



Effect of alloying elements on $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr) based nanocomposite permanent magnets

Chuanyou HUO¹, Dianbao ZHANG¹, Xiaoyu BO¹, Erbao QIAN¹, Zhen ZHANG¹,
Jinghan NIU¹, Shengnan JIANG¹, Hailing LI^{1,2*}

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

2. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials (Anhui University of Technology),
Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: Nanocomposite magnets have become a promising next-generation permanent magnet material due to their potential high magnetic energy product. The implementation of high magnetic performance depends on precise control of the microstructure, including the grain size and distribution of soft and hard magnetic phases, the content of soft magnetic phases, the orientation of hard magnetic phases, the structure and chemical composition, etc. At present, the microstructure of nanocomposite magnets is mainly controlled by adjusting the alloy composition and preparation process. By adding alloying elements, not only can improve the microstructure of nanocomposite permanent magnets, but also can change the intrinsic magnetic parameters of the main phase in the magnet, which is a common method to improve the magnetic performance of the magnet. In this work, the role of alloying elements in microstructure control of $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr) based nanocomposite permanent magnet materials is summarized and evaluated. The addition of rare earth elements (La, Ce, Pr, Dy, Tb, etc.) to replace Nd atoms alters the intrinsic magnetic parameters of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase. Elements such as Co, Cr, Ni, and Mn can enter the lattice of α -Fe and $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ to replace by the point position of Fe, while changing the intrinsic magnetic parameters of the soft and hard magnetic phases, thereby altering the magnetic properties of the magnet. It has been confirmed that elements such as Nb, Ti, and Zr can enter the main phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, but are more enriched at grain boundaries, playing a role in enhancing domain wall pinning and refining grain size. Elements such as Sn and Ga can improve the high-temperature magnetic performance of magnets and enhance their thermal stability. Adjusting the alloy composition through the addition of alloying elements is an effective way to control the microstructure of nanocomposite magnets, but the content of alloying elements should be controlled within a certain range. Excessive addition will deteriorate the magnetic properties of the magnets.

Key learning points:

- (1) The effect of microstructure on magnetic properties of nanocomposite permanent magnets is described.
- (2) The mechanism of the influence of substitution and doping elements on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite permanent magnets are introduced.
- (3) Some of the previous work and looks forward to the future development direction of nanocomposite permanent magnets are summarized.

Keywords: nanocomposite permanent magnets; exchange coupling interaction; alloying elements; microstructure; intrinsic magnetic parameters

收稿: 2024-03-29, 修回: 2024-09-02, 网络发表: 2024-09-11; **Received:** 2024-03-29, **Revised:** 2024-09-02, **Published online:** 2024-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 52001004); 安徽省自然科学基金项目(编号: 1808085QE135)

作者简介: 霍传友, 硕士研究生, 材料科学与工程, E-mail: 205944224@qq.com; 通讯联系人, 李海玲, 讲师, 研究方向为纳米复合永磁材料, E-mail: lihl@ahut.edu.cn

引用格式: 霍传友, 张电宝, 卜晓宇, 等. 合金元素对 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr) 基纳米复合永磁体的影响. 过程工程学报, 2025, 25(3): 221-232.

Hou C Y, Zhang D B, Bo X Y, et al. Effect of alloying elements on $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr) based nanocomposite permanent magnets (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2025, 25(3): 221-232, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.224121.

合金元素对 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr)基纳米复合永磁体的影响

霍传友¹, 张电宝¹, 卜晓宇¹, 钱二宝¹, 张振¹, 牛敬涵¹, 姜胜男¹, 李海玲^{1,2*}

1. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 安徽工业大学先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002

摘要: 纳米复合磁体因其潜在的高磁能积成为颇具发展前途的下一代永磁材料。高磁性能的实现依赖于对微观结构的精确控制, 包括软硬磁相的晶粒尺寸及分布、软磁相的含量、硬磁相的取向、界面的结构和化学成分等。目前主要通过调整合金成分和制备工艺来控制纳米复合磁体的微观结构。通过添加合金元素不仅可以改善纳米复合永磁体的微观结构, 还可以改变磁体中主相的内禀磁参数, 是提高磁体磁性能的常用手段。本工作总结和评述了合金元素在 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr)基纳米复合永磁材料的微观结构控制方面的作用。稀土元素(La, Ce, Pr, Dy, Tb等)加入取代了Nd原子, 改变了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的内禀磁参数; Co, Cr, Ni和Mn等元素可以进入 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶格并置换Fe的点位, 同时改变软、硬磁相的内禀磁参量, 从而改变磁体的磁性能。Nb, Ti, Zr等元素被证实可以进入主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 内, 但更多的是富集在晶界处, 起到增强畴壁钉扎和细化晶粒的作用; Sn和Ga等元素可以改善磁体的高温磁性能, 提高磁体的热稳定性。通过添加合金元素调控合金成分是控制纳米复合磁体微观结构的有效途径, 但合金元素的含量需要控制在一定范围内, 过量添加会恶化磁体的磁性能。

要 点:

- (1) 阐述了纳米复合永磁体的微观结构对磁性能的影响。
- (2) 介绍了置换型元素和掺杂型元素对纳米复合永磁体的微观结构及磁性能的影响机制。
- (3) 总结了前人的工作并展望了未来纳米复合永磁体的发展方向。

关键词: 纳米复合永磁材料; 交换耦合作用; 合金元素; 微观结构; 内禀磁参数

中图分类号: TB33; TM273

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2025)03-0221-12

1 前 言

工业迅猛发展和科学技术的快速进步, 虽然带来了经济增长和社会进步, 但也伴随着巨大的能源消耗和环境污染问题, 这些问题日益严峻, 使得新型绿色能源材料的研究迫在眉睫。目前, 应用较成熟的永磁材料主要为Nd-Fe-B永磁材料, 它在风力发电、水力发电、电力混合汽车等新能源开发与利用领域具有广泛的应用。纳米复合永磁体通过硬、软磁性粒子之间的交换耦合作用, 理论上具有超高的饱和磁极化强度(J_s)、剩余磁极化强度(J_r)、矫顽力(H_{ci})和最大磁能积($BH_{\max}$)。尽管在实际应用中很难完全达到这些理论值, 但纳米复合永磁体仍具有很大的发展潜力^[1]。理论上当软、硬磁相以最佳方式排列时, 纳米复合永磁体的($BH_{\max}$)可以超过100 MGOe, 远超Nd-Fe-B磁体^[2]。基于Coehoorn等^[3]的实验, Kneller等^[4]提出了交换耦合的模型: 利用软、硬磁性粒子间的相互作用, 软磁相在交换耦合长度内被“硬化”, 磁体的 J_r 超过了 $0.5 J_s$ ^[5]。当产生交换耦合作用的软、硬磁相彼此密切接触, 或当它们被一个足够薄的层分隔时, 允许自旋信息在两种材料间传送, 从而使它们

的磁矩形成一种特定优先性的相对取向。

目前, 人们已经通过粉末冶金、机械合金化、熔体快淬等技术成功制备出纳米复合永磁体, 并开展了大量研究。然而实验结果表明, 这些磁体的($BH_{\max}$)远小于理论值, 甚至低于烧结Nd-Fe-B磁体的一半^[6-10], 造成这种差异的重要原因是实验中难以获得理想的微观结构, 因为纳米复合永磁体的磁性能对微观结构(如晶粒尺寸、晶粒形状、晶界类型以及磁性相的分布)尤其是软磁相的状态表现出强烈的依赖性^[11-15]。引入软磁相虽然可以提高 J_s , 但容易降低 H_{ci} , 因为软磁相会降低磁体的有效磁晶各向异性, 当软磁相的晶粒尺寸超过临界晶粒尺寸时, 施加反向场后, 反磁化畴会优先在软磁相内形核并且畴壁向硬磁相蔓延, 导致硬磁相在较小的磁场下反转, 磁滞回线表现出两步退磁行为, 磁性能急剧恶化^[11]。磁化强度与矫顽力之间的倒置关系已成为限制纳米复合磁体发展的关键因素之一, 因此必须要实现对纳米复合磁体微观结构参数, 如尺寸、取向、含量、分布等的同步控制。目前, 人们通过提高软磁相的含量成功制备出高 J_s 、高 J_r 的纳米复合永磁体, 但受到微观结构的影响, 磁性能的提升仍然受到限制^[16]。

国内外早期的研究主要侧重于通过合金成分调控所制备磁体的晶粒尺寸、分布、形貌等,制备出的磁体大多表现为各向同性;近年来,国内学者通过控制磁体的制备工艺,结合成分调控实现了对多结构参数的同步控制。如燕山大学张湘义团队^[17]通过机械合金化和高压热梯度压缩变形相结合的制备技术实现了对纳米复合磁体中软相和硬相结构的同时控制,改善了纳米复合磁体中磁化强度和矫顽力的倒置关系;中国科学院宁波材料技术与工程研究所稀土永磁研究团队^[18]采用晶界调控的方法(如添加纳米 WC 高熔点相和预扩散 Pr-Cu 低熔点相等),有效抑制了界面粗晶区,大幅提高了磁体的矫顽力,同时揭示了界面调控抑制粗晶区形成的机理。国外学者近年研究焦点主要为通过元素置换和改善制备工艺减少稀土永磁材料中的稀土含量,其中韩国材料科学研究院团队^[19]成功研究出磁性能接近 42M 级商用 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,同时 Nd 的含量降低了 30%;俄罗斯拜科夫冶金与材料科学研究团队^[20]发现添加少量 Ce 不会改善纳米复合 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的方形度,但也不会恶化磁体的磁性能。另外,国内外关于烧结 Nd-Fe-B 磁体的研究仍在深入,主要集中在通过合金元素掺杂控制晶界扩散与重构。如包头稀土研究院团队^[21]揭示了添加特定的稀土合金粉可以显著提高磁体的矫顽力和热稳定性,同时减少对重稀土的依赖;中国科学院力学研究所磁性材料团队^[22]通过 Tb-Al 涂层调控烧结 Nd-Fe-B 磁体晶界扩散,显著提高了内禀矫顽力。

改善纳米复合永磁体微观结构的方式主要有合金化和优化工艺。但与优化工艺相比,合金化不仅可以改善磁性相的微观结构,还可以提高磁体的内禀磁参数,有助于进一步提高磁体的磁性能。一般来说,添加元素可以分为两类:一类是置换型元素,可以置换主相中的元素,这类元素主要通过改变磁体的内禀磁特性进而提高磁性能;另一类是掺杂型元素,可以通过改善磁体的微观结构来提高其磁性能。

本工作从合金化的角度,在前期工作的基础上总结了合金元素对复合稀土铁硼($\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)基纳米复合永磁体的影响,希望可以为后续的研究提供一定的帮助。

2 置换型元素

置换型元素进入主相会改变磁体的内禀磁特性。通常情况下在纳米复合 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的制备过程中添加置换型元素,是为了减少生产成本和改变磁体本身的内禀磁参数,如居里温度(T_c)、饱和磁化强度(J_s)等。当前的研究前沿致力于在不牺牲磁性能的前提下,通过成本优化和添加特定元素,赋予 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 材料特殊性能。

这些性能包括在极端温度条件(如高温或低温)下的长期稳定性,以及满足特定矫顽力要求。因此在前人研究的基础上,总结了部分置换型合金元素对 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{RE}=\text{Nd}$ 或 Pr) 基纳米复合永磁体的主要影响及作用机理。

2.1 稀土置换

以 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料为例,替代 Nd 原子的稀土元素可大致分为两类,一类是重稀土元素(如 Dy 和 Tb 等),可以提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的 T_c 和各向异性场(H_A),但由于重稀土元素成本较高,通常只少量添加,并且重稀土原子与 Fe 原子之间存在反铁磁耦合作用,这可能会降低材料的 J_s ;另一类是轻稀土元素,如 La, Ce 和 Y 等,这些元素在某些领域的特性使其仍具有取代 Nd 的价值,含量丰富且成本相对较低。然而,轻稀土原子形成的 2:14:1 化合物室温下的内禀磁性能通常较弱,如表 1 所示,似乎不利于提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁体的磁性能。表中所示, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 具有较高的 H_A ,当然这是以牺牲一部分 J_s 为代价的,但 Pr 仍被认为是一种有效的 Nd 替代元素。

表 1 室温下 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) 的 J_s, H_A 和 T_c

Table 1 J_s, H_A , and T_c of the $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compounds ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) at room temperature

Compound	J_s/T	H_A/kOe	T_c/K	Reference
$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.38	20	530	[23,24]
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.17	26	424	[23-25]
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.41	26	565	[24,26]
$\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.56	87	565	[20,27]
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.61	73	585	[20,23,27]
$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.71	158	598	[27]
$\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.70	220	620	[27,28]

2.1.1 La, Ce 和 Y 元素

随着市场对 Nd-Fe-B 永磁材料需求的不断增加,昂贵的 Nd, Pr, Dy 和 Tb 等关键稀土元素的消耗也日益增加,而廉价的 La, Ce 和 Y 等高丰度稀土元素则积压严重^[29]。因此使用 La, Ce, Y 替代 Nd, Pr 和重稀土元素已经成为近些年的一个热门话题。然而由于 Ce 和 La 形成的 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物在室温下内禀磁性能较弱,因此添加 La, Ce, Y 的含量一般不超过被替代 Nd, Pr 元素的 50%,否则会导致磁性能大幅度下降。

Ce 是唯一具有三价(+3) $4f$ 和四价(+4) $4f_0$ 电子态的稀土元素,且 $\gamma\text{-Ce}$ 与 $\alpha\text{-Ce}$ 相、 $\beta\text{-Ce}$ 与 $\alpha\text{-Ce}$ 相之间存在着很大的体积变化(5%~17%)。目前已有研究^[30]证实, Ce-Fe-B 化合物中存在元素偏析和相偏析行为, Gschneidner 等^[31]发现, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 合金中存在两个具有 2:14:1 结构但 Ce 浓度略有不同的相,当 Ce 浓度为

0.20≤ x ≤0.30时, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 快淬条带表现出异常高的 H_{ci} 。此外,较大的 Ce^{3+} 离子半径使2:14:1相的 c 轴膨胀,这也有利于提高磁体的 H_{ci} ^[32]。在300~400 K时, $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 H_{A} 表现出弱的温度依赖性,而La和Y被证实可以提高磁体的剩磁稳定性^[33]。

添加适量的Ce可以显著细化晶粒,并提高矫顽力;但Ce含量过多时晶粒会变得粗大,形成 CeFe_2 和 TbCu_7 型相,恶化磁性能^[34]。在纳米复合Nd-Fe-B永磁中添加适当的La,可以起到细化晶粒的作用,增加磁体的 H_{ci} 。La或Ce元素的添加,理论上可以降低 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料的 H_{ci} 以及 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的 T_{C} 。在室温下, $(\text{La/Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物的 H_{A} 和 T_{C} 较低,这是因为La和Ce原子进入2:14:1相后会降低硬磁相的部分内禀磁参数,但La和Ce元素的添加可以改善纳米复合永磁材料的微观结构。Y元素被证实可以增强软、硬磁相间的交换耦合作用,提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料的磁性能。因此为了制备高磁性能的纳米复合Nd-Fe-B,可以在原料中适当添加La, Ce, Y等元素。

2.1.2 Pr元素

由于Nd和Pr具有相似的化学性质,且其氧化物通常共生于矿石中,因此Pr常被用作Nd的替代品^[35]。室温下 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 J_{s} 和 T_{C} 均小于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,如表1所示,因

此Pr取代Nd会降低 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁体的 J_{s} 和硬磁相的 T_{C} 。Pr的添加可以有效增强材料的各向异性场,进而提高其矫顽力。但需要注意的是,Pr的添加同时也会导致材料的 T_{C} 降低,因此为了平衡性能,Pr的添加量需要谨慎控制^[36]。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物在约135 K时会发生自旋重取向,这限制了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料在低温下的应用,相比之下, $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 不具有这种现象,因此加入Pr有利于磁体在低温环境下服役^[37,38]。

由于 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 H_{A} 高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$,因此Pr替代Nd理论上可以提高 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料的 H_{ci} ^[39,40]。Pr取代Nd后, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_9\text{Fe}_{86}\text{B}_5$ ($x=0\sim1.0$)快淬条带的 H_{ci} 单调增加, J_{r} 略微下降, $x=0.6$ 时磁体的磁性能最佳 [$H_{\text{ci}}=6.2\text{ kOe}$ (493 kA/m), $(BH)_{\text{max}}=19.1\text{ MGOe}$ (152 kJ/m³)]^[40]。但也有学者认为, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料的 H_{ci} 并非总是随着Pr元素含量的增加而单调增加,这是因为 H_{A} 并非总是 H_{ci} 的唯一决定因素。Rajasekhar等^[41]研究表明,适量Pr取代Nd后, $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ ($y=0\sim0.66$)退火条带的磁体中晶界缺陷减少,且磁体内部具有更多的球形颗粒,导致其矫顽力降低。Wu等^[42]认为Pr取代Nd可以细化退火样品的晶粒,如图1所示,原因是Pr的原子半径大于Nd,形成 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的过程中所需的能量更高。

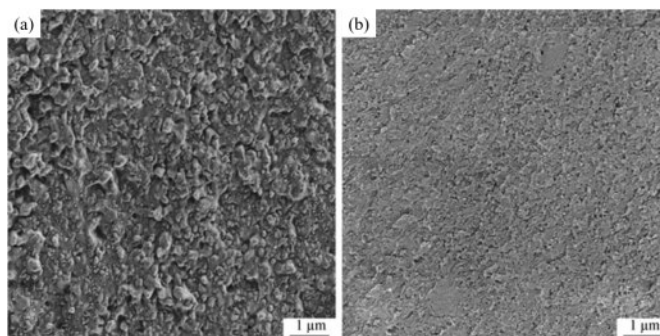


图1 经过最佳退火处理的 $\text{RE}_{3.5}\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$ [RE=Nd (a)和Pr (b)]条带的SEM图像^[42]

Fig.1 SEM images of the $\text{RE}_{3.5}\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$ [RE=Nd (a) and Pr (b)] ribbons after optimally annealing treatment^[42]

2.1.3 Dy和Tb元素

$\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 和 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 室温下的 H_{A} 超过 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的两倍,如表1所示,因此Dy和Tb替代Nd可以提高磁体的 H_{ci} ^[43]。通过原子探针层析成像技术(APT)观察到Dy元素在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶粒中均匀分布,Dy和Tb倾向于进入2:14:1相并均匀分布^[44]。综合来看,Dy和Tb提高 H_{ci} 的原因主要有:(1) $(\text{Dy/Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 室温下的 H_{A} 远高于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (2) Dy和Tb可以抑制 α -Fe相的析出,增加 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的体积分数^[44]; (3) Dy和Tb原子半径小于Nd,这些原子进入 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 后会导致晶格畸变,产生应力,使反磁化过程中的畴壁移动困难^[45]。

加入Dy能够增加晶界析出物的数量,从而细化 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe永磁体的晶粒。然而,在采用晶化退火工艺制备磁体过程中,Dy和Tb的加入会提高硬磁相的晶化温度,而软磁相的晶化温度则保持不变,这种温度差异会导致软磁相晶粒变得粗大。

需要说明的是,Dy和Tb的添加量不宜过多。首先Dy和Tb等重稀土元素通常被视为战略资源,价格较高,且Dy和Fe之间存在反铁磁耦合作用,导致室温下 $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的 J_{s} 远小于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ^[27];其次,过量添加Dy和Tb会形成软磁亚稳相 $\text{RE}_3\text{Fe}_{62}\text{B}_{14}$,不利于提高磁体的磁性能。

2.1.4 稀土置换机理

稀土元素添加后通常会进入纳米复合磁体中的 $\text{Re}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 硬磁相, 取代 Nd 或 Pr 并形成新的硬磁相, 这是因为它们具有相近的原子结构, 但会改变纳米复合 $\text{Re}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体的交换耦合。这一机理可以通过 Kneller 等^[4]提出的模型进行解释, 纳米复合永磁体中的交换耦合长度(b_{cm})可以表示为:

$$b_{\text{cm}} = \pi \left(\frac{A_{\text{m}}}{2K_{\text{k}}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中, A_{m} 是软磁相的交换能, K_{k} 是硬磁相的磁晶各向异性常数。为了获得足够强的交换作用, 软磁相的晶粒尺寸(b_{m})应与 b_{cm} 近似相等。当添加稀土置换元素时, 硬磁相的磁晶各向异性常数会发生改变, 当添加的稀土元素使 K_{k} 增大, 则 b_{cm} 会减小, 导致磁体软、硬磁相间的耦合不完全。例如, Pr 取代 Nd 后硬磁相的 K_{k} 变大, 软磁相的 b_{cm} 减小; 当 Pr 含量过多时, b_{cm} 明显小于 b_{m} , 此时系统不完全耦合, 施加反向场后软磁相的磁矩与硬磁相解耦, 导致硬磁相在相对较小的反向场下发生反转^[39]。

添加稀土置换元素不仅会影响磁体的磁性能, 还会改变磁体的微观结构。而纳米复合永磁材料的 H_{ci} 会受到微观结构的影响, 这可以通过布朗方程^[41]进行描述:

$$\frac{H_{\text{ci}}(T)}{M_{\text{S}}(T)} = \alpha \frac{H_{\text{N}}^{\text{min}}}{M_{\text{S}}(T)} - N_{\text{eff}} \quad (2)$$

其中, α 和 N_{eff} 是微观结构参数, 与实际磁体的非理想微观结构有关。 α 考虑了非完美晶粒降低的表面各向异性, 并可描述相邻晶粒之间的交换耦合作用对 H_{ci} 的影响, N_{eff} 是描述作用于晶粒内部杂散场的有效退磁因子, $H_{\text{N}}^{\text{min}}$ 是最小成核场。添加稀土置换元素时会改变 N_{eff} 和 $H_{\text{N}}^{\text{min}}$, N_{eff} 值越小, 则 $H_{\text{N}}^{\text{min}}$ 值越大, 得到磁体的 H_{ci} 就越大。 M_{S} 为软磁相的饱和磁化强度。除了 La, Ce, Y, Pr, Nd, Dy, Tb 元素, 其他稀土元素也可以置换 Nd 元素。

由于不同硬磁相的内禀参数存在明显差异, 所以表现出的性能也各不相同。通常情况下, 使用轻稀土元素置换形成的硬磁相, 其内禀矫顽力和 T_{C} 均会降低, 如 $(\text{La/Ce})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; 而使用重稀土元素置换形成的硬磁相其内禀矫顽力和 T_{C} 相对较高, 如 $(\text{Dy/Tb})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 能够满足在高温环境下的工作需求。

2.2 Fe 置换

Fe 的近邻元素, 如 Co, Cr, Ni 和 Mn 等, 可以进入 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 晶格并置换 Fe 的点位, Co 可以置换全部的 Fe, 而 Cr, Ni 和 Mn 等仅能置换部分 Fe。这些元素取代 Fe 的点位后会影响到晶格之间的交换作用, 进而改变软、硬磁相的内禀磁参数。然而除了这些与 Fe 元素相近的元素外, 其他主族元素的添加并不会置换出 Fe 元素。

2.2.1 Co 元素

Co 替代 Fe 在 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料中引起了广泛关注, 因为它能够同时提高材料的 T_{C} , J_{s} , J_{r} , H_{ci} 和 $(BH)_{\text{max}}$ ^[16], 这是因为 Co 易扩散并且与 Fe 原子具有相同的分布特征^[46]。

Co 进入 2:14:1 相可以置换部分或全部的 Fe 原子, 形成 $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 或 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 相, 进而改变硬磁相的内禀矫顽力, 提高磁性能^[43]。添加 Co 元素降低了晶化相的析出温度, 软磁相析出更多, 提高了合金的剩磁^[47]。 $\text{Nd}_5\text{Pr}_3\text{Fe}_{88}\text{B}_4$ 合金中硬磁相的 T_{C} 为 300°C , 而 $\text{Nd}_5\text{Pr}_3\text{Fe}_{80}\text{Co}_8\text{B}_4$ 合金中硬磁相的 T_{C} 达到了 600°C , 这是因为 Co 进入 2:14:1 相占据 $16j_2$ 晶位后减小了 Fe-Fe 原子对之间的负交换作用^[48]。

Co 进入软磁相后倾向于形成 Fe-Co 合金而不是以 Co 单质形式存在^[16], 事实上, 这不仅会改变软磁相的 T_{C} , J_{s} 和 H_{A} 等, 还会影响软、硬磁性粒子间的交换耦合作用, 通过 Shan 等^[49]的模型可以解释该作用的形成机理, 软磁相的内禀磁参数对软磁相临界尺寸 b_{cm} 有直接影响:

$$b_{\text{cm}} = \frac{J/M_{\text{S}}}{\frac{2K_{\text{H}}t_{\text{H}} - J}{M_{\text{H}}t_{\text{H}}} - \frac{2K_{\text{S}}}{M_{\text{S}}}} \quad (3)$$

其中, t 为硬磁相层的厚度, J 为交换强度, K 为磁晶各向异性常数, M 为饱和磁化强度(下标 S 和 H 分别表示软磁相和硬磁相)。Co 取代 Fe 后会改变软磁相的饱和磁化强度进而影响软磁相的临界晶粒尺寸。另外过量添加 Co 元素会形成 α -Co 相, α -Co 相的 J_{s} 远低于 α -Fe 和 $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$, 恶化了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe 磁体的磁性能。将 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}+20\text{wt}\%\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x=0\sim 100\text{at}\%$) 合金粉末进行真空退火处理, 发现添加少量的 Co 既可以提高软磁相的体积分数, 又可以细化晶粒, 但 Co 含量较多时磁体的晶粒会变得粗大^[16], Co 元素的添加对晶粒尺寸的影响和 Co 含量有关。虽然 Co 添加会提高磁体的热稳定性, 但是在制备热稳定性高且磁性能好的复合磁体时需要控制 Co 的添加量。

Co 和 Fe 原子具有相近的原子分布特征, 且由于 Co 原子的熔点低于 Fe 原子, 使其更容易扩散, 因此添加少量的 Co 可以有效置换 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的 Fe 原子。Co 取代 Fe 原子后会形成新的硬磁相 $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ 或 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 相, 与原有的 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中间 Fe-Fe 交换相互作用相比, $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ 或 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 中间的 Fe-Co 和 Co-Co 的交换相互作用更小, 因此 $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}$ 或 $\text{Nd}_2\text{Co}_{14}\text{B}$ 相的 T_{C} 更高。在合金化制备纳米复合 NdFeB 永磁体时, 添加少量的 Co 可以提高磁体的剩磁和矫顽力, 且 Fe-Co 原子对的形成有利于提高其热稳定性; 但 Co 添加过量时,

会导致软磁相的晶粒尺寸变大,恶化纳米复合Nd-Fe-B永磁体的磁性能。

2.2.2 Cr元素

Cr仅能部分取代Fe^[50],Cr进入Nd₂Fe₁₄B相后,会优先占据Fe的8j₂点位^[51],可以显著提高RE₂Fe₁₄B基纳米复合永磁体的H_{ci}和硬磁相的T_C,但同时会降低磁体的J_s^[52]。此外,Cr取代Fe还会提高RE₂Fe₂₃B₃相的活化能,抑制亚稳相析出,诱导RE₂Fe₁₄B相形成^[53]。

Cr元素除进入主相外,还可以分布于晶界,同时可以细化晶粒,隔离软硬磁性相晶粒,从而提高矫顽力。将Nd₁₁Fe_{72-x}Co₈V_{1.5}Cr_xB_{7.5}(x=0, 1)条带在600~700℃间退火4 min后发现,Cr取代Fe可以提高Nd₂Fe₁₄B/α-Fe磁体的磁性能,x=0时磁体的H_{ci}和(BH)_{max}分别为9.8 kOe (780 kA/m)和8.5 MGOe (68 kJ/m³),x=1时磁体的H_{ci}和(BH)_{max}增至11.4 kOe (903.5 kA/m)和8.9 MGOe (71 kJ/m³),通过分析磁体的TEM图像(图2所示)发现含Cr样品具有更细的晶粒^[54]。

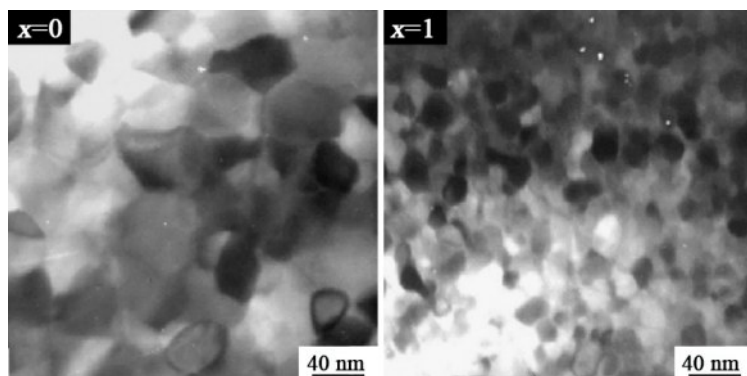


图2 Nd₁₁Fe_{72-x}Co₈V_{1.5}Cr_xB_{7.5}(x=0, 1)合金的TEM图像^[54]
Fig.2 TEM images of the Nd₁₁Fe_{72-x}Co₈V_{1.5}Cr_xB_{7.5}(x=0, 1) alloys^[54]

Cr的添加可以有效增加H_{ci},但会损失一定的J_s。这是由两方面的原因造成的:(1)Cr在晶界处聚集可以促进晶粒分离和抑制晶粒的生长。因此在添加的过程中需要控制添加量不易过多,一般不宜超过合金质量的1%;(2)Cr置换Fe元素能提高中间相的形成活化能,促使硬磁相的直接形成,同时增加硬磁相的含量,从而提高矫顽力。单独添加Cr时可能达不到理想的效果,但在多元合金化制备高性能纳米复合Nd-Fe-B磁体时,适量添加Cr元素可能会带来意想不到的效果。

2.2.3 置换Fe元素的机理

通常,只有元素周期表中在Fe元素附近的过渡元素才可以进行置换,这是因为它们的原子半径相近,可以进入Nd₂Fe₁₄B晶胞中置换出Fe原子。而这些元素中,只有Co元素能够同时置换硬磁相和软磁相中的Fe原子,其他过渡元素只能置换硬磁相中的Fe原子。这种置换导致硬磁相形成新的结构,进而改变了硬磁相的内禀磁参数。Co元素的添加增强了Co-Co或Co-Fe键的强度,使之大于Fe-Fe键的强度,显著提高了T_C;但过量添加Co元素会导致α-Co相的形成,使剩磁降低。Cr元素的添加则只置换部分硬磁相中的Fe原子,而剩余的Cr元素会在晶界处聚集,导致中间相的形核能提高,所以在制备过程中更容易形成硬磁相,提高磁体的矫顽力。

3 掺杂型元素

纳米复合磁体不仅对磁性材料本身的内禀参数有一定的要求,对它的微观结构也有着较高要求。理想状态下的微观结构应该是软、硬磁相均匀分布,软磁相晶粒小于或等于硬磁相畴壁厚度的两倍,硬磁相具有完全的择优取向。因此,获得理想的微观结构是永磁材料研究中的关键课题之一。经过中外科学家的不断探究,发现掺杂型元素在晶界处的富集能有效改善磁体的微观结构。掺杂型元素可以分为两大类:一类是高熔点元素,如Nb, Ti, Zr, Mo等;另一类是低熔点元素,如Sn, Ga等。

3.1 高熔点元素

通常而言,添加高熔点元素可以明显提高纳米复合磁体的矫顽力。这是因为高熔点元素主要富集在晶界处,形成硬质点,为畴壁运动提供钉扎点,从而提高矫顽力。另外,高熔点元素还可以与Fe, B等形成化合物,并存在于晶界处,抑制了软、硬磁相晶粒的生长,从而获得细小的晶粒尺寸,进一步增强了软、硬磁相间的交换耦合效应,提高了磁体的剩磁。

3.1.1 Nb元素

Nb元素可以有效改善Nd₂Fe₁₄B基纳米复合永磁体的微观结构。采用三维原子探针(3DAP)技术研究Nb元

素在合金中的分布规律可知,Nb 元素倾向于在晶界处富集^[46]。在晶界偏聚的Nb 元素不仅可以作为晶粒生长抑制剂,促使晶粒细化,还可以为畴壁运动提供钉扎位点,增强畴壁钉扎强度,从而提高磁体的 H_{ci} 。研究表明,少部分Nb 元素可以进入 Nd₂Fe₁₄B 并占据 $8j_2$ 点位,较大的Nb 原子($R_{Nb}=0.208\text{ nm}$, $R_{Fe}=0.172\text{ nm}$)取代 Fe 后会 导致 2:14:1 相的晶格膨胀,降低硬磁相的 T_c ,但 Nb 在 Nd₂Fe₁₄B 和 α -Fe 相中的溶解度较低,几乎不溶于 Fe₃B 相^[55-57]。

通常Nb在晶界主要有两种存在形式:溶解于非晶相中或形成硼化物。(Nd_{0.9}Dy_{0.1})_{9.5}Fe₇₄Co₅Nb₅B₆磁体的 H_{ci} 接近 14.0 kOe (1115 kA/m),研究发现Nb在晶界处富集形成硼化物Nb:Nd:B=1:1:1,这种硼化物可以阻碍晶粒长大,细化晶粒,增强软、硬磁性粒子之间的交换耦合作用^[58]。Quan等^[57]研究了Nb 元素的添加对(Nd_{0.8}Ce_{0.2})₁₃Fe_{82-x}Nb_xB₅ ($x=0\sim2.0$)条带的影响,发现 $x=0.5$ 时磁体的磁性能最佳,原因是适量添加Nb 元素可以改善磁体的微观结构并增强软、硬磁性粒子间的交换耦合作用。

Nb 元素的添加可以提高Nd₂Fe₁₄B 或 Pr₂Fe₁₄B 基纳 米复合永磁材料的玻璃形成能力(GFA)^[59]。这是因为 Nb 元素的添加可以增加晶界处非晶相的含量,这些非 晶相可以为低熔点合金提供快速扩散通道,促进织构的 形成^[60]。此外,Nb 元素的添加还被证实可以抑制亚稳 态 RE₂Fe₂₃B₃ 相和非磁性 RE₁₁Fe₄B₄ 相的形成,增加 RE₂Fe₁₄B 的析出量^[56]。在采用退火工艺制备合金时,Nb 元素的添加可以降低最佳退火温度与晶化温度间的温 差,这有利于获得更细小的晶粒^[61]。然而,在掺Nb 合金 中仍然可以观察到一些较大的晶粒簇,原因可能是Nb 元素的添加并未改变纳米复合永磁体的两步晶化行为, 导致早期析出的 α -Fe 晶粒仍然会长大^[61,62]。

综上,适当添加Nb 元素(原子百分比 0.4~0.6)可以 细化纳米复合永磁体的晶粒。Nb在晶界处以Nb:Nd:B= 1:1:1 形式富集,作为钉扎中心增强了反磁化时畴壁的钉 扎强度,提高了磁体的矫顽力;且其阻碍了晶粒长大,增 强软、硬磁性粒子之间的交换耦合作用,提高了磁体的 剩磁。但是过量添加Nb 元素会恶化磁体的磁性能,首 先,加入非磁性Nb 元素会稀释磁矩,降低 J_s ;其次,添加 过量的Nb 元素会增加晶界的复杂性,隔离软、硬磁相, 削弱软、硬磁相间的交换耦合作用。

3.1.2 Zr 元素

Zr 可以改善Nd₂Fe₁₄B 基纳米复合永磁体的晶粒尺 寸并提高磁体的磁性能。在合金制备过程中添加Zr 元 素,并结合退火工艺,可以实现软、硬磁相在一个较窄的 温度范围内同时析出,并获得细小的晶粒,增强软、硬磁

相间的交换耦合作用,使磁体具有优异的综合磁性 能^[36]。在 Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe 中加入 1at% Zr 后,磁体的 H_{ci} 从 5.9 kOe (470.7 kA/m)增加至 10.0 kOe (793.2 kA/m), (BH)_{max} 也从 8.4 MGOe (66.8 kJ/m³)增加至 11.4 MGOe (90.8 kJ/m³)^[63]。

此外,少部分 Zr 可以进入 2:14:1 相^[46],当 Zr 进入 2: 14:1 相时可以取代Nd 的点位。由于 Zr 的原子半径为 0.160 nm,介于Fe (0.124 nm)和Nd (0.264 nm)之间,因此 含有Zr 的合金中 2:14:1 相的晶格常数小于无Zr 合金,如 表 2 所示。同时还发现 Zr 取代Nd 可以提高 2:14:1 相的 H_A ,但会降低硬磁相的 T_c ^[64]。因此可以得出结论,Zr 的 加入可以进入 2:14:1 相并导致 T_c 降低,但晶格常数并不 会随着 Zr 含量的增加而持续增大。在纳米复合永磁体 中,硬磁相的 T_c 并不会随着 Zr 含量的增加而持续降 低^[65],表明 Zr 在 2:14:1 相中的溶解度有限。

表 2 Pr_{9.5}Fe_{84-x}B_{6.4}P_{0.1}Zr_x ($x=0\sim2$)合金^[65]和[Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]₁₀ Fe_{84-x}B₆Zr_x ($x=0\sim1.5$)合金的晶格参数^[66]

Table 2 Lattice constants of the Pr_{9.5}Fe_{84-x}B_{6.4}P_{0.1}Zr_x ($x=0\sim2$) alloys^[65] and [Nd_{0.8}(Dy_{0.5}Y_{0.5})_{0.2}]₁₀Fe_{84-x}B₆Zr_x ($x=0\sim1.5$) alloys^[66]

Composition	a/nm	c/nm
[Nd _{0.8} (Dy _{0.5} Y _{0.5}) _{0.2}] ₁₀ Fe ₈₃ B ₆ Zr	0.8808(±0.0002)	1.2201(±0.0006)
[Nd _{0.8} (Dy _{0.5} Y _{0.5}) _{0.2}] ₁₀ Fe _{83.5} B ₆ Zr _{0.5}	0.8806(±0.0002)	1.2170(±0.0008)
[Nd _{0.8} (Dy _{0.5} Y _{0.5}) _{0.2}] ₁₀ Fe _{82.5} B ₆ Zr _{1.5}	0.8791(±0.0003)	1.2122(±0.0028)
Pr _{9.5} Fe ₈₄ B _{6.4} P _{0.1}	0.8795	1.2219
Pr _{9.5} Fe ₈₃ B _{6.4} P _{0.1} Zr ₁	0.8808	1.2244
Pr _{9.5} Fe ₈₂ B _{6.4} P _{0.1} Zr ₂	0.8808	1.2244

添加Zr能够在晶界处富集,阻止退磁过程中畴壁的运动,从而提高磁体的 H_{ci} ^[46]。淬火态 Nd₈Fe₈₂B₅Zr₅ 合金 中的 Zr 元素均匀分布,但退火态的 Nd₈Fe₈₂B₅Zr₅ 合金中 Zr 元素在相界面轻微富集,导致磁体的 H_{ci} 显著提高^[67]。 因此为了实现理想的磁性能提升效果,添加Zr时应选择 合适的制备工艺。此外,Zr的添加提高了硬磁相的体积 分数,也是Nd₂Fe₁₄B 基纳米复合永磁体 H_{ci} 提高的原因 之一。Zr 元素的添加可以抑制 2:23:3 相、Nd₃Fe₆₂B₁₄ 相 及软磁相的形成^[66],促进Nd-Fe-B相的形成^[68]。尽管 Zr 的添加可以改善磁体的微观结构并提高磁性能,但过量 添加也会恶化磁体的磁性能。原因有以下几点:(1) 非 磁性Zr 原子会稀释磁矩,降低磁体的 J_s 和 J_r ;(2) 过量的 Zr 元素会增加晶界的复杂性,导致晶粒形状变差(图 3^[66]);(3) 过量的Zr 可能形成 2:17 相,降低磁体的 H_{ci} ^[64]。

添加Zr可以有效抑制晶化过程中亚稳相的产生,增 加硬磁相体积分数,从而达到提高矫顽力的作用。同时 Zr 是高熔点元素,在晶界处聚集可以为畴壁运动提供钉 扎点,增强畴壁钉扎强度进而增加矫顽力,也可以达到 细化晶粒的效果,从而增加交换耦合作用,提高剩磁。

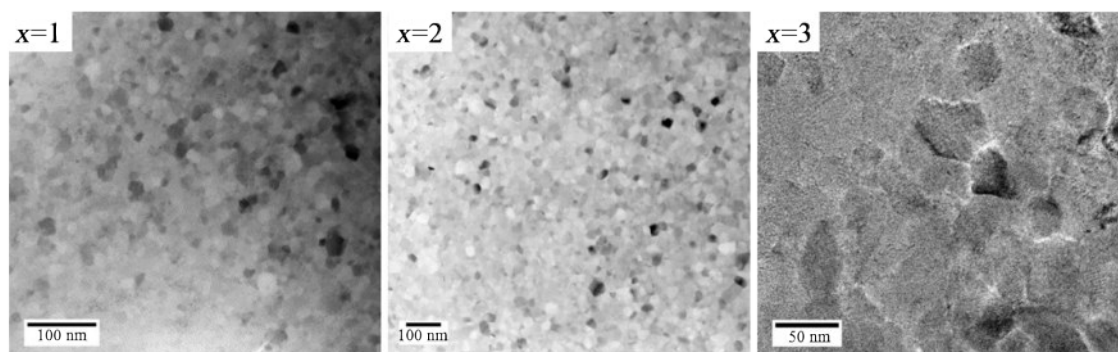


图3 $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{6.4}\text{P}_{0.1}\text{Zr}_x$ ($x=1\sim3$)合金的TEM图像^[66]
Fig.3 TEM images of $\text{Pr}_{9.5}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_{6.4}\text{P}_{0.1}\text{Zr}_x$ ($x=1\sim3$) alloys^[66]

3.1.3 Ti元素

Ti元素常被引入到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁体中,因为它可以有效改善纳米复合永磁体的软、硬磁相晶粒尺寸,并提高磁性能^[69-71]。Zhang等^[69]的研究表明,添加Ti元素可以显著提高 $\text{Nd}_9\text{Dy}_{0.4}\text{Fe}_{81.24-x}\text{Ti}_x\text{Nb}_{0.36}\text{Co}_3\text{B}_6$ ($x=0\sim7$)条带的磁性能,这是由于Ti元素的添加减小了磁性相的晶粒尺寸, $x=0$ 时样品的 H_{ci} 为7.5 kOe (596 kA/m), $x=5$ 时 H_{ci} 增至12.6 kOe (1006 kA/m),接近无Ti添加合金的两倍。添加Ti元素后晶粒尺寸更细小且磁滞回线也更加“隆起”,表明软、硬磁性相间存在较强的交换耦合作用。在 J_{r} 略微提高的情况下, $(BH)_{\text{max}}$ 更是达到无Ti合金的近三倍^[70]。添加适量的Ti (一般不超过5at%)可以细化晶粒并增强软、硬磁相间的交换耦合作用,但过量的Ti元素也可能会隔离软、硬磁相,从而削弱交换耦合作

用^[71]。此外,掺杂合金元素Ti能影响 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 交换耦合磁体整个晶化动力学过程,使 $\alpha\text{-Fe}$ 相的晶化激活能升高,抑制其从非晶相中析出^[72]。

Ti元素的添加对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁体矫顽力和剩磁也具有显著影响。Ti在晶界沉淀形成的第二相能够起到钉扎作用,增强畴壁钉扎强度,提高矫顽力。Hirosawa等^[73]利用熔体快淬法制备 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14-x}\text{C}_x\text{Ti}_4$ 合金时发现条带中存在少量的 TiB_2 ,如图4所示。Hosokawa等^[74]在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体中发现了Fe-Ti相,而Peng等^[34]发现 $(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{12}\text{Fe}_{75}\text{Ti}_7\text{B}_6$ 合金中2:14:1相晶界处有大量 Fe_2Ti 相形成,磁体表现出异常高的 H_{ci} 。研究表明, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 磁体中 $\alpha\text{-Fe}$ 相XRD衍射峰的相对强度随着Ti元素含量增加而降低,因此推测Ti可以抑制 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形成,提高硬磁相的含量^[71]。

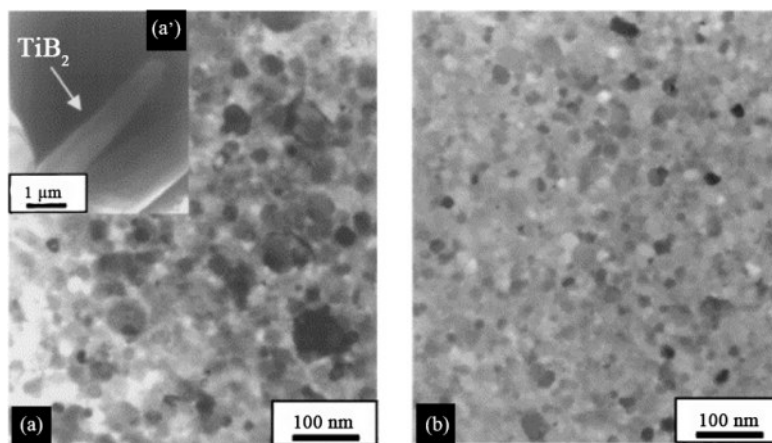


图4 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$ (a)和 $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$ (b)合金的TEM图像^[73]
Fig.4 TEM images of the $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{14}\text{Ti}_4$ (a) and $\text{Nd}_9\text{Fe}_{73}\text{B}_{12.6}\text{C}_{1.4}\text{Ti}_4$ (b) alloys^[73]

综上所述,添加Ti元素制备纳米复合钕铁硼磁体,可以很好地改善磁体的微观结构,细化晶粒从而增加软、硬磁相的交换耦合作用,同时可以提高磁体的矫顽力 H_{ci} 和热稳定性。在多元合金化制备永磁时,向其中添加Ti也是不错的选择。

3.1.4 掺杂高熔点元素的作用机理

添加高熔点元素进入磁体中,主要是用于提高磁体的矫顽力及改善磁体的晶粒尺寸。其主要作用机理是,这些元素在晶界处富集可以为畴壁运动提供钉扎点,增强畴壁钉扎强度,从而提高矫顽力。同时晶界处的硬质

点也可以抑制软、硬磁相的晶粒长大,达到细化晶粒效果,增加交换耦合效应,提高磁体的剩磁。但高熔点元素的添加量不宜过多,因为这些元素都是非磁性的,过量添加会稀释磁矩,从而导致磁性下降;此外,添加过多也会隔离软、硬磁相,导致交换耦合效果变差,剩磁明显下降。

3.2 低熔点元素

在纳米复合磁体制备过程中,添加低熔点元素主要是为了改善磁体的微观结构,使其可以有效减小2:14:1相和 α -Fe相的晶粒尺寸,促进组织的均匀性。这些低熔点元素主要在晶界处富集,抑制了软磁相和硬磁相晶粒的长大,形成了极其细小的晶粒结构,使合金的剩磁和矫顽力均得到提高。

3.2.1 Sn元素

Sn元素已被证实能够提升 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁体中软磁相的含量^[75,76],而软磁相含量的提高可以增强 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe纳米复合永磁材料 J_r 和 H_{ci} 的稳定性^[77]。少量Sn元素的添加有助于细化晶粒,从而使 J_r 和 $(BH)_{\max}$ 也得到提升。然而由于Sn元素的磁稀释作用,过量添加Sn元素会恶化磁体的磁性能。Chen等^[76]通过熔体快淬法制备了 $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{:Sn}_x=100\text{:}x$ ($x=0\sim 2$)薄带,发现适量添加Sn元素可以改善磁体的微观结构,提高软磁相的含量,细化硬磁相的晶粒尺寸。当 $x=0$ 时,2:14:1相和 α -(Fe, Co)相的平均晶粒尺寸分别为40和20 nm; $x=0.5$ 时,2:14:1相和 α -(Fe, Co)相的平均晶粒尺寸分别为30和25 nm,同时,添加适量Sn元素可以提高磁体的 J_r ,但会降低 H_{ci} ,如图5所示。添加Sn元素后内部的晶粒得到细化且晶粒边缘更加光滑圆润,同时软磁相的含量有所增加,使磁体具有较高的 J_r ^[75]。

Sn元素可以进入2:14:1相并取代Fe的点位^[78]。通

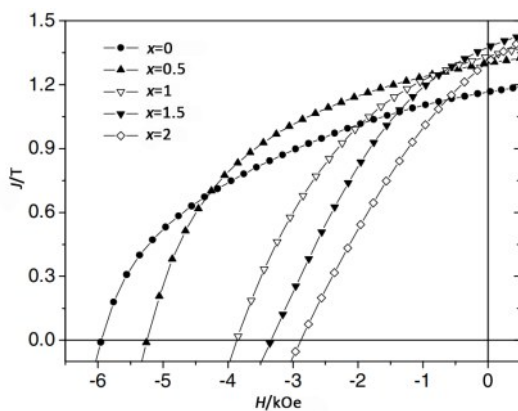


图5 $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{:Sn}_x=100\text{:}x$ ($x=0\sim 2$)条带的退磁曲线^[76]

Fig.5 Demagnetization curves of the $\text{Pr}_9\text{Fe}_{74}\text{Co}_{12}\text{B}_5\text{:Sn}_x=100\text{:}x$ ($x=0\sim 2$) ribbons^[76]

过第一性原理密度泛函计算方法研究了Sn元素取代Fe对 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 的影响,研究发现Sn可以进入Fe的4c和 $8j_1$ 点位。Sn元素取代Fe可以提高硬磁相的 T_c ,同时降低软磁相的 T_c 。提高硬磁相的 T_c 主要有两个原因:(1) Sn元素进入2:14:1相后倾向于取代 $8j_1$ 点位上的Fe原子,减小了 $8j_1$ - $8j_1$ 和 $8j_1$ - $16k_2$ 之间的负交换作用^[75];(2) Sn元素的添加增强了软、硬磁相间的交换耦合作用。适量添加Sn可以明显增强纳米复合磁体的磁性能,这是因为Sn不仅可以提高软磁相的含量还可以减小硬磁相的晶粒尺寸,从而提高 J_r 和交换耦合作用。

3.2.2 其他元素

V元素在 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 基纳米复合永磁材料中的分布规律与Nb元素相似。对比Zr, V和Nb元素在 $\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{77.1}\text{B}_{6.4}\text{Co}_4\text{Zr}_3\text{Nb}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ 合金中的分布,发现V原子偏析相对严重,晶界偏聚的富V相可以促进硬磁相解耦、抑制晶粒长大^[46]。在纳米复合永磁体中添加Mo元素,Mo倾向于在晶界处分布,可以有效抑制晶粒长大,增强软、硬磁性相间的交换耦合作用,进一步提高磁体的磁性能。此外,添加Ga元素可以显著提高永磁材料的热稳定性,同时通过增强交换耦合效应来提高剩磁。

4 结语与展望

本工作从元素分布的角度综述了合金元素对 $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (RE=Nd, Pr)基纳米复合永磁体的影响。添加置换型轻稀土元素有利于资源的高效利用和成本控制,但可能会牺牲部分纳米复合磁体的矫顽力和剩磁;而添加置换型重稀土元素则能够显著提升磁体的矫顽力和居里温度,特别适用于特殊工作环境的复合磁体,但也会导致磁体生产成本大幅增加。适量添加Co, Cr等过渡元素可以置换Fe元素,形成新的软、硬磁相,从而提高磁体的矫顽力和居里温度;但过量添加会明显降低磁体的剩磁,不利于磁性能提升。添加掺杂型高熔点元素,通过元素在晶界处富集,增强了晶界的畴壁钉扎作用,提高了磁体的矫顽力;然而,过量添加会导致软、硬磁相在晶界处隔离,减弱晶间交换耦合作用。添加掺杂型低熔点元素不仅可以改善磁体的热稳定性,还增大了扩散介质与晶界相的接触面积,实现对晶界相的调控。

理想的硬磁相应具有较高的矫顽力、剩磁和居里温度。通过分析不同类型元素的添加对磁性能的改善,未来的成分调控应更加关注原子间距对内禀磁参数的影响,以及微观组织对磁性能的影响。自Nd-Fe-B磁体被发明以来,尽管经过近四十年发展,中外研究者尚未发现新的化合物结构,因此,可以合理推测,未来高性能纳米复合磁体的硬磁相将继续采用R-T-M形式,其中R

是主要贡献高磁晶各向异性的稀土,T是主要贡献居里温度和剩磁的3d过渡金属,而M是另一种金属、半金属或非金属元素,起到调整原子间距的作用,类似于 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 中的B原子。稀土元素的选取应充分考虑其在地壳中的丰度和提取成本,Dy和Tb元素是关键的战略原材料,未来利用丰度较高的轻稀土元素,如La,Ce和Y等,将成为一种趋势,尤其是具有异常行为的Ce元素,这对成分设计具有重要意义。对于软磁相而言,控制软磁相的晶粒尺寸是提高交换耦合作用的关键。通过合金元素的添加,可以控制软磁相的晶化过程,调控软磁相的临界尺寸,提高磁体的磁性能。此外,添加适当的高熔点元素还可以改善磁体的热稳定性,扩大磁体的应用范围。

理论模型通常假设磁性相的界面完全共格,而合金元素的添加可以改善磁体的界面特性,尤其是促进非晶相的形成,因为非晶相是随机堆积的原子结构。双相纳米晶复合磁体的晶间交换耦合作用主要通过界面完成,由于纳米复合磁体具有高的界面体积分数,界面的结构与化学特性对材料的磁性能产生了显著影响。高熔点元素倾向于在晶界处分布,它们在晶界处形成硬质点,为畴壁和晶界迁移提供有效的钉扎场。

相信在不久的将来,纳米复合永磁材料可以通过复合添加元素得到高内禀磁参量和理想磁性相界面,实现超高磁体的获得。

参考文献

- [1] Coey J M D. Perspective and prospects for rare earth permanent magnets [J]. *Engineering*, 2020, 6(2): 119–131.
- [2] Skomski R, Coey J M D. Nucleation field and energy product of aligned two-phase magnets—progress towards the '1 MJ/m³' magnet [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 2860–2862.
- [3] Coehoorn R, de Mooij D B, de Waard C. Melt spun permanent magnet materials containing Fe_3B as the main phase [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1989, 80(1): 101–104.
- [4] Kneller E F, Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1991, 27(4): 3588–3600.
- [5] Kim C S, Zha L, Li M N, et al. Micromagnetic simulation for optimizing nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ permanent magnets by changing grain size and volume fraction [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 523: 167622.
- [6] Hussain M, Liu J, Zhao L Z, et al. Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melt spun $[(\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x]_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ (RE=Nd or Dy) nanocomposite alloys [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 399: 26–31.
- [7] Yang F, Dong G L, Guo Z M, et al. Annealing effects on microstructure and magnetic properties of $(\text{NdPr})_{9.5}(\text{FeNbCoCu})_{79.5}(\text{BC})_{11}$ nanocomposite magnets [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2019, 32(3): 493–498.
- [8] Tao S, Ahmad Z, Ma T, et al. Rapidly solidified $\text{Nd}_7\text{Fe}_{67}\text{B}_{22}\text{Mo}_3\text{Zr}_1$ nanocomposite permanent magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 355: 164–168.
- [9] Tarasov V P, Krivolapova O N, Kutepov A V, et al. Investigating the possibility of fabricating $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ composite materials by oxidation of the Pr-Fe-B alloy in a fluidized-bed jet mill [J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2020, 61(3): 382–386.
- [10] Zou J, Shen L C, Qiu L, et al. A novel analytical model for hysteresis loops of exchange-coupled hard-soft magnets [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(10): 1034–1039.
- [11] Liu Z W. New developments in NdFeB-based permanent magnets [M]//Key Engineering Materials. Islamabad, Pakistan: Trans Tech Publications Ltd., 2012, 510/511: 1–8.
- [12] Ryo H S, Kim K G, Kim Y J. An analytic study on coercivity mechanism of exchange coupled $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 469: 531–534.
- [13] Westmoreland S C, Skelland C, Shoji T, et al. Atomistic simulations of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetic core/shell nanocomposites with enhanced energy product for high temperature permanent magnet applications [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(13): 133901.
- [14] Liu W, Zhang Z D. Anisotropic nanocomposite soft/hard multilayer magnets [J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(11): 117502.
- [15] Ryo H S, Hu L X, Kim J G, et al. Micromagnetic study for magnetic properties of exchange-coupled nanocomposite magnetic systems with $\alpha\text{-Fe}$ grains embedded in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ matrix [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2017, 53(2): 1–7.
- [16] Fan J K, Yao L L, Wang F G, et al. Effect of Co-substituted soft-phase precursors on structural and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}(\text{Co})$ nanocomposite materials [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(7): 075021.
- [17] Li X H, Lou L, Li Y Q, et al. Macroscopic gradient ordered $\alpha\text{-Fe}/\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposites with ultrahigh energy density [J]. *Nano Letters*, 2022, 22: 7644–7650.
- [18] Wang Z X, Pei K, Zhang J J. Correlation between the microstructure and magnetic configuration in coarse-grain inhibited hot-deformed NdFeB magnets [J]. *Acta Materialia*, 2019, 167: 103–111.
- [19] Lee J G, Kim T H, Cha H R, et al. High-performance Ce-substituted $(\text{Nd}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})\text{-Fe-B}$ hot-deformed magnets fabricated from amorphous melt-spun powders [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 214: 114676.
- [20] Kolchugina N B, Zheleznyi M V, Savchenko A G, et al. Simulating the hysteretic characteristics of hard magnetic materials based on $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ intermetallics [J]. *Crystals*, 2020, 10(6): 518.
- [21] Ren X Q, Lu K, Li H, et al. Role of $(\text{Pr}_{20}\text{Nd}_{80})_{60}\text{Tb}_{15}\text{Cu}_{15}\text{Ga}_{10}$ intergranular addition on the magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnet [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2024, 66: 172383.
- [22] Li C C, Xu Y, Li G D, et al. Grain boundary diffusion of sintered NdFeB magnets by TbAl coatings with various Al addition amount [J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.07.014>.
- [23] Lei W, Jiang Q, Rehman S U, et al. Effect of La-substitution on microstructure and magnetic property of melt-spun $(\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x)_{13}\text{Fe}_{81}\text{B}_6$ alloys [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 473: 155–160.
- [24] Liao X F, Zhang J S, Yu H Y, et al. Exceptional elevated

- temperature behavior of nanocrystalline stoichiometric $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloys with La or Ce substitutions [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(23): 14577–14587.
- [25] Peng H J, Luo Y, Dou Y K, et al. Significant coercivity enhancement of Ti doping in Nd–Ce–Fe–B melt spun alloys [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 477: 323–328.
- [26] Liu Y T, Fan Y W, Gleb M, et al. Fundamental properties of melt-spun stoichiometric $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ alloy and the advantages of Nd substitution [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 529: 167898.
- [27] Shang X Y, Tu H R, Zhang J J, et al. High coercivity $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetic nanoparticles by a mechanochemical method [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(20): 12315–12320.
- [28] Zhao L Z, He J Y, Li W, et al. Understanding the role of element grain boundary diffusion mechanism in Nd–Fe–B magnets [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2109529.
- [29] 刘仲武, 周帮, 廖雪峰, 等. 全高丰度稀土(Ce, La, Y)–Fe–B永磁的研究现状和未来发展 [J]. *金属学报*, 2024, 60(5): 585–604.
- Liu Z W, Zhou B, Liao X F, et al. Research status and future development of (Ce, La, Y)–Fe–B permanent magnets based on full high-abundance rare earth elements [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2024, 60(5): 585–604.
- [30] Zhang J S, Zhong M L, Zhao L Z, et al. Reducing Dy content by Ce substitution in nanocomposite Nd–Dy–Fe–B/ α -Fe alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 1061–1066.
- [31] Gschneidner K A, Khan M, McCallum R W, et al. Dy-free, reduced Nd, high performance $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based permanent magnets [C]//The 23rd International Workshop on Rare Earth and Future Permanent Magnets & Their Applications. Annapolis, US. 2014: 403.
- [32] Yang M N, Wang H, Hu Y F, et al. Increased coercivity for Nd–Fe–B melt spun ribbons with 20at% Ce addition: the role of compositional fluctuation and Ce valence state [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710: 519–527.
- [33] Liu X B, Altounian Z, Huang M, et al. The partitioning of La and Y in Nd–Fe–B magnets: a first-principles study [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 549: 366–369.
- [34] Peng H J, Luo Y, Dou Y K, et al. Effects of cerium substitution on phase components, microstructures and magnetic properties of Nd–Fe–Ti–B alloy [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(8): 861–864.
- [35] Gandha K, Liu X B, Tang W, et al. Enhancement in hard magnetic properties of (Nd, Pr)–Fe–B melt-spun ribbons [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(15): 153901.
- [36] 李芳, 李曼萍, 王慧萍. Co和Zr元素对纳米晶复合NdFeB永磁合金晶化行为和磁性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(9): 1611–1614.
- Li F, Li M P, Wang H P. Effects of Co and Zr on crystallization behavior and magnetic properties of nanocomposite NdFeB alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(9): 1611–1614.
- [37] Chen R J, Guo S, Wang J Z, et al. The microstructure and magnetization behaviors of $(\text{Pr}_{8.2}\text{Fe}_{86.1-x}\text{Co}_x\text{B}_{5.7})_{0.99}\text{Zr}_{0.01}$ ($x=0\sim10$) nanocomposite magnets [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(7): 07A756.
- [38] You C Y, Ping D H, Hono K. Magnetic properties and microstructure of $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type nanocomposite magnets with Co and Cr additions [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 299(1): 136–144.
- [39] Rajasekhar M, Akhtar D, Ram S. The effect of substitution of Nd by Pr on the magnetic properties of melt-spun Nd–Fe–B nanocomposite alloys [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(13): 135004.
- [40] Zhang W Y, Zhang S Y, Yan A, et al. Effect of the substitution of Pr for Nd on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 225(3): 389–393.
- [41] Rajasekhar M, Akhtar D, Chandrasekaran V, et al. Microstructure and magnetic properties of $(\text{Nd}_{1-y}\text{Pr}_y)_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ nanocomposite alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 670–673.
- [42] Wu Q, Zhang P Y, Pan M X, et al. Crystallization kinetics and magnetization behavior of $\text{RE}_{3.5}\text{Fe}_{66.5}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$ (RE=Pr, Nd) nanocomposite ribbons [J]. *Rare Metals*, 2014, 33(6): 681–685.
- [43] Zhong Y, Chaudhary V, Tan X, et al. High coercivity Dy substituted Nd–Fe–Co–B magnetic nanoparticles produced by mechanochemical processing [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 475: 554–562.
- [44] Ren K Z, Tan X H, Li H Y, et al. The effects of the addition of Dy, Nb, and Ga on microstructure and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe nanocomposite permanent magnetic alloys [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2017, 23(2): 425–430.
- [45] Zha W S, Zhou S R, Zheng H, et al. Effects of Dy on magnetic properties and microstructure of nanocomposite (Nd, Pr) $_{10.5-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{83.5}\text{B}_6$ alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(4): 813–816.
- [46] Wang Z Y, Liu W Q, Sui Y C. Phase precipitation and magnetic properties in multi-alloying $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha$ -Fe nanocomposite magnets [J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2011, 13: 656–660.
- [47] 张士岩, 徐晖. 纳米晶复合 $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$ ($x=0, 1, 2, 3$)永磁合金的微观结构和磁性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(1): 122–126.
- Zhang S Y, Xu H. Microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{79-x}\text{Co}_5\text{Nb}_x\text{B}_{6.5}$ ($x=0, 1, 2, 3$) permanent alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(1): 122–126.
- [48] 白岗, 答元, 刘涛. Pr和Co的添加对NdFeB纳米复合永磁材料磁性能的影响 [J]. *西安工业大学学报*, 2009, 29(4): 345–348.
- Bai G, Da Y, Liu T. Effects of Pr and Co addition on the magnetic properties of NdFeB nanocomposite [J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2009, 29(4): 345–348.
- [49] Shan Z S, Liu J P, Chakka V M, et al. Energy barrier and magnetic properties of exchange-coupled hard-soft bilayer [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2002, 38(5): 2907–2909.
- [50] Chang H W, Gan J Y, Shih C W, et al. Magnetic properties and microstructure of directly quenched R–Fe–Ti–Zr–Cr–B–C bulk magnets (R=Nd, Pr, and mischmetal) [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2013, 50(1): 1–4.
- [51] Wang H Y, Zhao F A, Chen N X, et al. Theoretical investigation on the phase stability of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and site preference of V, Cr, Mn, Zr and Nb [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 295(3): 219–229.
- [52] Kowalczyk A, Stefanski P, Wrzeczono A. Magnetic properties of $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Co}_x\text{Cr}_x\text{B}$ compounds [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 1988, 107(1): K61–K64.
- [53] Han G B, Su H, Gao R W, et al. Magnetic reversal and magnetic

- memory effect in melt-spun $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite ribbons [J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 33(12): 1303–1309.
- [54] Wang W, Ni J S, Xu H, et al. Effect of Cr on the magnetic properties and microstructure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(23): 4186–4188.
- [55] Yang F, Guo L C, Dong G L, et al. Effect of Nb on magnetic properties, microstructures, and site preference in Nd-Fe-B nanograin single-phase alloy [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, 29(10): 2591–2597.
- [56] Bao X Q, Gao X X, Peng H J, et al. Crystallization behavior and magnetic properties of $(\text{Nd}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{95}\text{Fe}_{76-x}\text{Nb}_x\text{B}_{15}$ ($x=0\sim5$) flakes prepared by slow quenching [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 355: 81–86.
- [57] Quan Q C, Zhang L L, Jiang Q Z, et al. Effect of Nb doping on the microstructure and magnetic properties of Nd-Ce-Fe-B alloy [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 442: 377–382.
- [58] Wang Z Y, Liu W Q, Zhou B X, et al. High coercivity $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, 404(8): 1321–1325.
- [59] Wang T P, Wang Z Y, Yang W Y, et al. Differences in the structure and magnetic properties of $(\text{Nd}_{0.75}\text{Pr}_{0.25})_{95}\text{Fe}_{76}\text{X}_4\text{B}_{10.5}$ ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Zr}$) ribbons by conventional and microwave-assisted annealing treatment [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(7): 667–672.
- [60] Ma Y L, Shen Q, Liu X B, et al. Texture formation of hot-deformed nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets by Nb and Zn additions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(17): 17A704.
- [61] Wang C, Lan M Y, Yan M. Study on crystallization behavior and microstructure of melt-spun $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Nb})_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ alloys [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(20): 5637–5641.
- [62] Jin Z Q, Okumura H, Zhang Y, et al. Microstructure refinement and significant improvements of magnetic properties in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, 248(2): 216–222.
- [63] Pan M X, Zhang P Y, Ge H, et al. Effect of Zr addition on the magnetization reversal behavior for $\alpha\text{-Fe}/\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite alloys [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2011, 50(9): 093001.
- [64] Liu Z W, Qian D Y, Zhao L Z, et al. Enhancing the coercivity, thermal stability and exchange coupling of nano-composite (Nd, Dy, Y)-Fe-B alloys with reduced Dy content by Zr addition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 606: 44–49.
- [65] Qian D Y, Hussain M, Zheng Z G, et al. Compositional optimization for nanocrystalline hard magnetic MRE-Fe-B-Zr alloys via modifying RE and B contents [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 384: 87–92.
- [66] Alam M K, Han G, Kang S. Effect of P and Zr on the microstructure and magnetic properties of nanocomposite $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ ribbons [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 517: 167345.
- [67] Wu Y Q, Ping D H, Xiong X Y, et al. Magnetic properties and microstructures of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite micro alloyed with Zr [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(10): 8174–8176.
- [68] Wang C X, Yan M, Li Q. Crystallization kinetics, microstructure and magnetic properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ magnets with Zr addition [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(12): 3551–3556.
- [69] Zhang P Y, Pan M X, Jiao Z W, et al. Effect of titanium addition on the magnetic property of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite alloys [J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(6): 944–947.
- [70] Spyra M, Derewnicka D, Leonowicz M. Lean neodymium Nd-Fe-B magnets containing minor addition of titanium [J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2010, 207(5): 1170–1173.
- [71] Pan M X, Li Z, Wu Q, et al. Study of the role of Ti doping on magnetic properties of some nanocomposite alloys of $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ type [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 471: 457–463.
- [72] 邓晨华, 于忠海, 王宇涛, 等. Ti 掺杂 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 纳米双相复合永磁体晶化动力学 [J]. *物理学报*, 2023, 72(2): 283–291.
- Deng C H, Yu Z H, Wang Y T, et al. Crystallization kinetics of Ti-doped $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite permanent magnets [J]. *Acta Physica Sinica*, 2023, 72(2): 283–291.
- [73] Hirose S, Kanekiyo H, Miyoshi T. Unusual effects of Ti and C additions on structural and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposite magnets in a B-rich and Nd-poor composition range [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 281(1): 58–67.
- [74] Hosokawa A, Takagi K, Kuriwa T. Nanocomposite Nd-Fe-Ti-B magnets produced by melt spinning and flash annealing [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 439: 220–227.
- [75] Rajasekhar M, Ram S, Akhtar D. Elevated temperature magnetic properties and micromagnetic analysis in Nd-Fe-B based hard-magnetic nanocomposites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 341: 108–111.
- [76] Chen Y Z, He S, Zhang H W, et al. Magnetic properties of nanocomposite $\text{Pr}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}/\alpha\text{-(FeCo)}$ with addition of Sn [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(4): 605–609.
- [77] Goll D, Seeger M, Kronmüller H. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 185(1): 49–60.
- [78] Raja M M, Narayanasamy A, Ravichandran V. ^{57}Fe Mössbauer effect and X-ray studies of Nd-Fe-Sn-B permanent magnetic materials [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1996, 159(3): 345–351.