

新一代磁体的开发

罗 阳

(北京坤奇稀土新材料联合公司,北京 100084)

通过气相-固相反应,将间隙原子(N, H, C, O)引入4f-3d金属间化合物中,使后者的内禀特性发生根本改变,从而得到性能优良的新一代磁体。这是磁体开发的最新动向, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\alpha}$ 的出现就是最好的例证。本文除详细介绍这方面的最新进展外,并从磁性材料发展的角度,评述了与此有关的 Fe_{16}N_2 的发现,也提及气相-固相反应的运用实例——HDD工艺。

Abstract

The intrinsic behaviour of 4f-3d intermetallic compounds may be completely changed if certain atoms such as N, H, O and C are introduced into the compound by reaction between the solid-gas phases. A new generation of magnets can be developed this way, an example being $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\alpha}$. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\alpha}$, Fe_{16}N_2 and the newly developed HDD process are described.

一、历史的回顾

周期表中,内电子壳层未填满,因而具有强原子磁矩的元素如铁、钴、镍等均属3d过渡金属,早期的永磁材料如碳钢、Co钢、Cr钢、W钢,及至后来主宰永磁领域30余载的Alnico,甚至今天仍是永磁主体的铁氧体,均以3d金属为基。按某些人的分类,这算是永磁发展的第一个浪潮——3d金属时代。

60年代末出现的稀土永磁,将永磁性能推向新的高峰,此类磁体实际上是以4f金属(稀土)与3d金属(过渡金属)构成的金属间化合物为基。从结构和性能上看,这一类磁体完全区别于前一类磁体。稀土永磁迄今已开发了三代: SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 NdFeB 。这类磁体的开发可算是永磁发展的第二个浪潮——4f-3d金属时代。

1990年问世的 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$,不论从结构还是从概念上看,均完全区别于已有的各类磁体。它摆脱了传统冶金手段的局限性,通过固相-气相反应来实现新结构的制备,即借间隙原子氮的渗入,使原有的4f-3d金属间化合物完全改

性,从而获得内禀性能优良的新一代磁体。值得强调指出的是,过去氮一直被认为是对磁性有害的物质,但现在必须从全新的角度来看待氮的作用。看来,此种现象不仅出现于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\alpha}$ 中,也出现在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 ThMn_{12} 型化合物中,不仅氮有好的作用,甚至氢与氧在一定条件下也起好的作用。难怪人们已在谈论借间隙原子使原有金属间化合物改性,从而开发新型磁体的“第三次浪潮”。

近一个世纪以来各类永磁的开发综合列于图1,纵坐标是永磁的性能指标——磁能积。因角度和标准的不同,磁体发展历程的划分可以多种多样。最常见的是按磁体的成分来划分,例如,

金属磁体: C钢、Cr钢、Co钢、Fe-Cr-Co、Alnico 和 Mn-Al-C;

铁氧体: Ba铁氧体、Sr-Ba铁氧体;

稀土永磁: SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 。

每一类磁体都有自己的发展历程,在永磁发展的长河中,它宛如一个波涛。众多的波涛便汇成一个浪潮,它标志永磁发展的一个阶段。新阶段的开始,既不表明前一发展阶段的结束,

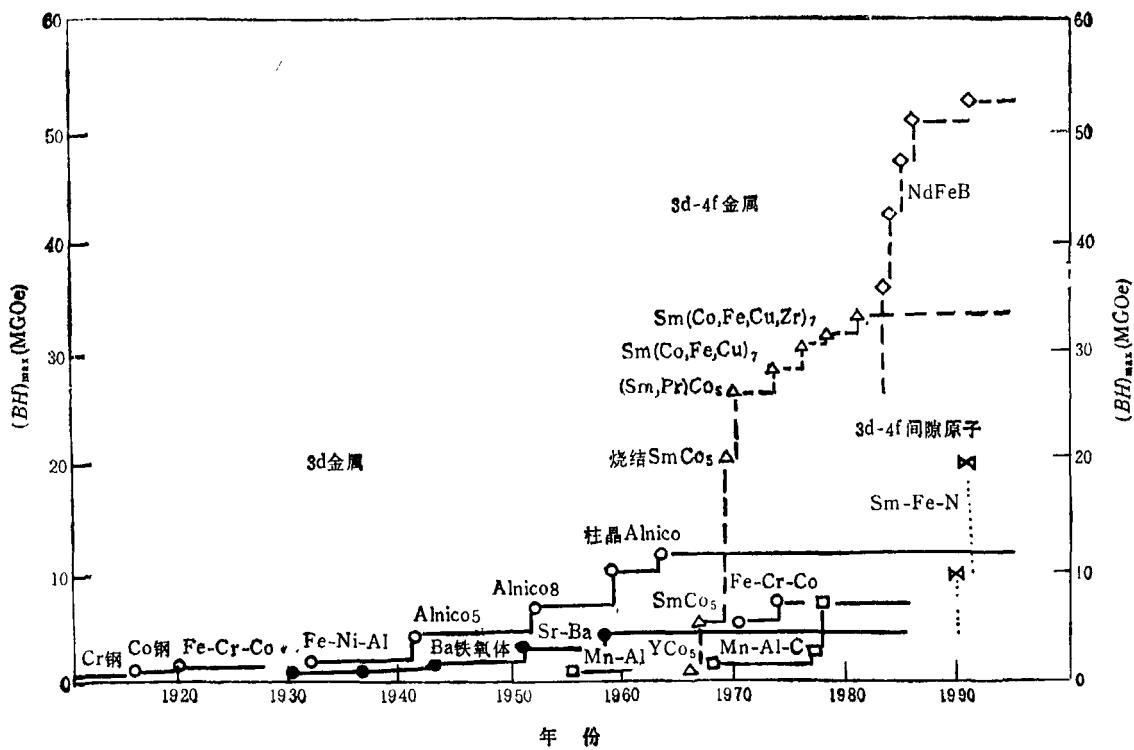


图1 永磁材料的发展历程

也不排斥前者的继续发展，只不过新发展阶段代表了发展的主流。本文正是根据永磁内禀特性的根源来划分永磁的发展阶段。

第一次浪潮：3d 金属 (Fe, Co, Ni) 时代 (1900—)；

第二次浪潮：3d-4f 金属 (Fe, Co-RE) 时代 (1970—)；

第三次浪潮：3d-4f 间隙原子 (N, H, O 和 C) 时代 (1990—)。

图1表明，后浪源于前浪之中，后浪远远超过前浪，前后浪潮的时间间隔越来越短……这一切正反映了永磁发展的内在规律和趋势。

二、 Fe_{16}N_2 的发现

1972年 T. K. Kim 与高桥实^[1]研制 Fe-N 系薄膜时，一次实验中误配成分，意外地得到 Fe 与 Fe_{16}N_2 晶体构成的薄膜。更为出人意料的是，此薄膜的饱和磁化强度实测值竟高达 2.6T，由此估计 Fe_{16}N_2 的 B_s 应高达 2.8T，即远高于已知的具有最高 B_s 的 Co-Fe 合金

(2.45T)。高桥等曾用六种不同的方法进行复核，可惜由于制备困难，在很长一段时间内其他人未能重复得到高桥等发现的结果。此一重要发现长期来遂未受到应有的重视。

直到 1989 年日立制作所的一组研究人员用分子束外延技术在 InGaAs 基板上制得了 Fe_{16}N_2 单晶膜^[2-4]，测得 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2(001)$ 膜的室温 $B_s = 3.0\text{T}$ ，确证了高桥等早期的发现。 Fe_{16}N_2 体心四方晶体的单胞结构示于图 2^[5]，其晶格常数为 $a = 5.72\text{\AA}$, $c = 6.29\text{\AA}$ ；每个单胞包含 16 个 Fe 原子和两个 N 原子。N 原子位于近邻六个 Fe 原子构成的八面体间隙中。

$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}(001)$ 晶面的晶格常数为 5.71\AA ，即与 Fe_{16}N_2 基面的晶格常数几乎完全相同。由于 InGaAs 与 Fe-N 薄膜之间的某种化学反应，在衬底上直接外延生长 Fe-N 薄膜较困难，故早期先在衬底上外延一层厚约 $100-300\text{\AA}$ 的 Fe 薄膜，然后在 $5 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ 的氮气氛中外延 Fe-N 薄膜。现在已可在 N_2 与 NH_3 或 NH_3 与 H_2 的气氛中在 InGaAs 衬

底上直接外延 Fe_{16}N_2 (001) 薄膜。室温下 Fe_{16}N_2 (110) 或 (001) 单晶薄膜的 $B_s = 2.8 \sim 3.0\text{T}$, 对应于 Fe 原子的平均磁矩为 $3.1 \sim 3.3\mu_B$ 。 Fe_{16}N_2 5K 下的 $B_s = 3.2\text{T}$, 对应于 Fe 原子的平均磁矩为 $3.5\mu_B$, 此值的确远高于 Stater-Pauling 曲线上对应的 Fe 原子磁矩 ($2.22\mu_B$)。

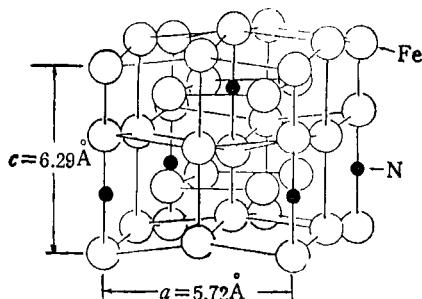


图 2 Fe_{16}N_2 的晶胞结构

最近在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的基础上, 通过渗氮开发出了新型永磁材料 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, 更激起了人们对氮化物的兴趣。总之, 高桥等的发现可算是开创了向磁性材料中渗氮, 使原有材料完全改性的新时代。

三、从 Fe_{16}N_2 到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$

1962—1968 年间 Strnat 与 Ray 教授系统地研究了稀土-过渡金属化合物相 (R-TM), 试图找到具有单轴结构(四方、菱方、六方), 从而有可能成为实用磁体的相。1962—1965 年间集中研究了 R-Fe 系, 结果表明, 稀土元素与铁只形成有限的几种化合物: R_2Fe_{17} (菱方/六方), R_6Fe_{23} (立方), RFe_3 (菱方) 和 RFe_2 (立方)。R-Fe 化合物的具体情况列于图 3。不难看出, 除 La 以外的稀土元素均可与 Fe 形成 R_2Fe_{17} 相, 轻稀土元素 Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, (Y) 与 Fe 形成 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方结构, 而重稀土 Gd, Tb, (Y), Dy, Ho, Er, Tm, Lu 则形成 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 六方结构。 R_2Fe_{17} 相虽具有可观的饱和磁化强度, 但其居里点均低于 180°C 。更令人失望的是, 所有 R_2Fe_{17} 化合物均为易面各向异性, 因此不可能成为有意义的永磁材料。 R_2Fe_{17} 化合物的饱和磁化强度 M_s , 居里温度

化合物	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb(Y)	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	晶型
R_2Fe_{17}													六方
R_6Fe_{23}													菱方
RFe_3													立方
RFe_2	□												菱方
													立方

图 3 R-Fe 系化合物的类型与结构

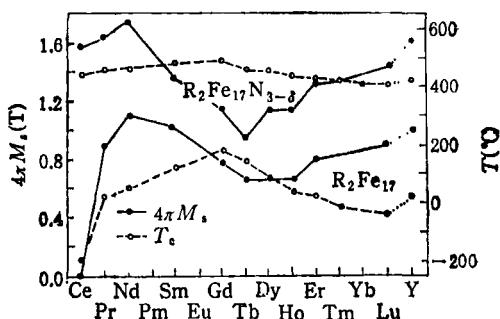


图 4 R_2Fe_{17} 与 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 化合物的 $4\pi M_s$ 与 T_c

示于图 4。

1990 年, 爱尔兰都柏林三一大学 Coey 教授的研究组发现^[4], R_2Fe_{17} 化合物在 300°C 以上通过气相-固相反应, 不可逆地吸收大量 N_2 , 形成新的一族金属间化合物—— $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$, 其结构仍保持 R_2Fe_{17} 的原有结构, 因为 N 原子是作为间隙原子进入 R_2Fe_{17} 晶胞中, 占据稀土-铁原子面上的八面体空位。单位化学式中有三个八面体空位, 因此化学式中 N 的数目不可能超过 3。 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 化合物或为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 菱方结构, 或为 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 六方结构如图 5 所示。

R_2Fe_{17} 化合物渗氮后, 不仅单胞体积膨胀约 6—7%, 更重要的是居里温度和饱和磁化强度均显著增高(见图 4)。值得注意的是, 在所有的 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 化合物中, 只有 $\text{R} = \text{Sm}$ 才显示 c 轴各向异性, 其 $T_c = 476^\circ\text{C}$ 。室温各向异性场 $H_s = 14\text{T}$, 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 ($H_s = 8\text{T}$) 约大两倍。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 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 $(\mu_0 M_s)^2 / 4 = 470\text{kJ/m}^3$ (59MGoe), 即与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的相当。正由于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 优异的内禀磁性, 它有望成为新一代永磁材料。

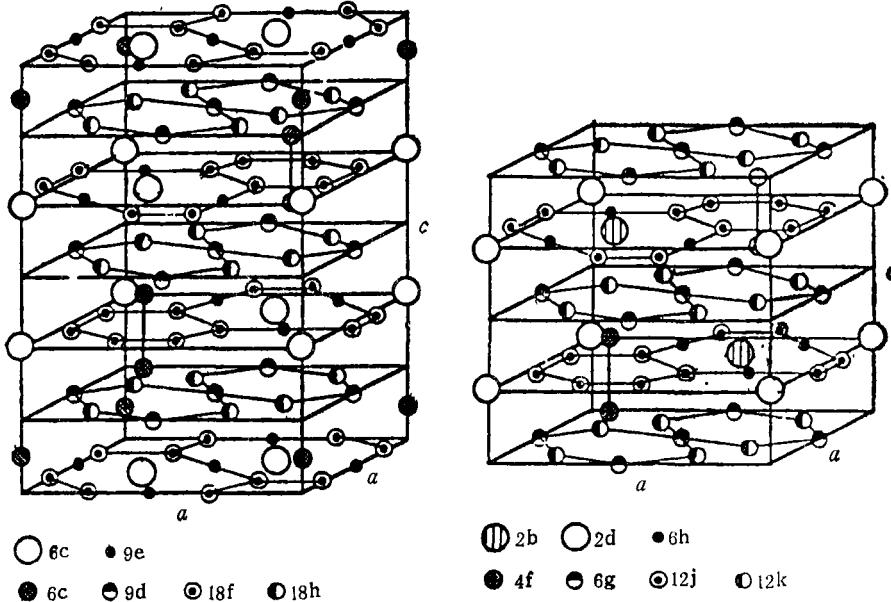


图 5 $R_xFe_{1-x}N_{1-x}$ 的菱方(左)和六方(右)结构

Coey 教授关于 Sm-Fe-N 的研究结果于 1990 年 6 月首次披露, 1990 年 10 月在第 11 届国际稀土永磁会议(匹兹堡)上发表氮化物磁体研究结果的有下列五个研究组:

- 欧洲 (1) Coey 教授研究组;
- (2) 西门子公司研究人员;
- 美国 (3) Wallace 教授研究组;
- (4) Hadjipanayis 教授研究组;
- 中国 (5) 杨应昌教授研究组。

值得注意的是, 没有一篇来自日本的报道。

四、氮化物磁体的开发背景与竞争

Coey 教授开发氮化物磁体, 实际上是迫于住友与 GM 对钕磁体实行严格专利控制的压力。早在 1984 年, 即 NdFeB 问世的第二年, 痛感在磁体开发和应用上落后于日本、美国的欧洲, 成立了欧洲磁体协调行动委员会(CEAM), 将九个国家 56 家研究所和实验室的力量集中起来, 拨款进行研究开发。旨在开发新型磁性材料, 足以和 NdFeB 抗衡。Coey 教授是 CEAM 的领导成员之一。从另一个角度看, NdFeB 专利对生产者和用户都造成沉重的负担。就连

NdFeB 磁体的发明者, 现已脱离住友公司的佐川真人也认为“不仅仅是欧洲, 即使日本企业也深有感触”。因此新磁性材料的出现, 普遍倍受生产厂家和用户的欢迎。

值得指出的是, 中国在氮化物方面已进行了广泛的研究, 最先在 1-12 型化合物上进行, 后来扩展到 2-17 型和 2-14-1 型等多种化合物^⑦。实际上 Coey 的发现得益于中国的研究, Coey 的主要合作者孙宏来自杨应昌研究组。此外, 台湾的金重勋等人也开展了 2-14-1 型化合物的渗氮研究, 并获得了有意义的结果。

日本在氮化物的研究上似乎落后, 因为 1990 年 10 月的第 11 届稀土永磁讨论会上并没有一篇来自日本的有关氮化物的报告。日本广岛大学只是在 1990 年 7 月得知 Coey 有关氮化物的消息后才开始实验的。情况是否真像泰晤时报公布 Coey 教授研究成果时所用的标题——“用这个技术超越日本”——那样呢? 实际并非如此。

早在 1987 年日本旭化成工业公司已发现向 SmFe 中渗氮、氢, 甚至氧, 能获得良好的磁性, 并在日本、欧洲、美国迅速申请了专利。但

是，此情况在 Coey 的研究公布以后相当长时
间才逐渐向外透露。

据旭化成工业技术研究所的福田隆生介
绍，作为化学工业公司，旭化成除生产化学产
品、纤维、树脂、建筑材料、医药和食品外，也生
产电子相关产品、功能材料和复合材料，其中就
包括磁性材料。对氮化物系列稀土磁体的研究
始于 1986 年初，起因是 Fe_{16}N_2 异乎寻常的高
饱和磁化强度。他们试图将它制成实用的磁性
材料，但是很快发现此种材料很难制成块材。遂
想到加 Sm 等稀土使之稳定化，遗憾的是 Sm 很
难进入 Fe_{16}N_2 中。于是他们决定先制成 $\text{Sm}-\text{Fe}$ 合金，随
后进行渗氮处理。结果在 1987 年发现了 SmFeNH 和 SmFeCoNH ，当即在日本申请专利，1987 年先
后在日本申请了五项专利：(1) 1987 年 9 月 18 日，昭 62-232401；
(2) 1987 年 10 月 7 日，昭 62-251613；(3)
1987 年 11 月 24 日，昭 62-293937；(4) 1987
年 12 月 24 日，昭 62-325381；(5) 1987 年 12
月 25 日，昭 62-326736。1988 年 11 月 14 日旭
化成公司向日本国特许厅提出申请，将上述五
次申请均作为优先权处理，而于 1990 年 2 月
27 日公开，此项专利公开号为平 2-57663
[$\text{R}_a\text{Fe}_{(100-\alpha-\beta-\gamma)}\text{N}_\beta\text{H}_\gamma$]。随后陆续提出 R_a
 $(\text{Fe}_{100-\alpha-\beta-\gamma})\text{N}_\beta\text{H}_\gamma$ 粘结磁体(平 2-257603)；
 $\text{R}_a\text{Fe}_{(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)}\text{N}_\beta\text{H}_\gamma\text{M}_\delta$ (平 3-16102)； R_a
 $\text{Fe}_{(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta)}\text{N}_\beta\text{H}_\gamma\text{O}_\delta$ (平 3-101102)； R_a
 $\text{Fe}_{(100-\alpha-\beta-\gamma-\delta-\theta)}\text{N}_\beta\text{H}_\gamma\text{O}_\delta\text{M}_\theta$ 等。该公司 1989 年 3
月 16 日在中国专利局申请专利，公开号是 CN
1042794，1989 年 3 月 18 日在欧洲专利局申
请，公开号是 EP O 369097。两份专利申请内
容一样，包括 63 项权利要求，其优先权要求是
1988 年 11 月 14 日。权利要求涉及材料成分、
工艺以及磁体制作工艺。

旭化成也是使用低熔点金属锌作为粘结
剂，在远低于氮化物分解温度 600℃ 的温度
(420—430℃) 下，锌就熔化。此种工艺实际上
是低温液相烧结，并净化结晶晶界，提高矫顽
力。实验表明，残留一点 H 似乎效果较好，而含
氧可提高粘结磁体的矫顽力。总之，添加 H 或

O 并不是出于专利的考虑，是实践的结果。研
究表明，氧并不进入晶内，而是在表面，表面存
在一定量的氧对性能有好处。主要是提高化学
稳定性，对矫顽力也有一定贡献。旭化成制
备此种磁粉，其 $B_c = 1.5\text{T}$, $H_c = 140\text{kOe}$,
 $(BH)_{max} = 20\text{MGoe}$, 居里点 $T_c = 500 \sim$
560℃。就旭化成宣布的上述性能而论，似乎优
于 Coey 研制的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ ，但是旭化成的
研究结果尚未在公开的学术刊物或会议上报道
过。

Coey 的工作公布后，广岛大学的永田浩跟
得最快，已同 Coey 达成协议，共同合作开展研
究。而富士电气化学、TDK 和日立金属则全
力以赴研制用氮化物磁粉制作磁体的工艺技
术，其目标是制备磁能积超过 20 MGoe 的粘
结磁体。旭化成公司表示，所开发的 SmFeNH
材料一旦真正成为商品，则该公司在专利方面
处于有利地位。但该公司并不想独占，而在考
虑联合开发、因为氮化物的基本特性、各向异
性、结晶构造等基础研究和制造技术方面均有
众多的研究课题，需要与大学和其它企业进行
共同的研究开发。旭化成公司的目标是使氮化
物磁体产业化，在三年内使磁体性能达到 30
MGoe 以上。

综上所述，可见日本在氮化物磁体的开发
上并不落后，甚至领先。因此日本人不无讽刺
地说：“欧洲为赶超日本而开发了氮化物磁体，
然而打开帷帐一看，日本旭化成早已开始了研
究，并在专利上占先”。不过应强调指出，旭
化成的专利虽然占先，但限于 SmFeNH 和
 SmFeNHO ，而 Coey 的专利是 SmFeN 。因此旭化成公司也承认，只要成分是 SmFeN ，不含
H 与 O，则不受其专利约束，即使含 H 与 O，但
在其专利成分范围以外，同样不受约束。

五、氮化物的稳定性

稳定性一般包括环境稳定性和温度稳定性
两个方面。总的来说，氮化物是不稳定的，稀土
金属氮化物也不稳定，相比之下，氮原子占据间
隙位置而形成的稀土金属间化合物的氮化物却

极为稳定。实验表明，将 SmCo, NdFeB 和 SmFeN 三种材料粉碎到 $100\mu\text{m}$, 并在 150°C 放置 10 天, 三种材料均因氧化而增重; 氮化物和 SmCo 的增重(即氧化程度)大体相当, 而 NdFeB 的增重则比前两者大一个数量级。SmFeN 的磁粉粒度为数微米, 接近单畴尺寸。对 SmFeN 耐蚀性的研究已经开始, 总的来说, SmFeN 要比 NdFeB 难于锈蚀。因为锈蚀的原因是氧与氢发生反应, 在 R-Fe 金属间化合物中尤其如此。SmFeN 由于已与氮发生了反应, 氧、氢的反应受阻, 这和钢铁氮化处理后的效果相仿。

氮化物中的氮并不占据晶格中的特定晶位, 而是进入晶格中的八面体空位。随温度的升高, 各晶位上的原子热振动加剧, 空位处的间隙原子被迫逸出, 此温度远低于晶格解体的温度。因此, 氮化物的温度稳定性远比金属间化合物的为差, 严格地说, 氮化物是热力学亚稳的化合物。

Fe_{16}N_2 在 400°C 以下的温区其结构是稳定的, B_s 随温度的变化也是可逆的, 如图 6 所示^[8]。但是高于 400°C 时, Fe_{16}N_2 分解为 Fe_4N , Fe_3N 和 $\alpha\text{-Fe}$ 。因此, 高于 400°C 时 B_s 的变化成为不可逆的(见图 6)。

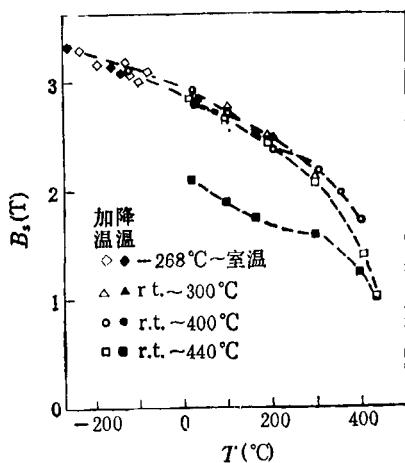


图 6 Fe_{16}N_2 的饱和磁化强度随温度的变化

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 在 650°C 歧化反应生成 $\text{SmN} + \alpha\text{-Fe}$, 但它们在较低温度下, 在空气中是相当稳定的。

由于氮化物是热力学亚稳的结构, 因此不可能采用传统的烧结工艺制作磁体, 而必须探索某种新的磁体制作工艺。传统的粘结工艺或低熔点金属粉作为粘结剂的低温熔接是已采用的可行工艺, 而新的更有效工艺的探索已成为当前主攻的重点课题。

六、1-12 型氮化物

RFe_{11}Ti 等 ThMn_{12} 型磁体是继 Nd 磁体出现后被认为有希望的另一类磁体。由于 SmFeN 的出现, 许多人认为 ThMn_{12} 型磁体的存在价值似乎消失, 例如佐川真人认为 ThMn_{12} 型化合物成为实用磁体的希望不大, 因为它以 Sm 为主要成分 ($\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$), 与 SmCo 系相比, 其饱和磁化强度低, 各向异性也不高, 其矫顽力和磁能积提高的潜力不大。但是, 很早就从事 1-12 型磁体研究开发的人则仍抱有信心, 如我国的杨应昌等和日本的信越化工。特别是杨应昌等对 1-12 型氮化物的研究, 给人以柳暗花明之感。

具有 ThMn_{12} 结构的 RFe_{11}Ti 化合物虽然其内禀磁性如 T_c , M_s 等满足永磁材料的必要条件, 但其 M_s 毕竟比钕系的低, 因此它成为实用磁体的潜在可能性的确比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 SmFeN 为差。但是, 若向 RFe_{11}Ti ($\text{R} = \text{Sm}$ 或 Nd) 中渗氮, Sm 化合物的 c 面变成易磁化面, Nd 化合物的 c 轴变成易磁化轴。此外, $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 渗氮后, 其 M_s 下降, 但 $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 渗氮后, 由于添加了使结构稳定的 Ti, 使原来变弱的 Fe 磁矩有所恢复或提高。总之, RFe_{11}Ti 中每个 Fe 原子的磁矩大体为 $2\mu_B$, 即与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的大体相同。渗氮后, T_c 上升 150°C 左右, 可达 450°C 。 $\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$ 的磁矩变正, 可期待它比氮化物磁体具有较高的饱和磁化。就原料成本而言, $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ 要比 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 有利, 因此今后氮化处理的研究, 有可能转到 1-12 型化合物。

七、HDD 工艺

HDD 工艺也是通过气相-固相反应而使原

有化合物改性的一种工艺，与氮化处理不同的是，处理前后的化合物成分完全一致，所不同的只是微观结构，气相介质是氢而不是氮。此工艺是在熟知的氢化制粉（HD）工艺基础上开发出来的^[9]，它是制备高矫顽力 NdFeB 粉末的有效工艺。此工艺的实质如下：

实验表明，在氢中的加热温度对晶粒尺寸，亦即磁粉的最终矫顽力影响极大。歧化反应的产物可能是非晶或微晶，在最后脱氢时则形成极细微晶粒的原合金。这样，HDD 工艺通过氢化（H）/歧化（D）/脱氢（D）等气相-固相反应，使晶粒粗大的 NdFeB 合金变为微晶粉

末。这种粉末具有足够高的矫顽力，既可供制作粘结磁体，也可供制作各向同性热压磁体。用此种磁粉制备的热压磁体性能为： $B_r = 670\text{mT}$ (6700G)， $iH_c = 1106\text{kA/m}$ (14kOe)， $bH_c = 471\text{kA/m}$ (6kOe)， $(BH)_{max} = 80.85\text{kJ/m}^3$ (10.2MGoe)，密度为 7.47g/cm^3 。

三菱金属用 HDD 工艺制备的磁粉，以及用此磁粉与 3wt% 树脂混合后压制的粘结磁体的磁性分列于表 1^[10]。

发现加微量的 Zr 或 Hf ($\sim 0.1\text{at\%}$)，或适量 ($0.5 \sim 2\text{at\%}$) 的 Ga 可显著提高氢化粉末的剩磁，原因是在脱氢时 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒再

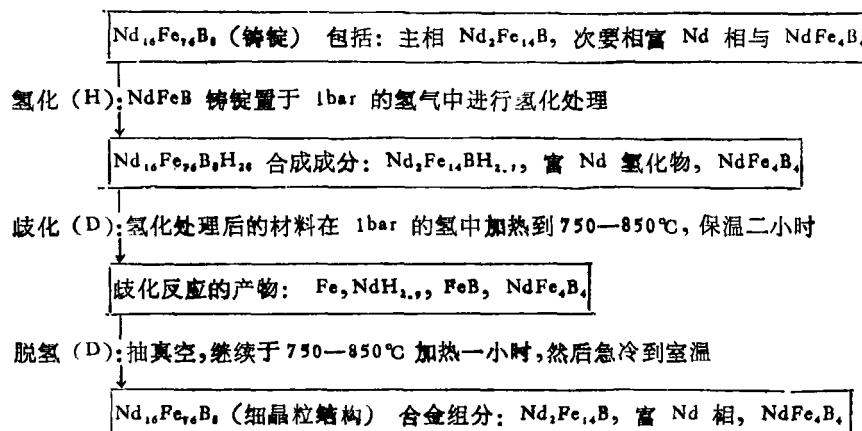


表 1 HDD 工艺产品的磁性

Nd _{12.5} Fe _{76.1} Co _{5.5} B _{5.5}	B _r (KG)	B _r (kG)	_b H _c (kOe)	_i H _c (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
HDD 磁粉	9.6	7.8	5.7	10.2	11.8
粘结磁体(密度 6.2g/cm ³)	7.6	6.2	5.1	11.5	8.2

表 2 各向异性粘结磁体的性能

合金成分 (at%)	B _r (kG)	_i H _c * (kOe)	_b H _c ** (kOe)	(BH) _{max} (MGoe)
Nd _{12.5} Fe ₆₉ Co _{11.5} B ₆ Ga ₁	8.5	12.5	7	16
Nd _{12.5} Fe ₆₉ Co _{11.5} B ₆ Zr _{0.1}	8.9	9	6	18
Nd _{12.5} Fe ₆₉ Co _{11.5} B ₆ Hf _{0.1}	8.6	8.3	6	16

* _iH_c——内禀矫顽力；** _bH_c——技术矫顽力。

结晶过程中，表现某种择优取向。结果每个粉粒虽然由几十颗平均直径 $\sim 0.3\mu\text{m}$ 的细晶构成，但这些晶粒的晶体位向却基本一致，从而可制作各向异性粘结磁体。相应成分的 HDD 磁粉制作的各向异性粘结磁体的性能列于表 2。

八、磁性材料的竞争与共存

气相-固相反应制备的 NdFeB, SmFeN 磁粉制备的磁体与传统烧结工艺制备的各类磁体性能和温度特性的对比列于表 3。由表 3 可看出，性能最好的磁体仍是由传统烧结工艺制备

表3 各类稀土永磁的磁性和温度特性

工 艺	磁体类型	B_r (kG)	H_c (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	H_a (kOe)	T_c (°C)	α_B (%/°C)	β_{H_c} (%/°C)	备 注
烧 结	SmCo ₅	9.5	18—30	5—10	14—23	289	~720	-0.04	-0.25
	Sm ₂ Co ₁₇	8—11	6—30	6—10	18—28	71	~820	-0.03	-0.25
	NdFeB	9—12	9—24	/	28—40	96	~310	-0.13	-0.7
	NdFeB	13.8	9	/	52.3	96	~310	-0.13	-0.7
热形变	NdFeB	12	14	/	32—36	96	~310	-0.13	-0.6
热压	NdFeB	8—9	12	/	14—16	96	~310	-0.13	-0.6
	NdFeB	6.7	14	/	10—2	96	~310	-0.13	-0.7
粘结	SmCo ₅	6	/	5	10	~280	~700	-0.04	-0.25
	Ce(Co, Cu, Fe) ₅	3.5	/	2.5	4	~200	~700	-0.05	-0.3
	Sm ₂ Co ₁₇	7.5	/	6.5	14	~70	~800	-0.04	-0.3
	NdFeB	6—7	9—14	/	7—9	~90	310	-0.13	-0.6
热轧	Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	5.8	6	/	10.5	140	476	/	金属粘结 (Coey)
	SmFeNH	/	7.5	/	18	140	510	/	金属粘结 (炬化成)
	SmFeNHO	/	8	/	20	140	510	/	粘结
	NdFeB	7.5	10.6	/	12.2	~90	~310	-0.13	各向同性(神奇公司)
	NdFeB	6.2	11.5	5.1	8	~90	~310	-0.13	各向同性 HDD
	NdFeB	8.5—8.9	8—12.5	/	16—18	~90	~310	-0.13	各向异性 [粉(三聚材料)]
	NdFeB	12	12—16	/	34—37	~90	~310	-0.13	快淬-热轧
	NdFeB	11	10—14	/	31—34	~90	~310	-0.13	铸造-热轧

的，其中 NdFeB 烧结磁体的实验室最高磁能积已达 52.3MGOe^[11]。性能与烧结磁体相当的是 MQ3 快淬-锻压磁体。新开发的 SmFeN 既然是亚稳结构，则只能用粘结工艺成型，已用这种磁粉制备了磁能积高达 20MGOe 的粘结磁体，则它作为一种实用磁体的地位已确立。可以认为，今后在粘结磁体领域 SmCo 系、NdFeB 系和 SmFeN 系将相互共存。钕系的各向同性粘结磁体，即使不加磁场，也可以得到比各向异性铁氧体强得多的磁力，而且制作和使用都极为便利。因此，这种粘结磁体必然存在下去。

至于竞争，则主要在各向异性粘结磁体领域。GM 公司开发了 Nd 系各向异性粘结磁体，它是由 MQ3 磁体制成粗粉，供制作各向异性粘结磁体，但是由于其成本高，至今未见商品化。而 HDD 工艺已可制出各向异性磁粉，由这种磁粉制备的各向异性粘结磁体磁能积已达 18MGOe，这对 GM 工艺显然是个冲击。现在出现的氮化物粘结磁体无疑对 GM 的钕系各向异性粘结磁体更是巨大的冲击。当然，从资源

的角度看，更可能是 Nd 系与 Sm 系共存，而两者性能的提高还大有潜力。

- [1] T. K. Kim and M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, 20(1972), 492.
- [2] M. Komuro, et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, 14(1990), 701.
- [3] Y. Kozono, et al., *J. Magn. Soc. Jpn.*, 15(1991), 59
- [4] M. Komuro, et al., *Proc. MRS*, 232(1991), 147.
- [5] K. H. Jack, *Proc. Roy. Soc. London A*, 208(1951), 216.
- [6] J. M. D. Coey, Hong Sun, Y. Otani, *Proc. of 11th Int. Workshop on REPM*, ed. by S. G. Sankar, Pittsburgh, Vol. II, (1990), 36.
- [7] Y. C. Yang et al., *Proc. of 11th Int. Workshop on REPM*, ed. by S. G. Sankar, Pittsburgh, Vol. II, (1990), 190.
- [8] Y. Sugita et al., in *Proc. of 2nd ISPM'92*, World Publisher, (1992).
- [9] I. R. Harris, et al., *Proc. of 11th Int. Workshop on REPM*, ed. by S. G. SANKAR, Pittsburgh Vol. I, (1990), 49.
- [10] T. Takeshita and R. Nakayama, *Proc. of 11th Int. Workshop on REPM*, ed. by S. G. Sankar, Pittsburgh, Vol. I, (1990), p. 49.
- [11] 稀土信息, No.1(1991), 5.

别开生面的聚会

——记毕业 40

年后的“物理班会”

1992 年 4 月 26 日，清华大学迎来了建校 81 周年校庆。校园里彩旗招展，中青年成群结伙，欢声笑语。三五成群的鹤发童颜老人指指点点走向登记处。从学校招待所走出一拨拨去科学馆、兴味盎然的、在我国第一个五年计划开始以前毕业的学子们去参加毕业 40 年后的重聚首。

他们是经历了 40 年风风雨雨，参加了八个五年建设计划的 52 级老同学。如今相见不相识，互道姓名，一时恍然，叫出不少青年时期典故中的特色称谓，招来满堂大笑。一双双彼此渴望的眼睛，在敬请着赶快道出你的经历与成就。

汇报中，众口一词是清华大学物理系培养了他们，造就了他们，使他们有了深厚的物理理论基础和基本的技能训练，立下了为民族争光、为国效力的志向。通过交流，发现他们在各自的岗位上，不管顺风还是逆流，都做了大量有益的工作。尽管有人多次转行调动，

都能很快地作出新贡献。譬如他们当中有人承担了我国第一代物理探矿队伍的组织工作，只经过数月的地质短期训练，就带领队伍到沙漠、荒山、边疆去踏勘查点去了；为了摘掉贫油国的帽子，他们有些人在冰天雪地里带着比他们更年轻的人用自己的物理知识在找油中发挥着才干；如今为人称道的卫星航天事业，就有他们为之研制的特殊材料飞行于蓝天之外；我国的原子弹和氢弹研制的成功，也有他们一些人的心血结晶，军用光学仪器的进展中有他们的成果；高能物理研究及设备的建设中渗透着他们思想的精粹；也有成批的人做了教师，其中甚至有人为二三十万人授过课。

这是一个别开生面的班会！也是说明物理人才的适应性非常强的一个实际的宣传会！

（本刊通讯员）