

特约专栏

表面活性剂辅助球磨 ——一种制备稀土永磁材料的新工艺

刘家平^{1,3}, 岳明², 张健³

(1. 德克萨斯大学阿灵顿分校物理系, 美国 德州 76019)

(2. 北京工业大学材料学院, 北京 100124)

(3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所稀土磁性功能材料实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 介绍了采用表面活性剂辅助球磨工艺制备永磁纳米材料, 主要制备了永磁纳米颗粒、各向异性永磁纳米片、低温制备纳米材料以及“自下而上”技术制备纳米晶块状材料。该方法不仅适用于稀土永磁纳米材料的制备, 也可用于软磁纳米片和颗粒的制备。表面活性剂辅助球磨制备的永磁纳米颗粒和片状材料在众多领域具有重要应用。采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜以及振动样品磁强计等技术研究了不同的表面活性剂辅助球磨工艺对粉体微结构、形貌及磁性能的影响。研究表明, 表面活性剂在球磨过程中发挥了重要的作用, 改变表面活性剂的种类和工艺条件, 不仅能调控粉体的形态, 还能控制粉体的磁性能, 但该工艺仍存在很多技术难题和理论问题需要进一步的研究。

关键词: 表面活性剂; 球磨; 各向异性; 稀土永磁; 纳米颗粒

中图分类号: TM273 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0796-14

Surfactant-Assisted Ball Milling—A New Technique for Preparing Rare-Earth Permanent Magnet Nanomaterials

LIU J. Ping^{1,3}, YUE Ming², ZHANG Jian³

(1. The Physics Department of University of Texas-Arlington, Texas 76019, America)

(2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(3. Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Rare-earth permanent magnet nanomaterials have huge potential applications in different technology areas. This paper reviews the surfactant-assisted ball milling (SABM) technique which can be used to produce rare-earth permanent magnet materials and soft magnetic materials, including nanoparticles, nanoflakes and nanostructured bulk materials. The effects of milling time and temperature on the morphology and magnetic properties of the nanomaterials have been investigated systematically. It has been found that low-temperature ball milling leads to a better control of the nanoparticle morphology produced. On the other hand, surfactants play an important role in the milling process although the mechanism needs to be further studied.

Key words: surfactant; ball milling; anisotropic; rare earth permanent magnet; nanoparticles

1 前言

低维稀土永磁(硬磁)材料是当前稀土磁性材料研究的重要前沿领域。材料的磁性能强烈依赖于其晶体结构

和电子能带结构, 尺寸和维度的降低使磁性材料具有一些不同于块体材料新奇的物理和化学性质^[1]。研究低维稀土硬磁纳米材料不仅有助于加深一些基本磁学问题的理解, 而且在永磁材料、磁记录、磁流体、医学等领域具有重要的应用前景, 因为纳米磁性颗粒可以作为构筑基材 (Building Block), 制备新的磁性功能材料。

然而制备各向异性磁性纳米永磁颗粒却是一个很大的挑战。虽然很多纳米颗粒可以通过物理和化学方法合成, 包括一些磁性纳米颗粒, 尤其是软磁纳米颗粒(如 Fe, Co 及其氧化物等), 但直到 2005 年以后硬磁性的 FePt 颗粒

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国家“千人计划”; 国家自然科学基金, 科技部国际合作项目(2015DFG52020); 国家自然科学基金项目(51331003, 51371002, 51171203, 51371185)

第一作者: 刘家平, 男, 1960 年生, 教授, 博士生导师, Email: liuping@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.02

的合成^[2]才标志着真正合成硬磁纳米颗粒取得了一定的成果。稀土永磁纳米颗粒制备困难主要由于稀土极易氧化,并含有两种以上元素,成分较为复杂。磁控溅射或蒸发法可以制备稀土永磁纳米颗粒^[3],但对实验条件要求较高。2006 年开始,美国德州大学阿灵顿分校研究小组首次采用高产出的表面活性剂辅助球磨法(SABM)成功制备出高性能的稀土永磁纳米颗粒^[4-5],该制备方法迅速被许多研究组广泛采用,主要用于制备小尺寸的纳米颗粒(< 10 nm)和相对粗大(几十纳米到几百纳米)的纳米片。Cui B Z 等采用这种方法直接获得了具有高矫顽力的 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 各向异性微米和纳米片状材料^[6-7]。与其它方法相比,表面活性剂辅助球磨制备纳米永磁材料具有如下特点:①工艺简单,采用球磨技术,更易于放大和实现产业化;②制备得到表面活性剂包覆的纳米颗粒,抗氧化性增强;③尺寸控制从纳米到微米级变化;④制备出的材料具有磁各向异性,制备的纳米片材料包含尺寸几十个纳米的纳米晶且具有很好的磁各向异性。表面活性剂辅助球磨不仅能够用于稀土永磁纳米材料的制备,也可用于软磁纳米片和颗粒的制备^[8]。

在传统的干磨或湿磨中,破碎的颗粒由于高的表面能会再次产生冷焊,所以颗粒很难进一步细化。表面活性剂辅助球磨是在湿磨中加入表面活性剂,表面活性剂附着在颗粒表面,降低表面能,阻止冷焊发生,从而可以把颗粒细化到纳米尺度^[9]。表面活性剂在表面活性剂辅助球磨中起到许多重要的作用:①阻止冷焊,使颗粒进一步细化;②附着在纳米颗粒表面,使其更长时间悬浮在溶剂中,可对不同尺寸纳米颗粒进行更好地分离;③作为表面润滑剂,在球磨中会导致颗粒不同地解离和破碎过程,获得不同形貌纳米材料;④表面活性剂对纳米颗粒具有保护作用;⑤阻止球磨过程中材料的非晶化。

表面活性剂辅助球磨制备的永磁纳米颗粒和片状材料在众多领域具有重要应用:①可用于制备高性能新型各向异性粘接磁体;②把颗粒表面镀软磁膜或与软磁纳米颗粒复合,可制备各向异性纳米复合磁体,为制备各向异性纳米复合磁体提供了新的途径。2002 年, Zeng H 等在 *Nature* 报道了采用化学自组装的方法把 FePt 和 Fe_3O_4 作为“Building Block”制备 FePt/ Fe_3Pt 纳米复合磁体^[10],与单相 FePt 磁体相比,磁能积得到很大提高;③可以制备全密度新型各向异性磁体;④采用旋涂方法可制备高性能稀土永磁颗粒薄膜,无需高温退火即可获得优异的永磁性能,在磁性微机电系统(Mag-MEMS)中有特殊用途;⑤稀土永磁纳米颗粒各向异性高,铁磁-超顺磁临界尺寸低,可提高铁磁流体的性能;⑥稀土永磁纳米颗粒铁磁-超顺磁临界尺寸低于现有磁记录材料临

界尺寸,可用于超高密度磁记录,突破现有磁记录材料存储密度极限。

在本篇文章中,作者研究团队将对表面活性剂辅助球磨制备稀土永磁纳米材料及其最新进展进行介绍和回顾,重点介绍了作者所在 3 个实验室在该领域的研究进展。

2 SABM 技术制备永磁纳米颗粒

2.1 SABM 技术原理

采用传统的高能球磨技术通常可以获得粒度达到亚微米级的粉末,但是很难再通过调整球磨工艺参数(如延长球磨时间)的方法使粉末粒度进一步减少。1990 年, Kaczmarck 等人开始采用表面活性剂辅助球磨的方法制备 $\text{Co}_{70.4}\text{Fe}_{4.6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 以及 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 等粉末材料^[11-14],发现与高能球磨相比可以更快地减小颗粒尺寸。随后,这种方法被用于制备稀土永磁纳米颗粒。Kirkpatrick 等人以苯氧基十一烷酸为表面活性剂,采用高能球磨的方法制备了 SmCo_5 纳米颗粒。 SmCo_5 纳米颗粒的平均尺寸为 25 nm;然而,纳米颗粒的尺寸分布很大,5 K 时矫顽力仅为 0.12 T ^[15]。所以这种方法一直到 2006 年没有用到制备高产出的永磁纳米颗粒的工艺中。从 2003 年开始作者课题组在德州大学阿灵顿分校的实验室进行了系统研究,并于 2006 年率先报道了以油酸油胺为表面活性剂,正庚烷为溶剂,采用表面活性剂辅助球磨的方法制备了尺寸小于 30 nm,细长杆状 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 纳米颗粒^[16]。图 1 直观地展示了添加表面活性剂的作用以及经过表面活性剂辅助球磨以后的产物在试管中的分布情况。图 1 中的两个瓶子中,透明的为没有添加表面活性剂而得到的球磨并沉淀后的纯溶剂,而深色的瓶内为含有颗粒的溶体。右边试管的上部是纳米颗粒溶体,下部是相对粗大的纳米片状材料。

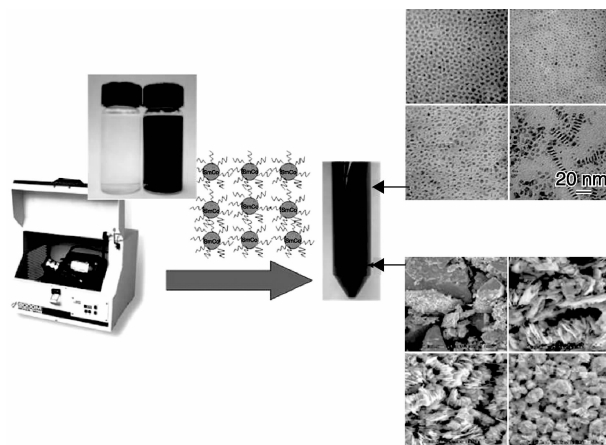


图 1 表面活性剂辅助球磨示意图及产物在试管中的分布图

Fig. 1 Schematic of surfactant assisted milling and product distribution in test tubes

后期大量研究表明,对于制备稀土永磁纳米颗粒最好的方法是采用适当的表面活性剂和有机溶剂作为介质进行球磨,该方法可以十分有效地减小粒径,并阻止球磨过程中粉末团聚和冷焊的发生。值得注意的是表面活性剂在高速球磨过程中起到关键性的作用。实验结果表明^[17-18],表面活性剂的作用是多方面的,具体包括:①抑制球磨过程中的颗粒团聚;②保护磁性相的晶体结构,并避免非晶化;③降低新裂解表面的能量,从而降低裂纹扩展所需的能量;④减小颗粒间的摩擦作用;⑤防止球磨的过程中和球磨后细小颗粒的氧化。

需要指出的是,采用 SABM 技术可以获得尺寸低到几个纳米的永磁颗粒,但是球磨产物往往粒度分布差,而且矫顽力低^[15-16]。对此, Wang 等人首次开发出包括超声震荡、静置和离心分离的步骤的颗粒分级技术,实现了球磨产物尺寸的选择过程由纳米颗粒溶液的沉降时间和离心分离来控制,制备出窄粒度分布(平均尺寸为 23 nm)的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基纳米颗粒。该纳米颗粒的室温矫顽力升高到 3.1 kOe(图 2a),首次实现了稀土过渡族磁性纳米颗粒高的室温矫顽力^[19]。从图 2b 中可以看出,颗粒尺寸随着沉降时间的延长快速减小,尤其当沉降时间小于 3 h 时减小更加明显,与此同时,随着沉降时间延长和颗粒尺寸的减小,矫顽力随之减小^[20]。

2.2 稀土永磁纳米颗粒的制备

目前,加入表面活性剂和溶剂的表面活性剂辅助高能球磨的方法已被公认为一种制备稀土过渡族金属基磁性纳米颗粒的有效途径。表 1 为采用表面活性剂辅助球磨(SABM)的方法制备稀土过渡族金属基磁性纳米颗粒

的研究统计^[16,19,21-36]。

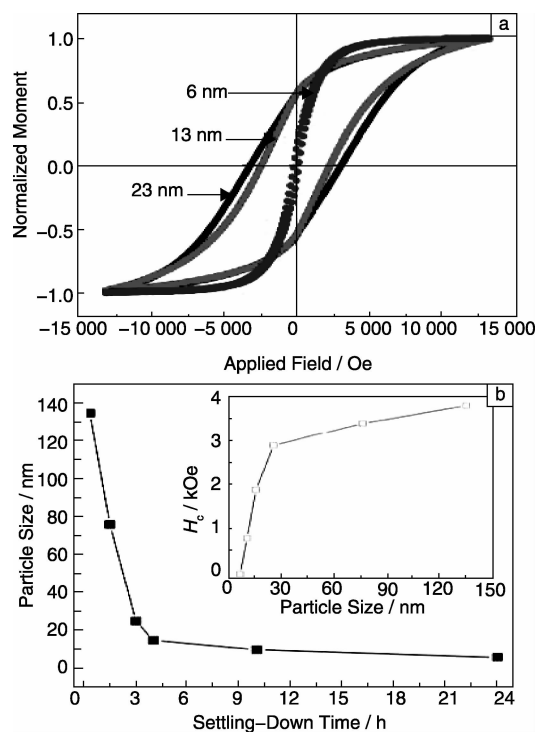


图 2 球磨 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 纳米颗粒的室温磁滞回线(a), $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 纳米颗粒沉降时间与颗粒尺寸的关系(b)。插图 of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 纳米颗粒矫顽力与颗粒尺寸的关系^[20]

Fig. 2 Room-temperature hysteresis loops of the ball-milled $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ nanoparticles(a) and dependence of particle size on settling-down time of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ nanoparticles(b). The inset gives the relationship between size and coercivity of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ nanoparticles^[20]

表 1 稀土过渡族金属基磁性纳米颗粒合成的研究统计
Table 1 Survey of synthesis for rare earth containing magnetic nanoparticles

Nanoparticle to made	Starting materials	Surfactant	Solvent	Particles size /nm	Coercivity/kOe	Reference
SmCo_5	SmCo_5 ingot	Oleic acid Oleylamine	Heptane	3 - 13	<0.1 (300K) 1.6 (5K)	16
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ingot	Oleic acid Oleylamine	Heptane	23	3.1	19
SmCo_5/Fe	SmCo_5 ingot + Fe powder	Oleic acid N/A	Heptane	19.4 (SmCo_5) 37.6 (Fe) 21.9 (SmCo_5) 38.7 (Fe)	4.8 1.43	21
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	MQ-C Nd-Fe-B ribbon	Oleic acid Oleylamine	Heptane	10 100	0.1 1.5	22
$\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$	$\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{17}$ ingot	Oleic acid	Heptane	5 - 6	2.3	23
PrCo_5	PrCo_5 ingot	Oleic acid	Heptane	7	6.8	24
SmCo_5	SmCo_5 ingot +	Oleic acid	Heptane	19.8	5.6	25
SmCo_5/Fe	Fe powder			21.7 (SmCo_5) 36.8 (Fe)	3.5	
Sm-Co	SmCo_x (x = 3.5, 4, 5, 6, 8.5 and 10) ingot	Oleic acid Oleylamine	Heptane	20	0.5 - 3	26
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ingot	Oleic acid	Heptane	11	1.8 (300K) 4 (40K)	27
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Powder	Oleic acid Oleylamine	Heptane	~60	4.4	28
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ingot	Oleic acid	Heptane	2.7	2.54 (10K)	29

续表						
Nanoparticle to made	Starting materials	Surfactant	Solvent	Particles size /nm	Coercivity/kOe	Reference
Tb ₂ Fe ₁₄ B	Tb ₁₄ Fe ₈₀ B ₆ ingot	Oleic acid Oleylamine	Heptane	8.2 31.4	0.4 10.6	30
Sm ₂ Co ₁₇	Sm ₁₇ Co ₈₃ ingot Sm ₁₇ Co ₈₃ jet-milled powder	Oleic acid	Heptane	10 11	8.3 4.7	31
Dy ₂ Fe ₁₄ B	Dy ₁₄ Fe ₈₀ B ₆ ingot	Oleic acid	Heptane	7.9 35.8	0.4 4.6	32
NdCo ₅	NdCo ₅ ingot	Oleic acid	Heptane	7	0.5 (300K) 3 (50K)	33
Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₂₆ Fe _{71.25} Co _{1.8} B _{0.95} ribbon	Oleic acid	Heptane	20	4.87	34
Nd ₂ Fe ₁₄ B	d-HDDR powder	Oleic acid	Heptane	200 – 500	2.6	35
Nd ₂ Fe ₁₄ B	HDDR powder	N/A	Hexane	283	6	36

Nd₂Fe₁₄B 永磁材料作为综合内禀磁性能最为优异的永磁材料其纳米颗粒的研究也相当广泛^[22,27-29,34-36]。Yue 等人采用表面活性剂辅助球磨和颗粒分级的方法制备了颗粒尺寸为 10 nm 和 100 nm 的两种 Nd-Fe-B 纳米颗粒。这两种 Nd-Fe-B 纳米颗粒的室温矫顽力分别为 0.1 kOe 和 1.5 kOe^[22]。纳米颗粒的形状和形态很大程度上取决于实验过程中实验参数的设定,如图 3 所示,首先采用较长时间的湿磨,再通过短时间表面活性剂辅助球磨的方法制备了平均尺寸为 10 nm 的正方纳米颗粒(图 3a)。采用短时间湿磨加长时间表面活性剂辅助球磨的方法制备了平均尺寸为 2.7 nm,均匀分布接近球形的纳米颗粒(图 3-b)^[27,29]。

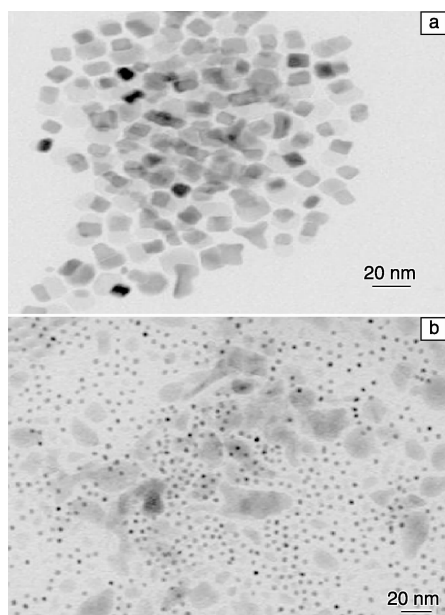


图 3 分散的 Nd-Fe-B 正方纳米颗粒(a)和球形纳米颗粒(b)的 TEM 明场像^[27,29]

Fig. 3 TEM bright field image^[27,29] of separated Nd₂Fe₁₄B square nanoparticles (a) and spherical nanoparticles (b)

然而,成功制备高矫顽力的 Nd₂Fe₁₄B 纳米颗粒是十分受限的^[22,27,29,34-36]。Tb₂Fe₁₄B 和 Dy₂Fe₁₄B 比 Nd₂Fe₁₄B 具有更强的磁晶各向异性,于是可以通过实验来验证磁晶各向异性是否对稀土过渡族金属基纳米颗粒获得高矫顽力起关键性的作用^[37-38]。Tb₂Fe₁₄B 纳米颗粒的平均颗粒尺寸为 31.4 nm,矫顽力高达 10.6 kOe^[30],但平均颗粒尺寸为 8.2 nm 的 Tb₂Fe₁₄B 纳米颗粒的矫顽力仅为 0.4 kOe,这应该是由于颗粒尺寸的显著减小和晶体结构的严重破坏造成的。于是对于永磁颗粒的尺寸和矫顽力的关系引起了研究学者关注,一般来说,两者的趋势是随着颗粒尺寸的减小,颗粒的矫顽力先增大,在单畴尺寸附近达到最大,随着颗粒尺寸的进一步减小,矫顽力也随之减小,这是由于热效应的作用,矫顽力最终在超顺磁颗粒尺寸时变为零^[39]。对于强磁各向异性的 Tb₂Fe₁₄B 化合物,单畴尺寸约为 1.7 μm,假设颗粒是球形的,室温时超顺磁尺寸限制 D_s 为 3.5 ~ 3.9 nm^[40]。图 4 为 Tb-Fe-B 纳米颗粒矫顽力随颗粒尺寸的变化图,从图中可以看出初始 Tb-Fe-B 铸锭的矫顽力变化^[30]。如图 4 中两个垂直虚线, Tb₂Fe₁₄B 化合物所有样品的颗粒尺寸在超顺磁尺寸(D_{sp})和单畴尺寸(D_{sd})之间。此外,请注意所有样品由孤立的单畴颗粒组成,这是由于纳米颗粒分散地嵌入在环氧树脂中,所以样品中没有晶粒之间的交换耦合作用。虽然矫顽力机制可能比简单的单畴粒子反转过程更复杂,但是单畴尺寸在这些样品的高矫顽力机制中起到了很重要的作用。另一方面,注意随着颗粒尺寸由 31.4 nm 减小到 8.2 nm, Tb-Fe-B 纳米颗粒的矫顽力大幅减小到 0.4 kOe。除了尺寸效应,由于使用的制备方法, Tb-Fe-B 纳米颗粒中有一些非晶化,这可能会破坏颗粒的结构和磁晶各向异性,这也可能就是纳米颗粒低矫顽力甚至比 Tb-Fe-B 铸锭更低的原因。实验表明, Dy₂Fe₁₄B 纳米颗粒表现出同样的结果^[32]。

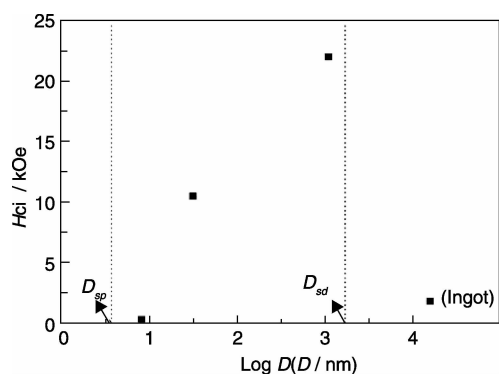


图 4 颗粒尺寸对 Tb-Fe-B 纳米颗粒矫顽力的影响图^[30]

Fig. 4 The coercivity of Tb-Fe-B nanoparticles as a function of particle size^[30]

3 SABM 技术制备各向异性永磁纳米片

球磨过程中表面活性剂的使用不仅影响颗粒的尺寸,

而且影响其形状^[41]。对于可延展金属和合金,可以通过改变球磨环境来控制球磨颗粒的形状。采用加入溶剂和/或表面活性剂湿磨的方法,特别是在高能球磨和/或球料比的情况下,制备了具有亚微米厚度、高长径比的 Ni, Cu, Fe, Co, Fe-Co, Fe-Cr-Si-Al, Sn-Ag-Cu 薄片^[41-44]。稀土过渡族金属永磁材料其固有的脆性导致它们不易破碎为薄片,但它们制备成为纳米晶时,可表现出显著的延展性^[45]。将未处理或进一步退火的 $\text{Sm}_{17}\text{Co}_{83}$ 铸锭粉末在含有油酸的正庚烷中采用表面活性剂辅助高能球磨的方法球磨 5 h 得到晶体各向异性的 SmCo_5 纳米片。制备得到的纳米片的厚度在 8 ~ 80 nm 之间,长度为 0.5 ~ 8 μm 。当磁性取向时, SmCo_5 纳米薄片堆积起来,其表面与施加磁场的方向垂直(图 5)^[46-47]。 SmCo_5 纳米片具有强的 (001) 面外织构和各向异性,矫顽力约为 17.7 kOe,这比烧结磁体高得多(图 6 和 7)^[46]。

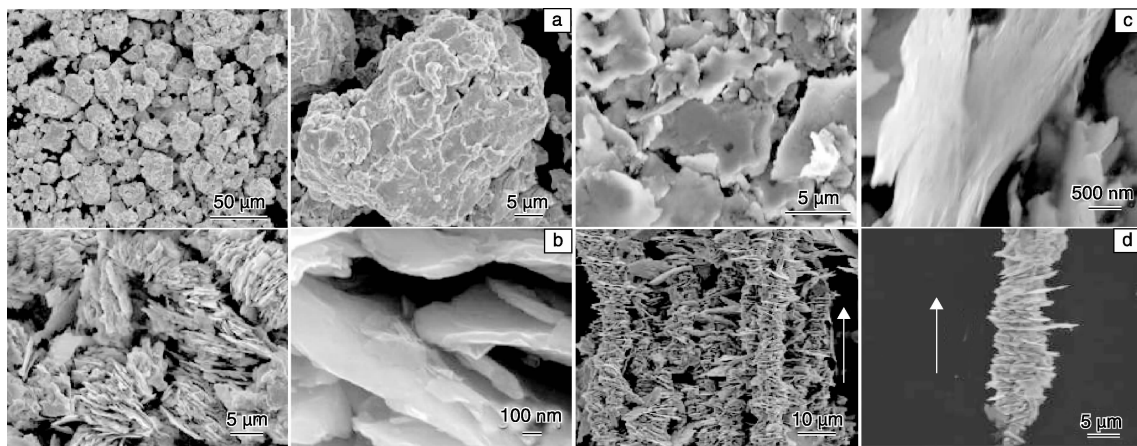


图 5 表面活性剂球磨 5 h 制备的 SmCo_5 微米颗粒和纳米片的 SEM 照片: (a) 0, (b) 15, (c) 150 $\omega\%$ 油酸, (d) 取向 SmCo_5 亚微米片和纳米片(右边一列是选定区域相应的放大图像,箭头表示施加磁场的方向)^[46-47]

Fig. 5 SEM images of SmCo_5 microparticles and nanoflakes prepared by HEBM for 5 h in heptane with 0 (a), 15 (b), 150 wt % OA (c), magnetically aligned SmCo_5 submicron flakes and nanoflakes (d), respectively. (The right column is the corresponding enlarged images from selected areas. The arrow bars show the applied magnetic field directions)^[46-47]

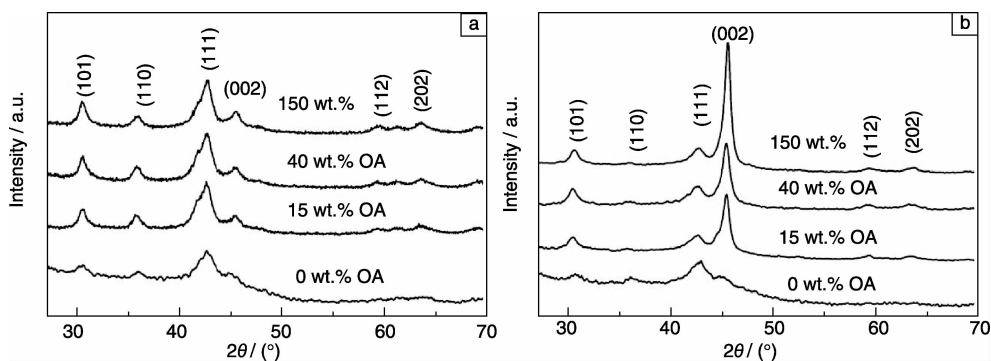


图 6 不同油酸含量表面活性剂辅助球磨 5 h SmCo_5 微米颗粒和纳米颗粒的 XRD 图谱^[46]: (a) 非取向 (b) 磁场取向

Fig. 6 XRD patterns^[46] of non-aligned (a) and magnetically aligned (b) SmCo_5 microparticles and nanoflakes prepared by HEBM for 5 h in heptane with 0, 15, 40, and 150 wt % OA, respectively

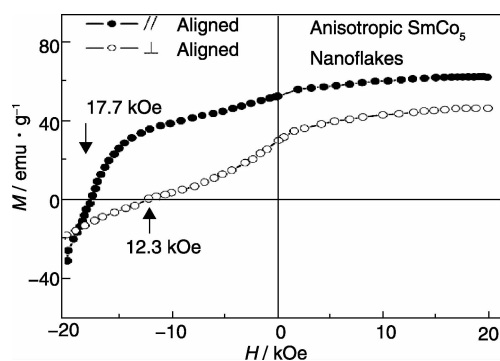


图 7 在含有 15 $\omega\%$ 油酸的正庚烷中高能球磨 5 h 并在 19 kOe 磁场中取向后, 各向异性 SmCo_5 纳米片的部分磁滞回线^[46]

Fig. 7 Part of hysteresis loops of anisotropic SmCo_5 nanoflakes prepared by HEBM for 5 h in heptane with 15 wt % OA and then aligned with 19 kOe fields in parallel (//) and perpendicular (\perp) directions^[46]

表面活性剂辅助球磨 SABM 已经在生产中用来制备各种纳米片状的稀土过渡族金属基磁性粉末。表 2 给出了稀土过渡族金属基磁性纳米颗粒合成的调查报告。

Nd-Fe-B 纳米片材料报道的最高室温矫顽力为 3.8 kOe (图 8)^[48]。然而, 三元 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金基球磨纳米片相对低的矫顽力是制约其应用于实践的主要障碍。为了增加 Nd-Fe-B 纳米片的矫顽力, 多个研究组对重稀土 Dy 和低熔点的 $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 共晶合金的添加以及球磨纳米片后续退火进行了系统的研究^[49-50]。研究表明: 少量的 Dy、 $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金的添加, 以及适当的后续退火增加了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片的矫顽力 H_{ci} 。如图 9 所示, 在含有 20 $\omega\%$ 油胺的正庚烷中高能球磨 5 h 制备的 $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ 、 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ 和 83.3 $\omega\%$ $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ + 16.7 $\omega\%$ $\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ 薄片的矫顽力分别为 3.7、4.3 和 5.7 kOe; 经 450 $^{\circ}\text{C}$ 退火 0.5 h 后, 其矫顽力分别增加到 5.1、6.2 和 7.0 kOe^[50]。

表 2 稀土过渡族金属基磁性纳米片合成的研究统计

Table 2 Survey of synthesis for rare earth containing magnetic nanoflakes

Nanoflakes to be made	Surfactant	Solvent	Flake thickness /nm	Flake length / μm	Coercivity/kOe	Reference
SmCo_5	Oleic Acid	Heptane	8 – 80	0.5 – 8	18	46, 47, 54
SmCo_5	Octanoic acid	Heptane	200	10	15.2	55
SmCo_5	Oleic Acid	Heptane	10 – 210	0.3 – 10	20.1	56, 57
	Oleylamine		80 – 200	0.5 – 10	15	
	Trioctylamine		80 – 200	1 – 10	15.2	
$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Oleic Acid	Heptane	50 – 80	1.1	22.1	30
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Oleic Acid	Heptane	40 – 60	1.3	16.8	32
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Oleic Acid	Heptane	10 – 100	0.5 – 1	3.8	48
NdCo_5	Oleic Acid	Heptane	150	N/A	3.7(50K)	33
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{NdCu}$	Oleic Acid	Heptane	80 – 180	0.5 – 10	3.5	49
	Oleylamine		80 – 200		4.7	
Nd-Fe-B Nd-Dy-Fe-B $\text{Nd-Dy-Fe-B} + \text{NdCu}$	Oleylamine	Heptane	80 – 200	0.5 – 10	3.7	50
					4.3	
					5.7	
CeCo_5	Oleic Acid	Heptane	100 – 200	N/A	3.3	58
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	N/A	ethanol	100 – 450	0.7 – 18	2.3	53
SmCo_5	Oleic Acid	Heptane	30 – 80	0.5 – 2	15.73	59
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	Oleic Acid	Heptane	10 – 100	1 – 2	3	60
SmCo_5	CaF_2	Heptane	150 – 700	3 – 50	16.4	61
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	Oleylamine	Heptane	100 – 180	2 – 13	3.56	51
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$	Oleic Acid	Heptane	250	1 – 4	12.3	52
$\text{Nd(Fe, Mo)}_{12}\text{N}_x$	Oleic Acid	Heptane	100	1 – 16	8.7	52
$\text{SmCo}_{6.6}\text{Nb}_{0.4}$	Oleic Acid	Heptane	100	1	13.86	62

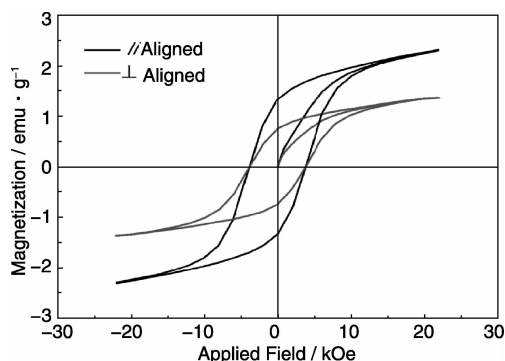


图 8 磁取向 Nd-Fe-B 纳米片的初始磁化曲线和磁滞回线^[48]

Fig. 8 Initial magnetization curves and magnetization hysteresis loops of magnetically aligned Nd-Fe-B nanoflakes^[48]

除了 SmCo_5 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料, $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Th}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_8$ 和 $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 纳米片也获得了高矫顽力, 分别是 16.8, 22.1, 12.3 和 8.7 kOe^[30,32,51-52]。值得注意的是, $\text{Sm}_{14}\text{Fe}_{86}\text{N}_8$ 纳米片与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 都具有一个大部分晶粒平行于薄片表面的面内[001] C 轴织构; $\text{NdFe}_{10.5}\text{Mo}_{1.5}\text{N}_x$ 薄片与 SmCo_5 一样, 具有一个大部分晶粒垂直于薄片表面的面外[001] C 轴织构^[52]。这些有趣的结果与它们不同的内禀机械性能和晶体结构有关。

稀土永磁纳米片形成机理

目前, 有关高矫顽力各向异性稀土永磁纳米片的形成机理尚不十分清楚。Cui 等根据其研究结果给出了 SmCo_5 单晶微米/亚微米片以及其后续转变为晶体学各向异性多晶纳米片的独特的形成过程遵循以下的步骤, 如图 10 所示^[47]: 在 高能球磨的第一阶段, 初始不规则的大单晶颗粒沿着其

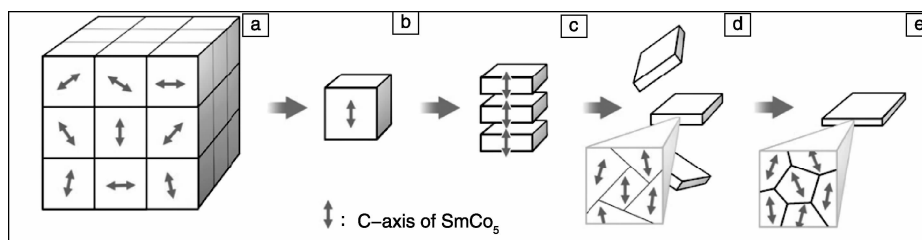


图 10 由 SmCo_5 铸锭到单晶微米、亚微米片和织构多晶纳米片的演变和形成过程: (a) 块状铸锭具有多晶结构, 其颗粒尺寸约为 40 ~ 100 μm ; (b) 单晶颗粒尺寸为 1 ~ 40 μm ; (c) 形成单晶微米和亚微米薄片; (d) 形成具有小角度晶界的亚微米薄片; (e) 形成织构多晶纳米片^[47]

Fig. 10 Schematic evolution and formation mechanism of single-crystal micron, submicron flakes and textured nanocrystalline nanoflakes from a SmCo_5 ingot: (a) bulk ingot with a polycrystalline structure and a grain size of about 40 ~ 100 μm ; (b) single-crystal particles of sizes of 1 ~ 40 μm ; (c) single crystal micron and then submicron flakes; (d) submicron flakes with small-angle grain boundaries; (e) textured polyananocrystalline nanoflakes^[47]

采用相同的方法已经制备了单晶和(001)织构的多晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片^[27,29,48-50,53]。显微结构的演变包括不规则单晶颗粒的形成、单晶微米和亚微米片、小角度晶界

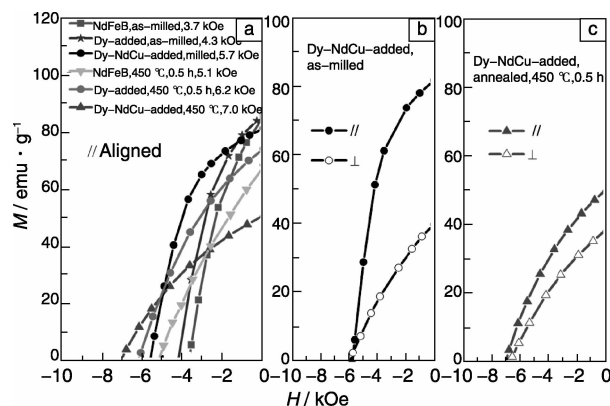


图 9 在含有 20 $\omega\%$ 油胺的正庚烷中高能球磨 5 h 并在 450 $^{\circ}\text{C}$ 退火 0.5 h 后, $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ (Nd-Fe-B), $(1-x)\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6 + x\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($x=0, 16.7 \text{ wt. \%}$, 即添加 Dy 或 Dy-NdCu) 纳米片的退磁曲线。样品在 19 kOe 的磁场中取向^[50]

Fig. 9 Demagnetization curves of $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ (Nd-Fe-B), and $(1-x)\text{Nd}_{14}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6 + x\text{Nd}_{70}\text{Cu}_{30}$ ($x=0, 16.7 \text{ wt. \%}$; i. e., Dy-added, Dy-NdCu-added) flakes prepared by HEBM for 5 h in heptane with 20 wt. % OY (as-milled) and then annealed at 450 $^{\circ}\text{C}$ for 0.5 h, respectively. The samples were aligned with 19 kOe fields in parallel (//) or perpendicular (\perp) directions^[50]

易滑移面(001)基解理, 而首次形成单晶微米薄片; 接着通过连续的分裂而形成了单晶亚微米薄片; 随着进一步球磨, 就形成了具有小角度晶界的多晶亚微米薄片, 最终形成了具有(001)面外织构的晶体各向异性多晶 SmCo_5 纳米片, 其厚度为 6 ~ 80 nm, 平均晶粒尺寸为 7 ~ 8 nm, 长径比为 $10^2 \sim 10^3$ 。

的亚微米片以及织构多晶亚微米片和纳米片。在 高能球磨中, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主要沿着易滑移面(110)裂解, 并形成各向异性纳米片(图 11)。和具有(001)面外织构的

SmCo₅ 纳米片不同, Nd₂Fe₁₄B 纳米片具有一个大部分晶粒平行于薄片表面的面内(001)C 轴织构^[49]。

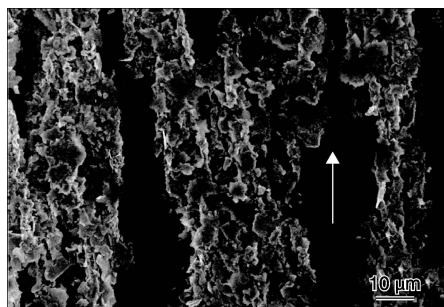


图 11 在含有 40 $\omega\%$ 油酸的正庚烷中高能球磨 5 h 制备的 Nd_{15.5}Fe_{78.5}B₆ 样品中, 磁取向 Nd₂Fe₁₄B 片的 SEM 照片。箭头指向施加磁场的方向^[49]

Fig. 11 SEM image of magnetically aligned Nd₂Fe₁₄B flakes in the Nd_{15.5}Fe_{78.5}B₆ sample prepared by HEBM for 5 h in heptane with 40 wt. % OA. The arrow bar shows the applied magnetic field direction^[49]

4 低温表面活性剂辅助球磨制备稀土永磁纳米材料研究

众所周知, 在材料制备过程中温度是一个非常重要的条件。通常所有表面活性剂辅助球磨制备稀土永磁纳米材料都集中在室温, 作者团队在研究表面活性剂辅助球磨制备的稀土永磁纳米片矫顽力机制和球磨工艺的基础上^[63], 提出并实现了低温表面活性剂辅助球磨制备稀土永磁纳米材料。永磁材料的技术磁性能依赖于微观结构, 表面活性剂辅助球磨制备的纳米片永磁材料具有高矫顽力的主要原因是由于缺陷的引入, 在球磨过程中缺陷会产生、消失及移动; 在低温条件下, 原子热运动降低, 缺陷可能产生的相对较多, 而消失较少, 缺陷引入增多, 且不易移动, 分布也可能不同, 从而造成材料微观结构上的差异, 导致材料的磁性能也将不同。此外, 球磨是一个破碎和细化颗粒过程, 在低温下材料的力学性能(如脆性等)有可能发生改变, 所得到的颗粒形貌和尺寸等也可能会有所不同。

作者团队系统研究了低温表面活性剂辅助球磨制备的 Nd-Fe-B、Sm-Fe-N 和 Re-Co 纳米片颗粒的形貌、尺寸和磁性能, 并与室温表面活性剂辅助球磨制备的样品进行了对比, 发现低温表面活性剂辅助球磨制备稀土永磁纳米材料相比室温球磨有许多优势。

4.1 实验方法

分别以 Nd-Fe-B、Sm-Co 和 Sm-Fe 铸锭为原料, 在手套箱中采用手工研磨的方法对合金铸锭进行粗破碎, 破碎后的 Nd-Fe-B、Sm-Co 原始粉末颗粒粒度小于 500 μm ;

Sm-Fe 的颗粒度 20 ~ 40 μm , 然后渗 N 得到 Sm-Fe-N 原始粉末。按比例将原始粉末、不锈钢磨球、溶剂和表面活性剂放入不锈钢球磨罐中进行不同时间低温和室温球磨。钢球尺寸 6.5 ~ 9.5 mm, 球料比是 10 ~ 15:1, 表面活性剂与初始原料粉末重量比是 0.3 ~ 1:1, 表面活性剂选择油酸、油胺和三辛胺; 为了更好的实现低温表面活性剂辅助球磨, 要求溶剂在低温下依然保持液态, 采用了具有低熔点的 2-甲基戊烷(熔点 -153.7 $^{\circ}\text{C}$)作为溶剂。低温球磨采用如下方法实现: 将密封好的球磨罐放入液氮中浸泡一定时间(1 ~ 5 min), 取出放到 SPEX-8000D 高能振动型球磨机上进行球磨, 球磨一定时间(3 ~ 5 min)后, 取下球磨罐再放到液氮中浸泡冷却完全后再次球磨, 如此往复, 在球磨过程中罐体温度通常低于 -50 $^{\circ}\text{C}$ 。球磨后的产物主要分为大尺寸的沉淀在底部的微米片状颗粒和小尺寸的悬浮在溶剂中的纳米颗粒, 获得的粉体经过清洗、干燥等后续处理后用于测试。为了进行对比, 采用相同的原料粉末、球料比、表面活性剂进行了常温表面活性剂辅助球磨实验。

4.2 低温表面活性剂辅助球磨制备 Nd-Fe-B 纳米材料

采用低温表面活性剂辅助球磨制备了 Nd₂Fe₁₄B 纳米材料, 研究了其尺寸、形貌、微观结构和磁性能, 并和常温表面活性剂辅助样品进行了比较^[64]。图 12 为常温和低温表面活性剂辅助球磨 2 h 后得到的 Nd₂Fe₁₄B 纳米

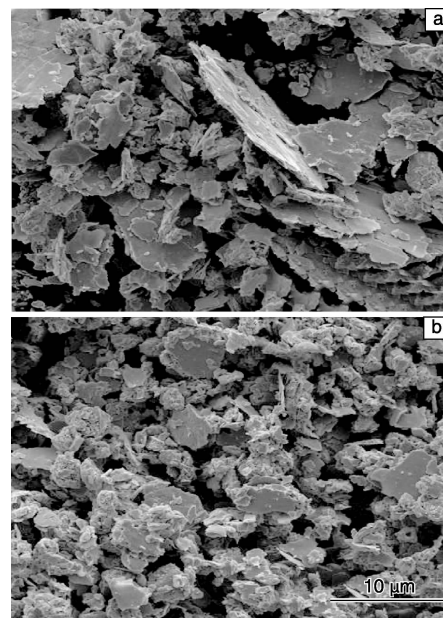


图 12 常温(a)和低温(b)表面活性剂辅助球磨 2 h 后 Nd-Fe-B 纳米片的 SEM 照片^[64]

Fig. 12 SEM images of Nd-Fe-B nanoflakes prepared by surfactant assisted milling for 2 h at room temperature (a) and low temperature (b)^[64]

片的形貌对比。低温表面活性剂辅助球磨制备的纳米片尺寸更细化,且均匀性提高,这很可能是低温下 Nd-Fe-B 材料脆性增加造成的。研究结果显示可以通过降低温度来细化 Nd-Fe-B 颗粒。当前,为了进一步提高烧结 Nd-Fe-B 磁体的矫顽力和降低原料成本,降低其颗粒尺寸是最重要的方向之一,作者课题组的研究为进一步降低 Nd-Fe-B 的颗粒尺寸提供了新的途径。

图 13 为不同球磨时间常温和低温表面活性剂辅助球磨 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米片的矫顽力对比图。由于使用 Nd-Fe-B 原料成分为正分比,所以矫顽力较低。但在相同球磨时间下,低温球磨样品的矫顽力要明显高于常温球磨,其最高矫顽力(3.1 kOe),超过常温球磨最高矫顽力(2.1 kOe)约 50%。通过 TEM 研究了低温和室温纳米片内部微观结构^[64]。不同温度球磨得到的纳米片的内部微观结构有明显区别。低温球磨纳米片中存在更多的缺陷,且这些缺陷分布更广泛。高的缺陷密度可对磁畴壁移动起到更强的钉扎作用,从而导致样品具有更高的矫顽力;此外,低温球磨中,材料的抗氧化能力增强,避免了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的氧化,也有助于矫顽力的提高。

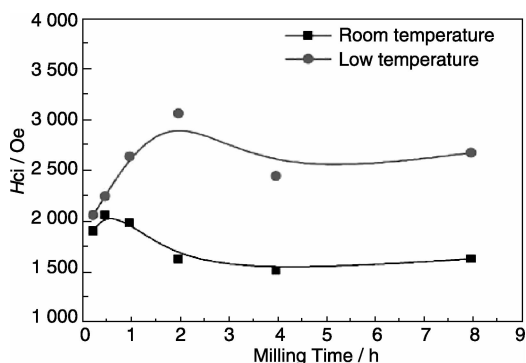


图 13 矫顽力随球磨时间的变化曲线^[64]

Fig. 13 The change of coercivity as a function of milling time^[64]

4.3 低温表面活性剂辅助球磨制备 Sm-Fe-N 纳米片材料

Sm-Fe-N 具有与 Nd-Fe-B 相比拟的优异内禀磁性能,可制备高性能粘接磁体。作者课题组研究了低温表面活性剂辅助球磨制备的 Sm-Fe-N 纳米片材料^[65]。随着球磨时间的延长,获得的 Sm-Fe-N 纳米片的尺寸会逐渐减小。图 14 是低温和常温表面活性剂辅助球磨 4 h 后获得的纳米片的 SEM 对比图,采用油胺作为表面活性剂。可以看出低温球磨样品的颗粒尺寸更小,更均匀,这说明低温球磨有更高的效率,可获得尺寸更细小的 Sm-Fe-N 颗粒。

与常温球磨样品相比,无论采用油胺还是油酸作为表面活性剂,低温球磨样品的矫顽力、剩磁、饱和磁化强度和剩磁比都有不同程度的提高,低温球磨 Sm-Fe-N 样品都具有更好的磁性能,最大提高率分别为 22%、

54%、18% 和 16%。图 15 是低温和常温表面活性剂辅助球磨 4 h 样品磁滞回线对比图,油胺作为表面活性剂。

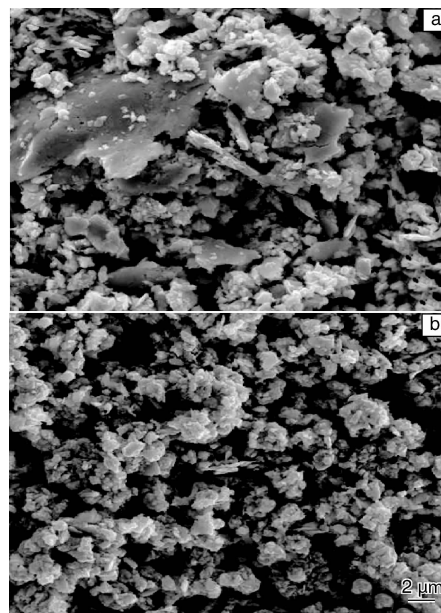


图 14 常温(a)和低温(b)表面活性剂辅助球磨 4 h 时的 Sm-Fe-N 纳米片 SEM 照片^[65]

Fig. 14 SEM images of Sm-Fe-N nanoflakes prepared by surfactant assisted milling at room temperature (a) and low temperature (b)^[65]

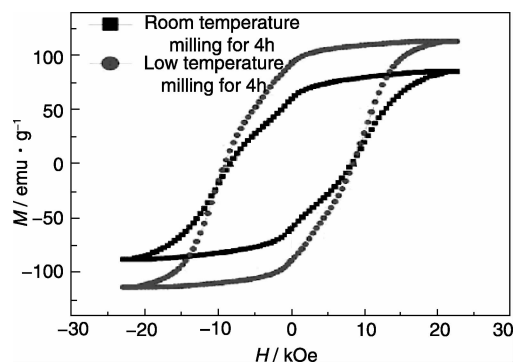


图 15 低温和常温表面活性剂辅助球磨 4 h Sm-Fe-N 样品的磁滞回线对比^[65]

Fig. 15 Hysteresis loop of Sm-Fe-N nanoflakes prepared by surfactant assisted milling at low temperature and room temperature for 4 h^[65]

作者课题组认真分析了低温球磨样品磁性能提高的原因。首先 N 是影响 Sm-Fe-N 磁性能的关键元素, N 含量减少,其无论磁晶各向异性场还是饱和磁化强度都会降低。通过氧氮分析仪分别测量了纳米片的氮含量。由于油胺本身含 N,而油酸不含 N,为了消除表面活性剂中的 N 对测量结果的影响,测量了采用油酸作为表面活性剂低温和室温球磨纳米片的 N 含量(见图 16)。随球磨

时间的延长,样品的 N 含量逐渐下降;实验中出现了很有意思的现象,在相同球磨时间下,低温球磨样品 N 含量要高,球磨时间越长,低温和室温球磨样品 N 含量差距越大。这些结果表明低温球磨(不限于表面活性剂辅助球磨)可以有效地抑制 Sm-Fe-N 的分解。在制备 Sm-Fe-N 磁体过程中,球磨通常是重要的一步,作者团队的研究结果对制备 Sm-Fe-N 磁体具有重要的意义。另外,低温表面活性剂辅助球磨可以获得高各向异性高性能 Sm-Fe-N 纳米片,有望用于制备具有良好磁性能的粘结永磁体。

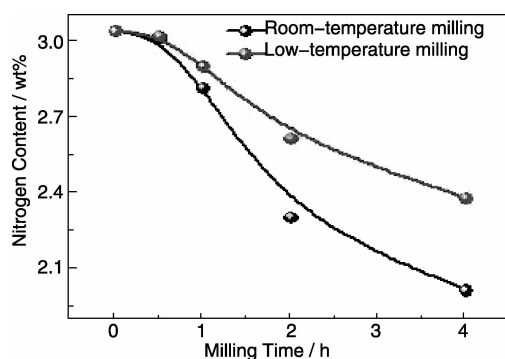


图 16 油酸做表面活性剂低温和室温球磨 Sm-Fe-N 不同时间纳米片的 N 含量

Fig. 16 N content of Sm-Fe-N nanoflake prepared by low temperature and room temperature milling using oleic acid as the surfactant

4.4 低温表面活性剂辅助球磨制备 Re-Co 纳米片材料

作者课题组对不同温度条件下制备的 Re (Re = Sm, Pr)-Co 纳米片进行了系统研究^[66-67]。图 17 是低温和室温表面活性剂辅助球磨 2 h 后制备的 Sm-Co 纳米片的形貌对比,可以看出,低温相比室温制备的 Sm-Co 纳米片尺寸稍微更细小一些,但没有 Nd-Fe-B 和 Sm-Fe-N 纳米片低温和室温的差别大。这说明不同材料低温球磨的影

响也存在一定差别。

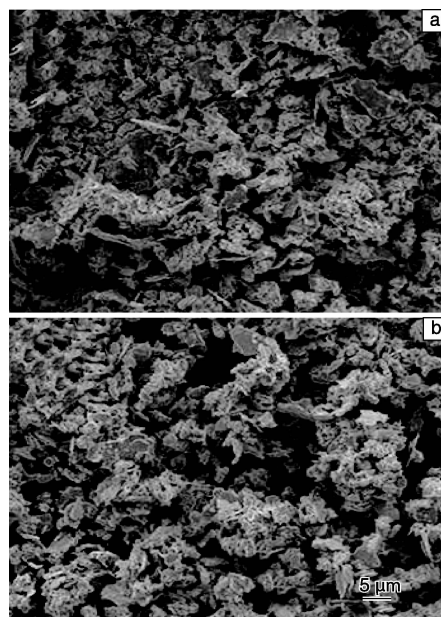


图 17 室温(a)和低温(b)表面活性剂辅助球磨 2h 后制备的 Sm-Co 纳米片 SEM 照片^[66]

Fig. 17 SEM images of Sm-Co nanoflakes prepared by room temperature (a) and low temperature (b) milling for 2 h^[66]

图 18 给出了低温和室温球磨得到的 Sm-Co 纳米片磁性能随球磨时间的变化。低温球磨得到的纳米片具有更好的剩磁比和矫顽力。对不同温度制备的 Sm-Co 纳米片氧含量进行了分析(如图 18c),低温球磨样品比室温球磨样品氧含量明显降低,这说明低温球磨相比于室温球磨(不限于表面活性剂辅助球磨)可抑制材料的氧化,由于稀土永磁材料较易氧化,这对于制备高性能稀土永磁材料是很有利的。

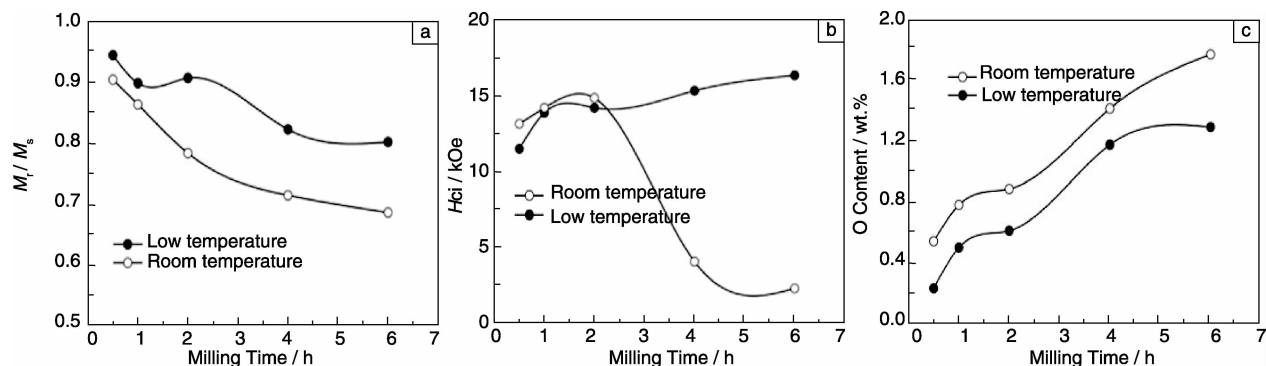


图 18 低温和室温球磨样品的剩磁比 M_r/M_s (a)、矫顽力 H_{ci} (b)和氧含量(c)随球磨时间的变化^[66]

Fig. 18 Remanence ratio M_r/M_s (a), coercivity H_{ci} (b), oxygen content (c) of low temperature and room temperature milled sample as a function of milling time^[66]

采用 XRD 和 TEM 对 Sm-Co 纳米片内晶粒取向度、成相和微观结构等进行分析,发现在相同球磨时间下,

室温球磨纳米片内纳米晶的尺寸更小,但非晶化更严重,而低温球磨可抑制样品的非晶化。低温球磨 Sm-Co 纳米

片具有更好的纳米晶粒取向度(织构),在表面活性剂辅助球磨制备的 Pr-Co 纳米片中也发现了类似现象^[67],这与表面活性剂辅助球磨 Nd-Fe-B 纳米片的结果相反^[2],其中的原因需进一步研究。

由于低温表面活性剂辅助球磨纳米片相比常温球磨纳米片具有更好的纳米晶结构、非晶化程度及较低的氧含量,导致了低温球磨纳米片具有更高的磁性能。一般纳米晶材料较难获得好的织构,作者课题组基于 XRD 和 TEM 研究结果,尝试解释了低温球磨可导致更好的纳米

晶结构,根据表面活性剂辅助球磨纳米片的纳米晶形成机制及低温较室温原子及缺陷更易移动特点,建立了一个唯象模型(如图 19),来理解纳米片在常温和低温球磨过程中微结构的演化过程及机制,从而解释了低温表面活性剂辅助球磨可获得更好纳米晶结构^[66]。球磨是引入缺陷的过程,低温下原子及缺陷的移动受到抑制,从而形成更薄或不连续晶界,更大的晶粒,晶粒的转动是由于晶界滑移造成的,所以更不易转动^[68],导致更好的纳米晶结构。

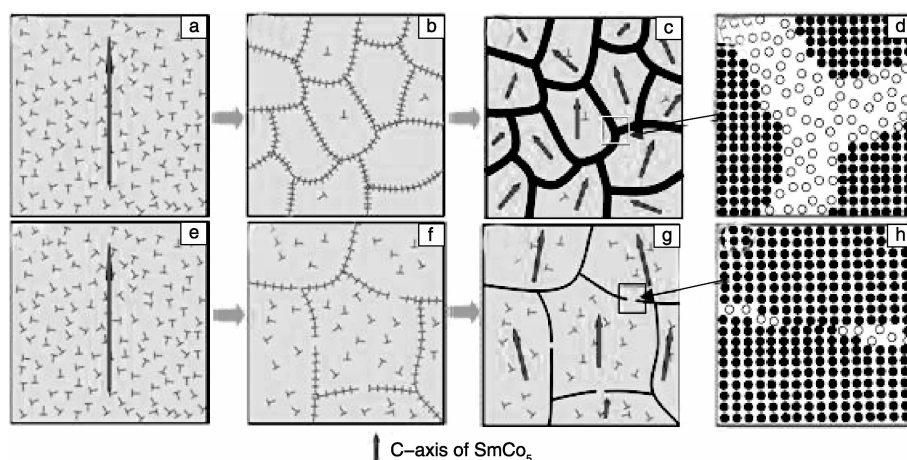


图 19 低温和常温球磨制备的 SmCo_5 纳米片的微观结构演化示意图, (a) ~ (d) 为常温, (e) ~ (h) 为低温, (d) 和 (h) 为晶粒、晶界的示意图, ● 和 ○ 分别代表晶粒内和晶界处的原子^[66]

Fig. 19 Microstructure evolution schematic of SmCo_5 nanoflakes prepared by room temperature (a) ~ (d) and low temperature (e) ~ (h) milling, schematic of grain and grain boundary (d) and (h), ● and ○ represent intragranular atoms and grain boundary atoms, respectively^[66]

低温环境对于表面活性剂辅助球磨制备的稀土永磁材料的形貌、尺寸、微观结构和磁性能有着较大的影响,与常温表面活性剂辅助球磨样品存在很大差别。对于不同的稀土永磁材料体系,低温表面活性剂辅助球磨相比常温球磨可以获得更细小、更均匀、低氧含量和磁性能更高的稀土永磁纳米材料,这些研究结果对于细化稀土永磁颗粒、制备高性能的粘接磁体和烧结磁体以及采用“Bottom-Up”制备纳米复合永磁材料有着重要的意义。

5 “自下而上”技术制备纳米晶块体材料

表面活性剂辅助球磨制备的稀土永磁纳米片具有各向异性,可以进一步制备高性能各向异性粘接磁体、热压和等离子烧结磁体^[69-77]。人们对表面活性剂辅助球磨 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 纳米片制备成磁体进行了较系统的研究。采用表面活性剂辅助球磨获得的纳米材料可以制备成块体材料,以得到更好的应用,如电机用磁体等。

Saravanana P 等发现施加磁场进行表面活性剂辅助球磨制备的纳米片再制成的粘接磁体比传统球磨制备的粘

接磁体剩磁比得到提高^[69]。Poudyal N 等研究了表面活性剂辅助球磨 SmCo_5 , Sm_2Co_7 and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 稀土永磁纳米片制备成的高性能粘接磁体,获得了磁能积为 ~15 MGOe, 密度 6.5 g/cm^3 的 SmCo_5 粘接磁体^[70],具有很好的潜在应用价值。

采用热压的方法可以把表面活性剂辅助球磨纳米片制备成全密度热压磁体(如图 20 所示)。Shen Y 等研究了 PrCo_5 纳米片热压磁体,200 °C 热压即可获得 6.26 g/cm^3 的密度,500 °C 热压可获得 7.70 g/cm^3 ,是理论密度的 92%^[71]。不同的表面活性剂对纳米片热压磁体的晶界及磁性能有很大影响^[72-73],研究发现含氧表面活性剂(如 OA)会对热压磁体颗粒边界处造成氧化,降低磁性能;在 $\text{SmCo}_{6.1}\text{Si}_{0.9}$ 纳米片制备成的等离子烧结磁体的研究中也发现了同样的现象^[74];所以选择合适的表面活性剂对制备纳米片热压磁体非常重要。另外,加入纳米 Fe 颗粒与纳米片复合制成 SmCo_5/Fe 热压磁体,其剩磁可得到提高^[59]。与传统热压磁体相比,由于含有表面活性剂,纳米片热压磁体可形成层状结构磁体(图 20a),具

有更高的电阻率^[75-76], 这在高温降低涡流的应用方面如高速电机等具有优势, 研究也发现加入 B_2O_3 , CaF_2 等可进一步提高磁体的电阻率。

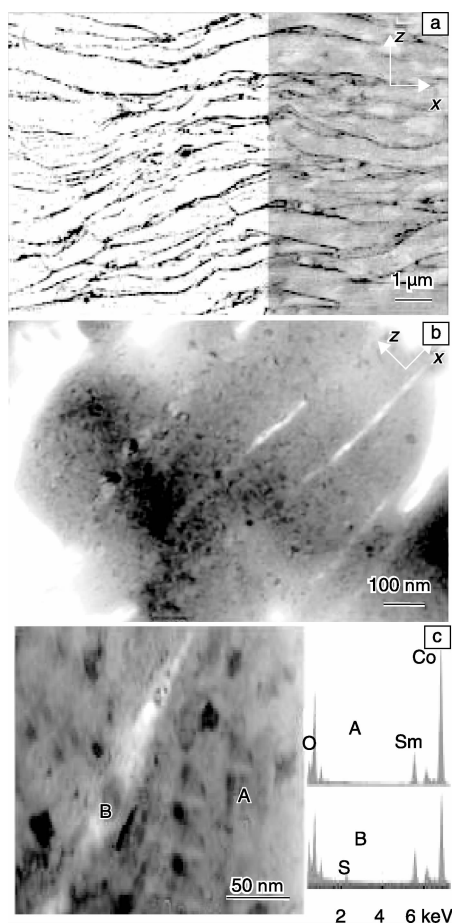


图 20 $SmCo_5$ 纳米片热压磁体的二次电子 SEM 图像 (a) 和 TEM 图像 (b), (c)。SEM 照片 (a) 左侧是数字增强图像^[75]

Fig. 20 Secondary electrons SEM image (a) and TEM images (b ~ c) of additive-free permanent magnet made from $SmCo_5$ flakes. Left-hand side of the SEM image (a) was digitally enhanced^[75]

6 结 语

球磨工艺在工业上的应用已有百年历史, 从硬质合金到水泥的大规模工业化生产都是建立在优化的球磨工艺的基础上。球磨工艺是最易于工业化的加工工艺之一, 但是生产纳米材料的球磨工艺却仍然是一个挑战。

近年来, 通过表面活性剂辅助球磨工艺制备纳米结构稀土永磁材料是一个重大的技术突破, 因为该工艺首次使得有规模产出的纳米尺度晶体制备与各向异性磁性的同步共存成为可能。表面活性剂辅助球磨工艺的优势是其加工过程完全在室温甚至低温下进行, 尤其适合化

学性能活泼的稀土材料的制备。

从过去几年该领域的研究来看, 表面活性剂辅助球磨工艺仍然存在很多技术难题和理论问题需要进一步的研究, 比如纳米尺度的断裂机理的分析、表面活性剂的清除及材料微观缺陷与性能之间的关系等问题。

参考文献 References

- [1] Himpsel F J, Ortega J E, Mankey G J, *et al.* Magnetic Nanostructures [J]. *Advances in physics*. 1998, 47(4): 511 - 597.
- [2] Rong C B, Li D, Nandwana V, *et al.* Size-Dependent Chemical and Magnetic Ordering in Li_{10} -FePt Nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2006(18): 2 984 - 2 988.
- [3] Balasubramanian B, Skomski R, Li X Z, *et al.* Cluster Synthesis and Direct Ordering of Rare-Earth Transition-Metal Nanomagnets [J]. *Nano Lett*. 2011(11): 1 747 - 1 752.
- [4] Chakka V M, Altuncevahtir B, Jin Z Q, *et al.* Magnetic Nanoparticles Produced by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*. 2006(99): 08E912.
- [5] Wang Y P, Li Y, Rong C B, *et al.* Sm-Co Hard Magnetic Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *Nanotechnology*. 2007(18): 465 701.
- [6] Cui B Z, Li W F, Hadjipanayis G C. Formation of $SmCo_5$ Single-Crystal Submicron Flakes and Textured Polycrystalline Nanoflakes [J]. *Acta Mater*, 2011(59): 563 - 571.
- [7] Cui B Z, Zheng L Y, Li W F, *et al.* Single-Crystal and Textured Polycrystalline $Nd_2Fe_{14}B$ Flakes with a Submicron or Nanosize Thickness [J]. *Acta Mater*, 2012(60): 1 721 - 1 730.
- [8] Liu J P. Ferromagnetic Nanoparticles: Synthesis, Processing, and Characterization [M]. *JOM*. 2010, 62 (4): 56 - 61.
- [9] Poudyal N, Liu J P. Advances in Nanostructured Permanent Magnets Research [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2013(46): 043 001.
- [10] Zeng H, Li J, Liu J P, *et al.* Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets by Nanoparticle Self-Assembly. [J]. *Nature*, 2002 (420): 395 - 398.
- [11] Kacmarek W A, Ninham B W. Magnetic Properties of Ba-Ferrite Powders Prepared by Surfactant Assisted Ball Milling [J]. *IEEE Trans Magn*, 1994(30): 717.
- [12] Kacmarek W A, Bramley R, Calka A, *et al.* Magnetic Properties of $Co_{70}Fe_{4.6}Si_{15}B_{10}$ Surfactant Assisted Ball Milled Amorphous Powder [J]. *IEEE Trans Magn*, 1990(26): 1 840.
- [13] Campbell S J, Kacmarek W A, Wu E, *et al.* Surfactant Assisted Ball-Milling of Barium Ferrite [J]. *IEEE Trans Magn*, 1994 (30): 742.
- [14] Kacmarek W A, Ninham B W. Surfactant-Assisted Ball Milling of $BaFe_{12}O_{19}$ Ferrite Dispersion [J]. *Mater Chem Phys*, 1995 (40): 21.
- [15] Kirkpatrick E M, Majetich S A, Mchenry M E. Magnetic Properties of Single Domain Samarium Cobalt Nanoparticles [J]. *IEEE Trans Magn*, 1996(32): 4 502.
- [16] Chakka V M, Altuncevahtir B, Jin Z Q, *et al.* Magnetic Nanoparti-

- cles Produced by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J. Applied Physics*, 2006(99): 08E912.
- [17] Kacmarek W A, Ninham B W. Surfactant-Assisted Ball Milling of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Ferrite Dispersion [J]. *Mater Chem Phys*, 1995(40): 21.
- [18] Guérard D. Ball Milling in the Presence of a Fluid: Results and Perspectives[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2008(18): 225.
- [19] Wang Y P, Li Y, Rong C B, *et al.* Sm-Co Hard Magnetic Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling (Nanotech-Web Reported in News on November 22, 2007)[M]. *Nanotechnology*, 2007(18): 465 701.
- [20] Poudyal N, Rong C B, Liu J P. Effects of Particle Size and Composition on Coercivity of Sm-Co Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2010(107): 09A703.
- [21] Saravanan P, Gopalan R, Rao N V R, *et al.* SmCo_5/Fe Nanocomposite Magnetic Powders Processed by Magnetic Field-Assisted Ball Milling with and without Surfactant [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007(40): 5021.
- [22] Yue M, Wang Y P, Poudyal N, *et al.* Preparation of Nd-Fe-B Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling Technique[J]. *J Appl Phys*, 2009(105): 07A708.
- [23] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. Anisotropic Sm-(Co, Fe) Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2009(105): 07A710.
- [24] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. Anisotropic PrCo_5 Nanoparticles by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *IEEE Trans Magn*, 2009(45): 4 417.
- [25] Saravanan P, Premkumar M, Singh A K, *et al.* Study on Morphology and Magnetic Behavior of SmCo_5 and SmCo_5/Fe Nanoparticles Synthesized by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Alloy Compd*, 2009(480): 645.
- [26] Poudyal N, Rong C B, Liu J P. Effects of Particle Size and Composition on Coercivity of Sm-Co Nanoparticles Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2010(107): 09A703.
- [27] Akdogan N G, Hadjipanayis G C, Sellmyer D J. Novel $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanoflakes and Nanoparticles for the Development of High Energy Nanocomposite Magnets [J]. *Nanotechnology*, 2010(21): 295 705.
- [28] Simeonidis K, Sarafidis C, Papastergiadis E, *et al.* Evolution of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanoparticles Magnetism during Surfactant-Assisted Ball-Milling[J]. *Intermetallics*, 2011(19): 589.
- [29] Akdogan N G, Li W F, Hadjipanayis G C. Anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanoparticles and Nanoflakes by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2011(109): 07A759.
- [30] Liu R M, Yue M, Liu W Q, *et al.* Structure and Magnetic Properties of Ternary Tb-Fe-B Nanoparticles and Nanoflakes[J]. *Appl Phys Lett*, 2011(99): 162 510.
- [31] Zheng L Y, Cui B Z, Zhao L X, *et al.* $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ Nanoparticles Synthesized by Surfactant-Assisted High Energy Ball Milling[J]. *J Alloy Compd*, 2012(539): 69.
- [32] Yue M, Liu R M, Liu W Q, *et al.* Ternary DyFeB Nanoparticles and Nanoflakes with High Coercivity and Magnetic Anisotropy[J]. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2012(11): 651.
- [33] Akdogan N G, Li W F, Hadjipanayis G C. Novel NdCo_5 Nanoflakes and Nanoparticles Produced by Surfactant-Assisted High-Energy Ball Milling[J]. *J Nanopart Res*, 2012(14): 719.
- [34] Su K P, Liu Z W, Zeng D C, *et al.* Structure and Size-Dependent Properties of NdFeB Nanoparticles and Textured Nano-Flakes Prepared from Nanocrystalline Ribbons[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2013(46): 245 003.
- [35] Pal S K, Güth K, Woodcock T G, *et al.* Properties of Isolated Single Crystalline and Textured Polycrystalline Nano/Sub-Micrometre $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Particles Obtained from Milling of HDDR Powder[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2013(46): 375 004.
- [36] Li W F, Hu X C, Cui B Z, *et al.* Magnetic Property and Microstructure of Single Crystalline $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Ultrafine Particles Ball Milled from HDDR Powders [J]. *J Magn Magn Mater*, 2013(339): 71.
- [37] Hirotsawa S, Matsuura Y, Yamamoto H, *et al.* Magnetization and Magnetic-Anisotropic of $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Measured Single-Crystals[J]. *J Appl Phys*, 1986(59): 873.
- [38] Pinkerton F E. High Coercivity in Melt-Spun Dy-Fe-B and Tb-Fe-B Alloys[J]. *J Magn Magn Mater*, 1986(579): 54-57.
- [39] Hadjipanayis G C. Nanophase Hard Magnets[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999(200): 373.
- [40] Lee S K, Das B N, Harris V G. Magnetic Structure of Single Crystal $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999(207): 137.
- [41] Xiao X, Zeng Z G, Zhao Z W, *et al.* Flaking Behavior and Microstructure Evolution of Nickel and Copper Powder during Mechanical Milling in Liquid Environment[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008(475): 166.
- [42] Poudyal N, Rong C B, Liu J P. Morphological and Magnetic Characterization of Fe, Co, and FeCo Nanoplates and Nanoparticles Prepared by Surfactants-Assisted Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2011(109): 07B526.
- [43] Kao S T, Duh J G. Effect of Cu Concentration on Morphology of Sn-Ag-Cu Solders by Mechanical Alloying[J]. *J Electron Mater*, 2004(33): 1 445.
- [44] Wang X, Gong R Z, Li P G, *et al.* Effects of Aspect Ratio and Particle Size on the Microwave Properties of Fe-Cr-Si-Al Alloy Flakes[J]. *Mater Sci Eng, A*, 2007(466): 178.
- [45] Jiang B, Weng G J. A Theory of Compressive Yield Strength of Nano-Grained Ceramics[J]. *Int J Plast*, 2004(20): 2007.
- [46] Cui B Z, Gabay A M, Li W F, *et al.* Anisotropic SmCo_5 Nanoflakes by Surfactant-Assisted High Energy Ball Milling[J]. *J Appl Phys*, 2010(107): 09A721.
- [47] Cui B Z, Li W F, Hadjipanayis G C. Formation of SmCo_5 Single-Crystal Submicron Flakes and Textured Polycrystalline Nanoflakes [J]. *Acta Mater*, 2011(59): 563.
- [48] Yue M, Pan R, Liu R M, *et al.* Crystallographic Alignment Evo-

- lution and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2012 (111): 07A732.
- [49] Cui B Z, Zheng L Y, Li W F, *et al.* Single-Crystal and Textured Polycrystalline Nd₂Fe₁₄B Flakes with a Submicron or Nanosize Thickness[J]. *Acta Mater*, 2012(60): 1 721.
- [50] Cui B Z, Zheng L Y, Marinescu M, *et al.* Textured Nd₂Fe₁₄B Flakes with Enhanced Coercivity [J]. *J Appl Phys*. 2012 (111): 07A735.
- [51] Zhao L X, Akdogan N G, Hadjipanayis G C. Hard Magnetic Sm₂Fe₁₇N₃ Flakes Nitrogenized at Lower Temperature[J]. *J Alloy Compd*, 2013(554): 147.
- [52] Cui B Z, Marinescu M, Liu J F. Crystallographically Anisotropic Sm₂Fe₁₇N₈ and Nd(Fe, Mo)₁₂N_x Hard Magnetic Flakes[J]. *J Appl Phys*, 2014(115): 17A711.
- [53] Cui B Z, Marinescu M, Liu J F. Anisotropic Nd₂Fe₁₄B Submicron Flakes by Non-Surfactant-Assisted High Energy Ball Milling[J]. *IEEE Trans Magn*. 2012(48): 2 800.
- [54] Cui B Z, Zheng L Y, Waryoba D, *et al.* Anisotropic SmCo₅ Flakes and Nanocrystalline Particles by High Energy Ball Milling [J]. *J Appl Phys*, 2011(109): 07A728.
- [55] Zheng L Y, Cui B Z, Akdogan N G, *et al.* Influence of Octanoic Acid on SmCo₅ Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted High-Energy Ball Milling[J]. *J Alloy Compd*, 2010(504): 391.
- [56] Zheng L Y, Cui B Z, Hadjipanayis G C. Effect of Different Surfactants on the Formation and Morphology of SmCo₅ Nanoflakes [J]. *Acta Mater*, 2011(59): 6 772.
- [57] Zheng L Y, Gabay A M, Li W F, *et al.* Influence of the Type of Surfactant and Hot Compaction on the Magnetic Properties of SmCo₅ Nanoflakes[J]. *J Appl Phys*, 2011(109): 07A721.
- [58] Zhang J J, Gao H M, Yan Y, *et al.* Morphology and Magnetic Properties of CeCo₅ Submicron Flakes Prepared by Surfactant-Assisted High-Energy Ball Milling[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012 (324): 3 272.
- [59] Hu D W, Yue M, Zuo J H, *et al.* Structure and Magnetic Properties of Bulk Anisotropic SmCo₅/a-Fe Nanocomposite Permanent Magnets Prepared via a Bottom up Approach[J]. *J Alloy Compd*, 2012(538): 173.
- [60] Wang D P, Li X D, Chang Y, *et al.* Anisotropic Sm₂Co₁₇ Nanoflakes Produced by Surfactant and Magnetic Field Assisted High Energy Ball Milling[J]. *J Rare Earth*, 2013(31): 366.
- [61] Zheng L Y, Cui B Z, Zhao L X, *et al.* A Novel Route for the Synthesis of CaF₂-Coated SmCo₅ Flakes[J]. *J Alloy Compd*, 2013 (549): 22.
- [62] Pan R, Yue M, Zhang D T, *et al.* Crystal Structure and Magnetic Properties of SmCo_{6.6}Nb_{0.4} Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling[J]. *J Rare Earth*, 2013(31): 975.
- [63] Nie J W, Han X H, Du J, *et al.* Structure and Magnetism of SmCo₅ Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling with Different Ball Sizes[J]. *J Magn Magn Mater*, 2013(347): 116 – 123.
- [64] Liu L D, Liu J P, Zhang J, *et al.* The Microstructure and Magnetic Properties of Anisotropic Polycrystalline Nd₂Fe₁₄B Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Cryomilling [J]. *Materials Research Express*, 2014(1): 016 106.
- [65] Zhang S L, Liu L D, Zhang J, *et al.* Sm₂Fe₁₇N_x Nanoflakes Prepared by Surfactant Assisted Cryomilling[J]. *J Appl Phys*, 2014 (115): 17A706.
- [66] Liu L D, Zhang S L, Zhang J, *et al.* Highly Anisotropic SmCo₅ Nanoflakes by Surfactant-Assisted Ball Milling at Low Temperature [J]. *J Magn Magn Mater*, 2015(374): 108 – 115.
- [67] Wang F, Wei H, Liu L D, *et al.* PrCo₅ Nanoflakes Prepared by Surfactant-Assisted Ball Milling at Low Temperature [J]. *J Appl Phys*, 2015, in press.
- [68] Shan Z W, Stach E A, Wiezorek J M K, *et al.* Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel [J]. *Science*. 2004 (305): 654 – 657.
- [69] Saravanana P, Gopalana R, Priyab R, *et al.* Textured Resin-Bonded Sm(Co, Fe, Cu)₅ Nanostructured Magnets Exploiting Magnetic Field and Surfactant-Assisted Milling[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009(477): 322 – 327.
- [70] Poudyal N, Nguyen V V, Rong C B, *et al.* Anisotropic Bonded Magnets Fabricated via Surfactant-Assisted Ball Milling and Magnetic-Field Processing[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011(44): 335 002.
- [71] Shen Y, Huang M Q, Higgins A K, *et al.* Preparation of PrCo₅ Bulk Magnets Using Nanograin Powders Made by Surfactant-Assisted High Energy Milling[J]. *J Appl Phys*, 2010(107)09A722.
- [72] Li W F, Sepehri-Amin H, Zheng L Y, *et al.* Effect of Ball-Milling Surfactants on the Interface Chemistry in Hot-Compacted SmCo₅ Magnets[J]. *Acta Mater*, 2012(60): 6 685.
- [73] Zheng L Y, Gabay A M, Li W F, *et al.* Influence of the Type of Surfactant and Hot Compaction on the Magnetic Properties of SmCo₅ Nanoflakes[J]. *J Appl Phys*, 2011, (109): 07A721.
- [74] An S Z, Zhang T L, Jiang C B. Magnetic Texture and Coercivity of Anisotropic Nanocrystalline SmCo_{6.1}Si_{0.9} Magnets[J]. *J Appl Phys*, 2014(115): 17A701.
- [75] Gabay A M, Marinescu-Jasinski M, Li W F, *et al.* Nanocrystalline SmCo₅ Magnets with Laminated Structure and Increased Electrical Resistivity[J]. *J Appl Phys*, 2011(109): 07A719.
- [76] Gabay A M, Marinescu-Jasinski M, Chinnamasay C N, *et al.* Eddy-Current-Resistant SmCo₅/CaF₂ Magnets Produced via High-Energy Milling in Polar and Non-polar Liquids[J]. *J Magn Magn Mater*, 2012(324): 2 879.
- [77] An S Z, Zheng L, Zhang T L, *et al.* Bulk Anisotropic Nanocrystalline SmCo_{6.6}Ti_{0.4} Permanent Magnets[J]. *Scripta Materialia*, 2013(68): 432 – 435.