

SmFeN稀土永磁材料的研究进展

李伟^{1,2}, 郭家瑞^{1,2}, 左思源^{1,2}, 王亚娜^{1,2}, 黄光伟^{1,2*}, 郑立允^{1,2}

¹河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北省稀土永磁材料与应用工程研究中心, 河北 邯郸

Email: *huang35168@sina.com

收稿日期: 2021年4月18日; 录用日期: 2021年5月20日; 发布日期: 2021年5月27日

摘要

SmFeN永磁材料具有高矫顽力、高饱和磁化强度及高居里温度, 在航空航天、电动汽车、风力发电及人工智能等新兴领域具有重要的应用价值, 再次受到科研人员的重视。本文介绍了SmFeN磁体的晶体结构和氮化机理, 综述了采用熔体快淬法、机械合金化、还原扩散法及氢化歧化法后续氮化处理制备SmFeN磁粉的研究进展。此外, 重点介绍了块体SmFeN磁体制备的研究进展以及合金元素对SmFeN磁体磁性能的影响。基于目前的研究进展, 阐明了SmFeN永磁材料所面临的关键科学问题, 并对SmFeN磁体的发展前景做出了展望。

关键词

SmFeN永磁材料, 稀土永磁材料, 磁粉, 制备方法

Research Progress of SmFeN Rare-Earth Permanent Magnet

Wei Li^{1,2}, Jiarui Guo^{1,2}, Siyuan Zuo^{1,2}, Yana Wang^{1,2}, Guangwei Huang^{1,2*}, Liyun Zheng^{1,2}

¹College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²Hebei Engineering Research Centre for Rare Earth Permanent Magnetic Materials & Applications, Handan Hebei

Email: *huang35168@sina.com

Received: Apr. 18th, 2021; accepted: May 20th, 2021; published: May 27th, 2021

Abstract

SmFeN rare-earth permanent magnet is a good candidate for high-performance magnets because

*通讯作者。

of their high saturation magnetization and large uniaxial anisotropy. It has important application values in emerging fields such as aerospace, electric vehicles, wind power and artificial intelligence. In this review, the crystal structure and nitrogen mechanism of SmFeN permanent magnet were summarized. Preparation of SmFeN magnetic powders by melt rapid quenching, mechanical alloying, reduction diffusion and hydrogenation disproportionation desorption re combination followed by nitride treatment were summarized. The preparation research progress of bulk SmFeN permanent magnet and effects of alloying elements on the magnetic properties of SmFeN permanent magnets were reviewed. The confronting problems to prepare high-performance SmFeN permanent magnets were shown, and future development trend was described.

Keywords

SmFeN Permanent Magnet, Rare-Earth Permanent, Magnetic Powder, Preparation Method

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 永磁材料的研究现状

永磁材料被广泛用于电气和电子领域，如电动机、发电机、扬声器、计算机和医疗设备等。随着电动汽车、风力发电等与绿色能源相关应用的快速发展，对永磁材料的需求量也逐年递增。这种不断增长的需求促进了永磁体在三个方向上的发展：首先，必须最大化磁能积，以生产出更小、更轻、更节能的设备[1]；其次，需要提高矫顽力，以确保高温应用中的磁体具有良好的热稳定性；最后，要有高的性价比。

图 1 展示了钨钢到稀土永磁体工业生产经历的一百多年发展历史[2]-[8]。从最大能量乘积 $(BH)_{\max}$ 可以看出，磁性能已从钢基磁体的 1 MGOe 提高到 Nd-Fe-B 烧结磁体的 60 MGOe。自从 1980 年代初发现 Nd-Fe-B 基磁体以来，尽管对三元合金进行了广泛的实验和理论研究，但没有发现磁能积优于 Nd-Fe-B 磁体的新型永磁材料。虽然在过去 30 年来发现了许多新型四元合金和化合物[9]-[15]，改善现有永磁体磁性能的努力却从未停止。

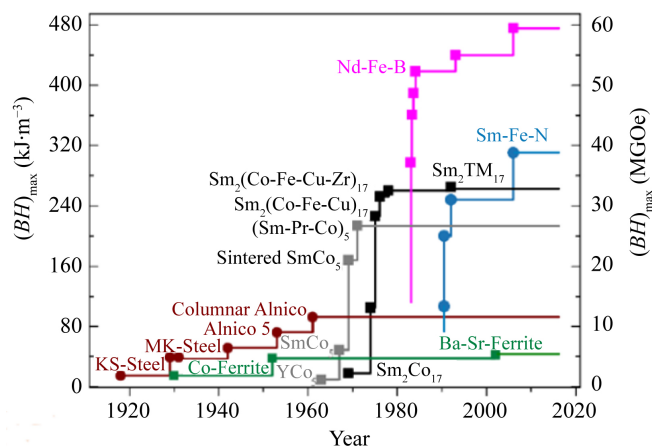


Figure 1. Development in the energy product $(BH)_{\max}$ of permanent magnetic materials in the 20th century [8]

图 1. 二十世纪典型永磁材料磁能积的发展[8]

人们在发现 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 不久后发现了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物[9]。当时对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 寄予厚望，因为它有出色的内禀磁性能，有潜力作为与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体等效的永磁体[10]-[16]。然而进入 2000 年后对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体的研究数量迅速下降。主要原因是难以制备高性能的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体。但是随着社会智能化的发展以及 2011 年稀土供应危机引发的对稀土贫化永磁材料的重新关注和对全球气候变化的考虑，特别是因为那些参与电动汽车电动机技术的人们强烈希望找到能替代 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体具有高磁性能、高热阻，同时还能降低与资源可用性和成本相关风险的磁体，研究人员开始将目光重新聚焦在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体上。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物不仅具有与 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相当的饱和磁化强度(1.57 T)和各向异性场($20.7 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$)，而且具有较高的居里温度(743 K)。根据粉末的实验数据进行估算，在汽车电机的高温环境下， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体比掺杂 Dy 的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体具有更高的磁能积[17] [18]。表 1 是不同稀土永磁材料的理论磁性能[19] [20] [21]，可见 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 优异的内禀磁性能非常具有吸引力。从性价比的角度看， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 也具有相当大的优势，因为它具有高矫顽力并且不含重稀土元素，而且 Sm 金属的价格比 Nd 金属便宜得多。

Table 1. Theoretical magnetic properties of different rare earth permanent magnetic materials

表 1. 不同稀土永磁材料的理论磁性能

化合物	饱和磁化强度 J_s/T	最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3})$	磁晶各向异性 $H_A/(\text{MA}\cdot\text{m}^{-1})$	居里温度 T_c/K	稀土原子含量 R/TM	基体金属
SmCo_5	1.15	248.0	32	1013	0.33	Co
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	1.56	480.0	≈ 8	1163	0.105	Co
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.61	528.0	≈ 6	583	0.117	Fe
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	0.94	176.0	易基面	392	0.105	Fe
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	1.54	472.0	11.2~20.8	743	0.0989	Fe

单位换算: $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $1 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$; $1 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-1} = 1 \text{ kA}\cdot\text{m}$; $1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$; $1 \text{ MGOe} = 7.96 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$; $1 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1} = 12.6 \text{ kOe}$ 。

2. SmFeN 化合物的晶体结构以及氮化机理

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 结构具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 晶体结构，图 2 [22]展示了该晶体的单胞结构。一个晶胞由三个 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 分子组成，6 个 Sm 原子占据了 C 晶位，6 个 Fe 原子占据了 C 晶位，9 个 Fe 原子占据了 d 晶位，18 个 Fe 原子占据了 f 晶位，18 个 Fe 原子占据了 h 晶位，该结构有两个较大的空位，一个是位于含有 Sm 原子面的八面体空隙的 e 晶位，另一个是位于沿 c 轴方向两个 Sm 原子之间的四面体空隙。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的居里温度很低，只有 392 K，并且是易基面磁化。Fe-Fe 的原子间距过小，导致其具有负的交换耦合作用，因此 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金具有低的居里温度。在引入 N 原子后，N 原子进入 8 面体空隙中，形成间隙型化合物，晶体的晶格常数有所变大，引起晶胞体积膨胀，但是并不会改变晶体结构，使得 Fe-Fe 轴略微增加，这将增强铁磁耦合交换作用，使磁体的居里温度升高。又因为一个 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 只有三个 8 面体空隙，所以一个晶胞最多能引入 3 个 N 原子。Yang [23]在研究中发现由于氮的电负性比稀土或铁离子的电负性大得多，因此氮原子具有吸引稀土和铁的电子趋势。因此，该效应降低了传导电子从稀土离子到铁 3d 谱带的转移，并导致了 Fe 原子矩的增加，Fe-Fe 原子的交换耦合作用增加使居里温度升高。稀土亚晶格的磁晶各向异性是单离子晶体场诱导的各向异性。为了将各向异性扩展到整个晶格并在高温下保持这种各向异性，需要在稀土亚晶格和 3d 晶格之间形成强磁耦合。在大多稀土永磁材料中交换相互作用超过了晶体场的相互作用，在这种情况下，晶体场理论导致了最低阶各向异性常数 K_1 的简单表达式为：

$$K_1 = -\frac{2}{3N_R} \cdot a_J \langle r^2 \rangle \langle O_{20} \rangle A_{20} \quad (1)$$

其中 N_R 是稀土含量, a_j 是史蒂文斯因子, $\langle r^2 \rangle$ 是 4f 半径平方的期望值, A_{20} 是二阶晶体参数, $\langle O_{20} \rangle$ 是 $3J_z^2 - J(J+1)$ 。 $\langle O_{20} \rangle$ 在 0 K 时有最大值。当 N 原子进入 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 晶格中, 使二阶晶格参数 A_{20} 增加, 最终使磁晶各向异性场大幅增加[24] [25]。

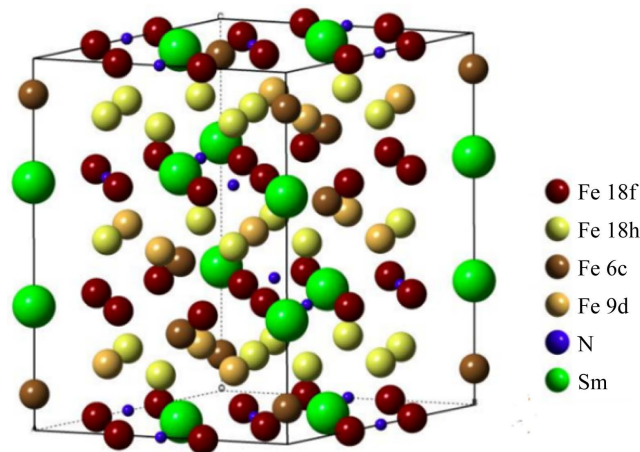


Figure 2. $\text{Tb}_2\text{Zn}_{17}$ type $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ unit cell structure [23]

图 2. $\text{Tb}_2\text{Zn}_{17}$ 型的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 晶胞结构[23]

3. SmFeN 磁粉的制备方法

对于 SmFeN 稀土永磁材料的研究, 长期以来主要集中在粉体的制备方面。根据制粉过程的不同, 制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁体的方法主要有熔体快淬法、机械合金法、粉末冶金法、氢化歧化法和还原扩散法。

3.1. 熔体快淬法(Rapidly Quenched, RQ)

熔体快淬法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体是将一定配比的 Sm、Fe 合金或粉体, 经过感应加热炉或电弧熔炼炉熔铸成合金锭后通过高速转动的铜辊快速冷却, 得到非晶合金条带, 后经过晶化处理、破碎、高能球磨或气流磨制得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉体, 将粉体通入氮气进行固—气反应最后得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体。Katter [25] 首先利用熔体快淬法制备出 TbCu_7 型 Sm-Fe-N 粉体, 后经过晶化和氮化处理得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体, 尽管是各向同性的, 其剩磁也高达 $J_s/2$ ($J_s = 1.4 \text{ T}$), 矫顽力接近 21 kOe。由熔体快淬法制得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体, 与其组成成分、快淬温度、铜辊转速和氮化时间都有关系[26] [27] [28] [29] [30]。

Liu [31] 将快淬薄带在 Ar 保护下进行高能球磨 3~5 h, 获得最大数量的短程/中程有序非晶态结构, 这有助于在随后的结晶退火过程中形成均匀的微观结构, 通过非晶态前体结晶产生的氮化粉末与直接熔体快淬产生的氮化物粉末相比, 磁性能得到改善, 矫顽力(H_{c1})和剩磁(B_r)分别提高 1.28 kOe 和 $23.6 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种微观结构的调节在提高氮化后的磁性能起着关键作用, 为将来生产 SmFeN 块体材料奠定了基础。

Coey [22] 将熔融 Sm-Fe 合金在 $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的铜辊上急冷得到了剩磁比 $M_r/M_s > 0.6$, 最大磁能积 $(BH)_{\text{max}} > 62 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的磁粉。该磁粉非常适合制备粘结磁体, 据报道[25], 压缩成型的各向同性 SmFeN 磁体的最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 为 $113.9 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 超过了各向同性 Sm-Co 和 Nd-Fe-B 磁体所能达到的水平。

Lin [32] 通过真空熔融制备了 Sm-Fe 合金锭, 经粗破碎后通过熔体快淬将其制成 Sm-Fe。通过 XRD 和 SEM 分析, 证实了在铜辊的表面转速为 $5\sim 7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、合适的喷嘴尺寸和喷射气压下可以获得取向几乎相同的细 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 柱状晶粒组成的薄带, 通过调整喷射 Sm-Fe 熔体的压力、温度和组成成分, 以调节冷却速率和结晶, 为制备各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性粉奠定了基础。

3.2. 机械合金化法(Mechanical Alloying, MA)

从 1970 年代初开始, Benjamin 及其同事[33] [34]发现在氧化性气氛中研磨 Ni 或 Al 合金粉末, 可以生产出新的粉末, 其中每种粉末颗粒都含有氧化物颗粒的分散体。在研磨过程中, 形成在粉末颗粒表面上的氧化物层破裂, 并通过冷焊进一步掺入固体粉末颗粒中, 这种方法被称为机械合金法。该方法可以应用于磁性材料的制备。将 Sm、Fe 粉混合, 装入氩气保护的球磨罐进行高能球磨(机械合金化), 得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉经长时间高温回火保温(923 K~1123 K)最后通过与 N_2 发生固 - 气相反应得到 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体。该种方法的优点是工艺简单, 不需要其他大型设备, 但是在球磨过程中粉体极易被氧化, 在热处理过程中也会使 Sm 元素挥发, 且无法计算出挥发量, 长时间的高能球磨也会使得能耗增加, 影响了机械合金法在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体制备中的应用。

Liu [35]在 N_2 氛围使用等离子辅助球磨技术, 通过抑制合金化过程中 Sm 的挥发, 促进原子扩散并增加 Sm 和 Fe 反应的初始自由能, 有效降低合金化所需的能量并且在颗粒表面形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相, 如图 3 所示。通常在常规机械合金化法制得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末表面容易形成氧化层, 可以通过引入等离子体场来防止氧化层的形成。等离子体辅助球磨机械合金化法可以有效地抑制粉末的氧化并提高氮化效果。

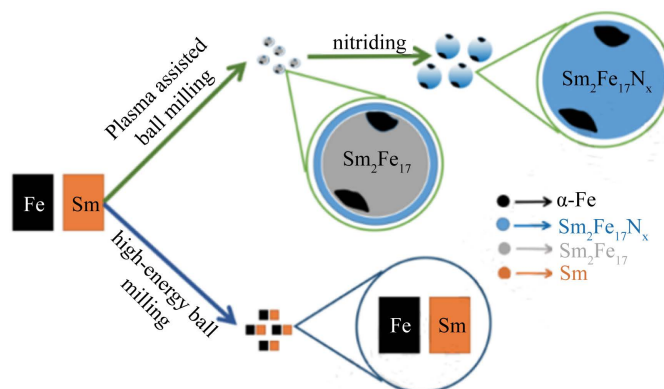


Figure 3. Schematic diagram of conventional high energy ball milling and plasma assisted ball milling on pure Sm and Fe metals [35]

图 3. 等离子辅助球磨技术和无辅助技术机械合金化法制得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁体[35]

Popovich [36]研究了添加 Ti、Mo、Nb 机械合金化制得的磁体, 发现 Ti、Mo、Nb 五元合金将居里温度从 412 K 提高到了 479 K, 其粉末粒径约 7.5 μm , 粒径较均匀, 如图 4 所示, 为之后的氮化处理得到高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉体奠定了基础。

3.3. 还原扩散法(Reduction and Diffusion, R/D)

还原扩散法是将 Sm_2O_3 、Fe 和 Ca 的粉末混合在一起, 在氩气氛下加热数小时。 Sm_2O_3 被 Ca 还原成 Sm 金属, Sm 扩散到 Fe 中形成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金反应产物由 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金和 CaO 组成。由于 CaO 可溶于水, 因此很容易得到经过水处理后变成合金颗粒和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶液。为了分离 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末, 将浆液洗涤并冲洗数次。再经过氮化处理制备得磁粉[37] [38] [39]。

日本学者 Atsushi [40]通过扩散还原法制得高性能的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉体, 其饱和磁化强度 J_s 、剩磁 B_r 、最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 分别为 1.40 T、1.13 T 和 272 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该方法利用较为廉价的 Sm_2O_3 原料代替 Sm 金属, 省去了合金熔炼、均匀化退火和破碎成粉的步骤。在高温环境下 Sm 极易挥发导致合金成分改变, 在用水冲洗 CaO 不彻底时, 会使氧化钙残留在合金中, 使后续生成的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 被腐蚀, 同时在冲洗过程中

会产生 SmFe_5 软磁相。通过水洗和漂洗过程中对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金粉末的表面污染可能会阻碍均匀氮化, 并且会导致颗粒具有未氮化的状态。

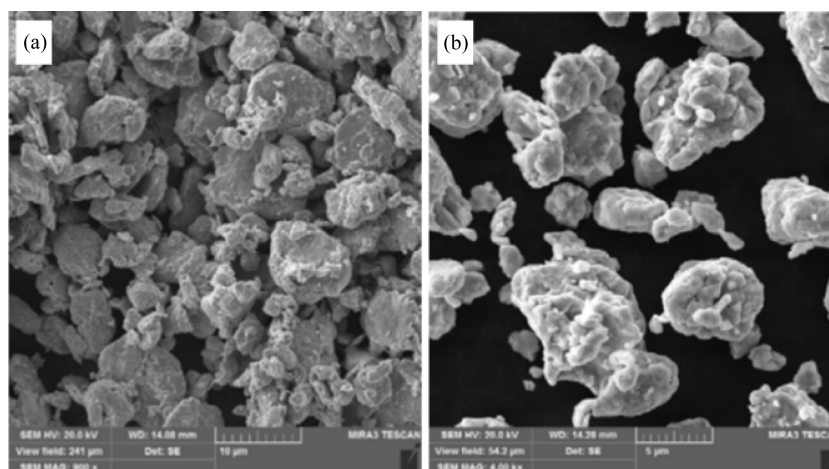


Figure 4. Morphology of powder obtained by mechanical alloying [36]
图 4. 通过机械合金化法获得的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ [36]

Okada [37]通过乙酸洗涤处理溶解 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 颗粒表面损坏的杂质相。研究了避免形成降低矫顽力因素的新洗涤方法, 矫顽力达到了 28.1 kOe。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末的耐热性在很大程度上取决于其氧含量。用乙二醇洗涤可有效抑制洗涤过程中的氧化。此外, 洗涤气氛也影响了粉末中氧含量的增加。在手套箱中用乙二醇洗涤的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末显示出较高的耐热性, 并且在耐热性试验前后具有相同的微观结构。而在空气中用水洗涤的粉末由于在耐热性试验期间发生 $\alpha\text{-Fe}$ 沉淀而表现出低耐热性。Ishikawa [39]通过改进还原扩散法, 在还原扩散热处理和湿法工艺之间进行了氮化热处理制备出的 SmFeN 粉体 $B_r = 1.46 \text{ T}$, $H_c = 874 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_{\text{max}} = 353 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

Matsuda [38]将 Cr_2O_3 和 Sm_2O_3 细粉粉碎并通过球磨混合, 之后对添加 Ca 混合的粉末进行热处理。发现在 RD 过程中, Cr 可以扩散到 875°C 以上的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉末中, Cr 的扩散距离随 RD 温度的升高而增加得到了 Cr 扩散的 Sm-Fe 核-壳型微粉。经过氮化和洗涤, 成功获得了 Cr 扩散的 Sm-Fe-N 核壳粉末, 核壳粉末的矫顽力和饱和磁化强度分别为 $855 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $122 \text{ Am}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 饱和磁化强度高于非核壳 Sm-Fe-Cr-N 粉末。

在洗涤过程中, 还原扩散法制备的 Sm-Fe 粉末颗粒的表面容易损坏。Chen [41]通过 CaH_2 预处理有效地阻止有害的 $\alpha\text{-Fe}$ 相的形成, 另外通过减小磁反转的形核中心, 进一步提高矫顽力 H_{cj} 。预处理 Sm-Fe 粉末制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性能远远超过了用普通 Sm-Fe 粉末制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉。制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末最大磁能积 $(BH)_{\text{max}}$ 为 $192 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 剩磁 B_r 为 1 T, H_{cj} 为 $708 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

3.4. 氢化歧化法(hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination, HDDDR)

氢化歧化工艺可制得具有均一矫顽力的 SmFeN 细晶粉末, 在 Ar 气氛下, 由 99.9% 的 Fe 和 99.98% 的 Sm 感应熔炼该合金。将合金在 1000°C 下均质退火 50 h, 退火得到的合金锭几乎为单相, 并带有少量的游离 $\alpha\text{-Fe}$ 和 SmFe_3 。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金首先吸收氢气发生歧化反应, 后抽至真空, 氢气脱离 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金发生再化合反应使晶粒细化, 从而提高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性能。

周寿增等人[42]首先使用 HDDDR 法制备出各向同性的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁性粉末, 该法引起了众多研究者广泛的兴趣。德国[43]和日本[44]的一些学者对 HDDDR 法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉过程中各个阶段 Sm-Fe 合金

的相组成和变化规律进行了研究；赵新国[45]采用 HDDR 氮化制备出了各向异性的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁粉。

HDDR 工艺简单，均匀性好，出粉率高，粉体含氧量低，可以制备出各向同性和各向异性磁体，是一种具有良好应用前景的新型磁粉制备工艺。但由于该过程涉及的反应众多，过程和机理复杂，尤其是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金在 HDDR 过程中微观结构演化过程和机理以及晶粒细化机理尚不完全清楚，因此通过 HDDR 法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的工艺还有待进一步研究。

4. 块体 SmFeN 永磁材料的研究进展

块体制备是限制 SmFeN 永磁材料发展和应用的关键，图 5 [22]展示了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉体和块体最大磁能积的发展历史，虽然 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉体的磁能积发展迅速，接近 $380 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ，但块体的磁能积仅不到 $200 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ，这大大限制了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体的应用。这是由于在高于 893 K 的温度下 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 不可避免的分解成 SmN 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的非硬磁性相[46]，该分解温度远低于 Sm-Fe 系统的共晶点(993 K)，因此 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 无法像 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁体那样使用液相烧结形成高矫顽力的织构。目前固相烧结和有机粘结剂是固结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末的唯一方法，无法使用传统的粉末取向——烧结法，因此现在商业 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体还只能通过粘结技术制得。

研究人员对热压烧结和冷压成型的研究也没有停止过。目前主要的方法有放电等离子烧结法和高压热压实法。这些技术在固结过程中，通常具有以下一项或多项优势，包括低温(降至室温)，时间短(降低至微秒)和高压(高达数十 GPa)，因此可以抑制晶粒长大达到细化晶粒的目的。而且固结磁体总是保持微观结构，并因此保持原始带或粉末的磁性，这证明这些技术在制造块体 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 上的可能。

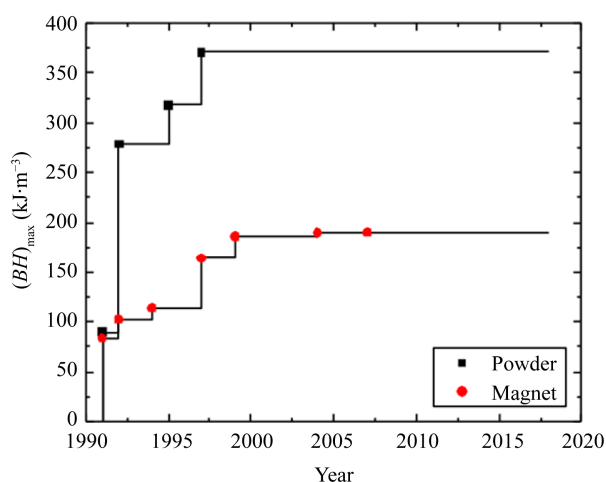


Figure 5. Progress in energy products of Sm-Fe-N powders and permanent magnets [22]

图 5. Sm-Fe-N 发现以来其粉末和粘结磁体的发展[22]

4.1. 粘结 SmFeN 块体磁体的制备

粘结磁体是通过 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉体与粘结剂混合制备出的一种磁体，这种磁体可以调控磁性能，并且能制成各种形状。粘结磁体的生产工艺分为四种，压延成型、注射成型、挤压成型和模压成型。粘结剂可以是有机粘结剂和低熔点金属常用的金属粘结剂为 Zn。粘结磁体的性能与粘结剂的种类有关。因此制备高性能的粘结磁体主要目标就是寻找与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 适配的粘结剂。

Otani [47]等人研究了使用低熔点的 Zn、Bi、Sn 和 Al 金属粘结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体的磁性，发现 Zn 可以

改善 Sm-Fe-N 粘结磁体的矫顽力, 并且磁体的矫顽力高于其他金属粘结的 Sm-Fe-N 磁体。他们还发现 Zn_7Fe_3 的出现(可以称为 $\Gamma\text{-FeZn}$ 相)可以提高矫顽力。

Matsuura [48]进一步将氢等离子体金属反应技术制备出的低氧含量细 Zn 颗粒作为粘结剂, 在退火过程中 Zn 从 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 颗粒的表面熔化并扩散, 并与 Fe-Fe 反应形成 $\Gamma\text{-FeZn}$ 相, 该相在室温下为非磁性[23]。因此矫顽力和最大磁能积在退火后增加, 增加到 $2.66 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $53.1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

近年来, 也有人尝试新的合金金属作为粘结剂。Otogawaa [49]利用新型的四元 Sm 基合金作为粘结剂, 制备出的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体在很高的温度范围内矫顽力不会下降。这是由于 Sm-Fe-Cu-Al 粘合剂抑制了 $\alpha\text{-Fe}$ 相的析出, 另一方面由于 $\alpha\text{-Fe}$ 沉淀物从 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 晶粒的表面分离进入由 Sm 基合金组成的晶界层, 也会抑制磁体的矫顽力下降。

4.2. 烧结 SmFeN 块体磁体的制备

在稀土过渡金属化合物中, 稀土原子被氧化的能力高于过渡金属原子(稀土元素的氧化物具有比过渡金属低的吉布斯自由能)。因此, 正如文献报道的那样, 在烧结的纯 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体中很容易形成大量的 $\alpha\text{-Fe}$ 杂质。烧结工艺中添加适合的高活性氧吸收剂抑制 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 是获得高矫顽力、高磁能积磁体的主要方法。到目前为止, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体的矫顽力只能达到其各向异性场的百分之几的水平。因此, 人们高度期待能够实现这种材料的潜在性能的技术。

放电等离子烧结(SPS)是使用单轴压力和脉冲直流的组合来加热和烧结粉末。整个装置如图 6 [50]所示, 样品放置在由石墨制成的模具, 当粉末压在模具是导电的, 电流直接通过样品和加热材料。非导电材料通过模具壁的热传导来加热。开关脉冲在烧结循环过程中在样品颗粒间接触处产生不断移动的热, 整个过程在真空中进行, 使材料不被氧化。与传统的无压炉烧结和热压相比, 放电等离子体烧结可以缩短致密化时间、降低烧结温度、生产出接近完全致密或完全致密且晶粒生长有限的材料。

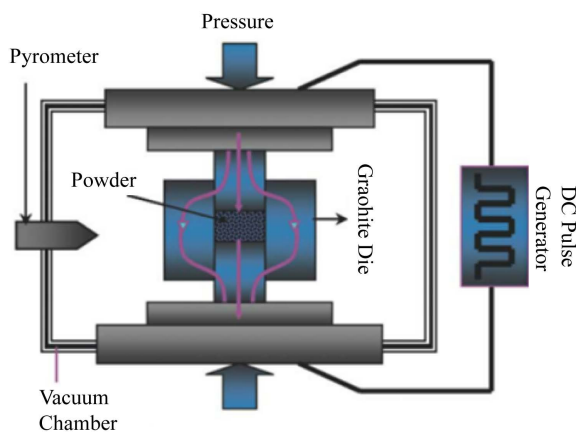


Figure 6. A schematic of the SPS process [50]

图 6. 放电等离子烧结示意图[50]

Takagi 等[51]采用厚度 $20 \mu\text{m}$ 以上的条状粗粉在 1200 MPa 下得到了 86.2% 理论密度的磁体。磁体的矫顽力达 $772.8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 剩磁 0.862 T , 磁能积 $121 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。该研究提出预压制方法对性能的影响: 1500 MPa 反复预压后再以相同条件热压可提高密度至 92.4% , 矫顽力至 $774.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 剩磁 0.91 T , 最大磁能积至 $129 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

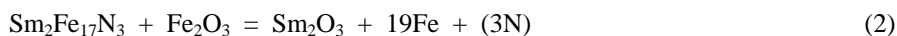
Saito 等[52]采用镀 Cu 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末制备出 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体, 该粉末在 $473^\circ\text{C}\sim 673^\circ\text{C}$ 可以固结为块体。在 473 K 的温度下, 由镀 Cu 的 Sm-Fe-N 粉末生产的 Sm-Fe-N 磁体显示出高的矫顽力 9.5 kOe , 接

近 Sm-Fe-N 粉末。

Lu [53]等人添加了 30 wt% SmCu 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体, 其磁性能和退磁曲线如图 7 所示, 与烧结的纯 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体不同, 在添加 SmCu 的烧结磁体中, 由于 SmCu 粉末被氧化, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相的分解被抑制。SmCu 粉末能有效地防止各向异性 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体形成 $\alpha\text{-Fe}$ 沉淀并提高矫顽力。添加了 SmCu 的磁体具有与原始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末相当的矫顽力和方形度。矫顽力达到了 10.3 kOe, 大大超过了烧结的纯 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体。

Saito [54]使用放电等离子体烧结法从 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 快淬薄带中制备出了 Sm-Fe-N 大块磁体, 获得的磁性材料具有 90%~94% 的高密度。制备的 Sm-Fe-N 块体材料保留了快淬薄带的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 相, 得到 16.9 kOe 的高矫顽力。

近年来, 有人提出了矫顽力降低的机制不是热分解的推测[55] [56]。根据该机理, 由于表面氧化膜与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 基体之间的氧化还原反应而引起矫顽力急剧下降的 Fe 析出, 与热分解无关。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 颗粒上的表面氧化物层通常由 Sm_2O_3 和 Fe_2O_3 组成, 在烧结过程中, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 会通过以下反应将 Fe_2O_3 还原:



该公式表明即使是有一点轻微的氧化还原反应也足以产生大量的 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 这是粉末中的内源性封闭反应的结果, 而不是烧结过程中的热分解或外源性表面氧化的结果。已经证明具有最小表面氧化物的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末既不会使出 Fe 析出, 也不会使矫顽力降低[55]。这为制备高性能 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体提供了一种思路。Matsuura [48]等人研究通过防止表面氧化的低氧工艺, 可以在抑制矫顽力降低的同时生产 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 烧结磁体, Takagi [55]通过抑制粉末的表面氧化来抑制粉末在烧结过程中矫顽力的下降, 得到了与 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末矫顽力相等且密度达到了理论密度 90% 以上的磁体, 但是由于饱和磁化强度的降低导致了剩磁的降低, 其最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 只达到了 $191 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

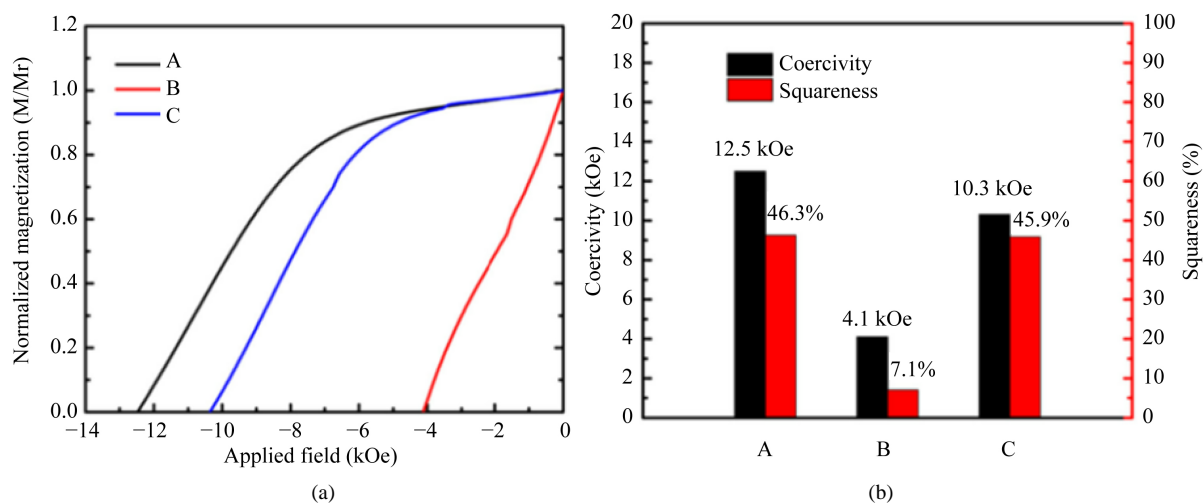


Figure 7. The normalized demagnetization curves (a) and a comparison of magnetic properties (b) of raw $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ powder A, sintered $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnets B and 30 wt% SmCu-added sintered $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnets C [53]

图 7. 原始 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 粉末 A, 烧结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体 B 和添加了 30 wt% SmCu 的烧结 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体 C 的归一化退磁曲线(a)和磁性能比较(b) [53]

4.3. 其他制备 SmFeN 块体磁体的技术

除了粘结和烧结外, 其他块体制备技术已被引用用来对块体 SmFeN 稀土永磁材料进行制备, 包括高压扭转变形工艺, 锻造工艺等。

4.3.1. 高压扭转变形(High Pressure Torsion, HPT)

高压扭转变形是在数 Gpa 高压下, 通过严重扭转变形, 使粉体固结的同时使微结构细化, 有人研究在几 GPa 的高压处理的样品中甚至可以达到接近 100% 的密度。球磨制备的纳米 Ni 粉的高压扭转变形固结[57]表明, 所制备粉末的密度接近块状粗粒 Ni 理论密度的 95%。通过 TEM 检测发现没有孔隙, 平均晶粒尺寸达到了 17 nm。高压扭转变形是通过在晶体结构中形成高缺陷密度而获得块状纳米结构材料的方法。使用这种方法时, 通常会观察到结晶组织的形成[58] [59] [60], 这对于获得高磁性能极为重要。

Schchetinin [61]发现在高压扭转变形过程中 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 硬磁相与主相分解的 $\alpha\text{-Fe}$ 软磁相可以很好的耦合在一起, 变形后的饱和磁化强度随扭转次数增加而增加, 如表 2 和图 8 所示。当 $n = 3$ 时, 得到的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁体的矫顽力 $H_c = 624.4 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $\sigma_r = 57.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, $\sigma_s = 114.5 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 在高压扭转过程中, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 发生的相变相当于升温到 1000 K, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 相分解为 $\alpha\text{-Fe}$ 和 SmN 相, 从而导致交换耦合状态的形成。这种工艺为块体 SmFeN 的制备提供了新思路。

Table 2. XRD phase analysis results and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ alloys after HPT [61]

表 2. HPT 后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 合金的 XRD 相分析结果和磁性能[61]

Turns, n	Phase composition			Magnetic properties		
	$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$	$\alpha\text{-Fe}$	SmN	$H_c/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	$\sigma_r/(\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	$\sigma_s, \text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$
0	100	-	-	98.5 ± 0.5	81.5 ± 0.2	151.4 ± 0.2
3	95 ± 2	5 ± 1	-	621.4 ± 0.5	57.7 ± 0.2	114.5 ± 0.2
5	60 ± 3	35 ± 3	5 ± 2	451.1 ± 0.5	62.5 ± 0.2	130.2 ± 0.2

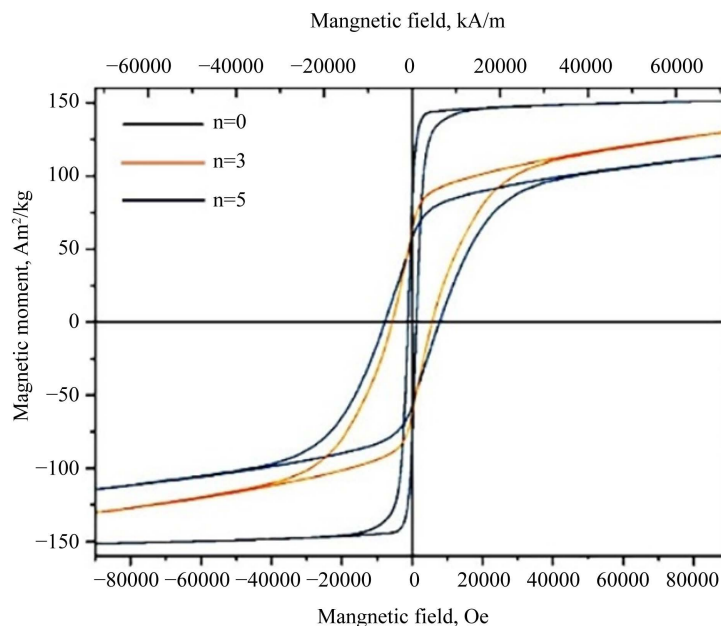


Figure 8. Magnetic hysteresis loops of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ alloys after HPT [61]

图 8. 高压扭转变形后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 磁体的磁滞回线[61]

4.3.2. 锻造

锻造是利用模具和工具施加的使其产生塑性变形以获得具有一定机械性能、一定形状和尺寸锻件的

加工方法。在加工过程中可以消除金属在冶炼过程中产生的铸态疏松等缺陷,优化微观组织结构,得到高性能的材料。Kataoka [62]制备了以 Zn 结合的锻压 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 高密度磁体,其最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 为 $191 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$,矫顽力 H_c 为 $1.89 \text{ MA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。在未退火时 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 晶粒变小并且有较好的取向。尽管最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 较低,但为以后制备高密度、高矫顽力的磁体奠定了基础。

5. 合金元素对 SmFeN 磁体磁性能的影响

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 化合物的磁性可以通过引入各种间隙或取代杂质来改变[63] [64] [65] [66] [67]。这些取代可以提高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物的磁性能,目前已经有大量对轻质间隙原子的化合物的磁性研究工作。

Popovich [68]研究了 Ti 和 Mo 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁性能的影响, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 与 Ti 和 Mo 合金化可使晶格参数和晶格体积增加,但不会改变晶格对称性。在测量 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 基合金的磁滞性能时,发现钛和钼的引入会导致磁滞回线变宽,如图 9 所示,同时使磁体的居里温度升高,当 Ti 和 Mo 的掺量为 0.5 wt%时,其居里温度从 412 K 升高到 449 K。Ti 含量的增加导致矫顽力略有增加,而剩磁略有下降。

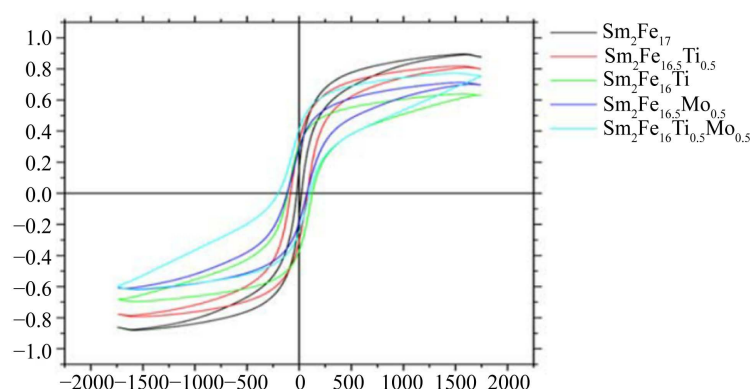


Figure 9. The hysteresis loops for Sm-Fe-Ti, Sm-Fe-Mo, and Sm-Fe-Ti-Mo systems alloys obtained by mechanical alloying [28]

图 9. 通过机械合金化获得的 Sm-Fe-Ti、Sm-Fe-Mo 和 Sm-Fe-Ti-Mo 系统合金的磁滞回线[28]

目前已经有人对三元化合物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{(17-x)}\text{Al}_x$ 进行了足够详细的研究[69] [70] [71]。已经确定这些金属间化合物 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 具有 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 型的菱形结构。另外,在中发现了关于磁化强度和居里温度与 Al 取代水平关系的规律性[70] [71]。例如,已确定居里温度首先升高(当 $x \leq 3$ 时),然后随着 Al 浓度的增加而迅速降低。Al 的替代也会影响 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ 的磁各向异性。因此低 Al 含量 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 中的($x \leq 5$)引起易磁化轴从基面到 c 轴的重新定向,但随着 Al 的继续增加($5 \leq x \leq 7$)将会抑制这种效果。

Saito [72]研究了掺入 Ti 和 Zr 对 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的影响,发现掺入较高含量 Zr 和 Ti 比较低含量 Zr 和 Ti 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 磁体具有更高的矫顽力,如图 10 所示。并在退火的 $(\text{Sm}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{15.5}\text{Ti}_{1.5}$ 快淬条带中得到了 4.0 kOe 的最高矫顽力。

Xu [73]研究了 Y 取代 Sm 后 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 的磁性,发现随着 Y 浓度的增加,饱和磁化强度 σ_s 增加。随着 Y 含量的增加,剩磁 B_r 首先略微增加,并在 $y = 0.4$ 时达到最大值。随着 y 继续增加, B_r 减小。随着 Y 含量的增加,内禀矫顽力 H_{ci} 降低。当掺杂的 Y 低于 40 at%时, $(\text{Sm}_{1-y}\text{Y}_y)_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 粉末的 $(BH)_{\max}$ 增加。当用 20 at%的 Y 代替 Sm 时, $(BH)_{\max}$ 从 $131.7 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 增加到 $151.6 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$,增幅为 15.1%。这与较低的晶粒尺寸引起的 σ_s 改善、磁滞回线矩形性增加和交换钉扎场改善有关。

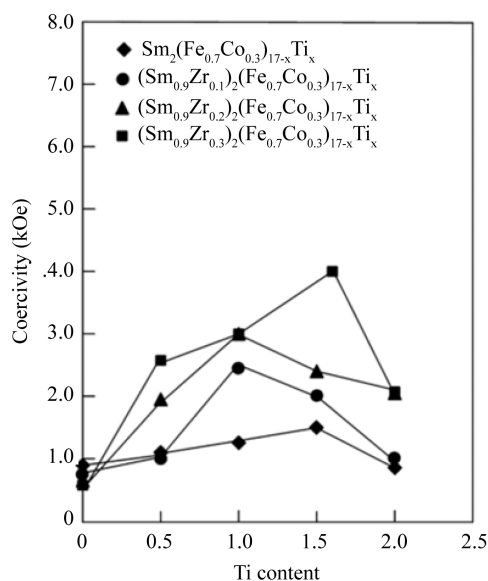


Figure 10. Dependence of the coercivity of the $(\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{17-y}\text{Ti}_y$ ($x = 0\sim 0.3$, $y = 0\sim 2.0$) melt-spun ribbons annealed at 1173 K on the Ti content [72]

图 10. $(\text{Sm}_{1-x}\text{Zr}_x)_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{17-y}\text{Ti}_y$ ($x = 0\sim 0.3$, $y = 0\sim 2.0$) 快淬带的矫顽力与 Ti 含量的关系 [72]

6. 展望

SmFeN 稀土永磁材料凭借着其优异的内禀磁性能有望发展成为第四代稀土永磁材料。SmFeN 粉体材料的制备已有相对成熟的工艺技术，但是，对于块体 SmFeN 稀土永磁材料的制备，还存在着包括磁化机理、微结构优化、矫顽力机制、热分解的控制等工作亟待研究。特别是对于块体高性能 SmFeN 稀土永磁材料的制备方面，目前还没有一条行之有效的途径，需要新理念、新技术的投入。最近，为突破块体纳米复合永磁材料中实现硬磁相织构和软磁相形态同步控制的瓶颈，张湘义教授研究组采用高压热压缩技术，通过非晶晶化过程中施加高应力、大应变，利用晶体应变能各向异性诱导纳米晶的取向生长，成功地在高软磁含量(28 wt%)和细小的晶粒尺寸(~10 nm)下诱导出 SmCo 硬磁纳米晶沿其易磁化轴方向的织构，获得了高达 28 MGOe 的磁能积 [74]。随后，此技术相继被拓展应用于其它体系块体纳米晶永磁材料的制备，并取得可观的成果，实现了块体纳米晶磁体中硬磁纳米晶织构的形成和磁性能的提高 [75] [76] [77]。我们设想，如果采用高压热压缩技术对块体 SmFeN 稀土永磁材料进行制备研究，将有希望实现高性能块体 SmFeN 稀土永磁材料的制备。随着磁学研究者对 SmFeN 磁体继续开展深入研究，有望实现高性价比永磁材料的开发，应用于各高新技术产业。

基金项目

河北省高等学校科学技术研究项目(QN2019040); 河北省科技厅中央引导地方科技发展资金项目(206Z1007G); 河北省重点研发计划项目(19211008D)。

参考文献

- [1] Gutfleisch, O., Willar, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G. and Liu, J.P. (2011) Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials*, **23**, 821-842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>

- [2] Bradley, A.J. and Taylor, A. (1940) An X-Ray Investigation of Aluminium-Rich Iron-Nickel-Aluminium Alloys After Slow Cooling. *Journal of the Institute of Metals*, **66**, 53-65.
- [3] Strnat, K., Hoffer, G., Olson, J. and Ostertag, W. (1967) A Family of New Cobalt-Base Permanent Magnet Materials. *Journal of Applied Physics*, **38**, 1001-1002. <https://doi.org/10.1063/1.1709459>
- [4] Croat, J., Herbst, J.F., Lee R.W. and Pinkerton, F.E. (1984) High-Energy Product Nd-Fe-B Permanent Magnets. *Applied Physics Letters*, **44**, 148-149. <https://doi.org/10.1063/1.94584>
- [5] Hoffer, G. and Strnat, K. (1967) Magnet Crystalline Anisotropy of Two Yttrium-Cobalt Compounds. *Journal of Applied Physics*, **38**, 1377-1378. <https://doi.org/10.1063/1.1709630>
- [6] Hadjipanayis, G.C., Yadlowsky, E.J. and Wollins, S.H. (1982) A Study of Magnetic Hardening in $\text{Sm}(\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.22}\text{Cu}_{0.07}\text{Zr}_{0.02})_{7.22}$. *Journal of Applied Physics*, **2386**, 2386-2388. <https://doi.org/10.1063/1.330866>
- [7] Hadjipanayis, G., Hazelton, R., Lawless, K. and Horton, L. (1982) Magnetic Domains in Rare-Earth Cob-Alt Permanent Magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, **6**, 1460-1462. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1982.1062192>
- [8] 张国胜. 成分优化调控 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ 型纳米复合磁体的微结构和磁性能[D]:[博士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019.
- [9] Sun, H., Coey, J.M.D., Otani, Y. and Hurley, D.P.F. (1990) Magnetic Properties of a New Series of Rare-Earth Iron Nitrides: $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ (y Approximately 2.6). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, Article No. 6465. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/30/013>
- [10] Qi, Q., Kuz'min, M.D., Sun, H. and Coey, J.M.D. (1992) Crystal Fields and Spin Reorientation Transitions in $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_{3-6}$ ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Tm}$). *Journal of Alloys and Compounds*, **182**, 313-319. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90605-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90605-9)
- [11] Isnard, O. and Fruchart, D. (1994) Magnetism in Fe-Based Intermetallics: Relationships between Local Environments and Local Magnetic Moments. *Journal of Alloys and Compounds*, **205**, 1-15. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90757-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90757-9)
- [12] Yang, Y.C., Sun, H. and Kong, L.S. (1989) Structure and Magnetism of NdTfesmtife , Gdtife , Tbtife , Dytife , Hotife , Ertife and Ytife Compounds. *Science in China Series A-Mathematics Physics Astronomy*, **32**, 1398-1408.
- [13] Müller, K.H., Dunlop, J.B., Handstein, A., Gebel, B. and Wendhausen, P.A.P. (1996) Permanent Magnet Properties of $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})_{29}\text{X}_y$ ($\text{X}=\text{C}$ or N). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **157-158**, 117-118. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)01149-8](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)01149-8)
- [14] Rao, K.V.S.R., Markandeyulu, G., Suresh, K.G., Shah, V.R., Varadaraju, U.V., Venkatesan, M., *et al.* (1999) Recent Advances in 2:17 and 3:29 Permanent Magnet Materials. *Bulletin of Materials Science*, **22**, 509-517.
- [15] Coey, J.M.D. and Sun, H. (1990) Improved Magnetic Properties by Treatment of Iron-Based Rare Earth Intermetallic Compounds in Ammonia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **87**, L251-L254. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(90\)90756-G](https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90756-G)
- [16] Won, H., Hong, Y.K., Lee, W. and Choi, M. (2018) Roles of Coercivity and Remanent Flux Density of Permanent Magnet in Interior Permanent Magnet Synchronous Motor (IPMSM) Performance for Electric Vehicle Applications. *AIP Advances*, **8**, Article ID: 056811. <https://doi.org/10.1063/1.5007789>
- [17] Iriyama, T., Kobayashi, K., Imaoka, N., Fukuda, T., Kato, H. and Nakagawa, Y. (1992) Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$). *IEEE Transactions on Magnetics*, **28**, 2326-2331. <https://doi.org/10.1109/20.179482>
- [18] Katter, M., Wecker, J., Kuhrt, C., Schultz, L. and Grössinger, R. (1992) Magnetic Properties and Thermal Stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with Intermediate Nitrogen Concentrations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **117**, 419-427. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90099-A](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90099-A)
- [19] Wendhausen, P.A.P., Hu, B.P., Handstein, A., Eckert, D., Pitschke, W., Pitschke, W., *et al.* (1993) Modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ Permanent Magnets. *IEEE Transactions on Magnetics*, **29**, 2824-2826. <https://doi.org/10.1109/20.281065>
- [20] 杨应昌, 张晓东, 孔麟书, 潘琪, 葛森林. 新型 RE-Fe-N 系金属间化合物的结构与磁性[J]. 中国稀土学报, 1990(4): 376-377.
- [21] Wallace, W.E. and Huang, M.Q. (1992) Magnetism of Intermetallic Nitrides: A Review. *IEEE Transactions on Magnetics*, **28**, 2312-2315. <https://doi.org/10.1109/20.179479>
- [22] Coey, J.M.D., Stamenov, P., Porter, S.B., Venkatesan, M., Zhang, R. and Iriyama, T. (2019) Sm-Fe-N Revisited; Remanence Enhancement in Melt-Spun Nitroquench Material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **480**, 186-192. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.02.076>
- [23] Yang, Y.C., Zhang, X.D., Ge, S.L., Pan, Q., Kong, L.S. and Li, H. (1991) Magnetic and Crystallographic Properties of Novel Fe-Rich Rare-Earth Nitrides of the Type $\text{RTiFe}_{11}\text{N}_{1-\delta}$. *Journal of Applied Physics*, **70**, 6001-6005.

- <https://doi.org/10.1063/1.350074>
- [24] Ainaï, Y., Shiozawa, T., Tatetsu, Y. and Gohda, Y. (2020) First-Principles Study on Surface Stability and Interface Magnetic Properties of SmFe_{12} . *Applied Physics Express*, **13**, Article ID: 045502. <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ab7bca>
- [25] Kuz'min, M.D. and Coey, J.M.D. (1994) Magnetocrystalline Anisotropy of 3d-4f Intermetallics: Breakdown of the Linear Theory. *Physical Review B*, **50**, Article ID: 12533. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12533>
- [26] Katter, M., Wecker, J. and Schultz, L. (1991) Structural and Hard Magnetic Properties of Rapidly Solidified Sm-Fe-N. *Journal of Applied Physics*, **70**, 3188-3196. <https://doi.org/10.1063/1.349302>
- [27] Zheng, C.J., Luo, Y., Yu, D.B., Yan, W.L., Li, H.W., Mao, Y.J., Lu, S. and Quan, N.T. (2019) Structure and Magnetic Properties of TbCu7-Type Melt-Spun Sm-Fe-B Alloys. *Rare Metals*, **38**, 151-156. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0879-8>
- [28] Le Breton, J.M. and Crisan, O. (2003) A Mössbauer Investigation of Amorphous Sm-Fe-B Ribbons under Applied Field. *Journal of Alloys and Compounds*, **351**, 59-64. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01088-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01088-5)
- [29] Shield, J.E. (1999) Phase Formation and Crystallization Behavior of Melt Spun Sm-Fe Based Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **291**, 222-228. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00129-2)
- [30] Kolodkin, D.A., Popov, A.G., Protasov, A.V., Gaviko, V.S., Vasilenko, D.Yu., Kavita, S., et al. (2021) Magnetic Properties of $\text{Sm}_{2+\delta}\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders Prepared from Bulk and Strip-Cast Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **518**, Article ID: 167416.
- [31] Liu, K., Wang, S., Feng, Y. and Zhang, Y. (2020) Phase Transformation Mechanism and Magnetic Properties of Sm-Fe Alloys Produced by Melt-Spinning and High-Energy Ball Milling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **513**, Article ID: 167229. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167229>
- [32] Lin, G.B., Luo, X., Bi, W.L., Bao, X.Q. and Mao, W.M. (2014) Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Columnar Grains Ribbons by Rapid Quenching. *Advanced Materials Research*, **1004-1005**, 367-370. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.367>
- [33] Benjamin, J.S. (1970) Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. *Metallurgical Transactions*, **1**, 2943-2951. <https://doi.org/10.1007/BF03037835>
- [34] Cairns, R.L. and Benjamin, J.S. (1973) Stress Rupture Behavior of a Dispersion Strengthened Superalloy. *Journal of Engineering Materials and Technology*, **95**, 10-14. <https://doi.org/10.1115/1.3443097>
- [35] Xu, K., Liu, Z., Yu, H., Zhong, X., Zhang, H. and Liu, Z. (2020) Improved Efficiency for Preparing Hard Magnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Powders by Plasma Assisted Ball Milling Followed by Nitriding. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **500**, Article ID: 166383. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166383>
- [36] Popovich, A.A., Razumov, N.G. and Verevkin, A.S. (2016) Effect of Niobium, Titanium and Molybdenum Additions to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Obtained by Mechanical Alloying. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, **11**, 11556-11560.
- [37] Okada, S., Suzuki, K., Node, E., Takagi, K., Ozaki, K. and Enokido, Y. (2017) Preparation of Submicron-Sized $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Fine Powder with High Coercivity by Reduction-Diffusion Process. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 1617-1623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.306>
- [38] Matsuda, R., Yarimizu, K. and Matsuura, M. (2019) Fabrication of Cr Diffused $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Core-shell Magnetic Powders by Reduction-Diffusion Proc. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakini/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **66**, 116-121.
- [39] Ishikawa, T., Yokosawa, K., Watanabe, K. and Ohmori, K. (2011) Modified Process for High-Performance Anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Magnet Powder. *Journal of Physics: Conference Series*, **266**, Article ID: 012033. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012033>
- [40] Atsushi, K., Ishikawa, T., Yasuda, S., Takeya, K., Ishizaka, K., Iseki, T., et al. (1999) $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Magnet Powder Made by Reduction and Diffusion Method. *IEEE Transactions on Magnetics*, **35**, 3322-3324. <https://doi.org/10.1109/20.800512>
- [41] Chen, H., Xu, J. and Zheng, J. (2016) The Pretreatment of Reduction-Diffusion Prepared Sm-Fe Alloy Using CaH_2 Before Nitriding Process. *Science of Advanced Materials*, **8**, 1978-1983. <https://doi.org/10.1166/sam.2016.2792>
- [42] Yang, J., Zhou, S.Z., Zhou, M.C., Li, F.B., Zhao, J.H. and Wang, R. (1991) The Preparation and Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Compounds. *Materials Letter*, **12**, 242-248. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90006-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90006-R)
- [43] Zinkevich, M., Mattern, N., Handstein, A. and Gutfleisch, O. (2002) Thermodynamics of Fe-Sm, Fe-H. and H-Sm Systems and Its Application to the Hydrogen-Disproportionation-Desorption-Recombination (HDDR) Process for the System $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. *Journal of Alloys and Compounds*, **339**, 118-139. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01990-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01990-9)
- [44] Nakamura, H., Sugimoto, S., Tanaka, T., Okada, M. and Homma, M. (1995) Effect of Additional Element on Hydrogen absorption and Desorption Characteristics of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **222**, 13-17.

- [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)04904-1](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)04904-1)
- [45] Zhao, X.G., Zhang, Z.D., Liu, W., Xiao, Q.F. and Sun, X.K. (1995) Structural and Magnetic Properties of SmFeN Magnets Prepared by Hydrogenation and Nitrogenation Processes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **148**, 419-425. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00021-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00021-6)
- [46] Zhang, D.T., Yue, M. and Zhang, J.X. (2007) Study on Bulk Sm₂Fe₁₇N_x Sintered Magnets Prepared by Spark Plasma Sintering. *Powder Metallurgy*, **50**, 215-218. <https://doi.org/10.1179/174329007X169128>
- [47] Otani, Y., Moukarika, A., Sun, H. and Coey, J.M.D. (1991) Metal Bonded Sm₂Fe₁₇N_{3-δ} Magnets. *Journal of Applied Physics*, **69**, 6735-6737. <https://doi.org/10.1063/1.348900>
- [48] Matsuura, M., Shiraiwa, T., Tezuka, N., Sugimoto, S., Shoji, T., Sakuma, N. and Haga, K. (2018) High Coercive Zn-Bonded Sm-Fe-N Magnets Prepared Using Fine Zn Particles with Low Oxygen Content. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **452**, 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.12.059>
- [49] Otagawaa, K., Takagib, K. and Asahi, T. (2018) Consolidation of Sm₂Fe₁₇N₃ Magnets with Sm-Based Eutectic Alloy Binder. *Journal of Alloys and Compounds*, **746**, 19-26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.266>
- [50] Hulbert, D.M., Anders, A., Dudina, D.V., Andersson, J., Jiang, D., Unuvar, C., *et al.* (2008) The Absence of Plasma in “Spark Plasma Sintering. *Journal of Applied Physics*, **104**, Article ID: 033305. <https://doi.org/10.1063/1.2963701>
- [51] Takagi, K., Nakayama, H., Ozaki, K. and Kobayashi, K. (2012) Microstructural Behavior on Particle Surfaces and Interfaces in Sm₂Fe₁₇N₃ Powder Compacts during Low-Temperature Sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 1337-1341. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.11.035>
- [52] Saito, T., Deguchi, T. and Yamamoto, H. (2017) Magnetic Properties of Sm-Fe-N Bulk Magnets Produced from Cu-Plated Sm-Fe-N Powder. *AIP Advances*, **7**, Article ID: 056204. <https://doi.org/10.1063/1.4973396>
- [53] Lu, C.F., Zhu, J., Gong, J.X. and Gao, X.X. (2018) A Method to Improving the Coercivity of Sintered Anisotropic Sm-Fe-N Magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **461**, 48-52. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.047>
- [54] Tetsuji, S. and Nishio-Hamane, D. (2015) Magnetic Properties of Sm-Fe-N Bulk Magnets Prepared from Sm₂Fe₁₇N₃ Melt-Spun Ribbons. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 17D130. <https://doi.org/10.1063/1.4916552>
- [55] Takagi, K., Soda, R., Jinno, M. and Yamaguchi, W. (2020) Possibility of High-Performance Sm₂Fe₁₇N₃ Sintered Magnets by Low-Oxygen Powder Metallurgy Process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **506**, Article ID: 166811. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166811>
- [56] Yamaguchi, W., Soda, R. and Takagi, K. (2019) Role of Surface Iron Oxides in Coercivity Deterioration of Sm₂Fe₁₇N₃ Magnet Associated with Low Temperature Sintering. *Materials Transactions*, **60**, 479-483. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018358>
- [57] Valiev, R.Z., Mishral, R.S., Grozal, J. and Mukherjee, A.K. (1996) Processing of Nanostructured Nickel by Severe Plastic Deformation Consolidation of Ball-Milled Powder. *Scripta Materialia*, **34**, 1443-1448. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(95\)00676-1](https://doi.org/10.1016/1359-6462(95)00676-1)
- [58] Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K. and Alexandrov, I.V. (2000) Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation. *Progress in Materials Science*, **45**, 103-189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- [59] Korznikov, A.V., Ivanisenko, Y.V., Laptionok, D.V., Safarov, I. M., Pilyugin, V.P. and Valiev, R.Z. (1994) Influence of Severe Plastic Deformation on Structure and Phase Composition of Carbon Steel. *Nanostructured Materials*, **4**, 159-167. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0965-9773(94)90075-2)
- [60] Senkov, O.N., Froes, F.H., Stolyarov, V.V., Valiev, R.Z. and Liu, J. (1998) Microstructure of Aluminum-Iron Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation. *Scripta Materialia*, **38**, 1511-1516. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00073-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00073-6)
- [61] Shchetinin, I.V., Bordyuzhin, I.G., Sundeev, R.V., Menushenkov, V.P., Kamynin, A.V., Verbetsky, V.N., *et al.* (2020) Structure and Magnetic Properties of Sm₂Fe₁₇N_x Alloys after Severe Plastic Deformation by High Pressure Torsion. *Materials Letters*, **274**, Article ID: 127993. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127993>
- [62] Kataoka, K., Matsuura, M., Tezuka, N. and Sugimoto, S. (2015) Influence of Swaging on the Magnetic Properties of Zn-Bonded Sm-Fe-N Magnets. *Materials Transactions*, **56**, 1698-1702. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2015190>
- [63] Veselova, S.V., Tereshina, I.S., Verbetsky, V.N., Neznakhin, D.S., Tereshina-Chitrova, E.A., Kaminskaya, T.P., Karpenkova, A.Y., Akimovaa, O.V., Gorbunove, D.I. and Savchenko, A.G. (2020) Structure and Magnetic Properties of (Sm, Ho)₂Fe₁₇N_x (x= 0; 2.4). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **502**, Article ID: 166549. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166549>
- [64] Saito, T., Miyoshi, H. and Nishio-Hamane, D. (2012) Magnetic Properties of Sm-Fe-Ti Nanocomposite Magnets with a ThMn₁₂ Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **519**, 144-148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.156>
- [65] Ivanova, G.V., Makarova, G.M. and Markin, P.E. (2011) Phase Composition and Magnetic Properties of Phases in

- $\text{Sm}_2(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Si}_y)_{17}$ Alloys (with $0 \leq x \leq 0.1$ and $0 \leq y \leq 0.3$). *The Physics of Metals and Metallography*, **112**, Article No. 343. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11040223>
- [66] Yabe, H. and Kuji, T. (2006) Crystal Structure and Its Magnetization of Rare Earth-Iron Alloys by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **408-412**, 313-318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.056>
- [67] Marking, G.A. and Franzen, H.F. (1994) ZrNbP and HfNbP, New Phases with the Co_2Si Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **204**, L17-L20. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90059-0)
- [68] Popovich, A.A., Verevkin, A.S., Razumov, N.G. and Popovich, T.A. (2016) Research of the Effect of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloying with Titanium and Molybdenum on Magnetic Properties. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, **11**, 1745-1749.
- [69] Wang, Z. and Dunlap, R.A. (1993) Effects of Al Substitutions on the Magnetic Anisotropy of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **5**, Article No. 2407. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/15/011>
- [70] Al-Omari, I.A., Jaswal S.S., Fernando, A.S. and Sellmyer, D.J. (1994) Mössbauer Study of Permanent-Magnet Materials: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ Compounds. *Journal of Applied Physics*, **76**, 6159-6161. <https://doi.org/10.1063/1.358340>
- [71] Cheng, Z.H., Shen, B.G., Lian, B., Zhang, J.X., Wang, F.W., Zhang, S.Y. and Gong, H.Y. (1995) The Change in Magnetic Anisotropy in $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ Compounds (R = Sm or Tb). *Journal of Physics: Condensed Matter*, **7**, Article No. 4707. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/24/010>
- [72] Saito, T. and Nishio-Hamane, D. (2018) Effects of Titanium and Zirconium Addition on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Melt-Spun Ribbons. *AIP Advances*, **8**, Article ID: 056230. <https://doi.org/10.1063/1.5006225>
- [73] Xu, J., Zheng, J., Chen, H., Qiao, L., Ying, Y., Cai, W., Li, W., Yu, J., Lin, M. and Che, S. (2020) Enhanced Maximum Energy Product of $(\text{Sm}_{1-y}\text{Y}_y)_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Caused by Abundant Yttrium Doping. *Journal of Rare Earths*, **38**, 1060-1068. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.12.004>
- [74] Li, X., Lou, L., Song, W., Huang, G., Hou, F., Zhang, Q., Zhang, H., Xiao, J., Wen, B. and Zhang, X. (2017) Novel Bimorphological Anisotropic Bulk Nanocomposite Materials with High Energy Products. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606430. <https://doi.org/10.1002/adma.201606430>
- [75] Huang, G., Li, X., Lou, L., Hua, Y., Zhu, G., Li, M., Zhang, H., Xiao, J., Wen, B., Yue, M. and Zhang, X. (2018) Engineering Bulk, Layered, Multicomponent Nanostructures with High Energy Density. *Small*, **14**, Article ID: 1800619. <https://doi.org/10.1002/smll.201800619>
- [76] Li, T., Jiang, B., Lou, L., Hua, Y., Gao, J., Wang, J. and Li, X. (2020) Bulk SmCo_3 Nanocrystalline Magnets with Magnetic Anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **502**, Article ID: 166552. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166552>
- [77] Xu, X., Li, Y., Zhang, H., Ma, Z., Zhang, D. and Yue, M. (2020) Heterostructured $(\text{SmCo}_7/\text{FeCo})/\text{SmCo}_5$ Multicomponent Magnets Fabricated by High-Pressure Thermal Compression. *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, Article ID: 154810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154810>