

بررسی اثر دما بر خواص مغناطیسی آهنربای سخت نئودمیوم- آهن- بور (Nd₂Fe₁₄B) تولید شده به روش پرس گرم

محسن بزرگمهر^۱، مجید حسینزاده^{۱*}، علی قاسمی^۲ و مجید عسکری^۳

۱. دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳. دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۶/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۱۱/۱)

چکیده- آلیاژ مغناطیسی NdFeB یکی از مغناطیس‌های سخت و دارای بالاترین میزان حداکثر انرژی تولید شده در جهان است. رایج‌ترین روش‌های تولید آلیاژهای مغناطیسی Nd₂Fe₁₄B، روش‌های متالورژی پودر و تکنیک‌های کوئنچ سریع است. در این تحقیق اثر دمای پرس گرم بر خواص مغناطیسی مگنت Nd₂Fe₁₄B مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی ساختار و خواص مغناطیسی نمونه‌های ساخته شده، مطالعات ساختاری بر پایه پراش پرتو ایکس، طیف‌سنج فلورسانس پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی توزیع انرژی از بالک مگنت Nd₂Fe₁₄B و آزمون‌های مغناطیسی با استفاده از مغناطومتر ارتعاشی انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌ها نشان داد که علاوه بر فاز Nd₂Fe₁₄B دو فاز α -Fe و Nd نیز در ساختار مگنت تهیه شده وجود دارد که این فازهای ثانویه نه تنها مخرب نیستند بلکه به‌نحو مؤثری با فاز اصلی کوپلینگ تبدیلی ایجاد کرده و سبب بهبود خواص مغناطیسی می‌شود. با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت‌های سبتر شده، افزایش یافت و در نهایت مگنت Nd₂Fe₁₄B با حداکثر انرژی تولید شده بالاتر از ۲۹۰ کیلوژول بر مترمکعب ساخته شد.

واژه‌های کلیدی: مغناطیس سخت، خواص مغناطیسی، آهنربای مغناطیسی دائمی، تف‌جوشی.

The Effect of Temperature on the Magnetic Properties of Hard Magnet Nd₂Fe₁₄B Produced by Hot Press Method

M. Bozorgmehr¹, M. Hosseinzadeh^{1*}, A. Ghasemi² and Maskari³

1. Department of Materials Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran.

3. Islamic Azad University Science and Research Branch, Tehran.

Abstract: NdFeB magnetic alloy is one of the hard magnets having the highest maximum energy in the world. The most popular methods of manufacturing magnetic alloys Nd₂Fe₁₄B are powder metallurgy and rapid quenching techniques. In this research, the effect of the hot press temperature on the magnetic properties of the hard magnet Nd₂Fe₁₄B was studied. Structural studies were carried out using X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometer and Scanning Electron Microscope; Spectroscopic energy distribution of Nd₂Fe₁₄B bulk magnet and the magnetic tests were done using a vibrating magnetometer to investigate the structures and the magnetic properties of the produced samples. The results showed that in addition to the Nd₂Fe₁₄B phase, the α -Fe and Nd-rich phase also existed in the structure of the provided magnet. These secondary phases had

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: majid.h.2008@gmail.com

effectively created exchange couplings with the main phase, improving the magnetic properties. The magnetic properties of the sintered magnets were improved by increasing the press temperature; finally, Nd₂Fe₁₄B magnet was made with the maximum energy, which was d higher than 290 kJ/m³.

Keywords: Hard magnets, magnetic properties, permanent magnetic magnet, sintering.

۱- مقدمه

دانه‌ریز تولید شده توسط روش‌های آلیاژی غیرتعدالی مانند ذوب‌ریسی مذاب، آلیاژسازی مکانیکی یا روش هیدروژن‌دار کردن نامتناسب به روش واجدبی و ترکیب مجدد به‌کار گرفته می‌شوند [۵-۸]. مغناطیس‌های همسانگرد با چگالی بالای NdFeB توسط فرایند ذوب‌ریسی مذاب به‌همراه فرایند تف‌جوشی پلاسمایی جرقه‌ای ساخته می‌شوند. همچنین می‌توان مغناطیس‌های NdFeB را از طریق فرایند تف‌جوشی پلاسمایی جرقه‌ای در محیط پلاسمای تهیه کرد. مکانیزم شکل‌گیری ناهمسانگردی در تغییر فرم گرم، لغزش مرز دانه‌ای و رشد دانه توسط نفوذ و شکل‌گیری فاز غنی از نئودمیوم است. حضور فاز مایع در مرز دانه در تغییر فرم نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. فاز مایع به‌واسطه افزایش نرخ نفوذ منجر به تهیج فرایند شکل‌گیری ناهمسانگردی می‌شود. بهینه‌سازی فرایند جامدسازی در قالب^۱ منجر به افزایش هم‌راستایی کریستالی فاز Nd₂Fe₁₄B و در نتیجه باعث بهبود خواص می‌شود [۹]. در این تحقیق خواص مغناطیسی نمونه آزمایشگاهی مگنت Nd₂Fe₁₄B با (BH)_{max} بالاتر از ۲۹۰ کیلوژول بر مترمکعب ساخته شده به روش پرس گرم، مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش ساخت نمونه‌های بالک و آزمون‌های

مشخصه‌یابی

۲-۱- مواد اولیه

اکسید آهن Fe₂O₃، اکسید نئودمیوم Nd₂O₃، اکسید بور B₂O₃، گاز آرگون Ar و گاز هیدروژن H₂ با خلوص بالای ۹۹ درصد از منابع تجاری (مرک آلمان) خریداری شد و به‌عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش ساخت نمونه‌های بالک

نمونه‌های بالک مگنت Nd₂Fe₁₄B به این صورت تهیه شدند که ابتدا اکسید آهن، اکسید نئودمیوم و اکسید بور طبق استوکیومتری

امروزه مگنت‌های دائمی بر پایه ترکیب بین فلزی Nd₂Fe₁₄B برای اغلب کاربردهای پیشرفته بهترین انتخاب هستند. بعد از کشف مگنت‌های بر پایه عناصر نادر خاکی - آهن - بور در سال ۱۹۸۴ تحقیقات گسترده در صنعت و دانشگاه‌ها منجر به شناخت بهتر خواص مغناطیسی ذاتی فاز R₂Fe₁₄B شده و دیدگاه‌هایی در مورد مکانیزم‌های نیروی پسماندزدا ارائه شده است. مغناطیس‌های Nd₂Fe₁₄B بالاترین مقدار (BH)_{max} را در میان تمام مواد مغناطیسی که تاکنون شناخته شده، دارا هستند. بنابراین در محدوده وسیعی از کاربردها از ابزار تبدیل انرژی (موتورها، بلندگوها و ژنراتورهای الکتریکی)، ابزار خانگی و گوشی‌های تلفن تا تکنولوژی‌های دوستدار محیط زیست اخیر شامل توربین‌های بادی و ماشین‌های هیبریدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این افزایش تقاضا منجر به رشد سریع مگنت‌های دائمی در قرن ۲۰ برای کشف مواد جدید و بهبود حداکثر انرژی تولیدی آنها شده است. پودرهای مغناطیسی معمولاً توسط روش‌های ذوب‌ریسی مذاب و آلیاژسازی مکانیکی سنتز می‌شوند و از آنها برای ساخت مواد مغناطیسی استحکام یافته توسط پلیمر استفاده می‌شود. مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که در آلیاژ NdFeB فاز زمینه Nd₂Fe₁₄B به‌وسیله آسیاکاری در اتمسفر هیدروژن به فازهای α-Fe، NdH_۷ و Fe_۲B با اندازه دانه در حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر تبدیل می‌شود. این ماده نانو ساختار به‌عنوان مواد پیش‌ساز مهمی در سنتز پودرهای مغناطیسی نانوکامپوزیتی بر پایه NdFeB به کمک فرایند واجدبی و ترکیب مجدد بعدی تلقی می‌شود [۴-۱]. دو روش متداول برای ساخت مغناطیس‌های NdFeB دارای بافت ترجیحی با حداکثر انرژی تولید شده بالا عبارتند از:

(۱) روش متداول متالورژی پودر (تف‌جوشی)

(۲) پرس گرم به همراه تغییر فرم گرم بعدی پودرهای نانو کریستال در روش اول هم‌راستایی کریستالی با اعمال میدان مغناطیسی در حین مرحله پرس سرد ایجاد می‌شود. در روش دوم پودرهای

توزین و مخلوط شدند. سپس مخلوط پودری در یک آسیای گلوله‌ای قرار گرفته و تحت اتمسفر آرگون به مدت چهار ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت آسیاکاری ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. پودرهای آسیاکاری شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد درون کوره تحت گاز هیدروژن احیا شده و در نهایت با استفاده از پرس گرم در درجه حرارت‌های مختلف، قطعات بالک تهیه شدند. برای ایجاد شرایط بهینه و در نتیجه رسیدن به خواص ساختاری و مغناطیسی مطلوب، پودرهای احیا شده در دماهای مختلف از ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با گام‌های ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تحت پرس گرم قرار گرفتند.

۲-۳- آزمون پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در بالک مگنت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ که به روش پرس گرم تفجوشی شده‌است، آزمون تفرق پرتو ایکس^۲ توسط دستگاه diffractometer BRUKER X-ray powder با استفاده از پرتو $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ (طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم) و ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر انجام گرفت. زاویه فرودی پرتو ایکس ثابت و برابر یک درجه بود و نمونه با سرعت مشخصی و به صورت صفحه‌ای چرخش می‌کند. زمان روبش هر گام در این آزمون برابر با یک ثانیه و اندازه هر گام برابر با ۰/۰۵ درجه در نظر گرفته شد. برای شناسایی پرتوهای تفرق کرده از صفحات کریستالی، آشکارساز دستگاه از زاویه (2θ) پنج تا ۱۰۰ درجه حرکت می‌کند. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، ابتدا با استفاده از نرم‌افزار Match تشکیل فاز مورد نظر تأیید شد.

۲-۴- آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

جهت مطالعه و بررسی ریزساختار و مورفولوژی دانه‌ها و همچنین سطح شکست نمونه‌های بالک از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک استفاده شد. اندازه دریچه ۱۳ میلی‌متر و ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت تحت خلأ بالا انتخاب شد. همچنین از این

آزمون برای مطالعه میکروساختار پوشش‌های اعمال شده بر نمونه‌ها استفاده شد. همچنین آشکارساز الکترون برگشتی جهت تعیین تعداد فازهای موجود و مورفولوژی فازها در ریزساختار نمونه‌های بالک به کار گرفته شد.

۲-۵- آزمون مشخصه‌یابی مغناطیسی

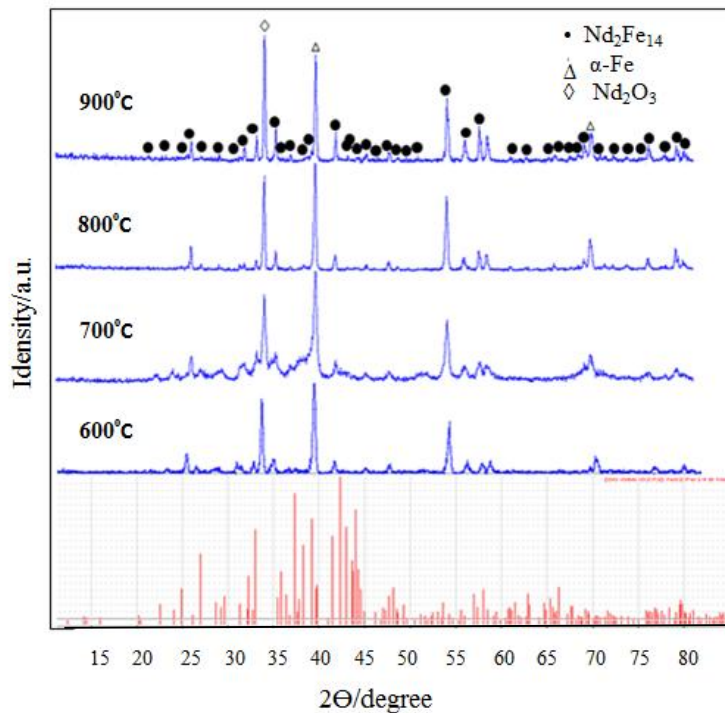
با استفاده از دستگاه مغناطومتر ارتعاشی^۵ (VSM مدل-JDAW 2000D) خواص مغناطیسی مگنت سیتتر شده Nd-Fe-B ، اندازه‌گیری شد. اصول کار این دستگاه که براساس قانون فارادی است، به این ترتیب است که تغییرات شار ایجاد شده بر اثر لرزش نمونه در یک میدان مغناطیسی همگن، یک نیروی محرکه در یک پیک-آپ-کوئل القا می‌کند که با اندازه‌گیری تغییرات میدان در درون سیم‌پیچ در اثر ولتاژ القا می‌شود. از روابط موجود، خواص مغناطیسی نمونه تعیین می‌شود. براساس منحنی پسماند ترسیم شده توسط دستگاه، مقدار مغناطیس اشباع (B_s) و پسماند مغناطیسی (B_r) و همچنین میدان پسماندزدا ذاتی (H_{cj}) و غیرذاتی (H_{cb}) محاسبه شد. به منظور یکسان بودن اثر میدان مغناطیس‌زدا شکل هندسی در تمام نمونه‌های بالک یکسان و به صورت استوانه‌ای با قطر ۲۰ میلی‌متر و طول ۲۰ میلی‌متر انتخاب شد.

۲-۶- آزمون آنالیز عنصری

جهت آنالیز عنصری نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA و MIRA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مجهز به آنالیزگر طیف‌سنج انرژی پرتو ایکس استفاده شد. همچنین به منظور تعیین دقیق عناصر و ترکیبات بالک و تعیین درصد وزنی هریک از آنها، آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس توسط دستگاه X-ray Fluorescence Analyzer, Bruker, S4 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

فرایند آلیاژسازی مکانیکی اصلاح شده، یک تکنیک آسیاکاری با انرژی بالا است که در این روش به جای عناصر پودری، یک



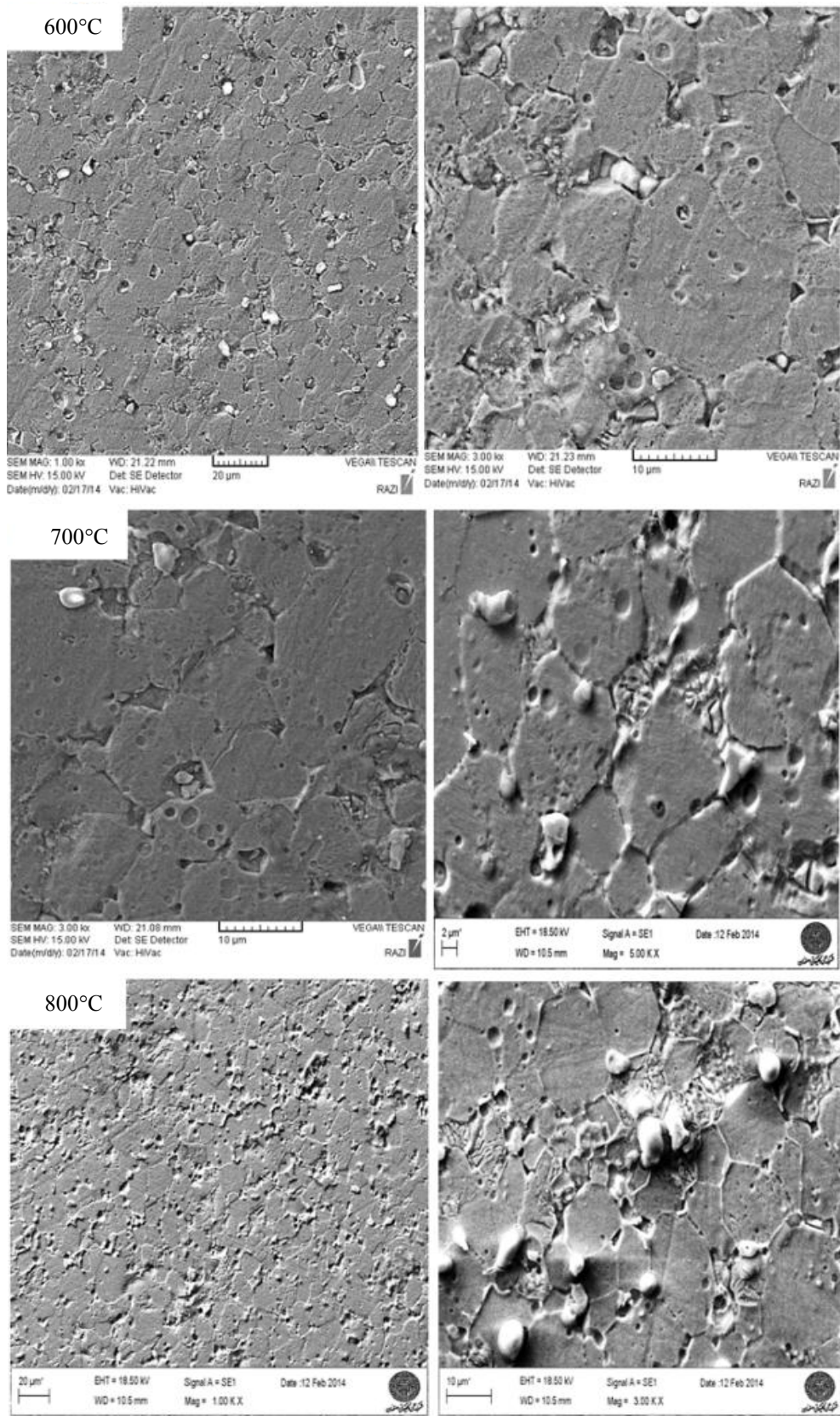
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها و الگوی پراش شبیه‌سازی شده از تک فاز $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$

تحقیقات خود وجود این سه فاز را تأیید کرده‌اند [۱۰]. به دلیل حضور انبوه پیک‌ها و برهم‌نهی آنها، دیگر پیک‌های مربوط به این دو فاز قابل تشخیص نیست. بررسی‌ها نشان داده است که ریزساختار و شکل دو فاز ثانویه غنی از Nd و $\alpha\text{-Fe}$ اثرات قابل توجهی بر خواص مغناطیسی مگنت سینتر شده دارند به طوری که اگر به‌نحو مناسبی در اطراف دانه‌های فاز $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ قرار بگیرند، یک کامپوزیت از دو فاز نرم ($\alpha\text{-Fe}$) و سخت ($\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$) مغناطیسی (اصطلاحاً به آن کامپوزیت ارتجاعی-تبادلی^۷ گفته می‌شود)، تشکیل شده و میدان پسماندزدا و به تبع آن حداکثر انرژی تولید شده افزایش قابل توجهی می‌یابد. از طرف دیگر اگر ریزساختار به صورت مناسب مهندسی نشود، خواص مغناطیسی افت شدیدی خواهد داشت. بنابراین درک ارتباط بین نیروی پسماندزدا و ریزساختار ضروری است. همان‌طور که از شکل مشخص است با افزایش دمای پرس گرم، شدت پیک مربوط به فاز غنی از نئودیمیوم افزایش و شدت پیک مربوط به $\alpha\text{-Fe}$ کاهش یافته است. این رفتار به این دلیل است که در سیستم Nd-Fe-B سه فاز سه‌تایی

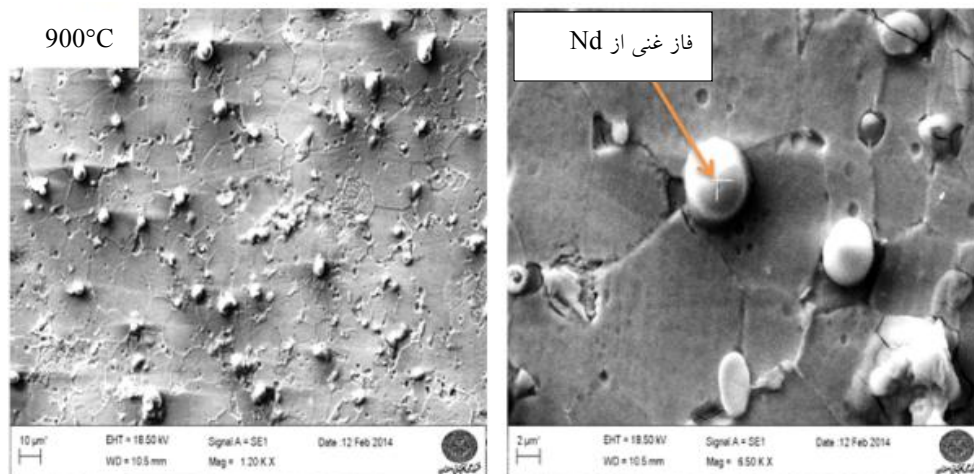
آلیاژ در معرض آسیابکاری قرار می‌گیرد و در این تحقیق از این روش برای تولید پودرهای $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ استفاده شده است. پودرهای حاصل از فرایند آلیاژسازی مکانیکی در دماهای مختلف به مدت زمان یکسان جهت ساخت مگنت تحت عملیات پرس گرم قرار گرفتند. در فرایند پرس گرم، قطعه علاوه بر فشار تحت اتمسفر کنترل شده حرارت نیز می‌بیند که می‌توان به کمک این روش قطعات با چگالی زیاد و میکروساختار کنترل شده تولید کرد. اندازه ذرات اولیه تأثیر زیادی بر فرایند تف‌جوشی دارد به طوری که ذرات با اندازه ریزتر با انرژی سطحی بالا، نیروی محرکه مثبت جهت انجام مکانیزم‌های نفوذ و تف‌جوشی را به دنبال خواهد داشت. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های سینتر شده توسط پرس گرم در دماهای ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین در پایین شکل الگوی پراش استاندارد تک فاز $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ به منظور مقایسه آورده شده است. مشاهده می‌شود که در همه نمونه‌ها علاوه بر فاز $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، دو پیک مربوط به دو فاز غنی از نئودیمیوم و $\alpha\text{-Fe}$ نیز شناسایی شده است که محققان هم در

پایدار شامل (ϕ) $Nd_2Fe_{14}B$ ، (η) $Nd_{1+\epsilon}Fe_{\epsilon}B_{\epsilon}$ و $Nd_5Fe_2B_6$ دیده می‌شود. واکنش پریکتیک تشکیل فاز ϕ در دمای $1453^\circ C$ کلین اتفاق می‌افتد. در یک سنتز استاندارد این واکنش کامل نیست زیرا دندربیت‌های آهن اولیه $\gamma-Fe$ در دانه‌های ϕ باقی می‌ماند و سپس توسط مایع غنی از نئودمیوم احاطه و در نتیجه یک واکنش یونکتیک در دمای $903^\circ C$ کلین منجمد می‌شوند [۱]. فاز اورترومبیک η پارامغناطیس است. فاز غنی از نئودمیوم نیز پارامغناطیس است و گزارش شده که دارای ساختار مکعبی وجوه مرکز پر (fcc) است و وجود اکسیژن می‌تواند باعث پایدار شدن این نوع ساختار به صورت نئودمیوم فلزی با ساختار هگزاگونال فشرده دوپل (dhcp) شود. همچنین عنوان شده ساختار کریستالی $Nd_2Fe_{14}B$ تتراگونال است [۱۱]. همچنین با افزایش دمای پرس گرم از پهنای پیک‌ها کاسته می‌شود که این به دلیل افزایش متوسط اندازه دانه‌ها و کاهش کرنش در دانه‌ها است. در ادامه ساختار، ریزساختار و خواص مغناطیسی هریک از نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف پرس گرم، مورد بررسی قرار می‌گیرد. همان‌گونه که در شکل (۱) مشخص است، الگوی پراش مگنت سینتر شده در دمای $600^\circ C$ درجه سانتی‌گراد در زوایای 35° ، 41° ، 60° و 71° درجه دارای پیک ناخالصی است که اولی مربوط به فاز غنی از نئودمیوم و سه پیک دیگر مربوط به فاز $\alpha-Fe$ است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، $\alpha-Fe$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر 57 ، 22 و 21 محاسبه شد. در مگنت سینتر شده در دمای $700^\circ C$ درجه سانتی‌گراد هم الگوی پراش در همان زوایای مذکور دارای پیک ناخالصی است که مربوط به فاز غنی از نئودمیوم و فاز $\alpha-Fe$ است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، $\alpha-Fe$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر 52 ، 20 و 28 محاسبه شد. در مگنت سینتر شده در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد هم الگوی پراش در زوایای مذکور دارای پیک همان ناخالصی‌ها است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما، از شدت پیک‌های مربوط به فاز $\alpha-Fe$ کاسته شده و در عوض شدت پیک‌های فاز غنی از Nd

افزایش یافته است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، $\alpha-Fe$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر 50 ، 20 و 30 محاسبه شد. نتایج به دست آمده از پراش سنجی پرتو ایکس از بالک نمونه‌های $Nd_2Fe_{14}B$ در این تحقیق با نتایج به دست آمده توسط پوپ و همکاران [۱۲]، پال و همکاران [۱۳] و سیدهو [۱۴] قابل مقایسه است. پوپ و همکاران با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و بهره‌گیری از دو روش آنیل معمولی در دمای $550^\circ C$ درجه سانتی‌گراد برای مدت $1/5$ ساعت و روش آنیل سریع در دماهای $700^\circ C$ ، $750^\circ C$ و $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد در مدت سه دقیقه توانستند کامپوزیت ارتجاعی - تبدلی $Nd_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ را تهیه کنند. مغناطیس‌های ارتجاعی - تبدلی نانوکامپوزیت‌هایی از ترکیب دو فاز مغناطیسی سخت و نرم هستند که به صورت کاملاً یکنواخت در یکدیگر توزیع شده‌اند و در فصل مشترک دو فاز سخت و نرم جفت‌شدگی تبدلی^۸ وجود دارد. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ ، $\alpha-Fe$ و فاز غنی از نئودمیوم برای مگنت سینتر شده در دمای $900^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر 48 ، 15 و 37 محاسبه شد. شکل (۲) میکروگراف میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح اچ شده نمونه‌ها را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. به کمک این تصاویر می‌توان مشاهده کرد که عملیات تفجوشی به‌خوبی برای مگنت سینتر شده در دمای $600^\circ C$ درجه سانتی‌گراد انجام نشده است و خلل و فرج و حفرات زیادی در قطعه وجود دارد. چگالی این نمونه برابر $6/5$ گرم بر سانتی‌متر مکعب (86 درصد چگالی تئوری) محاسبه شد. دلیل این امر دمای ناکافی فرایند تفجوشی است. افزایش متوسط اندازه دانه‌های $Nd_2Fe_{14}B$ مگنت سینتر شده در دمای $700^\circ C$ درجه سانتی‌گراد با افزایش دمای پرس گرم به وضوح در میکروگراف مشخص است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پرس، از میزان خلل و فرج و حفرات کاسته شده است. چگالی این نمونه برابر 7 گرم بر سانتی‌متر مکعب (92 درصد چگالی تئوری) محاسبه شد. در مگنت سینتر شده در دمای $800^\circ C$ درجه سانتی‌گراد نسبت به نمونه‌های قبلی، میزان



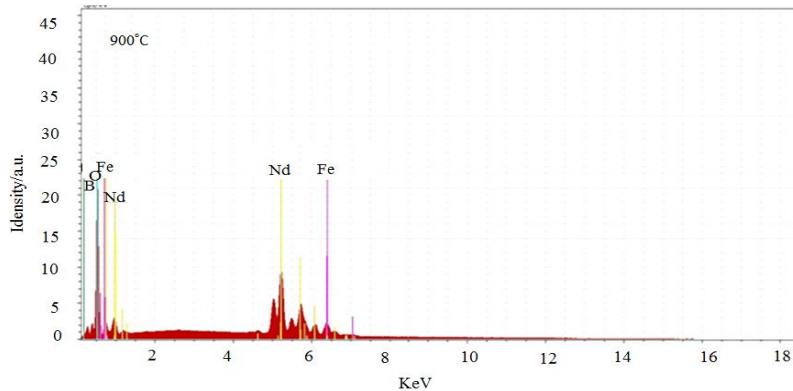
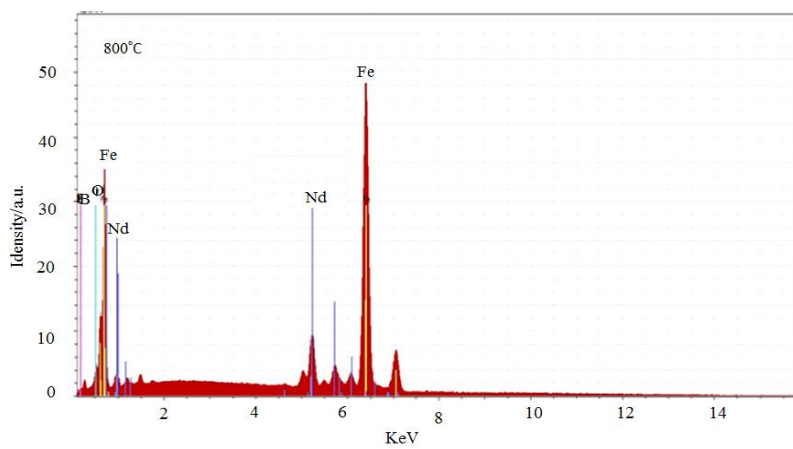
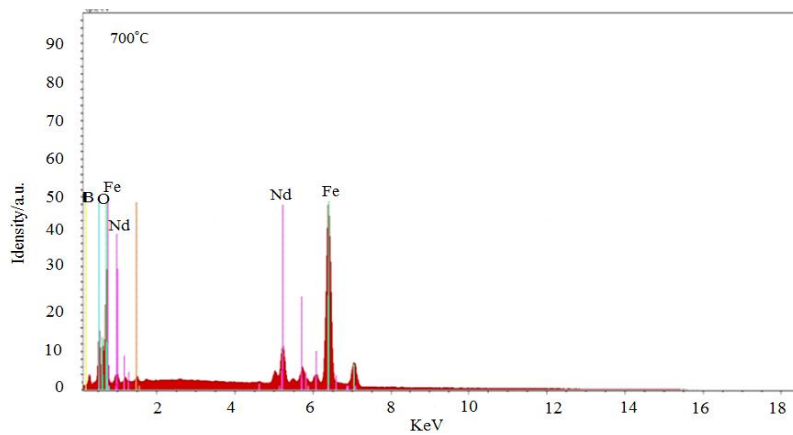
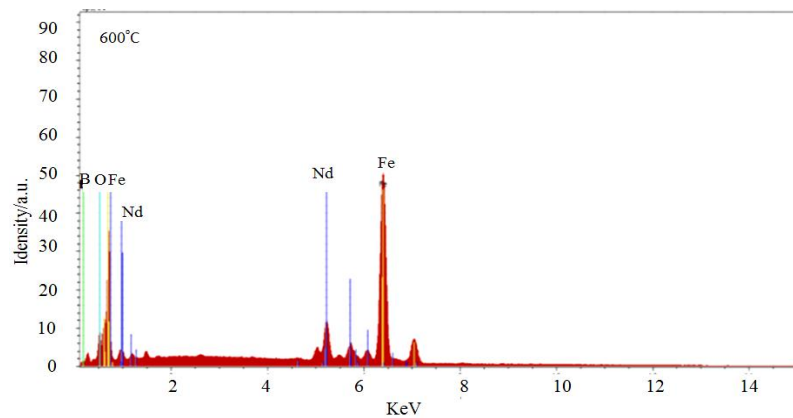
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌ها در دو بزرگنمایی مختلف



ادامه شکل ۲

نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، دانه‌ها عموماً ترکیب شیمیایی مربوط به $Nd_2Fe_{14}B$ داشتند و در مرز دانه‌ها و مناطق اتصال سه‌گانه، غلظت آهن و نئودیمیوم افزایش یافته است که به دلیل رسوب فاز غنی از Nd و فاز $\alpha-Fe$ در این مناطق است. در تمامی نمونه‌ها عناصر Nd، Fe و B که تشکیل دهنده فاز $Nd_2Fe_{14}B$ هستند شناسایی شدند. به منظور تعیین دقیق عناصر و ترکیبات بالک و تعیین درصد وزنی هریک از آنها، آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس انجام شد. جدول (۱) عناصر موجود در نمونه‌ها را نشان می‌دهد. می‌توان ملاحظه کرد که علاوه بر عناصری که از طیف‌سنجی توزیع انرژی به دست آمده عناصر دیگری نیز وجود دارد. مشاهده می‌شود که در این آنالیز، عناصر آهن، نئودیمیوم، نیوبیم، سیلیسیم، مس، نیکل، آلومینیم، گوگرد، کلسیم، منیزیم، سدیم و کروم شناسایی شده‌اند. شکل (۴) منحنی پسماند ترسیم شده برای نمونه‌های پرس گرم شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، مقدار القاء پسماند (B_f) برای نمونه سبتر شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر $1/101$ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر $187/79$ کیلوژول بر متر مکعب به دست آمد. همچنین مقدار نیروی پسماندزدا ذاتی و غیرذاتی به ترتیب برابر با $973/7$ و $689/2$ (کیلوآمپر بر متر) به دست آمد. نیروی پسماندزدا به شدت میدان مغناطیسی اعمالی مورد نیاز برای کاهش

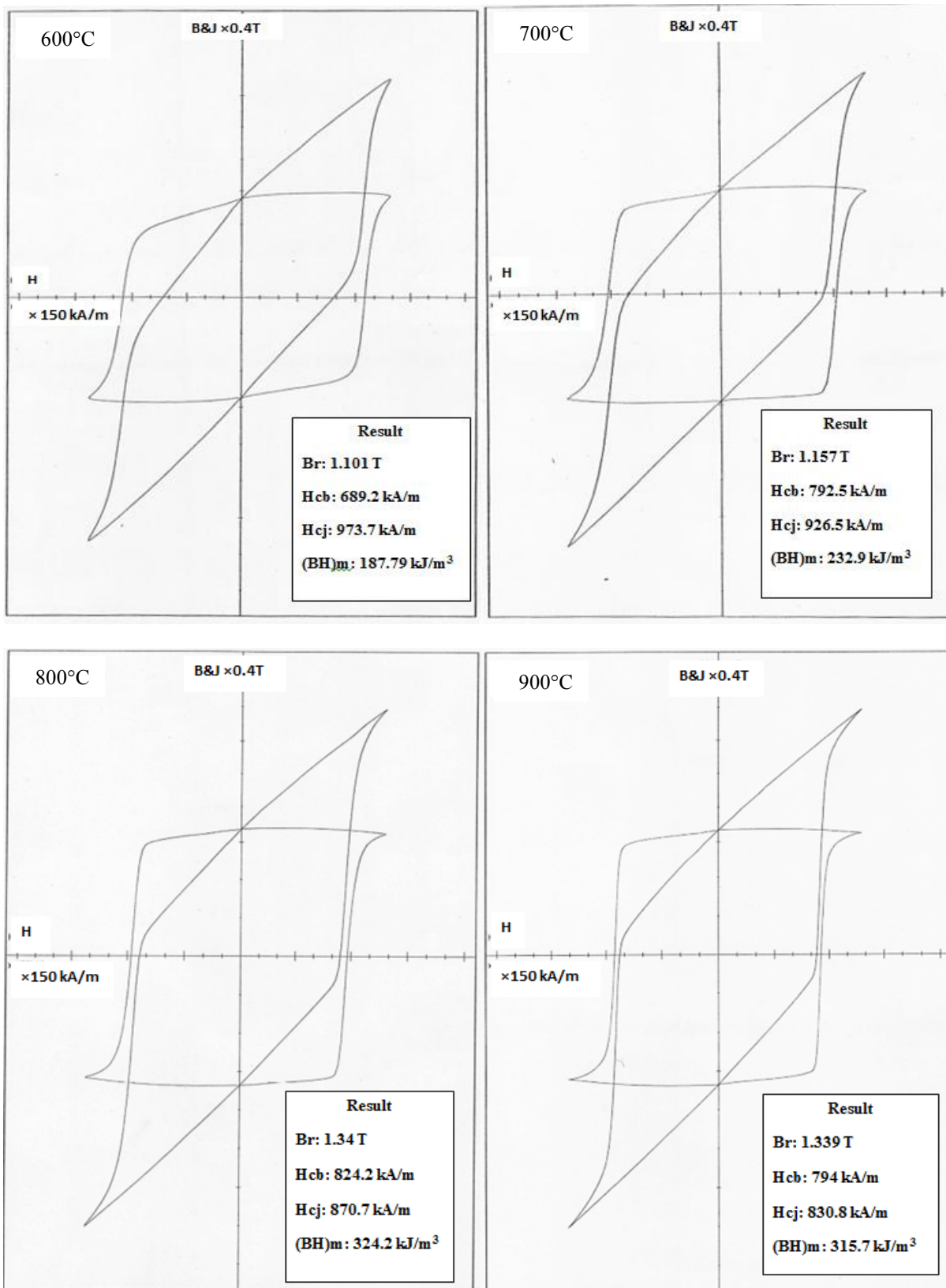
حفره‌ها کاهش، فشردگی ذرات به یکدیگر افزایش و اندازه ذرات موجود در بالک قطعه نیز افزایش یافته است. در واقع فرایند پرس گرم با اعمال فشار مکانیکی توانسته ذرات را از حالت کلوخه خارج کند. اندازه ذرات اولیه تأثیر زیادی بر فرایند تفجوشی دارد به طوری که ذرات با اندازه ریزتر با انرژی سطحی بالا، نیروی محرکه مثبت جهت انجام مکانیزم‌های نفوذ را به دنبال خواهد داشت و به انجام فرایند تفجوشی کمک می‌کند. چگالی این نمونه برابر $7/3$ گرم بر سانتی‌متر مکعب (۹۷ درصد چگالی تئوری) اندازه‌گیری شد. این حداکثر چگالی قابل حصول در نمونه‌ها است. در شکل مگنت تفجوشی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به وضوح قابل مشاهده است که با افزایش دمای پرس گرم متوسط اندازه دانه‌ها بیشتر شده و از میزان خلل و فرج آن کاسته شده و در نتیجه چگالی آن افزایش یافته است. در دمایی بالاتر از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مقدار زیادی فاز حجیم و آمورف غنی از Nd در مرز دانه‌ها و مناطق اتصال سه‌گانه رسوب کرده و چگالی کل کاهش می‌یابد. از طرف دیگر رسوب بیش از اندازه فاز غنی از Nd سبب تخریب خواص مغناطیسی می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پرس نواحی سفید رنگ که فاز غنی از نئودیمیوم است، افزایش می‌یابد. شکل (۳) ترکیب شیمیایی کلی و نقطه‌ای از اجزای میکروگراف با استفاده از طیف‌سنجی توزیع انرژی را



شکل ۳- نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی از بالک نمونه‌ها

جدول ۱- نتایج آزمون طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس نمونه‌ها

درصد وزنی	عناصر	(نمونه سینتر شده در ۹۰۰ درجه)	درصد وزنی	عناصر	(نمونه سینتر شده در ۸۰۰ درجه)	درصد وزنی	عناصر	(نمونه سینتر شده در ۷۰۰ درجه)	درصد وزنی	عناصر	(نمونه سینتر شده در ۶۰۰ درجه)
۶۸/۴۲	آهن	۶۹/۶۰	۶۷/۴۳	آهن	۶۷/۴۳	۶۴/۶۳	آهن	۶۴/۶۳	آهن	۶۴/۶۳	آهن
۲۲/۴۲	تئودمیوم	۲۲/۳۲	۲۴/۸۸	تئودمیوم	۲۴/۸۸	۲۵/۲۶	تئودمیوم	۲۵/۲۶	تئودمیوم	۲۵/۲۶	تئودمیوم
۲/۰۷	مس	۱/۷۵	۲/۴۶	نایابیم	۲/۴۶	۲/۴۴	مس	۲/۴۴	نایابیم	۲/۴۴	نایابیم
۱/۹۰	سیلیسیوم	۱/۲۸	۰/۹۹۰	مس	۰/۹۹۰	۲/۲۸	سیلیسیوم	۲/۲۸	مس	۲/۲۸	مس
۱/۲۰	آلومینیوم	۱/۲۶	۲/۰۹	نیکل	۲/۰۹	۱/۱۰	سیلیسیوم	۱/۱۰	سیلیسیوم	۱/۱۰	سیلیسیوم
۰/۹۸۰	نیکل	۰/۹۰	۰/۸۷۰	سیلیسیوم	۰/۸۷۰	۱/۱۰	نیکل	۱/۱۰	نیکل	۱/۱۰	نیکل
۰/۸۶۰	گوگرد	۰/۶۹۰	۰/۶۰۰	آلومینیوم	۰/۶۰۰	۰/۷۷۰	کلسیم	۰/۷۷۰	آلومینیوم	۰/۷۷۰	آلومینیوم
۰/۶۴۰	روی	۰/۶۶۰	۰/۳۸۰	روی	۰/۳۸۰	۰/۷۱۰	گوگرد	۰/۷۱۰	روی	۰/۷۱۰	روی
۰/۶۱۰	کلسیم	۰/۵۵۰	۰/۳۰۰	کلسیم	۰/۳۰۰	۰/۵۷۰	منیزیم	۰/۵۷۰	کلسیم	۰/۵۷۰	کلسیم
۰/۴۶۰	منیزیم	۰/۴۰۰	۰/۴۲۰	گوگرد	۰/۴۲۰	۰/۴۲۰	گوگرد	۰/۴۲۰	گوگرد	۰/۴۲۰	گوگرد
۰/۲۲۰	کروم	۰/۲۴۰	۰/۲۲۰	منیزیم	۰/۲۲۰	۰/۳۴۰	منیزیم	۰/۳۴۰	منیزیم	۰/۳۴۰	منیزیم
۰/۲۲۰	سدیم	۰/۳۰۰	۰/۲۰۰	کروم	۰/۲۰۰	۰/۲۰۰	کروم	۰/۲۰۰	کروم	۰/۲۰۰	کروم
		۰/۱۵۰		سدیم	۰/۱۵۰	۰/۱۸۰	سدیم	۰/۱۸۰	سدیم	۰/۱۸۰	سدیم



شکل ۴- منحنی پسماند به دست آمده از نمونه‌ها

مغناطش ماده به صفر، پس از اینکه مغناطش نمونه به اشباع می‌رسد، گفته می‌شود [۱۵]. به عبارت دیگر، میدانی که اعمال می‌شود تا مغناطش ماده ختشی شود، میدان پسماندزدا (H_c) نامیده می‌شود. نیروی پسماندزداى خاصیتی ضروری است که تعیین کننده نرمی و سختی مواد مغناطیسی است. مکانیزم‌های مختلفی در نیروی پسماندزدا تأثیر دارند. این مکانیزم‌ها به عوامل بسیار زیادی که به خواص ذاتی و غیرذاتی مواد مربوط می‌شوند بستگی دارد. خواصی همچون دمای کوری، مغناطش اشباع و انرژی ناهمسانگردی (میدان ناهمسانگردی) که به ساختار کریستالی و ترکیب شیمیایی بستگی دارند، خواص ذاتی و خواصی همچون نواقص، اندازه یا شکل دانه که به ریزساختار ماده بالک بستگی دارند، خواص غیرذاتی اطلاق می‌شود. به طور کلی دو مکانیزم جوانه‌زنی حوزه‌های مغناطیسی معکوس و بین‌شدگی دیواره حوزه برای مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ مشاهده شده است و به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۶]:

$$H_c = \frac{\gamma K_u}{\mu_0 M_s} \alpha_K \alpha_\psi - N_{eff} M_s \quad (1)$$

در این رابطه K_u ثابت ناهمسانگردی، M_s مغناطش اشباع، N_{eff} فاکتور وامغناطش مؤثر، α_ψ اثرات غیرهم‌جهتی^۹ بردار مغناطش دانه‌ها (اختلاف بین دانه‌هایی که در جهت آسان و سخت مغناطیسی قرار می‌گیرند) و α_K اثرات میکرومغناطیسی ناهمسانگردی، اثرات عرض دیواره و اثرات پراکندگی اندازه دانه است. α_K و α_ψ شدیداً به اینکه آیا حرکت دیواره به‌وسیله بین‌شدگی یا جوانه‌زنی محدود شده است بستگی دارند. با توجه به آنچه گفته شد هر گونه تغییر ناشی از عوامل مختلف در ساختار کریستالی، ترکیب شیمیایی و ریزساختار ماده مغناطیسی می‌تواند منجر به تغییر در نیروی پسماندزداى آن شود. مقدار القاء پسماند برای نمونه سینتر شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۱/۱۶ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر ۲۳۲/۹ (کیلوژول بر مترمکعب) به‌دست آمد. مقدار نیروی پسماندزدا ذاتی و غیرذاتی به‌ترتیب برابر با ۹۲۶/۵ و ۷۹۲/۵ (کیلوآمپر بر متر) به‌دست آمد. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت‌های سینتر شده نیز

افزایش می‌یابد. دلیل این امر افزایش چگالی و کاهش عیوب در داخل بالک مگنت است. دو ویژگی غیرذاتی اصلی مغناطیس‌های دائمی، مغناطش باقی‌مانده (M_r) و میدان پسماندزدا (H_c) از ترکیب خواص مغناطیسی ذاتی از فاز اصلی و چند مشخصه ریزساختاری تعیین می‌شوند. M_r با مغناطش خودبه‌خودی فاز اصلی نسبت مستقیم دارد اما با کسر حجمی فازهای ثانویه غیرمغناطیسی و میزان همسویی محور آسان مغناطیسی نسبت عکس دارد. در حال حاضر، بالاترین گرید مگنت سینتر شده $Nd-Fe-B$ که به‌صورت تجاری در دسترس است، مقدار H_c آن در حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد میدان ناهمسانگردی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ دارد ($\mu_0 H_A = 8 \text{ T}$). بیشینه انرژی تولید شده یا $(BH)_{max}$ عبارت است از حداکثر انرژی مغناطیسی ذخیره شده بر واحد حجم و برابر با مساحت بزرگ‌ترین مستطیل تشکیل شده زیر منحنی وامغناطش است. حداکثر انرژی تولید شده یکی از مهم‌ترین معیارهای تعیین کننده قابلیت و کارایی یک ماده مغناطیسی دائمی است.

$$(BH)_{max} \leq \frac{J_s^2}{4\mu_0} = \frac{\mu_0 M_s^2}{4} \text{ (kJ/m}^3 \text{) or (MGOe)} \quad (2)$$

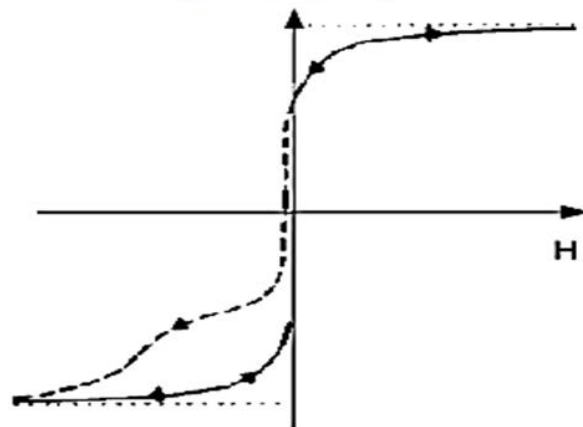
که J_s قطبش مغناطیسی اشباع است ($J_s = \mu_0 M_s$). مطابق رابطه (۲)، $(BH)_{max}$ تئوری برای آلیاژ $FeCo$ که دارای بالاترین مغناطش اشباع در دمای اتاق است (۲/۴ تسلا) برابر ۱۴۴ (MGOe) و برای Fe خالص برابر ۱۱۶ (MGOe) است. جهت رسیدن به $(BH)_{max}$ بیشینه، لازم است که ماده مغناطیسی، مغناطش اشباع خود را تا رسیدن میدان وامغناطش به مقدار $\frac{-\mu_0 M_s}{4}$ حفظ کند. این بدین معنی است که علاوه بر مغناطش اشباع، برای رسیدن به حداکثر انرژی، شرایط زیر نیز باید برقرار شود [۱۷]:

$$B_r = J_s \quad (3)$$

$$H_n \geq \frac{J_s}{2\mu_0} = \frac{M_s}{2} \quad (4)$$

که B_r مغناطش باقی‌مانده و H_n میدان جوانه‌زنی است. میدان جوانه‌زنی میدانی است که تغییر مغناطش ماده آغاز می‌شود. میدان جوانه‌زنی منفی‌تر منجر به پایداری بیشتر حالت مغناطش

مخلوط دو فاز مستقل



شکل ۵- منحنی پسماند از مخلوط دو فاز بدون برهمکنش مؤثر

برابر $676/2$ (کیلوآمپر بر متر) و حداکثر میدان اعمالی در این آزمون برابر 1232 (کیلوآمپر بر متر) بود. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت‌های سینتر شده نیز افزایش می‌یابد. دلیل این امر افزایش چگالی و کاهش عیوب در داخل بالک مگنت است. مقدار القاء پسماند برای نمونه سینتر شده در دمای 900 درجه سانتی‌گراد برابر $1/34$ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر $320/7$ (کیلوژول بر مترمکعب) به دست آمد. مقدار نیروی پسماند زدا ذاتی برابر با 849 (کیلوآمپر بر متر) و میدان پسماندزدای غیرذاتی برابر با $813/2$ (کیلوآمپر بر متر) به دست آمد. میدان ناهمسانگردی در این نمونه برابر $757/2$ (کیلوآمپر بر متر) و حداکثر میدان اعمالی در این آزمون برابر 1232 (کیلوآمپر بر متر) بود.

همان‌طور که از ترکیب شیمیایی مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ مشخص است، عنصر بور نیز در این مگنت وجود دارد ولی در هیچ‌یک از آنالیزهای طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس و طیف‌سنجی توزیع انرژی به‌طور دقیق قابل اندازه‌گیری نبود. این امر به‌دلیل محدودیت در آنالیز عناصر سبک توسط دستگاه‌های مورد استفاده بود که شناسایی عنصر بور و درصد وزنی آن را غیرممکن کرد. نتایج به‌دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نمونه‌های ساخته شده شامل دو فاز $\alpha\text{-Fe}$ و $Nd_2Fe_{14}B$ است که اولی یک مغناطیس

باقی‌مانده شده و در نتیجه میدان مغناطیس‌زدای بزرگ‌تری برای تغییر مغناطش لازم خواهد بود. رابطه (۳) به این معنی است که باید جهت آسان ذرات در یک راستا هم‌محور شوند و در نتیجه منحنی پسماند مستطیلی شکل به‌دست آید. از این‌رو حداکثر انرژی تولید شده در Fe و $FeCo$ تنها از مرتبه یک کیلوژول بر مترمکعب است [۱۸]. در مقابل، موادی که ناهمسانگردی مغناطوکرستالی بزرگی دارند می‌توانند این شرایط را برآورده کنند. دیگر فاکتور مهم مؤثر در مقدار $(BH)_{max}$ ، نیروی پسماندزدا ذاتی 10 (HcJ) است. طبق رابطه ، در صورتی که مقدار HcJ کوچک‌تر از مغناطش باقی‌مانده باشد، HcJ و HCB تقریباً برابر هستند [۱۹]؛ ولی در مواردی که HcJ خیلی بزرگ‌تر از مغناطش باقی‌مانده است، HCB و به تبع آن میدان مربوط به نقطه $(BH)_{max}$ به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. مقادیر بزرگ HcJ به‌طور معمول در مواد مغناطیسی با ناهمسانگردی مغناطوکرستالی بزرگ مانند آلیاژهای عناصر نادر خاکی به‌دست می‌آید [۱۹]. مقدار القاء پسماند برای نمونه سینتر شده در دمای 800 درجه سانتی‌گراد برابر $1/345$ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر $324/2$ (کیلوژول بر مترمکعب) به دست آمد. مقدار نیروی پسماندزدا ذاتی برابر با $870/7$ (کیلوآمپر بر متر) و میدان پسماندزدای غیرذاتی برابر با $824/2$ (کیلوآمپر بر متر) به دست آمد. میدان ناهمسانگردی

فوق‌العاده سخت و دومی یک مغناطیس نرم است. با توجه به اینکه منحنی‌های پسماند نسبت به حضور فاز ناخالصی بسیار حساس هستند و حتی دقیق‌تر از پراش پرتو ایکس وجود فاز ناخالصی را تشخیص می‌دهند (بدین معنی که اگر در یک ماده یک فاز مغناطیسی و یک فاز ناخالصی که می‌تواند مغناطیسی یا غیرمغناطیسی باشد، وجود داشته باشد، در این حالت منحنی پسماند آن به صورت نامطلوب نشان داده شده در شکل (۵) در می‌آید. به این حالت اصطلاحاً «شانه» یا «کینگ» گفته می‌شود و نشان‌دهنده این است که ماده دارای دو فاز یا بیشتر است. منحنی‌های پسماند نسبت به فاز ناخالصی کمتر از پنج درصد وزنی نیز حساس بوده که حتی پراش پرتو ایکس قادر به تشخیص فاز ناخالصی کمتر از پنج درصد نیست. با توجه به منحنی‌های پسماند نمونه‌ها، هیچ‌گونه اثری از کینگ و شانه‌ای شدن در این منحنی‌ها دیده نمی‌شود. دلیل این امر ایجاد برهمکنش تبدلی مؤثر بین دو فاز نرم و سخت مغناطیسی است که سبب می‌شود مگنت به صورت یک ماده تک فاز رفتار کند. به این‌گونه ترکیبات، مگنت‌های ارتجاعی-تبدلی گفته می‌شود. این مفهوم به این معنی است که اگر در یک ماده مغناطیسی سخت فاز ناخالصی نرم وجود داشته باشد و کسر حجمی فاز نرم بیش از حد بزرگ باشد به گونه‌ای که نیروی پسماندزدا بزرگ فاز سخت را کاهش دهد، در این صورت فاز نرم در میدان به مراتب کمتر نسبت به فاز سخت شروع به جوانه‌زنی می‌کند و سوئیچ شدن توسط وامغناطش ناهمگن مشخص می‌شود. زیرا اگر اضافه شدن فاز نرم سبب شود که $H_C < M_s/4$ ، حداکثر انرژی تولید شده به شدت کاهش می‌یابد. حال اگر دو فاز مغناطیسی سخت و نرم به صورت کاملاً یکنواخت در یکدیگر توزیع شده باشند و در فصل مشترک دو فاز سخت و نرم جفت‌شدگی تبدلی وجود داشته باشد، این ماده از خود خواص ارتجاعی-تبدلی نشان می‌دهد و به صورت یک ماده تک فاز رفتار می‌کند. در این صورت نه تنها منحنی پسماند آن بدون ناهمگنی و شانه‌ای شدن به دست می‌آید، بلکه خواص مغناطیسی آن

مانند مغناطش اشباع و حداکثر انرژی تولید شده افزایش می‌یابد. وقتی یک ماده مغناطیسی نرم با H_C ناچیز و J_s بزرگ و یک ماده مغناطیسی سخت با نیروی پسماندزدا بزرگ ترکیب شوند، انتظار می‌رود گشتاور مغناطیسی در دو فاز به صورت هم‌سیما تغییر کند و H_C و J_s ترکیب حاصل شده تقریباً میانگین مقادیر موجود در فازهای تشکیل دهنده خواهد شد. مهم‌ترین پارامتر تعیین کننده رفتار ارتجاعی-تبدلی، ابعاد فاز نرم است. برای لایه نازک فاز نرم قرار گرفته در بین دو لایه سخت یا برای دانه‌های فاز نرم گنجانده شده در زمینه فاز سخت، یک ضخامت بحرانی وجود دارد که کمتر از آن، فاز نرم به شدت با فاز سخت تزویج شده و در نتیجه کامپوزیت خواص ارتجاعی-تبدلی از خود نشان می‌دهد و انتظار می‌رود دو فاز در یک میدان جوانه‌زنی یکسان وامغناطیده شوند [۱۵]:

$$\mu_0 H_n = \frac{2(t_h K_h + t_s K_s)}{t_h M_h + t_s M_s} \quad (5)$$

که K_h و K_s ثابت ناهمسانگردی، M_h و M_s مغناطش و t_h و t_s ضخامت لایه‌های نرم و سخت هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق قطعات مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و سپس احیا اکسیدها توسط گاز هیدروژن و در نهایت توسط پرس گرم تهیه شدند. برای ایجاد شرایط بهینه و در نتیجه رسیدن به خواص ساختاری و مغناطیسی مطلوب، پودرهای احیا شده در دماهای مختلف از ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با گام‌های ۵۰ درجه سانتی‌گراد، تحت پرس گرم قرار گرفتند. بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها نشان داد که در ساختار مگنت‌های پرس گرم شده، علاوه بر فاز $Nd_2Fe_{14}B$ دو فاز $\alpha-Fe$ و فاز غنی از Nd نیز وجود دارد که هر دو فاز ثانویه تأثیر به‌سزایی بر خواص مغناطیسی می‌گذارند. میزان فاز $Nd_2Fe_{14}B$ در همه نمونه‌ها بیش از ۵۰ درصد تخمین زده شد. مطالعات میکروسکوپی و

مشخص شد که با افزایش دمای پرس گرم، فازهای غنی از Nd افزایش می‌یابند. این فاز به دو فرم لایه نازک آمورف فلزی در فصل مشترک و با دانه‌های بزرگ‌تر اکسیدی در محل اتصال سه دانه $Nd_2Fe_{14}B$ تشکیل شده و تأثیر شدیدی بر خواص مغناطیسی دارند. زیرا عیوب موجود در سطوح دانه‌های مگنت (که محل مناسبی برای جوانه‌زنی حوزه‌های معکوس هستند) را کاهش می‌دهد.

اندازه‌گیری چگالی نشان داد که با افزایش دمای پرس گرم چگالی و متوسط اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دمای پرس گرم، میزان خلل و فرج مگنت سینتر شده کاهش می‌یابد. دمای 800° درجه سانتی‌گراد و فشار 70 مگاپاسکال شرایط بهینه برای این منظور بود. با افزایش دمای پرس و افزایش چگالی، $(BH)_{max}$ افزایش یافت. حداکثر انرژی تولید شده بیش از 290 کیلوژول بر مترمکعب در دمای 800° درجه سانتی‌گراد و فشار 70 مگاپاسکال به دست آمد. همچنین

واژه‌نامه

1. die upset processing
2. X-ray diffraction (XRD)
3. scanning electron microscope
4. vibrating sample magnetometer
5. pick-up-coil
6. exchange spring composite
7. exchange coupling
8. misoriented
9. intrinsic coercivity
10. shouldered

مراجع

1. Coey, J. M. D., *Rare Earth Iron Permanent Magnets*, Oxford: Clarendon, 1996.
2. Perigo, E. A., Mettus, D., Gilbert, E. P., Hautle, P., Niketic, N., van den Brandt, B., Kohlbrecher, J., McGuinness, P., Fu, Z., and Michels, A., "Magnetic Microstructure of a Textured NdFeB Sintered Magnet Characterized by Small-Angle Neutron Scattering", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 661, pp. 110-114, 2016.
3. Fang, Y., Yin, X., Skomski, R., Cheng, H., Song, K., Zhu, M., Guo, Z., Li, W., and Liou, S. H., "In-situ High-temperature Domain Structures of Die-upset Nd-Fe-B Magnets", *Scripta Materialia*, Vol. 111, pp. 72-75, 2016.
4. Tian, N., Hong, Y. F. L., and You, F. C. Y., "Fabrication of High Coercive Nd-Fe-B Based Thin Films Through Annealing Nd-Fe-B/Nd-Fe Multilayers", *Physica B*, Vol. 477, pp. 129-132, 2015.
5. Neodymium-Iron-Boron Magnets, NEOREC series, TDK company, 2011.
6. Jingdai, W., Yu, M., Huaxia, Z., Hui, T., Rongbing, L., Chuanqi, S., Changxin, W., and Fayin, X., "The Characteristic of Crystal Growth of Nd-Fe-B Casts Trips During the Rapid Solidification Process", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 396, pp. 283-287, 2015.
7. Kenta, T., Misaho, A., Rikio, S., and Kimihiro, O., "Preparation of Nd-Fe-B Sintered Magnets from HDDR-processed Powder", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 393, pp. 461-466, 2015.
8. Sheridan, R. S., Sillitoe, R., Zakotnik, M., Harris, I. R., and Williams, A. J., "Anisotropic Powder from Sintered NdFeB Magnets by the HDDR Processing Route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 324, pp. 63-67, 2012.
9. Roskill Information Services, *The Economics of Rare Earths and Yttrium*, 11th Edition, Clapham Road, London UK.
10. Zhang, X., Ma, Y., Zhang, B., Li, Y., Lei, M., Wang, F., Zhu, M., and Wang, X., "Corrosion Behavior of Hot-Pressed Nanocrystalline NdFeB Magnet in a Simulated Marine Atmosphere", *Corrosion Science*, Vol. 87, pp. 156-166, 2014.
11. Xin, F., Xiaolei, H., Zhiwei, D., Haibo, F., and Yanfeng, L., "Microstructural Investigation of Nd-rich Phase in Sintered Nd-Fe-B Magnets through Electron Microscopy", *Journal of Rare Earths*, Vol. 31, p. 765, 2013.
12. Takeshita, T., and Nakayama, R., "Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications", 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, May, 1989.
13. Chiriac, H., and Marinescu, M., "Magnetic Properties and Microstructure in NdFeB Cast Strip Permanent Magnets", *Journal of Non Crystalline Solids*, Vol. 287, pp. 140-144, 2001.
14. Saito, T., "Electrical Resistivity and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Alloys Produced by Melt-spinning Technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, p. 23, 2010.

15. Knoch, K. G., Reinsch, B., and Petzow, G., "The Nd-Fe-B Phase Diagram and the Primary Solidification of Nd₂Fe₁₄B", 13th International Workshop on Rare Earth Magnets & Their Applications, Birmingham, UK, 1994.
16. Hadjipanayis, G. C., and Kim, A., "Domain Wall Pinning Versus Nucleation of Reversed Domains in R-Fe-B Magnets (invited)", *Journal of Applied Physics*, Vol. 63, p. 3310, 1988.
17. Weickhmann, M., "Nd-Fe-B Magnets, Properties and Applications" Vacuum Schmelze GmbH & Co. KG, Hanau, Germany, 2009.
18. Lian-Xi, H. U., Gang, S. H. I., and Er-De, W., "Mechanically Activated Disproportionate of NdFeB Alloy by Ball Milling in Hydrogen", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 13, pp. 1070-1074, 2003.
19. Grönefeld, M., and Kronmüller, H., "Magnetization Curve and Hardening Mechanism in Rapidly Quenched Nd-Fe-B Magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 88, p. 267, 1990.