

第三篇

软磁材料生产加工新技术新工艺流程与应量检验

第一节 软磁铁氧体材料的特性要求与参数

一、软磁铁氧体材料的特性要求

从应用观点看，软磁铁氧体材料的特性要求概括为四高：高起始磁导率 μ_i 、高品质因数 Q 、高（时间、温度）稳定性（用 DF 、 a_u 表示），高截止频率 f_r 。除上述要求外，对应不同的应用场合还有特殊要求。例如开关电源及低频、脉冲功率变压器要求高 B_s ；磁记录器件要求材料高密度，电波吸收体则希望在其工作频率范围内，损耗越大越好。上述四高的要求也往往是相互矛盾的。例如，要高 μ_i 就不能高 f_r ，因为 $\mu_i \propto 1/f_r$ ，如表 3-1-1 所示。在高频应用时，高 μ_i 材料的损耗 $\tan\delta$ 也较大，稳定性也变差。在特高频段内，平面型六角晶系铁氧体（如 Co_2Z ）比立方晶系铁氧体（如 NiFe_2O_4 ）有较高的 $(\mu_i - 1) f_r$ 值，在 μ_i 相同的条件下，平面型六角晶系铁氧体的 f_r 却提高了很多。故在选用材料时，必须根据应用场合提出满足需要的合理要求。

表 3-1-1 各种铁氧体材料的 μ_i 与 f_r 的关系

| 磁化机制 | 晶体类型 | μ_i 与 f_r 的关系 |
|------|-------------------|---|
| 磁畴转动 | 立方晶系（尖晶石型） | $(\mu_i - 1) f_r = \frac{1}{3\pi} \gamma M_s$ |
| | 平面型六角晶系 （磁铅石型） | $(\mu_i - 1) f_r = \frac{1}{6\pi} \gamma M \left(\sqrt{\frac{H_c}{H_0} + \frac{H_0}{H_c}} \right)$ |
| 畴壁位移 | 立方晶系（尖晶石型） | $(\mu_i - 1)^{1/2} f_r = \frac{\gamma M_s}{2\pi} \left(\frac{2\delta}{\pi l_0 D} \right)^{1/2}$ |

二、软磁铁氧体材料的特性参数

根据软磁铁氧体的各种应用，考虑其共同特性，提出对软磁铁氧体材料的特性参数的基本要求：

（一）起始磁导率

工作在高频弱场的软磁铁氧体电感器件，总希望材料的起始磁导率 μ_i 高。对于环形样品，若等效成串联电路（如图 3-1-1 所示）时，其电感量 L_x 及表征磁损耗的等效电阻 R_x 分别与起始磁导率 μ_i 的实部 μ' 与虚部 μ'' 成正比：

$$L_x = \frac{3\pi N^2 A}{l} \mu' \times 10^{-7} \quad (\text{H}) \quad (3-1-1)$$

$$R_x = \frac{4\pi N^2 A \omega}{l} \mu'' \times 10^{-7} \quad (\Omega) \quad (3-1-2)$$

其中 $l = 2\pi \bar{R} = 2\pi (R_2 - R_1) / \ln R_2 / R_1$ ； R_1 (R_2) 为环形样品的内（外）半径（m）， N 为线圈匝数； A 为环形样品横截面积（ m^2 ）， l 为环形样品有效磁路长度（m）， ω 为工作角频率（rad/s）。

材料 μ_i 越高，在相同电感量要求下，器件体积可以越小，这对小型化十分必要。同时，由于线圈匝数减少，导线电阻造成的钢损也相应下降。而且在磁路中，由于 μ_i 高，漏磁一类的杂散磁场的影响也可减小。但 μ_i 高的

材料，出现畴壁共振、自然共振的频率必然低，在高频应用时，将出现很大的共振损耗，使 R_x 增大。因此，选择材料的 μ 值，应根据工作频率与所要求的 Q 值来决定。如果材料质量好，损耗低，可以选用 μ_i 值高些的材料。

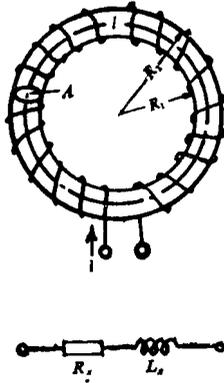


图 3-1-1 环形样品与串联等效电路

需要指出的是，由于应用场合的不同，实际使用的磁导率可能不是 μ_i ，而是有效磁导率 μ_e 、最大磁导率 μ_m 或增量磁导率 μ_Δ 等参数。 μ_i 高的材料并不一定其它磁导率都高。但在一般情况下， μ_i 高的材料，其 μ_e 、 μ_m 、 μ_Δ 亦较高，故通常把 μ_i 作为材料的基本参数是合理的。

(二) 磁损耗

充有磁芯的电感线圈，主要目的是使线圈的电感量 L_x 按式 (3-1-1) 增加 μ' 倍。但由于磁芯本身要损耗能量，其品质因数

$$Q = \frac{\omega L_x}{R}$$

并不因 L_x 增加 μ' 倍而增加 μ' 倍。这是因为 R 是磁芯的损耗和线圈铜损总和的等效电阻。要使线圈的 Q 值高。就要求材料的损耗越小越好。为了表征材料的损耗，就必须从测量中扣出线圈的铜损 $\tan\delta_c$ (见《磁性测量》 Q_m 的测量方法)。

软磁铁氧体材料的磁损耗常用 $\tan\delta_m$ ——损耗角正切表示。因 $\tan\delta_m = 1/$

$Q_m = \mu''/\mu'$ ，故亦可用品质因数表示损耗大小。

在实践中，人们还常用比损耗系数 $\tan\delta/\mu'$ 来表示软磁材料的性能（在低频弱场下 $\mu' = \mu_i$ ）

$$\tan\delta/\mu_i = \frac{1}{\mu_i Q} \quad (3-1-3)$$

在充有磁芯的电感线圈中，当磁芯开有气隙后，磁芯线圈的 Q 值升高，但 μ 值下降。可以证明：对于同一种软磁材料的磁芯，不管是否开有气隙，其磁芯的 μQ 乘积等于一个常数。所以用 $\tan\delta/\mu_i$ 来衡量材料的损耗特性是合适的。通常要求 $\tan\delta/\mu_i$ 越小或 $\mu_i Q$ 乘积越高越好。目前，对优铁氧体

$$\mu_i Q \approx 60 \times 10^4 \quad (100\text{kHz})$$

对超优铁氧体 $\mu_i Q \geq 100 \times 10^4 \quad (100\text{kHz})$

最高已达 $\mu_i Q = (200 \sim 300) \times 10^4 \quad (100\text{kHz})$

$\mu_i Q = 100 \times 10^4$ 对应于 $\tan\delta/\mu_i = 1 \times 10^{-6}$ 。

（三）温度稳定性

软磁材料的温度稳定性用温度系数 a 表示。定义为：由于温度的改变而引起的被测量的相对变化与温度变化之比。例如磁导率的温度系数为：

$$a_\mu = \frac{\mu_\theta - \mu_{\text{ref}}}{\mu_{\text{ref}} (\theta - \theta_{\text{ref}})} \quad (1/^\circ\text{C}) \quad (3-1-4)$$

式中 μ_θ 是 θ 温度时的磁导率， μ_{ref} 是 θ_{ref} 温度时的磁导率。

对于软磁铁氧体材料， μ_i 随温度的变化并非单调，可能出现多峰，所以 a_μ 是某一温度范围内的平均值，而且在应用中对温度范围和 a_μ 均有严格的要求。这是因为 μ_i 随温度的变化将引起电感量的改变从而影响电感器件工作的稳定性。

在某些场合下，亦可采用比温度系数 a_m/μ_i 表示材料的温度特性。可以证明：对于同一种软磁材料的磁芯，不管是否开有气隙，其磁芯的 a_μ/μ_i 值是一个常数，故使用 a_m/μ_i 更为合理。当然，作为使用材料的要求，希望温度稳定性越高即 a_m/μ_i 值越小越好。对高的温度稳定性的软磁材料，可以做

到在 $-20 \sim +80^{\circ}\text{C}$ 范围内, a_{μ}/μ_i 只有 $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 的微小变化。

(四) 磁导率的减落

实践证明, 当软磁材料受到外加的电、磁、光、热和机械等冲击后, 其内部的离子或空位在冲击时获得能量上升为高能态, 处于混乱分布状态, 此时的畴壁易于移动, 表现出较高的磁导率。在冲击停止后一段时间内, 离子或空位在自发磁化的影响下将逐渐向低能态的稳定状态迁移, 使畴壁处于能量最低的谷内。欲使畴壁离开能谷, 需磁化场 H 较大, 显示出磁导率 μ_i 下降了。这种磁导率随时间的减落是一种可逆的变化, 它是材料的不稳定性之一, 这种现象较为严重时会造成电路工作不稳定, 因此, 对减落必须有明确的要求。表示减落有下列三个参数:

1. 减落 D

它定义为在磁正常状态化之后, 在恒定温度下, 经过一定的时间间隔 (从 t_1 开始到 t_2 结束), 磁性构料磁导率的相对减小

$$D = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \quad (3-1-5)$$

式中, μ_1 和 μ_2 分别为给定的时间间隔开始和结束时的相对磁导率值。

2. 减落系数 d

它定义为在磁正常状态化之后出现的减落除以两次测量时间之比的对数 (以 10 为底)

$$d = \frac{D}{\log_{10} \frac{t_2}{t_1}} \quad (3-1-6)$$

3. 减落因子 DF

它定义为减落系数与第一次测量时间 (t_1) 测得的相对磁导率之比

$$DF = \frac{d}{\mu_1} \quad (3-1-7)$$

当 t_1, t_2 分别取为 1 和 1 分钟进行测量时, 软磁铁氧体的 DF 在 10^{-6} 数量级, D 与 d 为 10^{-2} 数量级, D 最低可达 1×10^{-3} 。当 $t_2 = 10t_1$ 时, $D = d$ 。

(五) 磁老化

除减落现象外，材料的磁特性还随时间增长而不断下降，若这种变化是由材料结构的变态而引起的不可逆变化，则称为磁老化。衡量材料的老化特性可用老化系数 I_a 表示

$$I_a = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \quad (3-1-8)$$

式中 μ_1 、 μ_2 分别为老化前后测得的磁导率。

老化系数的大小与 μ 值有关，高 μ 材料的老化现象较严重，而一般软磁材料的老化现象均很小，约在出炉后一天至一周内有 1% 以下的变化，以后的变化就更小了。老化现象还与材料工艺条件有关。如采用高温淬火，因保持了高温状态下的一些结构，有一个向稳定状态的过渡过程，造成老化现象严重。此外，磁芯封装受压也会引起老化加重。

采用人工老化办法可达到在应用时的稳定性。其办法通常是采用高低温循环加热或高温加热（100 ~ 200℃）24 小时以上加速老化，使不稳定因素在使用前消除掉，从而提高稳定性。

(六) 截止频率

由于软磁材料畴壁共振及自然共振的影响，使软磁材料的 μ' 值下降为起始值的一半且 μ'' 达到峰值时的频率，称为截止频率 f_r 。各类软磁铁氧体材料的 f_r 不同，其应用频率上限显然与 f_r 有关。如材料的 Q 值高，使用时的要求较低（例如要求 $Q > 10$ ），则应用频率可高些。一般 $MnZn-2000$ 材料，其 $f_r = 2.5\text{MHz}$ ，应用频率上限 f 约为 0.5 ~ 1MHz。 Co_2Z-12 的 f_r 高达 1500MHz，其应用频率上限 f 约为 300MHz。

目前由于卫星通讯，彩色电视及铁氧体天线的发展，要求工作频率向高频和微波领域扩展。因此，尽量提高软磁铁氧体的截止频率 f_r 也是一项重要任务。

除上述各参数外，不同的应用场合还会有特殊的要求。例如，在高频强

场下工作的变压器，要求有高的 B_s 、高的 μ_m ；脉冲变压器还要求小的 B_r 。其它材料参数如饱和磁伸缩系数 λ_s 、居里温度 θ_r 、密度 D 、电阻率 ρ 、介电常数 ϵ 、磁导率的湿度系数 η 以及由某种干扰所引起的磁导率的相对变化的不稳定性 S ，都会因特定的需要而提出严格的要求，这里不再赘述。

第二节 软磁铁氧体的磁导率

一、起始磁导率的理论概述

磁导率是软磁材料的重要参数，从使用要求看，主要是起始磁导率 μ_i 。因为其它磁导率如 μ_n 、 μ_e 、 μ_Δ 等与 μ_i 往往存住内在关系。因此，我们抓住 μ_i 来分析讨论。

起始磁导率 μ_i 是材料在弱磁场磁化过程中的一个宏观特性表示量。根据定义，有：

$$\lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H} \quad (3-1-9)$$

它的微观机制是可逆磁畴矢量转动和可逆畴壁位移。起始磁导率是这两个磁化过程的叠加，即：

$$\mu_i \approx \mu_{i\text{转}} + \mu_{i\text{位}} \quad (3-1-10)$$

对于具体材料，有的以壁移为主， $\mu_i \approx \mu_{i\text{位}}$ ；有的以畴转为主， $\mu_i \approx \mu_{i\text{转}}$ 。一般烧结铁氧体样品若内部气孔多，密度低，则畴壁移出气孔需消耗较大能量，故在弱场下磁化机制主要是可逆畴转，若样品晶粒大，密度高，气孔少，畴壁位移十分容易，磁化就以可逆壁移为主了。通常二者均存在，它们各自所占的比例随材料微观结构而异。

材料磁化的难易程度决定于磁化动力（正比于 $M_s H$ ）与阻滞之比。磁化易，则 μ_i 高。畴壁可逆位移的阻滞，主要来源于气孔，不均匀内应力、异相掺杂，还包括晶界退磁场、壁面积扩大引起的畴壁能增加，磁畴可逆转

动的阻滞，主要来源于磁晶各向异性、内应力，还包括由气孔，另相在晶界处引起的退磁场，此退磁场使等效各向异性 K 增大。在此，我们将软磁材料 μ_i 磁化机制简要地列于表 3-1-2。

表 3-1-2 软磁材料 μ_i 磁化机制

| 磁化机制 | 畴壁位移 | | 磁畴转动 | | 气孔退磁场 | 晶粒边界退磁场 |
|-----------------|---|--|--|--|---|---|
| | 应力理论 | 含杂理论 | $K_1 \gg \lambda_s \sigma$ | $\lambda_s \gg K_1$ | | |
| 方程单一形式 | $\mu_i \text{ 应} \propto \frac{\mu_0 M_s}{\lambda_s \sigma}$ | $\mu_i \text{ 杂} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{K_1 \frac{\delta}{d} \beta^{2/3}}$ | $\mu_i \text{ 转} \propto \frac{2\mu_0 M_s^2}{K_1}$ | $\mu_i \text{ 转} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{\frac{3}{2} \lambda_s \sigma}$ | $\mu_{\text{app}} = \frac{(1-P) \mu_i}{\left(1 + \frac{P}{2}\right)}$ | $\mu_{\text{app}} = \frac{\mu_i}{\left(1 + \frac{0.75t}{D} \cdot \frac{\mu_i}{\mu_b}\right)}$ |
| 方程叠加形式 | $\mu_i \text{ 位} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{\left[K_1 + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma\right] \beta^{2/3} \frac{\delta}{d}}$ | | $\mu_i \text{ 转} \propto \frac{\mu_0 M_s^2}{aK_1} + \frac{2\mu_0 M_s^2}{b \frac{3}{2} \lambda_s \sigma}$ | | $\mu_{\text{app}} = \frac{(1-P) \mu_i}{\left(1 + \frac{P}{2}\right) \left(1 + 0.75 \frac{t}{D} \cdot \frac{\mu_i}{\mu_b}\right)}$ | |
| 提高 μ_i 定性结论 | ①饱和磁化强度 M_s 要高； ②磁晶各向异性常数 K_1 和饱和磁致伸缩系数 λ_s 要小； ③结构均匀，晶粒完整无变形，使内应力 σ 减小； ④原料纯、无掺杂、无气孔、无另相、使 $\beta(P)$ 减小，并避免在它们周围引起退磁场； ⑤晶粒尺寸 D 大，使晶界阻滞（退磁场）减小。 | | | | | |
| 符号说明 | β : 含杂体积浓度； P : 气孔率； d : 杂质直径； D : 平均晶粒尺寸； t : 晶界有效厚度； δ : 畴壁厚度； a 、 b 为 ≥ 1 的比例常数； μ_b 晶界磁导率； μ_{app} : 有退磁场时的起始磁导率——表观磁导率 | | | | | |

实践和理论证明：提高 M_s 并满足 $K_1 \approx 0$ 、 $\lambda_s \approx 0$ 是提高磁导率的必要条件，减少杂质，提高密度，增大晶粒并促使结构均匀，消除内应力与气孔、另相的影响，是提高磁导率的充分条件。这两方面都与配方选择和工艺条件密切相关。

二、提高起始磁导率的方法

(一) 提高饱和磁化强度 M_s

从表 3-1-2 知： $\mu_s \propto M_s^2$ ，故提高材料的 M_s 将使 μ_i 按平方率上升。但因铁氧体属亚铁磁性，各种单元铁氧体的 M_s 并不高，故常采用复合铁氧体。复合铁氧体的 M_s 决定于金属阳离子在 A、B 位的分布，若 A、B 位的磁矩差增大，则 M_s 就可提高。具体办法是：选用 M_s 较高的单元铁氧体为基本成分（常以 $MnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 为基），再加入适量的 $ZnFe_2O_4$ 组成固溶体（加 Zn 量较多时，室温时的 M_s 反会下降）。一般说，高密度 $MgZn$ 、 $NiZn$ 复合铁氧体的 M_s 都较高，故可获得较高的磁导率。

在选取单元铁氧体时，不单要考虑 $\mu_i \propto M_s^2$ ，更重要的是 $\mu \propto \frac{1}{K_1 + \frac{3}{2}\lambda_s\sigma}$ 。

$CoFe_2O_4$ 、 Fe_3O_4 的 M_s 虽较高，但 K_1 、 λ_s 太大，不宜作基本成分。而 $MeFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 的 M_s 虽较低，但 K_1 及 λ_s 均小，且原料价廉，在要求不高时，可与 $ZnFe_2O_4$ 组成 $MgZn$ 、 $CaZn$ 复合铁氧体。 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ 的 M_s 高， K_1 、 λ_s 也小，只因工艺性能差，采用较少，但仍有发展前途。

(二) 降低磁晶各向异性常数 K_1 及磁致伸缩系数 λ_s

提高 M_s 不是提高 μ_i 最有效的办法，因为铁氧体的 M_s 变化范围不是很大。提高 μ_i 的主要途径是从配方和工艺上力求置 $K_1 \rightarrow 0$ ， $\lambda_s \rightarrow 0$ 。根据 K_1 (λ_s) 来源于自旋-轨道耦合的机制，首先应从配方上选用无轨道矩 [$L = 0$ ， K_1 (λ_s) 很小] 伪基本铁氧体，如 $MnFe_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ ；或选用轨道矩被猝灭 [有较小的 X_1 (λ_s) 值] 的基本铁氧体，如 $CuFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 。然后再采用正负 K_1 (λ_s) 补偿或加入非磁性金属离子冲淡磁性离子间的耦合作用。具体办法如下。

1. 加 Zn^{2+} 形成固溶体

Zn^{2+} 为非磁性离子，虽有可能提高 M_s 值，但更主要的是降低 K_1 及 λ_s ，从而提高 μ_i 值。如果调整 Zn 含量使材料的工作温度低于并接近于居里温度 θ_f 时， K_1 、 λ_s 要比 M_s 降得快， μ_i 达到最大值。但此范围内的 $\mu_i \sim T$ 曲线变化大，实用性小。如再增加 Zn 含量， M_s 在非常接近于居里温度 θ_f 时下降很快，反会使 μ_i 下降。而且 Zn 含量过多时，由于非磁性离子数量多，居里温度 θ_f 低，温度稳定性差，不适合于应用。一般选取 ZnO 含量为 10 ~ 8mol%。 $MnZn$ 、 $NiZn$ 复合铁氧体不同成分时的 $\mu_i \sim T$ 关系如图 3-1-2 所示。

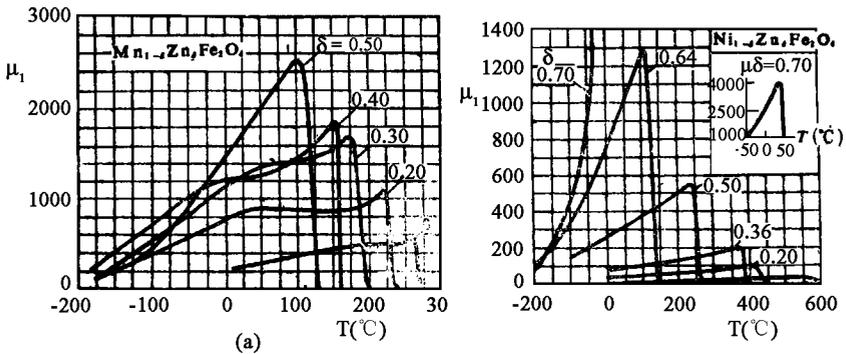


图 3-1-2 M-Zn 二元铁氧体不同成分时的 $\mu_i \sim T$ 关系

2. 适量的 Fe_3O_4 形成固溶体

上面已看到，加 Zn 会降低居里温度，过多还有其它缺点。为进一步降低 K_1 、 λ_s 以提高 μ_i ，常采用的办法是在配方时使 $Fe_2O_3 > 50mol\%$ ，使生成适量的 Fe_3O_4 固溶于复合铁氧体中。 Fe_3O_4 有一个突出的优点是具有正 λ_s 值，而其它尖晶石铁氧体的 λ_s 均为负。因此，含少量 Fe^{2+} 可起补偿作用使 $\lambda_s \rightarrow 0$ 。又由第一章可知：当 $MnZn$ 配方中 $Fe_2O_3 > 50mol\%$ 时，生成的 Fe_3O_4 起正 K_1 作用，随成分（或温度）变化还会出现 K_1 由负过零变正的效果。因此， $MnZn$ 铁氧体的 μ_i 值除在 θ_f 附近出现极大值外，在低温 $K_1 \approx 0$ （以至 $\lambda_s \approx 0$ ）处也出现极大。若调整成分并严格控制工艺，使 $K_1 \approx 0$ 同时 $\lambda_s \approx 0$ 处于室温附近，则在室温可获得很高的 μ_i 值，但应注意， Fe_3O_4 的电阻

率 ρ 低，必要时还应采用其它措施提高 ρ 。

3. 加入少量 CoO 起补偿作用

由于生成的 CoFe_2O_4 的 K_1 、 K_2 均为正，在 NiZn 、 MnZn 中可起正负 K 值的补偿作用，使其 K_1 值随成分（或温度）由负过零变正。同时， CoFe_2O_4 的 $\lambda_{111} > 0$ ，故在铁氧体中加入 CoO 亦可实现 $\lambda_s \rightarrow 0$ ，使 μ_i 增高。但加 CoO 控制 $\lambda_s \rightarrow 0$ 往往不如 Fe^{2+} 好，所以在低频时，常采用 MnZn 加 Fe^{2+} 起补偿作用。还需指明：不管是低频 MnZn 还是高频 NiZn 中加 CoO 的补偿作用，主要目的都在于提高软磁材料的温度稳定性和使用频率及降低损耗。

4. 加入少量 Ti^{4+} (Sn^{4+}) 于 MnZn 中

当 Ti^{4+} 进入晶格时，在 B 位出现 $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ 的转化，不仅增多了 Fe^{2+} （起正 K_1 作用），还由于 Ti^{4+} 的离子半径（ 0.69\AA ）和 Fe^{2+} 的离子半径（ 0.83\AA ）均比 Fe^{3+} （ 0.67\AA ）大，从而改变晶体的晶场特性，使磁晶各向异性 K_1 更具有明显的正作用。由于 Ti^{4+} 为非磁性离子， M_s 随 Ti^{4+} 含量上升而下降，如加入量稍大，反会使 μ_i 下降。以后还可知道加少量 Ti^{4+} 还有其它好处。

高 μ_i 铁氧体的成分范围 综合上述，高 μ_i 软磁材料的配方条件是满足 $K_1 \approx 0$ ， $\lambda_s \approx 0$ 及高 M_s 值，而前二者是主要的。由于 Fe^{2+} 固溶于 MnZn 中，有提供 $K_1 \rightarrow 0$ ， $\lambda_s \rightarrow 0$ 的条件，故在配方中常使 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}\%$ 。图 3-1-3，3-1-4 中分别给也了 MnZn 中的基本成分对 K_1 、 λ_s 的影响及高 μ_i 成分范围。

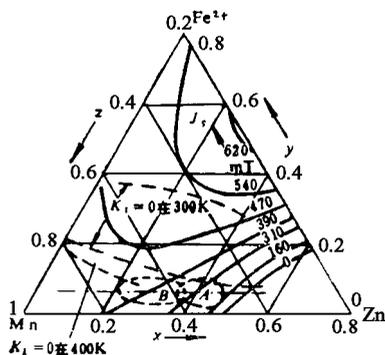


图 3-1-3 $\text{Mn}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_y^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x+y+z=1$) 的 K_1 、 J_s 、 λ_s (400K) 与成分的关系

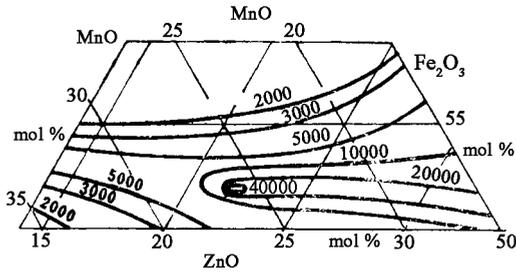


图 3-1-4 MnZnFe 铁氧体的 μ_i 与成分的关系 (高 μ_i 范围)

说明：①图 3-1-3 中在 300K 和 400K 时的 $K_1 = 0$ 分别用虚线标出；② $\lambda_s = 0$ 用点划线标出；③在小的 K_1 和小的 λ_s 范围内有 μ_i (T) 最大值②峰，并且磁滞损耗也小，④A 划范围成分的 μ_i 较大，适用于低场电感磁芯；B 范围成分的 B_s 较大，适用于行输出变压器磁芯；⑤图 3-1-4 中 $\mu_i = 40000$ 的成分约在 $Fe_2O_3 = 52\%$ ， $ZnO = 23\%$ ， $MnO = 25\%$ (摩尔数比) 处，此处满足 $K_1 \approx 0$ ， $\lambda_s \approx 0$ 的条件，⑥ μ_i 愈高，其区间愈窄。而且原料纯度与活性要求愈高，制造工艺愈严。

需要指出的是，选用材料的配方的确定，只具备了提高 μ_i 的必要条件，在工艺上还需制成单相高密度大晶粒薄晶界铁氧体，这样才算满足了充要条件。因此， μ_i 还与材料的显微结构密切相关。

(三) 显微结构对 μ_i 的影响

材料的显微结构是指结晶状态 (晶粒大小，完整性，均匀性)，晶界状态、气孔 (大小与分布)，另相 (多少与分布) 等。我们知道，磁畴结构与畴壁厚度取决于各能量 (磁屈各向异性能、应力能，退磁能等) 平衡时的最小值。很明显，显微结构影响着磁化中的动态平衡，从而影响 μ_i 。对烧结多晶铁氧体，气孔，晶粒，晶界是研究显微结构的主要内容，尤其以壁移为主的高 μ_i 材料，结构灵敏性更为突出。H. Rikukawa 提出了气孔与晶粒边界引起退磁场的理论模型，导出了表现磁导率 (即有气孔、晶界退磁场时的起始

滋导率):

$$\mu_{\text{app}} = \frac{(1 - P) \mu_i}{\left(1 + \frac{P}{B}\right) \left(1 + 0.75 \frac{t \mu_i}{D}\right)}$$

并指出由气孔引起的退磁场正比于外加磁场，而由晶粒边界引起的退磁场正比于磁通密度，因而晶界对控制铁氧体的磁特性是很重要的；实验发现，添加剂与气孔常常大多集中于晶界而不大量形成夹杂于晶粒内部的另相，当气孔只在晶界出现时， μ_i 按 $(1 - P)$ 减小。如工艺不当，气孔也会大量涌入晶粒内部，壁移困难，故此时的 μ_i 将急剧下降。图 3-1-5 表示气孔大小与分布状态对 μ_i 的影响。

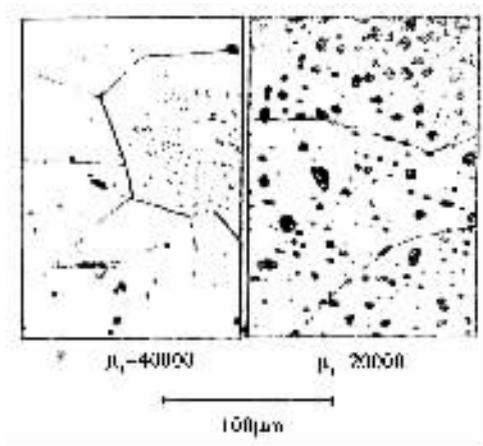


图 3-1-5 MnZn 铁氧体大晶粒中的气孔大小与分布对 μ_i 的影响

含量对平均晶粒尺寸和 μ_i 的影响

- (a) 平均晶粒尺寸 $D \sim \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \text{ wt\%}$;
- (b) $\mu_i \sim \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \text{ wt\%}$
- (c) 湿法 1350℃2 小时的显微结构 (含 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 0.002 \text{ wt\%}$)
- (d) 干法 1350℃2 小时的显微结构 (含 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 0.002 \text{ wt\%}$)

平均晶粒尺寸对 μ_i 的影响很大。对 MnZn 材料，晶粒尺寸在 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间时， μ_i 随直径 D 的增加几乎直线增加。图 3-1-6 表示晶粒尺寸对 μ_i 的影响。当 $D \approx 30 \mu\text{m}$ ，且晶粒均匀，气孔仅出现于晶界时， $\mu_i \approx 25000$ ；若

D 再增至 $80\mu\text{m}$ 时, μ_i 可达 40000。苦晶粒虽大, 但内部出现气孔, 则 μ_i 反而下降, 说明此时的气孔对壁移的阻滞极为严重。

对 NiZn 材料 $\mu_i \sim D$ 仍为直线关系, 如图 3-1-7 所示。而且成分不同, $\mu_i \sim D$ 关系不问 (仍为线性, 但斜率发生变化)。

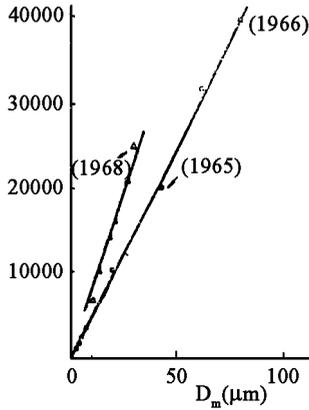


图 3-1-6 高 μ_i MnZn 铁氧体的 $\mu_i \sim D_m$ 关系

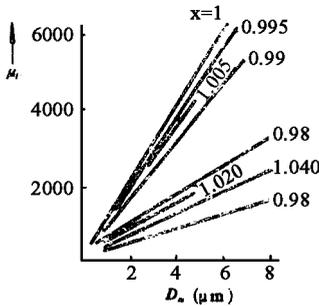


图 3-1-7 $(\text{NiO})_{0.3}(\text{ZnO})_{0.7}(\text{Fe}_2\text{O}_x)$ 的 $\mu_i \sim D_m$ 关系

制造高密度大晶粒 MnZn 铁氧体要选用高纯度, 活性好的原料 (例如湿法生产原料), 在工艺上也要严加控制, 一般需在平衡气氛 (或用二次还原烧结法) 中缓慢烧结和降温。另一种有效办法是添加微量助熔剂, 助熔剂在高温下存在于晶界处通过液相促进晶粒生长, 图 3-1-8 表示添加微量 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 于 $\text{Mn}_{0.534}\text{Zn}_{0.436}\text{Fe}_{2.03}\text{O}_4$ 中, 在真空 1250°C 烧结 2 小时后充氮 (含

1% O₂), 再于 1250 ~ 1350℃ 烧结 2 小时, 又在真空中慢冷至室温。当在真空中烧结时, 阳离子空位消失, 边界液相促进晶粒生长成规则形状的大晶粒, 仅在晶界处存在很少的气孔, 因此, 材料的 μ_i 可达 20000 以上。

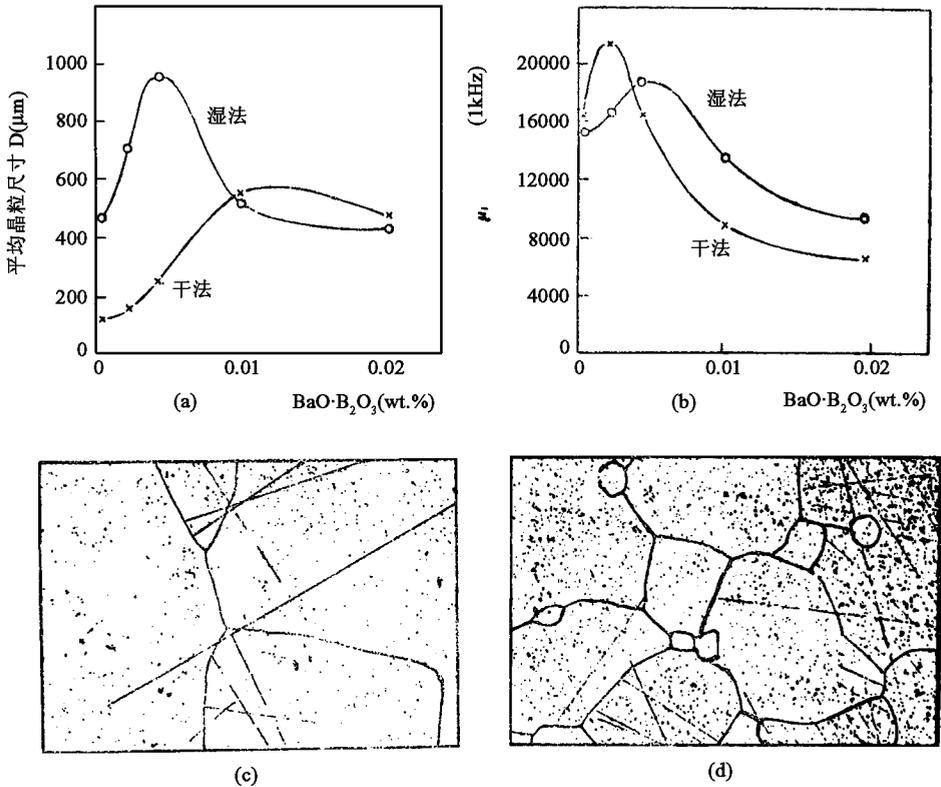


图 3-1-8 $\text{Mn}_{0.534}\text{Zn}_{0.436}\text{Fe}_{2.03}\text{O}_4$ 中 $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 含量对平均晶粒尺寸和 μ_i 的影响

- (a) 平均晶粒尺寸 \bar{D} $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ wt% ;
- (b) $\mu_i \sim \text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ wt%
- (c) 湿法 1350℃ 2 小时的显微结构 ($\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 0.002wt%)
- (d) 干法 1350℃ 2 小时的显微结构 ($\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 0.002wt%)

(四) 内应力对 μ_i 的影响

材料的内应力来源于三方面：①由磁化过程中的磁致伸缩引起，它与 λ_s

成正比。因此，降低 λ_s 就可减小此应力。②烧结后冷却速度太快，造成晶格应变和离子、空位分布的不均匀而产生畸变。这可采用低温退火处理来消除应力及调整离子与空位的分布。④由气孔、杂质、另相、晶格缺陷、结晶不均匀等因素形成的应力。这与原材料纯度和工艺密切相关，必须加以控制。

归纳上述讨论，提高软磁铁氧体 μ_i 的条件如下。

(1) 原材料：纯度高、活性好、杂质少，对 MnZn 材料而言粒度最好在 $0.15 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 。范围内。特别注意半径较大的杂质离子如 Na、K、Pb、Ba 等的混入，它们容易引起晶格畸变，Si 最容易引起不连续晶粒生长，含量应 $< 0.01\%$ 。

(2) 配方基本成分不仅要满足高 M_s ，更重要的是要满足 $K_1 \approx 0$ ， $\lambda_s \approx 0$ 的条件，一般当要求 μ_i 在 5000 以下时，还可加入必要的添加剂，如 CaO，TiO₂，LaO，CuO，Bi₂O₃、B₂O₃、BaO、V₂O₅、ZrO₂ 等，起了定的改善磁性能的作用。

(3) 保证获得高密度及优良显微结构的工艺条件，造成磁化过程以壁移为主。二次还原烧结法和平衡气氛烧结法是获得稳定优良性能必不可少的条件，在高 μ 材料制造中应发挥其作用。

(4) 采用适当的热处理工艺进一步改善显微结构性能，促使均匀化，消除内应力，调节离子，空位的稳定分布状态。

第三节 软磁铁氧体的磁谱

一、软磁铁氧体的磁谱及形状

磁谱是指软磁材料在弱交变磁场中的复数磁导率 μ' 、 μ'' 随频率增加而变化的曲线，如图 3-1-9 所示。

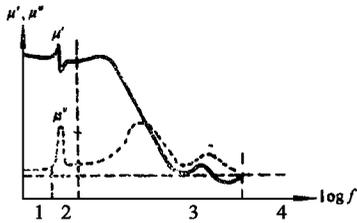


图 3-1-9 铁氧体的磁谱

根据铁氧体在不同电磁波波段内具有不同的特点和起主要作用的机制，可把磁谱分为四段：

(1) 低频磁谱 ($f < 10^4$ Hz)。特点是 μ' 值较高，几乎不随频率变化， μ'' 值较低，变化很小。

(2) 中频磁谱 ($f \sim 10^4 - 10^6$ Hz)。一般与低频相似，但在一些情况下可能出现尺寸共振、磁力共振，导致 μ' 下降， μ'' 出现峰值。

(3) 高频磁谱 ($f \sim 10^6 - 10^{10}$ Hz)。其显著特点是 μ' 急剧下降和 μ'' 迅速增加，甚至可能出现 $(\mu' - 1)$ 为负值。在此频段内，由于畴壁共振和自然共振相继出现，或者两者同时出现，使软磁材料在许多场合下的应用都受到频率的限制。

(4) 极高频磁谱 ($f > 10^{10}$ Hz)。一般在微波 - 红外频段。由于与软磁无关，不予讨论。

截止频率是软磁材料能够应用的频率范围的重要标志。由表 3-1-3 已知：材料的 μ_i 愈高，其截止频率 f_r 愈低。表 3-1-3 列出了几种常用铁氧体的截止频率与使用频率。图 3-1-10 ~ 3-1-12 为 MnZn、NiZn 和 Co_2Z (即 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) 的磁谱曲线。从表 3-1-3 及图 3-1-10 ~ 3-1-12 可知：一般 NiZn 铁氧体的 f_r 比 MnZn 高，但 NiZn 铁氧体在特高频范围内由于 μ'' (表示损耗) 太大，已不能满足应用要求。而六角晶系平面型 Co_2Z 特高频材料却具有比 NiZn 铁氧体更高的截止频率，可用于 30 ~ 700 MHz 甚至更高，是特高频段内不可缺少的材料。

表 3-1-3 几种常用铁氧体材料的截止频率 f_c 与使用频率 f

| 材料种类 | MnZn 2000 | MnZn 800 | NiZn 400 | NiZn 60 | NiFe ₂ O ₄ | Co ₂ Z |
|--|--------------|-------------|-------------|------------|----------------------------------|-------------------|
| 起始磁导率 μ_i | 2.5 | 6 | 8 | 150 | 200 | 1500 |
| 使用频率上限 ($\tan\delta \leq 0.1$) (MHz) | 0.5 | 1 | 2 | 25 | 50 | 300 |

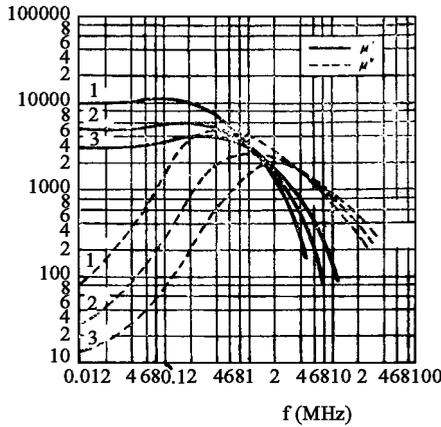


图 3-1-10 MaZa 铁氧体磁谱 (1 为 1000 ; 2 为 5000 ; 3 为 3500)

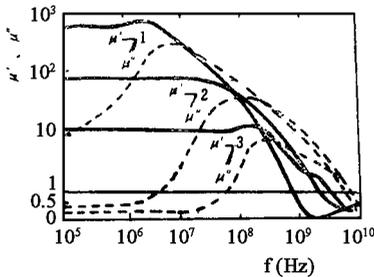


图 3-1-11 NiZn 铁氧体磁谱 (1 为 $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$;
2 为 $\text{Ni}_{0.04}\text{Zr}_{0.36}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 为 NiFe_2O_4)

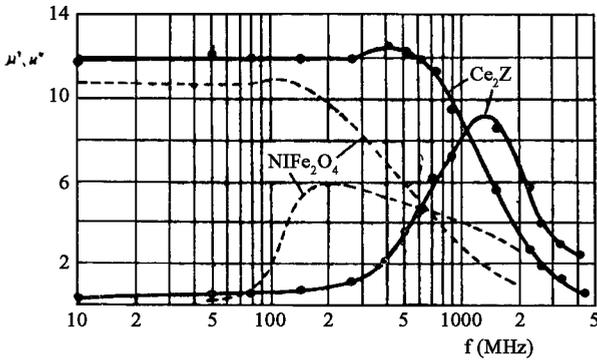


图 3-1-12 Co_2Z 铁氧体磁谱 (与 NiZn 几较)

二、影响磁谱的因素与提高截止频率的方法

软磁铁氧体材料随频率增加引起频散与吸收的特性,在《磁性物理》中已详述。本节从材料制备与应用出发进行讨论。

(一) 样品的几何因素对磁谱的影响

由铁氧体软磁样品的几何尺寸引起的频散及吸收,包括涡流效应、尺寸共振与磁力共振效应。由于铁氧体的电阻率 ρ 高,涡流效应一般可忽略,只有含 Fe^{2+} 较多的 MnZn 铁氧体才需要考虑,但可用提高晶界电阻率的办法来减小此损耗。

1. 尺寸共振

由于铁氧体同时具有高 μ 、高 ϵ 的特性,在一定的频率范围内,例如 MnZn 铁氧体在 1 MHz 附近时, $\mu_i \approx 10^3$, $\epsilon' \approx 5 \times 10^4$, 这时铁氧体中电磁波

的波长 $\lambda = \frac{v}{f} = \frac{c}{f \sqrt{\epsilon' \mu'}} \approx 0.04 \text{ (m)}$ 。故当样品的最小尺寸为 $\lambda/2 \approx 0.02 \text{ m}$

(或样品尺寸为半波长的整倍数) 时,便会在样品中产生驻波,好比一个谐振腔,产生尺寸共振,引起频散与吸收, μ' 大大下降, μ'' 大大增加。图 3-1-13 所示 MnZn 铁氧体磁芯 (截面大于 $0.025 \times 0.0125 \text{ m}^2$) 的尺寸共振效

率对磁谱的影响。如果减小尺寸或采用叠片形式，就可以避免尺寸共振。当需要使用大尺寸铁氧体磁芯时，为避免尺寸共振，必须采用高 ρ 低 ϵ 的 NiZn 材料，必要时，采用叠片形式。

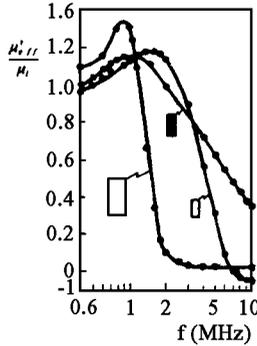


图 3-1-13 MnZn 铁氧体的尺寸共振对磁谱的影响

2. 磁力共振

当交变场的频率与样品固有机械振动频率一致时，交变磁致伸缩与样品机械振动发生共振，从而引起磁谱的频散与吸收，如图 3-1-14 所示。其共振频率依赖于样品尺寸、材料杨氏模量 E 及密度 d 。例如对中间固定，两端自由的棒状样品（长度为 l ），其机械振动的固有频率为：

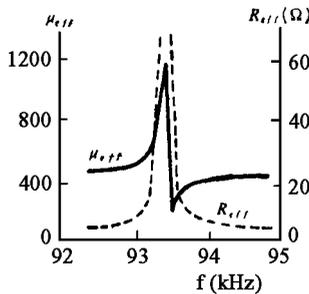


图 3-1-14 NiZn-400 的磁力共振曲线

$$f_r = \frac{1}{2l} \left(\frac{E}{d} \right)^{1/2} \quad (3-1-11)$$

对环状样品（平均半径为 r ），其径向机械振动固有频率为：

$$f_r = \frac{1}{2\pi r} \left(\frac{E}{d} \right)^{1/2} (1+n)^{1/2} \quad (3-1-12)$$

式中 n 为沿环长度上的波数。

通过调节样品尺寸或将样品用绝缘材料固定防止振动，就可避免磁力共振现象。

(二) 畴壁共振对磁谱的影响

动态磁化过程中的畴壁具有有效质量 m_w ，在移动时受到阻尼（阻尼系数 β ），移出能谷时具有弹性回复力（劲度系数 α ）。畴壁来回移动，相当于一个弹簧受迫的振动过程。当交变场频率较低时，畴壁的振动可以与交变场同步，损耗不大，频散小。当频率升高到某一数值时，畴壁发生共振，从外场中吸收大量能量， μ' 迅速下降， μ'' 大大增加。如果材料的阻尼系数 β 很小，则出现共振型磁谱，如果材料的 m_w 很小而 β 很大，磁谱曲线变为弛豫型，如图 3-1-15。

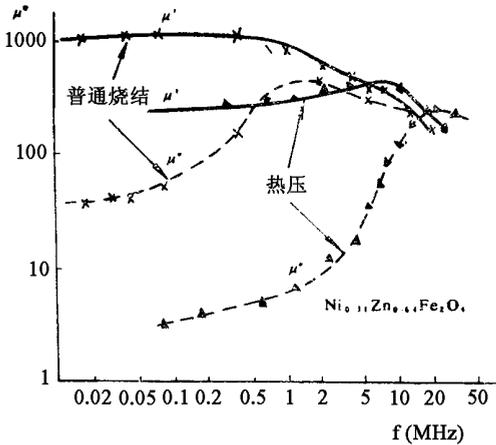


图 3-1-15 畴壁共振的磁谱曲线

(a) 共振型；(b) 弛豫型

腊多 (Rado) 从 180° 畴壁振动方程：

$$m_w \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + ax = 2M_s H e^{j\omega t} \quad (3-1-13)$$

出发经推导得出畴壁共振角频率：

$$\omega_r = \sqrt{\frac{a}{m_\infty}} \quad (3-1-14)$$

上两式中

$$m_\infty = \frac{\mu_0}{\gamma^2} \sqrt{\frac{K_1}{A}} = \frac{2\pi\mu_0}{\gamma^2} \frac{1}{\delta}$$

$$\beta = \frac{\lambda}{\gamma^2} \cdot \sqrt{K_1/A}$$

$$\alpha = \frac{4M_s^2}{(\mu_i - 1)D}$$

其中， δ 为畴壁厚度， γ 为旋磁比； K_1 为磁晶各向异性常数， A 为交换积分常数； λ 为铁磁共振阻尼系数， D 为畴壁宽度。

对畴壁共振而言，其壁移磁导率 μ_i 与畴壁共振频率 f_r 间有下列关系：

$$(\mu_i - 1)^{\frac{1}{2}} f_r = \frac{\gamma M_s}{2\pi} \left(\frac{2\delta}{\pi\mu_0 D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-1-15)$$

(三) 自然共振对磁谱的影响

自然共振是指磁性材料在只有交变磁场而无外加磁场的情况下，在材料的磁晶各向异性场和磁畴结构产生的退磁场作用下所产生的铁磁共振现象。对单畴样品，当磁矩 M_s 只受到磁晶各向异性场 H_K 的作用时，磁矩 M_s 绕 H_K 转动磁化的自然共振角频率为：

$$\omega_r = \gamma H_K \quad (3-1-16)$$

当交变磁场角频率 $\omega = \omega_r$ 时，发生自然共振现象。磁谱曲线是共振型或是弛豫型，视材料阻尼大小而定。

对有畴壁存在的样品，畴结构对转动磁化过程中的 M_s 将产生退磁作用，其退磁场一般表示为 $N M_s$ 。在一般多晶样品情况下，自然共振角频率的范围是：

$$\gamma H_K < \omega_r < \gamma (H_K + M_s) \quad (3-1-17)$$

对软磁材料来说， $\omega_r = \gamma H_K$ (最低自然共振角频率) 是衡量使用频率的

上限。要提高 ω_r 必须提高 H_k (或提高等效各向异性场 H_{eff})。对立方晶系 $K_1 > 0$ 的多晶材料, 磁晶各向异性场 $H_k = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}$, 畴转引起的静态起始磁化率:

$$x_i = \frac{\mu_0 M_s^2}{3K_1} = \frac{2M_s}{3H_k}$$

即

$$H_k = \frac{2}{3} \cdot \frac{M_s}{x_i} \quad (3-1-18)$$

代入 $\omega_r = \gamma H_k$ 得:

$$(\mu_i - 1) f_r = \frac{1}{3\pi} \gamma \cdot M_s \quad (3-1-19)$$

式(3-1-19)表明: 只考虑由畴转过程引起的起始磁导率和截止频率的乘积为一个受材料内禀特性 (γ 和 M_s) 所决定的恒量。这也给出了一个获得高频高磁导率软磁材料的理论极限。公式(3-1-19)常称为斯诺克公式。

对平面型六角晶系的特高频软磁材料, $H_k = \sqrt{H_\theta H_\varphi}$, 故斯诺克公式为

$$(\mu_i - 1) f_r = \frac{2}{3} \gamma M_s \left(\sqrt{\frac{H_\varphi}{H_\theta} + \frac{H_\theta}{H_\varphi}} \right) \quad (3-1-20)$$

所以, 采用特高频软磁材料可以提高应用频率。

(四) 提高截止频率的方法

为了提高截止频率 f_r , 按照理论与实践相结合的原则应首先找出是哪种因素限制了软磁的截止频率。如果我们根据斯诺克公式(3-1-19)对已知参数的材料初步估计其 f_r , 再用实验检测之, 就会发现两种情况: 一种是某些 $MnZn$, $NiZn$ 铁氧体(如图3-1-15), 在从低频到超高频的范围内, 只有一个共振区域, 并且一般满足斯诺克公式(如表3-1-4所示); 另一种是某些铁氧体(如 $MgFe_2O_4$ 、 $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$) 具有两个共振区域, 如图3-1-16所示。若将此样品磨细并与石蜡混合压制后, 再经实验测定就只剩下高频下的后一个共振峰了。由于粉末尺寸小, 无畴壁存在, 所以, 消失的低

频（前）峰为壁移未发生所致。

表 3-1-4 NiZn 铁氧体的有关数据

| 材料成分 | N_s (20°C) ($\times 10^4$ A/m) | f_c (实验) (MHz) | μ_i (计算) | μ_i (实验) |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------|--------------|
| $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ (A) | 29 | 8 | 825 | 640 |
| $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ (B) | 33 | 30 | 255 | 240 |
| $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ (C) | 34 | 75 | 95 | 85 |
| $Ni_{0.36}Zn_{0.64}Fe_2O_4$ (D) | 28 | 140 | 47 | 44 |
| $NiFe_2O_4$ (E) | 19.5 | 350 | 14 | 12 |

腊多认为：在烧结多晶铁氧体样品中，一般都应有壁移和畴转两个技术磁化过程，但因实用软磁材料都含有 ZnO 成分，这就使材料的居里温度 θ_f 和磁晶各向异性置 K_1 都降低，因而使 μ_i 增加、 f_r 降低，这样便有可能使壁移和畴转两个共振峰混合为一个，形成单共振现象。一般说，有畴存在的软磁材料，畴壁共振容易首先出现，此时是它限制着应用频率上限。要提高材料的畴壁共振频率（即提高 f_r ），根据公式（3-1-14）中的关系，需提高材料的劲度系数 α 。因为。是当畴壁在其能谷中离开最低能量的平衡位置时所受到的回复力大小的量度，当材料中各种缺陷和不均匀性（如空隙、杂质、应力等）影响畴壁能的分布时，都会影响到 α ，因而 α 是一个结构灵敏参数。提高 α 的典型例子是在 NiZn 铁氧体中加入少量 Co^{2+} 形成单轴各向异性，造成很深的能谷，使畴壁冻结于其中从而增大劲度系数 α ；加 Co^{2+} 可使 f_r 提高 5~10 倍，如图 3-1-17。

上述提高劲度系数 α 的方法不仅提高了畴壁共振频率，更重妻的是磁化转变为畴转有利。因为畴壁被“冻结”，壁移困难，而畴转磁化所需能量反而降低。当这种转化完成后，就应考虑自然共振限制着材料的截止频

率的问题。需要指出：在 μ_i 相同的条件下，畴转磁化比壁移磁化具有较高的 f_r 。因而此时必须提高材料的 H_K 即提高磁晶各向异性常数 K 来提高 f_r 。此外，气孔的退磁作用（形状各向异性）和应力各向异性相当于等效各向异性场的作用，也可加以利用。归纳起来，提高截止频率的具体办法有以下几种：

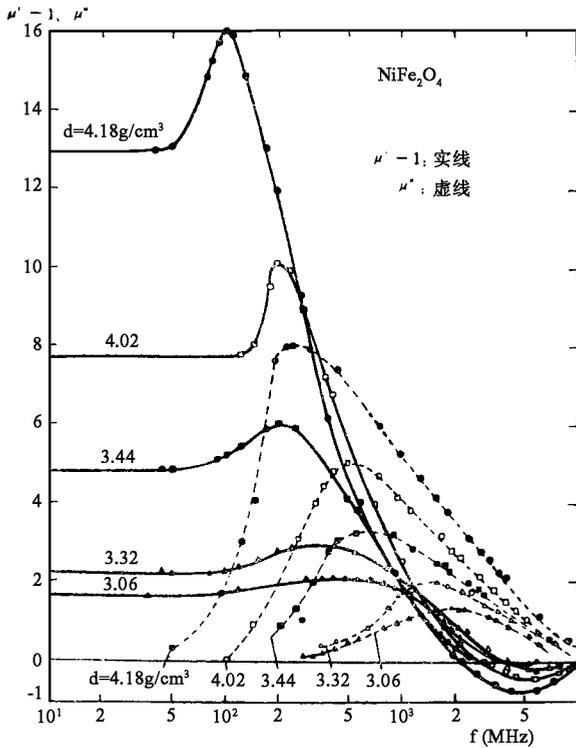


图 3-1-16 $MgFe_2O_4$ 磁谱曲线

(a) 烧结样品；(b) 粉末样品

(1) 减少配方成分中的含 Zn 量，从而保证 K_1 值在要求范围内。应用于高频中的 $NiZn$ 材料，共使用频率随含 Zn 址减少而上升，如表 3-1-4 所示。

(2) 选择 K_1 较高的铁氧体作高频材料。例如 $NiFe_2O_4$ 的 K_1 较大，截止频率约在 300MHz 附近，故 Ni 系铁氧体可作高频材料。平面型六角晶系铁氧体如 Co_2Z 真有特高的 K_1 值，可应用到 1000MHz 以上。

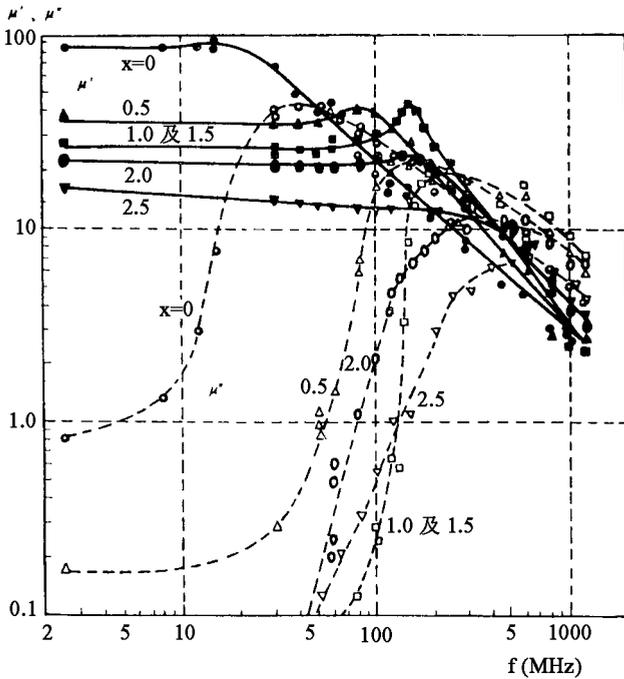


图 3-1-17 NiZn 加 Co 样品的磁谱成分： $(35-x) \text{NiO} \cdot 8\text{ZnO} \cdot x\text{CoO} \cdot 57\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，
 $x=0$ 时，壁移为主； $x=1.5$ 时畴转为主

附加少量 PbO (或 BaO)。这种低熔点氧化物可降低烧结温度 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ ，提高密度和电阻率，细化品粒，从而获得高密度细晶粒结构，使截止频率上升。此法适用于 MnZn 和 NiZn 。

(4) 在 NiZn 铁氧体中抓入少量 Co_2Y 生成基相仍为尖晶石的细小品粒结构，使截止频率 f_r 提高，如图 3-1-18 所示。若同时添加 CoFe_2O_4 与 Co_2Y ，其 F_r 会更高。这种材料的显微结构表明： Co_2Y 是作为液相在 NiZn-Co 晶粒边界促使其致密化，但却不增大晶粒尺寸（除非烧结温度超过某一临界值，例如 1280°C ）。因此矫顽力很大，畴壁被“冻结”，使磁化以畴转为

(5) 热压成高密度细晶粒材料，使畴壁减少至成为单畴。如图 3-1-19 所示为普通烧结与热压 NiZn 铁氧体磁谱的比较。并由实验得知：晶粒尺寸为 $0.28\mu\text{m}$ 时， $f_r \approx 290\text{MHz}$ ；晶粒尺寸减小至 $0.095\mu\text{m}$ 时， f_r 可达

630MHz。

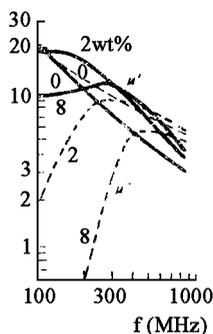


图 3-1-18 添加 0, 2, 8wt% Cc₂Y 对 Ni_{0.85}Zn_{0.15}Fe₂O₄ 磁谱的影响

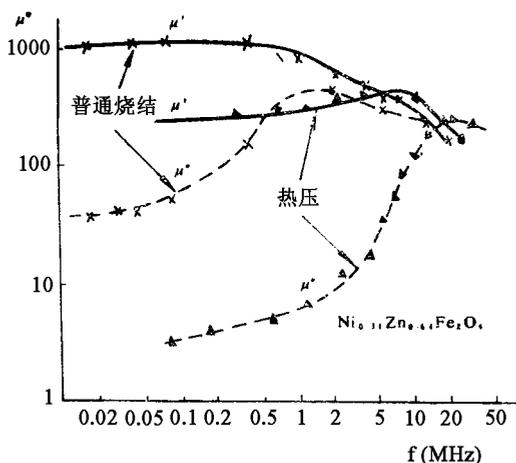


图 3-1-19 热压细晶粒 NiZn 铁氧体对磁谱的影响 (与普通烧结比较)

(6) 降低烧结温度，形成多孔细晶粒结构从而增大 H_{eff} ，提高 f_r 。Ni 系铁氧体具有多孔细晶粒结构的特点，故适合于高频应用。M_g 系及 Li 系铁氧体也具有此特点，虽 K_1 值低，也可在 30 ~ 100MHz 范围内使用。图 3-1-20 表示气孔率对 NiFe₂O₄ 磁谱的影响、随着气孔率增加， μ' 下降， μ'' 出现峰值的频率移向高频，从而 f_r 升。

除上述方法外，在使用中对 $K_1 < 0$ ($K_1 > 0$) 的材料加张（压）应力和直流偏场也可提高 f_r 。磁芯开气隙后， μ_e 下降，高频 Q 上升，从而可提高应用频率。

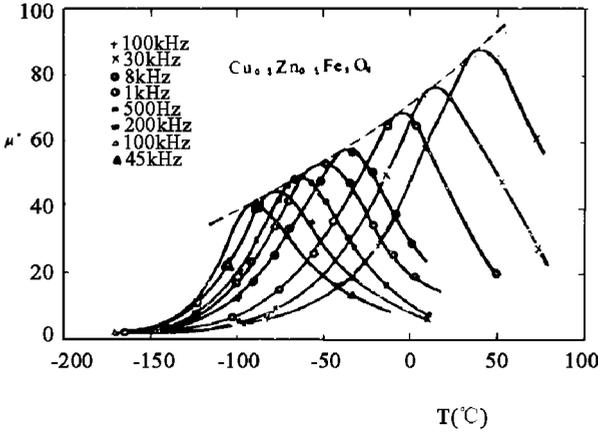


图 3-1-20 不同气孔率（密度 d ）对 NiFe_2O_4 磁谱的影响

第四节 软磁铁氧体的损耗

软磁材料在弱交变磁场中一方面会受磁化而储能，另一方面由于各种原因造成月落后于 H 而产生损耗，即材料从交变场中吸收的并以热的形式耗散的功率。设交变磁场为：

$$H = H_m e^{j\omega t} \quad (3-1-21)$$

因磁化需要时间，在交变场中的磁感应强度 B 要落后 H 一个相角 δ ，故：

$$B = B_m e^{(\omega t - \delta)} \quad (3-1-22)$$

根磁导率定义 $\mu = \frac{B}{\mu_0 H}$ ，即

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{B_m e^{j(\omega t - \delta)}}{\mu_0 H_m e^{j\omega t}} = \frac{B_m}{\mu_0 H_m} e^{j\delta} \\ &= \frac{B_m}{\mu_0 H_m} (\cos\delta - j\sin\delta) = \mu' - j\mu'' \quad (3-1-23) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu' &= \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \cos\delta \\ \mu'' &= \frac{B_m}{\mu_0 H_m} \sin\delta \end{aligned} \right\} \quad (3-1-24)$$

由此可知，在交变场中的软磁材料共磁导率 μ 不再是实数而是复数。其实部 μ' 正比于能量的储存，而虚部正比于磁能的损耗。B 落后于 H 的相位差 δ 称为损耗角。

在实际应用中，常采用 μ'' 与 μ' 的比值：来表征材料的损耗特性， $\tan\delta$ 称为损耗角正切，一般希望它愈小愈好。

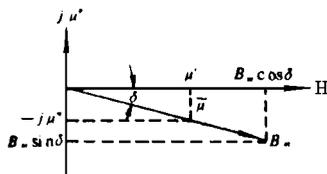


图 3-1-21 交变场中 $B \sim H$ 的相位关系

一、磁损耗分类

粗略考虑，铁氧体材料的单位体积的总磁损耗 W 是由涡流损耗 W_e 、磁滞损耗 W_h 和剩余损耗 W_e 三部分所组成，即：

$$W \approx W_e + W_h + W_e \quad (3-1-26)$$

在磁感应强度 B 较高或频率 f 较高时，各种损耗互相影响，难于分开。所以，在涉及磁损耗大小时，应注明工作频率 f 以及对应的 B_m 值。但在低频弱场 ($B_m < 0.1B_s$) 情况下，可把铁氧体材料内部的总磁损耗用上述三种

损耗角正切的代数和表示；

$$\tan\delta = \tan\delta_e + \tan\delta_h + \tan\delta_c \quad (3-1-27)$$

上式中的 $\tan\delta_e$, $\tan\delta_h$ 和 $\tan\delta_c$ 分别称为涡流损耗角正切、磁滞损耗角正切和剩余损耗角正切。由此可得比损耗系数（又称比损耗正切、损耗因数） $\tan\delta/\mu_i$ 的关系为：

$$\frac{R_m}{\mu_i f L} = \frac{2\pi \tan\delta}{\mu_i} = ef + aB_m + c \quad (3-1-28)$$

上式也称为列格（Legg）公式。其中 R_m 为相应于磁损耗的电阻， L 为磁芯电感量， B_m 为磁芯在工作时的最大磁感应强度，右边第一项为比涡流损耗， e 为涡流损耗系数，第二项为比磁滞损耗， a 为磁滞损耗系数，第三项为比剩余损耗亦称剩余损耗系数。

测量不同频率和不同磁场下（条件是远低于共振频率的弱场，例如对 $MnZn1000 \sim 2000$ 材料，通常选用 $f = 30 \sim 60kHz$ ； H 在 $0.8A/m$ 以下为宜）的 R_m 和 L 值，根据截距及斜率可分别求出各系数 e , a , c （具体测量方法见《磁性测量》）。这种分离损耗的方法称为约旦分类法。实用中的 $MnZn$, $NiZn$ 材料的损耗系数见附录。

（一）涡流损耗

软磁铁氧体的涡流损耗是由交变磁场的电磁感应所引起的涡流造成的，由于此涡流在材料内部闭合，不能由导线向外输出，故只能被材料吸收而发热。这种由涡流引起的功率损耗称为涡流损耗。材料的比涡流损耗与样品的厚 d^2 （或半径 R^2 ）和频率 f 成正比，而与电阻串 ρ 成反比。即：

$$\frac{2\pi \tan\delta_e}{\mu_i} \propto f \mu_i \frac{d^2}{\rho} = ef \quad (3-1-29)$$

[应用中的磁芯，相应的 $\frac{2\pi \tan\delta_e}{\mu_i} \approx 2 \times 10^{-5} \times f$ (f 用兆赫表示)]

所以对于厚度为 d 的平板样品，涡流损耗系数为：

$$e = \frac{4\pi^2 \mu_0^2}{3} \cdot \frac{d^2}{\rho} \quad (3-1-30)$$

可见，降低涡流损耗的关键是减小样品的厚度 d （或半径 r ）和提高材料的电阻率 ρ_0 。

常用软磁铁氧体的电阻率 ρ （ $10 \sim 10^{10} \cdot \text{m}$ ）比金属软磁（ $\rho \leq 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ）要高得多，所以对一些尺寸不大的磁芯的涡流损耗可以忽略。但是，高 $\mu_i \text{MnZn}$ 铁氧体由于含 Fe^{2+} 较多， $\rho \approx 10^{-2} \sim 10 \Omega \cdot \text{m}$ ，特别是当应用频率上升时，将具有相当大的涡流损耗，此时必须设法降低涡流损耗。

（二）磁滞损耗

磁滞损耗是指软磁材料在交变场中存在不可逆磁化而形成磁滞回线所引起的被材料吸收掉的功率。单位体积材料每磁化一周的磁滞损耗值就等于磁滞回线的面积所对应的能量。在一般情况下， $B \sim H$ 间是复杂的非线性函数关系。但在弱场下（ $B < 0.1B_s$ ），即瑞利（Rayleigh）区，磁滞回线为抛物线。此时的比磁滞损耗为：

$$\frac{2\pi \tan \delta_h}{\mu_i} = \frac{8b}{\epsilon \mu_0 \mu_i^3} \cdot B_m = a B_m \quad (3-1-31)$$

所以磁滞损耗系数为：

$$a = \frac{8b}{3\mu_0 \mu_i^3} \quad (3-1-32)$$

其中 $b = d\mu_i/dH$ 为瑞利常数，与不可逆壁移相关。

由式（3-1-31）可知：比磁滞损耗与材料在应用时的最大磁感应 B_m 成正比，如 b 值不变，则在相同 B_m 条件下，磁滞损耗与起始磁导率 μ_i 的立方成反比。但当采取工艺措施使 μ_i 值提高时，往往引起 b 值相应上升。虽然如此，仍可使 $\tan \delta_k$ 下降。把 B_m 、 μ_i 与磁滞回线的面积联系起来看，在 B_m 相同条件下，狭窄的回线 μ_i 高，面积小；肥胖的回线 μ_i 低，面积大。可见，降低磁滞损耗即在于缩小磁滞回线的面积。如 μ_i 不变，使 b 值下降，即减小不可逆壁移所占的成分，也可使 $\tan \delta_h$ 下降。例如减小晶粒并使置 $K_1 \rightarrow 0$ ，使磁化以可逆畴转和可逆壁移为主。或者采用巨明伐效应“冻结”畴壁，从而使不可逆壁移难于发生。

对较强磁场下减小磁滞损耗，主要靠提高 μ_i 、降低 H_c 来实现。由于此时避免不可逆壁移已不可能，只好让它提前在“较低时发生，从而减小磁滞回线的面积。

(三) 剩余损耗

剩余损耗是软磁材料除涡流损耗和磁滞损耗以外的一切损耗。在低频弱场下，剩余损耗主要是磁后效损耗。在较高频率下，由于畴壁共振和自然共振的尾巴可延伸至较低频率，故剩余损耗上升。

铁氧体的磁后效损耗是由电子，空位和离子扩散造成的。其损耗大小一方面决定于参与扩散的粒子浓度，另一方面还与环境温度与频率有密切关系。根据扩散公式：

$$\tau \approx \frac{1}{9.6Cf e^{-Q/kT}} \quad (3-1-33)$$

式中， τ 为扩散弛豫时间 (s)， C 为扩散粒子浓度， f 为晶格振动频率 ($\approx 10^{13}/s$)； Q 为扩散激活能，是扩散难易程度的标志， T 为绝对温度 (K)， k 为玻兹曼常数。

如果参与扩散的粒子激活能 Q 高，而环境温度 T 低，则扩散弛豫时间 τ 远较应用频率对应的 t 长，故损耗小，如 T 上升，使 τ 与应用频率对应的 t 相当，则损耗大。需要注意的是，有些扩散粒子（如 $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$ 之间的电子转移）的 Q 很低，损耗虽大，但损耗峰却出现于低温，而不位于室温附近，室温附近的损耗并不大，有些粒子（如 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 通过空位扩散以及 $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+} + e$ 、 $Co^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+} + e$ 之间的扩散）扩散的激活能口较高，损耗峰出现于室温附近，致使室温损耗上升，所以应加以避免。

对某种铁氧体而言（如图 3-1-22 ~ 3-1-24 所示），它在某一温度、某一频率，具有一个损耗最大值。频率增高，峰值向高温移动。这是因为当频率升高时，电子或离子扩散跟不上频率的变化，只有升高温度使其动能增加之后，扩散才容易进行，所以损耗峰出现于高温。

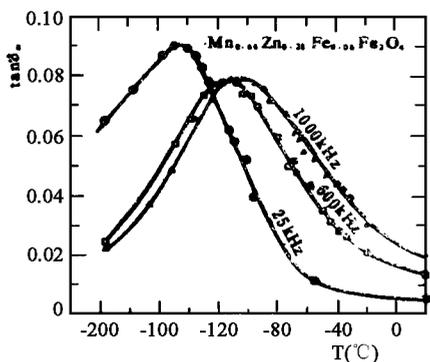


图 3-1-22 MnZn 铁氧体的 $\tan\delta_m \sim T$ 关系 (在 $H = 0.4\text{A/m}$ 下测量)

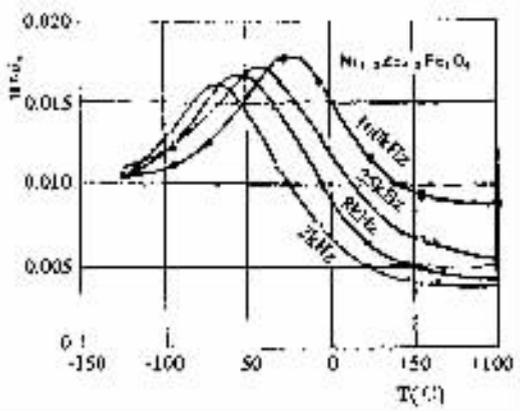


图 3-1-23 NiZn 铁氧体的 $\tan\delta_m \sim T$ 关系 (在 $H = 0.2\text{A/m}$ 下测量)

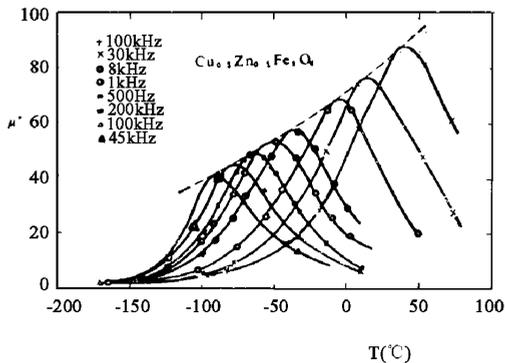


图 3-1-24 CuZn 铁氧体的 $\mu'' \sim T$ 关系

二、降低磁损耗的方法

(一) 涡流损耗

降低涡流损耗的有效方法是提高材料的电阻率。对多晶铁氧体材料，电阻率包括晶粒内部与晶粒边界两部分。因此，提高电阻率也需从两方面入手。

1. 提高晶粒内部的电阻率

在单元铁氧体中，一般 ρ 值均在 $10\Omega\cdot\text{m}$ 以上，唯有 Fe_3O_4 的 ρ 值约为 $10^{-4}\Omega\cdot\text{m}$ ，当配方中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\text{mol}\%$ 时，就会出现 Fe_3O_4 固溶于复合铁氧体中，甚至在正分配方时，若烧结气氛稍有缺氧也可出现 Fe^{2+} 当有 Fe^{2+} 存在时，导电机理主要是 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}$ 的电子扩散，在八面体位置上就出现不同价的电子导电，激活能最低，所以具有强导电性。为了提高晶粒内部的电阻率，必要时需防止 Fe^{2+} 出现。例如对在高频应用的 NiZn 软磁材料，具体方法如下：

(1) 采用缺铁配方，防止 Fe^{2+} 出现。图 3-1-25 示出了 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\delta}$ 的电阻率随成分的变化。当铁含量稍大于正分值时，电阻率 ρ 降厉害，这就是出现了 Fe^{2+} 的结果。所以缺铁配方可提高 ρ 值。

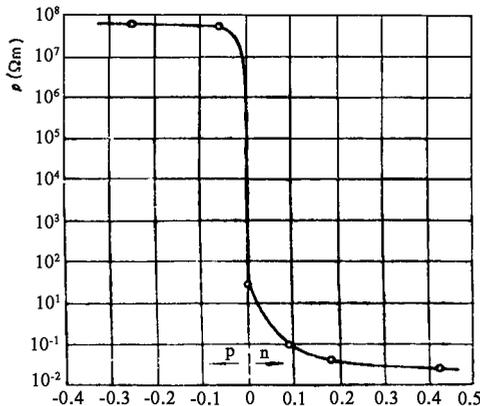


图 3-1-25 $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_{4+\delta}$ 的电阻率与 x 的关系 ($T_{\text{烧}} = 1250^\circ\text{C}$)

(2) 加入适量的 Mn^{2+} 或 Co^{2+} 抑制 Fe^{2+} 出现。其原因之一是 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的电子扩散激活能高于 Fe^{2+} ；另一原因是 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 离子在烧结的高温段比 Ni^{2+} 对氧的亲和力还要强，而低温时又能给氧于 Fe^{2+} 。因此，在 $NiFe_2O_4$ 或 $(NiZn)$ 中有微量的 Mn^{3+} 或 Co^{3+} 存在时，在烧结的降温阶段有抑制 Fe^{2+} 出现的作用。当 $NiFe_2O_4$ 或 $(NiZn)$ 中不加 Mn^{2+} 或 Co^{2+} 时，只可能存在少量 Fe^{2+} 和 Ni^{3+} ，其电阻率仅 $10^4 \Omega \cdot m$ ，导电机制为 $Ni^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Ni^{3+} + Fe^{2+}$ ；当加入微量 Mn^{2+} (Co^{2+}) 后，导电机制发生变化：



从而抑制了 Fe^{2+} ，电阻率显著上升，如图 3-1-26 所示。如 Mn^{2+} (Co^{2+}) 太多时，会出现 $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e$ ($Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e$) 导电，电阻率有所下降。

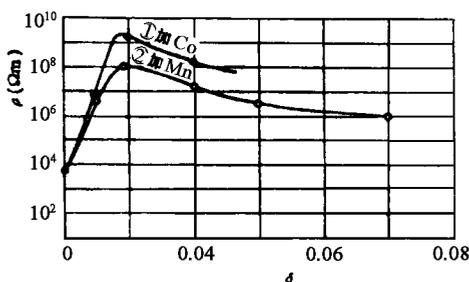


图 3-1-26 Mn^{2+} 或 Co^{2+} 对 $NiFe_2O_4$ 电阻率 ρ 的影响

(① $NiFe_{1.9}Co_xO_{4\pm}$ ② $NiFe_{1.9}Mn_xO_{4\pm}$)

(3) 在氧气氛高的条件下烧结并采用缓慢冷却方式，让铁氧体吸氧后， Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 。

(4) 降低烧结温度。因为 Fe^{2+} 随烧结温度升高而增加。

(5) 提高晶界电阻率

对高 μ_i 铁氧体，由于要求含有一定量的 Fe_3O_4 以控制 K_1 和 λ_s 降至零从而提高 μ_i ，由于烧结温度较高，晶粒较大，气孔少，晶粒内部的 ρ 值必然不高。因此，只能通过选用添加剂使在晶界形成高阻层，从而提高晶界电阻率 ρ ，使 $\tan\delta/\mu_i$ 下降（在 100kHz 时最小已达 1×10^{-8} 以下）。这类添加剂常用

的有 CaO 、 ZrO_2 、 SiO_2 ， GeO 及它们的组合形式。例如加入 CaO 0.1 ~ 0.5mol% ， SiO_2 0.01 ~ 0.05mol% 于 MnZn 配方中，反应生成 CaSiO_3 ，在晶界形成高阻层，使 ρ 和 μQ 积均提高，如图 3-1-27 和表 3-1-5 所示。

表 3-1-5 MnZn 铁氧体中 CaO 和 SiO_2 含量对 μ 、 Q 的影响 (100kHz)

| 添加成分 | 无 | CaO 0.1mol% | SiO_2 0.02mol% | CaO 0.1mol% SiO_2 0.02mol% |
|---------|------|----------------------|-------------------------|---|
| μ | 2000 | 2100 | 2300 | 2200 |
| Q | 4.3 | 25 | 40 | 110 |
| μQ | 8600 | 52500 | 9200 | 242000 |

此外， ZrO_2 与 SiO_2 、 CaO 与 B_2O_3 及 CaO 与 TiO_2 、 BaO 与 SiO_2 、 V_2O_5 与 SiO_2 等组合物均可提高电阻率，如图 3-1-28 ~ 3-1-30 所示。但应注意，如果 MnZn 基本成分中含 Si 量偏高，就不能再加 SiO_2 了，否则在烧结中容易造成晶粒不连续生长，降低磁性能。另外， Nb_2O_5 、 Na_2O 、 TaO_2 、 PbO 等可降低烧结温度，促使晶粒细化，提高电阻率。加入 SnO_2 也可提高 ρ ，其原因是 Sn^{4+} 使 Fe^{2+} 限制在局部。

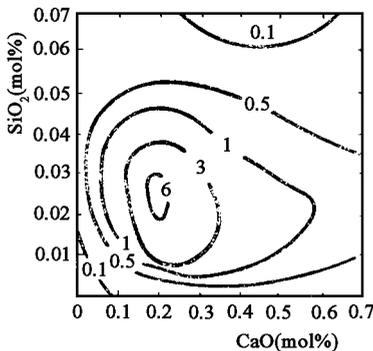


图 3-1-27 CaO 和 SiO_2 含量对 MnZn 铁氧体 ρ ($\Omega \cdot \text{m}$) 的影响

在 MnZn 铁氧体工艺中，降低烧结温度也可提高晶界电阻率。这是因为烧结温度与晶粒生长密切相关，温度愈高，晶粒愈大，晶界愈薄， ρ 愈低，

涡流损耗愈大，如图 3-1-31 所示。此外，提高 ρ 还可采用适当控制烧结气氛中的含氧量，或通过烧成后热处理，使一定量 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} ，且这种变化仅在晶粒表面进行，对整个晶粒及材料的磁性能影响很小。

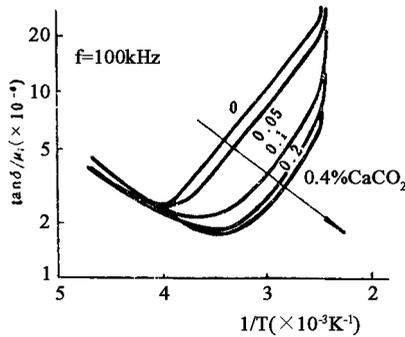


图 3-1-28 $Mn_{0.58}Zn_{0.30}Fe_{2.06}O_4$ 加 $CaCO_3$ wt% 对比损耗的影响 ($\mu_i \approx 3000$)

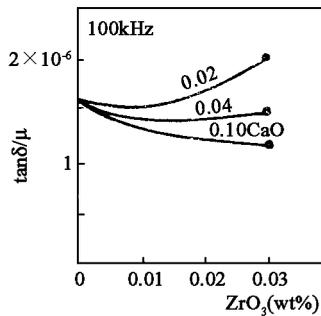


图 3-1-29 $Mn_{0.63}Zn_{0.27}Fe_{2.1}O_4$ 加 ZrO_2 、 CaO (均为 wt%) 对 $\tan\delta \sim \mu_i$ 的影响

(二) 磁滞损耗

对于低频软磁材料，特别是工作磁场较高时，磁滞损耗在总损耗中占有较大的比例。降低磁滞损耗在于减小磁滞回线的面积，即要求 H_c 和 B_r 小。当外场较小，磁化处在可逆情况时，能量的损耗是小的，如外场加大，出现不可逆磁化，则磁滞损耗将大大增加。因此，在不同磁场和不同材料的情况下，降低磁滞损耗所采用的方法是不一样的。

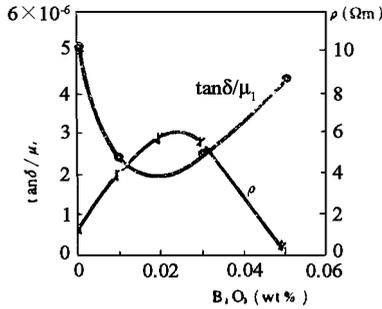


图 3-1-30 $Mn_{0.57}Zn_{0.36}Fe_{2.07}O_4$ 加 $CaO 0.15 wt\%$ 和 $x wt\% B_2O_3$ 对直流电阻率 ρ 和 $\tan\delta/\mu_i$ (100kHz) 的影响

1. 低场下的磁滞损耗

在低场区，比磁滞损耗 $\frac{\tan\delta_h}{\mu_i} \propto \frac{8b}{3\mu_i^3} \cdot B_m = aB_m$ 。从表面看来，此公式说明降低磁滞损耗与提高 μ_i 一致。由于低场下的磁化主要是可逆壁移与畴转，那么，尽量减小畴壁能和应力能，磁晶各向异性性能及形状各向异性性能从而使磁化的阻滞减小，则磁滞损耗便会随 μ_i 的增加而降低。但需注意，这样做的结果往往会造成不可逆壁移十分容易，即上式中 b 值增加，使效果不显著。因此还必须注意采用一些与提高 μ_i 不同的方法。例如在低场磁化时，如果样品的晶粒较小、均匀、形状完整，晶界较厚、气孔少、各向异性 K_1 较小，可逆壁移与畴转不会受到多大妨碍，但不可逆壁移却容易避免，这是因为小晶粒的畴壁大幅度移动会受到晶界退磁能上升引起的很大的阻滞。当烧结适当时， $\tan\delta/\mu_i$ 有最小值，如图 3-1-32。

在 $MnZn$ 中用 Ti^{4+} 取代部分 Fe^{3+} ，可降低烧结温度，而不会促进晶粒生长，便于获得较小的均匀晶粒与低气孔率。 Ti^{4+} 的取代能使壁厚增加到与晶粒直径相当的程度，特别是在 $K_1 \approx 0$ ($K_1 \sim T$ 曲线两次过零) 的补偿点下，在一些晶粒内部，畴壁消失，磁化过程仅由自旋转动起作用，因此可使磁滞损耗为最小，如图 3-1-33 所示。

在低场应用下，另一种降低磁滞损耗的有效方法是在 $NiZn$ 材料中加少量 CoO ，并在配方与工艺上密印配合，使形成单轴各向异性，“冻结”畴壁。当畴壁在能谷内可逆移动时，会造成等导型或很狭窄的蜂腰型磁滞回线（回

明伐效应), 从而使磁滞损耗减至很小。此法亦对 $MnZn$ 材料有效。有关具体措施将在以后详述。

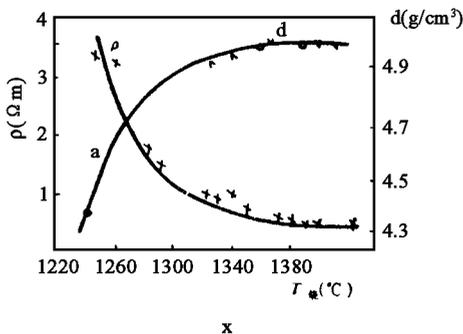


图 3-1-31 $MnZn$ 铁氧体的 ρ 、 d 与 $T_{烧}$ 的关系

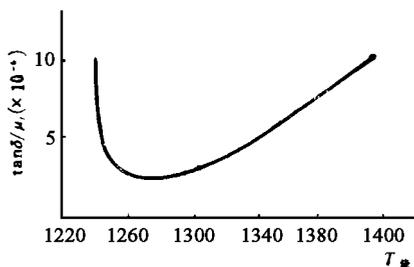


图 3-1-32 $MnZn$ 铁氧体 $\tan\delta/\mu_i$ 与 $T_{烧}$ 的关系

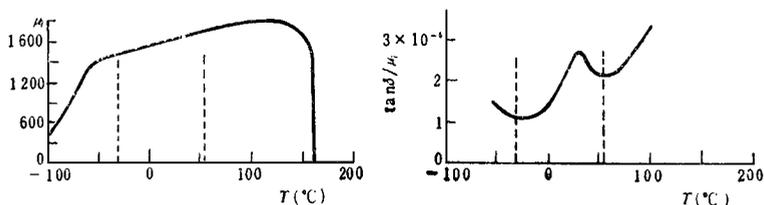


图 3-1-33 $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Ti_{0.11}Fe_{1.89}O_4$ 的 μ_i 、 $\tan\delta/\mu_i$ (100kHz) 与温度的关系

2. 强场下的磁滞损耗

要降低强场下的磁滞损耗, 采用限制不可逆壁移的方法已经不可能了, 因此必须采用加速畴壁不可逆位移在较低磁场下发生并结束的方法。要达到

此目的，就要使畴壁能及退磁能均很小。这样，材料的磁滞回线很窄， H_c 、 B_r 均小。其配方原则是使 $K_1 \approx 0$ ， $\lambda_s \approx 0$ ，工艺原则是做到高密度、大晶粒、均匀、完整、另相少、内应力低、晶界薄而整齐、气孔少。对原材料的要求是纯度高、活性好。因为异相掺杂会引起较大的内应力。上述要求均与高 μ 材料一致。

(三) 剩余损耗

软磁铁氧体的剩余损耗在低温主要由 $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e$ 之间的电子扩散引起，损耗也延续到高温。在室温主要由 $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ 通过空位扩散引起。室温或室温以上还可能出现其它离子的扩散，例如 $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ 、 $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ 、 $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ ，也会造成损耗甚至出现峰值。所以损耗大小与材料的基本化学成分、工艺条件与使用温度、频率等因素有关。在以上诸因素中， Fe^{2+} 含量是引人关注的主要问题。降低剩余损耗一方面要防止电子、空位、离子扩散，另一方面是在应用条件下避开后效峰。

从防止扩散考虑，必须控制 Fe^{2+} 含量，破坏提供它扩散的重要条件——空位参与作用即控制空位数。控制 Fe^{2+} 含量与降低涡流损耗有相同之处，控制空位数必须采用气氛烧结法，使氧分压 P_{O_2} 满足阳离子空位保持最小数量。气孔是空位源，所以，剩余损耗还与气孔率有关。 $MnZn$ 铁氧体固相反应比 $NiZn$ 铁氧体完全，密度高，所以低频应用的 $MnZn$ 的损耗比 $NiZn$ 小。

图 3-1-34 的曲线是几种不同烧结温度下得到的 $NiZn$ 铁氧体的剩余损耗与温度的关系，可以看出：当烧结温度升高时，损耗峰增高，并向低温移动。这是因为烧结温度升高时，电子浓度增加， $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e$ 之间的电子扩散变得更加容易。

由上可知：为了在应用频率和使用温度下使剩余损耗为最小，可以通过调整配方成分与工艺，避开损耗峰落在应用范围内来实现。少量添加剂如 TiO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_3 等有降低损耗峰与调整峰值出现的温度，频率范围的作用，也可加以利用。

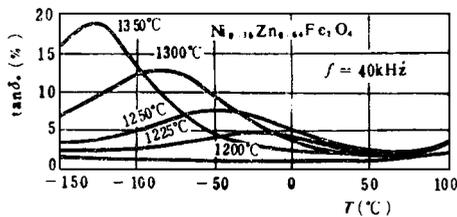


图 3-1-34 NiZn 铁氧体在不同 $T_{\text{烧}}$ 下的后效损耗

第五节 软磁铁氧体的稳定性

高精尖特别是高可靠工程技术的发展，要求软磁材料不但要高 μ_1 、低 $\tan\delta$ ，更重要的是高稳定性，即磁导率的温度稳定性要高，减落要小，随时间的老化要尽可能小，以保证长寿命工作于太空、海底、地下及其它恶劣环境。在低温、潮湿、电磁场、机械负荷、电离辐射等影响因素较强的情况下，软磁材料性能的变化是其基本特性参数在物理化学过程中发生变化的结果。这些理化过程引起的变化有：

(1) 材料基本特性参数随温度变化，

(2) 固溶体组成中的离子，电子，空位受各种干扰后引起扩散以至组成的分解，

(3) 晶格中阳离子分布或价态变化。

在铁氧体中，这些变化分可逆与不可逆变化两种，它们都是实用中所关心和需要解决的问题。由于铁氧体磁性来源于亚铁磁性，其居里温度 θ_f 比金属磁低，稳定性比金属磁差，组成和价态也易受外界影响而发生变化，这些都给材料制造和使用造成困难。因此，研究和掌握稳定性问题的现象、机制、影响因素，分析方法，工艺措施和应用效果等是材料工作者的本职工作 and 艰巨任务。十年前出现的超优铁氧体，为解决稳定性问题取得了可喜的进展，但仍有待继续提高质量，降低成本。表 3-1-6 列出了几种新型 MnZn 铁氧体有关稳定性的主要参数，供参考。

一、磁导率的温度稳定性及影响因素

软磁铁氧体的起始磁导率 μ_i 随温度的变化有一个或两个峰值（见图 3-1-35 所示的几种单元铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 曲线）。峰值的出现是由于磁导率 μ_i 与饱和磁化强度 M_s 的平方成正比，与磁晶各向异性常数 K_1 、磁致伸缩系数 λ_s 与内应力 σ_i 的乘积成反比，而这些参量都是温度的函数，因此，磁导率 μ_i 就是温度的复杂函数。不问铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 特性不同，有的 $\mu_i \sim T$ 关系仅在居里温度附近因几 K_1 值下降得比 M_s 更急剧前出现一个峰值，有的则在远低于居里温度（如负温）出现第二个峰值，这是由在此温度下 $|K_1|$ 、 $|\lambda_s|$ 为最小值所致。下面将具体讨论影响 $\mu_i \sim T$ 关系的各种因素。

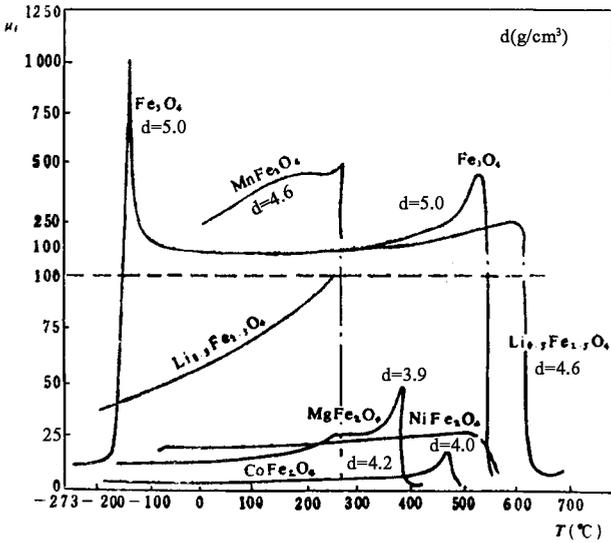


图 3-1-35 尖晶石铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 曲线

表 3-1-6 几种 MnZn 铁氧体有关稳定性的参数

| 材料名称 | μ_i | $\tan\delta/\mu_i (\times 10^{-6})$ (100kHz) | α_μ/μ_i ($\times 10^{-6}$) | DF ($\times 10^{-6}$) (1' ~ 10') | θ_f ($^\circ\text{C}$) |
|-------|---------|---|--|---------------------------------------|------------------------------------|
| 普通铁氧体 | 2000 | ≤ 2.5 | 0.5 ~ 1.5 | 5 | 220 |

| 材料名称 | μ_i | $\tan\delta/\mu_i (\times 10^{-6})$ (100kHz) | α_i/μ_i ($\times 10^{-6}$) | DF ($\times 10^{-6}$) (1' ~ 10') | θ_f ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------|-------------|---|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 超优铁氧体 | 1000 ~ 2000 | 0.8 ~ 1.2 | 0.4 ± 0.10 (-20 ~ +80 $^{\circ}\text{C}$) | 2 | 180 ~ 240 |
| | 3000 ~ 4000 | 2 ~ 2.5 | 0.5 ~ 0.8 (-20 ~ +55 $^{\circ}\text{C}$) | 2 | 140 ~ 160 |
| 等导铁氧体 | 2000 | < 2.5 | 0.7 ~ 0.9 (-25 ~ +55 $^{\circ}\text{C}$) | 2 ~ 2.5 | 200 ~ 220 |

(一) 磁晶各向异性 K_1 对 $\mu_i \sim T$ 特性的影响

由于 K_1 随温度的变化比 M_s^2 随温度的变化还大，所以 K_1 是影响 μ_i 的首要因素。因此，在研究磁导率的温度稳定性时，应着重研究铁氧体晶体的 $K_1 \sim T$ 变化规律。随着温度的上升，磁晶各向异性的难易磁化方向的能量逐渐趋近，因而 K_1 随温度上升而下降。对于复合铁氧体的 K_1 值，不仅应采用固溶体中单元铁氧体的叠加置 $K_1 \sim T$ 变化形式，还应注意到可能引起的晶场变化对 $K_1 \sim T$ 关系的影响（从而影响 μ_i 值）。在居里温度附近， K_1 急剧趋于零，而 M_s 尚有一定数值，故导致 $\mu_i \sim T$ 峰值出现（I 峰）。当温度到达居里温度时， $M_s \rightarrow 0$ ，铁磁性消失， μ_i 从最大值很快地下降为 1。二般含 Zn^{2+} 的软磁铁氧体，由于非磁性 Zn^{2+} 离子降低了 K_1 值与 θ_f ，使 $K_1 \sim T$ 曲线变化更为显著，从而 $\mu_i \sim T$ 变化也更大些。

图 3-1-35 中， Fe_3O_3 出现了 μ_i II 峰特性是由于它在 119K 以下是斜方晶系，119K 以上变为立方晶系，其 K_1 值在 130K 也由正通过零点变负，并明显地在 $K_1 \approx 0$ 的温度处出现 μ_i 第二峰（II 峰）。对 MnZn 铁氧体（见图 3-1-36 所示的 $\mu_i \sim T$ 及 $K_1 \sim T$ 曲线），也可证实 μ_i 的峰值出现在置 $K_1 \approx 0$ 点。所以，II 峰的出现可归结为 $k_1 \approx 0$ 起主要作用。利用材料 $K_1 \sim T$ 的变化规律，可以人为地控制 II 峰出现的温度，从而使两峰之间具有一平坦区域，达到控制 μ_i 的温度稳定性的目的。同时，控制 II 峰的温度，也可使在

某一温度范围内 a_{μ} 为正或负，以适应实用上的要求。提高温度稳定性的具体方法有如下几条：

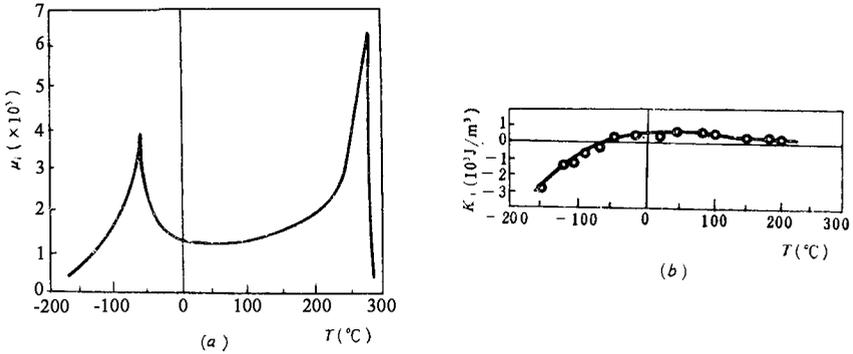


图 3-1-36 MnZn 铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 与 $K_1 \sim T$ 曲线

1. Co^{2+} 离子的补偿

如果将具有很大的正 K_1 值的 CoFe_2O_4 (图 3-1-37 中上支 a 所示), 与一般具有较低的负 K_1 值的铁氧体 (包括 MnZn, NiZn、MgZn 等, 如图中下支 b 所示) 以适当比例叠加在一起, 使得到总的 $K_1 \sim T$ 曲线 c, 这就是加少量 CoFe_2O_4 后的复合铁氧体的 $K \sim T$ 曲线。c 曲线由正变负经过 K_1 的

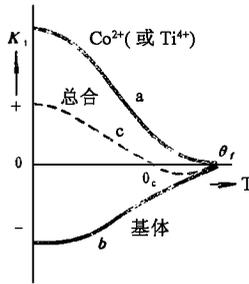


图 3-1-37 Co^{2+} 补偿的 $K_1 \sim T$ 曲线 (示意图)

零点 θ_c 称为补偿点。由于 a 曲线变化较快, b 曲线变化较慢, 故随 Co^{2+} 含量增加, 补偿点向高温方向移动。很明显, 对应的 $\mu_i \sim T$ 曲线将在补偿点 θ_c 出现 Π 峰, 而在两峰之间的 $\mu_i \sim T$ 曲线较为平坦, 其 a_{μ} 值较小。通过控制

Co^{2+} 含量, 便可控制 II 峰的位置。当 Co^{2+} 适量时, 就可在某一温度范围内获得较高的 μ_i 值及较低的 a_{μ} 值。上述方法在生产中已获得了广泛的应用。图 3-1-38 示出了 $(\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{2.08}\text{O}_4$ 铁氧体当 x 改变时的 $\mu_i \sim T$ 曲线, 可见 Co^{2+} 含量增加时, II 峰移向高温, 适量 Co^{2+} 可获得低 a_{μ} 值。

2. 过量铁的补偿

Fe^{2+} 在某些铁氧体 (主要是 MnZn) 中对 K_1 值的贡献为正, 因此 Fe^{2+} 也可起补偿 K_1 的作用, 但 Fe^{2+} 的 $K_1 \sim T$ 曲线比一般尖晶石的 $K_1 \sim T$ 曲线变化缓慢 (见图 3-1-38)。因此, 总的 $K_1 \sim T$ 曲线与 Co^{2+} 补偿结果相反。在补偿点 θ_c 以上总 K_1 值为正, θ_c 以下为负。当 Fe^{2+} (即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}\%$) 含量增加时, 补偿点向低温方向移动, 因而 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰也随 Fe^{2+} 增加而移向低温。

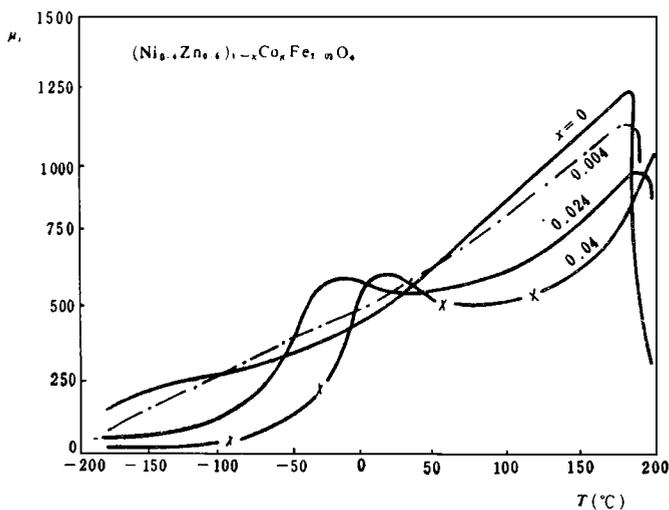


图 3-1-38 NiZn 加 Co^{2+} 铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 曲线

Fe^{2+} 补偿常用于 MnZn 铁氧体中, 如图 3-1-40 所示。由图可知: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50\%$ 即不含 Fe^{2+} 时, $\mu_i \sim T$ 曲线不出现 II 峰, 当 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$ 时, 由于 Fe^{2+} 的补偿作用, 出现 II 峰, 而且 II 峰位置随 Fe_2O_3 含量增加向低温移动; 由于 Fe^{2+} 增加使居里温度上升, I 峰向高温移动, 而峰值随 Fe_2O_3 增加而下降。因此, 控制 Fe_2O_3 含量, 可以控制 II 峰与 I 峰的位置和高度。当

含量适当时，在两峰之间的温度范围内可出现较平坦的区域，从而获得低 a_{μ} 的材料性能。

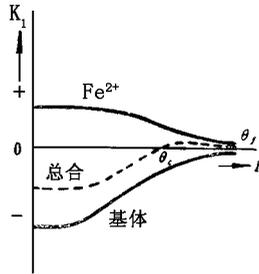


图 3-1-39 Fe^{2+} 补偿 $K_1 \sim T$ 曲线 (示意图)

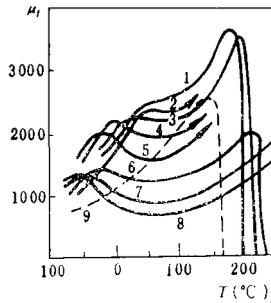


图 3-1-40 不同 Fe_2O_3 含量对 MnZn 铁氧体 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响

1:63% ; 2:53.5% ; 3:54% ; 4:54.5% ; 5:55%
6:55.5% ; 7:57% ; 8:00% ; 9:50% (摩尔百分比)

在 MnZn 铁氧体中由于 Fe^{2+} 含量的变化引起 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰位置的移动，其 II 峰温度可由经验得出的关系初步估算出来。根据 König 的大量实验，若铁氧体成分为 $Zn_x Fe_y^{2+} Mn_z Fe_2 O_4$ ($x + y + z = 1$)，当 Mn 含量 $z = 0.522 \sim 0.55$ 时， Fe^{2+} 含量 y 和 II 峰位置 θ_c 之间的经验关系为 $\theta_c / \theta_f \approx 0.88 \sim 2.9y$ 。其中， $0 < y < 0.2$ ， θ_f 和 θ_c 均以“K”表示。如果基本成分中的 Fe^{2+} 含量由于其它阳离子取代而变化，上述关系式仍然成立。一价和二价金属氧化物杂质加到基本物料中将引起 Fe^{2+} 含量的减少，三价和四价的加入，将使 Fe^{2+} 增加。利用添加一、二价杂质，就可使原始 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰从处于低温的位置移到较高的预定位置，而不大改变居里温度和磁感应强度。例

如, 选择基本成分: 56mol% Fe_2O_3 , 28mol% MnO , 16mol% ZnO , 其化学式约为 $\text{Zn}_{0.31}\text{Fe}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.54}\text{Fe}_2\text{O}_4$, 其 $\mu_i \sim T$ 曲线如图 3-1-41 所示。居里温度 $\theta_f = 254^\circ\text{C}$, 补偿点 $\theta_c = -50^\circ\text{C}$ 。如果要把 II 峰移到 $+80^\circ\text{C}$, 利用公式 $\theta_c/\theta_f \approx 0.88 - 2.9y$ 计算出 $y = 0.07$; 根据基本化学式, 由于 Fe^{2+} 的减少需添加 NiO 或 MgO 约 6mol%, 再适当调整 MnO , 就能基本达到上述要求。它们的 $\mu_i \sim T$ 关系为图中曲线 2 和 3 所示。由图可见, 加 Ni^{2+} 的 II 峰为 $+100^\circ\text{C}$, 加 Mg^{2+} 的 II 峰为 75°C , 基本与理论计算相符。

3. Co^{2+} 和 Fe^{2+} 同时补偿

采用 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 同时补偿的方法可在很宽的温度范围内获得低温度系数。从图 3-1-37 和图 3-1-39 可以发现: 对 Co^{2+} 在补偿点以下, K_1 为正值, 在补偿点以上, K_1 为负值, 而 Fe^{2+} 补偿的材料却刚好相反。因此, 当同时补偿时, 若控制 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的比例适当, 如用 3-1-38 所示, 这时 K_1 值有两个零点 (补偿点), 对应的 $\mu_i \sim T$ 曲线在较宽温度范围内较平坦, 由此可获得宽温低 a_μ 材料。图 3-1-43 表示 Co^{2+} 为定值时, Fe^{2+} 含量变化对 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响。

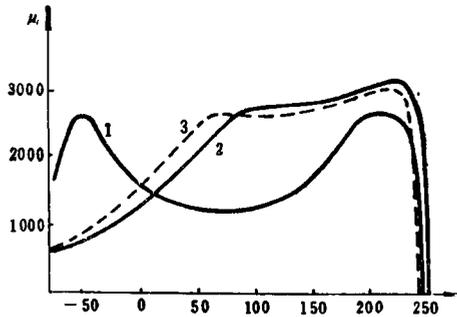


图 3-1-41 MnZn 铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 曲线

1: $\text{Zn}_{0.31}\text{Fe}_{0.15}^{2+}\text{Mn}_{0.54}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 2: $\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{0.07}^{2+}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.11}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

3: $\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_{0.07}^{2+}\text{Mn}_{0.52}\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}_2\text{O}_4$

4. 加 Ti^{4+} (或 Sn^{4+}) 对 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响

对 MnZn 铁氧体用 Ti^{4+} (或 Sn^{4+}) 替代部分 Fe^{3+} , Ti^{4+} 若进入晶格, 则在八面体位置引起 $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$, 即 Fe^{2+} 和 Ti^{2+} 同时出现于 B 位。因

Ti^{4+} 为非磁性离子，粗看起来，好象应同属 Fe^{2+} 补偿的 $\mu_i \sim T$ 曲线关系，而实际的 $\mu \sim T$ 曲线却与 Co^{2+} 的补偿作用类似，即随着 Ti^{4+} 含量的增加，II 峰向高温移动，如图 3-1-44 所示。

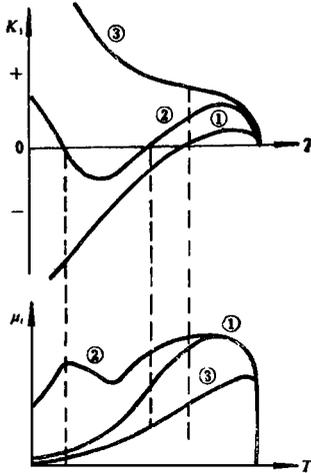


图 3-1-42 Ce^{2+} 和 Fe^{2+} 同时加入时的 $K_1 \sim T$ 及 $\mu_i \sim T$ 曲线 (示意图)
当 Fe^{2+} 为定值时，①无 Ce^{2+} ；②适量 Co^{2+} ；③过量 Co^{2+}

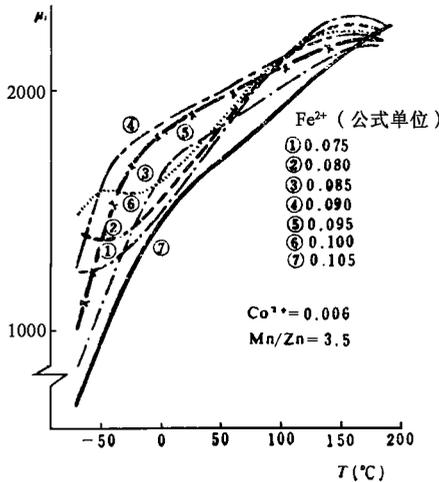


图 3-1-43 当 Co^{2+} 为定值时， Fe^{2+} 含量对 MoZn 铁氧体 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响

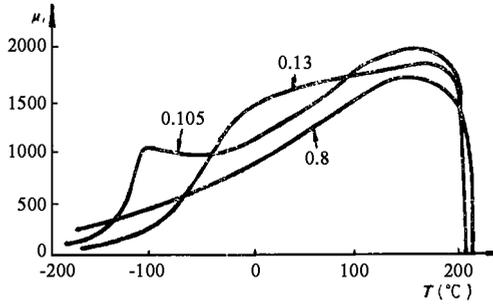


图 3-1-44 $Mn_{0.3}Zn_{0.2}Fe_x^{2+}Ti_x^{4+}Fe_{2-2x}O_4$ 的 Ti^{4+} 含量对 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响 ($T_{烧} = 1220^\circ C$)

Ti^{4+} 替代 Fe^{3+} 后为什么类似于 $\mu_i \sim T$ 曲线平坦呢？经研究证实： Ti^{4+} 一方面象 Ca、Si 一样存在于晶界，形成 20\AA 厚的晶界层，另一方面 Ti^{4+} 还将透入晶体内部。在晶体内部， Ti^{4+} 分布是不均匀的，呈梯度分布。这种 Ti^{4+} 梯度必然导致 K_1 在晶粒内部的不均匀。同时晶格尺寸变得比替代前稍大，也将影响到 K_1 值和 $K_1 \sim T$ 曲线。所以，因 Ti^{4+} 的进入和造成的 Ti^{4+} 梯度将使各区域的 $\mu_i \sim T$ 曲线的两个极大值位置在晶粒内部，在一定温度范围内各处不同，叠加起来就导致了 $\mu_i \sim T$ 曲线平坦。如果晶粒尺寸增大，将使 Ti^{4+} 梯度不明显，晶界也相对变薄。由于降低了这种不均分性分布，就会增强 $\mu_i \sim T$ 曲线两个极大值的尖锐度，如图 3-1-45 点划线所示。

如果采用同时加入 Co^{2+} ， Fe^{2+} 与 Ti^{4+} ，当调整适量时，可得到低温系数 a_μ 以及 $\mu_i \sim T$ 关系线性变化的材料，如图 3-1-46 所示。

除 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} 能改善 $\mu_i \sim T$ 特性外，加入 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 也可改善 $\mu_i \sim T$ 特性，但仅适用于低 μ 材料。

在高频 NiZn 中加入 Co_2Y 等特高频材料 在高频 NiZn 铁氧体中除加 $CoFe_2O_4$ 可以改善温度特性外，加入 Co_2Y 或其它平而型六角晶系材料如 Co_2Z ，也可以大大改善 $\mu_i \sim T$ 特性。这是因为 Co_2Y 等生成液相流体能细化，致密晶粒，因而等效 K 随温度变化减小， H_c 增大， μ_i 值下降，而 $\mu_i \sim T$ 曲线更加平坦，如图 3-1-47~3-1-49 所示（图中基本成分相同， $T_{烧} = 1250^\circ C$ ）。

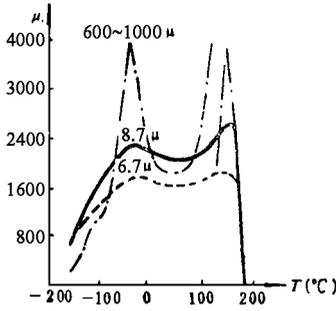


图 3-1-45 $Mn_{0.64}Zn_{0.30}Ti_{0.05}Fe_{2.01}O_4 + 0.05$
wt% CaO + 0.01wt% SiO₂ 不同晶粒尺寸的 $\mu_i \sim T$ 曲线

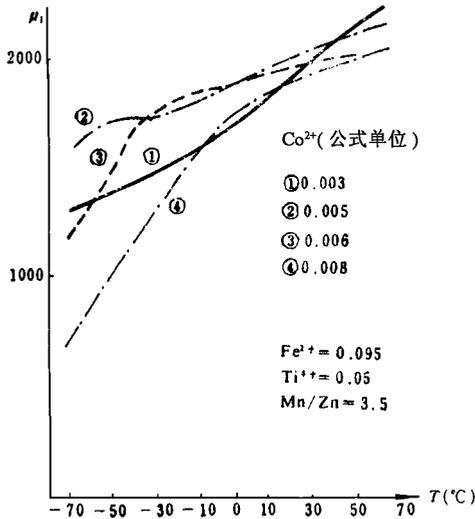


图 3-1-46 MnZn 铁氧体中 Co^{2+} 含量变化
(Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 为定值) 对 $\mu_i \sim T$ 关系的影响

如图 3-1-48 所示的组合添加法，可在 (-20 ~ 70°C) 温度范围内获得最小的相对温度系数：

$$\left(\frac{\Delta\mu_i}{\mu_i^2} \right) / \Delta T \approx 10^{-7} \quad \left(\frac{\Delta\mu_i}{\mu_i} \approx 0.05\% \right)$$

(二) 磁致伸缩系数 λ_s 对 $\mu_i \sim T$ 特性的影响

如上所述，提高温度稳定性的首要方法是在适当温度范围内使置 $K_1 \rightarrow 0$ ， $\mu_i \sim T$ 曲线平坦，但即使 $K_1 = 0$ ，也决不意味着其它各向异性都消失。

$K_1 = 0$ 和 $\lambda_s = 0$ 常不为同一成分，所以要获得高 μ_i 和低 a_μ ，除补偿 K_1 外，还要设法使 λ_s 在应用条件下也为零。

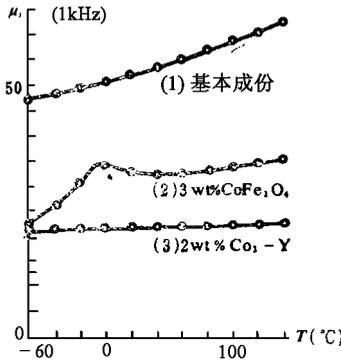


图 3-1-47 NiZn 铁氧体的 $\mu_i \sim T$ 关系

- ①基本成分 $Ni_{0.85}Zn_{0.15}Fe_2O_4$;
- ②基本成分 + 3 wt% $CoFe_2O_4$; ③基本成分 + 2 wt% Co_2Y

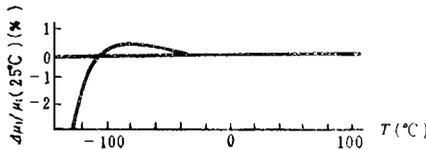


图 3-1-48 NiZn 铁氧体的温度系数
(基本成分 + 0.25wt% $CoFe_2O_4$ + 2wt% Co_2Y)

我们从磁性物理中已知道： $\lambda_s = \frac{2\lambda_{100} + 3\lambda_m}{5}$ ，因此，要使 $\lambda_s \rightarrow 0$ ，除采用与使 $K_1 \approx 0$ 相似的方法外，还可依靠正的 λ_m 和负的 λ_{100} 效应相等（即 $2|\lambda_{100}| = 3|\lambda_m|$ ）来实现。由第一章已知，一般尖晶石铁氧体的 λ_{100} 均小于零，而

大部分铁氧体的 λ_s 亦小于零，但 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 的 $\lambda_{111} > 0$ 。所以适量的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 加入其它单元铁氧体中；可造成 $\lambda_{111} > 0$ ，再与基本铁氧体成分（如 HMnZn 、 NiZn ）组合，就有可能实现 $\lambda_s \rightarrow 0$ ，从而促使 $\mu_i \sim T$ 曲线趋于平坦。

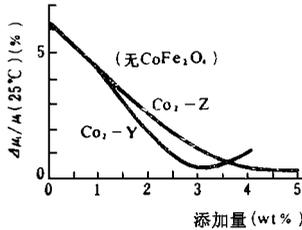


图 3-1-49 Co_2Y 和 Co_2Z 的添加量对温度系数的影响

如图 3-1-50 所示，如果 $\left| \frac{\lambda_{111}}{\lambda_{100}} \right| \ll 1$ （即 $|\lambda_{100}| > |\lambda_{111}|$ ）时，在应力作用下，应力能 $\lambda\sigma_i$ 加强了 $|\lambda_{100}|$ 的作用，感生各向异性 K_u 对总的各向异性 K_1 的贡献是正的，所以使 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰向低温方向移动，对于 $\left| \frac{\lambda_{100}}{\lambda_m} \right| \ll 1$ 的情况， $\lambda\sigma_i$ 对 K_{11} 的贡献是负的，则 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰向高温方向移动。由此可知： μ_i 的增减及补偿点 θ_c 的移动也可用调整 $\left| \frac{\lambda_m}{\lambda_{100}} \right|$ 的比值来实现。

磨加工所产生的内应力对产品性能有显著影响，应采取措施（如退火、腐蚀等）加以消除。例如罐形磁芯在磨加工后，表层应力可达 $71 \times 10^6/\text{m}^2$ ，表层内部迅速减弱，至 $5\mu\text{m}$ 深度就趋于零。由于表层所受应力太大，使这部分的温度系数剧增至 $a_\mu \approx 600 \times 10^{-6}$ ，因而对样品的总温度系数将产生不良影响，必要时，应消除应力的影响。

（三）显微结构对 $\mu_i \sim T$ 特性的影响

显微结构（品粒大小与分布、晶界，气孔状态等）对 $\mu_i \sim T$ 特性的影响可归纳如下。

(1) 晶粒尺寸增加, $\mu_i \sim T$ 曲线均峰值增高。II 峰的位置也因 Fe^{2+} 含量 (主要是 $T_{\text{烧}}$ 不同而变化) 不同而发生变化。

(2) 气孔较多, 晶粒过小, 不仅造成 μ_i 值低, 而且 $\mu_i \sim T$ 曲线的 II 峰消失。

(3) 晶粒均匀性和晶界特性对 $\mu_i \sim T$ 曲线形状的影响相当灵敏, 一般情况如图 3-1-51 所示: 晶粒均匀一致, 气孔少而分散的结构, 其 $\mu_i \sim T$ 曲线比较平坦, 温度稳定性较好 (图中 A)。相对来说, 晶粒大小不均, 有双重结构, 巨晶内部有气孔的结构, 其 II 峰的位置和高度虽然相同, 但实验结果表明在 $\mu_i \sim T$ 曲线上会出现相当大的凹谷, 温度稳定性较差 (图中 B)。

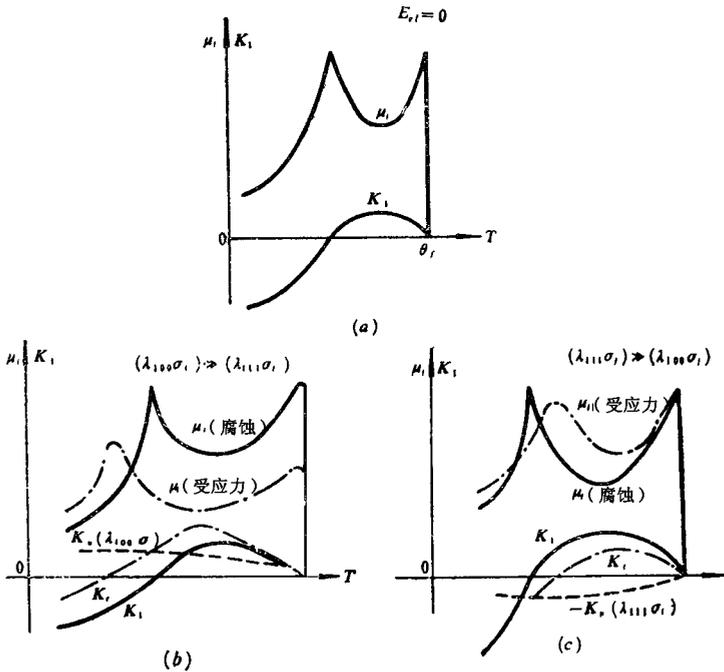


图 3-1-50 铁氧化物在应力能与 K_1 作用下的 $\mu_i \sim T$ 关系 (示意图)

(a) K_1 有补偿点, 无应力能作用; (b) 感生各向异性引起 $(\lambda_{100}\sigma_i) \gg (\lambda_{111}\sigma_i)$;

(c) 感生各向异性引起 $(\lambda_{111}\sigma_i) \gg (\lambda_{100}\sigma_i)$

除上述显微结构影响 $\mu_i \sim T$ 特性外, 材料中的成分不均匀也影响 $\mu_i \sim T$ 特性, 并可利用来改善温度稳定性。例如将样品在适当的还原气氛中烧结,

使其内部发生不均匀失氧，该样品从表面到内部的 Fe^{2+} 含量各不相同，因此其补偿点也随之而异，整个样品的 $\mu_i \sim T$ 曲线将是许多层具有不同补偿点的 $\mu_i \sim T$ 曲线的平均结果，因而变得较为平坦，如图 3-1-52 所示。利用不同宏观 $\mu_i \sim T$ 特性的铁氧体的叠加组合也可改善温度特性。

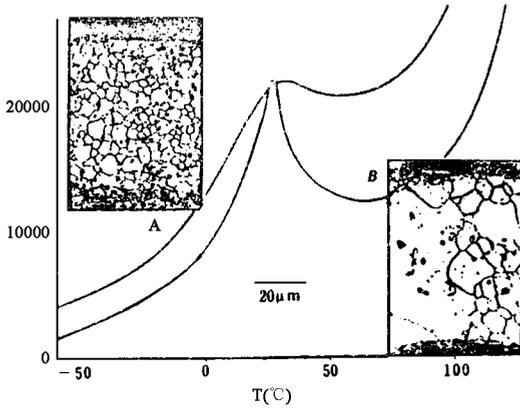


图 3-1-51 MnZn 铁氧体材料的显微结构与对应的 $\mu_i \sim T$ 曲线

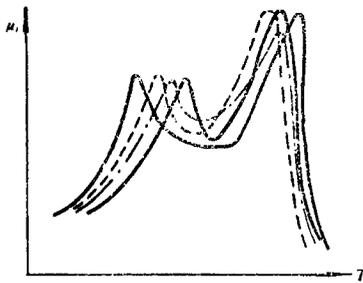


图 3-1-52 MnZn 不均匀成分的 $\mu_i \sim T$ 曲线 (示废图)

(四) 热处理对 $\mu_i \sim T$ 特性的影响

对 MnZn 铁氧体在平衡氧分压条件下进行高温热处理 (1100 ~ 1200°C 2 小时) 可以调整含氧量，使材料结构均匀化， μ_i 提高， $\mu_i \sim T$ 特性发生变化，如图 3-1-53 所示。低温热处理 (如 220°C 下 6 ~ 90 小时) 可使 $\mu_i \sim T$

曲线 II 峰向低温方向移动, 如图 3-1-54 所示。这是因为离子向低能态重新排列将引起局域性感生单轴各向异性 $K_u > 0$, 使补偿点向低温移动。

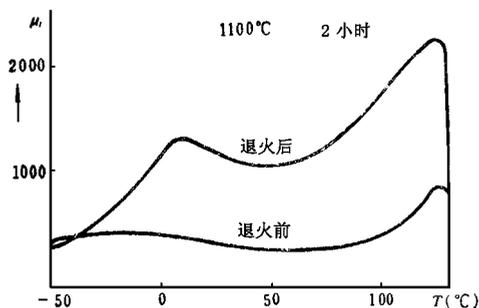


图 3-1-53 1100°C退火对热压 MnZn 铁氧体 $\mu_i \sim T$ 曲线的影响

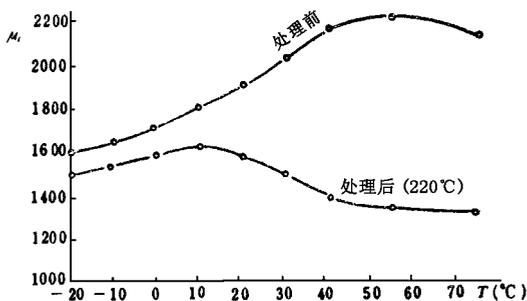


图 3-1-54 低温热处理 (220°C 85 小时) 对 $MnZn\mu_i \sim T$ 曲线的影响
(成分为 $0.536Fe_2O_3 \cdot 0.384MnO \cdot 0.08ZnO$, 加 0.2wt% $CaCO_3$ 和 0.6wt% TiO_2)

二、磁导率的减落及其影响因素

(一) 铁氧体的减落现象与实验事实

减落 (D) 是指材料在交变磁场中经过磁中性化以后, 在未受任何机械和热干扰情况下, 起始磁导率 μ_i 随时间而降低, 最后趋于稳定的可逆的时间效应。

斯诺克最早（1947年）测量了 $\text{MnZn} (23.5\text{MnO} \cdot 22.5\text{ZnO} \cdot 54\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 铁氧体的起始磁导率的减落。测量从样品磁中性化后 0.1 秒开始， μ_i 的减落曲线如图 3-1-55 所示。不同温度下的减落值是不同的。在某一温度下，减落先快后慢，最后趋于一个稳定值。低温下的减落较小，达到稳定值所需的时间较长。

由于磁导率 μ_i 的减落是随时间以指数函数衰减，因此，减落系数定义为：

$$d = \frac{\mu(t_1) - \mu(t_2)}{\mu(t_1) \log(t_2/t_1)}$$

上式即式 (3-1-6)

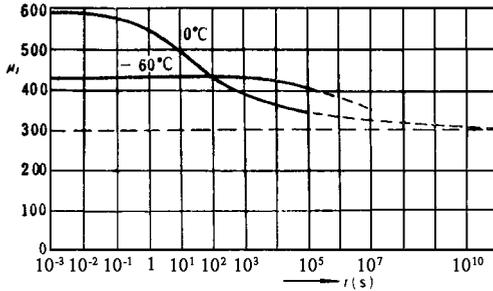


图 3-1-55 MnZn 铁氧体的减落曲线

对各种铁氧体的减落进行进一步的研究证实：只有成分中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}\%$ 并在适当氧化气氛下烧结的铁氧体，室温以上的减落才显著增加。虽然在此成分范围内，容易在 B 位出现 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ 间的电子扩散，但可以证实室温及高温下的减落并非由电子扩散引起，而是由离子空位和离子的有序扩散形成的。此结论的根据有如下几点：

(1) 减落的激活能由实验测得：室温时参与扩散的离子的 W 为 0.5 ~ 1.1eV，高温时更高。而电子扩散的激活能只有 0.1eV 左右。

(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\text{mol}\%$ 的比例愈多时，在普通工艺条件下，可能造成的离子空位愈多，故减落也愈明显。

(3) 在 N_2 中退火的上述铁氧体样品，氧化程度大大减少，因此离子空位减少，减落也很小。

实验证明：在居里温度以下的宽温范围内，减落随温度的变化一般出现三至四个峰值。峰的位置和高度与成分和空位浓度 ($C = \frac{3}{4}\gamma$) 有关。如图 3-1-56 所示。各峰值温度 T_p ：Ⅰ峰在 300 ~ 400℃ 之间；Ⅱ峰在 100 ~ 200℃ 之间；Ⅲ峰在 -20 ~ +20℃ 之间。

由三个 T_p 值及其附近 μ_i 的变化，根据公式： $\mu_i = \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) e^{-V/\tau}$ 及 $\tau = \tau_\infty e^{Q/kT}$ ，可算出对应于三个峰值的弛豫时间 τ 和激活能 Q ： $Q_I = 2 \pm 0.3\text{eV}$ ； $Q_{II} = 1 \pm 0.15\text{eV}$ ； $Q_{III} = 0.9 \pm 0.15\text{eV}$

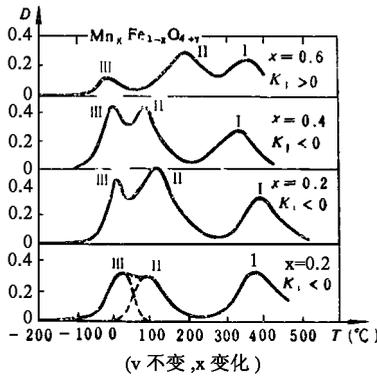


图 3-1-56 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+v}$ 的减落随成分的变化
(测量 $H = 0.8\text{A/m}$, $f = 1\text{kHz}$, $t_1 = 1\text{s}$, $t_2 = 30 \times 60\text{s}$)

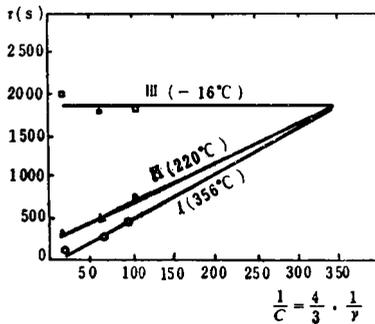


图 3-1-57 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{4+v}$ 的弛豫时间 τ 随 v 的变化

由实验测得：I、II峰对应的弛豫时间 τ 与离子空位浓度 C ($C = \frac{3}{4}\gamma$) 成反比；只有室温附近的III峰的 τ 与 C 无关（解释见后）。如图 3-1-57 所示。

图 3-1-58 示出了 $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_{4+\gamma}$ 的减落峰值 D_m 随 γ 的变化。由图可知：对于一定的 x 值（如 $x = 0.6$ ），I，II 峰的 D_m 随 γ 的增大都是先增后减，有一个最大值。只有III峰的 D_m 一直是随 γ 增加而增加，出现峰值的 γ 必须超过一个最低值 $\gamma_{\min} \approx 5 \times 10^{-3}$ ，即空位浓度 C 必须超过 $\frac{3}{4}\gamma_{\min} \approx 4 \times 10^{-3}$ 。

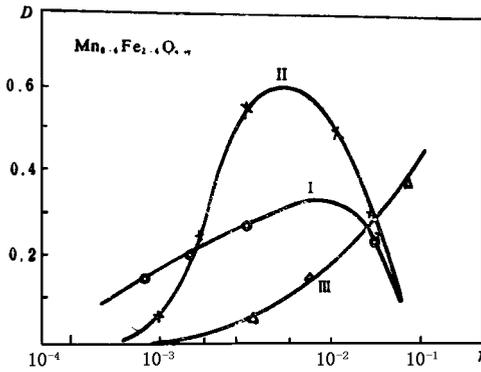


图 3-1-58 $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_{4+\gamma}$ 的 D_m 随 γ 的变化

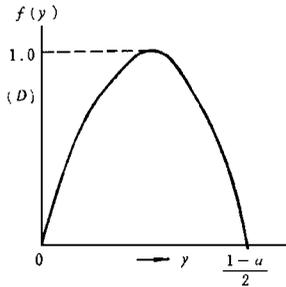
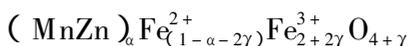


图 3-1-59 $f(\gamma)$ 、 D 与氧含量的关系（理论曲线）

由此可知： $Mn_xFe_{3-x}O_{4+\gamma}$ 的减落过程，不只是由于 B 位上离子空位的

扩散, 还必须有 Fe^{2+} 同时存在。在一定 Fe^{2+} 浓度 (例如图中 $x = 0.6$, $\text{Fe}^{3+} = 0.4$) 时, 离子空位 (决定于 γ) 的增加, 促进了扩散, 使减落增大; 但空位增加到一定程度后, 减落反而减小, 如 I、II 峰即是如此; III 峰是一直随空位的增加而增加的, 但到 x 接近于 1 时, 也有先增后减的情况。

为说明阳离子空位与阳离子浓度对减落的影响。在此作如下的理论解释: 在尖晶石铁氧体中, 阳离子数与氧离子数之比为 3:4, 所以在气氛烧结中, 若出现 γ 氧含量的变化, 则会相应出现 $(3/4)\gamma$ 的阳离子空位数的变化。例如对过剩铁的 MnZn 铁氧体, 其烧成后的化学式为:



其 Fe^{3+} 离子浓度为:

$$C(\text{Fe}^{2+}) = (1 - \alpha - 2\gamma)$$

而阳离子空位浓度为:

$$C(\square) = \frac{3}{4}\gamma$$

如令函数 $f(\gamma)$ 代襄阳离子空位浓度和 Fe^{2+} 离子浓度的乘积, 则得到:

$$f(\gamma) = C(\square) \times C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{3}{4}\gamma(1 - \alpha - 2\gamma) \quad (3-1-34)$$

公式 (3-1-34) 是一个抛物线方程, 对 $f(\gamma)$ 归一化后, $f(\gamma)$ 的曲线如图 3-1-59 所示。这样的理论曲线正与图 3-1-58 的实验曲线相符合, 这也就证明了减落是来源于阳离子空位浓度和 Fe^{2+} 离子的共同作用。

(二) 铁氧体的减落机制

烧结后出厂的铁氧体产品, 由于已经存放了一段时间, 故对应用或研究减落特性而言, 已属于稳定状态。这时, 在 B 位上的阳离子空位和阳离子构成能量最低的有序分布状态, 产生局域性感生单轴各向异性。如果阳离子于本身的各向异性越强, 则产生的感生单轴各向异性越强。月位上的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 离子就是这样的离子。

当产品在实际应用时受到磁化 (特别是受到强磁场磁化或干扰), 或在研究减落时进行磁中性化的过程中, 那些 B 位上本来处于稳定状态的离子或空

位将由于获得磁化场的能量而改变其稳定状态，迁入高能的、无规分布的不稳定状态，这时的畴壁也被打乱而移出能谷，处于混乱分布的高能状态，变得易于磁化，故在磁化（或磁中性化）刚停止时，其磁导率 μ_i 是较高的。随着时间的增长，将发生两种扩散过程，一种表现出弛豫时间 τ 与空位浓度 C 无关，另一种则表现出 τ 与 C 成反比。下面分别讨论。

1. 室温附近的短程有序扩散

处在铁氧体中 B 位上的阳离子为了谋求能量最低的稳定状态，在室温的热运动能量的激发下，逐渐趋向于占据三角对称轴的某一体对角线（即某一 $[111]$ 方向），形成稳定的即自由能最低的局域短程有序状态。要实现这种扩散，只要空位浓度超过一定下限值即可。因此，室温时短程离子扩散的弛豫时间 τ 只决定于激活能的大小，而与空位浓度无关。其数学形式为：

$$\tau = \tau_{\infty} e^{Q/kT} \quad (3-1-35)$$

而且，空位代表一个有效的负电荷，它会吸引周围处于高能态的 Fe^{2+} 离子。例如，空位使它左边的 Fe^{2+} 丢下一个电子变成 Fe^{3+} 离子向右填入此空位，再获得此空位的一个电子而仍变为 Fe^{2+} 。在原来的 Fe^{2+} 离子位置上，仅留下一个电子给自己位置上的空位，使它又可吸引近邻的 Fe^{2+} 离子，这样进行下去的离子扩散既可降低局部电势能，扩散结果又谋求了自由能最低的稳定状态。很明显，扩散形成的室温减落峰（Ⅲ峰）的大小随空位浓度 C 的增加而增加。因为扩散使局域性感生单轴各向异性增强，所以扩散造成的宏观表现则是 μ_i 值下降。

2. B 位上的离子空位与阳离子的定向有序扩散——长程扩散过程

一个晶体内 B 位上的空位被二价离子依次占据而形成定向有序扩散，随空位浓度增加，完成扩散的时间减短，即弛豫时间 τ 下降。根据计算：

$$\tau = \left(\frac{1}{9.6f_0C} \right) e^{Q/hT} \quad (3-1-36)$$

其中 f_0 相当于晶格振动的平均频率： $f_0 = 10^{12} \sim 10^{14} s^{-1}$ ， C 为离子空位浓度。

由式（3-1-36）可知 $\tau \propto \frac{1}{C}$ ，即与图 3-1-57 的实验事实相符。另外还可知减落峰值对应的温度 T_p 与 $\log C$ 成线性关系，这也为实验所证实，如图 3-1-60 所示。这说明长程扩散过程是可以解释高温 I、II 峰的扩散机

制的。

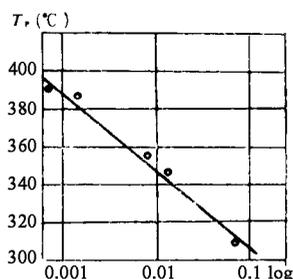


图 3-1-60 $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+\gamma}$ 的 I 峰
对应的温度 T_p 与 $\log C$ 的关系

3. D_m 与 K_u 随温度 T 变化的对应关系

上述减落机制认为：离子空位和离子的有序扩散引起感生单轴各向异性 K_u 从而“冻结”畴壁，使磁导串减落，其正确性已为直接测量 $Mn_x Fe_{3-x} O_{4+\gamma}$ 的感生单轴各向异性能 K_u 和 D 出现峰值的温度的一致性所充分证实，如图 3-1-61 所示。

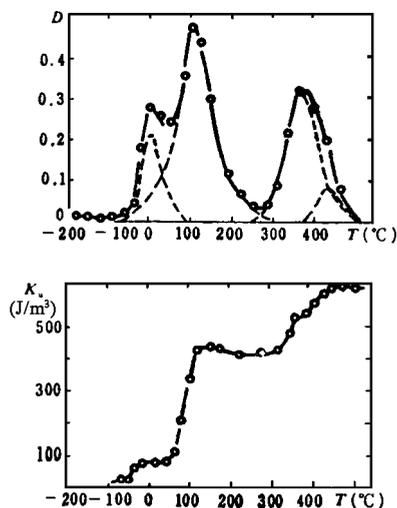


图 3-1-61 $Mn_{0.2} Fe_{2.3} O_{4.014}$ 的 $K_u \sim T$ 与
 $D \sim T$ 关系比较 (K_u 为转矩法测量)

(三) 控制减落的方法

出现在室温附近的减落Ⅲ峰和较高温的减落Ⅰ、Ⅱ峰为实用中最关心的问题，必须采取有效措施控制其数值，使符合应用要求；或采取措施使应用温度范围内的减落为最小。由于造成减落的原因是 Fe^{2+} 离子（或其它金属离子）与离子空位扩散的联合效应，因此如果我们破坏两个因素之一，即控制 Fe^{2+} 的数量或减少空位数，就可使减落值下降。

1. Fe^{2+} 数量的控制方法

(1) 基本成分与 Fe^{2+} 的关系

如图 3-1-62 所示，对 MnZn 材料，当保持 MnO 为 39mol% 时， Fe_2O_3 含量由 55mol% 增至 58mol%，则 A 峰向低温移动，峰值下降，B 峰亦向低温移动，但峰值上升。当保持 Fe_2O_3 为 56mol%，改变 MnO 成分由 36mol% 增至 41mol% 时，A、B 峰的移动和峰值大小正与上相反。其原因是 Fe_2O_3 含量增加（相当于 MnO 含量减少），出现 Fe^{2+} 的数量增加，在室温附近离子通过空位的扩散引起感生各向异性增加，所以峰高增加，并随 Fe^{2+} 增加而向低温移动。由于出现 A 峰的温度较 B 峰低，离子的热运动能量较低，扩散效果较差，所以 A 峰峰值较低。另外， Mn^{2+} 有抑制 Fe^{2+} 的作用，所以 MnO 增加，情况与上相反。

(2) 添加剂与 Fe^{2+} 的关系

图 3-1-63 ~ 3-1-65 分别表示添加 SnO_2 、 Li_2O 、 CaO 对减落的影响。加入高价离子 Sn^{4+} （ Ti^{4+} ）可使 Fe^{2+} 数量增加（ $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ），结果与增大 Fe_2O_3 含量一致，即 A 峰高度下降，并向低温移动。同时在 50℃ 附近出现 B 峰，位置向室温附近移动。此外，加 Ta_2O_3 、 ZrO_2 都有与增加 Fe_2O_3 相同的作用。

加入低价离子 Li^+ （ Na^+ 、 Mg^{2+} ）使 Fe^{2+} 减少（ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ），结果与上相反；加入 Ca^{2+} 可在整个温度范围内降低 D，但不改变位置。与此相似的添加剂有 BaO 和 SrO。

降低减落的添加剂的最佳量应以不降低其它磁性能为宜，有时还可改善其它性能，但往往有矛盾，需折衷考虑。

2. 阳离子空位的控制

在要求 μ_i 值较高的 MnZn 铁氧体中，为使 K_1 、 $\lambda_s \rightarrow 0$ ， Fe_2O_3 必须大于 50mol%。所以控制减落的主要方法是控制 B 位上的阳离子空位数。

(1) N_2 中烧结或 N_2 中回火处理。图 3-1-66 表明，当 MnZn 铁氧体在 N_2 中烧结时，虽材料的 Fe^{2+} 比空气中烧结更多，但空位少，减落不大，图 3-1-67 所示为 MnZn 材料在空气中烧结后再放入充 N_2 炉中处理的减落变化情况，由于空位数下降，减落下降。NiZn 铁氧体也有类似的结果。

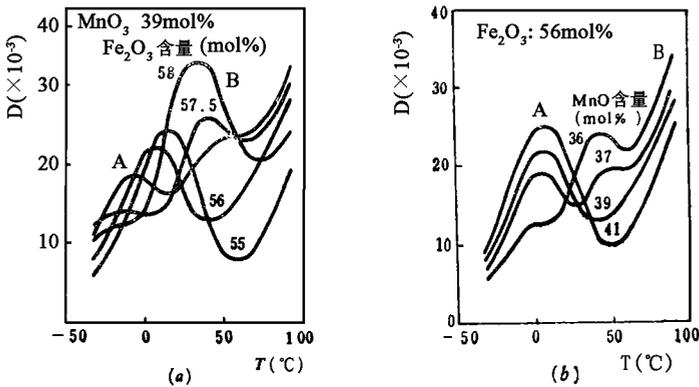


图 3-1-62 MnZn 铁氧体含量不同时的 $D \sim T$ 关系
(N_2 中 1180°C 烧结 8 小时，含 O_2 0.5%)

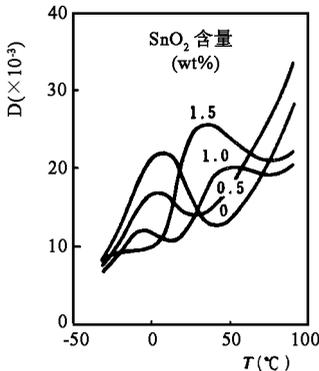


图 3-1-63 SnO_2 含量对 $(MnO)_{0.39} (ZnO)_{0.05} (Fe_2O_3)_{0.56}$ 的减落的影响

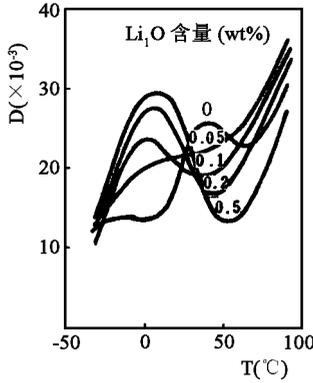


图 3-1-64 Li_2O 含量对 $(\text{MnO})_{0.39} (\text{ZnO})_{0.35} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.575}$ 的减落的影响

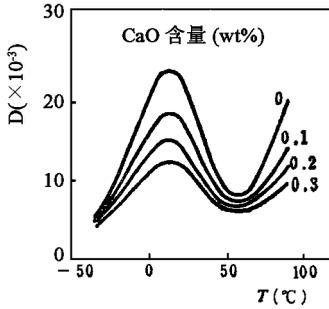


图 3-1-65 CaO 含量对 $(\text{MnO})_{0.3} (\text{ZnO})_{0.06} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.55}$ 的减落的影响

在实际工艺中，充 N_2 烧结或 N_2 中回火的气氛氧含量不可能多，大部分出现在图中的抛物线左下方，即 $f(\gamma)$ 近似为线性函数。因此，减落值近似正比于样品中的氧含量（因 $C = \frac{3}{4}\gamma$ ）。

为了证明空位数对减落的影响，现引用如下实验为例：将配方为 $\text{MnO} : \text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 26:21:53$ 的样品在空气中烧成后，经交流磁中性化后 10^3 s 的减落 D_m 约为 5%。将部分样品在真空中 1100°C 保温 12 小时作均匀化处理，然后以每分钟 1°C 的速率下降至 600°C ，再保温 12 小时，慢冷至室温。经此均匀化处理的样品，减落 D 上升为 0.4。因为原先烧结时边界易吸氧，空位多，经此均匀化处理后，边界空位均匀扩散至晶粒中心，所以减落大增。再

将同批样品在 1250°C N_2 中回火作还原处理后，减落 $D < 0.2\%$ 。由此证明，空位对减落影响大。要使减落小，必须控制烧结气氛或在 N_2 中高温（ 1250°C 左右）回火处理。

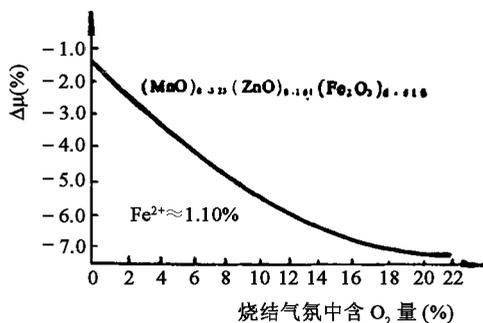


图 3-1-66 烧结气氛对 MnZn 铁氧体减落的影响
(1250°C N_2 中烧结，在含 $\text{O}_2 0.1\%$ 的 N_2 中冷却)

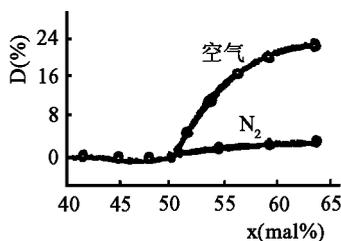


图 3-1-67 N_2 中回火的 $(\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 样晶的减落与 Fe_2O_3 含量的关系
(1350°C 空气烧结； 1250°C N_2 中回火)

(2) 适量添加 TiO_2 ：适量的 Ti^{4+} 进入晶格可使 MnZn 材料内的空位浓度下降，这是因为铁氧体中的空位是由于氧的渗入， Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，生成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 固溶于其中的缘故，适量的 Ti^{4+} 可抑制 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ，从而减少空位，降低减落。如图 3-1-68 所示。

3. 烧结工艺对减落的影响

实验证明：如果烧结温度过高， MnZn 材料的晶粒内部会出现较少的封闭气孔，不仅损耗增大，减落也随之上升，如表 3-1-7 所示。

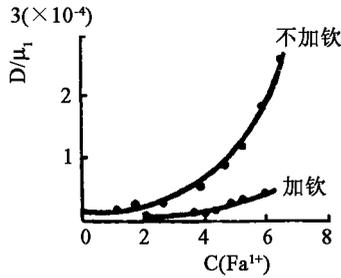


图 3-1-68 MnZn 铁氧体中 Ti^{4+} 和无时减落随 Fe^{2+} 浓度的变化

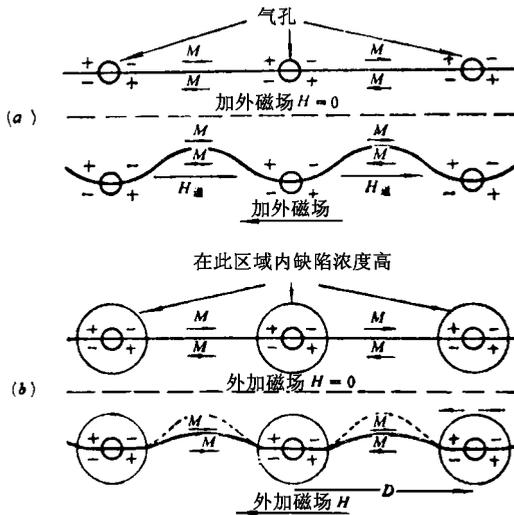


图 3-1-69 气孔钉扎的减落机制

(a) 气孔钉扎的 180° 畴壁 ; (b) 气孔钉扎的 180° 畴壁及由于它同空位相联系而造成的减落效应 (使壁局部稳定) 虚线相应于 (a) 中给出相同磁通变化的畴壁位置

表 3-1-7 不同烧结温度的 μ_i 、 $\tan\delta_h$ 、 $\tan\delta/\mu_i$ 和 DF

| 烧结温度 ($^\circ\text{C}$) | μ_i | 磁滞损耗系数 $\tan\delta_h$ ($\times 10^{-6}$) | $\tan\delta/\mu_i$ ($\times 10^{-6}$) (100kHz) | 减落因子 DF ($\times 10^{-6}$) (1s ~ 10min) |
|------------------------------|---------|---|---|---|
| 1225 | 1950 | 0.25 | 2.3 | 2.5 |
| 1250 | 2200 | 0.35 | 2.8 | 3.0 |

◆第一章 概述◆

| 烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$) | μ_i | 磁滞损耗系数 $\tan\delta_h (\times 10^{-6})$ | $\tan\sigma/\mu_i (\times 10^{-6})$ (100kHz) | 减落因子 DF ($\times 10^{-6}$) (1s ~ 10min) |
|--------------------------------|---------|---|---|---|
| 1275 | 2300 | 0.43 | 3.7 | 3.8 |
| 1300 | 2400 | 0.64 | 4.0 | 5.0 |

注：成分 1.2MnO : 0.8ZnO : 2.2Fe₂O₂，保温均为 2 小时，在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 时的气氛含 O₂ 量均为 2%，晶粒尺寸为 5 ~ 10 μm 。

原因：在低氧气氛烧结时，当温度升高后晶粒中有氧逸出，当铁氧体失去 δ 个氧时，伴之出现 20Fe^{2+} ($\text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \uparrow$)。这些氧空位与 Fe^{2+} 同样会产生减落现象，其机制如图 3-1-69 所示。

图 3-1-69 (a) 表示一个 180 $^{\circ}$ 畴壁被晶粒内的封闭气孔钉扎住。当外加磁场平行于下面的磁畴时，壁向上膨胀，其磁通变化会受到在弯曲边界上与气孔相联系的退磁场 $H_{\text{退}}$ 的限制，因此 μ_i 也受到影响。(b) 图所示的除与上相似的情况外，还表明氧空位与 Fe^{2+} 的扩散已在气孔的近邻发生了影响，由于畴壁深陷于气孔近邻的能谷中，只有空位浓度隔的区域，畴壁才有明显的膨胀，其幅度比 (a) 中小。如果要象 (a) 情况那样有阳同的磁通变化，就会引入更高的退磁场。因此，在相等外场下只会产生较小的磁通变化，显然磁通率降低了。由此可知：要降低减落值，既要使材料尽量避免氧化以防止空位过多，又不能大量氧气从晶体中逸出而造成封闭气孔，并将过多的 Fe^{2+} 与氧空位留于晶粒内部。

除上述控制减落的方法外，还可针对减落随温度变化的多峰特性，使减落峰远离应用温度，从而减小应用条件下的减落值。

第六节 低损耗、高稳定性软磁铁氧体的性能分析

在某些应用场合，如载波机中滤波器的电感线圈，不但要求小型化，更

重要的是要求软磁材料具有低损耗 ($\tan\delta/\mu_i$) 和高稳定性 (a_{11}/μ_i 和 DF 小)。这种要求促使了 MnZn 超优铁氧体的出现。本节将对超优铁氧体的性能进行分析, 从而得出选样配方与制造工艺的合理方案。

一、磁芯参数与有关物理参数的关系

表 3-1-8 列出了铁氧体磁芯线圈、材料的主要参数以及与此有关的物理参数。下面对它们的关系进行分析。

表 3-1-8 线圈参数, 磁特性与有关物理参数

| 线圈参数 | 材料参数 | 超优 MnZn 指标 | 有关物理参数 |
|---------|--|---------------------------------|--|
| 电感 | μ_i (100kHz) | 1000 ~ 2000 | K, λ , \bar{d} |
| 温度系数 | a_{11}/μ_i (-20 ~ 80°C) | $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ | $K \sim T, \theta_f$ |
| 品质因数 | $\tan\delta/\mu_i$ (100kHz) | $(0.8 \sim 1.2) \times 10^{-6}$ | $\rho, f_r, Q, \Delta d, P, \sigma(x) K$ |
| 非线性失真系数 | h/μ_i^2 (100kHz) | 35×10^{-6} | $\Delta d, P, \sigma(x) K$ |
| 减落系数 | D/μ_i ($10^{-5}/^\circ\text{C}$) | 2 | Fe^{2+}, C |

注: 当 $f = 800\text{Hz}$ 以及 $(N/l) \cdot I = 1\text{A}/\text{cm}$ 时, 磁滞系数 $h = 1.4 \times 10^3 \mu_{1a} (\text{cm}/\text{A})$ (N : 匝数, l : 线圈长度; I : 有效电流强度; a : 磁滞常数)。

(一) 表 3-1-8 的说明与分析

磁芯线圈的首要参数是电感。环形磁芯的电感只取决于匝数和材料的起始磁导率 μ_i 。如要求电感体积小, 则材料的 μ_i 要高。但 μ_i 与稳定性往往存在矛盾, 必须在保证电感量稳定可靠的前提下来尽量提高 μ_i 。在钱波机滤波器中, 由于 μ_i 的稳定性达不到要求, 只能采用开气隙的磁芯来提高其稳定性。这时要用有效磁导率 μ_σ 来代替 μ_i , μ_σ 的大小由 μ_i 和气隙长度决定。到底 μ_c 降到什么数值才满足要求, 关键决定于电感的稳定性。例如要求电感量的温度稳定性满足:

$$(\Delta L/L) \Delta T = (150 \pm 30) \times 10^{-6} \quad (-20 \sim +80^\circ\text{C})$$

若软磁铁氧体起始磁导率的温度系数为：

$$a_{\mu}/\mu_i = (0.5 \pm 0.10) \times 10^{-6} \quad (-20 \sim +80^{\circ}\text{C})$$

则 μ_{σ} 应调整到 300 才能满足上述要求。

一般说， μ_{σ} 比 μ_i 低得多，约为 200 ~ 300。若材料的 a_{μ}/μ_i 更小，当然把 μ_{σ} 调高些（通过调节气隙长度来改变 μ_{σ} 值）更好，目前最高的 μ_{σ} 约为 500。因此，在滤波器线圈磁芯中， μ_i 值虽只起间接作用，但却关系着 a_{μ}/μ_i 、DF 和 μ_{σ} ，一般要求 μ_i 为 1000 ~ 2000。影响 μ_i 值的物理参数主要是磁晶各向异性常数 K 和磁致冲缩系数 λ ，若二者越小，则 μ_i 就越大，在均匀晶粒情况下， μ_i 随平均晶粒直径 d 的增大而线性增加。

由上述已知：磁导率的比温度系数 a_{μ}/μ_i 和比减落系数 D/μ_i 比 μ_i 更重要。 a_{μ} 主要与磁晶各向异性的温度特性（即 $K \sim T$ ）及居里温度 θ_f 有关，此外也会受内应力的强烈影响。当 MnZn 材料成分变化时， $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰与居里温度 θ_f 的相对位置也发生变化。按常规情况说，随着 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰与居里温度 θ_f 之间距离的增大，凹曲范围增大，从而使 a_{μ} 具有所不希望的正值或负值，如图 3-1-70 所示。因此，为使 a_{μ} 小，应使处于应用温度范围内两边的两峰互相靠近且尽量平坦。

图 3-1-71 给出了应力对小环磁芯 $\mu_i \sim T$ 特性的影响。一般说，经过磨加工的磁芯，当 a_{μ} 要求较高时，须经 600℃ 左右热处理以消除应力。

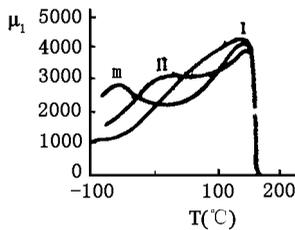


图 3-1-70 MnZn 材料 $\mu_i \sim T$ 曲线的凹曲程度与 I、II 峰距离之间的常规关系

通过离子扩散正品格中重新排列，会引起磁导率 μ_i 的减落，其大小主要决定于二价铁离子浓度及阳离子空位浓度。对 MnZn 材料，控制空位浓度是控制减落的有效措施。

对线圈品质因数起决定作用的材料降性是比损耗因子 $\tan\delta/\mu_i$ 。软磁铁氧体的损耗是由很多因素共同构成的，因而与很多物理参数有关。例如对涡流损耗，电阻率 ρ 起决定因素；对高频共振损耗，则与截止频率 f_r 的高低即共振磁谱的尾巴延伸至低频的高低有关；对后效损耗，则与粒子重新取向过程相关的激活能 Q 和峰值温度 T_p 有关，对磁滞损耗，决定于与回线面积相关的物理参数（见下）。

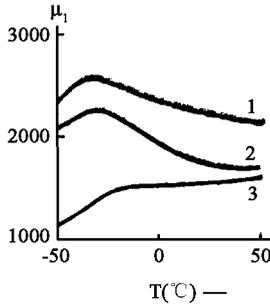


图 3-1-71 MnZn 材料 $\mu_i \sim T$ 曲线受应力的影响情况

1：烧结后未研磨； 2：一面研磨

3：两面都研磨（均为直径 9mm 环形磁芯）

标志线圈特性的另一重要参数是非线性失真系数。对它起决定作用的材料特性是比磁滞损耗 $\tan\delta_k/\mu_i$ 。这种损耗由不可逆磁化过程与可逆磁化过程相对贡献的大小来确定，一般希望不可逆磁化的贡献愈小愈好。与此相关的物理参数主要由晶粒显微结构来决定，即和晶粒尺寸分布 Δd ，气孔率 P ，内应力分布 $\sigma(x)$ 以及同 μ_i 有密切关系的参数（主要是磁晶各向异性常数 X ）有关。只有晶粒形状完整，晶粒较小而均匀，晶界较厚，气孔少，各向异性（ K 、应力）小的材料，才具有较低的磁滞损耗，从而非线性失真小。

（二）磁参数之间的关系与矛盾分析

本节将对低损耗、高稳定性材料各磁参数之间的关系与矛盾进行分析。其出发点是载波机滤波器磁芯线圈的具体要求，如表 3-1-8 所示。

图 3-1-72 示出了高纯度无掺杂的 MnZn 铁氧体性能达到最佳的成分

范围。在居里温度 θ_f 为 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 之间，随着 Fe_2O_3 从高于 50% 逐渐增加，将分别出现 D/μ_i 、 $\mu_{i\text{max}}$ 、 a_μ/μ_i 、 $\tan\delta/\mu_i$ 及 h/μ_i^2 的最佳成分区域。当 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 52\%$ 、 $\text{ZnO} \approx 22\%$ ，余为 MnO 的成分范围时， K_1 ， λ_s 可同时趋于零。如果我们在配方与工艺上按高 μ_i 材料的要求，制成品粒尺寸大，晶界整齐而薄、密度高、无另相和应力小的材料，必然可获得很高的 μ_i 值。但这样做的结果却不能同时得到低 $\tan\delta/\mu_i$ 和好的温度稳定性，这是因为高 μ_i 材料的晶界薄，涡流损耗较大。又由于晶粒大，壁移比例较大，高频共振损耗的影响也大。同时不可逆壁移也易出现，从而引起磁滞损耗上升。虽成分中 Fe_2O_3 含量不多， Fe^{2+} 较少，但后效损耗却往往较大。因为 Fe^{2+} 含量较少时，其激活能 Q 较高，出现后效损耗的峰值虽不大，但却从低温移向室温方向，反使室温时的后效损耗比多 Fe^{2+} 还严重，因此，高 μ_i 材料的损耗往往较大。因为高 μ_i 材料的 $K \sim T$ 补偿点 θ_c 位于室温附近，当无掺杂时，从室温到居里温度之间常因 $K \sim T$ 变化大使 $\mu_i \sim T$ 曲线陡峭，因而 a_μ/μ_i 较大（如图 3-1-40 所示）。故要求高 μ_i 是难于兼顾其它参数的。由于目前材料的稳定性尚不能直接满足应用要求，因而必须用开气隙的方法来提高稳定性。开隙后的 μ_σ 最高不过 500，所以对 μ_i 的要求在 $1000 \sim 2000$ 范围内已足够了，如图 3-1-72 中 $\mu_i = 2000$ 的两线所示，其范围已很大了，故 μ_i 易于满足要求，在 $\mu_i = 2000$ 的广泛区域内，若 Fe_2O_3 含量仅略高于 50% ，则 Fe^{2+} 不易出现，减落可敬到最小，但因无 $K_1 \sim T$ 补偿点 ρ_c ， a_μ 难于满足要求，如果 Fe_2O_3 含量较高，在 $54 \sim 56\%$ 时，比损耗系数很容易做到比较低，居里温度也较高，但减落往往因 Fe^{2+} 较多而较大，在 Fe_2O_3 为 $53 \sim 54\%$ 的区域内，可生成适量的 Fe^{2+} 补偿 K 来达到 $\mu_i \sim T$ 曲线较为平坦。此区域中由于居里温度远高于应用温度范围（ $-20 \sim 80^\circ\text{C}$ ），如果将 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰控制在略低于应用温度范围内出现，且温度区间不是很大时，便可得到比较合适的 $\mu_i \sim T$ 曲线来力求降低 a_μ/μ_i 。同时，由于 μ_i 要求不高，可把晶粒控制在 $5 \sim 6\mu\text{m}$ 而且做成均匀完整，无气孔和另相、应力小的材料。这样，当磁化时由于 $K_1 \rightarrow 0$ ，可逆壁移与畴转容易发生，而不可逆壁移则因晶粒较小而难于发生，磁滞损耗降低，后效损耗峰因铁含量较高而移向低温。涡流损

耗则因晶界电阻较大而减小。但仍存在问题，一是随 Fe_2O_3 含量增加， Fe^{2+} 增加，也容易使空位增加，减落不易很小，二是 Fe_2O_3 含量较多时，虽 $K_1 \rightarrow 0$ ，但如果晶界较薄，可逆畴转与壁移便均存在，这样就会发生畴壁共振使 f_r 较低从而高频共振损耗的影响较大。而且上述情况中的 a_μ/μ_i 仍需改进，以使 μ_σ 可取得更高些从而使电感体积缩小。因此，降低减落，增大磁化过程中的可逆畴转成分以进一步降低损耗（磁滞和低频共振损耗）以及改进 a_μ/μ_i 是需要继续努力的。由此可见，在没有掺杂的 MnZn 铁氧体系列中，各种参数想要达到最佳，原则上讲是很困难的。因此，除选择高纯原料、合理配方与工艺外，选择适当的添加剂种类与含量，以及采用特殊的热处理工艺，实现可逆畴转为主的磁化从而降低损耗和减落，是实现超优铁氧体必不可少的条件。

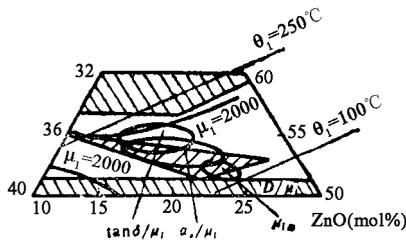


图 3-1-72 无掺杂 MnZn 铁氧体系列的最佳磁参数成分区

二、配方成分准确性对磁性能的影响

制造超优铁氧体要求所用高纯原料及添加剂必须准确，生成的材料其显微结构必须均匀，为达到上述目的在配方时必须把好以下几关：

(一) 原材料选择

制造超优 MnZn 铁氧体常采用共沉法原料，也可直接用高纯氧化物。共沉（氧化）法的反应方程为：



工作液均采用硫酸盐溶液或高纯金属铁、锰、锌按配方精确称量并溶于硫酸中（此法可克服成分偏离的缺点），沉淀剂有草酸铵，碳酸氢铵和氢氧化钠。前两者工艺稳定，后者成本低。共沉法生成的颗粒尺寸能控制在 $500 \sim 5000\text{\AA}$ 范围内，且颗粒分布曲线很尖锐，具有纯度高、成分准确、活性高的优点。更由于不需要陶瓷工艺那样长时间的机械混合（仅在掺杂时需要混合均匀）等工序，最终成分起伏可降至最低（例如 Fe_2O_3 偏差 $\leq 0.1\text{mol}\%$ ），使 a_μ/μ_i 可控制在 10% 以内（氧化物的 a_μ/μ_i 约 $\pm 30\%$ ）。

近年来国内外采用高纯氧化物原料，用一般陶瓷工艺并结合隔温热处理造成等导铁氧体材料（见图 3-1-73），也可达到超优 MnZn 铁氧体指标。

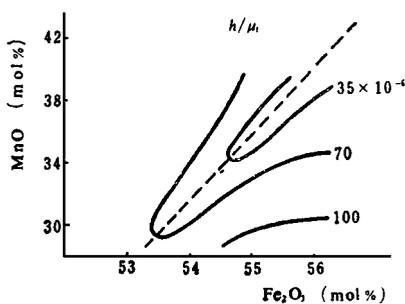


图 3-1-73 h/μ_i^2 与化学成分的关系

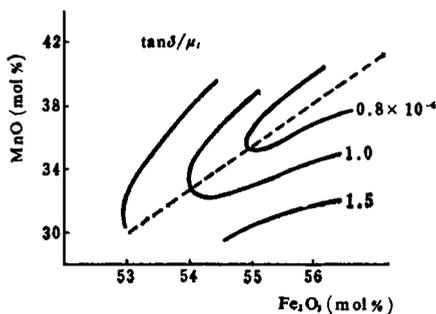


图 3-1-74 $\tan\delta/\mu_i$ 与化学成分的关系

(二) 配方条件

超优 MnZn 铁氧体地基本配方在 $0.54\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.36\text{MnO} \cdot 0.10\text{ZrO}$ 成分附近，各参数与成分关系如图 3-1-73 ~ 3-1-75 所示。

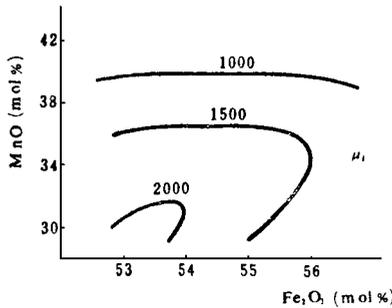


图 3-1-75 μ_i 与化学成分的关系

由图可知：在最佳工艺条件下， $\tan\delta/\mu_i$ 与 h/μ_i^2 随 Fe、Mn 含量的增加而下降，为获得小的 $\tan\delta/\mu_i$ 与小的 h/μ_i^2 ，相对高的 MnO 与 Fe_2O_3 含量是有利的。虽 μ_i 值在此损耗低时相对较低，但这并不是主要矛盾。需要指出：为减小电感磁芯的体积和线圈的铜损，较高的 μ_σ 是必要的。当 μ_σ 增高时，磁芯的损耗及电感量起伏（由于 h/μ_i^2 、 D/μ_i 和 a_μ/μ_i 也相应增加。所以，为了在保证性能稳定可靠的前提下减小磁芯体积，就必须改进 D/μ_i 、 h/μ_i^2 和 a_μ/μ_i 。其中，控制 a_μ/μ_i 是最重要的，也是最困难的问题，故是主要矛盾。

为使开气隙后 $\mu_\sigma = 300$ ，并使 $a_\mu/\mu_i = (0.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ （ $-20 \sim +80^\circ\text{C}$ ）以满足上述电感量稳定性要求〔即： $(\Delta L/L)/\Delta T = (150 \pm 50) \times 10^{-6}$ （ $-20 \sim +80^\circ\text{C}$ ）〕，从而使电感磁芯的体积仅为优铁氧体的 $1/3$ ，就必须在工艺过程中严格控制基本成分和添加剂的成分偏离以及烧结条件。定实用中添少量 Co_2O_3 （如 $0.15\text{wt}\%$ ），可在宽温范围内改善温度特性（属于 Co^{2+} ， Fe^{2+} 同时补偿）。

目前，采用常规陶瓷工艺来减小 a_μ/μ_i 的起伏以达到上述要求尚有困

难，因为氧化物的湿度影响称量的准确性及球磨会掺杂等因素会造成成分偏离和不均匀。图 3-1-76 表示基本成分 Fe_2O_3 的偏离对 a_μ/μ_i 的影响。需要满足上述 a_μ/μ_i 指标的 Fe_2O_3 含量是 53.93mol% 由图可知， Fe_2O_3 的偏离必须控制在 0.1mol% 以内（同样， MnO 的偏离必须控制在 0.15mol% 以内）。

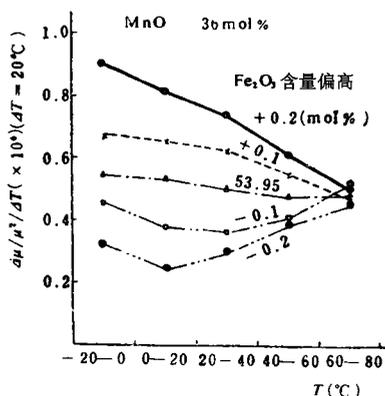


图 3-1-76 起始磁导率的温度系数 a_μ/μ_i 与 Fe_2O_3 含量偏离的关系
(在含 O_2 0.6% 的 N_2 中 1180°C 烧结 7 小时)

T. Akashi 等人用共沉法制备的 MnZn 铁氧体的基本配方为 $(\text{MnO})_{0.36} (\text{ZnO})_{0.10} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.54}$ ，加入适量的添加剂：0.06wt% CaO 、0.02wt% SiO_2 、0.15wt% Co_2O_3 和 2.0wt% SnO_2 ，并在 1180°C 含 O_2 0.6% 的 N_2 中保温 8 小时，然后按一定 $\text{Po}_2 \sim T$ 曲线降温，获得了性能全部合格的超优铁氧体。

(三) 添加剂对性能的提高

(1) 微量 CaO 与 SiO_2 的加入并在适当的低温（如 1180°C ）低氧压气氛（如含 O_2 0.6% 的 N_2 中烧结，烧成后的样品中的 Fe^{2+} 含量较多，因而阳离子空位浓度也就下降，导致减落变小，温度系数下降（ Fe^{2+} 补偿使 $\mu_i \sim T$ 曲线平坦）。同时晶界电阻率增大及晶粒细化，会导致 μ_i 下降，比损耗下降。但要注意：加硅后必须在适当的烧结条件下才能显示出优越性。

(2) 少量 SnO_2 (或 TiO_2) 及 Co_2O_3 的加入, 有三个好作用: ①补偿 K 使 $\mu_i \sim T$ 曲线趋于平坦从而改善 a_μ/μ_i , 这是主要作用, ②与 Fe^{2+} 联合造成 $K=0$, 使磁化以可逆畴转为主从而降低磁滞损耗, 改善非线性失真和降低 $\tan\delta/\mu_i$; (Ⅲ) SnO_2 或 TiO_2 可降低材料晶粒内部的空位数, 从而降低减落 D/μ_i 。

由上可知: 少量添加剂是实现超优指标的必要条件。

三、工艺条件对磁性能的影响

(一) 氧化物陶瓷工艺

用高纯氧化物制造超优铁氧体时, 需注意以下几个问题:

(1) MnZn 铁氧体配料球磨, ZrO 最先发生团聚, 影响均匀性。用电子探针分析微区成分的均匀性, 发现振动球磨 6 小时后 ZrO 开始团聚, 故球磨最佳时间应为 6 小时。球磨时间过长, 还会引入杂质和过量铁。

(2) MnZn 铁氧体预烧的临界约为温度 1020°C , 在此温度以下预烧, 尖晶石相的晶粒都很小 (200\AA 左右), 容易在烧结时得到高密度、低损耗的材料。若在临界温度以上预烧, 则生成的尖晶石相的晶粒大于 0.1μ , 从而使烧结密度和 μ_i 值都下降, 损耗增大。若提高烧结温度, 还容易出现不连续晶粒生长, 造成晶粒过大和不均匀, 严重影响磁性能。

(3) 烧结时的升温速度过快 (如 $400^\circ\text{C}/\text{小时}$ 以上), 会使产品密度不高、 μ_i 较低、 $\tan\delta$ 较大。这类产品的表面和内部常有许多“黑斑”(约占 $10 \sim 30\%$)。经扫描电镜观察, 发现“黑斑”大都不是气孔, 在其内部有不少小结晶体, 四周很不整齐, 可能是二次再结晶时, 晶粒生长不完善的产物。为了使晶粒均匀且尺寸在 $6\mu\text{m}$ 左右, 就应在其高温烧结前适当减慢升温速度, 并在 1150°C 左右进行适当的预保温 (1~2 小时), 这对提高 μQ 积有利。

(二) 共沉法粉料的工艺特点

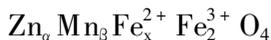
由共沉法得到的粉料，其尺寸在 $500 \sim 5000 \text{Å}$ 之间，主要部分在 $1000 \sim 2000 \text{Å}$ 范围内，外形是矩形截面的长方体，而不是球形。如共沉速率过快，则粉料表面比较粗糙。由于颗粒小，活性高，经差热分析，在 665°C 出现明显的放熟峰，这是 MnZn 铁氧体的形成温度，此温度提供了共沉粉料预烧的理论依据。因而共沉粉料的预烧温度应为 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ ，烧结温度也应比氧化物料低，常取在 1200°C 以下：

(三) 烧结条件

制造超优 MnZn 铁氧体材料，必须采用严格的气氛烧结法，最可靠的烧结条件应按既定的 $P_{\text{O}_2} \sim T$ 曲线进行。如采用真空充 N_2 烧结，在降温时分几个温区分段控制氧氛，再加上低温热处理（ 220°C 左右，60 小时）也可获得良好的磁性。

制造低损耗，高稳定性 MnZn 材料的气氛烧结法已广泛使用。如 Morineav 等人由实验得知，摩尔成分为 $50 \sim 54\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $20\text{a} \sim 40\% \text{MnO}$ ， $10 \sim 30\% \text{ZnO}$ 的尖晶石相区内的 $\log P_{\text{O}_2} = f(1/T)$ 直线具有大相同的斜率，并得出制备 MnZn 铁氧体平衡氧分压相图的方法，如图 3-1-77 和 3-1-78 所示。

对于化学成分为 a、b、c（分别代表 Fe_2O_3 、 MnO 、 ZnO 的 mol%），其化学式为：



可求得下列关系：

$$\alpha + \beta + x = 1$$

$$\beta = \frac{3b}{2a + b + c}$$

$$x = \frac{2(a - b - c)}{(2a + b + c)}$$

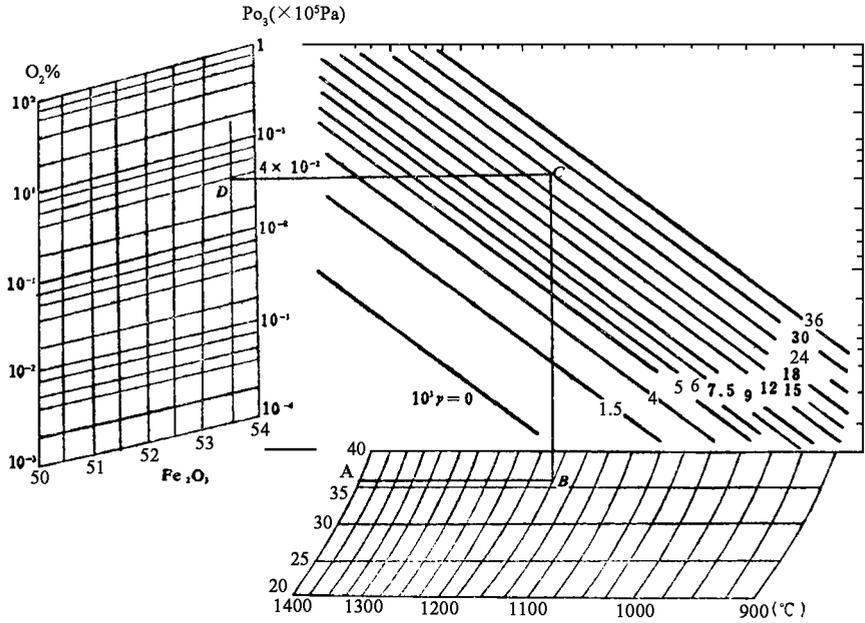


图 3-1-77 MnNn 铁氧体平衡氧分压相图

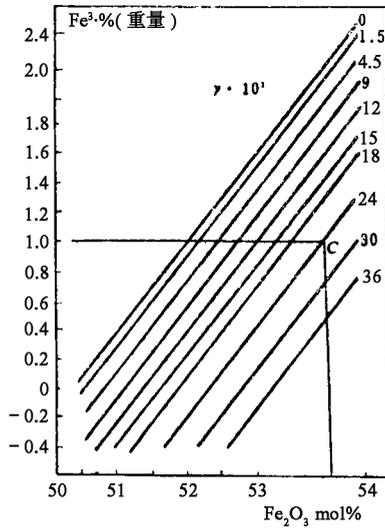
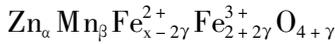


图 3-1-78 不同 γ 值时 Fe^{2+} 与 Fe_2O_3 的关系

如果其中的 Fe^{2+} 部分氧化成 Fe^{3+} ，化学式变为：



其中 γ 称为氧化度，为单相铁氧体中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的量值。

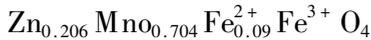
由上化学式可得：

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{2+} \text{ wt}\% &= (x - 2\gamma) \times \text{铁原子量} \times \frac{100}{M} \\ &= (x - 2\gamma) \times \frac{5585}{M} \end{aligned}$$

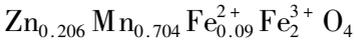
其中 M 为 $\text{Zn}_\alpha \text{Mn}_\beta \text{Fe}_{x-2\gamma}^{2+} \text{Fe}_{2+2\gamma}^{3+} \text{O}_{4+\gamma}$ 的分子量。

例：选择 MnZn 配方为 $0.535\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.36\text{MnO} \cdot 0.105\text{ZnO}$ 。

根据计算得化学式



如果其中的 Fe^{2+} 有 0.04g 氧化成 Fe^{3+} (氧化 $\gamma = 0.024$)，则化学式变为：



$$\text{分子量} = 233.25654$$

$$\text{所以 } \text{Fe}_2 \text{ wt}\% = \frac{0.042 \times 5585}{233.25654} \approx 1.0$$

我们希望铁氧体内的 Fe^{2+} 重最在 1.0% ，为此可从图 4.c68 中的 $\text{MnO} = 36\text{mol}\%$ 的成分坐标画一条平行于温度轴的直线 AB ， B 点代表烧结温度为 1150°C 。由 B 点出发，做垂直于温度轴的直线 BC ， C 点为直线与 $\gamma = 24 \times 10^{-3}$ 斜线的交点。再画一条平行于温度轴的直线 CD ， D 点为直线与 Fe_2O_3 成分轴的交点。由纵坐标上读出含氧量为 4% (或氧分压为 $4 \times 10^3 \text{Pa}$)。在降温时，对应不同温度而保持 $\gamma = 24 \times 10^{-3}$ 不变，再求出对应的含氧量 (逐渐降低) 即可。

四、等导铁氧体与稳定化叵明伐铁氧体

在图 3-1-72 中画出了“等导铁氧体”与“叵明伐铁氧体”两个区域。等导区域铁含量较低，叵明伐区蛾铁含址较高。但两者存在一个共同点，即各有一个磁晶各向异性为零的成分线，由于 $K_1 \approx 0$ ，当品粒尺寸较小而均匀时，可逆畴转与壁移磁化容易产生，不可逆壁移较难出现，因而容易实现磁

滞损耗为最低的要求，故在等导区域出现狭长而倾斜的等磁导率型回线，而在回明伐区域出现蜂腰型回线，如图 3-1-79 所示。



图 3-1-79 低损耗 MnZn 铁氧体的磁滞回线
(a) 等导型 ; (b) 回明伐型

如果采用高纯原料与合理的气氛烧结工艺，可在两区域获得较好的低损耗高稳定性 MnZn 材料。如果再采用较长的低温热处理（回明伐处理）可进一步提高性能，甚至达到超优指标，如表 3-1-9 所示。

表 3-1-9 三种 MnZn（超优、稳定化回明伐与一般等导铁氧体）材料的性能

| 材 料 | μ_i | $\tan\delta/\mu_i (\times 10^{-6})$ (100kHz) | $h/\mu_i (\times 10^{-6})$ (100kHz) | $\alpha_r/\mu_i (\times 10^{-6})$ (K^{-1}) | D/μ_i ($\times 10^{-6}$) |
|-----------|---------|---|--|---|-----------------------------------|
| 超优铁氧体 | 1000 | 0.8 | 0.05 | 0.3 ± 0.05 | 2 |
| 稳定化回明伐铁氧体 | 500 | 0.3 | 0.03 | 0.3 | 2.5 |
| 一般等导铁氧体 | 2000 | < 2.5 | < 0.4 | 0.7 ~ 0.9 | 2 |

注：磁滞系数 h 的单位为 cm/mA ，与前表不同。

我们知道：回明伐效应是由叠加在正常立方各向异性上的单轴各向异性形成的。选在回明仕成分区的 MnZn 材料，当从烧结温度向居里度以下缓慢冷却时，由于在居里温度以下存在自发磁化，材料中年单轴性强的离子 (Fe^{2+} 以及掺加的 Co^{2+}) 将向低能态扩散，从而造成畴壁“冻结”，减小不可逆磁化成分从而降低损耗，也降低磁导率和减落。仅采用缓慢冷却而出现的“自发”回明伐效应（可观察到蜂腰型回磁），常具有较强的不稳定性，不适合于应用要求。如在成分中适量掺钴并在略低于居里温度下作长期回明

伐处理，则可能获得稳定化巨明伐材料，性能如表 3-1-9 中所示。

若希望将等导区域的材料性能提高到超优指标，一方面可通过加锡（或钛），钴以加宽晶界厚度和改善温度特性，实现 $K_1 \approx 0$ 条件下的可逆畴转为主的磁化，从而降低磁滞损耗，另一方面可采用刚好在居里温度之下作长期（例如 80~100 小时）的低温热处理，这种处理仍为巨明伐处理，可进一步“冻结”畴壁，实现可逆畴转磁化，进一步降低磁滞损耗、减落和比损耗系数（虽 μ_i 也有下降），提高 f_1 ，图 3-1-80 示出了热处理对这种材料的复数磁导率的影响，曲线 1 是磁导率为 1200 的样品在烧结后没有进行热处理的情况，曲线 2 是成分相同， μ_i 原为 200），经几天的 200℃ 的热处理以后的情况，此材料的磁滞回线略呈蜂腰型，磁导率 μ_i 也降为 1200，其磁谱明显地表现为共振型，直到 3 MHz 以前，其损耗都比未处理样品低得多，由此可达超优指标。

上述材料掺 Co，一方面为巨明伐处理所必需，另一方面又对 $\mu_i \sim T$ 曲线有利。掺 Co 可使 $\mu_i \sim T$ 曲线 II 峰向低温移动，而损耗最小值却不同向向低温移动，故在室温时的损耗值很小。

采用巨明伐处理过的上述材料有一个缺点，即经不起强场和机械冲击等的干扰。当巨明伐状态受到破坏时磁滞系数升高约一个数量级，温度系数发生变化，减落系数也显著地高于一般等导铁氧体。正是这一缺点妨碍着上述两种材料的更广泛的应用。

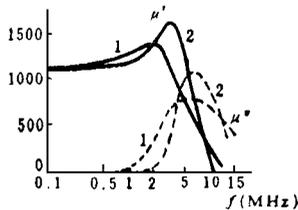


图 3-1-80 热处理对 MnZn 材料复数磁率导的影响

1：未处理；2：200℃处理几天

第二章

软磁材料的原子槽模型

第一节 SLATER - PAULING 曲线

对于氧化物而言，离子的电子状态是类原子型的，并且 Hund 规则为确定离子磁矩提供了一个很好的起点。这样，氧化物的磁矩就可以由离子的价态、位置的选择，和离子磁矩的简单相加等的知识来确定。重要的是要了解金属（如 Fe 或 Ni）的电子结构与其磁性之间的关系。这将为理解 Fe, Co, Ni 相互形成合金以及与其他物种形成合金的磁性的结论奠定基础。

对于 20 世纪 30 年代的物理学家来说，一种最具启发性的数据就是 3d 金属和合金中磁矩随组成十分规则的变化（见图 3-2-1）。这种变化被称为 Slater - Pauling 曲线，这是缘于这两位科学家 John Slater 和 Linus Pauling 对曲线解释所做的贡献。首先应该注意到，每个过渡金属（T）原子的平均磁矩 μ_m （用 Bohr 磁子表示时，或合金组成关系的 Slater - Pauling 曲线 n_B (μ_m/μ_B)），对于 Fe, Co 和 Ni 分别为 2.2, 1.7 和 $0.6\mu_B$ 。更进一步， $Fe_{50}Ni_{50}$ 的 n_B 值非常接近于 Co 的 n_B 值，并且两者都有相同的平均原子序数， $Z = 27$ ，或平均价电子数， $n_v \approx 9$ 。从较低电子浓度的 Cu ($Z = 29$) 观察可以看到， n_B 从 Ni 中含 Cu 为零到含 Cu60% 几乎线性地增加：直至最大值右边的

数据 $\Theta_{n_B}/\Theta_Z \approx -1$ 。对于覆盖大多数 FCC 和 HCP 合金范围 ($n_B > 8.6$) 的 FeNi, FeCo 和 CoNi 合金这种变化也是成立的。对 BCC 金属和合金, 平均电子浓度 $Z = 26.5$ 电子/原子, 磁子数 n_B 达到最大值, 大约为 $2.5\mu_B$ ($n_d = 7.5$, 假定每个原子中一个 $4s$ 电子)。用过渡金属磁性的刚性能带模型就可以对这种 d 状态 $3/4$ 充满和峰右侧的均匀斜率给出一个简单的解释。

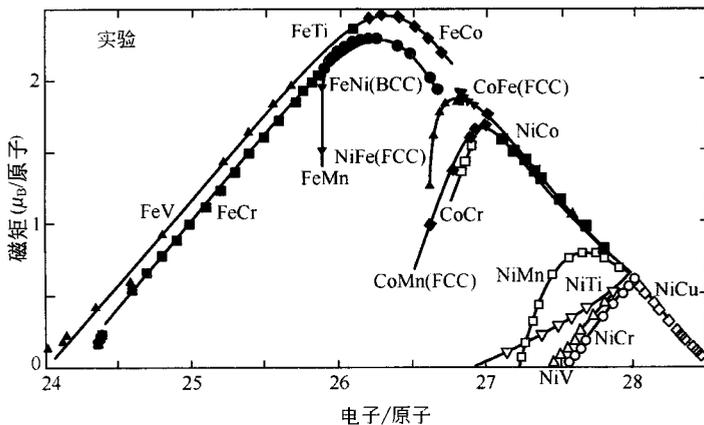


图 3-2-1 揭示金属合金中单位原子上磁矩 (用 Bohr 磁子表示) 与价电子浓度

图 3-2-1 中所给出的元素和合金的磁矩可以通过能带结构计算来准确的确定 (铁和镍的电子结构将在 5.4 节中回顾)。通过考虑更简单的代表价电子状态密度的能带模型就可以认识产生上述规则行为的与电子状态有关的物理存在是什么。为洞察 Slater - Pauling 曲线后的物理学, 下面三个概念是需要被了解的。

(1) 图 3-2-2 (a) 说明了当原子结合成固体时进入能带的原子能级熟知的宽化 (在这种情况下主要考虑 $4s$ 和 $3d$ 状态)。请注意, 更接近原子核的 $l=0$ ($4s$) 原子状态比 $l \neq 0$ ($3d$) 状态具有更低的能量。但 $l=0$ 状态同样比 $l \neq 0$ 状态更加杂散远离原子核, 因此当原子间距减小时它们同样与邻近原子发生更多的作用 (成键)。由于这个原因, 处于较低位的 $4s$ 能级比 $3d$ 能级在更远的原子间距处便开始宽化成能带。处在给定能带较低一半中的状态主要是成键状态, 其波函数在两个原子位置之间具有大的幅值。处于能带上半部分的状态则主要是反键的, 其特征是在原子位置间有

一个节面；因而波函数被推回到原子位置上并且更加定域化。在平衡原子间距处，态密度 Z (正) [状态/(eV)(原子)] 可表示成图 3-2-2 (b) 中那样。图中描述了一个宽的类自由电子的能带 (Z 以 $E^{1/2}$ 形式出现) 和一个窄的高态密度的 d 能带。这些曲线下方的面积， $\int Z$ (正) dE (单位为状态原子)，一定为 2 至 10 的比率。由于在这种图中 (或许模拟 3d 电子浓度随合金化变化) E_F 可以出现在不同的位置，因此 d 电子数的变化就会远大于 s 电子数的变化。这一点对于磁性具有十分重要的意义，这是因为 d 状态在磁性中起着主要作用；

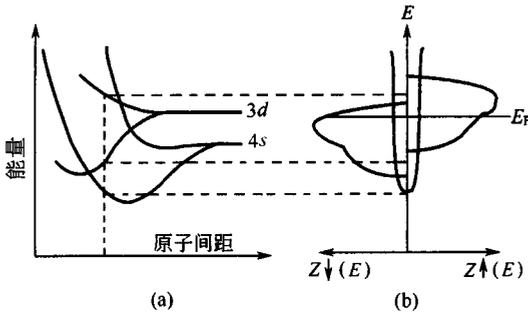


图 3-2-2

- (a) 大原子间隔的原子 4s 和 3d 状态向较小原子间隔的能带的演化 (当 4s 电子产生的净斥力 $-\Theta E/\Theta r$ 刚好抵消了来自 3d 电子的净吸引力间隔为 r_0)；
- (b) 4s 和 3d 分裂的态密度 (反映了自旋交换在一个方向上从尤)

(2) 其次，请回顾 Weiss 用以解释铁磁性的强内部有效场 $H_E = \lambda M$ 的假说。量子力学告诉我们，这实际上是一种发生在波函数遵守 Pauli 不相容原理的体系中的 Coulomb 相互作用。这种原子间交换相互作用要求 d 能带自旋向上和自旋向下部分彼此相对移动如图 3-2-2 (b) 所示。由于传导电子基本上是自由的，因此仅有很小的交换分裂并且导带的自旋向上和自旋向下数目几乎相同。一种理解金属中原子间磁交换的最简单的方法就是将其看做是原子 Hund 第一规则的遗迹：电子首先以平行自旋填充 (在有电子填充的) 简并状态。这就使电子的 Coulomb 排斥最小化，因为电子占据了具有最小空间重叠的不同轨道状态。但是，在能带中的不同状态显然不是简并的，

将所有电子放入自旋向上能带中以满足 Hund 规则要消耗明显的能量。当能带中的状态分布在一个较宽的能量范围内，即，当 $Z(E)$ 小时，能量消耗会更大。交换能量的节余， J （使自旋亚能带彼此相对移动因而有利于平行自旋），和正比于 $1/Z(E)$ 的动能损失（有利于自旋成对）之间的竞争可定量地表示为体系中磁性出现的 Stoner 判据，这里能带图适用于：

$$J(E_F) Z(E_F) > 1 \quad (3-2-1)$$

有强交换积分和在 E_F 处有高态密度的体系有利于铁磁性；

(3) 最后，这个能带图必须反映这样一个事实，即两个原子间的成键状态有利于成对的反平行的自旋（对每个原子的合理假设）而反键状态则有利于平行自旋。现在我们可以理解为什么在 3d 系列的前半部分元素中—V, Cr, Mn (E_F 处在 d 能带的成键部分)—观察到反铁磁性而在后半部分元素中—Fe, Co, Ni (E_F 处在 d 能带的反键部分) 观察到铁磁性。窄的 d 能带 [大 $Z(E_F)$ 值, 更多的类原子状态] 有利于磁性；成键减弱了磁性；尽管在一个真实的类自由电子 [低 $Z(E_F)$ s 能带] 金属中铁磁性是可能的，但可能性不大。（一种均质的电子气体在低密度时确实呈现出铁磁性倾向。其原因是，动能随密度降低的下降速度远快于交换相互作用。在金属中没有看到这种铁磁性，因为它们的电子密度太大之故。）

在含有过渡金属物种的合金中，部分占据的价电子轨道（即，近 E_F 的）所形成的共价键通常包含磁性状态。如果包含有 3d 状态，由于共价成键它们将变得更加离域。这种离域导致了 d 特征的丧失，因此弱化了原子内交换 $I(E_F)$ 并抑制了 $D(E_F)$ ；这两种效应减弱了磁矩的形成 [方程 (3-2-1)]。如果在金属中形成一个极性键（并且极性键可以在 d 轨道间形成），传导电子 (s) 将重新分布以屏蔽成键电荷转移并保持一定程度的局部电荷中性。被屏蔽的极性键仍然对合金的化学稳定性有贡献。然而，只有当一个所涉及的轨道（如一个 3d 轨道）对磁性有贡献时，它才会影响磁性。

例 为了阐述上述 2, 3 段中所描述的相互作用电子的效应，在此举一个定量的例子来说明反对称波函数对磁交换的意义。平均值（期望值）必须以两个粒子间距的平方来计算 $\langle (r_1 - r_2)^2 \rangle$ ，它反映了两个电子间的斥力。电子对的空间波函数可以用下式给出，

$$\Psi = \phi_a^{(1)}\phi_b^{(2)} \pm \phi_a^{(2)}\phi_b^{(1)} \quad (3-2-2)$$

+ 和 - 分别适用于对称和反对称空间状态。单个颗粒波函数的正交性， $\int \phi_1 \phi_2 dv = 0$ ，意味着：

$$(\gamma_1 - \gamma_2)^2 = \gamma_a^2 + \gamma_b^2 - 2\gamma_a \cdot \gamma_b \pm |(\alpha\gamma|b)|^2 \quad (3-2-3)$$

其中

$$\gamma_n^2 = \int \phi_n^* \gamma^2 \phi_n dv \quad (3-2-4a)$$

$$\gamma_n = \int \phi_n^* \gamma \phi_n dv \quad (3-2-4b)$$

$$(\alpha\gamma|b) = \int \phi_a^* \gamma \phi_b dv \quad (3-2-4c)$$

方程(3-2-3)边前三项是 Coulomb 积分 [方程(3-2-4)]，第四项包含两个状态 a 和 b 间的跃迁或交换积分 [方程(3-2-4c)]，并且符号的改变取决于波函数是对称的 [赋予较小的 $\langle (r_1 - r_2)^2 \rangle$ ，即，两个粒子相互吸引] 者反对称的 [赋予较大的 $\langle (r_1 - r_2)^2 \rangle$ ，对 ϕ_a 粒子是排斥的]。换句话说讲，平均看来处于空间对称轨道 ϕ_s 中的两个电子（带有反对称自旋函数）相互之间较处于反对称轨道 ϕ_a 中的两个电子（带有对称自旋函数）更为靠近。这些吸引和排斥交换力是真实存在的并且可加到类似荷电粒子的经典排斥力中。它们来自 Pauli 不相容原理和 Fermi - Dirac 统计，因此，是量子力学独有的。

对于金属磁性而言，这个例子意味着在相互作用的电子中存在着一种交换作用并且反键状态更有助于磁矩的形成。对于空间对称的成键波函数，方程(3-2-3)指出电子更可能在其相互的附近被发现，因此 Pauli 不相容原理迫使它们进入相反的自旋状态。对于空间反对称的波函数，平均而言电子分开距离较大并且平行自旋能量消耗最小。这些概念为理解金属和共价固体中的磁性建立了一个良好的基础。

图 3-2-3 示意性地总结了相互作用电子的交换作用对原子间距的相关性。它通常被称为 Bethe - Slater 曲线，显示了有利于铁磁性和反铁磁性磁耦合的区域。Pauli 不相容原理要求相互紧密靠近的电子（在相同的空间坐标中）具有相反的自旋（反铁磁性）。当电子共享同一波函数但被限定在分隔的空间区域时，材料中电子的平行自旋是有利的；也就是说，波函数在对

应的电子位置处有一节面。这就描述了固体中的一个反键波函数。事实上，与近空能带相反，通常在 $> \frac{1}{2}$ 充满的能带（反键状态）中观察到铁磁性，尽管 Hund 规则在以上两种情况下都有利于等同原子内的平行自旋。最后，在较大间距时，可以忽略静电相互作用并且平行和反平行自旋排列的能量差消失，因此没有了交换作用。

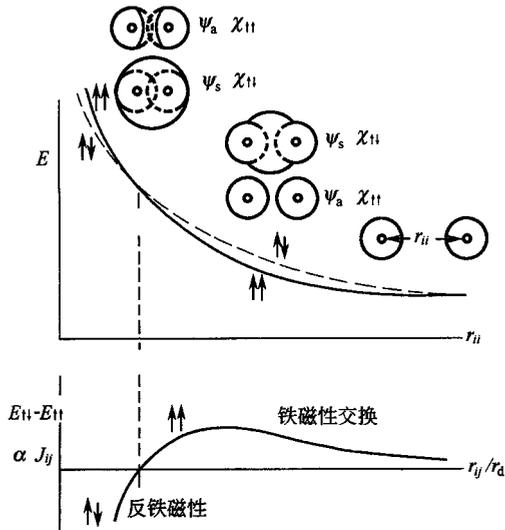


图 3-2-3 空间对称和反对称波函数的能量与原子间距 r_{ij} 的相关性
(上) 与能量差随对 d-电子半径归一化的原子间距 r_{ij} 的变化 (下)

这样，一个简单的能带模型，在反键状态的交换分裂和对铁磁性倾向的识别，为 Fe, Co 和 Ni 的铁磁性提供了一个简单的基础。现在这个模型已被推广到磁性合金中。

图 2-3-4 所示的简单，能带，模型说明了金属 Fe 和 Ni 铁磁性的某些重要差别。Fe 含有 8 个价电子分布在 3d 和 4s 状态；Ni 则有个 10 价电子。迁移和其他测量结果表明 Fe 中含有略小于 1 个的电子 ($4s^{0.95}$)，可以合理地称为自由电子或巡回电子；剩余的 7.05 个占据更加定域化的 3d 能带。因此在每个自旋亚能带中单位原子上 d 电子数目为：

$$N_d^+ + N_d^- = 7.05 \quad (3-2-5)$$

观察到的磁矩 $2.2\mu_B/\text{Fe}$ 告诉我们，

$$N_d^+ + N_d^- = 2.2 \quad (3-2-6)$$

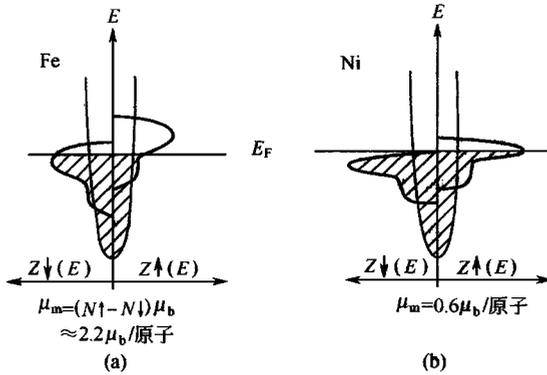


图 3-2-4 Fe 和 Ni 态密度比较 Ni 的 d 能带较窄并且 Fermi 能级更靠近 Ni d 能带顶部

对 N_d^+ 和 N_d^- 求解的结果指出，7.05 个 3d 电子中 4.62 个电子处于向上的 3d 能带，2.42 个电子处在向下 3d 能带。也就是说，两个 3d 亚能带都是部分占据的 [见图 3-2-4]。

另一方面，Ni 具有 0.6 个自由电子 ($4s^{0.6}$) 和 $3d^{9.4}$ 。其磁矩 $0.6\mu_B/\text{atom}$ 告诉我们，3d 向上的能带是充满的而 3d 向下的能带填充有 4.4 个电子或 0.6 个空隙，这样就造成了净自旋的不平衡 [图 3-2-4 (b)]。

交换分裂能小于 E_F 与 d 能带顶部能量 K_d 之间能量差的金属，如铁，被称为弱铁磁体。按照定义，它们在少半和多半自旋能带中均有空穴。它们出现在 Slater - Pauling 曲线峰值的左边。交换分裂大于 $E_d - E_F$ 的金属，如镍，被称为强铁磁体。按照定义它们仅在 3d 能带的少半自旋中有空穴。它们出现在 Slater - Pauling 曲线峰值的右边。

第二节 刚性能带模型

理性质的模型是刚性能带模型。它假定随着原子序数的变化 s 和 d 能带的形状是刚性的。这样按照存在的电子数简单地上下移动图 3-2-4 能带中钉正,就可简化对不同合金行为的模拟。刚性能带模型的这个前提是不正确的。但无论怎样,这个模型可以解释在合金化中所观察到的一些物理性质的变化趋势,因此,它可用作定性讨论合金化效应的一个合适的起点。

刚性能带模型对合金的电子结构做了许多简化的假设。上面所说的刚性能带模型的假设有许多推论。它意味着合金化所涉及的物种(如, A 和 B)足够的相似以至于金属 A 或 B 周期性的势能变化只受到其他物种的微弱干扰。此外,不论它们的轨道角动量如何,假定随着合金组成的变化所有价电子状态彼此保持在相同的能量。那么 A 和 B 不同电子数的惟一效应是将 Fermi 能级相对于状态的刚性能带移动。以后我们将会看到, BCCFe 和 FCCNi 的态密度形状是完全不同的并且常常被表征为图 3-2-5 所示的那样。因此,人们可以吃惊的发现任何观察都可以用一个模型来说明,这个模型假定各种过渡金属和合金都可以用图 3-2-5 右边所描述的一般的简单态密度来表示。事实上,磁矩变化仅仅取决于两个自旋 d 能带中已占或未占状态的数目,而与 $Z(E)$ 的形状或 E_F 处的态密度无关。其他的金属性质,如磁化率、比热和由自旋—轨道相互作用引起的现象(在 E_F 处正比于 L_z),对态密度曲线的形状是敏感的。

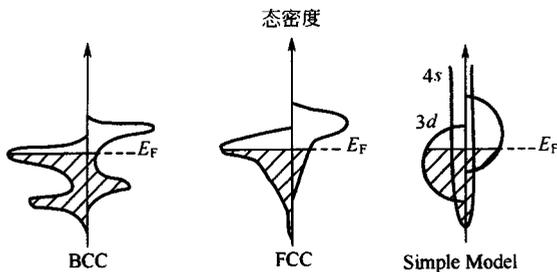


图 3-2-5 带有能量分别适合于 Fe 和 Ni Fermi 能级的 FCC 和 BCC 金属自旋分辨态密度的示意图(右图是一个简化的过渡金属态密度模型)

作为刚性能带模型推广到合金的一个实例,让我们考虑 Ni 取代部分铁的情况: $Fe_{1-x}Ni_x$ (现在忽略在纯态时 Ni 为 FCC 而 Fe 为 BCC 的事实)。合

金的价电子电荷密度为 $n_v = 8(1-x) + 10x$ ，因此当 Ni 浓度增加时，就会看到 Fermi 能级穿过图 3-2-6 所示刚性的未移动的能带结构向上移动。

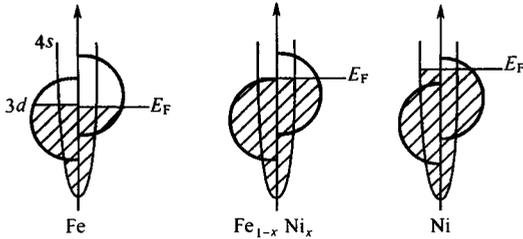


图 3-2-6 适合于铁（左），镍（右）和铁-镍合金（中）的简化价电子能带图

合金中单位原子上的磁矩 μ_m 由自旋的不平衡得到， $\mu_m = (n^\uparrow - n^\downarrow) \mu_B$ ，式中 n^\uparrow 和 n^\downarrow 分别是能带中自旋向上和自旋向下的数目。在过渡金属合金中净自旋不平衡主要归因于 d 电子（原子实电子和 s 电子不像 d 电子那样强烈极化）。这样，

$$\mu_m \approx (n_d^\uparrow - n_d^\downarrow) \mu_B \quad (3-2-7)$$

式中， n_d^\uparrow 是 d 亚能带集居数。通常， n_d^\uparrow 和 n_d^\downarrow 都可以随合金化而变化。然而，当 Fermi 能级处于自旋向上带顶部上方时（这种合金被称为强铁磁体，如图 3-2-6 右边所示），就可以简单地计算出单位原子上的磁矩。对于这种强铁磁体而言， $n_d^\uparrow = 5$ ，这样从式（3-2-7）就可以得到 $\mu_m = (5 - n_d^\downarrow) \mu_B$ 。由于 $n_d^\uparrow = n_d - 5$ ，式中 $n_d = n_{\downarrow d} + n_d^\uparrow$ ，因此就可得到，

$$\mu_m = (10 - n_d) \mu_B \quad (3-2-8)$$

对于强铁磁体，这个关系式是一条斜率为 -1 的直线，它恰当地描述了 Slater-Pauling 曲线右边的数据。（前已假定占据非磁性 4s 状态的价电子数目不随组成而变化）。方程（3-2-8）解释了钴平均磁矩为什么很接近 NiFe 磁矩的原因，两者有相同的价电子浓度因而有大致相同的 n_d 值。更进一步，这个模型解释了在 3d 合金中所观察到的非整数的平均磁矩。同样，也可以证明对于 BCC 合金而言，Slater-Pauling 曲线的峰值在 $2.5\mu_B$ ，这是因为当 Fermi 能级正好与最接近 BCC 少半（minority）自旋能带中心附近的态密度极小值一致（见图 3-2-5）并且多半（majority）3d 能带被填满（ $n_d =$

7.5) 时, Fermi 能级是稳定的。当 d 电子浓度低于 7.5 时, 多半和少半状态都是空的, 并且 μ_m 随 n_d 的减小而减小。当两个自旋亚能带都有空状态时, 合金被称为弱铁磁体。

我们可以很容易地导出通常在文献中所看到的方程 (3-2-8) 的另一个形式。合金 $A_{1-x}B_x$ 中 d 电子的数目由下式给出:

$$n_d^{\text{alloy}} = (1-x)n_d^A + xn_d^B$$

如果物种 B 和 A 的原子序数之差为 ΔZ , 则 $n_d^B \approx n_d^A + \Delta Z$ 。这样

$$n_d^{\text{alloy}} \approx (1-x)n_d^A + x(n_d^A + \Delta Z) = n_d^A + x\Delta Z$$

用这一结果替代方程 (3-2-8) 中 n_d 时, 就可以得到合金的磁矩,

$$\mu_m^{\text{alloy}} = (10 - n_d^A - x\Delta Z)\mu_B$$

或注意到 $10 - n_d^A = \mu_{\text{host}}$ 时, $\mu_{\text{host}} - x\Delta Z\mu_B$ (3-2-9)

这个方程表明, 在强铁磁体合金 $A_{1-x}B_x$ 中平均每个原子磁矩与基质 (host) 单位原子上磁矩的差正比于 B 相对于 A 的原子序数之差。刚性能带模型不能用于弱铁磁体合金, 这是因为, 如果那样的话, 很难确定杂质电子进入到哪一个能带。

只对较弱地干扰基质周期性势能 ($|\Delta Z| \approx 1$) 的低浓度杂质 ($c \leq 1$) 才可以得到刚性能带近似。无论怎样, 这个模型在很宽的浓度范围内对强铁磁性合金中 μ_m 的组成相关性提供了一个简单的解释。例如, 在 Ni 中, 添加少量 Fe 或 Co (ΔZ 分别为 -2 和 -1) 就会增加磁矩 (见图 3-2-1)。但将 Mn, Cr, V 加入到 Co 或 Ni 中, 因为 $|\Delta Z| \geq 2$ 刚性能带近似就会失效。图 3-2-1 中给出了许多这种替代即使在 $\Delta Z < 0$ 的情况下也会减小平均磁矩的例子。

刚性能带模型是异想天开的, 这是因为大多数合金态密度曲线的能带结构和形状确实随合金组成如图 5-5 所示变化。另外一个与刚性能带模型有关的问题是原子磁矩是由中子散射数据得到的, 合金中不同物种的中子散射是不同的, 而在某些情况下磁矩在一个相当大的组成范围内与组成变化无关。图 3-2-7 从各种渠道收集了 3d 合金的位置分辨磁矩。请注意, 将 Co 合金化到 BCCFe 中, Fe 的磁矩明显增加而 Co 的磁矩则保持恒定在 $1.7\mu_B$ 左右。例如, 用磁强计测定得到的这些合金的平均磁矩仅仅是其不同组成元

素磁矩的线性组合。

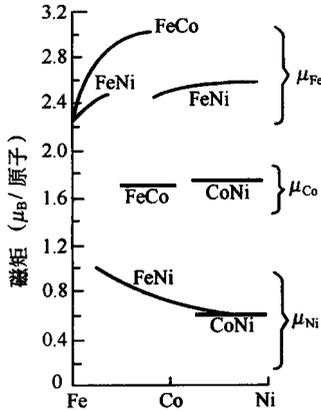


图 3-2-7 用中子散射测得的 FeNi, FeCo 和 CoNi 合金中 Fe, Co, Ni 位置处的定域磁矩

刚性能带模型的另一个不足是，事实上实验观察到的单位原子上传导电子的数目是沿着 Slater - Pauling 曲线而变化的。例如，对于 Ni, Fe 和 3d 周期中处于 Fe 左边元素的 4s 电子数分别约为 0.6, 0.95 和 1.0。这样，过渡系从左到右的 3d 状态相对于 4s 导带状态必定更为稳定 (Ni 原子实势能更强于 Fe 的)。后 T 物种 3d 能带得到的稳定性使得它们更像原子并且更加定域化，因此其较前 T 物种呈现出更高的态密度。这种能带结构中不同特征的相对移动不能被刚性能带模型解释，如果这一点能被解释的话，那么将会产生一个更好的模型。当涉及的原子序数明显不同，即 $|\Delta Z| > 2$ ，能带移动效应应是最为重要的。与合金中不同物种相关的能带特征的相对能量在低浓度合金极限下可以用虚拟束缚态模型描述，而在高浓度合金束缚下可用分裂能带模型描述。下面我们来讨论这两个模型。

第三节 虚拟束缚状态和分裂能带模型

或许有人会问：既然 3d 波函数比 4s 状态更加定域化和更加类原子，为

什么 3d 状态会出现在比 4s 导带底部更高的能量处？其答案就在 Schrödinger 方程径向部分的势能形式中。对原子势能 $-Ze/(4\pi\epsilon_0 r)$ 的轨道贡献， $+h^2 l(l+1)/2mr^2$ ，是一个旋转动能（与离心力有关），把一个没有这种动能时的束缚态能量提高到固体 muffin tin 势能以上。当这种现象发生时，这种状态被称为虚拟束缚态（VBS）。在纯过渡金属中的 3d 状态是虚拟束缚的；其含义是它位于连续导带电子状态 muffin tin 零以上，但它的幅值在整个原子位置上提高了；它可以被看做是周期性定域的，尽管严格讲它是一种散射共振。如果它是一个束缚态，它应有 $\langle L^2 \rangle = 0$ 。这种效应同样也可以用 3d 和 4s 波函数的形式来合理地处理。前者径向地集中在一个围绕原子核的相对窄的壳层内，因而具有一个定义得相当好的能量范围，在这个范围内可以找到它们；后者可以在一个更大的 r 值范围内找到，这个范围使得它们具有的能量从低于 3d 能量到高于 3d 能量。

杂质中 VBS 的含义是，类似于 3d 状态，但仅在杂质位置处具有峰值振幅；也就是说，它打破了基质势能的周期性。图 3-2-8 (a) 给出了势能和 VBS 的示意图，图 3-2-8 (b) 描述了一个真实束缚杂质状态和一个 VBS（VBS 可能低于或高于 E_F ）的态密度。Friedel（1958）提出这些概念并将其用于解释含有低浓度磁性物种的磁性合金的许多物理性能。

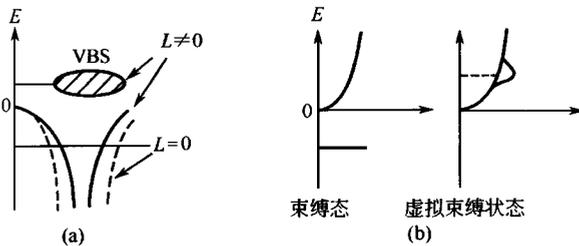


图 3-2-8 在“muffin tin”势能以上被其角动量虚拟束缚的一个状态的示意图 (a) 与一个 VBS 对一个没有虚拟束缚自由电子 DOS 的效应 (b)

Friedel 的 VBS 模型在说明含有轻过渡金属溶质 ($\Delta Z < -2$) 的 Co-基或 Ni-基合金磁矩急剧降低时非常有用。根据这个模型一个五重简并的 3d 虚拟束缚态定域于杂质附近，由于其相斥的势能而被提高到 3d 能带以外。这个 VBS 被交换分裂成自旋向上和自旋向下两种状态。如果多半自旋的

VBS 保持在 Fermi 能级以下, 那么磁性溶质影响电子性质仅仅由于它的 $3d^{\uparrow}$ 集居数相对于基质的差值 [如方程 (3-2-7) 和方程 (3-2-9) 所示], 只要 n_d^{\downarrow} 因杂质而减少, 磁矩就会增大。如果杂质的势能足以把多半自旋 VBS 排斥移动到 Fermi 能级以上, 方程 (3-2-9), 就必须修改。每个杂质原子上五个 $3d$ 电子将被从 $3d^{\uparrow}$ (磁矩被 $5x\mu_B$ 约化) 状态转移到基质的 $3d^{\downarrow}$ 状态 (磁矩由另一个 $5x\mu_B$ 约化): 除了价电子差 [方程 (3-2-9) 中 $-\Delta Z$] 所引起的变化外, 合金的磁矩将被 $10x\mu_B$ 约化。这样, 对足够轻的磁性金属溶质而言, 在 VBS 近似中方程 (3-2-9) 变为,

$$\mu_{av} = \mu_{host} - (\Delta Z + 10) x \mu_B \quad (3-2-10)$$

这个方程表明, 在一个强铁磁性基质中的过渡金属替代物越轻 (ΔZ 值更负), 磁矩抑制就越小。同 Co 基合金相比, 这种行为更适合于 Ni 基合金 (见图 3-2-1)。

虚拟束缚态的势能明显地定域在杂质原子上。与 VBS 相关的电子波函数扩展到基质的一定范围, 这个范围随着 E_F 处态密度的增加而减小。因此, 在虚拟束缚态中的空穴就产生与杂质位置一致的磁矩, 但并不必定在那里与定域的基质磁矩有同等程度的定域。从 VBS 的电荷位移可能以消耗周边基质的磁矩为代价来增大杂质的磁矩。

作为对虚拟束缚态的一个说明, 图 3-2-9 对 (a) Ni 中的杂质 V, (b) Ni 中的杂质 Fe 和 (c) Fe 中的杂质 Ni 描述了在杂质原子附近定域的电子态密度的部分。在第一种情况下, 杂质 V 的自旋向上和自旋向下状态密度主要处于其 Fermi 能级以上, 而若干幅值出现在 E_F 以下 (与低位的 Ni 状态共振)。对于 Ni 中含少量 Fe 的情况, 很可能 Fe 的少半自旋状态出现在 E_F 之上, 其多半自旋状态出现在 E_F 之下。对于 Fe 中含杂质 Ni 的情况, 大多数 Ni 的状态处于 E_F 之下, 但 Ni 的自旋向下状态与 Fe 的自旋向下状态在高于 E_F 处有一个小的共振。

杂质原子序数和杂质状态相对于基质状态的能量决定杂质磁矩以及杂质是如何影响基质磁矩的。例如, V 的 $Z = 23$ (近似于 $3d^4 4s^1$), 将其 5 个价电子中的大多数给予与其相邻的低位基质的 d 状态。从图 3-2-9 (a) 可以看出, 在 V 位置处, 在低于 E_F 处更多的是少半自旋态而非多半自旋

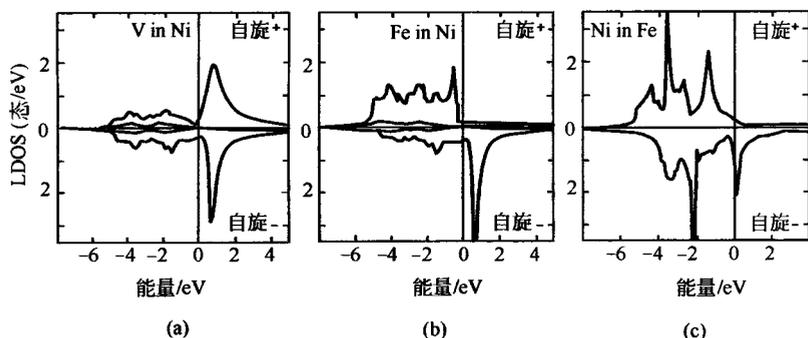


图 3-2-9 计算得到的自旋分辨态密度

(a) 杂质 V 在 Fe 中 ; (b) Fe 在 M 中 ; (c) Ni 在 Fe 中

态。这是因为，V 的 VBS 的能量更接近 $Ni3d^{\downarrow}$ 状态，因而与这些状态有更多的共振。这样，在 V 位置处就存在一个负的磁矩。典型地，处在过渡金属前半周期的杂质呈现出一个与 Fe 或 Ni 基质相反的磁矩；而后半周期的杂质则相反。图 3-2-10 示出了对铁中少量 3d 元素计算和测得的磁矩。更进一步，从杂质 d 态转移的电荷同样干扰杂质原子附近的基质磁矩。单位杂质原子铁磁矩的净变化见图 3-2-11。由前半周期 3d 杂质对铁磁矩带来的更大的抑制（Fe 是一种弱的铁磁体）正好与方程（3-2-10）中对强铁磁体描述的效应相反。

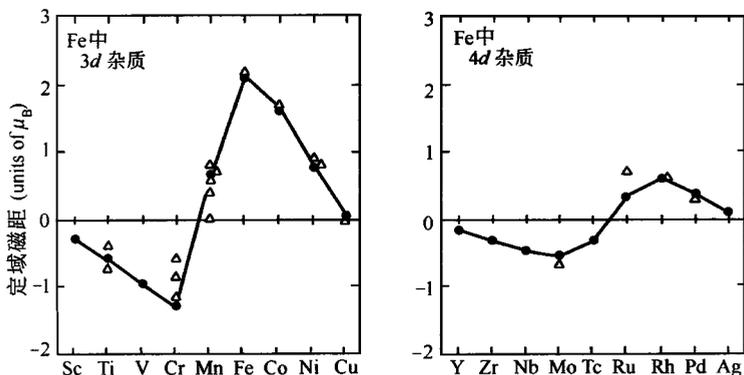


图 3-2-10 Fe 中 3d 和 4d 杂质计算得到的定域磁矩

现在 VBS 模型的一些概念已被推广到更浓集的合金， $A_{1-x}B_x$ ($Z_B >$

Z_A)。如果两组状态的能量差大于它们的平均带宽 [即 $E_A - E_B > (w_A + w_B) / 2$], 那么与 A 和 B 亚晶格相关的状态就会保持能量上的差别 (见图 3-2-12)。当两个物种的原子序数相差大于 2 时, $|\Delta Z| > 2$, 这种情况常常会遇到。

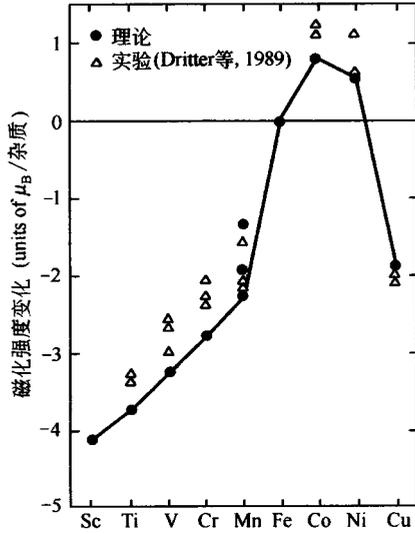


图 3-2-11 Fe 中每个稀释的 3d 杂质原子造成的磁化强度变化 ΔM

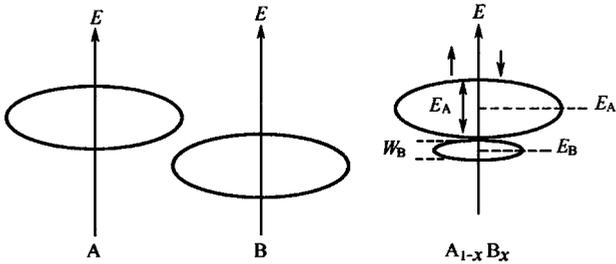


图 3-2-12 合金 $A_{1-x}B_x$ 的分裂能带模型
 $Z_B > Z_A$, 当 $\Delta Z \geq 2$ 时, 复合 DOS 的量可以分辨

如果再回到前面讲过的 Fe-Ni 的例子就可以看到这种能带分裂的重要性。图 3-2-13 描述了 Fe (左), Ni (右) 和浓集 Fe-Ni 合金 (中) 的态

密度。Ni 增加时，Fermi 能级从上面的分裂带向下移动并进入原 Ni 能带。这正好与这个体系刚性能带模型所描述的反相（见图 3-2-6）。由于磁矩取决于每个能带中电子或空穴的数目，因此用分裂能带模型得到的净磁矩与刚性能带模型得到的结果是相同的，因为在这两种情况下电子的数目是相同的。然而，分裂能带模型对每个物种上不同的磁矩提出了一个定性的合理的解释，正如图 3-2-7 中所观察到的那样。图 3-2-13 中间插图中低位 d 状态具有较低的能量，因为它们更倾向于定域化在 Ni 位置上；相反地，较高能的亚能带代表在铁位置上更强的定域化。很清楚，对于 Fe-Ni 的分裂能带模型暗示在 Ni 位置上有较小的磁矩而在 Fe 位置上有较大的磁矩。

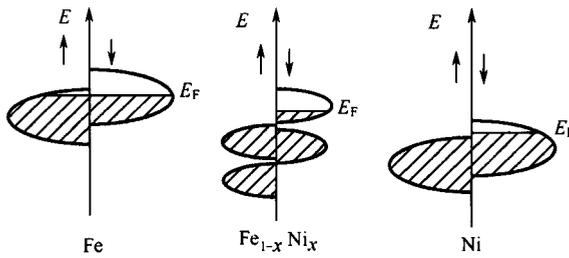


图 3-2-13 Fe 和 Ni 能带结构示意图（左和右）以及 Fe-Ni 合金的分裂能带模型（中）（参看图 3-2-8）

进而，分裂能带模型包含了有关角动量的信息，这是刚性能带模型所不包含的。有趣的是，依赖于自旋—轨道相互作用的某些性质消失而材料仍然保持磁矩的合金组成。（一种普通情况是，Fermi 能级在 d 能带以外， $L_z = 0$ ，但不会有磁矩）。当一种材料具有磁矩时 L_z 确实会消失吗？从原子光谱的量子力学知道，当一组能级的简并度解除，新的组态就会有新的量子数开且对于一个已充满组态有 $L_z = 0$ （即，在八面体对称性中五重简并的 d 能级分裂成 e_g 和 t_{2g} 能级； t_{2g} 能级被表征为 $m_L = 0, \pm 1$ ，因此当这种三重态被完全充满时， $\{L_z = 0\}$ ）。分裂能带模型告诉我们在一个 d 能带中正好能找到 $L_z = 0$ 的地方，即使可能有一些空 d 状态存在。

对于强铁磁体（多半能带被充填时）可以计算其 Fermi 能级与两分裂能带之间的能隙或态密度最小值重合时合金的组成。对于合金， $A_{1-x}B_x$ ， $Z_B > Z_A$ ，较高能量的少半能带中 d 状态数为 $5(1-x)$ ，较低能的少半能带中为

$5x$ 。当合金中空穴数 $(1-x)h_A + xh_B$ 等于较高能分裂能带中状态的数目 $5(1-x)$ 时, Fermi 能级将处于两个少半分裂能带之间。对于 Ni, Co 和 Fe 而言, 空穴的数目大致为 0.6, 1.6 和 2.6, 因此在 Fe_{1-x}, Ni_x 中对应于 $L_z = 0$ 的条件为:

$$5(1-x) = 2.6(1-x) + 0.6x$$

或 $x = 0.8$ 。这就是著名的零—磁致伸缩坡莫合金中 Ni 的近似浓度, 它将在第 10 章中讨论。(对 s 和 d 电子更准确的计算表明, 对于 Fe 而言 $n_b = 2.8$, 由此得到 $x = 0.786$, 它更接近于坡莫合金中零磁致伸缩组成。)

有关分裂能带的第一个直接证据来自 NiCu 合金系的光发射数据。Basel 的 Güntherodt 研究小组利用紫外光电子能谱 (UPS) 技术研究无定形 PdZr 和 CuZr 前/后过渡金属 (TE-TL) 合金时看到了高清晰分辨率的分裂能带特征。图 3-2-14 (上图) 给出了无定形 PdZr 的实验数据。低能 (更高的

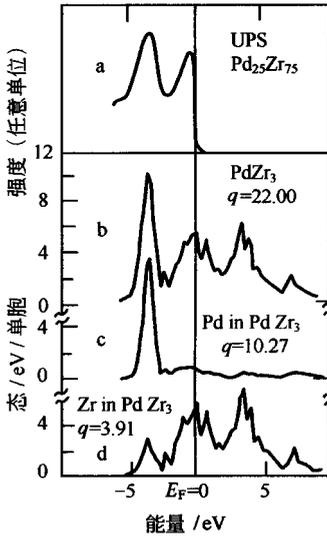


图 3-2-14 由紫外光电子能谱 (UPS) 得到的无定形 PdZr 中被占状态的密度 (上) 以及对 PdZr₃ (Cu₃Au 结构) 计算得到的态密度和由同一计算得到的 Pd 和 Zr 的部分状态密度 (下)

结合能) 特征揭示了由于 Pd 位置处比 Zr 位置处更大的原子实吸引势能引起的化学稳定化作用。

这种方法建立了一座从金属基质中过渡金属杂质的虚拟束缚态到高浓度合金中的分裂能带模型的概念桥梁。刚性能带模型的许多不足被分裂能带模型所弥补,对于高浓度合金而言,分裂能带模型是用于解释低浓度合金许多特性的虚拟束缚态概念的延伸。

第四节 过渡金属的电子结构

虽然我们在这里不必对磁性材料能带结构计算的细节进行深入了解,但指出一些代表性结果并将其引入材料及其性能的上下文中还是有用的。应当指出,现在计算电子结构密度函数的方法从准确性上已大大优于过去所用的原子轨道线性组合(LCAO)和紧结合方法。但无论如何,从较简单的方法中仍然可得到相当多的物理内涵。

由于在 Fe 中 Fermi 能级切过两个自旋带(图 3-2-15)而在 Ni 中它仅出现在少半自旋能带中(图 3-2-16),因而 Fe 和 Ni 代表着两种不同类型的磁性材料。因此在 Ni 中加入合金化添加物虽然引起了典型的正比于浓度的磁矩变化($3d^{\downarrow}$ 空穴数的简单变化),而在 Fe 中的情况要复杂得多。由于类铁材料中交换分裂能小于 d 能带顶部和 E_F 间的能量差,因而它们被称为弱铁磁体。相反地,在类镍材料中, $E_{ex} > E_{top,d} - E_F$,因而它们被称为强铁磁体。

图 3-2-15 给出了由 Moruzzi 等人计算得到的 α -Fe 的能带结构。他们采用了一个定域密度近似的非相对论性密度函数来考虑电子交换和相关性,并且对势能的形式采用了 muffin-tin 近似(电子密度在 muffin-tin 半径内是球对称的,并且在球形区域内保持常数)。在接近 E_F ($E_F > -6\text{eV}$) 处相对平的(无弥散)状态是 d 态。除了类自由电子状态, ($E \propto k^2$) 自旋向上和自旋向下几乎相似的能量外注意的是自旋向上和自旋向下 d 状态的能量差。

次于两个自旋状态能带结构,表示了状态密度(DOS)。它用与本章前面描述的简单能带模型可比较的术语证明了能带结构的实质。Fermi 能级处

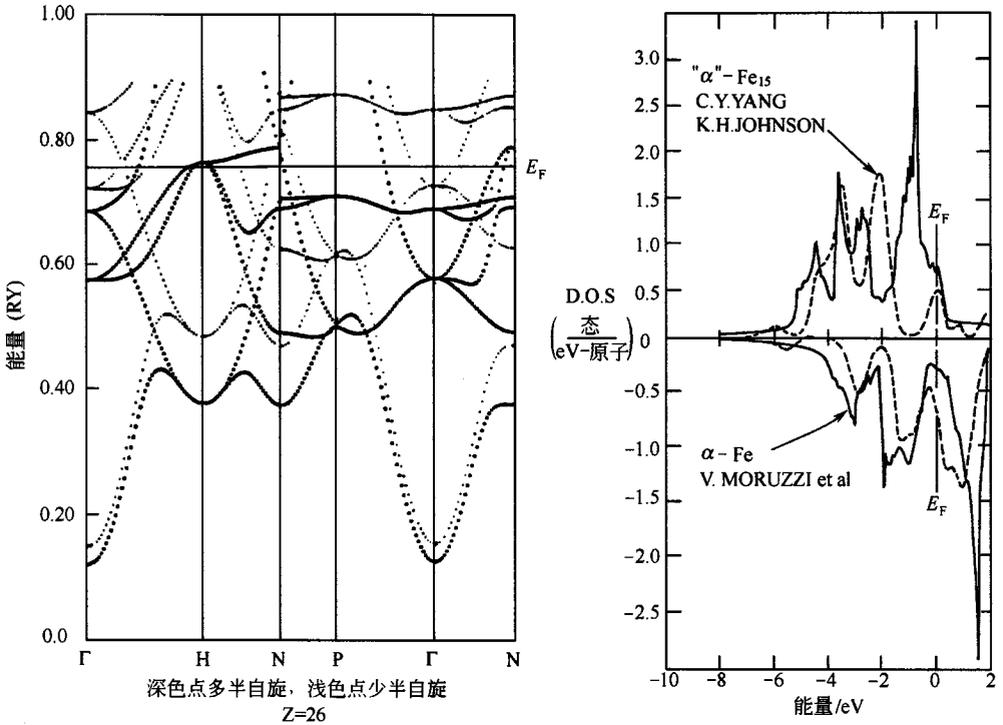


图 3-2-15 左图，计算得到的 BCCFe 自旋分辨能带结构（左）
和 α -Fe 的自旋分辨态密度（右）

于 $3d^{\uparrow}$ 能带顶部附近，近 $3d^{\downarrow}$ 能带中央附近的位置。背景中虚线表示在小的类 BCC Fe 簇上由分子轨道 (MOs) 的自洽场 (SCF) 计算得到的 DOS。对簇上计算得到的明晰的能量状态已被宽化，以反映在扩展成固体后会发生的情况。这两种非常不同的计算金属中电子结构的方法的一致性合理的并且是具有启发性的，MO 计算使得 d-能带中各种特征能够得以辨认。

图 3-2-16 给出了 FCC Ni 的能带结构和态密度。请注意 Ni 和 Fe 3d 态密度在形状上的差别，它指出了低能 d 状态 (与 MOs 中 t_{2g} 相关) 与高能 d 状态 (与 MOs 中 e_g 相关) 之间更清楚的分离。

图 3-2-17 给出了对 3d 系列相对于 muffin-tin 势能顶部测量得到的价带参数变化。 E_c 是导带的底部， E_{d1} 和 E_{d2} 是 3d 能带的低能和高能限， E_F 是 Fermi 能级。随着原子序数的增加，4s 和 3d 能带都变得更加稳定，d

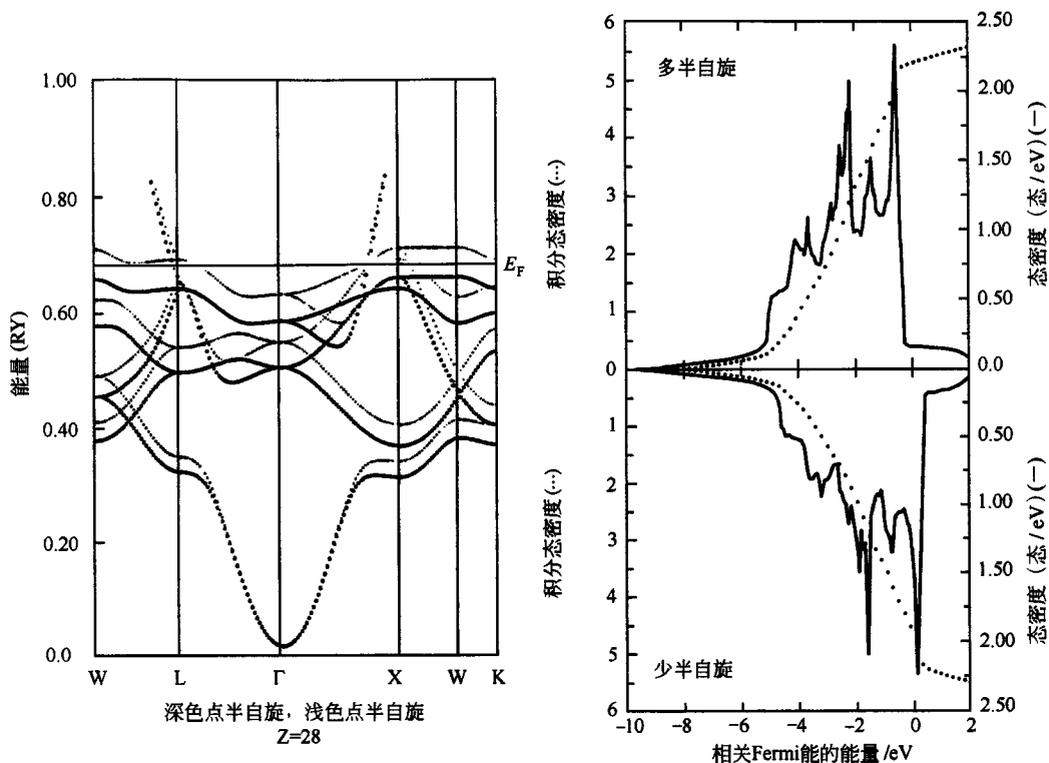


图 3-2-16 对 FCC Ni 计算得到的自旋分辨能带结构实线为自旋向上能带，虚线为自旋向下能带

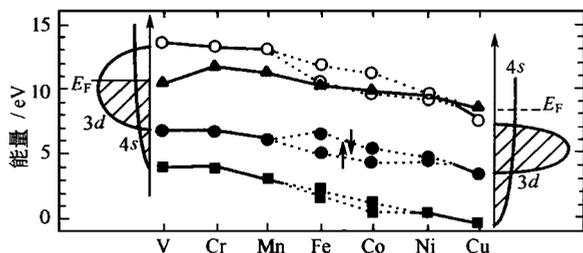


图 3-2-17 从钒到铜的 3d 系列价能带结构的变化能量是从 muffin tin 势能的顶部测量的

能带呈现出显著的窄化并且 Fermi 能级通常出现在较低能量处。对 Fe、Co 和 Ni 而言，d 能带分裂成自旋亚能带（虚线）。请注意，在 Fe 和 Co 之

间弱磁性 ($E_F < E_{d2}^{\uparrow} < E_{d2}^{\downarrow}$) 到强磁性 ($E_{d2}^{\uparrow} < E_F < E_{d2}^{\downarrow}$) 的跨越。

长期以来人们认识到磁性。尤其是 3d 合金的磁性，是由潜在磁性原子直接环境决定的一种局部支配的现象。为此 Kouvel (1969) 综述了局部环境模型的重要性和所取得的成果，Niculescu 等人 (1976) 和 Sterns (1981) 将这个模型更进一步推广应用。尽管铁磁体的许多性质 (如饱和磁矩，磁各向异性) 可以从能带理论中计算得到，但它取决于局部结构中的电子能级而非波函数的 Bloch 特性，那是很严格的。

可以鉴别对磁性重要的短程有序的四个方面：一个给定位置周围最近邻的数目、类型、距离和对称性。磁性与这些短程有序量度的相关性可用一个定域磁矩存在的 Stoner 判据 [方程 3-2-1] 或 Curie 温度的分子场表达式： $T_C = 2J(r) Z_T S(S+1) / 3k_B$ ，的语言来阐述。这里， $J(r)$ 是与距离相关的原子间交换积分， Z_T 是过渡金属 T 位置的配位数 (假定被强磁性物种配位)， S 是原子自旋量子数， $J(E_F)$ 是 E_F 处估算的 Stoner 积分，它反映了原子内交换 (Hund 规则) 在固体中的遗存，以及 $D(E_F)$ 是 Fermi 能级处电子的态密度。最近邻的数目、类型和距离通过 Z_T 和 $J(r)$ 明显地反映在方程 (3-2-1)，通过 $D(E_F)$ 和 $I(E_F)$ 隐含其中。最近邻排列的对称性通过改变简并度来影响 $D(E_F)$ 和 $I(E_F)$ ，从而影响电子状态分布。因此定域磁矩的形成取决于原子内交换不受干预的程度。在一些孤立原子或离子上可得到相当于一个轨道半充满时的完全磁矩 (如 $\mu_{Fe^{3+}} + 5\mu_B / Fe^{3+}$)。然而，当能带形成导致能级宽化到相互重叠的程度时，定域磁矩就被减小 (如，在 BCC Fe 中 $\mu_{Fe} = 2.2\mu_B$)。Curie 温度反映了更加协同的原子间效应 [通过 $J(r) Z_T$]，并依赖于定域磁矩的大小。

第五节 磁 压

本节将引出一个概念，它将有力地阐述能带填充对物理性质，尤其是

对磁矩形成的意义。

首先考虑图 3-2-18 所示 p 系列的双原子分子 B_2 , C_2 , N_2 , O_2 和 F_2 。允许的分子轨道梯形图用代表轨道对称性的 π 或 σ 来表示。 B_2 是顺磁性的, $2p - \pi$ 成键轨道中的两个电子是自旋平行的。它不违反刚才所证实的观点吗? 不! 前已证实处在一个普通成键轨道上的两个电子是反自旋平行的。但是 $2p - \pi$ 键是二重简并的, 它产生于 p_x 和 p_y 轨道, 并且具有容纳 4 个电子而非 2 个电子的能力。因此 B_2 , π 键中的 2 个电子并非受迫而进入相同的空间区域, 并且 Pauli 不相容原理并不起作用。它们可以有平行的自旋, 它们确实如此。

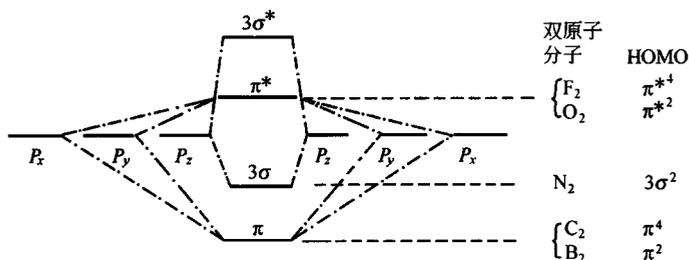


图 3-2-18 同核 $2p$ 双原子分子的分子轨道结构 (左) 以及每个分子最高已占分子轨道 (HOMO) 的对称性 (右)

C_2 分子完成 π 成键轨道的填充, 因此它的净自旋为零。 N_2 具有一个充满的 $3\sigma^2$ 分子轨道, 因而它同样也是非磁性的。然而, O_2 具有一个半充满的双重简并 π^* 轨道 (2 个电子处于 4 个状态中), 因此正像 B_2 中的情况那样 2 个自旋是平行的。另一个是 F_2 分子, 它有 4 个电子处在一个简并的 π^* 轨道中。很明显, F_2 不应该具有顺磁磁矩。最后, Ne 结束了本系列。它不会通过形成一个双原子分子而得以稳定, 这是因为许多反键 (高能) 状态也像成键 (低能) 状态一样被占据着。这就是说, 它是一个惰性气体并且即使彼此之间也不形成稳定的分子。

现在来考虑这一系列分子的电子结构对其物理性质的含义 (图 3-2-19)。请注意, 随着 6 个杂化轨道被充满, 分子首先变得更加稳定 (在多数情况下价电子占据着比平均能量低的状态), 然后变得不太稳定 (此

时较高的能态被占据)。这一点可在键长度和这些分子的刚性中反映出来。

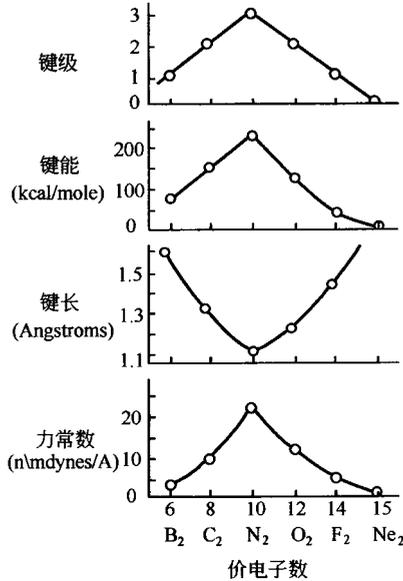
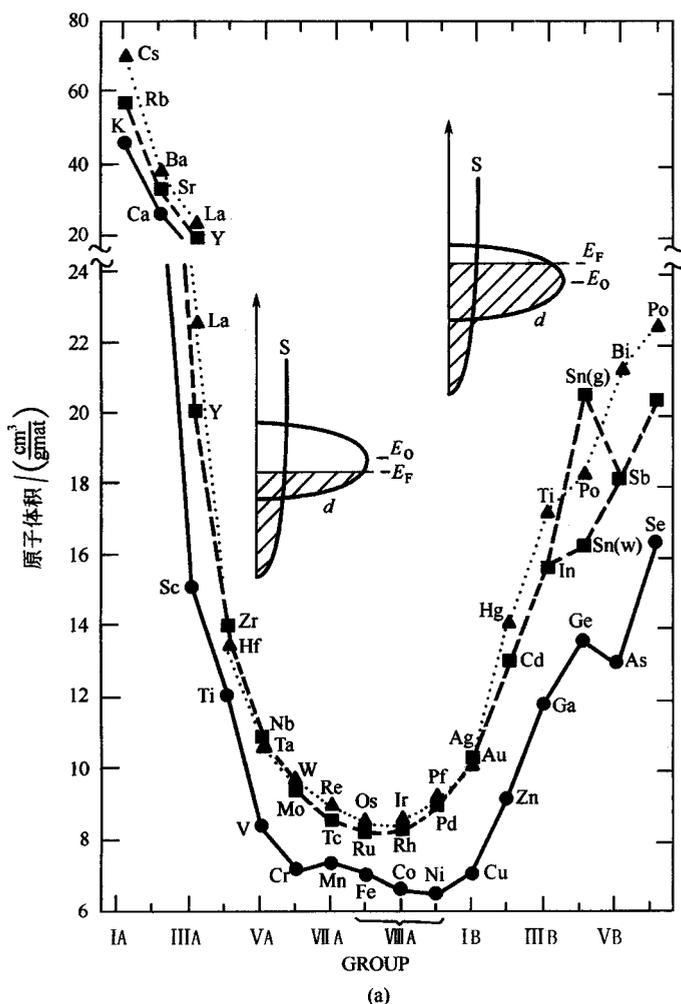


图 3-2-19 2p 双原子分子的性质随键占有的电子的变化趋势请注意，键越强就越短越刚性
(110 kcal/mole = 4.34eV, 10mdnes/Å = 10³ N/m)

要理解这些趋势，就必须考虑分子中电子已占状态的能量相对于它们在无相互作用的原子中的能量(图 3-2-18)。对于这种户系列前边的成员，接近 MO 图底部的成键状态首先被填充；相对于这些电子在自由原子中的能量，这种填充降低了能量。这造成了在户系列前边成员中原子间体积的戏剧性减小和与之相伴的稳定性和刚性的增大。本系列的后半部分成员反键状态的占据抵消了前半部分所获得的能量稳定化，趋势被逆转。

一个相似的但令人印象深刻的趋势出现在 3d, 4d 和 5d 过渡金属系列 d 能带的填充中，如图 3-2-20 所示。4d 和 5d 过渡金属呈现出一个几乎完美的抛物线形趋势，正像填充一个能带所预期的那样。这种趋势可以从插入到图(3-2-20)(a)中的态密度和描述在图 3-2-19 中结果的类

似论据理解。计算整个过渡金属的键能可以对图 3-2-20 中的抛物线形趋势给出一个更为定量的解释 [图 3-2-21], 它指出 3d 电子能量随原子间距的变化是因 d 电子提供了一个原子间吸引力, $F = -\Theta E/\Theta r_0$ 。3d, 4d 和 5d 电子强吸引成键在图 3-2-20 的数据中表现得不能再明显了。另一方面, 传导电子处于受压状态, 并且提供了一个原子间排斥力; 这一点可从图 3-2-21 中平衡原子间距处势能梯度清楚地看到。在平衡体积原子间距处这两种因素相互平衡使得总能量在 r_0 处为最小。



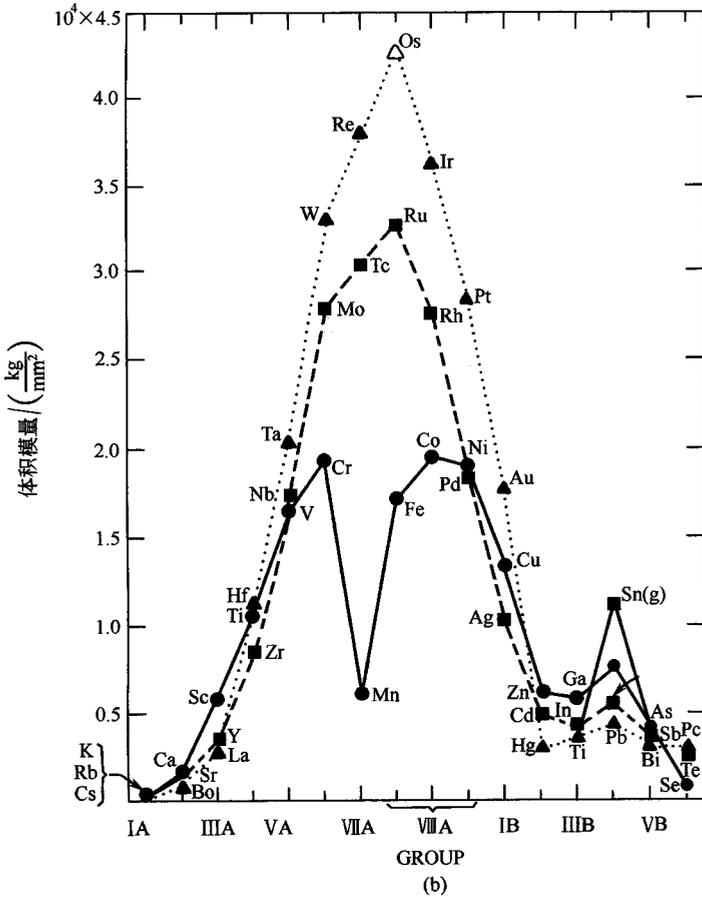


图 3-2-20 原子体积 (a) 和体积弹性模量；

(b) 随 3d, 4d 和 5d 系电子数的变化

在接近半充满的能带上出现刚性最强和最短的键 (最强的键合)；

灰色 (g) 和白色 (w) 两种形式的锚给出两种价态

图 3-2-20 中另一个重要特征直接与磁矩的形成有关。在 3d 系列中部附近，在磁矩的元素 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni, 可观察到原子间距和弹性劲度的异常。这些异常对固体中形成磁矩时动能的损失是一个重要信息。已知磁矩是在 3d 系金属 Cr, Mn, Fe, Co 和 Ni 的原子上形成的 (前两个金属, 磁矩是反磁性的, 而后三个金属, 磁矩是铁磁性的)。d 电子的平均动能由下式给出：

$$E_k \approx \int_0^{E_F} EZ(E) f(E) dE \quad (3-2-11)$$

式中, $f(E)$ 是 Fermi - Dirac 分布函数; $Z(E)$ 是态密度。当出现自旋不平衡状态 (部分满足 Hund 规则) 时, E_k 值增加, 这是因为此时更多的电子在远离自旋向上能带底部找到了归宿。正像气体中增加的动能引起气体膨胀那样, 在金属中由磁矩形成导致的动能增加引起了原子体积的增加。就图 3-2-21 的结果而论, d 电子交换分裂所增加的动能使得近 r_0 处 d-电子能量曲线上升。 $E(r_0)$ 的增加减小了其斜率, 这个斜率决定势能的吸引部分。结果, 材料发生膨胀。正像对 Coulomb 相互作用所期望的那样, 伴随磁矩形成的力是巨大的。磁矩的形成导致了一个相当于几个兆巴的巨大内压力! 请注意, 相对于不形成磁矩的 4d 和 5d 系金属抛物线形的趋势, 随着原子体积增大伴生着原子成对势能 [图 3-2-20 (b) 中体积模量] 的变弱。从图 3-2-20 可以看出, Mn 呈现出一个大小为 10% 的异常磁性膨胀。为了补偿这种膨胀, 驱使磁性的铁从通常稳定的低温相 (FCC) 转变成了在低于 912°C 观察到的 BCC 结构。在这个温度以上, 铁又返回到其非磁性稳定的低温相, FCC (在大多数材料中, 开放的 BCC 结构正常情况下仅出现在高温下, 高温提供 BCC 结构过量体积所需要的焓。事实上, 在高于 Fe 的 FCC 温度范围, 它自然地转变成 BCC 结构)。

重要的是要问在长程磁性有序消失的 Curie 温度处这些体积和刚性的异常是否消失。或者你可能问为什么 Fe 在高达 1600°C 温度都呈现 BCC 结构 (预设它被其磁矩所稳定), 而其 Curie 温度仅为 770°C。我们知道, 在 T_C 温度时热膨胀和弹性常数出现异常; 那么这类 Curie 温度异常是否与图 3-2-20 中的磁性膨胀有关? 在 T_C 处热膨胀的异常相当于大约 10^{-4} 的应变力。这远远小于在图 3-2-20 中对几种磁性过渡金属在绝对零度所观察到的几个百分点的膨胀量。 T_C 温度处热膨胀异常仅抵消了磁矩形成造成的过剩体积的一小部分。这就暗示我们, 尽管长程有序在 T_C 处消失, 但定域磁矩仍可能在远高于 T_C 时保持。事实上, 由中子散射和光发射已经得到了定域磁矩在 T_C 温度以上持续存在的直接证据。

光发射数据表明, 磁性金属中自旋向上和自旋向下能带中的交换分裂

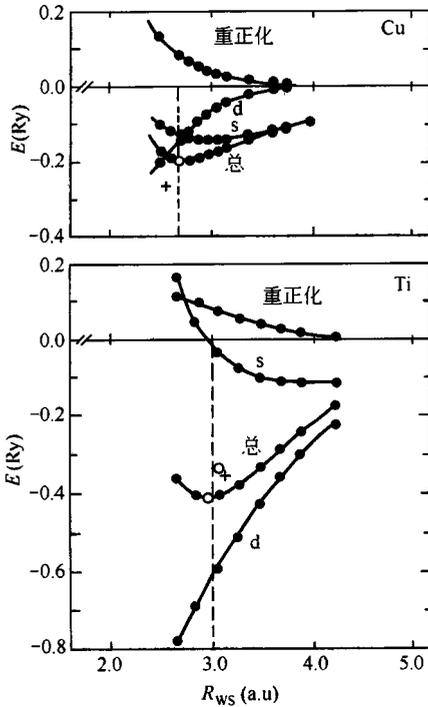


图 3-2-21 Cu 和 Ti 的 s 电子, d 电子能量及总内聚能
随原子间距 (Weigner-Seitz 半径, R_{ws}) 的变化
空心圆代表计算的能量极小值, + 代表实验值

在 T_C 处并不接近于零。 T_C 是高于它长程有序消失的温度, 但定域磁矩依然存在。电子能带结构相对地反映了金属的局部结构, 对 d 状态尤其如此。(由于金属短的屏蔽长度, 一个给定原子很少受到来自几个晶格常数以外的影响)。高于 T_C 定域磁矩的存在同样为 neutron 散射研究直接证实。定域磁矩保持至高于 T_C 意味着对于自旋向上和自旋向下状态有不同的能量。因此, 原子内交换保持至原子间交换变弱的温度之上。正是这种高于 Curie 温度时原子内交换能造成了 Fe 的 a 相的定域磁矩 (a 相每个 Fe 原子有更大体积)。这就是相对于 FCC Fe 而言稳定 BCC Fe 的能量。

第六节 间接交换

在稀土金属和合金中，磁矩是由高度定域化的 4f 过渡状态的部分填充所决定的。价电子结构是 $5d^1 6s^2$ 。许多稀土金属和合金在高达数百 K 温度时磁性有序（铁磁性、反铁磁性、和/或螺旋磁性）。那么，一个稀土金属位置上的磁矩是如何耦合到另一个位置的磁矩上呢？虽然 Heisenberg 交换是对定域波函数定义的，但它也要求某种位置到位置的电子跳跃或交换。一个电子从某一位置的 4f 状态跳跃到另一位置 4f 状态的几率太小，以致 Heisenberg 交换难以产生作用。（4f 波函数的半径大约仅为原子间距的 10%）。

转而传导电子传递交换作用。一个位置上 $4f^n$ 磁矩极化着那里的传导电子（6s 波函数在小 r 处有相当的幅值）。于是这些弱极化的传导电子将自旋信息传递到其他位置上，因为它们的波函数是扩展的。通常这种间接交换的形式由 Ruderman 和 Kittel 以及 Kasuya 和 Yosida 各自独立建立的模型来描述，它描述了原子核自旋和 s - 电子自旋间通过接触作用发生耦合。因此，这种模型通常被称为 RKKY 模型。

当将杂质引入到电子气中时，为了中和杂质电荷，背景电荷重新分布。电子气有效地形成一个电荷振荡的 Fourier 级数，加和起来抵消杂质。然而，电子气具有 Fermi 能级， $\hbar^2 k_F^2/2m$ ，它给被认为可抵消杂质电荷的振荡波长设置了一个下限。这样，Fourier 级数被截短，电子气就带有未被补偿的 $k \geq k_F$ 的振荡特征。这被称作 Friedel 振荡。类似地，如果电子气 $k_F^\uparrow \neq k_F^\downarrow$ ，自旋密度的振荡将保留在磁性杂质的附近。

在研究金属中一个杂质周围电子电荷分布后，将会清楚杂质周围的自旋密度可表达为：

$$\rho^{\uparrow\downarrow}(x) = n^{\uparrow\downarrow} \left[1 \pm \frac{9n^{\uparrow\downarrow}}{E_F} \pi J S^z F(2K_F^{\uparrow\downarrow} \gamma) \right] \quad (3-2-12)$$

其中

$$F(x) = \frac{\sin(x) - x\cos(x)}{x^4}$$

并且 n^i 是每个自旋上的电子浓度。这个方程描述了自旋密度从其源点随距离变化的阻尼振荡。对于较小的传导电子密度由于 $k_F \propto (3\pi^2 N/V)^{1/3}$ ，其振荡的周期延长。自旋极化 $\rho^\uparrow - \rho^\downarrow$ 正比于 $F(x)$ ，在 x 较大时它可被表达为，

$$\rho^\uparrow - \rho^\downarrow \approx \frac{n^2}{E_F} J \langle S^2 \rangle \frac{\cos(2k_F \gamma)}{(k_F \gamma)^3} \quad (3-2-13)$$

产生这种振荡自旋极化的杂质势能是一个定域化的磁矩 S_i ，它与传导电子自旋相关的交换作用 J 对自旋向上和自旋向下电子有不同影响。由于这种振荡（见图 3-2-22）从定域磁矩中带走自旋信息，这种信息允许磁矩与直接作用范围之外的其他磁矩发生直接交换相互作用。这种自旋极化与第二个自旋 S_j 的耦合，交换 Hamilton 算符为：

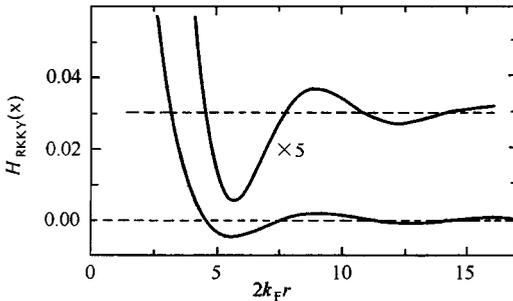


图 3-2-22 RKKY 振荡函数 $F(x)$ 的变化它表明间接交换作用的符号是如何随离材料中给定位置不同距离处的原子变化的

$$H_{\text{RKKY}}(x) = S_i \cdot S_j \frac{4J^2 m^* k_F^\gamma}{(2\pi)^3} F(2k_F \gamma) \quad (3-2-14)$$

这种模型描述了传导电子传递的间接交换相互作用（起初的公式用来描述一个‘电子和一个核自旋间核超精细相互作用’）。它非常适合于描述稀土金属和合金的磁性能； $4f$ 轨道上的高度定域化的性质排除了基于直接交换作用的 Curie 温度的解释。稀土金属比稀土氧化物有更高的 Curie 温度。由于自旋密度随着一个定域磁矩的距离振荡，RKKY 相互作用可以产生铁磁性、

反铁磁性或螺旋磁性的自旋有序化。传导电子是自旋极化的，并且在不同晶体学方向上带有不同周期的振荡振幅。不同距离处的邻近原子作用着不同符号的交换耦合。这种耦合比 3d 金属中原子间交换耦合弱，也比 3d 磁性氧化物中的超交换作用弱。

铁中的交换机理类 Heisenberg 交换， $-2J(S_i \cdot S_j)$ 不会引起 Fe 中磁矩的原子间耦合。铁中的 3d 电子在空间上有较小的伸展（大约是其原子间距的一半）。自由电子的比热仅表示较小的磁矩异常。中子散射研究表明铁的磁矩是高度定域化的，并且在 T_c 温度以上继续存在。尽管如此，3d 电子也确实与导带部分杂化。那么就出现了有关 3d 金属中原子间交换耦合机理的问题。

Stearns (1971) 注意到当硅的添加量高达 6% 质量分数时铁的磁矩都不会受到微扰。观察到的合金磁矩降低仅仅是由于简单的稀释引起的。如果硅原子是随机分布在 BCC 铁晶格原子位置周围，那么任一个已知铁原子在其第一、第二、第三等等配位层上（每个层上分别带有 6, 8, 12, 24 个……位置）带有一个近邻硅原子的几率就是确定的。可以期望，硅的一些价电子进入到 Fe 的 4s 导带中，可能稀释了 s- 电子自旋极化（来自 Fe 的 s 电子）。基本上，一个 Si 原子的行为就像 Fe 晶格中的一个空穴，尤其像 s- 电子自旋极化中的一个缺失。对 s- 电子极化的灵敏测量可以用 ^{57}Fe Mössbauer 谱测量原子核处的超精细场。

Stearns 选择了一系列无序 $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金用于研究。Mössbauer 吸收谱的 6 个峰表明随着硅浓度的增加峰向 H_{hf} 较弱的方向移动。对最外吸收峰的线型分析结果允许将超精细场贡献归属到每个配位层，发现，在铁原子位置处对传导电子极化的最大贡献来自头两个配位层（14 个原子位置），并且它是负的。因此，传导电子的自旋极化是与刚好处在第二个近邻以外的中心原子上的自旋相反的。它们不能说明铁的铁磁性。这种负的传导电子自旋极化可以理解为 s-d 散射的结果。传导电子可以被散射到相同自旋和能量的空 3d 状态中去。由于有更多的 3d 自旋向下空穴，因此传导电子倾向于有负的极化。

Stearns 建议用小部分巡回 d 电子（由于它们与 s 能带混合）传递的间接耦合概念来解释强交换耦合。那些 d 电子由于其数目较小因而更加可极化，

并且与传导电子相比产生更长程的振荡。这可能将最近邻电子留在 RKKY 函数的第一个交叉之内。Stearns 采用这种理论同时计算的铁的能带结构论证了金属铁 7 个 d 电子中的 5% ~ 8% (即, 每个原子半个 3d 电子) 足以巡回传递类 RKKY 机理的原子间交换。这种模型尽管还存在不能自圆其说之处, 但对于解释铁中长程磁性有序的奥秘仍然是有生命力的。

由磁性材料构成的磁心种类很多, 其形状可以任意选择。除了继电器磁极、磁感应元件、磁屏蔽体等的磁性部件形状随电气元件结构设计而变, 难以规范化外, 对通用磁心都已标准化, 按变压器原理构成的各种电器设备用的磁心形状实例。

0.025 ~ 0.5mm 厚的金属磁性材料通常是通过卷绕卷制或冲裁后叠积成半环形, 环形, L 形和 EI 形等形状的磁心。铁氧体材料一般是通过模压成型、烧结等工艺制成壶形、EI 形、环形等形状的磁心。然而, 形状相同的铁氧体磁心与叠积式磁心的结构不全相同。但就磁心的涡流损耗而言, 这两类磁心在实际应用中, 已可做到没有差别。带有气隙的磁路由于产生退磁场而使磁导率下降, 另一方面, 在 $\mu - H$ 曲线中, 出现近似地呈直线部份, 磁导率为一定的恒值。为此, 将应用 $\mu - H$ 曲线中直线段部分的磁路叫做线性磁路, 如电磁铁、继电器、变压器, 电流互感器等设备的磁路。利用 $\mu - H$ 曲线迅速变化的线段部分的磁路, 叫非线性磁路, 如磁放大器, 变频器, 无接点继电器等的磁路。在选用磁性材料时, 除要考虑设备工作特性的要求外, 同时, 还要考虑磁心的形状, 以及在磁心制备过程中不增加应力以及磁心与绕组间的绝缘要求等因素。

电磁铁的磁极在工作时, 需在磁极间施加任意直流磁场, 因而应选用具有高饱和磁感应强度的磁性材料来做磁极。2V - Co - Fe 合金的饱和磁感应强度虽高于电磁纯铁, 但因价格昂贵, 不能广泛采用。扬声器工作时, 通过磁极把永磁铁所产生的磁通集中起来, 在磁极气隙处形成强大磁场。根据弗莱明左手法则, 在磁极气隙里的磁通与流入音圈的不同大小的电流在相交平面的垂直方向产生交变运动, 从而带动扬声器的振膜和纸盆振动。

电磁继电器的基本构造, 它由固定磁极, 磁极线圈和可动磁极构成。当线圈中流过电流, 磁极就被磁化, 在磁极的气隙 (l_g) 内产生磁感应强度 B_g , 如截面积为 S , 磁极间产生的吸引力可由下式求出:

$$F \approx 5.1 \frac{B_g^2 S}{\mu_0} \text{ (kgf)}$$

由 B_g (Wb/m²), S (cm²), 力 F (kgf) 就可求出。

由于吸引力 F 与磁感应强度 B_g 的平方成正比, 所以磁极应选饱和磁感应强度高的材料。

若在工作中可动极片的反应速度不理想时, 就要采用低损耗的材料, 并在设计磁心形状时要考虑漏磁通因素。

第三章

铁和磁钢

磁钢最常用作发电机和配电变压器铁芯。这些变压器中的能量损耗通常由磁铁芯损耗和铜线圈中的纯焦耳热损耗组成。磁铁芯损耗来源于①磁感应强度 B 均匀变化感生的磁铁芯涡流；②定位于移动畴壁附近微涡流和③在称作辅助畴结构（ 90° 畴壁，闭合畴）变化的磁通下，铁芯的磁致伸缩变形引起的声耗。这三种类型的损耗通过减少迭片厚度，增加电阻率，减少磁畴尺寸和减少磁致伸缩来减至最小。线圈损耗是提供激励铁心磁通变化和传送输出功率的次级线圈所需磁场的带电线圈的 i^2R 损耗。铁芯越容易激励至所希望的磁通密度，线圈损耗越小。因此，具有较高剩磁，较低磁各向异性或者较好结晶学排列的材料，它的线圈损耗将减少（显然，也希望保持相对较低的线圈阻抗）。

第一节 铁和硅钢

纯铁是典型的软磁材料，它具有非常高的饱和磁通密度， $B_s = 2.2\text{T}$ ，它的立方各向异性使它具有较小的磁晶各向异性， $K_1 = 4.8 \times 10^4 \text{J/m}^3$ ，和小的磁致伸缩常数 $\lambda_{100} = 21 \times 10^{-6}$ ， $\lambda_{111} = -20 \times 10^{-6}$ 。注意磁化是怎样沿着

[100] 易磁化方向, 从而导致 90° 和 180° 畴壁。

得到一个预定的磁通密度所需的外磁场越大, 则线圈损耗或者一个感应装置铜线圈中的 i^2R 损耗就越多。另外, 高的各向异性增加了磁畴壁能量密度, 使得畴壁移动更困难。当畴壁移动更难时, 矫顽力增加, 并损失激励材料绕磁滞回线一周的能量。

此外, 如果材料有显著的磁致伸缩, 来自内应力的定域应变场成为把磁化保持在特定方向的定域磁致弹性各向异性场, 钉扎了磁畴壁的移动。

杂质对降低铁的磁性能是非常敏感的。如果磁致弹性耦合不等于零, 杂质可通过它们的应变场提高磁性效应。另一方面, 如果杂质浓缩或以非磁性相析出, 它们在析出相的长度范围内消除磁畴壁的能量, 从而钉扎了磁畴壁。表 3-3-1 列出了标准 Armco 纯铁的主要杂质元素 (铸锭的成分分析表)。

表 3-3-1 Armco 纯铁的杂质含量

| 元素 | 含量/% | 元素 | 含量/% | 元素 | 含量/% |
|----|-------|----|-------|----|-------|
| C | 0.015 | Si | 0.003 | Mn | 0.03 |
| N | 0.007 | P | 0.005 | Al | 0.003 |
| O | 0.15 | S | 0.025 | | |

所列的杂质元素中, 碳、氮和氧是间隙杂质, 在铁的 BCC 点阵中有一个相对高的迁移率, 对于磁性后效, 或磁导率减落即在某些温度和频率随时间降低磁导率, 它们是起主要作用的杂质元素。普通等级的纯铁通过氢气退火 ($750 \sim 800^\circ\text{C}$) 去除杂质元素后, 磁导率可达 $10^5 \mu_0$ 。通过氢气退火, 高纯铁的磁导率可高达 $10^6 \mu_0$ 。在氟气氛围中处理纯铁会出现一些 FeF_2 , 并且有助于清除杂质, 经这种处理的纯铁, 虽然使用价值不高, 却能得到最好的软磁性能。

从材料观点, 一个好的高频材料也应有高的电阻率、垂直于磁化强度方向的尺度要小以及有许多磁畴壁。

在铁中有选择地加一些元素以增加电阻率或改变其他有用的性能。图 3-3-1 表明在铁甲加入 Si、Al 元素, 电阻率强烈地增加。图 3-3-2 显示

了富铁端的铁 - 硅相图；表明硅溶解在 $\alpha - \text{Fe}$ 中可达 4%（质量）。硅含量超过 4%（质量）后，产生了脆性的 Fe_3Si 金属间化合物（ B_2 或 DO_3 ）相。铁中加入硅后，其他一些重要的磁性能也发生了变化（图 3-3-3）。为了与 $\alpha - \text{Fe}$ 相比较，将 3% Si - Fe 的一些性能列于表 3-3-2 中。含有 4%（质量）硅的铁不仅增加电阻率，而且也大幅度减小了磁各向异性，它对于磁致伸缩的影响较小，但是加入 3% Si 的饱和磁通密度却不幸地减小了约 10%。

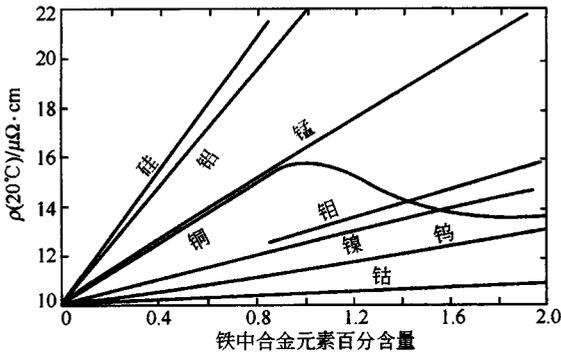


图 3-3-1 加入选定的掺杂元素后铁的电阻率变化

表 3-3-2 纯铁与 3% SiFe 物理性能的比较

| 性能 | BCC Fe | 3% SiFe | 性能 | BCC Fe | 3% SiFe |
|-----------------------------------|--------|---------|---------------------------------------|--------|---------|
| $4\pi M_s / \text{kG}$ | 22 | 20 | $T_c / ^\circ\text{C}$ | 771 | 745 |
| $\rho_m / (\text{g}/\text{cm}^3)$ | 7.87 | 7.65 | $K_1 / (10^5 \text{erg}/\text{cm}^3)$ | 5 | 3.6 |
| $\rho_c / \mu\Omega\text{cm}$ | 10.1 | 48 | $\lambda_{100} / (10^{-6})$ | 25 | 23 |
| $\alpha_0 / \text{Å}$ | 2.866 | 2.857 | $\lambda_{111} / (10^{-6})$ | -20 | -4 |

注：1 Å = 0.1 nm，1 erg = 1 dyn·cm = 10^{-7} J。

铁中加入硅也显著减少了铁芯损耗。图 3-3-4 表明低碳钢中随着硅含量的增加铁芯损耗单调减少（增加电阻率），并且铁片越薄铁芯损耗越小。虽然硅减少了饱和磁通密度，但对于一定的铁芯损耗，较高硅含量的钢在给定的损耗水平上可激励出相当高的磁通密度（图 3-3-5）。这些对无取向钢的结果，对于电动机或发电机磁场方向变化的用途是有利的。

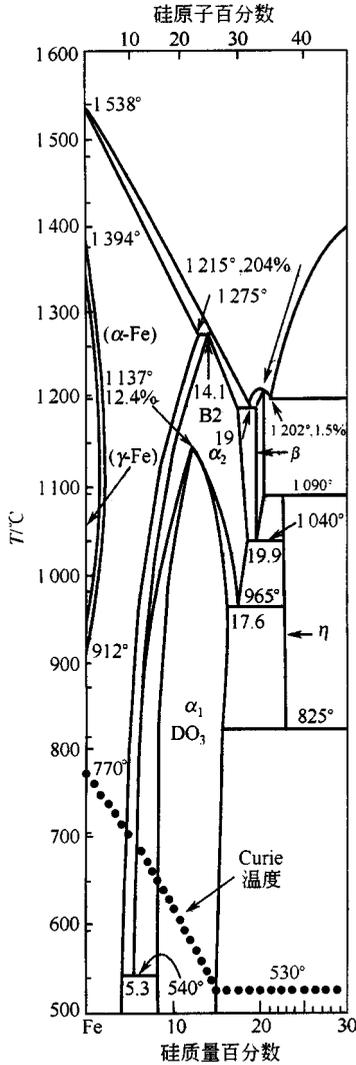


图 3-3-2 Fe-Si 相图

在其他应用领域，磁性叠片的取向对于磁场轴是固定的。通过材料的织构使得更多的晶粒有一个接近于外磁场方向的 $[100]$ 方向，这样进一步减少了铁芯损耗，见图 3-3-4 晶粒取向硅钢。在一个小的外磁场例如 10 Oe 的磁导率，是织构的一个可靠量度，增大织构和磁导率对于铁芯损耗的效应由图 3-3-6 所示。初始磁导率越高，铁芯损耗越小。Goss 在 1933 年发现

了得到这种晶粒取向的一种方法。轧制钢板能使滑移沿着(110)面,在800℃退火后,轧制薄板表面包含的(110)面多于随机数,而[001]方向在轧制方向占优势,这种叫做Goss或“侧立方”织构有利于低场磁化,因为沿着外磁场(轧制)方向,易轴[100]方向占大部分。

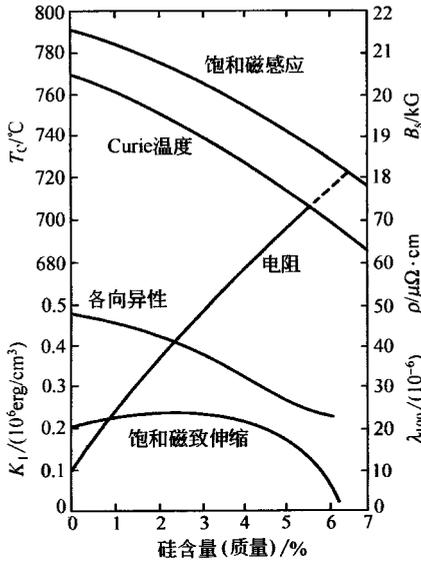


图 3-3-3 含有不同硅含量的铁的物理性能的变化

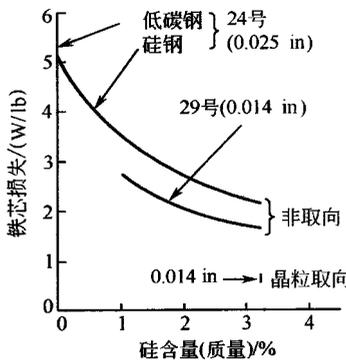


图 3-3-4 低碳钢和硅钢励磁至 15kG 在 60Hz 下的铁芯损耗
(1 lb = 0.45kg ; 1 in = 0.0254m)

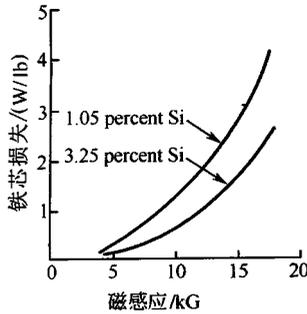


图 3-3-5 0.014 英寸厚无取向硅钢最大感应强度和 60Hz 铁芯损耗的变化

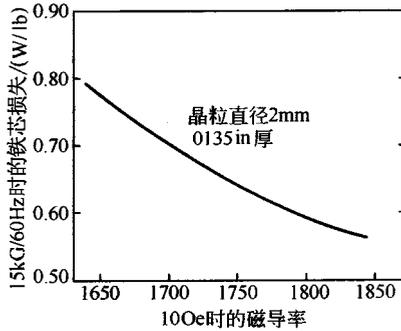


图 3-3-6 3% 硅钢 (110)[001] 晶粒取向 60 Hz, 15 kG 的铁芯损耗和 10 Oe 磁导率间的关系

对于最佳铁芯损耗，控制晶粒尺寸也是重要的。图 3-3-7 显示了一个特定晶粒尺寸，铁芯损耗被最小化。如果晶粒尺寸太大以至于磁畴壁不多，微涡流损耗将较大。如果晶粒尺寸太小，内应力以及大量晶界钉扎位置会增加损耗。3% 的硅钢，最佳的晶粒尺寸约 0.7 cm。

通过 [001] 易轴有一个小的平面外取向角，即可使有织构 Si-Fe 的磁畴结构精细化，而不减小晶粒尺寸 [图 3-3-8 (a) ~ (b)]。可以通过薄片顶面形成可见的闭合磁畴实现磁畴结构精细化，此外，随着 [001] 更多倾斜出薄片平面，[100] 和 [010] 立方体方向在乎面上有更大投影，并且出现斜向磁化畴的人字形花样 [图 3-3-8 (c) (d)]。

最近在低损耗磁钢方面的进展是通过激光处理钢的表面增加磁畴壁的数量

量，一个商业例子是 Orientcore Hi B。激光处理导致局部应变细化了磁畴结构。

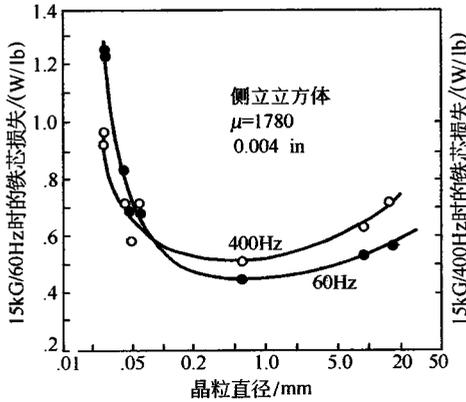


图 3-3-7 组织和纯度可比较的 3.15% Si - Fe 片在两个不同频率下铁芯损耗和晶粒尺寸的关系

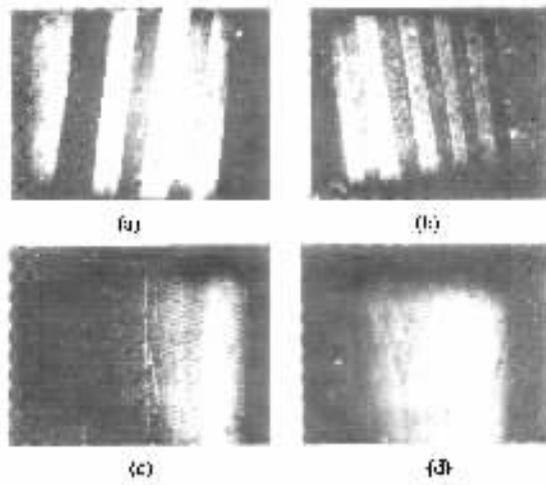


图 3-3-8 3% Si - Fe 单晶去磁后放大 5 倍的磁畴结构

(a) 平面内 [110] 方向 ; (b) 平面外角度 $\theta = 2^\circ$ [001] ;

(c) $\theta = 4^\circ$; (d) $\theta = 8^\circ$

第二节 铁硅铝磁合金

加入少量的硅元素改善了材料的软磁性能，但并不是加入越多，软磁性能越好，3%以上硅元素的加入确实增加了电阻率还进一步减少了 K 和 λ 。然而磁性材料必须是叫以成型和加工的，硅含量增加，延展性减少，这是因为出现了金属间化合物 DO_3 相 Fe_3Si 。4% 硅钢在屈服点的延伸率下降到低碳钢的一半还不到。

如果脆性材料的磁性特别好，那么它也有一些应用领域。这些用途是用粉末制成“封闭磁芯”和磁带头。这种好的性能是由于不仅加入了硅元素，而且还加入了铝元素。图 3-3-9 显示了 $Fe_{1-x-y}Si_xAl_y$ 零各向异性线和零磁致伸缩线的轨迹。在 10%Si, 5%Al-Fe 成分这两根线的交点处附近发现了一个著名的命名为“Sendust”的磁性合金。图 3-3-10 显示在零各向异性

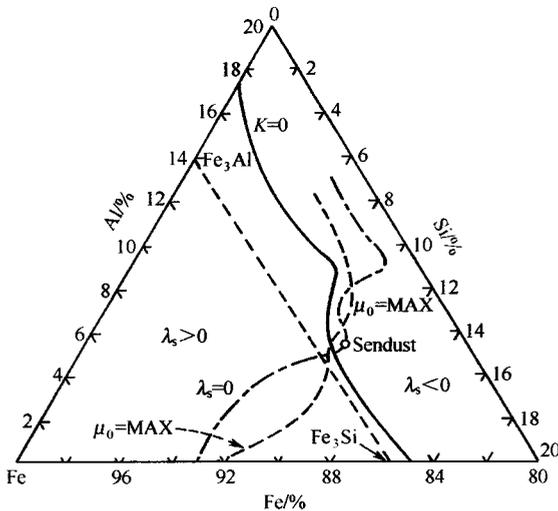


图 3-3-9 三元 Fe-Si-Al 相图的富铁角显示正和负的磁致伸缩区，零各向异性线和最大磁导率线的走向

[Sendust 组成由 $\lambda_s = 0$ 和 $K = 0$ 线的交点

确定 (Bozorth , IEEE , 1994)]

和零磁致伸缩成分附近的磁导率峰。高硅和高铝含量减少饱和磁感应强度至 1.2T，以至于 Sendust 不能用作电源变压器，但它的硬度和软磁特性使它能很好地应用于一些磁记录头。

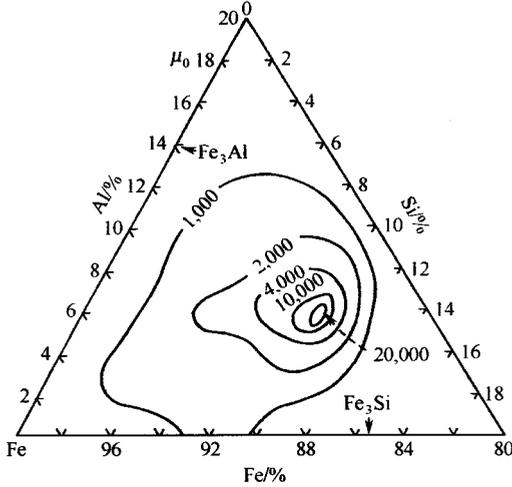


图 3-3-10 与图 3-3-9 相同 Fe-Si-Al 三元相图的初始磁导率等高线

第一节 种类与特性

金属和合金系软磁材料，一般可按磁化特性的特征或按主要成分进行分类。

(1) 按磁化特性特征分类：①高磁导率磁性材料，②高饱和磁感应强度磁性材料；③恒导磁磁性材料；④矩磁材料；⑤半硬磁材料及其它特殊材料。

(2) 按主要成分的组成分类：

①纯铁系（Fe系）；②硅、铁系（Si-Fe系）；③硅，铝、铁系（Si-Al-Fe系）；④铝、铁系（Al-Fe系）；⑤镍铁系（Ni-Fe系）；⑥钴、铁系（Co-Fe系）。

下面按磁化特性特征的分类顺序，分别介绍如下：

一、高磁导率磁性材料

在软磁材料中，磁导率较高的是 Si-Al-Fe 系（铁硅铝磁合金）和 Ni

- Fe 系 (坡莫) 合金。

由于金属和合金软磁材料的电阻率在 $10 \sim 150 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 间, 用于高频领域时, 涡流损耗大, 与铁氧体材料相比, 其有效磁导率极低。

(一) 铁硅铝磁合金

铁硅铝磁合金是由增本和山本于 1936 年发明的一种不含 Ni 的高磁导率合金。其成分均由较廉的原料组成, 这是这类合金的一大特征。由于铁硅铝磁合金是在日本仙台 (Sendai) 首先研制成功的, 并采取粉末 (dust) 冶金工艺使该材料获得实际应用, 故发明人将其命名为 Sendust. 图 3-4-1 所

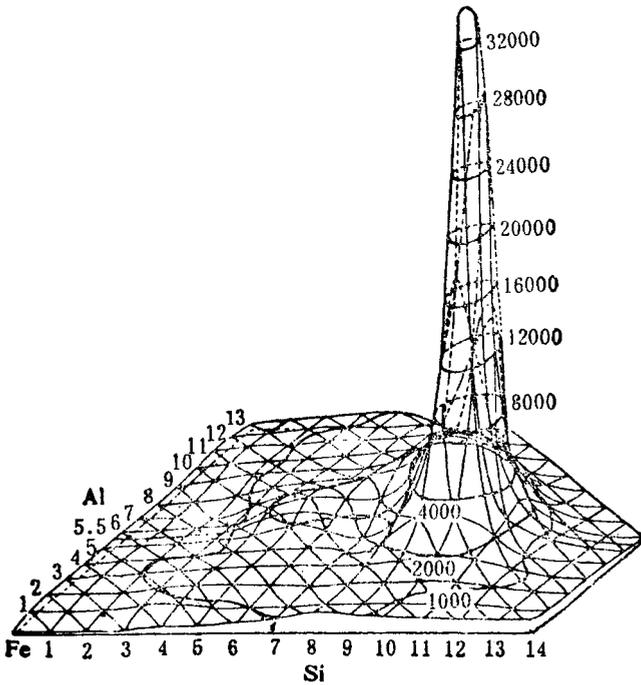


图 3-4-1 Si-Al-Fe 系合金的起始磁导率

示为 Si-Al-Fe 三元合金的起始磁导率。从图中可以看出, 由 9.62% Si - 5.38% Al 组成的合金, 其起始磁导率迅速地达到最高值 ($\mu_i = 53100$)。图 3-4-2 为 Sendust 合金三元素与最大磁导率的关系曲线图。图中示出, 组分

为 9.66%Si-6.21%Al-Fe 的合金具有极高的最大磁导率。其成分配比与具有极高的起始磁导率的合金成分比例大致相近。这是由于接近这种成分配比的合金，其磁各向异性常数 K 和饱和磁致伸缩系数 λ ，同时为 0，如图 3-4-3 所示。

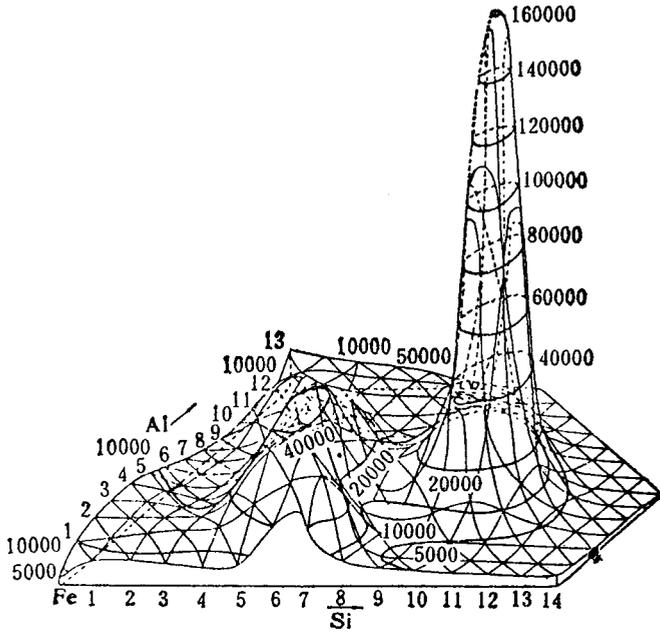


图 3-4-2 Si-Al-Fe 系合金的最大磁导率

$Al \approx 5.4\%$ ， $Si \approx 9.6\%$ ，余量为 Fe 的合金已在实际应用。当 Al 的含量比例给定后，Si-Al-Fe 合金的磁致伸缩与磁导率随含 Si 量的不同面产生显著的变化。其变化关系分别如图 3-4-4 和图 3-4-5 所示。Si-Al-Fe 合金的饱和磁感应强度，随 Si 含量的增加而近似地呈直线减少，与具有最大磁导率的合金成分配比相近似的合金其饱和磁感应强度均等于 10000G。

Si-Al-Fe 系合金的电阻率也随 (Si + Al) 含量的增加而有所增大，但在 (Si + Al) 含量 $\approx 14\%$ 时，其电阻串却稍有减少。与具有高磁导率的 Si-Al-Fe 合金成分配比相接近的合金，其电阻率 $\rho \approx 80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，与其它高磁导率合金材料的电阻率相比，此 ρ 值是值得重视的。

铁、硅、铝磁合金虽具有高磁导率、高电阻等优良特性，但质地极脆，不易塑性加工，所以不宜加工成叠积铁心用的薄片材料。这类合金一般是制备成粉末，经压制成型和烧结后，制成压粉磁心。

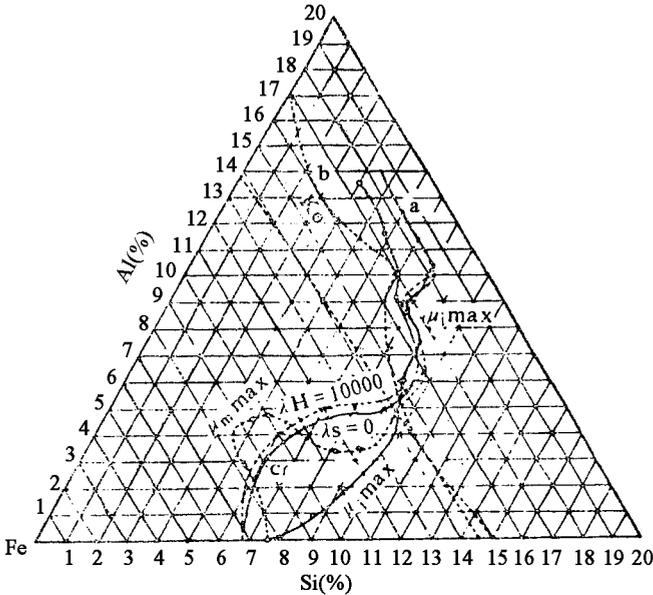


图 3-4-3 Si-Al-Fe 系合金的磁各向异性常数和饱和磁致伸缩⁽²⁾

K_0 : 磁各向异性数需线 ; λ_s : 饱和磁致伸缩 ; $\lambda_H = 1000$; O : H : 在 1000 时的磁致伸缩 ; μ_{max} : 最大磁导率最大线 ; μ_{0max} : 起始磁导率
a、b : Zaimovsky Schssky c : T. Yamamoto

(二) 超级铁硅铝磁合金 (Super - Sendust)

超级铁硅铝合金是由 $Si \approx 6\%$ 、 $Al \approx 4\%$ 、 $Ni \approx 3.2\%$ 余量为 Fe，并另添加有其它少量元素组成的合金，可热轧成几毫米厚的片材进行批量生产。随着压延技术的进步，这种合金甚至可加工成更薄的片材。

与 9.6Si-5.4Al-Fe 的铁硅铝磁合金相比，超级铁硅铝磁合金具有饱和磁感应强度高，电阻率大的特点。如图 3-4-6 所示，其饱和磁感应强度为 $B_{10} \approx 14000G$ ，磁致伸缩为 $+4.0 \times 10^{-6}$ ，磁导率比铁硅铝磁合金高得木

多。电阻率 $\rho \approx 100 \mu\Omega - \text{cm}$ ，硬度 HV 二 450，比铁硅铝磁合金的硬度低（铁硅铝合金的 HV 为 500 ~ 560），因此其磨削加工性好。这是一种有发展前途的材料。

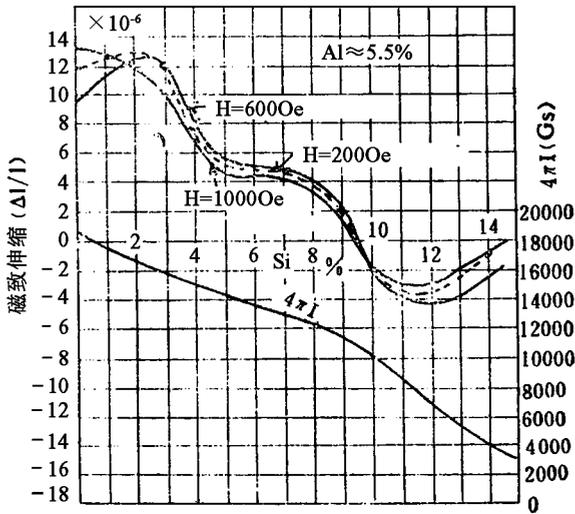


图 3-4-4 当不同含 Si 量时，Si-Al-Fe 系合金的磁致伸缩和饱和磁感应强度的关系曲线

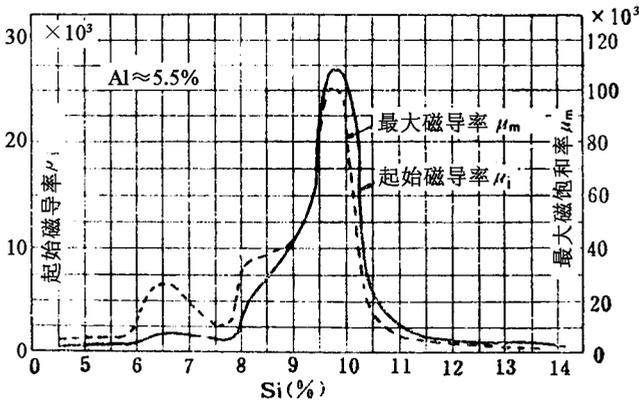


图 3-4-5 Si-Al-Fe 系合金的磁饱和率

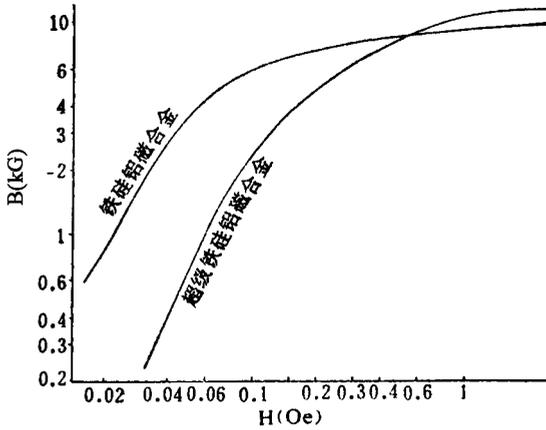


图 3-4-6 铁硅铝、超级铁硅铝合金的直流磁化特性

(三) 铝铁高磁导率合金

增本博士于 1941 年在日本东北大金属材料研究所研究发现，由铁和 13 ~ 17% Al 所组成的合金，从 500 ~ 700℃退火温度下急冷，可使磁导率显著增高。其效果与在铁中添加 Si 相似。这种合金称为铝铁高磁导合金。铁铝高磁导合金的特性见表 3-4-1，这种合金在退火后急冷导致磁导率剧增的现象，般认为与合金的有序度有关，是磁各向异性常数 K 和磁致伸缩系数 ρ 变小引起的。

表 3-4-1 Alperm 合金的磁特性

| | Al (%) | 淬火温度 (°C) | μ_i | μ_m | H_σ (Oe) | ρ ($\mu\Omega$ -cm) | |
|------|--------|-----------|---------|---------|-----------------|---------------------------|-------|
| 锻造试样 | 13.92 | 退火 | 900 | 3590 | 0.71 | 95.5 | |
| | | 500 | 3500 | 15000 | 0.11 | 141.5 | |
| | 15.29 | 退火 | 700 | 700 | 5230 | 0.45 | 115.2 |
| | | 600 | 1700 | 24830 | 0.03 | 144.4 | |
| | | 700 | 2400 | 34300 | 0.08 | 144.0 | |

◆第四章 软磁合金◆

| | Al (%) | 淬火温度 (°C) | μ _i | μ _m | H _c (Oe) | ρ (μΩ-cm) |
|------|--------|-----------|----------------|----------------|---------------------|-----------|
| 压延试样 | 15.88 | 退火 | 300 | 7500 | | |
| | | 550 | 2900 | 54400 | | |
| | | 600 | 3100 | 54700 | | |

铁铝高磁导合金的加工性不好，但可在 600℃ 左右热轧。其电阻率高，因而适宜在较高的频率范围内使用（见图 3-4-7）。这类合金在日本称为 Alperm，在美国称为 Alfenall6，在联邦德国称为 Vacodur16，均有商品出售。

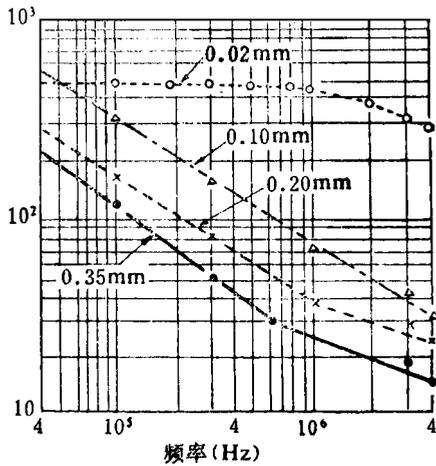


图 3-4-7 Alperm 合金的有效磁导率

（四）坡莫合金

作为商品出售的 Ni-Fe 系合金的种类颇多，统称为坡莫合金 (Permalloy)。关于坡莫合金磁性能，早在 1889 年霍普金森 (Hopkinson) 就开始研究，在 1915~1923 年间，爱尔曼 (Elmen) 研制出 78% Ni-Fe 高磁导率合金。其后，科研人员又通过添加 Mo、Cu、Cr 等元素，研制出磁导率更高的磁性材料。表 3-4-2 为实用化的坡莫合金系材料的研究发展历史，一些尚未实用化的研究成果，如 4-79Mo-Permalloy 等均未包括在内。到 50 年

代, 对于 Ni - Fe 系合金具有高磁导率的机理已经基本掌握。

表 3 - 4 - 2 坡莫合金的发展沿革

| 材料名称 | 发明者或制造者 | 年代 | 备 考 |
|------------------|--------------------------|-------------|---------------------|
| 78permalloy | Elmen | 1916 ~ 1921 | 600℃急冷 |
| Hipernek | Yensen | 1915 ~ 1931 | H ₂ 中退火 |
| Cr - perin alloy | Elmen | 1921 | 添加 Cr |
| Mumetal | Smith , Ganet | 1924 | 添加 MO、Cr、Cu |
| perminvar | Elmen | 1028 | Ni - Co - Fe 合金 |
| Isoperm | Dahl | 1936 | 恒磁导率 |
| Permenorm5000z | VAC 有限公司 | ~ 1940 | 矩磁 |
| Supermalloy | Boothby , Bozorth | 1947 | 超高磁导率 |
| Ultraperm10 | Assmus et al , VAC 有限公司 | 1958 | 超高磁导率 |
| permax Z | Pfeifer , VAC 有限公司 | 1966 | 高起始磁导率 50 ~ 00Ni |
| Satmumetal | Kfng et al、Telcon MetalS | 1967 | 高起始磁导率 50 ~ 60Ni |
| V - permalloy | Raßman , Hofman | 1968 | 超高磁导率 |
| W - permalloy | | | |
| permax F | Pfeifer et al. VAC 有限公司 | 1968 | 脉冲变压器用低剩磁 β_r |
| PC - 4 | 住友特殊金属 | 1968 | 磁头用, 耐磨性好 |
| TMS | 东北金属工业 | 1969 | 磁头用, 耐唐性好 |
| Nb - permalloy | 增本、村上, 比内 | 1971 | 磁头用, 耐磨性好 |
| Tufperm | 日立金属 | 1972 | 磁头用, 耐磨性好 |

Ni - Fe 二元系合金的磁化特性变化规律如图 3 - 4 - 8 所示。当 Ni \approx 30% 时, Ni - Fe 合金的居里点在常温以下, 即使在常温时, 其磁性能基本相同。但含量高于 35% Ni 时的 Ni - Fe 合金, 就显示出具有高磁导率特性。Ni 含量高于 35% 的 Ni - Fe 合金为面心立方晶格的固熔体, 由于其结晶结构为有序晶格, 所以通过热处理后, 其磁特性将引起大的改变。尤其是当 Ni 高于 50% 以上时, 这种改变更为显著。这种合金在弱和中磁场下, 具有极高的磁导率。要保持极高的磁导率就要求磁各向异性常数 K_1 和磁致伸缩系

数 λ 尽可能小。图 3-4-9, 图 3-4-10 所示为不同含 Ni 量的铁镍合金的磁各向异性常数和磁致伸缩系数曲线, 在 Ni = 75 ~ 80% 时, $K_1 = 0$, $\lambda = 0$, 所以接近这种成分配比的合金, 均具有极高磁导率。

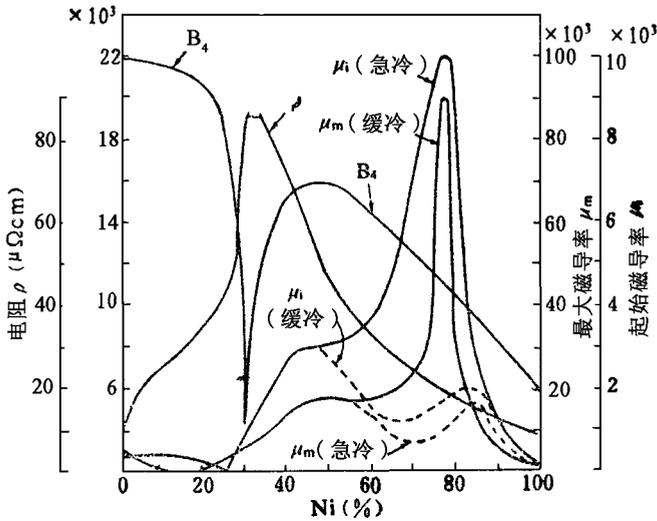


图 3-4-8 Ni-Fe 合金的特性

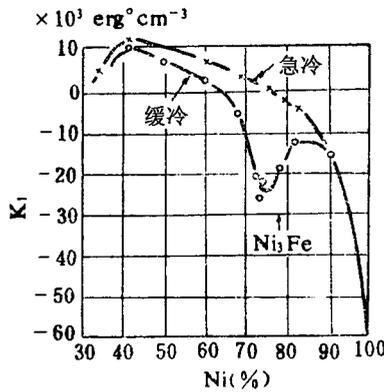


图 3-4-9 Ni-Fe 合金的磁各向异性常数

与磁化能有关的常数 (如 K 、 λ) 都随合金结晶的有序度 (即有序晶格状态——无序晶格状态间的转变程度) 而变化的。特别是含 78.5% Ni 的 Ni-Fe 合金从 600°C 经急冷后, 其起始磁导率 μ_i 达 10000 左右的高值。然而

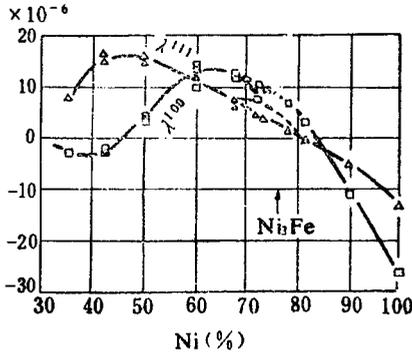


图 3-4-10 Ni-Fe 合金的磁致伸缩常数
(——无序状态, -----有序状态)

Ni-Fe 二元合金的成分配比未能同时满足 $K_1 = 0$, $\lambda_s = 0$ 的要求。添加 Mo 等第三元素作为商品出售的坡莫合金, 可抑制 Ni_3Fe 有序晶格的产生, 不用急冷处理而采用适当的冷却速度也能获得比含 78.5% Ni 的坡莫合金高几倍的磁导率。其起始磁导率曲线是由 Ni 和 Fe 的原子百分比来决定的。实验证明, Ni: Fe \approx 3.3: 1 时, 为最理想的原子比。

含 55 ~ 70% Ni 的 Ni-Fe 合金, 在居里点以下的温度加磁场进行热处理时, 此时和外磁场平行方向所测得的磁滞回线呈矩形。50Ni-Fe 合金经变形度达百分之九十几的大冷轧后, 就能使合金具有磁晶各向异性, 若再经磁场热处理, 也能得到同样的矩形磁滞回线。经过冷轧的合金, 在适当温度下进行再结晶热处理, 就可使易磁化轴按合金带材的长度方向排列。

在 Ni-Fe 二元合金中, 即使仅含微量杂质也会导致电阻率变化。当 Ni 为 30 ~ 40% 时, 其电阻率达最大值。Ni-Fe 二元合金的商品中, 36Ni-Fe 以其具有优良的交流特性著称。78.5Ni-Fe 合金由于其电阻率低, 现在几乎已不使用。图 3-4-11 的曲线表示在不同温度下 Ni-Fe 合金的电阻率。50 ~ 90Ni-Fe 合金的电阻率, 随其晶格有序度的不同而有所不同。

Ni-Fe 系合金也可用作低线胀材料, 图 3-4-12 为各种温度下不同成分配比的 Ni-Fe 合金的线胀系数。30 ~ 40Ni-Fe 合金从高温冷却到居里点时, 由于磁致伸缩引起体积膨胀, 当温度下降时, 其体积又收缩, 在常温附近两者互相抵消, 其线胀系数接近为零。这种低线胀材料叫因瓦合金 (In-

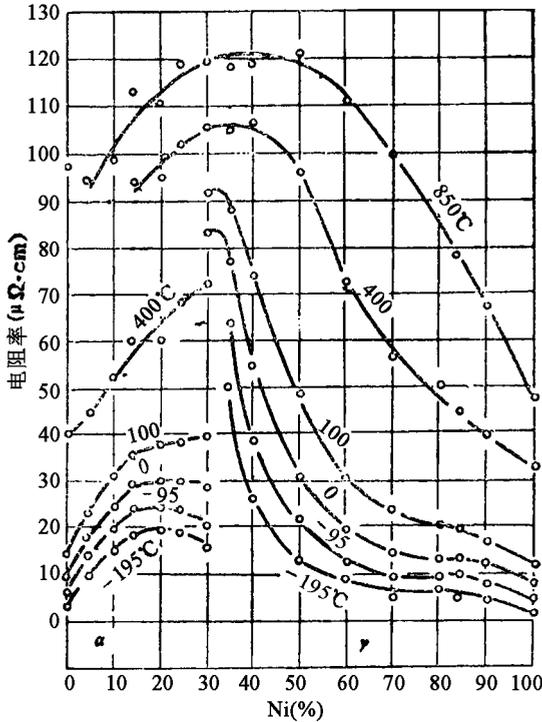


图 3-4-11 在不同温度时 Ni-Fe 合金的电阻率

var), 几种典型的因瓦型合金的成分和线胀系数见表 3-4-3。

1.78 坡莫合金

添加 Mo、Cu、W、Nb、Si 等元素的 78Ni-Fe 系合金已实用化, 其起始磁导率 μ_i 都高达 10000 以上, 并在其它磁特性和机械加工特性上各有特点。其典型产品的特征见表 3-4-4。由 B. Bozcrth 等人研制的超坡莫合金 (Supermalloy) 西德的 Ultraperm (10, 200) 和 (V, W) Permalloy 以及日本生产的 TMR 合金和 (5-80) Mo 坡莫合金等均具有极高的磁导率, 图 3-4-13 为 TMR 合金的典型 B-H 磁化曲线, 其最大磁导率 $\mu_m \approx 600,000$, 起始磁导率 $\mu_i \approx 100,000$, 矫顽力 $H_c \approx 0.005$ (Oe)。表 3-4-5 为 TMR 合金的物理常数。厚度为 25~100 μm 的这种超坡莫带材通常多卷绕成环形铁心, 也有卷绕成椭圆形和矩形, 用作仪表变压器、高频和低频变压器, 磁头等元件的磁心。

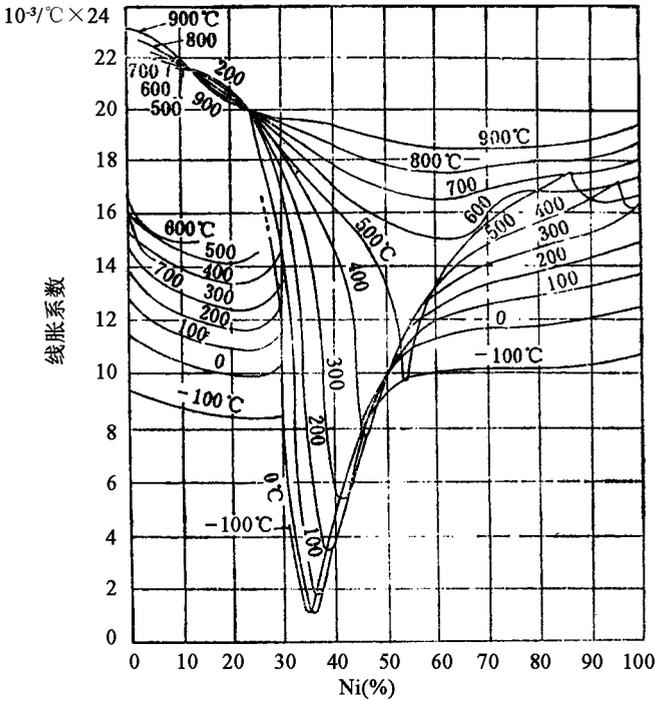


图 3-4-12 Ni-Fe 系合金的线胀系数

表 3-4-3 因瓦型合金的线胀系数

| 种 类 | 组 成 (%) | | | | | 线胀系数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20°C) |
|------------------------------|-----------|------|----|-----|-----------|--|
| | Fe | Ni | Co | Cr | Pt | |
| Fe | — | — | — | — | — | + 12.0 |
| 因瓦合金 | 63.5 | 36.5 | — | — | — | + 1.2 |
| 超因瓦合金 | 63 | 32 | 5 | — | — | ± 0.1 |
| 不锈因瓦合金 | 36.5 | — | 54 | 9.5 | — | ± 0.1 |
| Fe-Pt 合金 | - 47 ~ 44 | — | — | — | 5.3 ~ 5.6 | - 12.5 ~ - 25.0 |
| 科伐铁镍钴合金 (Kovar Fernico) | 55 | 30 | 15 | — | — | + 4.7 (450°C 以下) + 5.7 (500°C 以下) |

◆第四章 软磁合金◆

表 3-4-4 78 坡莫系合金的典型特征

| 名 称 | 成 分 配 比 | 典 型 特 征 |
|----------------------|-----------------------|--------------------------------|
| 超坡莫 (Supermalloy) | 5MO - εNi - Fe | 最大磁导率最高 $\mu_m \approx 600000$ |
| 4-79Mo 坡莫 | 4MO - 79Ni - Fe | 在高磁导率下, 有矩形磁滞特性 |
| Cu - Mo 坡莫 | 5Cu - 3Mo - 76Ni - Fe | 剩磁小, 电阻率大 |
| Cr - Cu 坡莫 (mumatal) | 5Cu - 2Cr - 77Ni | 剩磁小, 电阻率大 |
| Nb - 坡莫 | | 有高磁导率, 高硬度和高电阻率 |
| Si - 坡莫 | | 有高磁导率和高硬度 |

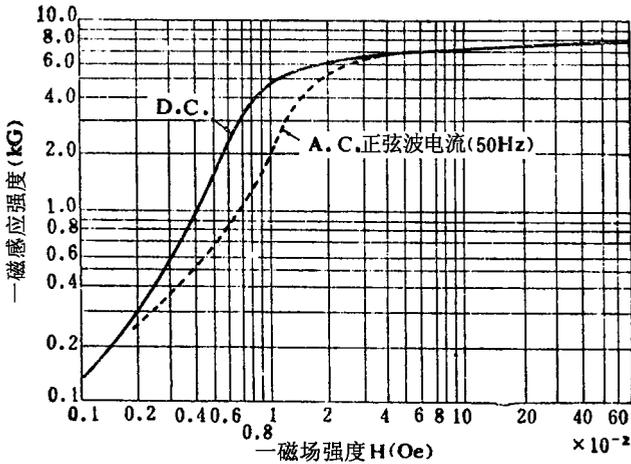


图 3-4-13 TMH 合金的典型磁化特性

表 3-4-5 TMH 合金的物理常数

| | |
|---------|--|
| 密度 | 8.76g/cm ³ |
| 热导率 | 0.08cal/(cm·s·°C) |
| 线胀系数 | 12.9 × 10 ⁻⁶ /°C (常温 ~ 200°C) |
| 电阻率 | 55μΩ - cm |
| 电阻率温度系数 | 0.0011/°C (常温 ~ 500°C) |
| 居里点 | 460°C |

以高档的坡莫合金绕制的环形铁心对在运输、卷绕、装配等过程所发生的机械应力敏感，除特殊的情况外，一般均需将铁心置于非磁性的保护盒内。保护盒通常用塑料（如酚醛树脂，聚碳酸树脂）或铝制成。盒内填以硅脂或硅橡胶，泡沫塑料环等材料，作为防震的缓冲物质。

从技术经济性的要求考虑，环形铁心及其保护盒一般均制成标准规格，分别以外径 X 内径 X 高度尺寸（mm）表示。为了使铁心截面得到均匀磁化，必须使铁心的外径与内径的比值不超过一定的范围，对矩磁材料来说，这一要求尤为重要。否则其磁化曲线将呈环形，对磁性能不利。矩磁材料绕制的环形铁心，其外径与内径的比值最好为 1.25。其它坡莫合金制成的磁心，其外径与内径的比值通常应不超过 2.0。日本电子材料工业会通讯技术标准（CES）所制定的环形铁心标准尺寸见表 3-4-6。为了满足用户的特殊要求，一些企业还制造很多其它尺寸的铁心，表 3-4-7 为日本东北金属股份公司所生产的铁心及保护盒的尺寸。表 3-4-8 为不同的材料厚度所绕制的环形铁心的叠装系数。叠装系数随材料厚度减薄而变小。即使铁心的形状、尺寸相同，其有效断面积也有变小的倾向。

表 3-4-6 CES 标准环形铁心的尺寸

| 表示符号 | 高度 | 内径 | 外径 |
|-------|----|----|----|
| 11519 | 5 | 15 | 19 |
| 11822 | 5 | 18 | 22 |
| 12025 | 5 | 20 | 26 |
| 22025 | 10 | 20 | 25 |
| 12535 | 5 | 25 | 35 |
| 22030 | 10 | 20 | 30 |
| 13040 | 5 | 30 | 40 |
| 22535 | 10 | 25 | 35 |
| 23040 | 10 | 30 | 40 |
| 24050 | 10 | 40 | 50 |
| 24560 | 10 | 45 | 60 |
| 34560 | 15 | 45 | 60 |

◆第四章 软磁合金◆

| 表示符号 | 高 度 | 内 径 | 外 径 |
|-------|-----|-----|-----|
| 26080 | 10 | 60 | 80 |
| 36080 | 15 | 80 | 80 |
| 46585 | 20 | 65 | 85 |
| 46000 | 20 | 80 | 100 |
| 48010 | 20 | 80 | 110 |
| 48520 | 20 | 85 | 120 |
| 69525 | 30 | 95 | 125 |
| 60040 | 30 | 100 | 140 |
| 60060 | 30 | 100 | 160 |

磁心的磁化特性随磁心的形状不同而不同，环形卷磁心的易磁化方向与轧制方向一致，所以其磁导率最高，而且是退磁因素最小的磁路。图 3-4-13 所示的曲线分别为 0.1mm 厚的 TMH 合金在直流磁场（实线）和交流磁场（点线）下的磁化特性曲线。因为后者有涡流损耗，所以有效磁导率降低。

表 3-4-7 日本东北金属工业（股份公司）环形铁心的标准尺寸

| 磁 心 尺 寸 (mm) | | | 保护盒的尺寸 (mm) | | | 平均 | 有效 |
|--------------|-----|-------|----------------|--------------------|------|-------------|---------------------------|
| 磁心片材的厚度 | | | 外径 × 内径 × 高度 | | | 磁路长 (cm) | 截面积 (cm ²) |
| 0.2 | 0.1 | 0.035 | D ₀ | D ₁ | H | | |
| | | 标准品 | 19 × 15 × 5 | 21.3 × 12.7 × 8.5 | 5.33 | 0.10 | |
| | | " | 25 × 20 × 5 | 27.3 × 17.7 × 8.5 | 7.05 | 0.125 | |
| | | " | 26 × 20 × 5 | 28.2 × 18.3 × 7.8 | 7.06 | 0.15 | |
| | | " | 35 × 25 × 5 | 38.0 × 22.0 × 8.5 | 9.40 | 0.25 | |
| | 标准品 | | 50 × 40 × 5 | 53.0 × 37.0 × 8.5 | 14.1 | 0.25 | |
| | " | | 35 × 25 × 10 | 38.0 × 22.0 × 13.5 | 9.4 | 0.50 | |
| | " | | 50 × 40 × 10 | 53.0 × 37.0 × 13.5 | 14.1 | 0.50 | |
| | " | | 60 × 45 × 10 | 64.0 × 42.0 × 13.5 | 16.5 | 0.75 | |
| | " | | 75 × 55 × 10 | 79.0 × 51.5 × 13.5 | 20.8 | 1.00 | |

| 磁 心 尺 寸 (mm) | | | 保护盒的尺寸 (mm) | | | 平均 | 有效 | |
|----------------|-----|-------|----------------|----------------|---|----------------------|---------------------|------|
| 磁心片材的厚度 | | | 外径 × 内径 × 高度 | | | 磁路长 | 截面积 | |
| 0.2 | 0.1 | 0.035 | D ₀ | D ₁ | H | (cm) | (cm ²) | |
| 标准品 | | | 95 × 85 × 10 | | | 101.0 × 79.0 × 16.5 | 28.3 | 1.00 |
| | | | 140 × 120 × 10 | | | 145.2 × 115.8 × 14.5 | 40.8 | 1.00 |
| | | | 148 × 130 × 10 | | | 154.0 × 124.0 × 16.0 | 43.6 | 0.90 |
| | | | 182 × 160 × 10 | | | 187.0 × 155.0 × 14.5 | 53.7 | 1.10 |
| | | | 212 × 189 × 10 | | | 220.0 × 181.0 × 17.5 | 63.0 | 1.15 |
| | | | 220 × 190 × 10 | | | 227.3 × 180.8 × 17.6 | 64.4 | 1.50 |
| | | | 182 × 160 × 15 | | | 187.0 × 155.0 × 19.5 | 53.7 | 1.65 |

表 3-4-8 环形磁心的叠装系数

| 磁心片的厚度 (mm) | 磁 心 整 装 系 数 |
|---------------|-------------|
| 0.1 | 88% |
| 0.05 | 83 |
| 0.025 | 73 |

对上述表中的标准尺寸的环形磁心多数都适用。

磁导率越高的高档坡莫合金所绕制的环形磁心，对外加机械应力越敏感，即使将磁心放在保护盒内，一旦经受坠落冲击，其磁性能也要发生变化。图 3-4-14 为置于酚醛树脂保护盒内，并以把硅脂作为缓冲材料的环形卷磁心坠落冲击实验的一例。图中曲线是根据以厚 0.1mm，宽 15mm 带材制成的内径 36mm，外径 51mm 的环形磁心试样放在 1mm 厚的硬橡胶板上，从高度 20cm 到 120cm 多次坠落所测得的有关的特性。实验证明，当磁心经受坠落冲击后，其磁导率下降，矩形比变坏。

不同尺寸的磁性材料在不同温度下由于相应的温度系数不同，其磁化特征也不一样。一般是其居里温度越高，温度系数就越小，而且随起始磁化范围和饱和磁感应强度特性的不同而有差别。TMR 环形卷磁心的温度特性，如图 3-4-14 所示，其起始磁导率和最大磁导率的峰值均在常温附近，在低温侧的磁性能随温度下降而发生较大变化。

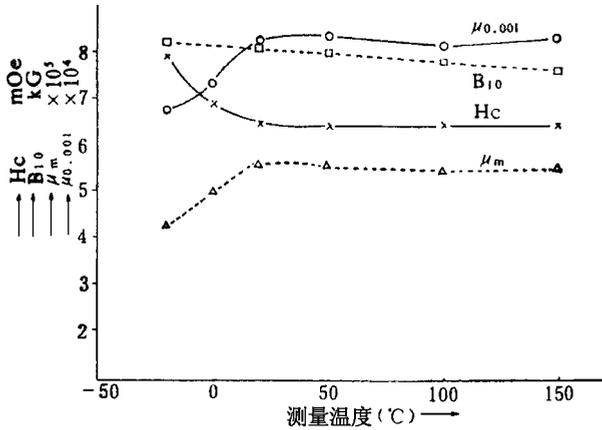


图 3-4-14 TMR 卷磁心作坠落冲击试验时其磁性能参数的温度特性

对应于磁导率峰值的温度不一定是恒定的，它在常温的低温侧或高温侧。TMR 合金的饱和磁感应强度 B_{10} 的温度系数与具有负温度系数的铁氧体系磁性材料相比，其值约为每摄氏度小 6G。TMC-T 合金卷磁心的磁导率温度系数有所改善，在常温附近的温度系数已变得很小，如图 3-4-15 所示。

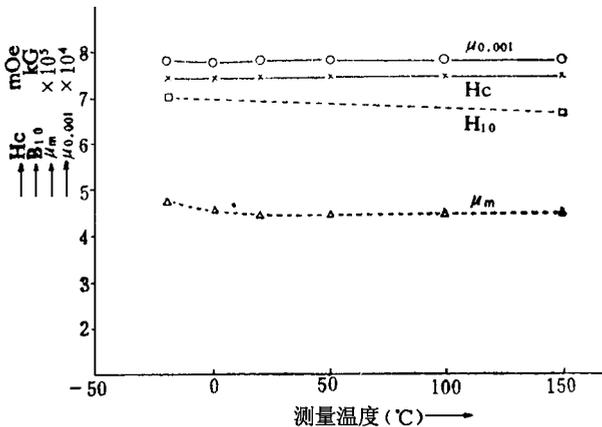


图 3-4-15 TMC-T 合金卷磁心磁特性的温度特性

由于要获得 TMR 合金和超坡莫合金的磁特性，其热处理工艺比较复杂，所以对它们的应用有一些限制性的规定，在 JIS 中规定 PC 系材料除可

作环状卷磁心外，还可作各种形状的磁轭、冲片铁心和磁屏蔽罩用等。表 3-4-4 的 4-79Mo 坡莫合金 (TMG), Cu-Mo-坡莫合金 (TMC-V) 和 Cr-Cu-坡莫合金 (Mumetal) 等都属于 PC 系材料，其直流磁化特性曲线如图 3-4-17 所示。起始磁导率为 $30 \times 10^3 \sim 100 \times 10^3$ 左右的高磁导率材料中，4-79Mo 坡莫合金具有矩形磁滞特性，与 Cr-Cu 坡莫合金的磁滞回线的形状稍有些差异。图 3-4-16 示出 4-79Mo (TMG) 坡莫合金，Cu-Mo (TMC-V) 坡莫合金和 TMR 合金的直流磁滞回线。

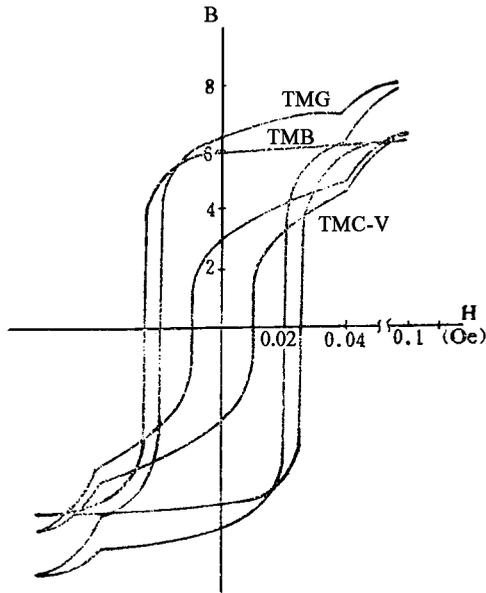


图 3-4-16 TMG, TMC-V, TMR 合金的直流磁滞回线

Cu-Mo-坡莫 (TMC-V) 合金材料的电阻率为 $60 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。在高频下这种合金的损耗小。图 3-4-18 为不同厚度的 TMC-V 片材的有效磁导率与频率的关系曲线，合金片材厚度越薄，其有效磁导率的频率特性越好。即使是厚度相同，若材料的热处理工艺不同，也会导致结晶晶粒大小的不同，而产生不同的损耗，通常，合金的结晶晶粒越大，直流磁化特性就越好，而频率特性却变坏，为此，要求合金的频率特性好，就得牺牲一些直流特性，采取在较低温度下热处理，使结晶晶粒小一些。图 3-4-19 是片厚为 $50 \mu\text{m}$ 和 $25 \mu\text{m}$ TMC-V 的环状磁心的热处理温度和频率特性的关系曲线。

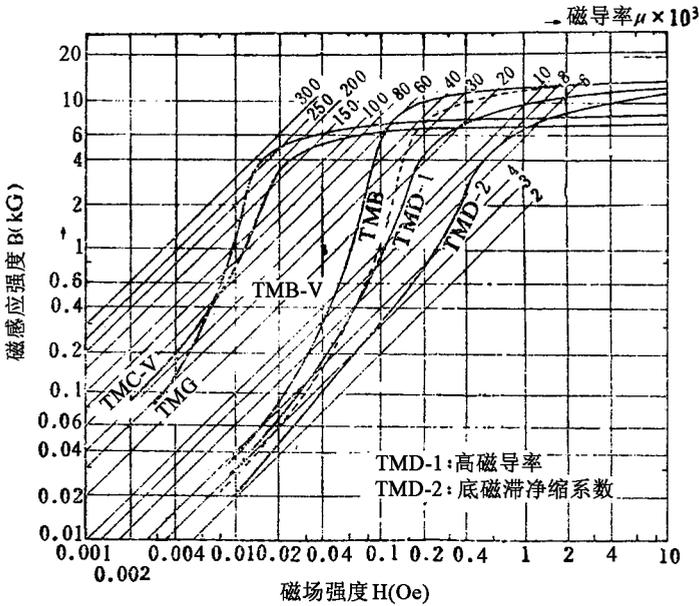


图 3-4-17 坡莫合金的直流磁特性

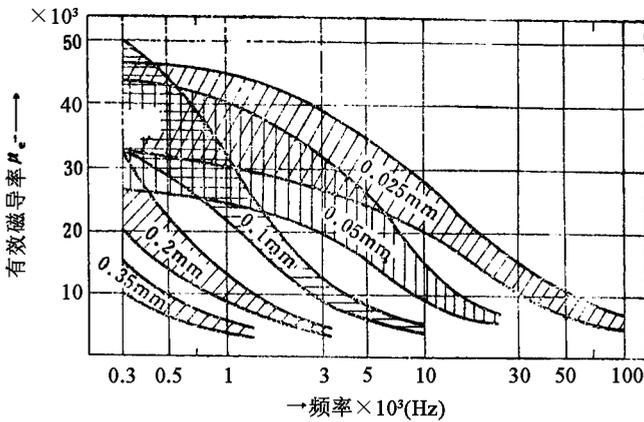


图 3-4-18 不同厚度 TMC-V 合金片的有效磁导率的频率特性

从图中可看出，热处理温度越低，频率特性越好。所以在高频范围使用的磁心应选用尽可能薄的片和相应的热处理制度。然而，随热处理温度的不同，合金的直流特性受到很大影响，若把热处理温度降到 700℃ 附近，则矫顽力

变成 $0.10e$ 左右, 此时 $TMC-V$ 的磁特性水平就与 45 坡莫相当, 如图 3-4-20 所示。

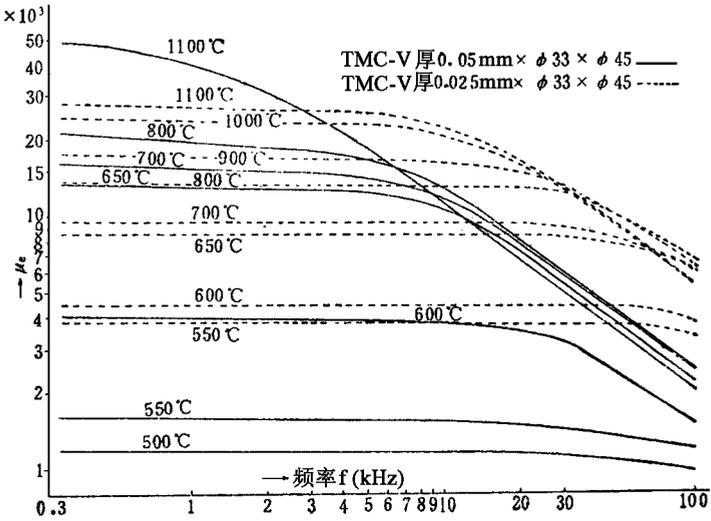


图 3-4-19 TMC-V 合金的热处理温度与有效磁导率的关系

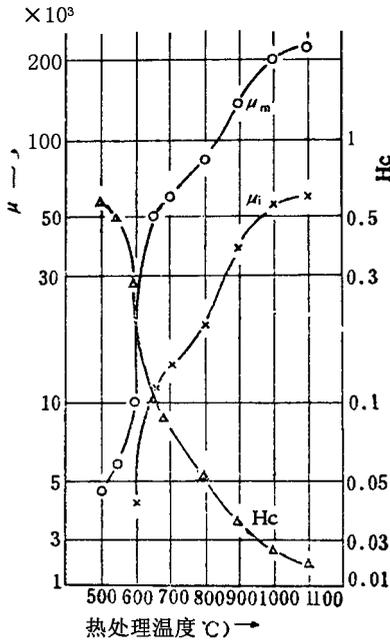


图 3-4-20 TMC-V 的退火温度和直流磁特性的关系

Cu - Mo 坡莫合金材料在制成不同元件的过程中，经常需经冲压，弯曲或拉延等加工，所以要求材料必须具有相应的机械特性。

商品坡莫磁性元件分成品和半成品两类。前者是指已进行过最终热处理的磁性元件，用户购买后，即可直接使用。后者是指未经制造厂最终热处理的磁性元件，用户购买这种半成品后，需再进行某些加工，然后再进行热处理。为了保证磁性元件的性能，最终热处理一般宜仍委托原制造厂进行。若用户购入 CuMo 坡莫合金片材自行进行机械加工制作成磁心等磁性元件时，必须给定合金片材的机械特性。片材在经冷、热加工和软化退火的过程中，特别在进行锻造或深拉延时，必须注意它的机械特性变化情况。图 3-4-21 是 TMC - V 合金冷加工后进行软化热处理时的热处理温度和机械特性关系曲线，随软化处理的材料的批量和材料加工率等条件的不同，其软化点也有所不同。从图中可以看出，在 700℃ 附近，材料开始慢慢软化。当材料进行深拉延或弯曲加工成锐角时，若处理温度过高，也容易使加工件产生表面粗糙不光等问题。

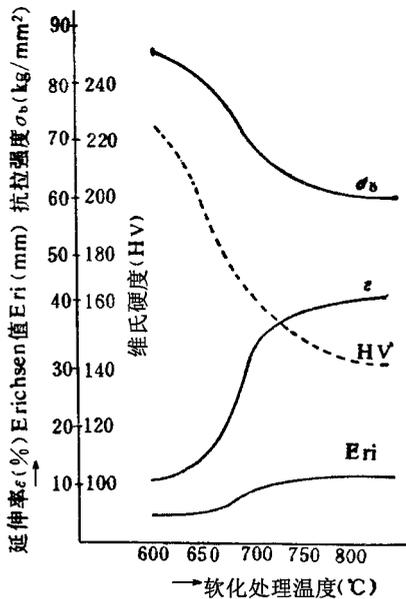


图 3-4-21 TMC - V 软化热处理温度和机械特性关系

用作磁记录磁头的磁心和磁屏蔽罩的坡莫合金，对其磁特性的要求随不

同的用途（如用于音频领域、磁带录象机和抹音等）而有所不同，而且还要求具有良好的耐磨性。这种具有良好耐磨性的坡莫合金材料或具有高有效磁导率的磁性材料，已有多种研究成果被实际应用。如添加 4% Si 的 78 坡莫，即 TMS 合金就是其中的一种。为了获得好的磁特性，通常高磁导率软磁材料经高温热处理后，一般其硬度将变低。但对于 TMS 合金来说，当材料在低温时，再经过热处理，其磁导率和硬度均有所提高。这是因为在低温下，TMS 合金析出 Si - Ni 化合物的缘故，作为磁屏蔽罩用的 TMS 合金，若在 1000℃左右的温度下热处理后急冷，其硬度 HV 为 150 ~ 160，此时进行深拉延，可得到最佳的机械特性，同时，在拉延后的热处理能使磁屏蔽罩具有适合使用需要的硬度。

TMS 合金在冲压加工时，其硬度与其它 78 坡莫合金一样稍有提高，经冷轧的 TMS 合金片材同样仍可以进行冲压，图 3 - 4 - 22 为 TMS 合金在拉延加工后，进行软化处理时，其机械特性与热处理条件的关系曲线。若

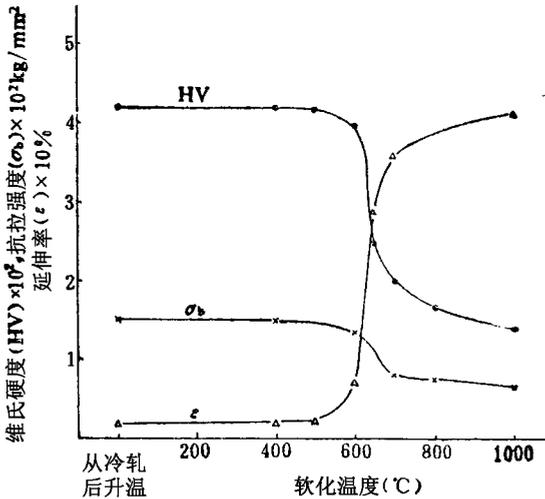


图 3 - 4 - 22 TMS 合金的软化温度与机械特性的关系

TMS 合金在高于 800℃左右的温度下保持一段时间后，于 600℃左右急冷，则可获得良好的机械特性。为了使合金具有高的硬度和优良的磁特性，当 TMS 合金经 1100℃处理后而进行低温处理时，低温处理温度与其磁特性和硬度的变化关系分别如图 3 - 4 - 23 和图 3 - 4 - 24 所示。从图中可以看出，

约在 600℃左右进行低温热处理,可使合金具有最高的起始磁导率和最大磁导率、最低的矫顽力以及最高的硬度。对磁头磁心和磁屏蔽罩材料的硬度要求与磁头的耐磨性无必然联系,而是与不同的使用环境条件和磁带种类(接触表面状态)密切相关。一般说来,要求磁头磁心和磁屏蔽罩的材料硬度高一些更为有利。

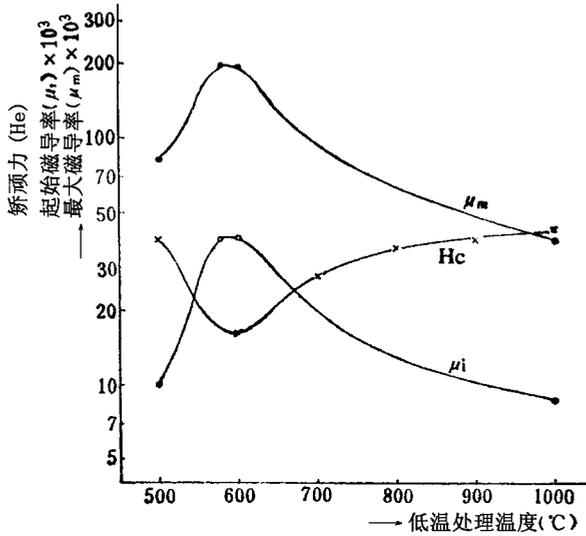


图 3-4-23 TMS 合金的热处理温度与磁特性的关系

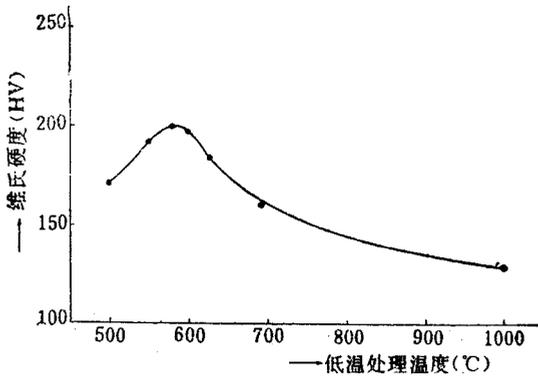


图 3-4-24 TMS 合金的热处理温度与硬度的关系

树脂粘结成型特性对磁头的磁心材料来说，也是一项十分重要的性能。磁头磁心的装配是利用环氧系粘结材料使磁心粘结成型和紧固，用树脂粘结紧固的磁心能使偏差充分减少并保持高磁导率。图 3-4-25 的实线是表示磁头磁心用树脂粘结固化前的特性曲线，点线是表示磁心粘结固化后，经一定的处理使其磁特性不但不变坏而有所改进的特性曲线。图 3-4-25 所用的试样为 0.1mm 厚的 TMH-A、TMC-VA 和 TMX 合金的环形薄片，用环氧树脂粘结并在 85℃ 温度中加熟 2h 固化后的磁心。但一般的高磁导率材料经粘结固化后，其磁特性往往要降低 1/10。

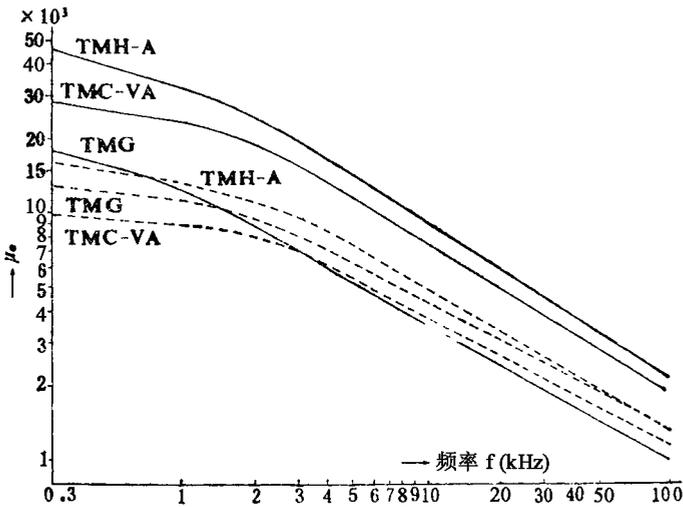


图 3-4-25 树脂粘结成型的磁心固化前后，其有效磁导率与频率的变化

实验证明，磁心粘结固化后，其磁特性下降的现象是随树脂种类，固化温度以及磁心薄片厚度的不同而有不同的变化的。

2.45 坡莫合金和 36 坡莫合金

45 坡莫合金和 36 坡莫合金均为高磁导率磁性材料，其特征值如图 3-4-177 所示。图中 TMB 是 45 坡莫合金牌号，TMD 是 36 坡莫的牌号。

在坡莫合金系中，45 坡莫合金还具有高饱和磁感应强度的特征，36 坡莫合金具有恒导磁率特征。

二、高饱和磁感应强度磁性材料

一般用于航空器件的重量轻、体积小的磁心和磁极等磁性元件，其最重要的特性是要具有高的饱和磁感应强度。与电磁纯铁和硅钢片相比，Co-Fe合金的饱和磁感应强度最高，但其加工性差。为了改善材料的加工性，已研制出2V-49Co-Fe系合金（如Semendur, SME-V, Supermerdur等）可作为受话器耳膜振动片的磁舌用。饱和磁感应强度高达24000G左右的V-Co-Fe合金就可能作为磁极之用。图3-4-26为SME-V等高饱和磁感应强度磁性材料的直流磁化特性曲线。

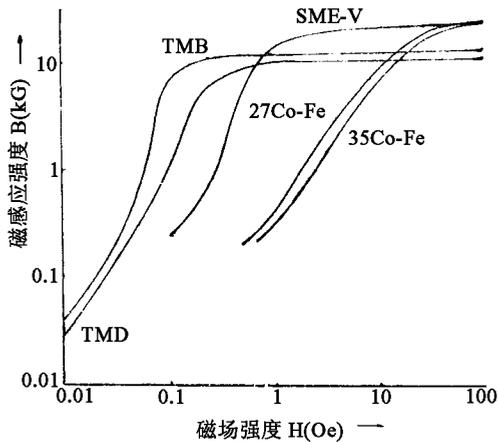


图 3-4-26 高饱和磁感应强度磁性材料的直流磁化特性

27Co-Fe, 35Co-Fe合金也有高的饱和磁感应强度。但其矫顽力 H_c 较大，剩磁和磁滞损耗的特性值都不如SME-V。图3-4-27是将0.4mm厚的SME-V合金在不同工作磁感应下，频率与增量磁导率的关系曲线。由于2V-Co-Fe合金在900℃附近将发生 $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 相变，所以经热加工的材料和冷加工后的坯料的特性往往出现差别，需要引起注意。

45坡莫合金（牌号为TMB）是 $Ni \approx 45\%$ ，余量为Fe的二元合金，其饱和磁感应强度和磁导率均高， $B_s \approx 14500G$ 。所以其用途很广。45坡莫合金直流磁化特性的温度特性如图3-4-28所示， B_s 具有负温度系数，即温

度每升高 1℃时， B_s 降低 5G 左右。

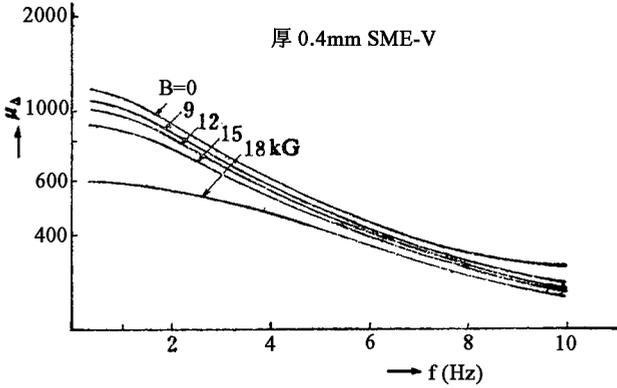


图 3-4-27 SME-V 的增量磁导率的频率特性

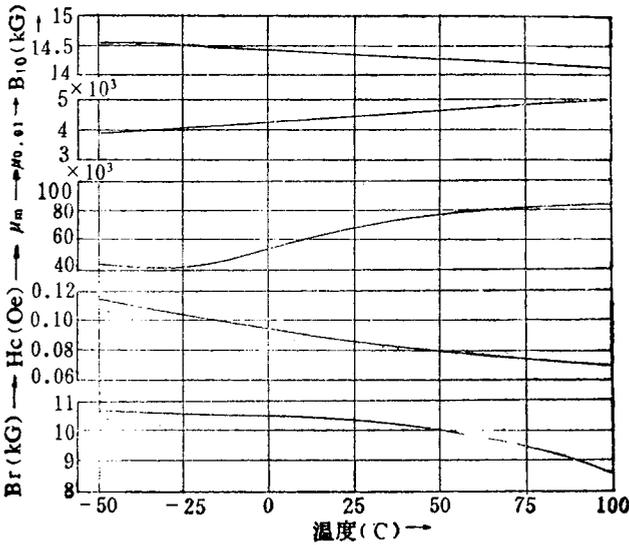


图 3-4-28 TMB 的直流磁化特性的温度特性

电工纯铁是最普通的高饱和磁感应磁性材料，可用作电磁铁的磁极和继电器的铁心等。电工纯铁是按磁导率和矫顽力的特性值分成不同的等级，日本的电工纯铁的分级特性和尺寸分别参见 3.5.2 和 3.5.3 JIS 电磁纯铁棒和电磁纯铁板标准。

三、恒导磁磁性合金

高导磁率的磁性材料随磁场强度的变化其磁导率的变化很大，但在利用 B/H 为线性的场合（如作各种用途的恒电感用），希望磁性合金的 μ_i 和 μ_m 相差不大，通常将这种 B/H 之值变化小的材料，称为恒导磁合金。这类材料有坡明伐磁合金（Perminvar），恒导磁铝铁镍合金（インパ ム）等。表 3-4-9 所示为典型的恒导磁合金的成分与起始磁导率。

表 3-4-9 典型的恒导磁磁性合金

| 名 称 | 组 成 | | | | μ_i |
|----------|--------|--------|--------|--------|---------|
| | Ni (%) | Fe (%) | Co (%) | 其它 (%) | |
| 坡明伐合金 | 45 | 20 | 25 | — | 3000 |
| 钼坡明伐合金 | 45 | 23 | 25 | Mo | 550 |
| 恒导磁铝铁镍合金 | 38 | 58 | — | Al | 65 |
| 36 坡莫合金 | 38 | 62 | — | — | 2000 |

36 坡莫合金在较低的温度下进行热处理，可得到恒导磁特性（如图 3-4-29 所示）。带有气隙的 M 型冲片叠积磁心的磁路中，利用这类合金的恒导磁率特性的情况较多。图 3-4-30 表示以 TMB（45 坡莫）和 TMD（36 坡莫）合金的 M 型叠积铁心的有效磁导率的变化量。从图中可以看出，TMD 比 TMB 的变化率小。

四、矩磁材料

在饱和电抗器、磁放大器和脉冲变压器等非线性磁元件的应用中，对矩形比 B_r/B_m 接近于 1 的矩磁特性是很重视的。

对 50Ni-Fe 合金材料进行大压延，使其厚度约为原厚的 1/50，则在压延方向产生磁各向异性，通过一定的热处理工序，就能使材料具有矩形磁滞回线。N50，Deltamax 等矩磁材料很早就作为商品出现。用矩磁合金材料制

成的磁心多为环形卷磁心，也有部分磁心是由冲片叠积而成的。叠积磁心由于退磁场和操作应变的影响，它的矩肠比比卷铁心差。卷铁心的典型产品的尺寸如表 3-4-6，表 3-4-7 所示。

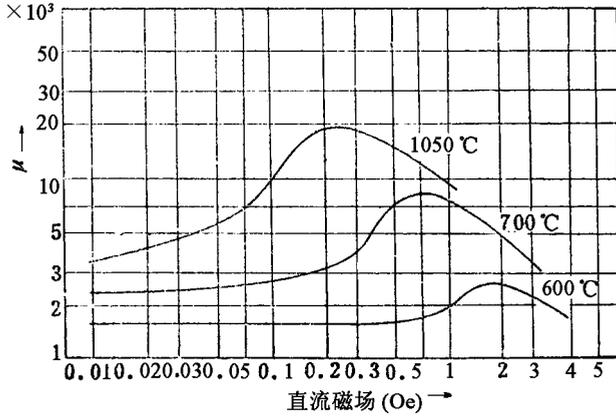


图 3-4-29 0.35mm 厚 TMD 薄片的直流磁化特性

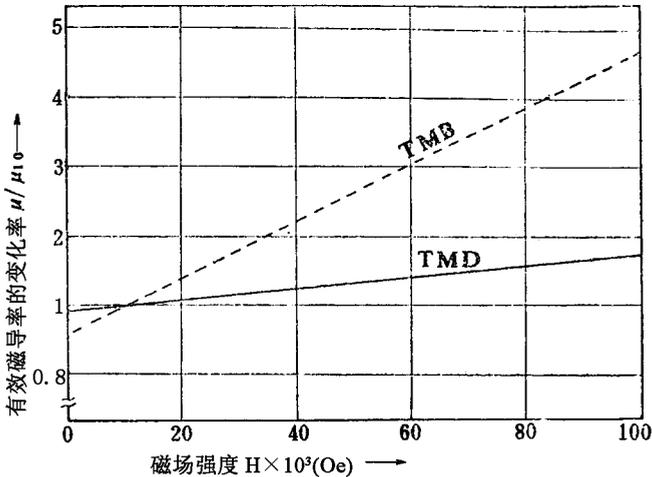


图 3-4-30 TMB, TMD 合金的磁场强度与磁导率的变化率的关系 (μ_{10} 表示磁场强度为 -10×10^{-3} mOe 时的磁导率)

TMD 合金 (36 坡莫) 因电阻率高，与其它坡莫合金比较其有效磁导率-频率特性好 (图 3-4-31)。

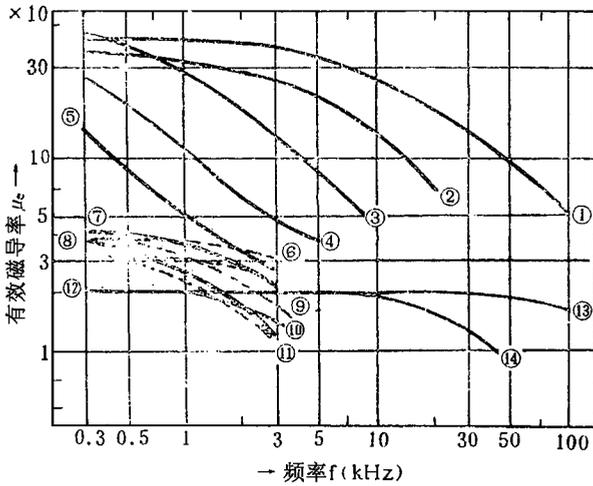


表 3-4-31 TMC-V, TMB, TMD 的有效磁导率 - 频率特性

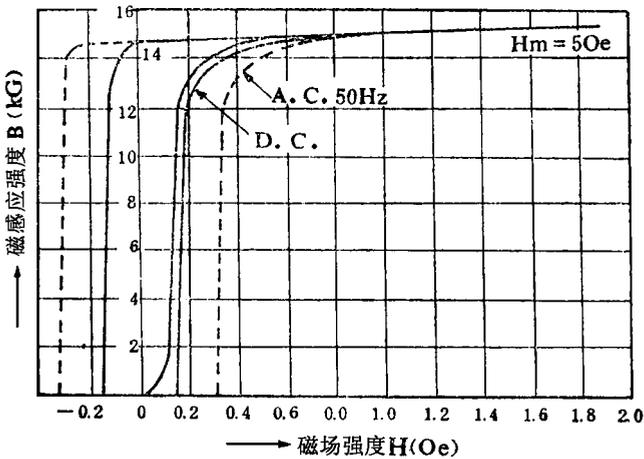


图 3-4-32 0.1mm 厚的 N50 合金的磁滞回线

- ①—TMC-V0.025mm ; ②—TMC-V0.05mm ; ③—TMC-V0.1mm ; ④—TMC-V0.2mm ;
- ⑤—TMC-V0.35mm ; ⑥—TMD-10.2mm ; ⑦—TMB-V0.1mm ; ⑧—TMB-0.2mm ;
- ⑨—TMD-10.35mm ; ⑩—TMD-20.35mm ; ⑪—TMB-V0.35mm ; ⑫—TMB0.35mm ;
- ⑬—TMD-20.05mm ; ⑭—TMD-20.1mm ; TMD-1 高磁导率 ; TMD-2 低磁致伸缩率

不同厚度的 N50 合金在正弦磁通下的磁化特性分别如图 3-4-32, 图 3-4-33, 图 3-4-34 所示。其直流磁化特性与磁心的带厚几乎无关, 在

50Hz 频率下, N50 合金的电阻率较低, 约为 $40\mu\Omega - \text{cm}$, 其磁滞回线所包围的面积相当于合金的铁损, 片厚为 0.05mm 的 $10 \times \varphi 55 \times \varphi 75$ 的 N50 合金磁心, 在直流、50Hz 和 400Hz 的励磁条件下, 其磁滞回线的变化见图 3-4-35。

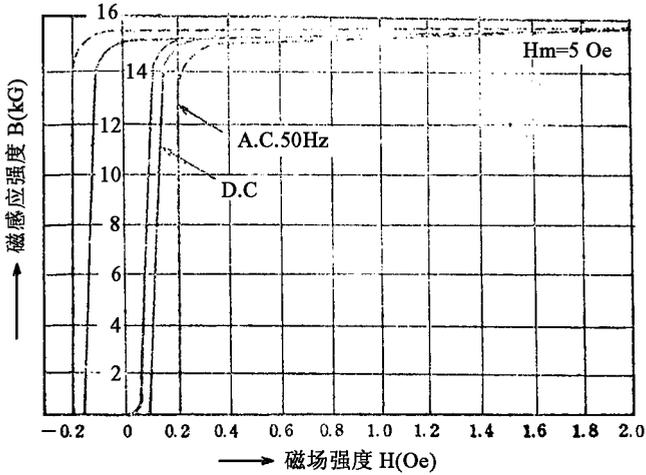


图 3-4-33 0.05mm 厚的 N50 合金的磁滞回线

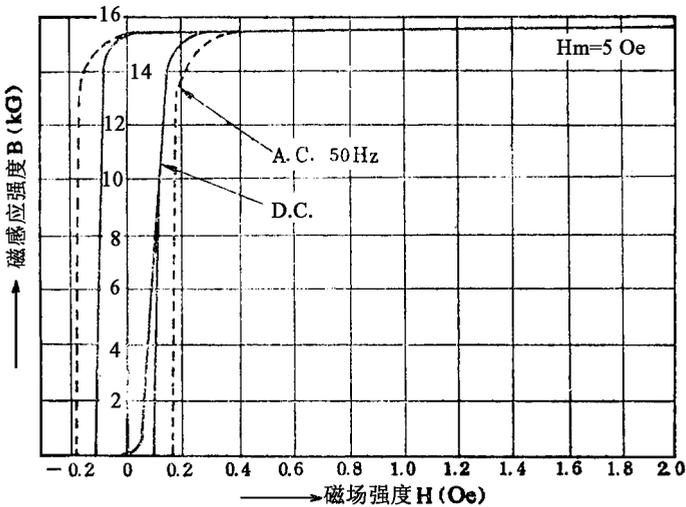


图 3-4-34 0.025mm 厚的 N50 合金的磁滞回线

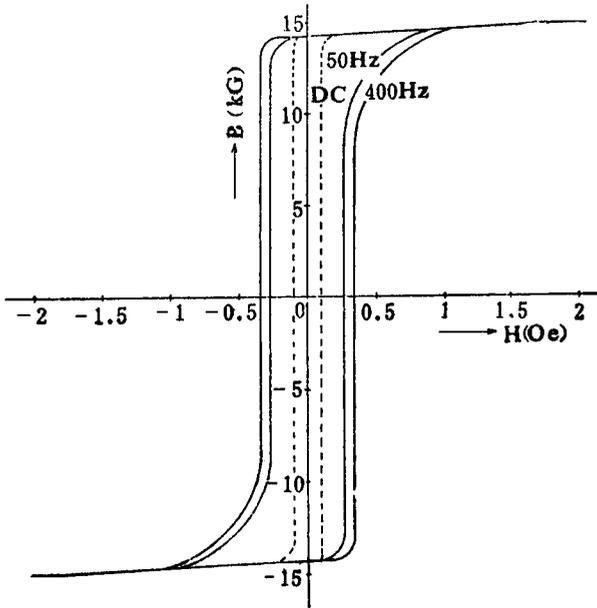


图 3-4-35 0.05mm 厚的 N50 合金在不同频率下的磁滞回线
 铁芯尺寸 $0.05 \times 10 \times 55 \times 75$ ($W = 139g$) DC 特性 $B_{10} = 15$ (kG)
 $B_r/B_{10} = 95.5$ (%) $H_0 = 0.110$ (Oe)

对同一尺寸的磁心在 400Hz 频率下改变励磁电流强度，其局部磁滞回线如图 3-4-36 所示。当磁场强度为 $0.25 \sim 0.35 Oe$ 时，从图中可以看出，磁滞回线的特征急剧改变。

片厚为 0.05mm 的 N50 合金的磁滞回线温度特性与不同厚度 N50 合金的铁损频率特性分别如图 3-4-37 和图 3-4-38 所示。从图 3-4-39 中可以看出，N50 的饱和磁感应强度具有负温度系数，其矩形比也有随温度升高而下降的趋势，但在图 3-4-37 中表现得不很明显。

五、半硬磁材料

矫顽力为 $100e$ 左右到几百 Oe (其它磁特性介于软磁和永磁之间) 的矩磁材料，称为半硬磁材料。这种材料已被研制成为舌簧继电器等的磁性元件和磁滞电机的磁极等用。

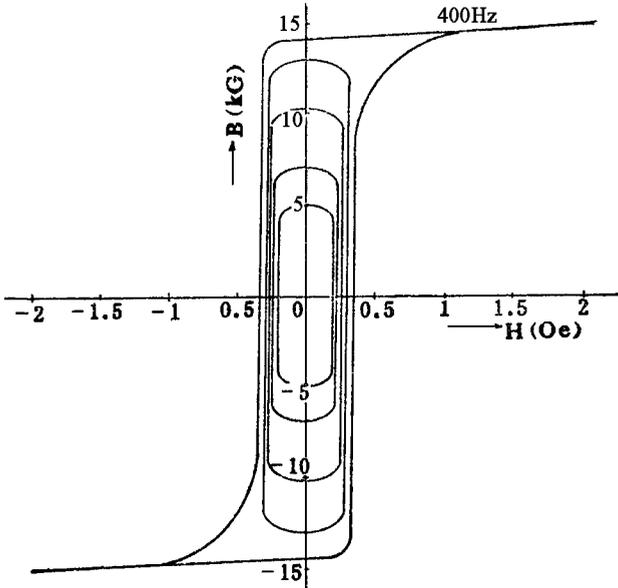


图 3-4-36 0.05mm 厚的 N50 合金的磁滞回线
 铁芯尺寸 $0.05 \times 10 \times 55 \times 75$ (W = 139g) DC 特性 $B_{10} = 15$ (kG)
 $B_r/B_{10} = 95.5$ (%) $H_c = 0.110$ (Oe)

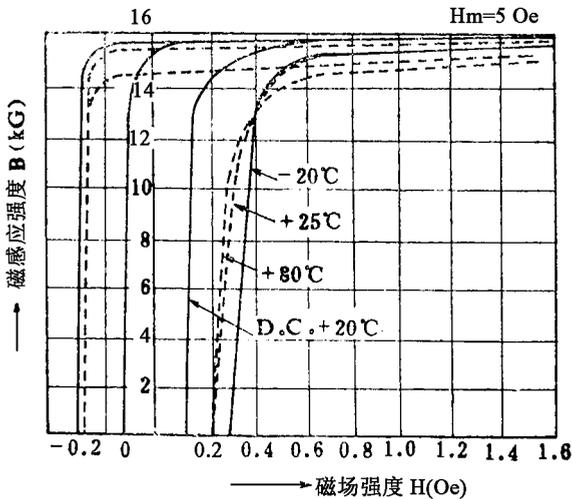


图 3-4-37 0.05mm 厚的 N50 合金磁特性的温度特性 (50Hz)

◆第四章 软磁合金◆

半硬磁材料大致分为 Co - V - Fe 系, Fe - Mn 系, Co - Al 系, Ni - Cu - Fe 系。按金属组织分类,则可分为析出型和相变型两类。现将几种具有代表性的品种: Co - Fe - Nb 合金(商品名: Nibcolloy) Co - Fe - V 合金(商品名: Tomendur 等)和 Co - Ni - Cr - Cu - Fe 合金(商品名: FCNC)分别介绍如下。

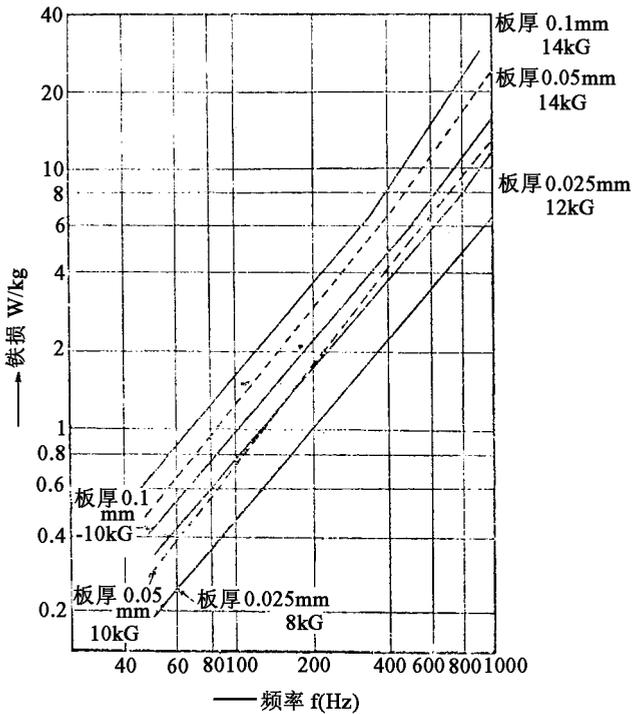


图 3-4-38 不同厚度的 N50 合金磁特性的频率特性

表 3-4-10 舌簧元件用半硬磁材料之一例

| 合金 | Bibcolloy 85Co - 12Fe - 3Nb | Tomendur 48.5Co - 48Fe - 3V - 0.5Mn | 81Fe - 15Ni - 3Al - 1Ti | 80Fe - 18Cu - 2Mn |
|---------------------|-----------------------------------|---|----------------------------|----------------------|
| 特性 | | | | |
| 矫顽力 (Oe) | 20 | 29 | 42 | 40 |
| 在 1000e 下的磁化强度 (kG) | 15.6 | 20.2 | 16.0 | 15.0 |
| 剩磁 (kG) | 15.0 | 18.4 | 14.6 | 16.0 |

| 合金 | Bibcolloy 85Co - 12Fe - 3Nb | Tomendur 48.5Co - 48Fe - 3V - 0.5Mn | 81Fe - 15Ni - 3Al - 1Ti | 80Fe - 18Cu - 2Mn |
|----------------------------------|-----------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|
| 特性 | | | | |
| 矩形比 | 0.98 | 0.91 | 0.91 | 0.00 |
| 充填系数 | 0.92 | 0.86 | 大于 0.9 | 大于 0.9 |
| 热线胀系数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ | 12.3 | 10.4 | 12.5 | 10~13 |
| 退火条件 | 700 $^{\circ}\text{C}$, 1h | 600 $^{\circ}\text{C}$, 1h | 650 $^{\circ}\text{C}$, 0.5h | 500 $^{\circ}\text{C}$, 1h |
| 接封过程中矫顽力减少的情况 | 不 | 22% | 显著 | 显著 |
| 镀覆接点金属后与舌臂的接触状况 | 好 | 好 | ? | ? |

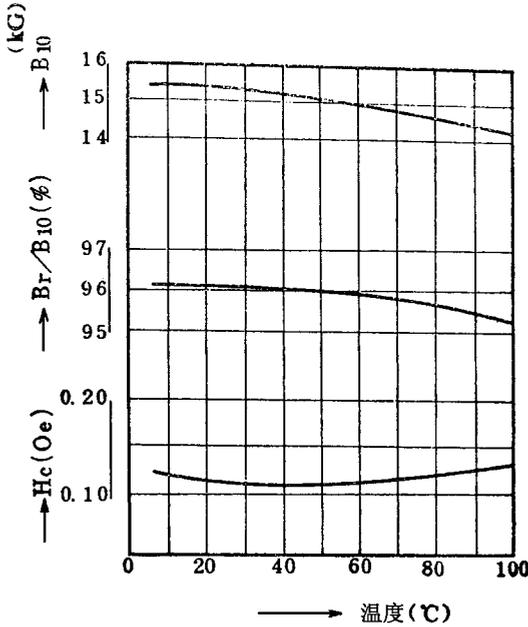


图 3-4-39 N50 合金直流磁特性与温度的关系

(一) Nibcolloy 合金

Nibcolloy 是由 85% Co、3~7 甲 dNb 与 8~12% Fe 组成, 表 3-10 为

Nibcolloy 合金的特性与其它半硬磁材料特性的比较。Nibcolloy 合金在与玻璃封接时，其特性不会因受热而变坏，也就是其热膨胀成直线变化，这是这类合金的一大优点。当这类合金用于舌簧继电器时，由于合金与玻璃具有高的密合性，两者的热线胀系数之差，会导致残余应力等，所以有关合金封接条件的各种特性非常重要。从图 3-4-41 和图 3-4-42 可分别看出，Nibcolloy 合金的剩磁感应强度和矫顽力随不同的热处理温度和时间的变化率以及随玻璃封接需要的不同的处理温度和处理时间，在处理前后的变化率都是非常小的。

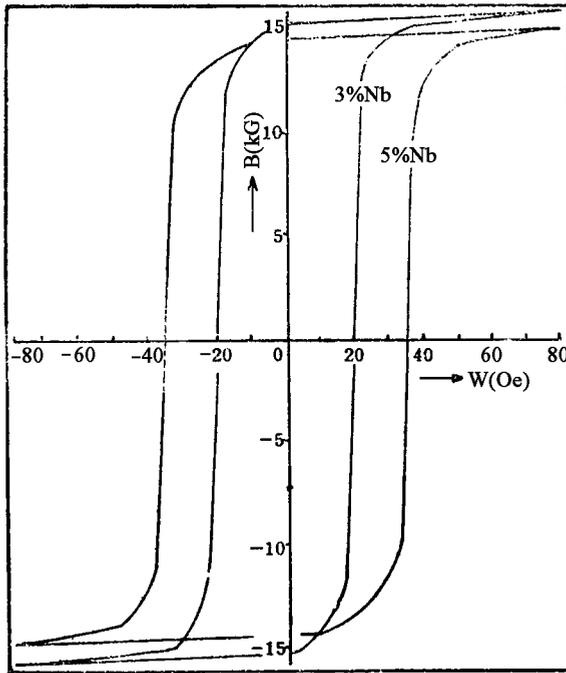


图 3-4-40 Nibcolloy 合金的磁滞回绕

如图 3-4-43 所示，Nibcolloy 合金在加热到 800℃时，由于合金为单相金相组织而析出硬化，其热线胀系数呈直线变化，没有突变点，所以合金与玻璃容易封接，而且不会使玻璃产生裂纹。

Nibcolloy 合金加工后，经 700℃热处理就可使用。不同 Nb 含量的 Ni-Fe-Nb 合金的矫顽力与热处理温度的关系如图 3-4-44 所示。在 700℃左

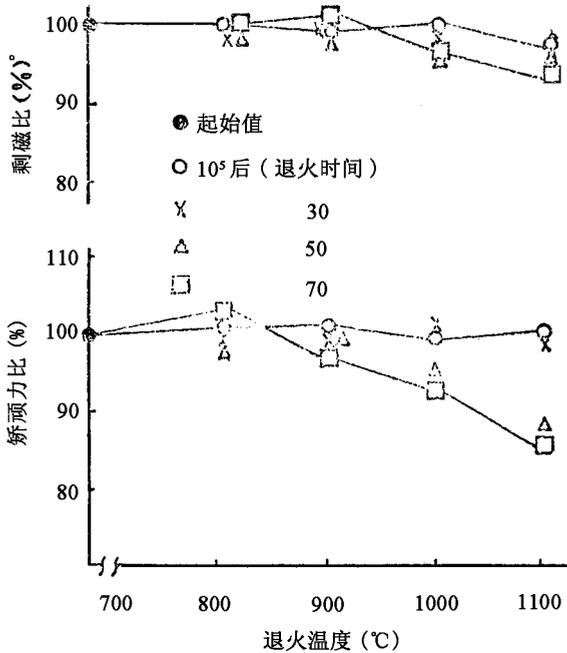


图 3-4-41 Nibcolloy 合金的热处理温度与 B_r 和 H_c 特性变化率的关系

有时，合金具有最大的 H_c 值。而其磁感应强度的变化与矫顽力的变化表现出近似相反的趋势。

图 3-4-45 所示为不同的 Nb 含量与 Ni-Fe-Nb 合金的矫顽力和磁感应强度的值呈相反的变化关系。即含 Nb 量增加，矫顽力上升，磁感应强度下降。矫顽力的值可由 Nb 含量进行支配。

(二) Tomendur, 钒铁钴合金 (Vicalloy)

这是一类由 49% Co - 3 ~ 12% V - 余量为 Fe 所组成的半硬磁合金。Tomendur 合金的磁感应强度高，通过调整 V 的含量可在 30 ~ 200 (Oe) 范围内支配其矫顽力的特性值，如图 3-4-46 所示。

图 3-4-47 为 Tomendur 合金的热处理温度与 H_c 和 B_r 磁特性的关系曲线。在相应的热处理温度下，Tomendur 合金具有矫顽力的稳定范围宽的优

点，见图 3-4-48。

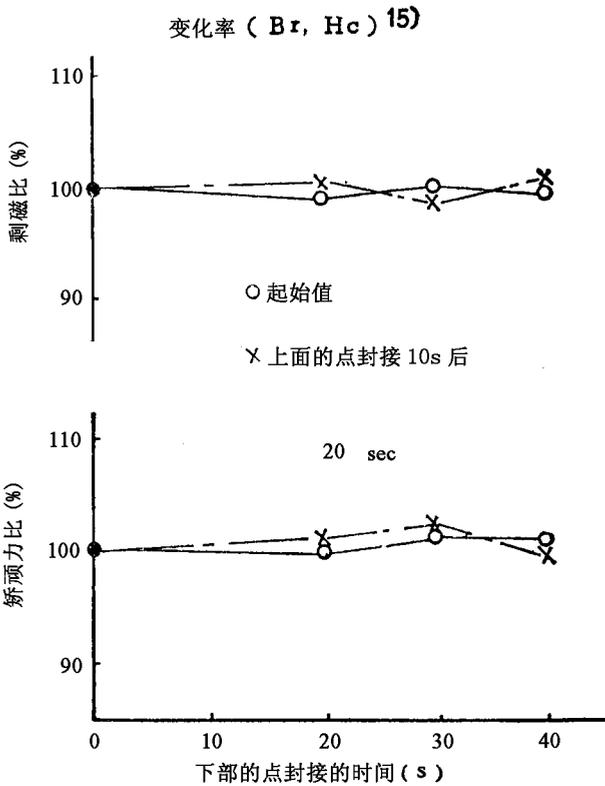


图 3-4-42 Nibcolloy 随封接时间变化的特性变化率

(三) FCNC

FCNC 合金是由 1 ~ 20% Ni - 9 ~ 35% Co - 0.1 ~ 10% Cu - 0.5 ~ 13% Cr 余量为 Fe 所组成的相变型合金。随成分配比的不同，其剩磁感应强度和矫顽力可根据需要在较宽范围内调节（磁感应强度为 $8 \sim 16 \times 10^3 \text{ G}$ ，矫顽力为 $50 \sim 400 \text{ Oe}$ ），尤其是其矩形磁滞特性优异，但加工性很差，硬度 HV 为 400 ~ 500，其硬度甚至在热处理后几乎也不变化。标准的热处理制度是在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 下保温 1h，热处理与矫顽力和剩磁感应强度的关系，如图 3-4-49 所示。

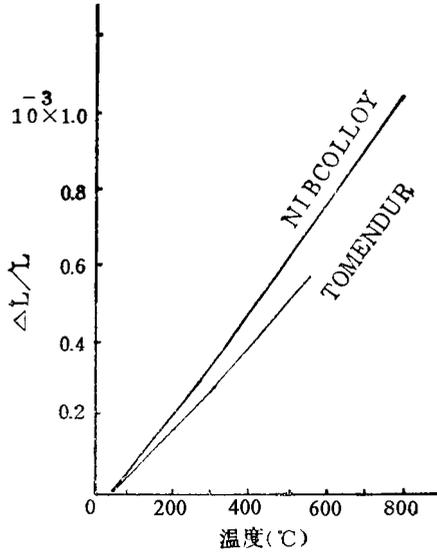


图 3-4-43 Nibcolloy 合金加热温度与热线胀系数的关系

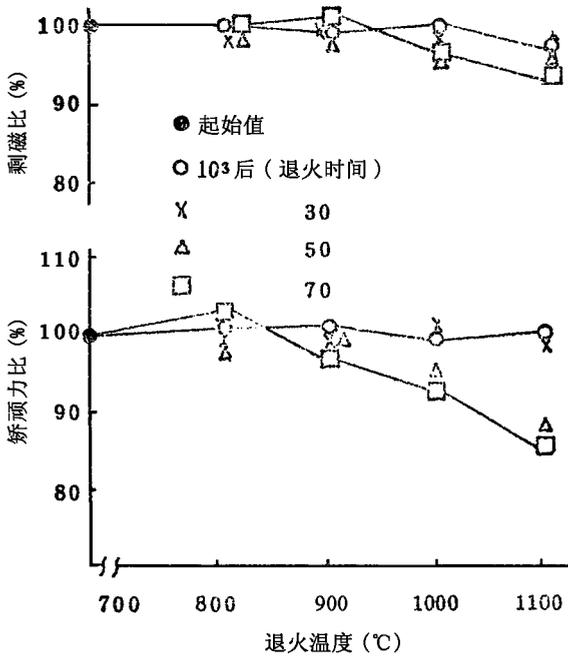


图 3-4-44 Nibcolloy 合金热处理温度和磁化特性的关系

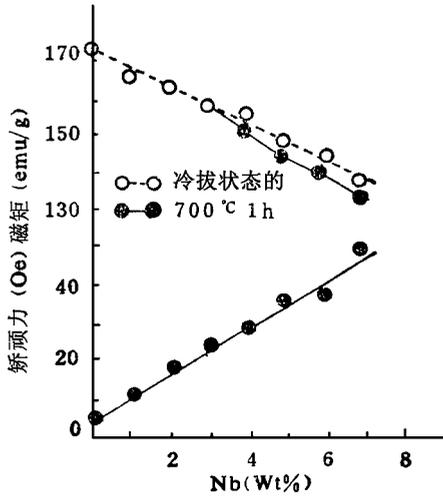


图 3-4-45 Nibcolloy 合金 Nb 含量与磁特性的关系

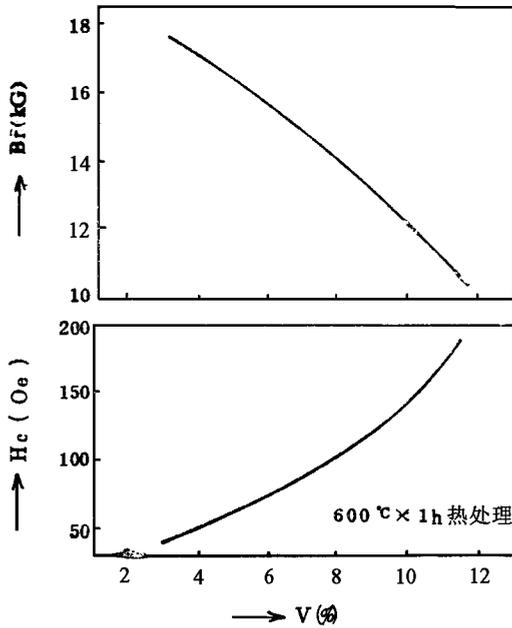


图 3-4-46 Tomendur 合金的 V 含量与磁特性的关系

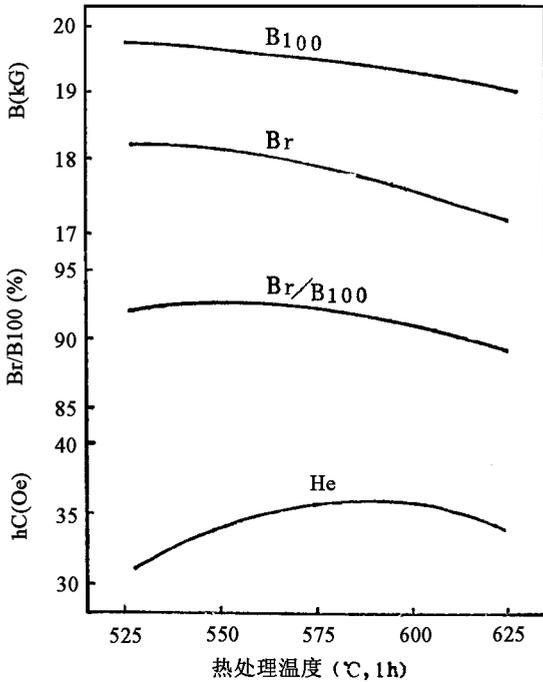


图 3-4-47 3V Tomendur 合金的热处理与磁特性的关系

六、其它特殊材料

(一) 磁致伸缩材料

磁致伸缩材料是利用磁致伸缩效应（即由电振动转换到超声波振动，或相反的反转换）制成超声或水声等器件中振子用的磁性材料。这类材料要求具有大的机电耦合系数（ k ），对发生强超声波的材料还要求具有高的机械强度。磁致伸缩材料分金属或合金与铁氧体两类，这两类材料的区别见表 3-4-11。

几种典型的磁致缩材料的特性见表 3-4-12。

◆第四章 软磁合金◆

表 3-4-11 金属、合金系与铁氧体系磁致伸缩材料的特征

| | 金属、合金系 | 铁 氧 体 系 |
|--------|-------------|--------------|
| 电阻率 | 小→磁心必须由片材叠积 | 大→可用整体磁心 |
| 热传导 | 好 | 不好 |
| 机械强度 | 高 | 低, 发脆 |
| 振子效率 | 小 | 大 |
| 耐蚀性 | 小 | 大 |
| 成形性能 | 易冲压成宽的辐射面 | 可由整体铁氧体组装成宽酌 |
| 作为偏磁磁铁 | 不适用 | 适用 |

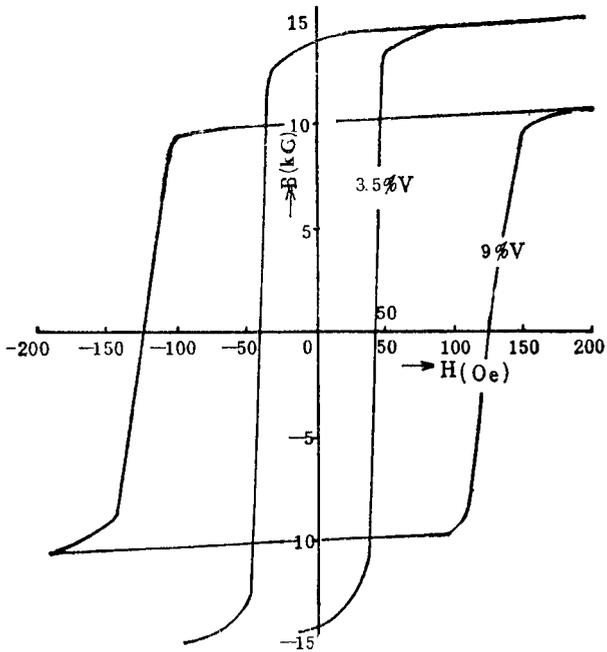


图 3-4-48 Tomendur 合金的磁滞回线

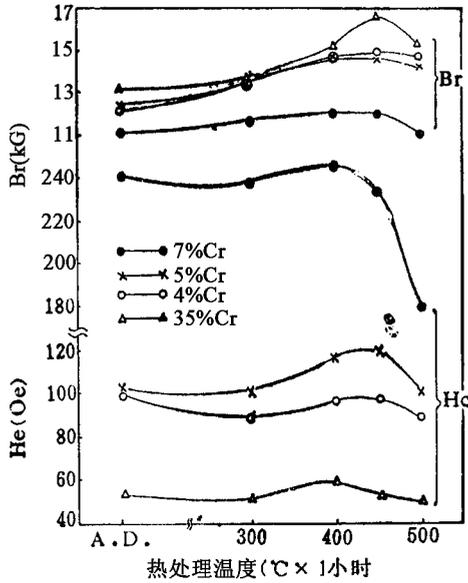


图 3-4-49 不同 Cr 含量的 25Co-12Ni-3Cu-xCr-Fe 合金和磁特性的关系

表 3-4-12 几种磁致伸缩材料的特性

| | Ni | 13% Al-Fe (Alfer) | Ni-Cu-Co 铁氧体 |
|--|--------------------|----------------------|--------------|
| 密度 | 8.9 | 6.75 | 5.1 |
| 线胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 13 | 12~13 | 8 |
| 拉伸弹性模量 (kg/mm^2) | 21000 | 16000 | 1200 |
| 居里温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 358 | 500 | 550 |
| 电阻率 ($\Omega\text{-cm}$) | 7×10^{-6} | 90×10^{-6} | > 500 |
| 饱和磁感应强度 ($\times 10^3 \text{G}$) | 6.1 | 14 | 1.7 |
| 饱和磁致伸缩系数 ($\times 10^{-6}$) | 40 | + 40 | - 30 |
| 最适当的偏磁场 (Oe) | 10~15 | 6~10 | 10~15 |
| 机电耦合系数 (%) | 20~30 | 20~30 | 20 |
| 维氏硬度 | 80~180 | 250~300 | 700 |

材料的电阻率与要求的电声转换效率及共振频率有关，所以在高频下使用，不宜采用金属镍作振子材料。10 ~ 14% Al - Fe 合金的电声转换效率较高，但压延加工困难，必须热轧加工。50% Co - Fe 合金具有大的饱和磁致伸缩系数 ($\lambda_s = +70 \times 10^{-6}$)，但其价昂，加工困难，仅适用于某些特殊用途。而 49Co - Fe - 2V (2V Permendur) 合金易压延加工，是一种比较实用的磁致伸缩材料。

(二) 磁温度补偿合金

磁温度补偿合金是一类低居里点的合金，故亦称低居里点磁性合金。这类合金的居里点一般约在 25℃ 到 200℃ 之间，其突出的特点是当合金处于居里点以下时，其磁感应强度随着温度的升高而近似线性地急剧减小。所以工程上常利用这一特性作为永磁系统（电表、测量仪器、测速表等），热敏元件及热敏继电器的温度补偿用。如在磁电系仪表中作为磁分路，可以使仪表在较宽的温度范围内，在永磁体磁极的工作气隙里保持几乎恒定的磁场强度，避免因温度变化导致测量误差。

常见的磁温度补偿合金有 Ni - Fe 系，Ni - Cr - Fe 系和 Ni - Cu 系等。

20Ni - Fe 的 γ 相居里点约为 100℃，在常温附近，其磁感应强度值随着温度急剧变化。这类合金的磁特性随加工和处理条件的不同而变化，复现性差。

30 ~ 35% Ni，7 ~ 10% Cr 余为 Fe 所组成的 Ni - Cr - Fe 系合金（亦称 MSO 合金），具有较好的复现性。MSO 合金的磁化度—温度曲线与 B_{Hc} 的温度特性分别见图 3 - 4 - 50 和图 3 - 4 - 51，从图中可看出，随着温度的升高，其磁感应强度迅速减小在最陡峭的线段，B 的变化约为 1200/℃。H_c 和 B_r 也随着温度上升而变小。

30Cu - Ni 合金的居里点约为 80℃，这类合金由于在加热或冷却时，其居里点不变，其磁特性的复现性比 Ni - Fe 合金强。但因含 Ni 量高，磁导率比 Ni - Fe 合金低，其价格昂贵，补偿温度的范围较窄。

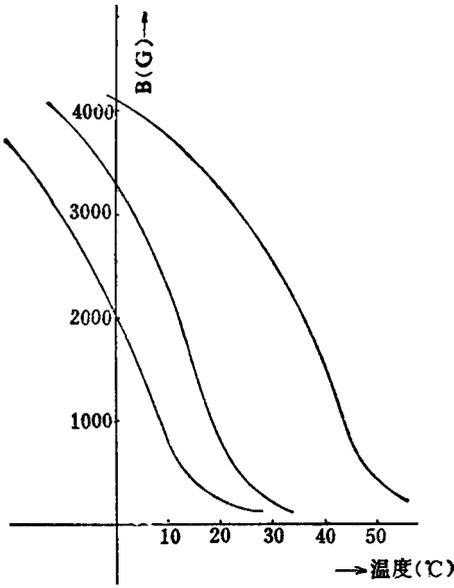


图 3-4-50 35Ni·10Cr-Fe 低居里点合金的 B-T 曲线

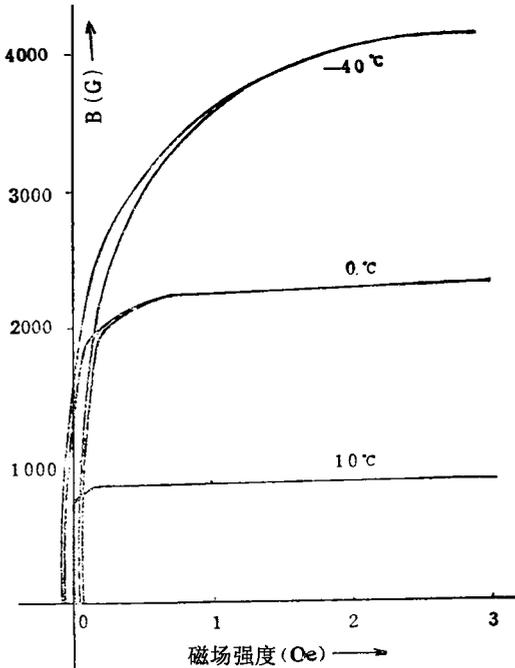


图 3-4-51 35Ni·10Cr-Fe 低居里点合金的温度特性

第二节 制造方法概要

一、制造方法

金属磁性材料一般的制造方法如图 3-4-52 工艺流程图所示。

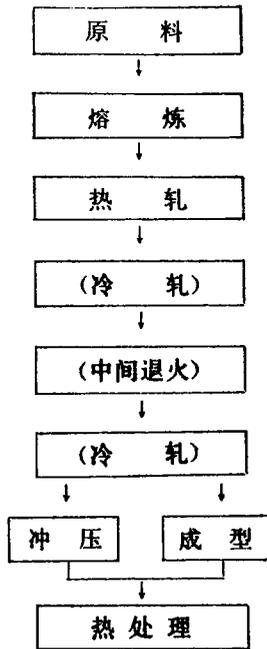


图 3-4-52 金属磁性材料的制造方法

金属磁性材料是采用真空电炉熔炼的，故不易混入杂质，熔炼后的合金经热轧或热轧和冷轧以及冲压成型等工序，加工到要求的坯料尺寸。

图 3-4-52 是坡莫合金冲压铁心或环状卷铁心的工艺流程图，随材料的种类和使用目的不同其工艺流程也不相同。例如对具有延展性的片料进行冲压→弯曲加工（或拉深）时，在最终冷加工后，要进行软化退火热处理。

对含硅为 3% 的商品坯料，应先经软化退火热处理，然后进行冲压加工等工序组装成磁心。即使坯料经冲压加工后，其磁特性也仍保持相当的水平，但为了消除由于冲压加工时所受的应力，通过一般的热处理，能使磁特性进一步改善。其它的金属磁性材料的坯料在加工过程中，由于应力和结晶结构变化的影响，其磁特性将严重恶化。电磁纯铁加工成铁心后，是采用堆叠退火的方法以氮作为保护气氛进行热处理。坡莫合金在磁心加工的最终阶段，通常要在真空或氢气中进行特殊热处理。板料和带料的坯料是在加热到 600 ~ 1200℃，或在通常的室温下，通过二辊轧机和四辊轧机等设备的联轧轧薄而成，线材或棒材的坯料是通过带槽轧辊轧制和拉丝模的拉拔，使其达到线材或棒材所要求的截面积。金属磁性材料在制备过程中不一定进行中间退火，为了获得磁晶各向异性，或为了改善材料的可加工性才进行中间热处理。

二、磁心的加工

磁心内部存在应变时，一般其磁特性的水平将变坏，磁导率 μ 和内应力 σ 的关系可由下式表示

$$\mu \propto \frac{1}{\sigma}$$

因而，磁心元件应尽可能不使其从外部引进应力。一般认为，直接用树脂固定磁心将导致磁导率下降（图 3-4-25）。因此金属磁性材料在冲裁，弯曲等加工后要进行热处理，但磁极端面的最终精磨和电镀等只能在热处理后进行。

在工业生产中，坡莫合金是在 1000 ~ 1200℃ 高温下保温 1 ~ 3h 进行热处理。在热处理过程中将使坡莫合金的晶粒粗大化，从而将其磁导率进一步提高，若要使这种合金同时具有矩形磁滞特性和恒导磁特性时，则必须选用相应的热处理条件。

第三节 各种磁特性的测量方法

要有效地应用磁性材料，首要的是必需了解其磁特性。因此，掌握测量材料磁特性的方法也非常重要。

过去，一般只是根据材料的静态磁滞回线的测量法来评价材料的好坏。近年来，评价磁性材料的好坏，不但根据材料的静态磁滞回线而且还测量材料的动态磁滞回线，由静态和动态两方面的特性来进行综合评价。

一、直流磁化特性的测量方法

静态磁滞回线一般是采用冲击检流计进行测量。

用于磁测量的冲击检流计是动圈型检流计中的一种。在稳定状态下动圈的角度与流过线圈的稳定电流成正比。

$$\Theta_s = K \cdot I_s \quad (3-4-1)$$

式中， Θ_s 是在稳定状态下线圈的角度； I_s 是在稳定状态下流过线圈的电流。 K 表示检流计的灵敏度常数。在冲击检流计中，流过线圈的电流是脉冲电流，由于脉冲的幅度比检流计可动部份的固有振动周期小，所以由电流脉冲所引起指针的最初偏转的振幅与流过检流计总的电荷量成正比。检流计的可动部分的自由振动周期 T_0 。可用下式表示：

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{J}{K_c}} \quad (3-4-2)$$

式中， J 为可动部分的惯性力矩。 K_c 为线圈悬（或张）丝的弹性系数。因此校正检流计时，若已知充电器充入电荷值，此电荷通过检流计线圈即可求出检流计的偏转。

用磁通计法测量磁特性的磁通计是由于没有产生反作用力矩的悬丝或张丝的动圈所受的弹性恢复力矩为零，因此磁通计总是工作在过阻，尼的状态下。它的可动部分的偏转，对应于测量线圈中磁通的变化量。当电流流入可

动线圈时，磁通计指针开始偏转；没有电流时，它就停在新的位置上随遇平衡的。

检流计可动部分的振动可用式(3-4-3)表示。

$$J \frac{d\Theta}{dt^2} + D \frac{d\Theta}{dt} + K \cdot \Theta = K_r \cdot i \quad (3-4-3)$$

式中， J 为可动部份的惯性力矩。 D 为制动常数。 K 为控制常数。 K_r 为驱动转矩的驱动常数。磁强计的 K 非常小。假如 D 也极小时，则(3-4-3)式近似地为

$$J \frac{d^2\Theta}{dt^2} = K_r \cdot i \quad (3-4-4)$$

电流 i 可用下式给出

$$i = \frac{1}{R} \left(E - K_r \frac{d\Theta}{dt} \right) = \frac{1}{R} \left(N \frac{d\Phi}{dt} - K_r \frac{d\Phi}{dt} \right) \quad (3-4-5)$$

把(3-4-5)式代入(3-4-4)式，进行积分得

$$J \frac{d\Theta}{dt} + \frac{K_r^2}{R} \Theta = \frac{K_r \cdot N}{R} \Phi + C \quad (3-4-6)$$

式中， Θ 是积分常数。 N 是检测线圈匝数。 R 是包含检测线圈回路的电阻在内的总电阻。当磁通由 φ_1 变成 φ_2 时，若 $d\varphi/dt = 0$ ，由式(3-4-6)可得到

$$\Theta_1 - \Theta_2 = \frac{N}{K_r} (\Phi_1 - \Phi_2) \quad (3-4-7)$$

因此，磁通从 φ_1 变化到 φ_2 时，磁强计的偏转与检测线圈的交链磁通的变化量成正比。这就是磁强计的工作原理。

当用冲击检流计的倒转法测量环状试样的静态磁滞回线时，其测量电路如图3-4-54所示。试样的次级线圈 N_2 和互感线圈 M 的次级线圈串联，并与检流计连接。 S_1 是使励磁电流反向的反向开关， S_2 是测量矫顽力 H_c 时的开关， S_3 是互感线圈 M 和试样的转换开关。

当测量磁感应强度时，把 S_3 倒向 L_1 侧，流过电路的电流为 I_0 ，然后把 S_1 迅速反向，这时检流计的振幅为 Θ_0 。如标准互感器的互感系数为 M ，则检流计的偏转 Θ_0 与磁通量的变化成正比，其关系式如下：

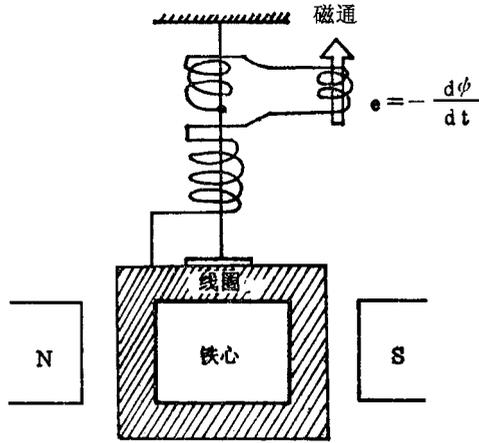


图 3-4-53 磁通计的原理

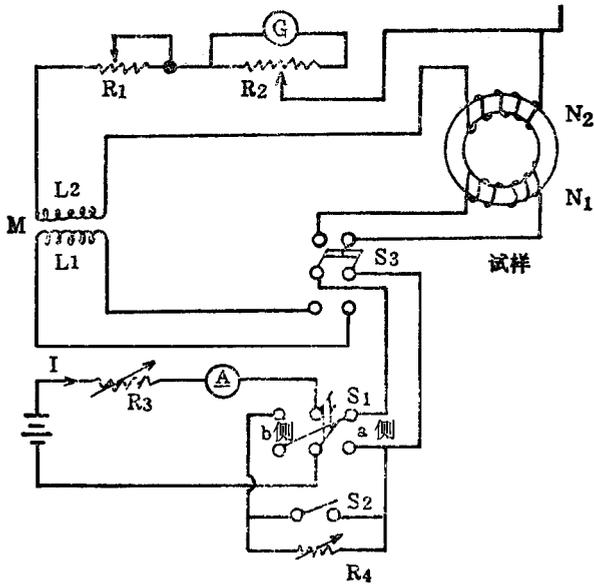


图 3-4-54 用检流计测量静态磁滞回线的测量电路

R_1, R_2, R_3, R_4 : 可变电阻; G : 检流计; A : 直流电流表;

M : 互感器; S_1 : 双相开关; S_2 : H_0 测量开关;

S_3 : 换转开关; N : 初级线圈; N_2 : 次级线圈

$$K \cdot \Theta_0 = 2 \cdot M \cdot I_0 \quad (3-4-8)$$

然后，把 S_3 倒向试样侧，使磁化电流工反向，若这时读出的偏转为 Θ ，则磁通变化量变为 $2 \cdot \Theta$ 。 Θ 是电流从 0 变化到 I 时的磁通变化量，可从 3-9 式求出。

$$\Phi = \frac{1}{2} K \cdot \Theta = M \cdot I_0 \cdot \left(\frac{\Theta}{\Theta_0} \right) \quad (3-4-9)$$

由 (3-4-9) 式可求得磁感应强度 B 为

$$B = \frac{J}{S} = K \cdot \frac{\Theta}{S \cdot \Theta_0 \cdot N_2} \quad (3-4-10)$$

式中， K 是检流计常数。 S 是铁心有效截面积。 N_2 是试样的次级线圈匝数。 Θ 为每安培的偏转，在 SI、MKSA 制中 B 的单位为韦伯/米² (Wb/m^2) 或特斯拉 (T)。在 CGS 制中为高斯 (G)。

磁化强度 H 为

$$H = \frac{N_1 \cdot I}{l} \quad [\text{A/m}] \quad (\text{SI 制, MKSA 制}) \quad (3-4-11)$$

$$= \frac{0.4\pi \cdot N_1 \cdot I}{l_m} \quad [\text{Oe}] \quad (\text{CGS 制}) \quad (3-4-12)$$

式中， N_1 是励磁线圈匝数， l (l_m) 是平均磁路长。铁心的磁导率为

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (3-4-13)$$

当 H 稍有增加时，它与所感生的磁通 B 之比按 3-4-13 式可求得起始磁导率 μ_i 。

根据图 3-4-54 所示的测量电路，按检流计法所测得的静态磁滞回线 (图 3-4-55) 顺序说明如下：

(一) 退磁

一般常用起始磁导率和最大磁导率来评价磁性材料品质的优劣广但磁心元件在测量前，往往已被外部磁场所磁化，若不进行退磁，磁滞回线就不能体现出它的复现性，从而失去对磁性材料评价的意义。所谓退磁状态就是图 3-4-55 中 O 点位置所示的状态。

热退磁是最好的退磁方法。所谓热退磁，就是将试样加热到该种材料的居里温度进行退磁的方法。但掌握这种退磁方法比较困难，只有在特殊情形下才采用。另一种方法是用交流电磁铁产生的交变磁场进行退磁，即通过逐渐减少电磁铁线圈的磁化电流，使交变磁场强度的最大值均匀地减小到零，再经 $-H_m$ 到零，并由零到 H_m ，如此变化一周，形成磁滞回线，经过多次反复，使磁滞回线逐渐减小，最后到零。这种方法称为交流退磁。

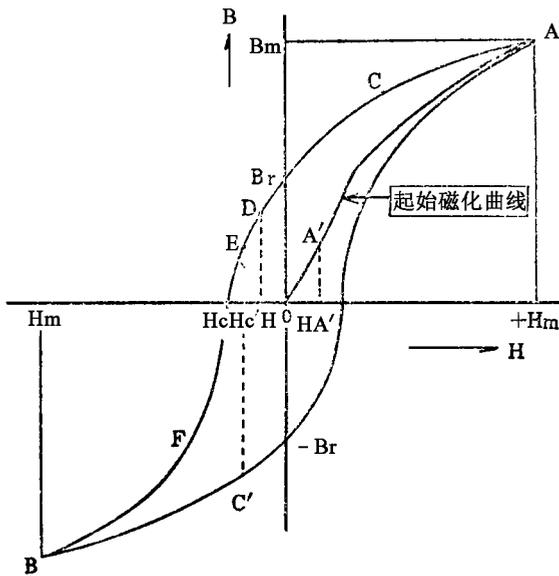


图 3-4-55 静态磁滞回线

(二) 求起始磁化曲线的方法

令试样的初级线圈 N_1 里流过电流 I_0 ，使磁场强度达到 H_A ，并迅速令 S_1 反向，读出检流计的偏转 Θ'_A ，按 (3-4-10) 式计算出 B 。这样从 H'_A 到 H_m 顺次重复操作，就得到起始磁化曲线 $O-A'-A$ 。

(三) 曲线 A - C - Br 的测量

令 H_1 增加到 H_m 。若令 S_1 倒向 b 侧 (S_1 是闭合状态), 磁心已被磁化, 磁感应强度达到 B 点。断开 S_2 , 通过 R_4 调整电流 I, 使 H'_c 定位, 然后关闭 S_2 , 再迅速地断开 S_2 , 读出这时的偏转 Θ'_c 。重复相同的操作, 可求出从 C 到 B_r 间的线段。

(四) $B_r - D - E - H_c - F - (-B_m)$ 的测量

令 S_1 倒向 a 侧, 接着把 S_1 反向到 b 侧, 再打开 S_2 , 调整电流 I 校准 HD。然后在 S_2 断开状态下, 令 S_1 倒向 a 侧并迅速将 S_1 反向, 读出偏转 Θ_D 。重复相同的操作, 可测出 $E - H_c - F - (-B_m)$ 间的线段。

在测量该线段时, 若调整 I 值, 使检流计的偏转 $\Theta = \Theta_m/2$, 则从此时的 I 值可得出 H_c 之值。

当 S_1, S_2 关合的状态下, 令 I 定位于 H_m , 然后迅速断开 S_1 , 若把这时的偏转读数定为 Θ_r , 则剩磁 B_r 用下式可计算

$$B_r = \frac{K (\Theta_m - 2 \cdot \Theta_r)}{S \cdot \Theta_0 \cdot N_2} \quad (3-4-14)$$

按以上顺序, 从 (a) 到 (d) 进行, 就可得出静态磁滞回线。

用冲击检流计测量磁滞回线虽很古老, 然而是比较可靠的, 迄今仍为一般常用的测量静态磁特性的方法。但其测量所需的时间较长, 对具有陡峭矩形磁滞回线的材料 (例如 Sendena 卷铁心) 在拐点附近的测量较困难, 所以精度不高。

当测量片状的长方形试样时, 希望退磁场的影响小, 则可按图 3-4-56b 那样做成组合的正方形磁路, 在四个边上分别绕以励磁线圈和探测线圈后, 以爱泼斯坦法进行测量。图 3-4-56a 是使用爱泼斯坦试验方框, 用零位法测量试样的磁化特性的电路图。

如上所述, 用冲击检流计法或磁通计法来测量磁性材料时, 需要测量很

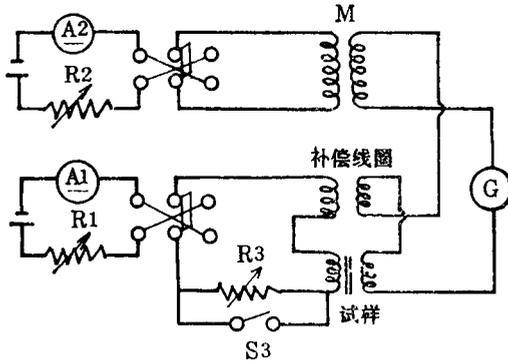


图 3-4-56a 爱泼斯坦试验电路

多点，为把这些点连接起来成为曲线是很繁杂的，要花很长时间。采用电子积分器制成的各种自动描绘曲线装置正为进一步满足快速、准确的要求在迅速发展起来的测试设备。常见的有：a) 把互感器和高增益放大器组合后 M 积分的方法。b) 检流计、光电管与直流放大器组合后的光电检测方法。c) 使用如图 3-4-58 所示的半导体自动记录磁通计。

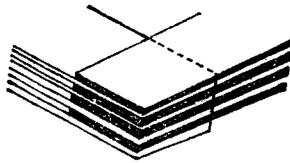


图 3-4-56b 爱泼斯坦试验方框

这些自动描绘曲线的装置虽已经在试用，但目前尚未能完全满足要求。其中以 (c) 的仪器使用方便，精度较高，是当前最好的方法，其测量原理如下：

试样上绕以初级线圈和次级线圈，令初级线圈内流过磁化电流为 I ，在磁化力 H 作用下，磁心被磁化，其感生的磁通为 Φ ，则在次级线圈中就产生感应电压 U_g 。由 (3-4-11) 式 $H = \frac{N_1}{l} \cdot I$ 可得

$$H = K \cdot I \quad (3-4-15)$$

$$\Phi = N_2 \cdot S \cdot B \quad (3-4-16)$$

$$e_2 = \frac{d\Phi}{dt} = \int e_2 dt \quad (3-4-17)$$

由于磁化力 H 与电流成正比，所以随初级线圈中所串联的电阻不同，而得出与电流成正比的不同电压。电压乘系数 K 后，通过 H 脉冲计数器，输入 $X-Y_0$ 记录仪的 X 轴。若求出式 (3-4-17) 中的 $\int e_2 dt$ ，则可得磁通 φ 。用积分器对次级线圈的感应电压进行积分，同时将它除以 $N_2 \cdot S$ ，再输入 B 脉冲计数器，于是可测量出它的输出功率。以自动记录式磁通计实测试样的结果示于图 3-4-57 中，试样为以牌号 TMR 材料制成的环状卷铁心，图中是以不同的磁化力 H 进行测量后得到的实例。

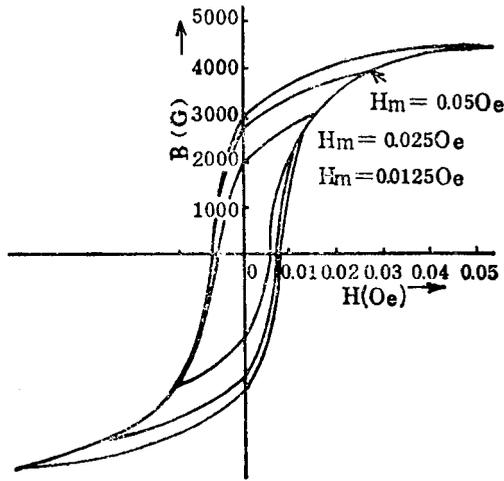


图 3-4-57 对应不同磁化力 H 的 $B-H$ 曲线例 (试样为 TMR)

二、交流磁特性的测量方法

测量交流磁特性的方法有三种：①同步断续器方法；②布志恩阴极射线管直观法；③AC 自动记录仪方法。其中③、④两种方法目前最为常用。在测量交流磁特性时，要注意测量电路各种条件的影响，测量电路中的磁化电流波形可分以下两种情况，在实际使用中对有关的中间波形也要注意。

(1) 正弦波磁通：励磁电源的内阻抗几乎可以忽略时，磁心内部的磁通

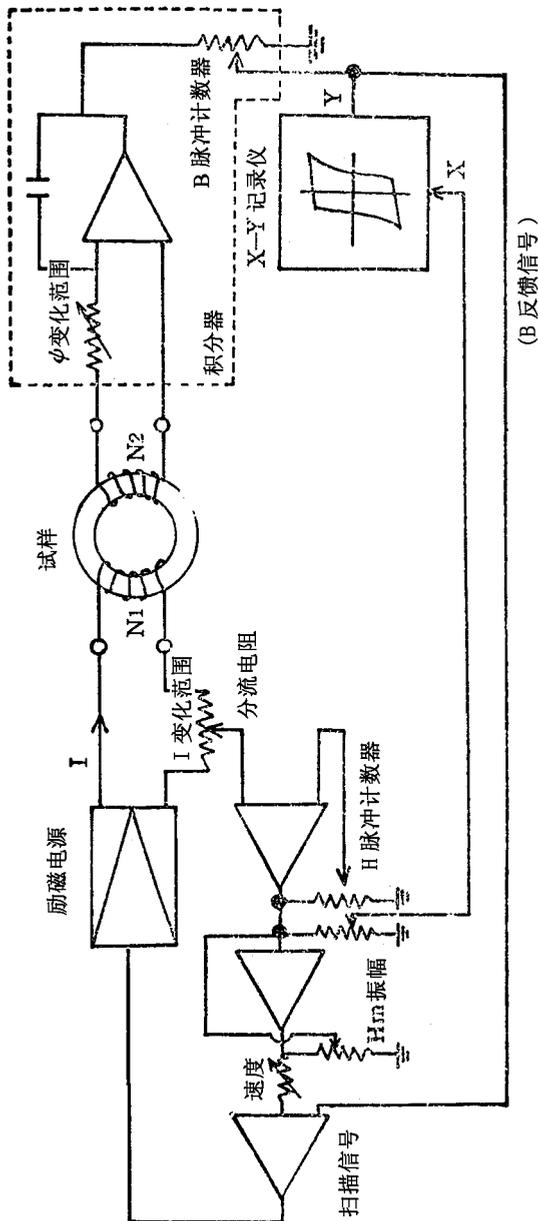


图 3-4-58 直流磁化自动记录测量原理图 (软磁元件)

变化呈正弦波。

(2) 正弦波电流：当励磁电源的内阻抗极大，励磁电流就成为正弦波电

流。

由于电源内阻抗的差异，通过上述两个条件所观察到的磁滞回线的形状也不相同。

无论是对称或非对称磁性材料都能方便地以示波器测量动态磁滞回线，其测量电路的原理如图 3-4-59 所示。次级线路由 RC 积分回路和校正用的电压表组成。因为初级线圈的压降随 R_1 而变化，与磁化电流 i_p 成正比，其外加的磁化力可按式 (3-4-42) 求得

$$H = \frac{0.4\pi \cdot N_1 \cdot i_p}{l_m} \quad (3-4-18)$$

将 $i_p = e_R / R_1$ 式代入而得

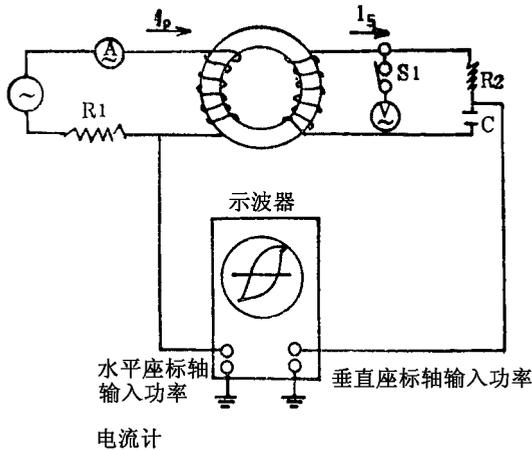


图 3-4-59 示波器测量 B-H 曲线

A_1 电流表； S_1 ：开关； V ：电压表； N_1 ：初级线圈；

R_1, R_2 ：电阻； N_2 ：次级线圈

$$H = \frac{0.4\pi \cdot N_1 \cdot e_R}{R_1 \cdot l_m} \quad (3-4-19)$$

$$e_R = \frac{R_1 \cdot l_m}{0.4\pi \cdot N_1} \cdot H \quad (3-4-20)$$

从式中可以看出，由 R_1 引起的压降瞬时值与外加磁化力的瞬时值成正比。

另一方面，在次级线圈 N_2 中所感生的电压为

$$e_s = N_2 \frac{d\Phi}{dt} 10^{-8} \quad (3-4-21)$$

式中, $d\Phi/dt$ 表示磁心磁通的变化关系。在测量频率时, 若 $R \geq (1/\mu C)$, 则次级电流 i_g 为

$$i_s = \frac{e_s}{R_2} \quad (3-4-22)$$

式中, R_2 为次级回路的总电阻。由电容 C 引起的压降 e_0 为

$$e_c = \frac{1}{C} \int \frac{t_1}{t_2} i_s \cdot dt = \frac{1}{R_2 \cdot C} \int \frac{t_1}{t_0} e_s \cdot dt \quad (3-4-23)$$

以式 3-4-21 代入式 (3-4-23) 则得

$$e_c = \frac{N_2 \cdot \Phi}{R_2 \cdot C} \times 10^{-8} \quad (3-4-24)$$

设磁通在磁心截面积内是均匀地分布的, 则

$\Phi = B \times S$ 于是式 (3-4-24) 变为

$$e_0 = \frac{N_2 \cdot S \cdot B}{R_2 \cdot C} 10^{-18} \quad (3-4-25)$$

式中, 因 B 是磁心中的磁通密度瞬时值, 所以由 C 决定的压降瞬时值与磁心中磁通密度的瞬时值成正比。

用示波器观察磁滞回线虽比较简单, 但不能按一定的精度定量地读取各磁特性参数。因此在图 3-4-59 原理的基础上, 采用快速波形采样变换器和 X-Y 记录仪记录, 可使高速波形的频率降低, 实现高精度的交流磁化曲线记录自动化, 这就是交流磁化自动记录装置。其原理是将 R_1 、 C 的压降, 输入采样变换器, 以降低用记录仪记录的频率, 与磁化力成正比的电压由计数器输入 X-Y 记录仪的 X 轴。次级侧与磁通密度成正比的电压用电容 C 积分后, 输入到采样变换器内, 通过 B 计数器而输入 Y 轴。图 3-4-60 为 TMR 环状卷铁心在 50Hz 频率下改变不同的磁化力以交流磁化自动记录装置中 X-Y 记录仪所记录到的动态磁滞回线实例。

三、有效磁导率的测量方法

磁性材料在高于工频 (从音频到载频) 场合使用时, 频率高低对有效磁

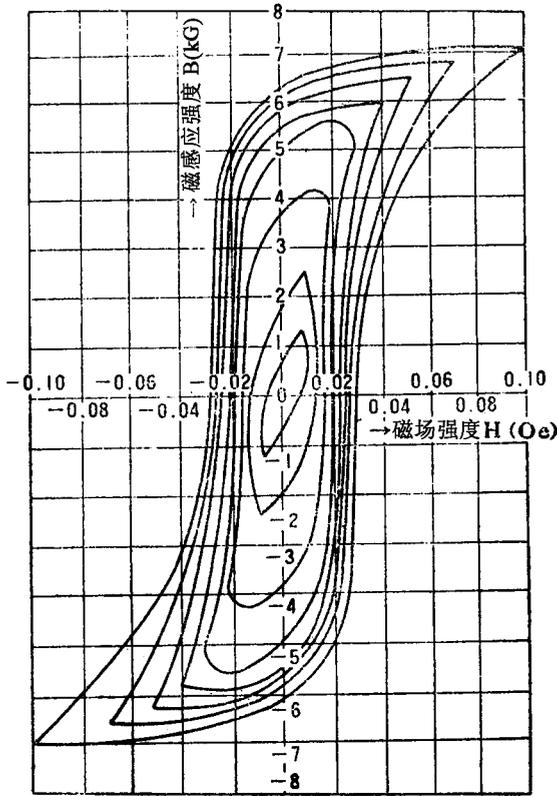


图 3-4-60 TMR 的磁滞回线 (交流 50Hz)

导率和损耗的影响较大。兹介绍测量有效磁导率和损耗的几种常用方法如下。

(一) 麦克斯韦电桥法

电桥的四臂如图 3-4-61 所示, 电感 (L_x) 和电阻 (R_x) 的串联电路可等效为带有磁心的线圈。调节 R_2 , C_2 , 使电桥平衡, 则可得到下式:

$$R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_x = \frac{L_x}{C_2} \quad (3-4-26)$$

未知的电感 L_x 为:

$$L_x = C_2 \cdot R_1 \cdot R_3 \quad (3-4-27)$$

故有效磁导率为

$$\mu_{\text{ao}} = \frac{1_m \cdot L_x}{0.4\pi \cdot S \cdot N_2} \times 10^{-8} \quad (3-4-28)$$

式中, N_2 为测量线圈匝数

有效电阻 R_x 为

$$R_x = \frac{R_1 \cdot R_3}{R_2} \quad (3-4-29)$$

损耗系数 $\tan\delta$ 为

$$\tan\delta = \frac{R_x}{\omega \cdot L}$$

麦克斯韦电桥法的测量精度为 0.5% 左右, 适用的频率范围为 1kHz ~ 5MHz。

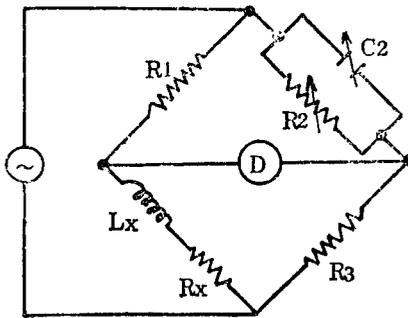


图 3-4-61 麦克斯韦电桥法测量

(二) 亥维赛、坎贝尔电桥法

是用来测量音频范围内电感的方法。电感 (L_x) 和电阻 (R_x) 的串联电路等效于带磁心的线圈。由 P、S 组成的电感将坎贝尔电桥的互感测量器的初级和带中间分流的次级线圈连接起来, 使线圈旋转, 就能得出所发生的变化。

坎贝尔电桥能直接读数。测量精度达 0.1% 左右。图 3-4-62 所示为亥维赛·坎贝尔电桥的测量原理图。

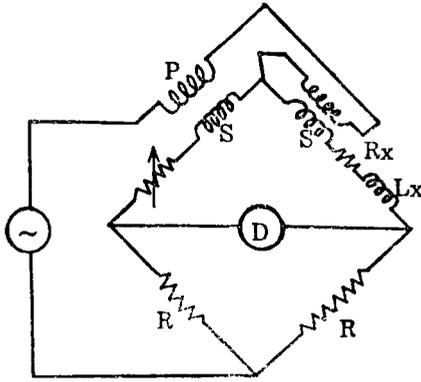


图 3-4-62 亥维赛、坎贝尔电桥的测量原理

(三) 欧文电桥方法

欧文电桥原理如图 3-4-63 所示，为了便于测量微分量，在振荡器一侧叠加有直流回路，磁心内叠加直流电。测量时是通过电桥来调节：不会受其它因素的影响。设未知的电感 (L_x) 和电阻 (R_x) 分别为 L_2 和 R_2 ，在电桥平衡状态下，则下列关系成立。

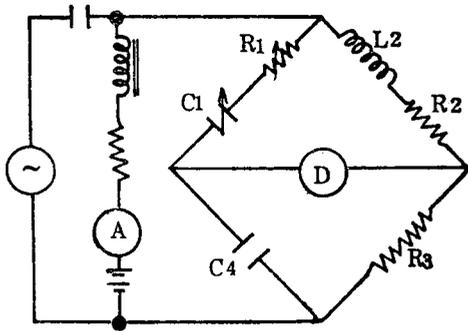


图 3-4-63 欧文电桥的测量原理

$$R_1 \cdot R_3 = \frac{L_2}{C_4} \quad \frac{R_3}{C_1} = \frac{R_2}{C_4} \quad (3-4-30)$$

从而

$$R_x = \frac{C_4 \cdot R_3}{C_1} \quad (3-4-31)$$

当被测电感为 L_2 时

$$L_2 = C_4 \cdot R_1 \cdot R_3 \quad (3-4-32)$$

此种电桥适用于 50Hz 范围内对微量测量，其测量精度约 2% 左右。

(四) 电感电桥法

电感电桥法能较简单地测量未知的电感 (L_x) 和电阻 (R_x)，其原理线路图如图 3-4-64 所示。 L_3 为固有可调电感，其值一般为几 mH 到几百 mH。 R_1 和 R_2 是电桥的比率臂，给定电桥倍率，由电桥平衡条件可得

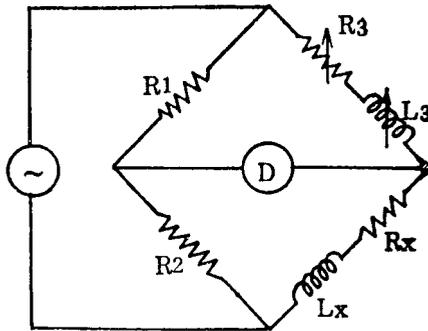


图 3-4-64 电感电桥的测量原理

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} R_3 \quad (3-4-33)$$

$$L_x = \frac{R_2}{R_1} L_3 \quad (3-4-34)$$

L_x 随 R_2/R_1 的倍率不同也不相同， L_3 的使用范围也就变宽了。电感电桥一般用于音频范围（从 0.3kHz 到 100kHz）电感的测量。

四、磁性材料铁损的测量方法

磁性材料铁损的测量方法有功率表法和电桥法等。试样分环状和板状

(矩形)两类,它们都各有特点,应按目的不同而分别选用。

(一) 功率表法测量

图 3-4-65 所示为功率表法的测量原理图。磁心上的初级磁化线圈 (N_1) 与功率表 (W) 的电流端连接,再与电源连接,次级感应线圈 (N_2) 与功率表的电压端连接。磁心上的第三个线圈 (N_3) 分别与电压表 (V_e) (有效值) 及电压表 (V_a) (平均值) 连接。测量时,调整电源电压,使磁心中的磁感应强度达到规定值。从电压表 (V_a) 的读数就可计算出磁感应强度 (峰值 B)。感应电动势平均值 (E_{av}) 可用下式求出。

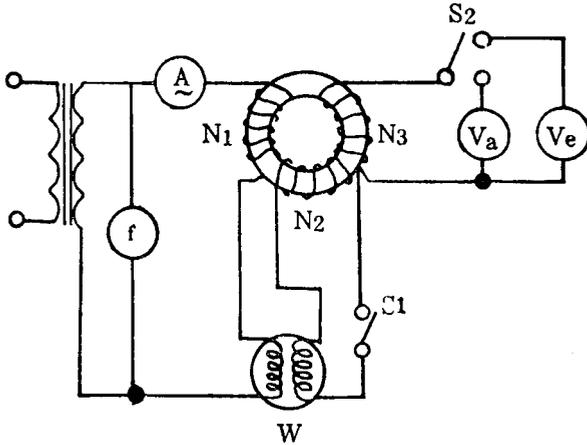


图 3-4-65 用功率表法测量铁损的原理图

V_e : 有效值电压表; W : 功率表 (低功率因素型);

V_a : 平均值电压表; f : 频率表

$$E_{av} = 4 \cdot B_m \cdot S \cdot f \cdot N_2 + 10^{-8} \quad (3-4-35)$$

若功率表的读数为 W , 则磁心中的总损耗 W_T 为

$$W_T = \frac{N_1}{N_2} W - \frac{E_W^2}{R_W} - \frac{E^2}{R_V} \quad (3-4-36)$$

式中, E_W 是供给功率表电压线圈的感应电压有效值。 R_W 是功率表电压线圈的电阻, E 是加到电压表电压线圈的电阻 R_V 的电压表的电压有效

值。

非正弦波时，损耗的涡流成份会受影响。因此要对波形因素进行校正。试样大多用长方形，以 2.5cm 爱泼斯坦试验装备进行测量。其接线图如图 3-4-66 所示。此种方法一般只适宜于 1kHz 频率范围内，在较高磁感应温度下测量铁损。

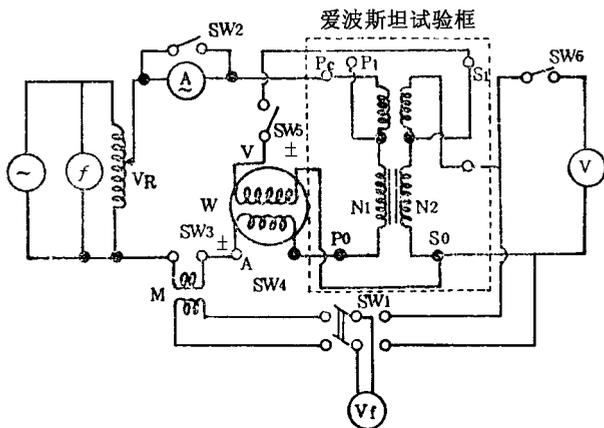


图 3-4-66 用工频的试验电路图

f: 频率表; M: 互感器; A: 有效值电流表; W: 功率表(照功率因素型); V_f : 磁通电压表(整流型); V: 有效值电压表(热电型)

(二) 电桥法测量

电桥法适用于小型环状试样在工频到音频范围内测量铁损。当按电桥法测量正弦波形磁通的铁损时，将带磁心的线圈等效为如图 3-4-67 所示的并联电路，图中 L_w 为漏电感， R_w 为线圈的电阻， R_l 为等效并联电阻， L_l 为等效电感。一般多用改型的海氏电桥来测量 R_l 和 L_l ，从等效并联电阻 R_l 和励磁电压 E_l 就能算出铁损。

图 3-4-68 所示为改型的海氏电桥的测量电路，电路中各元件的值大致如下。

R_a : 0 ~ 111 , 110Ω 可变 (1Ω 级)

R_b : 0 ~ 11 , 111Ω) 可变 (0.1Ω 级)

R_o : 10 , 100 , 1000Ω 转换

R_w : 0 ~ 1 , 111 , 100Ω 可变 (10Ω 级)

C_b : 0 ~ 11 , 111μF 可变 (100pF 级)

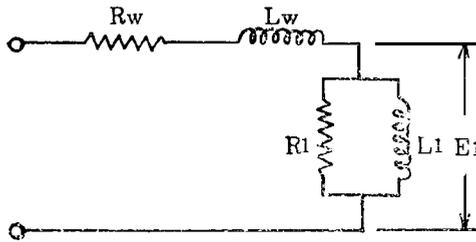
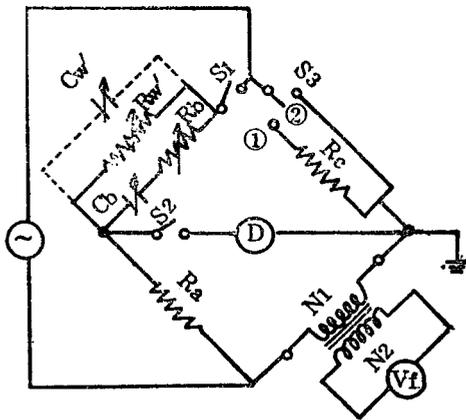


图 3-4-67 试样的等效电路



测定过程

图 3-4-68 改型海氏电桥的基本电路

由于 R_c 与试样的初级线圈 N_1 串联，若 R_c 的值过大，会使试样的正弦波磁通变形，所以对应于一定的磁感应强度而给定如下 R_c 值。

◆第四章 软磁合金◆

| 磁 感 应 强 度 (T) | R _c (Ω) |
|-----------------|----------------------|
| 0.01 以下 | 1000 |
| 0.01 ~ 0.05 | 1000 |
| 0.05 以上 | 10 |

测量前接通 S₁, S₂, 令 S₃ 倒向②侧而进行退磁。通过 R_a 和可调电容 C_b 使电桥平衡。R'_w 是校正初级线圈电阻 R_w 用的可变电阻。C'_w 是修正漏电感 L_w 用的。它取决于初级线圈的气隙磁通, 在音频范围使用爱泼斯坦方框时, 通常没必要使用 C'_w。

R_a 的值是按交流相对磁导率直接读数法, 即根据 C_b 的值, 读出试样的相对磁导率, 于是就可决定 R_a 的值。根据电桥的平衡条件, 交流相对磁导率 μ_a。为

$$\mu_{ac} = \frac{l_m \cdot L_1}{\mu_0 \cdot N_1^2 \cdot S} = \frac{l_m \cdot R_a \cdot R_c \cdot C_b}{\mu_0 \cdot N_1^2 \cdot S} \times 10^{-8} \quad (3-4-37)$$

式中: R_a, R_c 为电阻 (Ω) C_b 为电容 (μF) l_m 为有效磁路长 (cm) μ₀ = 4π × 10⁻⁷ 因而使 R_a 的值变为

$$R_a \cdot R_c = \frac{4\pi \cdot N_1^2 \cdot S \times 10^{-8}}{l_m} \quad (3-4-38)$$

若选择

$$\mu_{ac} = C_b \times 10^{-4} \quad (3-4-39)$$

此时, 铁损

$$W = \frac{E^2 \cdot R_b}{R_a \cdot R_c \cdot m_1} \quad (3-4-40)$$

式中, m₁ 为试样的有效质量 (kg) 若电压表 V_f 的内阻 R₁ 很大时, 其影响则可忽略不计。

决定 R_a 的另一种方法是铁损直接读数法, 由下式来决定

$$R_a \cdot R_c = (4.44)^2 \cdot f \cdot B^2 \cdot N_1 \cdot S^2 \times 10^{-3} / m$$

- 41) 式中 f 是测量频率 (Hz) B 是磁感应强度的峰值, 用此法测出的铁损

$$W = R_b \times 10^{-3} \quad (\text{W/kg}) \quad (3-4-42)$$

所以根据 R_b 的值就能直接读出 W 值。可是， R_a 随频率和磁感应强度的变化而变化，测量时也不方便。因此给定 R'_w 之值为

$$R'_w = \frac{R_a \cdot R_c}{R_w} \quad (\Omega) \quad (3-4-43)$$

第一节 软磁铁氧体及其特征

一、软磁铁氧体的发展

铁氧体是一种新型的非金属材料。自二十世纪三十年代，法、日、德、荷等国相继对铁氧体进行了系统研究和生产以来，发展迅速，目前在通讯、广播、电视无线电、录音、录像、计算技术、自动控制，雷达导航、宇宙航行、上星通讯、仪表测量、印刷显示、医学生物、高速运输等领域都得到了广泛的应用。日本早在 1932 年由加藤与武井两人已研制出 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系永磁材料和 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系软磁材料并正式生产。另一方面，荷兰菲利普公司从二次世界大战中直到战后进行了各种尖晶石型铁氧体的系统研究，到 1950 年初立方晶系软磁铁氧体（Ferroxcube）进入了商品化。

日本在战后也致力于尖晶石型铁氧体的研制。1952 年由岡村敏彦发明了 $\text{Mn} - \text{Zn}$ 铁氧体，从而为当前的铁氧体工业打下了基础。1953 年和 1960 年分别先后在电视广播领域与彩色电视广播领域中逐渐利用，尤其是电视接

收音机中的偏转线圈磁心和行输出变压器磁心意外地被广泛应用，于是铁氧体的产量迅猛增长。

1952年初已有以 $Mn-Zn$ 铁氧体取代过去的金属压粉磁心应用于通讯设备中的趋势。日本以电公司通讯研究所为中心与日本电气、富士通等生产信息传播设备的工厂和东北金属工业，东京电气化学工业等材料工厂于1954年首先现了 $Mn-Zn$ 壶形铁氧体磁心的实用化。 $Mn-Zn$ 铁氧体壶形心与当时所使用的金属压粉磁心比较，能使感应器的体积小为原来的 $1/3$ 左右，成为划时代的成果。所以 $Mn-Zn$ 铁体一度曾有显著发展。

为了提高铁氧体的起始磁导率、损耗特性和磁稳定性，日本电气等单位进行了提高原料纯度，增加添加物和采用控制气氛烧结工艺等方面的开发研究，试制成高性能 $Mn-Zn$ 新铁氧体，使磁性飞跃地提高。从1958年到1959年在日本东北金属工业进行了批量生产。由于这种材料的开发，使信息传播装置进一步小型化。1969年又开发了超新铁氧体，使感应器进一步向更小型化的方向发展。图3-5-1所示为铁氧体的起始磁导率和磁导率减

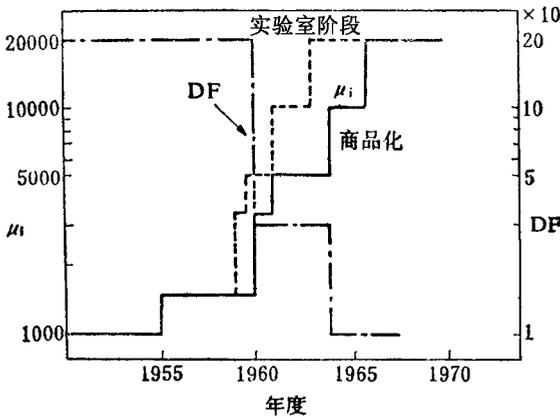


图 3-5-1 铁氧体的起始磁导率 μ_i 与磁导率减落系数 D.F 的发展过程

落的改进的过程，图3-5-2所示为实用铁氧体品质因素 μQ 的改进过程，图3-5-3所示则为由于铁氧体磁心特性的改进使载波祛路变换器装置使用的 LC 滤波器的感应器小型化的过程。因此，在这 25 年间，由于铁氧体性能的飞跃提高，感应器的体积被缩小到原来体积的 $1/100$ 以下。

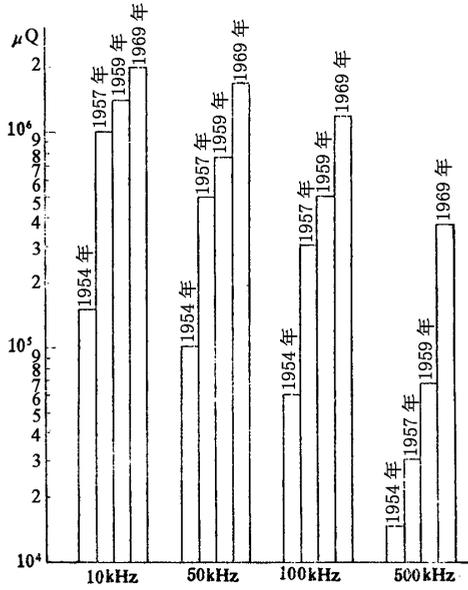


图 3-5-2 不同频率实用铁氧体 μQ ($\mu/\tan\delta$) 的发展过程

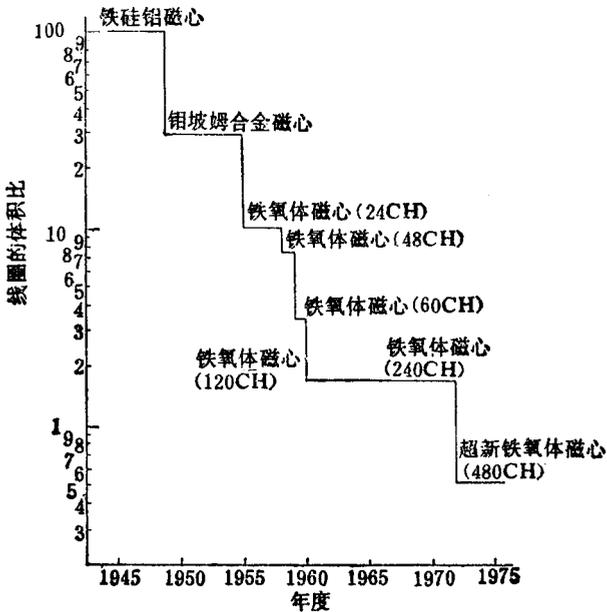


图 3-5-3 载波话路变换装置的滤波器用感应器的小型化过程

二、软磁铁氧体的特征

(一) 电阻率高

金属磁性材料的电阻率为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级，而铁氧体的电阻率为 $10 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ，其值超过金属磁性材料的 $10^7 \sim 10^{14}$ 倍。

若将圆柱体的磁性材料在交变磁场中磁化时，其所引起的涡流损耗与电阻率 ρ 和频率 f 的关系如图 3-5-4 所示。当圆柱体的半径为 R ，沿长轴方向进行磁化时，在 x 点的电场强度 E_x 可用下式表示：

$$E_x = \pi f \cdot X B_m \cdot 10^{-8} \text{ V/cm} \quad (3-5-1)$$

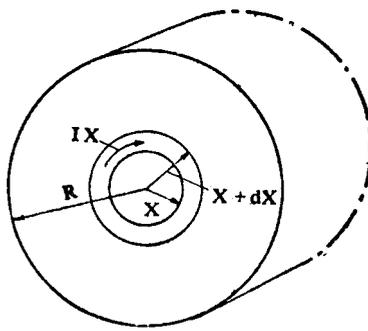


图 3-5-4 圆柱形磁性体的涡流

圆柱体的涡流损耗为

$$W_e = (\pi^2 f^2 B_m^2 R^2 / 4\rho) \cdot 10^{-16} \text{ W/cm}^3 \quad (3-5-2)$$

如磁性体为板：状或球状时，则其涡流损耗如表 3-5-1 所示。从表中可以看出，涡流损耗与频率 f 和磁性体半径 R 的平方成正比，与电阻率 ρ 成反比。为了减小涡流损耗，在高频领域工作的磁性元件最好是减小磁性体的半径 R ，增大材料电阻率 ρ 。为此，在高频下使用的金属磁性元件要尽量将磁性材料压薄，并在层间进行绝缘。对压粉磁性体来说，要采用绝缘物质作为粘结剂。然而最有效的方法是增大磁性材料本身的电阻率。铁氧体的电阻率

高，所以被广泛应用于高频领域作为各种电子仪器和装备的磁性体。

表 3-5-1 简单形状的涡流损耗

| 形 状 | 涡流损耗 $W(10^{-6} W/cm^3)$ |
|-----|--------------------------------|
| 板 | $(2\pi^2/3)l^2 B_m^2 R^2/\rho$ |
| 圆 柱 | $(\pi^2/4)l^2 B_m^2 R^4/\rho$ |
| 球 | $(\pi^2/5)l^2 B_m^2 R^2/\rho$ |

注 ($P_m : G, R : cm, \rho : \Omega \cdot cm$)

(二) 其它特征

铁氧体的原材料可廉价地获得，并能用不同成分和不同制造方法制备各种性能的材料，工艺较简单，特别是可用粉末冶金工艺制造形状复杂的元件。但铁氧体与金属磁性材料相比，其起始磁导率、磁感应强度和居里点都较低，生产过程工序较多，各道工序的质量要求严格控制，否则就会出现成品率下降和机械强度差等问题。

三、软磁铁氧体的静特性

若把铁氧体放在磁场中进行磁化，与金属磁性材料一样，显示出强铁磁性材料特有的磁滞现象。如图 3-5-5 所示。图中 B_m 为饱和磁感应强度， B_r 为剩磁感应强度， H_c 为矫顽力，OABCD 曲线为起始磁化曲线。

磁感应强度 B 和磁化强度 M 之间存在如下式的关系

$$B(G) = 4\pi M(G) + G(Oe) \quad (3-5-3)$$

由此可知，磁化强度大就可理解为磁感应强度大。图 3-5-6 和图 3-5-7 所示为不同居里温度下 $Mn-Zn$ 铁氧体和 $Ni-Zn$ 铁氧体的磁饱和，从这些数据可知，饱和磁感应强度它可通过选配不同铁氧体的材质和组成而得到各种不同的值。

剩磁感应强度 B_r 为磁场强度为零时的磁感应强度。 B_r 大的铁氧体磁性

材料最适宜做磁存储器的磁心，磁带或永久磁铁，而感应器和变压器的磁心材料则希望 B_r 小些，因为 B_r 大会导致非线性失真；同时，也希望其矫顽力 H_c 为很小。由于 H_c 大，在高频下的磁滞损耗必然也大。而对于永久磁铁来说，则要求具有高的矫顽力。

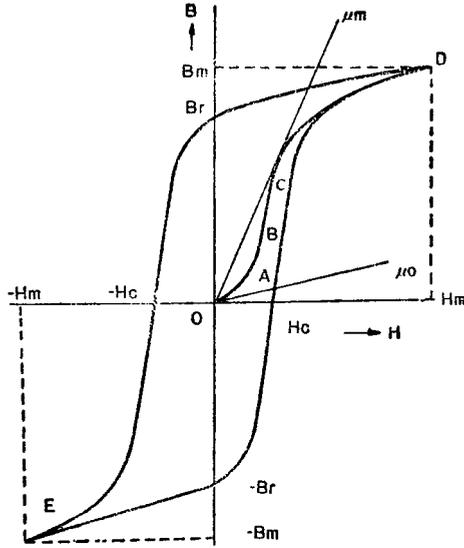


图 3-5-5 磁滞回线

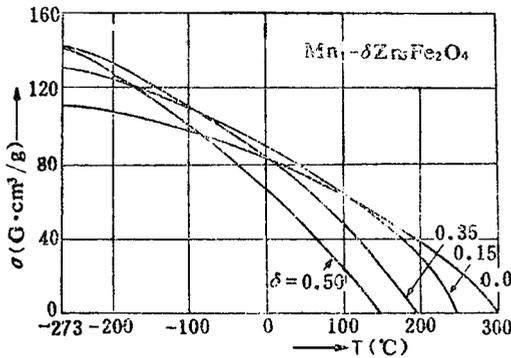


图 3-5-6 Mn-Zn 铁氧体 ($Mn_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$) 的磁饱和

如前所述，铁氧体的电阻率与涡流损耗有密切的关系，其值越大越好，通常 Ni-Zn 铁氧体的电阻率比 Mn-Zn 铁氧体大，这就是 Ni-Zn 铁氧体比

Mn - Zn 铁氧体在高频下使用得多的原因之一。

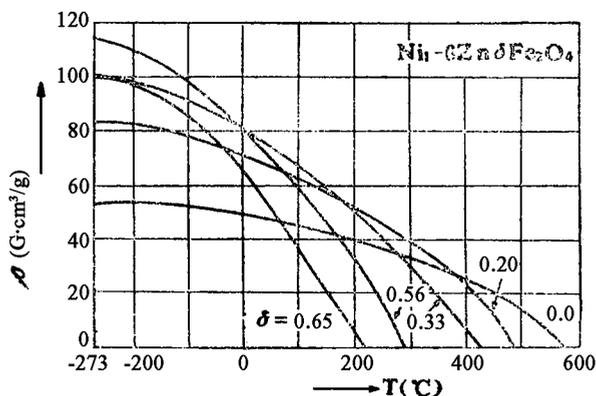


图 3-5-7 Ni - Zn 铁氧体 ($Ni_{1-\delta}Zn\delta Fe_2O_4$) 的磁饱和

所谓居里温度。就是强铁磁性物质变为顺磁性的温度。实用中希望居里

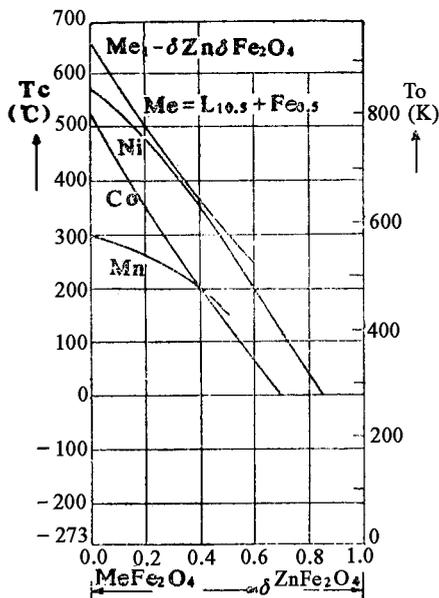


图 3-5-8 不同组分的铁氧体 ($Me_{1-\delta}Zn\delta Fe_2O_4$) 的居里温度变化

温度高些。从图 3-5-6 和图 3-5-7 所示分别为 Mn - Zn 铁氧体和 Ni - Zn 铁氧体居里温度与磁饱和的关系。图 3-5-8 所示为不同组分的铁氧体

居里温度的变化情况的实例。

四、软磁铁氧体的高频特性

(一) 软磁铁氧体的磁导率和频率特性

当对铁氧体外加交变磁场时，可以看到，其在低频范围内的磁滞回线大致与直流磁场下的磁滞回线相近似。但在高频下，其磁化曲线的上升就显得缓慢，饱和磁感应强度下降，矫顽力变大。这说明频率增高则磁化变难。磁性材料磁化的难易程度通常是用每单位磁场强度的磁感应强度的变化来表示，称为磁导率。交流磁导率通常是通过测量电感的值求出，可用下式表示：

$$\mu = \Delta B / \Delta H = \frac{1}{4\pi N^2} \cdot \sum \frac{1}{s} \cdot L \times 10^9 \quad (3-5-4)$$

式中， μ 为磁导率， ΔB 为磁感应强度的变化量， ΔH 为磁场强度的变化量， N 为匝数， $\sum (1/s)$ 为磁阻， L 为电感 (H)。图 3-5-9 所示为铁氧体的起始磁导率 (μ') 和损耗 (μ'') 的频率特性实例。图中的实线表示磁导率 μ' 的频率特性，磁导率越小，其频率特性越好，图中示出在一定的频率范围内其磁导率呈恒值。但在高频下，磁导率就会随频率增大而下降。把各种组分铁氧体的磁导率随频率的增加而下降的转折界限称为斯内克 (Snoek) 界线。斯内克界线可用自然共振来说明，根据近似计算，下式基本上成立。

$$f\mu_0 = 5600 \text{ MHz} \quad (3-5-5)$$

图 3-5-9 所示的点线是把各种组成的 μ' 变成 $1/2\mu'$ 的点，连结起来的频率特性，它们大致符合上述的关系式。菲利普公司研制的氧体铅铁氧体型的六角晶系高频磁心材料—Ferroxplana—使斯内克界线进一步提高。如图 3-5-10 所示，图 3-5-10 的点线是尖晶石型 NiFe_2O_4 的频率特性，实线为六角晶系铁氧体 Co_2Z 的频率特性，可以看出，其频率特性得到显著改善。铁氧体的磁导率主要取决于材料的各向异性常数，磁致伸缩系数和结晶晶粒直径。图 3-5-11 所示为 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体的组成与各向异性常数、磁致伸

缩系数以及起始磁导率的关系。图 3-5-12 所示为 Mn-Zn 铁氧体的平均晶粒直径与起始磁导率的关系。制造高磁导率铁氧体时，在考虑了上述物理常数后，选定组成和烧结工艺时，要特别注意结晶晶粒长大和化学平衡。

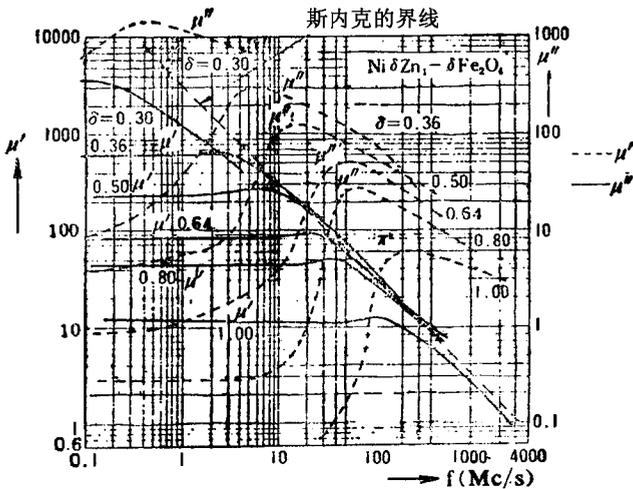


图 3-5-9 不同组分的 Ni-Zn 铁氧体磁导率 (μ') 和损耗 (μ'') 的频率特性实例

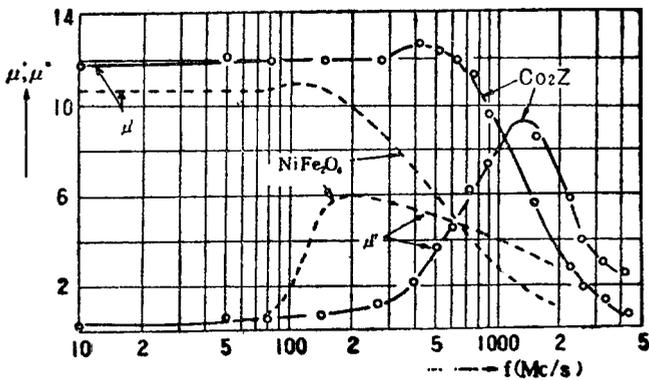


图 3-5-10 六角晶系铁氧体 Co_2Z 的 μ' , μ'' 的频率特性

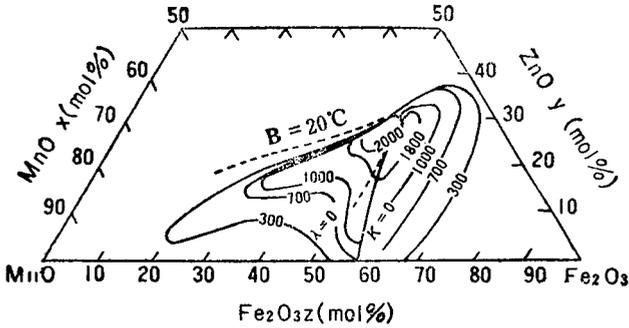


图 3-5-11 Mn-Zn 铁氧体的各向异性常数 K ，磁致伸缩系数 λ 和起始磁导率的关系

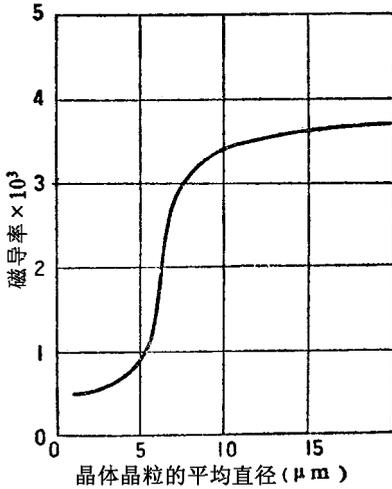


图 3-5-12 Mn-Zn 铁氧体的平均晶粒直径和磁导率的关系

(二) 软磁铁氧体的损耗和频率特性

当磁性材料置于交变磁场中，若频率变大，磁感应强度的变化不会导致产生相位滞后的损耗，若交变磁场为 $H = H_0 \cos \omega t$ ，则磁感应强度为 $B = B_0 \cos(\omega t - \delta)$ 。按指数函数表示则为 $H = H_0 e^{j\omega t}$ ， $B = B_0 e^{j(\omega t - \delta)}$ 。式中用 $e^{j\omega t} =$

$\cos\omega t + j\sin\omega t$ 表示实数的有效部分和虚数部分的损耗。由于磁导率 $\mu = \frac{B}{H}$ ，因此，可以用下式表示。

$$\begin{aligned}\mu &= B/H = B_0 e^{(\omega t - \delta)} / H_0 e^{j\omega t} \\ &= B_0/H_0 e^{-j\delta} = \frac{B_0}{H_0} \cos\delta - j \frac{B_0}{H_0} \sin\delta\end{aligned}\quad (3-5-6)$$

式中，设 $\frac{B_0}{H_0} \cos\delta = \mu'$ ， $\frac{B_0}{H_0} \sin\delta = \mu''$

$$\text{则} \quad \mu = \mu' - j\mu'' \quad (3-5-7)$$

作为磁性材料来说，希望 μ' 尽可能大些， μ'' 尽可能小些，所以一般可用 μ'' 与 μ' 之比来大致评价材料好坏。

$$\mu''/\mu' = (B_0/H_0) \sin\delta / (B_0/H_0) \cos\delta = \tan\delta \quad (3-5-8)$$

$\tan\delta$ 称为损耗角或损耗系数。用电桥法测量出 L 和 R ， $\tan\delta$ 就可算出来。

$$\tan\delta = \mu''/\mu' = R/\omega L = (R_{\text{eff}} - R_w) / 2\pi f l \quad (3-5-9)$$

式中 R 是由于磁心损耗引起的电阻增加的量， R_{eff} 是磁心损耗与线圈电阻之和， R_w 是线圈部分的电阻， L 是电感。磁心损耗可以用 Q ($\tan\delta$ 的倒数) $\tan\delta/\mu$ 和 μQ 等表示。实用中铁氧体磁心常用相对损耗系数或比损耗系数 $\tan\delta/\mu$ ，即磁导率除损耗系数后的每单位磁导率的损耗系数。

为了表示出损耗的内容，日本工业标准 (JIS) 采用了

$$\tan\delta = \tan\delta_h + \tan\delta_e + \tan\delta_r = h_1 i \sqrt{\frac{L}{V}} + e_1 f + c_1 \quad (3-5-10)$$

式中， $\tan\delta_h$ ， $\tan\delta_e$ ， $\tan\delta_r$ 分别表示磁滞损耗，涡流损耗和剩余损耗， h_1 ， e_1 ， c_1 分别为相应的系数。涡流损耗为 $e_1 f$ ，但若改变 1 秒时间，则就要用 $e_1 f^2$ 与 f^2 的比例来决定，因为在高频下涡流损耗迅速增加。然而由于铁氧体的电阻率大，涡流损耗并不显著，但磁滞损耗和剩余损耗所占的比重则较大。图 3-5-13 是把金属磁心与铁氧体磁心的损耗频率特性的对比图解。由图可见，金属磁性材料的涡流损耗和磁滞损耗较大，而铁氧体是剩余损耗和磁滞损耗较大。涡流损耗如表 3-5-2 所示。

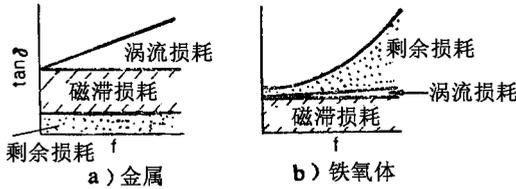


图 3-5-13 损耗分析图解

表 3-5-2 不同形状磁心的涡流损耗

| | $\tan\delta_e$ | R |
|----|--|-------|
| 板 | $(8\pi^2/3) \chi f R \mu^2 / \rho \cdot 10^{-9}$ | 厚度 2R |
| 圆柱 | $\pi^2 (f \mu R^2 / \rho) \cdot 10^{-9}$ | 半径 R |
| 球 | $(4\pi^2/5) \chi f \mu R^2 / \rho \cdot 10^{-9}$ | 半径 R |

此外，磁滞损耗可用下式表示

$$\tan\delta_h = \frac{8\eta H_{\max}}{3\pi (\mu_0 + 2\eta H_{\max})} \quad (3-5-11)$$

式中， H_{\max} 是磁场强度最大值， η 是与磁滞回线有关的瑞利常数（亦称比磁滞损耗系数）。

若 $\tan\delta_h = h_1 \sqrt{L/V} \cdot i$ ，则 $h_1 \propto \frac{\eta}{\mu^{3/2}} \propto \frac{1}{\mu^{3/2}}$ 。

当 $\mu_i = 1000$ 作为基准时的 h_1 是为 h_{10} ，则

$$h_{10} = h_1 (1000/\mu_e)^{3/2} \quad (3-5-12)$$

因此 $\tan\delta_h$ 可用下式表示

$$\tan\delta_h = h_{10} \left(\frac{\mu_e}{1000} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{L}{V}} i \quad (3-5-13)$$

式中； $\tan\delta_h$ 与瑞利常数 η 无关，可直接算出。线圈中外加电压 E_1 时，由于磁滞的非线性而产生 3 次高次谐波 E_3 ，若用失真率 E_3/E_1 表示，则存在如下关系

$$E_3/E_1 = 0.6 \tan\delta_h \quad (3-5-14)$$

为了准确地传达信号，使 $\tan\delta_h$ 降低是很重要的。产生剩余损耗（ $\tan\delta_r$ ）的

原因究竟是畴壁位移，还是磁畴旋转（启然共振）和尺寸共振引起，现在还在研究。可参考有关的专著，但如图 3-5-9 所示，在低频下高磁导率的材料磁导率将降低，反之，到高频时低磁导率的材料磁导率将升高，磁导率下降的原因可用斯内克界线说明。即由于自然共振，损耗系数 $\tan\delta$ 变大，这就使磁导率降低。制造铁氧体时，要注意与损耗特性有关的要点，即要尽可能提高材料的电阻率。同时，为了减少随磁滞回线而变化的比磁滞损耗，要对材料晶体组织进行控制。

（三）软磁铁氧体的温度特性

在实用中要注意铁氧体的电感（或磁导率）的温度稳定性和对时间稳定性的问题。前者称为铁氧体温度特性；后者称为磁导率减落。铁氧体磁心在各种状态下应用时，要预先估计周围环境的温度变化。例如，如有电子管之类的电子元件发热，载电的线圈发热，或者由于磁心损耗而引起铁氧体本身发热等。若在没有温度调节的环境下使用时，可以估计铁氧体磁心将会受到 -30°C 至 $+60^{\circ}\text{C}$ 左右的温度变化。因此，若与这些元件同时使用时，要重视铁氧体磁心的磁导率温度特性，图 3-5-14 和图 3-5-15 所示为 Mn-Zn

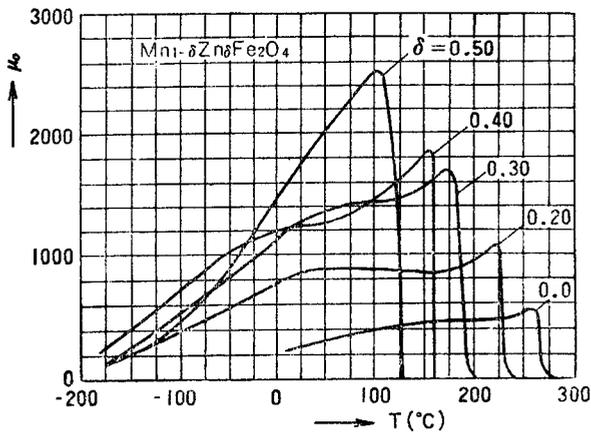


图 3-5-14 Mn-Zn 铁氧体起始磁导率的温度特性实例

铁氧体和 Ni-Zn 铁氧体的磁导率随温度变化的实例。从图可以看出，两种

材料都普遍存在居里温度到第一个峰值后突然下垂的现象，这种现象称为霍普金森效果。此外，Mn-Zn 铁氧体的居里温度在 0~20℃ 附近出现第二个峰值。说明出现霍普金森效果所起峰值取决于各向异性常数 K 的温度变化

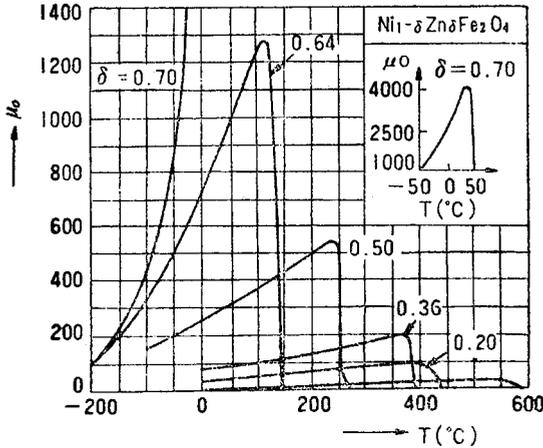


图 3-5-15 Ni-Zn 铁氧体起始磁导率的温度特性实例

对降低磁导率的温度特性要比取决于磁饱和 M_s 的温度变化更为显著，也可说明出现第二个峰值时是 K₁ = 0 时的点。图 3-5-16 所示为 Mn-Zn 铁氧体的 K 和磁导率的温度变化关系，两者的关系可从图中明显地看出，材料固有的温度特性可用下式表示。

$$T.C. = (\Delta\mu/\mu^2)(1/\Delta T) \quad (3-5-15)$$

式中 μ 为磁导率， $\Delta\mu$ 为随温度变化的磁导率变化量， ΔT 是温度的变化。实用中，带有气隙的磁心用得较多，当气隙与总磁路长相比为很小时，材料固有的温度特性与有效磁导率 μ_e 的温度特性间具有如下关系

$$(\Delta\mu_e/\mu_e)(1/\Delta T) = (\Delta\mu/\mu_1^2)(1/\Delta T) \cdot \mu_e \quad (3-5-16)$$

(四) 软磁铁氧体的磁导率减落

Mn-Zn 铁氧体之类的高频磁心的磁导率随时间变化会出现磁性不稳定现象，即使将磁心反复退磁，使磁心恢复到原来的磁导率，但其磁导率同样仍将下降，这种现象称为磁导率减落。磁导率减落与由于外部对铁氧体磁心

所施加的机械冲击而引起的退磁作用相似。磁导率减落也叫磁后效，应与退磁时不随时间变化的“时效”区别开来。图 3-5-17 所示为 Mn-Zn 铁氧体的磁导率减落之实例，图 3-5-18 所示为外部机械应力所引起的磁导

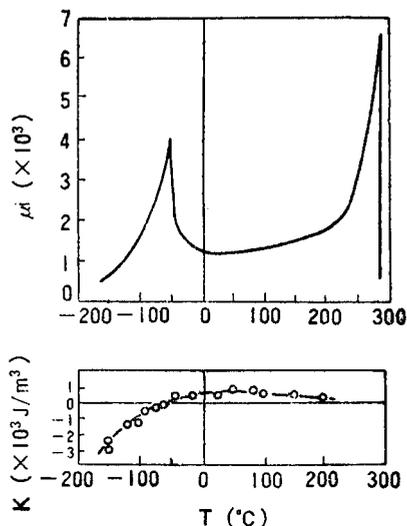


图 3-5-16 Mn-Zn 铁氧体的磁晶各向异性和起始磁导率的温度特性关系

31-MnO-11ZnO-58Fe₂O₄ 的 K 和 μ 的温度变化。在 K = 0 处，μ 为极大

率下降与磁导率减落有相似的作用。在常温附近，铁氧体存在 Fe²⁺ 和金属离子空穴共存现象，一般认为磁导率减落是由于空穴和 Fe²⁺ 离子的移动引起的。将铁氧体材料在不产生空穴的氧化性的低氧压气下进行烧结可减少磁导率减落。日本工业标准中把磁导率落的量 (D) 和其系数 (DF) 定义为：

$$D = (\mu_1 - \mu_2) / \mu_1 \times 100 (\%) \quad (3-5-17)$$

$$DF = \frac{(\mu_1 - \mu_2) \frac{1}{\mu_2}}{\lg \frac{t_2}{t_1}} \quad (3-5-18)$$

式中，μ₁，μ₂ 为退磁后 t₁，t₂ 的磁导率。

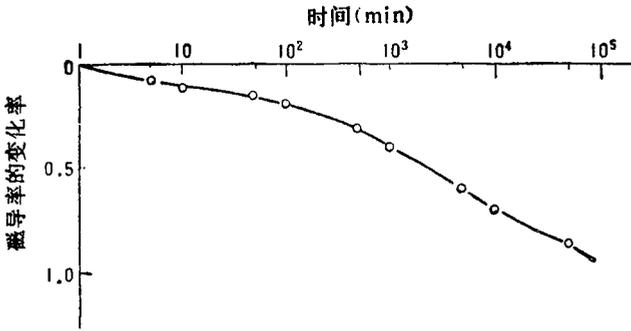


图 3-5-17 Mn-Zn 铁氧体的磁导率减落实例

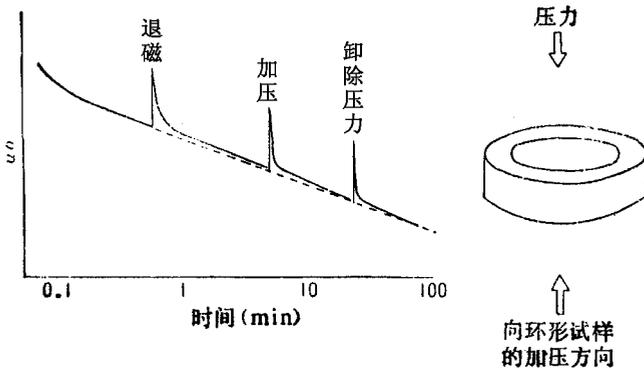


图 3-5-18 磁导率减落和应力时效图解

第二节 软磁铁氧体的制法

一、软磁铁氧体的生产工艺概要

软磁铁氧体制造方法大致分为干式法和湿式法两种。其各自的生产流程如图 3-5-19 所示。干式法是把所需组分比的金属氧化物、碳酸盐或氢氧

化物通过机械方法混合后，使其在高温下反应生成铁氧体。

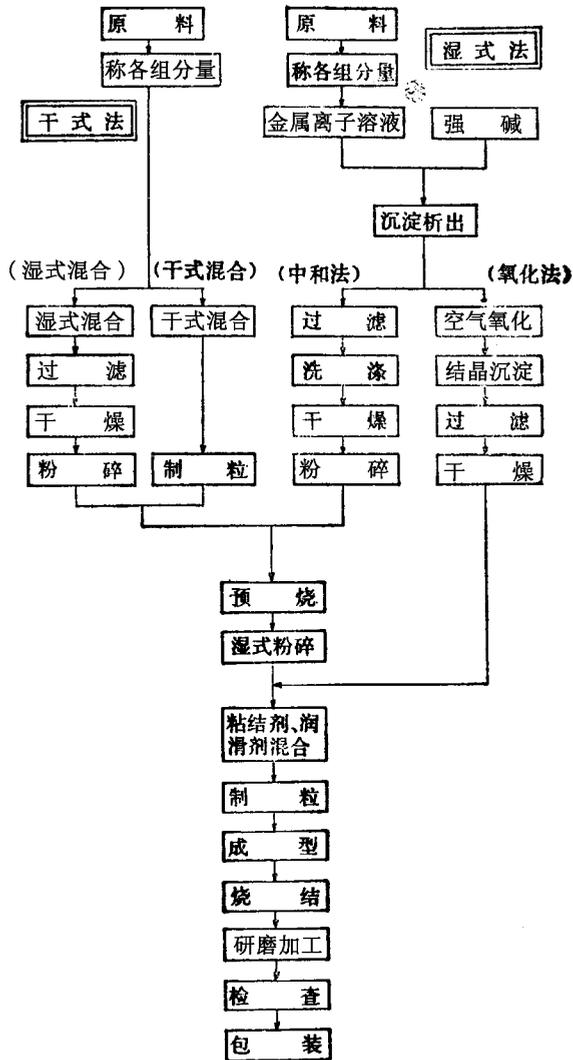


图 3-5-19 软磁铁氧体的生产工艺图

湿式法又分中和法和氧化法两种。所谓中和法是在含有所要求组分比的金属离子的水溶液中加入强碱，使氢氧化物沉淀，或者使铁氧体析出，然后将沉淀物如干式法那样处理。所谓氧化法就是把铁氧体粒子直接合成的方法，即是在含有所要求组分比的金属离子的水溶液中一边加碱，一边送进空

气进行氧化反应。湿式法虽具有易获得组成均匀的铁氧化物和反应性优良的优点，但因沉淀、过滤、洗涤工艺操作困难，所以目前只应用于制造某些特殊的铁氧化物。在均衡地、批量工业生产中通常多用干式法，这种方法比较经济，并按所要求的磁特性和经济性对下述的生产工艺作适当取舍或再增加。

二、原料

用作软磁铁氧化物的原料要求纯度高，粒度细，但可根据对产品所要求的特性和用途的不同，或者根据生产的经济性的要求，允许针对各种不同的目的在适当的范围作合理地抉择。例如，用于高级通讯仪器的高磁导率、低损耗铁氧化物磁心，要求氧化铁的 Fe_2O_3 含量为 99.5%， SiO_2 在 0.010 以下虽然混合、预烧、粉碎、成型和烧结等各工艺条件对产品特性往往有极复杂的影响，在细心操作和稳定工艺的同时，首先要有高质量的原料才能得到高性能的铁氧化物。

铁氧化物原料的化学组成有氧化物、碳酸盐和氢氧化物等。

铁氧化物所用的氧化铁原料一般多为 α -赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)， α -针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 用得极少，其含量一般占 50% 以上，是铁氧化物原料中使用得最多的成分。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可从钢板酸洗工业废液中得到，也可由纯铁制造出 $\alpha\text{-FeOOH}$ 将其脱水分解后，得到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。但通过上述方法制备的氧化铁，由于原料本身或制造工艺中均有可能使 Mn、Cu、Al、Si 等杂质夹入，这些杂质除均将影响铁氧化物的特性外，S、Cl 等的阴离子还对烧结时的控制气氛有不利影响。

如前所述，将 ZnFe_2O_4 固溶于各种单元铁氧化物中，则可使磁感应强度和起始磁导率显著上升，所以用于电信和电子仪器领域中的感应器和变压器的铁氧化物大多为含 Zn 的复合铁氧化物，锌铁氧化物中的 ZnO 是通过金属锌在高温下氧化而取得，其中常夹有 Pb 杂质。若杂质 Pb 的含量过多，会导致磁性变坏，所以一定要注意控制。

用于 Mn-Zn 铁氧化物中的氧化锰 (MnO) 原料是通过碳酸锰 (MnCO_3) 在较低的温度下分解，放出 CO_2 气体而获得。采用这种原料时，要注意所

产生的 CO_2 气体。 MnO 也可由 MnO_2 通过高温下放出 O_2 而制得，采用这种制备方法时要重视控制 MnO 内所含有 Ca 、 Mg 、 Si 、 Na 等杂质。

用于 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 铁氧体的氧化镍 (NiO) 原料由硫酸镍分解而得。由于 NiO 中含有对 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 铁氧体的磁特性有显著影响的氧化物杂质，所以在制备 NiO 时应引起充分注意。

Fe_2O_3 和适量的一种以上的氧化物在所规定的温度下加热就能制成铁氧体。为了改善铁氧体的磁特性，经常添加某些添加物以促进各组分的生成反应。这些添加物即使是极微量的，其效果非常显著，这些研究成果大多为属于各发明单位的专利，如 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体中添加非常微量的 CaO 和 SiO_2 复合物，能使品质因数 Q 显著改善。 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 铁氧体中，添加微量的 CoO ，则能使 Q 和起始磁导率的温度特性改善。添加微量 V_2O_5 或 In_2O_3 ，能制出高磁感应强度的铁氧体等等。其它的添加物如 Cr_2O_3 ， Al_2O_3 ， CuO 或 PbO 等可单独添加，或以复合物添加。

为了便于制粒和成型常用聚乙烯醇 (PVA) 和羧甲基纤维素 (CMC) 作为粘结剂，以卡波蜡 (水溶性有机润滑剂)，硬脂酸氧化锌和甘油等水溶液作为润滑剂。这些添加物应为微量，以便在烧结过程中完全挥发，在烧结成品中无残留物。

三、混合

称出所需的氧化铁等的各组分的份量，并用适当的混料装置充分搅拌。搅拌的目的是为了使原料的各种组分充分接触，从而促进由于金属离子的扩散所引起的固相反应。常用的搅拌方法和装置有用球磨机和振动磨机的湿式混合法和用 V 型搅拌机或螺旋叶片式搅拌机的干式混合法两种。湿式混合时，通常使用水与原料拌和，特殊情况下则用酒精。对高性能铁氧体最好采用湿式混合法，其拌和时间从几小时到几十小时。廉价的低档铁氧体则采用干式混合法，一般其拌和时间极短，拌和效果不很理想。用球磨机和振动磨机拌和时，尽管搅拌装置对原料也能起一定的粉碎作用，但要获得微细颗粒组成的高级铁氧体，关键在于选用具有适当细度的原料。原料经一定时间湿式拌和后，用过滤机等过滤装置脱水并干燥。为了便于预烧和取得均匀的预

烧效果，经拌和、过滤、干燥后的原料要通过制粒工序加工成适当大小的颗粒。

四、预烧

预烧的目的是使原料中的成分加热分解后产生固相反应。若一部分原料被铁氧化物化，则在最终烧结时需调整收缩率。预烧温度和时间随铁氧化体的材质、制造工艺和电磁特性等不同而异，不能统一规定。多数情况是在 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 进行预烧，约比最终烧结温度低 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右。有时也有把高温预烧粉末和低温预烧的粉末适当配合使用。预烧的设备可采用连续式电炉或回转窑。

图 3-5-20 所示为 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体的收缩率随预烧温度不同的变化实例。图中示出，预烧温度低时，收缩率大，预烧温度高于 1000°C 时，收缩

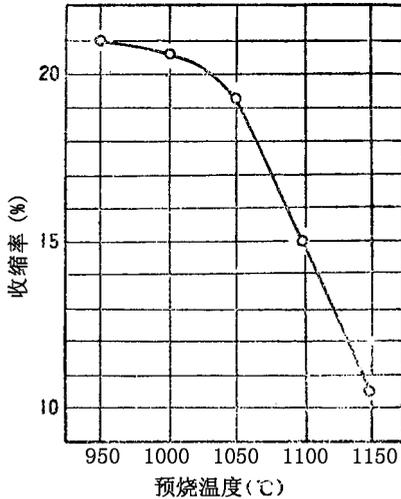


图 3-5-20 随预烧温度变化而收缩率的变化
($\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体, 1250°C 烧结 3h)

率迅速变小。图 3-5-21 所示为 $\text{Ni}-\text{Zn}$ 铁氧体预烧温度和尖晶石的生成率(铁氧化物化率), 硬度和比重的关系实例。由图可知, 预烧温度在 600°C 时, 铁氧化物开始生成, 约到 1000°C 左右时不再生成。铁氧化物的硬度和密度分别

在高于 1000℃ 和 1100℃ 时，迅速增大，以上说明通过预烧工序，可以控制铁氧体收缩率和密度，因此，其结果对成品的几何尺寸和特性也有影响，所以要严格管理。

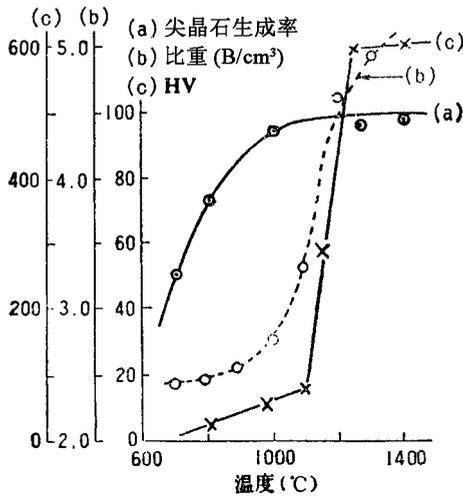


图 3-5-21 随 Ni-Zn 铁氧体的预烧温度不同，尖晶石生成率比重和维氏硬度的变化

五、粉碎

经预烧的铁氧体粉末，由于进行烧结反应而变成固态坯块，因而需要进行粉碎。粉碎的目的是使固体坯块变成具有适当粒度的粉末，以改善其在模压成型的模具中的充填性，同时使粉碎物表面积变大，从而提高反应速度（烧结性）。

粉碎通常分为粗粉碎和细粉碎两种。粗粉碎可采用颚式破碎机，锤碎机、捣碎机等干式粉碎设备。细粉碎则可采用球磨机和振动磨机等湿式粉碎设备。

图 3-5-22 所示为由于粉碎粉末的表面积增加与由此而算出的粉末颗粒直径和粉末的视比重的关系。由图可知，通过细粉碎是使粉末性质改善的过程。粉碎后的粉末粒度和比表面积可用沉淀法、电子显微镜法、X 射线法

和布鲁瑙厄 - 埃格特 - 泰勒法 (BET) 等方法测量。

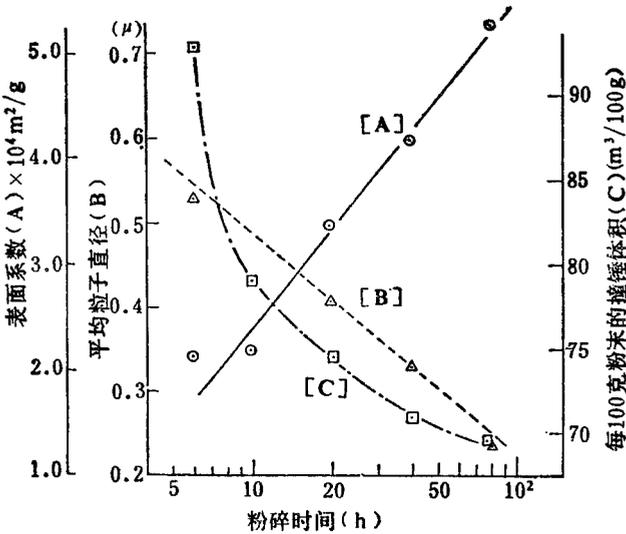


图 3-5-22 预烧后的 Mn-zn 铁氧体经粉碎其比表面积，平均晶粒直径、锤头体积的变化实例

六、制粒

为了减少粉末粒子间的摩擦，提高粉末在模具中的充填性并使坯块有一定机械强度，便于成型，在粉末中添加不同的添加剂，并通过制粒工序使粉末形成球状颗粒。常用的添加剂有用水溶性的有机润滑剂（卡波蜡），硬脂酸锌和甘油作为润滑剂用，PVA（聚乙烯醇）和 CMC（羧甲基纤维素）的水溶液作为增加坯块的机械强度用。

铁氧体造粒通常采用食品工业中用作干燥机或在陶瓷工业中广泛用作干燥制粒机的喷雾干燥机等设备。添加润滑剂和粘结剂的湿式粉碎的粉末，经拌和一定时间后，把这些泥浆注入旋转式喷雾机中，一边雾化一边吹热风，使其从锥形干燥室中喷出。于是铁氧体粉末在干燥的同时，就形成球形颗粒。

七、成型

铁氧体粉末成型方法有以下四种：即压缩成型，挤压成型，等静压成型和加热成型。兹就最普通的压缩成型法说明如下。压缩成型机，按其给压机构分为油压式和机械式两类。采用油压式压缩机时，其成型压力、加压速度和加压时间的调整范围宽，而且容易获得高压，但成型速度较慢。采用机械式压缩机时，成型速度快，但成型条件难以设定，不易获得高压。因此选择成型设备时，必须考虑产品形状，成型压力和生产量等因素。

成型模具材料可使用合金工具钢或硬质合金。硬质合金比合金工具钢的价格高几倍，但寿命要大几十到几百倍，所以对大量生产的产品采用硬质合金模是有利的。

生产铁氧体时，要求能制出密度尽可能高的烧结体。为此，需要采用密度尽可能高的坯块，而成型密度又与粉末的预烧条件、微粉粉碎条件有密切关系。图 3-5-23 所示为 $Mn-Zn$ 铁氧体的成型压力和成型密度的关系之一例。由图可知，若成型压力上升，成型密度就变大，预烧温度越高，粉碎

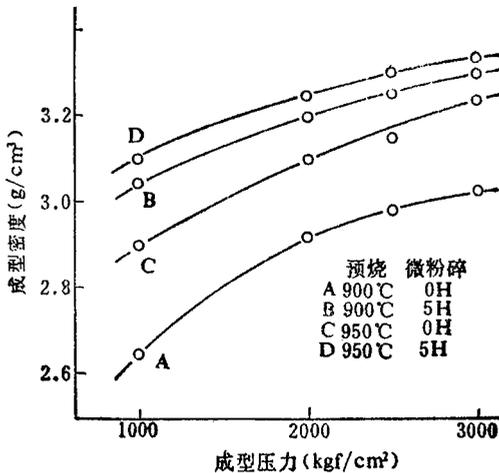


图 3-5-23 $Mn-Zn$ 铁氧体的成型压力与成型密度的关系示例

时间越长，就能得到高的成型密度。在实际生产中，考虑到电磁特性，为了得到尽可能高的成型密度，就要规定预烧条件和粉碎条件。铁氧体批量生产

时的每立方厘米的成型压力为 $10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kgf}$ 时，其成型密度为 $2.0 \sim 3.2 \text{ g/cm}^3$ 左右。

铁氧体的坯块在烧结时，其体积就发生收缩，体积的收缩程度随粉末的制造工序和成型密度而变化。图 3-5-24 所示为 Mn-Zn 铁氧体的烧结条件给定后，收缩率与成型密度的关系的实例。烧结体的收缩率也随粉末的制造工序而变化，如粉末制造工序的质量稳定，则成型密度的偏差是导致收缩率变化的主要因素。由于收缩率的偏差，最终将体现为铁氧体成品尺寸的偏差，为了使铁氧体成品各部分的成型密度均匀，因此，在模具和成型装置的设计时，要尽可能注意提高粉末的流动性以改善其充填性。

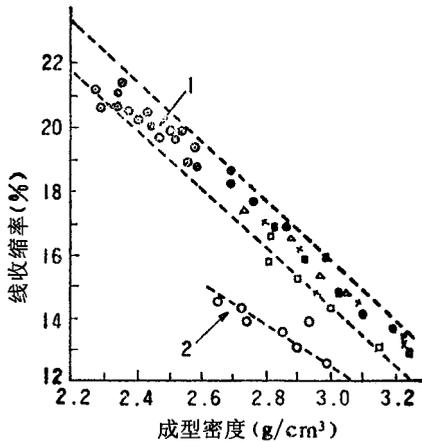


图 3-5-24 Mn-Zn 铁氧体 (1350°C, 烧结 3 小时) 的成型密度和线收缩率的关系

| | | 球磨机粉碎时间 |
|---|---|---------|
| 1 | 低 | 长 |
| 2 | 高 | 短 |

八、烧结

烧结就是把铁氧体坯块加热并完成铁氧体化的过程。它是决定成品所需

几何尺寸，机械强度和电磁特性的重要工序。铁氧体的烧结可以采用以碳化硅等作为发热体的电阻式加热炉。当产量不多时，可使用间歇式电阻加热炉；如大量生产，则可使用台车式或推送式的连续加热炉。坯块中添加的粘结剂和润滑剂在加热过程被分解，并以挥发或燃烧的形式消失，为了防止龟裂，必须缓慢加热。铁氧体的烧结温度为 $1100 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 。加热时间越长越好。加热时间越长，能使烧结的工件组织致密化和晶粒的成长越充分，有利于提高磁性能。但加热条件取决于所要求的特性和经济性。由于铁氧体是氧化物，在高温烧结时，将随环境气氛的变化而引起氧化，还原反应。所以，通常坯件是在氮气中加入微量的氧气作为加热炉控制气氛进行加热，加热过程中一边烧结，一边要注意控制气氛中的含氧量。铁氧体在烧结时，所发生的烧结现象和化学反应概述如下。

（一）烧结现象和晶体成长

将铁氧体坯件加压成型，使其组成的粒子彼此很好接触，然后，使坯件加热，则其组成的粒子彼此相互结合并进行固化，通常把这种现象称作烧结。铁氧体的烧结过程可分为两个阶段：即上述粒子彼此结合和存在于粒子间的空隙消失的阶段以及粒子与邻近粒子合并使结晶成长的阶段。前一阶段因粒子间的结合和空隙的消失是主要的，所以几乎没出现体积的收缩。但到结晶成长的阶段，一方面通过晶粒边界空位的扩散变得活跃，另一方面就明显地产生收缩而达到高密度化。

图 3-5-25 所示为 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体化学计算成分和进行各种烧结实验后的结果。由图可知，以确定的化学计算成分进行烧结时，影响高密度化的主要因素是烧结温度和时间。图 3-5-26 所示为烧结温度、时间和晶粒直径的关系。晶粒的大小与烧结时间的平方根成正比。以上说明铁氧体的密度和晶粒直径可通过烧结温度和时间来控制。同时也说明铁氧体的电磁特性是可以控制的。图 3-5-27 所示为 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体的晶粒直径与起始磁导率的关系的一例。

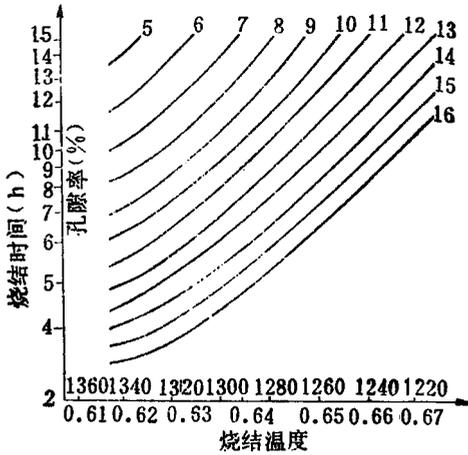


图 3-5-25 Mn-Zn 铁氧体的加热条件与空隙率的关系

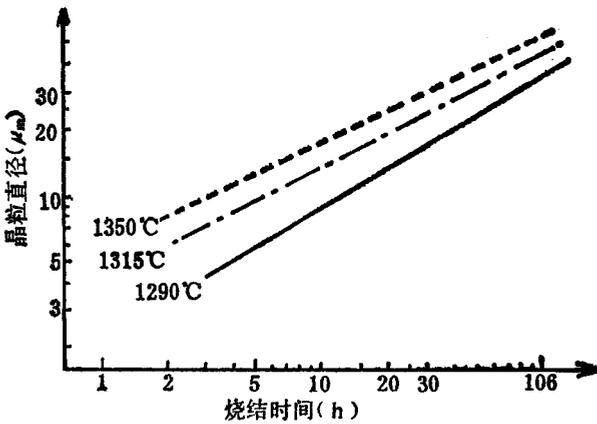


图 3-5-26 Mn-Zn 铁氧体的烧结条件与晶粒直径的关系

(二) 烧结过程的化学反应

在铁氧体的烧结过程中，产生氧化、还原分解和蒸发的化学变化，由于这些反应支配着铁氧体的特性，所以要特别注意控制。把铁氧体原料的混合物从常温加热到高温时，在控制气氛中着不保持适当的氧气量，则不能达到完全铁氧体化。图 3-5-28 和图 3-5-29 分别表示 Mn-Zn 铁氧体和 Ni

- Zn 铁氧体在生成过程中所需的氧气量的范围的实例。从图中可以看出，铁氧体烧结时的温度（包括升温、最高温度时的保温和冷却过程）与氧分压的关系表明，若上、下端界线间的区域不包括在所示的这个范围内，则表示该区域还没有完全铁氧体化。若在比上限高的氧分压范围内烧结，则 Mn - Zn 铁氧体按下式产生氧化反应，成为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} 。这表示 2 价 Mn^{2+} 少，

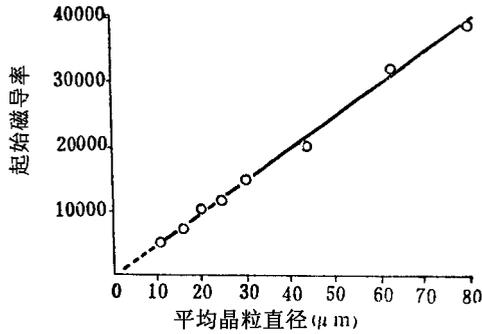
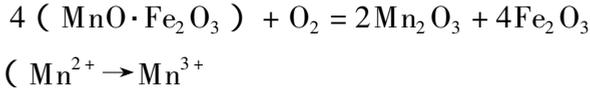


图 3-5-27 Mn - Zn 铁氧体的平均晶粒直径与起始磁导率的关系

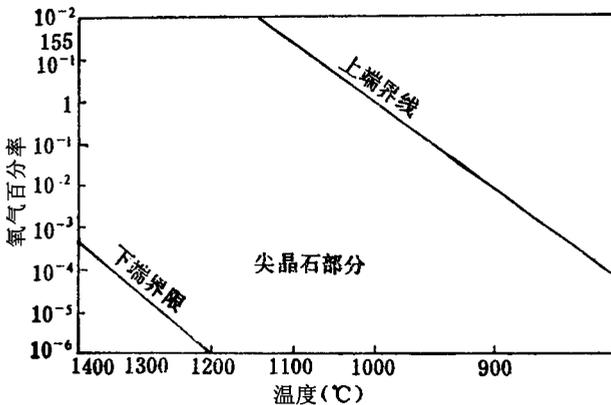


图 3-5-28 Mn - Zn 铁氧体的平衡氧分压

(开始的组分 $MnO_2 29.3mol\%$, $ZnO 16.1mol\%$ $Fe_2S 2.7mol\%$)

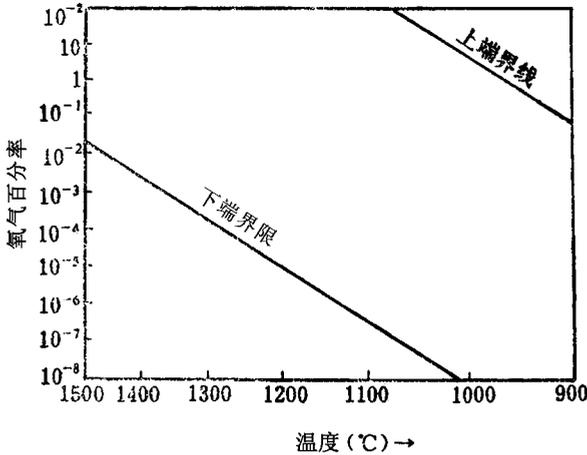


图 3-5-29 Ni-Zn 铁氧体的平衡氧分压
(开始的组分 $\text{NiO}28.9\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_352.7\text{mol}\%$)

而且关系到磁化强度和起始磁导率的下降，图 3-5-30 所示为 Mn 铁氧体 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的氧化速度。由图可知，750 ~ 1150°C 为氧化范围，在 1050°C 时氧化速度最快。根据这些数据可知， Mn-Zn 铁氧体烧结时，要特别注意 750 ~ 1150°C 范围的氧分压。

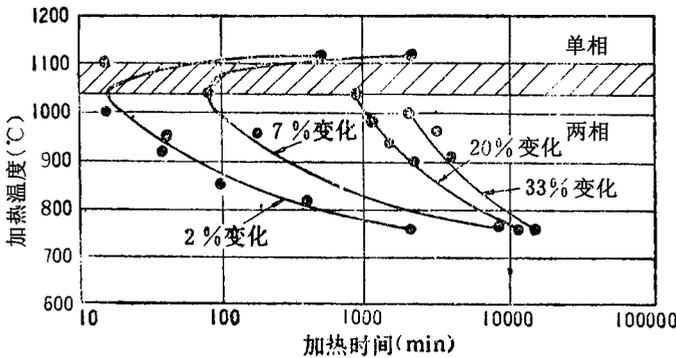
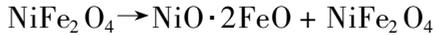
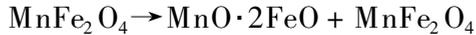


图 3-5-30 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$ 的氧化速度

若在图 3-5-28 和图 3-5-29 的下端界限以下的氧分压烧结时，就如下式所示，产生还原反应。 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 。因此铁氧体中析出了不同的相，并使尖晶石晶体结构发生歪扭，从而导致磁极矩减少，磁化强度和起

始磁导率下降，而且对损耗特性，温度特性、电阻率和磁导率减落等电磁特性也产生很大影响。



如上所述，各种单元铁氧体中若固溶入 Zn 铁氧体，其磁特性将得到显著改善。因此，主要的铁氧体多数含 Zn。但是，蒸气压很高的铁氧体，在高温烧结过程中将会蒸发出较多的 ZnO，为此，要注意控制蒸发，否则将对磁特性造成严重影响，特别是在制造具有特高磁导率的 Mn - Zn 铁氧体时，为了得到如图 3 - 5 - 27 所示的大的结晶晶粒，就要像图 3 - 5 - 26 所示的那样在高温下长时间进行烧结。此时由于将有较多的 ZnO 被蒸发，所以要考虑烧结时固溶入超过规定量的 ZnO。

(三) 特殊烧结方法

特殊烧结方法有真空烧结法、热压烧结法，布里奇曼法 (Bridgman) 等。真空烧结法是把烧结体放在真空中烧结成型后，再在平衡气氛中调整氧含量而得到气孔率达 99% 左右的高密度铁氧体的方法。这种烧结法可使起始磁导率等显著改善。热压烧结法是将铁氧体坯料在耐火材料压模中一边加热一边成型的方法。这种方法适宜用于制造高密度铁氧体。布里奇曼法是将正在熔融的铁氧体从一个方向缓慢地冷却制成单晶的方法。此法也适用于制造高密度的铁氧体。热压烧结法和布里奇曼法通常都是采用控制气氛来达到提高特性的方法。

九、精加工

烧结后的铁氧体，由于烧结成型时体积收缩 10 ~ 20%，而将出现诸如翘曲，凹凸等表面缺陷，所以在组装前，EE 型磁心和壶形磁心都必须经过机械加工才能得到精确的几何尺寸。铁氧体的加工主要为磨削加工和超声波加工。

磨削加工采用卧式或立式磨床。磨具有 SiC 系砂轮和金刚石砂轮两类，

由于前者磨耗显著，通常多使用后者。金刚石系或 SiC 系的砂轮种类很多，要根据工件的形状、精加工的精度以及磨削条件和被磨削材料的性质等因素综合考虑来决定磨具。铁氧体加工时，有显著的发热现象，所以一般均采用湿法加工。

研磨是把碳化硅（SiC）系或刚玉（ Al_2O_3 ）系或者金刚石的磨料弥散在水或石油系的液体中，然后送入研磨机对被加工的工件进行研磨，也就是一边对被研磨的工件加载荷，一边在平台和被研磨工件间送入磨料来进行加工的方法。要使加工的工件达到要求精度，必须选择适当的磨料和粒度。

切片加工是采用外圆刃切断机或内圆刃切断机。内圆刃切断机用于要求一定精度的切断加工，切断余量能到 0.2mm，厚度到 0.1mm，切断公差为 0.01mm。

圆筒状工件的外圆研磨可采用无心磨床，即将被加工工件置于两个互相旋转的磨轮间进行加工的方法。它适合于铁氧体和陶瓷等脆性工件的加工。此外，对壶型磁心电感的间隙或开孔加工，也可以采用金刚石磨具。

第三节 试验与测量方法

一、直流磁化测量

（一）磁滞特性

铁氧体在强度为 H 由零增大到 $+H_m$ 磁化时，磁感应强度 B 也相应地由零上升为 B_m 。但如 H_m 逐渐减小至零， B_m 并不回复到零，而是降至 B_r ，这就是剩余磁感应强度。显然 B 的变化滞后于 H ，这个现象称为磁滞。若 H 由 $+H_m$ 经零到 $-H_m$ ，如此变化一周， B 随 H 的变化为一闭合曲线如图 3-5-31 所示。

这个曲线所包围的面积 $\int B dH$ 与材料磁化一周的磁能成正比，此能量

— 740 —

作为热而消耗。这种热损耗称为磁滞损耗。磁感应强度 B 用每单位面积的磁通数表示，单位为韦伯/米² (Wb/m^2)。CGS 单位为麦/厘米² (Mx/cm^2)，亦称高斯 ($1\text{Wb}/\text{m}^2 = 10^4\text{G}$) 磁场强度 H 用单位长度的磁动势表示

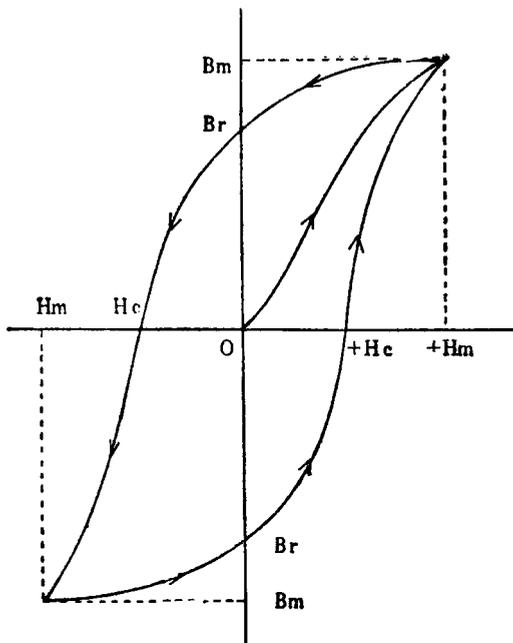


图 3-5-31 磁滞特性

即
$$H = \frac{NI}{l} \quad (\text{AT}/\text{m}) \quad (3-5-19)$$

CGS 单位用安/厘米或奥斯特表示

$$H = \frac{4\pi NI}{l} \quad (\text{Oe}) \quad (3-5-20)$$

即 $1\text{AT}/\text{m} = 4\pi \times 10^{-3}\text{Oe}$

冲击检流计法为测量磁化曲线的方法之一，测量时通常采用环形试样。首先在试样上绕两组线圈。沿试样卷绕的线圈并与电源连接的为磁化线圈 N_1 ，卷绕在部分试样上的线圈与冲击检流计 G 连接的为磁通线圈 N_2 。

设磁化线圈的每单位长度的匝数为 n ，若流过的电流为 I ，不论材料的 μ 如何，磁化力 $H = nI$ 。因此，当电流有 ΔI 变化时，磁化力的变化 $\Delta H = n \cdot$

ΔI , 对应于 ΔH , 以磁通线圈测量出磁通变化 $\Delta\phi$, 则磁通密度的变化为 $\Delta B = \Delta\phi/A$ (A 为截面积)。

为求出磁化曲线, 按照图 3-5-32 电路, 首先在试样上加磁化力 H_m , 然后使开关 S_w 接通另一侧, 通过检流计 G 来决定 B_m 的值。接着把 B_m 点作为基准, 调节 R 使 I 减小, 测量出从 B_m 点开始的变化程度 ($B_m - B_1$)。可通过变化 R , 使 H 从 H_m 减到 $H=0$, 然后求出 B_1, B_2 直到 B_r 。

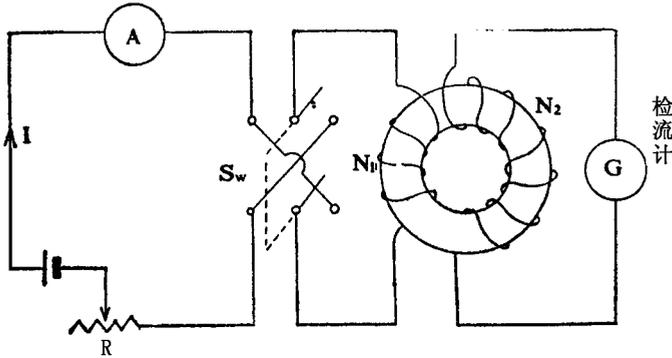


图 3-5-32 冲击检流计的测量电路

从 $H=0$ 开始, 为给出负方向的 H , 而同时操作 R 和 S_w , 使 I 的方向和大小同时变化, 这样就能测出 B 的变化值 (图 3-5-33)。

(二) 自动记录磁通计测量磁化曲线

自动记录磁通计测量法的电路示意图如图 3-5-34 所示, 该装置由磁化电源、磁化电流控制系统, 积分器和 $X-Y$ 记录仪等部分组成, 图 3-5-35 所示为其实例之一。

在试样上卷绕初级线圈 (H 线圈) 和次级线圈 (B 线圈), 设初级线圈内流过磁化电流 I 时, 则线圈中就产生磁化力 (H), 以及相应的磁通。若使磁通变化, 则在次级线圈内感生电压 (e_2), 其关系如下。

$$H = K \cdot I \quad (3-5-21)$$

$$\phi = N_2 \cdot AB \quad (3-5-22)$$

$$e_2 = d\phi/dt \text{ 或 } \phi = \int e_2 dt \quad (3-5-23)$$

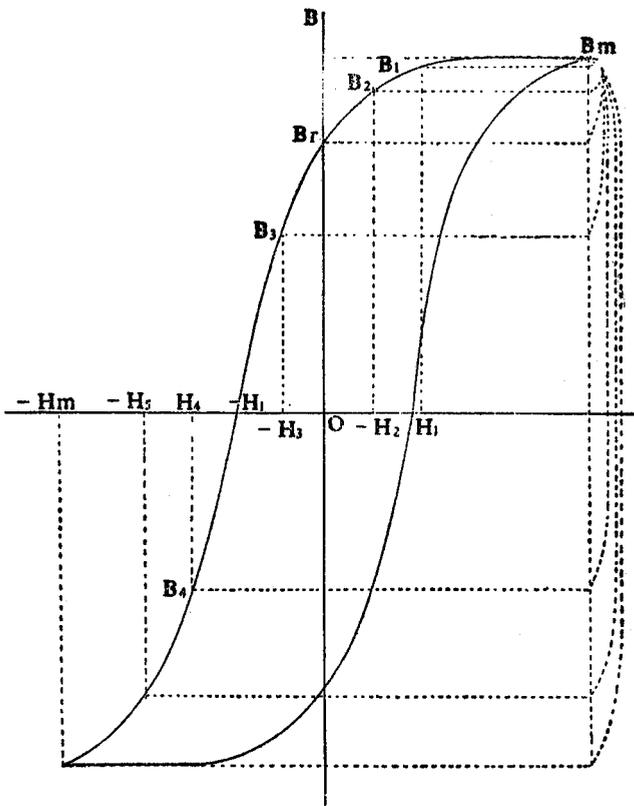


图 3-5-33 直流磁化曲线

式中， K 为由初级线圈的匝数和试样的磁路长决定的系数， N 为次级线圈的匝数； A 为试样的截面积； B 为磁通密度。

通过求解 (3-5-23) $\int e_2 dt$ ，则可获得磁通之值，从而可求出磁通密度 B 。而磁化力 $H = KI$ ，这样，就能知道磁通密度 B 和磁化力 H 的关系。因此，通过高效率直流放大器和 RC 回路组成的积分器，使次级线圈的感应电压积分，把此输出电压加到 $X-Y$ 记录仪的 Y 轴就可记录出磁通密度 B 。另一方面，通过磁化电源的控制部分，把试样初级线圈的电流进行自动扫描，于是就可产生与其电流大小成正比的电压，将此电压输入 $X-Y$ 记录仪的 x 轴，就能自动记录出磁化力 H 。

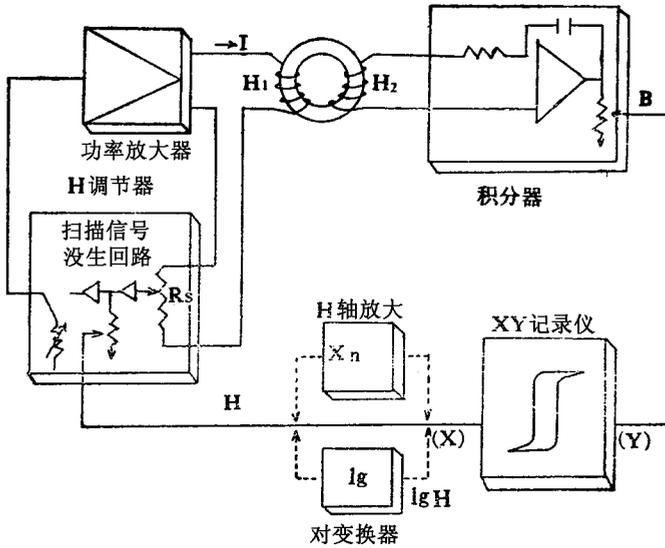


图 3-5-34 直流磁化特性自动记录装置的构造

二、高频测量

(一) 高频磁滞特性

铁氧体材料多用于高频领域下，所以实用中应改善的重点是高频交变磁场下的特性。若对铁氧体加交变磁磁场，并通过改变 H_m 的大小就能描绘出如图 3-5-36 所示的一组磁回线。连接这组曲线尖端的轨迹，就是在交变磁场下的化曲线。该曲线随频率的大小而变化，如图 3-5-37 所示，随着频率的增加，磁化曲线出现陡度变缓和矫顽力 H_c 变大的趋势，这种变化就表示磁导率的频率特性。

铁磁性物质的磁感应强度 B 和磁导率 μ 对应于磁场 H 的关系如图 3-5-38 所示。 B 与 H 不成正比例， $\mu = B/H$ 不是恒值。从图 3-5-38a 中可以看出，当 B 小时，在区域 I 中 B 的增加比 H 快， μ 也逐渐增加如图 3-5-38b，在区域 II 内， B 的增长率最大，因而 μ 的增长也最大。在区域 III 内， B 的增加率逐渐减小，而 μ 也就逐渐减少，这个区域叫饱和区域。

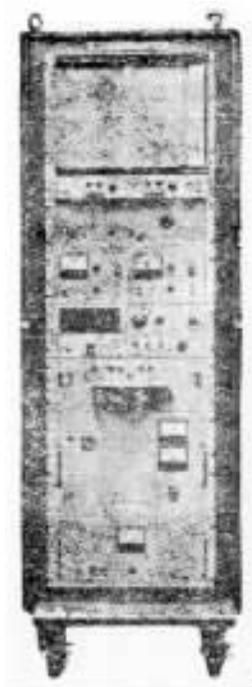


图 3-5-35 直流磁化特性自动记录装置 (横河电机 3257)

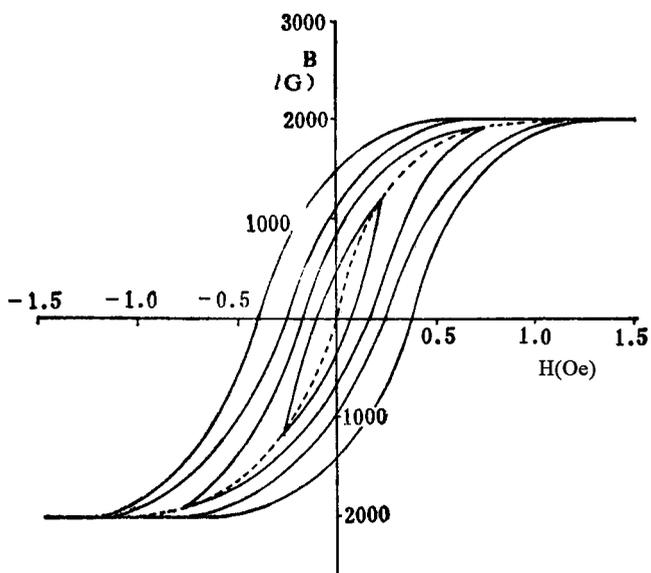


图 3-5-36 高频磁滞回线

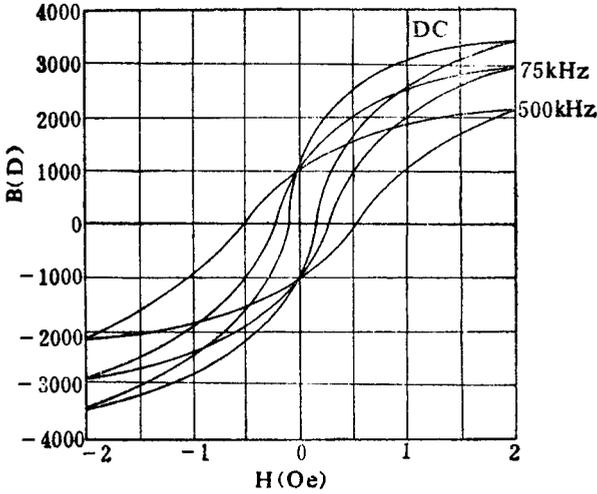


图 3-5-37 磁滞回线的频率特性

由于铁氧体线圈磁心经常在弱磁场下使用，所以铁氧体的磁导率一般用起始磁导率 μ_i 表示。起始磁导率是 B 与 H 接近于零时的比磁导率，即可用 $\mu_i = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{B}{H}$ 表示。

求磁导率时，首先要讨论电感元件中的铁氧体材料在交变电路的行为。在图 3-5-39 电路中，当开关 S_w 接通时，L 的性质随着电流的变化就在电感电路感生电动势。该电动势的方向具有阻碍线圈中原有电流变化的趋向，并随电流的增减成正比变化，也受电路状态的支配。

若把 L 两端所感生的电动势定为 e，则

$$e = -L \frac{di}{dt} \text{ 又 } L = N \frac{d\phi}{di}$$

因此
$$e = -N \frac{d\phi}{dt}$$

由此， $N \cdot \phi = L \cdot i$ 由于 $\phi = A \cdot B = A \cdot \mu \cdot H$

同时
$$H = \frac{N \cdot i}{l}$$

因此
$$\phi = \frac{N \cdot i \cdot \mu \cdot A}{l} \tag{3-5-24}$$

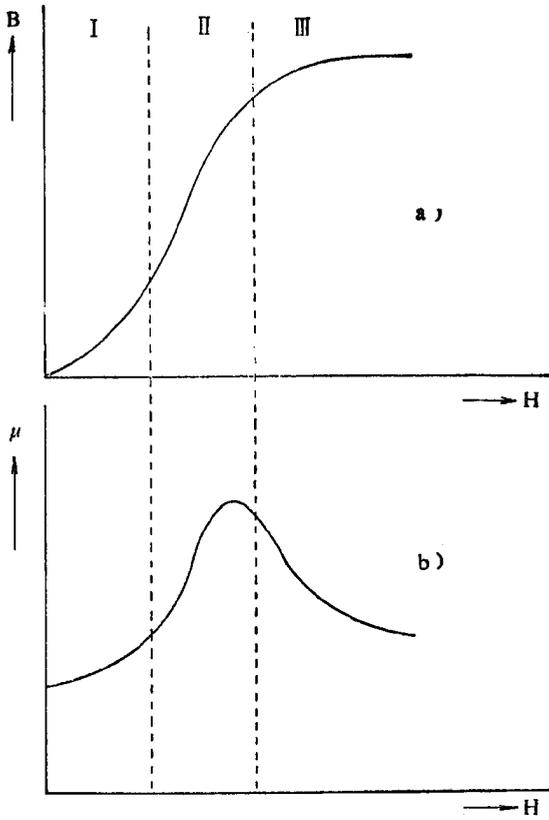


图 3-5-38 磁感应强度和磁导率与磁场大小的关系

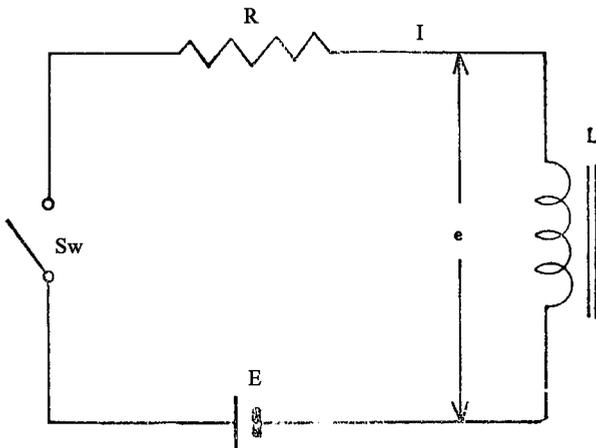


图 3-5-39 R-L 电路

式中, $L = \frac{N\phi}{i} = \frac{N^2 \cdot \mu}{\sum l/A}$

若用 CGS 单位制表示,

$$L = \frac{4\pi N^2 \cdot \mu}{\sum l/A} \cdot 10^{-9} \text{ (H)} \quad (3-5-25)$$

因此
$$\mu = \frac{\sum l/A}{4\pi N^2} \cdot L \cdot 10^9 \quad (3-5-26)$$

就实际使用的铁氧体的形状而言,如壶形磁心和 E 形磁心用有效磁导率 μ_e 不但方便而且对掌握器件和材料特性的关系是必要的。有效磁导率在闭合磁路(可忽略漏磁通)磁心里,通过有效自感和(3-5-26)式同样可求出。

$$\mu_e = \frac{\sum l/A_e}{4\pi N^2} \cdot L \cdot 10^9 \quad (3-5-27)$$

式中, L 为自感(H); N 为整个线圈匝数; l 为平均磁路长(cm); A_e 为有效截面积(cm^2); $\sum l/A_e$ 为磁心常数(cm^{-1})。

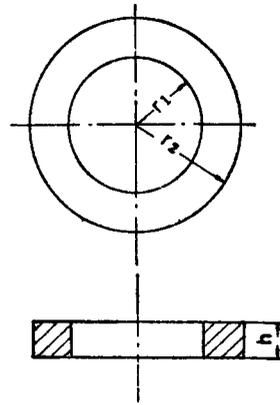
对于环状磁心而言,若 l 和 A_e 决定,也就决定了 $\sum l/A_e$, 则 μ_e 之值就不会变化。而对壶形磁心或 E 形磁心来说,由于磁心的接合处存在气隙,因此 μ_e 就可以任意选择。这不但使绕线变易,而且能与最适当的使用频率配合。此外,在设计中决定磁稳定性(也就是选择温度系数、时效变化等)可能是有益的。

尽管计算有效磁导率时的各磁路的部分磁参数已有 IEC 统一标准,但通过下面的计算式也可求出。

$$c_1 = \sum \frac{1}{A} \cdot c_2 = \sum \frac{1}{A^2}$$

$$l_e = \frac{C_1^2}{C_2}, A_e = \frac{C_1}{C_2}, V_e = l_e \cdot A_e = \frac{C_1}{C_2^2}$$

式中, C_1 为磁心常数(mm^{-1}); C_2 为磁心常数(mm^{-3}); A 为各个磁心的截面积(mm^2), A_e 为有效截面积(mm^2), l 为每个同样材料、同一截面积的磁心的磁路长(mm); l_e 为磁心的有效磁路长(mm); V 为磁心体积(mm^3); V_e 为有效磁心体积(mm^3)。



$$C_1 = \frac{2\pi}{h \log_e \frac{r_2}{r_1}}$$

$$C_2 = \frac{2\pi \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)}{h^2 \log_e^3 \frac{r_2}{r_1}}$$

图 3-5-40 方形截面的均匀环状磁心

E 形组合磁心方形截面和圆形截面（芯柱）的计算公式如下：

（方形截面） （圆形截面）

芯柱二分之一的截面积

$$A_3 \quad A_3 = A'_3 + A''_3$$

$A'_3 = A''_3$ 的条件

$$s_1 = 0.5959s$$

位于拐角处的平均磁路长

$$l_4 = \frac{\pi}{8} (P + h)$$

$$l_4 = \frac{\pi}{8} (P + h)$$

$$l_5 = \frac{\pi}{8} (s + h)$$

$$l_5 = \frac{\pi}{8} (2s_1 + h)$$

$$l_4 l_5 \text{ 部分的平均截面积 } A_4 = \frac{A_1 + A_2}{2} \quad A_4 = \frac{A_1 + A_2}{2}$$

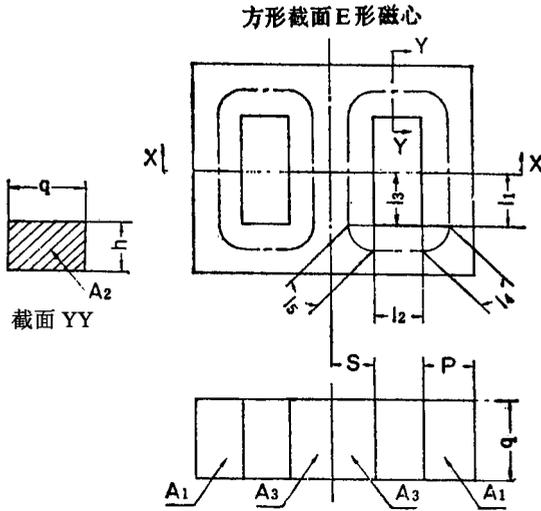


图 3-5-41 方形截面 E 形磁心

壶形磁心

外侧环形的截面积

$$A_1 = A_1 + A''_1$$

取得 $A'_1 + A''_1$ 的条件

$$s_2 = r_3 + \sqrt{\frac{r_3^2 + r_4^2}{2}}$$

磁心芯柱的截面

$$A_3 = A'_3 + A''_3$$

取得 $A'_3 = A''_3$ 的条件

$$s_1 = r_2 - \sqrt{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2}}$$

$$A_1 = \pi (r_4 - r_3) (r_4 + r_3)$$

$$A_3 = \pi (r_2 - r_1) (r_2 + r_1)$$

位于拐角处的平均磁路长

$$l_4 = l'_4 + l''_4 = - (2s_2 + h)$$

$$l_5 = l'_5 + l''_5 = - (2s_1 + h)$$

位于 $l_4 l_5$ 的截面积

$$A_4 = \frac{\pi}{2} (r_4^2 - r_3^2 + 2r_3 h)$$

$$A_5 = \frac{\pi}{2} (r_2^2 - r_1^2 + 2r_1 h)$$

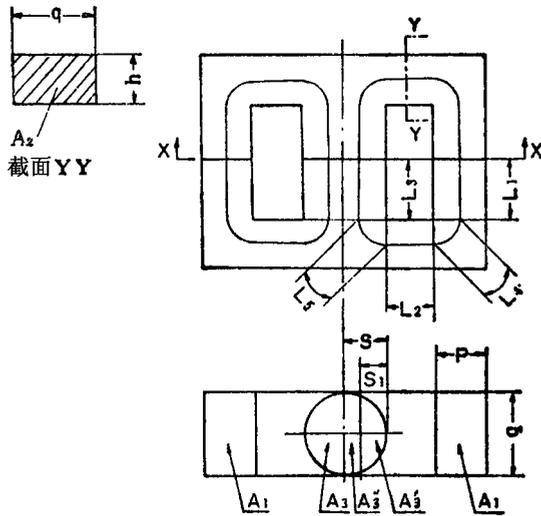


图 3-5-42 圆形截面（磁心芯柱）E形磁心

对组合磁心来说 $\frac{l_2}{A_2} = \frac{1}{\pi h} \lg e \frac{r_3}{r_2} = \frac{0.7330}{h}$

$$\lg 10 \frac{r_3}{r_2} \frac{l_2}{A_2} = \frac{1}{2\pi^2 h^2} \times \frac{r_3 - r_2}{r_3 r_2}$$

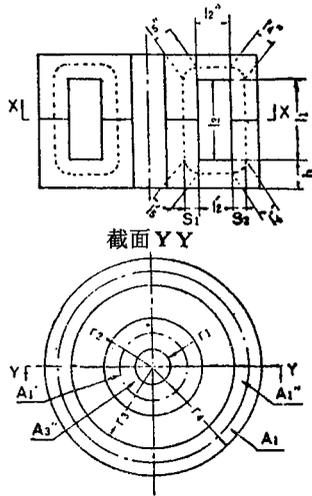
（二）电感测量

由于铁氧体的磁导率 μ 不能直接测量，一般是在试样上绕以线圈，先测量出线圈的电感，再通过计算而求出磁导率。试样通常以环形作标准形状。试样上缠以聚四氟乙烯或苯乙烯等绝缘带，并按单层分布式线圈方式绕以线径为 $\phi 0.23 \sim 0.30\text{mm}$ 的聚氟乙烯（PVF）线。线圈的匝数应根据测量设备的可能测量范围、要求测量磁场强度、分布容量以及试样的磁导率等因素来确定。为了消除磁心受潮以及热的，机械的和电磁的影响，必须按照下述方法进行预处理。

（1）若磁心和线圈已受潮时，应在高于 80°C 的温度下至少干燥 2h。

（2）磁心在测量前，通常应按下述方法进行退磁：在磁心上均匀地绕线，并外加 50Hz 或 60Hz 的正弦波电压，使磁心达到磁饱和状态，然后，

至少在 $5s$ 或 $5s$ 以上时间内，连续地使电压减小到零。经退磁后的磁心至少搁置 $24h$ 后再测量。



$$C_1 = \sum_{j=1}^5 \frac{l_j}{A_1}$$

$$C_2 = \sum_{j=1}^5 \frac{l_j}{A_1^2}$$

图 3-5-43 壶形磁心

若对试样加大的直流磁场，就会出现剩磁。如对试样加较大的交流磁场，由于受机械力或激烈的温度变化的影响，磁心会产生所谓磁导率减落的时效变化。对铁氧体而言，同时具有剩磁和磁后效性质，随试样的经历不同，往往出现不同的测量值。因此，不管试样的经历如何，要再现和测量一定的状态，就要进行退磁。退磁方法除交流退磁外，还有热退磁的方法。

选用的测量仪器的量程应能读出。频率特性通常采用经校正过的电桥测量。

铁氧体是用具有一定的量程的整装计量仪器测量，除了能测量单线圈的阻抗外，还能测量微小的电感变化，并能直接读出电感。所用的电桥要考虑能适应各种电路特点。图 3-5-44 所示为实用测量仪器的结构之一例。

具有代表性的电桥有：

(1) 麦克斯韦电桥 (L形)

适用于音频范围内测量电感和电阻。用标准可变电感 L_s 和标准可变电阻器 R 进行比较,就能直接读出电感和有效电阻,如图 3-5-45 所示。若使电桥其它两臂的固定电阻 Q 、 S 相等,由于在电桥与振荡电源间接入安培表 M ,所以就能显示出流过线圈的电流。

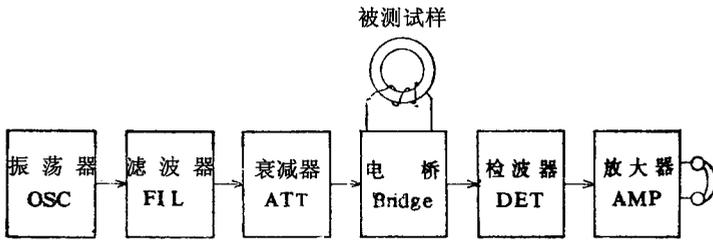


图 3-5-44 电感测量程序图

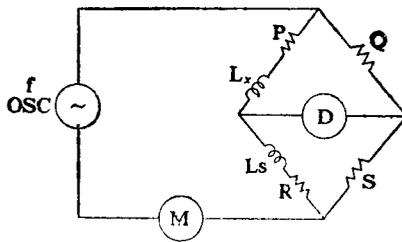


图 3-5-45 麦克斯韦电桥 (L形) 电路图

其平衡条件如下;

$$(P + j\omega L_x) S = (R + j\omega L_s) \times Q$$

$$PS - RQ = j\omega (L_s Q - L_x S)$$

由于 $\frac{L_x}{L_s} = \frac{Q}{S} = \frac{P}{R}$, 未知的电感 L_x 就可以求出。

(2) 串联共振电桥 (如图 3-5-46)

适用于 10 ~ 100kHz 范围内使用,试样与 C 串联后发生共振,用其它可变电阻求出有效电阻。因而 L 可由频率和 C 算出。

其平衡条件如下

$$R_1 \cdot R_3 = R_2 \left\{ R_4 + j\omega \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) \right\}$$

在共振状态下

$$R_1 \cdot R_3 = R_1 \cdot R_4$$

于是可求出

$$f = \frac{1}{\pi \sqrt{LC}} L = \frac{1}{(2\pi f)^2 C}$$

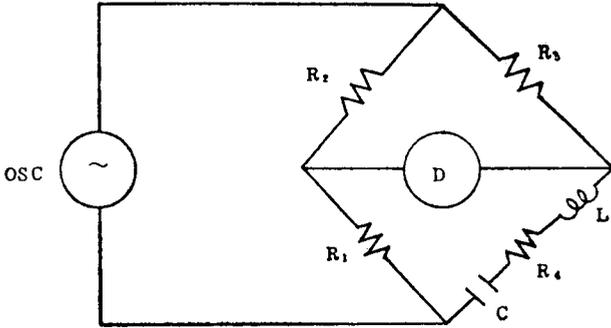


图 3-5-46 串联共振电桥线路图

(3) 麦克斯韦电桥 (C 形) (图 3-5-47)

适用于 1kHz ~ 500kHz 范围内使用, 用可变电容器求出电感, 用可变电导求出有效电阻。在电桥开始平衡时, 能直接读出电感和有效电阻。

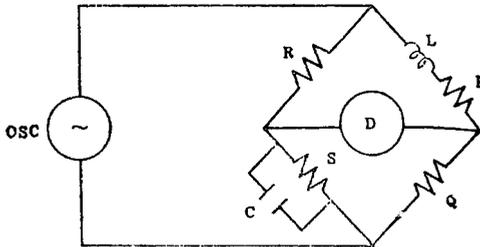


图 3-5-47 麦克斯韦电桥 (C 形) 线路图

电桥的平衡条件为 $\frac{L}{C} = S \cdot P = Q \cdot R$ 这种形式的电桥常见的有 AE-27 电桥 (安藤电气), 其规格和外形可分表 3-5-3 和图 3-5-48 所示。这类电桥广泛用作精密测量电感器。

除上述电桥外, 还有能在大范围内测量电感的万能电桥 4255 A

(YHP)

电桥所附的振荡器的振荡频率为 1kHz，所以操作方便。现在还有可完全自动化进行电桥平衡操作的如 LCR、4261 (YHP) 万能数字型仪器等商品。

但迄今尚无适用于 500Hz 以上频率的电桥。RX 仪 250B (HP) 适用于 500kHz ~ 250MHz 作阻抗测量设备。其原理如图 3-5-50 所示，在高频下，由于高频特性小的可变标准电阻器较难获得，所以可用空气介质可变标准电容器或矢量阻抗仪 4815A (HP) 来测量电阻和电抗。

$$R_x = (C_{A_2} - C_{A_1}) R_B / C_D$$

表 3-5-3 AE-27 麦克斯韦电桥

| 频率范围 | 0.3 ~ 500kHz | 测量精度 | $R \pm (5\% + 0.1\Omega)$ |
|------|--|------|--|
| 测量范围 | R0.01 ~ 1000Ω L0.1μH ~ 300mH I0.5 ~ 10mA | | L ± 11% + 1μH I 全刻度的 ± 2.5% Q = 100 以下 |
| 最小刻度 | R0 1mΩ L0.0μH I0.1mA | 附属设备 | TCO-16 型振荡器 ED-7 型检波放大器 |
| | | 尺寸重量 | 约 550 × 650 × 360mm 约 35kg |

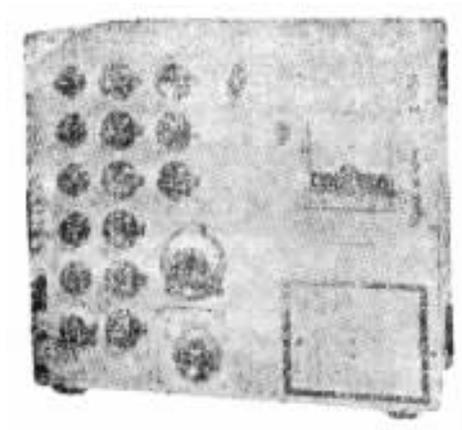


图 3-5-48 安藤 AE-27 型电桥

表 3-5-4 万能电桥 (YHP4255A) 的性能
测量范围和允许偏差 (在频率 1000Hz 下)

| | 测 量 范 围 | 允 许 偏 差 |
|-----|--------------|-----------------------|
| 电 阻 | 0.1Ω ~ 1MΩ | 10Ω ~ 10kΩ 为 ± 0.5% |
| 电 感 | 10μH ~ 100H | 1mH ~ 10H 为 ± 0.5% |
| 电 容 | 10pF ~ 100μF | 0.001 ~ 10μF 为 ± 0.5% |

使用频率: 直流和 10000Hz 以下的交流

各桥臂的允许偏差

| 桥 臂 | 允 许 偏 差 |
|----------------|---------|
| R _A | ± 0.1% |
| R _B | ± 0.1% |
| R _C | ± 0.1% |
| C _S | ± 0.3% |

桥臂 R_B 为 1 ~ 10Ω 刻度盘 R_B, R_a 桥臂滑动电阻刻度误差为 ± 1 刻度



图 3-5-49 HP4255A 万能电桥

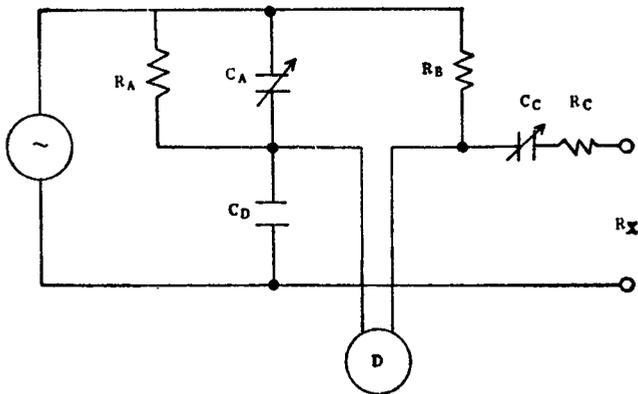


图 3-5-50 RX 仪的线路图

$$X_x = \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{C_{C_2}} - \frac{1}{C_{C_1}} \right)$$

C_{A_1} , C_{C_1} 为 R_x 端短路时的值； C_{A_2} , C_{C_2} 为 R_x 接通的值。

按上述测量原理，频率，电抗和有效电阻的测量范围往会各不相同，所以对宽频率范围测量，用一种电桥不能满需要，必须几种测量仪器并用。因此要选用与测量目的和求一致的测量仪器，最好利用该仪器的量程内最适当的部进行测量。

若无特别规定，这些实验和测量可按 JIS - Z - 8703（试验场所的标准状态）所规定的常温常湿（20℃，65%）下进行。

铁氧体的磁导率通常随着温度的变化而变化。比如，0 ~ 60℃，- 30 ~ 70℃等温度范围内的磁导率变化分别以相应的温度系数表示。若磁心材料的磁导率为 μ_i ，则以 $T_a = \frac{\Delta\mu_i}{\mu_i^2} \cdot \frac{1}{\Delta T}$ 表示温度系数。而使用有效磁导率为 μ_e 的材

料作为线圈磁心时，可得到 $T_k = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{\Delta\mu_i}{\mu_i^2} \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \mu_e$ 。

测量温度系数时，应将被测量的试样放在恒温，恒湿槽内，在要求的温度范围内确定温度循环，并测量出在各种温度下试样的电感。根据该电感的变化，可求出温度系数。

测量温度系数时要考虑下述事项。

- (1) 要使恒温槽内的温度分布一定。
- (2) 要注意温度循环的确定。
- (3) 一定要有滞留时间 (retention time)。
- (4) 要使测量电流范围一定。

图 3-5-51 所示为关于温度循环和电感的变化一例

铁氧体从烧结后，随着时间的推移而出现磁导率减磁导率的下降大致与烧结后的时间 t 的对数 $\lg t$ 成正比铁氧体烧结后一般在最初的阶段（比如 2 ~ 3 周时间）中，磁导率的变化显著，其后磁导率的变化量非常微小。若对磁心进行退磁，则磁导率的值大致可回到刚烧结后的值，然后磁导率再开始逐渐减少。这种磁导率减落可用下式表示。

$$D = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \times 100 (\%) \quad (3-5-28)$$

式中， μ_1 为完全退磁后，经时间 t_1 时的交流起始磁导率或有效磁导率； μ_2 为完全退磁后，经时间 t_2 时交流磁导率或有效磁导率。

磁导率减落系数用下式表示。

$$DF = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1} \cdot \frac{1}{\lg \frac{t_2}{t_1}} \quad (3-5-29)$$

实际测量磁导率减落系数时，试样的形状和条件是以磁导率的测量条件作为基准，测量中试样的环境温度要保持一定（ $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内）。关于 t_1 ， t_2 可以从 $t_1 = 10\text{min}$ $t_2 = 100\text{min}$ 和 $t_1 = 1\text{min}$ ， $t_2 = 24\text{h}$ 之间适当抉择。退磁后的试样在测量时应强调绝对避免受振动和冲击。

(三) 损耗的测量

铁氧体磁心绕线圈后，线圈可等效为电感和电阻两部分，以不同条件加交流电压，电阻部分的能耗就是损耗（图 3-5-52）。

通常，损耗可用 $1/\mu Q$ 或 $\tan\delta/\mu$ 等表示。纯粹的铁心损耗可由线圈的能量损失（ R_{eff} ）中扣除线圈的电阻；部分（ R_w ）的损耗而求出。即 $\tan\delta = \frac{R_{\text{eff}} - R_w}{\omega L}$ 。铁氧体的损耗 W 大致由磁滞损耗 W_h ，涡流损耗 W_e 和损余损耗

W_e 组成，即 $W = W_h + W_e + W_c$ ，也可用下式表示

$$\begin{aligned} \tan\delta &= \tan\delta_h + \tan\delta_c + \tan\delta_e \\ &= h \sqrt{\frac{L}{V}} \cdot I + e_1 \cdot f + C_1 \end{aligned} \quad (3-5-30)$$

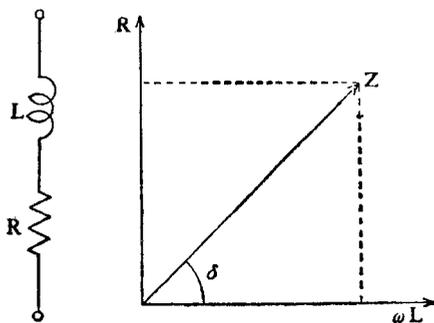


图 3-5-52 铁氧体损耗的图解

若把作为实际测量所得的结果，则

$$\tan\delta = \frac{R_m}{\omega L} = \frac{R_h}{\omega L} + \frac{R_e}{\omega L} + \frac{R_c}{\omega L}$$

第一项的 $R_h/\omega L$ 可用图 3-5-53 表示。也就是使电流从 I_1 变化到 I_2 时，如电阻从 R_1 变化到 R ，

则

$$\begin{aligned} \tan\delta_h &= \frac{R_h}{\omega L} = h_1 \sqrt{\frac{L}{V}} \cdot I \\ h_1 &= \sqrt{\frac{V}{L}} \cdot \frac{\Delta \tan\delta_h}{\Delta I} = \frac{\sqrt{V} \cdot \Delta R}{\omega L \cdot \frac{3}{2} \Delta I} \end{aligned} \quad (3-5-31)$$

式中， V ：有效体积 (cm^3)；

经常把 h_1 换算成 $\mu = 1000$ 的值后以 h_{10} 表示。

$$h_{10} = h_1 \left(\frac{1000}{\mu} \right) \quad (3-5-32)$$

若使工作电流尽可能接近于零时，则磁滞损耗这一项就能忽视，即 $\tan\delta = e_1 f + C$ ，其频率特性可用直线表示，如图 3-5-54 所示。由图可知，剩余损耗 $\tan\delta_c$ 是常数。

涡流损耗为 $e_1 f$ 与频率成正比时，通常用 $\frac{\tan\delta}{\mu} = \frac{\tan\delta}{\mu} + \frac{\tan\delta_c}{\mu}$ 表示。但在高频下，则表现为共损耗项 $\frac{\tan\delta_r}{\mu}$ ，如 LC 滤波器那样，在较小电流的条件下使用时， $\tan\delta/\mu$ 一频率特性成为在选择频率和选择材料时的重要因素。

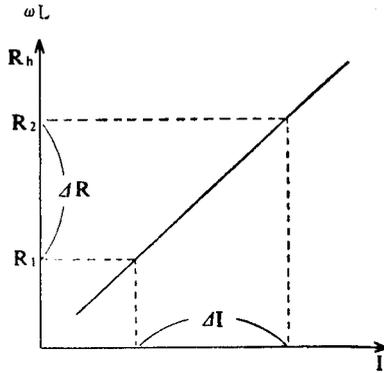


图 3-5-53 磁滞损耗的频率特性

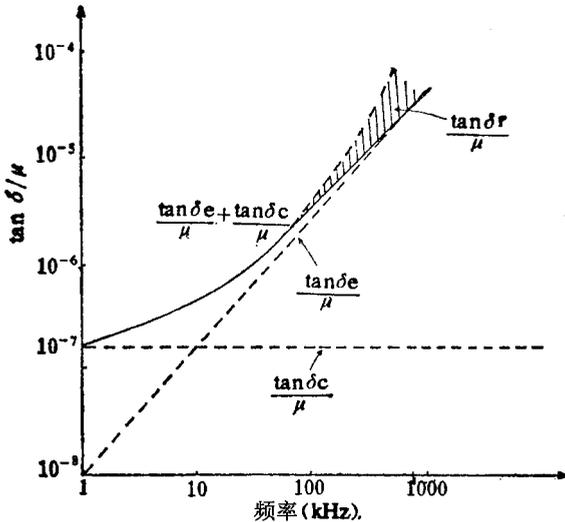


图 3-5-54 相对损耗系数的频率特性分析

上述的损耗是用麦克斯韦电桥和 Q 表测量的。

可是，用 Q 表所直接读出的值是线圈的 Q 有效值，并不表示磁心的性能，也可用 $Q_e = \frac{\mu L}{R_{\text{eff}}}$ 求出。 Q 称为品质因素，或称电压扩大率，是电抗和电阻之比，它是反映电抗好坏的值。

$$Q = \frac{\omega L}{R} = \frac{2\pi f L}{R_{\text{eff}} - R_w} \quad (3-5-33)$$

式中， f 为测量频率； L 为线圈的电感； R_{eff} 为线圈的有效电阻； R_w 为线圈的直流电阻。

图 3-5-55 为 Q 表的原理图。

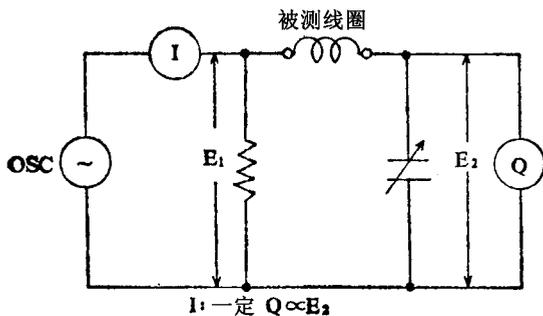


图 3-5-55 Q 表原理图

如图所示振荡器的输出通过电流表加到串联电阻上，所产生的电压为 E_1 。因 E_1 被施加到测量试样和调谐电容器上，若按 Q 的大小进行调谐，则电压 $E_2 = QE_1$ 。此时，因电容器两端也产生同样的电压，所以高输入阻抗的真空管电压表中的电压就可以测量。假如电流计的读数给定，因 $E_2 \propto Q$ ，所以 Q 表所显示的为直线。

用于不同频率的 Q 表有小于 20MHz 的，如 QM-102B 型（YEW 制造）等，频率 50kHz 到 50MHz 的如 190AP 型，可在 $\pm 7\% \sim \pm 15\%$ 。精度内测量。最新型的 Q 表还有 4342A 型（YHP 制造）等。图 3-5-56 所示为用 Q 表测量的壶形铁心（PQ1409）的 $Q-f$ 特性之一例。

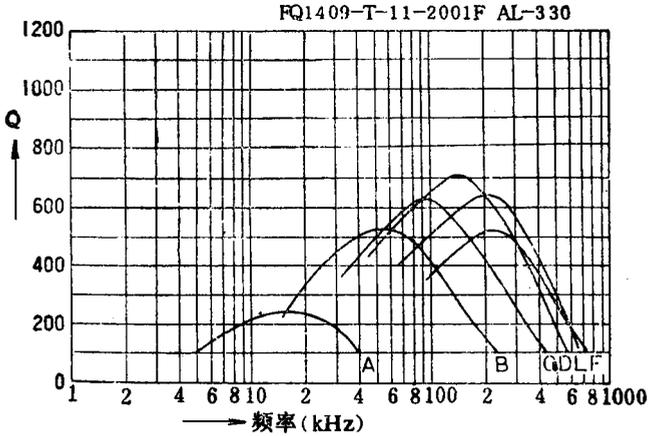


图 3-5-56 Q - f 特性

| 曲线 | 导线 | N | L (mH) |
|----|-------------|------|--------|
| A | 0.08 | 1318 | 550 |
| B | 0.20 | 218 | 16.1 |
| C | 0.05 × 20 | 105 | 3.68 |
| D | 0.04 × 60 | 60 | 1.23 |
| E | 0.025 × 168 | 38 | 0.48 |
| F | 0.025 × 168 | 25 | 0.21 |

A、B 聚氨酯线 C、D、E、F 编织线 带绕磁心 PB1409 - P212

三、机械性能试验

(一) 硬度试验

铁氧体的硬度可按 JIS 规定的维氏硬度测量方法试验。试样的形状一般为直径 10mm 以上的圆截面或一边长度大于 10mm 以上的正方形或长方形的截面，试样厚度大于 5mm。在测量截面硬度时，先以 600 号砂纸研磨并以水冷却，按要求研磨后，试样不应有伤痕。测量时所加的静载荷原则上为 10kg。若用 10kg 静载荷测量时，试样的宏观表面发生崩裂现象，则可改用

5kg 静载荷。如 5kg 也不适合时，则可改用 1kg 静载荷。对维氏硬度的测量位置没有作特别规定，可选 5 个能代表整个试样的测试点进行测试，其平均值就是测量值。测量值要标出所使用的试验载荷。关于其它的测量事项，可按 JIS - Z - 2244 (维氏硬度试验方法) 规定进行。

(二) 抗弯试验

铁氧体抗弯强度的测量可按 JIS 相应的规定方法进行。对试样的形状和尺寸的要求如图 3-5-57 所示。

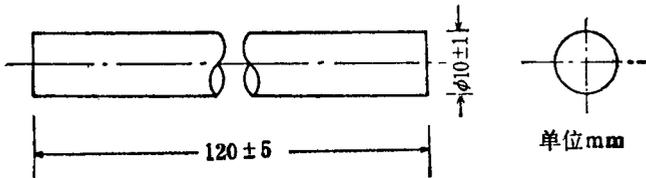


图 3-5-57 棒形试样

图 3-5-58 所示，把试样放置在有一定距离的两支点间，在两支点的中央，通过加压的楔块对试样的垂直方向以一定速度加载，测出试样断裂时的载荷，然后通过下式，算出抗弯强度，加压楔块都由钢做成。

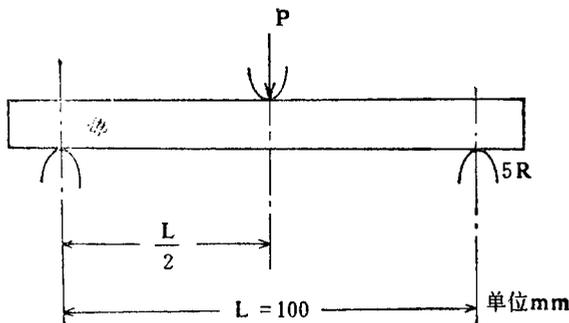


图 3-5-58 (1) 试样抗弯试验

$$\text{抗弯强度} = \frac{8PL}{\pi d^3} \quad (\text{kg/cm}^2) \quad (3-5-34)$$

式中：P 为断裂时的载荷 (kg)；L 为支点间的跨距 (cm)；d 为试样的直径。

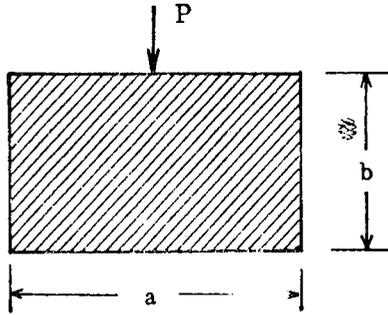


图 3-5-58 (2)

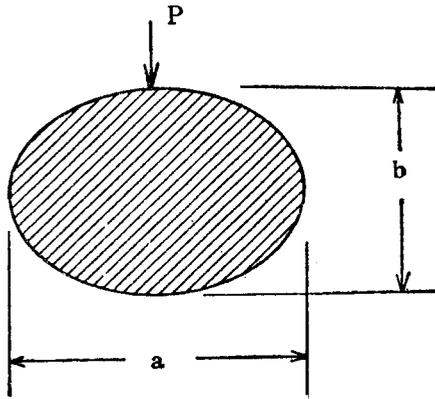


图 3-5-58 (3)

如试样为长方形时，由下式算出抗弯强度。

$$\text{抗弯强度} = \frac{3PL}{2ab} \quad (\text{kg/cm}^2) \quad (3-5-35)$$

试样的截面为椭圆形时，根据下式算出

$$\text{抗弯强度} = \frac{8PL}{\pi ab^2} \quad (\text{kg/cm}^2) \quad (3-5-36)$$

(三) 实用的强度试验

螺旋形磁心、天线用磁心、行输出变压器用磁心、偏转线圈磁心等，按

照电子机械工业会标准 (EIAJ) 规定, 是以磁心的实际形状作试样进行强度试验。

1. 螺旋形磁心

螺旋形磁心分 4 角孔 (贯通) 和 6 角孔 (贯通), 用转矩表测量其强度。把磁心置于转矩表上, 将与孔相配合的工具插入并扭转, 测量出磁心损坏时的转矩强度。细的螺旋形磁心也有采用加压夹具将试样压坏的方法来进行强度试验。

2. 天线磁心

天线磁心的强度试验在日本电子机械工业会 (EIAJ) 标准中已有规定。其试验方法与铁氧体磁心的抗弯强度试验方法相同, 可按图 3-5-59, 图 3-5-60 所示的方法进行。棒状和板状磁心的尺寸可分别按表 3-5-5 和表 3-5-6 所示的加载时磁心是否破坏来判定。

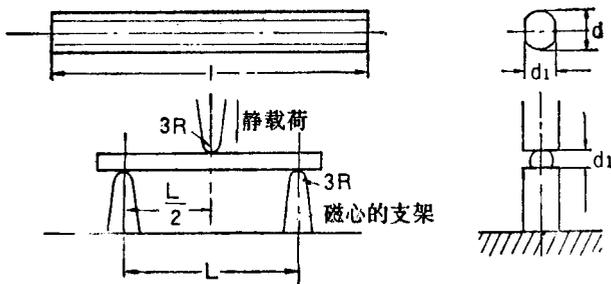


图 3-5-59 棒状磁心的抗弯试验法 (EIAJ)

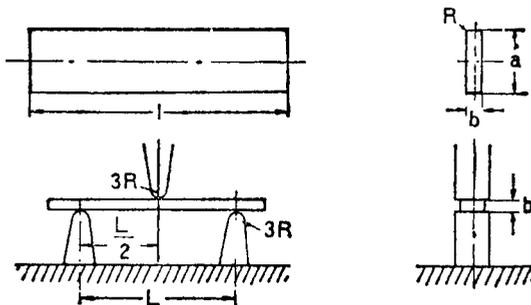


图 3-5-60 板状磁心的抗弯试验法 (EIAJ)

表 3-5-5 棒状磁心的几何尺寸和试验载荷 (EIAJ)

| 棒状磁心的几何尺寸(mm) | | | 磁心与支点间的跨距 L(mm) | 静载荷(kg) |
|-----------------|----|-----------|-------------------|-----------|
| d | d' | l | | |
| 8 | 7 | 110 ~ 140 | L00 | 2.5 |
| | | 80 ~ 100 | 50 | 5 |
| 10 | 9 | 180 ~ 200 | 150 | 3 |
| | | 110 ~ 160 | 100 | 5 |
| | | 80 ~ 100 | 50 | 10 |
| 12 | 11 | 180 ~ 200 | 150 | 5 |
| | | 120 ~ 180 | 100 | 10 |
| 16 | 14 | 180 ~ 220 | 150 | 15 |
| | | 140 ~ 160 | 100 | 20 |

注 磁心的总长在表所列的 l 以下时, 不进行试验。

表 3-5-6 板状磁心的几何尺寸和实验载荷 (EIAJ)

| 板状磁心的几何尺寸(mm) | | | 磁心与支点之间的跨距 L(mm) | 静载荷(kg) |
|-----------------|----|-----------|--------------------|-----------|
| a | b | l | | |
| 20 | 10 | 180 ~ 220 | 150 | 20 |
| | | 140 ~ 160 | 100 | 30 |
| 16 | 8 | 110 ~ 160 | 100 | 15 |
| | | 100 | 50 | 30 |
| 20 | 6 | 110 ~ 160 | 100 | 10 |
| | | 100 | 50 | 20 |
| 12 | 6 | 110 ~ 140 | 100 | 5 |
| | | 71 ~ 100 | 50 | 10 |
| | | 60 ~ 63 | 40 | 10 |
| 16 | 5 | 110 ~ 140 | 100 | 5 |
| | | 71 ~ 100 | 50 | 10 |
| | | 60 ~ 63 | 40 | 15 |

| 板状磁心的几何尺寸 (mm) | | | 磁心与支点之间的 跨距 l (mm) | 静载荷 (kg) |
|----------------|---|-----------|-------------------------|----------|
| a | b | l | | |
| 20 | 4 | 110 ~ 140 | 100 | 5 |
| | | 71 ~ 100 | 50 | 10 |
| | | 50 ~ 63 | 40 | 10 |
| 12 | 4 | 71 | 50 | 5 |
| | | 50 ~ 63 | 40 | 10 |

注 磁心的总长在表所列的值以下时, 不进行试验。

3. 行输出变压器用磁心

行输出变压器用磁心的强度试验, 按 EIAJ 标准中关于拉伸试验方法所规定的方法进行, 通常此方法又包括如图 3-5-62 所示的 3 种方法。

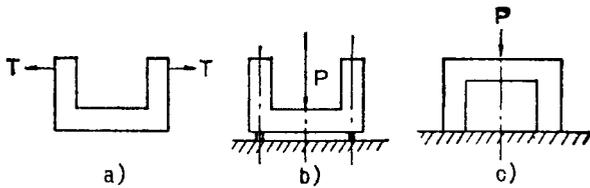


图 3-5-61 行输出变压器用磁心强度试验方法

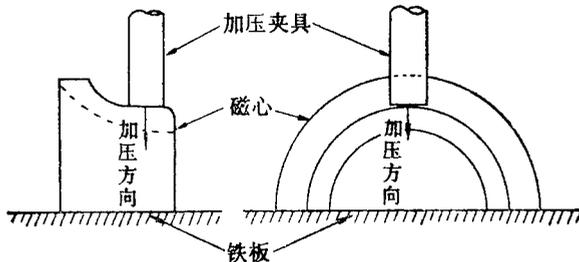


图 3-5-62 偏转线圈用磁心的加压破坏实验方法 (EIAJ)

4. 偏转线圈用磁心

偏转线圈用磁心的强度试验按 EIAJ 标准的规定, 磁心分割成两半, 将其中的一半置于平板上, 如图 3-5-62 所示, 通过加压夹具加压, 按磁心

是否被破坏来判定。

5. E形磁心

E形铁氧体磁心根据如图3-5-63所示的加压试验和拉伸试验两种方法进行强度试验。

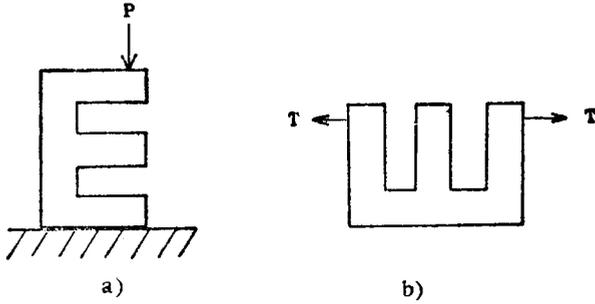


图 3-5-63 E形磁心的强度试验

6. 存储元件试验

存储器磁心的强度试验为一般的拉伸破坏试验如图3-5-64所示。因试样极小(50密耳^①以下),须由万能精密拉伸试验机以非常慢的速度(0.1cm/min左右)进行拉伸。

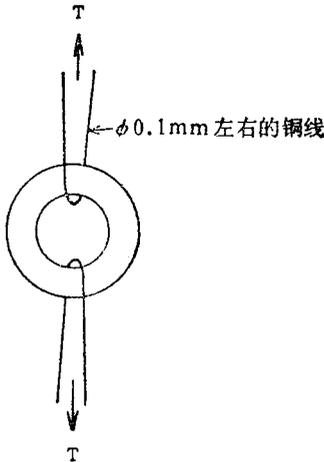


图 3-5-64 存储器磁心的强度试验

① 1密耳=0.001英寸=0.00254cm(译注)

四、其它试验

(一) 电阻率测量

测量铁氧体电阻率的试样为两个具有相同截面积的矩形或圆片形的平坦截面。在试样的两端面涂敷上形成电极的导电材料（钢汞合金或导电涂料等）。电阻率在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下时，用箱式惠氏电桥就能进行测量。若电阻大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 时，在两电极间外加电压，使电流稳定后，根据读出的电流值，可由下式算出电阻率。

$$P_{\text{DC}} = \frac{A}{l} \cdot \frac{V}{I} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (3-5-37)$$

式中， A 为磁心的截面积 (cm^2)； l 为电极间跨距 (cm)； V 为测量电压 (V)； I 为测量电流 (A)。

当接触电阻不可忽视时，可改变电极间的跨距，测量两次，根据下式可算出电阻率。

$$P_{\text{DC}} = \left(\frac{V_1}{I_1} - \frac{V_2}{I_2} \right) \frac{A}{l_1 - l_2} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (3-5-38)$$

式中， V_1, I_1 为电极间跨距为 l_1 时的电压和电流； V_2, I_2 为电极间跨距为 l_2 时的电压和电流。

对一些如偏转线圈用的铁氧体磁心进行测量时，可按 EIAJ 标准如图 3-5-65 规定的方法进行。

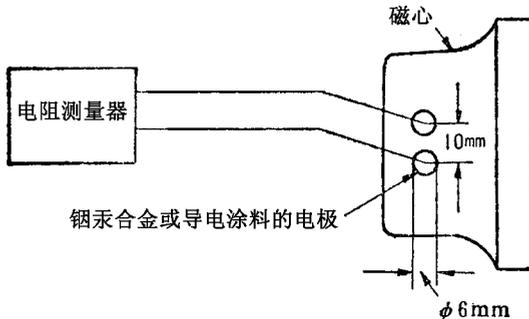


图 3-5-65 偏转线圈用磁心电阻率试验法 (EIAJ)

(二) 居里温度的测量

铁氧体居里温度的测量方法通常按 JIS 的规定进行。试样的形状和条件与测量磁导率时所用形状和条件相同，在绕线圈时，需考虑下面两点：

(1) 电阻率在 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下的磁心，磁心上要绕耐热性能高的绝缘带或涂耐热性能高的绝缘涂料。

(2) 线圈要均匀卷绕成单层，为了避免在高温下导线的绝缘层老化造成短路，绕线时线匝间要留有间隔。

在测量时，测量频率应选在磁心损失不大的范围内，其量程应在能产生最大磁导率的磁场之下，而测量仪器的灵敏度可稍低于允许范围。同时要求试样各部分的温度均匀。

测量的具体方法如下：将试样放在恒温槽中，令温度从常温上升，同时测量试样的电感，并记录测量时的温度，在其温度特性曲线下降部分，把 μ 为最大值 μ_{max} 时的 80% 处的点和 μ 为最大值的 20% 的点连结，其延长线与 $\mu = 0$ 的线相交的点的温度，就是居里温度（图 3-5-66）。

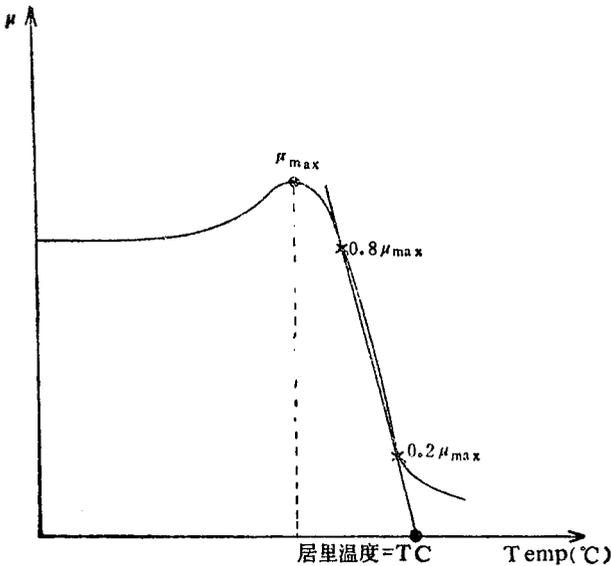


图 3-5-66 铁氧体的 $\mu - T$ 特性曲线

测量居里温度时，最重要的问题是应设法保持使试样的温度与温度计的读数一致，为此，在恒温槽内应装满硅油之类的介质，使槽内的温度分布稳定后，则可保持温度计和试样的温度一致。

(三) 密度测量

1. 视密度

当测量试样的形状比较简单时，可通过量具直接测量。磁心获得其体积的尺寸，再按下式可算出视密度。

$$d = \frac{W}{V} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3-5-39)$$

式中， W 为磁心的重量 (g)； V 为磁心的体积 (cm^3)。

若测量试样的形状复杂，不能用量具直接测量求出体积时，可将测量试样小心地浸入石蜡溶液中（低熔点蜡），使磁心外层沾上一层薄的石蜡膜，待干燥后，分别测出试样在空气中和在水中的重量。根据阿基米德原理，试样的密度可由下式求出，

$$d = \frac{W_A}{W_B - W_C} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3-5-40)$$

式中， W_A 为试样浸入石蜡溶液前在空气中的重量 (g)； W_B 为试样浸石蜡后在空气中的重量 (g)， W_C 为试样浸石蜡后在水中的重量 (g)。

试样称量过程如图 3-5-67 所示。先将试样放在 A 处，用弹簧秤量出试样的重量。然后把试样放在 B 位置，再测量其重量，则可求得两次重量之差。

2. 理论密度

测量理论密度是用比重瓶测量出分碎成微粉的试样的重量后就求出。比重瓶为配有塞子的玻璃瓶，塞上有一细孔，若盖上塞子，多余的液体就会流出。侵袭液体最好用乙醇、甲醇。理论密度由下式可求出。

$$d = \frac{W_D - W_A}{(W_D - W_A) - (W_E - W_C)} \times d' \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3-5-41)$$

$$\text{而 } d' = \frac{W_C - W_A}{W_B - W_A} \times d'' \quad (\text{g/cm}^3)$$

式中， W_A 为比重瓶的重量 (g)； W_B 为 (比重瓶 + 水) 的重量 (g)； W_C 为 (比重瓶 + 浸渍液) 的重量 (g)； W_d 为 (比重瓶 + 试样) 的重量 (g)； W_E 为 (比重瓶 + 试样 + 浸渍液) 的重量 (g)； d 为 $T^\circ\text{C}$ 的浸渍液的比重， d' 为 $T^\circ\text{C}$ 的水的比重； T 为测量时浸渍液和水的温度 ($^\circ\text{C}$)。

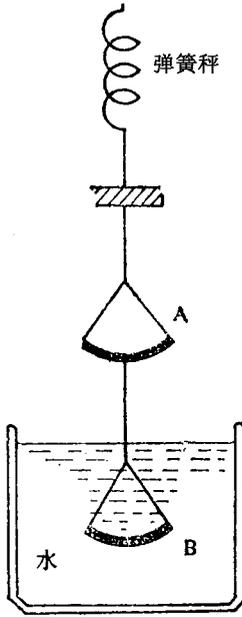


图 3-5-67 视密度的测量

非晶态磁性合金

第一节 概 述

非晶态合金指的是内部原子排列不存在长程有序的金属和合金，通常也称为玻璃态合金或金属玻璃。

非晶态合金的研究历史可以追溯到 1934 年，因为那一年有人声称用蒸气沉积法制得了非晶合金，并发表了第一篇报道。随后在 1950 年，人们用电解法制得了 Ni - P 非晶态合金，并在非磁性含磷量较高合金的 X 射线散射照片上，观察到唯一的扩散宽峰。1960 年，利用所谓喷枪法，即用高压氩气流，将一小滴熔化的合金熔液迅速喷射到铜质滑道上，使其急冷制成了非晶态合金，并开始研究了这些厚度很不均匀的小片材料的结构和物理性能。这是第一次直接从液态急冷制取非晶态合金的尝试，不过当时的出发点还只是为了提高组成合金各组元之间的溶解度。同年，有人从理论上预言铁磁性交换作用和晶体中的晶格结构并没有必然的联系，指出了非晶态材料中同样可以出现铁磁性。遗憾的是，这样一种正确的观点在较长的一段时间里，由于和传统观念不符而一直为人们所怀疑。以后，虽然也曾发明了一些制备非晶态合金的其它方法（如锤砧法），但是在制造非晶态薄带的关键工

艺上，一直到 1970 年左右才取得了重大的突破。开始人们采用轧制晶态合金薄带的类似设备，将合金熔液迅速喷射到两个互相靠近而又相向飞速旋转的轧辊之间，制得了均匀性很好的薄带材料，以后又发展为只采用一个飞速旋转的辊轮，让合金熔液迅速喷射到该辊轮的轮面上，使其从液态急冷下来，从而获得了厚约 $30\mu\text{m}$ 宽几毫米长则数十米的非晶态薄带。这样，人们就找到了大规模生产非晶合金带材的工艺方法，为深入开展非晶态合金的磁性及其它物理性能的研究工作创造了条件。今天，关于非晶态磁性合金的研究工作已遍及世界各地，各种成分的过渡金属 - 类金属非晶态磁性合金带材已作为商品出售，用各种方法制备的稀土 - 过渡族非晶态合金薄膜不断涌现，非晶态磁性合金，作为一种新型的磁性材料，正在得到越来越广泛的应用。

和许多晶态合金相比，非晶态合金具有很多优点。在机械性能方面，许多非晶态合金有很高的强度和硬度，同时又有良好的韧性。例如非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金的断裂强度高达 $370\text{kg}/\text{mm}^2$ ，是一般结构钢的 7 倍。许多铁基非晶态磁性合金的维氏硬度高达 $600 \sim 1100$ ，已达到高硬度工具钢的水平；用液态急冷法制备的许多非晶态合金，可以经受压下率为 50% 的冷轧，或者将其薄带反复弯折 180° ，挠折处不会断裂。在耐腐蚀性能方面，由于非晶态合金不存在晶界等缺陷，内部组织较为均匀，加上许多合金成分中所包含的类金属元素，有利于形成致密的纯化薄膜，因此使许多铁基非晶态合金的抗腐蚀能力远好于晶态合金钢。在电磁性能方面，非晶态合金的电阻率比纯铁和镍铁等晶态合金要高三至四倍，这样就有利于进一步降低材料在交流应用时的涡流损耗；许多铁基和钴基非晶态合金具有优异的软磁性能，完全可以和著名的晶态软磁合金，如硅铁合金和镍铁合金等相媲美。

目前，在技术上得到重要应用的非晶态磁性合金主要有三大类，即过渡金属 - 类金属合金、稀土 - 过渡族合金和过渡金属 - 过渡金属合金。过渡金属 - 类金属非晶态合金主要由大约 80%（原子）的铁、钴或镍和硼、碳、硅、磷等类金属元素所组成，在室温下具有很强的铁磁性，应用时多以薄带形式出现。稀土 - 过渡族合金主要由稀土元素钆、铽、镝等和钴、铁、镍等过渡金属所组成，室温下呈现亚铁磁性，应用时多以薄膜形式出现。过渡金属 - 过渡金属合金，如铁 - 钨合金、钴 - 钨合金等二元合金，往往磁性较

弱，有的合金的居里温度甚至在室温以下，但是添加硼一类的第三元素后，可以大大扩展非晶态的形成范围，而且出现强铁磁性，这时合金表现出来的特性和过渡金属 - 类金属合金很相似。

非晶态合金在使用过程中的稳定性一直是人们十分关心的问题。非晶态从本质上来说是一种亚稳态，因此当温度升高时，它有着向更稳定的晶态发生转变的自发倾向。一般说来，这种转变过程可分为两个阶段：第一阶段是在较低温度下出现的结构弛豫过程，这时非晶态合金内部的原子分布有所调整，但仍维持长程无序的特点，随着弛豫过程的进行，合金的磁性、机械性能和其它物理性能等也会随之出现变化；第二阶段是在较高温度下发生的晶化过程，这时非晶态将向晶态转变。通常把非晶态开始向晶态转变的温度称为晶化温度。对于目前实际应用的过渡金属 - 类金属非晶态合金来说，晶化温度一般在 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 左右。当合金从非晶态转变为晶态后，原来在非晶态时所拥有的优异软磁性能将全部恶化。因此对非晶态软磁合金来说，在使用过程中避免发生晶化十分重要。幸好，人们研究发现，晶化温度在 $300 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 之间的非晶态合金，在室温附近应用时发生晶化的可能性极小。例如，人们曾经根据 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶态合金的晶化激活能，推算出它在 2000°C 时的寿命可达 25 年；另外，有人曾将用 $\text{Co} - \text{Fe} - \text{Si} - \text{B}$ 非晶合金制造的开关整流电源，在 100kHz 频率下进行时效试验，发现在 1200°C 连续工作 10000 小时后，特性并无变化。这些都说明非晶态合金的稳定性还是有一定保障的。但是，由于非晶态合金投入实际使用的时间不长，人们对它的长时间工作稳定性（特别是在较低的温度下）了解还不充分，因而这方面的深入研究仍然具有重要的意义。

第二节 非晶态合金的制造方法

一、蒸发法

用一普通的加热源或电子束，在高真空或超高真空（真空度 $< 10^{-6}$ ）条

件下，使合金熔化后所蒸发的原子沉积在一衬底上，往往可得到非晶态合金，这就是蒸发法制备非晶合金的基本原理。图 3-6-1 是蒸发装置的原理图。被蒸镀材料放在一钨舟内，钨舟通以电流即可发热使材料熔化，具有较大动能的原子便可逸出熔液，到达位于上方的衬底上沉积下来形成薄膜。

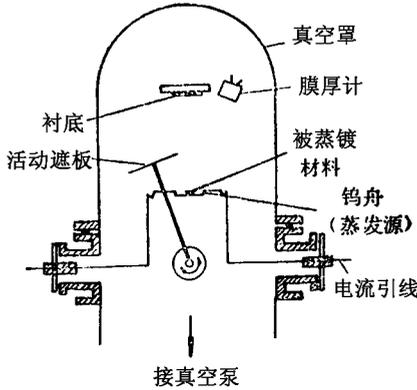


图 3-6-1 蒸发装置示意图

由蒸发法制得的薄膜是非晶态还是晶态，除了和合金成分有关外，和衬底温度的高低也有很大关系。一般说来，衬底温度越低，制得非晶态合金薄膜的可能性就越大，因为从加热源中飞来的金属原子，可以很快地将其功能传递给衬底，或先前已在衬底上沉积的薄膜原子，从而更有利于抑制这些金属原子的扩散，使它们在衬底上呈无规则排列。用蒸发法，人们曾经制备了大量非晶态磁性合金和纯的过渡金属，非晶态薄膜的厚度一般为 $10^2 \sim 10^3 \text{ \AA}$ 。它们的热稳定性和制备工艺条件如真空度、杂质含量、衬底温度、蒸发速率、膜厚及合金成分等密切相关。

二、溅射法

溅射法和蒸发法一样，也是从气相制备非晶态薄膜的主要方法。但是，溅射法制备的非晶态薄膜成分范围较广，膜厚可以大到几毫米。

图 3-6-2 是一直流溅射装置的示意图。工作时，真空室真空度需高达 10^{-6} mbar 以上，然后通入高纯氩气作为工作气体，其气压一般在 $1 \times 10^{-3} \sim$

5×10^{-2} mbar 之间。当真空室内的阴极和阳极之间加有一定电压时，工作气体将首先在电子的撞击下发生电离，然后，被电离的氩正离子将在电场作用下加速地向阴极飞去，轰击位于阴极表面的靶，将靶材表面原子打出。打出的靶材原子将在下部的衬底上或真空室其它部分沉积下来，只要制备条件合

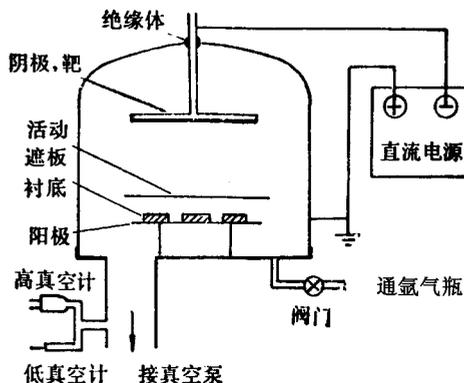


图 3-6-2 溅射装置示意图

适，即可形成非晶态合金薄膜。靶材成分由要溅射的非晶合金成分所决定。靶可采用合金靶或复合靶。合金靶是预先通过熔炼、铸造或由粉末烧结得到的成分均匀合金做成的薄板材料。复合靶则是由整块的金属板（或合金板）和一些其它金属（或合金小块）组合而成的。在不同的溅射装置中，靶和衬底的位置可以改变。为了提高溅射效率，可以采用所谓磁控溅射阴极。这种阴极是在普通阴极背部加一径向分布的磁场（例如紧靠阴极边缘是 N 极，而靠阴极中心是 S 极），在它的作用下，可使绝大多数电子在紧靠靶面附近偏转。图 3-6-2 所示的阴极结构中，氩气电离以后所形成的正氩离子轰击靶时，会产生许多 γ 电子（又称二次电子）。由于阴极和阳极之间的电场作用，一方面正离子将加速飞往阴极，而与此同时，电子也将加速飞往阳极。前者可将靶原子打出，是我们所希望出现的效果，但是，后者是有害的，因为它以很大动能飞向阳极时必将轰击衬底上刚刚形成的薄膜，使薄膜遭到损坏。采用磁控溅射阴极之后，由于电子被限制在靶面附近运动，因此不仅可以消除上述电子集中轰击衬底所带来的不良效应，而且还可明显增强工作气体的电离效果，从而提高溅射速率。

应该指出，图 3-6-2 示出的直流溅射装置，一般情况下只能溅射导电性良好的金属材料，而不能直接溅射铁氧体一类的绝缘体材料，这是因为绝缘体材料的电阻率都很高；将它们进行直流溅射时，溅射电流很小，因此溅射效果就很差。为了同时满足溅射金属、绝缘体材料的要求，可以采用射频溅射装置。这种装置在工作时，由一高频发生器产生频率为 13.56MHz 的射频信号，然后通过一适当的电路匹配网络耦合到装置的阴极和阳极之间对材料进行溅射。

不论直流溅射还是射频溅射，在对材料溅射成膜前，为了保证所得到薄膜的纯度，需要用一活动遮板遮住衬底进行预溅射若干时间，然后再移去遮板开始制膜。另外，在实际溅射时，经常在衬底对地之间加上一直流负偏压，这样做可以有效地调节薄膜的性能参数。

三、电解沉积法和化学沉积法

采用电解沉积法和化学沉积法，可以制备各种过渡金属 - 类金属非晶态合金薄膜。电解法制备的薄膜的精确成分，强烈地依赖于沉积条件和电解液成分。例如，用钴或镍作为阳极，用铜棒或铜板作阴极，同时将它们浸入由不同配比的 HPO_3 ， CoCO_3 ， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， H_3PO_4 等组成的电解液中，控制电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右，即可制成成分范围一定的 Co-P ， Ni-P ， Co-Ni-P 等非晶态合金薄膜，它们的厚度为几微米到 0.1mm 之间。化学沉积法是一种不需供电的受控自动催化工艺，制备薄膜应保持电解液的 pH 值和温度不变。用这种方法曾制成了含磷量一定的 Co-P 非晶合金薄膜，其膜厚约为 0.2mm。

四、液态急冷法

如前所述，液态急冷法的基本原理，是使加热熔化的合金熔液和金属基体实现良好的热接触而冷却。由于冷却速度非常高以至于合金来不及结晶就变成了非晶态材料。目前，已发展了一系列液态急冷法来制备非晶态合金薄片和薄带，例如前面提到的喷枪法、锤砧法、双辊法、单辊法等，其中以单

辊法为最普遍。采用这些方法制备非晶态合金时，液态合金的冷却速率可高达 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ ，局部甚至可达 $10^{10}\text{ }^\circ\text{C/s}$ ，因此可以有效地抑制原子的扩散而使合金保持非晶态。

喷枪法是使一小滴合金熔液在高压氩气流的冲击波推动下，被加速到几百米每秒的速度，随之以一较小角度喷洒到一圆弧状的铜板滑道上而制得非晶态薄膜的。薄膜一般为椭圆形，厚度很不均匀。

锤砧法是利用一光电控制系统，使合金熔液液滴正好掉入两块金属板之间时，迅速使金属板互相靠近，并拍打液滴而得到非晶态薄膜。薄膜形状很不规则，尺寸也不大。

图 3-6-3 示出的是单辊法和双辊法制备非晶态薄膜的原理图。由图可见，双辊法是利用两个互相靠近而又相向飞速旋转的金属轧辊。当合金熔液流在高压氩气流的冲击下，从上部的石英管喷射到两辊之间时，就可迅速被轧制成薄带。轧辊转速一般可在 $100 \sim 5000\text{r/min}$ 之间调节。通过改变辊速和两辊间距，可以得到厚度在一定范围内可变的非晶态合金薄带。单辊法只使用一个金属辊。当合金熔液液流从石英管喷射到飞速旋转的辊轮表面时，由于离心力的作用，急冷而成的非晶态薄带将脱离辊轮表面而甩出。用轧辊法制造的非晶态薄带厚度为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 。

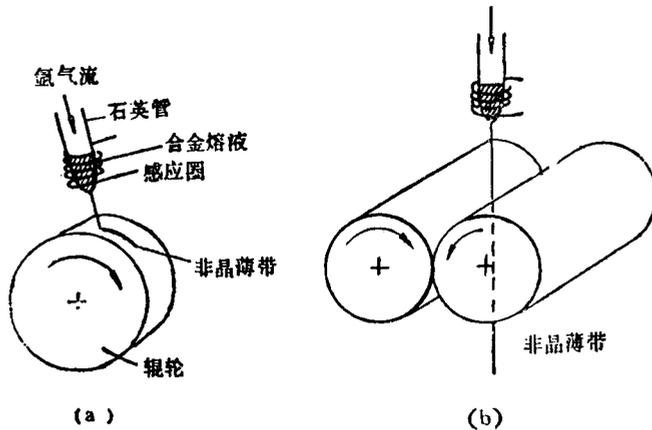


图 3-6-3 合金熔液轧辊急冷法

(a) 单辊法 ; (b) 双辊法

应该指出，上述几种制备非晶态合金的方法是当前制造非晶态薄膜、薄片或薄带的常用方法。它们可以使合金直接从气相或液相急冷而形成非晶态。实际上，在这方面，人们还发展过其它一些方法，例如等离子束法，将熔液液滴喷入等离子火焰中。随后使其在铜板上快冷；还有如平面液流铸造法，使盛有合金熔液的石英管靠近一可沿平面快速移动的冷却用金属板。当合金熔液液流接连不断地喷射到金属板表面时便可形成非晶带。使用这种方法，由于熔液受石英管壁机械强制因素的影响，可以大大降低金属板上的熔液受气体边界层和金属板表面粗糙度的影响，有利于制造较宽的非晶带。此外，人们还可采用离子注入法直接从固相获得非晶态表面层。一般说来，一孤立原子注入靶材时，如果将其看成是一种热脉冲现象，则相应的有效淬火速率可达 $10^{14} \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ ，因此用这种方法制造非晶态表面层在很大程度上可以不受合金成分的限制。这是一种十分有用的表面改性技术。最后还需指出，由于非晶态合金粉末和细丝，具有固有的物理特性和较大的应用前景，因此近年来还发展了一系列制造粉末和细丝的方法。例如通过喷气或喷水使合金熔液原子化、离心法使熔液原子化以及火花腐蚀法等可用来制造非晶态粉末，这里不再赘述，读者可参阅有关书籍或文献。

第三节 过渡金属 – 类金属非晶态合金的磁性

一、饱和磁感应强度

大多数具有实用价值的过渡金属 – 类金属非晶态磁性合金是山铁、钴、镍等过渡金属和原子百分比为 20% 左右的硼、硅等类金属元素所组成。它们的饱和磁化强度主要来自过渡金属原子的磁矩。大量实验表明，在这类非晶态合金中，每个铁原子的平均磁矩约为 $2\mu_{\text{B}}$ ^①，每个钴原子的平均磁矩约为 $1.1\mu_{\text{B}}$ ，而每个镍原子的平均磁矩则几乎为零。这些数值比晶态过渡金属

① μ_{B} 称为玻尔磁子， $\mu_{\text{B}} (9, 2740782 \pm 0.000036) \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

中相应的原子磁矩要小，例如在铁、钴、镍三种金属中原子磁矩分别为 $2.2\mu_B$ ， $1.7\mu_B$ 和 $0.6\mu_B$ 。造成这一结果的主要原因和这类非晶态合金中含有类金属元素有关。因此，过渡金属 - 类金属非晶态磁性合金的饱和磁化强度，或饱和磁感应强度一般低于纯铁和 3%Si - Fe 合金，而且随着类金属含量的增加而降低。

图 3-6-4 示出了成分为 $(Fe, Co, Ni)_{78}Si_8B_{14}$ 的非晶态合金的室温饱和磁感应强度随铁、钴、镍含量的变化（虚线）。由图中可以看出，靠近 Fe 角的非晶态合金具有较高的饱和磁感应强度，它们有可能成为高磁感材料。

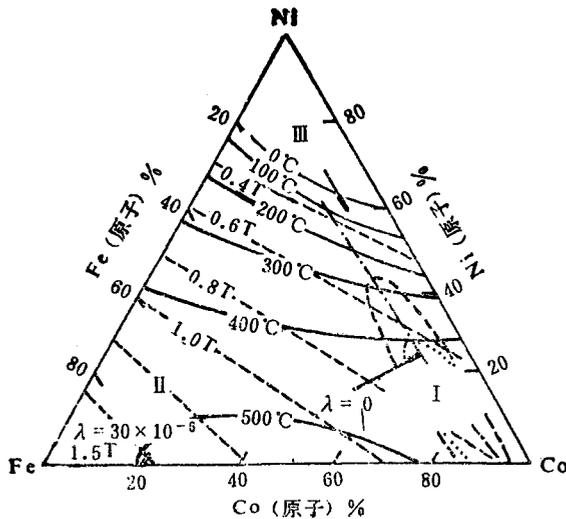


图 3-6-4 $(Fe, Co, Ni)_{78}Si_8B_{14}$ 非晶态合金的饱和磁感应强度

B_s —磁致伸缩系数； λ —居里温度； T_c —随成分的变化

I—高导磁材料；II—高磁致伸缩材料，高 B_s 材料；III—低居里点材料

三、居里温度

过渡金属 - 类金属非晶态合金的居里温度依赖于合金的成分。一般情况下，钴基和铁镍基非晶态合金的居里温度，随合金中类金属含量的增加而下降，但当铁含量大于 80（原子）%以后，铁镍基非晶态合金的居里温度变化较小，有的甚至略有下降。

图 3-6-4 同时示出了 $(Fe, Co, Ni)_{78}Si_8B_{14}$ 非晶态合金的居里温度随过渡金属含量的变化 (实线)。可以看到, 非晶态合金的居里温度随含镍量的减少而上升, 并以铁钴基合金的居里温度为最高。

三、磁致伸缩

实验发现, 铁基非晶合金的饱和磁致伸缩系数 λ_s 一般都较高, 且为正值。用镍置换铁时, λ_s 值下降, 但由于镍含量较高时饱和磁感应强度 B_s 和居里温度 T_c 下降过多, 因此不能再用作磁性材料。钴基非晶态合金的饱和磁致伸缩系数 λ_s 一般为负值, 通过添加铁、锰、钛、铬等可以达到零。图 3-6-5 示出了用这些元素取代部分钴时饱和磁致伸缩系数的变化。图中表明, $Co_{80}B_{20}$ 非晶态合金的饱和磁致伸缩系数 $\lambda \approx -4 \times 10^{-6}$, 添加 5 (原子)% Fe 置换 Co, 就可使合金的 $\lambda \approx 0$ 。

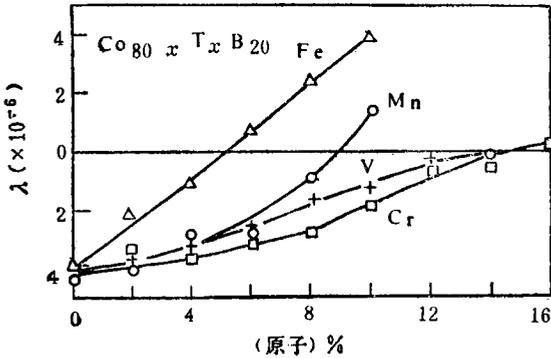


图 3-6-5 钴基过渡金属-类金属非晶合金的饱和磁致伸缩系数 λ 随成分的变化

四、磁各向异性

由于非晶态合金在长程范围内原子排列是无规则的, 因此一般认为在物理特性上应该是各向同性的, 也不应存在磁晶各向异性。这一观念曾经使人们坚信, 非晶态合金一定可以成为高磁导率的软磁材料, 特别是对那些 λ_s

趋于零的合金，结果获得了成功。如图 3-6-4 中成分位于区域 I 内的 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_8\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶态合金就属于这种情况。

但是，当人们深入研究非晶态合金特性的时候，却发现许多非晶态磁性合金都具有这样或那样的磁各向异性。在许多用液态急冷法制造的非晶态合金中，常常可以发现当磁化场超过合金矫顽力 1000 倍时，合金仍未达到饱和磁化的情况；磁畴观察证实，非晶态合金中存在着明显的 180° 磁畴或复杂的迷宫畴；合金的磁转矩曲线有着明显的两重对称性的特征，所有这些都说明非晶态合金存在着磁各向异性。它们是由于制备条件、磁场冷却、冷轧和应力退火等因素而产生的。

(一) 制备态各向异性

过渡金属-类金属非晶态合金在制备状态下就已具有的磁各向异性统称为制备态各向异性。通常有两种情况可以区分。一种情况是垂直各向异性的情况，这时易磁化方向垂直非晶薄带表面，典型的磁畴结构呈迷宫畴。产生这种各向异性的原因主要来自磁致伸缩-应力耦合效应。由于用液态急冷法制造这类合金时，冷却速度非常高，因此合金内部不可避免地有内应力存在。只要合金的 λ_s 不等于零，便可通过磁致伸缩-应力耦合效应造成磁各向异性。对 $\lambda_s > 0$ 的铁基非晶态合金来说，迷宫畴出现的区域是张应力作用区，而对 $\lambda_s < 0$ 的钴基非晶态合金，迷宫畴出现的区域则为压应力作用区。另一种制备态各向异性是平面内各向异性，易磁化方向位于薄带平面内。这种各向异性的起因机理尚不清楚。有人认为是由于合金中存在一些具有很弱取向的微粒引起的，有人则认为是在制备过程中合金熔液靠近辊轮表面，受到一切应力作用导致原子对有序而引起的。

(二) 磁场感生各向异性

非晶态合金通过磁场冷却可以显示单轴各向异性，其各向异性常数值为 $10^2 \sim 10^4 \text{ erg/cm}^3$ ，这和晶态软磁合金中的磁场感生各向异性常数属同一数量级。它的形成受热激活过程所控制，各向异性常数随退火温度和退火时间

而变，而且退火温度越高，越容易迅速达到饱和。实验发现，在过渡金属 - 类金属非晶态合金中，包含两种或两种以上金属元素的合金的磁场感生各向异性，比只含有一种金属元素的合金更容易产生。这种各向异性的出现一般认为是由原子对的方向有序所造成的，由于不同种类的原子对具有不同的费偶极子 - 偶极子相互作用，因此在外磁场中对合金进行热处理时，合金中的原子对总是倾向于某种取向排列以使系统的总磁能降至最小，当合金冷却到较低温度时，原子扩散被抑制，因而原子对的方向有序被冻结，合金便出现感生各向异性。一般情况下，各种金属 - 金属原子对有序对磁场感应各向异性的贡献比金属 - 类金属原子对有序大得多。

图 3-6-6 示出了室温下三种过渡金属 - 类金属非晶态合金的磁场感生各向异性常数 K_u 随成分的变化。图中，对 $(Fe_{1-x}Co_x)_{77}Si_{10}B_{13}$ 合金和 $(Fe_{1-x}Ni_x)_{80}B_{20}$ 合金的数据，是分别在 $300^\circ C$ 和 $226^\circ C$ 磁场退火后得到的接近饱和的 K_u 值，而对 $(Fe_{1-x}Co_x)_{78}Si_{10}B_{12}$ 合金的数据，则是由简单的磁场冷却所得到的未饱和值。

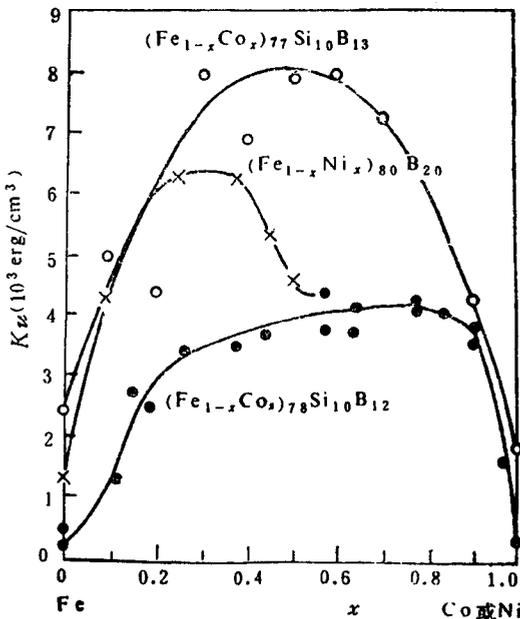


图 3-6-6 三种过渡金属 - 类金属非晶态合金的磁场感生各向异性随成分的变化

(三) 轧制感生各向异性

通过冷轧，可以在某些非晶态合金中造成所谓轧制感生各向异性。例如，成分为 $\text{Fe}_{4.7}\text{Co}_{70.3}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 的非晶合金，在制备态时， K_u 为正值，如沿薄带的宽度方向冷轧， K_u 仍为正值，但是沿着薄带的带轴方向冷轧时， K_u 就变为负值。虽然合金经过冷轧有可能增大内应力，但是这种合金中轧制各向异性的出现，似乎和磁致伸缩 - 应力耦合效应无关，因为这种合金的 λ_s 为零。这种各向异性也是一种单轴各向异性，易磁化方向在轧面内且和轧向垂直，因此如果沿非晶态合金薄带的带轴轧制，则其带轴将是难磁化方向。产生轧制各向异性的原因至今尚不清楚。

(四) 应力退火感生各向异性

人们早就发现，对于具有正磁致伸缩的非晶态合金，如果沿其带轴施加张应力，则磁化将变得很容易进行，这是由于磁弹性效应而引起的。如果除去外加应力，则应力感生各向异性也将消失。近年来发现另一种应力退火各向异性可以在退火以后的无应力试样中保留下来。例如对于 $\lambda_s \approx 0$ 的 $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ 非晶态合金，它的应力退火感生各向异性常数 K_u 随退火期间施加的张应力 σ 的增大而线性增大，当 $\sigma = 500\text{MPa}$ 时， K_u 可达 $160\text{J}/\text{m}^3$ ；而且在轮流进行施加张应力和不加张应力的退火时， K_u 是可逆变化的，即在施加张应力退火后， K_u 增大，而不加张应力退火后， K_u 又消失。更有意思的是这种合金在高于居里温度下退火，也会出现这种各向异性。这一点和磁场感生各向异性有所不同，但其机理仍然不清楚。

五、矫顽力

以上叙述中提到的有关过渡金属 - 类金属非晶态磁性合金一般都有良好的软磁特性，磁各向异性都较弱，其反磁化过程主要受畴壁位移所控制。据研究，在这类合金中，对畴壁位移起阻滞作用的至少有如下几种因素：

- (1) 交换能和局部各向异性的内禀涨落, 用 $H_c(i)$ 表示 ($10^{-3} - 1\text{mOe}$);
- (2) 具有化学短程序的原子簇, 用 $H_c(SO)$ 表示 ($< 1\text{mOe}$);
- (3) 表面的不规则性, 用 $H_c(SU)$ 表示 ($< 5\text{mOe}$);
- (4) 由于局部结构重新排列引起的弛豫效应, 用 $H_c(re)$ 表示 ($0.1 \sim 10\text{mOe}$);
- (5) 在磁致伸缩系数不为零的合金中, 由各种缺陷结构造成的体钉扎, 用 $H_c(\sigma)$ 表示 ($10 \sim 100\text{mOe}$).

综合以上五种因素造成的畴壁钉扎效应, 非晶态合金总的矫顽力 H_c 可用下式表示

$$H_c = [H_c^2(\sigma) + H_c^2(SU) + H_c^2(SO) + H_c^2(i)]^{\frac{1}{2}} + H_c(re)$$

在特殊情况下, 当表面不规则性引起的钉扎效应大于其它各项效应时, H_c 可写成各项的线性之和

$$H_c = H_c(\sigma) + H_c(re) + H_c(SU) + H_c(SO) + H_c(i)$$

情况确实如此, 因为表面钉扎的波长 ($\approx 10\mu\text{m}$) 远大于内禀涨落的波长 ($< 0.5\mu\text{m}$)

对过渡金属-类金属非晶态软磁合金来说, 怎样才能降低矫顽力呢? 对于磁致伸缩系数不为零的非晶态合金, 由于制备时从液态急冷的过程中通过自由体积聚集, 总会产生一些结构缺陷, 因而在这类合金中, 结构缺陷造成的体钉扎效应将是对合金矫顽力的主要贡献。在非晶态合金中存在的自由体积相对退火来说是稳定的, 一般不易完全消除。因此, 如果利用磁致伸缩系数为零的非晶态合金, 那么结构缺陷对畴壁位移的阻滞作用将减小, 因而矫顽力也较低。当结构缺陷的影响减小时, 非晶态合金的矫顽力中, 短程有序效应和弛豫效应的贡献将增大。这时, 采用适当的热处理可以使这两种效应降至最小。 $H_c(i)$ 是非晶态合金的内禀矫顽力, 只有当非晶态薄带表面非常光滑、磁致伸缩系数为零以及经适当的退火处理以后才能测出。

六、矩形磁滞回线

在谈到镍铁矩磁合金时曾经指出, 磁滞回线的矩形性是由合金中各种磁

各向异性所决定的。在过渡金属 - 类金属非晶态合金中，制备态各向异性主要是应力 - 磁致伸缩各向异性，应力的方向和大小随急冷工艺参数而变，例如熔液温度、辊轮温度、辊速、熔液纯度、石英管喷口离辊面的距离以及这些参数随时间的波动情况等都会对应力有影响，因此工艺参数不同，非晶态合金磁滞回线的矩形性也会改变。

如果将非晶态合金在适当温度下进行退火，使内部应力释放掉但又不会导致晶化，则合金的应力 - 磁致伸缩各向异性将消失。这时，合金内部保留的各向异性将来自磁场感生或应力感生方向有序。因此，磁滞回线的形状和矩形比 M_r/M_s 值将由这种方向有序各向异性的最终方向和大小来决定。

七、磁导率

让我们考察一预先经过退磁的非晶态合金薄带，在受到方向平行于畴壁长边而振幅很小的交变磁场作用下磁化的情况。假定合金内部的 180° 畴壁钉扎在薄带表面处，薄带体内无任何钉扎效应，则在振幅很小的磁场作用下，贯穿带厚的畴壁在表面处被钉扎住，而中间部分将移动，结果整个畴壁将近似弯曲成圆柱面。在这种模型下，可以把磁导率表示成

$$\mu = 1 + \frac{M_m^2 \cdot t^2}{18\mu_0 L (AK_u)^{\frac{1}{2}}}$$

式中， L 是未加磁场前磁畴的宽度， t 为薄带厚度， M_m 是磁化强度振幅值， A 是交换积分常数， K_u 是感生各向异性常数。当交变磁场增大时，可以想到，由于反磁化核成核长大会形成一些新的畴壁，从而可以使 L 减小，同时畴壁也有可能挣脱表面钉扎而恢复平面形状向前移动，因此合金的磁导率将随之增大。

实验中，常常用圆环试样测量各种非晶态合金的“初始”有效磁导率 μ_e 。 μ_e 的大小反映着材料内部有关磁各向异性的发展程度。图 3-6-7 示出了 $(Fe, Co, Ni)_3Si_8B_{14}$ 非晶态合金的 μ_e 随成分变化的关系。图中所有试样的成分都是经过精心选择的，它们的居里温度都在 300°C 左右，而磁致伸缩系数可以从 $(Fe_{0.4}Ni_{0.6})_8Si_8B_{14}$ 的 12×10^{-6} 变化到 $(Co_{0.65}Ni_{0.35})_8Si_8B_{14}$ 的

-4×10^{-6} 。从图中可以看到，急冷状态下合金的磁导率都较低，只有当 $\lambda = 0$ 时才略高于以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率冷却的合金。这表明应力 - 磁致伸缩各向异性是决定 μ_e 的主要因素。在低于合金晶化温度 $50 \sim 80\text{K}$ 的温度下退火，在很大程度上可以消除这种应力 - 磁致伸缩各向异性。如果将合金从 450°C 水淬，则由于冷却速度较快，感生各向异性来不及形成，因而 μ_e 可比急冷态试样增大差不多一个数量级。而当合金以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率从 450°C 缓慢冷却时，因出现感生各向异性而导致 μ_e 低于水淬试样，但其值几乎不随成分而变，即和合金的磁致伸缩系数的变化无关。这一点和急冷态试样及水淬试样的行为明显不同。

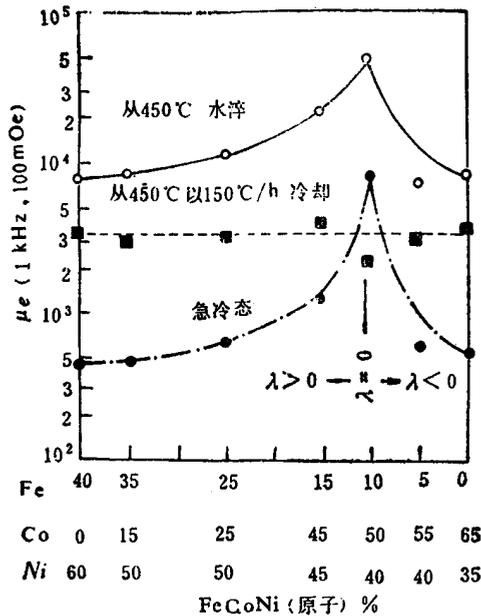


图 3-6-7 居里温度在 300°C 附近的各种 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_8\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 非晶态合金在 $1\text{kHz}, 10\text{mOe}$ 磁场下测量的磁导率

在一系列磁致伸缩系数为零的 $(\text{Co}, \text{Fe})_{70}(\text{B}, \text{Si})_{30}$ 非晶合金中，实验发现有效磁导率 μ_e 还依赖于 Si, B 原子比，当它们的比例接近 $\text{Si}_{0.4}\text{B}_{0.6}$ 时， μ_e 有最大值。这一成份的非晶态合金在 450°C 退火并水淬以后，测得的磁导率和急冷态磁导率之比，比无硅合金的相应值要大得多。这可能是由于硅取

代部分硼后，使合金的非晶态形成趋势增大，降低了生成非晶态的临界冷却速率并提高了晶化温度而造成的。

八、铁芯损耗

根据经典理解，和晶态软磁合金一样，非晶态软磁合金在交流磁化条件下出现的总铁芯损耗，应包括静态磁滞损耗、经典涡流损耗和反常损耗三部分。实际测量表明，非晶态合金在频率 50Hz 下的反常损耗约占总损耗的 90 ~ 99%，远高于硅钢等晶态软磁合金中反常损耗所占的比例。

在非晶态合金中，降低总铁芯损耗的途径大致有以下几条：

(1) 通过退火使非晶态合金中析出 1% (体积比) 的小颗粒，其尺寸为 1000 ~ 3000Å，这可大大改善高频损耗和磁导率。例如，对于成分为 $\text{Fe}_{75}\text{Ni}_4\text{Mo}_3\text{B}_{16}\text{Si}_2$ 非晶态合金，不加磁场在 400 ~ 420℃ 退火 15 分钟后，用透射电子显微镜观察这些温度下的显微组织，证实有很小的星状体心立方铁品粒存在，它们约占试样体积的 1%。这些铁的小晶粒有利于减小磁畴宽度，从而可降低涡流损耗。

(2) 在非晶态合金中设法感生出一易磁化方向，使其和测量方向成一定角度。例如将合金进行磁场退火时，使磁场方向和测量方向有一夹角。实验发现，当该夹角为 0 ~ 30° 之间时， $B = 1.2 \sim 1.4\text{T}$ ， $f = 50\text{Hz}$ 时的铁芯损耗都将下降，同时又不会使激磁功率升高。

(3) 降低应力感生各向异性的有害效应。实验发现，高磁致伸缩的 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{15}\text{Si}_2$ 非晶态合金薄带卷绕成环状铁芯时，铁芯损耗随环的直径减小而增大，这是由于环的直径越小，引入的应力越大而造成的。连续薄带绕成环后，靠内侧一面受压应力作用，从而使磁化矢量偏离原先的易磁化方向，在退火过程中，将在同样方向上产生应力感生各向异性，因而会导致 H_c 增大、铁损耗升高。对于这种合金，如果磁致伸缩系数趋于零，则环状试样直径对铁芯损耗的有害影响将随之趋于零。此外，人们还曾发现，有的非晶态合金中的应力各向异性可来自合金成分中所包含的少量杂质。例如，通常在原材料中所含有的铝，实验发现，当含铝量从 0 增加到 0.04% (重量) 时，经过磁场退火的非晶合金薄带其 $B_m = 1.4\text{T}$ ， $f = 60\text{Hz}$ 时的总铁芯损耗可从

0.196W/kg 升高到 0.383W/kg，相应的激磁功率则从 0.24VA/kg 增大到 5.3VA/kg。非晶态合金的这种性能恶化，是由于在制备态薄带的上表面形成了一薄层晶态材料，从而使非晶态薄带受到一平面应力的作用而引起的，如果将薄带表面腐蚀掉厚度的百分之几，就可使合金性能恢复正常。

第四节 过渡金属 – 类金属非晶态磁性合金的应用

目前，得到实际应用的过渡金属 – 类金属非晶态磁性合金根据磁性能特点不同，可以分成下列三类：

- (1) 具有高饱和磁化强度和优异软磁性能的铁基非晶态合金；
- (2) 具有中等饱和磁化强度和良好软磁性能的铁镍基非晶态合金；
- (3) 具有零磁致伸缩和优异软磁性能的钴基非晶态软磁合金。

表 3-6-1 列出了上面三类非晶态合金的软磁性能。为比较起见，同表中还列举了几种晶态软磁材料的数据。从该表可以看到，过渡金属 – 类金属非晶态软磁合金的磁性能并不比晶态软磁合金差，因此从原则上来说，凡是晶态软磁合金可以应用的场合，非晶态软磁合金也能胜任。

目前看来，在非晶态软磁合金的所有应用中，用非晶态合金薄带代替晶粒取向硅钢片制造配电变压器铁芯是最引人注目的。因为 Fe – Si – B 系非晶态合金在交流应用时具有特别低的铁芯损耗，几乎只有 3%Si – Fe 晶粒取向合金的 1/3 至 1/5，这对节约电能有着十分重要的意义。表 3-6-2 中比较了一台 25KVA 的配电变压器使用非晶态合金薄带和硅钢片制造的铁芯时能量损失和总重量。显然，非晶变压器的铁芯损耗和铜损都比硅钢变压器低，总重量也要轻得多。由于配电变压器使用量极大，因而如果所有的配电变压器都改用非晶态合金薄带做的铁芯，则电能的节约是十分可观的。有人估计，如果以我国年发电能量为 300 亿千瓦时计，若用非晶变压器取代硅钢变压器，则每年可以节约大约 1 亿千瓦时电，这一数字相当于一座 20 万千瓦的火力发电厂一年的发电能量。正是因为这方面的原因，在许多技术先进的国家里，对非晶变压器的研究和制造越来越重视。目前，主要因为非晶变压

◆第六章 非晶态磁性合金◆

器成本仍高于晶粒取向硅钢，因而未能大规模应用。

表 3-6-1 非晶态软磁合金的典型磁性能

| 类型 | 合金成分 | B_s | | H_c | | λ_s ($\times 10^{-6}$) | ρ $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ | T_c $^{\circ}\text{C}$ | μ_i (50Hz) | μ_m (50Hz) | 铁芯损耗 W/kg | |
|------|--|----------|------------|---------|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-------------|
| | | T | [kG] | A/m | [Oe] | | | | | | 60Hz, 1.4T | 20kHz, 0.2T |
| | | | | | | | | | | | | |
| 铁基 | $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ | 1.61 | [16.1] | 3.2 | [0.04] | 30 | 130 | 370 | — | 260000 | 0.3 | 30 |
| | | — | — | 6.0~8.0 | [0.08~0.10] | — | — | — | 10000 | 500000 | — | 10 |
| | $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$ | 1.58 | [15.8] | 3.0 | [0.10] | 27 | 125 | 405 | — | — | 1.2 | 28 |
| | $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ | 1.56 | [15.6] | 2.4 | [0.03] | 27 | 130 | 415 | — | — | 0.16 | — |
| | $\text{Fe}_{72}\text{Co}_8\text{B}_{15}\text{Si}_5$ | 1.60 | [16.0] | 0.6 | [0.008] | — | 130 | 470 | — | 2200000 | — | — |
| | $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$ | 1.80 | [18.0] | 4.0 | [0.05] | 35 | 130 | 415 | — | 200000 | 0.55 | — |
| 铁镍基 | $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ | 0.88 | [8.8] | 0.6~1.2 | [0.008~0.02] | 12 | 160 | 353 | — | 400000 | — | 10 |
| | $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Mo}_4\text{Si}_6\text{B}_{12}$ | 0.75 | [7.5] | 1.0~4.0 | [0.01~0.05] | — | — | — | 15000 | 200000 | — | — |
| 钴基 | $\text{Co}_{98}\text{Ni}_{10}\text{Fe}(\text{Si},\text{B})_{27}$ | 0.55 | [5.5] | 0.8~1.0 | [0.010~0.013] | — | — | — | — | 200000 | — | 10~15 |
| | | — | — | 0.2~0.4 | [0.003~0.005] | — | — | — | 100000 | 300000 | — | — |
| | $\text{Co}_{67}\text{Ni}_3\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ | 0.55 | [5.5] | 0.4 | [0.005] | 0.5 | 135 | 340 | — | — | — | — |
| | $\text{Co}_{70}\text{Fe}(\text{Si},\text{B})_{25}$ | 0.85~1.1 | [8.5~11.0] | 0.48 | [0.006] | — | 130 | — | 60000 | 1000000 | — | — |
| | $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4(\text{Mo},\text{Si},\text{B})_{30}$ | 0.55 | [5.5] | 0.2~0.4 | [0.003~0.005] | — | — | — | — | 60000 | — | 8 |
| 晶态合金 | 3%Si - Fe(取向) | 1.97 | [19.9] | 2.4 | [0.3] | 9 | 50 | 730 | — | 53500 | 0.93 | — |
| | 50%Ni - Fe | 1.60 | [16.0] | 3 | [0.1] | 25 | 45 | 480 | — | 100000 | 0.7 | — |
| | 80%Ni - 5%Mo - Fe | 0.80 | [8.0] | 0.8 | [0.01] | — | — | — | — | 500000 | — | — |

随着使用频率的升高，例如从 50Hz 提高到 400Hz 时，使用非晶变压器的优越性更加明显，这时功率损耗和激磁功率都可大幅度下降。非晶态合金特别适合于制造高频开关电源的铁芯材料。开关电源是一种新型直流稳压电源，效率高、体积小、重量轻，内部包含各种类型的变压器（如功率、储能、驱动等变压器）、磁放大器、滤波电感、饱和电抗器等。这种电源原来主要用于电子计算机外围设备和通信设备，近年来开始向电视机、磁带录像机等设备中发展。

表 3-6-2 25kVA 配电变压器的功率损耗

| | 硅钢变压器 | 非晶变压器 |
|----------|--------|--|
| 铁芯材料 | 晶粒取向硅钢 | Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃ 非晶态合金 |
| 铁芯损耗(W) | 85 | 16 |
| 铜 损(W) | 240 | 235 |
| 铁芯重量(kg) | 65 | 77 |
| 总重量(kg) | 182 | 164 |

在磁头应用方面，具有零磁致伸缩的钴基非晶态合金有较大的发展前途。例如成分为 Co₇₀Fe₅(Si, B)₂₅的非晶态合金的磁特性，除了饱和磁感应强度(0.85~1.1T)略低于晶态铁硅铝软磁合金外，其它性能均优于后者，如 $\mu_i = 60000$ ， $\mu_m = 1000000$ ， $\rho = 130\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ， $H_v = 900$ ， $H_c = 0.48\text{A/m}$ 。

目前，过渡金属-类金属非晶态磁性合金的应用范围正日益扩大。表 3-6-3 综合地列出了某些应用实例及使用要求。

表 3-6-3 非晶态软磁合金的某些应用举例

| 应用领域 | 应用举例 | 使用要求 |
|------------|---|--|
| 电力供应 | 50/60Hz 配电变压器 400Hz 变压器 开关电源用变压器、扼流圈、磁放大器 高速动作开关级联用变压器和扼流圈 | 低铁损 低铁损 低 H _c 、低铁损可变磁滞回线 低损耗，矩形回线 |
| 磁芯和电感元件 | 各种电感元件 录音、录像、数据用磁头 漏电保护装置(接地故障断路器) | 低损耗，可变回线 高 μ 、低铁损，高耐磨性 高 μ |
| 换能器 传感器 | 磁-弹力和位移传感器 声延迟线 身份识别和防盗装置 双稳脉冲发生器 | 高磁-弹效应，低 H _c ，高 μ ，高屈服强度 高磁-弹效应 低 H _c ，高 μ 高 μ ，高屈服强度 |

| 应用领域 | 应用举例 | 使用要求 |
|------|---|---|
| 磁屏蔽 | 易弯曲的屏蔽罩, 易弯曲的电缆屏蔽 盒式屏蔽弹簧 基于超声传输时间的温度传感器 | 高 μ , 高屈服强度 高 μ , 高屈服强度 高 λ , 高屈服强度 |
| 机械 | 电动机 高梯度磁分离器 | 低损耗 高 B_s , 低 B_c , 耐腐蚀 |

第五节 稀土 - 过渡族非晶态合金薄膜的磁性

稀土 - 过渡族非晶态合金是由稀土元素和过渡族元素所组成。它们可以通过液态急冷法制成非晶态薄带。例如相关表中所列出的一些急冷永磁合金, 如 $(Fe, B)_{0.9}La_{0.05}, Tb_{0.05}, SmCo_5, Sm_2(Co, Cu, Fe, Zr)_7, Nd-Fe-B$ 等就属于这一类; 另外, 它们也可以利用蒸发法和溅射法制成非晶态薄膜。本节主要介绍后者。

稀土 - 过渡族非晶态合金薄膜一般呈亚铁磁性, 其磁结构可以看成是由稀土原子组成的子格子, 和过渡金属原子组成的子格子所构成。这两个子格子磁矩之间的取向关系随稀土元素的不同而不同。图 3-6-8 示出了两个特殊例子, 表明了两种自旋取向的平面投影关系。稀土钆 (Gd) 和铁、钴组成非晶态合金时, 稀土子格子和过渡金属子格子的磁矩大小不等、方向相反, 是典型的亚铁磁性结构。除钆以外的稀土元素和过渡族元素组成非晶态合金时, 磁结构要复杂一些。(b), (c) 图中表明的是铽 - 铁或铽 - 钴合金的情况, 可以看出, 这时铽原子组成子格子的磁矩分布在一锥形体内。当磁场 H 不为零时, 磁矩取向所张开的立体角将减小, 而 Tb 子格子的合成磁矩是和铁或钴子格子的磁矩成反平行排列的。

图 3-6-9 示出了 $(Gd_{15}Co_{85})_{85.9}Mo_{14.1}$ 非晶态合金的总磁化强度和 Gd, Co 两个子格子的磁化强度随温度的变化, 其中, 两个子格子的磁化强度是

根据分子场理论得到的计算值。可以看到，实验测量点和由两个子格子磁化强度之差描绘的实线符合得很好。由于 Gd 子格子的磁化强度随温度升高而

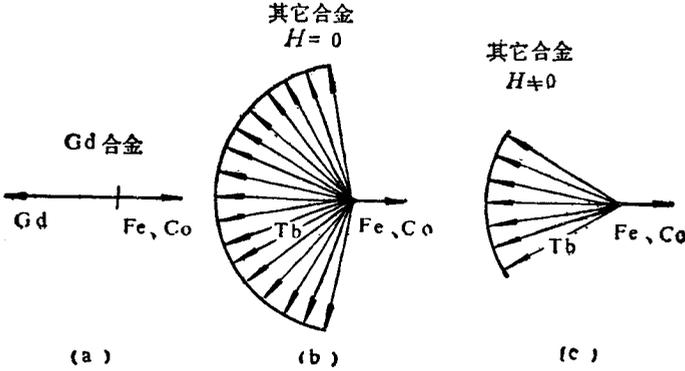


图 3-6-8 稀土-过渡族非晶态合金中可能存在的两种磁矩取向的平面投影图
(a) Gd-Fe (Co); (b), (c) Tb-Fe (Co) 在 $H=0$ 和 $H \neq 0$ 时的情况

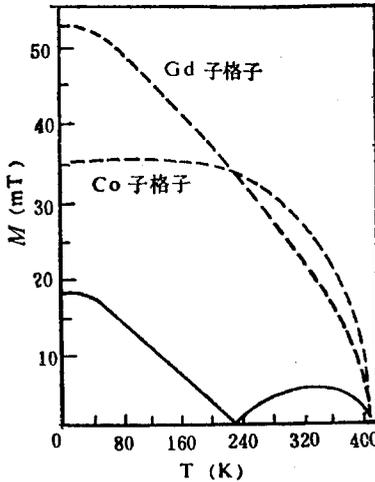


图 3-6-9 $(Gd_{15}Co_{85})_{85.9}Mo_{14.1}$ 非晶态合金总磁化强度的测量值 (黑点) 和 Gd, Co 子格子磁化强度 (虚线) 的温度依赖性

下降的速度比 Co 子格子的更快，因而合金总的磁化强度在 230K 附近降为零，意味着 Gd 和 Co 两个子格子的磁化强度大小相等、方向相反，这一特征温度通常称为补偿温度或抵消温度。当温度高于补偿温度后，Co 子格子

的磁化强度将高于 Gd 子格子的磁化强度，因而总的磁化强度先是升高，随后在接近合金居里温度（ $\sim 410\text{K}$ ）时再次降为零。这里必须指出，很多稀土 - 过渡族非晶态合金的磁化强度随温度的变化，都具有图 3-6-9 实线所示出的曲线形状，但是，由于稀土子格子和过渡金属子格子的磁化强度随温度变化的行为各不相同，因而许多稀土 - 过渡族非晶态合金的总磁化强度随温度的变化曲线，也可以具有具它一些形状。

图 3-6-10 示出了某些稀土 - 过渡族非晶态合金薄膜的饱和磁化强度随成分的变化，对应于每一种合金，在过渡金属含量为某个特定值时，饱和磁化强度将降为零，这也是由于组成非晶态合金的稀土金属子格子的磁化强度，和过渡金属子格子的磁化强度在这一成分处大小相等、方向相反所造成的。使非晶态合金的饱和磁化强度为零的特征成分称为补偿成分。

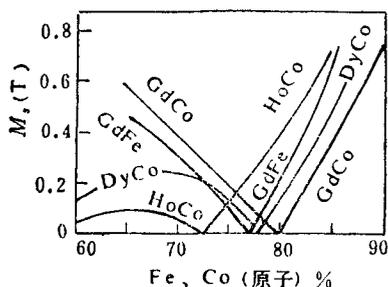


图 3-6-10 稀土 - 过渡族非晶态合金薄膜的饱和磁化强度的成分依赖性

稀土 - 铁非晶态合金薄膜的居里温度一般低于相同成分的晶态合金。图 3-6-11 出了某些稀土 - 铁合金的居里温度随含铁量的变化。可以看到，在含铁量为 0.6~0.8 范围内， $R_{1-x}Fe_x$ （R 为稀土元素）非晶态合金的居里温度低于同样成分的晶态合金。但是，稀土 - 钴非晶态合金薄膜的居里温度常常高于相同成分的晶态合金，例如晶态 $GdCo_2$ ， $TbCo_2$ 合金的居里温度分别为 404K 和 238K，而同样成分的非晶态合金的居里温度却分别为 550K 和 $> 600\text{K}$ 。这一行为正好和稀土 - 铁合金的行为相反。通常， $GdFe_2$ 和 $TbFe_2$ 晶态合金的居里温度分别高达 796K 和 704K，而同一成分的非晶态合金却只有 490K 和 390K。

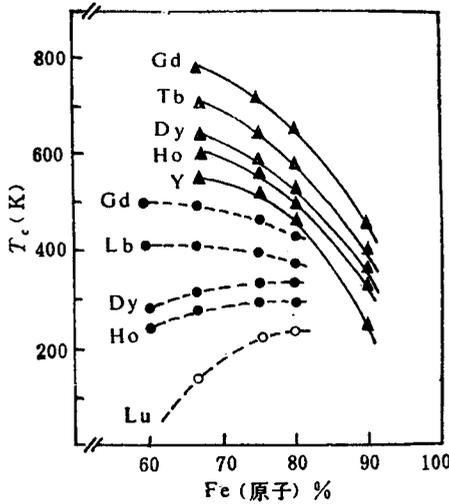


图 3-6-11 晶态 (实线) 和非晶态 (虚线) 的 $R_{1-x}Fe_x$ 合金的居里温度随含铁量的变化

●非晶态；▲晶态

实验发现，所有的稀土-过渡族非晶态合金都具有宏观的单轴各向异性，易磁化方向可以位于薄膜平面内，也可垂直于薄膜平面，还可和膜面成某一角度。一般来说，在这类非晶态薄膜中，单轴各向异性常数约为 $10^4 J/m^3$ 的数量级。形成这种宏观单轴各向异性的原因很多，例如应力-磁致伸缩耦合效应，过渡金属-过渡金属原子对的方向有序，以及合金成分、密度存在涨落导致的各向异性微结构（如柱状结构）的出现等等，都可能是产生单轴各向异性的原因。在各种各向异性中，人们对稀土-过渡族非晶态合金中出现的垂直膜面各向异性最感兴趣。因为具有这种各向异性的薄膜可用于磁泡存贮器或磁光存贮器，有可能实现高密度磁记录。出现垂直膜面各向异性的条件是其必须克服薄膜形状各向异性（沿厚度方向的退磁场）的影响，即 $K_u \gg 2\pi M_s^2$ 。

稀土-过渡族非晶态合金薄膜的矫顽力，强烈地依赖于薄膜的制备条件和退火条件。在合金的补偿温度附近，由于饱和磁化强度 M_s 趋于零，各向异性常数 K_u 为有限值，因此由关系式

$$H_c \propto \frac{K_u}{\mu_0 M_s}$$

可知，这时矫顽力将出现极大值。图 3-6-12 是 $Gd_{21.8}Co_{78.2}$ 非晶态合金薄膜，在补偿温度 ($\approx 18^\circ C$) 附近矫顽力的变化曲线。

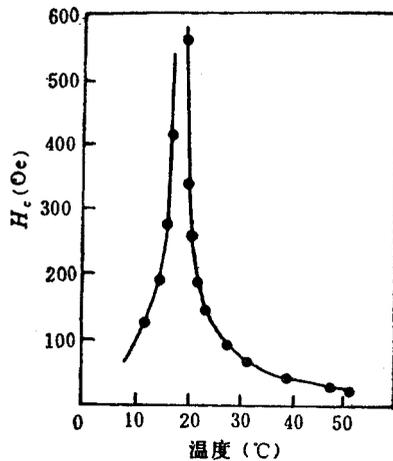


图 3-6-12 含钴量为 78.2 (原子)% 的溅射非晶态 Gd-Co 薄膜的矫顽力在补偿温度 ($T_{comp} = 18^\circ C$) 附近的变化

有关稀土-过渡族非晶态合金薄膜的磁致伸缩报导较少。表 3-6-4 列举了某些用溅射法制备的稀土-过渡族非晶态合金薄膜的饱和磁致伸缩系数 λ_s 值，同时还列举了 R-Fe₂ 晶态合金溅射膜的饱和磁致伸缩系数 λ_s 值。表中非晶态合金中的含铁量略多于晶态的 R-Fe₂ 合金。可以看出，R-Fe 非晶态合金溅射膜的 λ_s 和晶态合金溅射膜相比都很小。

表 3-6-4 溅射非晶态和晶态 R-Fe 合金的饱和磁致伸缩系数

| 合金 | $\lambda_s (\times 10^{-6})$ | |
|-------|------------------------------|---------------------|
| | 非晶态* | 晶态 RFe ₂ |
| Gd-Fe | 15.5 | — |
| Tb-Fe | 2 | 1751 |
| DY-Fe | 10 | 433 |
| Ho-Fe | 15 | — |
| Y-Fe | 1.2 | 1.7 |

* 非晶试样中含铁量比晶态试样稍多。

特殊性能软磁铁氧体材料

第一节 特高频软磁铁氧体材料

尖晶石软磁铁氧体的最高应用频率受自然共振的限制，其关系由斯诺克公式：

$$(\mu_i - 1) f_r = \frac{1}{3\pi} \gamma M_s$$

决定，故最高应用频率仅数百兆赫，限制了软磁向超高频方向发展，1956年出现了平面型六角晶系软磁铁氧体（称为 Ferroxlana），它存在两种磁晶各向异性场 H_ϕ 和 H_θ ，使应用频率提高到 2000MHz，与超高频段直接相连。下面将讨论其性能及特殊工艺。

一、自然共振频率 f_r 与磁导率 μ_i

平面型六角晶系铁氧体中磁晶各向异性等效磁场的方向，是在从优平面中的一个从优方向上，如图 3-7-1 所示的 x 方向。但在平面内 M_s 偏离这个从优方向与偏离这个从优平面所需要的能量相差很大，故分别用两个不同

的各向异性等效磁场来表示。我们用 H_φ 表示 M_s 在从优平面 (x_y 平面) 转动所需克服的磁晶各向异性场, 用 H_θ 表示 M_s 离开从优平面所需克服的磁晶各向异性场。

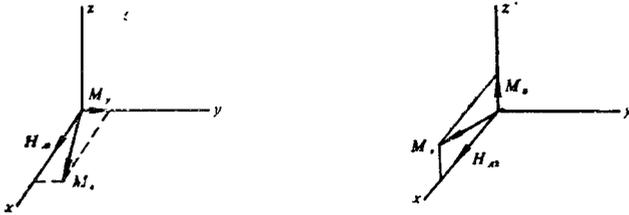


图 3-7-1 平面型六角晶系铁氧体的磁晶各向异性示意图

我们知道, 在恒磁场 H 的作用下, 磁矩 M_s 的运动方程为;

$$\frac{-dM_s}{dt} = \gamma (M_s \times H) \quad (3-7-1)$$

写成分量形式为:

$$\begin{cases} -\dot{M}_z = \gamma M_y H_\varphi & (3-7-2a) \\ -\dot{M}_y = \gamma M_z H_\theta & (3-7-2b) \end{cases}$$

将式 (3-7-2a) 微分代入式 (3-7-2b) 得:

$$\gamma^2 H_\varphi H_\theta M_z + \ddot{M}_z = 0 \quad (3-7-3)$$

设 M_z 对时间的变化为正弦变化, 即 $\dot{M}_z = -\omega_\gamma^2 M_z$ 代入式 (3-7-3) 得:

$$\omega_\gamma = \gamma \sqrt{H_\varphi \cdot H_\theta} \quad (3-7-4a)$$

或

$$f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_\varphi \cdot H_\theta} \quad (3-7-4b)$$

式 (3-7-4b) 说明自然共振频率 f_r 与各向异性场 H_φ 和 H_θ 的几何平均值成正比。一般 H_φ 的大小与尖晶石铁氧体的 H_K 相近, 而 $H_\theta \approx 8 \times 10^5 \text{ A/m}$ 比 H_φ 大两个数量级, 因此, 平面型六角晶系铁氧化的自然共振频率比尖晶石铁氧体高一个数量多, 这就是它作为特高频软磁材料的依据。

现在我们来讨论从优平面材料的起始磁导率 μ_i 。如将磁场加在单晶体的不同方向上, 则测得的磁化系数将随取向不同而异。仍如图 3-7-1 所示,

磁矩 M_s 位于从优方向 x ，当磁场 H 加在 x 、 y 、 z 方向时，相应于 x 、 y 、 z 方向的磁化系数为：

$$\begin{cases} \chi_{xx} = 0 \\ \chi_{yy} = \frac{M_s}{H_\varphi} \\ \chi_{zz} = \frac{M_s}{H_\theta} \end{cases} \quad (3-7-5)$$

上式的磁化系数是假定磁化主要由畴转过程决定（与实际相符）。对于混乱取向的多晶材料，若不考虑晶粒间的磁相互作用，合成的磁化系数可表示为（各向同性材料）：

$$\chi = \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{H_\varphi} + \frac{M_s}{H_\theta} \right) \quad (3-7-6)$$

由于 $H_\theta \gg H_\varphi$ ，故

$$\chi \approx \frac{1}{3} \frac{M_s}{H_\varphi} \quad (3-7-7)$$

对于各向异性材料〔见图 3-7-2 (b) 中的叶状组织〕，由于没有 z 方向的从优平面分布，故没有 χ_{zz} 。

$$\chi_{\text{各向异性}} = \frac{1}{2} \left(\frac{M_s}{H_\varphi} + 0 \right) = \frac{1}{2} \frac{M_s}{H_\varphi} \quad (3-7-8)$$

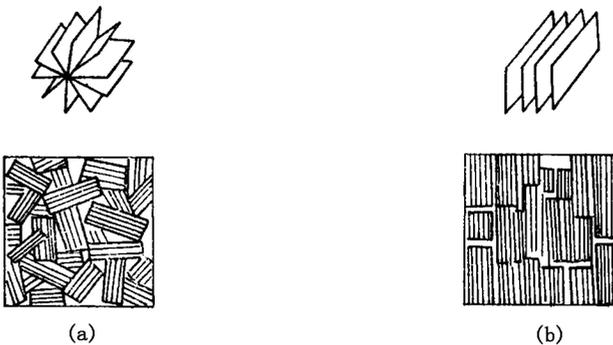


图 3-7-2 Ferroplana 各向异性晶粒组织示意图

(a) 扇状组织；(b) 叶状组织

式 (3-7-8) 与式 (3-7-7) 相比，各向异性的磁化系数提高了

50%。但实验表明 μ_i 值的增加尚不止 50%。例如 $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$ 的 μ_i 由 22 → 55, 增加 150%。这是由各向同性材料的内退磁因素造成的。我们知道: 所有铁氧体材料均有气孔退磁 (即内退磁) 作用, 使 μ_i 下降。对各向同性材料, 即使密度很高, 但由于 H 与六角晶轴相重的晶粒具有很低的 μ_i 值 (H_0 太大), 约为 1.3, 也与气孔 $\mu_i = 1$ 差不多, 即相当于占有 30% 左右的气孔率, 对各向异性材料, 已无这种排列的晶粒, 因此的退磁大大减小, μ_i 大大增加, 故各向异性材料的 μ_i 比各向同性的 μ_i 高得多。

因 $\mu_i = 1 + \chi_i$, 对多晶 Ferroplana 材料, 有

$$(\mu_i - 1) f_r = \frac{1}{6\pi} M_s \sqrt{\frac{H_\varphi}{H_0} + \frac{H_0}{H_\varphi}} \quad (3-7-9a)$$

由于 $H_0 \gg H_\varphi$, 故

$$(\mu_i - 1) f_r \approx \frac{1}{6\pi} \gamma M_s \sqrt{\frac{H_0}{H_\varphi}} \quad (3-7-9b)$$

对各向异性材料, 由式 (3-7-7) 与 (3-7-8) 相比较可知, 磁化系数只应差 1.5 倍, 因此 H_φ 的相对变化为:

$$\frac{\chi_{\text{各向异性}}}{\chi_{\text{各向同性}}} = \frac{(H_\varphi)_{\text{各向同性}}}{(H_\varphi)_{\text{各向异性}}} = 1.5$$

又根据 $f_r = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_\varphi \cdot H_0}$ 的关系, 当 H_0 不变时:

$$\frac{(f_r)_{\text{各向异性}}}{(f_r)_{\text{各向同性}}} = \sqrt{\frac{(H_\varphi)_{\text{各向异性}}}{(H_\varphi)_{\text{各向同性}}}} = \sqrt{\frac{\chi_{\text{各向同性}}}{\chi_{\text{各向异性}}}} = \sqrt{\frac{1}{1.5}} \approx 0.816$$

对 $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$, 这个数据与实验曲线相符。但应注意: 这是在 χ 两不相同的情况下得出的结论。

综合上述, 由于 H_φ 与尖晶石铁氧体的 H_K 有相同的数量级, 而 M_s 基本相当 (同数量级), 故平面型六角晶系材料亦具有较高的磁导率, 特别是各向异性材料可具有更高的 μ_i 值; 但两者 (尖晶石与平面型六角晶系) 的自然共振频率却相差很大, 平面型六角晶系铁氧体比尖晶石铁氧体 (在同 μ_i 值条件下) 的 f_r 要高得多, 如表 3-7-1 所示。

表 3-7-1 Co_2Z 、 Mg_2Z 与 NiFe_2O_4 的性能比较 (同性)

| 材 料 | μ_i | $M_s (20^\circ\text{C})$ (A/m) | H_ϕ (A/m) | H_0 (A/m) | f_r (计算) (MHz) | f_r (实验) (MHz) |
|---|---------|-----------------------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{Co}_2\text{Z} = \text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ | 8 | 215×10^3 | 8×10^3 | 8.8×10^5 | 3700 | 2500 |
| $\text{Mg}_2\text{Y} = \text{BaMg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ | 10 | 716×10^2 | 2×10^3 | 9.5×10^5 | 2100 | 1000 |
| NiFe_2O_4 | 13 | 1960×10^3 | -5.2×10^3 | — | 400 | 250 |

二、各向异性平面型六角晶系铁氧体的工艺措施与性能

由上述已知：各向异性材料（即将多晶的各晶粒排列整齐，使它们的 c 轴同向）在从优平面内磁化时，其磁导率 μ_i 必然提高，因此应作成各向异性材料。

平面型六角晶系铁氧体的晶粒是扁平的片状，短轴为六角晶轴（ c 轴），片状面即从优平面，如图 3-7-2 所示。其中（a）为扇状组织，（b）为叶状组织。虽然图示的两种排列均可使磁化方向完全位于从优平面内，但叶状组织在烧结中可使组织更加整齐，因此 μ_i 值更高。

各向异性 Ferroplana 材料的晶粒取向工艺，是将预烧后的各向同性材料经球磨后，在一固定方向的强外磁场下成型。由于此材料具有一个从优平面，而不是一个从优方向，因此这种工艺只能排列成扇状组织。如果想把它排列成叶状组织，则需要在成型时加一平面旋转磁场，这种磁场可由一个旋转的磁铁产生（也可采用固定磁场旋转模具来产生），如图 3-7-3 所示。

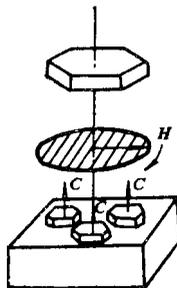
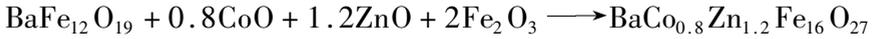


图 3-7-3 旋转磁场晶粒排成叶状组织

另一种方法是将各向同性钡铁氧体粉末与比例适当的 CoO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 混合后在磁场中成型。虽在成型时排列整齐的是从优方方向的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，但它经烧结与 CoO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 起如下的化学反应后，便生成各向异性的 Ferroplana 材料：



即 W 型平面型六角晶系铁氧体，简称为 $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{W}$ 。

为表示各向异性晶粒的取向程度，特定义取向度：

$$f = \frac{\text{难磁化方向磁化能密度} - \text{从优平面磁化能密度 (各向异性材料)}}{\text{难磁化方向磁化能密度} - \text{从优平面磁化能密度 (单晶)}}$$

对于特殊处理的材料， f 可达 90%。图 3-7-4 表示 Co_2Z 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$ 铁氧体的 μ_i 值与晶粒取向度 f 的关系。

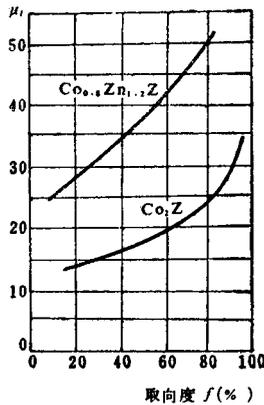


图 3-7-4 Co_2Z 与 $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$ 的 μ_i 与取向度 f 的关系

目前，平面型六角晶系铁氧体材料主要包括含 Co 的 Z 型、Y 型和 W 型结构，其中般化学式为： $n\text{MeO} \cdot m\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其中 Me 代表二价 Co、Ni、Mg、Zn、Cu 等离子。用 Ba、Fe、Me 的氧化物或酸盐以定比配料，采用一般陶瓷工艺，便能制得各向同性材料。采用磁场成型，便可制得各向异性材料。表 3-7-2 表示旋转磁场对提高 Co_2Z 性能的影响。

Co_2Z 类材料，在 500MHz 使用时， $\mu \approx 20$ ， $Q \approx 40$ ；加 μ_i 为 10 左右，则 Q 还可高些。这类材料常掺加少量 Ir、Pr、 Bi_2O_3 及 Cu、Zn 等；如在更高

频率（例如 2000 MHz）下使用，则需要掺加少量 Y_2O_3 。

表 3-7-2 旋转磁场对提高 Co_2Z 性能的影响

| 频率 (MHz) | μ_i | | $\tan\delta$ | | μQ | |
|----------|---------|-----|--------------|-------|---------|-----|
| | 未加 | 加 | 未加 | 加 | 未加 | 加 |
| 800 | 4.8 | 7.0 | 0.042 | 0.029 | 115 | 241 |
| 1000 | 5.0 | 7.2 | 0.04 | 0.049 | 125 | 147 |
| 1500 | 5.1 | 7.3 | 0.059 | 0.055 | 87 | 133 |
| 2000 | 5.6 | 8.4 | 0.072 | 0.095 | 78 | 88 |

平面型六角晶系铁氧体材料主要用于扫频仪的电扫描磁芯和彩色电视的宽带变压器，也可用于微波天线。

第二节 电波吸收材料

软磁铁氧体材料已用作高频至微波段的电波吸收材料，它比其它介质的吸收材料具有频率高、频带宽、涂层薄等优点。作为电波吸收材料，要求表面反射小，且其介质能吸收足够的电磁能量。从传输特性来看，要求入射波的空间特性阻抗与吸收体的输入阻抗相匹配。入射波在介质内部穿透，由于介质时损耗将使电磁能量转化为热能。铁氧体用作吸收材料时，从吸收原理上讲主要是依靠 μ'' 和 ϵ'' 的损耗来吸收电磁能量。下面简述一下与电磁波相互作用的吸收原理。

一、铁氧体吸收壁原理

铁氧体吸收壁是利用自然共振吸收特性，在阻抗匹配条件下，达到接近于无反射地吸收电磁波。在此条件下，如图 3-7-5 所示，将厚度为 t （与波长相比很薄）的均匀铁氧体板粘附在金属板上。铁氧体的复数磁导率和复数介电常数分别为：

$$\tilde{\mu} = \mu_0 (\mu' - j\mu'') \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon_0 (\epsilon' - j\epsilon'')$$

且

$$\tan\delta_\mu = \frac{\mu''}{\mu'} \quad \tan\delta_\epsilon = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

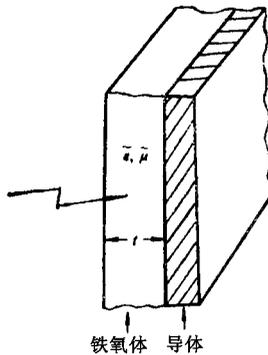


图 3-7-5 单层电波吸收壁

常用来描述材料特性的另一参数是复波数：

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\tilde{\mu}\tilde{\epsilon}} = |k| \exp\left[-\frac{i(\delta_\epsilon + \delta_\mu)}{2}\right] = k' - jk''$$

式中 c 为光速， ω 为角频率。

则

$$k' = \frac{P\omega}{c} \sqrt{\epsilon'\mu'} \sqrt{\frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 + \tan^2\theta})}$$

$$k'' = \frac{P\omega}{c} \sqrt{\epsilon''\mu''} \sqrt{\frac{1}{2} (-1 + \sqrt{1 + \tan^2\theta})}$$

其中 $\theta = \delta_\epsilon + \delta_\mu$ ； $P = \left[\frac{(1 + \tan^2\delta_\epsilon)(1 + \tan^2\delta_\mu)}{1 + \tan^2\theta}\right]^{1/4}$ 。

电磁波的电场分是 $E_x = E_x \exp(-jkz) = E_m \exp(-k''z) \cdot \exp(-jk'z)$ ，可见电场的振幅是以 $\exp(-k''z)$ 的因子随 z 的增大而减小，因此 k'' 是说明每单位距离衰减程度的常数，称为电磁波的衰减常数。

材料界面的复反射系数 \tilde{R} ：

当电场在入射平面内（平行极化）时

$$\tilde{R}_\parallel = \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}\tilde{\mu}} - \sin^2\theta - \tilde{\epsilon}\cos\theta}{\sqrt{\tilde{\epsilon}\tilde{\mu}} - \sin^2\theta + \tilde{\epsilon}\cos\theta}$$

当电场垂直于入射平面（垂直极化）时

$$\tilde{R}_{\perp} = \frac{\tilde{\mu} \cos \theta - \sqrt{\tilde{\mu} \tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta}}{\tilde{\mu} \cos \theta + \sqrt{\tilde{\mu} \tilde{\epsilon} - \sin^2 \theta}}$$

电磁波垂直入射时， $\theta = 0$

$$\tilde{R} = \frac{\sqrt{\tilde{\mu}} - \sqrt{\tilde{\epsilon}}}{\sqrt{\tilde{\mu}} + \sqrt{\tilde{\epsilon}}}$$

令

$$\tilde{R} = 0$$

则

$$\sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\tilde{\epsilon}}} = 1$$

这就是波阻抗匹配的条件。如果铁氧体材料在该频段具有足够大的 μ'' 和 ϵ'' ，使 k'' 足够大，当波从材料表面进入，经过距离 t 的衰减，到达导体表面时已被衰减完，因而也就没有能量再反射回来。只要以上的条件能在宽频带内得到满足，就能获得宽带的吸收材料。因此问题的关键是寻找和控制材料的 $\tilde{\mu} = \tilde{\epsilon}$ （宽频带范围内）。

由于 $\tilde{\mu}$ 、 $\tilde{\epsilon}$ 都是频率的函数，并受各种因素的影响，要在宽频带范围内控制住 $\tilde{\mu} = \tilde{\epsilon}$ 是非常困难的，故需要在材料和材料与电磁波相互作用的机理上进行研究。

另一种实现吸收掉电磁波能量的原理是：假如波进入材料而到达导体表面没有被完全衰减掉，则有反射存在。这时，我们可采用输入阻抗的匹配条件（这是现实铁氧体的实际情况）。

当波长为 λ 的平面电磁波垂直入射时，其自由空间的相位常数为 $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，入射波的空间特性阻抗为 Z_0 ，则铁氧体吸收体的输入阻抗 Z 及归一化输入阻抗 Z_a 可由奥线公式求得：

$$Z_a = \frac{Z}{Z_0} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} = \sqrt{\frac{\tilde{\mu}}{\tilde{\epsilon}}} \tanh \left(j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\tilde{\mu} \tilde{\epsilon}} t \right) \quad (3-7-10a)$$

反射系数

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{Z_a - 1}{Z_a + 1} \quad (3-7-10b)$$

如果完全吸收， $\Gamma = 0$ ，则必须 $Z_a = 1$ 。当满足 $\left| j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu\epsilon} t \right| \ll 1$ 时，则有

$$\tanh \left(j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu\epsilon} t \right) = j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu\epsilon} t \quad (3-7-11)$$

归一化输入阻抗可近似表示为：

$$Z_a = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} j \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu\epsilon} t = j \tilde{\mu} \frac{2\pi}{\lambda} t$$

$$j(\mu' - j\mu'') \frac{2\pi}{\lambda} t = (j\mu' + \mu'') \frac{2\pi}{\lambda} t = j\mu' \frac{2\pi}{\lambda} t + \mu'' \frac{2\pi}{\lambda} t = 1 \quad (3-7-12)$$

所以对铁氧体的匹配条件为

$$\left. \begin{aligned} \mu' &= 0 \\ \mu'' &= \frac{\lambda}{2\pi t} \end{aligned} \right\} \quad (3-7-13)$$

以后我们将会看到，由于吸收壁厚度 t 不随工作频率而变化，所以匹配条件所要求的 μ' 、 μ'' 在如图 3-7-6 所示的磁谱曲线中，只有工作频率高于材料的某一频率 f_m ，式 (3-7-13) 就近似满足。对于某一特定的铁氧体材料。当电磁波工作频率 f 达到某一频率 f_m 后，电磁波会被材料无反射地全部吸收，此条件下的 f_m 和相应的吸收材料厚度 t_m 分别称为匹配频率和匹配厚度。这是电波吸收的两个重要参数，下面讨论它们的确定方法。

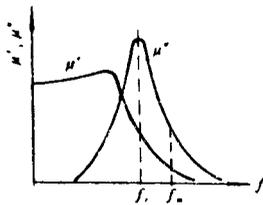


图 3-7-6 铁氧体磁谱与匹配频率条件

二、匹配频率与匹配厚度的确定方法

内藤对不同起始磁导率 μ_1 的一系列烧结铁氧体和橡胶铁氧体（铁氧体粉与橡胶混合）进行了测试，（测试装置如图 3-7-7 所示），结果找出了这

些材料的 μ_i 与 f_m 的关系，如图 3-7-8 所示。他还对烧结铁氧体进行了数学模拟，其结果为：

- 当 $\mu_i < 50$ 时， $\mu_i f_m = 2 \times 10^3 \text{ MHz}$ ；
- 当 $50 < \mu_i < 200$ 时， $\mu_i f_m = 8.4 \times 10^3 \text{ MHz}$ ；
- 当 $\mu_i > 200$ 时， $\mu_i f_m = 1.5 \times 10^5 \text{ MHz}$ 。

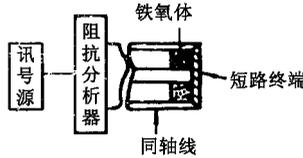


图 3-7-7 确定材料 μ_i 与 f_m 关系的测试装置

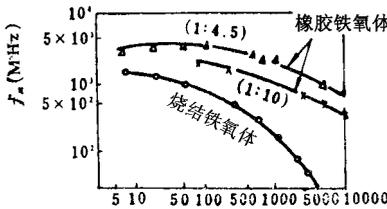


图 3-7-8 铁氧体吸收壁的匹配频率 f_m 与起终磁导率 μ_i 的关系

上述 $\mu_i f_m$ 关系与斯诺克公式 $(\mu_i - 1) f_r = (1/3\pi) \gamma M_s$ 在定性趋势上相符，即 μ_i 上升，则 f_m 下降。从图 3-7-6 也可看出，它们 (f_m 与 f_r) 间存在着内在联系。

应该指出：作为吸收材料，橡胶铁氧体的作用与烧结铁氧体类似，只是其有效磁导率应变成：

$$\mu_e^{(V_1 + V_2)} = \mu_1^{V_1} \cdot \mu_2^{V_2} \quad (3-7-14)$$

式中， μ_1 、 V_1 分别为橡胶的磁导率与体积， μ_2 、 V_2 分别为铁氧体的磁导率与体积。显然， $\mu_1 = 1$ ，如 $V_1 = V_2$ ，则

$$\mu_e = \sqrt{\mu_2} \quad (3-7-15)$$

因此，橡胶铁氧体相当于使 μ_i 下降，从而提高工作频率（即匹配频率 f_m ）。

要使空间电磁波能量全部被吸收壁吸收，当 $\mu_i f_m$ 确定后，所用材料还

必须有一个合适的匹配厚度 t_m 。实验证明：铁氧体材料在几十兆赫到几千兆赫的工作频率范围内，吸收体的厚度与频率的关系不明显，约为 6 ~ 10mm。如用平面型六角晶系铁氧体，其吸收壁的厚度可更薄些，约为 2 ~ 5mm，如图 3-7-9 所示。

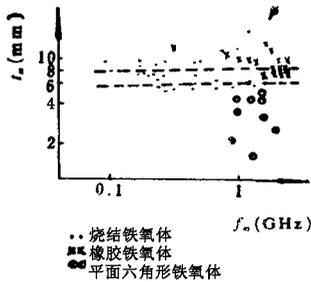


图 3-7-9 电波吸收体的 t_m 与 f_m 的关系

从理论上分析匹配厚度 t_m 与 f_m 的关系时，由复数磁导率的弛豫机制可得：

$$\mu'' = \frac{\mu_i \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} = \frac{\mu_i \frac{\omega}{\omega_c}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2} \quad (3-7-16)$$

当 $\omega \gg \omega_c$ 时
$$\mu'' \approx \mu_i \frac{\omega_c}{\omega} = \frac{2\pi\mu_i f_c}{\omega}$$

令 $\mu_i f_c = s_0$ (材料参数)，则

$$\mu'' = \frac{2\pi s_0}{\omega} = \frac{s_0}{f} \quad (3-7-17)$$

并利用电磁波在自由空间传播的公式：

$$K_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3-7-18)$$

其中 c 为光速， λ 为自由空间波长， K_0 为自由空间波数。

将式 (3-7-17) 及 (3-7-18) 代入式 (3-7-13)，得：

$$t_m = \frac{c}{2\pi s_0} \quad (3-7-19)$$

由上式可知：当 f_m 高于 f_r 时， μ'' 工作在随频率上升而下降的范围内，

吸收体的匹配厚度 t_m 与匹配频率无关，而仅与材料参数 $s_0 = \mu_i f_c$ 有关。 t_m 与 s_0 的实验结果如图 3-7-10 所示。

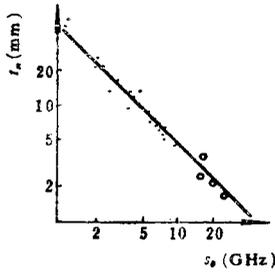


图 3-7-10 电波吸收体的 t_m 与 s_0 的关系

三、电波吸收体材料与工艺特性

目前电波吸收体材料遍及铁氧体软磁材料，如 $MnZn$ 、 $NiCuZn$ 、 $MgCuZn$ 、 $NiMgZn$ 以及平面型六角晶系软磁铁氧体材料，其 μ_i 在 $7 \sim 10^4$ 之间变化，频率由几十兆赫直微波频段 (10^4 MHz)，厚在体积为 60~80% 的铁氧体粉末中加入 20~40% 的橡胶，混合均匀后压成一定厚度的各种形状，以适应不同应用场合的需要。

电波吸收体材料要求满足 $\mu' \approx 0$ ， $\mu'' \gg 1$ 的条件，要在应用频率 μ'' 大，即此时材料的损耗大，因此烧结温度应该选在 μQ 积下降的高温区域。实践证明：在此区域烧结的铁氧体，其 f_m 、 t_m 几乎等于常数，说明烧结特性好。

电波吸收体材料主要用于：①电波暗室的吸收壁，这对研究无线电天线、电视和宇宙通讯甚为重要；②抛物面形雷达天线开口周壁的吸收材料，可使增益提高 10dB，并大减少无线电杂波的干扰，提高测向准确性；③在微波系统中广泛用作匹配负载；④由于电波集中，可用于微波加热；⑤作为建筑物及各种目标的涂料，防止被雷达发现。消除建筑物对电视接收机造成的重影。⑥涂敷于军用飞机表面，避开雷达的侦察，即所谓的“隐身技术”。

软磁合金产品及其质量标准解析

第一节 铁 - 镍合金 (坡莫合金)

磁性铁 - 镍合金一般称为坡莫合金。原来的 Permalloy 是某些镍 - 铁合金的注册商标, 但它现在已成为一般术语。在工业上有三个主要的 Fe - Ni 成分。

(1) 78% 镍的坡莫合金。78% 镍的坡莫合金如此重要的原因是磁致伸缩和磁晶各向异性两条线在这个成分附近都通过零。这些合金用于需要最高初始磁导率的应用场合。

(2) 65% 镍的坡莫合金 (例如 A 合金, 1040 合金)。65% 镍的坡莫合金对磁场退火显示强的响应同时保持 $K_1 \approx 0$ 。

(3) 50% 镍的坡莫合金 (例如, Deltamax)。50% 镍的坡莫合金的重要性是高磁通密度 ($B_s = 1.6T$), 以及它们对磁场热处理高的响应性, 给出很好的矩形磁滞回线。

所有 Curie 温度超过 400°C 的面心立方铁 - 镍合金能很好地适应磁场热处理, 因此能得到具有形状变化的 B - H 磁滞回线。图 3 - 8 - 1 概括了 35% ~ 100% 镍含量整个面心立方相的重要参数随成分的变化。Ni₃Fe 金属间化

合物附近的有序化反应是重要的，这是因为它有强的感生单轴各向异性 K_u 来平衡晶体各向异性。

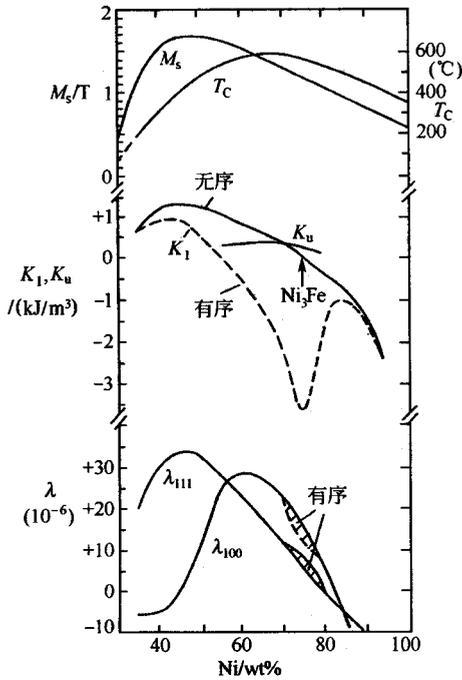


图 3-8-1 面心立方 FeNi 合金饱和磁化强度、Curie 温度、磁晶各向异性和磁致伸缩常数与镍含量的变化关系 [成分黑体上的坐标的标记表示技术上重要合金范围。450℃热处理后测定 K_u 值]

坡莫合金具有很好的延展性，能轧成 $2.5\mu\text{m}$ (0.1 密耳) 薄板或者制成直径小于 $10\mu\text{m}$ 的细丝。

二、78% 镍的坡莫合金

磁导率模型总是预言 μ 正比于 M_s^2/K_{eff} ，这里 K_{eff} 包含了各种各向异性的起源。

热弹性各向异性很少超过 10^2J/m^3 。如果 T_c 是在能察觉扩散发生的温度以下，那么它不是一个因素（例如在约 70% 镍附近远离 T_c 峰的 FeNi 合

金)。60%镍的坡莫合金滑移感生各向异性高达 10^4 J/m^3 ，它通过退火处理消除。可通过低 T_C 成分在 T_C 以上退火，并以足够高的速度冷却，没有充分的时间在 T_C 以下生长热磁各向异性，使上述两种各向异性源得以清除，剩余的各向异性可通过寻找 K_1 和 $\lambda \approx 0$ 来消除。

因为 K_1 比 λ_{100} 更能通过退火来改变，所以通常是选择 $\lambda_s = 0$ 的成分，然后尽可能在 $K_1 = 0$ 处退火。如果选择成分 $\lambda_{100} = 0$ ，那么稍微有点正值的 K_1 优于有点负值的 K_1 ，因为易各向异性方向将是一个零磁致伸缩方向。相反，如果 $\lambda_{111} = 0$ ，那么稍微有点负值的 K_1 优于有点正值的 K_1 。

从图 3-8-1 可以清晰地看出在 Fe-Ni 合金中， λ_s 和 K_1 是不能同时精确到零，对于 $\lambda_s = 0$ ，如果不能发现 $K_1 = 0$ 的成分，那么应设计热处理工艺将 K_1 减至最小。Pfeifer, English 和 Chin 在 Fe-Ni-Mo 合金感兴趣的范围内绘制了成分和热处理的作用关系。他们的研究结果被概括在图 3-8-2。

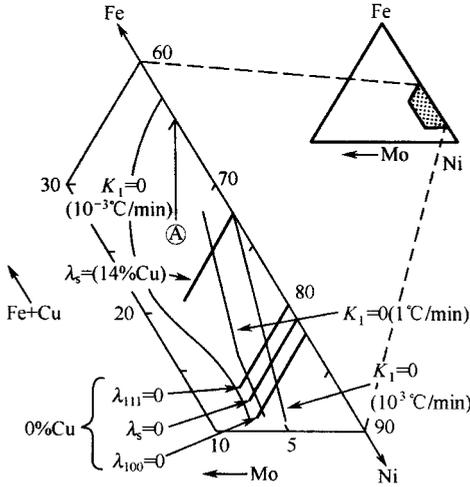


图 3-8-2 表示零磁致伸缩（黑体）线和零各向异性线（阴影），伪三元（Fe+Cu）-Ni-Mo 相图的局部

λ 和 K 值相对于各条线的右侧是负的。 $\lambda_s = 0$ 线主要取决于镍含量而不是取决于（Fe+Cu）-Ni-Mo 合金的其余组成。A 线规定了 65% 镍坡莫合金的组成，它对于磁场退火是非常敏感的。K 线和 λ 线交点的下方和 A 线向右是 1040 合金的成分。

不同的零各向异性线的冷却速度区分了无序结构（淬火）和有序结构（缓冷）

这里 λ_s 是多晶平均磁致伸缩，在 $\lambda_s = 0$ 成分范围内，二元无序 Fe - Ni 合金 $K_1 < 0$ ，有序化（低于 500℃）扩大了 $K_1 < 0$ 的磁场。较低的冷却速率（ 10^{-3} K/s）形成了强烈的有序化，Cu 和/或 Mo 元素的加入抑制了有序化，有序化也能增加高达 6% 的 M_s 。通过合适的合金元素特别是 Mo、Cu 和/或 Cr 元素的加入以及严格的热处理，在个别成分能得到零丸，和零 K_{eff} 。加入 Mo 元素也增加了 Fe - Ni 合金的电阻率。

用 14% Cu 取代 Fe，改变 $\lambda_s = 0$ 的成分从 81% 到 72% 镍。加入 Cu 和 Mo 有助于抑制 M_s 和 T_C ，因为通过 Cu 和 Mo 减少了空的 d 态数目以及通过 Mo 增大了 d 能带的宽度 [减小态密度 (DOS)]

$\lambda_s = 0$ 和 $K_1 = 0$ 线相交能使磁导率在 $10^5 \sim 10^6 \mu_0$ 范围内。

图 3-8-3 显示了不同厚度的 4 ~ 9 Mo 坡莫合金频率和磁导率的关系。涡流损失减少了磁导率，较薄的样品能抑制涡流损失。不可能无限制的减少坡莫合金的厚度而不造成厚度误差达到不可接受的程度 [非晶磁带的厚度能减少到约 $12 \mu\text{m}$] 较好质量 $3 \mu\text{m}$ 厚的实验样品由真空熔融旋转得到， $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 的坡莫合金或非晶态金属的薄片能用于 10 MHz 频率的场合。

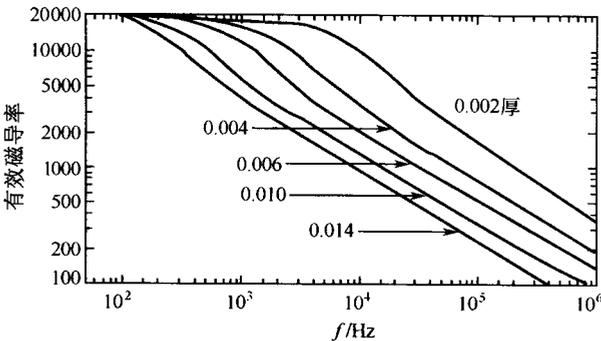


图 3-8-3 以英寸标记不同厚度 4 ~ 79 Mo 坡莫合金薄片的频率与磁导率关系

二、其他坡莫合金

在一些情况下，希望有高的剩磁比 B_r/B_s 和高的最大磁导率，并具有很

好的磁滞回线矩形度。首先只有当样品存在一个闭合的磁通轨迹才能得到这些性能，其次矩形磁滞回线在外磁场方向上需要一个主要的易各向异性轴。如果 $K_1 \neq 0$ ，各向异性可通过结晶学（织构）应力感生各向异性或热磁感生各向异性完成。

特别适合热处理的（例如， $T_c > 500^\circ\text{C}$ 和 K_1 或 λ 是小的）两种类型坡莫合金是 65% 镍的坡莫合金（图 3-8-2 的 A 合金）和 50% 镍的坡莫合金（Deltamax）。

在一些需要一个不变磁导率的应用场合（例如加感线圈或脉冲变压器），希望有一个切变形的 B-H 磁滞回线，这可通过一些措施完成，包括结晶学织构或横向磁场感应各向异性，感生一个垂直于工作磁场方向的易轴，或者用粉体材料使静磁能切变磁滞回线。

当 B-H 磁滞回线由成核限制，并且这个成核场超过畴壁迁移场，就形成了一个高矩形度的磁滞回线。这种现象能在晶态或非晶态丝中观察到，并适用于磁开关、传感器或谐波振荡。

三、零磁致伸缩组成

$\lambda = 0$ 的发生主要是一个成分函数，不像 $K_1 = 0$ ，它还取决于通过热处理的化学有序度。有希望用一个基于成分参数的模型来描述 $\lambda = 0$ 线的趋势，而这种希望应该是可能的。早期做这些工作是凭大量经验。他们在三元相图中连接零各向异性和零磁致伸缩的 Ni-Fe 和 Ni-M（M = 非磁性金属）二元成分，除观察外这种选择是没有物理基础的。

另一方面，Ashworth 等人和 Berger 在一系列文章中阐述了在合金 d 能带中当有效轨道角动量在 E_F 处消失时， $\lambda = 0$ 。这个奇异点， $L_z = 0$ ，在强磁性材料（不存在大量的自旋空穴）的分裂能带模型中能被确定，在 d 能带已占时 E_F 位于两个少半自旋亚能带之间。当 E_F 位于这种“裂口”处， $L_z = 0$ ；而磁矩仍然存在，因为 E_F 上方有少半自旋 d 态的空位。这个分裂能带模型适用于任何两个或更多的 $\Delta Z \geq 2$ 过渡金属的合金。

$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 合金， $L_z = 0$ 的条件是相同的

$$n_h = n_{states} \quad (3-8-1)$$

这里 n_h 是合金中空穴的数目； n_{states} 是低 Z (较高能量) 少半态的数目。显然， n_h 由 $10 - n_{3d}$ 给出，这里 n_{3d} 是 $3d$ 电子数。低 Z 原子少半态数是低 Z 原子浓度的 5 倍。 n_h 和 n_{states} 都仅仅是成分的函数。对于 $Fe_{1-x}Ni_x$ 合金，这方程满足于 $x = 78.6\%$ 的坡莫合金的成分。这模型现在应用于图 3-8-2 标绘的 $\lambda_s = 0$ 的 $Fe-Ni-Mo$ 三元系合金。

在三元系 $Fe_{1-x-y}Ni_xMo_y$ 合金中 (图 3-8-4 的能带模型，图上分别标出了自旋向上和自旋向下的态。Fermi 能级以上的态是未占的。表示两种可能的模型：一是顺磁性 Mo 的 d 能带模型，另一是交换-分裂 Mo 的 d 能带模型。)，每个 Mo 原子 ($4s^13d^5$) 贡献 5 个空穴 n_h ：

$$n_h = 2.8(1-x-y) + 0.6x + 5y$$

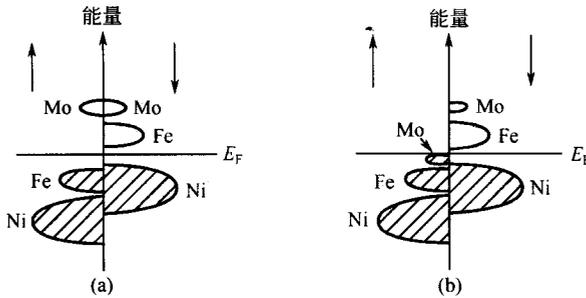


图 3-8-4 含有少量 Mo 的 FeNi 合金的分裂能带模型
(每组 d 态的能量由核电势或等价地由原子序数 Z 决定)

在计算 E_F 以上原子的状态数时可能有一些混淆，因为 Mo 的多半态位于 E_F 上或 E_F 下不是一目了然的。

图 3-8-4 (a) 情况下，显示 3 种原子 Mo^+ ， $^-$ 和 Fe^- 的空位数由 $n_{states} = 10y + 5(1-x-y)$ 给出，因为所有 $10Mo$ 的态都位于 E_F 上。在 3-8-4 (b) 情况下， Mo^- 和 Fe^- 的空态数是 $n_{states} = 5y + 5(1-x-y)$ 。友程 (3-8-1) 求解的结果对这两个图是完全不同的；

$$x = \frac{2.2}{2.8} + y \quad [图 3-8-4 (a)] \quad (3-8-2a)$$

$$x = \frac{2.2(1-y)}{2.8} \quad [\text{图 } 3-8-4(b)] \quad (3-8-2b)$$

这些线都绘制在图 3-8-5 所示的三元相图上。参看图 3-8-2 的资料表明,正确的假设是图 3-8-4(a)所示的情况。对于给定的磁矩, M_0 的 d 能带通过磁矩交换相互作用是不分裂的,并且 M_0 的 d 能带的两个自旋态都有高于 E_F 的能量。由方程 (3-8-2a) 计算的 $Fe_{0.95-x}Ni_xMo_{0.05}$ 合金 $\lambda=0$ 的成分为 83.6% Ni, 这与图 3-8-2 表示的相接近。

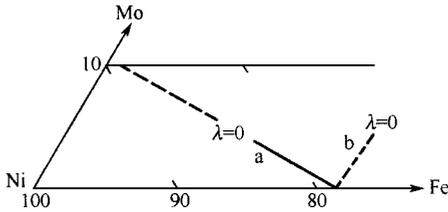


图 3-8-5 含有 M_0 的坡莫合金预测的零磁致伸缩线两线对应于图 3-8-4 两种不同的假设能带结构 [与图 3-8-2 的资料比较表明,假设 (a) 是更可能的]

在各个模型中计算磁矩也是可能的:

$$n_B = n_h^- - n_h^+$$

$$n_B = 5(1-x-y) + 5y - 5y = 5(1-x-y) \quad [\text{图 } 3-8-4(a)] \quad (3-8-3a)$$

$$n_B = 5(1-x-y) + 5y = 5(1-x) \quad [\text{图 } 3-8-4(b)] \quad (3-8-3b)$$

图 3-8-4(b) 模型预测一个铁-镍合金的磁矩不依赖钼含量变化,这显然是与观测得到的相反,所有钼的 d 态必定位 E_F 上方。更详细的解释看 Friedel VBS 模型。情况 (a) 显然是与 $\lambda_s = 0$ 线的成分依赖关系并且与观察到的合金磁矩对钼含量紧密相关一致的。

从图 3-8-2 注意到加入 Cu 转变了 $\lambda_s = 0$ 的成分从 81% 到 72% Ni, 按照分裂能带模型, Cu 把少半 d 能带加权到较低的能量。因此 E_F 奇异点 $L_s = 0$ 与较多 Ni 交少 Fe 的成分一致。

第二节 铁 - 钴合金

等原子面心立方 FeCo 合金图 3-8-6a 有非常高的饱和磁感应强度 ($B_s \approx -1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ 和 K_1 (有序) ≈ 0 (Chin 和 Wernick1980)。然而磁致伸缩是显著的： $\lambda_{111} = 25 \times 10^{-6}$ 和 $\lambda_{100} = 150 \times 10^{-6}$ ，多晶平均值 $\lambda_s \approx 60 \times 10^{-6}$ 。而各向异性 (包括应力感生的) 给出了这些合金磁导率上限和矫顽力下限，晶粒尺寸是决定实际工艺磁性的主要因素。Hiperco50 (用 Carpenter 工艺制造的 FeCo 合金) 晶粒尺寸在 $30\mu\text{m}$ 以下时，屈服强度 σ_y 达 460MPa。

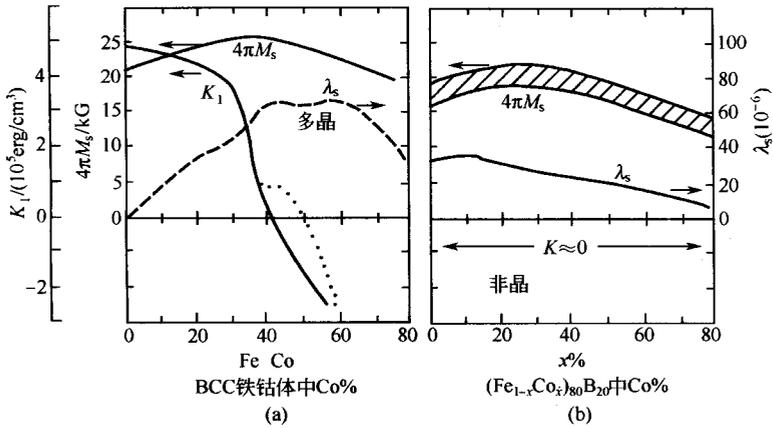


图 3-8-6 面心立方 Fe-Co 合金的磁性能、各向异性和磁致伸缩 (a) 和各向异性基本是零的整个成分范围内非晶态 FeCoB 合金的磁性能 (b)

因为等原子面心立方 FeCo 合金在 730°C 下显示了一个有序 - 无序相变成 CsCl 结构。各向异性、磁致伸缩和机械性能强烈地依赖于退火温度和冷却速度。加入钒能抑制有序化 (钒 - Permendur 或 Supermendur: $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$) 结果使合金的延展性足以能轧成薄片。幸运的是轧制能引发双重织构： $(112)[110]$ 和 $(001)[110]$ ，在薄片面上两个都不含有 111 易轴 ($K_1 < 0$) 并且后者含有 $[100]$ 高磁致伸缩轴。下表比较了一些 FeCo 基合金的

性能。Permendur 的电阻率 ρ 小于 $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，而 2% 钒的 Permendur 和 Supermendur 合金的电阻率 $\rho\approx 25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，它更适合高频场合。最近研究 Hiperco-50 的高温性能表明在 450°C 磁性不断下降。

表 FeCo-基，高磁感合金的室温性能

| 项 目 | B_s/kG | $\mu_{\text{max}}/\times 10^3$ | H_c/Oe | $\rho/\mu\Omega\cdot\text{cm}$ | σ_y/GPa |
|---------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------------|
| Permendur(50% FeCo) | 24.5 | 5 | 2 | 7 | — |
| Hiperco-50 | | | | | |
| 2% V-FeCo(有序) | 24 | 17 | 5 | 40 | 0.36~0.63 |
| 非晶态 Fe-Co-B | 19 | 50 | 0.5 | 130 | 2.4 |

这些软磁 FeCo 合金一般在面心立方相内热轧 ($T > 912^\circ\text{C}$)，然后淬火，在体立方相内冷轧。在 850°C 热处理成为无序面心立方相，它的磁性能最佳，然而在 695°C 附近热处理能改善机械强度和延伸率。退火后的冷却速度是重要的，最好的磁导率和矫顽力是适中的冷却速度。加 4.5% Ni 的钒-Permendur 合金不仅改善了韧性，而且在很宽的温度范围内热处理都不降低磁性能。

Permendur 族合金应用在最高磁通密度（因此最低重量）比交流损耗或成本更重要的场合。因此这些合金被用于航空动力系统的变压器和发电机，为了增加这种装置每单位质量的动力，这种系统通常工作在 400Hz 而不是 60Hz 。

第四篇

永磁材料生产加工新技术新工艺流程与质量检验

第一节 永磁材料的种类和特性

永磁材料一旦被饱和磁化后，即使将磁化场去掉，也能在较长时间内保持强和稳定的磁性。这种材料亦称硬磁材料。通常永磁材料的矫顽力在 8000A/m 以上。

带有永久磁铁的磁路往往在磁路的一部分开有气隙，该气隙内能产生可被利用的强磁场。如以开有气隙的环形永磁体为例，气隙内所积储的全部静磁能取决于 $(B_d H_d)$ ，(见图 4-1-1)。这是永磁材料的一个重要性能参数。永磁材料的好坏由单位体积内所具有的磁能积的最大值，即所谓最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 的大小来判别。磁能积的增长，实质上是矫顽力提高的结果。

为了使永磁材料具有大的 $(BH)_{\max}$ 在提高材料的剩磁 B_r 和矫顽力 H_c 的同时，还希望它具有矩形的退磁曲线。

选用磁化强度大的材料可提高 B_r 。通过晶格转变，析出硬化和有序晶格畸变等以产生和提高材料的内应力以及按单畴理论，利用单畴粒子中磁矩的一致转动等方法，则可提高矫顽力 H_c 。

按磁性发生机理，永磁材料可分成下列几类：

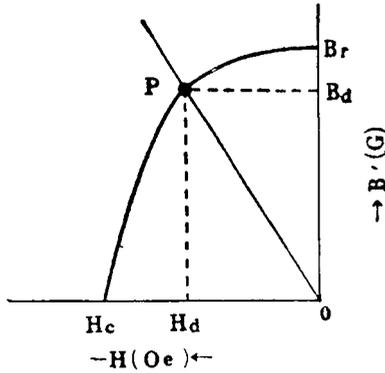


图 4-1-1 永久磁铁的退磁曲线

$$\text{磁导系数 } \mu = \frac{H_d}{H_c}$$

(1) 品格转变型永磁。

铬铜、钴钢，KS 钢，MT 钢，维卡钒钴铁磁合金（Vicalloy）等。

(2) 脱溶硬化型永磁。

MK 钢（铝镍钴）、铝-镍，铜镍铁永磁合金（Cunife）等。

(3) 有序晶格型永磁。

铂钴、锰铝等。

(4) 微粉永磁。

钴铁氧体，钡、锶铁氧体（铁氧体永磁），锰铋，铁钴微粉（伸长单畴微粒磁铁），稀土钴等。

按成分、制备工艺分类则可分为：

(1) 铸造磁铁（铝镍钴磁铁）。

(2) 半硬磁磁铁（铝镍钴磁铁）。

(3) 烧结磁铁（烧结铝镍钴磁铁）。

(4) 氧化物磁铁（铁氧体磁铁）。

(5) 树脂粘结磁铁（橡胶磁铁和树脂粘结磁铁）。

(6) 伸长单畴微粒（ESD）磁铁。

(7) 稀土钴磁铁。

(8) 压延磁铁（铬、钴钢）。

永久磁铁特性值除上述的 B_r 、 H_c 、 $(BH)_{\max}$ 外，还有回复磁导率 μ_{rec} 也是反映永磁材料工作特性的重要参量。回复磁导率就是从所使用的工作点取去磁化力时的磁通密度的变化与磁化力之比。如图 4-1-2 中所示。

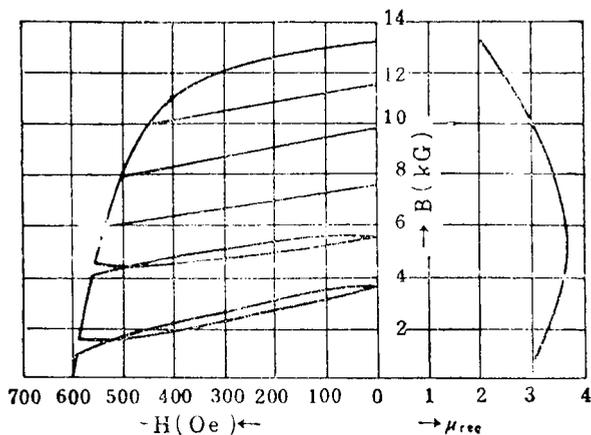


图 4-1-2 回复磁导率（铝镍钴 5）

表 4-1-1 为永久磁铁的主要特性的单位和换算关系。

表 4-1-1 永久磁铁的主要磁特性单位

| 磁特性 | 符 号 | 单 位 | | 换算系数 |
|------------|--------------------|------|---------|---------------------|
| | | CGS | ST | |
| 剩余磁通密度（剩磁） | B_r | G | T | 10^{-4} |
| B 矫顽力 | BH_c | Oe | A/m | $\frac{10^3}{4\pi}$ |
| I 矫顽力 | IH_c | Oe | A/m | |
| 最大磁能积 | $(BH)_{\max}$ | MGOe | J/m^3 | 7.958×10^3 |
| 回复磁导率 | μ_{rec} | G/Oe | H/m | $4\pi/10^7$ |

图 4-1-3 所示为永久磁铁磁能积的增长、发展过程。现在所用的主要永磁材料铸造磁铁（铝镍钴磁铁和氧化物磁铁（铁氧体磁铁）大都以铁、钴，镍、铝为主要成分。如图 4-1-3 所示，具有高磁能积的稀土钴（ RCO_5 ）磁铁是当前最引人注意的永磁材料。

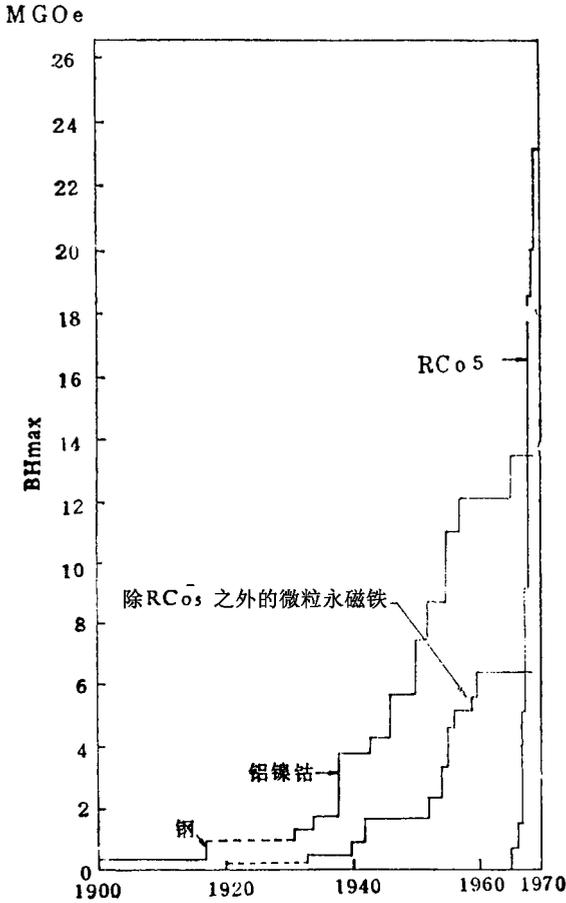


图 4-1-3 永久磁铁的发展历史

一、铸造永磁材料（铝镍钴磁铁）

铸造永磁材料按磁特性可分成：

- (1) 各向同性铝镍钴磁铁；
- (2) 各向异性铝镍钴磁铁；
- (3) 高矫顽力各向异性铝镍钴磁铁。

现在所使用的铝镍钴磁大部分都是各向异性磁铁，表 4-1-2 为美国铝镍钴磁铁的磁特性。

◆第一章 概述◆

表 4-1-2 铝镍钴的磁特性 (铸造磁性)

| | AlNiCo1 | AlNiCo2 | AlNiCo4 | AlNiCo5 | AlNiCo5 DG | AlNiCo6 | AlNiCo8 |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 剩余磁通密度 B_r (G) | 7100 | 700 | 5200 | 12000 | 13000 | 10000 | 8000 |
| 矫顽力 H_c (Oe) | 400 | 540 | 700 | 575 | 606 | 750 | 1400 |
| 最大磁能积 $(BH)_{max}$ (GOe) | 1.3×10^6 | 1.6×10^6 | 1.2×10^6 | 5.0×10^6 | 5.5×10^6 | 3.5×10^6 | 4.0×10^6 |
| 在最大磁能积上的 H_k (Oe) | 300 | 365 | 380 | 500 | 525 | 500 | 830 |
| 在最大磁能积的 B_k (G) | 4200 | 4500 | 3000 | 10000 | 10500 | 7000 | 4800 |
| 在最大磁能积点的磁导系数 B_k/H_k | 14 | 13 | 8 | 20 | 22 | 14 | 5.8 |
| 回复磁导率 μ_r (平均的) | 6.8 | 6.4 | 4.1 | 4.0 | 4.0 | 4.3 | 2.8 |
| 磁各向异性 | 不是 | 不是 | 不是 | 是 | 是 | 是 | 是 |
| 磁性起永久变化温度 (°C) (近似值) | 450 | 450 | 550 | 550 | 550 | 550 | 550 |

表 4-1-3 和表 4-1-4 分别为日本铸造镍钴磁铁的标准特性和它们的成分。图 4-1-4 和图 4-1-5 分别为铝镍钴磁铁的退磁曲线实例。

表 4-1-3、图 4-1-4 和 4-1-5 所示的特性是根据日本工业标准 (JIS) 对形状和尺寸在一定范围内的磁铁的测定值。所以象扬声器那样的简单形状的磁体, 其特性值就表示材料本身的特性, 而特别大的和非常小的磁体, 或者是用于发电机中的异形磁体, 因其特性经常会下降, 所以磁体的特性值与材料本身的特性有所差别。

表 4-1-3 铝镍钴磁铁的磁特性值

| 种类 | JIS | 剩余磁通密度 | | 矫顽力 | | 最大磁能积 | | 备注 | 美国 MMPA (ALNICO) |
|------------------|-----------|----------------|-------------|----------------|-----------|---------------------|---------|------|------------------------|
| | PMS | B _r | | H _c | | (BH) _{max} | | | |
| | 牌 号 | T | kG | kA/m | Oe | kJ/m ³ | MG·Oe | | |
| 铸 造 磁 铁 | MCA140 | 0.55~0.70 | 5.5~7.0 | 41.4~49.4 | 520~620 | 9.5~11.9 | 1.2~1.5 | 各向同性 | 2 |
| | MCA160 | 0.60~0.73 | 6.0~7.3 | 49.4~57.3 | 620~720 | 11.9~13.5 | 1.5~1.7 | " | 4 |
| | MCA230 | 0.56~0.66 | 5.6~6.6 | 79.6~87.6 | 1000~1100 | 15.9~19.9 | 2.0~2.5 | " | — |
| | MCB360 | 0.95~10.5 | 9.5~10.5 | 55.7~60.5 | 700~760 | 25.5~31.8 | 3.2~4.0 | 各向异性 | — |
| | MCB420 | 1.15~1.25 | 11.5~12.5 | 49.4~54.1 | 620~680 | 28.6~38.2 | 3.6~4.8 | " | 8HC |
| | MCB500 | 1.23~1.33 | 12.3~13.3 | 46.2~52.2 | 580~660 | 35.8~43.8 | 4.5~5.5 | " | 5 |
| | MCB580 | 1.25~1.35 | 12.5~13.5 | 50.2~58.1 | 630~750 | 42.2~50.1 | 5.3~6.3 | " | 5DG |
| | MCB750 | 1.30~1.40 | 13.0~14.0 | 54.1~59.7 | 680~750 | 53.3~65.3 | 6.7~8.2 | " | 5col |
| | MCB400H | 0.80~0.90 | 8.0~9.0 | 95.5~111.5 | 1200~1400 | 27.9~35.8 | 3.5~4.5 | " | 8 |
| | C420H | 0.60~0.80 | 6.0~8.0 | 127.4~155.3 | 1600~1950 | 23.9~43.8 | 3.0~5.5 | " | 8BH |
| MCB500H | 0.85~0.95 | 8.5~9.5 | 107.5~119.4 | 1350~1500 | 35.8~43.8 | 4.5~5.5 | " | — | |
| C950H | 1.00~1.20 | 10.0~12.0 | 111.5~135.4 | 1400~1700 | 63.7~87.5 | 8.0~11.0 | " | 9 | |

表 4-1-4 铸造磁铁的化学成分

| 种类 | JIS PMS 牌号 | 化 学 成 分 | | | | | |
|-------------|------------------|---------|----|----|----------------|-----|----|
| | | CO | Ni | Al | C _u | Ti | Fe |
| 各向同性铝镍钴 | MCA140 | < 5 | 22 | 12 | 4 | < 1 | 余 |
| | MCA160 | < 12 | 22 | 10 | < 6 | < 1 | " |
| | MCA230 | 24 | 18 | 8 | 4 | 5 | " |
| 各向异性铝镍钴 | MCB360 | 24 | 15 | 8 | 3 | 1.5 | 余 |
| | MCB420 | 24 | 14 | 8 | 3 | 1 | " |
| | MCB500 | 24 | 14 | 8 | 3 | — | " |
| | MCB580 | 24 | 14 | 8 | 3 | — | " |
| | MCB750 | 24 | 14 | 8 | 3 | — | " |
| 高矫顽力各向异性铝镍钴 | MCB400H | 34 | 15 | 7 | 4 | 5 | 余 |
| | C420H | 40 | 15 | 7 | 3 | 8 | " |
| | MCB500H | 34 | 15 | 7 | 4 | 5 | " |
| | C950H | 34 | 15 | 7 | 4 | 8 | " |

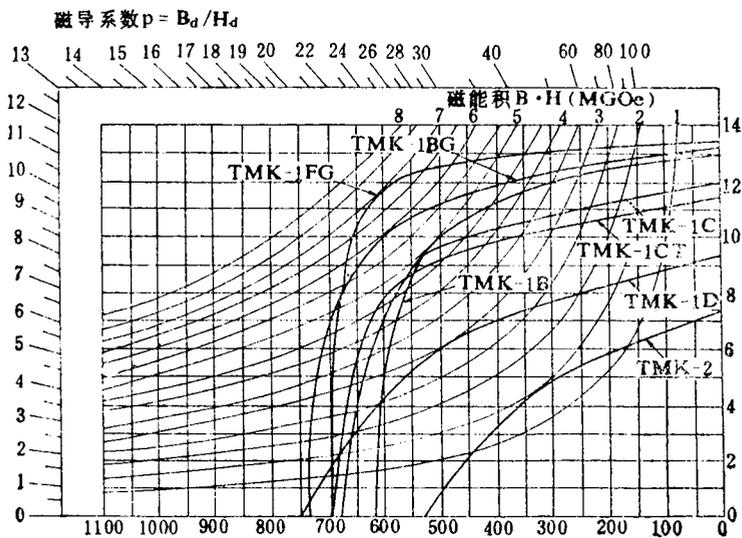


图 4-1-4 铝镍钴磁铁的退磁曲线 (东金产品目录)

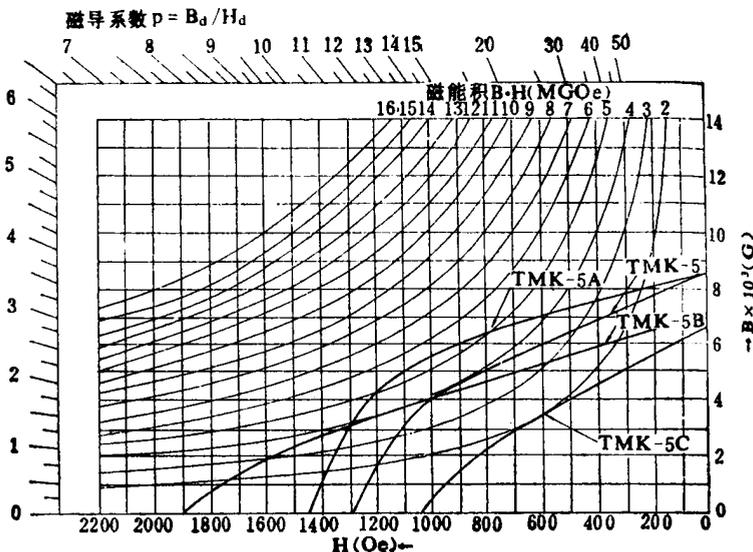


图 4-1-5 高矫顽力各向异性磁铁的退磁曲线 (东金产品目录)

由于各向异性磁铁具有一定的易磁化方向，与易磁化方向不同的方向，其磁特性要比易磁化方向下降至 1/3 以下。所以，在使用中磁体的形状应尽

可能与要求获得磁场的方向保持一致。

各向同性的铝镍钴磁体的 B_r 、 H_c 值随成分的不同而变化，所以各向同性铝镍钴商品的牌号很多。即使是与 JIS 规定不符的磁体，只要具有相同的 $(BH)_{max}$ ，就可看作是与 JIS 相当的产品。表 4-1-5 为日本各公司生产的铸造铝镍钴磁铁的产品名称、型号与美国 MMPA 相应牌号的对照表。有关铝镍钴磁铁的物理性质见表 4-1-6。

表 4-1-5 日本各公司所生产的铝镍钴产品（铸造磁铁）

| 类别 | JIS. PMS 牌号 | 各公司生产的产品名 | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------|
| | | 日立金属 | 三菱制钢 | 住友特殊金属 | 东北金属 | 相当于美国 MMPA 牌号 |
| 各向同性 铸造磁铁 | MCA ₁₄₀ | YCM ₁ A | MK ₁ | NKS ₁ DA ₁ DB | — | ALNICO ₂ |
| | MCA ₁₆₀ | YCM ₄ B | MK ₃ | — | TMK ₂ | ALNICO ₄ |
| | MCA ₂₃₀ | YCM ₄ D | MK ₇ | NKS ₄ | TMK ₅ C | — |
| 各向异性 铸造磁铁 | MCB ₃₆₀ | YCM ₂ B | MK ₆ | NKS ₁ F | TMK ₁ D | — |
| | MCB ₄₂₀ | — | — | NKS ₁ B ₁ B ₃ | TMK ₁ C ₁ CT | — |
| | MCD ₅₀₀ | YCM ₁ B | MK ₅ | MKS ₃ A ₅ | TMK ₁ A ₁ B | ALNICO ₅ |
| | MCB ₅₈₀ | YCM ₁ D | MK ₅ DG ₅ SDG | NKS ₅ DG | TMK ₁ BG | ALNICO ₅ DG |
| | MCB ₇₅₀ | HIMAG | MK ₁₀₀ CG | NKS ₇ | TMK ₁ FG | ALNICO _{5col} |
| 高矫顽力 各向异性铸 造磁铁 | MCB ₄₀₀ H | YCM ₈ A | MK ₈ A | NKS ₆ | TMK ₅ | ALNICO ₈ |
| | C ₄₂₀ H | YC ₈ D ₈ E | MK ₁₁ | NKS ₁₂ A | TMK ₅ B | ALNICO ₈ HC |
| | MCB ₅₀₀ H | YCM ₈ B | MK ₈ B | NKS ₈ | TMK ₅ A | — |
| | C ₉₅₀ H | YCM ₉ B | MKN ₉ | NKS ₁₀ | TMK ₅ D | ALNICO ₉ |

表 4-1-6 铝镍钴磁铁的物理性质

| 物理性质 | 铸 造 磁 铁 | | | |
|-----------------------------|---------|-------|-------|-------|
| | 铝镍钴 2 | 铝镍钴 4 | 铝镍钴 5 | 铝镍钴 6 |
| 密度 (g/cm ³) | 7.1 | 7.0 | 7.3 | 7.35 |
| 拉伸强度 (kg/mm ²) | 2 | 6 | 4 | 16 |
| 抗弯力 (kg/mm ²) | 5 | 17 | 8 | 32 |
| 热胀系数 × 10 ⁻⁶ /°C | 12.4 | 13.1 | 11.3 | 11.4 |

| 物理性质 | 铸 造 磁 铁 | | | |
|--|---------|-------|-------|-------|
| | 铝镍钴 2 | 铝镍钴 4 | 铝镍钴 5 | 铝镍钴 6 |
| 电阻率 ($\mu\Omega - \text{cm}$) 在 25℃时 | 65 | 75 | 47 | 50 |
| 硬度 (RC) | 46 | 46 | 51 | 52 |
| 居里点 (℃) | 815 | 800 | 890 | 860 |

二、氧化物永磁材料 (铁氧体永磁)

氧化物永磁材料一般叫铁氧体磁铁 其特征是矫顽力极高。铁氧体磁铁与铝镍钴磁铁一样有各向同性磁铁和各向异性磁铁。其化学分子式可用 $M_{0.4}n\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表示。其中 M 是 Ba , Sr , Pb 中的一种或两种以上的 2 价金属离子 $n \approx 5.0 \sim 6.0$ 左右。

铁氧体磁铁与铝镍钴磁铁比较, 具有下列特征: ①剩余磁通密度小; ②矫顽力大; ③磁的、化学的稳定性好, 时效变化少; ④电阻大; ⑤密度小, 重量轻; ⑥温度系数大; ⑦耐机械冲击能力弱。

图 4-1-6 所示为扬声器所使用的铝镍钴 5 (MCB580) 与各向异性钡铁氧体 (MPB380) 的退磁曲线的对比。

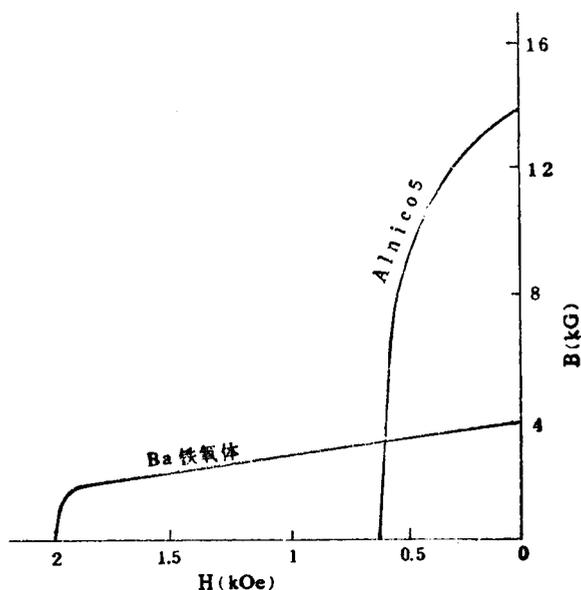


图 4-1-6 铝镍钴和铁氧体磁铁特征比较

表 4-1-7 所示为日本 JIS 标记的各种铁氧体永磁的磁特性。

表 4-1-7 铁氧体的磁特性

| 种类 | JIS PMS 牌 号 | 剩余磁通密度 | | 矫顽力 | | 最大磁能积 | | 备注 | 美国 MMPA (ALNICO) |
|-------------------|-------------------|-------------|-----------|---------------|-------------|-----------------|---------------------------|----------|------------------------|
| | | B_r | | H_c | | $(BH)_{max}$ | | | |
| | | T | kG | kA/m | Oe | kJ/m^3 | $\text{MG}\cdot\text{Oe}$ | | |
| 氧化 特 磁 铁 | MPA100 | 0.20 ~ 0.23 | 2.0 ~ 2.3 | 127.4 ~ 151.3 | 1600 ~ 1900 | 6.4 ~ 8.7 | 0.8 ~ 1.1 | 各向 同性 | CERAMIC ₁ |
| | MPB280 | 0.33 ~ 0.36 | 3.3 ~ 3.6 | 159.2 ~ 207.0 | 2000 ~ 2600 | 19.9 ~ 23.9 | 2.5 ~ 3.0 | | |
| | MPB320 | 0.36 ~ 0.40 | 3.6 ~ 4.0 | 135.4 ~ 159.2 | 1700 ~ 2000 | 22.3 ~ 27.9 | 2.8 ~ 3.5 | " | CERAMIC5 |
| | MPB330 | 0.36 ~ 0.40 | 3.6 ~ 4.0 | 183.1 ~ 207.0 | 2300 ~ 2600 | 23.9 ~ 28.6 | 3.0 ~ 3.6 | | |
| | MPB380 | 0.40 ~ 0.43 | 4.0 ~ 4.3 | 143.3 ~ 175.2 | 1800 ~ 2200 | 27.9 ~ 31.8 | 3.5 ~ 4.0 | " | CERAMIC6 |
| | MPB270H | 0.32 ~ 0.36 | 3.2 ~ 3.6 | 207.0 ~ 238.9 | 2600 ~ 3000 | 18.3 ~ 23.9 | 2.3 ~ 3.0 | | |
| | MPB330H | 0.36 ~ 0.40 | 3.6 ~ 4.0 | 238.9 ~ 270.7 | 3000 ~ 3400 | 23.9 ~ 28.6 | 3.0 ~ 3.6 | " | CERAMIC8 |
| | P380H | 0.39 ~ 0.42 | 3.9 ~ 4.2 | 222.9 ~ 270.7 | 2800 ~ 3400 | 27.1 ~ 32.6 | 3.4 ~ 4.1 | | |

图 4-1-7 为各种牌号铁氧体永磁相应的退磁曲线。

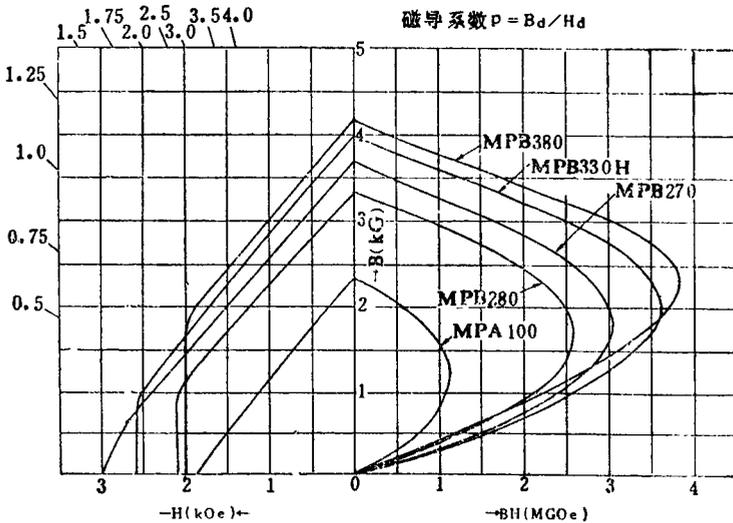


图 4-1-7 铁氧体磁铁的退磁曲线

◆第一章 概述◆

钡铁氧体和锶铁氧体的物理特性无大差别，如表 4-1-8 所示。由表可知，铁氧体的温度系数比铝镍钴磁铁大一个数量级，为 $-0.19\%/^{\circ}\text{C}$ 。这种磁铁的最大缺点是其磁特性在不同的温度下有明显的变化， H_c 的变化也大，若在低温下，则会，生产不可逆退磁。

表 4-1-8 铁氧体磁铁的物理性质

| | | |
|-----------|------------|-------------------------|
| 回复磁导率 | μ_r ec | ≈ 1.1G/Oe |
| 居里点 | T_o | 450°C |
| 磁通密度的温度系数 | | - 0.19%/°C |
| 硬 度 | HV | 480 ~ 580 |
| 密 度 | d | ≈ 4.9g/cm ³ |
| 电 阻 率 | ρ | > 10 ⁶ Ωcm |
| 抗 弯 力 | | 5 ~ 9kg/mm ² |

表 4-1-9 列出日本各公司所生产的铁氧体产品牌号。

表 4-1-9 日本各公司所生产的铁氧体磁铁产品牌号

| JIS PMS 牌 号 | 各 公 司 生 产 的 产 品 牌 号 | | | | |
|----------------------|---------------------|------------------|-------------------|--------------------|-----------------------|
| | 日立金属 | 东北金属 | TDK | 三菱制钢 | 住友特殊金属 |
| MPA ₁₀₀ | YBM ₃ | Q ₂ | FB ₁ | MF _{-1/2} | FXD ₋₁ |
| MPB ₂₈₀ | YBM ₂ F | Q ₁₀ | FB ₃ A | | FXD ₋₃ |
| MPB ₃₂₀ | YBM ₁ A | | FB ₂ A | MF ₋₃ | FXD _{-2/6} |
| MPB ₃₃₀ | | | FB ₂ B | MF ₋₅ | |
| MPB ₃₈₀ | YBM ₁ B | Q ₆ | FB ₄ A | | |
| MPB ₂₇₀ H | YBM ₋₂ D | Q ₇ | | | |
| MPB ₃₃₀ H | YBM ₋₂ C | SR ₋₁ | FB ₃ B | MF ₋₄ | SSR ₋₂₅₀ |
| | | SR ₋₂ | FD ₄ B | MF ₋₆ | SSR _{-320H} |
| P ₃₈₀ H | YBM ₋₂ B | SR ₋₃ | | | SSR ₋₃₅₀ H |

三、稀土钴磁铁

稀土钴磁铁是用 R_xM_y 表示的金属间化合物。其中，R 属于周期表的第 3 族，包括从原子号为 57 (La) 到 71 (Lu) 用 39 (Y) 表示的稀土元素；M 表示铁族的过渡族元素。有时使用 R，M 的一种或两种以上的元素。1966 年 Hoffer、strnat 发现这些化合物的磁晶各向异性常数极高， YCo_5 的磁晶各向异性常数高达 $5.7 \times 10^7 \text{ erg/cc}$ ，并开始应用研究，现已能批量生产。

目前已实用的永磁体有 $SmCo_5$ 和 $(Sm - Pr) Co_5$ ，正在研究的有 Sm_2Co_{17} 系列。

(一) 稀土钴磁铁的特性

从图 4-1-8 中可以看出，传统的永磁材料与稀土钴磁铁退磁曲线相比较，稀土钴磁铁的 B_r 大致与铝镍钴的接近，其矫顽力约为铁氧体的 3 倍。稀土钴磁铁的特征是其退磁曲线接近呈直线。与传统的磁铁相比，有如下特点：

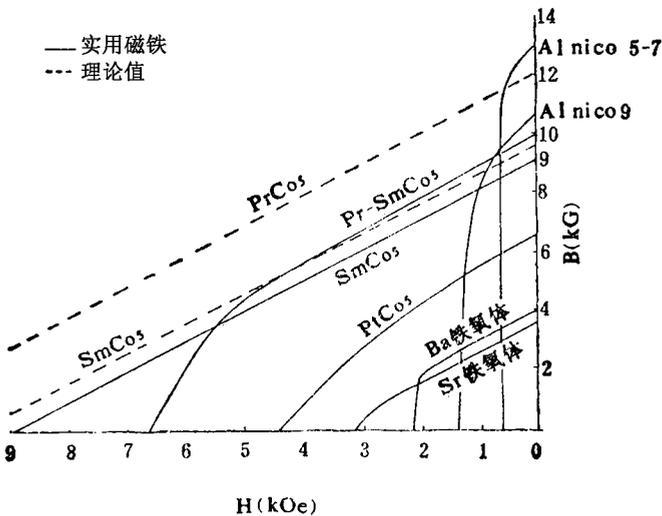


图 4-1-8 各种永久磁铁的退磁曲线

(1) 当稀土钴磁铁与传统磁铁的体积相同时，前者产生的磁场比后者要强得多。为此，当要求的磁场强度一定时，稀土钴磁体的体积可缩小，可为使用磁体的设备的小型化和轻量化提供条件。

(2) 不容易受外磁场的影响，稳定性好。

(3) 物理特性（表 4-1-10）与铝镍钴磁铁基本相似，可加工性也与铝镍钴大致相近。

(4) 温度系数与铝镍钴相同。

(5) 在高温下使用时会产生退磁。

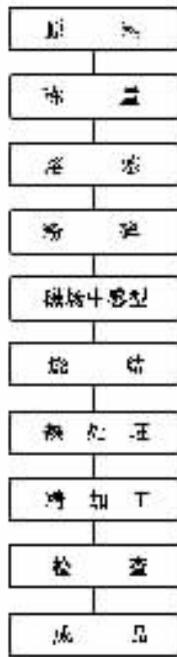


图 4-1-9 SmCO₅ 磁铁的制造工艺

表 4-1-10 所示为目前实用的稀土钴磁铁的物理特性。

稀土钴磁铁被实用的时间还较短，其特性有可能进一步提高。例如，若 Sm₂Co₁₇ 型永磁体中的一部分 Co 由铁置换，则其 (BH)_{max} 理论计算值可达 60MGOe 以上。

表 4-1-10 稀土钴磁铁的物理性质

| | | |
|--------|-------------------------------------|-----------------------------|
| 回复磁导率 | μ_r | ≈ 1.0 |
| 居里点 | T_c (°C) | $\approx 700^\circ\text{C}$ |
| 磁通温度系数 | %/°C | -0.045 |
| 硬度 | HV | 450 ~ 580 |
| 密度 | g/cm^3 | ~ 8.3 |
| 电阻率 | ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 5.0×10^{-4} |
| 抗弯力 | (kg/mm^2) | 10 ~ 15 |

(二) 稀土钴磁铁的制造方法梗概

稀土钴磁铁中的 SmCo_5 磁铁可用熔炼法或还原扩散法制备。前者以金属 Sm 和 Co 为原料，在惰性气氛中熔炼成 SmCo_5 合金；后者以 Sm_2O_3 和金属 Co 作为原料，用 Co 还原成 SmCo_5 。

然后将制成的合金粉碎成几微米的粉末。将粉末在磁场中压缩成型，再在惰性的非氧化气氛中进行烧结。烧结温度为 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 。烧结后的坯件经热处理后，使 H_c 升高。最刚玉或金刚石进行磨削加工和精加工，加工方法与铝镍钴磁铁和铁氧体磁铁相同。但要注意，加工时由于发热往往会导致磁性恶化。

表 4-1-11 日本各公司生产的实用稀土钴磁铁的产品牌号及特性值

1975.3.1 至现在

| 分类 | 生产公司名 | 产品牌号 | 剩余磁通密度 | 矫顽力 | 最大磁能积 |
|----|-------|-----------|------------|--------------|-------------------------|
| | | | B_r (kG) | BH_c (kOe) | $(BH)_{\max}$ (MGOe) |
| 1 | 信越化学 | Rcrent-1 | 2.5 ~ 3.5 | 3.0 | 2.0、2.5 |
| 2 | 日立金属 | Hicorex10 | 6.0 ~ 6.6 | 6.0 ~ 6.6 | 9.0 ~ 11.0 |
| | 信越化学 | Rorent-H | 6.5 | 5.5 | 10.0 ~ 11.0 |
| | 东北金属 | LM-10 | 6.4 ~ 6.9 | 5.2 ~ 5.9 | 9.3 ~ 10.7 |

◆第一章 概述◆

| 分类 | 生产公司名 | 产品牌号 | 剩余磁通密度 | 矫顽力 | 最大磁能积 |
|----|-------|-------------|------------|--------------|------------------------|
| | | | B_r (kG) | BH_c (kOe) | $(BH)_{max}$ (MGOe) |
| 3 | 日立金属 | Hicorex10 | 6.6~7.2 | 6.6~7.2 | 11.0~13.0 |
| | " | Hicorex14 | 7.2~7.7 | 7.2~7.7 | 13.0~15.0 |
| | 三菱制钢 | MRC-1 | 6.7~9.0 | 5.0~6.8 | 12.0~15.0 |
| | 信越化学 | RerenetB | 6.8~7.3 | 4.5~5.0 | 11.0~12.5 |
| | 住友特金 | Cormax-1300 | 7.0~8.0 | 5.5~7.5 | 10.0~15.0 |
| 4 | 日立金属 | Hicorex16 | 7.7~8.4 | 7.7~8.2 | 15.0~17.0 |
| | 三菱制钢 | MRC-2 | 8.3~9.4 | 5.3~7.2 | 15.0~18.0 |
| | 东北金属 | LM-15 | 8.0~8.5 | 7.5~8.0 | 15.0~17.0 |
| | TDK | REC-16 | 7.8~8.4 | 7.5~8.0 | 15.0~17.0 |
| 5 | 日立金属 | Hicorex18 | 8.2~8.9 | 8.0~8.5 | 17.0~19.0 |
| | 信越化学 | Rarenet-S18 | 8.7~9.1 | 6.0~6.7 | 17.0~20.0 |
| | 住友特金 | Cormax-1800 | 8.0~9.0 | 7.0~8.5 | 15.0~20.0 |
| | 东北金属 | LM-18 | 8.8~9.4 | 7.5~8.4 | 17.5~20.0 |
| 6 | 日立金属 | Hicorex20 | 8.7~9.4 | 8.5~9.0 | 19.0~22.0 |
| | 三菱制钢 | MRC-3 | 8.7~9.9 | 6.2~7.5 | 18.0~21.0 |
| | 信越化学 | Rarenet-s22 | 9.3~9.8 | 6.0~7.0 | 20.0~23.0 |
| | 东北金属 | LM-20 | 8.8~9.4 | 8.4~9.0 | 19.0~22.0 |
| | TDK | REC-20 | 8.8~9.2 | 8.5~9.0 | 19.0~21.0 |
| 7 | 日立金属 | Hicorex23 | 9.4~9.9 | 8.8~9.6 | 22.0~24.0 |
| | " | Hicorex26 | 10.0~10.5 | 9.3~10.0 | 25.0~27.0 |
| | 信越化学 | Rerenet-S25 | 9.8~10.5 | 6.0~7.5 | 23.0~27.0 |
| | 住友特金 | Cormax-2300 | 9.0~10.5 | 7.0~8.5 | 20.0~25.0 |
| | 东北金属 | LM-24 | 9.4~10.2 | 8.8~10.0 | 22.0~20.0 |
| | TDK | REC-24 | 9.7~10.2 | 9.0~10.0 | 23.0~25.0 |

四、其它永磁材料

(一) 烧结铝镍钴磁铁

由金属 Co、Fe、Ni 粉末和 AlFeCu 中间合金粉，TiFe（或 TiH₂）粉末原料混合后经挤压、烧结制成铝镍钴磁铁，适用于形状复杂的小型设备。烧结铝镍钴永磁的磁特性和物理特性分别如表 4-1-12、4-1-13 所示。其特性比铸造铝镍钴永磁稍差些，但其机械强度高，尺寸精度比铝镍钴永磁好。

表 4-1-12 烧结铝镍钴磁铁的磁特性根据（PMS101）

| PMS 牌号 | B _r (kG) | H _c (Oe) | (BH) _{max} (MG.Oe) | 备注 |
|------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|------|
| S ₁₉₀ | 6.2~7.4 | 700~810 | 1.7~2.0 | 各向同性 |
| S ₃₆₀ | 7.7~8.4 | 1050~1300 | 3.1~4.0 | 各向异性 |
| S ₄₈₀ | 11.0~12.0 | 580~680 | 4.2~4.9 | 各向异性 |

表 4-1-13 烧结铝镍钴的物理性质

| 物理性质 \ 磁铁种类 | 烧结磁铁 | | | |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | Alnico 1 | Alnico 4 | Alnico 5 | Alnico 6 |
| 密度 (g/cm ³) | 6.8 | 6.9 | 6.7 | 6.7 |
| 拉伸强度 (kg/mm ²) | 46 | 42 | 35 | |
| 抗弯力 (kg/mm/2) | 49 | 50 | | |
| 热胀系数 10 ⁻⁶ /°C | 12.4 | 13.1 | 11.3 | |
| 25°C时的电阻率 (μΩ-cm) | 68 | 68 | 50 | |
| 硬度 (HRC) | 44 | 43 | 45 | |
| 居里点 (°C) | 815 | | 890 | |

(二) 半硬磁磁铁 (铝镍磁铁)

Fe-Al-Ni 系合金为脱溶硬化型永磁。因其矫顽力为 500e 到 2200e，其值介乎在硬磁材料与软磁材料之间，故称为半硬磁。

半硬磁的成分为 Ni17 ~ 20%，Al8 ~ 10%，Cu 小于 4%，余量为 Fe。这种磁铁与铝镍钴一样，可用钴造方法制成。表 4-1-14 所示为其磁特性与物理性质之一例。此类永磁常用于磁滞电机中。经常把半硬磁材料和铸造或烧结铝镍钴材料总统称为金属磁铁。

表 4-1-14 半硬磁磁铁的特性实例 (东金产品目录)

| 材料牌号 | 磁化 | 剩余磁通密度 B _r (G) | 矫顽力 H _c (Oe) | 密度 d (g/cm ²) |
|------------------|------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| SC ₅₅ | 各向同性 | 7800 ~ 9200 | 170 ~ 210 | 6.9 |
| SC ₀₆ | 各向同性 | 9000 ~ 10000 | 90 ~ 120 | 7.1 |
| SC ₃₀ | 各向同性 | 9000 ~ 11000 | 60 ~ 90 | 7.1 |

| 材料牌号 | 电阻率 ρ (μΩ-cm) | 热胀系数 (mm/°C) | 居里温度 (T _c (°C)) | 温度系数 TM (%/°C) | 硬度 HRC |
|------------------|------------------|-------------------------|-------------------------------|---|-----------|
| SC ₅₅ | 70 | 10.5 × 10 ⁻⁶ | 755 | B _r 0.035 H _c 0.05 755 | 52 |
| SC ₀₆ | 70 | 10.5 × 10 ⁻⁶ | 755 | B _r 0.035 H _c 0.05 | 52 |
| SC ₃₀ | 70 | 10.5 × 10 ⁻⁸ | 755 | B _r 0.035 H _c 0.05 | 52 |

(三) 树脂粘结磁铁

树脂粘结磁铁就是用树脂或橡胶等作粘结剂与钕或镨铁氧体粉、稀土钴永磁粉、铁钴微粉混合在一起制成的复合磁。铁。按粘结剂的种类，可分为橡胶磁铁 (热弹性树脂，聚氯乙烯、聚乙烯、合成橡胶等) 和树脂粘结磁铁 (热硬化性树脂、环氧树脂等)。

橡胶磁铁适用作冷藏库、冰箱的门封衬垫，树脂粘结磁铁适用作电子器械的磁性元件。

按制造方法分类树脂粘结磁铁有①磁场中浸胶成型法；②磁场中热压法；③注入模型法。

橡胶磁铁有①挤压法；②叠片法；③磁场处理法。

表 4-1-15 所示为橡胶磁铁磁特性之一例。

表 4-1-15 所示为橡胶磁铁磁特性之一例。

| | B_r (kG) | BH_c (kOe) | $(BH)_{max}$ |
|------|------------|--------------|--------------|
| 挤压法 | 1.2~1.6 | 1.0~1.4 | 0.35~0.65 |
| 磁场处理 | 1.9~26.7 | 1.0~2.2 | 0.80~1.6 |

橡胶磁铁的征特如下：①磁特性取决于铁氧体磁铁的添加量，其特性比铁氧体磁铁差。②耐磨性，特别是耐冲击性大。③有弹性，可以用作曲面，延伸率为 120~410%，拉伸强度为 40~70kg/cm²。④热导率差，其热导率为 0.005~0kcal/m·s·°C。

(四) 其它永磁

除上述永磁材料外，还有锻造磁铁（铬钢、钴钢），铂钴、锰铝、铁钴微粉（ESD）磁铁，维卡钒钴永磁（Vicalloy），铜镍铁水磁（CuNiFe），铜镍钴永磁（CuNiCo）等。

第二节 永磁材料制造方法概要

永磁材料中生产量最大的是铝镍钴磁铁和氧化物磁铁，铝镍钴磁铁和氧化物磁铁的制造要点如下：

一、铝镍钴磁铁的制造方法

铝镍钴磁铁的制造方法有铸造法和烧结法两种。图 4-1-10 中所示为铸造永磁体的典型工艺过程。原料经高频熔炼炉熔炼后铸造，一般，其金属元素结晶状态的长程有序虽已被热运动所破坏，但仍保持着原子间的短程有序，由于 $\alpha + \gamma$ 相中存在 γ 相，为得到单相 α ，就必须进行固溶处理。铝镍钴 2, 3 固溶处理的温度在 1150°C 以上，铝镍钴 5 在 1200°C 以上，铝镍钴 8 在 1250°C 以上。处理时间为 30min 左右。固溶处理后的冷却速度受磁铁的磁性所支配。因铝镍钴 5 在 $1180 \sim 920^{\circ}\text{C}$ 间会析出 γ 相 (γ 是有害相)，所以，若在固溶处理后急冷，能使特性提高。

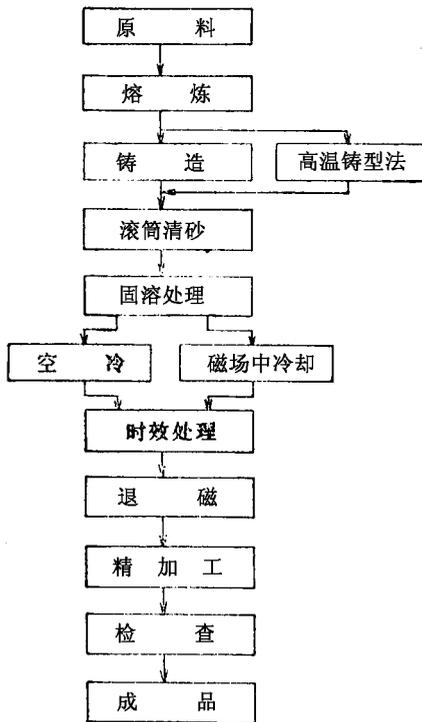


图 4-1-10 铸造磁铁的典型工艺过程

随材料的不同。固溶处理后的冷却速度也不相同。通常铝镍钴 3 冷却速度为 $23^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，铝镍钴 5 为 $0.5 \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。对于 α 相脱溶转变成 $\alpha + \alpha'$ 相的温度

与居里温度 T_c 接近的材料（铝镍钴 5.8），若在磁场中冷却时，沿磁场方向的析出物会伸长并生长，由于产生各向异性而使磁性提高。

冷却后，为提高矫顽力，要在 $630 \sim 550^\circ\text{C}$ 的温度间进行几小时的时效处理。

添加微量的 Si 或 Zr 的永磁体要防止产生微细裂纹。铸造永磁一般需进行磨削加工。

铸造柱状晶铝镍钴永磁（AlNiCo5 系列）时，常用简便的冷铁法来获得半定向结晶的 AlNiCo 产品，如使柱状晶的方向一致，且与磁场方向平行，则其磁性可显著改善。冷铁法即在永磁合金由液相冷凝时，如图 4-1-11 所示在上、下两面各放置一铁板。图 4-1-11 所示为几种具有不同的 $(BH)_{\max}$ 值的柱状晶。图 a 为 4MGOe ，图 b 为 4.5MGOe ，图 c 为 5.1MGOe ，图 d 为 5.0MGOe 。要制备更高性能的定向铝镍钴产品，可采用高温铸型法和区域熔化法。

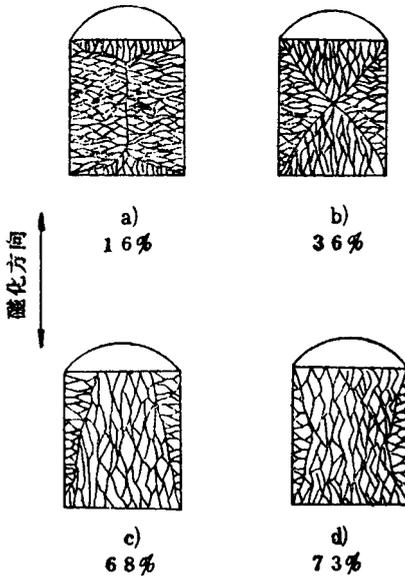


图 4-1-11 与磁化方向平行的柱状晶比例

二、氧化物磁铁的制造方法

钕铁氧体和锶铁氧体的制造工艺大致相同，图 4-1-12 为钕铁氧体的

典型工艺流程图。把 Ba 铁氧体的原料 BaCO_3 和 Fe_2O_3 按 5.2 ~ 6.0 的比例混合后，在回转窑中进行预烧。

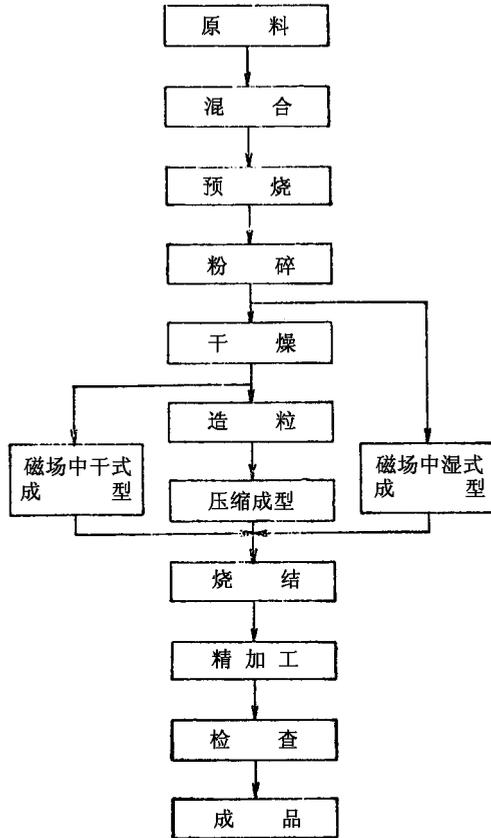


图 4-1-12 铁氧体磁铁的工艺流程图

从 750°C 左右，Ba 铁氧体开始生长，在 $1000^{\circ}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 时反应结束。将预烧后的 Ba 铁氧体在振动球磨机内粉碎至近似单畴单晶即 $1\mu\text{m}$ 左右。根据粉碎后微粒的成型压结工艺不同，而分成各向同性磁铁和各向异性磁铁。由于 Ba 铁氧体在磁场中压结时其粉粒的易磁化轴 C 的方向与压结方向和磁场方向完全一致，故能制成具有 B_r 高的永磁。压结成型的方法有湿式和干式成型两种，湿式成型一般以水和料粉的混合物在磁场中挤压成型。干式法通常以硬脂酸盐和樟脑作润滑剂，在磁场中将料粉干压成型。由于湿式法易使料粉微粒定向排列，所以成品的磁性较高。成型的坯料在 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$

下进行烧结。

由于烧结永磁质硬而脆，通常使用金刚石磨石进行研磨加工。

为了促进烧结反应和提高磁铁的视密度，Ba 铁氧体原料常采用如 B_2O_3 、 SiO_2 、Al 等的氧化物作添加剂。

Sr 铁氧体的原料是 $SrCO_3$ ，其添加物与 Ba 铁氧体不同。

永磁体的强度及其提高

第一节 衡量永磁材料性能的重要指标

具有高矫顽力、高剩磁和宽磁滞回线的磁性材料称为硬磁材料或永磁材料。它们主要用于制造永久磁铁。永久磁铁—已经外加磁场饱和磁化以后，如果撤去外加磁场，在磁铁两个磁极之间的空隙中便可产生恒定磁场，对外界提供有用的磁能。然而，与此同时，磁铁本身将受到一退磁场作用，退磁场的方向和原来外加磁化场的方向是相反的，因此永磁体的工作点将从剩磁 B_r 点移到磁滞回线第二象限，即退磁曲线的某一点上，如图 4-2-1 所示。图中，永久磁铁的实际工作点用 D 表示。由此可知，永磁材料性能的好坏，应该用退磁曲线上的有关物理量来表征，它们是剩磁 B_r ，表观磁感应强度 B_D ，矫顽力 H_c ，最大磁能积 $(BH)_m$ 。或最大有用回复磁能积 $(BH)_u$ 等。此外，永磁材料在使用过程中其性能的稳定性的如何，往往也是实际应用所要考察的重要指标。

一、剩磁 B_r 和表观剩磁 B_D

磁性材料被磁化到相应于最大磁化场 H_s 后，再使该磁化场降为零时所

剩留的磁感应强度称为剩余磁感应强度，简称剩磁，用 B_r 表示。但是，通常剩磁这个词也可以是指材料的剩余磁化强度 M_r 。对磁性材料来说， $B_r = \mu_0 M_r$ （国际单位制）或者 B_r 和 $\mu_0 M_r$ 这两者是重合的（图 4-2-1）。

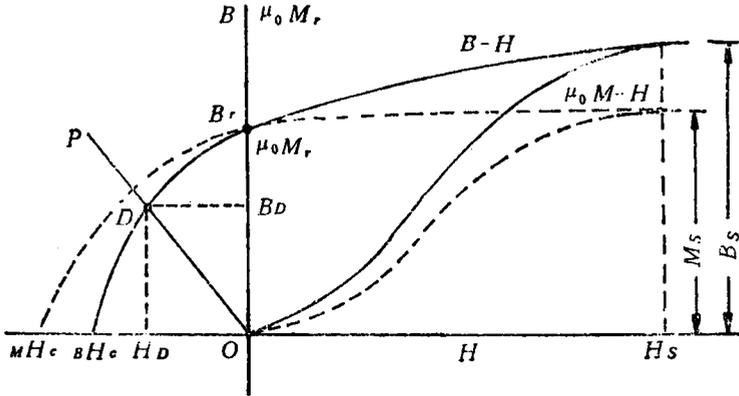


图 4-2-1 永磁材料的磁化曲线和退磁曲线

但是，永久磁铁由于磁路中存在空隙，因而处于开路应用状态。在这种工作状态下，永久磁铁的工作点在退磁场作用下将从 B_r 点移到某点 D 。这时，永磁体所具有的剩磁已不再等于 B_r ，而是应该等于 B_D 。一般， B_D 称为表观剩磁。

顺便指出，在退磁曲线上，连结永磁体的工作点 D 和坐标原点 O 的连线 OP 称为开路磁导线。设一永磁体为圆柱体，其长为 l ，直径为 D ， $l \gg D$ ，原先沿轴向充磁。根据退磁场和磁感应强度的下列表达式

$$H = -NM,$$

$$B = \mu_0(H + M),$$

可以得到

$$B = \left(1 - \frac{1}{N}\right) \mu_0 H. \quad (4-2-1)$$

因此开路磁导线 OP 的斜率为

$$P = \frac{B}{\mu_0 H} = 1 - \frac{1}{N}. \quad (4-2-2)$$

这里的 P 称为磁导系数， N 是退磁因子。由于 N 与永久磁铁的形状有关，

因此 P 值也是一个由永久磁铁形状所决定的因子，一般在永磁磁路设计时，都得根据经验公式，由永久磁铁和空隙的有关长度和截面积等算出 P 值。然后便可作出 OP 线，由 OP 和退磁曲线的交点确定工作点 D。

二、矫顽力 H_c

永磁材料的矫顽力。 H_c 有两种定义：一个是使磁感应 $B = 0$ 所需的磁场值，常用 $B H_c$ 或 H_c 表示；一个是使磁化强度 $M = 0$ 所需的磁场值，常用 $M H_c$ 或 H_{ci} 来表示。在比较不同永磁材料的磁性能或设计永磁磁路时不能混淆。根据图 4-2-1 所示的退磁曲线特征和基本关系

$$B = \mu_0 (H + M)$$

可知，在磁滞回线的第二象限中， $B - H$ 退磁曲线将位于 $\mu_0 M - H$ 退磁曲线下方，即有

$$|M H_c| \geq |B H_c|$$

两者之间的差别依赖于退磁曲线的特征。如果 $B_r \gg \mu_0 H_c$ ，两者将极为接近；如果 $B_r \approx \mu_0 H_c$ ，则两者可以相差很大。例如，在一些稀土钴永磁合金中 $M H_c$ 可以比 $B H_c$ 高几倍。另外，由关系式

$$B = \mu_0 (H + M)$$

可知，当 $B = 0$ 时，

$$H = B H_c = -M。$$

在磁滞回线的第二象限中，磁化强度的最大值为 M_r （相应于矩形的 $\mu_0 M - H$ 磁滞回线），所以 $H_c \leq M_r$ ，或 $\mu_0 H_c \leq B_r$ 。这就是说， $\mu_0 H_c$ 的最高值不能超过材料的剩磁值。

图 4-2-2 示出了永磁材料的退磁曲线。可以看到，在所有的磁性材料中，Nd-Fe-B 永磁合金具有最大的 H_c ，其 B_r 值仅低于 Alnico5 合金。

三、静态最大磁能积 $(BH)_{m}$ 和最大有用回复磁能积 $(BH)_{u}$

有关永磁材料的静态最大磁能积 $(BH)_{m}$ 。这是永久磁铁磁极之间的空

隙中所能提供磁能的量度，数值上等于退磁曲线上各点所对应的磁感应强度和磁场强度乘积中的最大值，当永久磁铁的工作点位于退磁曲线上具有 $(BH) / m$ 的那一点时，为了提供相同的磁能所需要的永磁材料体积将最小。

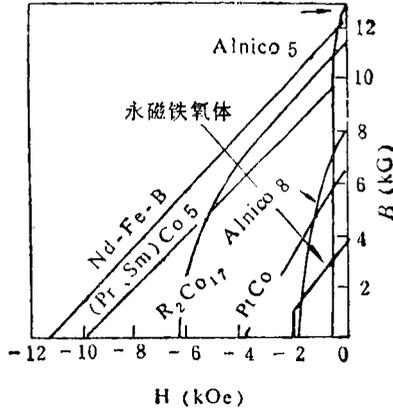


图 4-2-2 永磁材料的退磁曲线

有时候，永磁体处于动态下工作，这时，位于磁路中的有用空气隙是不断变化的，例如，永磁电机中的永磁体就属于这种情况。为简单起见，我们以图 4-2-3 所示的起重永久磁铁的工作情况为例来加以说明。图中，用空隙 g 表示漏磁空隙，空隙 G 表示有用空隙，在超重永久磁铁的装置中，该有用空隙的功能就是吸引衔铁做功。在衔铁远离起重永久磁铁时，情况的分析和静态应用时相同，设这时永久磁铁的工作点位于退磁曲线上的 D 点。现在，让衔铁逐步靠近永久磁铁，则空隙 G 将不断减小， G 中的有用磁通随之增大。从退磁曲线上来看，磁铁的工作点将沿 D_nC 曲线变化，最后，当衔铁被永久磁铁紧紧吸住时，磁铁的工作点落在 c 点上。如果现在将衔铁从起重磁铁上拉开，则因磁滞的缘故，工作点将沿曲线 C_mD 变化。重复这种吸引和拉开的操作，永久磁铁的工作点就反复地沿小回线 D_nC_mD 变动。在实际情况下，由于小回线很窄，因此可以用一条直线 DC 来代表之，该直线称为回复线，其斜率用 μ_r 表示，称为回复磁导率，或回复系数。假定在某一时刻，永久磁铁的工作点位于回复线 DC 上的某一点 E ，则其表观剩磁为 B_e ，但是由于 B_f 是漏磁感，因此永久磁铁实际有用的磁感应强度为 $B_e -$

B_r ，其磁能积应该用矩形，AEFG 的面积即 $(B_{B_r}) \times H_c$ 来表示，该磁能积称为有用回复磁能积。不难证明，只有当 E 点位于回复线 DC 的中点时，有用回复磁能积才有极大值。如果改变起重永久磁铁装置中漏磁空隙的大小，则相应于改变 D 点在退磁曲线的位置，可以发现，当 D 点位于某一点时，经过该点回复线中点所算出的有用回复磁能积将具有最大值，称为最大有用回复磁能积，用 $(BH)_u$ 表示。可以想见，最大有用回复磁能积的极限值为 $(BH)_m$ ，这种情况出现在 $\mu_r \approx 1$ 的材料、即 $\mu_0 M - H$ 退磁曲线为一矩形的理想永磁材料之中。

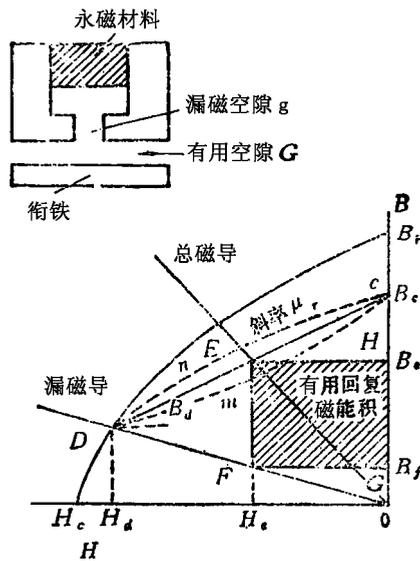


图 4-2-3 永磁材料的用回复磁能积

四、稳定性

永磁材料的稳定性是指它的有关磁性能在长时间使用过程中或者在受到温度、外磁场、冲击、振动等外界因素影响时保持不变的能力。材料稳定性的好坏直接关系到永久磁铁工作的可靠性。

设描述永磁材料磁性能的某一参数为 Z ，则其稳定性可用它的变化率 η

来表示

$$\eta = \frac{\Delta Z}{Z} \times 100\%, \quad (4-2-3)$$

式中, ΔZ 是该参数的变化量。参数 Z 可以代表永磁材料的剩磁 B_r , 或者永磁体实际工作点所对应的表观剩磁 B_d , 或者是磁路空隙中的磁感应强度 B_g , 此外也可代表永磁材料的矫顽力 H_c 。

在比较不同永磁材料的温度稳定性时, 常常使用一个叫做剩磁 B_r 或表观剩磁 B_d 的可逆温度系数的重要指标。如图 4-2-3 所示, 一永磁材料的 B_r 或 B_d 经温度 T_0 和 T_1 之间反复加热和冷却处理时的变化规律是: 开始几次加热冷却循环时, 剩磁出现明显的不可逆损失, 随后才出现剩磁随温度的可逆变化。图中 B_1 是材料未经加热、冷却处理在温度 T_0 时的剩磁值, 经第一次加热到了 T_1 , 并降温冷却到 T_0 后, 材料的剩磁值变为 B_3 ($B_3 < B_1$)。在第二次加热、冷却循环处理后, 材料在温度 T_0 时的剩磁值则变成了 B_5 ($B_5 < B_3$)。这时, 对于图 4-2-4 所示的材料来说, 如果再将其加热到 T_1 , 并随即冷却到 T_0 , 可以发现其剩磁值仍为 B_5 , 也就是说, 在这一次新的温度循环过程中, 剩磁随温度是可逆变化的。必须指出, 对于具体的永磁材料, 造成不可逆损失的加热、冷却循环次数

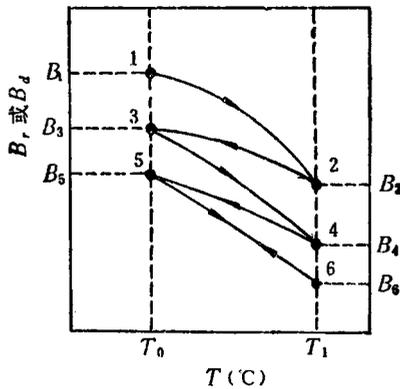


图 4-2-4 永磁材料在加热、冷却循环处理时剩磁的不可逆损失和可逆损失

各不相同, 图 4-2-3 示出的只是一个特定的例子。永磁材料在某一温

度范围 (如 $T_0 - T_1$) 内剩磁的可逆温度系数可以定义如下

$$\alpha = \frac{\Delta B}{B(T_0) - (T_1 - T_0)} \times 100\% / ^\circ\text{C}$$

$$= \frac{B(T) - B(T_0)}{B(T_0)(T_1 - T_0)} \times 100\% / ^\circ\text{C} \quad (4-2-4)$$

式中, $B(T_0), B(T_1)$ 是中剩磁随温度不再有不可逆变化时与温度 T_0 和 T_1 相应的剩磁值, 在图 4-2-4 中相应于 B_5 和 B_6 。对于实际应用的永磁材料来说, 我们总是希望剩磁的可逆温度系数越小越好。

图 4-2-5 示出了一些永磁材料在 20~25°C 温度下表观剩磁 B_d 的长时间稳定性, 以永磁铁氧体的性能为最稳定。图 4-2-6 则示出了部分永磁材料的温度稳定性。可以看到, 永磁铁氧体在高于室温的温度循环后 B_d 的不可逆损失非常小, 但是在低温下经温度循环处理后不可逆损失最大。另外, 它的可逆温度系数也最大。总的来说, 铝镍钴合金的温度稳定性还是比较好的。

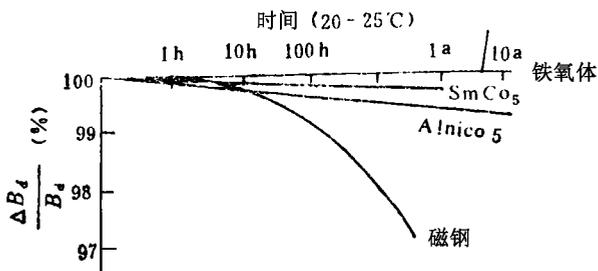
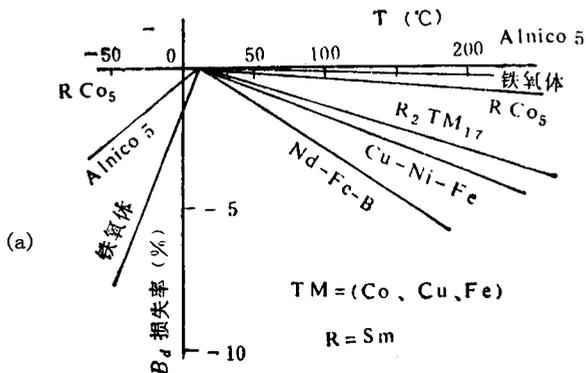


图 4-2-5 永磁材料的时间稳定性 (a-年, h-小时)



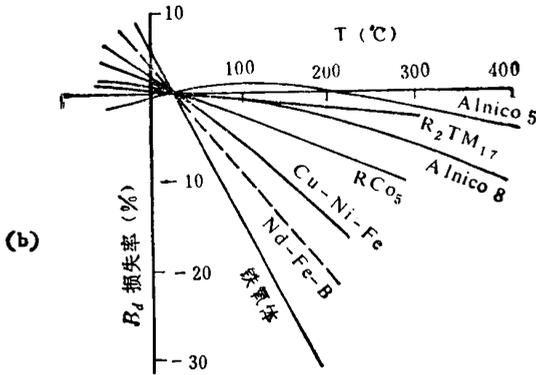


图 4-2-6 永磁材料的温度稳定性

(a) B_d 在温度循环后的不可逆损失 (工作点在 $(BH)_m$ 处)

(b) B_d 在不同温度下的可逆损失

第二节 提高永磁合金磁性能的基本途径

上面提到的有关衡量永磁材料性能的几个重要指标中,最重要的是剩磁 B_r 和矫顽力 H_c 。几十年来,永磁合金的磁性能,特别是静态最大磁能积已从 30 年代初的 $8\text{kJ}/\text{m}^3$ (1MGOe) 提高到了今天的 $398\text{kJ}/\text{m}^3$ (50MGOe) 以上,主要归功于 B_r 和 H_c 的增大。因此,下面我们主要谈谈如何提高 B_r 和 H_c 的途径。

一、剩磁 B_r

从材料的磁滞回线可知,要想提高永磁材料的剩磁,必须设法提高其饱和磁化强度 M_s 。然而, M_s 主要是由合金的成分所决定的,要想通过改变成分来大幅度地提高材料的 M_s 是不可能的。因此,对于成分基本给定的永磁材料,如何提高 B_r/B_s 的比值是提高 B_r 的关键。根据目前永磁材料生产的实践来看,提高 B_r/B_s 的基本途径有以下几条:

（一）定向结晶

在永磁合金经熔炼进行铸造时，设法控制铸件的冷却条件，使大多数是晶粒沿着同一方向结晶长大，最后形成柱状晶结构。它的磁性能往往介于单晶材料和普通等轴晶材料之间。这是由于，柱状晶晶粒长大方向往往就是它的易磁化方向。例如，铝镍钴永磁合金可以通过采用这种方法使合金剩磁提高。

（二）磁场处理或塑性变形

将材料放在磁场中进行热处理或者经受一定变形量的塑性变形，可以控制热处理或变形过程中铁磁相颗粒的析出形态，并使磁矩沿某一方向（如磁场方向或轧向）择优取向。例如铝镍钴合金和铁钴钒合金分别是这两种情况的典型例子。

（三）磁场成型

一些用烧结法制备的高性能永磁合金，例如稀土钴和钕铁硼合金中，在压型时常采用施加强磁场，使合金颗粒的易磁化方向沿磁场方向取向，经高温烧结以及回火以后，可以得到较高的剩磁。

二、矫顽力 H_c

一永磁体在外磁场中饱和磁化后撤去外场并加反向磁场使其内部的磁感应强度为零的过程称为反磁化过程。根据铁磁学理论，永磁体的反磁化过程可以通过畴壁的不可位移和磁畴内磁化矢量的不可逆转动来进行。永磁材料矫顽力的大小主要由各种因素（如磁各向异性、参杂、晶界等）对畴壁不可位移和磁畴不可逆转动的阻滞作用的大小来决定，阻滞越大，矫顽力就越大。

(一) 砂磁畴磁化矢量的不可逆转动

有一些永磁材料是由许多铁磁性的微细颗粒和将这些颗粒彼此分隔开的非磁性或弱磁性基体组成的，这些铁磁性颗粒是如此之细小，以至于每一颗粒内部只包含一个磁畴，这种颗粒称为单畴颗粒。单畴颗粒得以存在的条件是其半径必须小于某一临界半径 R_c ，

$$R_c = \frac{9\gamma_{90}}{\mu_0 M_s^2} \quad (\text{立方晶体}), \quad (4-2-5)$$

或

$$R_c = \frac{9\gamma_{180}}{\mu_0 M_s^2} \quad (\text{单轴晶体}) \quad (4-2-6)$$

式中， γ_{90} 和 γ_{180} 分别是材料内 90° 畴壁和 180° 畴壁，壁的畴壁能。在单畴颗粒内部，由于不存在畴壁，因此反磁化过程由磁畴的不可逆转动所控制。磁畴内的磁化矢量要从一种取向转动到另一种取向，必须克服采自各种磁各向异性对转动的阻滞。在永磁合金中，常见的磁各向异性主要有三种，即磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性。如果在由单畴颗粒所组成的大块永磁合金材料中，各单畴颗粒之间没有任何相互作用，而且磁畴内磁化矢量的转动属于一致转动，则材料的总矫顽力可以写成

$$H_c \approx a \frac{K_1}{\mu_0 M_s} + b (N_{\perp} - N_{//}) M_s + c \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s}, \quad (4-2-7)$$

式中右边的三项依次序分别是磁晶各向异性、形状各向异性和应力各向异性的贡献， N_{\perp} 和 $N_{//}$ 是具有形状各向异性的颗粒沿短轴和长轴所对应的退磁因子， a, b, c 是和晶体结构颗粒取向分布有关的系数。从该式可以看出，对于高 M_s 的单畴材料，最好是通过形状各向异性来提高矫顽力，这时希望粒子的细长比越大越好，以增大 $(N_{\perp} - N_{//})$ 值。相反，对于具有高 K_1 和高 λ_s 的材料，应该利用磁晶各向异性和应力各向异性来提高矫顽力。在单畴材料中，各单畴颗粒取向是否一致直接影响着 H_c 的大小，这一因素反映在系数 a, b, c 中。例如，当单畴颗粒取向完全一致时， $a = 2, c = 1$ ；而当单畴颗粒的取向呈混乱分布时， $a = 0.64$ （对立方晶体， $K_1 > 1$ ）或 $a = 0.96$

(单轴晶体), $c = 0.48$ 。由此可知, 在大块单畴材料中, 当所有单畴颗粒的易磁化方向(长轴)完全平行排列时, 永磁性能最高。

在生产实践中, 获得大块单畴材料的途径有:

(1) 利用一些特殊的方法制造超细单畴微粉, 然后和一些非磁性材料充分混合, 压制成大块材料。例如所谓伸长单畴微粒永磁材料(ESD)就是用电解法制造针形铁粉或铁钴合金粉, 然后和以铅、锡、铈一类非磁性金属, 使细长的单畴微粉分散开, 最后压制成型。这种材料实际使用价值不大, 其磁性能可以达到铝镍钴永磁合金的水平。最大磁能积在 $16\text{—}28\text{kJ/m}^3$ ($2\text{—}3.5\text{MGOe}$)。

(2) 控制热处理条件, 使永磁合金材料内部形成复相结构, 其中一相是呈强磁性的单畴颗粒, 而基体相是弱磁性相或非磁性相。铝镍钴等永磁合金就属于这种情况。

(二) 畴壁的不可逆位移

如果永磁材料的反磁化过程由畴壁的不可逆缸移所控制, 则一般有两种情况: 一种是反磁化时材料内部存在着磁化在反方向的磁畴, 一种是不存在这种反畴。我们知道, 在永磁材料中, 不可避免地会有各种晶体缺陷、杂质、晶界等存在, 在这些局部区域内由于内应力或内退磁场的作用, 磁化矢量很难改变取向, 以至于当晶体中共它部分在外磁场饱和磁化以后, 这部分的磁化方向仍沿相反方向取向, 因此, 在反磁化时, 它们就构成反磁化核。这些反磁化核在反向磁场作用下将长大成反磁化畴, 为畴壁位移准备了条件。在这种情况下, 要想得到高矫顽力, 关键在于反向磁场必须大于大多数畴壁出现不可逆位移的临界磁场, 而临界磁场的大小则依赖于各种因素对畴壁位移的阻滞。如果永磁材料在反磁化开始时, 根本就不存在反磁化核, 那末千方百计地阻止反磁化核出现也是提高矫顽力的重要途径, 从这个角度看, 我们希望晶体中的缺陷要越少越好, 因为缺陷是材料中反磁化核主要的成核中心。

在较早发展起来的传统永磁材料中, 对畴壁的不可逆位移产生阻滞的因素, 主要有内应力起伏、颗粒状或片状参杂, 以及晶界等。它们对 H_c (的

影响规律正好和前面讨论过的初始磁导率规律相反。为了提高矫顽力，最好是适当增大非磁性参杂含量并控制其形状（最好是片状参杂）和潞散度（使参杂尺寸和畴壁宽度相近），同时应选择高磁晶各向异性的材料；或者增加材料中内应力的起伏，并适当控制起伏波长（使起伏波长 l 和畴壁宽度 δ 相近），同时选择高磁致伸缩材料。

在最新发展起来的一些高矫顽力永磁合金如稀土钴合金和钕铁硼合金中，强烈的畴壁钉扎效应是造成高矫顽力的重要原因之一。所谓畴壁钉扎，是指在材料反磁化过程中，当反向磁场低于某一钉扎场 H_p 时，畴壁基本上固定不动，只有当反向磁场超过钉扎场 H_p 时，畴壁才能挣脱束缚，开始发生不可逆位移。因此，钉扎场 H_p 就是使畴壁突然离开钉扎位置而发生不可逆位移的反向磁场。在稀土钴一类永磁合金中，磁晶各向异性常数 K_1 很高，可高达 10^7 — 10^8 erg/cm³，比纯铁的 K_1 要大两至三个数量级，因而这些材料的畴壁都很窄。例如根据粗略估计，SmCo₅ 和 Sm₂Co₁₇ 永磁合金的畴壁宽度分别为 $5.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 和 $0.01 \mu\text{m}$ 。这一宽度值和晶体中各种缺陷的线度大致相等，因而对畴壁位移可以产生很大的阻滞作用。例如与晶体中各种点缺陷、位错、晶界、堆垛层错、相界、反相界等有关的局域性交换作用和局域各向异性起伏都可以是畴壁钉扎点的重要来源。因此，从原则上来说，如何设法使材料中出现有效的钉扎中心，即形成合适的晶体缺陷，是在由畴壁钉扎控制矫顽力的材料中提高矫顽力的重要方向。但是，在某些稀土钴永磁合金中，也曾发现过矫顽力是由反磁化核成核控制的情况，因为反磁化核很难成核，因此矫顽力也可达到很高的数值，在这类合金中，减少成核缺陷则是提高矫顽力的重要前提。

永磁材料的应用

永磁材料包括金属合金和非金属（铁氧体）材料，特别永磁铁氧体得到广泛应用。它们主要用于永磁电机、电声器件、仪器仪表、电真空器件，医疗器件以及日常文具用品等各个领域。

第一节 在电机中的应用

在电气化自动化方面，电能的产生和应用很广，如把机械能转变成电能，把电能转变为机械能，或者把一种形式的电能转变成为另一种形式的电能等。这一切主要是依靠电机来实现的。永磁体在电机中得到了广泛的应用，从电机类型来说，有永磁直流力矩马达，直流永磁稳速电动机、永磁磁滞马达及磁电机等。

永磁体在电机中一般作磁极用，既可作转子又可作定子。由于线圈绕线耗费工时和消耗铜，近年来汽车用起动电动机、发电机、焊接用发电，机都在陆续转为应用永磁体。

永磁铁氧体材料，因为价格便宜，在电机中应用越来越多。很多电机用的磁体采取径向充磁。近年来，国际上采用应力取向的方法，得到磁能积为

$0.24 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($3.0 \times 10/6 \text{ G} \cdot \text{Oe}$), 很好地解决了径向取向工艺, 其制造原理如图 4-3-1 所示。在 24 级各向同性磁性转子表面的磁感应强度分布和径向取向磁体对比如图 4-3-2 所示。径向取向转子的峰值数值比各向同性的转子高 10%, 整个磁感应强度比同性转子高 30%。在实际应用中, 有效磁感应强度与表面距离关系很重要, 径向取向永磁铁氧体转子和各向同性转子的有效磁感应强度的分布如图 4-3-3 和 4-3-4 所示。

把永磁材料用于步进电机, 必须考虑如下三方面:

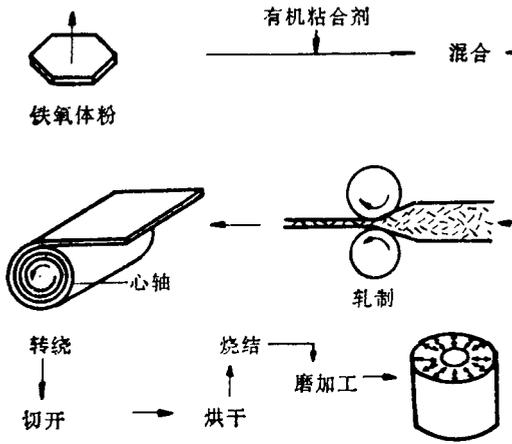


图 4-3-1 径向取向永磁铁氧体制造原理

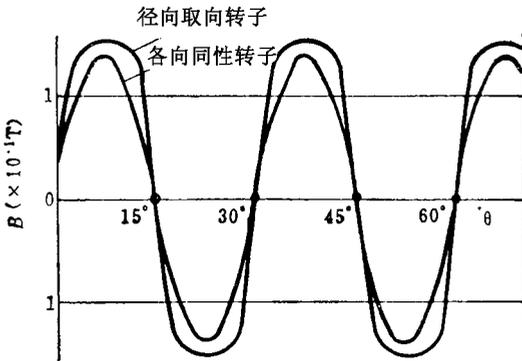


图 4-3-2 24 极转子表面磁感应强度分布 (同性和径向取向)

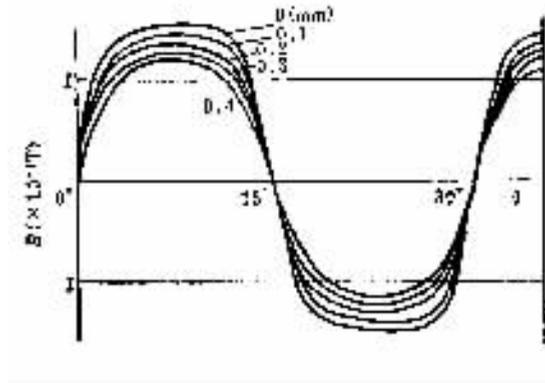


图 4-3-3 径向取向转子有效磁感应强度分布 (与图 4-3-2 同转子)

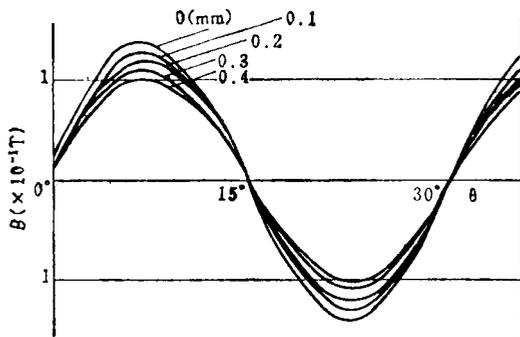


图 4-3-4 同性转子有效磁感应强度分布 (与图 4-3-3 同转子)

- (1) 转矩速度；
- (2) 刚度 (静转矩对偏角的关系)
- (3) 步进角度精度

较长 4-3-5、图 4-3-6 及图 4-3-7 是用不同性能的永磁铁氧体作步进电机转子的性能比较。图 4-3-5 表示每转 48 步的三相电机的转矩曲线 (电机外壳直径为 42mm, 转子直径是 18mm), 测试结果表明, 径向比各向同性产品输出转矩大 30% 左右, 由图 4-3-6 可见, 刚度也比同性的, 更重要是步进角度精度得到明显的改善 (图 4-3-7)。

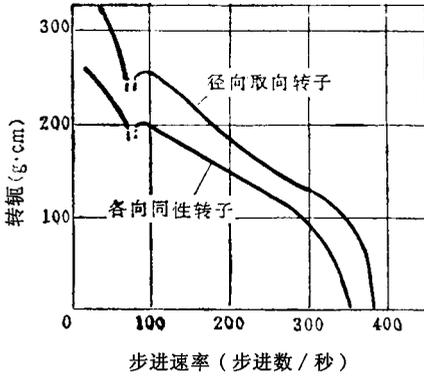


图 4-3-5 永磁步进电机的转矩速度曲线

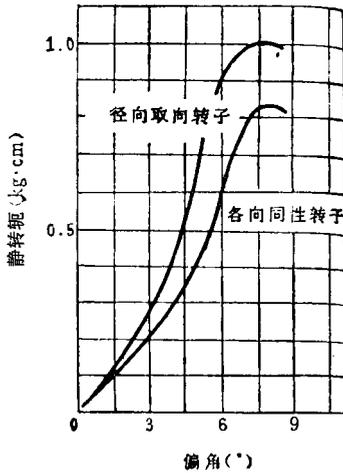


图 4-3-6 永磁步进电机刚度与偏角关系

我国 899 厂已试制出径向永磁体，其性能为

$$B_r = 0.32 \sim 0.38 \text{ T } (3200 \sim 3800 \text{Gs})$$

$$H_c = 127 \sim 191 \text{ kA/m } (1600 \sim 24000 \text{e})$$

$$(BH)_{\max} = 9.15 \sim 10.7 \text{ kJ/m}^3 (2.3 \sim 2.7 \times 10^6 \text{ G} \cdot \text{Oe})$$

该材料在电机中试用效果很好。

下面介绍永磁材料在定时电机中的应用。定时电机在洗衣机上得到广泛

的应用。其原理是电流通过定子的线圈产生的磁极和水磁体的磁极相互作用，每隔半周期旋转移动一次，线圈和磁极的分布情况如图 4-3-8 所示。永磁体采用永磁铁氧体，圆周上分布 12 个磁极。

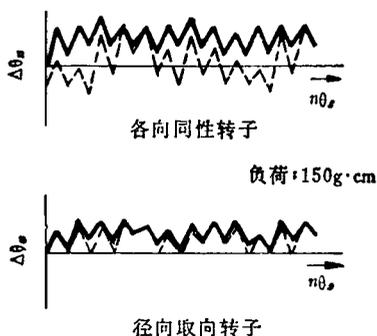


图 4-3-7 步进电机的磁滞特性
(横坐标为步进数，纵坐标每步进角度误差，实线为逆时针方向，虚线为顺时针方向)

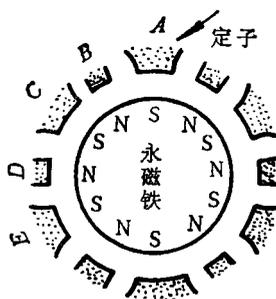


图 4-3-8 线圈和磁极的分布情况

第二节 在电真空器件中的应用

本节叙述的电真空器件不是指一般的真空管，而是指地面雷达、机载雷达

中发射机用的关键器件，如磁控管、行波功率放大管等。这类器件用的永磁体，除了要求具有高磁性能外，还要求有高稳定性和高可靠性。同时形状也比较复杂，有马蹄形、E字形、牛角形、C字形和碗形等，其外形见图4-3-9。

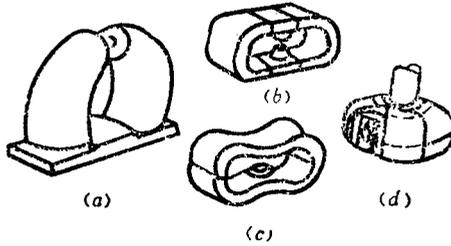


图4-3-9 磁控管中常用的几种永磁体外形

(a) 牛角形磁铁；(b) U形磁铁；(c) E形磁铁；(d) 磁形磁铁

磁控管是用来产生大功率超高频振荡的电子管，它对永磁材料要求比较高，用量也比较多，其原理图如图4-3-10。永磁体的作用就是产生恒定磁场，以改变电子运动的途径，作电子速聚焦或加速磁场用。作用在电荷上的力与磁感应强度之间的关系可用下式表达，

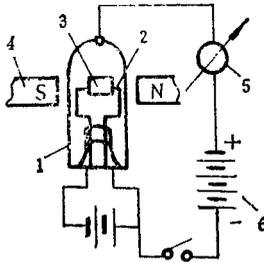


图4-3-10 磁控管接线原理图

1—管壳；2—阴极；3—阳极；4—永磁体；5—安培表；6—阳极电池组。

$$F = \frac{e \cdot V \cdot B}{10}$$

式中 e ——电子电荷；
 B ——磁感应强度；
 V ——与 B 垂直的分速度。

由上式可以看出，B 值越大，F 就越大。同时 B 和波长 λ 也存在一定的关系

$$B = K/\lambda$$

式中 K——常数。

由此可知，波长越短，要求永磁体 B 值就越大。所以如何提高永磁体空气间隙的磁感应强度是我们研究材料的一个重要课题。常用的永磁材料有 Alnico 合金和高性能的 SmCo 稀土合金。

第三节 在微波铁氧体器件中的应用

微波铁氧体器件是现代微波通讯、人造卫星、雷达中发射机和接收机，以及微波遥感等设备中的关键器件。这些器件中，很大一部分用永磁体来做外磁场，因为微波铁氧体只有在外加恒磁场和微波频率的交变磁场共同作用下才呈现出旋磁特性。人们利用这种旋磁特性，可以制成各种用途的微波铁氧体器件，如环行器、隔离器、电调固态信号源和电调滤波器等。其中共振吸收型器件对外加磁场要求有一个共振磁场，其共振磁场可按下式计算：

$$H = f/2.8$$

式中 H——共振磁场，

f——频率。

不同波长对共振磁场大小的要求也不同，具体列下表。

表 波长与共振磁场的关系

| 波长 λ (cm) | 2 | 3 | 5 | 8 |
|-----------------------------|------|------|------|------|
| 共振磁场 H ($\times 79.6A/m$) | 5000 | 3500 | 2500 | 1500 |

这类器件主要采用永磁铁氧体、Alnico 合金和 SmCo 合金等。采用永磁铁氧体，必须经稳定化处理，以确保器件性能稳定。

第四节 永磁铁氧体耦合器

永磁铁氧体耦合器实际应用的结构示于图 4-3-11。两块永磁体并不接触，相隔一定的距离，属于非接触式，起到力和力矩的传递作用，耦合器两部分之间能保证相同的最大传递力矩。这种结构和机械接触的耦合器相比较，它具有如下优点：

- (1) 几乎无功率损耗，因为它们是无摩擦的；
- (2) 无磨损，无需维修，
- (3) 无过热的滑环，可以提高速度，
- (4) 传递振动最小，
- (5) 平滑运转。

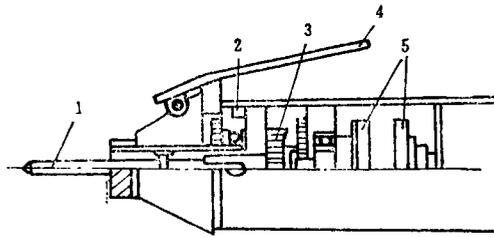


图 4-3-11 永磁铁氧体耦合器

1—起子；2—轴承；3—减速机构；4—控制杆；5—永磁铁氧体。

第五节 在几种设备中应用

随着永磁材料的不断发展，人们利用永磁体能够吸引铁磁物质的特性，设计了各种各样的设备。

一、磁力选矿机

在矿石中有非磁性物质和磁性物质混合在一起，我们可以利用磁力选矿机来选分。磁力选矿机有刚电磁铁和用永磁体两种。永磁体选矿机如图 4-3-12 所示。当待选矿石通过时，非磁性物质直接掉下来在左边，铁磁性物质被永磁体吸附后送抛到右边。

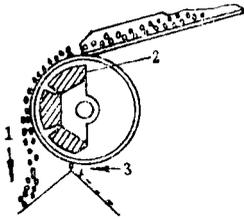


图 4-3-12 永磁体磁力选矿机示意图

1—矿石；2—永磁体；3—铁磁性物质。

二、电磁泵

电磁泵的结构如图 4-3-13，其工作原理主要是通过永磁体的磁极与变压器产生的交变磁场的相互作用，使摆杆组件产生高频振动推动气泵工作，达到吸气和排气的效果。目前这种电磁泵广泛地用来收集汽车废气作分析用，还可以给水中增加空气，以便使鱼类很好地生长。

三、水中收发波器

水中收发波器的结构示于图 4-3-14。采用了磁致伸缩材料和永磁铁氧体材料，电能借助于压磁材料的磁致伸缩效应转换成机械能向外输出。产生机械振动的机理是铁氧体压磁材料在永磁体磁场的作用下被磁化，当在线圈上加上交变信号时，产生交变磁场，磁致伸缩效应使压磁材料随交变磁场的变化而发生同频率的机械振动。这主要用于水声器件（如声纳、回声探测仪等）。

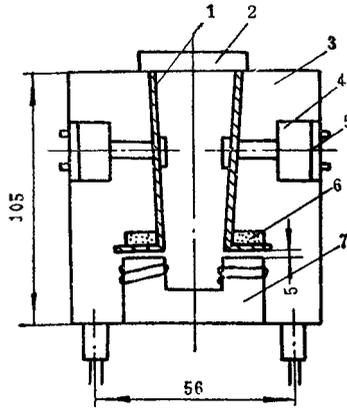


图 4-3-13 电磁泵的结构示意图

1—摆杆组件；2—盖板；3—上壳体；4—气泵组件；5—橡皮垫圈；6—永磁体；7—变压器

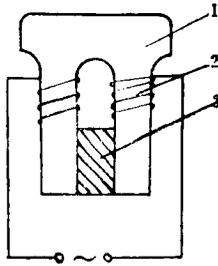


图 4-3-14 水中收发波器的结构示意图

1—压磁材料；2—线圈；3—银永磁铁氧化物材料。

第四章

永磁铁氧体材料

永磁材料是一种具有高矫顽力的磁性材料，又称硬磁或恒磁材料。永磁材料磁化时要加相当强的磁场才能磁化到饱和，具有肥胖的磁滞回线，即材料的 H_c 大， B_r 高。一旦磁化到饱和后，处于剩磁状态的永磁体就可对外部空间产生恒稳磁场（常开有气隙），其应用范围十分广泛。在我国古代是用作指南针，在近代，永磁材料已广泛地应用于工业，农业、国防、交通、采矿、医药、文教等各部门。例如在各类电表、电机、磁分选机、电话机、扬声器、电视机等的部件中，以及微波器件，各类永磁控制器件中，都需要永磁材料。另外，永磁肥料可用于提高农作物产量，磁化水可用于锅炉防垢，磁疗可用于治病，等等。由于永磁的应用广泛，它的产量很大，而质量仍在不断提高。在科研上，人们也在不断地研究与探索新材料、新工艺。

第一节 永磁材料的特性要求与参数

一、退磁曲线、剩磁 B_r 与矫顽力 H_c

当永磁体磁化到饱和后，如把磁场强度单调减小到零，永磁体的磁感应

强度 B 就由 B_s 退到一个数值 B_r , B_r 称为剩磁。如果要想把永磁体的 B 减到零, 需在反方向加磁场至一定强度, 此时的临界磁场强度, 称为矫顽力 H_c 。从磁化到饱和后退磁, 由 B_r 至 $B=0$ 这一段位于第二象限的磁滞回线称为退磁曲线。它是表征永磁材料质量的重要依据, 如图 4-4-1 所示。

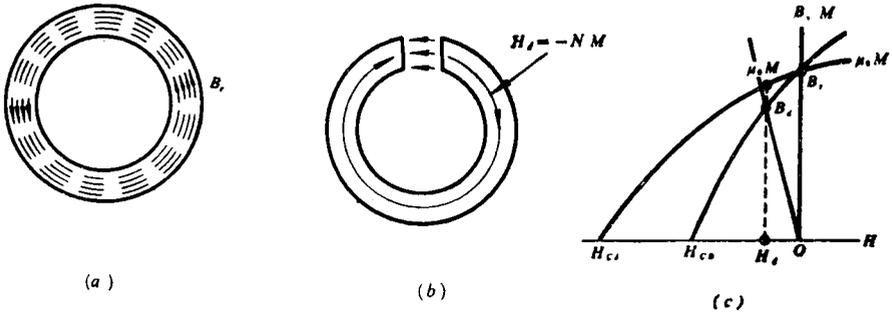


图 4-4-1 开气隙前后的环形永磁体及其退磁曲线

(a) 磁化饱和后的永磁环;(b) 开气隙后的永磁环;(c) 退磁曲线
虚线(四条): $B_r = M_r$ 引实线(一条): 开气隙后产 $H_d = -NM$

使用永磁器件的目的是要在一定的气隙内产生恒稳磁场。粗略地说, 这恒稳磁场是靠此材料的剩磁产生的。在气隙较小时, 永磁气隙中的 B_d 越大, 越接近于 B_r 值, 所产生的磁场也越强。因此, 希望有较高的 B_r 值。这是对永磁材料的第一个要求, B_r 是衡量材料性能的第一个参数。永磁铁氧体的 B_r 一般为 $(3 \sim 4) \times 10^{-1} \text{ T}$ 。但是, 要求产生恒稳磁场的区域是在开有一定气隙的缺口中, 在缺口两侧的磁极表面必然存在磁荷, 因而产生退磁场 $H_d = -NM$ 。由图 4-4-1 可知: 在实际工作中, 永磁材料所处的状态并不在磁滞回线的 $H=0$ 的 B_r 上, 而是处在某一退磁场 H_d 的退磁曲线上。所以, 我们希望材料不但具有高的 B_r 值, 而且还具有足够大的 H_c 值。 H_c 是永磁材料的第二个参数, H_c 大是永磁材料的第二个要求。永磁铁氧体的 H_c 一般为 $(16 \sim 24) \times 10^4 \text{ A/m}$ 。

二、 H_{CJ} 与 H_{CB} 的区别

在永磁材料中, 有两种矫顽力: H_{CJ} 与 H_{CB} 。前面讲的 H_c 是磁感应强度

退到零的矫顽力 H_{CB} ，而 H_{CJ} 是表示材料中的磁化浓度 M 退到零的矫顽力。两者数值不同， $H_{CJ} \geq B_{\mu_0}$ 的永磁材料例如永磁铁氧体中需要加以区别。由 B 和 H 的关系。

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (4-4-1)$$

如图 4-4-2 所示， $H = 0$ ， $B = B_r = \mu_0 M_r$ ；当 $H = H_{CB}$ ， $B = 0$ ，由式 (4-4-1) 可得： $H_{CB} + M = 0$ ，因此 $M = -H_{CB}$ 。因 H_{CB} 本身是负值，所以 M 为正值，并未退到零。要使 M 退到零，还要把 H 在反方向加到 H_{CJ} 。矫顽力 H_{CJ} 的数值 $|H_{CJ}| > |H_{CB}|$ 。又由式 (4-4-1) 可得： $H = H_{CJ}$ 时， $B = \mu_0 (H_{CJ} + M) = \mu_0 H_{CJ}$ 。因 H_{CJ} 本身是负值，所以此时的 B 已经是负值了。

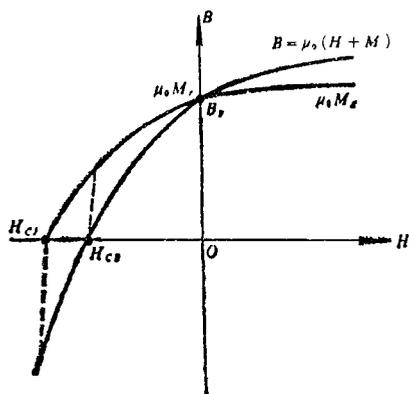


图 4-4-2 退磁曲线 $B \sim H$ 与 $\mu_0 M \sim H$ 的关系

对永磁铁氧体材料，由于 H_{CJ} 比 H_{CB} 大，虽外加反磁场加大到 H_{CB} ，使 $B = 0$ ，但由于材料的 H_{CJ} 更大，绝大部分磁矩仍未反转。这时 $B = 0$ 只表示反磁场与 M 大小相等，方向相反。如果要使磁矩反转，还要反磁场加大到 H_{CJ} 。显然 H_{CJ} 与 H_{CB} 应加以区别。由于永磁铁氧体的 H_{CJ} 与 H_{CB} 大，而 $\mu_0 H_{CB}$ 只稍小于 B_r 值，因此， $B \sim H$ 退磁曲线一般为直线。磁感应强度可写成。

$$B = B_r - \mu_0 \mu_r H \quad (4-4-2)$$

μ_r 为永磁体在退磁曲线上的回复磁导率。

三、最大磁能积 $(BH)_{\max}$

由于永磁磁路不同，因而材料所处的工作点不同。材料单位体积向气隙缺口提供的磁能与材料工作点上的 B_d 与 H_d 的乘积成正比，即

$$W = \frac{1}{2} B_d H_d \quad (4-4-3)$$

由图 4-4-3 可知：如果磁体是一闭合环，则撤去外磁场后，磁体中保留着的磁感应强度为最大，等于 B_r 。但由于没有可利用磁能的空隙，所以有效磁能等于零。使磁能等于零的第二个极限值相应于 $B=0$ 的情况，当然这点也没不实用意义。在接近此位置的各点上，由于退磁场很大，磁感应强度很小，因此，气隙很大，但能利用的磁能却很小。能量最大的 D 点有最大的价值，这一点称为设计永久磁铁的最佳工作点，此点的 $(B_d H_d)$ 乘积最大，称为最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 。它也是衡量永磁材料的一个重要参数。此时，单位体积材料向气隙提供的能量为：

$$W_{\max} = \frac{1}{2} (B_b H_d)_{\max} \quad (\text{J/m}^3) \quad (4-4-4)$$

一般永磁铁氧体的 $(BH)_{\max}$ 为 $(9.6 \sim 36) \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。

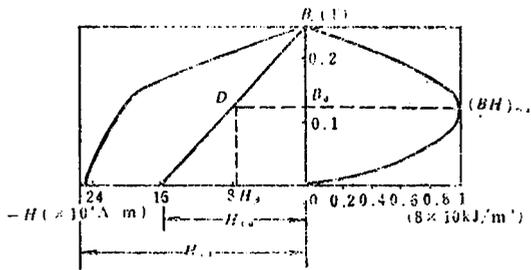


图 4-4-3 退磁曲线与磁能积
(各向同性 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，单位为 kJ/m^3)

还有一个用来描写迟磁曲线形状的系数叫凸出系数 γ 。它等于永磁体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 与剩磁和矫顽力值乘积的比值：

$$\gamma = \frac{(BH)_{\max}}{B_r H_{CB}} \quad (4-4-5)$$

对于高矫顽力材料，上述定义不很适用。例如，对于 H_{CB} 接近于 B_r/μ_0 的材料，其 γ 可能的最大值为 0.25。在这种场合下，用 $J \sim H$ 退磁曲线的凸出系数 γ' 较好。 γ' 等于磁极化强度和磁场强度乘积的最大值除以剩磁和内禀矫顽力 H_{CJ} 的乘积，即：

$$\gamma' = \frac{(JH)_{\max}}{B_r H_{CJ}} \quad (4-4-6)$$

对永磁铁氧体材料，这个系数的最大理论值为 1。

由于永磁铁氧体的 H_{CJ} 很大， $B \sim H$ 曲线为直线，根据公式 (4-4-2)，又已知 $B=0$ 时的 H 值即 H_{CB} ，代入式 (4-4-2) 后得：

$$H_{CB} = \frac{B_r}{\mu_0 \mu_r} \quad (4-4-7)$$

因为 $B \sim H$ 为直线， $(BH)_{\max}$ 的值位于此直线的点，故：

$$(BH)_{\max} = \frac{(1/2) B_r}{\mu_0 \mu_r} \cdot \frac{B_r}{2} = \frac{1B_r^2}{4\mu_0 \mu_r} \quad (4-4-8)$$

上式说明永磁铁氧体材料的 $(BH)_{\max}$ 与 B_r 的平方成正比。由于各向异性永磁材料的 B_r 是各向性的两倍左右。故其磁能积约为各向同性的四倍。表 4-4-1 示出了几种目前性能较为优良的永磁铁氧体。

表 4-4-1 几种永磁铁氧体的磁性能

| 材料 | B_r (T) | H_{CB} (A/m) | $(BH)_{\max}$ (J/m ³) |
|--------------------|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 各向同性钡铁氧体 | 0.22 | 14.3×10^4 | 8×10^3 |
| 各向异性钡铁氧体 | 0.4 ~ 0.435 | $(15.9 \sim 19) \times 10^4$ | $(30.4 \sim 35.2) \times 10^3$ |
| 各向异性高 B_r 锶铁氧体 | 0.41 ~ 0.45 | $(15.1 \sim 19) \times 10^4$ | $(30.4 \sim 36) \times 10^3$ |
| 各向异性高 H_c 锶铁氧体 | 0.35 ~ 0.4 | $(23.9 \sim 26.3) \times 10^4$ | $(24 \sim 28) \times 10^3$ |
| 各向异性 $C_a L_a$ 铁氧体 | 0.41 | $(14.3 \sim 16.3) \times 10^4$ | $(28.8 \sim 31.2) \times 10^3$ |
| 各向异性 W 型永磁铁氧体 | 0.44 ~ 0.47 | $(12 \sim 16.7) \times 10^4$ | $(29.6 \sim 34.4) \times 10^3$ |

四、永磁材料的稳定性

除上述 H_c 、 B_r 及 $(BH)_{\max}$ 等参数外，稳定性也是永磁材料很重要的参数，其中最主要的是温度稳定性。需要时，还要满足时间稳定性和受磁、热、机械冲击等的稳定性。

(一) 温度系数 α

温度系数 α 一般指在工作温度范围内 ($-40 \sim +80^\circ\text{C}$) 剩磁 B_r (和矫顽力 H_c) 随温度可逆变化的系数，定义为 $\alpha_{B_r} = \Delta B_r / B_r \Delta T$ (和 $\alpha_{H_c} = \Delta H_c / H_c / H_c \Delta T$)，它是由材料本身的性质决定的。一般永磁铁氧体的 α_{B_r} 值在 $0.18 \sim 0.2\%$ 之间，其 B_r 值随温度升高而直线下降， H_c 也有所下降，因而 $(BH)_{\max}$ 亦下降。由于永磁铁氧体的温度系数较大，因而限制了它的应用范围，这也是一个亟待解决的问题。

(二) 组织老化

组织老化指永磁铁氧体材料随着时间的变化，其内部结构发生不可逆的变化过程。这种变化将使磁性下降。因此，最好在使用前将材料存放一段时间，以减轻在使用过程中磁性下降的影响。

(三) 磁性老化

磁性老化指由于撞击、震动、时间、温度的变化以及外界杂散磁场的影响而引起的磁性下降。这种老化是一种可逆的变化过程。在重新磁化后，磁性可得到恢复。一般常采用人工老化的方法，使磁性略有降低，以增加其稳定性。

材料的居里温度 θ_f 愈高，应用条件下 B_r 、 H_c 随温度的变化愈小，温度稳定性愈高。从应用角度看， $\theta_f > 300^\circ\text{C}$ 即可满足一般要求。永磁 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的 $\theta_f = 450 \sim 460^\circ\text{C}$ ，在要求不很高的场合下可普遍采用。

为了应用方便，现将永磁铁氧体与永磁合金列表比较如下。

表 4-4-2 几种永磁材料性能的比较（均为各向异性）

| 材料分类 | | B_r (T) | H_c (A/m) | $(BH)_{max}$ (J/m ³) | θ_f (°C) |
|------------------------------------|--|--------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| AlNiCo | 高 $(BH)_{max}$ | 1.1 | $(11.14 \sim 13.52) \times 10^4$ | $(72 \sim 88) \times 10^3$ | 890 |
| 系合金 | 高 H_c | 0.75 | 14.72×10^4 | 40×10^4 | 890 |
| 稀土合金 | SmCo ₅ | 0.90 | 71.62×10^4 | $\geq 160 \times 10^3$ | 720 |
| 可加工合金 | Sm ₂ Co ₁₇ | 1.2 | $(63.66 \sim 79.57) \times 10^4$ | $\geq 240 \times 10^3$ | 920 |
| | Fe ₄₅ Cr ₃₀ Co ₂₅ | 0.9~1.2 | $(39.5 \sim 87.5) \times 10^4$ | 56×10^3 | — |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | 高 B_r | 0.4~0.435 | $(13.53 \sim 17.51) \times 10^4$ | $(28 \sim 32) \times 10^3$ | 450 |
| O ₁₉ | 高 H_c | 0.36~0.37 | $(22.28 \sim 23.87) \times 10^4$ | $(24 \sim 25.6) \times 10^3$ | 450 |
| SrFe ₁₂ O ₁₉ | 高 B_r | 0.41~0.45 | $(15.12 \sim 15.92) \times 10^4$ | $(30.4 \sim 36) \times 10^3$ | 460 |
| O ₁₉ | 高 H_c | 0.35~0.40 | $(23.87 \sim 26.26) \times 10^4$ | $(24 \sim 28) \times 10^3$ | 460 |

永磁铁氧体还具有如下优缺点；

(1) 具有很高的电阻率 ($\rho \geq 10^0 \Omega \cdot m$)，能在高频场合下使用。

(2) 原料便宜，来源广泛，制造工艺简便，适于大生产。

(3) 由于永磁铁氧体居里温度较低，故温度稳定性较差。例如 $\alpha_{B_r} = -0.18\%$ ，而 AlNiCo 系为 -0.02% ，稀土钴系为 -0.04% ，故永磁铁氧体在要求严格的场合中不宜使用。

五、提高永磁铁氧体性能的途径

永磁材料的主要参数为剩磁 B_r 、矫顽力 H_c (H_{CB} 与 H_{CJ}) 以及最大磁能积 $(BH)_{max}$ ，三者彼此相关。因为永磁铁氧体的 $\mu_0 \mu_r H_{CB} < B_r$ ，所以高 H_{CB} 的前提是高 B_r ，而高 $(BH)_{max}$ 又要求高 H_{CB} 与 B_r ，所以高 B_r 是必要条件。

铁氧体的亚铁磁性决定了它的饱和磁感应强度不高，如钡铁氧体的 $B_s = 0.475T$ ，因此 B_r 较低。对于晶粒紊乱的多晶体，则 $B_r = B_s/2$ 。但由于铁氧体材料是烧结而成的，包含的气孔及由此造成的退磁作用，使各向同性材

料的 B_r 还小于 $B_s/2$ 。为了提高 B_r ，就必须提高剩磁比 B_r/B_s 。对于单易磁化轴的铁氧体多晶体，若在工艺上采用磁场取向成型，使晶轴取向外场而造成各向异性材料，则可使 $B_r \approx B_s$ 。

研究材料性能时，主要是考虑内禀矫顽力 H_{CJ} 。由于永磁铁氧体具有很大的单轴磁晶各向异性常数 K （例如钡铁氧体的 $K_1 = 3.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ），为取得最大的 H_{CJ} ，可将材料做成单畴集合体，其单畴临界尺寸为：

$$R_c = \frac{9\sigma_w}{\mu_0 M_s} \quad (\text{对钡铁氧体 } R_c \approx 0.65\mu)$$

即临界直径为 1.3μ （ σ_w ——畴壁能密度， $\sigma_w = 1.3 \text{ J/m}^2$ ）。如果此类材料的易磁化轴排列一致并与外场平行，则其矫顽力：

$$H_{CJ} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} = \frac{2 \times 3.1 \times 10^5}{4\pi \times 10^{-7} \times 7.8 \times 10^4} = 130 \times 10^4 \quad (\text{A/m})$$

对于紊乱取向的单畴集合体，矫顽力应取各品粒的平均值：

$$H_{CJ} = 0.96 \frac{K_1}{\mu_0 M_s} = 0.96 \times \frac{3.1 \times 10^5}{4\pi \times 10^{-7} \times 37.8 \times 10^4} = 2.6 \times 10^4 \quad (\text{A/m})$$

以上是按照不可逆畴转理论的计算值。直至今日，烧结体的 H_{CJ} 的实验值仅达 $34.2 \times 10^4 \text{ A/m}$ [微粉的 H_{CJ} 已高达 $(47.5 \sim 51.73) \times 10^4 \text{ A/m}$ ，接近理论值]。造成理论值与实验值差别的原因在于：①即使球磨造成单畴，高温烧结也可能造成晶粒长大，当晶粒大于临界尺寸时，就有可能产生反磁化畴，形成畴壁，故 H_{CJ} 随尺寸增大而下降。②目前解释永磁矫顽力的机制还有钉扎与成核模型。即使由单畴集合体压制而成的永磁材料，也会在缺陷、杂质及晶界成核，使反磁化，临界场小于不可逆畴转的矫顽力 H_{CJ} 。虽然如此，要使 H_{CJ} 大，尽可能地使晶粒尺寸减小到临界尺寸以下，则是不可缺少的必要条件。表 4-4-3 说明晶粒尺寸对钡铁氧体的 H_{CJ} 的影响。

表 4-4-3 晶粒尺寸 d 对 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 H_{CJ} 的影响

| 晶粒平均直径 d (μ) | 0.8 | 0.9 | 3 | 40 | 60 | 100 | ≥ 300 |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| H_{CJ} (A/m) | 29.4×10^4 | 26.3×10^4 | 9.87×10^4 | 1.27×10^4 | 0.88×10^4 | 0.60×10^4 | 0.4×10^4 |

现将永磁铁氧体的基本特性列表比较如下（ H_{CJ} 按不可逆畴转理论计算）。

表 4-4-4 常用永磁铁氧体（各向异性）的基本特性（理论值）

| 基本特性 | BaFe ₁₂ O ₁₀ | PbFe ₁₂ O ₁₀ | SrFe ₁₂ O ₁₀ |
|---|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| K_2 ($\times 10^5$ J/m ³) | 3.3 | 3.2 | 3.7 |
| M_s ($\times 10^4$ A/m) | 37.4 | 31.83 | 36.6 |
| H_{CJ} ($\times 10^4$ A/m) | 130 | 159 | 160 |
| 居里温度 θ_f (°C) | 450 | 452 | 460 |
| 密度 (g/cm ³) | 5.3 | 5.6 | 5.1 |
| $(BH)_{max}$ ($\times 10^3$ J/m ³) | 43.2 | 36 | 41.6 |
| 电阻率 ρ ($\Omega \cdot m$) | $\geq 10^6$ | | $\geq 10^6$ |

以上所述是从利用永磁铁氧体的单畴、单轴各向异性特性来提高其磁性。除此以外，还可利用离子代换来改淬性能。例如，对 BaFe₁₂O₁₉用三价金属离子 M^{3+} （ Al^{3+} 、 Ga^{3+} 或 Cr^{3+} ）取代 Fe^{3+} ，形成 BaFe_{12-x}M_xO₁₉铁氧体，当 x 约为 3 时， H_{CJ} 显著上升。这是因为这类取代的结果使 M_s 下降得比 K_1 更快，从而使磁晶各向异性场 $H_K = 2| \frac{K_1}{M_s} |$ 随 Al^{3+} 等的取代而上升。为了改善 B_r 的温度特性，从实验得知，用 $M^{2+} + M^{4+}$ 取代 $2Fe^{3+}$ ，或用 $2M^{2+} + MB^{6+}$ 取代 $3Fe^{3+}$ [如用 (Cu^{2+} 、 Ge^{4+}) (Gu^{2+} 、 Si^{4+}) (Gu^{2+} 、 V^{5+})，(Cu^{2+} 、 Nb^{5+}) 或 (Gu^{2+} 、 Ta^{5+}) 取代 Fe^{3+}] 时，BaFe₁₂O₁₉。在室温和 100°C 之间的 α_{Br} 由 -0.2%/°C 下降至 -0.1%/°C 左右。尤其是用 (Cu^{2+} 、 Nb^{5+}) 取代 Fe^{3+} 时，在室温和 50°C 之间几乎可以做到 B_r 没有变化。上述取代还处于实验和基础研究阶段，更确切的解释还未见到。

第二节 常用永磁铁氧体材料

目前，具有实用价值的永磁铁氧体，仍是主轴型六角晶系铁氧体，其组

成一般表示为：



其中 M_1 代表 Ba、Sr、Pb； M_2 代表 Ca；数字 K 在 6 附近。为改善磁性，还可添加 Al、Si、Mn、Ca、Cr、Bi、Sn 等的氧化物。常用的永磁铁氧体为钡和锶铁氧体。

一、各向同性钡铁氧体

钡铁氧体是用得最多的永磁材料，化学式为 $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ （或 $BaFe_{12}O_{19}$ ），其结构为磁铅石型的单轴六角晶体，在室温时 $K_1 = 3.3 \times 10^5 J/m^3$ ，由于 K_1 高，制成单畴颗粒后其矫顽力高，是一种好的永磁材料。由于制造工艺的差别，可分为各向同性和各向异性钡铁氧体。各向异性永磁的性能高，它是采用磁场成型再烧成制得的，其颗粒的易磁化轴沿外场方向排列一致，因此，一般均采用各向异性材料。但在成分上，这两种材料都相同。这里先讨论各向同性钡铁氧体。

（一）BaO 与 Fe_2O_3 的比例

钡铁氧体的分子式为 $BaFe_{12}O_{19}$ ，BaO 与 Fe_2O_3 的摩尔数比应为 1:6，而实际配料是 Fe_2O_3 低于 6。其原因是：① Fe_2O_3 低于 6 的配方往往会在晶界呈现第二相 BaO，因而有利于阻止晶粒长大。② 当 Fe_2O_3 的比例稍低于 6 时，收缩率急增，密度上升， M_s 与 B_r 增加。如图 4-4-4 与 4-4-5 所示。其理由是：要使烧结过程中晶粒长长好，必须使原料中的离子能通过迅速扩散。如果晶格点阵没不空位，扩散就困难；如果有空位，扩散就容易，使密度上升，磁性提高。③ 补偿球磨时铁的加入及在烧结中碱土氧化物的挥发。④ 当原材料纯度较差时，BaO 的含量还必须更多，才能获得好的磁性能。因为 Fe_2O_3 原料中常含有杂质 S，在钡铁氧体烧结过程中，700℃ 时，它能与 BaO 合成稳定的化合物 $BaSO_4$ ，而 $BaFe_{12}O_{19}$ 的生成需在 800℃ 才开始，因此一部分 BaO 生成 $BaSO_4$ 后，造成配方中有相应的 Fe_2O_3 多余出来。所以，

BaO的实际含量应增加。对于工业纯 Fe_2O_3 ，经化学分析，可知约含有 0.47wt% (0.4mol%) 的硫，它要消耗 2% 左右的 BaO。因此，工业纯原料的最佳成分比分析纯原料的最佳成分相差 2% 的含量是可以理解的。⑤对 $\text{BaO} \cdot 5.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 会有高磁能积的分析发现，其中存在一种新铁氧体： $\text{Ba}_3\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_{28}^{3+}\text{O}_{49}$ ，它在 20℃ 的磁性能为： $M_s = 39.8 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $H_K = 154 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $\theta_f = 451^\circ\text{C}$ ，这就导致了 1:5.5 比率的磁性最高。为了保证原料中含杂质稍有变化时，亦能获得较好的磁性能，一般在工业生产中采用 $\text{BaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:5.5$ 甚至 Fe_2O_3 比 5.5 还低。

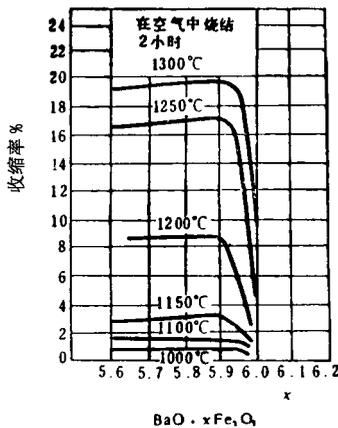


图 4-4-4 钡铁氧体的收缩率与成分及烧结温度的关系

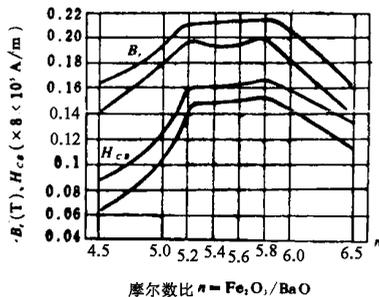


图 4-4-5 Fe_2O_3 含量对钡铁氧体性能的影响

制造钡铁氧体的原料，除 Fe_2O_3 外，由于 BaO 很不稳定，因此一般使用 BaCO_3 代替 BaO 。 BaCO_3 在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 分解成 BaO 与 CO_2 ，这样分解的 BaO 活性较好，有利于固相反应。如果采用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 作原料，并采用盐酸混合热分解工艺，分解的氧化物活性特好，可使反应更加均匀完全，有利于提高产品质量，但成本高，一般不采用。为降低成本，可采用轧钢副产物铁鳞（主要成分为 Fe_3O_4 兼有 FeO 及 Fe ），它经氧化后变成 Fe_2O_3 ，亦可获得良好的磁性。

(二) 烧结温度对磁性能的影响

烧结是生产钡铁氧体的关键工艺之一，应当加以重视。图 4-4-6 示出了 $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的相图。从图中可以看出：在 Fe_2O_3 与 BaO 的摩尔数之比小

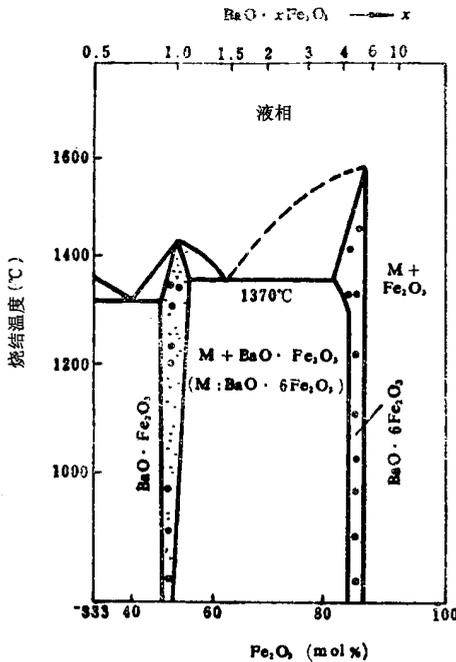


图 4-4-6 $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

于等于 6 的小区域内才存在均匀的单相区，此区域为选择配方区。 BaO 与

Fe_2O_3 低温首先生成中间化合物 $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在高温时它再与 Fe_2O_3 发生固相反应生成 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。当温度较低时，固相反应不完全， H_{CJ} 与 B_r 值均较低。随着温度升高，反应趋于完全，密度逐渐增加， H_{CJ} 、 B_r 亦上升。在某一温度， H_{CJ} 达到最大值。当温度继续升高时，晶粒长大。当超过单畴临界尺寸 1.3μ 后，则 H_{CJ} 趋于降低。但由于密度上升， B_r 还会继续增加，直到某一温度 B_r 达到最大值。此后，由于铁氧体分解产生气泡或另相而使 B_r 下降。 H_{CJ} 、 B_r 与预烧（第一次烧结）的关系如图 4-4-7 所示。

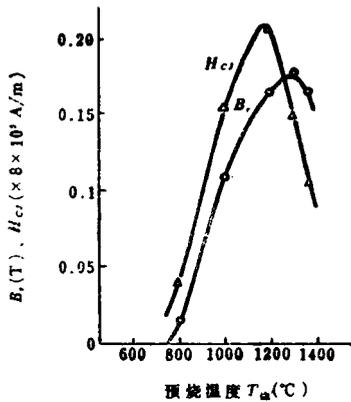


图 4-4-7 ($5.3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$) 原料在预烧中 H_{CJ} 、 B_r 与 $T_{\text{烧}}$ 的关系

实验指出：在预烧中的晶粒生长并存着低温和高温两个区域，低温区域的生长速率小些，高温区域的大些。如在配方中加入少量 Bi_2O_3 ，则会促进低温区域的生长，而延缓高温区域的生长，其晶粒生长的尺寸与预烧温度呈指数关系（如图 4-4-8），并可用经验公式表示为：

$$D = D_0 \exp b (T - T_0)$$

其中 T_0 为烧结开始的起始温度； D_0 为在 T_0 时的起始颗粒尺寸， b 为与生长速率相关的比例常数，与原料活性有关。

1. 二次烧结的必要性

一次烧结后的材料，如温度过低，则化学反应不完全，磁性能差；如温度偏高，则晶粒尺寸超过单畴临界尺寸时，磁性能也差。而且原料的活性不均，难于一次烧结成功而达到性能稳定以及密度高、性能好。因此，为保证

产品以单畴晶粒存在，从而获得优良稳定的磁能性，一般均采用两次烧结，即预烧再球磨，再烧结。

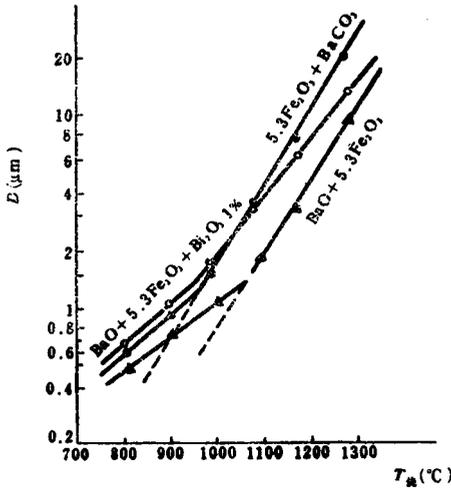


图 4-4-8 预烧中的晶粒尺寸与 T 烧的关系

预烧的目的是在高温 1300℃ 左右烧成完全的永磁铁氧体。由于温度很高，因而晶粒长得过大。为使晶粒减小到单畴尺寸以下，往往在高温烧结后立刻高温出炉在水中淬火，利用突然冷却，使烧结块内部结构破碎，便于球磨经第二次较长时间的球磨后，粉末直径应小于 1.3μ （单畴 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 临界尺寸）。若颗粒尺寸过小，则因球磨造成颗粒的缺陷多，故烧结起始时，材料的 H_{CJ} 很低。因此，未经烧结的压制品或经低温烧结的产品的 $H_{CJ} \approx 11 \times 10^4 \text{ A/m}$ 。用此种粉料成型后再烧结，当细晶粒成长而进入单畴尺寸范围时，既可保证化学反应完全，又能得到均匀的细晶粒，对提高 H_C 、 B_r 有利，如 4-4-9 所示。应该注意：第二次烧结应采取短时较高温度（如 1200 ~ 1280℃）烧结法，以防止晶粒过分长大，保证优良的磁性能。

2. 添加剂对性能的影响

在钡铁氧体中加入起助熔作用或起矿化作用的添加剂，如高岭土 $[\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_3 、 B_2O_3 以及 pbO 、 WO_3 等可使样品在较低温度下烧成而具有高密度。而且有些添加剂还能抑制大晶粒生长。因此，加入这些添加剂既可提高 B_r 、又可提高 H_C 。图 4-4-10 表示高岭土对

钡铁氧体磁性能的影响。由图可知，加入 0.5~1% 的高岭土，可使 H_C 上升 15%， $(BH)_{\max}$ 上升 30% 适量加入磷酸或碱金属磷酸盐，也能使钡铁氧体的 H_C ， B_r 和 $(BH)_{\max}$ 提高。

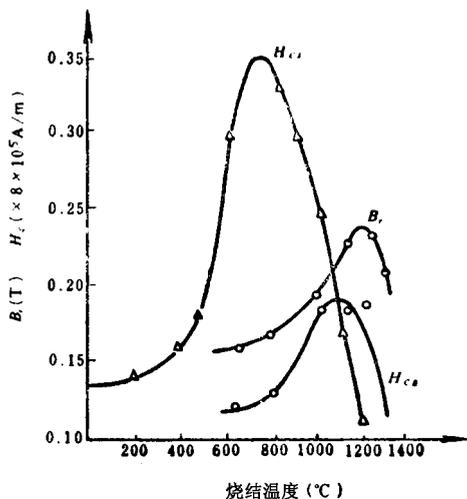


图 4-4-9 BaO·5.3Fe₂O₃ 的磁性与 T 烧的关系

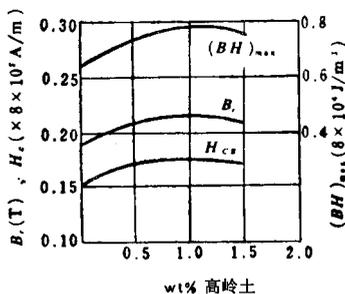


图 4-4-10 高岭土对各向同性钡的氧铁磁性能的影响

二、各向异性永磁铁氧体

各向同性钡铁氧体的 H_{CJ} 虽大〔可达 $(27 \sim 32) \times 10^4 \text{ A/m}$ 〕，但由于 B_r 较低，因此 H_{CB} 不可能高，故 $(BH)_{\max}$ 较小。这是因为在各向同性钡铁氧体

内不同晶粒的易磁化轴是紊乱取向的，故 $B_r \approx 0.5B_s$ 。如在磁场中成型，使各晶粒的易磁化轴趋于一致排列，则 $B_r \rightarrow B_s$ ，从而使 B_r 比原来的各向同性约提高一倍。又根据公式： $(BH)_{\max} = \frac{1}{4} \left(\frac{B_r^2}{\mu_0 \mu_r} \right)$ ，故 $(BH)_{\max}$ 将近提高四倍。

各向异性钡铁氧体的最大磁能积已达 $36/\times 10^3 \text{ J/m}^3$ ，与理论极限值 $46.4 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 已相差不大。

由上可知，实现永磁材料高磁能积的途径是：①使材料颗粒尺寸在单畴临界尺寸（约 1.3μ ）的范围内；②采用磁场成型使晶轴排列一致；③尽量提高密度从而提高 B_r ；④在氧气氛中烧结，避免 Fe_3O_4 另相出现，从而保证 H_C 和 B_r 高。

（一）各向异性钡铁氧体的制造方法

由于钡铁氧体的各个晶粒具有单轴磁各向异性的特点，所以若对钡铁氧体的粉末加一足够强的外磁场（外磁场方向与产品使用时需要的磁场方向相同），则颗粒的易磁化轴（要求能自由转动）必然要转向与外磁场一致的方向，这样就得到各向异性。为使铁氧体微粉能在磁场中成型，应满足下列要求：（Ⅰ）粉末必须具有铁磁性；（Ⅱ）铁磁性粉末的每个颗粒必须是一个单晶单畴；（Ⅲ）单畴颗粒能自由转动，取向外场。所以，制备各向异性钡铁氧体的基本材料必须是已经烧好的各向同性钡铁氧体，并把它粉碎成单畴临界尺寸以下的小颗粒。只有这样，磁场才可能定向。能否完全定向还取决于颗粒的流动性。

磁场取向成型法有湿法与干法两种。湿法磁场成型是将二次球磨后的浆料直接置于模具中，在加压力成型时，同时施加一定方向（垂直或平行于压力方向）的强磁场，使单畴颗粒作定向排列，在压型的同时用机械泵抽水，通过下冲头上的小孔将水分抽去。为防止浆料被抽出，在上下冲头处需垫毛毡或微孔塑料片。

为克服颗粒取向过程的阻力，一般起始坯料都含有较多的水，象泥浆一样，使颗粒能在成型过程中自由转动。压制的起始磁场约为 $20 \times 10^4 \text{ A/m}$ 。随着压缩，间距减小，磁场会自动增强，压制结束时磁场约为 $64 \times 10^4 \text{ A/m}$ 。

m。有时，为帮助颗粒取向，还可附加脉冲磁场。

磁场成型中，模具设计是非常重要的，原则上讲，加磁场的方向应当由导磁材料构成，为了同时照顾机械强度，可采用高碳钢，而与磁场方向相垂直的模具型框应由无磁钢构成，以防止磁屏蔽。磁场取向成型的模具装置如图 4-4-11 所示。

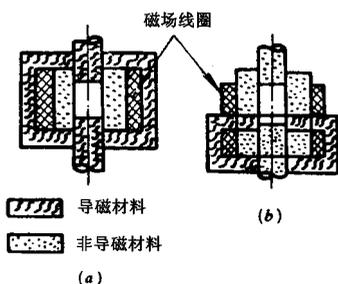


图 4-4-11 磁场成型永磁铁氧体模具图

(a) 压制方向与磁场方向平行；(b) 压制方向与磁场方向垂直

用湿法生产的永磁铁氧体性能较好。对各向异性钡铁氧体，其 $(BH)_{\max}$ 一般可达 $(24 \sim 32) \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。虽然由于成型要垫片、抽滤而导致生产效率低，但由于性能较好，这种方法仍得到了普遍采用。

为了提高生产效率，在生产中已采用干法磁场成型。即成型坯件时，所用粉料不再是含有大量水分的泥浆，而是掺加适当粘合剂的全干粉。粘合剂必须具备粘合性，分散性，润滑性这三个条件。在制备干粉时，采用的粘合剂必须使全干粉料越分散越好，使球磨后的单畴颗粒都能彼此分开，不成团，以便磁场容易取向，在压制坯件时，必须体现出粘合剂的粘合性，以便成型产品牢固而不分层、开裂、缺角；为了便于脱模，粘合剂还应具有一定的润滑性。常用的粘合剂以樟脑，钡、铅、钙的硬脂酸盐类和聚乙烯醇混合配制较为理想。例如，可以将 0.5% 硬脂酸钙加入粉料中干磨 6 小时后，再加入 1% 的樟脑，稍加混合球磨。如粘合性差，还可加入适量的聚乙烯醇或羧基、甲基纤维素钠 (CMC)，最终的粘合剂总量为 0.5 ~ 4wt%，用干法磁场取向成型的产品，磁能积比湿法磁场取向成型的低，通常为 $(BH)_{\max} = (14.4 \sim 22.4) \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。这种方法的优点是成型方法简易，效率高。

永磁铁氧体在磁场中压制时，材料的排列不会很整齐，但烧结时可以加强整齐度，因为在烧结中，随着晶粒生长，如果歪斜晶粒长大，则晶粒边界增加，能量上升，如果歪斜晶粒消失，则晶粒边界减小，能量下降。因此，烧结有促使晶粒排列整齐的趋势。

(二) 各向异性锶铁氧体

锶铁氧体的磁晶各向异性常数 $K_1 \approx 3.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ，较钡铁氧体大，而 $M_s = 36.6 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，较钡铁氧体小，比重 $\approx 5.1 \text{ g/cm}^3$ ，也比钡铁氧体小。由于锶铁氧体的 K_1 较大， M_s 较小，故单畴的临界尺寸较钡铁氧体大，烧结时容易得到单畴，性能也较好些。例如锶铁氧体的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 已达 $36 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 且矫顽力也比钡铁氧体高些。因此在高温下不易引起不可逆退磁，更适用于承受较大退磁作用的应用场合。有关锶铁氧体与钡铁氧体的性能比较见表 4-4-5 与图 4-4-12。

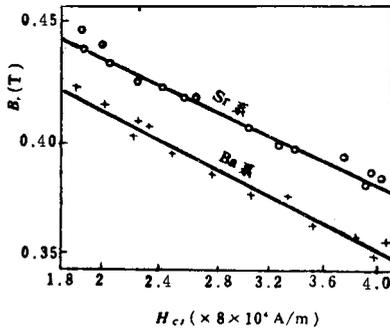


图 4-4-12 两类永磁的氧体的性能比较

从实用上讲，不同用途对 H_c 的要求不同，故在图中对各种 H_{cJ} 的样品均进行了比较，显然锶系永磁材料比钡系永磁材料好。

在锶铁氧体配方中用少量 CaCO_3 代替 SrCO_3 可改善磁性能，其最佳成分约为 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O} \cdot 5.6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，其工艺概述如下。

将原料混合经球磨后，预压成饼，然后在 1300°C 左右预烧 4 小时，迅速出炉急冷淬火。再加入 $1\text{Wt}\% \text{Pb}_3\text{O}_4$ 作助熔剂，进行第二次球磨，直至粒

度小于 1μ 左右，再在磁场中压制成型。最后在 $1200 \sim 1280^\circ\text{C}$ 左右进行短时间烧结，烧结时间应视产品大小和性能要求而定。锶钙铁氧体的性能一般为： $B_r = 0.36 \sim 0.42\text{T}$ ， $H_{CB} = (12.7 \sim 20.7) \times 10^4 \text{A/m}$ ， $(BH)_{\max} = (25.6 \sim 30.4) \times 10^3 \text{J/m}^3$ ，最佳可达 $36 \times 10^3 \text{J/m}^3$ ，因而这种铁氧体是一种性能优良的永磁铁氧体材料。锶钙铁氧体按要求不同可分为以下两类。

1. 高 B_r 材料

如在 $\text{Sr}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O} \cdot 5.6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配方中加少量 BbO 作助熔剂。可得到高密度。同时 PbO 还起着防止晶粒长大的作用，这样，可提高 B_r 与 $(BH)_{\max}$ 。例如将 90% 的锶钙铁氧体与 10% 的铅铁氧体混合球磨，使颗粒在 1μ 左右，经磁场成型后，在 1230°C 烧结 30 分钟，用此两相法制得的锶铅钙铁氧体的性能可达 $M_s = 35.9 \times 10^4 \text{A/m}$ （密度 $d = 5.13 \text{g/cm}^3$ ， $B_r = 0.449\text{T}$ ， $H_C = 19.2 \times 10^4 \text{A/m}$ ， $(BH)_{\max} = 38.4 \times 10^3 \text{J/m}^3$ ）。

2. 高 H_C 材料

在锶钙铁氧体（或锶铁氧体）中加入少量 Al 、 Cr 、 Ga 等三价离子置换铁，可使 H_{CJ} 提高。若锶钙铁氧体中含有少量硫酸盐，则可增加致密度，改善取向性，已获得的性能为： $B_r = 0.425\text{T}$ ， $H_{CJ} = 33.78 \times 10^4 \text{A/m}$ ， $H_{CB} = 27.5 \times 10^4 \text{A/m}$ ， $(BH)_{\max}$ 高达 $40 \times 10^3 \text{J/m}^3$ 。图 4-4-13 示出了 SrSO_4 加入 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 后磁性能的变化。因此，可利用天青石矿（含 $\text{SrSO}_4 94.18\%$ 、 $\text{CaSO}_4 1.82\%$ 、 $\text{BaSO}_4 2.82\%$ 及其它成分）制备锶铁氧体，这样不仅可降低成本。性能也可得到满足，如 $(BH)_{\max}$ 可达 $33.6 \times 10^3 \text{J/m}^3$ 。用天青石矿的化学反应如下：



其中 Na_2SO_4 可溶于水中洗滤。

此外，高岭土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、 Bi_2O_3 等也可起降低烧结温度、细化晶粒、提高密度的作用，适量加入并调整烧靖温度可提高性能。

三、复合永磁体

上述烧结永磁铁氧体的机械特性是硬而脆，难以进行机械加工。为改善

机械性能，使它变为可加工、柔软可曲的材料，以适应形状复杂和高精度，可挠性的特殊要求，故制成复合铁氧体。这种永磁材料可用于转速表、电流表、微电机、密封圈等器件中。常用复合永磁铁氧体是将永磁微粉与橡胶或塑料混合，制成塑性永磁体。但由于填充了体积为 10 ~ 15% 的大量非磁性物质，各向同性塑性永磁铁的性能不高，最高为 $B_r = 0.24\text{T}$ ， $H_{CB} = 12.7 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $(BH)_{\max} = (5.6 \sim 6.4) \times 10^3 \text{ J/m}^3$ ，密度 = 3.9g/cm^3 。如在制片时，采用晶粒定向排列，其磁性可显著提高。目前最高性能已达 $B_r = 0.34\text{T}$ ， $H_{CB} = 19 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $(BH)_{\max} = 20.8 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。

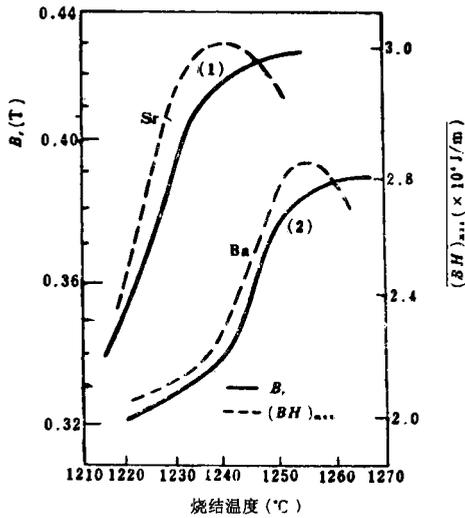


图 4-4-13 SrSO_4 加入 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 中磁必能的变化

(1) 加入 SrSO_4 0.22wt% ; (2) 加入 SrSO_4 0.11wt%

制造各向异性塑性永磁体常利用永磁铁体的结晶结构呈六角片状的特性，片的法线为 c 轴，可设法将铁氧体颗粒碎成片状，然后采用挤压工艺（可加磁场）或经碾压使粉末的形状各向异性取向一致而成为各向异性材料。例如在辗片过程中由于粉末的六角片状结晶体都平行于辗片方向，即 c 轴都垂直于辗片平面，因而造成各向异性材料。

如将辗出的带子切割、缠绕成圆环，作成具有柔性的径向取向永磁圆柱磁体（如用橡胶需硫化处理），材料的密度一般为 $3.5 \sim 3.7\text{g/cm}^3$ ，磁能积

一般为 $(11.2 \sim 12) \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。如果不用橡胶或塑料，而改用有机咬合剂，经同样的辗片、卷绕、切割，然后进行烧结，使胶合剂完全挥发，则这种圆柱径向永磁体在径向的 B_r 可达 0.365 T ， H_{CB} 为 $22.3 \times 10^4 \text{ A/m}$ ， $(BH)_{\max} = 24 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 。有关工艺流程如图 4-4-14 所示。此工艺已用于大批量生产之中。上述两种径向永磁铁氧体可用于多极步进电机转子中。

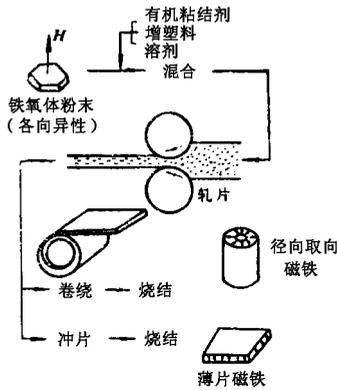


图 4-4-14 径向永磁体工艺流程

四、永磁铁氧体材料的温度特性

永磁铁氧体的磁性能随工作温度的变化较大，这是使用者很关心的问题。由图 4-4-15 和表 4-4-5 可知：对各向异性 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 材料，当温度从负温度逐渐升高时， B_r 下降， H_{CJ} 增大。 B_r 的温度系数为负，而 H_{CJ} 的温度系数一般为正。下面将讨论这些问题。

(一) B_r 与工作温度的关系

永磁铁氧体的 $B_r \sim T$ 关系与 $M_s \sim T$ 关系一致。因为各向异性永磁铁氧体的 $B_r \approx \mu_0 M_s$ ，而各向同性的 $B_r \approx 0.5\mu_0 M_s$ 。在一般工作温度范围内， M_s 随温度的变化关系近似为直线，因此 $B_r \sim T$ 关系亦成直线，斜率约为 $0.2\%/^{\circ}\text{C}$ ，如图 4-4-16 所示。

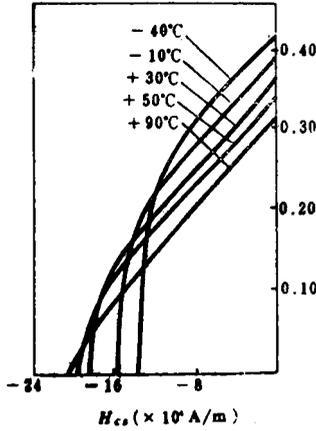


图 4-4-15 各向异性 BaFe₁₂O₁₉ 的温度性
(预烧 1200°C × 1h; 烧结 1200°C × 1h)

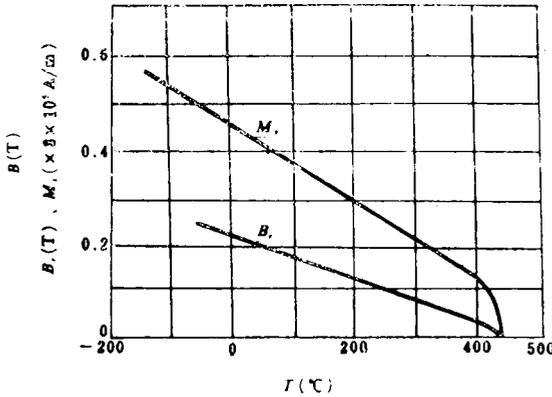


图 4-4-16 各向同性钡铁氧体的 M_s 与 B_r 随温度的变化关系

表 4-4-5 BaFe₁₂O₁₉ 及其置换体的温度系数 (0~50°C 范围内的平均的值)

| 材料组成 | x | T _烧 (°C) | $\frac{\Delta B}{B_r \Delta T}$ (%/°C) | $\frac{\Delta H_{CB}}{H_{HB} \Delta T}$ (%/°C) | $\frac{\Delta H_{CJ}}{H_{CJ} \Delta T}$ (%/°C) |
|---|------|------------------------|---|---|---|
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | 1150 | -0.19 | -0.09 | +0.28 | |
| BaFe _{12-x} (Cu _{2x/3} Nb _{x/3})O ₁₉ | 0.25 | 1200 | -0.02 | +0.27 | +0.55 |
| | 0.50 | 1200 | -0.05 | +0.33 | +0.55 |

| 材料组成 | x | T _烧 (°C) | $\frac{\Delta B}{B_r \Delta T}$ (%/°C) | $\frac{\Delta H_{CB}}{H_{HB} \Delta T}$ (%/°C) | $\frac{\Delta H_{CJ}}{H_{CJ} \Delta T}$ (%/°C) |
|--|------|------------------------|---|---|---|
| BaFe _{12-x} (Cu _{2x/3} Nb _{x/3}) O ₁₉ | 0.50 | 1125 | 0 | + 0.22 | + 0.42 |
| BaFe _{12-x} (Cu _{x/2} Ge _{x/2}) O ₁₉ | 0.25 | 1150 | - 0.12 | + 0.09 | + 0.29 |
| BaFe _{12-x} (Cu _{x/2} Si _{x/2}) O ₁₉ | 0.25 | 1150 | - 0.13 | 0 | + 0.22 |

(二) H_{CJ} 与工作温度的关系

对永磁材料而言，由不可逆畴转造成的矫顽力 $H_{CJ} \propto \frac{K_1}{M_s}$ 。因此从表面上看，似乎 H_{CJ} 与工作温度的关系与 $\frac{K_1}{M_s}$ 的温度关系一致，但实际上二者是有差别的。其原因在于以上公式是在单畴条件下得来的，而实际材料并非所有颗粒均满足单畴条件。当单畴颗粒数增多时，H_{CJ} 也增加。因此 H_{CJ} 与工作温度的关系还与单畴的临界直径 $d_0 = 2R_0$ 有关。R₀ 为

$$R_0 = \frac{9\sigma_m}{\mu_0 M_s^2} = \frac{18\pi \sqrt{K_1}}{\mu_0 M_s} \cdot \frac{\sqrt{k\theta_f}}{aM_0^2}$$

式中，M₀ 为 0K 时的饱和磁化强度；a 为磁性离子间的有效点阵常数；k 为玻耳兹曼常数，θ_f 为居里温度；M_s 为工作温度时的饱和磁化强度，K₁ 为磁晶各向异性常数。

由上可知：单畴临界直径 d_0 随工作温度的变化与 $\frac{\sqrt{K_1}}{M_s}$ 随工作温度的变化一致。一般永磁铁氧体的 K₁ 与 M_s 随温度升高近似直线地下降，而 $\frac{\sqrt{K_1}}{M_s} \sim T$ 关系是随 T 上升而上升，并在 θ_f 时出现最大值，如图 4-4-17 所示。实验指出：永磁铁氧体的 H_{CJ} ~ T 关系与图 4-4-17 相近似，因此 H_{CJ} ~ T 关系主要由临界直径 d_0 的变化引起（而不由 $h_{CJ} \propto \frac{K_1}{M_s}$ 决定）。当 T 上升时，

d_0 增大, 大部分颗粒可以满足单畴条件, H_{CJ} 上升, T 下降时, d_0 下降, 单畴数目下降, H_{CJ} 下降。

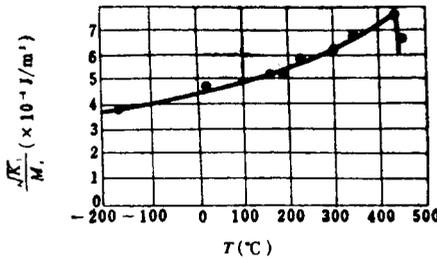


图 4-4-17 钡铁氧体的 $\sqrt{K_1/M_s}$ 随温度的变化曲线

(三) 工作点上磁感应强度 B_d 与温度的关系

从材料的观点看, 知道了 B_r 、 M_s 与 H_{CJ} 随工作温度的变化关系已经说明了问题, 但在实用上我们感兴趣的是工作气隙内磁场强度随工作温度的变化关系, 亦即实际工作点 (退磁曲线与实际工作线的交点) 上的磁感应强度 B_d 与工作温度的关系。

当永磁铁氧体磁路系统的工作温度由室温向高温上升时, 由于 H_{CJ} 随 T 上升而上升, 因此在原来退磁状态下, 虽然不可能再发生任何颗粒磁矩反转现象, 但由于 M_s 随 T 上升而下降, B_r 也下降, 退磁曲线也同时相应向下移, 因此 B_d 必然也随 T 上升而下降。由于永磁铁氧体的 B_r 的温度系数 α_{B_r} 一般为常数, 约 $-0.2\%/^{\circ}\text{C}$, 故 B_d 的温度系数一般也为常数, 约 $-0.2\%/^{\circ}\text{C}$ 。当温度回到室温时, B_d 也上升, 此为可逆现象。

当含有永磁铁氧体材料的磁路系统的工作温度下降时, 由于 H_{CJ} 随 T 下降而下降, 而 B_r 值又随 T 下降而上升, 因此情况比较复杂。如果材料颗粒较细, 而磁路系统对永磁材料的退磁场又不大, 那么 H_{CJ} 下降作用不明显 (因为受退磁场作用使磁矩反转的量较小), 而 B_d 的上升作用使 B_d 也上升。反之, 如果材料中的颗粒较粗, 而磁路对永磁材料的退磁场又较大, 那么

H_{CJ} 下降作用明显, 虽 B_r 值上升, 但 B_d 仍下降。而且当温度回升时, 由于反转过来的磁矩不可能反转回来, 因此 B_d 值 (或 B_r 值) 比原来室温时的月, (或月,) 小, 这称为永磁铁氧体低温时的不可逆现象。图 4-4-18 表示两种不同各向同性钡铁氧体在不同退磁情况下低温时的不同逆现象。可以看出: 第一, 晶粒较细的材料 [图 4-4-18 中 (b)] 不可逆现象较小。第二, 当磁路系统对永磁铁氧体的退磁场较小时 (即 α 较小时的 B_d 曲线), 不可逆现象较小, 甚至不发生。退磁场较大, 不可逆现象较大。由此可知: 为了避免低温时不可逆现象的发生从而避免受外加干扰磁场造成的不可逆现象, 应当在工艺上使晶粒细化, 即 H_{CJ} 较大。此外, 也可将永磁铁氧体在比工作时可能遇到的最低温度更低的温度下进行一次老化处理, 让那些可能又转的磁矩在工作前发生反转。这样, 就不会再产生不可逆效应。

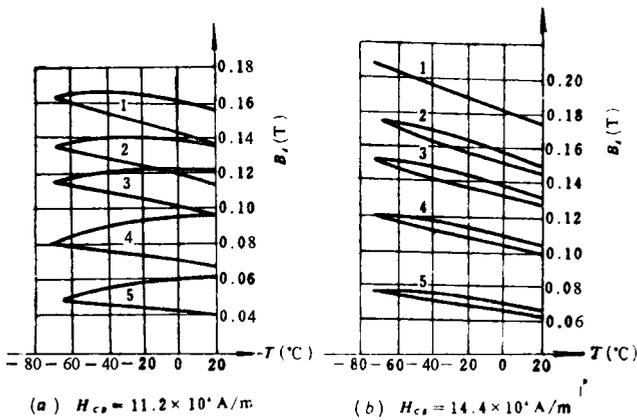


图 4-4-18 两种不同的各向同性钡铁氧体的 $B_d \sim T$ 关系
(其中 1、2、3、4、5 分别表示退磁系数 $\alpha = 1.4、0.9、0.7、0.5、0.2$,
 α 表示气隙对永磁铁氧体的退磁作用大小的系数)

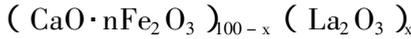
第三节 永磁铁氧体材料的发展

除上述钡、锶永磁及其复合永磁铁氧体如 $BaSr$, $BaSrPb$ 等外, 近几年

来还出现了几种新型永磁铁氧体。如 M 型钙镧永磁铁氧体。如 M 型钙镧永磁铁氧体、W 型六角永磁铁氧体。在工艺上，可用“拓扑”反应制备各向异性永磁铁氧体。现分别简述如下：

一、钙镧永磁铁氧体材料

M 型六角晶系钙镧铁氧体的分子式为：



式中， $n = 5.6 \sim 6.25$ ， $x = 0 \sim 4$ ，最佳成分为： $(CaO \cdot 6Fe_2O_3)_{97} (LaO_3)_3$ 。

当预烧条件为 $1250^\circ C \times 1h$ （氧气氛中），烧结条件为 $1275^\circ C \times 0.5h$ （氧气中）时，对各向异性材料可获得如下磁性能：

$$M_s = 33.4 \times 10^4 A/m \quad M_{*r} = 32.6 \times 10^4 A/m \quad H_{CJ} = 16.7 \times 10^4 A/m$$

$$H_{CB} = 16.3 \times 10^4 A/m \quad (BH)_{max} = 28 \times 10^3 J/m^3$$

基本磁参数为

$$K_u = 3.34 \times 10^5 J/m^3 \quad H_A = 163.2 A/m \quad \sigma_s = 814.3 \times 10^{-7} Wb \cdot m/kg \quad \theta_f = 446^\circ C$$

如用少量 S_r 取代部分 Ca ，性能还会有所提高。当成分为 $(CaO_{0.9}S_rO_{0.1} \cdot 6Fe_2O_3)_{97} (La_2O_3)_3$ 时， $(BH)_{max}$ 可达 $31.2 \times 10^3 J/m^3$ 。钙镧铁氧体 H_{CJ} 、 σ_s 的温度性如图 4-4-19 所示。

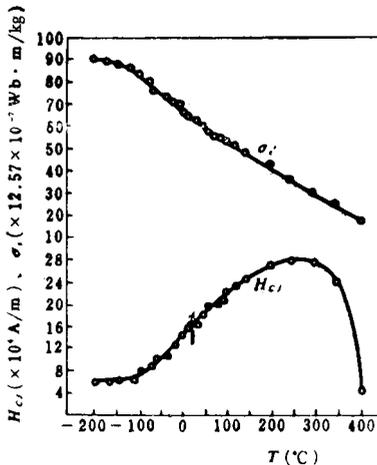


图 4-4-19 $(CaO \cdot 6FeO_3)_{97} (La_2O_3)_3$ 的 H_{CJ} 、 σ_s 与温度的关系

GaLa 永磁铁氧体的最大优点是价廉，除常用 Fe_2O_3 与 CaCO_3 外，另一种原料 La_2O_3 由于其含量少，成本低，加之其中常含有约 20% 的 Nb_2O_3 和较多的 Pr、Ce 等，对磁性影响不大，故纯度要求不高。另一优点是制造工艺稳定，二次球磨时间只需 15 ~ 40 小时（钡、锶永磁材料的二次球磨时间长达 100 小时），其颗粒尺寸已达 1μ ，对生产有利。CaLa 永磁材料的制造工艺与钡铁氧体类同。

二、W 型六角永磁铁氧体

W 型六角水磁铁氧体的分子式为 $\text{AB}_{18}\text{O}_{27}$ ，例如 $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27} = \text{B}_1\text{Fe}^3 + \text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27} = \text{BaO} \cdot 2\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，简称为 Fe_2W 。若 Fe^{2+} 离子被 $\text{Zn}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ 等离子代换，则相应用 Zn_2W ， Ni_2W 等符号来代表。有关 Me_2W 的晶体结构与基本磁性见第三章。

由于 Fe_2W 室温的 M_s 直比 BaM 约高 10%，而各向异性场 H_A 相近，因此磁能积 $(BH)_{\max}$ ，有可能比 BaM 高 20%，即有希望达到 $48 \times 10^4/\text{m}^3$ 。 Fe_2W 的居里温度为 538°C ，与 $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ 的居里温度 525°C 相近，但比 BaM、SrM 的居里温度 $450 \sim 460^\circ\text{C}$ 略高。因此， Fe_2W 是一种很有希望的永磁材料。

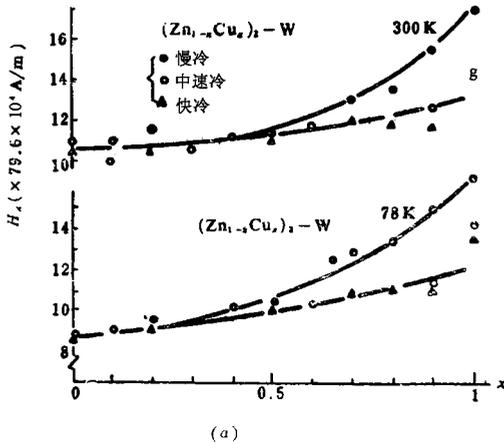
（一）离子代换

进行离子代换的目的，一方是通过基础性的研究工作，了解各种离子代换对性能的影响以便为更广泛的应用积累经验。另一方面是要寻求高磁化强度、高矫顽力的材料性能。表 4-4-6，列出了二阶阳离子代换的一些 W 型六角铁氧体的磁性能。为了提高 W 型铁氧体的饱和磁化强度，可采用 Zn^{2+} 代换 Fe^{2+} 。但这样做，会使居里温度下降，磁晶各向异性降低，使 H_C 较低。故再以 Cu^{2+} 代换 Zn_2W 中的 Zn 离子，可以提高各向异性场 H_A 值，有利于矫力 H_C 的提高，如图 4-4-20 所示。但 $(\text{ZnCu})\text{W}$ 的磁性与冷却速度关系较大。如以 Ni 取代 Zn，则磁性能与冷却速度关系不小，其原因可能是快速冷却过程中， Cu^{2+} 离子有几率进入四面体立置。 Cu^{2+} 离子在八面

体位置亦可产生四角歪曲,对 H_A 有直接贡献。此外,用 Al^{3+} 、 Ca^{3+} 代换 Zn_2W 中的 Fe^{3+} ,可使 H_A 提高,对矫顽力 H_C 有利。

表 4-4-6 一些 W 型六角铁氧体的磁性

| W 型材料 | n_B (μB) | σ_s ($\times 10^7 Wb \cdot m/kg$) | M_s | K_1 ($\times 10^5 J/m^3$) | θ_f (K) |
|-----------------------------------|-------------------|--|-----------------------|-------------------------------|----------------|
| | (0K) | (300K) | ($\times 10^4 A/m$) | (300K) | |
| Mn_2W | 27.4 | 741 | 31 | | 688 |
| Fe_2W | 27.4 | 880 | 31.4 | 3.0 | 728 |
| Co_2W | | | 34.2 | | |
| Zn_2W | 35 | 993 | 42.4 | 2.5 | 648 |
| Ni_2W | | | 33 | 2.1 | |
| Mg_2W | 26 | 804 | 34.7 | | 713 |
| (NiFe)W | 22.3 | 653 | 27.5 | | 793 |
| (FeZn)W | 30.7 | 917 | 38.2 | 2.4 | 703 |
| ($Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe$)W | | | 385.8 | | 723 |
| ($Fe_{0.5}Ni_{0.5}Zn$)W | | | 35 | 1.6 | |
| (MnZn)W | | | 37 | -1.9 | |
| (CoFe)W | | | 35.8 | -1.2 | 703 |
| ($Fe_{0.5}Co_{0.75}Zn_{0.75}$)W | | | 36 | -0.4 | |



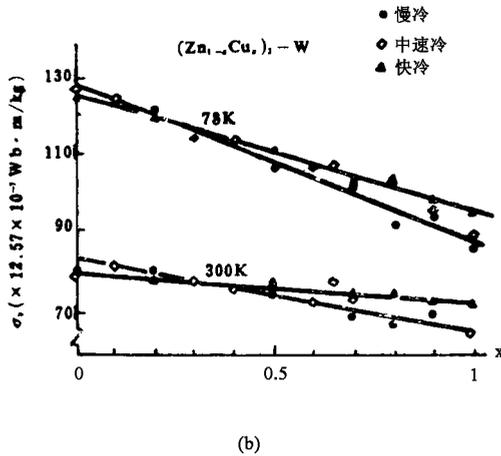
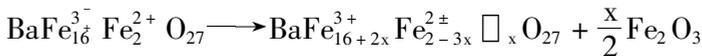


图 4-4-20 $(Zn_{1-x}Cu_x)_2W$ 的比饱和磁化强度 σ_s 各向异性 H_A 随 Cu 含量 x 以及冷却速度的变化关系

(二) 化学不稳定性

Fe_2W 中的 Fe^{2+} 离子易氧化成 Fe^{3+} 离子，从而在晶格中出现相应的空位，同时有 $a-Fe_2O_3$ 非磁性另相析出，其化学反应式为：



因此烧结气氛对 Fe^{2+} 含量与相组成影响很大。例如， Fe_2W 在 $1300^\circ C$ 不同气氛烧结时可得到不同 Fe^{2+} 含量的 Fe_2W 相（正分 W 的二价铁含量约为 7.1K）或伴随着其它相产生，如图 4-4-21 所示。图中： $W = Fe_2W$ ， $M = BaM$ ， $H = a-Fe_2O_3$ ， $X = BaFe^{2+} Fe_{14}^{3+} O_{28}$ 。磁晶各向异性场亦随 Fe^{2+} 含量减少而降低。

Fe_2W 相的生成温度约为 $1350^\circ C$ ，在高于 $1350^\circ C$ 空气中烧结时，该相是稳定的，低于此温度在空气中会发生分解，因而必须控制其氧分压。Lotgerin 等人先将正分配方 W 粉末在 $1400^\circ C$ 烧结 16 小时，使接近于化学平衡，然后迅速在水中淬火（ Fe^{2+} 为 6.82 ~ 7.21wt%），再加入少量 SiO_2 （0.5 ~

1.5wt%) 和 BaFe_2O_4 (1~3wt%) 于 W 粉料中球磨 (加 SiO_2 是使生成的硅酸盐包围住晶粒, 阻止晶粒长大; 加入 BaFe_2O_3 在于降低总成分中的 Fe/Ba 比值来补偿硅酸盐的形成, 因为形成的硅酸盐中 Fe/Ba 的比值低于 W 型材料 $\text{Fe}/\text{Ba} = 18$ 的比值)。最后在 1220°C 氮气中烧结两小时, 氧分压 $P_{\text{O}_2} = (1 \sim 3) \times 10^2 \text{ Pa}$ 。降温时的平衡氧分压应逐渐降低至 10^{-1} Pa 。由此可制得密度为理论值的 92~95%、晶粒取向极好的样品, 其磁性能为:

$$H_c = (11.9 \sim 16.7) \times 10^4 \text{ A/m} \quad B_r = 0.44 \sim 0.47 \text{ T}$$

$$(BH)_{\text{max}} = (24.8 \sim 34.4) \times 10^3 \text{ J/m}^3$$

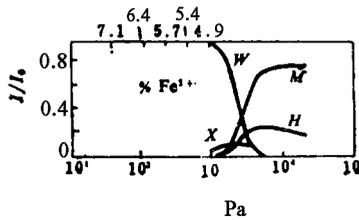


图 4-4-21 Fe_2W 配方样品在 1300°C 烧结的时不同气氛下所得到的相组成
(I/I_0 为 X 衍射相对强度)

三、“拓扑”反应制备各向异性永磁铁氧体

当物质结晶结构由于结晶转化、脱水、热分解或固相反应而变成其它结晶结构时, 原物质和生成物在结构上会出现三度空间联系, 这种反应称为“拓扑”反应 (Topotatic Reaction)。利用“拓扑”反应制备水磁铁氧体不需长时间球磨, 也不要磁场成型, 从而大大简化了工艺。

利用拓扑反应制取各向异性钡, 锶铁氧体是采用片状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 与颗粒状 BaCO_3 或 SrCO_3 混合。混合前应先先将 BaCO_3 或 SrCO_3 球磨至 $1 \sim 2\mu$, 然后再与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 短期混合球磨, 以保证不破坏 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的晶体结构。如采用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液 $\alpha\text{-FeOOH}$ 混合, 再通入 CO_2 使生成细颗粒的 BaCO_3 则更好。经混合、压型、烧结, 由于压力取向的力量比磁场取向的力量大得多, 从而可得到各向异性永磁铁氧体材料。用此法制造永磁材料的整

个变化过程如图 4-4-22 ~ 4-4-23 所示。

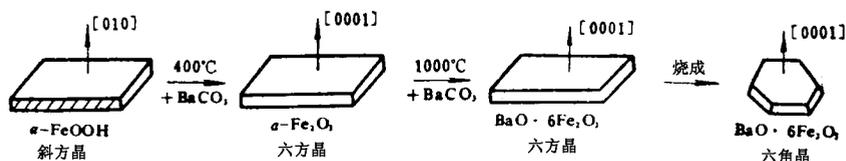


图 4-4-22 用拓扑反就制造 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的变化过程

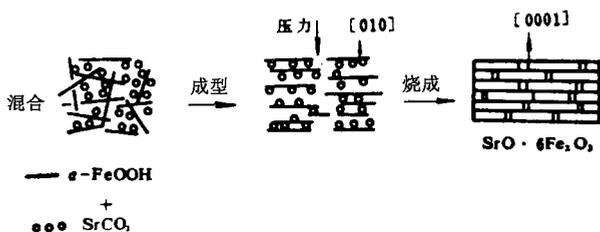


图 4-4-23 用拓扑反应制造 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{10}$ 的变化过程

利用拓扑反应制得的 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的密度 d 可达成协议 $5.08\text{g}/\text{cm}^3$ ，磁性能可达

$$B_r = 0.41\text{TH}_C = 14.3 \times 10^4 \text{A}/\text{m} \quad (\text{BH})_{\max} = 32 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^3$$

另外还能制造出尺寸精度高，且可进行打孔等机械加工的产品。