

特约专栏

纳米晶复合永磁材料的结构控制和性能研究

张湘义

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 纳米晶复合永磁材料因具有潜在的高磁能积, 是颇具发展前途的下一代永磁材料。微结构控制是其获得高磁能积的关键。总结和评述了作者课题组在纳米晶复合永磁材料微结构控制研究方面的主要结果。Nd-Fe-B 非晶合金相变动力学研究结果表明, α -Fe 软磁相晶粒尺寸粗大(20 ~ 100 nm)且不均匀的物理根源是它的成核激活能(E_n)高和生长激活能(E_g)低, 即软磁纳米晶难成核却易生长($E_g/E_n < 1$); 软、硬磁纳米晶的生长主要依靠热空位协助原子的扩散来完成, Fe 原子的扩散控制着 α -Fe 纳米晶的生长。室温严重塑性变形可有效地控制软、硬磁纳米晶的尺寸(10 ~ 20 nm), 抑制亚稳相的形成, 并获得高体积分数(> 30%)的软磁相。温度梯度、高压和高应力热变形能促进永磁相 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶的易轴对中(取向), 获得各向异性纳米晶永磁材料。调控软、硬磁纳米晶的界面结构和化学可以促进纳米晶间磁交换耦合的增强和磁体矫顽力的提高。

关键词: 纳米晶复合永磁材料; 纳米晶; 微结构; 界面; 晶体取向; 严重塑性变形; 高压

中图分类号: TM237 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)11-0829-11

Control of Microstructure and Magnetic Properties of Nanocomposite Magnets

ZHANG Xiangyi

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 006004, China)

Abstract: Nanocomposite exchange coupled magnets are most likely next-generation magnets because of their potentially high energy products. Microstructural control is the key to achieve high energy products. This paper reviews our studies on microstructural control of nanocomposite magnets. The study of the kinetics of phase transition in amorphous Nd-Fe-B demonstrates that the mechanism underlying the coarse grain size (20 ~ 100 nm) of α -Fe phase in nanocomposite magnets is a high nucleation activation energy (E_n) and a low growth activation energy (E_g), that is, the difficult nucleation and easy growth processes of the α -Fe phase, $E_g/E_n < 1$. The growth process of soft and hard phases is dependent on atomic diffusion mediated by vacancy-type thermal defects, in which the growth of α -Fe grains in size is dominantly controlled by the diffusion of Fe atoms mediated by thermal vacancies. Room-temperature severe plastic deformation (SPD) affects the grain size (10 ~ 20 nm) and volume fraction of soft phase significantly and inhibits the formation of metastable intermediate phases in the alloy. Temperature gradient, high pressure and hot deformation at high stress can induce the easy-axis alignment of Nd₂Fe₁₄B hard-phase grains, obtaining anisotropic α -Fe/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnets. The exchange-coupling strength between soft and hard phase grains and the coercivity of magnets can be enhanced through the modification of interfacial structure and chemistry.

Key words: nanocomposite permanent magnets; nanocrystals; microstructure; interface; crystal orientation; severe plastic deformation; high pressure

1 前言

超强永磁体在许多现代技术的发展中占据着核心地位。从个人手机、计算机到电动机、发电机和绿色能源

高技术(如电动汽车和风能发电)的发展, 永磁材料都发挥着关键的作用^[1-3]。永磁材料的强度(磁能积)决定了器件或设备的能源转换效率, 因此, 强磁体的研究和应用对能源(电能)的高效使用和产生具有重要的意义。由纳米尺度的永磁相和软磁相组成的纳米晶复合交换耦合磁体是潜在的下一代永磁材料^[4-6]。理论预言, 它的磁能积可以达到 80 ~ 100 MGOe^[7-8], 超过了当前“永磁王”——NbFeB 磁体的最大磁能积 59 MGOe (其理论最大值为 64 MGOe)。但是, 要获得如此高的磁能积, 需

收稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471144, 51471145, 51371074)

作者简介: 张湘义, 男, 1966年生, 教授, 博士生导师, Email: xzyh66@ysu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.11.05

要对软、硬磁相的结构在纳米尺度上进行有效的控制^[1-3, 9-11], 具体体现在以下几个方面: 软磁相的尺寸均匀、细小(≤ 10 nm); 永磁相的易轴对中(具有(001)晶体织构); 含有高体积分数的软磁相(以提高合金的饱和磁化强度)。实现对这些结构参数的有效控制是当前纳米晶复合永磁材料发展面临的重大挑战和工程技术上的一个噩梦^[1-3]。目前, 由于在技术上还没有突破, 所制备的纳米晶复合永磁材料的磁能积一般为 $10 \sim 20$ MGOe^[9-11], 尚未超过相应的单相各向异性永磁材料, 远低于理论预言的磁能积。最近, 人们采用多层膜技术, 在微结构控制方面取得了重要的进展, 制备出了超过单相各向异性永磁材料的纳米晶复合永磁薄膜材料^[12-13]。但是, 这些薄膜技术难以用来制备具有实际应用的块体强磁体^[3]。因此, 如何制备出磁能积超过各向异性单相永磁材料的块体纳米晶复合永磁材料仍然是一个重大的技术挑战。

本文从 4 个方面总结和评述了近 10 年来作者团队在纳米晶复合永磁材料的微结构控制研究方面的主要结果。首先, 介绍了软、硬磁纳米晶的成核和生长动力学及原子迁移行为; 然后, 采用室温严重塑性变形技术来控制软、硬磁纳米晶的生长和微结构的形成; 采用温度梯度、高压和高应力热变形技术来控制永磁纳米晶的取向生长; 最后, 研究了纳米晶复合永磁材料的界面结构与化学及其控制。

2 纳米晶生长动力学和原子迁移行为

2.1 纳米晶生长动力学

合金熔体快淬和非晶合金退火技术是制备纳米晶复合永磁材料的重要途径之一^[9]。软、硬磁纳米晶结构的形成涉及晶体的成核和生长过程。因此, 对于这类通过相变形成的纳米晶复合永磁材料来说, 理解纳米晶的成核和生长动力学对控制它们的微结构十分关键。

图 1 给出了不同温度下($T = 773 \sim 803$ K) Nd-Fe-Co-Dy-B 非晶合金在退火过程中软磁 α -Fe 相的晶粒尺寸与退火时间的关系。晶粒尺寸由 X 射线衍射技术和透射电子显微技术来确定。通过对晶粒尺寸随退火时间的变化进行拟合, 可以得到不同温度下晶粒生长至饱和的时间常数 t_E ^[14]。

图 2 是不同退火温度下纳米晶的生长速率 t_E^{-1} 与温度($1/T$)的关系。假设生长速率 t_E^{-1} 与 $1/T$ 的变化符合 Arrhenius 关系, 则有^[14]:

$$t_E^{-1} = t_{E,0}^{-1} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (1)$$

其中, E_g 是纳米晶生长激活能, $t_{E,0}$ 是前置系数, k_B 是

Boltzmann 常数。

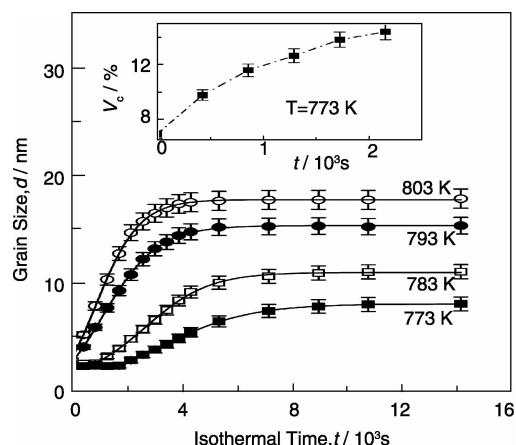


图 1 不同温度下 Nd-Fe-Co-Dy-B 非晶合金中 α -Fe 晶粒尺寸与等温时间的关系。插图是 773 K 温度下 α -Fe 相的体积分数与时间的关系

Fig. 1 The grain size d as a function of isothermal time t of α -Fe crystals at different temperatures. A grain size of $d = 2.4 \sim 2.7$ nm was determined for different isothermal temperatures at $t = 0$. The inset shows a parabola-shaped increase of volume fraction with time t

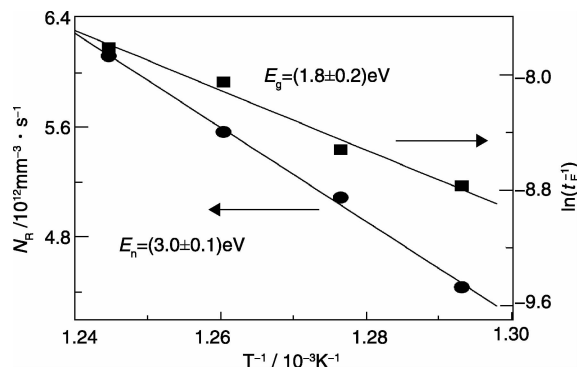


图 2 NdFeBCoDy 非晶合金中 α -Fe 晶体的生长速率 t_E^{-1} 和成核率 N_g 的温度关系

Fig. 2 Effect of temperature on the saturation rate t_E^{-1} and the nucleation rate N_g for the growth and the nucleation processes of α -Fe crystals in amorphous NdFeBCoDy

利用方程(1)来拟合同图 2 中纳米晶生长的生长速率 t_E^{-1} 与温度($1/T$)的关系, 可以确定 α -Fe 纳米晶的生长激活能 $E_g = (1.8 \pm 0.2)$ eV。

选择一个合适的、低的退火温度($T = 773$ K), 使晶化初期 α -Fe 纳米晶的尺寸基本不变, 晶化分数的增加则主要靠纳米晶数量的增加来实现(见图 1 及插图)。因此, 通过 α -Fe 纳米晶的成核率 N_g 与 $1/T$ 的变化关系(图 2), 利用方程(1)可确定 α -Fe 纳米晶的成核激活能 $E_n = (3.0 \pm 0.1)$ eV。

$E_g/E_n < 1$, 说明 α -Fe 纳米晶难成核, 容易生长。该

结果揭示了纳米晶复合永磁材料中软磁相晶粒粗大(20 ~ 100 nm)和不均匀的原因。因此,为了获得均匀、细小的 α -Fe 纳米晶粒,需要提高它的成核速率(降低成核激活能)而抑制它的生长速率(提高生长激活能)。

2.2 纳米晶生长过程中原子的迁移行为

研究纳米晶生长过程中原子的迁移行为对理解软、硬磁纳米晶的成核和生长过程以及对它们的控制有重要的意义。

对于原子扩散控制的结构相变,原子扩散激活体积(ΔV_g^*)与原子的扩散方式(热空位或已有缺陷协助扩散、单原子或多原子集合式扩散)和扩散原子的大小(原子体积 Ω)有密切的关系。因此,通过测定扩散激活体积,可以揭示出相变过程中原子迁移的行为和微观机制^[15-17]。

扩散激活体积(ΔV_g^*)可以通过相同温度、不同压力条件下纳米晶的结构参数(尺寸、含量)的变化速率 k 与压力的关系来确定^[15]。

$$\left[\frac{\partial (\ln(k))}{\partial p} \right]_T = - \frac{\Delta V_g^*}{k_B T} \quad (2)$$

图 3 和图 4 分别给出了 823 K、不同压力条件下 α -Fe 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相晶粒尺寸与退火时间 t 的关系。通过这些结构参数变化的速率 k 与压力 p 的关系(见图 3 和 4 中的插图),利用方程(2)可以确定 α -Fe 纳米晶生长的激活体积 $\Delta V_g^* = (8.1 \pm 0.4) \text{ \AA}^3 = 0.6 \Omega$ (Ω 是合金的平均原子体积)和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶生长的激活体积 $\Delta V_g^* = (7.1 \pm 0.2) \text{ \AA}^3 = 0.5 \Omega$ 。激活体积 $\Delta V_g^* \geq 0.5 \Omega$,揭示了热空位协助原子扩散控制着纳米晶的生长过程; α -Fe 纳米晶的生长主要由 Fe 原子的扩散所控制,而 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的生长过程涉及 Nd, Fe 和 B 原子的集合式扩散过程^[16-17]。

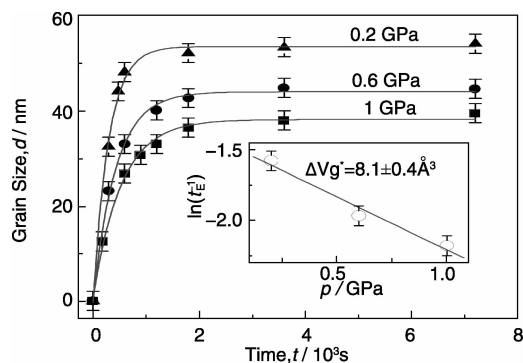


图 3 不同压力下 NdFeBCoDy 非晶合金中 α -(Fe, Co) 晶体的晶粒尺寸与退火时间的关系($T = 823 \text{ K}$)。插图是晶粒生长的速率 $\ln(t_E^{-1})$ 与压力 p 的关系

Fig. 3 Influence of annealing time on the grain size d of α -(Fe, Co) phase under different pressures at 823 K. The inset shows a plot of $\ln(t_E^{-1})$ vs p , which yields a growth activation volume of α -(Fe, Co) phase, $\Delta V_g^* = (8.1 \pm 0.4) \text{ \AA}^3$

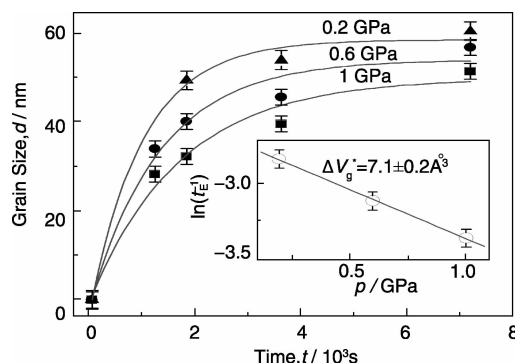


图 4 不同压力下 NdFeBCoDy 非晶合金中 $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的晶粒尺寸与退火时间的关系($T = 823 \text{ K}$)。插图是晶粒生长的速率 $\ln(t_E^{-1})$ 与压力 p 的关系

Fig. 4 Influence of annealing time on the grain size d of $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase under different pressures at 823 K. The inset shows a plot of $\ln(t_E^{-1})$ vs p , which yields an activation volume for the growth of $(\text{Nd}, \text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\Delta V_g^* = (7.1 \pm 0.2) \text{ \AA}^3$

上述研究结果表明,通过在非晶合金中引入结构缺陷,有望降低 α -Fe 纳米晶的形成温度并增加其成核率。

3 纳米晶复合永磁材料的软相尺寸和含量控制

长期以来,人们主要是采用添加合金元素和热处理技术来控制纳米晶复合永磁材料的微结构^[9]。作者团队早期的研究工作表明^[18-19],高压可以有效地降低纳米晶的成核能垒,促进纳米晶的成核,并对原子的扩散有抑制作用,从而阻止纳米晶的生长。最近,作者课题组发现室温严重塑性变形对纳米晶复合永磁材料的微结构形成也有重要的影响,即:促进超细 α -Fe 纳米晶(10 ~ 20 nm)的形成;抑制 Nd-Fe-B 非晶合金晶化过程中亚稳相的形成,获得高体积分数($> 30\%$)且分布均匀的 α -Fe 相^[20-22]。

图 5 是 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金经过室温高压扭转变形后的 XRD 图谱和 TEM 暗场像。可见,室温严重塑性变形促进了非晶合金的 α -Fe 纳米晶化转变。其平均晶粒尺寸约为 $\sim 9 \text{ nm}$,体积分数为 $\sim 40\%$ ^[20]。

图 6 给出了 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金经过室温高压扭转变形(HPTD)后在最佳温度($T = 873 \text{ K}$)下退火的 TEM 照片。可见,经过室温严重塑性变形所制备的 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料具有细小的晶粒尺寸 10 ~ 30 nm,而非晶合金直接退火所制备的纳米晶复合永磁材料的晶粒尺寸粗大且不均匀 20 ~ 60 nm。XRD 研究表明^[20],对于室温严重塑性变形所制备的合金, α -Fe 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的尺寸分别为 $\sim 15 \text{ nm}$ 和 26 nm ;而非

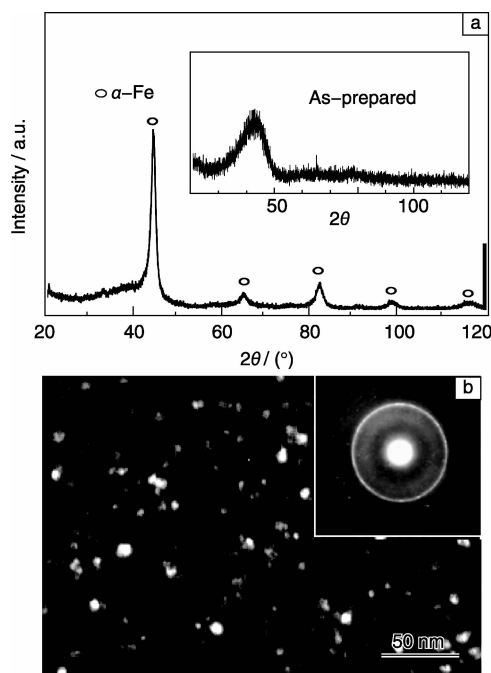


图5 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金室温高压扭转变形(HPTD)后的XRD图谱(a)和TEM暗场像(b)。图(a)中插图是原始制备的非晶合金的XRD谱,图b中的插图为电子衍射花样

Fig. 5 XRD spectrum (a) and TEM dark-field image (b) of amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ subjected to high-pressure-torsion deformation (HPTD) at room temperature. As-prepared $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ ribbons possess a fully amorphous structure (see the insets in (a) and (b))

晶合金直接退火制备的合金,其 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的尺寸分别为 $\sim 22\text{ nm}$ 和 55 nm 。

另外,室温严重塑性变形降低了非晶合金的最佳热处理温度 T_0 ,将 $T_0 = 998\text{ K}$ 降低到 873 K 。这对获得均匀细小的 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶的尺寸具有关键的作用。室温严重塑性变形还抑制了 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金晶化过程中高铁亚稳相(如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 和 Fe_3B)的形成,因此,增加了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的体积分数 $V_c > 30\%$ [20]。

由于经过室温严重塑性变形后所制备的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料具有细小的晶粒尺寸和高分数的软磁 $\alpha\text{-Fe}$ 相,与直接退火非晶合金所制备的纳米晶复合永磁材料相比,合金表现出高的饱和磁化强度、强的晶间交换耦合、高的矫顽力和磁能积(图7)。

纳米晶成核和生长动力学的研究结果表明[21],经过室温严重塑性变形后 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金晶化过程中 $\alpha\text{-Fe}$ 相的生长激活能 $E_g = 0.9\text{ eV}$,而成核激活能 $E_n = 0.25\text{ eV}$, $E_g/E_n > 1$ 。这表明,室温严重塑性变形促进了 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶的成核,抑制了它的生长,因而,形成细小的 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶体。

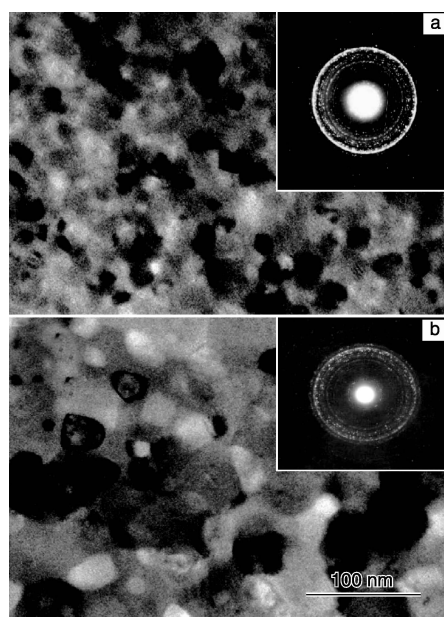


图6 HPTD磁体(a)和热退火磁体(b)的TEM明场像和电子衍射花样(插图)

Fig. 6 TEM images and electron diffraction (ED) patterns of amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ alloy subjected to HPTD and subsequently annealed at the optimum temperature ($T = 873\text{ K}$) for 10 min (a) and directly annealed at the optimum temperature ($T = 998\text{ K}$) for 10 min (b)

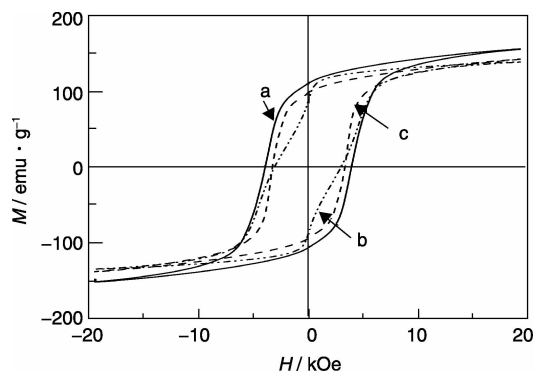


图7 HPTD磁体(a)和热退火磁体(b和c)的磁滞回线。b是 $T = 873\text{ K}$ 退火磁体, c是 $T = 998\text{ K}$ 退火磁体

Fig. 7 Hysteresis loops measured at room temperature on $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnets prepared by a combination of HPTD (a) and subsequent thermal annealing and by annealing amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ at $T = 873\text{ K}$ (b) and $T = 998\text{ K}$ for 10 min (c)

对于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶而言,其生长激活能 $E_g = 0.5\text{ eV}$,成核激活能 $E_n = 0.9\text{ eV}$ 。 $E_g/E_n < 1$,因此,形成了较为粗大的晶粒尺寸($25 \sim 30\text{ nm}$)。通过在原始非晶合金中预存一定量的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体,然后,对合金进行室温严重塑性变形,可以提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶体的生长激活能,即 $E_g = 1.1\text{ eV}$,促进了细小的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶($\sim 18\text{ nm}$)的形成[22]。

4 纳米复合永磁材料中硬磁纳米晶的取向生长

对于永磁材料而言, 易轴(*c* 轴)对中可以获得高的剩磁, 是获得高磁能积的重要保证。在各向异性单相永磁材料的发展中, 通常采用磁场取向来实现晶体的易轴对中。在富稀土 Nd-Fe-B 体系还可以采用热变形的方式来产生 Nd₂Fe₁₄B 晶体的(00*l*) 结构。对于该技术, 晶间富 Nd 相的存在起着关键的作用^[6]。而在纳米晶复合永磁材料的研究中, 获得易轴对中的硬磁相一直是一个挑战。作者团队发现, 温度梯度、高压、大应力热变形可以诱导贫稀土 Nd-Fe-B 合金中硬磁纳米晶的取向生长。另外, 采用表面活性剂辅助机械球磨, 可以制备各向异性硬磁纳米片材料。

4.1 温度梯度导致贫稀土合金中硬磁纳米晶的取向生长

在 Nd-Fe-B 合金熔体快淬过程中, 快淬条带的贴辊面与自由面之间存在较大的温度场(即温度梯度), 可以诱导纳米晶复合永磁材料中 Nd₂Fe₁₄B 硬磁相的(00*l*) 结构生长^[23]。Nd₂Fe₁₄B (00*l*) 结构垂直于带面, 并随着离开贴辊面距离的增加而增强(图 8), 这直接表明了 Nd₂Fe₁₄B (00*l*) 结构的生长受温度梯度的控制。但是, 该结构的形成需要一个较低快淬速度(形成大的温度梯度), 从而导致了粗大、不均的微结构, 恶化了合金的磁性能。

作者课题组发现, 通过控制工艺参数, 在较高快淬速度下可以导致 α -Fe 纳米晶体的(110) 结构生长, 该结构的

形成可以诱导出 Nd₂Fe₁₄B 晶体的(330) 和(331) 结构(垂直带面)^[24-25]。图 9 是 Nd₂Fe₁₄B 纳米晶体的(330) 和(331) XRD 衍射峰的相对强度随快淬速度增加的变化关系。

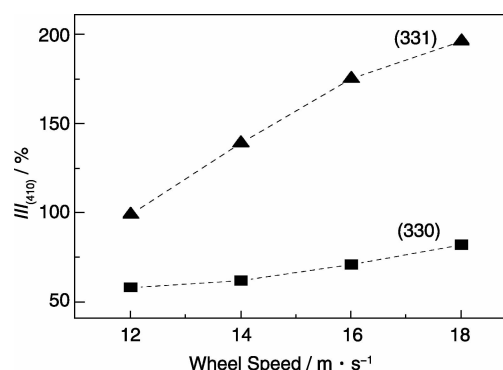


图 9 快淬条带中(Nd, Pr)₂Fe₁₄B 晶体的(330) 和(331) 晶面的衍射峰相对强度比与辊速的关系

Fig. 9 Intensity ratio of the (330) and (331) reflections of (Nd, Pr)₂Fe₁₄B phase to the (410) reflection versus wheel speed. The intensity ratio determined from the standard PDF card (#39-0473) is also given, $I_{(330)}/I_{(410)} = 45\%$ and $I_{(331)}/I_{(410)} = 42\%$

因为 Nd₂Fe₁₄B 晶体的(00*l*) 晶面与(330) 晶面的夹角为 90°, 与(331) 晶面的夹角为 80.3 度, 所以, 由存在垂直于带面的(330) 和(331) 结构可以推断出, 在平行于条带面内方向存在 Nd₂Fe₁₄B 晶体的(00*l*) 结构。由于该结构是在较高快淬速度下形成的, 纳米晶的尺寸细小、均匀, 这有利于获得高性能的各向异性纳米晶复合永磁材料。

通过熔体快淬技术和控制温度梯度, 作者团队制备出了磁能积为 25.2 MGOe 的各向异性 α -Fe/Nd₂Fe₁₄B 纳米晶复合永磁材料^[25]。图 10 是在不同快淬速度下所制

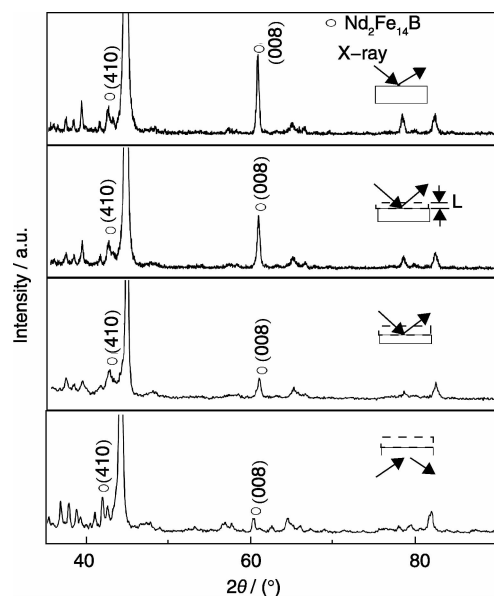


图 8 熔体快淬 NdPrFeCoB 条带距离条带自由面不同位置处的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of the layers with different distances to the free surface and the wheel surface of the as-quenched NdPrFeCoB ribbons

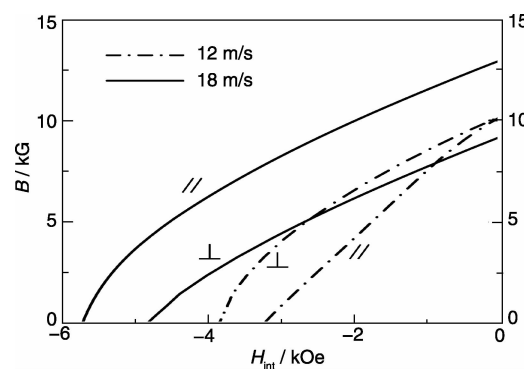


图 10 快淬 α -Fe/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B 纳米晶复合条带(磁场平行和垂直于带面)的退磁曲线

Fig. 10 Demagnetization curves measured at room temperature in the directions perpendicular (\perp) and parallel (\parallel) to the ribbon plane of α -Fe/(Nd, Pr)₂Fe₁₄B nanocomposite ribbons prepared at a wheel speed of 12 m/s (dashed line) and 18 m/s (solid line)

备的 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的退磁曲线 (H 是内场, B 是磁感应强度)。可见, 在较高的快淬速度下所制备的合金具有明显的磁各向异性。在平行于条带方向, 合金获得高的磁能积。

4.2 高压诱导贫稀土合金中硬磁纳米晶的取向生长

纳米晶的择优生长是晶体织构发展的重要因素, 它与晶体生长的热力学和动力学密切相关^[26]。前者取决于晶体的表面能, 而后者与晶体生长过程中原子的迁移速率有关。高的压力影响晶体生长过程中原子的迁移行为, 因此, 可以用来调控晶体的生长过程, 从而促使晶体择优生长。

图 11 是 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金在常压和高压 (6 GPa) 退火后的 XRD 图谱^[27]。常压退火后, 所生成的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶为各向同性结构。但是, 高压退火所生成的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶具有较强的 (410) 织构。TEM 观察表明 (图 12), 合金中存在大量的“棒状”的纳米晶体, 其电子衍射出强的织构斑点。

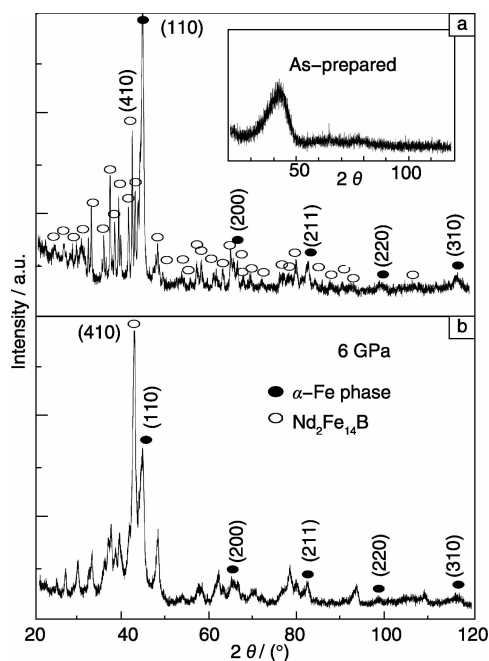


图 11 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金在常压 (a) 和 6 GPa 高压下 (b) 退火的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD spectra of amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ after annealing under normal pressure (a) and a pressure of 6 GPa (b) at a temperature of 923 K for 10 min. As-prepared $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ ribbons possess a fully amorphous structure (see the inset in Fig. 11a)

将来的工作将涉及如何利用高压技术来促进 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的 (001) 织构生长, 在块体材料中实现 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的易轴对中, 从而制备各向异性块体 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料。

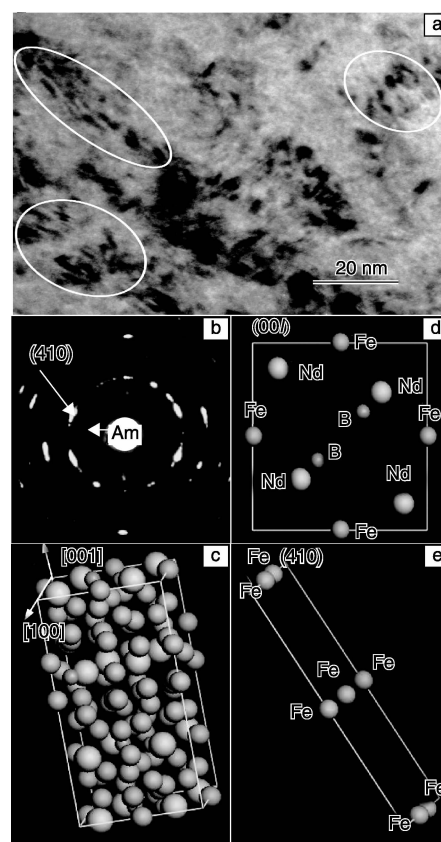


图 12 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金在 6 GPa 高压下退火后的 TEM 照片 (a) 和电子衍射花样 (b) 以及 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的晶体结构 (c) 和不同晶面的原子排列 (d) 和 (e)

Fig. 12 TEM image (a) and selected area electron diffraction (SAED) patterns (b) of amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ after annealing under a pressure of 6 GPa at 923 K for 10 min, the crystal structure (c) and the atomic arrangement on the (00l) (d) and (410) (e) crystal faces for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound

4.3 高应力热变形导致贫稀土合金硬磁纳米晶的取向生长

金属材料的热变形加工是形成晶体织构的一项重要技术, 已成功地应用到各向异性单相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 永磁材料的制备研究^[28]。但是, 热变形技术通常不能在贫稀土合金中导致 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的取向生长, 这是因为合金中不存在晶间富 Nd 相^[6]。

作者课题组发现, 在高应力下热变形可以在 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 合金中产生具有 (001) 织构的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁纳米晶粒^[29]。采用该技术, 作者课题组制备出了各向异性块体 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料^[30]。

图 13 是 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ 非晶合金经热退火和高应力热变形制备的 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的 XRD 图谱。热变形磁体中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶具有较高的 (001) 衍射峰, 表明晶体存在 (001) 织构。TEM 研究表明 (图 14),

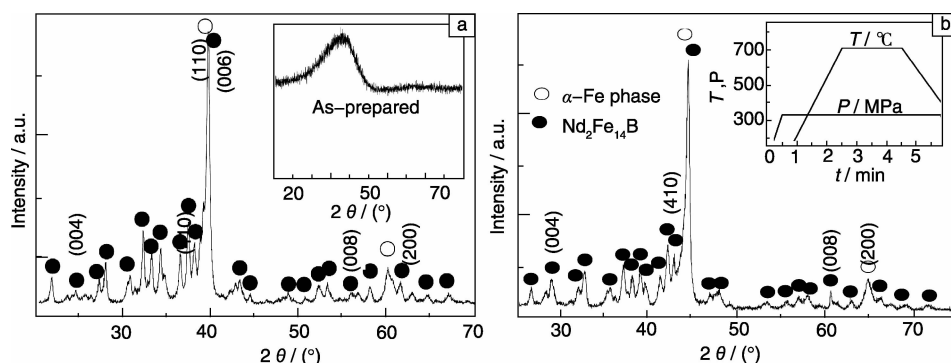


图 13 热退火(a)和热变形加工(b)制备的块体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶复合磁体的 XRD 谱

Fig. 13 XRD spectra of bulk $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets prepared by thermally annealing (a) and hot-deforming (b) bulk amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ at 973 K for 2 min. As-compacted bulk $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ possesses an amorphous structure [see the inset in (a)].

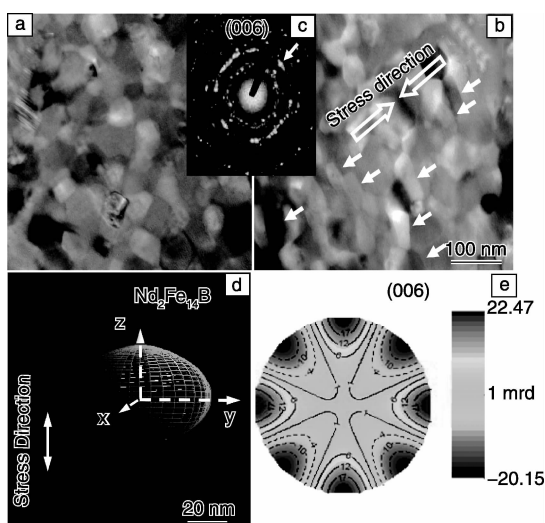


图 14 热变形块体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米晶复合磁体的 TEM 照片(a)和(b), 电子衍射花样(c)以及 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶体的 3D 形状(d)和(006)极图(e)。(a)和(b)分别是垂直和平行于压力方向的 TEM 照片

Fig. 14 TEM bright-field images perpendicular (a) and parallel (b) to the stress direction and selected area electron diffraction (SAED) patterns (c) of the bulk amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ after hot deformation at 973 K for 2 min. The 3D shape (d) and the (006) pole figure (e) of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocrystals were determined by employing the Rietveld refinement procedure according to measured XRD patterns.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶的形状为盘状, 具有(00 l)织构, 该织构方向平行于压力方向^[29]。

4.4 机械球磨制备(00 l)取向的硬磁纳米片及各向异性软/硬磁纳米材料

“Bottom-up”途径是一项制备纳米晶复合永磁材料的技术^[31]。该途径需要先制备各向异性硬磁纳米粒子, 然

后, 采用包裹技术在硬磁纳米粒子表面包裹上一层软磁纳米粒子, 获得各向异性软/硬磁纳米复合粒子, 最后, 采用磁场取向和成型技术, 制备出块体各向异性纳米晶复合永磁材料。

采用表面活性剂辅助机械球磨可以制备具有(00 l)织构的硬磁纳米片^[31-33]。图 15 是机械球磨制备的 SmCo_5

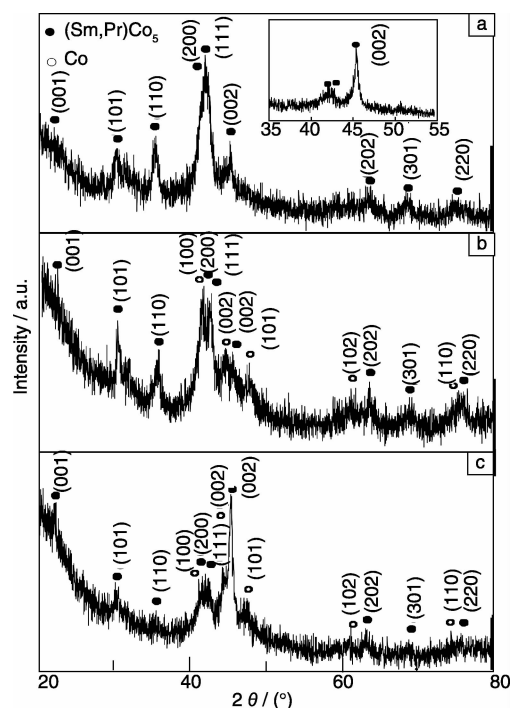


图 15 (Sm, Pr) Co_5 纳米片(a)和(Sm, Pr) Co_5/Co 纳米复合体磁场取向前(b)后(c)的 XRD 图谱。图 a 中插图是纳米片磁场取向后的图谱

Fig. 15 XRD patterns of nonaligned (a) and magnetically aligned (inset in (a)) (Sm, Pr) Co_5 flakes, nonaligned (b) and magnetically aligned (c) (Sm, Pr) Co_5/Co composites fixed in epoxy resin.

纳米片及经软磁 Co 包裹后 SmCo_5/Co 纳米粒子在磁场取向和取向后样品的 XRD 图谱^[32]。可见, 磁场取向后, SmCo_5 纳米片和 SmCo_5/Co 复合纳米粒子具有很强的 (001) 织构 (平行于磁场取向方向)。 SmCo_5/Co 复合纳米粒子具有高的饱和磁化强度和剩磁增强, 并显示出明显的磁各向异性^[32] (或见图 16 中插图)。

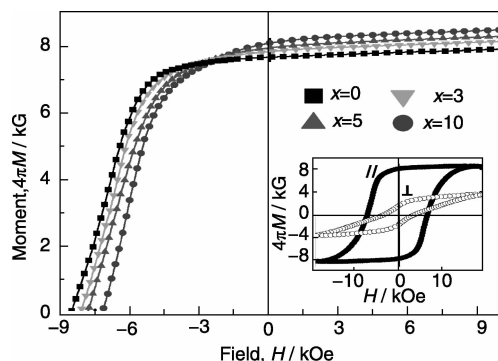


图 16 $\text{Sm-Pr-Co}/\text{Co}_x$ 纳米复合体平行磁场取向的退磁曲线。插图是 $\text{Sm-Pr-Co}/\text{Co}_{10}$ 纳米复合磁体平行和垂直于取向方向的磁滞回线

Fig. 16 Demagnetization curves measured parallel to the aligning direction for $\text{Sm-Pr-Co}/\text{Co}_x$ powders with different cobalt contents x . Magnetic hysteresis loops measured on the powders with $x = 10$ wt. % parallel (//) and perpendicular (⊥) to the aligning direction are shown in the inset

图 16 是经过“Bottom-up”途径制备的 $\text{SmCo}_5/\text{Co}_x$ ($x = 0, 3, 5$ 和 10 wt. %) 纳米复合粒子经磁场取向后沿磁场方向的退磁曲线。随着 Co 含量的增加, 纳米复合粒子的饱和磁化强度和剩磁增加, 矫顽力稍有下降^[33]。

5 纳米晶复合永磁材料的界面结构与化学

由于纳米晶材料具有高的界面分数, 界面的结构与化学特性对材料的性能产生重要的影响^[34]。即使材料的晶体结构 (如晶粒尺寸) 不变, 只要界面结构不同, 材料的性能也将发生巨大的改变。因此, 纳米晶材料的界面结构与晶体结构一样决定着材料的性能。

由于技术上的困难, 对于纳米晶复合永磁材料而言, 其结构控制的研究主要涉及软、硬磁晶体的特性, 如晶粒尺寸、含量、分布和硬磁相的取向等, 有关它的界面结构与化学特性的研究还比较少^[6]。

正电子湮灭技术是研究固体材料中原子缺陷 (空位或自由体积) 的一项十分特别的技术^[35]。当它与正电子湮灭光子的共谱多普勒展宽测量技术相结合时, 可以用来研究固体材料的结构缺陷及其原子化学环境^[36]。下文中, 作者团队简要地介绍采用正电子湮灭技术来研究纳米晶复合永磁材料的界面结构与化学的一些结果。

5.1 纳米晶复合永磁材料的界面结构特征

正电子湮灭研究表明^[37], 由 Nd-Fe-B 非晶合金晶化所制备的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料有两种不同类型的界面结构。在第一种界面结构中正电子湮灭的寿命为 ~ 155 ps, 表明界面自由体积小于一个铁的空位 (正电子在铁空位处湮灭的寿命为 175 ps)。由于该寿命与正电子在非晶基体中湮灭的寿命相当, 因此, 作者团队认为该界面为残留的、较为密实的界面非晶相。在第二种界面结构中正电子的湮灭寿命为 ~ 240 ps, 表明界面结构含有较大尺寸的结构自由体积 (大于 $1 \sim 2$ 个铁空位), 界面原子较为疏松。这种界面体积占总界面分数的 $\sim 70\%$, 是 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的主要界面结构。

正电子湮灭光子的共谱多普勒展宽测量研究表明^[38], $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的界面自由体积周围富集非磁性原子如 Nd 和 B。

界面非晶相的存在可以改变界面结构及其化学特性。图 17 是具有界面非晶相和没有界面非晶相的 $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的共谱多普勒展宽谱。在高动量区 ($> 20(10^{-3}m_0c)$), 没有界面非晶相磁体的多普勒展宽谱曲线与 Nd 和 B 相似, 而与 Fe 不同, 说明其界

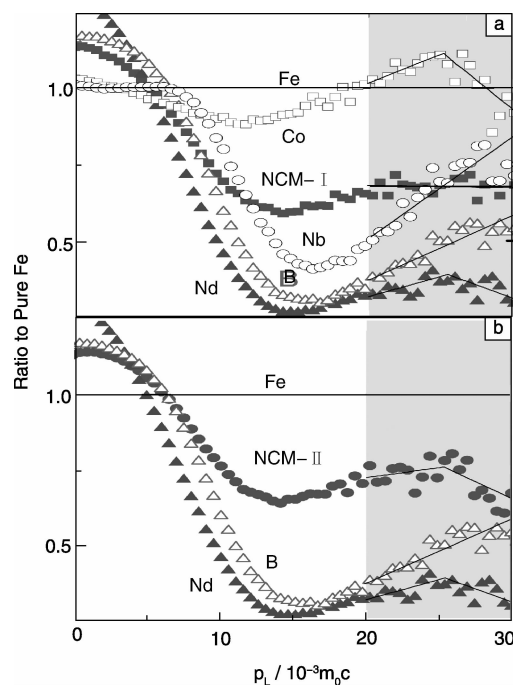


图 17 含有界面非晶相 (a, NCM-I) 和不含界面非晶相 (b, NCM-II) 磁体的正电子湮灭光子的共谱多普勒展宽比率曲线

Fig. 17 Ratio curves of the coincidently measured Doppler broadening spectra of the magnets with (a, NCM-I) and without (b, NCM-II) interfacial amorphous phase as well as defect-free pure Fe, Co, Nb, B and Nd. All spectra in (a) and (b) are normalized to the spectrum of defect-free pure Fe

面自由体积周围富集 Nd 和 B 原子, 表现出一种弱磁性界面。含有界面非晶相磁体的多普勒展宽谱曲线与 Fe 相似, 说明其界面自由体积周围富集 Fe 原子, 为一种磁性界面^[39]。

5.2 纳米晶复合永磁材料的界面结构的调控与磁性增强

由于界面非晶相具有较小的界面自由体积, 并且, 界面自由体积周围富集磁性 Fe 原子, 因此, 可以通过界面非晶相的引入来调控纳米晶复合永磁材料的界面结构和化学^[39], 即减小界面自由体积, 增强界面的磁特性 (见图 17)。

界面非晶相的引入, 提高了纳米晶间的磁交换耦合和矫顽力, 因此, 促进了磁能积的提高^[40-41]。图 18 是含有界面非晶相和不含界面非晶相磁体的 Henkel 曲线, 可见, 界面非晶相的存在提高了软、硬磁纳米晶间交换耦合强度。

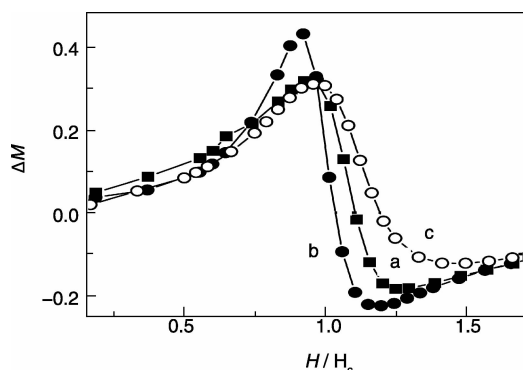


图 18 不含(a)和含有(b)界面非晶相的快淬磁体以及它经高温退火后(c)的 ΔM 与外场 H 的关系。高温退火后磁体不含界面非晶相

Fig. 18 Dependence of ΔM on applied field H in α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite ribbons prepared from NdPrFeCoB melt (without interfacial amorphous phase) (a) and from Nd-PrFeCoNbB melt (with interfacial amorphous phase) (b) under optimum wheel speed, and in the one prepared from NdPrFeCoNbB melt under optimum wheel speed after annealing at 1 023 K for 3 min (c)

图 19 是含有界面非晶相和不含界面非晶相磁体的磁滞回线。含有界面非晶相磁体具有高的剩磁比、好的方形度和大的矫顽力。矫顽力提高的原因是界面非晶相增强了反磁化过程中畴壁位移的钉扎强度^[42]。

通过室温严重塑性变形 (SPD), 可以有效地抑制 Nd-Fe-Nb-B 非晶合金中亚稳相的形成, 促进非磁性原子 Nb 和 B 在界面处富集, 从而, 同时提高磁体的饱和磁化强度和矫顽力^[43]。

图 20 是严重塑性变形加工和通常热退火制备的 α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 纳米晶复合永磁材料的共谐多普勒展宽谱

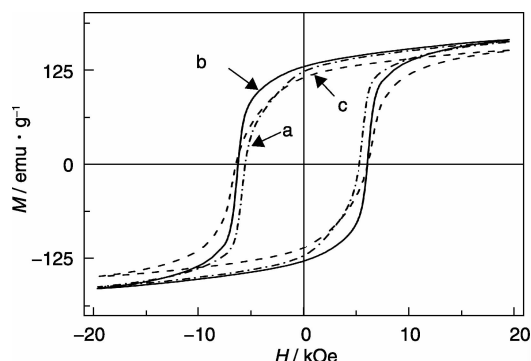


图 19 不含(a)和含有(b)界面非晶相的快淬磁体以及它经高温退火后(c)的磁滞回线

Fig. 19 Hysteresis loops measured on α -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite ribbons prepared under optimum wheel speed directly from Nd-PrFeCoB melt (a) and from NdPrFeCoNbB melt (b) and on the one prepared from NdPrFeCoNbB melt under optimum wheel speed after annealing at 1 023 K for 3 min (c)

(CDB)。在高动量区 ($> 15 \times 10^{-3} m_0 c$), SPD 磁体的 CDB 曲线与热退火磁体的 CDB 相比, 偏向元素 Nb 和 B。表明 SPD 加工促进了 Nb 和 B 非磁性原子在界面自由体积处的偏聚, 因而, 改变了界面的化学特性。

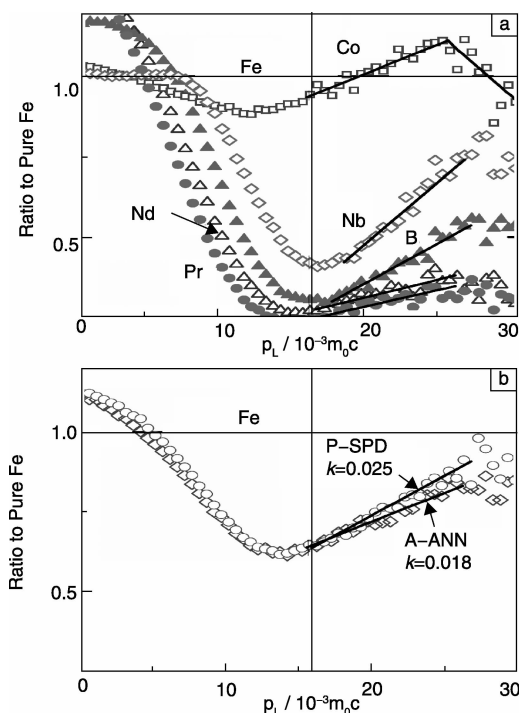


图 20 无缺陷固体(a)、热退火(A-ANN)和严重塑性变形(P-SPD)磁体(b)的正电子湮灭光子的共谐多普勒展宽比率曲线

Fig. 20 Ratio curves of the coincidently measured Doppler broadening spectra of defect-free pure Fe, Co, Nb, B, Nd and Pr (a), and A-ANN and P-SPD nanocomposite magnets (b). All spectra are normalized to the spectrum of defect-free pure Fe

图 21 是 SPD 磁体和热退火 (ANN) 磁体的退磁曲线。可见, 室温严重塑性变形使 α -Fe/Nd₂Fe₁₄B 纳米晶复合永磁材料的饱和磁化强度和矫顽力得到了同时提高。这是由于 SPD 抑制了亚稳相的形成, 促进了非磁性原子在界面富集, 提高了界面的钉扎强度^[43]。

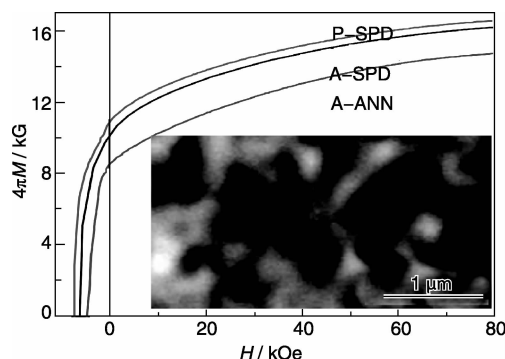


图 21 热退火 (A-ANN) 和严重塑性变形 (SPD) 磁体的退磁曲线。插图是 P-SPD 磁体的原子力显微镜照片

Fig. 21 Demagnetization curves of A-ANN, A-SPD and P-SPD nano-composite magnets after optimum temperature annealing. The inset shows a MFM image of the P-SPD magnets. The A-ANN magnets were made by thermally annealing amorphous (Nd, Pr)₁₀Fe₇₉Co₃Nb₁B₇, and the A-SPD and P-SPD magnets were produced from the full and partially amorphous (Nd, Pr)Fe-CoNbB precursors treated with severe plastic deformation (SPD) at room temperature, respectively

Sm-Co/Co 薄膜研究表明^[44], 热退火导致薄膜间原子互扩散, 发生界面原子溶合, 形成了一种梯度界面。这种梯度界面的形成提高了反磁化畴的成核场, 因此, 提高了薄膜的磁能积。另外, 通过机械合金化途径, 人们使硬磁 Nd₂(Fe, Co)₁₄B 晶体含有过饱和的软磁 Co 原子, 然后在热变形条件下使 Co 原子扩散到纳米晶界面, 来改善界面结构和化学, 因此, 提高了 α -Fe/Nd₂(Fe, Co)₁₄B 纳米晶复合磁体的磁化强度和晶粒间的交换耦合强度, 从而将磁体的磁能积从无 Co 磁体的 15 MGOe 提高到 21 MGOe^[45]。

6 结 语

相对于传统的单相永磁材料而言, 纳米晶复合永磁材料的发展还处于初级阶段, 块体纳米晶复合永磁材料的最大磁能积还没有达到当前各向异性单相永磁材料的水平。但是, 经过 20 多年来的不断研究和努力, 科研工作者已经弄清楚了许多关键的科学问题。从早期过于偏重软磁相晶粒尺寸控制的研究, 逐步深入到对软磁相含量和分布、永磁相的取向以及界面结构和化学的控制研究。人们对纳米晶复合永磁材料的结构与磁性关系认识的不断加深, 在制备技术上的不断创新和进步, 因此, 越来越逼近高性能

各向异性块体纳米晶复合永磁材料的发现。

比传统的各向异性单相永磁材料更强的块体纳米复合永磁材料的出现, 将在永磁材料领域产生重要的影响。首先, 它将结束长期以来单相化合物在永磁材料领域一枝独秀的地位, 在超强永磁材料大家庭里将增加新的成员。第二, 从实验上将为永磁材料的发展提供新的途径和技术, 加速超强永磁材料的发现和应用。第三, 将有助于解决当前永磁材料发展面临的一些重大挑战。最后, 将催生许多新型高性能、多功能永磁材料的发现, 使永磁材料迎来一个前所未有的新的发展时期。

作者课题组推测, 同历史上单相永磁材料的发展一样, 高性能块体纳米晶复合永磁体的出现必然伴随着许多新技术的发明和产生, 这些技术将对永磁材料学科和其它学科的发展产生重要的推动作用。

参考文献 References

- [1] Gutfleisch O, Willard M A, Brück E, *et al.* Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient [J]. *Adv Mater*, 2011 (23): 821–842.
- [2] Jones N. Materials Science: The Pull of Stronger Magnets [J]. *Nature*, 2011 (472): 22–23.
- [3] Sellmyer D J. Strong Magnets by Self-Assembly [J]. *Nature*, 2002 (420): 374–375.
- [4] Coehoorn R, Mooji D B, Dewaard C. Meltspun Permanent Magnet Materials Containing Fe₃B as the Main Phase [J]. *J Magn Magn Mater*, 1989 (80): 101–104.
- [5] Kneller E F, Hawig R. The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets [J]. *IEEE Trans Magn*, 1991 (27): 3 588–3 600.
- [6] Liu J P. Exchange-Coupled Nanocomposite Permanent Magnets[M]// Liu J P, Fullerton E, Gutfleisch O, *et al.* *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Berlin: Springer, 2009: 309–335.
- [7] Skomski R, Coey J M D. Giant Energy Product in Nanostructured Two-Phase Magnets [J]. *Phys Rev B*, 1993 (48): 15 812–15 186.
- [8] Schrefl T, Fidler J, Kronmüller H. Remanence and Coercivity in Isotropic Nanocrystalline Permanent Magnets [J]. *Phys Rev B*, 1994 (49): 6 100–6 110.
- [9] Hadjipanayis G C. Nanophase Hard Magnets [J]. *J Magn Magn Mater*, 1999 (200): 373–391.
- [10] Coey J M D. Hard Magnetic Materials: A Perspective [J]. *IEEE Trans Magn*, 2011 (47): 4 671–4 681.
- [11] Balamurugan B, Sellmyer D J, Hadjipanayis G C, *et al.* Prospects for Nanoparticle-Based Permanent Magnets [J]. *Scripta Mater*, 2012 (67): 542–547.
- [12] Cui W B, Takahashi Y K, Hono K. Nd₂Fe₁₄B/FeCo Anisotropic Nanocomposite Films with a Large Maximum Energy Product [J]. *Adv Mater*, 2012 (24): 6 530–6 535.
- [13] Neu V, Sawatzki S, Kopte M, *et al.* Fully Epitaxial, Exchange Coupled SmCo/Fe Multilayers with Energy Densities above 400 kJ/

- m^3 [J]. *IEEE Trans Magn*, 2012 (48): 3 599 – 3 602.
- [14] Li W, Li X H, Sun H Y, *et al.* Nucleation and Growth Processes of α -Fe Nanocrystals in Amorphous NdFeBCoDy: In Situ X-ray Diffraction Studies [J]. *Appl Phys Lett*, 2005 (86): 092 501.
- [15] Li X H, Wang F Q, Liu B T, *et al.* Thermal-Vacancy-Assisted Phase Transition in FePt Thin Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2011 (98): 141 912.
- [16] Xu L, Guo D F, Li X H, *et al.* Activation Volumes for Nanocrystal Growth in Amorphous $\text{Nd}_{3.6}\text{Pr}_{5.4}\text{Fe}_{83}\text{Co}_3\text{B}_5$ at Different Temperatures [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011 (44): 145 001.
- [17] Wu W, Guo D F, Li W, *et al.* Activation Volume for Nanocrystal Growth in Amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ [J]. *J Appl Phys*, 2008 (104): 086 103.
- [18] Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K. Crystallization Kinetics and Phase Transition under High-Pressure of Amorphous $\text{Sm}_8\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{C}_5$ Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2001 (49): 3 889 – 3 897.
- [19] Zhang X Y, Zhang J W, Wang W K, *et al.* Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Si})_{17}\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$ Nanocomposite Magnets Prepared under High Pressure [J]. *Appl Phys Lett*, 1999 74(4): 597 – 599.
- [20] Li W, Li L L, Nan Y, *et al.* Controllable Nanocrystallization in Amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ via Combined Application of Severe Plastic Deformation and Thermal Annealing [J]. *Appl Phys Lett*, 2007 (91): 062 509.
- [21] Li W, Li L L, Nan Y, *et al.* Nanocrystallization and Magnetic Properties of Amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ Subjected to High-Pressure Torsion Deformation upon Annealing [J]. *J Appl Phys*, 2008 (104): 023 912.
- [22] Li W, Guo D F, Li X H, *et al.* Bulk $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets Produced by Severe Plastic Deformation Combined with Thermal Annealing [J]. *J Appl Phys*, 2010 (108): 053 901.
- [23] Li X H, Guan Y, Li W, *et al.* Study of the Formation of Crystal Texture in $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets Prepared by Controlled Melt-Spinning [J]. *Mater Lett*, 2007 (61): 2 728 – 2 730.
- [24] Zhang X Y, Guan Y, Yang L, *et al.* Crystallographic Texture and Magnetic Anisotropy of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposites Prepared by Controlled Melt Spinning [J]. *Appl Phys Lett*, 2001 (79): 2 426 – 2 428.
- [25] Li W, Li L L, Liu Y G, *et al.* Development of Crystal Texture in R-Lean RFeCoNbB ($R = \text{Nd}, \text{Pr}$) Alloy During Melt Spinning Processes [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2012 (177): 1 194 – 1 199.
- [26] Thompson C V, Carel R. Texture Development in Polycrystalline Thin Films [J]. *Materials Science and Engineering B*, 1995 (32): 211 – 219.
- [27] Wu W, Li W, Sun H Y, *et al.* Pressure-Induced Preferential Growth of Nanocrystals in Amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ [J]. *Nanotechnology*, 2008 (19): 285 603.
- [28] Lee R W. Hot-Pressed Neodymium-Iron-Boron Magnets [J]. *Appl Phys Lett*, 1985 (46): 790 – 791.
- [29] Liu Y G, Xu L, Wang Q F, *et al.* Development of Crystal Texture in Nd-Lean Amorphous $\text{Nd}_9\text{Fe}_{85}\text{B}_6$ under Hot Deformation [J]. *Appl Phys Lett*, 2009 (94): 172 502.
- [30] Liu Y G, Xu L, Guo D F, *et al.* Bulk Anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ Nanocomposite Magnets Prepared by Hot-Deformation Processing of Pmorphic Alloys [J]. *J Appl Phys*, 2009 (106): 113 918.
- [31] Poudyal N, Liu J P, Advances in Nanostructured Permanent Magnets Research [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2013 (46): 043 001.
- [32] Wang X L, He H L, Wang F Q, *et al.* Preparation and Magnetic Properties of Anisotropic (Sm, Pr) Co_5/Co Composite Particles [J]. *J Magn Magn Mater.*, 2012 (324): 889-892.
- [33] Wang F Q, Hu X J, Huang G W, *et al.* Facile Synthesis of Anisotropic Nanostructured Sm-Pr-Co/Co Magnet Composites with Dense Coatings of Fine Cobalt Nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015 (626): 212 – 216.
- [34] Gleiter H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure [J]. *Acta Mater*, 2000 (48): 1 – 29.
- [35] Schaefer H E, Baier F, Müller M A, *et al.* Vacancies and Atomic Processes in Intermetallics—From Crystals to Quasicrystals and Bulk Metallic Glasses [J]. *Phys. Status Solidi B*, 2011 (248): 2 290 – 2 299.
- [36] Zhang X Y, Sprengel W, Staab T E M, *et al.* Formation of Thermal Vacancies on the Si Sublattice of The Intermetallic Compound MoSi_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2004 (92): 155 502.
- [37] Zhang X Y, Guan Y, Zhang J W, *et al.* Evolution of Interface Structure of Nanocomposites Prepared by Crystallization from Amorphous Alloy [J]. *Phys Rev B*, 2002 (66): 212 103.
- [38] Zhang X Y, Guan Y, Zhang J W. Study of Interface Structure of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets [J]. *Appl Phys Lett*, 2002 (80): 1 966 – 1 968.
- [39] Guo D F, Li W, Li X H, *et al.* Improving the Interfacial Structure of Nanocomposite Magnets on An Atomic Scale [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010 (43): 325 003.
- [40] Li W, Li X H, Li L L, *et al.* Enhancement of the Maximum Energy Product of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets by Interfacial Modification [J]. *J Appl Phys*, 2006 (99): 126 103.
- [41] Li W, Li L L, Li X H, *et al.* Enhanced Coercivity in $\alpha\text{-(Fe, Co)}/(\text{Nd, Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets via Interfacial Modification [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008 (41): 155 003.
- [42] Zhang Y M, Li W, Li H L, *et al.*, Coercivity Mechanism of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Nanocomposite Magnets with an Intergranular Amorphous Phase [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2014 (47): 015 002.
- [43] Li H L, Lou L, Hou F C, *et al.* Simultaneously Increasing the Magnetization and Coercivity of Bulk Nanocomposite Magnets via Severe Plastic Deformation [J]. *Appl Phys Lett*, 2013 (103): 142 406.
- [44] Jiang J S, Pearson J E, Liu Z Y, *et al.* Improving Exchange-Spring Nanocomposite Permanent Magnets [J]. *Appl Phys Lett*, 2004 (85): 5 293 – 5 295.
- [45] Rong C B, Wang D P, Nguyen V V, *et al.* Effect of Selective Co Addition on Magnetic Properties of $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ Nanocomposite Magnets [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2013 (46): 045 001.