

稀土永磁材料发展历史及前景

磁性材料的发展

| | 1950s | 1960s | 1970s | 1980s | 1990s | 2000s | 2010s |
|----|--|-------------------|--|------------------------------------|--|-------|-------|
| | 3d | 3d | 3d-B | 3d-N | 3d-B | | |
| 软磁 | Fe Fe-Ni Fe-Co Fe-Si MO•Fe ₂ O ₃ | | 非晶态 Fe-B | Fe ₁₆ N ₂ | 纳米合金 Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₆ Nb ₃ Cu ₃ Fe ₈₈ B ₄ Zr ₇ Cu Fe ₄₄ Co ₄₄ B ₄ Zr ₇ Cu ₁ | 复合材料 | |
| | 3d | 3d-4f | 3d-4f | 3d-4f-B | 3d-4f-B/3d 3d-4f-N,C | | |
| 硬磁 | Steel Alnico MO•6Fe ₂ O ₃ Pt-Co | SmCo ₅ | Sm ₂ Co ₁₇ Fe-Cr-Co | Nd ₂ Fe ₁₄ B | 纳米复合磁体 Nd ₂ Fe ₁₄ B/Fe+B Nd ₂ Fe ₁₄ B/α-Fe 应用间隙原子 Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃ Sm ₂ Fe ₁₇ C ₃ | 复合材料 | 无稀土永磁 |

第一代 SmCo_5 磁体的发展过程

- R-Co, R-Fe 二元相图的研究
- 上世纪四,五十年代稀土金属提纯技术的发展
- 1959年,美国贝尔公司的Nesbitt发表 GdCo_2 , GdCo_3 , GdCo_5 的研究结果
- 1960年,美国的Hubbard在 GdCo_5 获得大的矫顽力
- 1966年,美国空军实验室的Strnat等发表 YCo_5 极大磁晶各向异性场的实验结果,并指出 RCo_5 系列化合物作为永磁材料的前景
- 1967年,Strnat等在 SmCo_5 中获得5.1 MG0e
- 1968年,荷兰菲利普 Buschow 等获得18 MG0e
- 1969-1970, Das, Benz, Martin 等采用液相烧结在全密度 SmCo_5 中获得 20 MG0e

第二代 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 磁体的发展过程

- 上世纪六十年代中，Strnat等研究了一系列 R_2Co_{17} 化合物的基本磁性能，包括饱和磁化强度，居里温度，磁晶各向异性场等
- 1970 - 1973，Ray和Strnat等对 $\text{R}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$ 的系统研究。发现，虽然 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 具有较高的磁晶各向异性场(65 kOe)却很难获得高矫顽力
- 1974年，日本的Senno和Tawara在 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 中加入Cu，制成析出硬化型合金，获得了4-10 kOe的矫顽力，并制成 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Cu}_{0.10})_8$ 烧结磁体
- 1977年，日本的TDK公司在 $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu})_{17}$ 中加入Zr，并在 $\text{Sm}(\text{Co}_{0.674}\text{Fe}_{0.213}\text{Cu}_{0.100}\text{Zr}_{0.013})_{7.43}$ 烧结磁体中获得了 $(\text{BH})_{\text{max}} = 30.2 \text{ MGOe}$

第三代Nd-Fe-B磁体的前期工作

- 用储藏量较丰富的Nd或Pr代替Sm，同时用Fe代替Co，制成Nd-Fe或Pr-Fe磁体，将具有重大意义
- 1959年, 美国贝尔公司的Nesbitt对Gd-Fe系的研究
- 1968年, Strnat 等对R-Fe二元系唯一的化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 的研究
 - 低居里温度，接近室温
 - 低磁晶各向异性场（易基面）
- 于是人们就思考，虽然 R-Fe 系不存在有希望的稳定化合物，是不是有可能存在有希望的新的亚稳相存在呢？
- 借鉴1970年代发展起来的软磁非晶态合金，如 Fe-B 等的制作技术
 - 快冷 → 非晶态
 - 非晶态合金热处理 → 亚稳相

第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的发展过程

1. 在R-Fe二元系中寻找亚稳相

- 1973年, Clark 在溅射 TbFe_2 非晶薄膜经500C晶化退火后获得了3.75 kOe 的矫顽力和8.7 MG0e 的最大磁能积
- 1980年, 美国通用汽车公司的J. Croat 对快淬Fe-Nd, Fe-Pr二元系的研究: 寻求非平衡态 R-Fe 二元化合物
 - 在 $\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ 和 $\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ 中分别获得了7.5 kOe的矫顽力和3 - 4 MG0e 的最大磁能积
 - Croat 认为, 这一永磁性能的获得是形成了亚稳微晶相的结果
 - 然而, XRD 的结果并没有证实新的亚稳相的存在

第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的发展过程

2. 在R-Fe二元系中加入B

- 1981年, 美国海军实验室的Koon首先在La-Tb-Fe系中加入玻璃化元素B以利于非晶的形成.
 - 合金成分为: $(\text{Fe}_{0.82}\text{B}_{0.18})_{0.9}\text{Tb}_{0.05}\text{La}_{0.05}$
 - 快淬后经930K退火后获得了接近 10 kOe 的矫顽力
- 1983年美国 G. Hadjipanyis 在Pr-Fe中加入B和Si, 同样是为了在快淬过程中更容易形成完全的非晶态
 - $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_5\text{Si}_3$
 - **$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$**
 - $M_c = 15 \text{ kOe}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 13 \text{ MGOe}$
- XRD分析表明, $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_5\text{Si}_3$ 的衍射线条与Stadelmaier 于1981年发现的 $\text{R}_3\text{Fe}_{20}\text{B}$ 四方相极为相似, $\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ 的磁性被归结于四方 **$\text{R}_3\text{Fe}_{20}\text{B}$ 稳定相**
- 而 $\text{R}_3\text{Fe}_{20}\text{B}$ 是一个稳定相, 并非亚稳相。认识到这一点, Hadjipanyis于1983年9月在北京的稀土永磁会议中在与我交谈中提到, 新的磁体也许可以用传统的粉末冶金方法制备, 而不必使用快淬
- 在同一个会议上, 金子秀夫宣布, 日本住友特殊金属研制成功新的稀土磁体 - NdFe_2

第三代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的发展过程

3. 烧结及快淬Nd-Fe-B磁体的诞生

- 在1983年11月于匹兹堡召开的美国第29次磁学与磁性材料会议上佐川真人介绍了新磁体的详细技术资料
 - 成分: $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$
 - 性能: 最佳 38 MGOe
 - 工艺: 类似 SmCo_5
- 在同一个会议上美国通用汽车公司J. Croat 等宣布制成成快淬 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 磁粉
- 后来通用汽车公司采用热压/热变形的技术成功制成大块取向 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 磁体, 性能与烧结磁体相似
- 以后更仔细的研究结果表明主相为 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 从而一个新的著名的三元化合物诞生了

第一，二代稀土永磁的研发与第三代稀土永磁的研发过程的重大区别

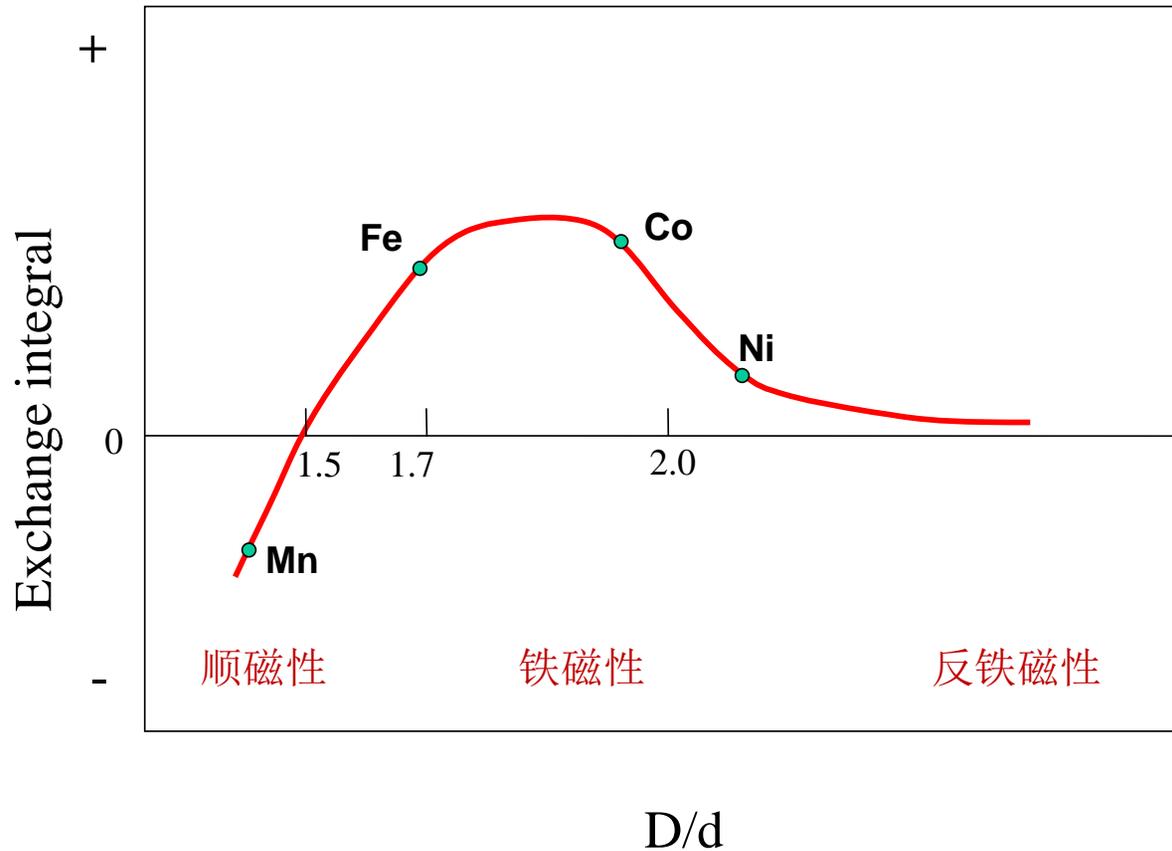
- 第一，二代稀土永磁分别建立在二元Sm-Co系中具有高的单轴磁晶各向异性的化合物 SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 的基础上
- Sm-Co二元相图早已测出。在研究工作之初，就已经发现这些化合物，并且测试了它们的基本磁性。以后的研究工作是进行系统的开发工作，使之成为实用磁体
- 第三代稀土永磁则是建立在三元化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的基础上。然而，往 Nd-Fe中加入 B 并不是为了形成新的三元化合物，而是为了更容易地获得非晶态，以便在随后的晶化过程中能够形成所需要的亚稳相
- 不妨说第三代稀土永磁的研发实际上是一个“歪打正着”的过程。加 B 的目的是为了更容易形成亚稳化合物，结果却是形成了稳定的三元 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。这个过程具有很大的偶然性。

B 的作用

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ → $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - 六方，易基面 → 四方，易轴（单轴各向异性）
 - H_A , ~ 0 → 65 kOe
 - T_C , 室温 → 312°C
- B 的作用是使晶格扩张，从而改变了基本磁性
- 由此启发了人们通过利用间隙原子，扩张晶格，改善材料的磁性

原子间距对磁性的影响

Bethe-Slater 曲线



D: 原子间距
d: 3d 亚原子层的直径

改变原子间距引起的巨大变化

- $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ \rightarrow $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$
 - $H_A, 0$ \rightarrow 140 kOe
 - 易基面 \rightarrow 易轴

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ \rightarrow $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 - $H_A, 0$ \rightarrow 65 kOe
 - 易基面 \rightarrow 易轴

- $\text{Mn} + \text{Al}$ \rightarrow MnAl
 - 顺磁性 \rightarrow 铁磁性

- $\text{Mn} + \text{Bi}$ \rightarrow MnBi
 - 顺磁性 \rightarrow 铁磁性

间隙原子对改变原子间距及磁性能的效果

| | | | | | |
|------------------------|----------|------------------|----------|------|-----|
| □ Y_2Fe_{17} | → | $Y_2Fe_{17}N_3$ | | | |
| a | 0.848 nm | → | 0.865 nm | 2.0% | ↑ |
| c | 0.826 nm | → | 0.844 nm | 2.2% | ↑ |
| T_C | 94 K | → | 327 K | 112% | ↑ |
| 4πM_s | 6.0 kG | → | 14.6 kG | 143% | ↑ |
| □ Sm_2Fe_{17} | → | $Sm_2Fe_{17}N_3$ | | | |
| a | 0.854 nm | → | 0.873 nm | 2.2% | ↑ |
| c | 1.243 nm | → | 1.264 nm | 1.7% | ↑ |
| T_C | 389 K | → | 749 K | 93% | ↑ |
| 4πM_s | 10.0 kG | → | 15.4 kG | 54% | ↑ |
| H_A | 0 | → | 140 kOe | ∞ | ↑↑↑ |

纳米复合永磁材料

- 在以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 为基的第三代稀土永磁得到发展以后，人们的注意力转向在 Nd-Fe-B 三元系中寻求更富含Fe (以求获得更高的磁化强度) 的稳定的或亚稳的新的化合物
- 于是，应用快淬技术制备非晶态合金，然后进行晶化处理，这一技术路线又重新获得重视
- 1988年菲利普研究室在经历了晶化退火的纳米 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ 合金粉末中获得了约3kOe的内禀矫顽力
- 这一研究开创了纳米复合稀土永磁材料的发展

早期的纳米复合永磁材料

- 二十世纪九十年代, 纳米永磁复合永磁材料的研究在欧洲, 美国, 日本, 以及中国都受到很大重视. 有人预期 $(BH)_{\max}$ 可达 100 MG0e
- 制备高性能纳米永磁复合永磁体的技术困难
 - 如何把纳米复合永磁合金粉末制成全密度磁体, 同时保持所必需的纳米结构
 - 如何在纳米复合永磁体中获得所需要的晶粒取向
- 早期纳米复合永磁材料的性能
 - 粉末及极小磁体的性能: 10 - 23 MG0e (VSM结果)
 - 粘结磁体: ~10 MG0e

稀土磁体发展的总结

□ Sm-Co

- 基本上是系统研究的结果

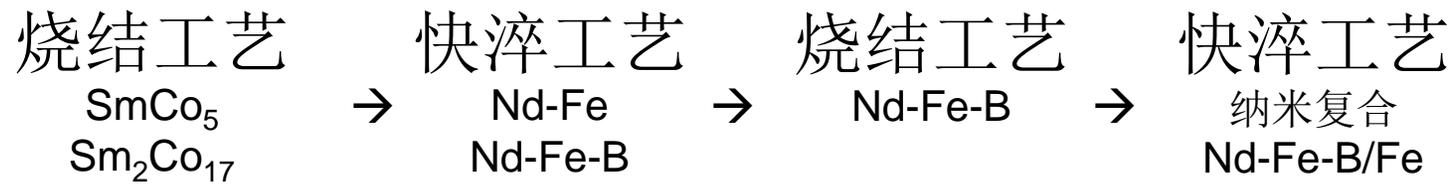
□ Nd-Fe-B

- 是系统研究特别是偶然事件结合的结果
- 加B的最初目的是为了抑制晶化, 易于获得非晶, 从而获得亚稳化合物. 并没有意识到有可能获得新的三元稳定化合物
- 加B的结果是形成了新的三元化合物, 导致晶格扩张, 提高了磁化强度和居里温度, 并使磁晶各向异性从易基面改变为单轴各向异性

□ Nd-Fe-B/Fe₃B (α -Fe)

- 经历了从 二元稳定 R-Co 化合物 → 寻求二元亚稳 R-Fe 化合物 → 三元稳定 R-Fe-B 化合物 → 寻求更富Fe的三元稳定或亚稳化合物 R-Fe-B → 三元稳定复合 R-Fe-B/Fe₃B

工艺路线的演变



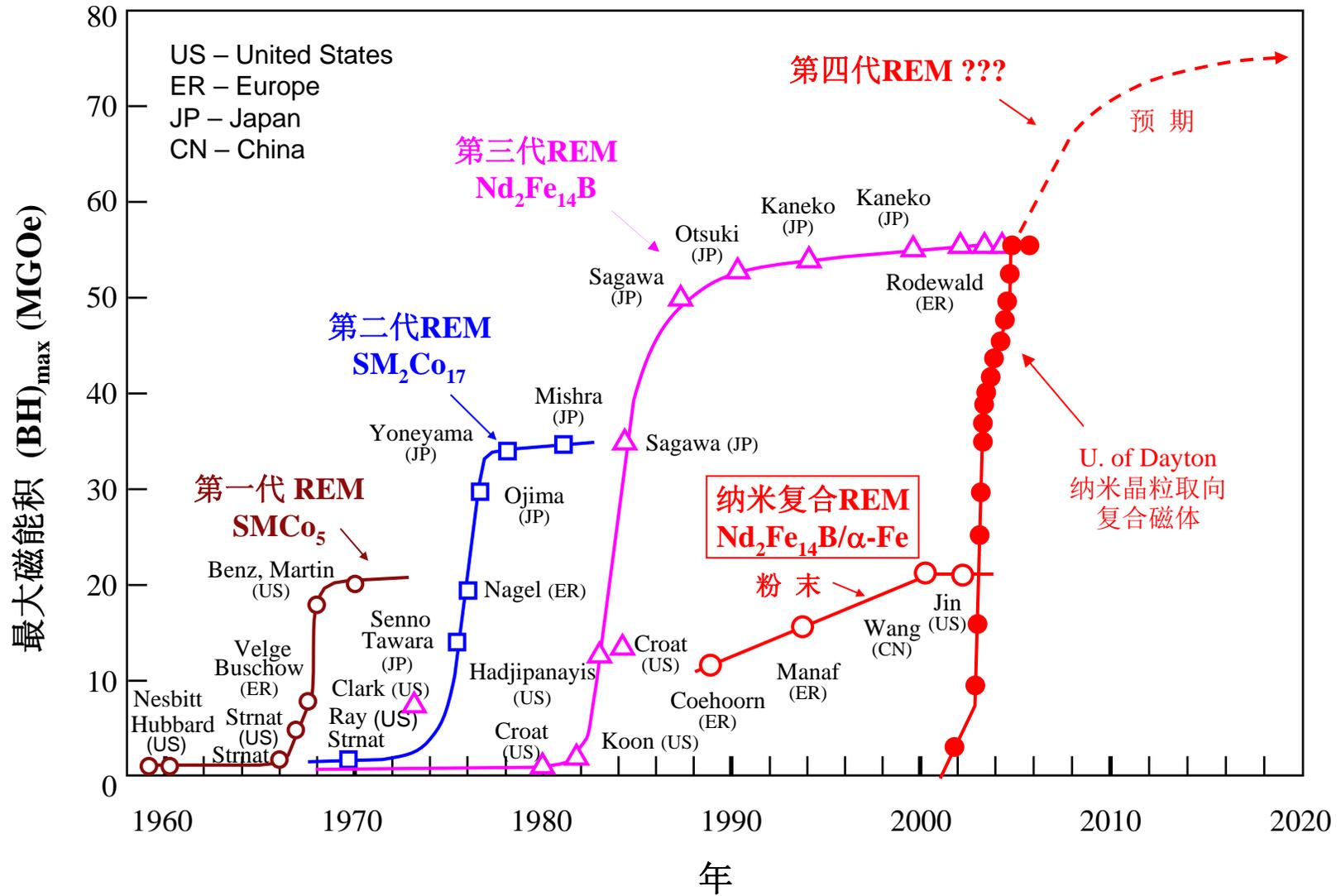
快淬工艺的意义

快淬/机械合金化 → 非晶合金 → 纳米亚稳相 → 纳米稳定相

稀土永磁材料发展中的思想突破

- 1960年代，Strnat认识到不仅仅在 YCo_5 中，而且在整个 RCo_5 系列中都有可能找到具有实用价值的永磁材料
- 受非晶合金研究的启发，1970年代末，在R-Fe(-B)系中寻找亚稳化合物
- 1990年代初对间隙原子作用的研究
- 1980年末以来对纳米结构以及界面交换耦合作用的认识（寻求R-Fe-B系中比 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 更富Fe的稳定或亚稳化合物。由烧结工艺返回快淬工艺）

稀土永磁五十年



未来的高性能稀土永磁

- $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 是稀土永磁的终结者？第四代稀土永磁可能在哪里？
- $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 不是最后一个高性能永磁材料，而是第一个多元的高性能永磁材料。换句话说，它不是一个美好故事的结尾，而是开头
- 新的化合物的可能特点
 - 不大可能是 R-T 两元化合物
 - 很可能是 R-T-M 三元或者更复杂的多元化合物
 - R (4f) - 稀土元素：提供大的各向异性
 - T (3d) - 过渡元素：提供高的磁矩
 - M - 其它元素：扩张晶格，从而改变 R-R, T-T, 以及 R-T 之间的磁性耦合
 - 考虑到材料科学的发展现状，三元以及多元相图的匮乏，寻求这种新的化合物需要很长的摸索时间
 - 偶然因素可能会起重要的作用，如同在Nd-Fe 中加 B 一样
- 应当重视复合材料的研究。复合材料之中各不同组员的相互作用很可能导致新相的形成

稀土磁体的未来发展途径

- 基于三个 4f-3d 化合物的三代稀土永磁：



- 未来的新的化合物

- 三元或者多元化合物
- 4f-3d-M 化合物
 - 4f：提供强的磁晶各向异性
 - 3d：提供高的磁化强度和高的居里温度
 - M：控制原子间距
- 很可能因偶然事件而发现
- 强调改变原子间距的重要性

- 新的工艺手段

- 低氧工艺
- 成型工艺

- 复合材料

永磁材料之研究展望

□ 近期

- YCo_5 , CeCo_5 , MMCo_5 , $\text{Pr}_2(\text{Co,Fe})_{17}$???
- 双相复合磁体之研究
- 4f-3d-M 三元相图的研究
- 新的稀土-过渡金属化合物之研究

□ 中期

- 4f-3d-M 三元相图的研究
- 通过改变原子间距, 研制新的4f-3d-M化合物
- 除了六方、四方以外其它非对称晶系的研究

□ 远期

- 通过控制原子间距, 变亚磁性为铁磁性

应用纳米结构改善传统化合物的性能

□ YCo_5

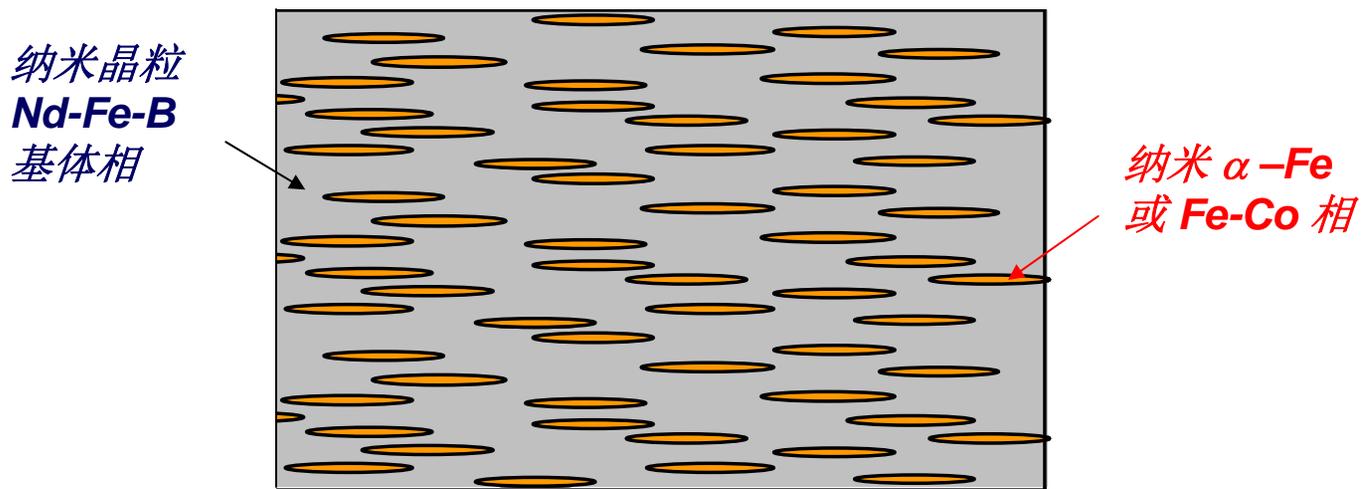
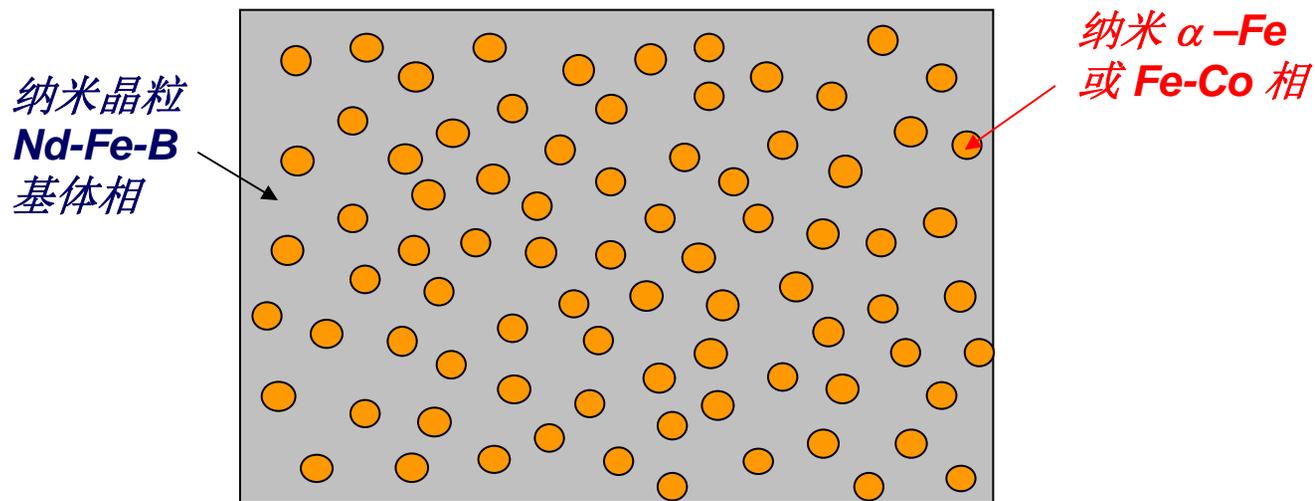
- $4\pi M_s = 10.6 \text{ kG}$
- $T_C = 630 \text{ }^\circ\text{C}$
- $H_A = 130 \text{ kOe}$

□ $\text{Pr}_2(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{17}$

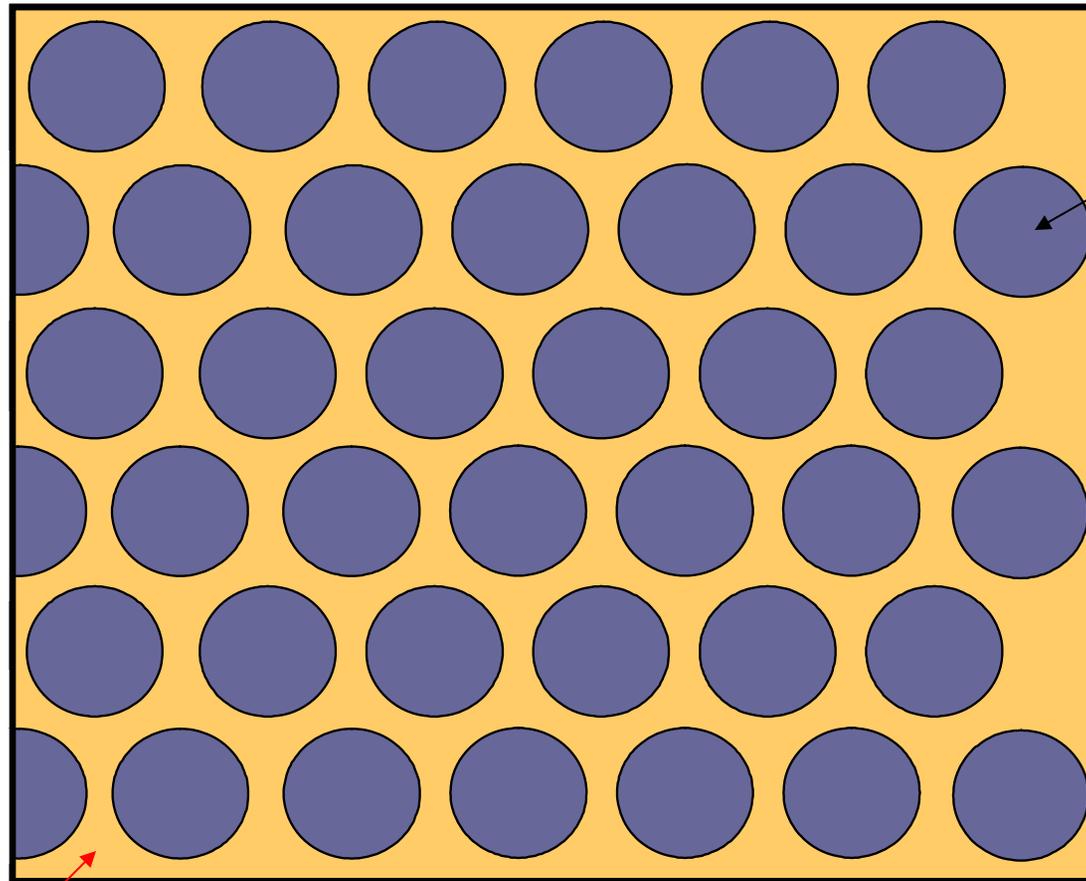
- $4\pi M_s = 15.5 \text{ kG}$
- $T_C = 760 \text{ }^\circ\text{C}$
- $H_A = 26 \text{ kOe}$

□ $\text{Y}_2(\text{Co,Fe})_{17}$

高磁能纳米复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 的理想结构



未来纳米复合磁体的一种结构



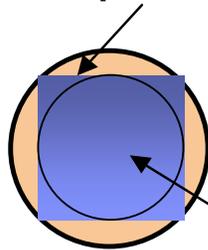
纳米硬磁相

软磁基体相 (50 vol%)

未来纳米复合磁体的制备过程

软磁相的厚度为 t

Soft phase with thickness t



硬磁相的直径为 d

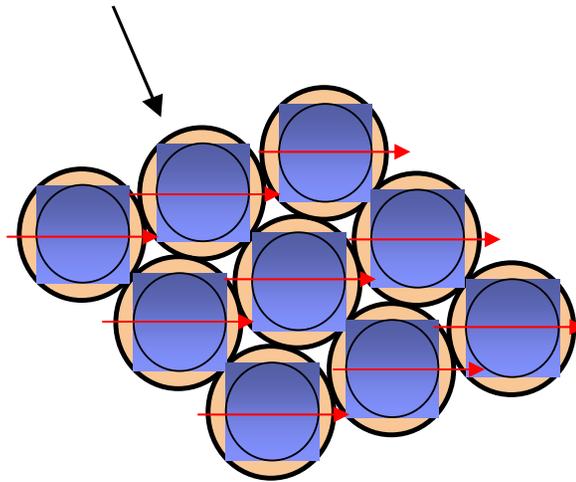
Hard phase with diameter d

镀粉

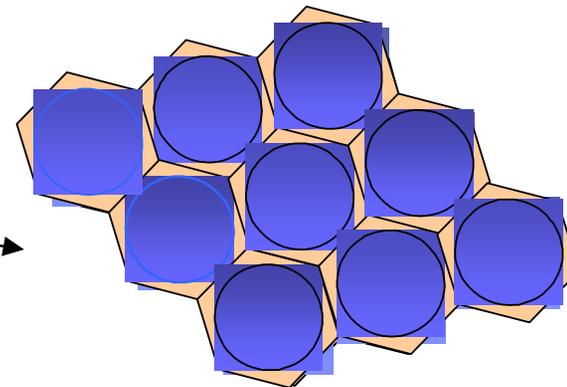
当 $t = 0.13 d$ 时, 软硬磁两相的体积相等.

When $t = 0.13 d$, the hard and soft phases have the same volume

$d \sim 10 \text{ nm}$, $t \sim 1.3 \text{ nm}$

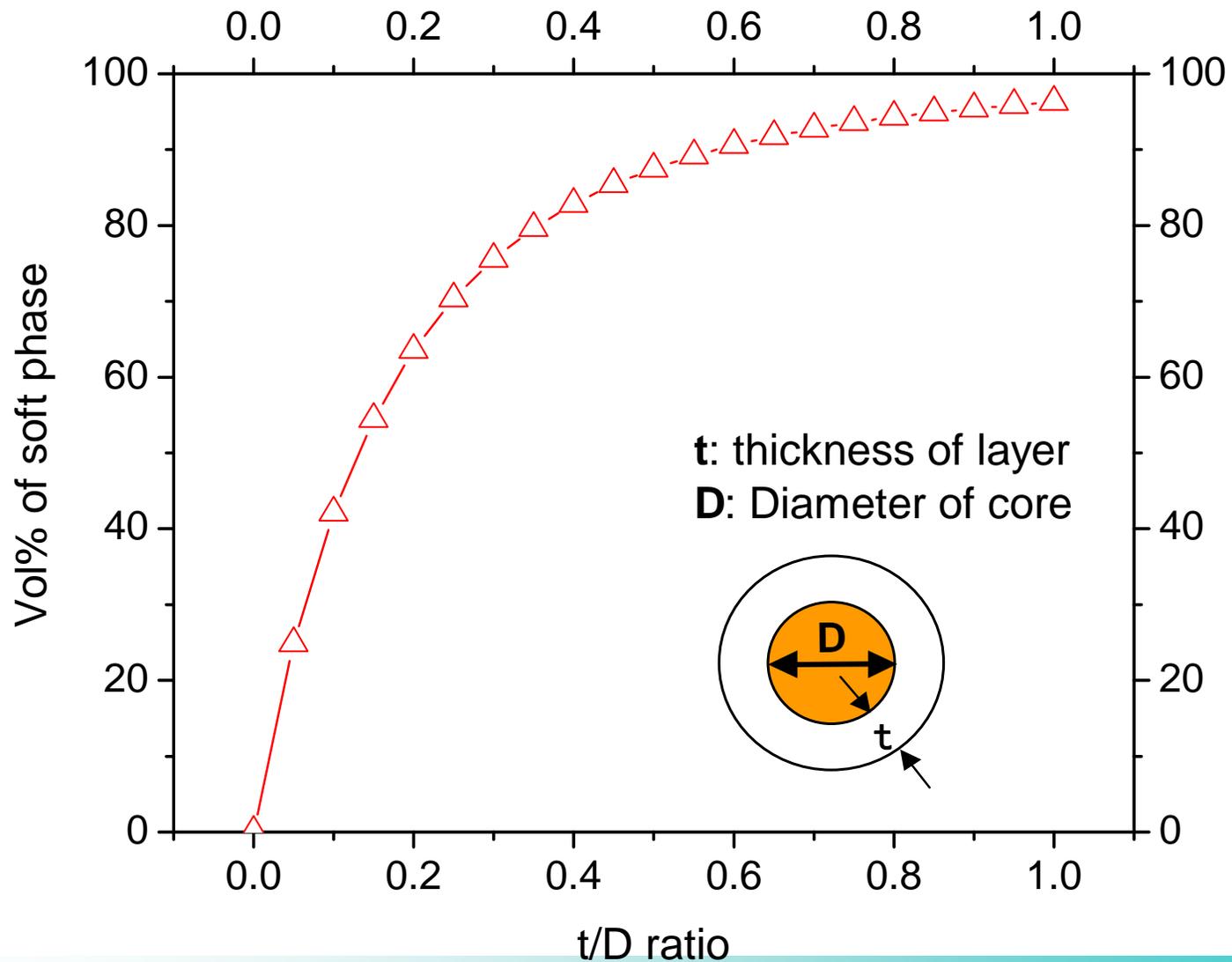


取向

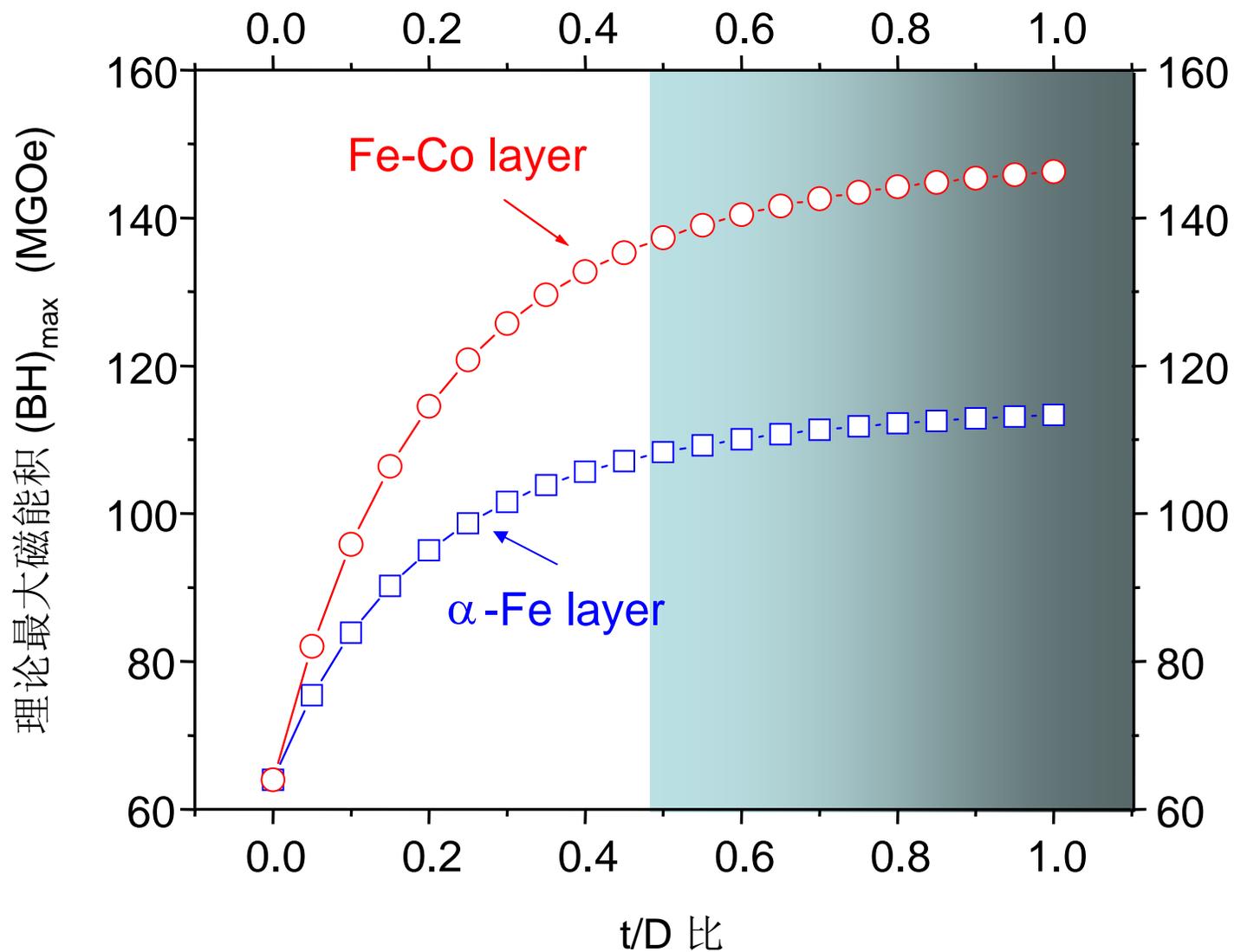


压型

球壳结构的特点



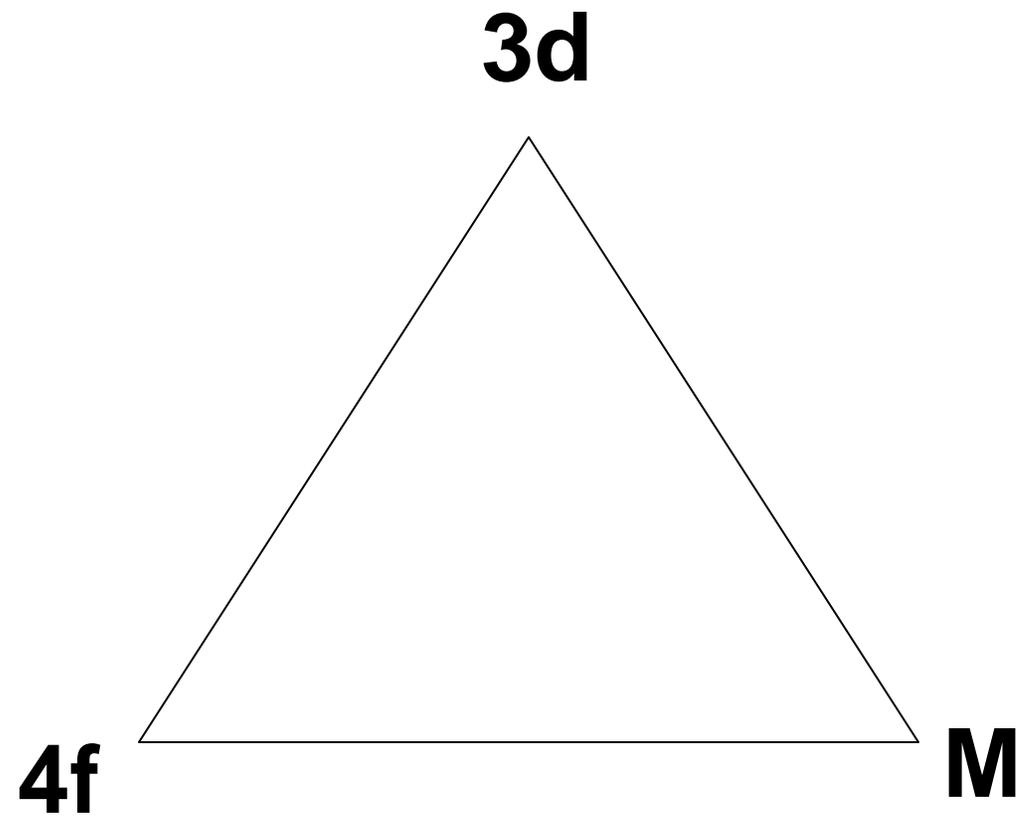
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe-Co}$ 的理论最大磁能积



达到 $(BH)_{\max} = 100 \text{ MGOe}$ 的可能性及其实际意义

- 当 $t / D = 0.15$ ，软磁相的体积就占复合磁体的55%
- 如能制成大块取向磁体，在采用 $\alpha\text{-Fe}$ 作为软磁性相时， $(BH)_{\max}$ 可接近100 MGOe，而在采用Fe-Co作为软磁性相时， $(BH)_{\max}$ 可超过100 MGOe
- 这将是艰巨的任务，会面临不少技术困难，然而却非不可能实现
- 问题在于，即使能够实现，其实际意义却是十分有限的。因为它能够挑战现有商用和Nd-Fe-B和Sm-Co磁体的可能性微乎其微，其原因已见上回分解

三元化合物



元素的磁性

Periodic Table of Elements

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1/IA | | | | | | | | | | | | | | | | | 18/VIIIA | |
| 1 | 1.008 H hydrogen | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 4.003 He helium |
| 2 | 3 6.941 Li lithium | 4 9.012 Be beryllium | <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">铁磁 Ferro-</div> <div style="text-align: center;">顺磁 Para-</div> <div style="text-align: center;">反铁磁 Anti Ferro-</div> <div style="text-align: center;">抗磁 Dia-</div> </div> | | | | | | | | | | 5 10.81 B boron | 6 12.01 C carbon | 7 14.01 N nitrogen | 8 16.00 O oxygen | 9 19.00 F fluorine | 10 20.18 Ne neon |
| 3 | 11 22.99 Na sodium | 12 24.30 Mg magnesium | ← VIII → | | | | | | | | | | 13 26.98 Al aluminum | 14 28.09 Si silicon | 15 30.97 P phosphorus | 16 32.07 S sulfur | 17 35.05 Cl chlorine | 18 39.95 Ar argon |
| 4 | 19 39.10 K potassium | 20 40.08 Ca calcium | 21 44.96 Sc scandium | 22 47.87 Ti titanium | 23 50.94 V vanadium | 24 52.00 Cr chromium | 25 54.94 Mn manganese | 26 55.85 Fe iron | 27 58.93 Co cobalt | 28 58.69 Ni nickel | 29 63.55 Cu copper | 30 65.39 Zn zinc | 31 69.72 Ga gallium | 32 72.61 Ge germanium | 33 74.92 As arsenic | 34 78.96 Se selenium | 35 79.90 Br bromine | 36 83.80 Kr krypton |
| 5 | 37 85.47 Rb rubidium | 38 87.62 Sr strontium | 39 88.91 Y yttrium | 40 91.22 Zr zirconium | 41 92.91 Nb niobium | 42 95.94 Mo molybdenum | 43 98.91 Tc technetium | 44 101.1 Ru ruthenium | 45 102.9 Rh rhodium | 46 106.4 Pd palladium | 47 107.9 Ag silver | 48 112.4 Cd cadmium | 49 114.8 In indium | 50 118.7 Sn tin | 51 121.8 Sb antimony | 52 127.6 Te tellurium | 53 126.9 I iodine | 54 131.3 Xe xenon |
| 6 | 55 132.9 Cs caesium | 56 137.3 Ba barium | 57 138.9 La lanthanum | 72 178.5 Hf hafnium | 73 180.9 Ta tantalum | 74 183.9 W tungsten | 75 186.2 Re rhenium | 76 190.2 Os osmium | 77 192.2 Ir iridium | 78 195.1 Pt platinum | 79 197.0 Au gold | 80 200.6 Hg mercury | 81 204.4 Tl thallium | 82 207.2 Pb lead | 83 209.0 Bi bismuth | 84 210.0 Po polonium | 85 210.0 At astatine | 86 222.0 Rn radon |
| 7 | 87 223.0 Fr francium | 88 226.0 Ra radium | 89 227.0 Ac actinium | 104 261.1 Rf rutherfordium | 105 262.1 Db dubnium | 106 263.1 Sg seaborgium | 107 262.1 Bh bohrium | 108 264.0 Hs hassium | 109 266.1 Mt meitnerium | 110 269.0 Uun ununilium | 111 272.0 Uuu unununium | 112 277.0 Uu ununbium | | 114 289.0 Uuq ununquadium | | 116 289.0 Uuh ununhexium | | 118 289.0 Uuh ununoctium |
| | | | ← s → ← d → ← p → | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lanthanides | | | 57 138.9 La lanthanum | 58 140.1 Ce cerium | 59 140.9 Pr praseodymium | 60 144.2 Nd neodymium | 61 146.9 Pm promethium | 62 150.4 Sm samarium | 63 152.0 Eu europium | 64 157.2 Gd gadolinium | 65 158.9 Tb terbium | 66 162.5 Dy dysprosium | 67 164.9 Ho holmium | 68 167.3 Er erbium | 69 168.9 Tm thulium | 70 173.0 Yb ytterbium | 71 175.0 Lu lutetium | |
| Actinides | | | 89 227.0 Ac actinium | 90 232.0 Th thorium | 91 231.0 Pa protactinium | 92 238.0 U uranium | 93 237.0 Np neptunium | 94 239.1 Pu plutonium | 95 241.1 Am americium | 96 244.1 Cm curium | 97 249.1 Bk berkelium | 98 252.1 Cf californium | 99 252.1 Es einsteinium | 100 257.1 Fm fermium | 101 258.1 Md mendelevium | 102 259.1 No nobelium | 103 262.1 Lr lawrencium | |
| | | | ← f → | | | | | | | | | | | | | | | |

3d, 4d元素的原子磁矩

| | | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn |
|----|---|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 3d | 1 | + | + | + | + | + | + | - | + | - | + |
| | 2 | | + | + | + | + | + | - | + | - | + |
| | 3 | | | + | + | + | + | | + | - | + |
| | 4 | | | | + | + | + | + | + | - | + |
| | 5 | | | | + | + | + | + | + | + | - |
| | | 1 | 2 | 3 | 5 | 5 | 4 | 3 | 2 | 0 | 0 |

Non-cancelled spin in 3d for a single atom

| | | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd |
|----|---|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4d | 1 | + | + | + | + | + | - | + | - | + | - |
| | 2 | | + | + | + | + | - | + | - | + | - |
| | 3 | | | + | + | + | + | - | + | - | + |
| | 4 | | | + | + | + | + | + | - | + | - |
| | 5 | | | | + | + | + | + | + | - | + |
| | | 1 | 2 | 4 | 5 | 4 | 3 | 2 | 0 | 0 | 0 |

Non-cancelled spin in 4d for a single atom

4f, 5d原子磁矩

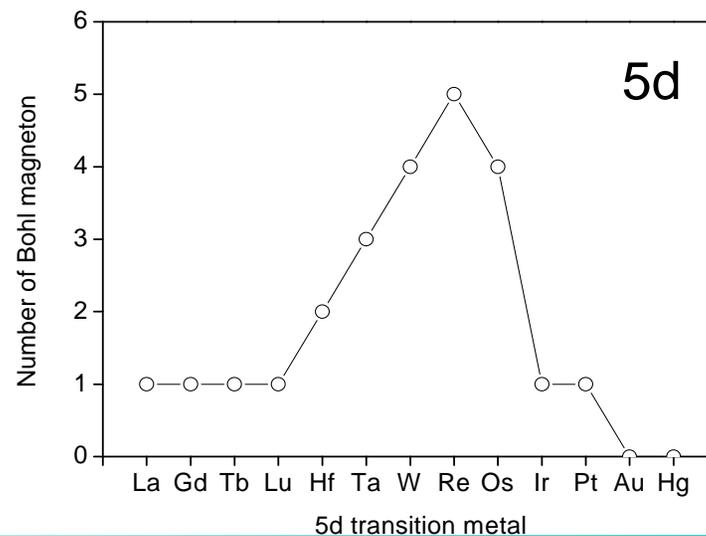
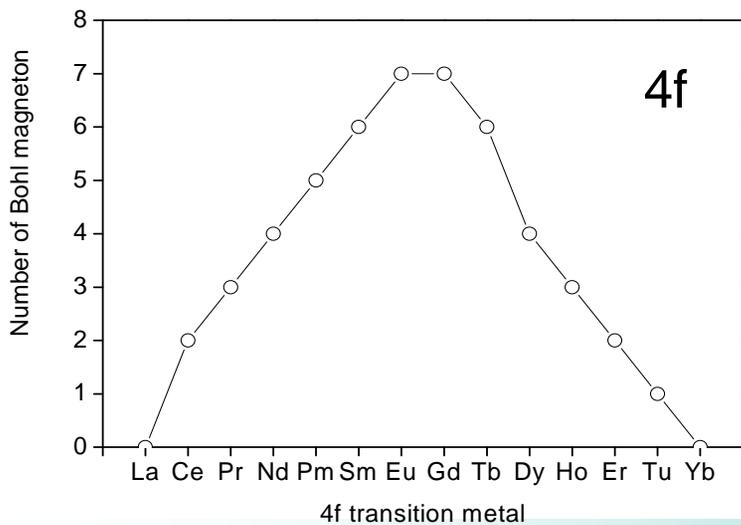
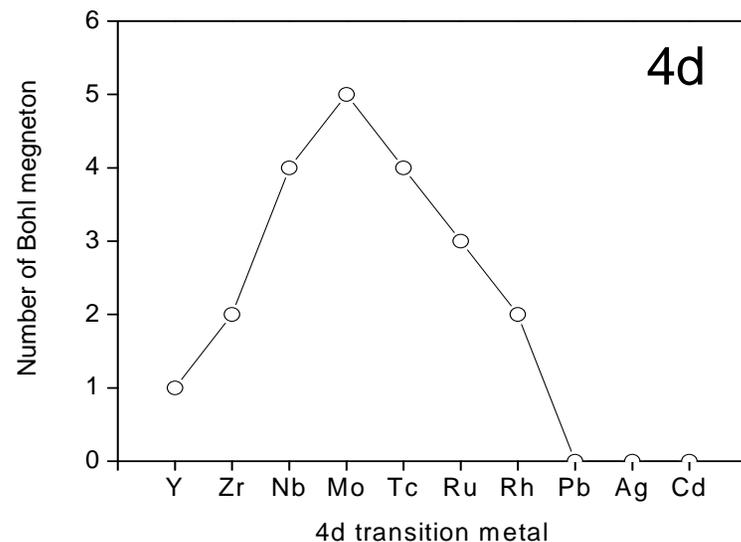
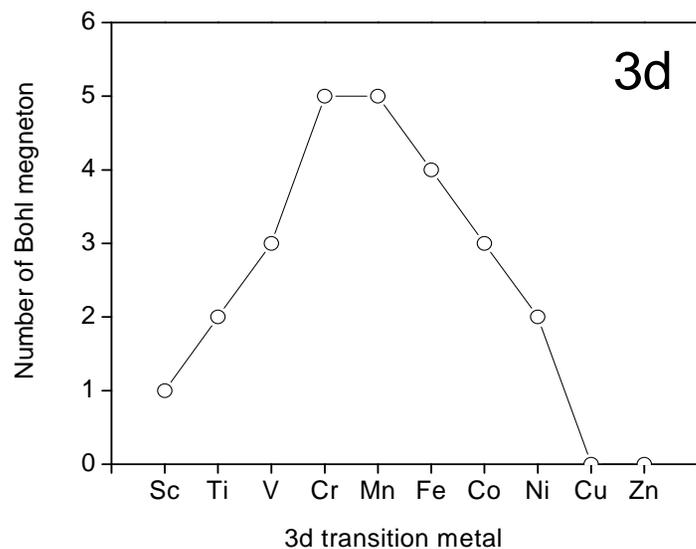
| | 57 La | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd | 65 Tb | 66 Dy | 67 Ho | 68 Er | 69 Tm | 70 Yb |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - | + - | + - |
| 2 | | + | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - | + - |
| 3 | | | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - | + - |
| 4 | | | | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - |
| 5 | | | | | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - |
| 6 | | | | | | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - |
| 7 | | | | | | | + | + | + | + | + | + | + | + - |
| | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7 | 6 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |

Non-cancelled spin in 4f for a single atom

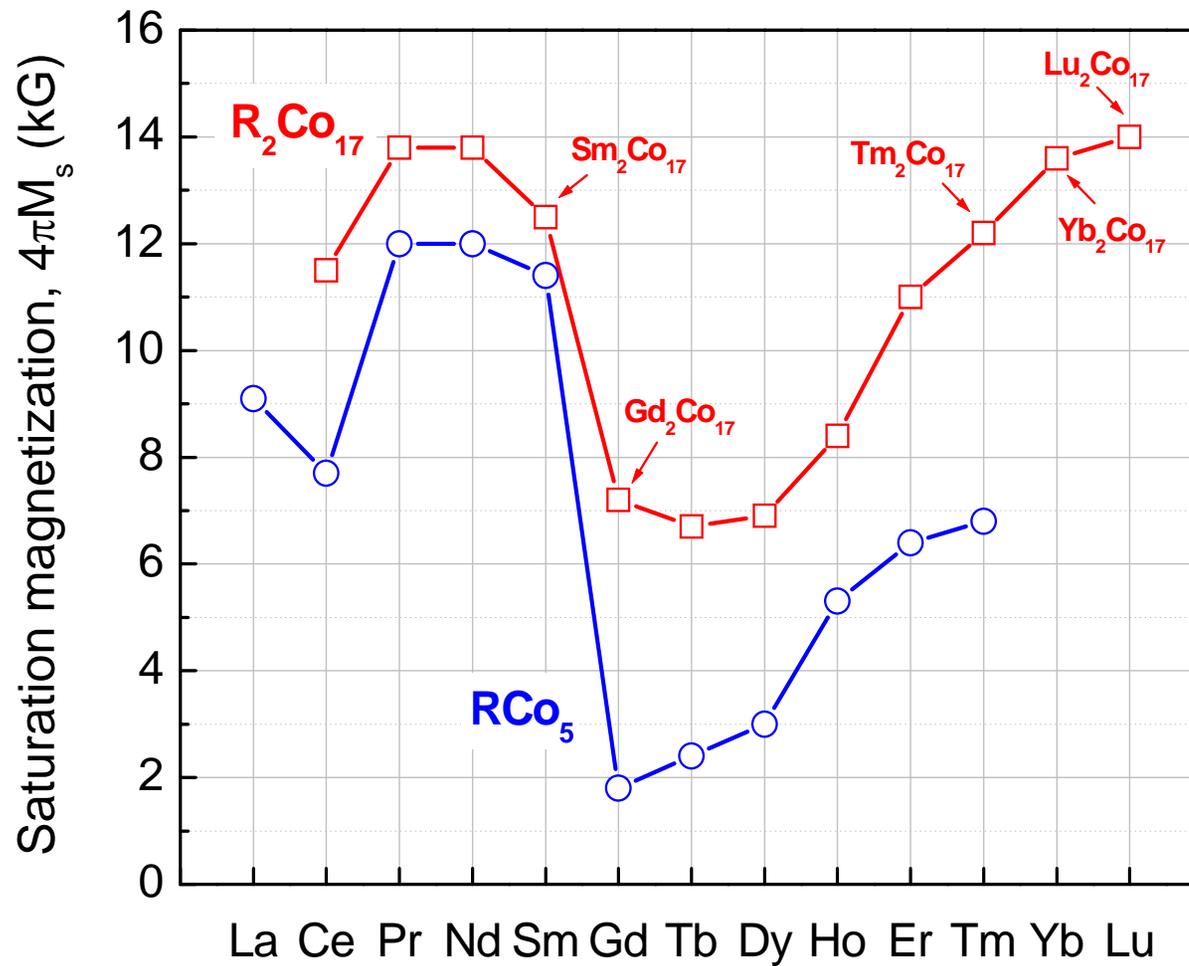
| | 57 La | 64 Gd | 65 Tb | 71 Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | + | + | + | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - | + - |
| 2 | | | | | + | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - |
| 3 | | | | | | + | + | + | + | + - | + - | + - | + - |
| 4 | | | | | | | + | + | + | + - | + - | + - | + - |
| 5 | | | | | | | | + | + | + | + | + - | + - |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 |

Non-cancelled spin in 5d for a single atom

过渡金属的原子磁矩



RCo_5 和 R_2Co_{17} 的饱和磁化强度



曾获得的最高磁性能

□ Dy (at 4.2 K)

- $4\pi M_s = 39 \text{ kG}$
- 如能发展足够高的矫顽力, $(BH)_{\max} = 380 \text{ MGOe}$

□ Dy₃Al₂ (at 4.2 K)

- $B_r = 17 \text{ kG}$
- $M H_c = 20 \text{ KOe}$,
- $(BH)_{\max} = 70 \text{ MGOe}$

未来可能的高性能永磁材料

- 亚磁性 → 铁磁性 ??
- 新4f-3d化合物
 - YMn_2 , Y_6Mn_{23} , YMn_{12}
 - NdMn_2 , $\text{Nd}_6\text{Mn}_{23}$, NdMn_{12}
 - DyMn_2 , $\text{Dy}_6\text{Mn}_{23}$, DyMn_{12}
- 途径
 - 新的三元或多元化合物 R-T-M...
 - 间隙原子的应用
 - 新技术的应用

改变晶格尺寸的途径

- ✓ 新化合物
- ✓ 置换原子
- ✓ 间隙原子
- ✓ 其它途径

微米材料 → 纳米材料 → “埃米材料”

永磁材料的未来发展

□ 高磁能永磁材料

- 以4f-3d为基的三元或多元化合物
- 3d-4f-M 三元相图的研究, 多元相图的研究
- 通过控制原子间距获得高性能
- 如能把4f重稀土原子的磁矩与3d原子的磁矩从反平行改变为平行, 就有可能获得极高磁能 ($> 100 \text{ MGOe}$)

□ 无钴无稀土廉价永磁材料

□ 其他永磁材料

- 建立在其他高非对称晶系的材料, 如单斜, 三斜, 正交晶系等
- 碳化物, 磷化物, 硼化物, 氮化物等

复合材料

- 应当重视复合磁体的研究
- 除硬/软复合磁体之外的其它复合磁体
 - 硬/硬复合磁体
 - 例如 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{PCo}_5$
 - 多元复合磁体
 - 例如 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{PCo}_5/\text{HRCO}_5/\text{HR}_2\text{Co}_{17}$
- 多种组员之间的相互作用
- 发现新的化合物的重要途径