co 的强磁性相, α_2 相是具有 bcc 结构的富 Ni、Al 的弱磁性相。由于钴的加入, 相分解温度降低。钴含量低时, 如 AlNiCo₅ 其临界冷却速度为 1~2°C/s, 高钴含量如 AlNiCo₈ 合金则需要更慢的冷却速度。高温单一 α 相在冷却过程中要通过 $\alpha + \gamma$ 相区, 如果冷却速度小, 可能产生 γ 相在 α

相的界面上析出。 γ 相在以后的冷却过程中会自发转变成晶格常数与 α_1 相相同的 bcc 结构的 α_γ 相。 α 相最终分解产物为 $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_\gamma$ 相。 α_γ 相的存在使磁性能降低, 所以在工艺上一定要避免 α_γ 相的析出。对铝含量在质量分数为 18%~28% 的合金, 一般可通过控制冷却速率来达到, 但对钴含量大于 28% 的合金添加 3.5% Cu 和减少 Ni 和 Al 的含量或加入 4%~5% 的 Ti 有助于加速 Spinodal 分解速度。

与铁镍铝系合金相比, 由于钴的加入使 α_1 相的饱和磁化强度提高, 铝镍钴合金的剩磁、矫顽力和居里温度提高 ($T_c = 870^\circ\text{C}$)。另外, 钴的加入降低了 Spinodal 分解温度 ($T_s \leq 870^\circ\text{C}$), 这样有利于进行磁场热处理, 提高剩磁和隆起度。

2.3.2 Spinodal 分解和磁硬化

过饱和固溶体的分解有两种形式, 一种是新相的脱溶, 是通过成

核长大过程进行的，另一种是新相的脱溶可以不通过成核长大的过程，而是通过 Spinodal 分解进行的。根据热力学分析，只要合金系统的自由能随成分变化在一定范围内是连续地向上隆起的形状，系统的自由能将连续地下降，即系统可以自发地从过饱和状态分解，向具有不同成分的两相结构转变，这种转变是通过原子的上坡扩散进行的，即溶质原子是从低浓度区向高浓度区扩散，扩散的结果是使溶质原子富集区内浓度进一步富集，贫化区内浓度进一步贫化，而且在合金内部呈交替变化，最后形成成分的调幅结构。在永磁合金中相变机制属于 Spinodal 分解型的有铁镍钴、铝镍钴和铁铬钴合金等。

通过 Spinodal 分解形成细微的富 FeCo 的 α_1 强磁性相和富 NiAl 的 α_2 非磁性相构成的周期性结构。 α_1 相被 α_2 相包围磁绝缘， α_1 是单畴粒子，当 Spinodal 分解时，施加外磁场， α_1 相在垂直磁场方向的长大被抑制， α_1 相粒子将沿外磁场方向长大伸长并规则排列， α_1 相伸长粒子铝镍钴的显微组织照片如图 2-11 所示。由微结构可以看到伸长的 α_1 相粒子（暗相）直径约为 30nm，长约为 120nm，这一尺寸的粒子是单畴的。

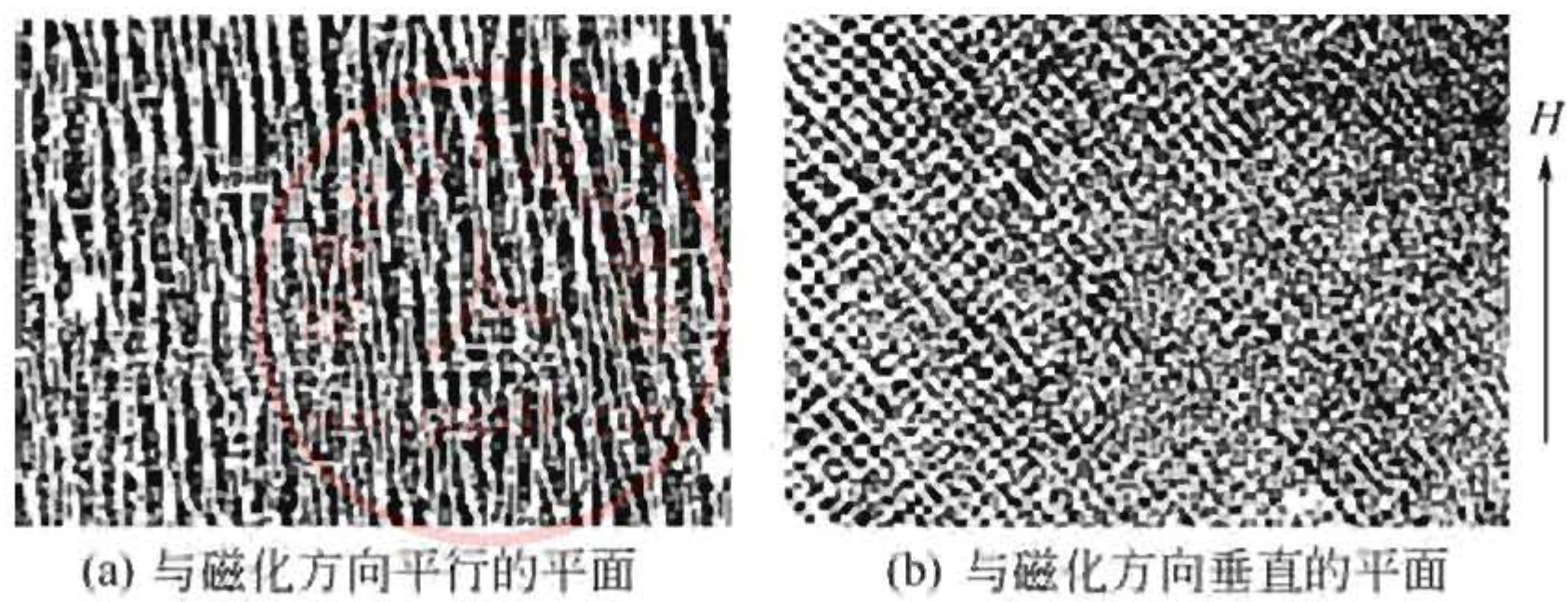


图 2-11 AlNiCo₈ 合金或取向磁体的电镜照片
在较弱磁性的基体（NiAl）上分布着细的磁针（主要为 FeCo）

根据椭球形单畴粒子集合体，其矫顽力可以表示为：

$$H_{cJ} = \frac{A\rho(1-\rho)(N_{\perp} - N_{//})(M_1 - M_2)}{M_s}$$

式中 A —— α_1 相伸长粒子的取向因子；
 ρ ——单畴粒子的体积分数；
 $N_{\perp}, N_{//}$ ——椭球长轴和短轴的退磁因子；

M_s ——合金的平均饱和磁化强度。

α_1 伸长粒子具有较高的磁晶各向异性和形状各向异性，使有效退磁因子之差 $N_{\perp} - N_{\parallel}$ 提高。

一般在 $800 \sim 850^{\circ}\text{C}$ Spinodal 分解期间，颗粒差不多完全形成并长大到最后的形成尺寸，反应的驱动力是 α_1 颗粒和基体 α_2 相间界面能的减小，虽然界面能很小 ($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ J/m}^3$) 也足以使颗粒长大，但 α_1 和 α_2 相饱和磁化强度差别还很小，当在 600°C 回火时，通过上坡扩散， α_1 、 α_2 两相得到进一步调整，增大成分差，即 α_1 相更富集 Fe、Co， α_2 相更富集 Al、Ni，因此使两相的饱和磁化强度之差 ($M_1 - M_2$) 增大，有利于矫顽力的提高。

在磁化和反磁化的过程中， α_1 相伸长粒子的磁矩转动要克服很大的阻力壁垒，导致高的矫顽力。

实际上，铝镍钴的矫顽力比伸长的单畴粒子一致转动得到的矫顽力低得多。

2.3.3 铝镍钴永磁的制备与性能

铝镍钴永磁合金的制备包括基合金成分的调整与改性合金元素的添加，然后通过合金熔炼，铸造和粗加工再进行热处理，热处理一般包括三个阶段，即固溶处理、磁场热处理（包括磁场中冷却和等温磁场处理）以及回火处理。

(1) 合金成分的调整与配比 典型的铝镍钴合金主要有高剩磁型的 AlNiCo_5 型即高矫顽力型的 AlNiCo_8 ，见表 2-4 所列。

表 2-4 AlNiCo_5 和 AlNiCo_8 合金成分

合 金	Al	Ni	Co	Cu	Ti	Fe
AlNiCo_5	18%	14%	24%	3%		余
AlNiCo_8	7%~8%	14%~15%	34%~35%	3%~4%	5%	余

铝镍钴合金中，Fe、Ni、Al、Co 是合金的基本成分。Al 含量控制在 $8\% \sim 9\%$ ，若小于 7% 或大于 10% ，则由于对 α_2 相的影响，使磁性能降低。Ni 含量增加使矫顽力提高，剩磁降低，Co 的加入提高了合金的饱和磁化强度和居里温度，减缓了 α 相的分解温度，使合金具有最佳性能的临界冷速降低。Ti 的加入在 $0.5\% \sim 1.5\%$ ，

Ti的作用是加速 α 相的分解,增加 α_1 相和 α_2 相的点阵常数差,增加 α_1 相的细长比和细化 α_1 相晶粒,进一步提高合金的矫顽力。为了使剩磁不降低,加Ti的同时适当地增加Co的含量,形成AlNi-Co₈型合金。在AlNiCo₅和AlNiCo₈型合金中加入2%~4%的Cu,不但可以提高矫顽力,而且使合金的性能有较好的重复性。添加0.3%~2%的Nb对矫顽力的影响和Ti相同,但不会明显降低剩磁,这样可以不必再过多地增加钴含量,另外Nb的添加还可以改善合金的加工性能。

(2) 合金结晶状态对性能的影响 铸态合金的结晶状态,如等轴晶或是柱状晶对磁性能有重要影响,强磁性 α_1 相易磁化方向为 $\langle 100 \rangle$,若能够形成 $\langle 100 \rangle$ 织构的铸态合金,则沿该方向的磁性能较高。由于沿 $\langle 100 \rangle$ 方向具有较好热传导性,在生产中一般采用高温铸型法得到具有结晶织构的柱状晶组织。高温铸型法是采用在水冷结晶器上放置加热高铝耐火材料制成的铸模,水冷结晶器方向形成温度梯度,当合金溶液注入铸型中,首先在结晶器上结晶,然后由下而上逐步长大,形成沿 $\langle 100 \rangle$ 方向择优取向的柱状晶。

合金元素钴、钛、硫、碳等对柱状晶的形成有很大影响,对于铝含量为7.0%~8.5%的铝镍钴合金,如果钛含量大于0.5%就可以破坏柱状晶的形成。在高钛含量的合金中难于得到柱状晶。当加入少量的硫(0.15%~0.30%)或硫和碳(0.2%~0.3%)可获得较好的柱状晶。

(3) 合金的热处理及对性能的影响 合金的热处理通常包括三个阶段。

① 固溶处理 在合金铸造过程中,由于冷却速度不可能得到严格的控制,在铸锭组织中,不可避免包含有对磁性有害的 α_γ 相,通过固溶处理将合金重新加热到高温,使其成为均匀的单一的 α 相组织。固溶处理的温度随合金成分而改变,当Co含量增加时,固溶温度相应要提高。固溶处理达到单一 α 相固溶体状态后,快速冷却至870~900℃才能避免 γ 相的出现。

② 磁场热处理 对于各向同性永磁合金,固溶处理后通过控制冷却速度通过 $\alpha+\gamma$ 相区,抑制 γ 相的出现。对于各向异性永磁

合金，需采用磁场处理的方法。磁场热处理包括磁场控制下的冷却和磁场下的等温热处理，这两种可根据钴、钛含量的多少采用。

对于 AlNiCo₅ 型合金一般采用 1300℃ 固溶，随后以 1~2℃/s 的冷却速度冷却到 900℃，再以 0.5~1.5℃/s 的冷却速度从 900℃ 在磁场中冷却到 400℃。对于 AlNiCo₈ 型合金，一般在 1260~1280℃ 进行固溶处理，随后以 3~4℃/s 冷速从 1280℃ 快速冷却到 850℃，在 850~400℃ 之间冷却速率小于 5℃/min。在等温磁场热处理过程中，考虑到钴和钛的添加，Spinodal 分解温度下降，分解速度变慢，因此热处理温度一般在 800℃ 左右，根据产品尺寸大小，处理时间在 5~15min。

③ 时效处理 合金经过磁场热处理后，合金基体形成 $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相状态。由于分解速度快，元素扩散不充分， α_1 、 α_2 没有达到平衡，还需在较低的温度下进行时效处理。生产常采用多级回火制度，对 AlNiCo₅ 型合金采用 620℃ · 2h + 580℃ · 3h + 550℃ · 6h 的三级回火。在回火过程中，Co、Ni、Al 元素通过上坡扩散，使 α_1 更加富集 Fe、Co， α_2 更加富集 Al、Ni，成分差和磁性差越来越大，分解更完善，使矫顽力和磁性能进一步提高。典型的 AlNiCo 合金退磁曲线如图 2-12 所示。典型的 FeNiAl 和 AlNiCo 合金性能如表 2-5 所示。

图 2-12 典型 AlNiCo 合金的退磁曲线

表 2-5 典型的 FeNiAl 和 AlNiCo 合金性能

合金	牌号	$(BH)_{\max}$ /(kJ/m ³)	B_r /mT	H_c /(kA/m)	H_{cJ} /(kA/m)	T_c /℃	αB_r /(%/℃)	ρ /(kg/m ³)	结晶状态
FeNiAl	LN10	9.6	600	40	43			6.9	等轴晶
AlNiCo ₅	LNG44	44	1250	52	53	870	-0.01~0.02	7.3	半柱状晶
	LNG52	52	1300	56	57			7.3	柱状晶
AlNiCo ₈	LNGT38	38	800	110	112	845		7.3	等轴晶
	LNGT72	72	1050	112	14			7.3	柱状晶

2.4 稀土钴永磁合金

稀土钴永磁材料是稀土金属和 3d 过渡族金属钴等按一定比例组成的金属间化合物。其中主要是 RCo_5 型 (R 为稀土金属), 被称为第一代稀土永磁, 和 R_2Co_{17} 型, 也被称为第二代稀土永磁。

2.4.1 稀土钴永磁合金中的相与结构

稀土金属和 3d 过渡族金属电负性差别大, 因此它们之间容易形成一系列金属间化合物。 Sm-Co 二元局部相图如图 2-13 所示。

Sm 和 Co 二元素可形成 7 个金属间化合物, 作为永磁材料有 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 为基的金属间化合物。 SmCo_5 由包晶反应生成, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 由液体结晶形成。随着温度的升高, 这两种化合物都存在着一个扩展的固溶区。对于 SmCo_5 , 在略低于 800°C 时将发生共析分解, 分解为 Sm_2Co_7 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 这意味着 SmCo_5 金属

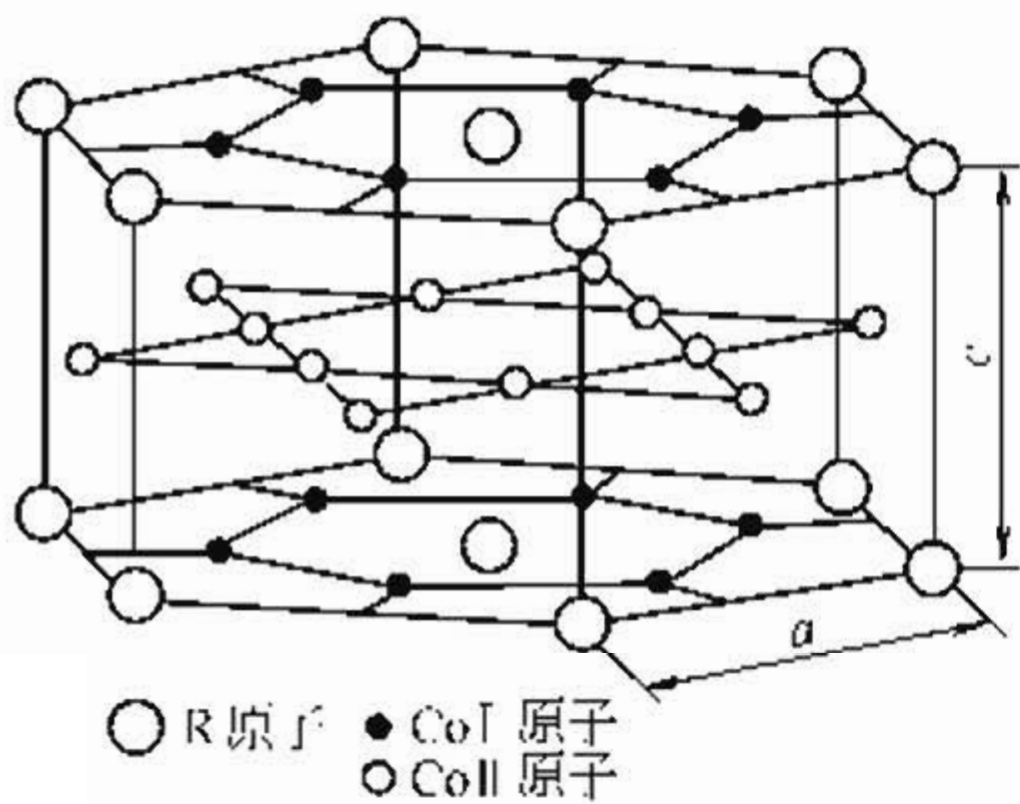


图 2-14 CaCu_5 晶体结构

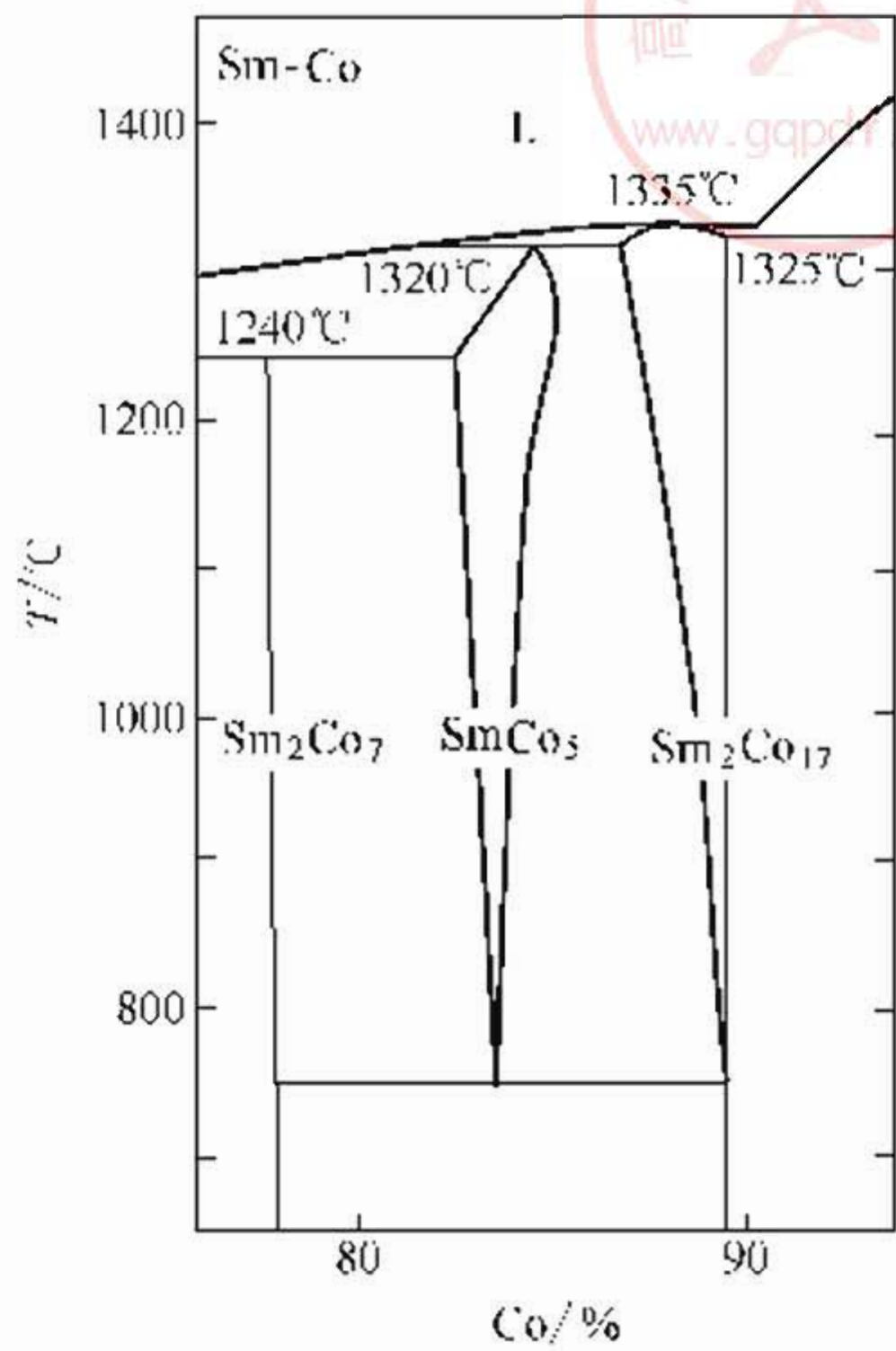


图 2-13 Sm-Co 二元局部相图

间化合物在室温下为亚稳态, 室温时如果反应是可行的, 那么可以认为 SmCo_5 将自发地转变成与之相邻的两种化合物, 但这种分解需要一个长程扩散过程, 实际上, SmCo_5 的原子的长程扩散在大约低于 700°C 时就已经可以忽略, 通常 SmCo_5 型磁体在烧结后适当地快速冷却至室温, 就可以抑制分解反应。

RCO_5 化合物具有 CaCu_5 型结构，如图 2-14 所示。

它属于六方晶系，空间群为 $P\frac{6}{m}mm$ ，每个单胞包含一个 CaCu_5 分子，Ca（或 R）原子处于 $(0,0,0)$ ，5 个 Cu（或 Co）原子处于 $(2/3,1/3,0)$ ， $(1/3,2/3,0)$ ， $(0,1/2,1/2)$ ， $(1/2,0,1/2)$ ， $(1/2,1/2,1/2)$ 。这种结构可以认为是两个原子层沿 $[0001]$ 轴方向交替堆垛而成，其中一个原子层由稀土原子和 Co 原子组成（A 层），另外一层由 Co 原子组成（B 层）， CaCu_5 结构即是由这种 A 层和 B 层的堆垛 ABABAB 等组成。

R_2Co_{17} 型化合物在高温下具有 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 型六方晶体结构，在低温下转变成 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方晶体结构。 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 和 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 是同素异构体，二者结构十分相似。 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构如图 2-15 所示，它属于菱方晶系，空间群 $R\bar{3}m$ 。一个单胞内含有 3 个 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 分子式，Th（或 R）原子占据 c 晶位，Zn（或 Co）原子占据 d 和 e 晶位。

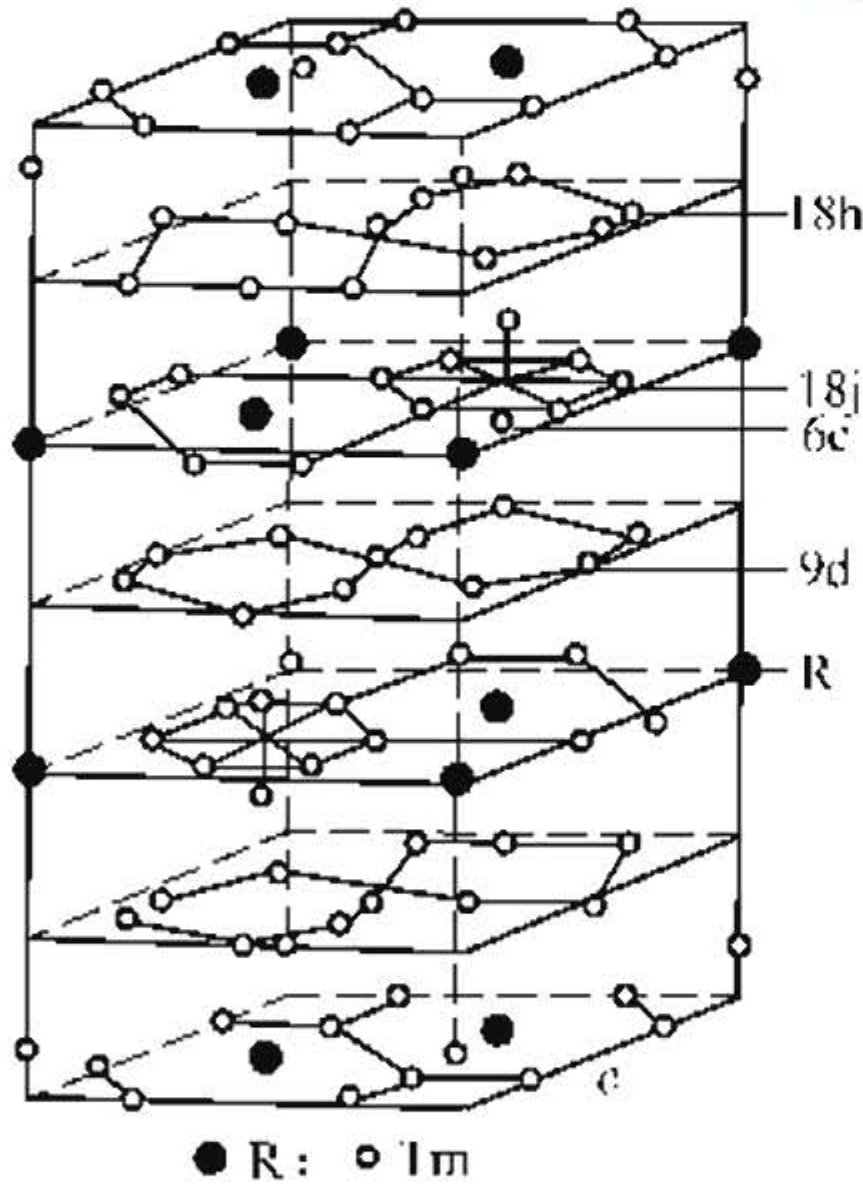


图 2-15 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构

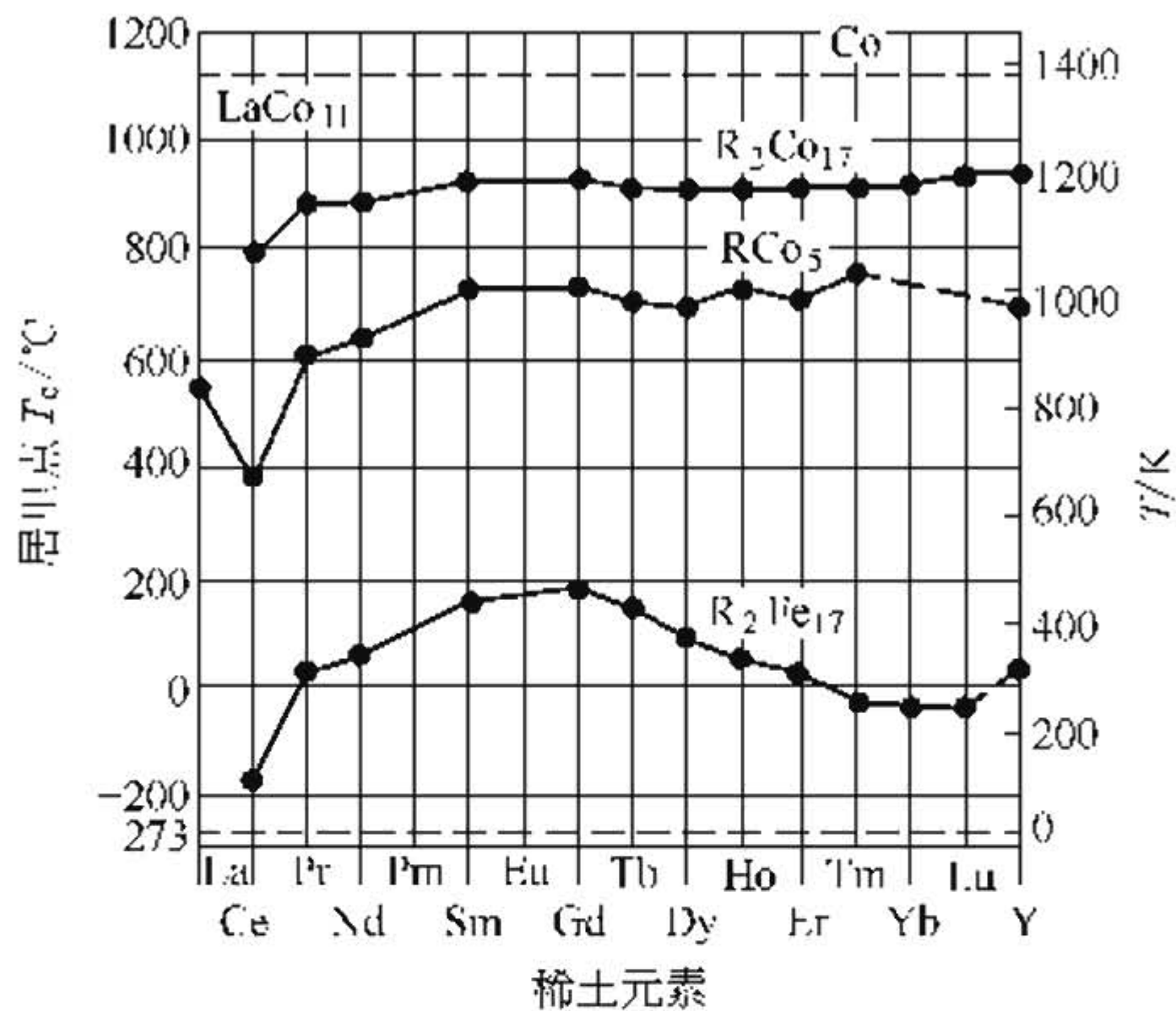
稀土钴化合物中 RCO_5 具有的 CaCu_5 型结构是最基本的晶体结构类型。 R_2Co_{17} 型的晶体结构可由 CaCu_5 型结构转变而来。这种结构转变可由原子的有序取代和结构单元的堆垛顺序的改变实现。如在 RCO_5 中用一对 Co 原子取代一个 R 原子， RCO_5 结构就转变为 R_2Co_{17} 结构，这种结构转变可表示为： $3\text{RCO}_5 + 2\text{Co}-\text{R} = \text{R}_2\text{Co}_{17}$ 。

2.4.2 稀土钴金属间化合物基本磁特性

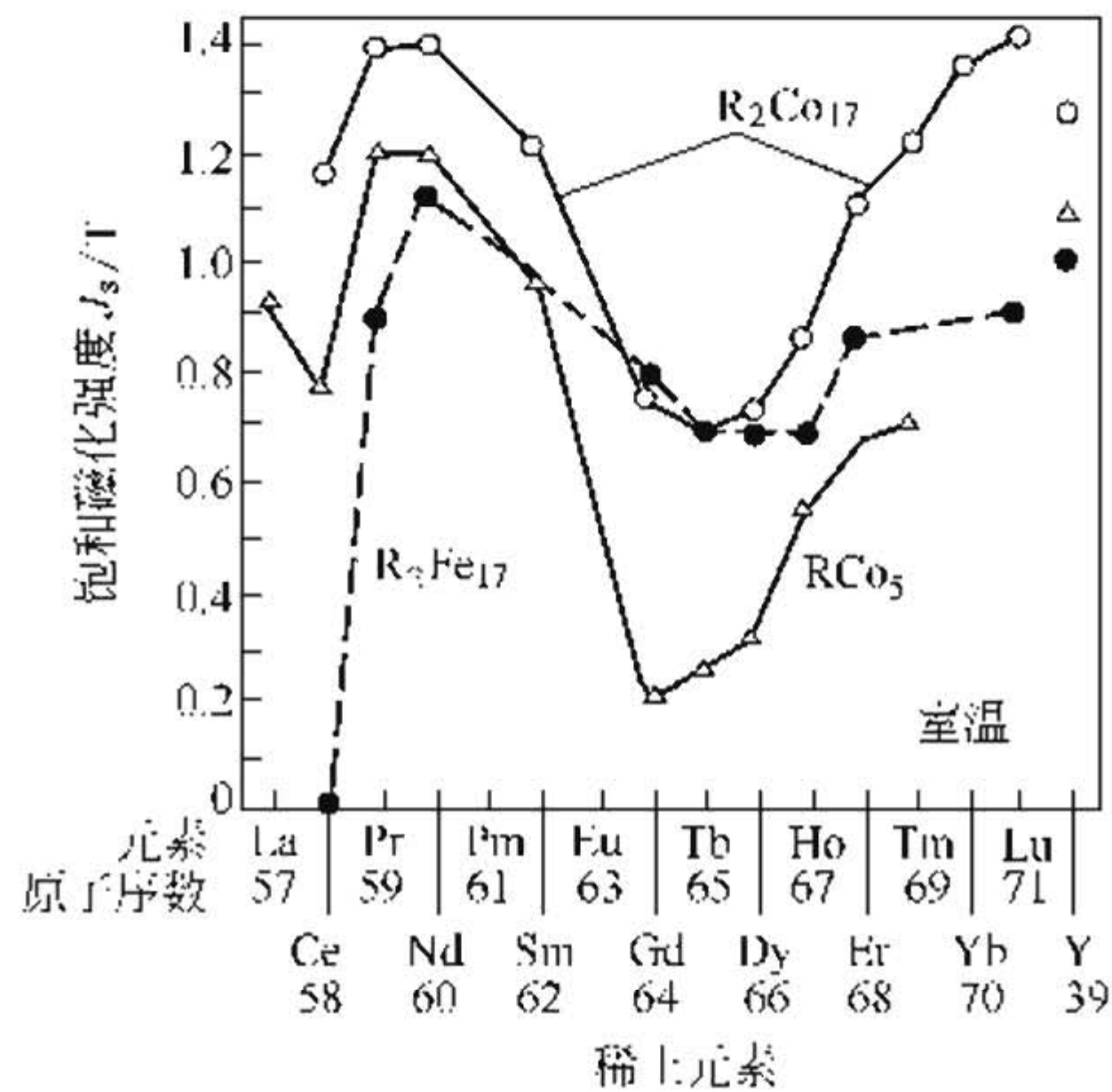
稀土金属是原子序数为 57 的镧（La）到 71 的镱（Lu）15 个元素和性质相似的 Sc 和 Y 元素。比钆（Gd）轻的稀土元素称为轻稀土，比钆重的稀土元素称为重稀土。稀土元素未满电子壳层为 4f，由于受到 5s、5p、6s 电子层的屏蔽，受晶格静电场的影响小，

其轨道磁矩未被猝灭，因此稀土原子磁矩来源于自旋磁矩和轨道磁矩的贡献。

轻稀土金属 4f 电子壳层不到半满，根据洪德法则，电子自旋磁矩和轨道磁矩反平行，自旋磁矩小于轨道磁矩，原子磁矩与轨道磁矩同向。当稀土元素与过渡族金属钴组成化合物时，各原子占据



(a) R-T 系金属间化合物的居里点



(b) R-T 系金属间化合物的室温饱和磁化强度

图 2-16 R-T 系金属物理性能

不同晶位，相互之间产生作用，除了 R-R、Co-Co 外又增加了 R-Co 原子间的相互作用。

轻稀土金属与钴组成化合物时，它们间的交换积分为负。钴原子自旋磁矩与轻稀土原子的自旋磁矩反平行排列，轻稀土钴化合物两种原子磁矩为铁磁性耦合。金属稀土 4f 电子壳层超半满，电子自旋磁矩和轨道磁矩平行排列，重稀土金属与钴组成化合物时，重稀土和钴原子磁矩为亚铁磁性耦合。稀土钴化合物中各向异性主要决定于稀土原子，总磁矩和居里温度决定于钴， R_2Co_{17} 的饱和磁化强度和居里温度都要高于 RCo_5 ，见图 2-16 所示。

由于稀土元素的轨道磁矩的存在，自旋磁矩与轨道磁矩间存在着很强的相互作用，磁晶各向异性很强，各向异性常数 K ，达到 $10^6 \sim 10^7 J/m^3$ ， RCo_5 （除了 $NdCo_5$ 外）的晶体结构为低对称性的六方结构，具有强烈的单轴各向异性。 R_2Co_{17} 型化合物中仅有 Sm_2Co_{17} 、 Er_2Co_{17} 和 Tm_2Co_{17} 的易磁化方向为 c 轴，其他的易磁化方向为基面。 Sm_2Co_{17} 的各向异性场比 $SmCo_5$ 的小。

RCo_5 和 R_2Co_{17} 型化合物中作为永磁材料的主要是轻稀土金属（La、Ce、Pr、Sm 和 Y）与钴的化合物，其性质见表 2-6。

表 2-6 一些稀土钴磁体的基本磁性

磁体	B_s/T	T_c/K	K_1 $/(10^6 J/m^3)$	H_A $/(kA/m)$	理论 $(BH)_m$ $/(kJ/m^3)$
YCo_5	1.06	903	5.5	10400	224.8
$LaCo_5$	0.91	840	6.3	14000	165.6
$CeCo_5$	0.77	653	6.4	16800	118.4
$PrCo_5$	1.20	893	8.1	13600	288.0
$SmCo_5$	1.14	1000	11~20	20000~35200	260.0
$MMCo_5$	0.90	768	6.4	14400	161.6
$MM_{0.8}Sm_{0.2}Co_5$	0.80	773	7.8	16000	192.0
$Sm_{0.2}Gd_{0.4}Co_5$	0.73	1000	7.7	21120	106.4
Sm_2Co_{17}	1.25	1193	3.2	5200	312.0
$Sm_2(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{17}$	1.45	1113	3.0	4160	420.8
$Sm_2(Co_{0.8}Fe_{0.1}Mn_{0.1})_{17}$	1.31	—	4.3	6480	343.2
$Sm(Co_{0.87}Cu_{0.13})_7$	1.09	1120	3.3	6160	237.6

注：其中 MM 为富 Ce 的混合稀土。

2.4.3 稀土钴永磁合金矫顽力机制

稀土钴永磁合金的矫顽力机制可用磁体的磁化和反磁化行为来区别，可分为两种基本类型：形核型和钉扎型。图 2-17 为形核型的磁化曲线和退磁曲线，形核型磁体在起始磁化过程，磁化强度随外场的增大而急剧增大，反磁化时所得到的矫顽力依赖于磁化场值。矫顽力和剩磁随磁化场的增加而增加，当磁化场达到某一临界值，也即饱和磁化场值时，矫顽力和剩磁才能达到稳定的最大值。 SmCo_5 型磁体磁化和反磁化特征属于这种类型。热退磁状态的 SmCo_5 磁体的晶粒是多畴体，存在着许多磁畴与畴壁，在较小的外场下，这些畴壁很容易在晶粒中移动，在较小的外场下，反磁化曲线形成一个较小的磁滞回线，畴壁的反向移动也很容易，表现出较小的剩磁和矫顽力。晶粒经过畴壁移动而形成单畴后， SmCo_5 化合物的矫顽力是由反向畴的形核和长大的起动力所决定的。

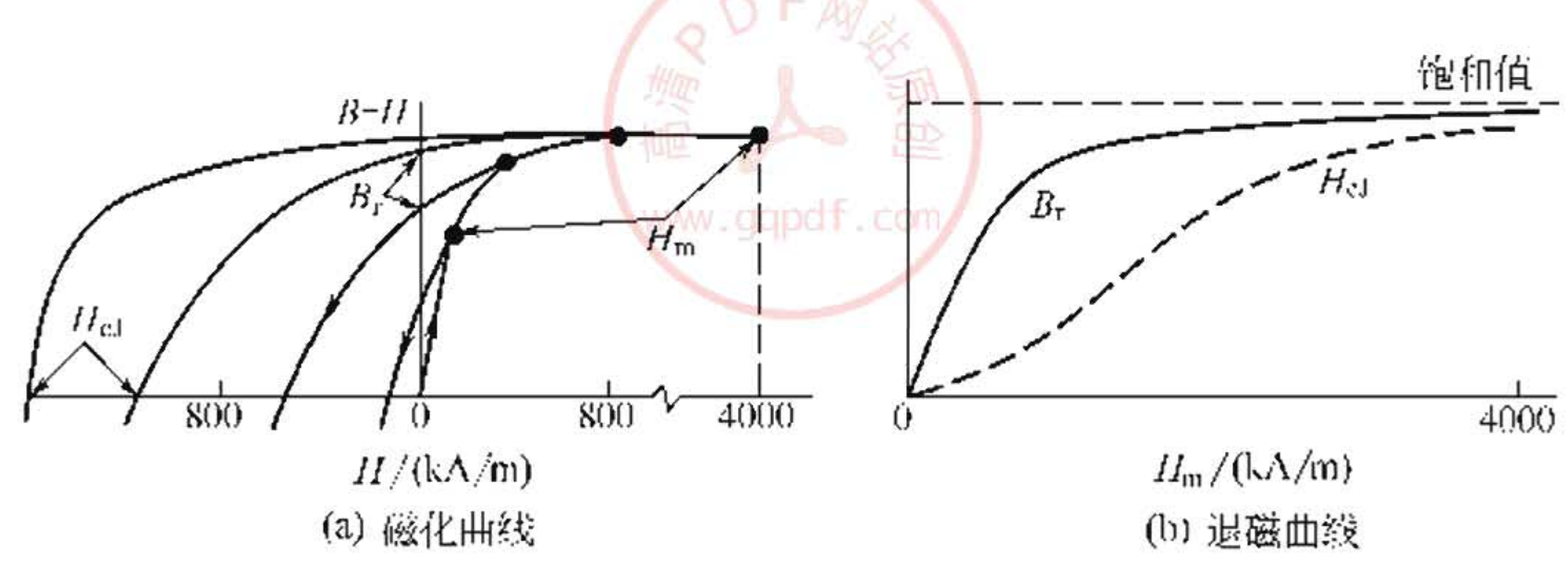


图 2-17 由形核机制控制其矫顽力的磁化曲线和退磁曲线

畴壁钉扎型磁化曲线和退磁曲线如图 2-18 所示。从起始磁化曲线看到，当外磁场增大时（小于某一外场 H_p ，也称为钉扎场），其磁化强度增加很少，当外场达到钉扎场 H_p 值后，磁化强度增加并很快达到饱和，当外场减少并反相磁化时，磁化强度变化不大，只是在矫顽力附近时才迅速下降。这种磁化与反磁化行为说明，合金的晶粒中总是存在有少量的反磁化畴或者在较低磁化场下易于形成反磁化畴。晶体中也存在阻碍畴壁运动的某些结构，如第二相或晶粒边界等，从而对畴壁的运动形成所谓的钉扎，只有外场大于钉扎场时，畴壁才会脱钉并移动至另一处。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 系磁体磁化和反

磁化特征属于这种类型。 $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_{7\sim 8.5}$ 实用磁体经过固溶和多级时效处理后,有第二相析出形成一种胞状组织结构,胞内为 2-17 相,即基相,胞壁为 1-5 相,两相是共格的,胞的直径为 50nm,胞壁厚为 5nm。钉扎场大小与这种胞状结构、胞径、胞壁厚度以及第二相的磁特性如磁晶各向异性、交换相互作用、畴壁能密度有关。这类材料在多级时效过程中存在着矫顽力可逆变化的现象,即经过不同的阶段时效矫顽力不同,但每一阶段时效都对应一定矫顽力值,经过多级时效后再返回到前级重新时效后,矫顽力回复到相应值。利用这一特性,经反复多级时效处理,磁性能得到显著提高。

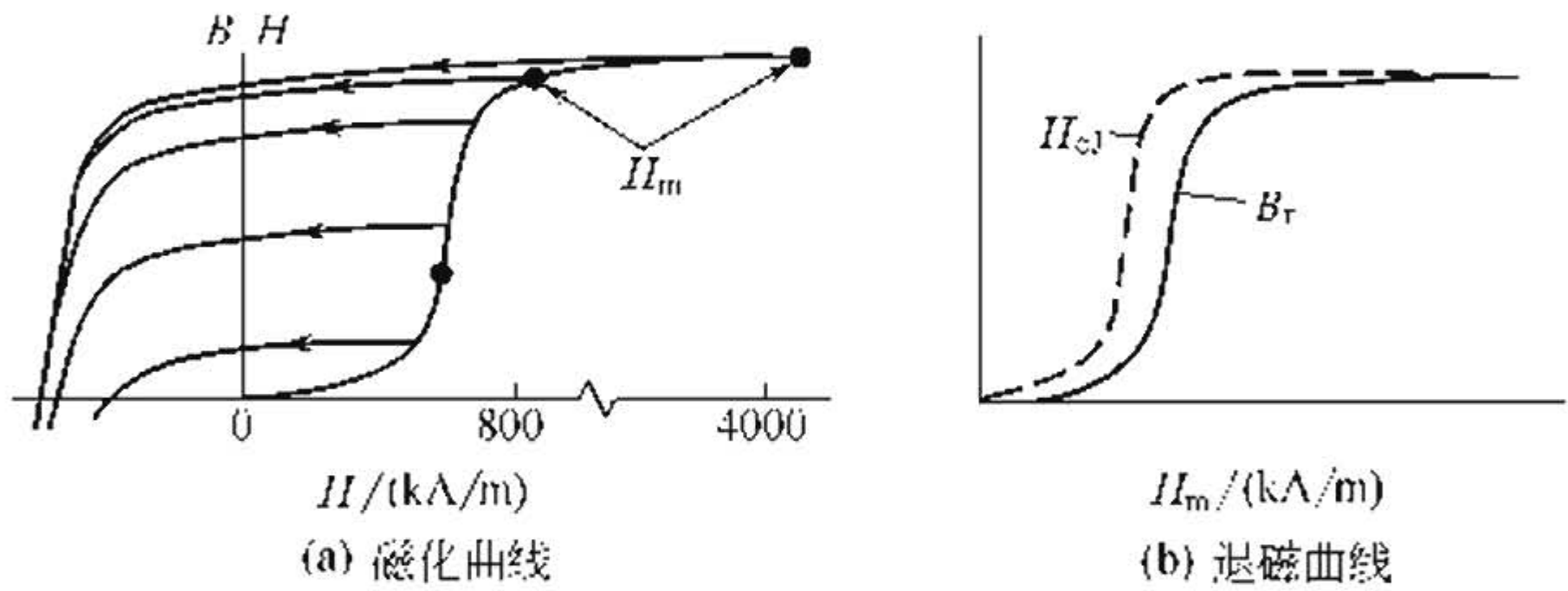


图 2-18 “钉扎”机制控制其矫顽力的磁体的磁化曲线和退磁曲线

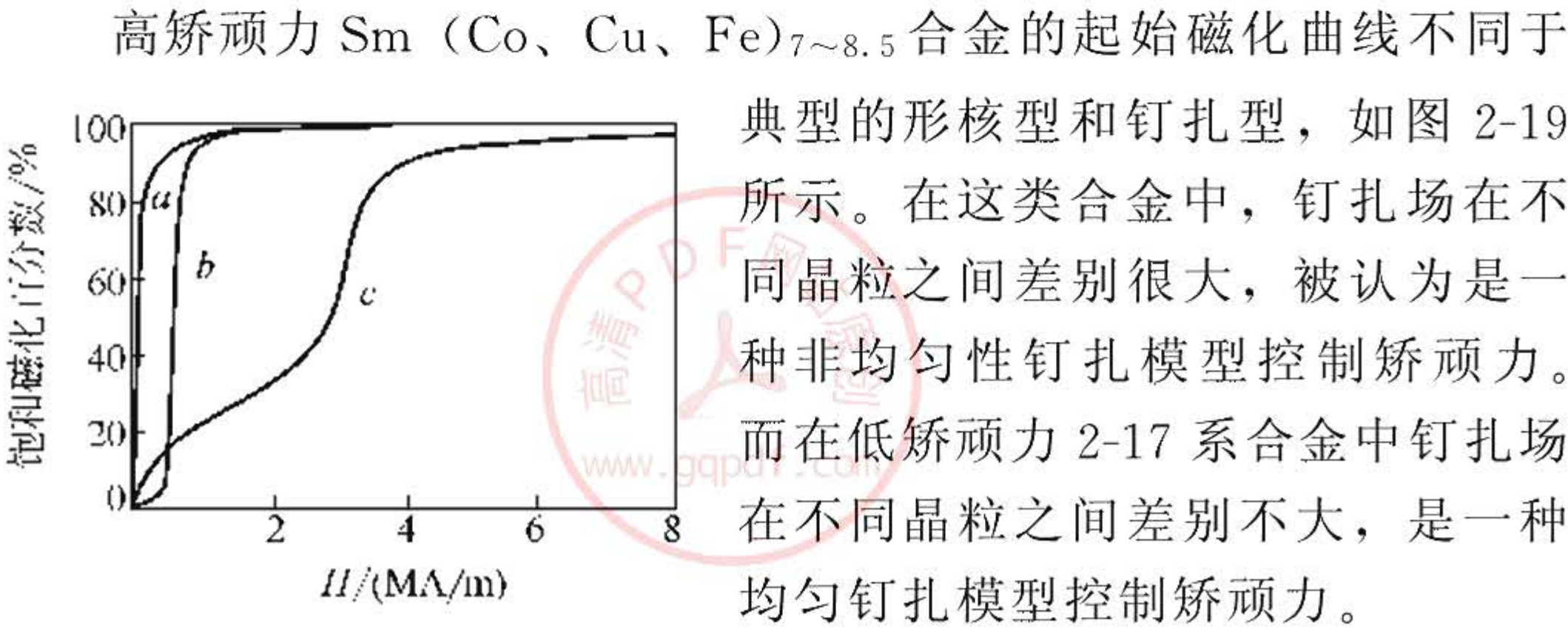


图 2-19 稀土永磁三种典型起始磁化曲线

- a—对应形核模型控制矫顽力;
- b—对应均匀钉扎模型控制矫顽力;
- c—对应非均匀钉扎模型控制矫顽力

2.4.4 RCO_5 系永磁材料

一些实用的 RCO_5 系永磁合金主要有以下几种。

- (1) SmCo_5 永磁合金 主要有

金属 Sm，或者至少含有 70% Sm 的稀土金属和 Co 组成。为了调整磁性，加入其他稀土部分取代 Sm。这类磁体矫顽力高，温度特性好。

(2) (Sm、Pr) Co₅ 永磁合金 这种合金是以 20% 的 Pr 取代部分 Sm 与 Co 组成，由于 PrCo₅ 的饱和磁化强度高，SmCo₅ 的各向异性场高，由 Pr 部分取代 Sm 的合金的矫顽力低于 SmCo₅，但提高了磁能积。

(3) MMCo₅ 永磁合金 MM 代表富 Ce 的混合稀土合金，这种合金的磁性不如 SmCo₅，而且易氧化，温度稳定性不好，为克服这些缺点，加入 15%~20% 的 Sm 取代部分 MM 构成 (MM、Sm) Co₅ 合金，使矫顽力得到提高。

(4) (Sm、HR) Co₅ 永磁合金 这类合金是将重稀土金属 HR 部分取代 Sm，以改善磁体的温度稳定性，调整合金中 Sm 与 HR 的比例，可使 B_r 的温度系数为零。

(5) Sm (Co、Cu、Fe)_{5~7} 永磁合金 这类合金是在 SmCo₅ 合金的基础上用 Fe 和 Cu 取代部分 Co，最大磁能积与 SmCo₅ 相当，但矫顽力低一些，易于磁化。

(6) Ce (Co、Cu、Fe)₅ 永磁合金 这类合金性能比 (MM、Sm) Co₅ 要低，但由于不含 Sm，成本比较低。

2.4.5 Sm₂Co₁₇ 系稀土永磁合金

2-17 型稀土钴永磁合金主要是 Sm₂Co₁₇ 系合金，Sm₂Co₁₇ 的饱和磁化强度比 SmCo₅ 高，这样其最大磁能积理论值也高，但是各向异性场比 SmCo₅ 要低。实用的磁体是在 Sm₂Co₁₇ 的基础上添加过渡族元素 Fe、Cu、Zr 等取代部分 Co，构成多元 Sm₂Co₁₇ 系永磁合金，并经过适当的热处理来提高矫顽力。Sm₂Co₁₇ 系稀土永磁合金分为两种类型。

1. Sm(Co、Cu、Fe、Zr)_{7~8.5} 系合金

这类材料可分为高矫顽力型和低矫顽力型两种。除了合金成分调整外，材料制备工艺对性能的影响也很大。当材料的制备经烧结、固溶处理，随后进行阶段时效处理，所得到的磁体具有低矫顽力，磁化曲线具有均匀钉扎的特征。当材料经过烧结、固溶处理

后, 再进行连续控速冷却处理, 所得到的磁体具有高矫顽力, 磁化曲线具有不均匀钉扎的特征。

2. (Sm、HR)(Co、Cu、Fe、Zr)_{7~8.5} 系合金

这类材料中 HR 为重稀土, 主要是 Gd 和 Er, 这些重稀土的加入改善了合金的温度稳定性, 因而应用在对温度特性有特殊要求的领域中。另外对不加重稀土的 Sm(Co、Cu、Fe、Zr)_{7~8.5} 系合金

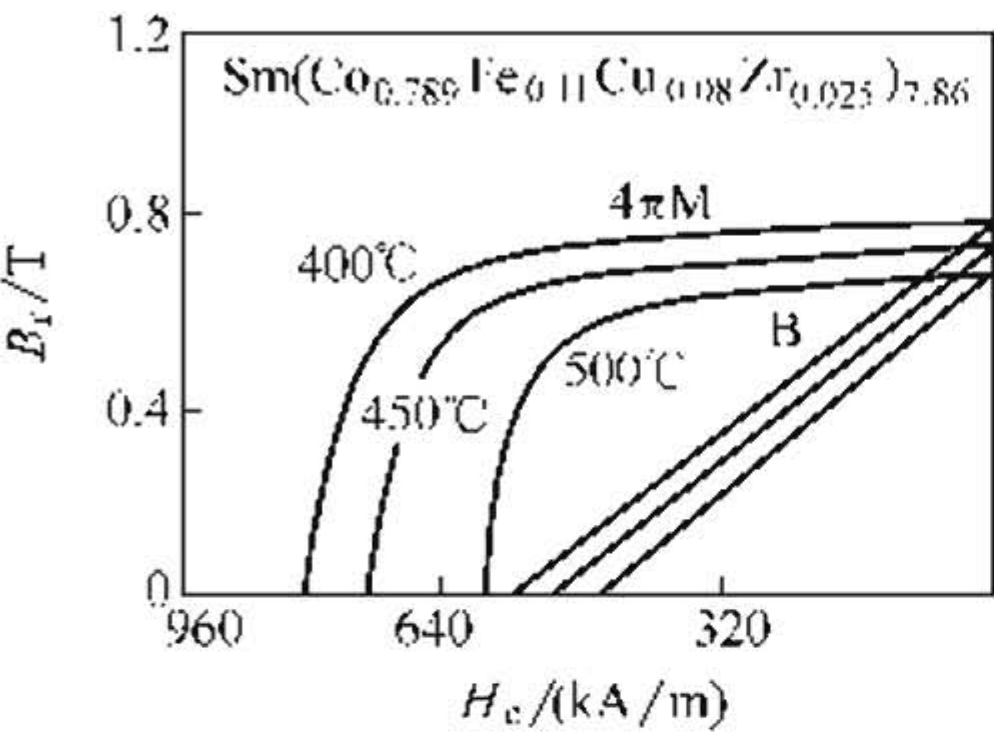


图 2-20 Sm(Co_{0.789}Fe_{0.11}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.86} 烧结磁体在 400℃、450℃、500℃ 时的退磁曲线

高温磁体的研究主要集中于研究合金成分、微观结构对内禀矫顽力温度系数 βH_{cJ} 的影响。研究的 Sm(Co_{0.789}Fe_{0.1}Cu_{0.078}Zr_{0.033})_{8.3} 合金在 500℃ 的 βH_{cJ} 达到了 856kA/m (10.7kOe), 室温到 500℃ 范围内的温度内的温度系数 $\beta H_{cJ} = -0.15\%/^{\circ}\text{C}$ 。Sm(Co_{0.789}Fe_{0.11}Cu_{0.08}Zr_{0.025})_{7.86} 合金在 400℃、450℃ 和 500℃ 的退磁曲线如图 2-20 所示。在 400℃

内禀矫顽力 H_{cJ} 达到 800kA/m(10kOe), 最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 达到 120kJ/m³ (15MGOe), 而在 500℃ 时曲线仍接近直线。

2.4.6 稀土钴永磁材料的制备

稀土钴永磁材料的制备通常是采用粉末冶金技术, 其工艺流程包括合金原材料的准备和预处理→合金成分的调整与配比→母合金冶炼→制粉→磁场下成型→等静压→烧结→热处理→后加工→成品。对工艺流程中各道工序要进行严格的质量控制, 特别是一些关键工序, 如合金成分的配比、制粉的粒度、烧结温度、后续热处理等。对合金的成分配比考虑合金元素的特性和实际工艺过程中由于 Sm 的蒸气压高以及易氧化而导致 Sm 的损失, Sm 的配比量要适当高于按化学计量分子式计算的 Sm 含量。熔炼好的母合金要求成分准确、均匀、洁净、铸态组织晶粒细小, 呈柱状晶。采用颚式破碎机进行粗破碎, 中破碎, 在有液体介质保护的滚动磨, 振动磨, 搅拌磨, 或有惰性气体保护的气流磨中得到一定粒度要求的微细合金

粉。对 SmCo_5 系合金粉末粒度控制在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。在制备各向异性磁体时，往往将磁粉在磁场下压制成型，为得到高取向度，取向磁场大于 1.19MA/m ，压力以能成坯为准。随后将压坯放在胶袋中密封进行等静压，压强应不小于 294MPa ，经等静压后，压坯密度可达 80% 。压坯在真空烧结炉中烧结，烧结后密度进一步提高。对于 SmCo_5 合金于 1120°C 烧结 1h 后速冷至 900°C 保温 $8\sim 10\text{h}$ ，再淬火至室温，经加工得到成品。其他类稀土钴永磁合金由于成分、显微组织、矫顽力机制不同，具体工艺条件不尽相同，如 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.28}\text{Zr}_{0.02})_{7.4}$ 具体工艺要有一些调整。压坯在 1210°C 烧结 $0.5\sim 2\text{h}$ ， 1170°C 固溶 $0.5\sim 1\text{h}$ 后淬火到室温，随后进行多级时效，即 $830^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h} + 700^\circ\text{C} \cdot 0.5\text{h} + 600^\circ\text{C} \cdot 1\text{h} + 500^\circ\text{C} \cdot 2\text{h} + 400^\circ\text{C} \cdot (8\sim 10)\text{h}$ 。多级时效的作用是使合金单一的固溶体中析出第二相，造成沉淀硬化，提高矫顽力，这一合金得到的最佳磁性能为： $B_r=1.2\text{T}$ ， $H_{\text{cJ}}=1034\text{kA/m}$ ， $(BH)_{\text{max}}=262\text{kJ/m}^3$ 。

2.5 铁基稀土永磁合金

实用的铁基稀土永磁材料主要有稀土铁硼系（R-Fe-B）、钕铁氮系（Sm-Fe-N）永磁材料和纳米晶复合稀土永磁材料。稀土铁硼系永磁材料不含战略物资钴和储量较少的钐，它的出现将稀土永磁材料性能大大提高，也被称为第三代稀土永磁。1983 年最早报道 Nd-Fe-B 最大磁能积为 286.56kJ/m^3 (36MGOe)，而经过十几年的材料基础研究、工艺的优化以及设备的改进，磁体的最大磁能积已达到 462kJ/m^3 (58MGOe)，这已达到最大磁能积理论值的 90% ，而最大磁能积 414kJ/m^3 (52MOe) 的磁体已能批量生产。

2.5.1 Nd-Fe-B 系永磁材料

(1) Nd-Fe-B 系相图 具有实用意义的 Nd-Fe-B 系永磁合金的成分范围在 Nd-Fe-B 三元相图的富 Fe 区域，其室温截面图如图 2-21 所示。其中新发现的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物作为 Nd-Fe-B 系永磁材料的基相。Nd-Fe-B 系永磁合金的性能变化主要决定于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基相以及少量的辅相的配合。围绕着 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物周围的相区为：
I $\alpha\text{-Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，II $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{17} + \text{Nd}$ ，

Ⅲ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Nd}_8\text{Fe}_{27}\text{B}_{24} + \alpha\text{-Fe}$ 。高性能 Nd-Fe-B 成分在Ⅲ区域靠近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的窄小范围，成分越靠近 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ，磁能积越高，而矫顽力下降。

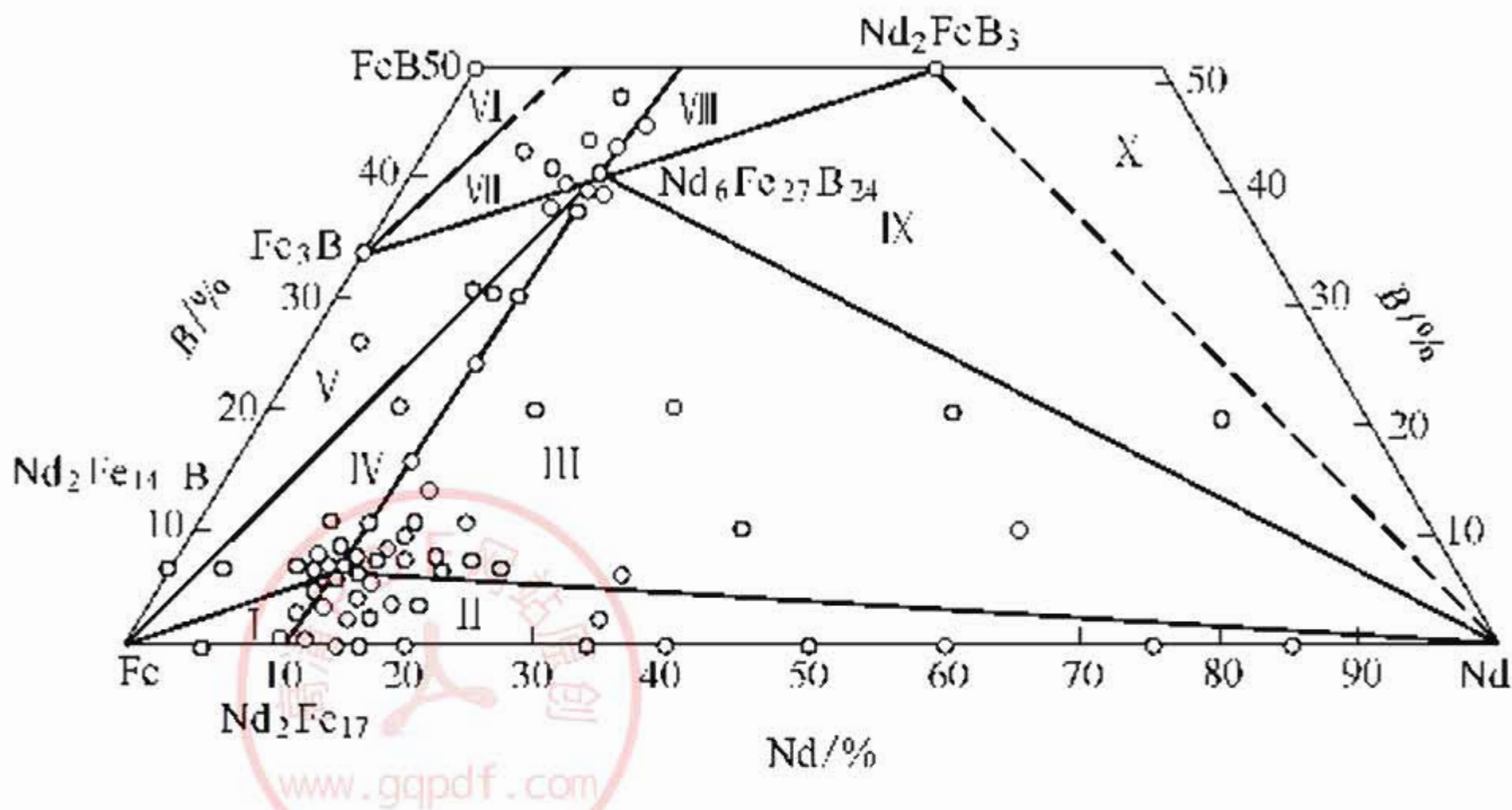


图 2-21 Nd-Fe-B 三元系室温截面相图 $[x(\text{B}) \leq 50\%]$

(2) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的晶体结构 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的晶体结构如图 2-22 所示。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相具有正方结构，空间群为 $P4\frac{2}{m}mm$ ，

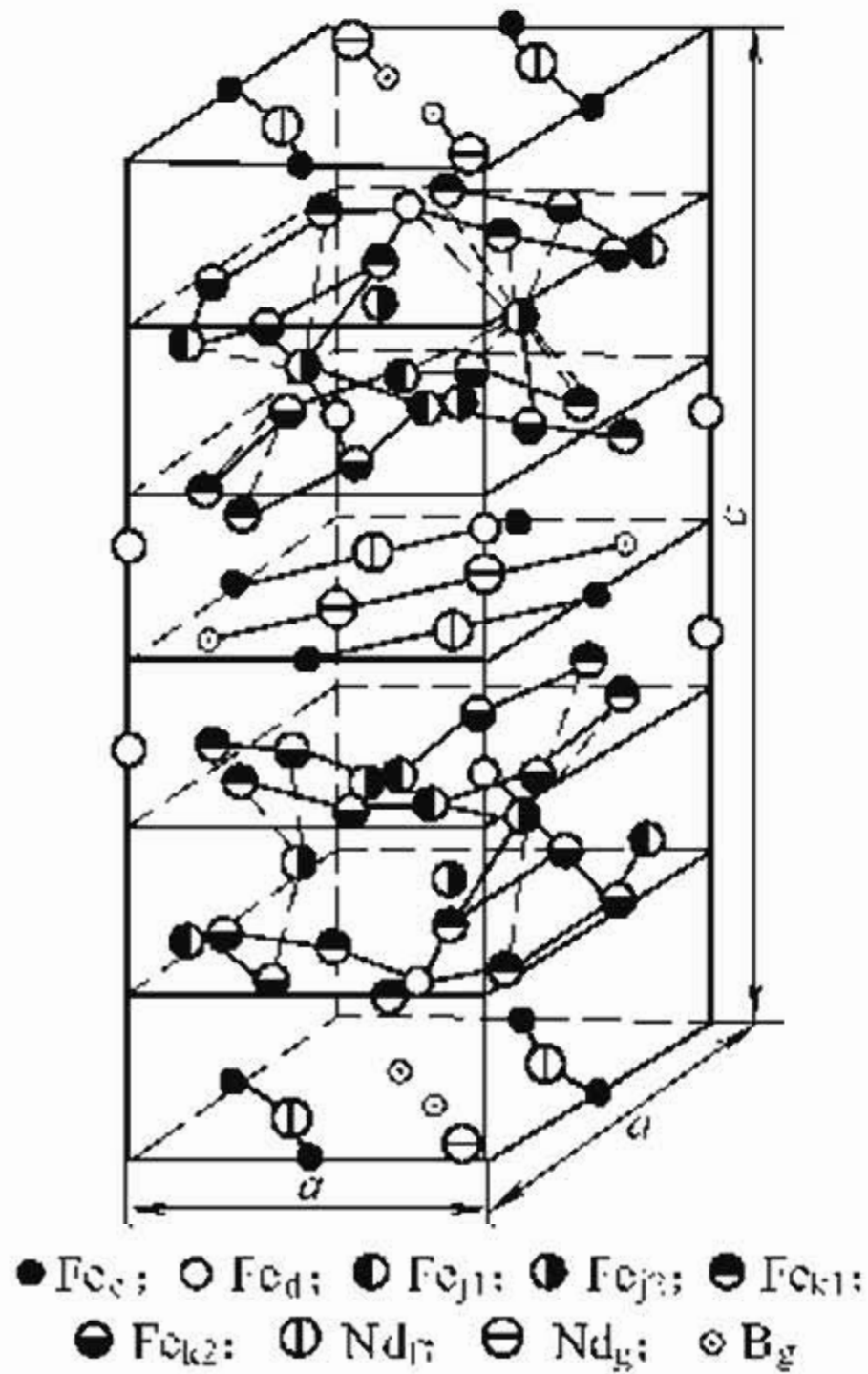


图 2-22 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型晶体结构

晶格常数 $a = 0.882\text{nm}$, $c = 1.224\text{nm}$ ，具有单轴各向异性。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的一个单胞含有 4 个分子式的 68 个原子，其中 8 个 Nd 原子占据 4f, 4g 两个晶位，56 个 Fe 原子分别占据 16k₁、16k₂、8j₁、8j₂、4e 和 4c 共 6 个晶位，四个 B 原子占据 4g 一个晶位。整个晶体可以看作是由富 Nd、富 B 与富 Fe 原子层交替组成的。其中 8j₂ 晶位上的 Fe 原子处于其他 Fe 原子组成的六棱锥的顶点，其最近邻 Fe 原子数最多，对磁性有很大影响。4e 和 16k₁ 晶位上的 Fe 原

子组成三棱柱，B 原子大概处于棱柱的中央，通过棱柱的 3 个侧面与最近邻的 3 个 Nd 原子相连，这个三棱柱使 Nd、Fe、B 三种原子组成晶格骨架，具有连接 Nd-Fe-B 原子层上下方 Fe 原子的作用。

(3) $R_2Fe_{14}B$ 型化合物的晶体结构 所有的稀土元素都可以形成具有四方结构的 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物，在这类化合物中存在着 R-Fe、Fe-Fe 以及 R-R 原子间的相互作用，轻稀土金属与铁是铁磁性耦合，磁化强度高，重稀土金属与铁是亚铁磁性耦合，磁化强度低。 $Nd_2Fe_{14}B$ 相的饱和磁化强度主要由 Fe 原子磁矩决定，Nd 原子磁矩与 Fe 原子磁矩平行取向，是铁磁性耦合。Fe 原子最大磁矩为 $2.8\mu_B$ ，最小为 $1.95\mu_B$ ，数均为 $2.10\mu_B$ 。 $Nd_2Fe_{14}B$ 的饱和磁化强度最高为 1.6T，其理论最大磁能积为 $512kJ/m^3$ 。

$R_2Fe_{14}B$ 化合物的居里温度与原子间的交换作用强弱有关， $Gd_2Fe_{14}B$ 居里温度最高为 669K，而在其两侧的轻、重稀土构成的 $R_2Fe_{14}B$ 的居里温度依次降低。 $Nd_2Fe_{14}B$ 相居里温度 T_c 由不同晶位上的 Fe-Fe 原子对和 Fe-Nd 原子对的交换作用所决定。不同晶位上的 Fe 原子对的间距变化范围从 0.239nm ($8j_1-16k_2$) 至 0.282nm ($4e-4e$)，其中距离大于 0.25nm 的有 27 对，其交换作用为正，距离小于 0.25nm 的有 15 对，其交换作用为负，正负相互抵消，使 $Nd_2Fe_{14}B$ 硬磁相的居里温度降低，为 $312^\circ C$ 。为提高居里温度通常是添加 Co 以取代部分 Fe，Co 的加入优先占据 j_2 、 k_2 晶位，Co-Co 和 Co-Fe 的交换作用强于 Fe-Fe，从而使居里温度提高，当 Co 每取代 1%Fe 时， $Nd_2Fe_{14}B$ 的居里温度可提高 $10^\circ C$ 。

$Tb_2Fe_{14}B$ 具有这类化合物中最高的各向异性场。 $Nd_2Fe_{14}B$ 相在室温具有单轴磁晶各向异性， c 轴为易磁化轴。各向异性主要来源于 4g 晶位的 Nd 原子和 Fe 原子在垂直于 c 轴平面的上下不对称分布， k_1 晶位所在的平面上方有 6 个最近邻 Fe 原子。下方只有一个最近邻 Fe 原子，平面上有两个 Fe 原子。这样的结构使 $Nd_2Fe_{14}B$ 具有很强的单轴各向异性，各向异性场为 $5840kA/m$ 。表 2-7 列出了 $R_2Fe_{14}B$ 化合物的基本特性。从表可以看到 Tb、Dy 及 Sm 的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物具有相对较高的各向异性场。

表 2-7 $R_2Fe_{14}B$ 化合物基本特性

化 合 物	晶 格 常 数		磁 特 性		
	$a/\mu m$	$c/\mu m$	$\mu_0 M_s(295K)/T$	$H_A/(kA/m)$	T_c/K
$La_2Fe_{14}B$	0.882	1.234	1.38	1600	530
$Ce_2Fe_{14}B$	0.876	1.211	1.17	2080	424
$Pr_2Fe_{14}B$	0.880	1.223	1.56	6000	565
$Nd_2Fe_{14}B$	0.880	1.220	1.60	5840	585
$Sm_2Fe_{14}B$	0.880	1.215	1.52	12000	616
$Gd_2Fe_{14}B$	0.879	1.209	0.89	1920	661
$Tb_2Fe_{14}B$	0.877	1.205	0.70	17600	620
$Dy_2Fe_{14}B$	0.876	1.201	0.71	12000	598
$Ho_2Fe_{14}B$	0.875	1.199	0.81	6000	573
$Er_2Fe_{14}B$	0.873	1.195	0.90	640	554
$Tm_2Fe_{14}B$	0.873	1.193	1.15	640	541
$Yb_2Fe_{14}B$	0.871	1.192	1.20		524
$Lu_2Fe_{14}B$	0.870	1.185	1.17	2080	535
$Y_2Fe_{14}B$	0.876	1.200	1.41	2080	565
$Th_2Fe_{14}B$	0.880	1.217	1.41	2080	481

(4) Nd-Fe-B 系永磁合金的成分、组织结构与磁性能 Nd-Fe-B 系永磁合金具有优异的内禀磁特性。其技术磁特性主要与合金成分、组织结构有关，实用的 Nd-Fe-B 系永磁中 Nd、B 含量比 $Nd_2Fe_{14}B$ 中的多，在三元系烧结 Nd-Fe-B 永磁合金的显微组织中存在 $Nd_2Fe_{14}B$ 基相、少量的富 Nd 相和富 B 相。在某些显微组织中可以观察到 Nd_2O_3 、 α -Fe、掺杂或空洞等。

$Nd_2Fe_{14}B$ 是基相，其晶粒呈多边形，是一种硬磁性相，它的体积分数决定合金的剩磁和最大磁能积。磁场成型时， $Nd_2Fe_{14}B$ 颗粒的 c 轴沿磁场择优取向。

富 Nd 相成分、结构、分布及形貌对工艺十分敏感，随 Fe 和 Nd 比值不同，可能存在富 Nd 相 Nd_2FeB_3 ，共晶富 Nd 相和其他富 Nd 相。其形貌与分布有以下几种情况：镶嵌在 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒边界上的块状富 Nd 相；具有双六方 (dhcp) 结构，成分约为 97% Nd-3%Fe 的孤立富 Nd 相；沿晶界和晶界交界处分布具有不同厚

度面心立方结构的薄层，其成分约为 75%Nd-25%Fe 的富 Nd 相。富 Nd 相是非铁磁性相，随着富 Nd 相的增加，合金的饱和磁化强度会降低，而沿晶界分布的薄层起到相邻磁性绝缘、消除交换作用。另外，处于晶界和晶界交隅处的富 Nd 相在烧结过程中起到烧结液相作用，冷却过程中转变为共晶富 Nd 相，富 Nd 相促进烧结，使磁体进一步致密化，提高了密度，也提高了剩磁。

B 是促进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相形成的关键元素，当 B 含量小于 5% 时，会有弱磁性的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 Nd 相生成，从而使合金的矫顽力和剩磁降低。然而，B 含量过高，形成过多的富 B 相也会使剩磁降低。富 B 相是 B 的化合物 $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ($\epsilon=0.1$)，大部分富 B 相以多边形颗粒存在于晶界和晶界交隅处，在个别的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒内部也有细小的颗粒状富 B 相沉淀，与基体是共格的。在大颗粒内部存在高密度堆垛层错，富 B 相常以不同变态的亚稳相存在，在大量层错的富 B 相中成分有所不同。富 B 相具有顺磁性，对合金的硬磁性能不利。

大多数烧结 Nd-Fe-B 磁体的磁化和反磁化过程具有图 2-17 所示的反磁化畴形核机制的特征。磁体在不同处磁场下磁化时会得到一个个小磁滞回线，当外磁场较低时，矫顽力已经很大，而且在远低于矫顽力的外磁场下就可以磁化至饱和。反磁化的非一致过程是由反向畴形核长大引起的，描述形核场和相应矫顽力可用以下关系式：

$$H_c = \frac{2\alpha k_1}{M_s} - N_{\text{eff}} M_s$$

其中 α 和 N_{eff} 为微结构参量，分别表示磁晶各向异性和局域退磁场的相对大小。在 Nd-Fe-B 磁体的显微组织中非磁性相呈孤立、分散的块状或主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒形状严重不规则都将会引起杂散磁场，使磁矩反转，进而降低矫顽力。若在 Nd-Fe-B 磁体中主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒规则，在主相晶粒处形成一层均匀的非磁性富钕相将主相晶粒彼此隔开时，磁体矫顽力将大大提高。另外，虽然 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的各向异性场 H_A 较低，但是通过掺杂元素也能够提高矫顽力。

实用的 Nd-Fe-B 系合金通常是添加改性元素而组成的多元系合金。这些元素即可改变合金的内禀特性，也可以影响合金的微结构，因而改变合金的磁特性。添加元素可分为两类，一类是代换元素，如过渡族元素 Co 取代主相中部分 Fe，提高了合金的居里温度，降低了剩磁温度系数。Co 的部分取代还可以形成新的 Nd_3Co 晶界相代替原来易蚀的富 Nd 相，改进了合金的耐蚀性。重稀土元素如 Dy 代换主相中部分 Nd 可使晶粒细化，由于 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的各向异性场比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 高，因而显著提高合金的矫顽力。另一类是掺杂元素，这类掺杂元素又可分为两种，一种是低熔点金属 M_1 如 Cu, Al, Ga, Sn, Ge, Zn 等。它们可局部溶于主相代换 Fe，形成非磁性的 NdM_1 或是 Nd-Fe- M_1 晶界相。另一种掺杂元素是难熔金属 M_2 ，如 Nb、Mo、V、W、Cr、Zr、Ti 等。这些元素在主相中溶解度很低，一般以非磁性硼化物析出或者形成非磁性硼化物晶界相。掺杂元素形成的晶界相代替易蚀的富 Nd 相，使主相磁去耦，同时抑制主相晶粒长大，也提高了合金的抗蚀性。这两种掺杂元素对合金的负面影响是使合金的剩磁降低。

(5) Nd-Fe-B 系永磁材料的制备方法 Nd-Fe-B 系永磁材料的制备方法主要有粉末冶金（烧结）法和快淬（黏结）法。

① 烧结 Nd-Fe-B 磁体 烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的制备方法与 Sm-Co 永磁合金相似。工艺流程为：配料-母合金熔炼-制粉-磁场成型-等静压-烧结-热处理-加工-表面涂敷-成品。

在高性能的烧结 Nd-Fe-B 研制过程中对一些关键性工艺进行了重大改进，主要有以下几种。

a. 合金的片铸技术 通常烧结 Nd-Fe-B 铸态组织中存在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、富 Nd 相、富 B 相以及少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相， $\alpha\text{-Fe}$ 相为软磁性相，对 Nd-Fe-B 硬磁性能极为不利，一般都要通过高温长时间的均匀化处理来消除 $\alpha\text{-Fe}$ 。但与此同时又会使晶粒长大，而晶粒长大又是不可逆转的，这样对制备细晶、高性能的磁体也是不利的。现已开发出一种合金熔体经水冷铜辊激冷凝固的方法制备薄带技术，薄带厚度在 0.2~0.3mm，可以获得无 $\alpha\text{-Fe}$ 的细晶铸态组织。这种方法已用来生产 $(BH)_{\max}$ 达 $4.14 \times 10^{12} \text{ A/m}$ 的烧结 Nd-

Fe-B 磁体。

b. 低氧工艺 Nd-Fe-B 永磁合金易氧化,严重影响磁体性能,因此开发出一种低氧工艺,即在制备 Nd-Fe-B 工艺流程的各个环节以及传递过程中都在真空、惰性气体或液态保护介质中进行,防止磁体接触空气氧化,这样可以使最终磁体的含氧量控制在 3000mg/kg 之下。这种工艺已用来生产 $(BH)_{\max}$ 高于 3.98×10^{12} A/m 的磁体。另外也有研究表明,某些含 Co 的 Nd-Fe-B 系合金中适度的氧含量 4000mg/kg 以下对磁体矫顽力的提高和温度稳定性有利。

c. 双合金法 将标准化学剂量的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金粉与富 Nd 相合金粉 (Nd-Fe 合金,其中 Nd 含量大于 70%,采用快淬方法)以适当的比例混合后采用低温烧结方法制得磁体。这种方法可以更好地控制富 Nd 相的成分、配入比例以及分布的均匀性。

d. 磁粉粒度及均匀性的控制 为提高 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力,一种方法是添加具有高各向异性场的重稀土元素如 Dy 或 Tb,这类元素的添加使矫顽力提高的同时,却都要使合金的剩磁降低。另一种方法是控制磁粉的粒度和均匀性,这样可使得烧结后得到细小而均匀的晶粒,这样可以在不降低剩磁的前提下提高矫顽力。采用气流磨的方法可获得粒度分布窄的磁粉,其中被认为最佳粒径 $3\mu\text{m}$ 的磁粉占多数,用这种磁粉烧结的磁体平均晶粒尺寸约为 $6\mu\text{m}$,晶粒尺寸的分布也较窄,处于 $3\sim 10\mu\text{m}$ (最佳粒径)范围之内。使矫顽力得到显著提高。

e. 取向度的提高 当主相体积分数一定的情况下,影响剩磁的重要因素是主相的取向度。取向度受多种因素影响,如成分、磁粉形貌、粒度及分布、取向磁场大小与成型压力大小、方向、烧结时的收缩和晶粒长大等。取向磁场是磁粉取向的动力,成型压力是磁粉取向的阻力。适当高的取向磁场和适当的成型压力以及润滑剂的使用,可得到高取向度的初始压坯,再经过等静压,生坯的密度可达 80%。在烧结过程中晶粒长大使晶粒取向度提高,而烧结收缩又会使晶粒取向度降低。目前已通过控制烧结温度、加热速率、保温时间,使最终烧结磁体密度达到 98%,取向度也能达到 98%。

对 Nd-Fe-B 系烧结磁体的研究、开发是从高磁能积、高矫顽力、高温稳定性和耐腐蚀几个方面进行的。高磁能，高矫顽力的性能分布如图 2-23 所示，高磁能永磁的矫顽力低，而高矫顽力永磁随着矫顽力的提高，磁能积是逐渐降低的。高性能烧结 Nd-Fe-B 系永磁材料的磁性能如表 2-8 所示。高磁能积退磁曲线如图 2-24 所示。我国目前也可以制备高磁能积和高矫顽力的磁体。

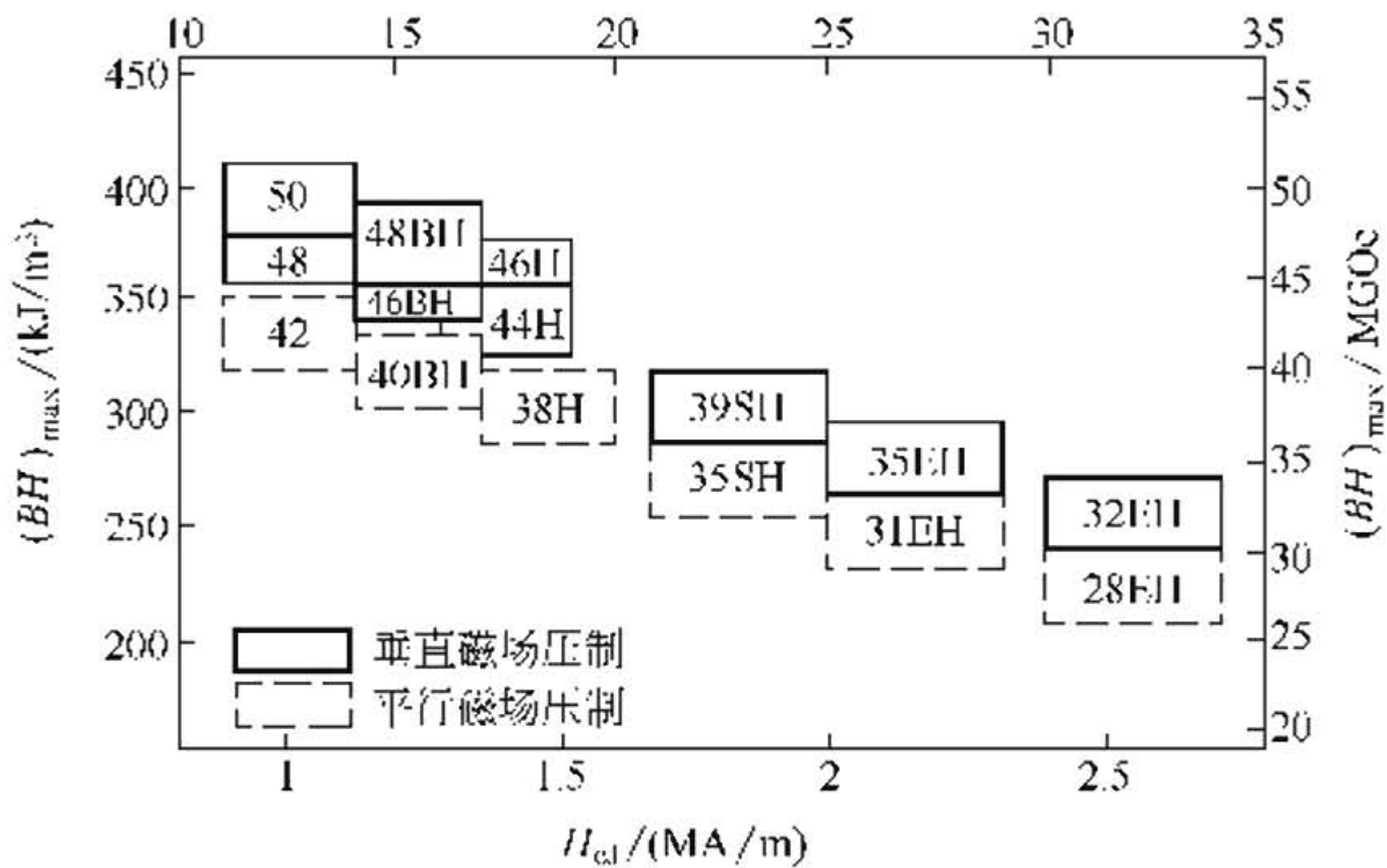


图 2-23 Nd-Fe-B 高磁能，高矫顽力的性能分布

表 2-8 国外的最高牌号的磁性能

项目	B_r /T	H_{cj} /(kA/m)(kOe) ^①	$(BH)_{max}$ /(kJ/m³)(MGOe)	备注
Neomax(日本)	1.39~1.45	880~1120 (11.0~14.0)	376~408(47~51)	高磁能积
V-510(德国)	1.36~1.40	1080~1128 (13.5~14.1)	400~408(50~51)	
Neomax32EH(日本)	1.11~1.19	2400~2720(30~34)	240~272(30~34)	高矫顽力
Neomax35EH(日本)	1.16~1.23	2080~2400(26~30)	256~288(32~36)	
V-411(德国)	0.95~1.00	3040~3280(38~41)	168~192(21~24)	

① 1Oe=79.5775A/m。

② 快淬法 快淬技术也称快速凝固技术，它是将熔化的液态合金急速冷却至室温，制得非晶态或纳米晶态合金。快淬法制取 Nd-Fe-B 合金的工艺流程为：配料-熔炼-快淬制备条屑-粉碎-晶化

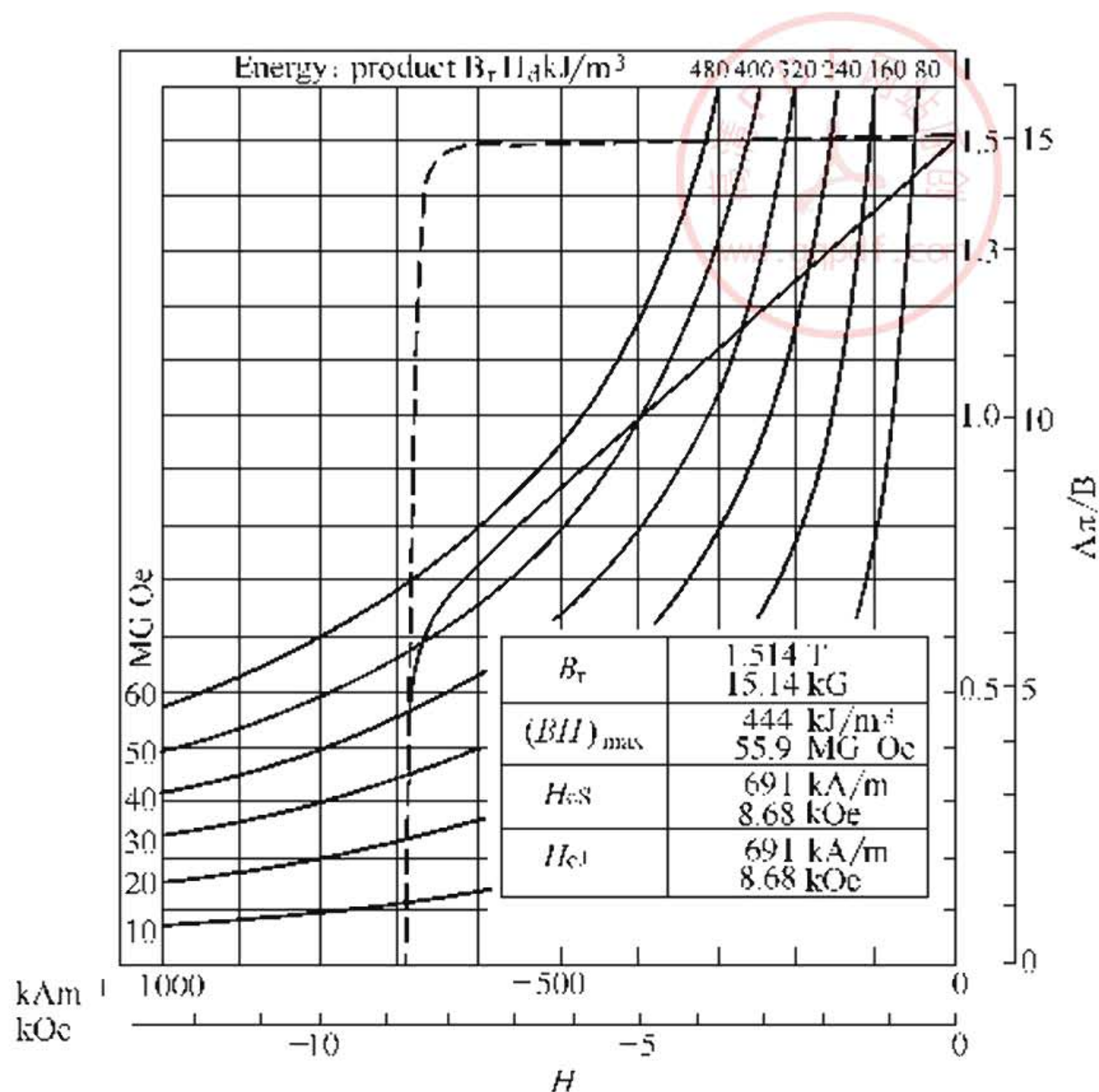


图 2-24 磁能积为（444kJ/m³）的 Nd-Fe-B 烧结磁体退磁曲线

处理-混入黏结剂-成型-固化-表面涂覆-充磁。

目前制备 Nd-Fe-B 的快淬设备有真空感应熔化下注式，即合金经感应加热熔化后浇入中间包中，再通过中间包下部的漏嘴流到高速旋转的水冷铜轮（也有用 Mo 轮的）上被迅速冷却成鳞片状甩出。另一种是电弧加热溢流式，是非自耗电弧加热熔化在水冷铜坩埚中的合金后不断向坩埚中加入合金粒料，当合金液面高于靠近旋转铜轮的浇口时，溢流到轮面上被快速冷却成鳞片状甩出。在合金快淬过程中，冷却速度对合金的淬态结晶组织和磁性影响很大。快淬过程往往存在着一个最佳淬速，在这样淬速条件下得到最佳的晶粒尺寸和最好的磁性。但是这种最佳淬速十分不容易控制，实际上采用过最佳淬速，得到非晶或纳米初晶。然后再经过适当的晶化处理，也可得到较高的性能。但比最佳淬速直接得到材料的磁性还要差些。利用快淬法制备的 Nd-Fe-B 合金粉末性能如表 2-9 所示，它

主要用来制成黏结磁体（可参阅黏结磁体一节）。

表 2-9 快淬 Nd-Fe-B 磁粉性能

牌 号	B_r/T	$\mu_0 H_{cJ}/T$	$(BH)_{\max} / (kJ/m^3)$	$\alpha B_r(\text{约 } 100^\circ\text{C}) / (\%/^\circ\text{C})$	$\beta H_{cJ}(\text{约 } 100^\circ\text{C}) / (\%/^\circ\text{C})$
MQP-B	0.880	0.90	119	-0.105	-0.40
MQP-D	0.870	1.03	121	-0.07	-0.40
MQP-B ⁺	0.910	0.98	130		
MQP-O	0.805	1.25	106	-0.13	-0.40
MQP-A	0.800	1.50	104	-0.13	-0.40
MQP-C	0.800	1.65	105	-0.07	-0.40

2.5.2 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁材料

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁材料是在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的基础上通过渗氮而形成的与母相有相同结构的间隙化合物。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 经渗氮后磁特性的改善十分显著，最大的变化是由原来的易基面转变为单轴各向异性，从而成为一种新型的永磁材料。

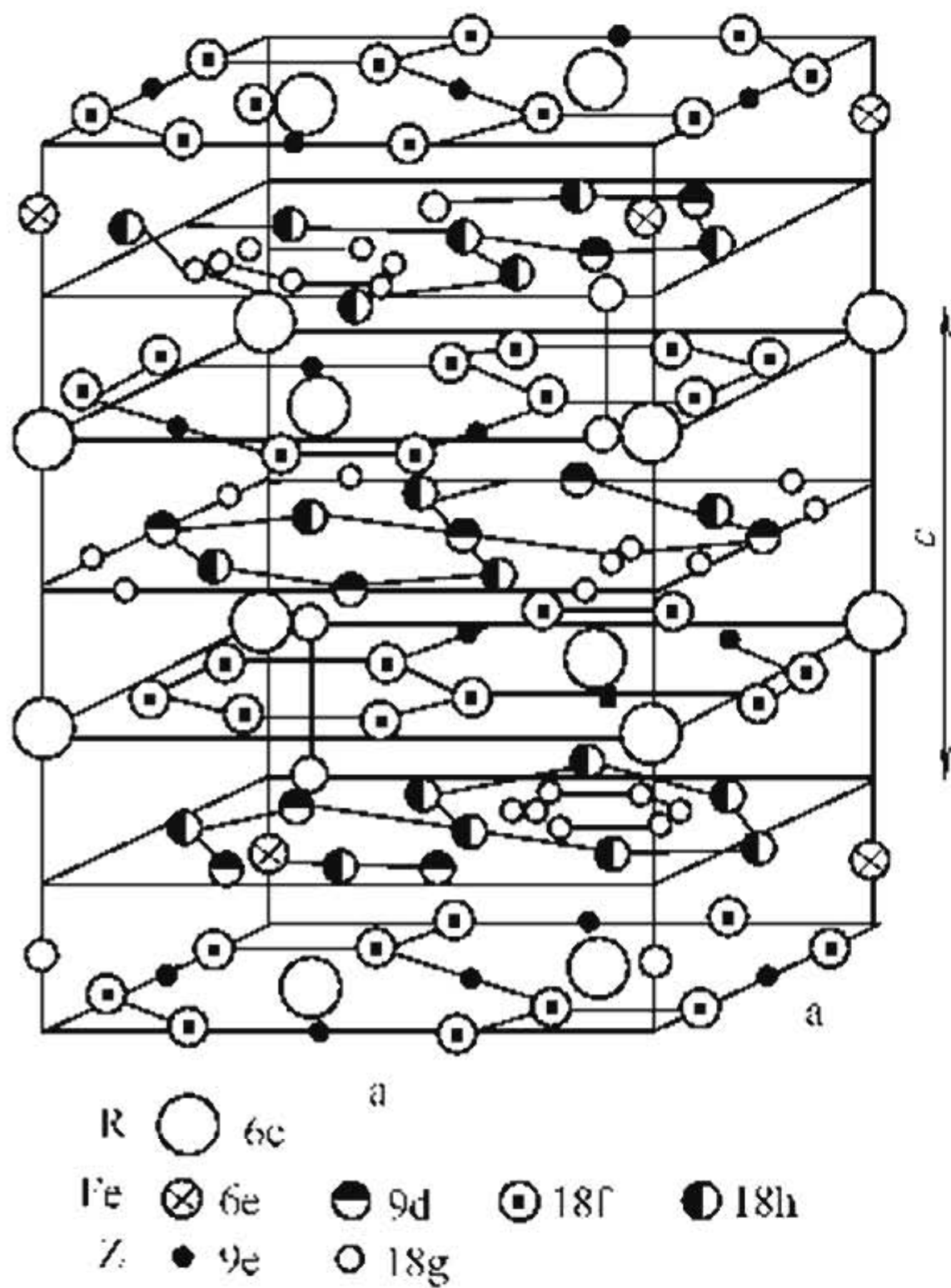


图 2-25 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 晶体结构

性，从而成为一种新型的永磁材料。

(1) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的晶体结构 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物在低温区为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型结构，它的空间群为 $R\bar{3}m$ ，一个单胞内包含三个 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 分子式，共有 57 个原子，6 个 Sm 原子占据 c 晶位，其余 51 个 Fe 原子占据 d、f、h 和 c 晶位。这种结构中存在两个较大的间隙位置：一个是八面体间隙位置（9e 晶位），另一个是沿 c 轴的两个稀土原子之间的 3b 晶位。间隙原子 N 一

般情况下占据 9e 晶位。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 一个单胞中有三个八面体间隙，因此，一个单胞中占据 9e 晶位的 N 原子不超过 3 个。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 型化合物与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物具有相同的结构，如图 2-25 所示，但点阵常数增大了，单胞体积增加 6%。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 是热力学亚稳结构，在 650℃ 会发生分解： $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x \rightarrow \text{SmN} + \alpha\text{-Fe}$ 。添加 Cr、Si 等元素可以提高化合物的分解温度。

(2) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁特性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的基本磁特性列于表 2-10。

表 2-10 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物的基本磁特性

化合物	T_c/K	J_s/T	$H_A/(\text{mA}/\text{m}^3)$	$(BH)_{\text{max}}^{①}/(\text{kJ}/\text{m}^3)$
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	392	0.94	易平面	176.0
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	743	1.54	11.2~20.8	472.0

① 最大磁能积理论值。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的居里温度很低，约为 392K，在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物中，Fe-Fe 原子间距过小，导致它们部分地成为反铁磁性耦合，交换作用十分弱，所以居里温度低，当 N 原子引入到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶格结构的间隙中，增大了晶格常数，使 Fe-Fe 原子间距增大，从而使 Fe-Fe 原子交换作用大大增强，居里温度提高到 743K，升高了 350℃，而且 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的室温饱和磁极化强度增大，其各向异性由易基面转变为单轴各向异性，N 原子进入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶格中的 e 晶位后，在 Sm 的 4f 壳层产生强电场梯度，改变了二阶晶体场参数 A_2^0 ，使稀土 Sm 次晶格的各向异性常数 K_1 增大，会使矫顽力大幅度提高。

N 含量对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物磁性有很大影响。研究表明 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物在渗氮时，化合物中氮原子数 (x) 可达到 6。当 $x=3$ 时，3 个氮原子占据 9e 晶位，多出的氮原子占据 18g 晶位，对磁性起到削弱作用，这时各项磁性能都要降低。氮含量还会影响 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的分解温度，随着 N 含量的增加， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的起始分解温度和显著分解温度都会提高，当 $x \geq 2.0$ 时，起始分解温度

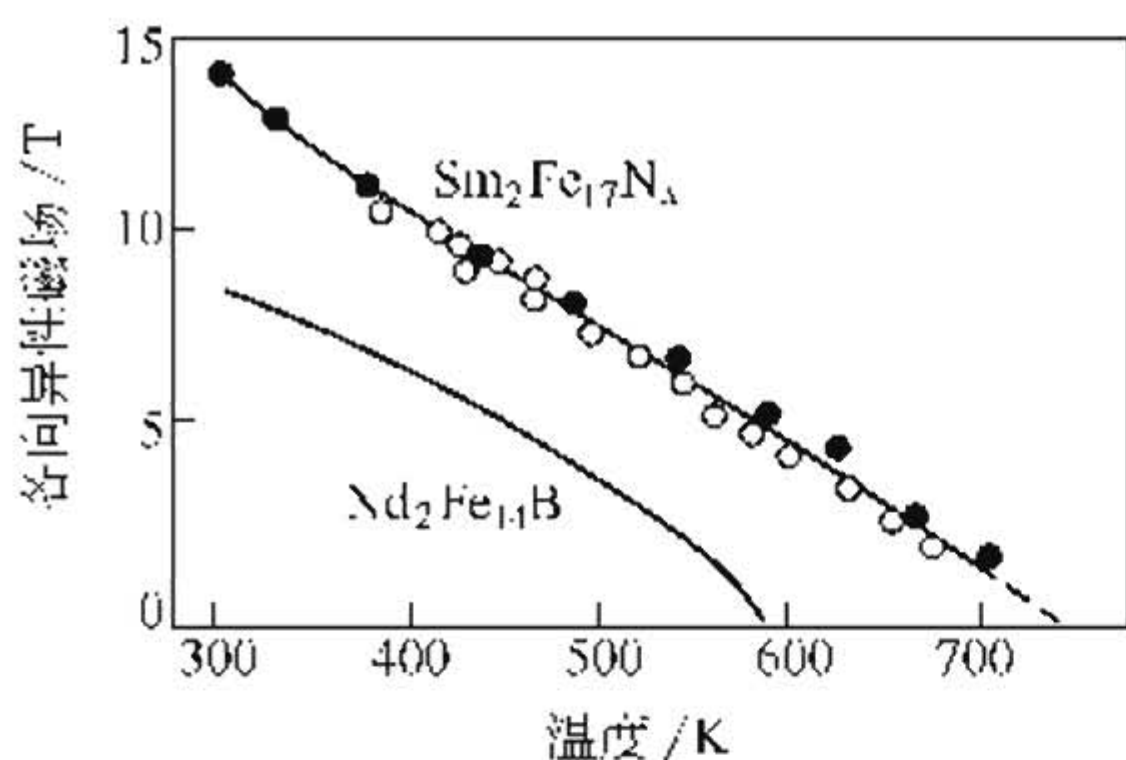


图 2-26 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 金属间化合物的各向异性磁场与温度的关系

发生分解，因此做成烧结磁体十分困难，人们还在研究采用新技术，如气体喷射枪冲击压缩以及爆炸成型等高压瞬时密实化技术制备块状磁体，但目前 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 材料主要用来制作黏结磁体，制备实用 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的方法主要有常规粉末冶金法以及还原扩散法。

① 粉末冶金法 粉末冶金工艺流程为：原料配比-母合金熔炼-均匀化退火-粗粉碎-氮化处理-扩散处理-研磨-磁粉。工艺的要点是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的原料配比要考虑到 Sm 的特性和工艺过程中的损耗，Sm 的配入量要适当高于标准化学剂量 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中的 Sm 的含量。熔铸得到的母合金要通过 1273K、1~3d 的均匀化退火，以消除残存的 $\alpha\text{-Fe}$ ，得到均匀的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 单相组织。合金铸锭破碎到 20~60 μm 范围，有实验认为最佳粒径约为 30 μm ，粒径过大，均匀氮化困难，粒径过小容易氧化对后续工艺和磁性能不利，氮化处理是利用气固反应将氮原子引入到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶格中，是一个氮源气体吸附，界面反应分解和扩散的过程。渗氮之前进行活化处理，即在室温或者低温条件下真空脱气处理，氮化处理温度在 450~550℃，氮源采用高纯（99.99%以上）氮气，氮气浓度、压力以及渗氮温度对反应速度有很大影响，氮化气源还有 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合气体， NH_3 或 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合气体，这些气体可使磁粉洁净，活化，提高渗氮效率。在磁粉表面达到完全氮化阶段，将惰性气体 Ar 替代氮气，以进行氮的扩散均匀化处理，这时的温度不必与氮化温度

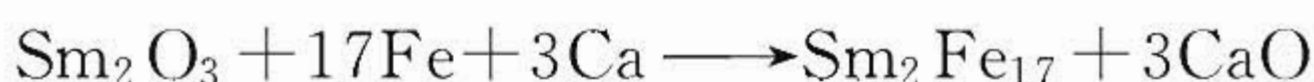
大于 923K。

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物相比，饱和磁化强度相当，居里温度高出 160℃，各向异性场高出一倍多，温度稳定性好（图 2-26），抗氧化性、耐蚀性好。

(3) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁材料的制备 由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 化合物在高于 650℃ 以上将

一致。均匀化处理后的磁粉可经过适当的研磨调整粉末粒度和分布，从而最终得到可用于黏结磁体的磁粉。采用粉末冶金方法制得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉的性能为： $B_r = 1.41\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ} = 1.23\text{T}$ ， $(BH)_{\max} = 330\text{kJ/m}^3$ 。

② 还原扩散法 还原扩散法也被用来制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末，这种方法是采用 Sm_2O_3 为原料，配入适量的 Fe 和还原剂 Ca（或 CaH_2 ）。通过金属 Ca 热还原出 Sm_2O_3 中的 Sm 以及 Sm 与 Fe 之间的扩散形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物，化学反应方程式为：



反应产物放到缓蚀性分离水溶液中，副产物 CaO 会发生如下反应：



生成絮状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与不溶于水的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 分离制得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物粉末，再经过氮化处理得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金粉末。采用这种方法得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末最好的磁性能为： $B_r = 1.4\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ} = 1.13\text{T}$ ， $(BH)_{\max} = 323\text{kJ/m}^3$ 。

2.5.3 纳米晶复合稀土永磁材料

纳米晶复合稀土永磁材料是一类新型材料。1988 年 Coehoorn 用熔体快淬法制备 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ 合金薄带时发现：这种各向同性合金的剩磁比 $M_r/M_s = 0.75$ ，大大地高于传统的各向同性材料的剩磁比的最高值 0.5。同时发现显微组织结构中晶粒都在纳米尺度。这一新颖的结构以及独特的纳米效应引起了人们的重视，开始从理论和材料实验方面进行大量的研究工作，并开发出一些实用的合金系列。

(1) 纳米晶复合永磁材料的特征 纳米晶复合永磁材料是具有高饱和磁化强度的软磁性相和高磁晶各向异性的硬磁性相组成，两相在纳米尺度范围复合，两相（或第二相）晶粒尺寸达到纳米级大小，两相界面处两边不同取向的磁矩产生交换耦合相互作用，软磁性相磁矩倾向于相邻硬磁性相磁矩方向。当有外磁场作用时，软磁性相磁矩要随相邻硬磁性相的磁矩同步连续转动，并随之平行排列，去掉外磁场后，在剩磁状态，硬磁性相磁矩在外磁场方向的分

量叠加上软磁性相部分的分量，因而产生了剩磁增强效应，即 $M_r/M_s > 0.5$ 。虽然两相的磁晶各向异性相差很大，反磁化过程中高各向异性的硬磁性相晶粒阻止软磁性相晶粒反磁化核的形成与扩张，防止矫顽力的下降。这种磁体的磁化和反磁化具有单一铁磁性相的特征。交换耦合作用削弱了每个晶粒磁晶各向异性的影响，因而使晶粒界面处的有效各向异性减小。晶间耦合作用为短程作用，其影响范围与畴壁厚度相当，一般为纳米数量级。晶间交换耦合作用的强弱与晶间耦合程度、晶粒尺寸以及相对取向有关。晶粒尺寸越小，单位体积的比表面积越大，界面直接耦合越多，交换作用越强，因而对磁体性能影响越显著，近邻晶粒的易磁化方向夹角越大，交换耦合作用越明显。纳米晶复合永磁材料的交换耦合作用、剩磁增强效应、磁化与反磁化过程特征以及矫顽力机理已成为理论研究的热点。理论研究认为软硬磁性相晶粒间的交换耦合作用可使材料同时具有硬磁性相的高矫顽力和软磁性相的高饱和磁化强度，因此可以具有很高的磁能积，根据硬磁性相具有晶体取向的纳米晶双相复合稀土永磁最大磁能积的理论值可达到 $1\text{MJ}/\text{m}^3$ ，有可能发展成为新一代永磁材料。

(2) 纳米晶复合稀土永磁材料的研究 有关纳米晶复合稀土永磁材料的研究更多的是在材料实验方面。在 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{C}/\text{Fe}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x/\text{Fe}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x/\text{Fe}$ 和 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}/(\text{Co}, \text{Fe})$ 等多种系列展开广泛的研究。目前已实用化的是 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ (包括 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$) 系永磁材料。

① $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系纳米晶复合永磁材料 最早报道的 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁材料其成分为 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{75.5}\text{B}_{18.5}$ ，采用熔体快淬法制成非晶薄带，然后在 670°C 退火 30min，其永磁性能为： $J_s = 1.6\text{T}$ ， $B_r = 1.2\text{T}$ ， $\mu_0 H_c = 0.36\text{T}$ ， $(BH)_{\max} = 95\text{kJ}/\text{m}^3$ ，剩磁比 $M_r/M_s = 0.75$ 。显微分析表明，合金中 Fe_3B 晶粒尺寸约为 30nm， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒尺寸约为 10nm 以及 $\alpha\text{-Fe}$ 相组成，它们的体积分数分别为 73%、15% 和 12%。 Fe_3B 具有四角晶体结构，易基面各向异性，是一种亚稳相，但在高温 800°C 以上时可转变为稳定相，其

内禀磁特性为： $\mu_0 M_s = 1.62\text{T}$ ， $K_1 = -0.32\text{MJ/m}^3$ ， $T_c = 513^\circ\text{C}$ 。人们对 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系永磁的展开研究是如何提高矫顽力。通过成分及相比比例的调整，改性合金元素的添加以及工艺的改进以期提高矫顽力。在合金成分和相比比例的调整研究中，通过合金基成分中适当增加 Nd 的含量以增加硬磁性 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的比例，软硬磁性相的配合有一最佳比例，可以保持明显的剩磁增强效应的同时提高矫顽力和磁能积。添加元素对显微组织以及磁性都有影响，添加元素可分为两类，一类为替代型，这主要是以过渡元素和其他稀土元素替代合金基成分中的 Fe 和 Nd，这种替代元素的原子替代合金基元素原子而占据某些晶位，从而对内禀磁特性产生影响。另一类是掺杂元素，这类掺杂元素往往以脱溶的形式在晶界析出，防止晶粒长大，使晶粒细化，从而对磁性产生影响。为改善材料的磁性，综合添加元素效果更好，见表 2-11 所示。

表 2-11 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料性能

合金成分	磁性能(297~413K)				
	B_r/T	$H_{cj}/(\text{kA/m})$	$(BH)_{\max}/(\text{kJ/m}^3)$	$\alpha B_r/(\%/^\circ\text{C})$	$\beta H_{cj}/(\%/^\circ\text{C})$
$\text{Nd}_5\text{Fe}_{76.5}\text{B}_{18.5}$	1.05	300	83.7	-0.075	-0.359
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$	1.19	290	107		
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{74}\text{B}_{18.5}\text{Co}_3$	1.20	340	123		
$\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{73}\text{B}_{18.5}\text{Co}_3\text{Ga}_1$	1.21	340	128		
$\text{Nd}_{3.5}\text{Fe}_{73}\text{B}_{18.5}\text{DyCo}_3\text{Ga}$	1.18	390	136	-0.05	-0.35
快淬 Nd-Fe-B(MQ)				-0.10	-0.40
烧结 Nd-Fe-B				-0.11	-0.55

纳米晶复合稀土永磁的温度稳定性比近单相的快淬 Nd-Fe-B (MQ 型) 以及烧结 Nd-Fe-B 磁体都要好。

② $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 系纳米晶复合永磁材料 最早报道 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ 系纳米晶复合永磁材料的合金成分为 $\text{Nd}_{8\sim 9}\text{Fe}_{85\sim 86}\text{B}_{5\sim 6}$ ，采用熔体快淬法直接制成合金薄带，显微组织中由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相组成，平均晶粒尺寸约为 30nm，其磁性能为： $B_r = 1.1\text{T}$ ， $H_{cj} = 453.7\text{kA/m}$ ， $(BH)_{\max} = 159.2\text{kJ/m}^3$ 。另一种制备纳米晶复

合稀土永磁的方法是非晶-晶化法，即采用熔体快淬法首先制备出非晶态合金薄带，然后再经过控制晶化处理而得到所需要的纳米晶尺度的合金材料。这种晶化过程是通过一系列的中间相变而实现的，如 $\text{Nd}_7\text{Fe}_{90}\text{B}_3$ 合金的晶化过程为： $\text{Am}(\text{非晶}) \rightarrow \text{Am}' + \alpha\text{-Fe} \rightarrow \text{Am}'' + \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{B} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。合金经 650°C 处理 300s 后，磁性能为： $B_r = 1.3\text{T}$ ， $H_{cJ} = 260\text{kA/m}$ ， $(BH)_{\max} = 146\text{kJ/m}^3$ 。显微组织由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 以及少量非晶相所组成。

对纳米复合稀土永磁的研究中开始注重纳米晶织构形成的影响因素以及控制方法。新技术采用如磁场处理、高压热处理、快速退火处理及热变形等。目前采用熔体快淬法制得的 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 的磁性能为： $B_r = 1.37\text{T}$ ， $H_{cJ} = 501.19\text{kA/m}$ ， $(BH)_{\max} = 227.93\text{kJ/m}^3$ 。

2.6 可加工永磁材料

可加工永磁合金是指机械性能较好，可以通过冲压、轧制、拉拔和车削等加工方法制成细丝、薄带或片状的永磁合金。可加工永磁合金根据磁硬化机制可分为以下三类：

- ① 析出硬化型 CuNiFe 合金、 CuNiCo 合金、 Fe-Cr-Co 合金；
- ② $\gamma\alpha$ 相变型 FeCoV 合金、 FeNiCr 合金、 FeMn 合金；
- ③ 有序硬化型 Co-Pt 合金、 Fe-Pt 合金、 MnAl 和 MnAlC 合金。

下面仅对典型的合金进行介绍。

2.6.1 Fe-Cr-Co 永磁合金

Fe-Cr-Co 永磁合金是在铁铬二元合金基础上发展起来的。铁铬合金在低温区 ($<475^\circ\text{C}$) 发生 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 的 Spinodal 分解，使单相 α 相分解成富铁的强磁性 α 相和富铬的非磁性 α_2 相，并且形成调幅结构，但调幅分解速度对实际应用来说太慢，另外虽然合金具有永磁特性，但合金的剩磁和居里温度低。当加入合金元素 Co 后形成的 Fe-Cr-Co 三元合金中靠 FeCr 一侧的成分在高温下有均一的 α (体心立方相) 单相区，当合金从高温 α 相淬火到室温时可以形成均匀的过饱和固溶体 α 相。Co 加入后提高了分解温度和分解的温度范围，并使铁铬合金的剩磁和居里温度得到提高。图 2-27 示出

的含钴量为 15% 的 Fe-Cr-Co 合金相图的纵截面图，从图中可以看到，对应铬含量在 24%~30% 的成分区域，1300℃ 以上为单相 α ，670~1300℃ 仅为 $\alpha+\gamma$ 相区，670℃ 以下为 $\alpha_1+\alpha_2$ 相区。从图还可以看到，如果成分配置和热处理不当，将会在合金的室温组织中出现 α 相和 σ 相，这将影响磁性能的提高，特别是 σ 相还会影响合金的加工性能。实验发现少量添加元素如：V、Ti、Mo、Zr、Nb 会对相图产生影响。图 2-28 示出含有 15%Co 的 Fe-15Co-Cr 合金其中添加 3%V 和 2%Ti 时三元系纵截面图。由图可见 $\alpha+\gamma$ 相区左移，和 $\alpha+\sigma$ 相区不再相连。对含 Cr 量在 22%~23.5% 的合金来说从高温冷却到室温的过程中不可能出现 σ 相和 γ 相，这对简化热处理工艺是有利的。通过调整成分可以避免 σ 相和 γ 相的出现。铁铬钴的基合金成分范围为 20%~33%Cr，3%~25%Co，余为铁。为改善材料性能和工艺性能常添加少量的 V、Ti、Al、Nb 等元素可以扩大 α 相区，将 α 相区降到 1000℃ 以下。加入 Mo 和 Si 可改善合金的加工性能和热处理工艺。

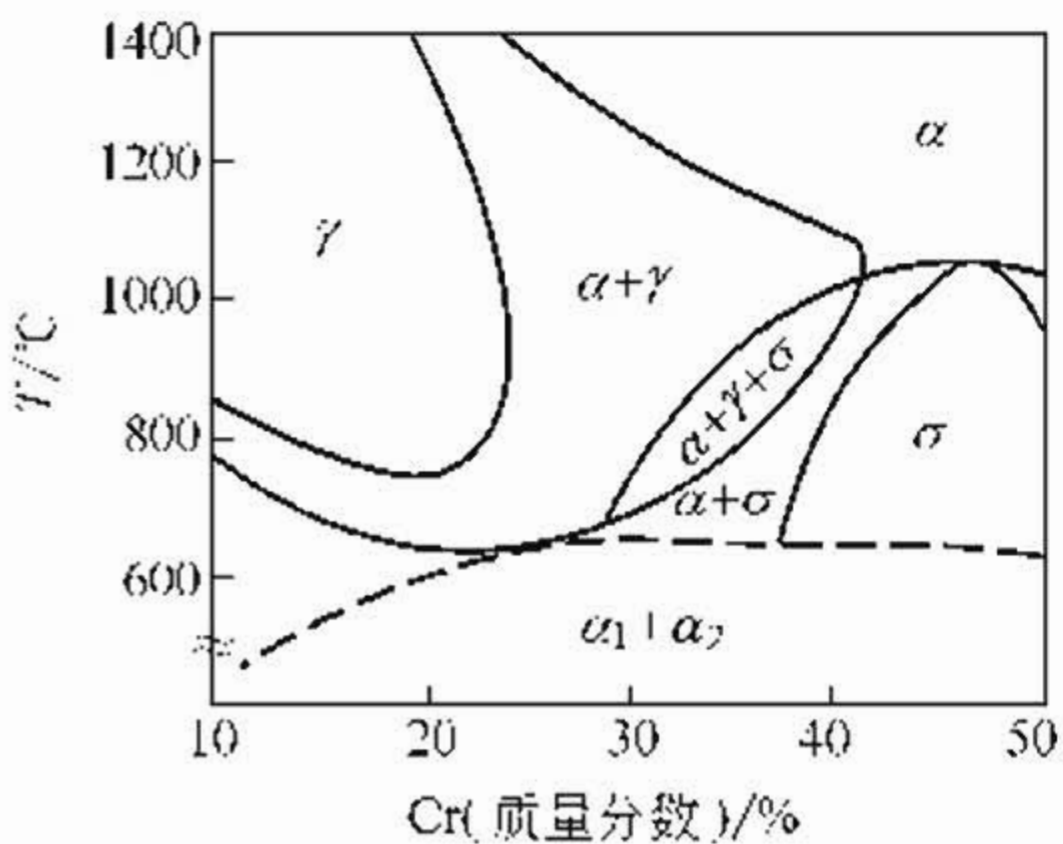


图 2-27 示出的含钴量为 15% 的 Fe-Cr-Co 合金相图的纵截面图

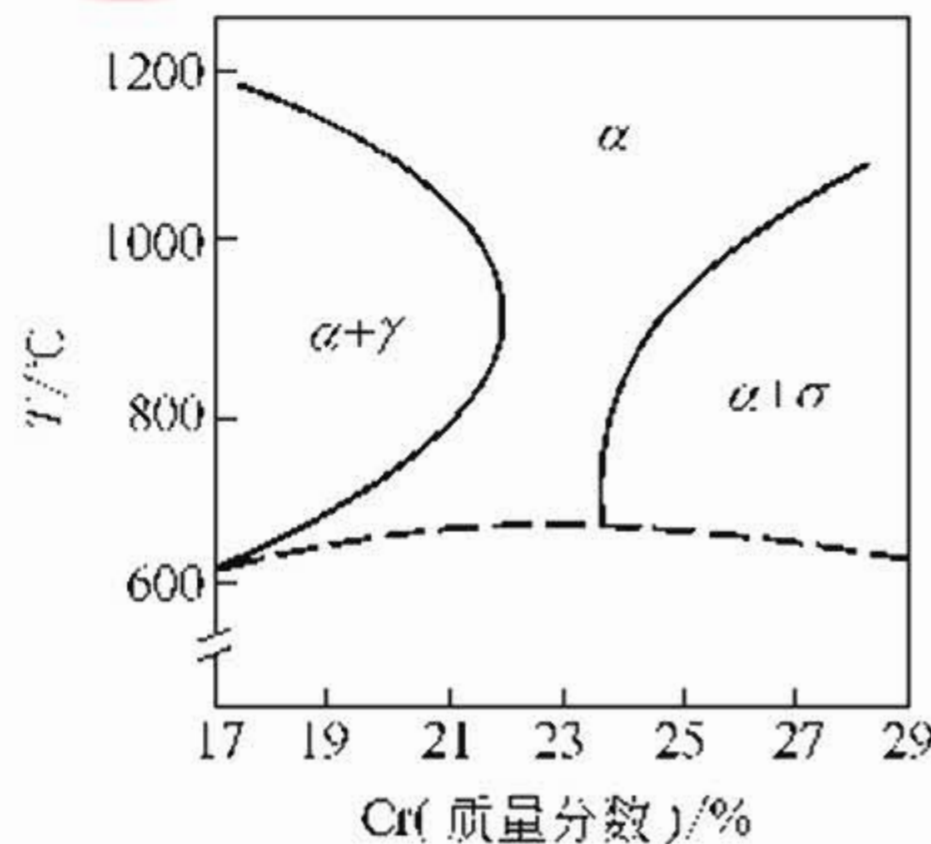


图 2-28 示出含有 15%Co 的 Fe-15Co-Cr 合金添加 3%V 和 2%Ti 纵截面图

制备 Fe-Co-Cr 合金的一般过程如下：合金感应或电弧熔炼并浇铸成锭，随后热轧和冷轧成需要的形状，热轧要在两相混合熔区以上的温度进行，然后在 900~1300℃ 固溶处理，固溶处理温度选择根据合金成分而定，特别是当钴含量增高时，固溶温度相应要提

高。固溶处理后淬火到室温。由于在较低温度时为 $\alpha + \gamma$ 两相区， γ 相析出速度很快，冷却时需高于 $50^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的冷速，较大冷速可以抑制 γ 相的析出，最后单相淬火材料在两相混熔区内热处理达到磁硬化。随着钴含量的增加，Spinodal 分解起始温度较高，随着钴含量降低，分解温度逐渐降低，分解速度变慢。有时采用两段热处理，第一次快冷产生最佳 α_1 相颗粒尺寸，第二次慢冷，通过上坡扩散形成 α_1 相和 α_2 相的最优成分差。一般上述方法制备的磁体是各向同性的。它们的微观结构的特征是细小的稍微伸长的 α_1 相颗粒镶嵌在相对富铬的几乎非磁性的 α_2 基体中。

制备各向异性的磁体有以下两种方法，一种是形变时效法。这是利用 Fe-Cr-Co 合金在 Spinodal 分解后仍具有良好延展性的特点，从调幅分解温度以上，以一定的冷却速率冷却， α_1 相呈球状颗粒析出，然后在某一温度对合金进行机械变形，在合金变形过程中，球状 α_1 相颗粒随之变形延伸，再以一定冷却速度冷却至室温，这种变形也可以在室温进行。最后进行时效热处理使 α_1 颗粒和 α_2 非磁性相基体间的成分差达最优化。这种方法特别适用于含钴量较低 ($5\% \sim 11\% \text{Co}$) 的 Fe-Cr-Co 合金，另外在合金中加入铜元素有利于合金加工形变。另一种方法是磁场处理和时效的方法，常见工艺方法是将合金在氩气中固溶处理后快淬到室温，然后进行等温磁场处理。Fe-Cr-Co 合金的居里温度在 670°C 左右，等温处理的温度一般在 $610 \sim 660^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $0.5 \sim 1.5\text{h}$ ，磁场强度为 $159 \sim 239\text{kA}/\text{m}$ 。最后在 $600 \sim 540^{\circ}\text{C}$ 无磁场处理数小时，这样可以得到各向异性的微结构。磁场导致 α_1 相颗粒各向异性长大，在磁场方向伸长，提高了剩磁、形状各向异性和随之产生的矫顽力。对于 α 相从高温一直可以延伸到 600°C 左右的合金，也可以采用磁场中冷却的方法，这需要调整冷却速度。

Fe-Cr-Co 合金硬磁性起源与 AlNiCo 合金相似，即由形状各向异性产生，其微观结构为细小的两相组成，富 Fe 的 α 相 (bcc) 调幅分解为伸长的富 Fe、Co 的强磁性 α_1 相颗粒分布在几乎无磁性的富铬的 α_2 基体相中。这类合金中 α 相颗粒的长径比约为 $(2 \sim 3) : 1$ ，比 AlNiCo 合金中的长径比小得多。对 $15\% \text{Co}$ 的 Fe-Cr-Co 永磁合

金中发现 α_1 相和 α_2 相几乎都是铁磁性的，两相的饱和磁化强度仅相差 10% 左右，不存在单畴粒子。电镜观察到磁畴壁存在于 α_2 相基体内并在 α_1 颗粒处稍有弯曲，因而认为这种成分合金的反磁化机理主要取决于畴壁钉扎效应。表 2-12 列出 Fe-Cr-Co 永磁合金成分与性能。

表 2-12 Fe-Cr-Co 永磁合金成分与性能

合金成分/%	B_r/T	$H_c/(kA/m)$	$(BH)_{max}/(kJ/m^3)$	工艺特点
Fe-30Cr-25Co-3Mo-1Ni	1.4	86.4	36.0	等轴晶、磁场-时效
Fe-23Cr-15Co-2Mo-0.5Ti	1.4	56.0	59.2	柱晶、磁场-时效
Fe-22Cr-15Co-1.5Ti	1.56	50.9	66.1	等轴晶、磁场-时效
Fe-24Cr-15Co-3Mo-1Ti	1.54	66.9	75.6	柱晶、磁场-时效
Fe-21Cr-25Co-3V-2Ti	1.40	45.6	40.0	等轴晶、磁场-时效
Fe-29Cr-6Co-1.5Ti	1.28	46.2	51.7	等轴晶、磁场-时效
Fe-30Cr-4Co-3Mo-1.5Ti	1.25	45.4	39.8	等轴晶、磁场-时效
Fe-22Cr-18Co-3Mo	1.58	72	91	等轴晶、磁场-时效
Fe-33Cr-23Co-2Cu	1.3	86.0	78.0	形变-时效
Fe-33Cr-16Co-2Cu	1.29	70.1	64.5	形变-时效
Fe-25Cr-12Co	1.40	43.8	41	烧结法

2.6.2 Pt-Co, Pt-Fe 永磁合金

Pt-Co 永磁合金也是一种有序硬化型合金，由 Pt 和 Co 二元相图可知，Pt 与 Co 的液相线最低处的温度为 1430℃，Pt 与 Co 在高于 833℃ 时能无限互溶，其固溶体为面心立方晶格无序相 ($a=0.3776nm$)。当成分在 26%~58%Co (摩尔分数) 的 Pt-Co 合金从高温缓慢冷却时会发生有序转变，在室温时为面心四方结构 ($a=0.3803nm$, $c=0.3724nm$) 的有序相，有序相的饱和磁化强度低。对于等原子比的 Pt-Co 合金有序无序转变温度为 825~830℃，从无序转变为有序相后，晶格将产生显著扭曲，从而使合金具有很高的各向异性 ($K_1+K_2=1.72\times 10^6J/m^3$)，同时合金的易磁化方向也从原来无序相的 $\langle 111 \rangle$ 方向转到 $\langle 001 \rangle$ (c 轴) 方向上，这对永磁性能是有利的。通常情况下，合金中有序相占一半体积，且晶粒尺寸为 10~20nm 时，矫顽力可达最大值，Pt、Co 等原子比对应的无序到有序转变最有利，而且在 K_1+K_2 的最大值

处，微量元素的添加也有利于性能的改进。合金制备一般是在 1000℃ 以上温度保温 1~2h 处理，以得到均匀的无序固溶体，随后淬入温度为 660~720℃ 的盐浴中保温适当时间，使有序相有高温相析出，最后再在 600℃ 左右回火使该相原子更有序。Pt-Co 系合金较好的性能是：Pt_{44.5}Co₅₀Fe₅Ni_{0.5}Cu_{0.05} 合金， $B_r = 0.8\text{T}$ ， $H_{cJ} = 390\text{kA/m}$ ， $(BH)_m = 120\text{kJ/m}^3$ 。随着新技术的发展，采用融体快淬方法制备 Pt₄₂Co₄₅B₃ 合金条带，然后在 650℃ 保温 30min 的回火处理 $H_{cJ} = 114.4\text{kA/m}$ 。矫顽力机制是由于显微组织中出现具有单畴尺寸的 Co₃B 化合物与超晶格结构基体相互作用，导致反向畴形核和长大困难。

Pt-Co 合金的优点是具有较高的居里温度、良好的加工性和耐腐蚀性。在常温下无机酸和氢氧化钾，热的浓硫酸对合金都没有腐蚀作用。

Pt-Fe 合金与 Pt-Co 合金类似，工艺和性能都差不多，典型的 Pt_{68.2}Fe_{31.8} 合金永磁性能为 $B_r = 0.92 \sim 1.08\text{T}$ ， $H_c = 342 \sim 366\text{kA/m}$ ， $(BH)_m = 128 \sim 60\text{kJ/m}^3$ 。

采用磁控溅射法制备的 Pt-Fe 多层膜，经特殊退火后制成 FePt/Fe₃Pt 薄膜，显微组织观察到 5~8nm 的面心立方结构的 Fe₃Pt 软磁性相分布在 50~100nm 的面心四方结构 FePt 硬磁相的基体上，具有垂直膜面的各向异性，形成高性能纳米复合永磁。性能为： $B_r = 1.15\text{T}$ ， $H_{cJ} = 1.8\text{T}$ ， $(BH)_m = 422.4\text{kJ/m}^3$ 。

2.6.3 Mn-Al-C 永磁合金

锰铝碳永磁合金是在锰铝合金基础上掺加碳而形成的一种永磁合金，这种合金的特点是不含镍和钴，原材料资源丰富，而且可以进行各种机械加工，合金密度较小 (5.9g/cm^3)，磁性能高于铁氧体，对实现元件轻量化有利。

在 Mn-Al 相图中，图 2-29 所示，对永磁性能有意义的是在成分 51%~58% (体积) (67%~73%，质量) Mn 所对应的具有面心四方结构 (CuAu 型超结构) 的 τ 相，其 c 轴为易磁化方向。Mn 原子占据 (0,0,0) 晶位，磁矩为铁磁性耦合。Al 原子和多余的 Mn 原子占据 (1/2,1/2,1/2) 晶位。在这些晶位的 Mn 原子与主

晶格位的 Mn 原子的磁矩为反铁磁性耦合。 τ 相为亚稳相，在相图上找不到，它可以由具有六角密堆结构的高温平衡相 ϵ 相通过有序相变为斜方 ϵ' 相，随后通过切变而形成，因为亚稳的 τ 相超过一定的时间又会分解为 β -Mn 和 Cr_5Al_8 型结构，分解时间依赖于退火温度和合金成分。可以通过不同的热处理方法制备和保持 τ 相，如合金控制速度（约 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ）从高温冷却；或首先淬火到室温，而后在 $350\sim 700^\circ\text{C}$ 退火；或在盐浴中淬火（ $500\sim 550^\circ\text{C}$ ）然后退火。

Mn-Al 合金具有很高的磁晶各向异性， K_1 约 $10^6\text{J}/\text{m}^3$ ，磁硬化机制是在回火过程中，铁磁性有序相高度弥散分布在无序的非铁磁性基体上，从而获得高矫顽力。

在 τ 相存在的相区内，当增加 Mn 含量时，由于非磁性的 Al 被非磁性的 Mn 替代后交换作用增强而使居里温度提高，另外由于多余的 Mn 占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 晶位，其磁矩与主晶格 Mn 的磁矩反平行耦合而使总磁矩减少，从而使饱和磁化强度降低。随 Mn 含量的增加，各向异性常数 K_1 基本保持不变，而 M_s 随 Mn 含量增加而减小，所以各向异性场 H_A 稍有增加。Mn-Al 永磁合金最佳性能为 $B_r=0.428\text{T}$ ， $H_c=219\text{kA}/\text{m}$ ， $(BH)_m=28\text{kJ}/\text{m}^3$ 。

掺杂 C 可以较好的改善 τ 相的形成和稳定性，并提高了合金的饱和磁化强度，但居里温度略有降低。

采用常规方法制备的 Mn-Al-C 合金显微组织中存在着高密度的微孪晶和反向畴边界，这些缺陷对合金的硬磁性能有影响。磁畴壁完全处于反向畴边界，部分处于孪晶界，孪晶界是磁畴壁钉扎位

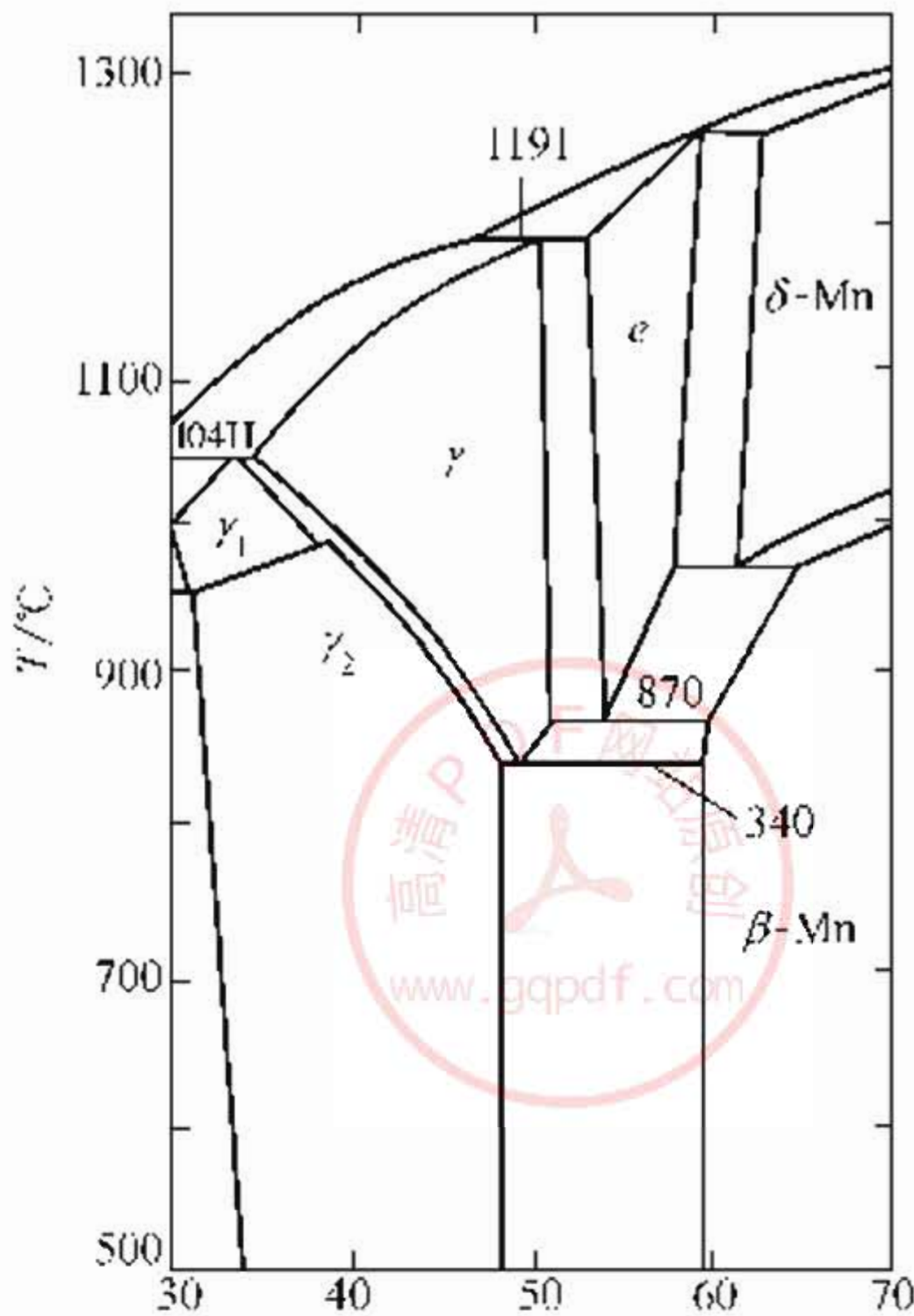


图 2-29 Mn-Al 相图富 Mn 部分



置，反向畴边界不仅是磁畴壁的钉扎也是反向磁畴的形核位置。

采用热压工艺可以使晶粒细化，晶粒尺寸为 $0.5 \sim 5\text{nm}$ ，比常规方法制备的晶粒尺寸 ($\gg 10\text{nm}$) 小得多，在一些晶粒中位错密度高，而另一些晶粒中孪晶广泛分布，位错密度低，大部分晶粒内以大角度晶界分开。再结晶过程中在晶界处有细小的 Mn_3AlC 析出，抑制了晶粒的进一步长大，因此，所用碳含量需大于它在 τ 相中的溶解度。在显微组织中反向畴界很少或完全没有。虽然仍存在很多孪晶界，但样品磁化饱和后看不到磁畴壁。

Mn-Al-C 合金的成分为 (%) $69 \sim 72\text{Mn}$ ， $26 \sim 30\text{Al}$ ， $0.5 \sim 1.12\text{C}$ 。典型的制备工艺为：原料在感应炉中熔炼并铸成合金锭，在 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 固溶处理 1h，淬火至 500°C 而后在 600°C 退火 30min。经 700°C 中温热挤压（或锻压），压力为 8GPa ，截面收缩率 7.4% ，最后热压合金在 700°C 时效处理 10min。

热压 $70.0\text{Mn}29.5\text{Al}0.5\text{C}$ (%) 合金磁性能为 $B_r = 0.6\text{T}$ ， $H_c = 215\text{kA/m}$ ， $(BH)_m = 56\text{kJ/m}^3$ 。不经热挤压得到的 Mn-Al-C 永磁合金是各向同性的，经过热挤压的合金具有单轴各向异性， τ 相的易轴沿挤压方向取向。当以单轴各向异性磁体为坯料，在 700°C 将其沿挤压轴向墩粗，可以得到面各向异性的 Mn-Al-C 合金，这种磁体中，易磁化轴位于垂直于挤压轴的晶面内。另外，从 Mn-Al-C 材料的温度特性来看，这类材料居里温度较低 (320°C)，剩磁可逆温度系数较高 ($-0.11\%^\circ\text{C}$)。

2.7 永磁薄膜

随着电子和微型系统的微型化、集成化的发展，永磁薄膜材料的研究得到重视和发展。微米级厚的永磁薄膜形态可以通过薄膜技术直接沉积在要求的元器件上，从而提供一个强的局域磁场或交变磁场。永磁薄膜可以像半导体元件一样做成集成电路，应用于微型光机电系统。

现在已有多种薄膜生产技术用来制备永磁薄膜材料，如射频磁控溅射法、分子束外延法及脉冲激光沉积 (PLD) 法等。应用最多的还是射频磁控溅射法，通过溅射条件如靶材基片材质及单晶或是

多晶态的选择、基片原位加热或冷却条件、原位偏置磁场的大小、溅射气氛、气压以及溅射速率的控制，可以获得具有不同成分结晶状态和织构的薄膜。永磁薄膜从结构形式上为层状型和镶嵌型两种类型，在层状型中又可分为单层、双层、三层（三明治型）和多层结构，一些永磁薄膜性能超过了相应的块体性能。下面仅对一些类型的永磁薄膜做一简要介绍。

2.7.1 永磁薄膜的制备和性能

(1) Sm-Co 永磁薄膜 采用射频溅射法可以制备 Sm-Co 永磁薄膜。在水冷 Al_2O_3 多晶基片平面内偏置 0.2T 磁场的情况下通过改变射频溅射速率获得两种组织结构不同的薄膜。在高溅射率（约 0.5nm/s）时， SmCo_5 薄膜为（200）织构，在低溅射率（0.15nm/s）时，是（110）织构。两种不同的织构具有不同的磁性能。（200）织构的 SmCo_5 薄膜具有高矫顽力，低的剩磁和磁能积，性能为： $B_r=0.6\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ}=1.3\text{T}$ ， $(BH)_{\max}=80\text{kJ/m}^3$ ，而（100）织构薄膜具有高剩磁和磁能积、低矫顽力，其性能为： $B_r=1.1\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ}=0.6\text{T}$ ， $(BH)_{\max}=160\text{kJ/m}^3$ ，磁能积与块状磁体相当。

在采用溅射沉积具有高度（110）织构的 $\text{Sm}_2(\text{Co、Fe、Zr})_{17}$ 薄膜中， c 轴在膜平面内，其方向沿偏置磁场方向，薄膜的磁能积达到 206.4kJ/m^3 ，接近块状 $\text{Sm}_2(\text{Co、Fe、Zr})_{17}$ 磁体的性能。当溅射时基片的温度降到 350°C ，且无偏置磁场时，沉积的薄膜是无序的 TbCu_7 型的结构，薄膜的 c 轴在膜的平面内是随机取向的。其磁性能为： $B_r=0.9\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ}=0.7\text{T}$ ， $(BH)_{\max}=136\text{kJ/m}^3$ 。

(2) Nd-Fe-B 薄膜 自从 Nd-Fe-B 永磁开发以来，在制备 Nd-Fe-B 薄膜方面做了不少的研究工作。采用射频溅射法，通过改变溅射速率的方法可以获得 c 轴平行于膜面和垂直于膜面的两种不同织构 Nd-Fe-B 薄膜。溅射速率高于 9.18nm/s，更容易形成 c 轴平行于膜面的织构。在 1440kA/m 磁场下测量 c 轴垂直于膜面的 Nd-Fe-B 薄膜的磁性能为： $B_r=0.97\text{T}$ ， $\mu_0 H_{cJ}=1.4\text{T}$ ， $(BH)_{\max}=168\text{kJ/m}^3$ 。与块状 NdFeB 磁体已报道的 $(BH)_{\max}=4.44\times 10^{12}\text{A/m}$ 相比，薄膜的性能相差甚远，但因薄膜的特殊形态已被开发应用于毫米直径马达。

(3) $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ ($\text{T}=\text{Ti}, \text{V}$) 薄膜 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ 三元合金具有 ThMn_{12} 型结构, 具有很高的磁晶各向异性场 ($H_A \geq 6640 \text{ kA/m}$), 高的居里温度和较高的饱和磁矩。在采用射频法制备 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ 永磁薄膜过程中发现, 通过改变基片温度或溅射气压的办法可以改变溅射样品的织构, 并可在 (222) 和 (002) 织构之间进行转换。在溅射气压为 13.33 Pa 时, 多晶 Al_2O_3 基片的温度为 450°C , 获得 c 轴完全垂直于膜面的高度织构的 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ 薄膜。在样品的成分为 $\text{Sm}_{8.04}\text{Fe}_{79.16}\text{Ti}_{9.11}\text{V}_{3.69}$ 的薄膜磁性能为: $B_r=1.04 \text{ T}$, $\mu_0 H_{\text{cJ}} \geq 0.5 \text{ T}$, $(BH)_{\text{max}}=168 \text{ kJ/m}^3$ 。

(4) $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{T})_{12}\text{N}_x$ 薄膜 采用溅射法制备出 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{T})_{12}\text{N}_x$ 薄膜, 溅射条件为, 基片温度为 700 K , 溅射氩气压为 8 Pa , 沉积速率为 0.2 nm/s , 首先在原位加压基片上沉积出具有 c 轴完全垂直于膜面的高度织构的 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{T})_{12}$ 相薄膜, 然后薄膜经过 53.33 kPa 氮气中, 450°C 加热 2 h 进行渗氮处理, 得到 $\text{Nd}(\text{Fe}, \text{T})_{12}\text{N}_x$ 薄膜的磁性能为 $B_r=1.54 \text{ T}$, $\mu_0 H_{\text{cJ}}=0.87 \text{ T}$, $(BH)_{\text{max}}=370.4 \text{ kJ/m}^3$ 。

目前采用溅射法制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_y$ 永磁薄膜具有较好的矫顽力, 分别为 2.3 T 和 2.7 T , 但其磁能积都较低。

(5) Mn-Bi 永磁薄膜 具有六角 NiAs 结构的 Mn-Bi 薄膜因其具有较大的磁光效应作为磁光材料研究外, 这也是一种较好的永磁材料。采用高真空电子束将其蒸发到玻璃基片上然后在 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 真空退火 4 h 以形成六角 NiAs 型结构。在 Mn-Bi 中添加稀土 Dy, 获得较好的磁性能: $B_r=0.73 \text{ T}$, $\mu_0 H_{\text{cJ}} \geq 0.242 \text{ T}$, $(BH)_{\text{max}}=114.4168 \text{ kJ/m}^3$ 。

(6) 铁氧体永磁薄膜 铁氧体永磁薄膜早期采用液相外延法制备。近年更多的是采用射频磁控溅射法。采用一种反应溅射法在一个大气压的氧气气氛中, 在 $850 \sim 900^\circ\text{C}$ 退火 10 min 。靶采用正成分的热压陶瓷, 基片为完全抛光的蓝宝石圆盘。当沿蓝宝石 (1120) 面外延生长时, 获得易 c 轴在膜面内某一特定方向生长的钡铁氧体薄膜, 若沿蓝宝石 (0001) 面外延生长时, 可得到易 c 轴垂直膜面的钡铁氧体外延薄膜。

同样采用射频磁控溅射法，靶采用偏离正成分的， $\text{Sr}:\text{Fe}:\text{O}=1:4:7$ ，多晶 Al_2O_3 基片原位加热到 500°C ，在氩气和 10% 氧气的混合气氛中一步溅射沉积成钡铁氧体永磁薄膜，磁性能为： $\mu_0 H_{\text{cJ}}=0.23\text{T}$ ，剩磁比 $M_{\text{r}}/M_{\text{s}}=0.62$ 。

采用脉冲激光（PLD）法制备的钡铁氧体永磁薄膜， $\mu_0 H_{\text{cJ}}=0.5\text{T}$ ，这要比块状钡铁氧体的永磁的矫顽力高得多。

2.7.2 双相纳米晶复合永磁薄膜

随着纳米晶复合永磁的研究与开发，薄膜技术已被应用来制备各向异性的纳米晶复合永磁薄膜。纳米晶复合永磁薄膜中根据硬磁性相和软磁性相复合后双相纳米结构形式可分为层状型和镶嵌型两种类型。

(1) 双层薄膜 采用直流磁控溅射法在加热的单晶 MgO 基片的 (110) 面上外延出 Sm-Co/Fe 双层薄膜。硬磁性的 Sm-Co 层厚度为 20nm ，有三种不同的 Fe 层厚度分别为 2.5nm 、 10nm 和 20nm ，沿 Sm-Co/Fe 双层薄膜易轴测量的磁滞回线看到，仅 2.5nm Fe 层的双层薄膜呈现出单相磁滞回线的特征。而对于 10nm 和 20nm Fe 层的双层薄膜呈现出分区的两相磁滞回线特征，可以看出， Fe 层磁矩与 Sm-Co 层磁矩可以一致转动的临界厚度大于 2.5nm 但小于 10nm 。

(2) 三层结构薄膜 采用磁控溅射法在加热到 775°C 的石英基片上沉积出 $\text{Nd-Fe-B}(1.15d)/\text{Fe}(d)/\text{Nd-Fe-B}(1.15d)$ 三层薄膜，其中铁层厚度 d 是可变的参数。这三层膜中的 Nd-Fe-B 硬磁层具有垂直膜面的各向异性。由矫顽力、剩磁比和 Fe 层厚度的关系看到，对于单层 Nd-Fe-B 薄膜的矫顽力为 700kA/m ，三层膜的矫顽力随 Fe 层厚度的增加而降低，在 $d=10\text{nm}$ 时，有最大矫顽力，当 $d\leq 35\text{nm}$ 时，三层膜的剩磁比 ($J_{\text{r}}/J_{\text{s}}\geq 0.8$) 有明显的剩磁增强。当 $d=24\text{nm}$ 时，薄膜的磁性能： $J_{\text{r}}=1.2\text{T}$ ， $J_{\text{r}}/J_{\text{s}}=0.86$ ， $\mu_0 H_{\text{cJ}}=0.475\text{T}$ 。

(3) 多层膜 采用射频溅射的方法制备出 $[\text{Sm-Co}(45\text{nm})/\text{Co}(10\sim 40\text{nm})]\times 10$ 多层膜。多层膜界面清晰，由断面 TEM 估计层膜界面粗糙度约为 $3.5\sim 6.5\text{nm}$ 。多层膜中外延的 Sm-Co 层和 Co

层界面是共格的。从而构成超晶界薄膜。Sm-Co 硬磁层与 Co 软磁层有一致的平行膜面的易磁化方向。由系列磁滞回线看到,剩磁比 $M_r/M_s > 0.85$ 。薄膜矫顽力随着 Co 层厚度的增大而降低,Co 层为 10nm 时, $\mu_0 H_{cJ} = 0.35\text{T}$ 。

(4) 镶嵌型薄膜 采用磁控溅射法,在玻璃或硅基片上沉积制备 Fe/Pt 多层膜,再经特殊的退火工艺制备成镶嵌型 FePt/Fe₃Pt 薄膜。高分辨 TEM 观察和 EDX 能谱分析表明,细小 (5~8nm) 的 fcc 结构的 Fe₃Pt 软磁性相晶粒均匀地镶嵌在较大 (50~100nm) 的 fcc 结构的 FePt 硬磁相基体中。这种 FePt/Fe₃Pt 薄膜还具有一定程度的织构,虽然织构并不完全,但仍然具有较高的硬磁性能: $B_r = 1.15\text{T}$, $\mu_0 H_{cJ} = 1.8\text{T}$, $(BH)_m = 422.4\text{kJ/m}^3$, 这一数值不但比块状 Fe-Pt 要高得多,而且是目前永磁薄膜最高的记录。

2.8 黏结永磁体

黏结永磁是将永磁材料粉末与黏合剂均匀混合,然后成型的一类复合永磁材料。黏结磁体性能逐步提高,应用范围逐步扩大,永磁实际应用中有 30% 是黏结磁体。

2.8.1 黏结永磁的特点

- ① 形状自由度大,可制成复杂形状薄型和微型产品。
- ② 尺寸精度高,由于制备过程温度低,因此塑性黏结磁体的收缩率低,一般在 0.2%~0.5%,一般勿需二次加工。
- ③ 易于生产复合元件,可将永磁和其他器件进行嵌件成型和复合一体成型。
- ④ 机械强度好,不易破碎,掉边,掉角;可以进行机加工。
- ⑤ 密度小,由于加入黏结剂,与烧结磁体相比密度有所降低。
- ⑥ 适于批量生产,采用连续自动压制成型和注射成型方法批量生产。
- ⑦ 磁粉利用率高,黏结磁体不用二次加工,减少了加工损耗;浇口、浇道能简单的再生使用。
- ⑧ 不同类型的磁粉混合性能具有可调性以及温度特性补偿(用不同温度特性的永磁粉按适当比例制成混杂复合磁体)。

黏结磁体不足之处是由于加入非磁性黏合剂，磁性能要比烧结磁体低。

2.8.2 磁体的分类

黏结永磁按磁性粉末特点可分为：黏结铁氧体磁体、黏结铝镍钴磁体、黏结稀土永磁体等。按黏结剂可分为：金属黏结磁体、塑料磁体以及橡胶磁体。按加工方法可分为：压延磁体、压制磁体、注射磁体等。

2.8.3 黏结永磁的制造方法

黏结永磁的制造方法主要根据黏结剂类型及特性决定，橡胶（也称柔性）永磁是通过压延成型，而制作硬性黏结磁体是通过模压或注射成型，黏结磁体制作工艺框图如图 2-30。

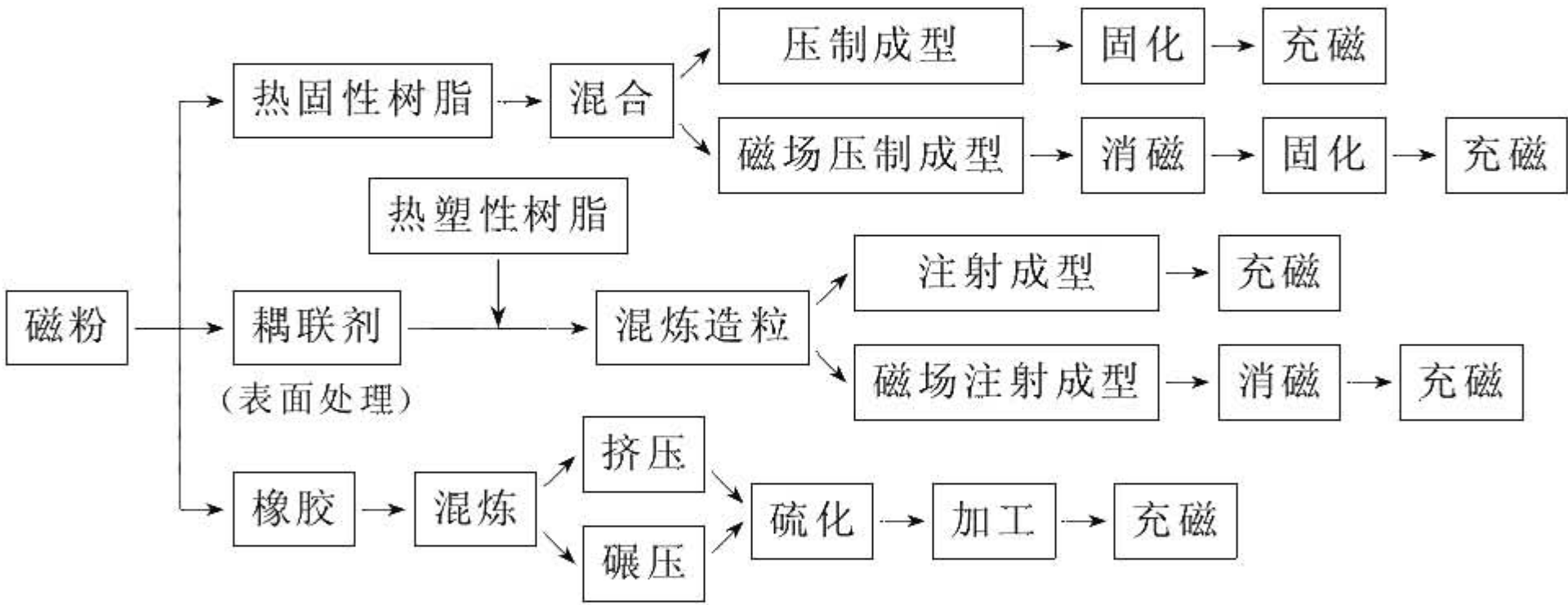


图 2-30 黏结磁体工艺流程

下面对一些关键工艺进行说明。

(1) 永磁粉末 黏结磁体的磁性能主要决定磁粉性能，而磁粉性能与其组成、粒子尺寸、形状及粒度分布有关。磁粉粒子形状对成型性有影响，压制和注射成型时，粉末粒子为圆形好；压延工艺制作橡胶磁体时，粒子为扁平状好，磁粉粒度及分布对填充密度以及取向都有影响。用于制作黏结永磁的粉末有永磁铁氧体、铝镍钴、 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型、Nd-Fe-B、纳米复合 Nd-Fe-B 以及 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 。下面对其中几种磁粉作一简要介绍。

① 铁氧体永磁粉末 铁氧体永磁粉末包括钡铁氧体 ($\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 和锶铁氧体 ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)。按照常规陶瓷工艺制备成的煅烧料粉碎，粒度在 $1\sim2\mu\text{m}$ 后直接用于黏结磁体成型。在制造

各向异性黏结磁体时，成型前需将煅烧料进行 $950\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 退火，在磁场中成型，使磁粉得到高的取向度，提高黏结磁体的磁性能。铁氧体永磁磁性能低但价格便宜。

② 稀土钴永磁粉 这类永磁粉主要包括 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型。通常是采用一般熔炼-粉末冶金法和还原扩散法制备。这点和制备烧结永磁体是类似的。将经过熔炼，固溶和时效处理后的合金锭粉碎至规定的粒度，得到黏结用磁粉。而采用还原扩散法可以直接获得黏结磁体用的磁粉。 Sm-Co 系永磁的优点是居里温度高，温度稳定性好。但是 Sm 的价格高，在以其他价低的稀土替代部分 Sm 的研究中发现黏结磁体不同于烧结磁体，它可以用 Nd 或 Pr 或 Nd 与 Ce 联合部分取代 Sm 的 $\text{Sm}_{0.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}(\text{Co}_{0.672}\text{Cu}_{0.08}\text{Fe}_{0.22}\text{Zn}_{0.028})_{8.35}$ 合金粉制作的黏结永磁体也能获得 $116.0\text{kJ}/\text{m}^3$ 的较高 $(BH)_m$ 值并提高了矫顽力。

③ Nd-Fe-B 永磁粉末 早期大量应用的是采用熔体快淬法制备的 MQ 型各向同性 Nd-Fe-B 磁粉，在制备各向异性 Nd-Fe-B 磁粉有两种有效的方法：一种是热变形法，即将代表成分为 $\text{Nd}_{13.9}\text{Fe}_{77.5}\text{Co}_{2.6}\text{B}_6$ 合金经过快淬制得的磁粉在 750°C 下压实，再放到金属模具中高温加热锻变形。在塑性加工过程使晶粒再取向，从而得到各向异性块状磁体，其最大磁能积达到 $198\sim 318\text{kJ}/\text{m}^3$ ，将这种磁体粉碎可获得各向异性磁粉。其典型合金为： $\text{Nd}_{14.5}\text{Fe}_{71.75}\text{Co}_{7.5}\text{B}_6\text{Ga}_{0.75}$ ，黏结磁体性能为： $B_r = 0.83\text{T}$ ， $H_{cJ} = 1520\text{kA}/\text{m}$ ， $(BH)_m = 128\text{kJ}/\text{m}^3$ 。再一种是氢处理法，也称为氢化-歧化-脱氢-再复合（HDDR）法，即 Nd-Fe-B 在 $650\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，一个标准大气压的氢气中形成氢化物 NdFeBH ，并发生歧化，歧化为 NdH_2 、 Fe 和 Fe_2B 。在随后 1.33Pa 真空脱氢过程中， NdH_2 分解为 Nd 、 H_2 ，然后 Nd 、 Fe 和 Fe_2B 重新复合成 Nd-Fe-B 。通过 HDDR 过程， Nd-Fe-B 合金原始粗大的晶粒转变为 $0.3\mu\text{m}$ 的细晶粒。当用 Co 代替部分 Fe ，并添加少量 Zr 、 Ga 、 Nb 、 Hf 等元素，再配合适当工艺可得到各向异性磁粉。适当调整工艺，在三元 Nd-Fe-B 合金也制得了各向异性磁粉。HDDR 法制备的成分为 $\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{60.9}\text{Co}_{18}\text{B}_7\text{Zr}_{0.1}\text{Ga}_{1.0}$ 合金磁粉性能： $B_r = 1.224\text{T}$ ， $H_{cJ} = 930\text{kA}/\text{m}$ ，

$(BH)_m=248\text{kJ/m}^3$ 。黏结磁体 $(BH)_m=160\text{kJ/m}^3$ 。

④ 混合磁粉 将不同类型的磁粉进行混合制成一种性能不同于原始磁粉性能的磁体，也叫杂交黏结磁体。杂交黏结磁体的特点是，通过调整两种不同性能的磁粉比例可以制备出介于两类材料磁性能间的磁体。再一是可以改善黏结磁体的温度特性，甚至有可能制出温度系数为零的黏结永磁体，如表 2-13、表 2-14 所示不同比例的铁氧体与 Nd-Fe-B 混合制成的杂交磁体特性的变化。

表 2-13 锶铁氧体与 NdFeB 杂交黏结磁体剩磁温度系数变化

合金系	锶铁氧体	锶铁氧体/NdFeB	锶铁氧体/NdFeB	锶铁氧体/NdFeB
混合比/%	100	70/30	50/50	30/70
温度范围/℃	24~104	25~135	17~55,55~105	23~53,53~115
$\alpha B_r/(%/^{\circ}\text{C})$	-0.188	-0.131	0.049~0.099	0.026~0.169

表 2-14 铁氧体与 $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 杂交黏结磁体内禀矫顽力温度系数变化

铁氧体/%	0	30	50	70	100
$\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\%$	100	70	50	30	0
$\beta H_{cJ}/(%/^{\circ}\text{C})$	-0.57	-0.46	-0.39	-0.22	0.14

(2) 黏结剂与添加剂 黏结剂主要有热固性树脂、热塑性树脂、橡胶、低熔点金属。添加剂主要有耦联剂、润滑剂、增塑剂、助剂、软化剂、稳定剂等。黏结剂用于磁性粒子的流动和黏结。黏结剂加入量一般在 2%~12%，优质磁体中黏结剂加入量少，注射成型磁体中加入相对较多些。为了改善磁粉与有机黏合剂之间的相容性，需采用偶联剂对磁粉表面进行处理，提高磁粉的润湿性，使有机黏合剂更好地包覆磁粉，提高磁粉的热稳定性，抗氧化性，流动性，分散性和黏结强度。添加适量润滑剂有助于磁粉取向以及减少对模具的磨损。添加适量增塑剂主要使聚合物熔融黏度下降，减慢冷却固化速度，提高磁粉的取向度，此外还可以添加软化剂、热稳定剂（防老化剂）、助剂等。

黏结剂种类有以下几种。

① 热固性树脂 主要有环氧树脂（EP）、酚醛树脂、尿素树脂、酞酸二烯丙酯（DAP）。

② 热塑性树脂 主要有聚酰胺（尼龙 PA）、聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚亚苯基硫醚（PPS）、聚苯醚（PPO）、液晶聚合物（LCP）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）以及乙酸-醋酸乙烯共聚物（EVA）、氯化聚乙烯（CPE）、软质聚氯乙烯（PVC）等。

③ 橡胶可用天然橡胶（NR）、丁腈橡胶（NBR）、氯丁橡胶（CR）、氯磺酰代聚乙烯合成橡胶、硅橡胶等。

④ 低熔点金属 主要有 Pb、Sn、Zn 和 Pb-Sn 合金等，金属黏结剂可以增强磁体的机械性能，增加韧性，改善磁体温度特性。

添加剂种类有：

- a. 偶联剂有硅烷系、酞酸酯系；
- b. 润滑剂有硬脂酸锌、硬脂酸铝、硬脂酸镁、矿物油等；
- c. 增塑剂有酞酸二辛酯、酞酸二乙酯、酞酸二丁酯、脂肪酸酯；
- d. 助剂有天然植物油、天然动物油、萘等升华物。

（3）压制成型 压制成型多用于磁性能高的磁体，这种方法是将永磁粉末与热固性树脂均匀混合装入模具中，在一定压力下致密化并成型，制备脱模后为使环氧树脂交联反应定型需经热固化，根据树脂的不同一般固化温度在 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。压制密度与压力和压制方法（单向压或多向压）有关。一般压制条件下，随着压力的提高密度可达理论密度的 80%，但同时对模具的要求更高了。磁粉粒度与分布调整到最佳状态，可以达到高的密度。在制造薄壁，微型或高表面光洁度的制品时，粉末粒度需要细化并添加润滑剂与脱模剂。

压制成型中另一种方法是先将磁粉压制成型再浸渍低黏度的环氧树脂，加热固化得到黏结磁体。这种方法可以提高压缩密度，因而得到较高磁性能，但前一种方法树脂含量高，强度相对要高。

（4）注射成型 注射成型是采用注射成型机将造粒料连续输入到注射成型机料筒中，料筒中的螺杆旋转，使其一边混溶，一边沿着螺旋槽向前输送。在料桶的加热和旋转螺杆的摩擦剪切作用下逐步熔融呈黏性流动态，然后注射液压缸使螺杆头部产生的压力将流

表 2-15 黏结永磁性能

类型	成型方法	B_r/T	$H_c/(kA/m)$	$H_{cj}/(kA/m)$	$(BH)_m/(kJ/m^3)$	$\alpha B_r/(\%/^{\circ}C)$	$\beta H_{cj}/(\%/^{\circ}C)$	$\rho/(g/cm^3)$	生产企业
铁氧体系	注射	0.25~0.29	159~199	199~279	11.9~15.9			3.50~3.70	
Sm-Co ₅	压缩	0.64~0.70	421.9~453.7		64~80	-0.04	-0.28	7.0	Epson
	注射	0.55~0.66	318.4~437.8		64~80	-0.04	-0.28	5.8	住友
	挤出				64.0	-0.04	-0.28	—	preformation
Sm ₂ -Co ₅	压缩	0.73~0.88	477.6~541.3		96~136	-0.04	-0.22	7.0	Epson
	注射	0.57~0.69	350.2~437.8		56~96	0.04	-0.22	5.8	Epson
	压缩	0.94	652.7		159.2	0.04	-0.22	7.0	Epson
Nd-Fe-B	压缩(同性)	0.66~0.71	421.9~445.8		64~80	-0.10	-0.36	6.5	Epson
	注射(同性)	0.43~0.54	278.6~366.2		32~48	-0.10	0.36	5.0	Epson
	注射(同性)	0.643	412	719	69	-0.10	0.36	5.7	メイト (RNI80)
	挤出(同性)	0.64	390		64.0	-0.09	-0.55		Epson
	压缩	0.81~0.85	517.4~597.0	915.4~ 1154.2 1034.8 1034.8	111.4~ 135.3 159.2 119.4				MF20 MP20 MF15 MF15
Sm-Fe-N	压缩(同性)	0.71		2340.2	87.2	-0.04	-0.30		Seimens
Sm-Fe-N		1.03		445.8	168.0	-0.06	-0.43		旭化成

态料推至料筒端部，通过料筒端部的喷嘴、模具、主流道、分流道最后从浇口处注入又到闭合的模具型腔中，充满后经压实保压和冷却，使制品固化定型，然后开启模具取出制品。注射成型过程中影响成型的主要工艺参量有：模具的温度、料筒的温度、注射速度、注射压力，充模时间、保压、冷却。为了提高流动性，磁粉填充量受到限制，最大填充量是在质量分数 95%~96%。注射成型的优点是：批量生产性好，形状自由度高，尺寸精度高，能够复合整体成型而且成本低。

(5) 磁场成型 当采用各向异性磁粉制造黏结磁体时，为使磁粉末取向，需要在磁场中成型，这就需要在成型机设置磁场，并设计专门的模具。一般模具由高饱和磁通、高导磁的强磁性材料和高硬度和耐磨的非磁性材料构成。强磁性材料构成封闭磁路将外置磁场线圈产生的磁通全部有效地导入成型腔内。磁体磁性能与磁场强度以及磁场方式有关。一般说，励磁电流高，磁场强度高，取向度会提高，当成型腔磁轭的磁通密度达到饱和时，励磁电流过高，超过部分会变成漏磁以无效能量损耗掉。相对压制方向的加磁场方式有：横向磁场（磁场方形垂直于压制方向）和纵向磁场（磁场方向平行于压制方向）。通常情况横向压制效果比纵向好。磁场取向的工艺参数有：①气隙磁通密度；②注射开始的计时；③磁场取向时间；④磁场换向与制品退磁。这些参数还要注意与成型过程的参数相配合。黏结磁体的一个特点是适于制成多极磁体。

黏结永磁性能见表 2-15。

参 考 文 献

- 1 张世远，路权，薛荣华，都有为，磁性材料基础，北京：科学技术出版社，1988
- 2 何开元，功能材料导论，北京：冶金工业出版社，2000
- 3 田民波，磁性材料，北京：清华大学出版社，2001
- 4 本间基文，杉平喻，日本应用磁气学会杂志，2001，25（12）：1529
- 5 刘先松，都有为，磁性材料及器件，2001，2：27
- 6 对马定郎，未踏科学技术，平成 12 年 5 月 15 日通卷 346：2
- 7 Sam Liu, Jie Yang, George Dogle G .Edward Kuhl. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*. 1999, 35（5）：3325
- 8 Y. Kaneko: proc. 16th Int'l workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications,



Vol. 1, P. 83, Sendai, Japan (2000)

- 9 R. Coehoorn, et al. *J. Magn. Magn. Mat.* , 1989, 80: 101
- 10 A. Manaf, et al. *J. Magn. Magn. Mat.* , 1993, 128: 302
- 11 王亦忠. 磁性材料及器件. 2001, 8: 27
- 12 石曾根昌彦, 野村拓哉, 加藤宏朗, 宫崎照宣, 本河光博. 日本应用磁气学杂志, 2000, 24 (4-2): 423
- 13 Navarathna A, et al. *J. Appl. phys.* 1993, 73: 6242
- 14 Liu P, et al. *Appl pkys lett.* 1998, 72: 483
- 15 John Ormerod. *J. Appl. phys.* 1997, 81 (8): 4816



第 3 章 半硬磁材料

半硬磁材料的性能介于软磁材料和硬磁材料之间，根据使用要求材料应具有尽可能高的剩磁，一般在 0.9T 以上，应具有一定的矫顽力，一般在 $0.8\sim 2.4\text{kA/m}$ 之间并通常要求回线的形状具有高的矩形比。半硬磁材料具有良好的加工特性，可以进行弯曲和冷冲，因而可以制成小型和形状复杂的元件，对某些应用还要求材料与玻璃具有良好的封接性。

硬磁材料是在充磁后保持原状态不变作静态使用。半硬磁材料的特点是在小于一定的外部干扰磁场下具有稳定的剩余磁感应强度，但在大于一定的反向励磁条件下又易于改变磁化方向，可用来作动态使用。作动态使用的情况日益增多，其用途有继电器、半固定存储器、磁滞电机、磁翻板显示器、磁离合器和警报器等。继电器有用于电子交换机上的门锁继电器、铁簧继电器和封入玻璃管的舌簧继电器等，这些都是属于自保持型继电器，具有小型、高速、节能的优点。磁扭线存储器中心半固定存储器，对于信息能作某种程度的固定记忆，是一种可将信息反复读出的存储器。磁滞电机是同步电机的一种，它通过半硬磁转子材料的磁滞而得阻力矩，磁滞电机具有噪声低、振动小、力矩大、小型、轻量和安全等优点，它主要用于仪器仪表、陀螺仪、记录装置和磁带录像机等。不同的应用对半硬磁材料有不同的要求，矫顽力在半固定存储器和继电器中要求 $0.8\sim 2.4\text{kA/m}$ ，磁滞电机中要求 $8\sim 16\text{kA/m}$ 。

半硬磁材料的种类甚多，通常从磁硬化和相变机理的角度将这类材料分为：淬火硬化钢， $\alpha\rightarrow\gamma$ 相变型合金，两相分解型合金和轧制结构型合金。

3.1 淬火硬化钢

淬火硬化钢包括碳钢、铬钢、钴钢、铬钴钢和钨钢等。这类钢

是在高温淬火后便获得永磁性，在淬火后再进行一定的回火处理，随着回火温度的升高，材料的矫顽力逐渐下降，剩磁逐步升高，于是获得半硬磁特性，为了具有良好的冷加工性，碳含量一般不超过0.8%。半硬磁淬火钢具有廉价可以加工的特点。表 3-1 列出典型半硬磁淬火硬化钢的性能，它们可用于门锁继电器。

表 3-1 典型半硬磁淬火硬化钢的性能

材料	成分/%	B_r/T	$H_c/(kA/m)$	B_s/T	B_r/B_s
碳钢	Fe-0.5C	1.2~1.5	1.2~2.0	1.65~1.75	0.7~0.9
Co-Cr 钢	Fe-1.5Co-4.5 Cr-0.82C-0.5Mn	1.05~1.15	4.8~6.0	1.5~1.7	0.6~0.7

3.2 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变型合金

这类合金在高温是面心立方非磁性的 γ 相，在由高温快冷到室温的过程中部分或全部转变成体心立方具有强磁性的 α 相。在淬火状态时比较容易进行冷加工，伴随加工的进行，残留的 γ 相几乎都转变成 α 相。一般在 $\alpha + \gamma$ 两相区回火时，利用 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 转变，在强磁性 α 相基体上弥散析出非磁性的 γ 相阻碍畴壁运动，从而使矫顽力显著提高。另外，通过冷加工的材料能产生与磁化方向相同的单轴磁各向异性，剩磁和矩形比显著提高。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变型半硬磁材料主要包括三个合金系列：Fe-Co-V(Cr) 系合金、Fe-Mn 系合金和 Fe-Ni 系合金。

3.2.1 Fe-Co-V(Cr) 系合金

Fe-Co-V(Cr) 系合金的成分范围为 36% ~ 62% Co，4% ~ 16% V，其余为 Fe。有的用 Cr 置换部分 V 或者加入 Ni 等元素来改善合金的性能。随着 V 或者 (V+Cr) 含量的增加，矫顽力增大而剩磁降低，通过调整合金中 V 的含量可以得到具有不同矫顽力和剩磁的半硬磁材料。

Fe-Co-V 系合金在高温是 γ 相，经淬火后转变成马氏体的 γ 相增多，在室温呈 ($\alpha + \gamma$) 两相状态。当进行变形量在 80% 以上的冷加工后， γ 相都转变成 α 相，在 600℃ 附近回火，又从 α 相中析

出 γ 相，矫顽力提高。

经过变形量（80%~90%）的冷轧板和冷拔丝具有明显的单轴磁各向异性，合金的矩形比最高达 0.95。

Fe-Co-V 合金不但具有高剩磁、高矩形比和宽的矫顽力调节范围，而且具有高的抗拉强度（约 1600MPa）和高的电阻率 $[(50\sim 70)\times 10^{-8}\Omega\cdot\text{m}]$ 和很宽的温度使用范围（-178~200℃）。典型 Fe-Co-V 系半硬磁合金性能见表 3-2。其中被国外称为 P6 的 45Co, 6Ni, 4V 余 Fe 合金加工成薄带，而后冲压成型，再经回火处理后 $H_c=4.8\text{kA/m}$, $B_r\geq 1.4\text{T}$ 。虽然矩形比不高（ $B_r/B_s=0.85$ ），但磁滞损耗大，因而适用于磁滞电机。维加洛合金用于磁滞电机，雷门德和金 MVF、VS-30 合金是作为铁簧继电器材料发展起来的。

3.2.2 Fe-Mn 系合金

Fe-Mn 系合金中含约 10%Mn 其余为 Fe。为了改善性能又添加 Co、Ni、Ti、Cu、Si 等，形成 Fe-Mn-Co、Fe-Mn-Ni 和 Fe-Mn-Ti 等系列合金。

Fe-Mn 合金系中，元素 Mn 的加入扩大了 γ 相区。当 Mn 含量大于 12%时（ $\alpha+\gamma$ ）两相区下降到室温，由于 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变滞后作用，再加热和冷却时 $\alpha\rightarrow\gamma$ 和 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变线不重合。随着 Mn 含量的增加， γ 相愈来愈稳定。在含 0~7%Mn 的合金冷却时 γ 相合金部分转变为 α 相，而含 7%~14%Mn 的合金出现了残留的 γ 相。淬火后冷却变形（变形量 70%）绝大部分 γ 相转变为 α 相。当 Mn 含量大于 14%时，淬火或冰水冷处理也难使 γ 相转变为 α 相，只有采用大变形量的冷加工才能使部分 γ 相转变为 α 相。Fe-Mn 系合金经非真空感应炉熔炼，采用淬火→冷变形→回火工艺可获得较好的磁性能。典型 Fe-Mn 系合金性能见表 3-2。

Fe-Mn 系合金主要用于铁簧继电器、通信线路和磁滞电机等。

3.2.3 Fe-Ni 系合金

Fe-Ni 系合金成分为 10%~25%Ni，余为 Fe，为改善性能合金中添加 Cu 或 Al、Ti 合金元素。

Fe-Ni 系合金的特点是，具有较高的矩形比（ $B_r/B_s>0.9$ ），如

表 3-2 α/γ 相转变型合金磁性能

合金系		成分/%	B_r/T	$H_c/(kA/m)$	B_r/B_s
Fe-Co	维加洛	Fe-52Co-9V	1.2	7.2	0.92
	雷门德	Fe-49Co-(2-5)V	1.5~1.8	1.6~4.8	0.90
	P6	Fe-45Co-6Ni-4V	1.4~1.6	3.6~4.8	0.85
	MVF	Fe-30Co-15(Cr+V)	1.5~1.6	1.6~5.6	0.90-0.96
	VS30	Fe-30Co-15Cr	1.7~1.8	1.6~3.2	0.91
Fe-Mn		Fe-9.5Mn-6.5Ni	1.46	5.1	0.97
		Fe-12Mn-2.7Ti	1.20	5.6	0.85
		Fe-11.6Mn-1.7Ti-1Cu	1.40	5.6~8.8	0.90
Fe-Ni		Fe-15Ni-3Al-1Ti	1.70	4.0	>0.90
		Fe-16Ni-10Cu	1.55	3.36	0.99
		Fe-20Ni-5Cu	1.61	2.32	0.98

Ni₁₆Cu₆Fe 合金 $B_r = 1.4 \sim 1.7T$, $H_c = 1.6 \sim 3.6kA/m$, $B_r/B_s = 0.9 \sim 0.97$ 。另外,合金经过回火达到磁硬化状态时还有较大的塑性,可以进行弯曲、冲压等冷加工,这是其他半硬磁合金所不能相比的。Fe-Ni15%-Al3%-Ti 合金可经反复回火和冷轧后获得磁各向异性。在轧制方向上磁性能为: $B_r = 1.5T$, $H_c = 2.4 \sim 4.0kA/m$, 矩形比在 0.9 以上。Fe-Ni 系合金具有与玻璃良好的封接性能,如 Ni₁₆Cu₆Fe 合金在 30~400℃ 范围内平均热膨胀系数为 $(10 \sim 13) \times 10^{-6}/^{\circ}C$; Ni₁₅Al₃TiFe 合金在 200℃ 的膨胀系数为 $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 。Fe-Ni 系合金性能见表 3-2。Fe-Ni 系合金主要用于铁簧继电器。

3.3 两相分离型合金

这类合金不在亚稳分解区,合金在高温为单相,经过一定的冷却速度冷却到亚稳分解区,从浓度差为零开始,由于浓度起伏,不经形核,没有孕育期迅速发生两相分解,一相是弱磁性相,另一相是强磁性相。属于这类合金很多,主要有 Fe-Ni-Al、Fe-Co-Mo、Fe-Cu 系合金。

3.3.1 Fe-Ni-Al 系合金

Fe-Ni-Al 系合金成分为: 8%~9% Al, 15%~17% Ni, 余为 Fe。当 Al 含量为 9% 时, Ni 减少,剩磁上升,矫顽力降低;当 Ni

含量为 16% 时, Al 含量增加, 矫顽力降低。为了进一步提高剩磁, 添加适量 Co 形成 Fe-Co-Ni-Al 四元合金。

这种合金在高温区是单一的 α 相, 在亚稳分解区进行最终回火处理, 发生 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 相分解, α_1 相析出在 α_2 相基体上, α_2 相是弱磁性有序相, α_1 是无序强磁性相。在相分解时, 加上磁场, 在静磁能的作用下可以得到 α_1 相沿磁场方向伸长的棒状单畴粒子, 得到高的剩磁。反磁化过程是克服形状各向异性磁矩转动过程, 从而提高矫顽力。典型的半硬磁 Fe-15Ni-8Al-5Co 合金性能为 $B_r = 1.0\text{T}$, $H_c = 10.4\text{kA/m}$ 。此系合金主要应用于磁滞电机。

3.3.2 Fe-Co-Mo (或 Fe-Co-W) 系合金

Fe-Co-Mo 系合金成分为: 8%~14% Mo, 10%~12% Co, 余为 Fe。这种合金在高温为单相, 在亚稳分解区 600~700℃ 回火时发生两相分解, 由 $\alpha + \theta$ 两相组成, α 相是 Co 和 Mo 在 α -Fe 中的固溶体, θ 相是金属间化合物 CoMo 在 Fe_3Mo_2 中的固溶体。Mo 在 α -Fe 中的固溶度较小, 主要形成金属间化合物 Fe_3Mo_2 , 它是弱磁性相, 比容比 α -Fe 大。 θ 相弥散析出造成极大的抗力, 从而提高矫顽力。合金的矫顽力随 Mo 含量增加而直线增加, 剩磁随 Mo 含量增加而直线下降, 调整 Mo 含量可以获得不同需要的性能。

这种合金具有高温可塑性, 它在 1200℃ 淬火后可进行冷变形和机加工。回火后材料变硬, 不易切削加工。

Fe-Co-Mo 热轧 (锻) 材性能为各向同性, 经强冷变形的材料为各向异性。经典性能见表 3-3。

这种合金磁通密度高, 磁滞损耗大, 适用于较大功率的磁滞电机。

Fe-Co-W 系合金, 冷轧带材性能较好, 剩磁高 (1.4T), 但矫顽力低 ($H_c = 2.8\text{kA/m}$)。因此适用于小功率磁滞电机。

在 Fe-Co-W 系合金中添加约 5.5% Mo, 提高了矫顽力 ($H_c = 4.0 \sim 8.0\text{kA/m}$) 又不使剩磁降的太多 ($B_r = 1.2 \sim 1.3\text{T}$)。但 Fe-Co-W-Mo 系合金加工性能差, 轧制变形量不大, 因此性能是各向同性的, 典型性能见表 3-3。

表 3-3 典型 Fe-Co-Mo (Fe-Co-W) 磁滞性能 μ

合金系	成分/%	B_{μ}/T	$H_{\mu}/(\text{kA/m})$	$W_{H_{\mu}}/(\text{kJ/m}^3)$ 不小于	K_{μ} 不小于
Fe-Co-Mo	Fe-12Co-11Mo	1.0~1.3	9.6~12.8	20	0.46
	Fe-12Co-17Mo	0.9~1.2	17.6~22.4	47	0.48
Fe-Co-W	Fe-12Co-14W	1.2~1.6	2.8~4.0	10	0.58
	Fe-16Co-10W-6Mo	0.9~1.35	4.2~7.2	11	0.50

注：1. H_{μ} —材料最大磁导率 μ_m 点相应的磁场强度。
2. B_{μ} — H_{μ} 所相应的磁感应强度。
3. $W_{H_{\mu}}$ —磁滞损耗。
4. K_{μ} —磁回线的凸起系数。

3.3.3 Fe-Cu 系合金

Fe 和 Cu 在室温互不固溶，在高温固溶后急冷到低温，经回火后产生两相分离。在非磁性的 Cu 相中析出强磁性的 Fe 相，矫顽力增加。60%Fe-Cu 合金经 98.6% 的冷拔率拔成线材，在 400℃ 时效后，可以得到 $B_r=1.2\text{T}$ ， $H_c=7.96\text{kA/m}$ ， $B_r/B_s=0.95$ 的磁性。为了改善性能添加第三元素，添加 Mn，在 Fe-Cu-Mn 合金中可见到片状铁的粒子成线性分布，使剩磁和矩形比提高，Co 置换部分 Fe 提高了剩磁，V 的添加可以改善加工性。

3.3.4 轧制织构-析出型

这类材料有高 Co-Fe 系合金，这种合金是在 80%~90%Co-Fe 合金中添加少量的 Au、Be、Mo、Nb、Ti 等元素，还有添加少量改性元素的高 Co-Fe 系合金。合金经固溶处理和冷拔后再经时效处理，产生析出相，从而提高矫顽力，成为剩磁和矩形比高的一类半硬磁材料。

Co-12Fe-6Au (质量分数) 合金在 1050℃ 固溶处理后，经变形率为 97.5% 的冷拔，冷拔丝的纤维组织是 $\langle 111 \rangle$ 方向，与合金的易磁化方向一致，剩磁和矩形比提高，550℃ 时效后在面心立方基体上出现富 Au 的细微析出物，使矫顽力提高。这类材料典型性能见表 3-4。

其中 Fe-85Co-3Nb 合金即使加热到高温，磁性仍很稳定，这种合金在轧制状态，其轧制织构为 (110) ， $\langle \bar{1}12 \rangle$ ，轧向和横向均

表 3-4 典型轧制织构-析出型合金磁性能

合金系	成分 / % (质量分数)	B_r / T	H_c / (kA/m)	B_r / B_s
Co-Fe	Fe-88Co-1.5Be	1.30	1.4	0.92
	Fe-82Co-6Au	1.70	0.1~0.2	0.90
	Fe-85Co-3Nb	1.45	1.6	0.95
	Fe-82Co-10W	1.90	5.6	>0.90

为易磁化方向。若在 700℃ 温度下退火，轧向变为亚稳的易磁化方向。

参 考 文 献

1 板田修一等．硬质磁性材料．东京都：丸善株式会社，1976
2 《功能材料及应用手册》编写组．功能材料及其应用．北京：机械工业出版社，1993
3 山部惠造．金属（日）．东京都：丸善株式会社，1999，69（8）：89



第 4 章 磁记录材料

自 1898 年磁记录技术发明以来，至今已有一百多年的历史。目前磁记录技术已应用到声音、图像、数据记录中。无论在人们的日常生活中，还是在科研、教学、办公自动化系统及国防建设中，都离不开磁记录产品。例如手边使用的随身听（录音带）、组合音响、录像机（录像带）及计算机外存储用的软磁盘、硬磁盘、计算机磁带等，都是磁记录技术发展的结果。近年来，人们不断探求高的存储密度、高保真、高可靠的磁记录技术。磁记录密度正以 10 年增加 10 倍的高速度迅速发展着（图 4-1）。

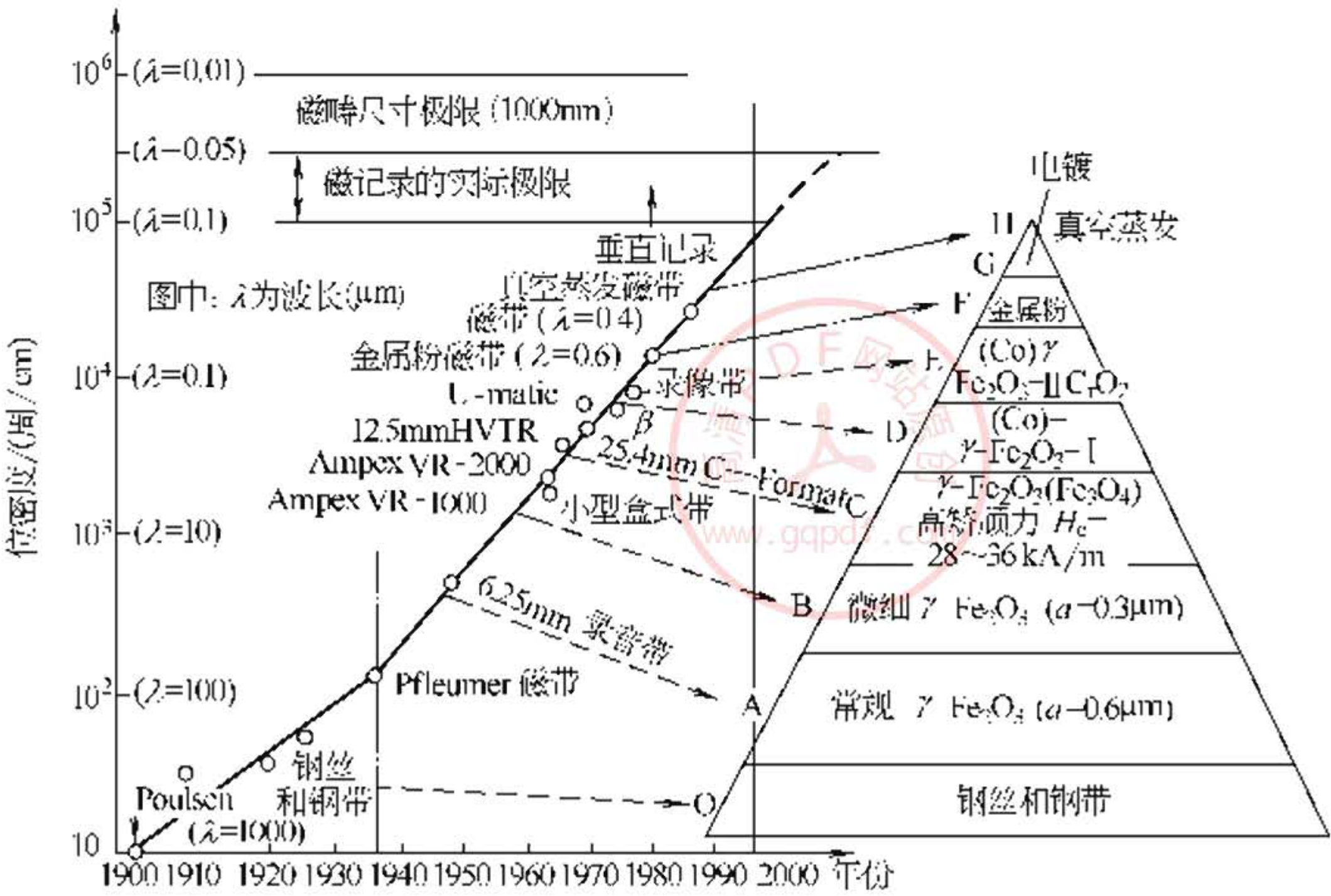


图 4-1 记录密度的发展趋势

4.1 磁记录的基本概念

磁记录是以磁记录介质受外磁场磁化，去掉外磁场后仍能长期

保持其剩余磁化状态的基本性质为基础的。磁带或磁盘记录信号是永久性的，同时也是可以更改的，这一操作许多人都在录音机、录像机及计算机操作中实践过。

在磁记录过程中，来自麦克风、摄录像机的电信号、计算机的数据，通过电子线路调制整理后，再通过记录磁头的绕组，在磁头的铁芯里产生磁通，磁头缝隙磁场通过铁芯附近的空气而闭合；当磁记录介质紧贴磁头的表面匀速通过时，就会被磁头缝隙处的磁场所磁化。当它离开磁头的磁场以后，仍保留有剩余磁化强度，如图 4-2 所示。由于磁头缝隙处的磁场是随记录电流的方向和振幅的大小而变的，所以磁记录介质剩余磁化强度的变化记录下了信号随时间的变化。在记录信号电流的一个变化周期内，记录磁头的磁场方向改变一次，并在介质上产生方向相反的两个剩余磁化区。这两个区域之间还会出现磁化过渡区。这两个磁化方向相反的区域和磁化过渡区一起被称作是一个记录周期或记录波长。磁介质上记录的磁性图形的变化波长与记录信号的频率和磁头/介质的相对速度之间的关系为：

$$\lambda = \frac{v}{f} \tag{4-1}$$

记录波长（ λ ）是一周期信号所占磁迹的长度。从式（4-1）可以看出，记录波长与磁头/介质的相对速度 v 成正比，与信号频率（ f ）成反比。由于磁性颗粒超顺磁尺寸和磁介质制造技术的限制，记录波长的缩短是有一定限度的。因此为了记录视频信号，出现了横向扫描记录和螺旋扫描记录两种记录方式。它们的磁化方向与介质移动方向是成一定角度的。录像机、数字录音机（R-DAT）和新型计算机磁带均采用这种记录方式。

纵向记录的磁化方向与介质的运动方向是平行的，主要适用于信号频率较低的领域。迄今录音、仪器记录和数字记录都是纵向记录方式。纵向磁记录是目前应用最广的记录方式，如图 4-2。

概括起来说上述纵向记录、螺旋扫描记录以及横向记录，都是属于环形磁头的水平记录模式。垂直磁记录是对超高密度磁记录时所产生的退磁场（称自退磁场效应）进行分析后提出的，它的记录

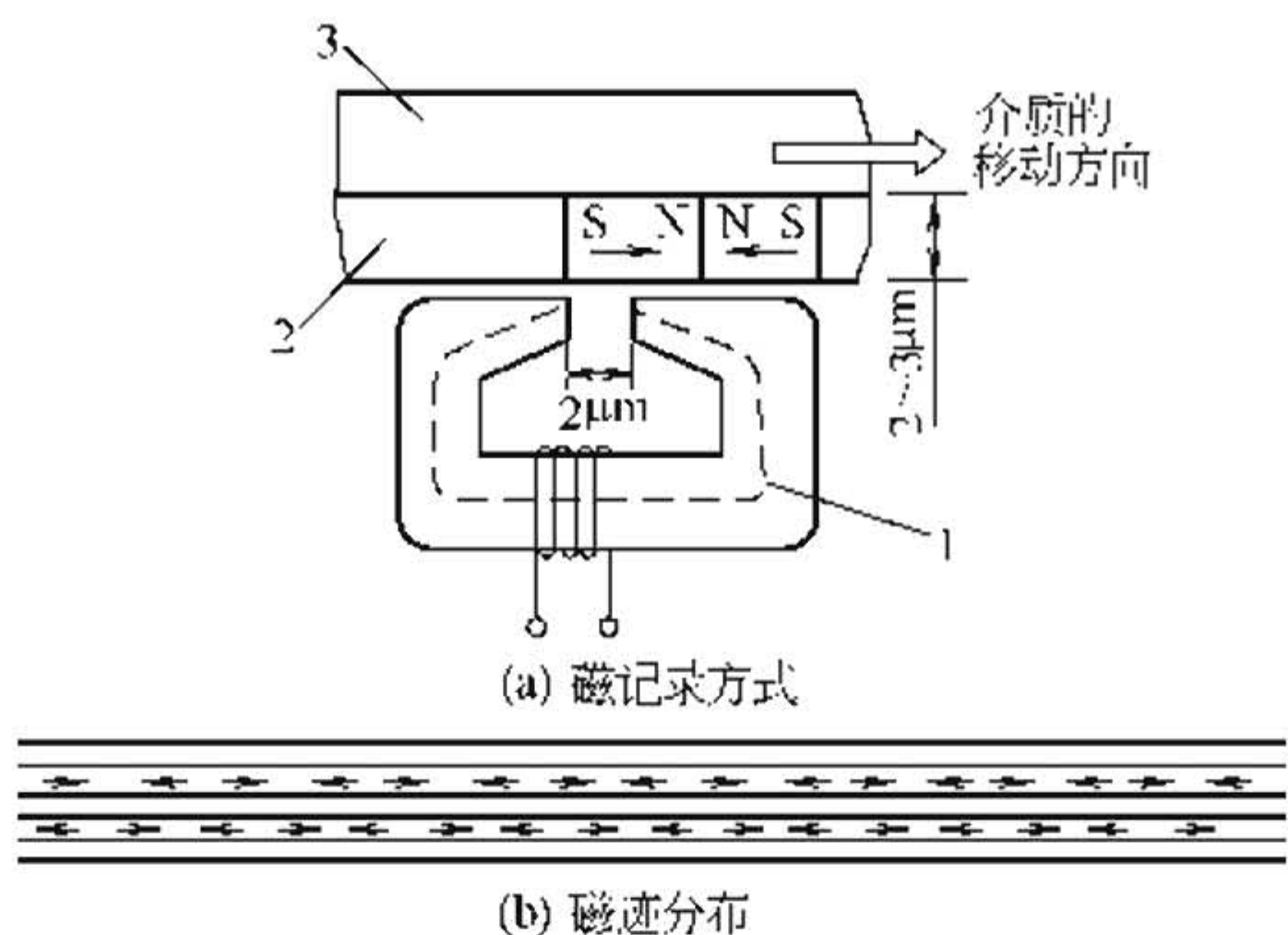


图 4-2 磁记录方式和磁迹分布

1—磁通；2—磁层；3—带基

信号的磁化方向在磁介质的厚度方向上（垂直于磁介质）。这样就解决了水平磁记录在记录密度更高时不可避免的严重的自退磁效应的问题。

4.1.1 磁记录介质的分类

磁记录介质可按载体的柔软性、介质的用途目的和介质使用的磁性材料品种等进行分类。这里只介绍按载体和用途进行分类的情况。

(1) 按磁记录介质的材料分类 磁记录介质的记录磁层用材，决定了磁记录介质的记录性能。根据记录磁层的制造工艺，磁记录介质可分为颗粒介质（如录音、录像磁带、软磁盘等）和连续薄膜介质（如硬磁盘、ME 型数字录音、录像磁带等）。

根据记录磁层用磁性材料，记录介质可分为氧化物磁性材料和金属磁性材料介质；氧化物磁性材料又分为纯氧化铁磁粉、钴改性氧化铁、二氧化铬等几种材料；金属磁性材料主要是铁基合金磁粉和连续膜介质（表 4-1）。

(2) 按磁记录介质的用途分类 磁记录介质已广泛应用于录音、录像、数字存储、仪器仪表信号记录等，涉及家用、工业控制、国防建设、办公自动化、教学、娱乐等各个领域（表 4-2）。

表 4-1 磁记录介质按材料分类

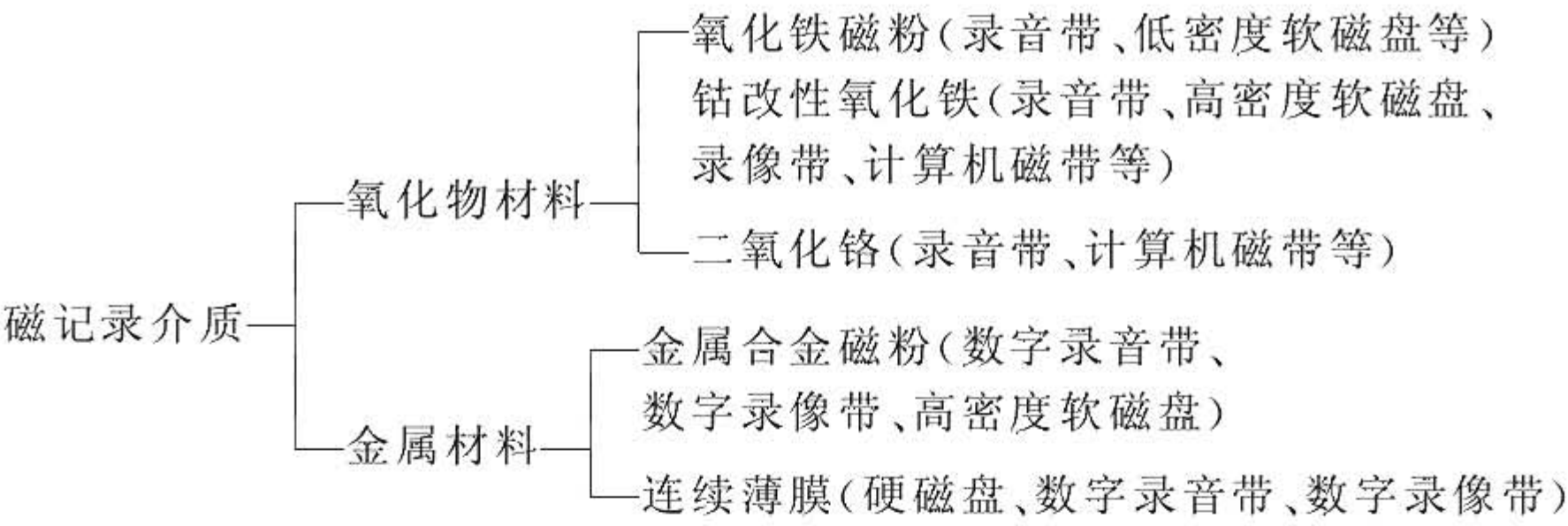


表 4-2 磁记录介质按用途的分类



4.1.2 磁记录介质的特点

(1) 磁带 人们最早使用的磁记录介质是磁带，磁带作为数字式磁记录介质，有存储容量大等许多优点。磁带是在聚酯薄膜带基上涂覆一层由磁性材料、黏合剂、助剂和溶剂等均匀配制的浆液而制成的。磁带用的原材料很便宜，而且涂布工艺比较成熟，能连续大批量生产，成本低。磁带付诸应用之后，首先在录音、录像领域里得到应用，后来在计算机数字记录、仪器检测参数记录等领域得到普遍使用。但是，磁带作为计算机的外存储，虽然容量大、价格便宜。但仍有其本身的缺点：它以串行方式进行存取，工作效率低，不能满足计算机快速运算的需要。

(2) 软磁盘

① 软磁盘的制造采用磁带的加工技术，采用平涂工艺，所以能大规模制造，盘片价格低廉。

② 软磁盘驱动器中磁头和介质相互接触，其结构比浮动式磁头结构的硬盘驱动器简单。正因为如此，软磁盘驱动器的价格也

便宜。

③ 软磁盘吸取了硬磁盘随机存取工作方式的优点，有较快的数据存取速度。

④ 软磁盘驱动器和盘片都具有体积小、质量轻的优点。

⑤ 软磁盘具有良好的互换性并适于脱机存储。

(3) 硬磁盘 1956 年，美国国际商业机器公司 (IBM) 发明了硬磁盘，以铝镁合金作为盘基材料，在盘基的两面离心甩涂氧化物磁性层，磁盘高速旋转，磁头在盘面上伸缩运动寻找目的磁道，写入或读出数据。硬磁盘的工作方式为随机存取方式，与磁带、软磁盘、CD-ROM 光盘存取数据的方式相比，硬磁盘的速度是最快的，基本上满足了计算机对外存储器的速度要求，加之硬盘可以由多片组成盘组，存储容量很大。所以，现在所有大、中、小型计算机和高档微型机均配置硬磁盘。

但是硬磁盘也有其弱点：①硬磁盘驱动器采用浮动式磁头机构，其原因在于防止磁头划伤高速旋转的磁盘表面磁记录层。磁头浮动高度 $0.2\mu\text{m}$ 左右，这种机构通常称温彻斯特 (Winchester) 技术或简称“温盘”，在机械上实现是困难的，并且一旦损坏很难修复；②硬磁盘片的盘基加工工艺精密，加之一片片甩涂磁性氧化物或溅射磁性金属层，因而介质成本昂贵；③“温盘”中盘片和磁头密封在一个盘腔中，不能随意取出，人们称之为固定盘。因此，不能直接进行计算机之间的数据交换。

(4) 磁卡 磁卡在国内外的的发展非常迅速，应用面日趋广泛，早已超出了金融界的范围（见表 4-3）。尤其是磁卡作为“第三种货币”（电子货币）使用时，具有携带方便、安全可靠的特点，因此受到普遍欢迎，使磁卡的制作与发行获得了一个巨大的市场。

磁卡的基本结构如图 4-3 所示。主要分为两大类：一是直接涂布型，如图 4-3(a) 所示，它是采用聚氯乙烯 (PVC)、涤纶 (PET) 和纸类作成基片，然后在上面直接涂布磁浆而成，常用于车月票、电话卡、程序卡和管理卡等；二是磁层转移型，如图 4-3(b)、(c) 和 (d) 所示，它是将磁层转移至基片上，其中图 4-3(c)、(d) 是用 PVC 基片与两层 PVC 透明膜复合而成，用于信用卡、现

表 4-3 磁卡的主要种类及用途

应用领域	名 称	使 用 系 统
金融	现金卡 加油卡 有价证券 集资卡	现金自动存取系统 加油站系统 证券售购系统 简易保险集资
交通	磁性车月票 购票卡 高速公路卡 航空机票	自动检票系统 自动售票系统 自动收费系统 机票发售系统
通信	电话磁卡 数据电话磁卡	磁卡式公用电话 简易数据通信终端
管理	程序卡 原始凭证 调度卡 OA 卡 识别卡 医疗卡	小型计算机 电子会计机 生产管理系统 办公自动化系统 公共管理系统 医疗管理系统
家用	菜谱卡等	电烹调机等
其他	钥匙卡、会员卡、工作卡等	现金库、门锁系统 会员俱乐部等

金卡、识别卡、高速公路卡等。磁卡用的磁性材料与磁带相近。磁卡的基片材料，依用途不同分别用聚氯乙烯（PVC）、涤纶（PET）和合成纸等材料。磁卡的磁性区域磁条内有 2~3 个磁道。记录属于纵向磁饱和记录方式，磁迹是平行于长边的，数据编码技术采用双频相位相干记录法。

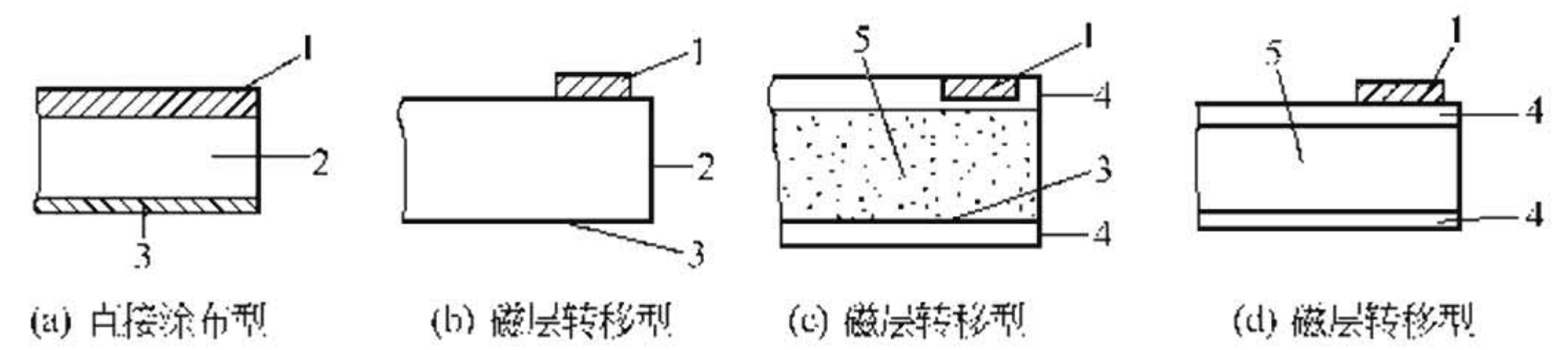


图 4-3 磁卡的基本结构示意图

1—磁层；2—基片；3—印刷层；4—复合层；5—PVC 基片

4.2 磁记录介质的高密度化技术

磁记录密度的提高应从位密度和道密度两方面入手，这里对提



高磁记录密度的各种途径做一介绍，并且提出存在的问题。

4.2.1 提高位密度的途径

随着记录密度的提高，记录波长的缩短，出现了两个问题。一个是增加自退磁场，导致信号无法读出，另一个是增大磁头与介质之间的中间损失而使信号无法读出。提高介质的矫顽力 H_c 可以抵抗自退磁场增加带来的影响。为此在磁介质制造过程中采取了一系列的改进措施，曾先后采用了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_c = 22.3 \sim 318\text{kA/m}$)、 CrO_2 ($H_c = 31.8 \sim 47.8\text{kA/m}$)、钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($H_c = 39.8 \sim 63.5\text{kA/m}$)，后来用金属磁粉 (MP) ($H_c = 47.8 \sim 199\text{kA/m}$) 取代氧化物磁粉。为了实现高矫顽力介质的磁通翻转，必须相应提高磁头的缝隙磁场，由此相继出现了铁氧体磁头、热压铁氧体磁头、热等静压铁氧体磁头及 MIG (金属缝隙) 磁头。

为了读出高密度记录介质的信息，采用了磁电阻材料或巨磁电阻材料做读出磁头，常用的记录介质的信息位长度和所用磁粉的 H_c 和 B_r 等主要参数如表 4-4 所示。

表 4-4 常用记录介质材料的特性

分类	介质的分类	磁粉	H_c /(kA/m)	B_r /mT	位长 / μm	位宽 / μm	位面积 / μm^2
音频	DAT	金属粉	119.4	250	0.335	13.6	4.556
视频家庭用	S-VHS	钴改性- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	72	180	0.4	58	23.2
	Hi8	金属粉	123	280	0.25	20.5	5.125
	DVC						
视频业务用	1/2BETACAM	钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	52	150	0.54	161	86.94
	1/2BETACAM	金属磁粉			0.425	39	16.575
计算机用磁带	IBM3480	CrO_2	约 41.6	150	1.03	540	556.2
	DATA/DAT	金属粉	24	(约 230)	0.335	13.6	4.556
软磁盘	90mm(2MB)	钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	58.4	(约 154)	0.46	188	274.48
	90mm(12.5MB)	金属磁粉	120	(约 154)	0.692	62.5	43.25
	50mm1MB (VFD)	金属磁粉	112	(约 117)	0.496	100	49.6

由表 4-4 可以看出，采用金属磁粉 (MP) 介质的 DAT 录音带和 Hi8 录像带，位密度可达 2985bit/mm 和 4081.6bit/mm ，采用

MP 磁粉的直径为 50nm 的软盘位密度为 2016bit/mm，而采用钴改性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉的直径为 90nm 的软盘位密度只有 68.5bit/mm。

另外，退磁因子 N 、记录波长 λ 和记录介质厚度 τ 参数之间的关系为：

$$N = \frac{1-\lambda}{2\pi\tau} \times \left[1 - \exp\left(\frac{2\pi\tau}{\lambda}\right) \right] = 1 - \frac{\lambda}{2\pi\tau} \left[1 - \exp\left(\frac{2\pi\tau}{\lambda}\right) \right] \quad (4-2)$$

由上式可以看出，在记录波长一定的情况下，减少退磁场的有效途径是减薄记录介质的厚度 τ 。如直径为 90mm，存储容量为 1MB 的软磁盘芯片的磁层厚度为 $3\mu\text{m}$ ，而直径为 90mm，存储容量为 2MB 的软磁盘芯片的磁层厚度为 $1\mu\text{m}$ 左右。

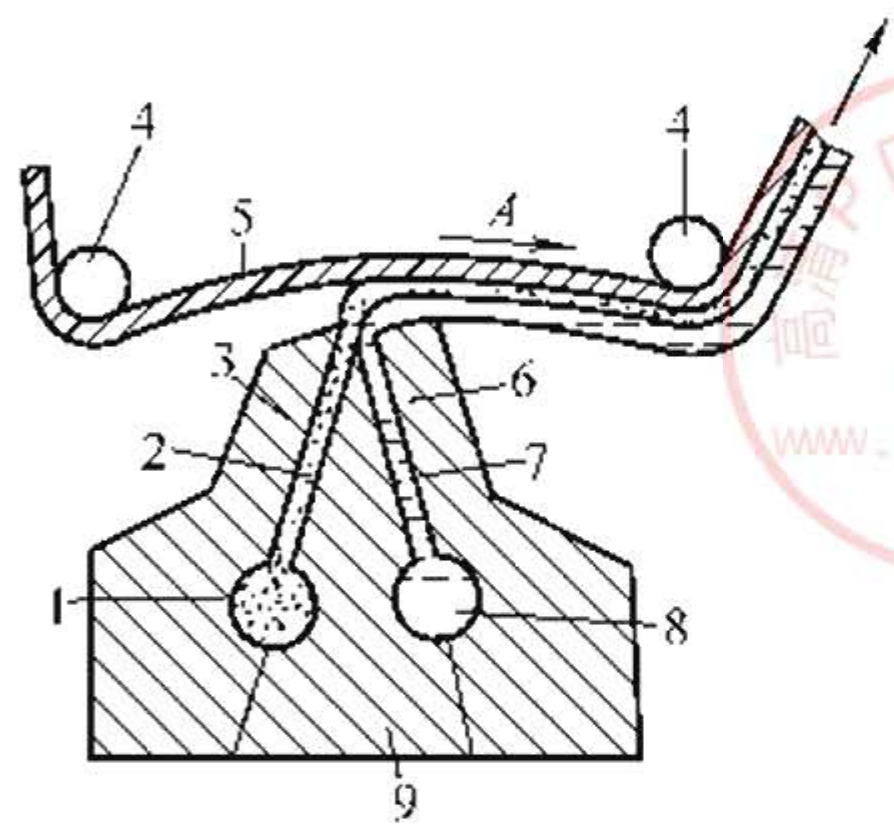


图 4-4 多层一次涂布方式示意图

- 1—底涂层料槽；2—底涂层浆；
- 3—后缘；4—导向辊；5—带基；
- 6—前缘；7—表面层浆；
- 8—表面层浆槽；9—中间块

减薄记录介质磁层厚度的任务主要是由涂布机来完成的，为了不断减薄磁层，改进表面质量，涂布方式已经改进若干次，即从流延法和刮刀涂布到反转辊涂布、凹板涂布和挤压涂布的变革，近几年日本 FUJIFILM 公司发明了多层一次涂布方式。采用多层涂布技术可以得到 $0.3\mu\text{m}$ 的金属磁粉磁层，信号输出幅度达到 Hi8ME 磁带水平（ME 表示记录介质是用溅射连续膜）。图 4-4 所示为多层一次涂布方式的涂布头示意图。

蒸镀磁记录介质是应减薄磁层的需要而出现的另一种新的技术工艺，这种工艺方法可以制造出磁层厚度 $\tau = 0.05 \sim 0.1\mu\text{m}$ 的薄膜，而且磁性能较高，均匀稳定性也令人十分满意。HiME（或 DVC）录像带就是这一高技术产品的典型代表。目前使用的多数大容量硬磁盘片也是由这种工艺方法制造的。

① 日本东京大学方式，如图 4-5(a)。采用辅助磁极励磁型磁头，双层介质。

② 日本东芝方式，采用环形磁头，单层介质，见图 4-5(b)。

③ 日本索尼方式，见图 4-5(c)。采用 W 型单磁极磁头，双层介质。

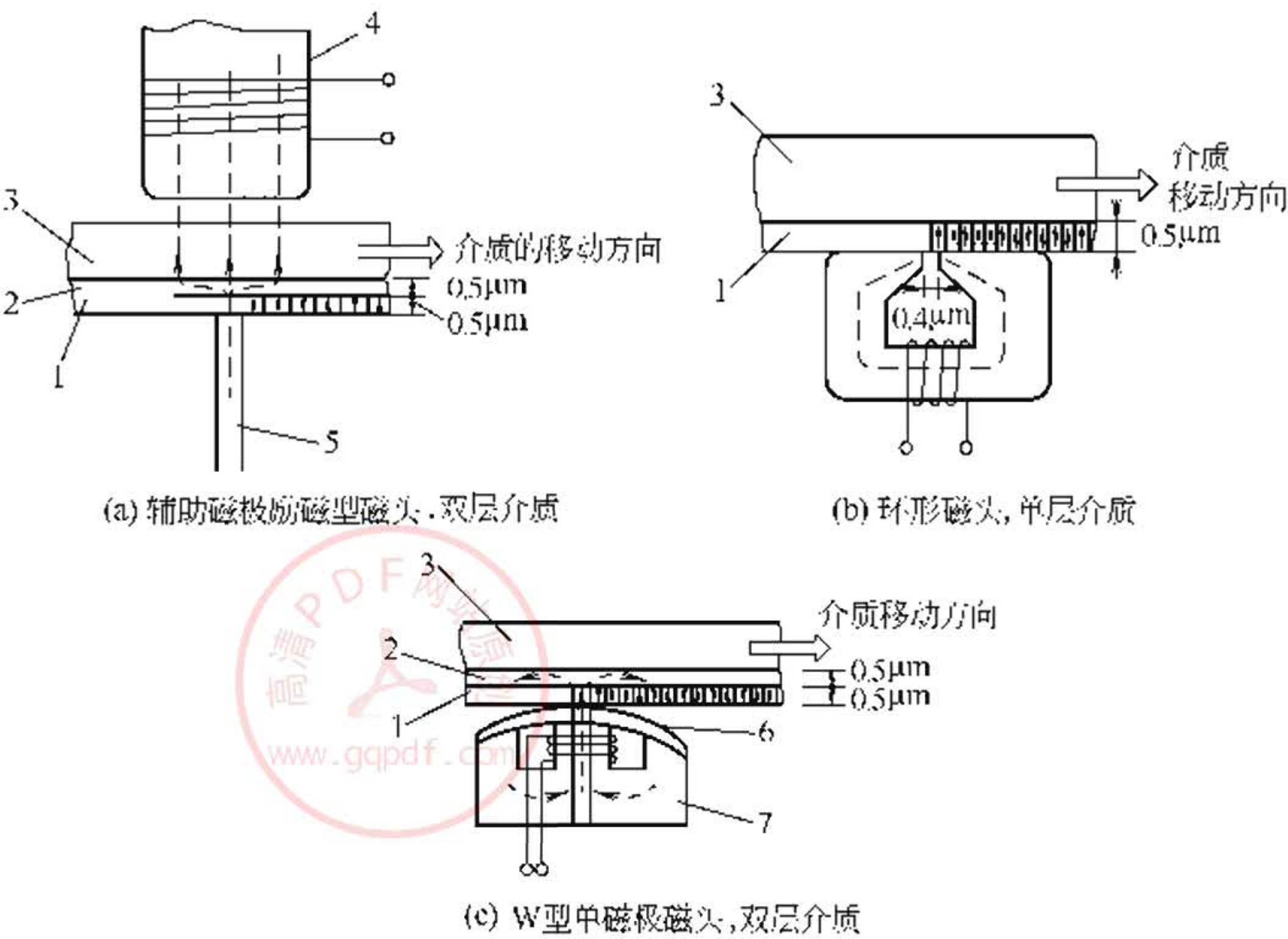


图 4-5 垂直记录方式示意图

1—Co-Cr 合金；2—坡莫合金；3—带基；4—辅助磁极；
5—主磁极；6—非磁性材料；7—磁性铁氧体

短波长信号在重放过程中最大的损失是磁头与磁介质间的间隔损失 $L_d = 54.6d/\lambda$ ，这里 d 为飞行高度（或磁头与磁介质的间距）。波长 λ 越小，飞行高度也要尽可能小，磁头与介质间的间隔损失才会小。而参数 d 主要是由磁介质的表面粗糙度决定的，因此降低介质的表面粗糙度，是减小间隔损失的重要途径。

对于涂布介质，为了降低磁介质的表面粗糙度，首先要制备分散良好的磁浆。目前磁浆的制备采用三级或四级砂磨机系统；之后经过三级过滤系统，其中最后一级过滤器孔径达到 $1\mu\text{m}$ 以下，过滤后进行均匀的涂布，然后再进行多级压光。对于特殊介质还要求用宝石刀进行清洗或抛光处理。经过上述处理后，产品的表面粗糙

度可以达到很高的水平。如直径为 90mm 的高密度 (HD) 软磁盘表面粗糙度为 $R_a=20\sim30\text{nm}$, 直径为 90mm 存储容量为 4MB 的软磁盘和直径为 50mm 的视听录像 (VFD) 软磁盘的 R_a 达到 6~8nm。目前 Hi8 录像带, DAT 数字录音带的表面粗糙度均达到了纳米级的水平。

垂直磁记录是 1975 年日本东北大学岩崎俊一教授提出的, 这种记录方式, 由于使介质磁化垂直于记录面, 相邻的磁化方向相反, 彼此相互加强, 能够保持强的剩余磁化, 这就使得高密度记录成为可能。垂直磁记录的记录介质与磁头的组合方式, 归纳为三种 (见图 4-5)。垂直磁记录技术经过了近二十几年的发展, 无论是记录介质或磁头方面的研究, 都取得了巨大的进展。在软磁盘、硬磁盘和磁带等应用领域中, 许多公司都做出了各具特色的样机或产品。目前, 硬磁盘、磁光盘均已采用了垂直记录技术。

4.2.2 提高道密度的途径

提高道密度可采用伺服定位技术, 这是提高磁盘存储容量的另一个行之有效的方法。在老式的软盘驱动器中, 磁头均由步进电动机驱动, 其定位精度由步进电动机的步距精度和传动机构的精度来确定。这种定位方式对于 130mm 的软盘驱动器来说, 其道密度不会超过 5.9 道/mm。90mm 的驱动器加装轴孔金属环之后, 道密度也只能在 7.87 道/mm 以下。要突破这种限度, 就要采用扇段或埋入伺服定位技术。

Brier Technology 公司推出的 25 兆字节 90mm 驱动器, 由于采用了在介质上埋入伺服道信息的新技术, 可进行连续伺服控制, 因而道密度达到 30.59 道/mm, 为原来 90mm 软盘驱动器的 6 倍。InsightPeripherals 公司在 90mm 的驱动器中采用了一种光伺服道的新技术, 使道密度提高到 49.2 道/mm。光伺服道是采用冲压工艺在芯片上刻出槽来, 通过盘面反射率的变化, 让软盘驱动器的光学系统进行检测, 使磁头精确定位, 它克服了磁伺服道存在的缺陷, 而且光伺服技术不在乎磁介质中的缺陷, 发现后可以把它圈出来, 在这方面磁伺服信号却无能为力。此外, 光伺服技术的生产成本低于磁伺服和区位码记录技术。采用这种光伺服技术, 软磁盘的存储