多(硬磁)主相永磁体及矫顽力机制研究 现状与展望

朱明刚, 李卫*

钢铁研究总院功能材料研究所, 北京 100081

* 联系人, E-mail: weilili@cisri.com.cn

2015-05-26收稿, 2015-07-27接受, 2015-10-15网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2014CB643701)和国家自然科学基金(51171049, 51271060)资助

摘要 回顾了烧结稀土永磁材料磁化与反磁化机制的研究现状, 针对新型多主相复合永磁材料独特的结构特征, 开展“多硬磁相、多尺度”新型复合稀土永磁材料(包括R-Fe-B/Nd-Fe-B, R-Fe-B/Sm-Co及多相复合磁体)的设计、可控制备基础理论和矫顽力机制的探讨. 通过采用双主相(或多主相)合金等多相复合材料制备新技术, 探索制备兼具多种永磁单相优点的新型复合型永磁材料. 尝试探讨了双硬磁主相复合材料的矫顽力机制, 认为不仅要考虑不同各向异性常数的硬磁相之间的相互作用, 还应考虑不同相的体积分数和分布. 最后展望了永磁材料的发展方向.

关键词

双(多)硬磁
主相磁体
反磁化机制
结构特征
相互作用

以钕铁硼(Nd-Fe-B)为代表的稀土永磁材料是新一代信息技术、高档数控机床和机器人、航空航天装备、海洋工程装备及高技术船舶、节能与新能源汽车、先进轨道交通装备、电力装备等领域的关键材料, 在提升制造业层次和核心竞争力方面, 将显示出极强的技术变革推动力, 是实现“中国制造2025”的有力保障, 影响到人们生活的方方面面. 通常将最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 作为标识永磁材料性能优劣的一个重要参数. 据最新报道, Nd-Fe-B磁体 $(BH)_{\max}$ 的实验值已达到59.5 MGOe(474 kJ/m³), 是理论极限值的93%(理论64 MGOe), 而Nd₂Fe₁₄B的剩磁 B_r 的实验值为1.55 T, 达到理论值的97%. 在国家科技计划的持续支持下, 工程化生产钕铁硼永磁材料的综合磁性能 $(BH)_{\max}$ (MGOe)+内禀矫顽力 H_{ci} (kOe) 已达到71. 但也应看到, 我国对永磁科技和产业发展中的基础科学问题的研究明显滞后于产业发展, 严重缺乏对新型永磁相和永磁新材料等具有原创性的研究成果, 在永磁新材料、新技术开发方面, 还未完完全摆脱模仿国外的

局面, 缺少核心技术和知识产权的局面仍然没有改变. 在高矫顽力钕铁硼永磁、高 B_r 钕铁硼永磁、低温度系数钕钴永磁、高使用温度钕钴永磁等特种材料的研究方面, 仍存在许多未解决的问题. 例如, 高 B_r 钕铁硼永磁在室温下磁性能最强, 但是其居里温度低、热稳定性差, 因此使用温度范围十分有限. 高矫顽力钕铁硼永磁尽管抗退磁能力强, 但由于使用了大量的重稀土元素, 不仅磁能积 BH 远低于高 B_r 钕铁硼磁体, 而且价格偏高; 至于钕钴永磁, 它兼具高居里温度和良好的温度稳定性, 但室温磁性能也较钕铁硼有很大差距. 最为引人关注的是, 进一步发展和提高常规永磁材料的 B_r 和 BH 的空间有限, 需要开发新型永磁材料.

然而, 以钕铁硼为代表的稀土永磁仍是当今最强的磁体, 专家普遍认为, 在今后的10~15年内难以被其他永磁材料所替代, 因此, 改善和调控永磁材料的组织结构, 进一步提高 BH , 使其接近理论极限值是人们不断努力的方向.

引用格式: 朱明刚, 李卫. 多(硬磁)主相永磁体及矫顽力机制研究现状与展望. 科学通报, 2015, 60: 3161-3168

Zhu M G, Li W. Status and prospect for multi-(hard magnetic) main-phase permanent magnet and coercivity mechanism (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3161-3168, doi: 10.1360/N972015-00587

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00587>

1 双主相稀土永磁材料研究雏形

双硬磁主相磁体研究的雏形起源于20世纪90年代对复合永磁材料的研究,当时,众多研究者主要是为了提高永磁材料的 B_r 和力学特性,采用了一种简单的方法,即利用黏结剂将不同种类的单相永磁甚至软磁材料固结在一起,制备成复合永磁材料. Schneider和Schmidt^[1]以及Wang等人^[2]分别用环氧树脂将钕铁硼快淬与锆铁氧体粉末复合制成黏结磁体,研究结果表明钕铁硼/铁氧体复合永磁的矫顽力温度系数显著优于单相钕铁硼永磁. Plusa等人^[3]则将钕铁硼粉末与铁粉混合制成黏结磁体,发现磁体的磁性能比单相钕铁硼差,但是压缩强度和抗弯强度明显提高. Cao等人^[4]制备了锰铋/钕铁硼黏结磁体,实验结果表明,含20%锰铋的复合磁体在150℃时其 B_r ,矫顽力和 BH 均优于单相钕铁硼. 遗憾的是,尽管在黏结复合永磁材料中取得了一些好的结果,但是这类永磁体因为含有相当数量的有机黏结剂而在实际应用中受到很大局限. 一方面,黏结剂在很大程度上稀释了材料的 B_r 和 BH ,使单位体积的磁性能显著降低;另一方面,由于黏结剂在较高的温度下会发生变性和失效,使得这类复合磁体通常无法在高温下使用.

近年来,快速热压和热变形技术^[5]的发展为研究者提供了一种制备非黏结复合永磁材料的新方法. 利用这种方法, Gabay等人^[6]利用富稀土合金和贫稀土的钕铁硼制备出复合型钕铁硼永磁,发现复合永磁的退磁曲线具有“单相”永磁的特征,而且 BH 比相同成分单相钕铁硼合金提高近50%. Lee等人^[7]则利用钕铁硼粉末和微米级的铁粉或铁钴合金粉末制备出钕铁硼/铁复合磁体, BH_{max} 达到50 MGOe. 在保持磁体具有单一硬磁相特征的前提下,铁粉的添加比例可以达到15%. 在此基础上, Liu等人^[8]采用离子溅射技术将微米级铁颗粒包覆在钕铁硼粉末表面,利用快速热压和热变形方法制备出 BH 高达55 MGOe的复合磁体,比目前最高水平的单相热变形钕铁硼磁体高出10%左右. 但上述复合永磁材料大都基于主相与富稀土相复合,或软硬磁相复合,并不是本文所讨论的双硬磁(或多硬磁)相的概念.

直到最近, Shen等人^[9]和Wang等人^[10]通过热压方法制备了钕铁硼/钐钴复合磁体,磁体的 BH 达到27.4 MGOe,该复合磁的热稳定性显著优于单相钕铁硼磁体, BH 则高于单相钐钴磁体,且具有单一居里温度,其大小介于单相钐钴和钕铁硼合金之间. Shen

等人^[11]研制了锆铁硼/锆钴复合磁体,其 BH 达到34.5 MGOe;而且,磁体的矫顽力在热变形后出现了大幅的反常性提高. 这些工作对于开发兼具与钕铁硼相当的 BH 和高热稳定性特征的新型复合永磁材料提供了有益探索.

上述研究工作均取得了不同程度的结果,也都面临着进一步发展的挑战. 首先,复合永磁材料由2种或2种以上的磁性相组成,而目前关于这些磁性相间的磁相互作用机制尚不十分清楚,因而无法有效地优化复合磁体的微结构和磁性能. 事实上,研究者对黏结型复合永磁材料中的磁相互作用开展过较多研究^[3,12-14],结果发现复合磁体中不同磁性相间存在静磁(磁偶极)作用,而没有明显的交换(耦合)作用. 这主要是因为磁体中大量的有机黏结剂(非磁性)将不同磁性相相互隔绝开来. 而目前关于全致密复合永磁中磁性相间相互作用的研究尚不多见. 在上述Gabay等人^[6]、Lee等人^[7]和Liu等人^[8]的研究中,复相永磁中的软磁相的尺寸远远大于传统理论关于交换耦合作用的有效尺寸(<20 nm),但是磁体仍然保持单相永磁材料的退磁曲线特征,即未发生所谓的“脱耦”现象,这与现有的磁学理论存在明显的矛盾. 对此, Gabay等人^[6]认为其所制备的复合磁体内部的杂散磁场使富稀土相与贫稀土相间形成静磁耦合作用,使磁体具有单一硬磁相特征. Lee等人^[7]则针对其所制备的钕铁硼/铁复合永磁中铁粉直径可高达50 μm 的情况,提出硬磁、软磁相通过界面的交换耦合作用远远强于传统理论的预测. 但是上述推断目前尚未获得理论和实验的支持. 另一方面,目前关于复合永磁材料界面的形成、特征及其对磁体磁性能的影响也存在诸多疑点. Shen等人^[9]通过对比所制备的钕铁硼/钐钴、锆铁硼/锆钴复合磁体,发现后者具有更高的 BH ,认为这是由于前者可能会发展制备过程中不同相扩散而形成软磁或非磁杂相. 此外,他们在锆铁硼/锆钴磁体的两相之间发现了几个微米厚的新相边界层,推断这可能是磁体矫顽力在热变形后反常增大的原因^[11].

2 矫顽力机制及新技术研究现状

稀土永磁材料的矫顽力机制主要有形核机制和钉扎机制2种. 至于是由形核机制控制还是由钉扎机制控制,取决于内禀矫顽力与磁化场的依赖关系^[15].

对于Nd-Fe-B永磁材料来说,矫顽力机制的研究

多基于单一硬磁相的磁体^[16]. Givord等人^[17]提出了热激活理论,他们认为在晶粒边界激活体积外,矫顽力由反磁化核的形成和扩张控制.晶粒边界激活体积处的各向异性常数并没有明显地比硬磁性晶粒内部的相应值小,反磁化核的形成受热起伏的影响而产生. Durst和Kronmuller^[18]认为钕铁硼磁体晶粒边界软磁性缺陷区域反磁化成核场决定了其矫顽力.成核场高,磁体的矫顽力高;成核场低,矫顽力低. Chikazumi^[19]则认为Nd-Fe-B磁体中存在反磁化畴成核的同时,还存在晶粒边界处“磁性种子”对畴壁的钉扎. Hadjipanayis和Christodoulou^[20]的研究表明,晶粒边界处的富Nd相薄层具有吸引畴壁的作用,从而成为畴壁运动的钉扎部位.周寿增和董清飞^[15]认为,金属的缺陷(晶界、空位、位错等)是畴壁很强的钉扎中心,会限制畴壁的位移,从而提高磁体的矫顽力.高汝伟等人^[21,22]和本课题组^[23]从理论和实验研究了烧结Nd-Fe-B永磁合金的矫顽力与取向磁场的关系,指出磁体反磁化过程主要是晶粒边界软磁性区的反磁化成核、反磁化核长大成畴、向晶粒内部不可逆畴壁位移的过程;比较了形核场与钉扎场的大小及其随磁场方向的变化,指出钉扎场是决定烧结Nd-Fe-B磁体矫顽力的主要机制,符合实验结果.多数研究者目前认为反磁化过程中反磁化畴的形核和长大是烧结Nd-Fe-B永磁材料矫顽力的主要决定因素^[24].

Brown^[25]提出了微磁模型,揭示了理想的永磁材料形核场大小(式(1)),

$$H_n = \frac{2K_1}{J_s} - (N_{//} - N_{\perp}) \frac{J_s}{\mu_0}, \quad (1)$$

其中, K_1 和 J_s 分别表示磁晶各向异性常数和饱和磁极化强度, $N_{//}$ 和 $N_{\perp}$ 分别代表平行于和垂直于易磁化轴方向的退磁因子.一个孤立的Nd₂Fe₁₄B椭球状理想晶粒的反磁化畴形核场如式(2)所示^[26].

$$H_n = \frac{2K_1}{J_s}. \quad (2)$$

烧结Nd-Fe-B永磁材料的矫顽力 H_{cj} 主要取决于主相(Nd₂Fe₁₄B相)的各向异性场 H_A ,考虑到相邻晶粒之间的磁化场 M_s 反转所形成的反磁化场, H_{cj} 和 H_A 之间存在一种简单的关系(式(3)):

$$\mu_0 H_{cj} + M_s = C_1 \mu_0 H_A, \quad (3)$$

其中 C_1 是常数.

通过磁滞回线和矫顽力与温度的关系可以分析

硬磁化机理,实际烧结Nd-Fe-B永磁材料 H_{cj} 如式(4)所示,

$$H_{cj} = \frac{2K_1}{M_s} \alpha_K \alpha_\phi \alpha_{ex} - N_{eff} M_s, \quad (4)$$

其中, α_ϕ 是与晶粒取向度有关的结构因子, α_K 是Nd₂Fe₁₄B晶粒内部与表面的 K_1 不均匀性有关的显微结构因子, α_{ex} 是与晶粒边界不存在富Nd相有关的显微结构因子, N_{eff} 是有效的退磁场因子,是与晶粒形状和尺寸、相邻晶粒之间的静磁相互作用有关的结构因子^[27]. α_ϕ , α_K , α_{ex} 均小于1, N_{eff} 可在 $2\pi \sim 4\pi$ 之间变化.

式(4)中除 K_1 , M_s 可以比较精确地测量外, α_ϕ , α_K , α_{ex} , N_{eff} 4个显微结构因子只具有统计和平均意义,是造成实际烧结Nd-Fe-B永磁材料矫顽力比其理论值低的主要原因.用 $\alpha = \alpha_\phi \alpha_K \alpha_{ex}$ 表示材料的微观结构参数,根据 α 和 N_{eff} 的大小比较来确定烧结Nd-Fe-B永磁材料的矫顽力形成机理: $\alpha > 0.3$ 时,形核场决定材料的矫顽力; $\alpha < 0.3$ 时,可能是由钉扎场和形核场共同决定材料的矫顽力.研究认为,烧结钕铁硼永磁材料的矫顽力大小还与其内部主相晶粒的平均尺寸呈反向变化关系,即晶粒细化可以导致磁体的磁硬化过程发生变化.

尽管烧结Nd-Fe-B磁体的 $(BH)_{max}$ 和 B_r 的实验值已接近理论值,但矫顽力与其理论值尚存在很大差距.根据Brown假设,矫顽力可达到各向异性场值, $\mu_0 H_{cj}(\mu_0$, 真空磁导率)的理论值是6.7 T.目前, $\mu_0 H_{cj}$ 的实验值为0.82 T,仅达到理论值的1/5,可见矫顽力还有很大的提升空间^[28].

国内外科研者主要从2方面展开改善烧结钕铁硼磁体的矫顽力实验工作.

(1) 单合金法.除Nd, Fe, B外,还添加一些其他元素改变材料的成分,进而改善磁体的矫顽力.这些元素包括:(i)添加与Nd形成低熔点M-Nd合金相的微量元素M(M=Ga, Al, Cu等),通过改善富Nd相在晶界的分布特性,来改善液相与钕铁硼主相颗粒的浸润性和表面张力;(ii)添加如Nb, Ti, V等元素,在钕铁硼磁体内或晶界相内形成新的沉淀相,阻碍晶粒长大,提高矫顽力,但这些元素也会降低磁体的 B_r ; (iii)添加Dy, Tb等元素提高其磁晶各向异性常数,由于重稀土的稀缺性和昂贵的价格,人们希望减少重稀土比例,因此尝试将富重稀土合金换成重稀土或其化合物(Dy纳米粉、DyF₃, DyH_x粉末、Dy₂O₃粉末及富Dy合金等)^[29].研

研究者希望Dy都在晶界相中,但烧结过程中,Dy元素会扩散进入主相,无法避免 B_r 的损失. Park等人^[30]用溅射法在NdFeB磁体表面镀一层Dy膜,经800℃处理后,在晶界处会发生Dy的富集,从而明显改善磁体的矫顽力,而 B_r 几乎没有变化.

(2) 通过工艺的调整改善磁体的微观结构. 矫顽力对磁体的微观组织结构十分敏感,富Re的分布、晶粒的取向度、平均晶粒尺寸及晶粒尺寸的分布都对其有很大的影响^[31]. 鉴于此,开发了液相添加烧结法和双合金法(或称液相添加法)^[15],双合金法熔炼1个主相合金和1个辅相合金(或称液相合金,也就是富稀土合金),其中,辅相合金的主要作用是调整主相成分偏析、晶界的成分与性能,实现液相烧结或修复晶界. 通常磁体微观结构的控制技术往往和微量元素的同时使用. 随着控氧技术的发展,超细磁粉的使用成为可能. Sepehri-Amin等人^[32]采用He气流磨,严格控制低氧氛围,成功制备了颗粒约为1 μm的磁体,矫顽力达1512 kA/m, BH 为398 kJ/m³.

3 最新进展与未来发展方向

钢铁研究总院在新型复合磁体的基础研究方面另辟途径,尝试将2种(或2种以上)不同内参数的永磁材料复合(或组合),使其利用各自的优势,制备出兼具2种或多种单相永磁优点的复合型永磁材料;希望其性能显著增强,远远优于原常规单合金磁体,得到“1+1>2”的复合效应,使材料“旧貌换新颜”、性能得到数量级上的提高和质的飞跃.

最近,本课题组^[31,33]明确地提出了双硬磁主相(或多硬磁主相)结构的设计思想和制备技术,双永磁主相技术的实质是不同各向异性常数的主相颗粒的分布调控. 它不同于目前普遍采用的单合金法、双合金法和液相添加烧结法,我们将双主相合金法用于新型Ce磁体的开发,通过调整主相的成分与控制磁体的结构来改善磁体的性能(图1). 然而,从技术层面讲,实现上述目标存在很多困难,最突出的有2点: (1) 各类永磁材料均需要采用独特的单合金工艺获得其优异的磁性能. 以常规烧结钕铁硼、低钕稀土永磁材料为例,不同性能磁体的制备工艺不同,很难将二者的制备工艺统一; (2) 不同永磁相在高温下很容易发生互扩散,从而导致磁性能很差、甚至出现非磁性的杂质相,无法实现单相永磁材料各自磁性能的优势互补. 并不是所有的单相永磁合金随机组合就

图1 单一主相磁体与双硬磁主相的结构示意图

Figure 1 Structural diagrams of one-main-phase magnet and hard magnetic two-main-phase magnet

能提高其性能,选择何种特点的永磁材料进行组合、怎样组合及组合后磁性增强的物理机制,这些方面都需要进一步探索和研究.

通过不同单合金永磁材料的复合(组合)制备新型永磁材料(图2),获得“1+1>2”的非常规复合效应,同时,研究同种结构不同成分的复合磁体($\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ / $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 复合磁体等)性能增强机理和稳定性,探求从常规永磁材料演绎出新的独特功能的途径是终极目标. “1+1>2”只不过是一种唯象的表示方法,可归纳出产生“1+1>2”复合效应的3种途径: (1) 合理选择组成物质及设计组合方式; (2) 利用组成物质之间的相互作用(如界面); (3) 纳米尺度的结构组合. 这需要研究“多相、多尺度”组织控制涉及的基础科学问题,构建合金内禀磁性判据及相关理论模型. 制备工艺上,首先调控高剩磁主相的体积分数,并在R-Fe-B/Nd-Fe-B多相复合磁体中实现高矫顽力主相的可控制备,通过强磁场取向压型,使高各项异性常数相在回火热处理过程沿易磁化 c 轴获得高取向度. 另外,还需要研究磁体内部不同主相颗粒的晶界间交换耦合相互作用、磁偶极作用与磁硬化的形成机制.

本课题组^[28]将该技术应用于Ce磁体的开发,得到了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (即Re-Fe-B)和 $(\text{Ce},\text{Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (即Ce-Fe-B)构成的双主相磁体,而不是 $(\text{Ce},\text{Nd},\text{Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 混合结构磁体. 其中,第1主相(Re-Fe-B)为不含Ce的高 H_A 相(反磁化能力较高),第2主相(Ce-Fe-B)为富含Ce的低 H_A 相(反磁化能力较低). 制备的钕铁硼/钕铁硼复合磁体,当Ce含量占稀土总量的30%

图2 设计并控制不同主相的体积分数和分布以实现最佳组合搭配

Figure 2 The optimal combination achieved by designing and controlling the volume fraction and the distribution of different main phases

时, BH 仍能达到 44 MGOe, 远高于单合金工艺制备的含 Ce 磁体性能。实验结果表明, 在保持 B_r 不明显降低的情况下, 矫顽力有显著提高; 同时, 尝试做出了粗浅的解释, 但严格意义上, 有关复合磁体的矫顽力机制仍有许多问题不清楚。我们希望深入研究复合磁体中相分布形态以及不同相间的界面状态, 研究材料的成分、结构与其磁性能之间的构效关系, 阐述磁体内部不同磁性相间的交换作用、静磁作用以及磁体磁硬化的详细机制, 最终实现新型复合磁体矫顽力的大幅度提高, 这对拓宽永磁材料的使用范围具有重要意义。

图3中的磁体为双主相 $(\text{Nd,Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (即 Re-Fe-B) 和 $(\text{Dy,Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (即 Dy-Fe-B) 构成的磁体, 而不是混合结构的 $(\text{Dy,Nd,Re})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体, 实验结果表明, 双硬磁主相磁体的矫顽力明显高于单合金磁体。同时探讨了矫顽力机制, 假设这种双主相烧结永磁材料的矫顽力仍由反磁化畴的形核场来控制, 暂不考虑颗粒之间的相互作用, 并认为同类材料的磁晶各向异性常数是相同的, 则矫顽力可写成:

$$H_{ci} = \frac{2K_0}{M_s} \alpha_\phi - N_{\text{eff}} (4\pi M_s). \quad (5)$$

对于利用双硬磁主相技术制备的低 Dy 永磁体, 假定不含 Dy 主相晶粒的体积为 V_0 , 其磁晶各向异性常数 K_0 与含 Dy 另一主相晶粒不同, 其他磁性常数相同。设 $K(z)$ 为双主相晶粒的实际各向异性常数, z 为包覆在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒外层的含 Dy 主相晶粒的有效厚度, 即离晶粒表面的距离, 得到

$$K(z) = K_0(z) + \Delta K(z) f_c. \quad (6)$$

引入 f_c 为 Dy 主相晶粒所占据的临界体积分数, V_{eff} 为所选取研究对象的有效空间范围, 即在该作用范围内 2 种主相晶粒将发生接触^[28], 考虑到 2 种主相颗粒之间的相互作用,

$$f_c = 1 - e^{-B_c \left(\frac{A_0}{A_{\text{eff}}} \right)}, \quad (7)$$

其中, B_c 是与颗粒形状有关的常数, A_{eff} 为 V_{eff} 的表面积, A_0 为不含 Dy 主相晶粒的表面积。此时, $\Delta K = K_1 - K_0$ 表示从不含 Dy 的主相晶粒 (内部) 到含 Dy 的主相晶粒 (外部) 的磁晶各向异性常数的总变化, K_0 为不含 Dy 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相晶粒的磁晶各向异性常数, 这时可将式 (5) 写成:

$$H_{ci} = \frac{2[K_0(z) + \Delta K(z) f_c]}{M_s} \alpha_\phi - N_{\text{eff}} (4\pi M_s). \quad (8)$$

由此可见, 磁体的反磁化形核场与双主相晶粒的磁晶各向异性常数有极大关系。当含 Dy 的主相层较薄, 且磁晶各向异性常数增大时, 磁体的矫顽力会增加。在实际双相复合磁体中, f_c 是一个微观结构敏感参量, 高矫顽力低 Dy 双相复合永磁材料的优化性能在很大程度上首先取决于其中特征组分的优化体积分数, 即取决于它的临界体积分数。我们认为, 不同的微结构和相组成对应着不同的矫顽力机制, 对于这种双相复合磁体的矫顽力机制, 难以完全套用现有的矫顽力理论机理去解释。当然, 上述处理方法有些简单, 还应论述材料显微结构与宏观有效性能关系, 阐明其规律性, 给出以下函数关系:

图 3 (网络版彩色)(a) 双硬磁主相磁体背散射电子图像; (b) 与常规磁体相比较的退磁曲线

Figure 3 (Color online) (a) The backscattered electron image of hard magnetic two-main-phase magnet; (b) the demagnetization curves of single alloy magnets and hard magnetic two-main-phase magnets

$$K^* = F(K, g), \quad (9)$$

其中, K^* 代表材料的宏观有效性能, K 是材料中局部组元的性质, g 代表材料显微结构几何和拓扑因素.

图 4 给出双永磁主相热压磁体的 δM 曲线 (δM 反映了施加同样大小的外加磁场时, 磁化和反磁化过程中反转的所有磁矩的比例之差). δM 曲线的正值表明晶粒间的相互作用支持磁化状态, 交换耦合相互作用占统治地位; 负值表明其相互作用促进退磁化, 长程静磁相互作用占统治地位. 研究发现, 双硬磁主相永磁材料的 δM 曲线与软硬磁纳米双相耦合、单合金烧结永磁的 δM 曲线明显不同, 预示着不同的物理机制. 实验表明, Ce 总含量相同, 单合金磁体和双主相 Ce 磁体性能不同, 通过结构设计, 可以使双硬合金磁体的性能明显高于单合金磁体 (图 5).

现有的矫顽力理论都是针对钉扎和形核这 2 种

情况建立的^[34]. 前者将晶格格点上被杂质、空穴、异类原子 (置换式或间隙式) 所占领或排布不同的同类原子都看成点缺陷, 将晶界相或第二相视为脱溶物或缺陷区域; 认为点缺陷的应力场 (作用范围与距离的平/立方成反比) 通过磁弹性能对畴壁产生钉扎, 或者点缺陷本身的交换积分常数、磁晶各向异性常数、磁化强度与基体不同, 直接对畴壁产生钉扎; 如果畴壁两边的点缺陷是均匀分布的, 则它们对畴壁的相互作用力将抵消; 因此只有点缺陷的浓度在空间有涨落时, 才能对畴壁产生钉扎. 后者则认为单相磁体或缺陷区域较大的磁体的反磁化机理以形核为主, 反磁化核在脱溶物或晶体表面上成长, 这些地方多属磁晶各向异性较弱或退磁场较大的区域. 对 $K \gg \mu_0 M_s^2$ 的材料而言, 现有的矫顽力理论都是基于单质、均匀介质的假设建立的, 与复合磁体的实际情

图 4 Ce 含量占稀土总量 30% 的双永磁主相烧结 (Nd,Ce)-Fe-B 磁体
Figure 4 Permanent magnetic two-main-phase (Nd,Ce)-Fe-B sintered magnet while Ce comprises 30% of the rare metals

图 5 (网络版彩色) Ce 总含量相同的单合金磁体和双主相磁体的不同性能

Figure 5 (Color online) The different magnetic properties of the single alloy and two-main-phase magnets with the same composition of Ce

况不符^[28]。目前针对复相结构探讨其矫顽力机制的文章还不多见。

4 结论

(1) 开展“多硬磁相、多尺度”新型复合稀土永磁材料的设计、可控制备基础和性能增强机理研究,不仅要考虑不同各向异性常数的硬磁相之间的相互作用,还应考虑不同相的体积分数和分布。

(2) 设计结构和成分优异的双硬磁合金磁体,可

以使其性能明显高于同类成分的单合金磁体。

(3) 进一步的研究还需要澄清各向异性复合体系中不同各向异性常数的磁性晶粒间的磁相互作用、磁偶极作用与磁硬化的形成机制。研制高性能的新型复合永磁材料(包括R-Fe-B/Nd-Fe-B, R-Fe-B/Sm-Co及多硬磁相复合磁体)的任何进展必然伴随着理论的创新和突破,为提升我国在高性能复合永磁领域的研究水平,开发新型各向异性复合磁体奠定良好的理论和实验基础。

参考文献

- Schneider J, Schmidt R K. Bonded hybrid magnets. *J Magn Magn Mater*, 1996, 157-158: 27-28
- Wang X F, Lee D, Jiang Z L. Magnetic properties of hybrid polymer bonded Nd-Fe-B/ferrite magnets. *J Appl Phys*, 2006, 99: 08B513
- Plusa D, Dospial M, Slusarek B, et al. Magnetization reversal mechanisms in hybrid resin-bonded Nd-Fe-B magnets. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306: 302-308
- Cao S, Yue M, Yang Y X, et al. Magnetic properties and thermal stability of MnBi/NdFeB hybrid bonded magnets. *J Appl Phys*, 2011, 109: 07A740
- Li W, Zhu M G. Mechanism of hot-deformation and magnetic domains of anisotropic die-upset rare earth permanent magnets (in Chinese). *Eng Sci*, 2011, 13: 4-12 [李卫, 朱明刚. 各向异性热压稀土永磁体的热变形机制及微磁结构研究. *中国工程科学*, 2011, 13: 4-12]
- Gabay A M, Zhang Y, Hadjipanayis G C. *In situ* lateral growth control of optically efficient quantum structures. *Appl Phys Lett*, 2004, 83: 446
- Lee D, Bauser S, Higgins A, et al. Bulk anisotropic composite rare earth magnets. *J Appl Phys*, 2006, 99: 08B516
- Liu S, Higgins A, Shin E, et al. Enhancing magnetic properties of bulk anisotropic Nd-Fe-B/ α -Fe composite magnets by applying powder coating technologies. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42: 2912-2914
- Shen Y, He Y, Huang M Q, et al. Hybrid nanograin rare earth magnets with improved thermal stability. *J Appl Phys*, 2006, 99: 08B520
- Wang D, Poudyal N, Rong C, et al. Exchange-coupled nanoscale SmCo/NdFeB hybrid magnets. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 2836-2839
- Shen Y, He Y, Huang M Q, et al. Abnormal coercivity enhancement in hybrid $\text{Pr}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}/\text{Pr}(\text{Co}, \text{Fe})_5$ magnets. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42: 2915-2917
- Baques D B, Hernandez E P, Aquino J M, et al. Study of magnetization reversal in hybrid magnets. *J Alloys Compd*, 2004, 369: 158-161
- Emura M, Neiva A C, Missell F P, et al. Magnetization processes in hybrid magnets. *J Appl Phys*, 1998, 83: 7127
- Emura M, Cornejo D R, Missell F P. Reversible and irreversible magnetization in hybrid magnets. *J Appl Phys*, 2000, 87: 1387
- Zhou S Z, Dong Q F. Super Strong Permanent Magnets—Rare Earth Permanent Magnet Materials (in Chinese). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 54 [周寿增, 董清飞. 超强永磁体——稀土铁系永磁材料. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 54]
- Zhu M G, Li W, Fang Y K, et al. Fractal study for the fractured surface of Nd-Fe-B permanent magnets. *J Appl Phys*, 2011, 109: 07A706
- Givord D, Lu Q, Rossignol M F, et al. Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials. *J Magn Magn Mater*, 1990, 83: 183-188
- Durst K D, Kronmuller H. The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets. *J Magn Magn Mater*, 1987, 68: 63-75
- Chikazumi S. Mechanism of high coercivity in rare-earth permanent magnets. *J Magn Magn Mater*, 1986, 54-57: 1551-1555
- Hadjipanayis G C, Christodoulou C N. Magnetic hysteresis in Fe-R-B powders. *J Magn Magn Mater*, 1988, 71: 235-239
- Gao R W, Li W, Yu X J, et al. Interactions between the grains and coercivity for NdFeB permanent alloys (in Chinese). *Chin J Mater Res*, 2000, 14: 283-288 [高汝伟, 李卫, 喻晓军, 等. 钕铁硼永磁合金的晶粒相互作用和矫顽力. *材料研究学报*, 2000, 14: 283-288]
- Gao R W, Zhang D H, Li H, et al. Coercivity and its dependence on the strength of alignment magnetic field in Nd-Fe-B sintered magnets. *J Appl Phys*, 1995, 78: 1156-1159

- 23 Zhu M G, Li X M, Fang Y, et al. Magnetic microstructure coercivity mechanism of high performance Nd-Fe-B magnets. *Rare Metals*, 2006, 25: 630–632
- 24 Herbst J F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects. *Rev Mod Phys*, 1991, 63: 819–898
- 25 Brown W F. Virtues and weakness of the domain concept. *Rev Mod Phys*, 1945, 17: 15–19
- 26 Hirose S, Tokuhara K, Matsuura Y, et al. The dependence of coercivity on anisotropy field in sintered R-Fe-B permanent magnets. *J Magn Magn Mater*, 1986, 61: 363–369
- 27 Kronmüller K, Durst K D, Martinek G. Angular dependence of the coercive field in sintered $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ magnets. *J Magn Magn Mater*, 1987, 69: 149–157
- 28 Zhu M G, Fang Y K, Li W. Microstructures and coercivity mechanism of high performance composite Nd-Fe-B permanent magnets (in Chinese). *Mater Chin*, 2013, 32: 65–73 [朱明刚, 方以坤, 李卫. 高性能NdFeB复合永磁材料微磁结构与矫顽力机制. *中国材料进展*, 2013, 32: 65–73]
- 29 Liu G J, Li J J, Zhao R, et al. Effect of blending DyH_x addition on the properties and microstructures of sintered Nd-Fe-B magnet (in Chinese). *J Funct Mater*, 2010, 41: 35–38 [刘国军, 李家节, 赵睿, 等. 混合合金法添加 DyH_x 对烧结Nd-Fe-B磁体性能和微观结构的影响. *功能材料*, 2010, 41: 35–38]
- 30 Park K T, Hiraga K, Sagawa M. Effect of metal-coating and consecutive heat treatment on coercivity of thin Nd-Fe-B sintered magnets. In: *Proceedings of the 16th Workshop Rare-Earth Magnets and their Applications*. Sendai: The Japan Institute of Metals, 2000. 257–264
- 31 Wang J D. Preparation of sintered (Nd,Re)-Fe-B magnet by double main phase alloy method (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2012. 27–36 [王景代. 双主相合金法制备烧结(Nd,RE)-Fe-B磁体研究. 硕士学位论文. 北京: 钢铁研究总院, 2012. 27–36]
- 32 Sepehri-Amin H, Une Y, Ohkubo T, et al. Microstructure of fine-grained Nd-Fe-B sintered magnets with high coercivity. *Scr Mater*, 2011, 65: 396–399
- 33 Zhu M G, Li W, Wang J, et al. Influence of Ce content on the rectangularity of demagnetization curves and magnetic properties of Re-Fe-B magnets sintered by double main phase alloy method. *IEEE Trans Magn*, 2014, 50: 1000104
- 34 Zhong W D. *Technology Magnetism* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2009 [钟文定. 技术磁学. 北京: 科学出版社, 2009]

Status and prospect for multi-(hard magnetic) main-phase permanent magnet and coercivity mechanism

ZHU MingGang & LI Wei

Division of Functional Material, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

The mechanisms of magnetization and magnetic reversal have been reviewed. This review focuses on the design, the basic theory of controllable preparation and the mechanism of coercivity in novel composite rare earth permanent magnet of “multi-main-phase, multiscale” (including R-Fe-B/Nd-Fe-B, R-Fe-B/Sm-Co, and multi-main-phase). The novel two-main-phase (or multi-main-phase) composite rare earth permanent magnet has the advantages of different single phase permanent magnet and the preparation technology has been investigated. This paper discusses the mechanism of two-main-phase composite permanent magnet. Both the interaction between different hard permanent phases with different magneto-crystalline anisotropy constant, and the volume fractions and the distributions of different phases should be taken into account. Finally, the perspectives of permanent materials have been emphasized.

two-main-phase (multi-main-phase) magnet, mechanism of magnetic reversal, structural characteristics, interaction

doi: 10.1360/N972015-00587