

Research
Rare Earth Permanent Magnets—Review

稀土永磁体的前景展望

J.M.D. Coey^{a,b}

^a School of Physics & Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices, Trinity College Dublin, Dublin 2, Ireland

^b Department of Materials Science, Beihang University, Beijing 100191, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 August 2018

Revised 19 September 2018

Accepted 12 November 2018

Available online 19 June 2019

关键词

稀土永磁体

磁各向异性

矫顽力

磁能积

磁性复合材料

增材制造

摘要

稀土永磁是一项成熟的技术，但2011年稀土危机的冲击导致人们重新考量20世纪80年代和90年代的许多关于几乎不含稀土（或重稀土）的新型硬磁材料的想法。Nd-Fe-B永磁通过精心巧妙的优化，适用于需要以合理成本获得高性能的广泛应用领域。当需要高温稳定性时，Sm-Co是首选材料，而某些应用也逐渐开始使用Sm-Fe-N磁体。对这些基本材料的元素替代改进的范围已经进行了相当深入的探讨，同时制备技术对微观结构和磁滞现象的影响也已深入了解。上一代的一个很宏大的想法，即制备交换耦合硬/软纳米复合的各向异性磁体，来显著提高创纪录的磁能积。然而，事实证明这很难实现。尽管如此，该领域已取得发展，而其他领域的创新也在不断蓬勃发展。例如，电动私人交通已经从电动自行车发展到电驱动的汽车和卡车成为主流，并且由此可见，电动运输很有可能结束内燃机的主导地位。随着越来越清晰地了解特定永磁体的局限性，人们开始围绕它进行具有独创性和想象力的设计，并最有效地利用了可用的稀土资源混合物。此外，机器人技术正在吸引着巨大的新市场，而且人们才刚刚开始探索增材制造所提供的机会。提高磁体高温稳定性的新方法也正在开发中，并且具有其他有用特性的硬磁体的集成多功能性也正在设想中。这些研究课题将在本文中通过各种示例进行详细说明。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

自铁器时代以来，含铁的物体与永磁体之间一定距离的吸引力一直是儿童和初学者好奇心的来源。最早的磁铁是天然磁化的富含氧化铁的石头。后来对磁性现象尤其是磁化方向特性的研究，使得人们在11世纪发明了罗盘用钢丝磁铁，在18世纪发明了钢棒和马蹄形磁铁。虽然这些永磁体在19世纪的电磁革命中起着很小的作用（当时，电磁体是更好的产生磁场的方法），但是钢丝是最早用于磁记录演示的介质[1]。20世纪的一系列实践创新，尤其是发现和开发具有足够各向异性的、无论其形状如何都能保持其磁化强度

的新材料，标志着永磁技术革命的开始，而现在该技术革命仍在不断发展。含铁磁性的钴（Co）或铁（Fe）的稀土新合金是该革命一项里程碑式的发现。如今，这些稀土永磁体为大量的实际应用领域提供所需的磁场。能量存储在磁体附近产生的“杂散”磁场中，产生的能量并不大，相比而言，从一粒米中可获得的化学能要比1 kg最好的Nd-Fe-B（约50 J）杂散场中存储的磁能更多，但是磁场不需要持续消耗能量，并且与场相关的能量不会因使用而减少。本文介绍了稀土永磁体的现状，并展望了它们的未来前景。读者可以找到有关该主题的其他近期综述[2–4]，并且有两部中文版的稀土永磁材料的新专著[5]。

E-mail address: jcoey@tcd.ie

2095-8099/© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2019, 6(2): 119–131

引用本文: J.M.D. Coey. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.11.034>

1.1. 科学背景

磁化强度 \mathbf{M} 是铁磁体中要考虑的关键量，定义为单位磁体体积中的磁矩 \mathbf{m} （单位为 $\text{A}\cdot\text{m}^2$ ），单位为 $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ ，与磁场强度 \mathbf{H} 的单位相同。磁性材料的3个本征磁特性是它的居里温度 T_C 、在完全磁化后的饱和磁化强度 \mathbf{M}_s ，以及单轴各向异性能表达式的首项 K_u ，它通常是磁晶各向异性的来源。稀土永磁材料具有单轴晶体结构（无论是四方的、六方的还是菱方的），并且磁化强度更倾向于沿着晶体对称轴。磁化矢量相对于易磁化轴的偏离角度为 θ ，从而使能量增加：

$$E_a = K_u \sin^2 \theta \quad (1)$$

式中， K_u 为正数，数量级为 $1 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。铁磁体的磁化强度往往会因为磁畴形成而降低，但是，饱和磁化强度 \mathbf{M}_s 是完全磁化的单畴样品可能的最大剩磁值。这种完全磁化的状态是亚稳态的，因为磁体周围空间中的杂散场 \mathbf{H} 与正能量密度 $(1/2)\mu_0 H^2$ 相关。如前文所述， H 的单位为 $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ ，磁常数 μ_0 为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{A}^{-2}\cdot\text{m}^{-1}$ （相当于 $\text{T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$ 或 $\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$ ，其中H是亨利的符号，是电感的单位）[6]。

电磁的恒等式为 $\int \mathbf{B}\cdot\mathbf{H}dV = 0$ ，其中， dV 是体积元，在整个空间中积分。如果将空间划分为磁体外部，标为e，其中， $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ ；将磁体自身占据的区域标为i，其中， $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ ，则可以发现：

$$-\int_i \mathbf{B}\cdot\mathbf{H}dV = \int_e \mathbf{B}\cdot\mathbf{H}dV = \int_e \mu_0 H^2 dV \quad (2)$$

左侧的积分称为磁能积，是磁感应强度 \mathbf{B} 与磁体自身产生的 \mathbf{H} 的负值（也称为退磁场 \mathbf{H}_d ）对磁体体积的积分。磁能积等于磁体在周围空间中产生的杂散场相关能

量的两倍。磁能积应尽可能大。它取决于磁体形状和第二象限 $B(H)$ 磁滞回线的形状，其中， H 是内部磁场。最大能积 $(-BH)_{\max}$ 是用于表征特定等级的永磁材料的性能指标，它等于可以在 $B(H)$ 磁滞回线第二象限中内接的最大矩形的面积（通常省略负号）。

通常，剩磁 $B_r \leq \mu_0 M_s$ ，两边相等仅适用于理想的正方形 $M(H)$ 磁滞回线[图1(a)]，并且退磁场在磁体内部分布不均，具体要取决于磁体形状。但是，仅对于椭圆形的磁体，退磁场由以下公式给出：

$$\mathbf{H}_d = -N_i \mathbf{M} \quad (3)$$

式中， \mathbf{M} 沿主轴(x, y 或 z)分布； N_i 是相应的退磁因子。微磁理论[7]的另一个结论是 $N_x + N_y + N_z = 1$ ，如一个球体的退磁因子即为 $1/3$ 。对于长针形椭球体或围绕轴磁化的环体，它们的退磁因子为0。对于椭球， \mathbf{H} 和 \mathbf{M} 平行，并且等式(1)中的第一个积分变为 $-\mu_0(H_d + M)HdV = \mu_0 M^2(N - N^2)V$ 。当 $N = 1/2$ 时(图2中所示的形状)，该能量达到最大。一般而言， N_{ij} 是二阶张量。因此，对于具有 $M = M_s$ 的理想矩形磁滞回线的磁体等级，单位体积磁能积的上限为 $(-BH)_{\max} = 1/4 \mu_0 M_s^2$ ，因为 $N = 1/2$ 。磁能积不可能超过该值。负载线 $B = \mu_0(1 - 1/N)H$ 位于第二象限[图1(c)]，并在工作点处切开 $B(H)$ 曲线。

只要有可能，最好在 $N \approx 0$ 的环形几何体中，将磁体夹在电磁铁的极面之间时，在闭合回路中测量 $(BH)_{\max}$ 。

退磁场仅对于椭圆柱体是均匀分布的。实际应用的磁铁不可能有这样的形状。最常见的形状是圆柱或矩形块，其中， \mathbf{H}_d 完全不均匀，特别是在垂直于 $\langle \mathbf{M} \rangle$ 的磁极表面以及这些表面的边缘和边角处。如图2所示， \mathbf{H}_d

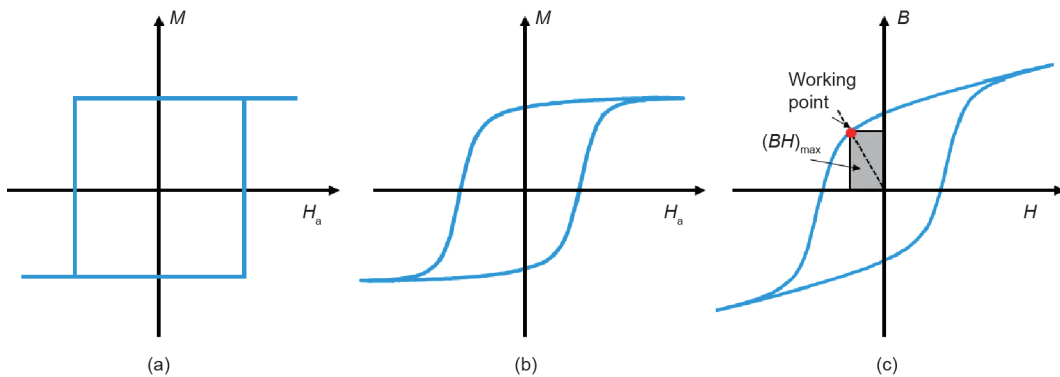


图1. 硬磁材料的理想(a)和实际(b)的 $M(H_a)$ 磁滞回线，其中， H_a 是外部施加的磁场；(c)永磁体的 $B(H)$ 回线，其中， H 是作用在磁铁上的内部磁场。负载线(虚线)、工作点和磁能积(由阴影矩形的面积确定)都取决于磁体的形状。

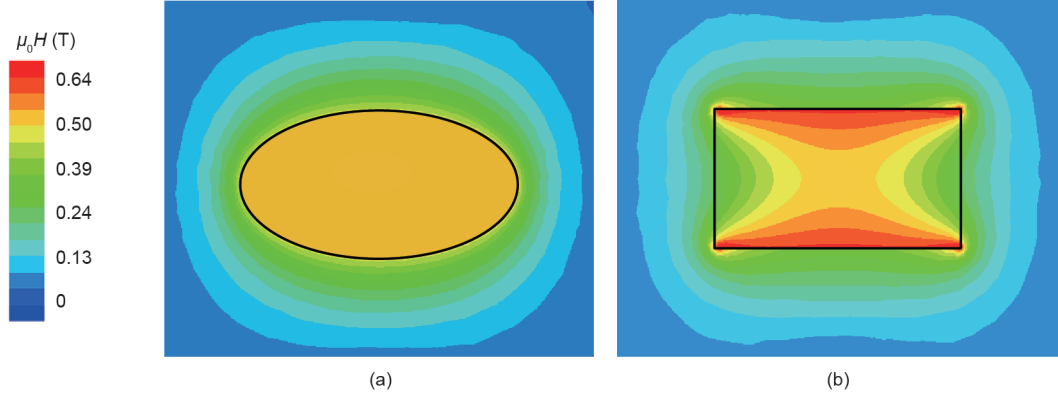


图2. 椭圆体 (a) 和理想的均匀磁化圆柱体 (b) 的 H 的大小示意图, $N = 1/2$, $\mu_0 M = 1 \text{ T}$ 。在椭圆体中, 退磁场是均匀的, 但是在圆柱体上分布十分不均, 在平面和边缘上大于 -0.6 T 。

的局部大小可以比其在磁体中心处的值大得多, 并且方向可以与 $\langle \mathbf{M} \rangle$ 的方向不同。

不均匀的退磁场将导致两个结果: 第一个是磁化翻转通常在与 \mathbf{M} 相反的 \mathbf{H} 场分量最大的边角处成核; 第二个是磁化方向与磁体的磁轴偏离一个角度, 这个角度取决于 K_u 。

由于磁感应强度 \mathbf{B} 的垂直分量在任何界面都是连续的, 且 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, 因此得出 \mathbf{H} 是不连续的。磁体的表面以及下方 $\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0$ 的区域是 \mathbf{H} 场的来源, 它可以由正负号的“磁荷”分布来表示, 或更传统地, 通过磁性北极和南极的分布来表示。自然界中不存在孤立的、未补偿的磁荷或磁极。然而, 作为数学模拟, 它们对于设想微磁性中的常见情况很有用。

实际的稀土永磁体为图3和表1所示的4种形式之一。较好的永磁体具有更高的磁化强度 $\langle \mathbf{M} \rangle$, 在整个稀土磁性材料和黏结相中均匀分布。磁能积标为 $\langle \mathbf{M} \rangle^2$, 因此, 最佳磁体应具有高取向晶粒的稀土磁性相, 以及最小体积 $(1-f)$ 的非磁性晶间或黏结相材料。遗憾的是, 以填充系数 $f = 1$ 完美取向的均质单晶没有用, 因为它们几乎没有矫顽力。单个点的磁化翻转迅速扩散到整个晶体。最好的烧结磁体具有高度取向的磁性小晶粒, 并且只有百分之几的非磁性黏结剂。其次有效的是通过压制或注射成型制造的取向黏结磁体。其中, 磁性颗粒嵌入在 $(1-f) \approx 0.3$ 的聚合物基中。因此, 该磁能积大约是完全致密的烧结磁体的一半。而较差的是由随机取向的晶粒制成的磁体。如果单个晶粒具有磁化强度为 M_s 的矩形回线, 则没有相互作用且随机取向晶粒的完全致密集合, 在最接近 z 轴 (易磁化方向) 方向施加场磁化时具有 $\langle M_z \rangle = 1/2 M_s$ 。因此, 相对于致密的烧结磁体, 磁能积减少到原来的 $1/4$ 。实际上, 磁体的性能可能会比

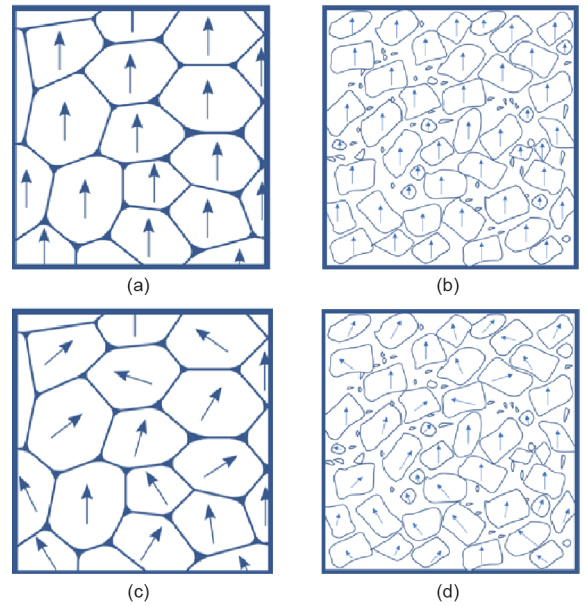


图3. 稀土永磁体的可能形式。(a) 取向烧结磁铁; (b) 取向黏结磁铁; (c) 随机取向烧结磁铁; (d) 随机取向黏结磁铁。

该随机取向估计的好一些, 因为晶粒间的相互作用会导致剩磁增加到略大于 $(1/2) M_s$ 的值。效果最差的是使用 70% 硬磁材料的随机取向黏结磁体, 效率仅为 18% , 而最佳取向磁体产生的磁能积是它的 8 倍。实际上, 昂贵的稀土磁体材料取向的好处通常证明该处理步骤的成本是合理的。廉价、随机取向的黏结铁氧体材料有一个低端市场, 但对于某些应用 (如硬盘驱动器的主轴电机), 机械强度和精确尺寸公差以及在任何所需方向上磁化的可能性所带来的好处都超过了黏结低磁通密度、各向同性的 Nd-Fe-B。表1比较了不同等级磁体的理想性能。

1.2. 经济背景

永磁体是块状功能磁性材料, 并且近几十年来其发

展受到原材料成本的强烈影响。尽管几乎任何元素都可以用于制造薄膜器件，无论是用于电触点的金，用于记录介质的铂合金，用于间隔层或种子层的钉，还是用于交换偏置的钕合金，但不能设想将这些金属用于永磁体，因为它们都太贵了。图4显示了较新的成本周期表[8]。永磁材料的选择仅限于前三个成本类别（图中为蓝色、黄色和粉红色），尽管仅有少量的第三类元素可用，

如镝或铽。

目前，稀土永磁体的年产量约为 1.4×10^5 t，全球80%的稀土金属供应量来自中国。开发替代供应来源需要对矿山进行长期风险投资。然而，澳大利亚、加拿大、巴西、南非、越南、瑞典和其他地方目前正在研究或开发中的某些新前景将来可能会成为稀土金属的重要来源。稀土开采和分离是一项不卫生的行业，引起了环

表1 由 $M_s = 1.28 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 制成的理想取向或随机取向烧结的或黏结磁体的磁能积

Magnet	Energy product	$(BH)_{\max}$ ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	Efficiency (%)
Oriented, sintered	$(1/4)\mu_0 M_s^2$	515	100
Oriented, bonded	$(1/4)f^2\mu_0 M_s^2$	252	70
Random, sintered	$(1/16)\mu_0 M_s^2$	129	25
Random, bonded	$(1/16)f^2\mu_0 M_s^2$	63	18

The fill factor f for bonded magnets is taken as 0.7.

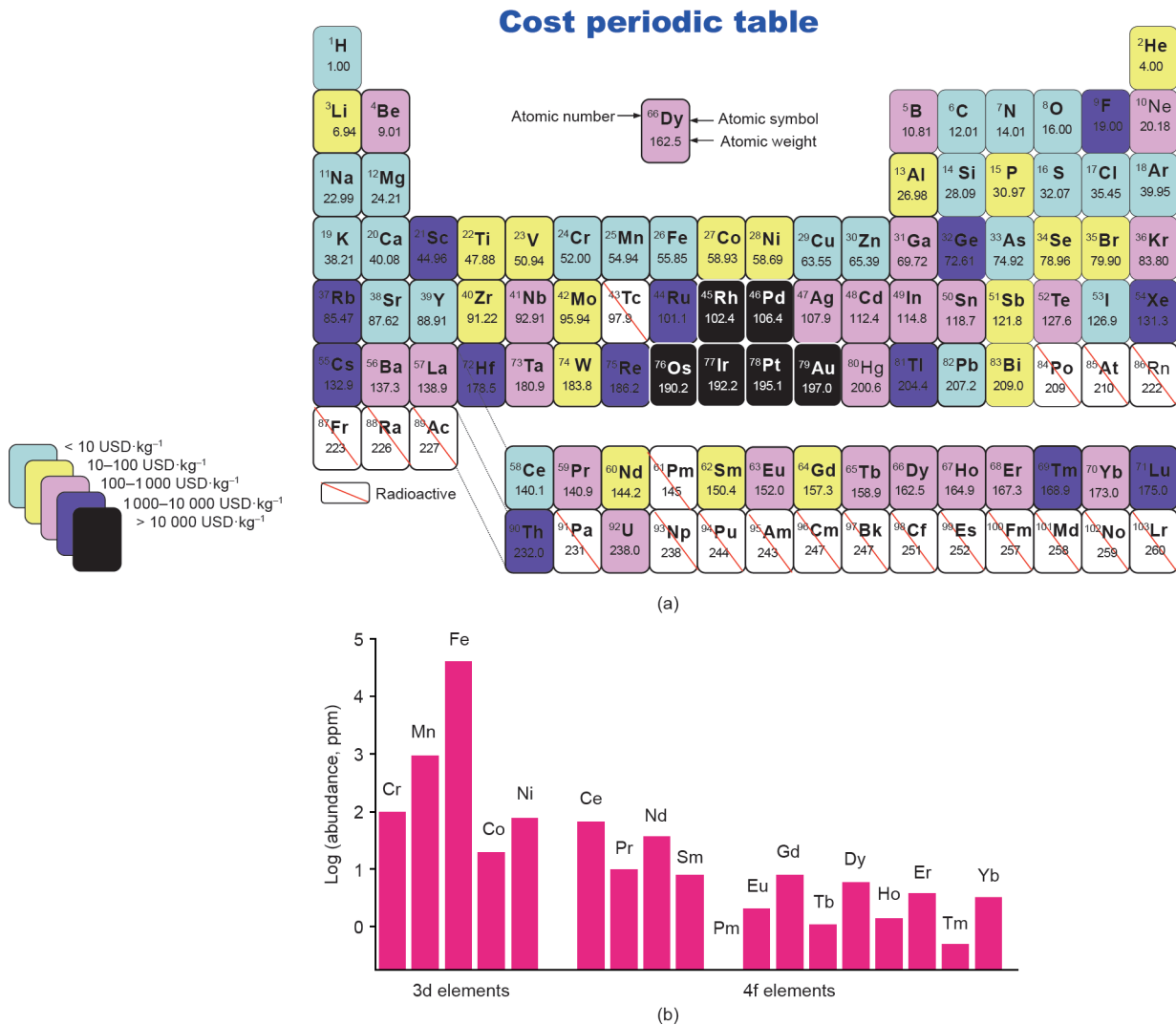


图4. (a) 分为5个不同成本类别的元素周期表（在参考文献[8]之后更新）；(b) 磁性元素的地壳丰度，以对数尺度绘制。

保主义者的反对。美国目前没有生产稀土，但美国仍然是稀土产品的主要市场。

从历史上看，稀土永磁体的发展因战略性原材料的供应危机而中断。20世纪60年代后期，Karl Strnat发现并开发了第一代基于Sm-Co合金的稀土磁体，他于1974年发起了一系列稀土磁体研讨会。那个时候，“Alnicos”（即Al-Ni-Co-Fe磁体）构成了磁体市场的另一个重要部分。当时，全球约90%的钴供应来自扎伊尔，这个国家处于军阀控制之下，因内乱而动荡不安。到1979年，钴的价格在两年内上涨了6倍，达到72美元·kg⁻¹（按当前价值计算为250美元·kg⁻¹），如图5（a）所示。磁铁价格也随之飙升，从而引发全球为寻找替代方案而付出巨大努力。1982年，Masato Sagawa和John Croat发现了首个铁基稀土磁体Nd-Fe-B。

2011年的稀土危机[图5（b）]中，中国市场因管理不善导致稀土金属价格大幅上涨，而当时中国已成为稀土的主要供应来源。按当前价格计算，钕(Nd)和镝(Dy)的价格分别高达550美元·kg⁻¹和3350美元·kg⁻¹。这场危机损害了未来重稀土金属镝和铽的供应信誉，它们按重量占当时用于电动汽车高温级别的Nd-Fe-B的5%。镝与钕比值约为0.16，与自然丰度比相当。但是，与没有重稀土金属的磁体相比，使用这些金属使原材料成本翻了一番。这种情况是不可持续的，研究团队对开发贫或无重稀土磁体[9,10]的迅速反应可确保永磁牵引电动汽车的未来。

2018年，钕价格稳定在70美元·kg⁻¹，镝价格稳定在280美元·kg⁻¹。钴的价格目前为70美元·kg⁻¹，但仍在波动中，在过去10年中一直在20~110美元·kg⁻¹之间波动，且在2008年和2018年均出现峰值。

现在，每年生产的 1.4×10^5 t稀土磁体占磁体市场价值的一半以上（图6）。其余几乎全是六方晶系的铁氧体，其每年产量约为 1×10^6 t，可用于众多日常应用。它们比稀土磁体便宜一个数量级。但是，BaFe₁₂O₁₉或SrFe₁₂O₁₉的 $(BH)_{\max}$ 仅为48 kJ·m⁻³。稀土和铁氧体磁体各占每年新磁体所储存的8 GJ能量的一半左右。

另一个刺激因素是技术应用所需的特殊规格要求。便携式计算机的发展需要配备低规格的硬盘驱动器。1989年，第一台Macintosh便携式计算机出现，它的质量为7 kg，厚10 cm，有一个40 MB的硬盘。现在，用于笔记本电脑的TB硬盘驱动器的厚度为7 mm。音圈电机的可用空间非常有限，这刺激了具有更大矫顽力和磁能积的Nd-Fe-B磁体的发展。类似地，电动车牵引电机的发展需要提升工作温度范围至200 °C，因此需要开发扩大工作温度范围的Nd-Fe-B磁体。根据矿产中稀土元素的丰度进行稀土金属的平衡利用是一种好的研究领域，在这个科学领域中，经济因素会对技术进步产生至关重要的影响。

2. 材料

2.1. 硬磁、半硬磁和软磁材料

永磁体系列包括无论形状如何都能几乎无限期地保持大的剩余磁化强度的材料，以及那些需要通过适当的磁体形状降低退磁场来保持大的剩磁的材料。后一类典型的例子是铝镍钴合金，它像以前的条形和马蹄形磁铁一样，需要有一个特殊的形状，以减少退磁场，使其小于其矫顽力磁场，从而使得磁体保持一个接近饱和的磁化值。负载线很陡峭，其斜率为 $\mu_0(1-1/N)$ ，进而导致磁

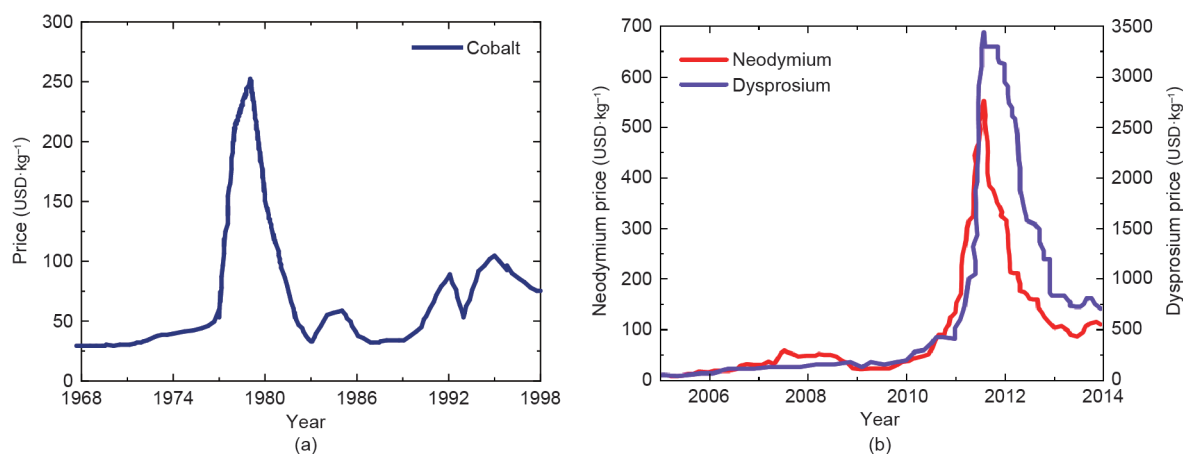


图5. 材料供应危机已经影响了稀土永磁体的发展。(a) 1968—1998年钴的价格；(b) 2005—2014年钕和镝的价格。

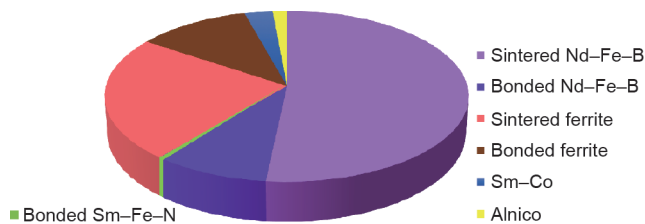


图6. 各种类型永磁体的市场份额。

体的磁能积远低于理论最大值 $1/4\mu_0M_s^2$ 。磁铁必须由一种硬磁性材料制成，可以制成任何想要的形状，这种材料能表现出超过一半磁化强度的矫顽力，最好超过磁化强度本身。材料的矫顽力是一种非本征磁性能。不同于居里温度 T_c 、饱和磁化强度 M_s 和本征各向异性 K_u （通常是磁晶各向异性的来源）等内禀特性，矫顽力依赖于微结构，可保持磁体磁化后的亚稳态。自然最低能态是一个无净磁场、无明显杂散场的多畴态，对永磁体的应用是无效的。20世纪磁铁发展的主要任务是提高矫顽力。随着20世纪60年代第一个Sm-Co磁体的发现和80年代早期基于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的稀土磁铁的发现，一系列磁能积不断改善的材料技术发展达到顶峰。但是仍然没有简单的途径来获得矫顽力；每一种新材料都必须经过数十年的实践优化过程。各向异性场 $H_a = 2K_u/(\mu_0M_s)$ 是一个内禀属性，对应于单畴Stoner-Wohlfarth颗粒的反转场，起到物理上限的作用[6]。要使矫顽力达到 H_a 的20% ~ 30%，通常需要多年的努力。材料的硬磁性参数 κ 是对这种努力可行性的经验指导。 κ 被定义为各向异性与静磁能之比，如下：

$$\kappa = \left(\frac{K_u}{\mu_0M_s^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

一种可以发展成不受形状约束的永磁体的硬磁性材料有如下定义：

$$\kappa > 1 \quad (5)$$

最先突破形状限制的材料是 L_{10} 复合物CoPt [11,12] 和六角晶系铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [13]。后来，人们发现稀土元素是磁晶各向异性的良好来源，当今所有的高性能永磁体都是由稀土-过渡金属间化合物（rare earth transition metal, RE-TM），如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [14-16]、 $\text{Sm}_2\text{-Co}_{17}$ [17] 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [18,19] 制成的。

值得注意的是，式（5）是良好永磁体的必要不充分条件。某些材料可以轻松满足这一标准，如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，

因为它们只有 M_s 值极小的弱铁磁性。虽然矫顽力的提高可能很容易，但这些材料只产生一个 M_s 值很小的杂散场，不能作为永磁体。标准 $\kappa > 1$ 必须结合一个有效的 M_s 值，比如设置为 $\mu_0M_s > 0.4 \text{ T}$ 。

当磁晶各向异性不足以满足 $\kappa > 1$ 的标准时，如上所述，铁磁材料仍然有可能变成磁能积较小的磁体。半硬磁材料被定义为 $1 > \kappa > 0.1$ 。对于 $\kappa \geq 0.5$ 的材料可作为永磁体。在这里，铝镍钴合金是一类特别有趣的材料。这些Al、Ni、Co和Fe的合金，以及其他添加物，其纳米结构为嵌入在非磁性铝镍基体中的针状铁磁性Fe-Co纳米晶。Fe-Co是立方结构的，没有单轴磁晶各向异性。合适的纳米结构是通过复杂的热处理（包括亚稳相分解）来实现的。这些材料中单轴各向异性的起源可以用内在形状各向异性来描述。长形的铁磁性纳米晶的退磁因子设定为 N_n 。由于这种形状使得磁体表现出单轴各向异性[6]遵循式（1），其中各项异性常数满足式（6）。

$$K_u = \frac{1}{4}\mu_0M_s^2(1 - 3N_n) \quad (6)$$

将最大可能值 $1/4\mu_0M_s^2$ 代入式（4），令 $\kappa = 0.5$ ，明显不满足式（5）的标准。事实上，Fe-Co合金只占磁体体积的一小部分 ($f \approx 0.7$)，它提供了一个略好的结果 $\kappa = 0.7$ ；然而，对此占比假设 N_n 为0是不现实的。

如前所述，有限矫顽力的铁磁体可以被塑造成如条形和马蹄形的宏观形状，从而利用整体形状的各向异性保持其磁化强度。这通常是用 $\kappa < 1$ 的半硬磁材料达成的。钴、铝镍钴合金、 $\text{L}_{10}\text{-FeNi}$ 和 $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 都属于这一类。然后，磁能积被限制在 $(BH)_{\max}$ 的10%左右。图7包含了许多硬磁材料和半硬磁材料。第三类磁性材料包括 $\kappa < 0.1$ 的软磁材料。它们表现出极小的甚至零矫顽力，我们在这里不讨论。

2.2. 薄膜、粉末和复合材料

文献中经常报道薄膜或粉末样品的磁能积。但是，应该谨慎对待这些报告。关于粉末，对退磁因子进行近似校正，如 $N_{\text{eff}} = 1/3 + f(N' - 1/3)$ ，其中， N' 为整体样品的形状退磁因子。将测量到的 B 除以 f ，以使用材料的全密度“修正” $B(H)$ 曲线（例如， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的材料密度为 $7760 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ），然后以标准方式推导出 $(BH)_{\max}$ 。第2.3节比较了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的粉末磁能积数据与该材料制成的黏结磁体的数据，前者由于在达到必要的烧结温度之前进行了分解，因此无法有效烧结。磁铁的磁能积是更有

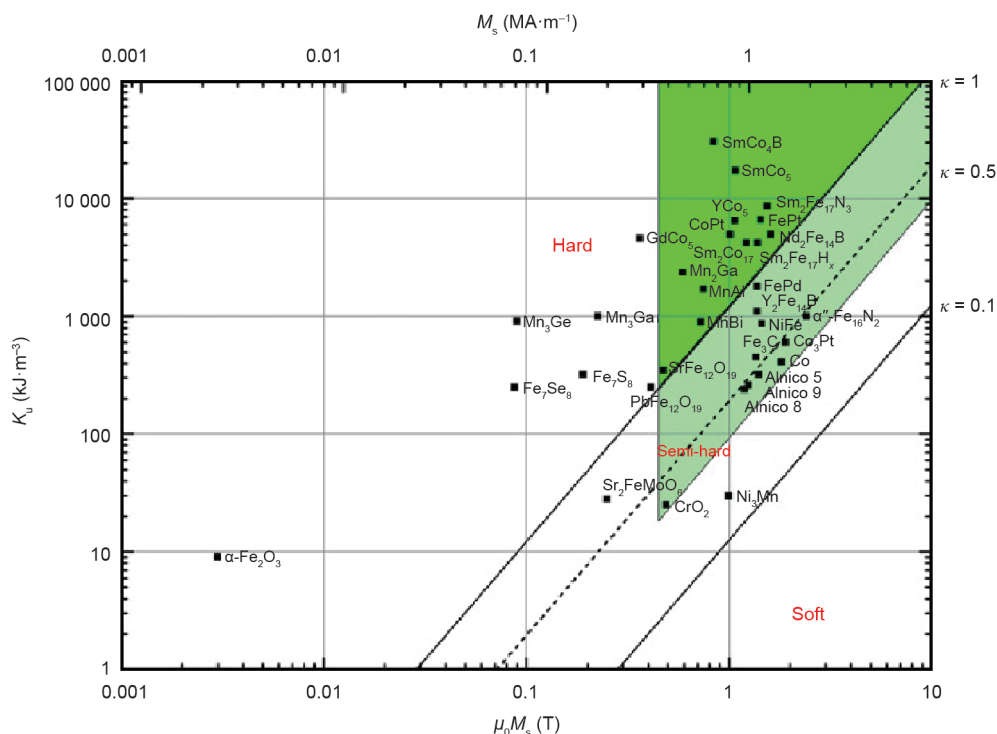


图7. 对于许多具有单轴各向异性的磁性材料，各向异性 K_u 相对于极化 $\mu_0 M_s$ 的函数关系图。铝镍钴的各向异性是其固有的形状各向异性。实线和虚线对应 $\kappa=1$ 、0.5和0.1。亮绿色区域的硬磁材料可以用来制造任何形状的有效磁体。浅绿色区域的半硬磁材料可用于制造磁能积受形状限制的取向磁体。经Elsevier B.V., © 2015许可，转载自参考文献[2]。

意义的数据，因为它们显示了在应用中可以期望什么，粉末的价值被乐观地误导了。

有时被认为“薄膜永磁体”的磁能积更令人困惑[20]。这个术语实际上自相矛盾，因为一个均匀磁化的薄膜除了在薄膜的边缘外，无论磁化方向如何，都不会在周围空间产生磁场[2]。不管 $M-H$ 曲线有多宽或多方，其磁能积实际为0 [3]。这并不意味着像Fe-Pt这样的硬磁性材料薄膜不能很好地用于磁记录，特别是当它们被垂直于平面磁化时。然而，在这种情况下，它们不是均匀磁化的；相反，它们被制成与薄膜厚度相当的尺寸区域。这些区域在周围空间形成杂散场，其空间距离与区域的大小相当，然后可以由靠近薄膜表面的读头读取。一个有用的永磁体在三个正交方向上的尺寸总是大致相等的。然而，对于均匀磁化的薄膜来说，情况就不一样了。

永磁体是巧妙设计的多相的混合物，目的是在具有良好的内禀磁性 T_C 、 M_s 和 K_u 的主要成分基础上，形成矫顽力。一种研究多年的有趣的方法是制备高磁矩软磁相与高各向异性的硬磁相交换耦合的两相纳米复合材料[21]。这些交换耦合磁体[22]应该能够综合这两种组分的磁化强度和各向异性[8]；然而，为了对创记录的磁

能积产生影响，硬磁相必须以晶体学的方式排列。软磁在硬磁中的几何结构比硬磁在软磁中的更好[3]，特别是软磁圆柱体在硬磁基体中的结构[23]。该方法的关键是数值 $(A/K_u)^{1/2}$ ，它与硬磁相的畴壁宽度成比例。最大的挑战仍然是找到一种设计大块纳米复合材料的方法，其中将取向的硬磁区分开的软磁区厚度不超过10 nm。薄膜可能有助于证明这一原理[24–27]，但有用的永磁材料是块状功能材料。Li等[28]最近的一份报告可能会带来一些希望。

另一种方法是利用取向的半硬磁材料复合物的形状各向异性。使用多元醇钴纳米线化学生长和取向方法已经获得了最好的结果 [29,30]。钴是一种 $(BH)_{\max} = 500 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\kappa = 0.45$ 的半硬磁材料，因此需要大量的形状各向异性使它变成一个永磁体。取向的纳米线的磁能积外推到100%密度是 $350 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ [29]。据报道，含有54%（体积分数）排列良好且具有方形磁滞回线的22 nm Co纳米棒的复合材料具有令人鼓舞的 $165 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的磁能积。在180 °C的温压下，不使用黏结剂可以得到致密的、取向的纳米线阵列，但磁能积较低（ $65 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ）[31]。磁化反转在这些排列好的纳米线组件上是一致的[32]，这作为气隙磁场有明显的潜力。一个限制是六方钴在

422 °C 以上的热不稳定性, 在这种条件下它转变为面心立方结构并失去其单轴磁晶各向异性。一个更实际的问题是现在Co的成本与Nd的成本相当。

2.3. Sm-Fe-N 磁体

随着 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的发现, 人们在寻找更好的铁基稀土磁体时发现了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [18,19], 这种氮化物似乎提供了优越的磁性能(居里温度 T_c 和单轴各向异性 K_u)或类似的磁性能(自发磁化强度 M_s)。但缺点是它不稳定。与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 不同, 当硼引入融化时, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 在高温下是稳定的, 钐铁的氮化物是一种低温相, 是以Sm-Fe前驱体为原料, 在450 °C左右用氮气(N_2)或氨气(NH_3) [34]对 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [18]或 TbCu_7 [33]结构进行气相间隙改性制备而成。氮占据了Sm周围的3个间隙位置[35], 如图8所示。氮在钐上产生了强烈的负电场梯度, 对磁晶各向异性中 K_1 项有较大的贡献。令人遗憾的是, 当这种氮化物被加热到600 °C左右时就会分解, 使得Sm-Fe-N不可能进行高温烧结。试图通过爆炸或冲击压缩[36–38], 或通过等离子放电或电流烧结[39–42]来绕过这一限制的努力只取得了有限的成功。

金属黏结是形成块状磁体的早期方法[43]。研究发现, 锌是最好的黏合剂, 因为它在420 °C时会熔化, 并与游离铁反应形成非磁性的 Zn_7Fe_3 相。最近的工作已经产生了具有高矫顽力($2.7 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$)但磁能积适中的致密的锌黏结Sm-Fe-N磁体[44]。锌涂覆[45]提高了树脂结合磁体的粉末矫顽力。一种在495 °C下熔化, 并保留

了Sm-Fe-N粉末的矫顽力的新共晶Sm-Fe-Cu-Al目前正处于研究中[46], 以实现致密取向烧结磁体为目标。如图9所示, 迄今为止所生产的取向聚合物结合磁体中, 没有一种磁体的磁能积超过 $200 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 这个值大约只有粉末的一半。通过减小颗粒尺寸[44,45,47]来限制成核中心的影响, 并通过改善表面质量, 粉末的磁性能得到了提高[48]。

快淬Sm-Fe合金薄带早在1991年就已经被氮化成硬磁Sm-Fe-N粉末[49]。人们发现当转速低于 $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 产生的粉末为 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 结构, 而当转速高于 $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 产生的粉末为无序 TbCu_7 结构, 其成分近似为 SmFe_9 [图8 (b)]。这一工艺是由日本Daido钢铁公司研发的, 该公司将亚硝基淬火粉末商业化, 该产品可与麦格昆磁(Magnequench)研发的材料相媲美, 用于各向同性黏结磁体, 同时具有优异的耐腐蚀性。一项新的研究表明, 快淬材料的剩磁是其饱和磁化强度的64% [50], 这一效应归因于Sm-Fe-N晶体的纳米尺寸(平均15 nm)。因此, 全致密高压粉末的磁能积为 $164 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 显著大于各向同性材料预期的 $(BH)_{\text{max}} = 475 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的四分之一。

最后一点讨论 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的各向异性。文献中, 各向异性常数 K_1 的测量基于大横向场或脉冲场, 目的是确定14 T下磁化时间导数的奇点[4,33,50]。然而, Iriyama等[19]已经在26 T的横向场中对数据进行了拟合(26 T并不能使粉末充分饱和), 得到 K_1 和 K_2 的表达式, 其中, $K_1 = 6.6 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, $K_2 = 3.3 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。他们推导出一个各向异性场 $\mu_0 H_a = (2 K_1 + 4 K_2) / M_s = 22 \text{ T}$, 比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 各向异

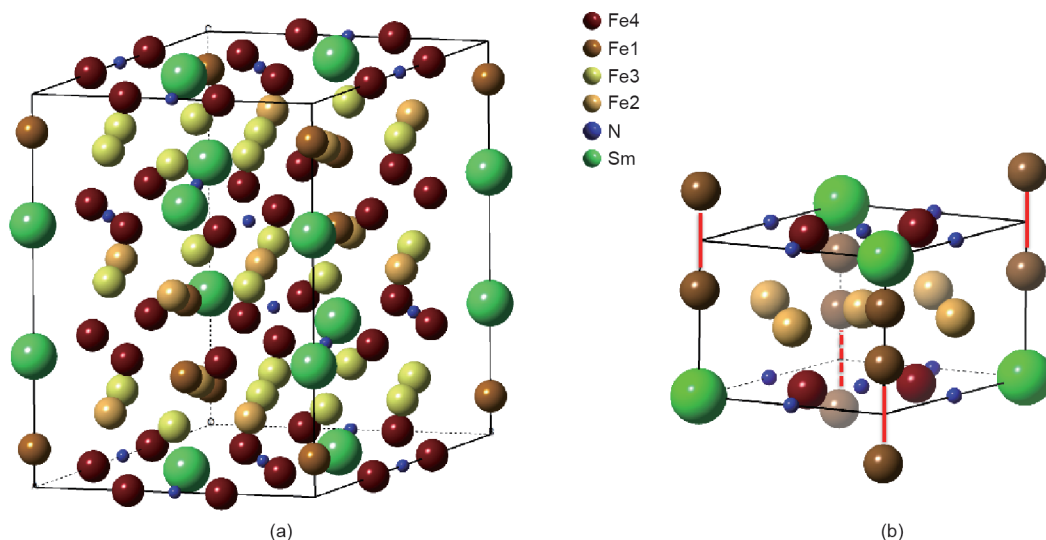


图8. 钐铁氮的菱方 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (a)和六方 TbCu_7 (b)结构。前者是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的化学计量结构, 而后者没有精确定义的组成。沿着垂直细胞边缘的Sm和Fe位点被部分占用, 这样没有两个紧密间隔的相邻位点同时被占用。一个钐原子可以被一对哑铃状铁原子取代, 以红色或多或少随机连接。Fe1、Fe2、Fe3、Fe4是不同的铁原子位点。

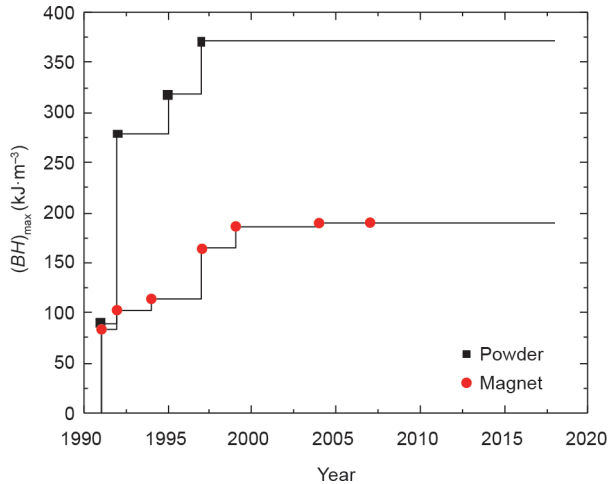


图9. Sm-Fe-N粉末和永磁体的磁能积随时间发展的进程。

性场大3倍。但是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 的矫顽力受形核控制，所以限制矫顽力的是形核场 $H_n = 2K_1/M_s$ [51]；这个值为11 T（仍然比 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的大），但没有最初认为的那样大。

Sm-Fe-N粉末现在被其他几家公司销售用于制备各向异性黏结磁体（如Sumitomo、Nichia、Magvalley）。尽管产量还不到Nd-Fe-B的1%，而且加工成本仍然很高，但其市场份额仍有增长的前景。虽然钆的含量比钕高4倍，但钆现在却比钕便宜（钆价格只有钕的1/4），因为它被认为是钕生产的副产品。更平衡地使用不同的稀土元素最终会提高钆的价格，但是现在，钆还是很划算的。

2.4. 1:12 及其他材料

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的一个缺点是其相对较低的 T_C （315 °C），这限制了其使用工作温度范围，并比Alnico具有更大的磁性温度系数。钴的替代可以改善 T_C ，但代价是会减弱过渡金属的净各向异性，而额外重稀土元素的加入又会降低磁化强度。目前最好的高温磁体是以钨扎控制型 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 成分为基础的。因此，无论是用于汽车和火车（160~200 °C）的电动汽车牵引电机，还是用于发电机、轴承和推进器（500 °C以下）等航空航天应用，寻找一种具有更良好的高温性能的铁基稀土永磁材料都是一个挑战。含氮或碳（不含硼）的间隙磁铁在600 °C左右容易分解[52]。

研究者早就发现1:12相在永磁体发展方面的潜力[53]。四方 ThMn_{12} 结构与 SmCo_5 （ CaCu_5 型）结构相关，它是用哑铃状过渡金属代替一半的稀土元素原子得到的，如图8和图10所示[54]。在1:12的结构中，在单元格的角上有一个稀土位置（2a）和3个过渡金属位置：

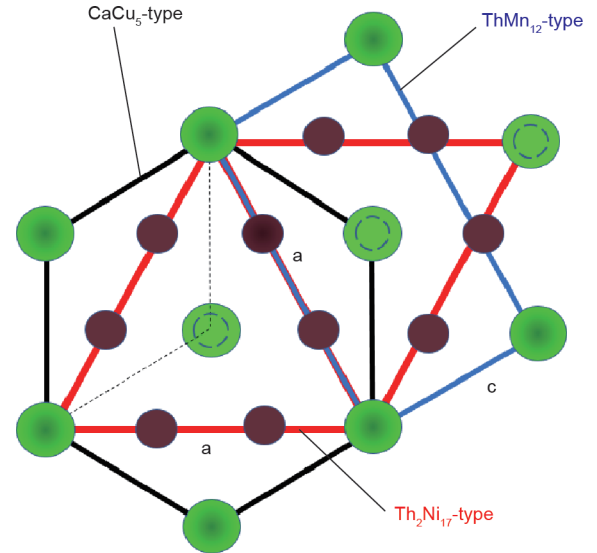


图10. CaCu_5 、 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 和 ThMn_{12} 结构的关系[54]。

8f、8i和8j。在两个稀土之间0、0、1/2处的2b间隙位置可以容纳一个小的间隙原子N或C。尽管 SmFe_{12} 化合物在薄膜中很有名，但它在块状中不稳定[53]。通常，一个大的过渡金属如钛（Ti）必须占据8i位置以维持结构稳定，如 $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ 。将该合金的内禀磁性与表2中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性进行比较。由于钛的存在，其磁化强度大大降低，但 T_C 较高。同时锆（Zr）替换Sm的位置，Co替换Fe的位置，得到的优化成分为 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ [55]，它能提供优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性能（表2）。所有1:12磁体的开发都面临一个挑战——找到一个合适的可以用于液相烧结的非磁性晶界相。

间隙位置可以用来在稀土元素位置创建一个强正电场梯度 A_2^0 [56]，这可以有效地用稀土元素，如具有负Stevens系数 θ_2 的Nd元素，来形成单轴各向异性。化合物 $\text{Nd}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})\text{N}$ [57]，类似于 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ，是一种用于取向黏结磁体的硬磁材料。

虽然薄膜还不能用作永磁体，但是它们可以帮助确定改善内禀磁性的必要替代元素。在合适的衬底上制备 NdFe_{12} 的外延薄膜，以确立Ti取代对磁化强度的影响，并随后进行氮化处理[58,59]。这些薄膜也表现出优于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的内禀磁性。 $\text{Sm}(\text{Fe}_{9.6}\text{Co}_{2.4})$ 薄膜的内禀性能更优秀， $T_C = 586$ °C， $\mu_0 M_s = 1.78$ T， $K_1 = 4.4$ MJ·m⁻³， $\kappa = 1.32$ ， $(BH)_{\text{max}} = 630$ kJ·m⁻³ [60]。其大块材料具有与Nd-Fe-B类似的内禀磁性，但 T_C 在500 °C左右[61]。在这种结构中，钆化合物需要间隙氮来给单轴各向异性提供稀土元素的作用。一种优化的成分为 $(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ [62]，但氮的稳定性可能是高温应用的

表2 部分永磁体相的内禀磁性

Compound	T_c (K)	$\mu_0 M_s$ (T)	K_1 ($\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	κ	$(BH)_{\text{max}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	588	1.61	4.3	1.54	516
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	749	1.54	8.6	2.13	472
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{11}\text{Ti}$	590	1.21	4.0	1.85	291
$\text{NdFe}_{11}\text{TiN}$	727	1.32	4.8	1.86	347
$\text{NdFe}_{12}\text{Na}$	820	1.66	5.3	1.55	548
$(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$	800	1.63	5.9	1.67	529
$(\text{Nd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}_{0.5}$	> 730	1.68	4.0	1.33	561

K_1 is the leading term in the magnetocrystalline anisotropy and is distinct from K_u in Eq. (1), which includes a contribution from the magnetic dipole anisotropy.

^a Thin film.

一个限制因素。现在的挑战是开发一种可以利用各向异性场为10 T左右优势的微结构，以使这些磁体显示出足够的矫顽力，可以在200 °C下工作。

利用密度泛函理论对可能有用的磁性相进行高通量计算筛选，已经发展到可以探索数千种化合物的程度。除了1:12的结构，Körner等[63]已经筛选出1280种化合物，还有6:29、1:13、1:11这3种可能的稀土磁体结构类型。最近，一项关于 YNi_9In_2 的四方结构（包括可能的间质原子）的研究，产生了一系列可能值得关注的间隙Nd-Fe基化合物，如 $\text{Nd}(\text{Fe}_{10}\text{Co})\text{N}$ [64]。计算出的磁化强度和 T_c 似乎比单轴各向异性常数更可靠，单轴各向异性常数可能被放大多达4倍。对三元体系和四元体系稳定性的探究比较复杂，因为需要在适当的相图上研究二元或四元相混合物的稳定性，而这些相图不一定是化学计量线的混合物。通过计算筛选产生的最有趣的化合物的清单可以很容易地通过实验来确定这些化合物是否真的存在。基于薄膜库或反应坩埚和反应烧结方法的实验探索[65]，以及知识直觉，是重要的补充方法。

在寻找可行的新型永磁体的过程中，价格实惠的材料和有用的内禀磁性是第一和第二基础。第三个也是可能最难达到的基础，是合金微观结构的改善，它可以为亚稳态全磁化状态提供有用的矫顽力（磁化强度越高磁化越困难）。最后，还要提出可行的工业生产路线的竞争。这一切都需要时间、毅力和决心；在永磁磁学中，没有“本垒打”。

3. 加工

3.1. Nd-Fe-B 磁体与稀土含量

Nd-Fe-B磁体一直处于不断优化的趋势，尤其是通过减少或消除重稀土添加物，该趋势在最近的稀土危机之前就已开始，而且一直在加速发展[9,10]。这种材料

现在在全球磁体市场占据主导地位（图6）。

一种应对措施是调整材料以使其更适合应用。重稀土金属通过自旋-轨道相互作用来增加单轴各向异性。反磁化成核作用往往主要发生在硬磁晶粒的表面不规则处，因此一种解决方法是通过晶界扩散过程，用昂贵的镝或铽使易退磁的表面和界面硬化[66]。否则，当电子驱动器中特定部分的磁体受到强大的第二象限反冲场时，就只能通过掺杂镝或铽来提交那部分的矫顽力。在另一层面上，通过适当的磁路设计，可以实现时变永磁体或者可切换永磁体。

近年来，通过对工艺参数的精密控制，特别是磨粉和将用于制造Nd-Fe-B磁体的粉末的粒径降低到1 μm 范围，已经降低了对重稀土金属的需求。甚至可以用镧和铈的晶格匹配混合物来代替一部分钕以节省其用量[67,68]，这两种元素都更加便宜，储量也更丰富。

为缩小Nd₂Fe₁₄B（最大磁能积为515 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ）和BaFe₁₂O₁₉（最大磁能积为45 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ）之间的巨大差距而探索新的高性能无稀土磁性材料的尝试一直不太成功[69]。如图6所示，六方晶铁氧体产量巨大，约为 $1\times 10^6 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ，它与稀土磁体共享市场份额。倘若能找到一种满足严格性价比标准的材料，即每焦耳磁能的成本不超过1美元，那么就有机会有用一种新的“间隙磁铁”来填补这一空白。现已提出的许多化合物都含有其他昂贵的元素，如铋（Bi）、镓（Ga）或钇（Y）[70]。而其他化合物的各向异性不足[2]（图7）。

3.2. 增材制造

近几年材料工程学的最大创新是3D打印技术（即增材制造），如今这种技术被广泛应用于一次性产品，或者具有简单或复杂形状的小批量物体的原型设计与制造。在计算机控制下，打印机利用聚合或金属原料，建立一个由二维层级依次沉积和固结而成的形状。这些层

级可由光固或热固聚合物、含有陶瓷或金属粉末的聚合物、通过激光熔化或烧结作用熔合的金属粉末制成。生产黏结磁体的方法包括黏接剂喷射法，每一层磁粉都覆有一层液体热固性黏结剂，然后在烘箱中固化打印体。熔融挤出法通常用预混磁粉和高分子黏结剂制成的细丝为原料，使之熔化并从移动头中挤出以建立层级。一种变体将复合材料球团用于大面积增材制造。该聚合物通常是聚酰胺（尼龙），其也用于注射成型，通过气体雾化生产的直径约45 μm 球状Nd-Fe-B粉末具有良好的流动性。还有其他方法基于直接激光、电子束熔融或强制性磁粉层的烧结。

对于永磁的主要应用是制造Nd-Fe-B粉末的聚合物黏结复合材料。由于各向同性黏结磁体非常弱，磁能积约为5 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ，故未使用六方晶系铁氧体。成形件随后以常规的方法磁化。表3 [71–81]总结了关于Nd-Fe-B的一些试验结果。

这项工作还处于早期阶段，有关稀土磁体的第一份研究报告可以追溯到2016年。大多数成果是关于各向同性的黏结磁体的，正如在引言中所讨论的那样，这不是一个有效利用昂贵的稀土材料的方法。其磁能积不超过58 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ，相比之下，表1中引用的关于 $f=0.7$ 的各向同性黏结磁体的这一数值为63 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。迄今为止，通过激光熔化Nd-Fe-B粉末生产的致密磁体，其所得数值也不甚理想。关键是要找到一种方法，将粉末取向步骤引入增材制造过程。

这种方法的优点是可以在聚合物黏结磁体中产生形状或密度的梯度变化，该磁体被设计用来生成理想的杂散场 [72,76]，尽管产生的磁场的量级很小，约为50 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ，但是可以在磁体内部创建复杂的通道用于冷

却或其他流体的流动。

然而，当前的一个巨大的挑战是设计出一种形状，这种形状不能通过传统的压制或注塑成型来制造，它具有独特的、潜在有用的磁性功能。接下来，必须设计合适的磁化过程，以提供必要的三维磁化模式。这可以作为单独的一步，也可以应用在原位磁场中，利用脉冲微线圈，使磁粉以统一方向或局部可变方向取向磁化。一定程度上，标准3D打印机需要定制化处理，以适应磁场发生器，并移除打印头附近的所有铁磁材料。将原位磁场与稀土磁粉的激光烧结结合的要求甚至更加苛刻。

除了表3中列出的论文之外，研究者还发表了对当前技术状态的简要评论[82,83]，以及关于Sm-Co [84]、Mn-Al-C [85]和Alnico 8 [86]增材制造的一些信息。

3.3. 高温磁体调节

永磁体本质上是亚稳态结构，它具有多畴基态，几乎不产生杂散场。加热会加剧热不稳定性，磁体在加热过程中会发生多种磁通损失[87]。首先是可逆损失，在回到室温时能够完全恢复。这体现了材料固有的热力学行为，是无法避免的。由于 M_r 和 K_1 的温度依赖性，剩磁和矫顽力随温度升高自然下降。接下来是与高温下完全磁化的亚稳态畴结构变化相关的不可逆损失。这些问题可以通过在室温下对材料进行重新磁化来解决。最后，由于共存相的化学成分或微观结构的变化，会产生不可弥补的损失。氧化或稀土挥发的影响属于最后一类。

高温使用磁体的供应商通常会将磁体温度调至高于使用温度范围约50 K，以计算出不可逆损失，从而避免磁体性能进一步下降。实用稀土磁体大多是长方形或圆

表3 增材制造技术生产的稀土永磁材料

Material	Loading/binder	Method	$\mu_0 M_r$ (T)	H_c ($\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)	$(BH)_{\max}$ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$)	Ref.
Nd-Fe-B	45%/–	Binder jetting	0.32	740	20	[71]
Nd-Fe-B	38%/polyamide	Melt extrusion	0.31	740	–	[72]
Nd-Fe-B	65%/polyamide	Melt extrusion	0.51	688	44	[73]
Nd-Fe-B	40%/epoxy	Inkjet writing	0.30	1000	–	[74]
Nd-Fe-B	43%/diethylene glycol/eutectic	Binder jetting	0.31	1345	–	[75]
Nd-Fe-B	47%/polyamide	Melt extrusion	0.31	745	15	[76]
Nd-Fe-B	83%	Laser melting	0.50			[77]
Nd-Fe-B	92%	Laser melting	0.59	695	45	[78]
Nd-Fe-B	41%/polyamide	Polymer laser melting	0.32	760	15	[79]
Nd-Fe-B	70%/polyamide	Melt extrusion	0.58	708	58	[80]
Nd-Fe-B	60%/methacrylate	Photo-polymerization	0.38	760	22	[81]

M_r : remanent magnetization; H_c : coercivity.

柱形的，有效退磁因子可由 $1/(2n + 1)$ 和 $1/[4n/\pi^{1/2} + 1]$ 等公式给出，其中 n 为长宽比。以一个 $N_{\text{eff}} = 1/2$ 的圆柱体为例，如图2所示，可以看出，退磁场在极面和极角处显著增强了。这些区域特别容易退磁，对高温Sm-Co磁铁的打磨和抛光面的畴结构的观察结果可以证实这一点[88]（图11）。导致不可逆损失的磁损伤集中在这些有限区域。Xia等[88]随后证明，通过在高温条件下在磁体两端放置两块软铁，将磁极面移离Sm-Co磁体可以解决这个问题。这些程序可以整合成一个系统工程方法，用于优化稳定高温永磁驱动器。

4. 前景展望

稀土永磁材料的开发已进入成熟阶段，但仍有很大突破空间。通常情况下，现存技术（在本例中是Nd-Fe-B和Sm-Co磁性材料）有其内在优势，即更容易对一种已经建立并被广泛接受的技术做出最大限度的改进，而不必重新研究新技术。互补金属氧化物半导体（complementary metal-oxide semiconductor, CMOS）和硬盘记录就是很好的例子。

金属间化合物体系有良好的发展前景，其内禀磁性证实了为开发矫顽力的最优微观结构而进行艰苦探索的合理性，在持续不断的材料基因组学和其他结构类型的机器学习中，还可能出现更多这样的系统。然而，这种对大多数功能磁性材料的探索会不可避免地受到困难和不规律的时变材料成本的限制。将可用材料组合起来是一个优势，还有可能初步开发出以特殊应用为目的的新材料，在这之中它们表现出明显的优势，比如为了抗腐蚀而使用的快淬Sm-Fe-N。

多尺度模拟为矫顽力的产生和最优矫顽力与各向异性场之间仍然存在巨大差距的原因提供了一些物理解

释。与此同时，新的实验研究正在揭示纳米尺度的晶界相信息，在Nd-Fe-B的情况下，晶界相是铁磁性的。

在保持磁体性能的同时，减少或消除重稀土方面已经取得了很大进展。然而，在制造可行的无稀土间隙磁体方面进展甚微。取向钴纳米线复合材料的发展前景良好，但当每千克（或每立方米）的钕或钴价格相似时，经济优势就没有了。

交换弹性磁体和增材制造都对有效获得取向的硬磁相提出了挑战。任一方面的成功都将是一个突破性进展。在增加纳米级交换弹性合成物的磁能积方面已经有了令人鼓舞的进展[28]。

毫无疑问，随着电动汽车和机器人技术的发展，稀土磁体市场将继续扩大，稀土金属供需将达到平衡。预计高温磁体物理性质将成为焦点。另外，未来无疑会有更多的惊喜、成功和失望。愿永磁体杂散场中这小小的能量储备，无需不断补充供给，能够不断激发我们的好奇心与创造力！

Acknowledgements

This work was supported by Science Foundation Ireland as part of the ZEMS project (16/IA/4534). The following people assisted in the preparation of this manuscript: Yangkun He, Eleanor Mullen, Katarzyna Siewierka, and Jane O'Reilly.

References

- [1] Coey JMD. Permanent magnets. In: Webster JG, editor. Wiley encyclopedia of electrical and electronic engineering. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2014.
- [2] Skomski R, Coey JMD. Magnetic anisotropy—how much is enough for a permanent magnet? *Scr Mater* 2016;112:3–8.
- [3] Skomski R. Permanent magnets: history, current research, and outlook. In:

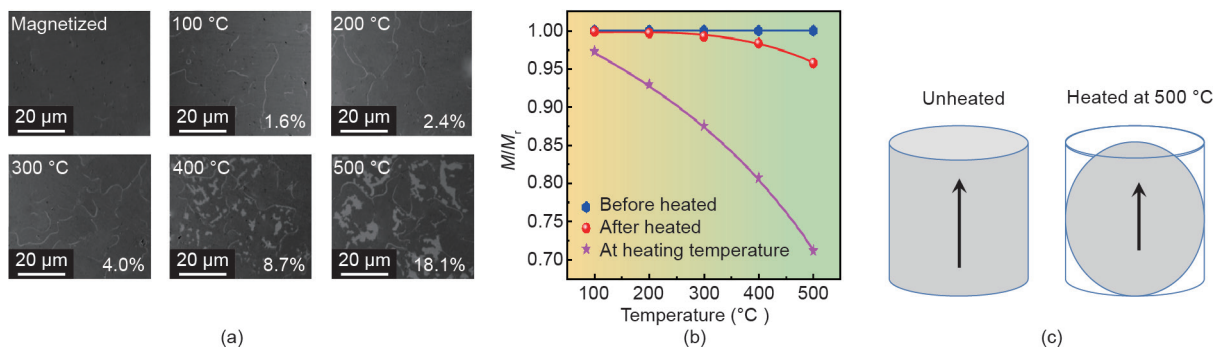


图11. (a) 不同温度下Sm₂Co₁₇磁体圆柱体上表面磁畴图像；(b) 右图中所示磁体加热至500 °C时的相对磁化强度；(c) 圆柱体的极面和边缘在一定程度上退磁，从而改变了磁体的有效形状。

- Zhukov A, editor. Novel functional magnetic materials. Cham: Springer International Publishing AG; 2016. p. 359–95.
- [4] Hono K, Sepehri-Amin H. Prospect for HRE-free high coercivity Nd–Fe–B permanent magnets. *Scr Mater* 2018;151:6–13. 154:277–283.
- [5] Hu B, Rao X, Wang Y. Rare earth permanent magnet materials. 2 volumes. Beijing: Metallurgical Industry Press; 2017. Chinese.
- [6] Coey JMD. Magnetism and magnetic materials. Cambridge: Cambridge University Press; 2010.
- [7] Brown WF. Micromagnetics. New York: Interscience Publishers, Inc.; 1963.
- [8] Coey JMD. Hard magnetic materials: a perspective. *IEEE Trans Magn* 2011;47(12):4671–81.
- [9] Skokov KP, Gutfleisch O. Heavy rare earth free, free rare earth and rare earth free magnets—vision and reality. *Scr Mater* 2018;154:289–94.
- [10] Mohapatra J, Liu JP. Rare-earth-free permanent magnets: the past and future. In: Bruck E, editor. Handbook of Magnetic Materials, 27. Amsterdam: Elsevier; 2018. p. 1–58.
- [11] Jellinghaus W. New alloys with high coercive force. *Z Tech Physik* 1936;17:33–6.
- [12] Klemmer T, Hoydick D, Okumura H, Zhang B, Soffa WA. Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L10 ordered FePd ferromagnets. *Scr Metall Mater* 1995;33(10–11):1793–805.
- [13] Kooy C, Enz U. Experimental and theoretical study of the domain configuration in thin layers of BaFe₁₂O₁₉. *Philips Res Repts* 1960;15:7–29.
- [14] Sagawa M, Fujimura S, Yamamoto H, Matsuura Y, Hiraga K. Permanent magnet materials based on the rare earth–iron–boron tetragonal compounds. *IEEE Trans Magn* 1984;20(5):1584–9.
- [15] Sagawa M, Hirosawa S, Yamamoto H, Fujimura S, Matsuura Y. Nd–Fe–B permanent magnet materials. *Jpn J Appl Phys* 1987;26(6):785–800.
- [16] Herbst JF. R2Fe14B materials: intrinsic properties and technological aspects. *Rev Mod Phys* 1991;63(4):819–98.
- [17] Kumar K. RETM₅ and RE₂TM₁₇ permanent magnets development. *J Appl Phys* 1988;63(6):R13–57.
- [18] Coey JMD, Sun H. Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia. *J Magn Magn Mater* 1990;87(3):L251–4.
- [19] Iriyama T, Kobayashi K, Imaoka N, Fukuda T, Kato H, Nakagawa Y. Effect of nitrogen content on magnetic properties of Sm₂Fe₁₇N_x (0 < x < 6). *IEEE Trans Magn* 1992;28(5):2326–31.
- [20] Kalache A, Markou A, Selle S, Höche T, Sahoo R, Fecher GH, et al. Heteroepitaxial growth of tetragonal Mn_{2-7-x}Fe_xGa₁₋₃ (0 ≤ x ≤ 1.2) Heusler films with perpendicular magnetic anisotropy. *APL Mater* 2017;5(9):096102.
- [21] Skomski R, Coey JMD. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets. *Phys Rev B Condens Matter* 1993;48(21):15812–6.
- [22] Kneller EF, Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets. *IEEE Trans Magn* 1991;27(4):3588–660.
- [23] Jiang JS, Bader SD. Rational design of the exchange-spring permanent magnet. *J Phys Condens Matter* 2014;26(6):064214.
- [24] Coey JMD, O'Donnell K, Qinian Q, Touchais E, Jack KH. The magnetization of α'-Fe₁₆N₂. *J Phys Condens Matter* 1994;6(4):L23–8.
- [25] Dobosz I, Gumowska W, Czapkiewicz M. Structure and magnetic properties of Co nanowires electrodeposited into the pores of anodic alumina membranes. *J Solid State Electrochem* 2014;18(11):2963–72.
- [26] Dumestre F, Chaudret B, Amiens C, Fromen MC, Casanove MJ, Renaud P, et al. Shape control of thermodynamically stable cobalt nanorods through organometallic chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* 2002;41(22):4286–9.
- [27] Harris VG, Chen Y, Yang A, Yoon S, Chen Z, Geiler AL, et al. High coercivity cobalt carbide nanoparticles processed via polyol reaction: a new permanent magnet material. *J Phys D Appl Phys* 2010;43(16):165003.
- [28] Li X, Lou L, Song W, Huang G, Hou F, Zhang Q, et al. Novel bimorphological anisotropic bulk nanocomposite materials with high energy products. *Adv Mater* 2017;29(16):1606430.
- [29] Gandha K, Elkins K, Poudyal N, Liu X, Liu JP. High energy product developed from cobalt nanowires. *Sci Rep* 2014;4(1):5345.
- [30] Anagnostopoulou E, Grindi B, Lacroix LM, Ott F, Panagiotopoulos I, Viau G. Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets. *Nanoscale* 2016;8(7):4020–9.
- [31] Ener S, Anagnostopoulou E, Dirba I, Lacroix LM, Ott F, Blon T, et al. Consolidation of cobalt nanorods: a new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets. *Acta Mater* 2018;145:290–7.
- [32] Gandha K, Mohapatra J, Liu JP. Coherent magnetization reversal and high magnetic coercivity in Co nanowire assemblies. *J Magn Magn Mater* 2017;438:41–5.
- [33] Katter M, Wecker J, Schultz L, Grössinger R. Magnetocrystalline anisotropy of Sm₂Fe₁₇N_x. *J Magn Magn Mater* 1990;92(1):L14–8.
- [34] Skomski R. Interstitial modification. In: Coey JMD, editor. Rare-earth iron permanent magnets. Oxford: Clarendon Press; 1996. p. 178–217.
- [35] Miraglia S, Soubeyroux JL, Kolbeck C, Isnard O, Fruchart D, Guillot M. Structural and magnetic properties of ternary nitrides R₂Fe₁₇N_x (R = Nd, Sm). *J Less Common Met* 1991;171(1):51–61.
- [36] Chiba A, Hokamoto K, Sugimoto S, Kozuka T, Mori A, Kakimoto E. Explosive consolidation of Sm–Fe–N and Sm–Fe–N/(Ni, Co) magnetic powders. *J Magn Magn Mater* 2007;310(2):e881–3.
- [37] Hu BP, Rao XL, Xu JM, Liu GC, Wang YZ, Dong XL, et al. Magnetic properties of sintered Sm₂Fe₁₇N_y magnets. *J Appl Phys* 1993;74(1):489–94.
- [38] Chiba A, Ooyabu K, Morizono Y, Maeda T, Sugimoto S, Kozuka T, et al. Shock consolidation of Sm–Fe–N magnetic powders and magnetic properties. *Mater Sci Forum* 2004;449–452:1037–40.
- [39] Zhang DT, Yue M, Zhang JX. Study on bulk Sm₂Fe₁₇N_x sintered magnets prepared by spark plasma sintering. *Powder Metall* 2007;50(3):215–8.
- [40] Saito T. Consolidation of Sm5Fe17 powder by spark plasma sintering method. *Mater Sci Eng B* 2008;150(1):38–42.
- [41] Saito T. Magnetic properties of Sm–Fe–N anisotropic magnets produced by magnetic-field-assisted spark plasma sintering. *Mater Sci Eng B* 2010;167(2):75–9.
- [42] Saito T, Deguchi T, Yamamoto H. Magnetic properties of Sm–Fe–N bulk magnets produced from Cu-plated Sm–Fe–N powder. *AIP Adv* 2017;7(5):056204.
- [43] Otani Y, Moukarika A, Sun H, Coey JMD, Devlin E, Harris IR. Metal bonded Sm₂Fe₁₇N₃₋₆ magnets. *J Appl Phys* 1991;69(9):6735–7.
- [44] Matsuura M, Shiraiwa T, Tezuka N, Sugimoto S, Shoji T, Sakuma N, et al. High coercive Zn-bonded Sm–Fe–N magnets prepared using fine Zn particles with low oxygen content. *J Magn Magn Mater* 2018;452:243–8.
- [45] Noguchi K, Machida K, Yamamoto H, Nishimura M, Adachi G. High-performance resin-bonded magnets produced from zinc metal-coated Sm₂(Fe_{0.9}Co_{0.1})₁₇N_x fine powders. *Appl Phys Lett* 1999;75(11):1601–3.
- [46] Otagawa K, Takagi K, Asahi T. Consolidation of Sm₂Fe₁₇N₃ magnets with Sm-based eutectic alloy binder. *J Alloys Compd* 2018;746:19–26.
- [47] Kobayashi K, Skomski R, Coey JMD. Dependence of coercivity on particle size in Sm₂Fe₁₇N₃ powders. *J Alloys Compd* 1995;222(1–2):1–7.
- [48] Ishikawa T, Yokosawa K, Watanabe K, Ohmori K. Modified process for high-performance anisotropic Sm₂Fe₁₇N₃ magnet powder. *J Phys Conf Ser* 2011;266(1):012033.
- [49] Katter M, Wecker J, Schultz L. Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm–Fe–N. *J Appl Phys* 1991;70(6):3188–96.
- [50] Coey JMD, Stamenov P, Porter SB, Venkatesan M, Zhang R, Iriyama T. Sm–Fe–N revisited; remanence enhancement in melt-spun Nitroquench material. *J Magn Magn Mater* 2019;480:186–92.
- [51] Brown WF. Virtues and weaknesses of the domain concept. *Rev Mod Phys* 1945;17(1):15–9.
- [52] Hono K. Rare earth permanent magnets with ultimate hard magnetic properties [abstract]. In: Proceedings of 2018 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG); 2018 Apr 23–27; Singapore. Piscataway: IEEE; 2018. p. 829.
- [53] Gabay AM, Hadjipanayis GC. Recent developments in RFe₁₂-type compounds for permanent magnets. *Scr Mater* 2018;154:284–8.
- [54] Hirosawa S, Nishino M, Miyashita S. Perspectives for high performance permanent magnets: applications, coercivity, and new materials. *Adv Nat Sci Nanosci Nanotechnol* 2017;8(1):013002.
- [55] Kuno T, Suzuki S, Urushibata K, Kobayashi K, Sakuma N, Yano M, et al. (Sm,Zr)(Fe,Co)_{10-11.5}Ti_{0.0-0.5} compounds as new permanent magnet materials. *AIP Adv* 2016;6(2):025221.
- [56] Coey JMD, Otani Y, Sun H, Hurley DPF. Magnetic properties of interstitial compounds Sm(Fe₁₁Ti)_{X_{1-x}} (X = N, C). *J Magn Soc Jpn* 1991;15(4):769–72.
- [57] Yang YC, Zhang X, Ge S, Pan Q, Kong L, Li H, et al. Magnetic and crystallographic properties of novel Fe-rich rare-earth nitrides of the type RTiFe₁₁N_x. *J Appl Phys* 1991;70(10):6001–5.
- [58] Hirayama Y, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. NdFe₁₂N_x hard-magnetic compound with high magnetization and anisotropy field. *Scr Mater* 2015;95:70–2.
- [59] Sato T, Ohsuna T, Yano M, Kato A, Kaneko Y. Permanent magnetic properties of NdFe₁₂N_x sputtered films epitaxially grown on V buffer layer. *J Appl Phys* 2017;122(5):053903.
- [60] Hirayama Y, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. Intrinsic hard magnetic properties of Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₂ compound with the ThMn₁₂ structure. *Scr Mater* 2017;138:62–5.
- [61] Tozman P, Sepehri-Amin H, Takahashi YK, Hirosawa S, Hono K. Intrinsic magnetic properties of Sm(Fe_{1-x}Co_x)₁₁Ti and Zr-substituted Sm_{1-y}Zr_y(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11.5}Ti_{0.5} compounds with ThMn₁₂ structure toward the development of permanent magnets. *Acta Mater* 2018;153:354–63.
- [62] Suzuki S, Kuno T, Urushibata K, Kobayashi K, Sakuma N, Washio K, et al. A (Nd, Zr)(Fe,Co)_{11.5}Ti_{0.5}N_x compound as a permanent magnet material. *AIP Adv* 2014;4(11):117131.
- [63] Körner W, Krugel G, Elsässer C. Theoretical screening of intermetallic ThMn₁₂-type phases for new hard-magnetic compounds with low rare earth content. *Sci Rep* 2016;6:24686.
- [64] Körner W, Krugel G, Urban DF, Elsässer C. Screening of rare-earth-lean intermetallic 1-11 and 1-11-X compounds of YNi₉In₂-type for hard-magnetic applications. *Scr Mater* 2018;154:295–9.
- [65] Goll D, Loeffler R, Hohs D, Schneider G. Reaction sintering as a highthroughput approach for magnetic materials development. *Acta Met* 2018;146:355–61.
- [66] Loewe K, Benke D, Kübel C, Lienig T, Skokov KP, Gutfleisch O. Grain boundary diffusion of different rare earth elements in Nd–Fe–B sintered magnets by experiment and FEM simulation. *Acta Mater* 2017;124:421–9.
- [67] Hussain M, Zhao LZ, Zhang C, Jiao DL, Zhong XC, Liu ZW. Composition-dependent magnetic properties of melt-spun La or/and Ce substituted nanocomposite NdFeB alloys. *Phys B* 2016;483:69–74.

- [68] Rao X, Niu E, Du F, Hu B. Effect of cerium on magnetic properties of sintered R-Fe-B permanent magnet. [abstract]. Proceedings of 2018 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG); 2018 Apr 23–27; Singapore, Singapore. Piscataway: IEEE; 2018.
- [69] Kuzmin MD, Skokov KP, Jian H, Radulov I, Gutfleisch O. Towards high-performance permanent magnets without rare earths. *J Phys Condens Matter* 2014;26(6):064205.
- [70] Coey JMD. Permanent magnets: plugging the gap. *Scr Mater* 2012;67 (6):524–9.
- [71] Paranthaman MP, Shafer CS, Elliott AM, Siddel DH, McGuire MA, Springfield RM, et al. Binder jetting: a novel NdFeB bonded magnet fabrication process. *JOM* 2016;68(7):1978–82.
- [72] Huber C, Abert C, Bruckner F, Groenefeld M, Muthsam O, Schuschnigg S, et al. 3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer. *Appl Phys Lett* 2016;109(16):162401.
- [73] Li L, Tirado A, Nlebedim IC, Rios O, Post B, Vlastimil K, et al. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets. *Sci Rep* 2016;6:36212.
- [74] Compton BG, Kemp JW, Novikov TV, Pack RC, Nlebedim CI, Duty CE, et al. Direct-write 3D printing of NdFeB bonded magnets. *Mater Manuf Process* 2018;33(1):109–13.
- [75] Li L, Tirado A, Conner BS, Chi MF, Elliott AM, Rios O, et al. A novel method combining additive manufacturing and alloy infiltration for NdFeB bonded magnet fabrication. *J Magn Magn Mater* 2017;438:163–7.
- [76] Huber C, Abert C, Bruckner F, Groenefeld M, Schuschnigg S, Teliban I, et al. 3D printing of polymer-bonded rare-earth magnets with a variable magnetic compound fraction for a predefined stray field. *Sci Rep* 2017;7(1):9419.
- [77] Kolb B, Huber F, Akbulut B, Donocik C, Urban N, Maurer D, et al. Laser beam melting of NdFeB for the production of rare-earth magnets. In: Proceedings of the 6th International Electric Drives Production Conference; 2016 Nov 30–Dec 1; Nuremberg, Germany. Piscataway: IEEE; 2016. p. 34–40.
- [78] Jaćimović J, Binda F, Herrmann LG, Greuter F, Genta J, Calvo M, et al. Net shape 3D printed NdFeB permanent magnet. *Adv Elec Mater* 2017;19(8):1700098.
- [79] Baldissera AB, Pavez P, Wendhausen PAP, Ahrens CH, Mascheroni JM. Additive manufacturing of bonded Nd-Fe-B—effect of process parameters on magnetic properties. *IEEE Trans Magn* 2017;53(11):7948722.
- [80] Li L, Jones K, Sales B, Pries JL, Nlebedim IC, Jin K, et al. Fabrication of highly dense isotropic Nd-Fe-B nylon bonded magnets via extrusion-based additive manufacturing. *Addit Manuf* 2018;21:495–500.
- [81] Shen A, Bailey CP, Ma AWK, Dardona S. UV-assisted direct write of polymerbonded magnets. *J Magn Magn Mater* 2018;462:220–5.
- [82] Li L, Post B, Kunc V, Elliott AM, Paranthaman MP. Additive manufacturing of near-net-shape bonded magnets: prospects and challenges. *Scr Mater* 2017;135:100–4.
- [83] Popov V, Koptuyug A, Radulov I, Maccari F, Muller G. Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets. *Proc Manuf* 2018;21:100–8.
- [84] Khazdozian HA, Manzano JS, Gandha K, Slowing II, Nlebedim IC. Recycled Sm-Co bondedmagnet filaments for 3D printing of magnets. *AIPAdv* 2018;8(5):056722.
- [85] Palmero EM, Rial J, de Vicente J, Camarero J, Skårman B, Vidarsson H, et al. Development of permanent magnet MnAlC/polymer composites and flexible filament for bonding and 3D-printing technologies. *Sci Technol Adv Mater* 2018;19(1):465–73.
- [86] White EMH, Kassen AG, Simsek E, Tang W, Ott RT, Anderson IE. Net shape processing of alnico magnets by additive manufacturing. *IEEE Trans Magn* 2017;53(11):1–6.
- [87] Cullity BD, Graham CD. Introduction to magnetic materials. Piscataway: Wiley-IEEE Press; 2008.
- [88] Xia W, He Y, Huang H, Wang H, Shi X, Zhang T, et al. Initial irreversible losses and enhanced high-temperature performance of rare-earth permanent magnets. *Adv Funct Mater* 2019;24:19000690.