

第三代稀土永磁材料——铁硼

刘英烈

永磁材料发展的新时代

永久磁体是一种不需要消耗电能就能够持续地提供磁场的物体。永久磁体是由永磁材料（又称硬磁材料或恒磁材料）做成的。人类生产和利用永磁材料已有几十年的历史。随着科学技术的不断发展，工业生产对永磁材料的需求量迅速地增长，现在永磁材料已成为机电工业的基础材料之一。据不完全统计，全世界永磁材料的总年产量，1964年为1.5万吨，1974年为5.8万吨，1984年为17.5万吨，估计1994年将达到30万吨。

目前常用的永磁材料可分为三大类：

- (1) 铝镍钴磁钢 (Alnico)
- (2) 铁氧体永磁材料 ($BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$)
- (3) 稀土永磁材料 ($SmCo_5$, Sm_2Co_{17} , Nd-Fe-B)

表1给出各种典型永磁材料性能的比较。

表1 各种永磁材料性能的比较

	剩磁 B_r (kG)	矫顽力		$(BH)_{max}$ (MGOe)	B_r 的温度系数 α (%/°C)	比重 d (g/cm ³)
		H_c (kOe)	H_c (kOe)			
Nd-Fe-B	14.11	9.22	9.69	46.7	-0.126	7.4
Sm-Co	11.2	6.7	6.9	31	-0.03	8.4
铁氧体	4.4	2.8	2.9	4.6	-0.18	5.0
Alnico	11.5	1.6	1.6	11	-0.02	7.3

铝镍钴磁钢是40年代发展起来的永磁材料。这种永磁材料的温度稳定性很好，适合用于各种高精度的测量仪表。缺点是生产铝镍钴磁钢需要使用大量的战略物质钴和镍。从60年代开始，在对温度稳定性要求不高的一些应用领域中，铝镍钴磁钢逐渐被铁氧体永磁材料取代。到1980年日本铁氧体永磁材料的生产量已占日本全部永磁材料生产量的90%以上。

铁氧体永磁材料是50年代发展起来的一种非金属永磁材料。它的磁性能比较低，温度稳定性也较差。但它有一个最大的优点，就是价格非常便宜，原材料资源非常丰富。因此铁氧体永磁材料的生产一直以惊人的

速度持续地在发展。今天在永磁材料中，铁氧体永磁材料的产量、产值都占第一位，其生产技术改进的速度及其应用的广泛性和多样性也占第一位。

稀土永磁材料是70年代进入市场的。最初生产的是SmCo₅，称为第一代稀土永磁材料。不久又开发出Sm₂Co₁₇，称为第二代稀土永磁材料。Sm₂Co₁₇具有相当好的永磁特性。由于电子产品的迅速“轻薄短小”化，工业生产对高性能永磁材料的需求量越来越大。因此，尽管Sm-Co系永磁材料价格昂贵，其生产量仍以极为可观的速度在增长。但是到了80年代初Sm-Co系永磁材料的生产厂家面临着Sm(稀土金属钐)资源短缺的困难，已无法满足工业生产对Sm-Co系永磁材料极为迅速增长的需求。正是在这样一个束手无策的困难时刻，1983年一种新型的超强稀土永磁材料Nd-Fe-B被开发出来，人们称它为第三代稀土永磁材料。

Nd-Fe-B稀土永磁材料开发出来以后很快就进入了市场。目前大批量生产的Nd-Fe-B永磁体的磁能积可达到35—39 MGOe，在实验室中最高可做到50.6 MGOe，这是目前世界上最强的永磁体。Nd-Fe-B永磁材料的主要成份是铁，一块Nd-Fe-B永磁体中铁的重量大约占2/3，稀土钕(Nd)的重量大约占1/3，硼(B)大约占1%。地球上铁的资源很丰富，价格也很便宜，同时Nd在自然界的储量也较Sm多得多。这样，Nd-Fe-B永磁材料不但性能优越，价格也比Sm-Co系永磁材料便宜得多，且不存在资源短缺问题。这种以铁为基的Nd-Fe-B永磁材料是人类长期以来梦寐以求的一种永磁材料。Nd-Fe-B永磁材料的出现开创了一个永磁材料的新时代。

Nd-Fe-B 永磁材料的性能

永磁材料的性能是用退磁曲线来描述的。所谓退磁曲线就是磁滞迴线在第二象限的部分。退磁曲线有两种，一种是磁感应强度随磁场的变化，称为B-H曲线，一种是磁化强度随磁场的变化，称为4πM-H曲线。工程上对前者感兴趣，物理上对后者感兴趣。通常由退磁曲线上得到的三个物理量来表示永磁材料

的性能:

(1) 剩磁 B_r

B_r 是 $B-H$ 曲线上, $H=0$ 的点所对应的 B 值。单位是高斯 (G) 或千高斯 (kG)。

(2) 矫顽力 iH_c 和内禀矫顽力 iH_c (或 MH_c)。

iH_c 是 $B-H$ 曲线上 $B=0$ 的点所对应的 H 值。

MH_c 是 $4\pi M-H$ 曲线上 $4\pi M=0$ 的点所对应的 H 值。

单位是奥斯特 (Oe) 或千奥斯特 (kOe)。国际单位是千安培/米 (kA/m)。两种单位换算关系为 $1\text{kOe} = 79.6 \text{ kA/m}$ 。

(3) 最大磁能积 $(BH)_{\max}$

$B-H$ 曲线上每一点上的 BH 值 (即 B 与 H 的乘积) 都不同, 有一点 BH 值最大, 该点的 BH 值称为最大磁能积, 用 $(BH)_{\max}$ 表示。单位是兆高斯奥斯特 (MGOe), 国际单位是千焦耳/米³ (kJ/m³)。两种单位换算关系为 $1\text{MGOe} = 7.96 \text{ kJ/m}^3$ 。理论分析指出, 永磁体在磁路空隙中提供的磁能与永磁体工作点的 BH 值成正比。在实际磁路设计时应使永磁体工作点接近 $(BH)_{\max}$ 对应的点, 以使材料发挥最大的效用。

高性能永磁材料需要具备三个条件: (1) 饱和磁化强度 $4\pi M_s$ 高, (2) 单轴磁晶各向异性常数 K 大, (3) 居里温度 T_c 远高于室温。Nd-Fe-B 永磁材料的主相是一种新的金属间化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (四方结构)。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的上述三个参数分别为 $4\pi M_s = 16.1 \text{ kG}$, $K = 4.5 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, $T_c = 585 \text{ K}(312^\circ\text{C})$ 。 $4\pi M_s$ 和 K 都较 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 高, 只是 T_c 较 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的低, 但仍远高于室温。故 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 具备了高性能永磁材料所需要的条件。表 2 给出日本住友公司 Nd-Fe-B 永磁体产品的性能。

表 2 日本住友公司 Nd-Fe-B 永磁体的性能

牌 号	剩磁 $B_r(\text{kG})$	矫顽力 $iH_c(\text{kOe})$	内禀矫顽力 $MH_c(\text{kOe})$	磁能积 $(BH)_{\max}(\text{MGOe})$
NEOMAX 30	10.8—11.6	10.0—11.0	>12	28—32
NEOMAX 35	11.7—12.5	11.0—12.0	>12	33—37
NEOMAX 27H	10.2—11.0	9.6—10.6	>17	25—29
NEOMAX 30H	10.8—11.6	10.2—11.2	>17	28—32
NEOMAX 33	11.3—12.1	10.6—11.6	>15	31—35
NEOMAX 37	12.0—12.8	11.3—12.3	>15	35—39
NEOMAX 32H	11.2—12.0	10.6—11.6	>17	30—34
NEOMAX 35H	11.7—12.5	11.1—12.1	>17	33—37
NEOMAX 27SH	10.2—11.0	9.6—10.6	>21	25—29
NEOMAX 30SH	10.8—11.6	10.2—11.2	>21	28—32

Nd-Fe-B 永磁材料有两个问题需要通过进一步的研究加以解决。一个是温度稳定性问题。因为 Nd-

Fe-B 永磁材料的居里温度 $T_c = 312^\circ\text{C}$, 相对来说是较低的。所以 B_r 的温度系数 $\alpha = -0.126\%/^\circ\text{C}$ 较大。内禀矫顽力 iH_c 的温度系数 $\beta = -0.6\%/^\circ\text{C}$ 更大。如工作点选在 $B/H = 1$ 附近, 对于一般 Nd-Fe-B 永磁材料其工作温度上限为 80°C , 对于改进了温度特性的 Nd-Fe-B 永磁材料其工作温度上限可达 140°C 。现在正在开发可在更高温下工作的 Nd-Fe-B 永磁材料。另一个问题是防腐蚀、防氧化的问题。因为 Nd-Fe-B 永磁材料中含有大量的铁, 所以在潮湿的条件下 Nd-Fe-B 永磁体易生锈, 目前通过在磁体表面加一层防氧化层来克服, 如电镀 Zn、Ni、Cr 等或喷涂环氧树脂。

展望

1987 年 10 月在美国召开的第三届国际 Nd-Fe-B 会议上, 帕克 (R.J. Parker) 对世界 Nd-Fe-B 的市场作了一个预测 (参见表 3)。他认为 1985 年到 1995 年 10 年内全世界永磁体的市场将以大约每年 8% 的增长率增长。铁氧体市场将继续大幅度增长, 1995 年将是 1985 年的 2 倍。而 Sm-Co 和 Alnico 永磁体的市场将大幅度地缩小, 1995 年将是 1985 年的 1/3。Nd-Fe-B 永磁体的市场将极为迅速地增长, 1995 年可达 10 亿美元 (约 1 万吨), 占永磁体总市场的 38%。

表 3 世界永磁体市场预测 (单位: 百万美元)

材 料	1985 年	%	1995 年	%
Nd-Fe-B	—	—	1000	38
铁氧体	>19	68	1458	55
Sm-Co	141	13	50	2
Alnico	136	13	50	2
其他	69	6	69	3
合 计	1065	100	2607	100

表 4 美国 Nd-Fe-B 市场预测

年 份	1987	1988	1989	1990	1991	1992
美国市场 (百万美元)	20	35	50	70	100	150

表 4 给出哈特 (W. G. Hart) 对美国 Nd-Fe-B 市场的预测。他指出 Nd-Fe-B 永磁体在美国市场的年增长率比 Sm-Co 永磁体 1980—1985 年的年增长率 3 倍, 而 1980—1985 年是 Sm-Co 系永磁体市场增长最快的时期。

我国稀土资源丰富, 储量占全世界稀土总储量的 80% 以上, 因此研究开发稀土和稀土化合物的应用对我国来说具有长期的战略上的意义, 稀土 Nd 和 Dy 在

(下接第 14 页)

数 n 的三次方成正比,因此,里德伯能级之间的跃迁具有极窄的共振宽度。这一情况对于高分辨光谱的研究颇为有利。事实上,最近已经有人分开高里德伯能级的精细结构,其精确度非常之高,因而有人建议把这种高精度的测量用于红外与微波区域的基本度量学中。另一方面,里德伯能级之间的跃迁具有很大的电偶极矩矩阵元,因此它们同红外与微波辐射之间的相互作用十分灵敏。这一情况有可能发展成高灵敏的红外与微波场的探测器。

近年来对里德伯原子的辐射性质的研究结果令人感兴趣:人们发现在高于选定激发的里德伯能级的其它能级上也有粒子布居,并且不大的室温变化会引起这些更高里德伯能级上粒子数目的变化。这些超激发的里德伯原子的存在为前所未有的。实际上,其机理并不难解释:已制成的里德伯原子能够额外地吸收室温下微弱的黑体辐射,从而形成具有主量子数 n 更大的里德伯原子。有人正试图利用这种现象来探测微弱辐射场的存在。

碰撞过程对于里德伯原子光谱的影响是一个重要课题。利用在实验中有可能任意选定激发态及跃迁频率的事实,可以研究需要加以控制的一些过程。举例来说,当两个里德伯原子同长波长的电磁辐射发生相互作用时,如果辐射场的频率同两个里德伯原子的不同频率之差相匹配时,便可观测到共振特性:在辐射场中,碰撞原子之间会发生能量转移,从而使某一原子的某一能级上的粒子数目成为多数,严格控制这种能量转移过程,可以使更多的粒子占有该能级;于是便为产生激光辐射提供了条件。

最近,利用短脉冲激光产生里德伯波色(Rydberg wavepackets)很引人注目。自量子力学发展的初期至今,关于物理系统的量子描述与经典描述之间的对应与联系的问题,一直吸引着物理学家。里德伯波色的研究提供了一个新的方向来检验两者的相互关系。这些波色为一些高激发的里德伯态的相干叠加。在此种情况中海森伯测不准原理的限度可以近似地减到最小。波色的径向坐标与角变量成为确定的。这些有局限性的波色的行为类似经典粒子,它们的运动遵从牛顿运动定律。与此同时,这些波色又表现出纯量子性质,例如具有量子相位差,并且出现相干性(差拍现象)。现在的激光技术比较容易地从实验上来研究这些性质。事实上,几年前在化学物理中,便观察到应用短脉冲激光建立起这种最小限度不确定的波色。

在理论上,就类氢原子而言,已建立起一个简单模型来说明短脉冲激光对原子的激发中,里德伯波色的形成过程。其主要观点是:借助单光子跃迁,原子基态同所有的里德伯能态之间发生耦合。结果证明,短脉冲激光建立的波色是相干的,具有量子性质;此外,波色会演变成原子偶极矩的振荡。这种振荡的偶极子

为荧光之源。经过少数几次经典振荡之后,波色出现了复杂的量子拍,又呈现出相干性。因此,测量荧光的强度可能为量子效应与经典效应之间相互影响提供启示。

为简明起见,将已确定的里德伯原子的性质用表1表示:

表1 里德伯原子的一些性质

量	对 n 的依赖关系
结合能	$-Rn^{-2}$
轨道半径	$a_0 n^2$
几何截面	$-\pi a_0^2 \omega^4$
偶极矩	αn^2
极化率	αn^7
辐射寿命	αn^3
电场中的斯塔克分裂, $E = 1kV/cm$	$\Delta W \propto n(n-1)R$
场电离的临界场强度 E_c	$E_c = \pi e_0 R^2 e^{-3} n^{-4}$

表中的 R 为里德伯常数, a_0 为玻尔半径, n 为主量子数。

具有单个里德伯电子的原子的研究方兴未艾,双电子激发的里德伯原子的研究也开展了。这后一类原子的光谱颇为复杂。一方面是具有大数目的可能的量子态,另一方面多数量子态位于第一个电离极限以上,因而会发生自电离现象。自电离的发生一般是经由两个电子之间的静电相互作用,因而自电离的速率取决于两个电子互相接近的程度,但这只是问题的一个方面。当双激发电子的轨道相互接近时,两个电子的运动成为高度相关的。了解相关电子的运动情况,即它们的能级性质是重要的研究内容。就低位置的双激发态而言,理论计算出的能级位置与跃迁几率同实验结果相一致。但当两个电子的能级很高并且都接近原子的双电离极限时,现有的理论在某种程度上失效了,相关的新特点开始起作用。现在出现的一个重要新概念是在这个区域的波函数随着激发态的变高也变得更为收敛集中,并且当激发态趋于双电离极限时,波函数成为准定域的了。这一新特点的发现及随之而生的把大数目的态的效果混合在一起的观点,也许是意味着一种具有十分广泛现实意义的新物理概念。

(上接第16页)

Nd-Fe-B 永磁材料上的应用是一个很重要的方面。

我国近年来稀土工业和稀土永磁材料工业发展很快。宁波、吉林、包头、鞍山、常熟、无锡、肇庆等地已建立起一批 Nd-Fe-B 永磁材料生产工厂,产品已销往世界各地。