

# 稀土永磁开发的最新进展

## ——第 11 届国际稀土永磁及其应用会议评述

罗 阳

(中国科学院三环公司,北京 100080)

本文介绍了第 11 届国际稀土永磁及其应用会议上有关稀土永磁开发方面的最新进展,其中包括磁体制作工艺、涂层与腐蚀、稀土资源、磁体的应用开发、新一代磁体——Sm-Fe-N 等方面的进展。

第 11 届国际稀土永磁及其应用会议于 1990 年 10 月 21—25 日在美国匹兹堡市举行 (Pittsburgh), 来自世界 18 个国家和地区的 210 余名与会者, 其中美国人占 55%。中国人占总数的 11% (多数为留美学者), 居第三位。论文总数共 109 篇, 中国提供的论文 18 篇, 来自台湾的有 4 篇。中国留学人员为主要作者而署名的有 20 篇。换言之, 中国人的论文占总数的 21%, 若算上中国人参与的, 则占论文总数的 40%。总之, 与会中国人的数目和提供论文的篇数均在某种程度上反映出中国在稀土领域的特殊地位。

论文分口头报告和张贴两类。口头报告以特邀报告为主, 报告人都是某方面的知名学者

1/2 偏压法、1/3 偏压法、最佳偏压法及六级电压法等驱动方式; 为增加信息量, 采用了分割矩阵法、多重矩阵法、线反转驱动法和双频率驱动法。从而改善了无源矩阵显示性能, 已应用到文字处理机, 电子打字机, 翻译机等显示。由于液晶响应时间为毫秒量级, 无源矩阵显示不能满足更大信息量显示的需要。有源矩阵显示方案不仅克服了交叉效应, 而且大大缩短了信息写入时间。因此可应用到计算机终端显示、液晶彩色电视中。图 5 表示有源矩阵彩色液晶显示器的结构。图中下侧玻璃板上把扫描电极线和信号电极线布置成矩阵式阵列, 在每点阵上安排 TFT(薄膜晶体管)和象元 ITO 电极; 在上侧玻璃板上安排红、绿、蓝滤色膜和 ITO 共

或权威, 因此高潮叠起, 内容丰富精采。与会者都是同一领域工作多年的同行, 共同的兴趣与话题使会上、会下的交流频繁而热烈, 气氛极为活跃、亲切。

### 一、磁体生产工艺的进展

通用汽车公司磁体分部开发的快淬 NdFeB 材料, 其商品生产发展迅速。各向同性粘结磁体 MQ1 (5—10MGOe) 近一年来销售量增加 200%。而热压的 MQ2 (13—15MGOe) 和各向异性热形变磁体 MQ3 (>24MGOe) 均已

有商品供应。MQ3 主要用于音圈电机 (VCM) 和高级音响设备。MQ2 主要用作微电机和传

用电极。在 ITO 电极上有取向膜, 在上下玻璃板之间夹着液晶, 最外层有偏振膜。在 LCD 背面有白色光源。目前, LCD 正在向大面积和高分辨率方向发展。在不久的将来, 市场上将会出现屏幕对角线大于 1m 的挂壁式高清晰度彩色液晶电视和屏幕对角线大于 2.5m 的投影高清晰度彩色电视。液晶显示已走进人们生活, 它将改变未来信息社会的生活面貌, 对未来社会将产生深远的影响。

- [1] M. Schadt and P. R. Gerber, *Proc. SID Inf. Display*, 23(1982), 29.
- [2] E. Jakeman and E. P. Raynes, *Phys. Lett. A*, 39(1972), 69.

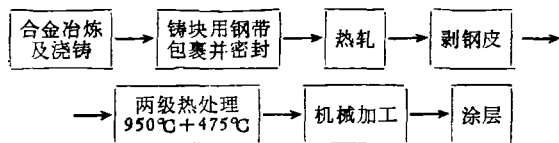
表 1 快淬 NdFeB 磁粉制作的各类粘结磁体

成形工艺	磁粉类型	取向性	$B_r$ (kG)	$H_c$ (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	商品问世时间
注塑成形	MQP-C	各向同性	4.6	12.0	5.4	1989
	MQP-D		4.8	8.0	5.8	1989
	MQP-G		4.5	5.5	4.0	待定
	MQA-E	各向异性	7.2*	10.0	13.0	1991
	MQA-F		7.2*	16.0	13.5	1991
冷压成形	MQP-C	各向同性	6.3	15.0	9.0	1989
	MQP-D		6.7	9.0	10.0	1989
	MQP-G		5.3	6.0	6.5	待定
	MQA-E	各向异性	10.0*	11.0	24.0	1991
	MQA-F		10.0*	17.0	25.0	1991

\* 基于 95%取向度和 85%填充率的目标值。

感器。热压磁体的抗蚀性优于烧结磁体。MQ3 的另一主要用途是制作各向异性磁粉。由此种粉末制作的各向异性粘结磁体的磁能积已达 15—16MGOe,可望达到 20MGOe,它将成为一种很有竞争潜力的磁体,特别适用于各类微型电机与致动器。粘结磁体的成形工艺主要分注塑成形与冷压成形两种,前者生产效率高,且宜于制作环状磁体,但性能低于后者。GM 公司生产的各类 NdFeB 粘结磁体的性能列于表 1。

精工-Epson 与新日铁等新近开发的热轧工艺与 GM 的热形变工艺相比,有许多优点,并且宜于进行工业化大生产。精工的轧制工艺流程如下:



用钢带包扎的作用在于:防氧化、保温、防裂、使磁体取向完全。最佳热轧温度为 950℃,每次压下率小于 30%,总压下率为 75%。成分为  $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$  的热轧磁体,其  $H_c = 15-18$  kOe,  $B_r = 11$  kG,  $(BH)_{max} = 25-29$  MGOe。此工艺也可用于 Nd-Fe-B-Cu 磁体,唯其性能略低于 Pr-Fe-B-Cu。

新日铁所开发的热轧工艺,其原理完全相

同,主要的差别在于原材料是快淬 NdFeB 碎片。用钢带包扎密封后,于 700℃ 下进行多次热轧,总压下率为 82%,所得磁体性能列于表 2。

表 2 热轧磁体的磁性能

成分	$H_c$ (kOe)	$B_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Nd_{14}Fe_{80}B_6$	12.3	1.23	36.8
$Nd_{14}Fe_{79.8}B_{5.1}Cu_1$	16.2	1.21	34.8

表 3 电烧结磁体的磁性能

合金	$H_c$ (kOe)	$B_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Nd_{14}Fe_{80}B_6$	11.4	1.07	26.2
$Nd_{14}Fe_{79.8}B_{5.1}Cu_1$	15.1	1.05	24.2

热轧板厚 1—3mm,剥皮后破碎为尺寸约 250 $\mu$ m 的颗粒,此即各向异性粉粒。粉粒在 15kOe 磁场内取向热压成致密磁体。热压技术是特殊的“电烧结技术”:模具是陶瓷的,压头为石墨,在 10<sup>-1</sup>Torr 真空下,300—500A/cm<sup>2</sup> 电流通过被压粉末,使其遂得以瞬时成形。从通电流开始到压制完毕一般为 180s。致密起始于 400℃,最后到 800℃,此法可制成尺寸精确的磁环或瓦片,其性能列于表 3。

氢化/歧化/脱氢(HDD)新工艺是在原有

的氢化制粉(HD)工艺基础上开发出来的。这工艺,它可供制作粘结磁体。此工艺的实质如是另一种制造高矫顽力 NdFeB 粉末的有效工下:

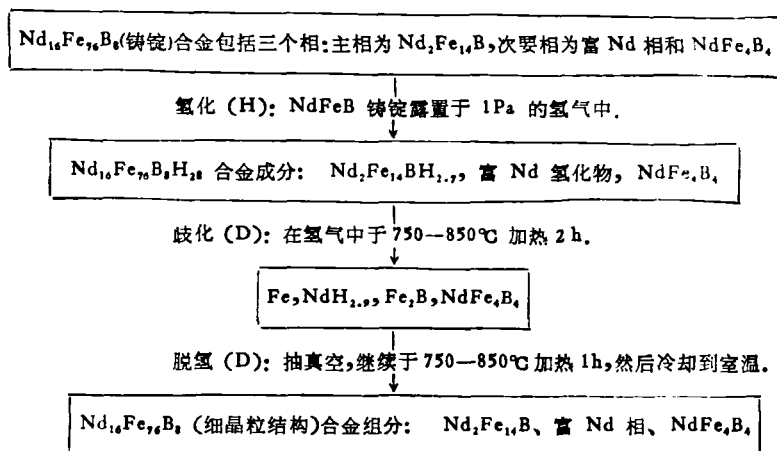


表 4 用氢化处理的磁粉制作的粘结磁体

成分	$B_r$ (kG)	$H_c$ (kOe)	$H_c$ (kOe)	$(BH)$ (MGOe)	注
Nd <sub>12.5</sub> Fe <sub>76.1</sub> Co <sub>9.5</sub> B <sub>3.9</sub>	7.8	5.7	10.2	11.8	氢化处理磁粉 各向同性粘结磁体
	6.2	5.1	11.5	8.2	
Nd <sub>12.5</sub> Fe <sub>69</sub> Co <sub>11.5</sub> B <sub>6</sub> Ga <sub>1</sub>	8.5	7	12.5	16	各向异性粘结磁体
Nd <sub>12.5</sub> Fe <sub>69.9</sub> Co <sub>11.5</sub> B <sub>6</sub> Zr <sub>0.1</sub>	8.9	6	9	18	各向异性粘结磁体
Nd <sub>12.5</sub> Fe <sub>69.9</sub> Co <sub>11.5</sub> B <sub>6</sub> Hf <sub>0.1</sub>	8.6	6	8.3	16	各向异性粘结磁体

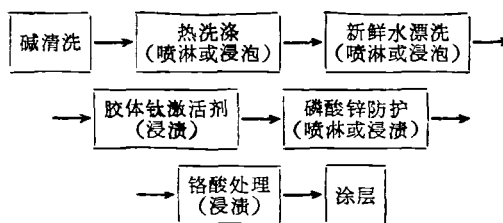
实验表明,在氢气中的加热温度对晶粒尺寸,亦即矫顽力影响极大,最佳的温度为 780°C,此时可得  $H_c = 12.6$  kOe。歧化反应的产物可能是非晶或微晶,在脱氢时,则形成极细微晶粒的原合金。因此, HDD 工艺可使晶粒粗大的 NdFeB 合金变为微晶粉末,此种粉末具有足够高的矫顽力,可供制作粘结磁体。

三菱金属将氢化处理的 Nd-Fe-B 粉末加 3wt% 的树脂作粘结剂,所得粘结磁体的磁性列于表 4。若加微量的 Zr 或 Hf (~0.1at%) 或适量的 Ga(0.5—2at%),可制作各向异性粘结磁体,其磁能积 > 15MGOe。相应结果也列于表 4。

## 二、腐蚀与稳定性

NdFeB 磁体的腐蚀与防护是本届会议的中心议题之一。会上介绍了一些行之有效的涂层工艺,如阴极或阳极树脂涂层(e-涂层),采用

有机溶剂的 Ni 电镀等。许多研究者指出,涂层的效果不仅取决于涂层工艺,更取决于涂层前的表面处理,一种较成功的表面处理工艺如下:



致密的磷酸锌防护层至关重要,它将提供一个清洁、均匀、无油脂的表面,从而增进有机涂层的附着力。铬酸处理的效果与磷酸锌的完全一致。目前已发展了多层复合的涂层,例如电镀 Ni 后,采用磷酸锌或铬电解液浸泡,并采用聚丙烯二醇 (PPG) 阴极树脂电沉积。最外面的有机涂层有效地防护 Ni 镀层中不可避免的气泡与微裂纹。金东公司开发的有机电镀 Ni 工艺克服了金属电镀不可避免的斑痕。工艺的

表5 各类涂层的物理、化学特性

涂层类别	涂层技术	涂层硬度	厚度, $\mu\text{m}$	涂层色泽	长期工作的温度上限
树脂 A	EPP	$\geq 4H_1$	$25 \pm 5$	黑色	$140^\circ\text{C}$
树脂 B	EPP	$\geq 2H_1/4H_1$	$20 \pm 5$	黑色	$160^\circ\text{C}$
有机高分子	PVD	$\geq 2H_1$	$5 \pm 1$ $10-15 \pm 2$	无色	$130^\circ\text{C}$
Sn	电镀	$HV \approx 20$	$25 \pm 5$	金属光泽	$160^\circ\text{C}$
Ni	电镀	$HV 350-400$	$25 \pm 5$	金属光泽	$300^\circ\text{C}$
Al	IVD	$HV 30-50$	$10 \pm 3$	黄色	$250^\circ\text{C}$

\* 表中  $H_1$ ——铅笔硬度, EPP——电泳涂层, PVD——物理气相沉积(蒸镀), IVD——离子气相沉积(离子镀)。

核心是找到了最佳的电解液:  $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ ,  $0.75\text{mol/l-H}_3\text{BO}_3$ ,  $0.5\text{mol/l-CH}_3\text{OH}$ , 电流密度  $1.0-5.0\text{A/cm}^2$ , 电解液温度  $25-30^\circ\text{C}$ 。Ni 镀层厚  $15-20\ \mu\text{m}$ , 此涂层具有极为良好的抗锈蚀性。现已开发的各类涂层的特性与效果列于表 5。

### 三、稀土原材料与资源

稀土功能材料,特别是稀土永磁近年来飞速的发展,使人们对稀土原料的供应与价格倍加关切,人们的目光自然转向拥有世界稀土总量 80% 的中国。三环公司罗阳教授在题为“中国稀土工业的今天和明天”的特邀报告中,回顾了我国稀土工业自 60 年代初以来的发展历程。阐述了我国稀土工业当前的生产能力和技术水平以及我国稀土资源的四大特点:储量丰富、矿种繁多、品质优异、分布广阔。基于这些特点,我国易于解决稀土元素供求不平衡的难题。由于我国开发了有效的分离、冶炼工艺,因此我国可提供大批量价廉物美的稀土氧化物和稀土金属及其合金。报告介绍了稀土在冶金、石油和农业方面的应用,特别是在稀土永磁、吸氢材料等功能材料方面的应用。报告指出,发展稀土产业是一个国际性的事业,既涉及发达国家,也涉及发展中国家。这里应提倡的是合作,而不是垄断。理应采取的行动准则是“你活我也活”,而绝不是“你死我活”。最后强调说明,我国愿与世界各国在平等、互利的基础上就稀土产业的发展进行广泛的合作。使丰富的稀土资

源得以更有效而合理地在全人类的利益服务。

### 四、新一代磁体—— $\text{Sm-Fe-N}$

爱尔兰 Trinity 学院 Coey 博士有关稀土-铁氮化物的报告将会议推向高潮。Coey 较详细介绍了他们的研究成果,指出  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  化合物在  $300^\circ\text{C}$  以上通过气相-固相反应,不可逆地吸收大量  $\text{N}_2$ , 形成新的一族金属间化合物—— $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$ , 它具有  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (菱方)或  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (六方)结构。氮原子占据稀土-铁原子面上的八面体空位。单位化学式有三个空位,因此 N 的数目不可能超过 3。此氮化物在  $650^\circ\text{C}$  以上分解,故渗氮的温度(以及随后的各工艺环节)不应超过  $550^\circ\text{C}$ 。N 往  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  中扩散的系数比碳在  $\alpha\text{-Fe}$  中的扩散系数低 4 个量级,可见 N 的扩散极为缓慢。所以  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  粉末的尺寸应微小到在  $550^\circ\text{C}$  下于 1 小时内能完成渗氮的程度。供渗氮用的  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  粉末的平均粒度约  $\leq 1.5\ \mu\text{m}$ 。渗氮后单胞体积膨胀约 6—7%。在所有的  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  化合物中,只有  $\text{R} = \text{Sm}$  时才显示 c 轴各向异性,其  $T_c = 476^\circ\text{C}$ 。室温各向异性场  $H_A = 14\text{T}$ , 比  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的 ( $H_A = 8\text{T}$ ) 约大两倍。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-8}$  的饱和磁化强度  $\mu_0 M_s = 1.54\text{T}$ , 则磁能积的理论上限为  $\mu_0 M_s^2/4 = 470\ \text{kJ/m}^3$  ( $59\text{MGOe}$ ), 即与  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  的相当。

将  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  粉末制成实用磁体的尝试取得了初步进展。方法是采用熔点低于  $650^\circ\text{C}$  的软金属如 Sn, Bi, Zn, Al 等作粘结剂,将此种软金属粉末与氮化物粉料混合并冷压成块,随后

# 静电水处理技术

柳 涛

(南京金陵职业大学基础部, 南京 210001)

吴秀芳

(南京师范大学物理系, 南京 210024)

工业循环用水必须进行处理, 使水质达到一定的要求。水处理技术有化学方法和物理方法之分。化学方法就是根据水质情况, 投加适量的水质稳定剂, 其优点是使用方便, 效果好。但缺点是生产成本低, 会带来二次污染。物理方法是利用磁场、静电场、超声波等方法对循环水进行处理。此种方法突出的优点可减少对环境的污染。本文主要介绍静电水处理技术。

利用静电使水阻垢、杀菌、灭藻的技术, 60年代末始于美国, 70年代末在日本又有所发展。我国第一台静电水垢控制器诞生于1975年, 到目前为止, 已生产500多台, 广泛用于化

工、制药、食品等行业的工业循环水冷却系统和游泳池水系统的阻垢、杀菌和灭藻, 效果显著。

## 一、静电水垢控制器的主要结构

静电水垢控制器由高压电源(又称高压发生器)和控制器组成。前者提供高压直流电, 后者是一个使水静电化的装置。高压发生器通过变压器将220V的交流电升压后, 经过整流达到所需要的高压直流电, 输出的直流电压可在4—5kV之间进行自动调整。

控制器的主体是一钢管, 其内部镀锌, 它的

表6 氮化物的内禀磁性

成分	$\sigma_s(\text{emu/g})$		$H_A(\text{kOe})$		易磁化方向	
	1.5K	293K	1.5K	293K	1.5K	293K
$\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	181.56	164.63	/	/	易面	易面
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	148.72	137.56	170	120	C轴	C轴
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}_x$	148.24	129.99	34	40	C轴	C轴
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BN}_x$	152.95	132.17	/	80	易锥	C轴
$\text{YTiFe}_{11}\text{N}_x$	160.26	146.27	45	30	C轴	C轴
$\text{SmTiFe}_{11}\text{N}_x$	144.64	133.43	/	/	易面	易面

在软金属熔点附近进行热处理, 发现 Sn, Bi, Al等因与氮化物生成第二相, 磁性因之恶化, 只有 Zn 不发生反应, 从而使磁滞特性有所改进, 所得磁体的矫顽力为 6kOe,  $(BH)_{\text{max}} = 84\text{kJ/m}^3(10.5\text{MGoe})$ 。值得注意的是, 用机械合金化制备的  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  粉末, 渗氮后形成纳米级的微晶粉末, 其室温矫顽力高达 30kOe。在 200℃ 时,  $H_c = 11\text{kOe}$ , 即可用于较高温度下。

杨应昌教授等对  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  和  $\text{RTiFe}_{11}$  等稀土-铁金属间化合物的渗氮进行了系统的研究, 取得了有意义的结果, 相应氮化物的内禀

磁性列于表 6。

会上还有以 Wallace 和 Hadjipanayis 为首的两组研究人员(均以中国学者为主要成员)报道了与 Sm-Fe-N 有关的研究结果, 罗阳在提问时顺便报道了三环公司新近得到的结果。据了解, 台湾学者金重勳等较早开展了对氮化物的研究, 并已向美国、日本、欧洲申请专利。

看来新一代磁体的问世不仅伴随着技术上的激烈竞争, 也伴随着专利权的争夺。第一代稀土永磁发明者的纯学者风度, 在当前的稀土永磁领域已荡然无存了!