

## 钢铁研究总院先进永磁材料基础科学及应用技术研究团队

钢铁研究总院先进永磁材料基础科学及应用技术研究团队(以下简称团队)是我国在该领域研发实力很强的研究团体。20世纪70年代初期,以我国著名磁学专家戴礼智、孙天铎等为代表,在热膨胀近似各向同性的钐钴永磁合金研究方面获得国家发明三等奖。步入80年代,伴随着钕铁硼永磁新材料的诞生,1985年李卫等人发表了采用铈和钴复合取代等方法抑制第二相析出及制备高稳定性钕铁硼材料的成果后,被《Rev Mod Phys》等刊物上发表的综述文章评价,认为是磁体提高 $T_c$ 和矫顽力,降低温度系数的有效方法。1989年3月,李卫、李波、喻晓军研制出磁能积为 $390 \text{ kJ/m}^3$ 的磁体,属国内最高水平,仅次于当时日本报道



团队的部分教授、技术骨干和学生

的世界最高水平 $402.6 \text{ kJ/m}^3$ ,获国家“七·五”科技攻关重大成果奖和1989年国家科技进步一等奖。随后又开展了以添加液相调整主相的双相烧结技术基础理论研究,1991年获国家发明三等奖。开发出具有不同温度特性的“高稳定性稀土永磁材料与工艺”,1999年获国家科技进步二等奖。进入21世纪,随着人才的引进,创新研究团队不断发展壮大,形成了以李卫教授为首,朱明刚、潘伟、郭朝晖、李安华等十多位教授为骨干,涉及多方向的研究群体。该团队中有7人从事先进永磁材料研究近30年,博士占80%,平均年龄43.7岁。针对21世纪信息、能源、空间、生物、环保等高新技术领域的关键材料——超高性能稀土永磁材料的总体水平和影响其长远发展的技术难题,该团队自主创新,开发了“永磁材料的制造方法”、“辐向取向钕铁硼永磁环及其制造方法”、“高强韧性铁基稀土永磁体及其制备方法”、“单结构RE-Fe-B磁性化合物速凝带及其制备方法”、“低成本双主相Ce永磁合金及其制备方法”和“一种低钕、无重稀土高性能磁体及制备方法”等35项发明专利,已授权发明专利20项,发表SCI、EI文章120余篇,其成果在“组织调控超高性能稀土永磁材料、工程化制备及应用技术”中起到关键作用。逐步确立了在先进永磁材料基础及应用研发方面的国内领先地位,产品在“神舟”飞船、“天宫一号”工程、潜艇和国防尖端武器核心部件上成功使用,满足了国防对金属永磁材料应用的需求,2008年再次获得国家科技进步二等奖。多年来该团队共获得国家和省部级奖16项,国家和省部级荣誉称号20次/人,其中,“国家有突出贡献中青年专家”1人,新世纪百千万人才工程国家级人选2人,享受国务院政府津贴4人。

近年来,该团队针对具有我国资源特色、尖端技术迫切需求和潜在应用价值的新型R-T-M金属间化合物、纳米复合永磁材料、先进稀土Fe基或Co基永磁材料(如Nd-Fe-B系和Sm-Co系)、耐高温或高电阻率稀土永磁、特殊用途的PtCo系、Fe-Cr-Co系和AlNiCo系等永磁材料的成分设计、组织性能控制技术、结构和物性、服役特性等开展研究,取得的主要研究成果如下。

### 1 Nd-Fe-B 永磁材料的应用基础研究进展

提出了单结构速凝铸带制备、成分偏析控制、组织调控和双主相合金等提高综合磁性能的思想和技术方法,阐明了钕铁硼速凝带形成组织的原因。重点研究了低钕、低重稀土高性能烧结永磁材料前沿技术所涉及的磁性机理问题。阐明了(CeNd)-Fe-B包覆结构的矫顽力机制。解决了千吨级高性能钕铁硼永磁生产线中存在的一些共性基础科学问题,在稀土材料在永磁产业中的平衡利用技术、高质化利用技术开发方面做出了具有实际应用价值的成果。

**低Nd稀土永磁材料的矫顽力机制研究** 开展了不同Ce含量和Ce的添加方式对磁体性能影响的研究。采用传统技术Ce的添加量不超过稀土总量的10%,通过改变传统的Ce添加方法,实现了微观结构控制,获得了一种(CeNd)-Fe-B分布在Nd-Fe-B周围的新结构,并探讨了矫顽力提高机制,很好地解释了最终磁性能降低不明显的原因,并得到较好的试验结果。当Ce含量占稀土总量15%,矫顽力可以达到 $907.4 \text{ kA/m}$ ,磁能积达到 $366 \text{ kJ/m}^3$ ;

当 Ce 含量占稀土总量 20%，矫顽力达到 955.2 kA/m，磁能积达到 358 kJ/m<sup>3</sup>；当 Ce 含量占稀土总量 30%，矫顽力达到 886.7 kA/m，磁能积达到 350 kJ/m<sup>3</sup>，具有世界领先水平。这种 Ce 元素的平衡利用技术，具有重要的产业应用价值。

**低重稀土永磁材料的矫顽力机制研究** 研究了不同 Dy 含量和 Dy 的添加方式对磁体性能的影响。试验显示，含 Dy 经过 900 °C 回火后磁体矫顽力由烧结态时的 981.5 kA/m 提高至 1 685.9 kA/m，提升幅度约 70%，再经过 520 °C 回火后，矫顽力进一步提高至 1 870.6 kA/m，但提高幅度较小，仅为 184.7 kA/m。而相同成分的含 Dy 磁体未经过 900 °C 回火而直接在 520 °C 进行回火，其矫顽力仅为 1 655.7 kA/m。不含 Dy 的磁体经 900 °C 回火后矫顽力变化很小。这说明含 Dy 的磁体的矫顽力增强机制与不含 Dy 的磁体有所不同。900 °C 回火对 NdDyFeB 磁体矫顽力有着重要的作用，主要是促进了 Dy 的扩散，使其分布更均匀，形成更多的 Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 相。另一方面，对于含 Dy 磁体而言，在 900 °C 回火过程中，部分 Dy 元素由富 Dy 氧化颗粒扩散到了富钕相中，这也是这一阶段矫顽力大幅度提高的原因。



李卫教授与航天员在一起

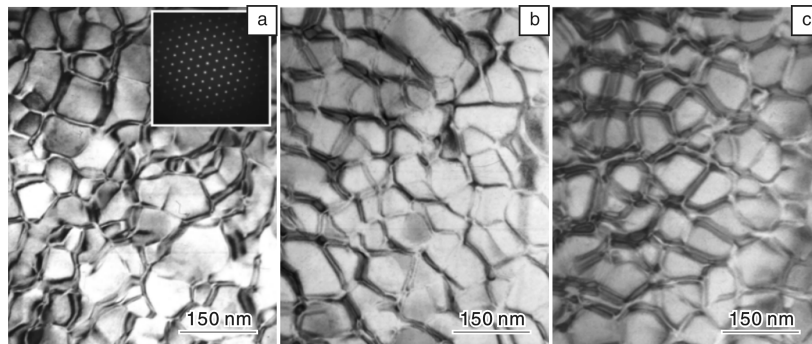
**烧结 Nd-Fe-B 磁体的抗弯强度和抗冲击特性的提高** 首次对烧结稀土永磁材料的力学特性及其断裂机理做了系统研究，并重点研究了稀土永磁合金的易磁化轴(-c)轴沿抗弯试样的不同方向时，烧结稀土永磁材料力学性能和断裂行为的各向异性。研究发现，烧结 Nd-Fe-B 磁体在烧结过程中存在较强的收缩各向异性，阐明了烧结 Nd-Fe-B 材料的断裂行为各向异性及其机理。首次采用双合金烧结工艺及微量添加晶界合金并适当调整其 B 含量，做出了即提高磁体强度又基本不降低磁性能的研究成果，当晶界合金中的 B 含量为 0.95% (原子分数) 时，磁体的抗弯强度为 397 MPa，这是文献报道的烧结 Nd-Fe-B 磁体的最高抗弯强度值。

通过调整磁体 Nd 含量，并用重稀土元素 Dy 等部分替代 Nd，优化其成分及制备工艺，显著提高了磁体抗冲击稳定性，同时磁体兼具较佳的磁性能。阐明了富钕相择优分布是导致磁体力学强度各向异性的原因之一。研制出的高强韧性 Nd-Fe-B 磁体抗冲击过载性能大于 10<sup>5</sup> g，目前未见更高的抗冲击过载性能的报道。这些成果从根本上摆脱了以往的稀土材料力学性能的改善是以大幅度降低磁性能为代价的状态，为稀土永磁材料强韧化的研究开拓了一个新的研究方向，对拓展材料的应用领域具有重要意义。

## 2 SmCo 永磁材料的研究进展

在航天航空器件的应用中，对钐钴永磁材料的使用温度和温度稳定性的性能指标要求不断提高，如要求 SmCo 磁体的最高使用温度大于 450 °C，现有材料均无法满足这一使用要求。长期以来，美国、德国等一些发达国家投入了大量资金对提高磁体的使用温度以及稀土永磁材料的稳定性、可靠性进行了深入研究，我国虽然起步较晚，但研究进展较快，该团队也在这方面做了大量工作。

**高温长时间时效条件下钐钴的性能和微观组织结构研究** 研究了钐钴合金在高温长时间时效处理后磁性能和微观组织结构的变化情况(见下图)。在高温条件下长时间时效，钐钴合金的矫顽力由最初的 2 308.4 kA/m 降低到 796 kA/m 左右。微观组织结构分析表明：钐钴合金经长时间高温时效后，胞状组织结构并未破坏，矫顽力的降低与胞壁 1:5 相和胞内 2:17 相的界面结构变化有关。两相为共格匹配关系，由于界面应力的存在，在两相界面处产生衬



不同温度时效处理的钐钴合金的透射电镜照片：(a)原始态，(b)600 °C，(c)700 °C

度差异。随着温度的升高,这种由应力引起的衬度明显增加,这是导致矫顽力降低的原因,后续的界面结构的高分辨电镜观察和微区成分分析可以准确表征界面的微结构和成分的变化情况。

上述研究工作为研究磁体的高温矫顽力机制提供了实验思路和分析技术方法,阐明了SmCo磁体在高温条件下微观组织结构、磁性能的变化和失效的原因,对于高温钐钴磁体的研制开发和高温使用以及防护具有重要的理论和实验价值。

**高使用温度 SmCo 永磁材料** 采用快速凝固技术制备了2:17型钐钴薄带。研究表明,速凝工艺制备的钐钴薄带成分均匀、晶粒细小,其主相为TbCu<sub>7</sub>结构的1:7相,并有少量Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>结构2:17R相存在,其显微组织与传统浇铸工艺制备的铸锭有很大区别。试验显示,通过速凝薄带的前期热处理可以制备出性能良好的实用2:17型钐钴烧结磁体。

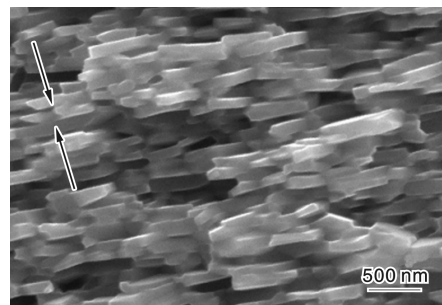
研究了新型高温SmCo永磁材料的高温磁性能,通过降低Fe含量、提高Co含量、控制Sm含量、以及改善热处理工艺等方法,显著降低了烧结Sm(Co, Fe, Cu, Zr)<sub>2</sub>磁体的内禀矫顽力温度系数 $\beta$ ,  $\beta$ 为-0.14%/°C,相对普通钐钴磁体 $\beta$ 降低了50%。制备出了可在500°C高温环境中稳定应用的实用高温磁体。500°C下磁性能达到了:Br=0.687 T, bH<sub>c</sub>=429.7 kA/m, iH<sub>c</sub>=637.4 kA/m, (BH)<sub>max</sub>=83.7 kJ/m<sup>3</sup>。通过粉末冶金、快淬等多种工艺方法制备了具有不同微观结构的高温永磁体样品,系统研究了成分、制备工艺、微观结构之间的关系,以及对内禀矫顽力温度系数的影响,研究了高温磁体的反磁化机制,认为高温磁体在500°C下的矫顽力仍然为典型的畴壁钉扎机制。

**钐钴永磁材料线膨胀系数反常现象的研究** 研究了低膨胀钐钴永磁合金的物理特性和制备技术。研究表明,钐钴合金的反常膨胀现象不能用简单的因瓦效应来解释。初步实现了对磁体膨胀系数的控制和调整。研究结果表明,不同的稀土元素对于磁体的膨胀系数的影响不同,如Pr元素取代Sm元素会导致膨胀系数的增加。而添加Dy, Gd等重稀土元素替代Sm能够有效降低磁体的膨胀系数。认为采用复合稀土添加的方法,有望在室温至较高温度区间范围内降低和有效控制线膨胀系数,实现同时降低线膨胀系数和矫顽力温度系数的目标。

### 3 纳米永磁材料及其有效各向异性研究

1993年,Skomski和Coey预言了各向异性纳米复合磁体具有1 MJ·m<sup>-3</sup>的最大磁能积,高于任何一种单相永磁材料。但在过去的十几年里,实际制备的磁体仍与理论值存在较大差距。

该团队对Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/(Fe<sub>3</sub>B,  $\alpha$ -Fe)型双相复合纳米晶永磁材料的制备工艺、成相规律、相结构和宏观磁性等方面进行了系统实验和理论研究。认为纳米复合永磁材料的有效各向异性K<sub>eff</sub>由处于各种耦合状态的软、硬磁性晶粒的有效各向异性 $\langle K_y^1 \rangle$ 的平均值决定;材料的矫顽力H<sub>c</sub>与软、硬两磁性相在纳米复合永磁材料中的随机分布有关;纳米Nd-Fe-B永磁材料的矫顽力下降的原因主要是有效各向异性常数或各向异性场的减小引起的。把磁性纳米管和磁性纳米线复合成同轴纳米管,可以表现出更加丰富的物理性能和优异的材料特性,硬磁和软磁所组成的同轴纳米电缆结构同样具有交换耦合效应,但磁化反转的方式和多层膜又有所不同,同时具有所需设备较为简单、软硬磁相分布可控等优点。该团队在国际上首先利用湿化学法结合电沉积的方式在铂钴纳米管阵列中生长了铁钴纳米线,形成硬软磁同轴电缆。利用微磁学理论对不同尺寸纳米电缆的微观磁矩分布和反磁化过程进行模拟。在小直径薄管壁纳米电缆FeCo(管)/CoPt(芯)的磁化翻转过程中,软硬磁耦合较好,反磁化机制主要是以一致转动模型为主,同小尺寸纳米线的磁化翻转机制相同。在管壁稍厚的纳米电缆FeCo(管)/CoPt(芯)的磁化翻转过程中,反磁化模型主要是卷曲反转模式,是由远离硬磁相的最外层开始反转。



### 4 热压纳米永磁材料及其各向异性机理研究

该团队从2003年开始,在国内较早制备出纳米晶高性能热压辐向磁环及设备。重点研究了制备工艺对各向异性热压稀土永磁体性能的影响,探讨了热压永磁体的热变形机理,认为热变形过程不仅应考虑晶粒的塑性

模压温度850°C、变形率为70%的热变形磁体断面高分辨扫描电镜照片(压力方向如图中所示)

变形、晶粒边界滑移以及晶粒边界迁移，还应考虑晶粒的转动以及再结晶过程中晶粒的择优生长，以往的扩散-蠕变模型不能完全反映热变形过程的物理信息。给出了描述热变形过程的方程，并尝试从微磁结构角度研究各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体，揭示纳米晶粒之间的静磁和交换耦合作用、磁化和反磁化、热退磁等微观机制。通过对高性能热流变磁体微观结构进行观察，(见上图)表明通过热流变过程，晶粒受到剧烈剪切变形后被严重拉长，从而使磁体获得了强烈的单轴结构。通过磁畴观察发现高性能各向异性纳米晶 Nd-Fe-B 磁体的典型磁畴结构是一种交换耦合畴。正是热流变后这种结构的形成，使材料有了易磁化轴为应力方向各向异性。获得了最佳磁性能( $H_{cj} = 1\ 157\ \text{kA/m}$ ,  $Br = 1.465\ \text{T}$ ,  $(BH)_{\max} = 422\ \text{kJ/m}^3$ )纳米晶 Nd-Fe-B 磁体，为国内最高水平。

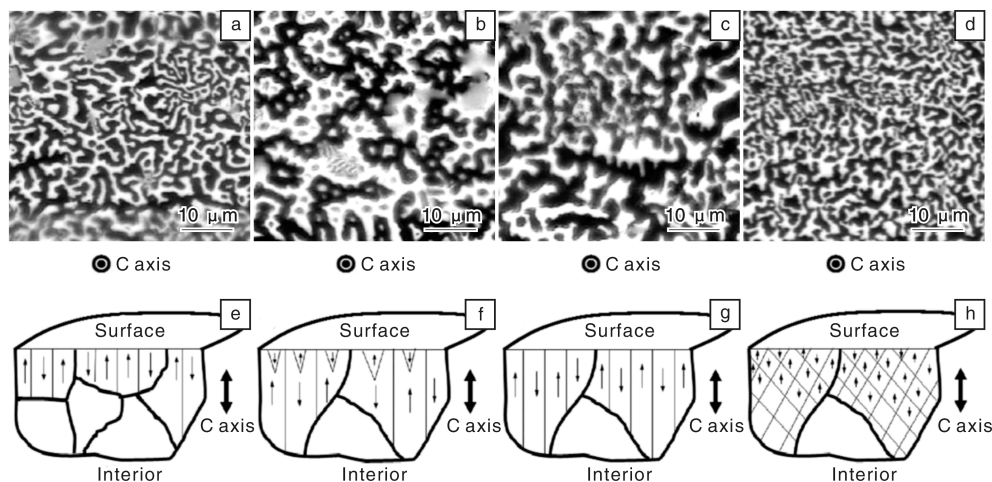
## 5 具有较强耐蚀和耐氢能力的 PtCo 永磁合金

PtCo 永磁材料在一些特殊环境中有着不可替代的作用。该团队给出一种高矫顽力纳米结构铂钴永磁器件“冷锻→热调制”技术思想和方案，研究了热处理工艺条件对铂钴永磁合金的影响规律，通过测试合金的  $\delta M(H)$  曲线和磁力显微镜观察等多种试验手段，证明了所制备的铂钴永磁合金为纳米双相结构。采用随机各向异性模型计算了交换耦合作用对合金有效各向异性的影响，给出了矫顽力的变化情况。认为材料的矫顽力不仅取决于处于各种耦合状态的纳米磁性晶粒，还取决于各种交换耦合界面的大小  $f_{ij}$ ，当软硬磁性晶粒尺寸不同时， $f_{ij}$  不仅仅是两相体积分数的函数，还与两相晶粒尺寸的比值有关，从理论上较好的解释了铂钴永磁合金磁性能与其纳米微结构的关系。立足国防，团队研究出  $\times \times$  导弹用高矫顽力铂钴永磁器件，成功制备出矫顽力大于  $550\ \text{kA/m}$ ，最大磁能积达  $80.4\ \text{kJ/m}^3$  的永磁合金。成为国内少有的能为军品同时提供特种规格的铂钴和铁铬钴等磁环的研究团队。

## 6 先进稀土永磁材料的磁力显微学研究

磁畴(微磁结构)决定了磁性材料的技术磁化过程，与材料的技术磁参量息息相关。团队研究了 2:17 型 SmCo 永磁合金在不同热处理阶段的磁畴结构演变规律，如下图所示。首次运用 MFM 揭示出最终态 SmCo 样品的片形畴的畴壁具有波纹状，波纹状畴壁沿着胞壁相，直观地表征了 Sm-Co 永磁合金中胞壁相对畴壁的钉扎，使得 Sm-Co 永磁合金具有高的内禀矫顽力。

团队还在多年研究磁力显微镜学积累的经验基础上，将强磁性材料(如 NdFeB, SmCo)的微磁结构研究从常规的静态表征，拓展到动态(温度、磁场、应力、辐照作用下)微磁结构的研究。首次运用磁力显微镜揭示了高矫顽力烧结 Nd-Fe-B 磁体的剩磁态微磁结构及退磁机理，研究工作已进入了国际先进行列。



不同热处理阶段的 Sm-Co 永磁合金样品沿垂直取向场方向的典型磁力图和磁畴结构模型剖面图：

(a, e) 烧结处理，(b, f) 固溶处理，(c, g) 时效处理，(d, h) 缓冷到  $400\ ^\circ\text{C}$  保温 10 h