

بررسی اثر دما بر خواص مغناطیسی آهنربای سخت نئودمیوم - آهن - بور ($Nd_2Fe_{14}B$) 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 $Nd_2Fe_{14}B$ ، روش‌های متالوژی پودر و تکنیک‌های کوئنچ سریع است. در این تحقیق اثر دمای پرس گرم بر خواص مغناطیسی مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ 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 روشنی و طیف‌سنجی توزیع انرژی از بالک مگنت B و آزمون‌های مغناطیسی با استفاده از مغناطومتر ارتعاشی انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌ها نشان داد که علاوه بر فاز $Nd_2Fe_{14}B$ دو فاز α -Fe و فاز غنی از Nd نیز در ساختار مگنت تهیه شده وجود دارد که این فازهای ثانویه نه تنها مخرب نیستند بلکه به نحو مؤثری با فاز اصلی کوبیلنگ تبادلی ایجاد کرده و سبب بهبود خواص مغناطیسی می‌شود. با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت‌های سیتر شده، افزایش یافتد و درنهایت مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ 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 $Nd_2Fe_{14}B$ 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 $Nd_2Fe_{14}B$ 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 $Nd_2Fe_{14}B$ was studied. Structural studies were carried out using X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometer and Scanning Electron Microscope; Spectroscopic energy distribution of $Nd_2Fe_{14}B$ 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 $Nd_2Fe_{14}B$ 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.

دانه‌ریز تولید شده توسط روش‌های آلیاژی غیرتعادلی مانند ذوب‌رسی مذاب، آلیاژسازی مکانیکی یا روش هیدروژن‌دار کردن نامتناسب به روش واجذبی و ترکیب مجدد به کار گرفته NdFeB می‌شوند [۵-۸]. مغناطیس‌های همسانگرد با چگالی بالای NdFeB توسط فرایند ذوب‌رسی مذاب به همراه فرایند تف‌جوشی پلاسمایی جرقه‌ای ساخته می‌شوند. همچنین می‌توان مغناطیس‌های NdFeB را از طریق فرایند تف‌جوشی پلاسمایی جرقه‌ای در محیط پلاسما 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 تهییج 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 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 به عنوان 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

۱- مقدمه

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 پسماندزد 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 زنرآتورهای الکتریکی)، ابزار خانگی و گوشی‌های تلفن تا تکنولوژی‌های دوستدار محیط زیست اخیر شامل تورین‌های 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 ذوب‌رسی مذاب و آلیاژسازی مکانیکی ستز 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 به وسیله آسیاکاری در اتمسفر هیدروژن به فازهای α-Fe و NdH_{۷/۷} با اندازه دانه در حدود ۵ تا ۱۰ نانومتر تبدیل می‌شود. این ماده نانوساختار به عنوان مواد پیش‌ساز مهمی در ستز پودرهای مغناطیسی نانوکامپوزیتی بر پایه NdFeB به کمک فرایند واجذبی و ترکیب مجدد بعدی تلقی می‌شود [۱-۴]. 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

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.

۵-۲- آزمون مشخصه‌یابی مغناطیسی

با استفاده از دستگاه معناطومتر ارتعاشی^۵ VSM-MDL (JDAW) 2000D خواص مغناطیسی مغنت 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-کویل^۶ القا می‌کند که با اندازه‌گیری تغییرات میدان در درون سیم پیچ در اثر ولتاژ القایی و با استفاده 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 پسماند زدا ذاتی (H_{cj}) و غیر ذاتی (H_{cb}) محاسبه شد. به‌منظور یکسان بودن اثر میدان مغناطیس زدا شکل هندسی در تمام نمونه‌های بالک یکسان و به صورت استوانه‌ای با قطر ۲۰ میلی‌متر و طول ۲۰ میلی‌متر انتخاب شد.

۶- آزمون آنالیز عنصری

جهت آنالیز عنصری نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی TESCAN مدل VEGA و MIRA ساخت شرکت ROBISHI جمهوری چک مجهز به آنالیزگر طیف‌سنج انرژی پرتو ایکس استفاده شد. همچنین به‌منظور 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 Match 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

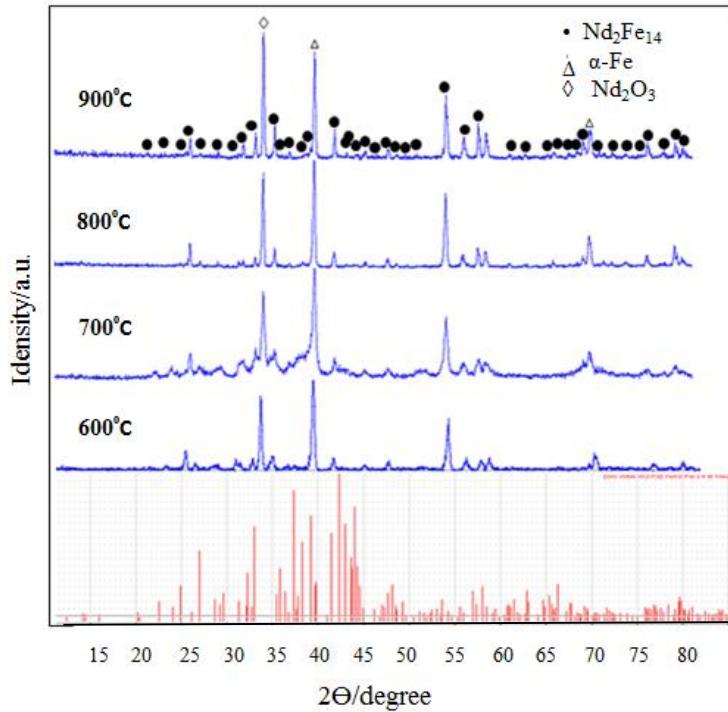
توزین و مخلوط شدن. سپس مخلوط پودری در یک آسیای گلوله‌ای قرار گرفته و تحت اتمسفر آرگون به مدت چهار ساعت تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۲۰ و سرعت آسیاکاری ۳۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد. پودرهای آسیاکاری شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد درون گوره تحت گاز هیدروژن احیا شده و درنهایت 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.

۳-۱- آزمون پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)

به‌منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در بالک مغنت Nd₂Fe₁₄B که به‌روش پرس گرم تفجوشی شده‌است، آزمون تفرق پرتو ایکس^۷ توسط دستگاه diffractometer BRUKER X-ray powder از پرتو (Cu(Kα) 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 رویش 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 (۲θ) ۰/۰۵ تا ۱۰۰ پنج درجه حرکت می‌کند. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، ابتدا با استفاده از نرم‌افزار Match تشکیل فاز مورد نظر تأیید شد.

۴-۱- آزمون میکروسکوپی الکترونی روپشی (SEM)

جهت مطالعه و بررسی ریزساختار و مورفولوژی دانه‌ها و همچنین سطح شکست نمونه‌های بالک از میکروسکوپ الکترونی روپشی^۸ مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک استفاده شد. اندازه دریچه ۱۳ میلی‌متر و ولتاژ ۱۵ کیلوولت تحت خلاً بالا انتخاب شد. همچنین از این



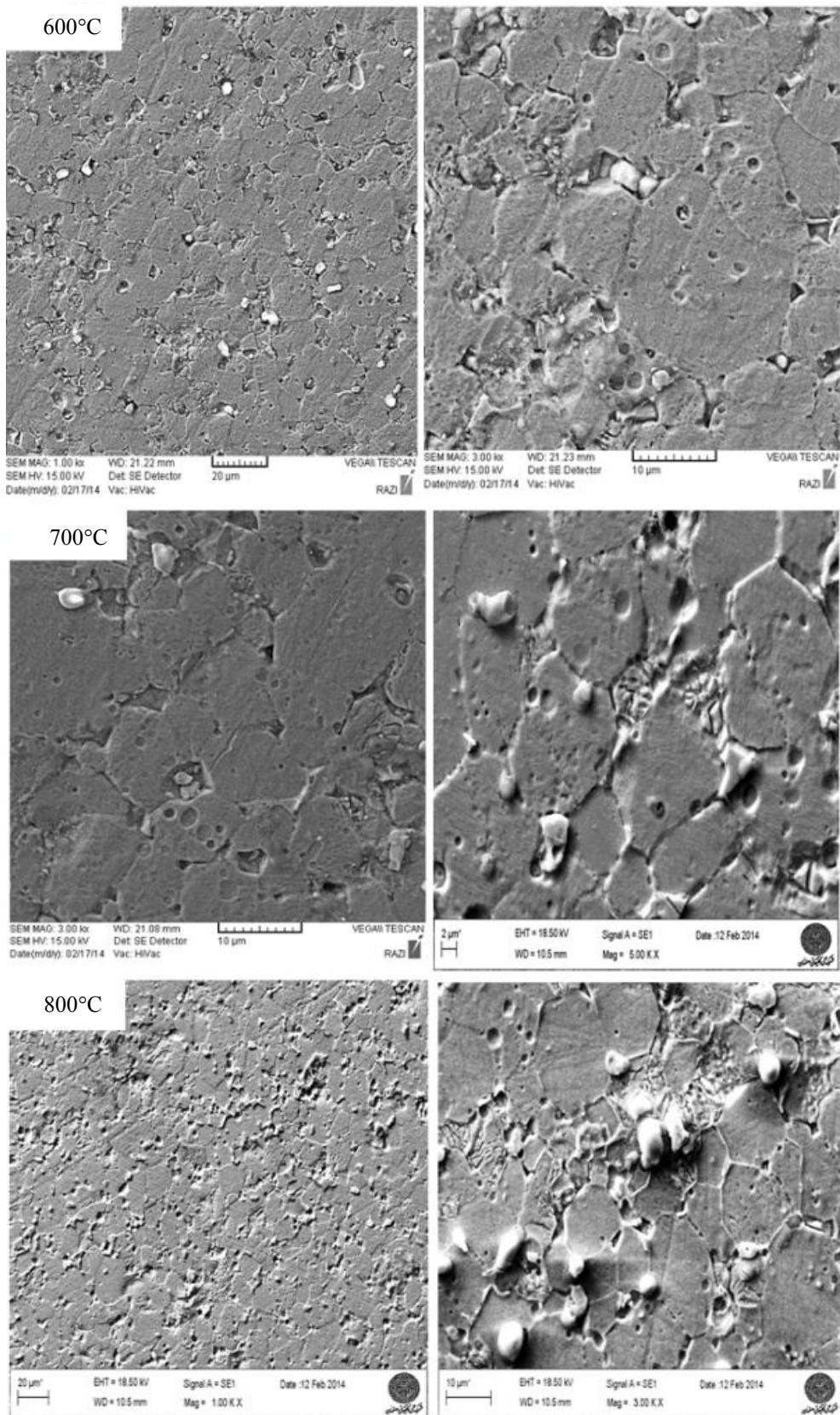
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ها و الگوی پراش شیوه‌سازی شده از تک فاز $Nd_7Fe_{14}B$

تحقیقات خود وجود این سه فاز را تأیید کرده‌اند [۱۰]. به دلیل حضور ابیه پیک‌ها و برهم‌نهی آنها، دیگر پیک‌های مربوط به این دوفاز قابل تشخیص نیست. بررسی‌ها نشان داده است که ریزساختار و شکل دو فاز ثانویه غنی از Nd و α -Fe اثرات قابل توجهی بر خواص مغناطیسی مگنت سیتر شده دارند به طوری که اگر به نحو مناسبی در اطراف دانه‌های فاز $Nd_7Fe_{14}B$ قرار بگیرند، یک کامپوزیت از دو فاز نرم (α -Fe) و سخت ($Nd_7Fe_{14}B$) مغناطیسی (اصطلاحاً به آن کامپوزیت ارجاعی-تبادلی^۷ گفته می‌شود)، تشکیل شده و میدان پسماندزدا و به تبع آن حداقل 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 نئودمیوم افزایش و شدت پیک مربوط به α -Fe کاهش یافته است. این رفتار به این دلیل است که در سیستم Nd-Fe-B سه فاز سه‌تایی

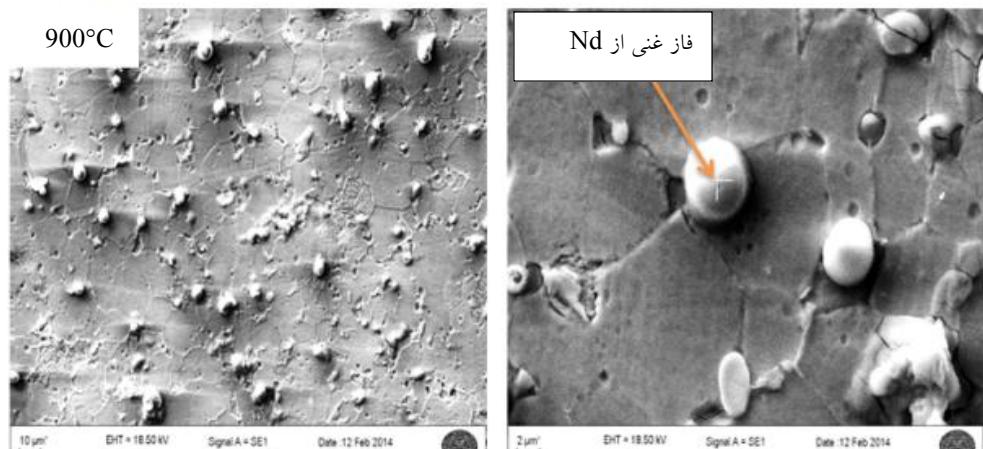
آلیاز در معرض آسیاکاری قرار می‌گیرد و در این تحقیق از این روش برای تولید پودرهای $Nd_7Fe_{14}B$ استفاده شده است. پودرهای حاصل از فرایند آلیاژسازی مکانیکی در دماهای مختلف به مدت زمان یکسان جهت ساخت مگنت تحت عملیات پرس گرم قرار گرفتند. در فرایند پرس گرم، قطعه علاوه بر فشار تحت اتمسفر کنترل شده حرارت نیز 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 محركه مثبت جهت انجام مکانیزم‌های نفوذ و تفجوشی را به دنبال خواهد داشت. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های سیتر 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 $Nd_7Fe_{14}B$ به منظور مقایسه آورده شده است. مشاهده می‌شود که در همه نمونه‌ها علاوه بر فاز $Nd_7Fe_{14}B$ ، دو پیک مربوط به دو فاز غنی از نئودمیوم و α -Fe نیز شناسایی شده است که محققان هم در

افزایش یافته است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر ۵۰، ۵۰ و ۳۰ محاسبه شد. نتایج به دست آمده از پراش سنجی پرتو ایکس از بالک نمونه های $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 آلیاژ سازی مکانیکی و بهره گیری از دو روش آنیل معمولی در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۱/۵ ساعت و روش آنیل سریع در دماهای ۷۰۰، ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد در مدت سه دقیقه توانستند کامپوزیت ارجاعی - تبادلی $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ را تهیه کنند. معناطیس های ارجاعی - تبادلی نانو کامپوزیت هایی از ترکیب دو فاز مغناطیسی سخت و نرم هستند که به صورت کاملاً یکنواخت در یکدیگر توزیع شده اند و در فصل مشترک دو فاز سخت و نرم جفت شدگی تبادلی^۸ وجود دارد. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ و فاز غنی از نئودمیوم برای مگنت سیتر شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر ۱۵، ۴۸ و ۳۷ محاسبه شد. شکل (۲) میکرو گراف میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح اچ شده نمونه ها را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می دهد. به کمک این تصاویر می توان مشاهده کرد که عملیات تف جوشی به خوبی برای مگنت سیتر شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد انجام نشده است و خلل و فرج و حفرات زیادی در قطعه وجود دارد. چگالی این نمونه برابر ۶/۵ گرم بر سانتی متر مکعب (۸۶ درصد چگالی تئوری) محاسبه شد. دلیل این امر دمای ناکافی فرایند تف جوشی است. افزایش متوسط اندازه دانه های $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ مگنت سیتر شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد با افزایش دمای پرس گرم به وضوح در میکرو گراف مشخص است. همچنین مشاهده می شود که با افزایش دمای پرس، از میزان خلل و فرج و حفرات کاسته شده است. چگالی این نمونه برابر ۷ گرم بر سانتی متر مکعب (۹۲ درصد چگالی تئوری) محاسبه شد. در مگنت سیتر شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به نمونه های قبلی، میزان

پایدار شامل (ϕ) $\text{Nd}_5\text{Fe}_4\text{B}$ و $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ (η) (p) دیده می شود. واکنش پریتکنیک تشکیل فاز ϕ در دمای ۱۴۵۳ کلوین اتفاق می افتد. در یک سنتز استاندارد این واکنش کامل نیست زیرا دندریت های آهن اولیه $\gamma\text{-Fe}$ در دانه های ϕ باقی می مانند و سپس توسط مایع غنی از نئودمیوم احاطه و درنتیجه یک واکنش یوتکنیک در دمای ۹۰۳ کلوین منجمد می شوند [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 می تواند باعث پایدار شدن این نوع ساختار به صورت نئودمیوم فلزی با ساختار هگزاگونال فشرده دوبل (dhep) شود. همچنین عنوان شده ساختار کربیتالی $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ تتراگونال است [۱۱]. همچنین با افزایش دمای پرس گرم از پهنه ای پیک ها کاسته می شود که این به دلیل افزایش متوسط اندازه دانه ها و کاهش کرنش در دانه ها است. در ادامه ساختار، ریز ساختار و خواص مغناطیسی هریک از نمونه های سیتر شده در دماهای مختلف پرس گرم، مورد بررسی قرار می گیرد. همان گونه که در شکل (۱) مشخص است، الگوی پراش مگنت سیتر شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در زوایای ۴۱، ۳۵، ۴۱ و ۷۱ درجه دارای پیک ناخالصی است که اولی مربوط به فاز غنی از نئودمیوم و سه پیک دیگر مربوط به فاز $\alpha\text{-Fe}$ است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر ۵۷، ۵۷ و ۲۱ محاسبه شد. در مگنت سیتر شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد هم الگوی پراش در همان زوایای مذکور دارای پیک ناخالصی است که مربوط به فاز غنی از نئودمیوم و فاز $\alpha\text{-Fe}$ است. با استفاده از آنالیز ریتولد، درصد کمی فاز $\alpha\text{-Fe}$, $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$ و فاز غنی از نئودمیوم به ترتیب برابر ۵۲، ۵۲ و ۲۸ محاسبه شد. در مگنت سیتر شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد هم الگوی پراش در زوایای مذکور دارای پیک همان ناخالصی ها است. مشاهده می شود که با افزایش دما، از شدت پیک های مربوط به فاز $\alpha\text{-Fe}$ کاسته شده و در عوض شدت پیک های فاز غنی از $\text{Nd}_7\text{Fe}_{14}\text{B}$



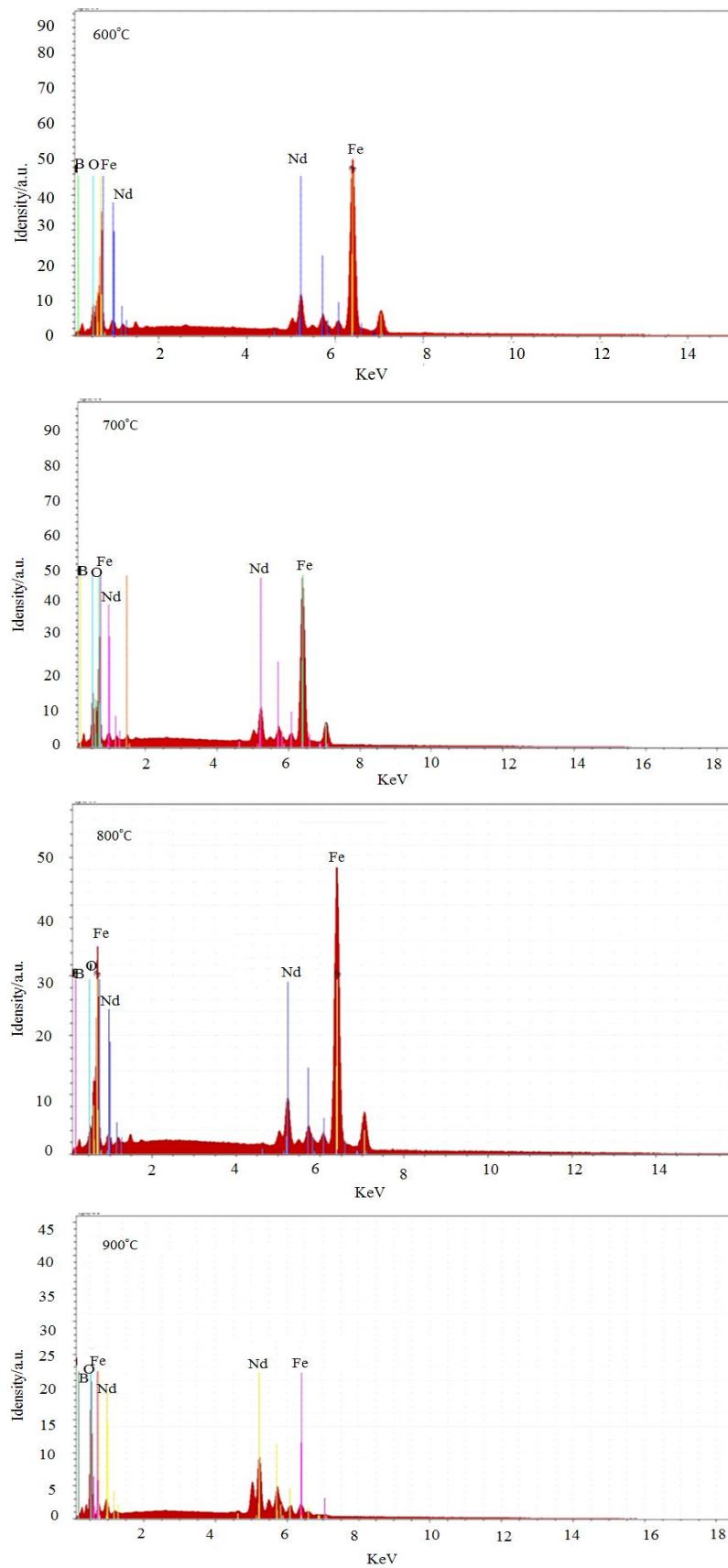
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌ها در دو بزرگنمایی مختلف



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، غلاظت آهن و نئودمیوم افزایش یافته است که به‌دلیل رسوب فاز غنی از Nd و فاز α -Fe در این مناطق است. در تمامی نمونه‌ها عناصر Nd، Fe و B که تشکیل دهنده فاز $Nd_2Fe_{14}B$ هستند شناسایی شدند. به‌منظور 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 به‌دست آمده عناصر دیگری نیز وجود دارد. مشاهده می‌شود که در این آنالیز، عناصر آهن، نئودمیوم، نیوبیم، سیلیسیم، مس، نیکل، آلمینیم، گوگرد، کلسیم، مینیزیم، 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_r) برای نمونه سیتر شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر $1/101$ تسللا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر $187/79$ کیلوژول بر مترمکعب به‌دست آمد. همچنین مقدار نیروی پسماند زدا ذاتی و غیرذاتی به ترتیب برابر با $7/973$ و $2/689$ (کیلوآمپر بر متر) به‌دست آمد. نیروی پسماند زدا به‌شدت میدان مغناطیسی اعمالی مورد نیاز برای کاهش

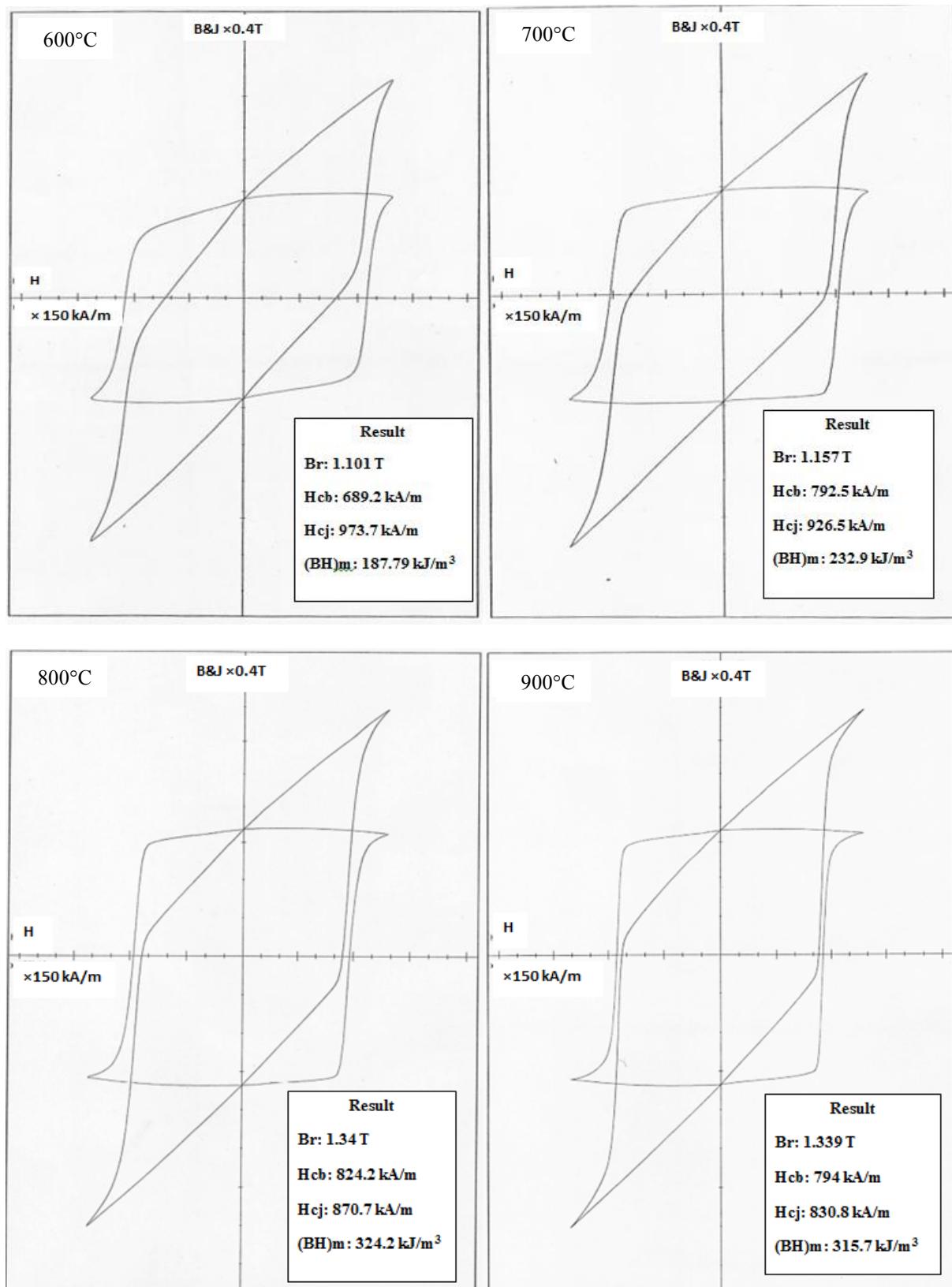
حفره‌ها کاهش، فشردگی ذرات به یکدیگر افزایش و اندازه ذرات موجود در بالک قطعه نیز افزایش یافته است. در واقع فرایند پرس گرم با اعمال فشار مکانیکی توانسته ذرات را از حالت کلوخه خارج کند. اندازه ذرات اولیه تأثیر زیادی بر فرایند تفجوشی دارد به‌طوری که ذرات با اندازه ریزتر با انرژی سطحی بالا، نیروی محرکه مثبت جهت انجام مکانیزم‌های نفوذ را به‌دبی خواهد داشت و به انجام فرایند تفجوشی کمک می‌کند. چگالی این نمونه برابر $7/3$ گرم بر سانتی‌متر مکعب (درصد چگالی تئوری) اندازه‌گیری شد. این حداقل چگالی قابل حصول در نمونه‌ها است. در شکل مگنت تفجوشی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌وضوح 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 نئودمیوم 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

نام امراض	درصد وزنی	(نمونه سبیتر شده در ۵۰٪ درجه)	درصد وزنی	(نمونه سبیتر شده در ۹۰٪ درجه)	نام امراض	درصد وزنی	(نمونه سبیتر شده در ۵۰٪ درجه)	درصد وزنی	(نمونه سبیتر شده در ۹۰٪ درجه)
آهن	۹۷/۴۲%	آهن	۹۵/۶%	آهن	۹۷/۴۳%	آهن	۹۶/۶٪	آهن	۹۶/۶٪
نیودیوم	۲۲/۴۲%	نیودیوم	۲۴/۸%	نیودیوم	۲۴/۸%	نیودیوم	۲۵/۲٪	نیودیوم	۲۵/۲٪
مس	۱/۰٪	نایپیرم	۱/۴٪	نایپیرم	۱/۴٪	مس	۲/۴٪	نایپیرم	۲/۴٪
سیلیسیوم	۱/۹٪	مس	۰/۹٪	سیلیسیوم	۰/۹٪	سیلیسیوم	۲/۲٪	مس	۲/۲٪
آلومینیوم	۱/۲٪	نیکل	۱/۰٪	نیکل	۱/۰٪	نیکل	۱/۱٪	سیلیسیوم	۱/۱٪
نیکل	۰/۹٪	سیلیسیوم	۰/۸٪	سیلیسیوم	۰/۸٪	آلومینیوم	۰/۱٪	نیکل	۰/۱٪
گرگرد	۰/۸۶٪	آلومینیوم	۰/۹٪	آلومینیوم	۰/۹٪	کلسیم	۰/۷٪	آلومینیوم	۰/۷٪
روی	۰/۹۴٪	روی	۰/۹۶٪	روی	۰/۹۸٪	گرگرد	۰/۷۱٪	روی	۰/۷۱٪
کلسیم	۰/۹۱٪	کلسیم	۰/۹۵٪	کلسیم	۰/۹۷٪	کلسیم	۰/۷٪	کلسیم	۰/۷٪
منزین	۰/۴۶٪	منزین	۰/۴۰٪	منزین	۰/۴۰٪	گرگرد	۰/۴۲٪	منزین	۰/۴۲٪
کروم	۰/۲۲٪	کروم	۰/۲۴٪	کروم	۰/۲۴٪	منزین	۰/۳۴٪	منزین	۰/۳۴٪
سلیم	۰/۲۲٪	سلیم	۰/۲۰٪	سلیم	۰/۲۰٪	کروم	۰/۲۰٪	کروم	۰/۲۰٪
			۰/۱۵٪		۰/۱۵٪	سلیم	۰/۱۸٪	سلیم	۰/۱۸٪



شکل ۴ - منحنی پسماند بدست آمده از نمونه‌ها

افزایش می‌باید. 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 خود به خودی فاز اصلی نسبت مستقیم دارد اما با کسر حجمی فازهای ثانویه غیرمغناطیسی و میزان همسوی محور آسان مغناطیسی نسبت عکس دارد. در حال حاضر، بالاترین گردید مگنت سیتر شده Nd-Fe-B که به صورت تجاری در دسترس است، مقدار H_c آن در حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد میدان ناهمسانگردی فاز $Nd_2Fe_{14}B$ دارد ($T = 8 \mu_{0}H_A$). 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.

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

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 $\frac{1}{2} \mu_0 M_s$ حفظ کند. این بدین معنی است که علاوه بر مغناطش اشباع، برای رسیدن به حداکثر انرژی، شرایط زیر نیز باید برقرار شود [۱۷]:

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

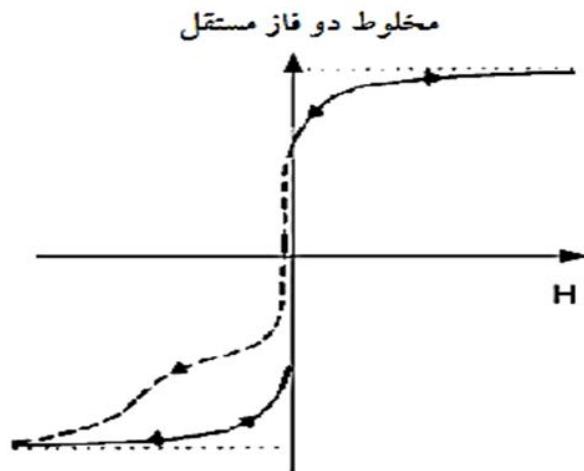
$$H_n \geq \frac{J_s}{\frac{2\mu_0}{\mu_0}} = \frac{M_s}{2} \quad (4)$$

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

مغناطش ماده به صفر، پس از اینکه مغناطش نمونه به اشباع می‌رسد، گفته می‌شود [۱۵]. به عبارت دیگر، میدان پسماندزدا (H_c) می‌شود تا مغناطش ماده خشی شود، میدان پسماندزدا (M_r) نامیده می‌شود. نیروی پسماندزدای 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 پین‌شدگی دیواره حوزه برای مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ مشاهده شده است و به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۶]:

$$H_c = \frac{2K_u}{\mu_0 M_s} \alpha_K \alpha_\psi - N_{eff} M_s \quad (1)$$

در این رابطه K_u ثابت ناهمسانگردی، M_s مغناطش اشباع، فاکتور وامغناطش مؤثر، α_ψ اثرات غیرهمجهنی^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 پراکنده‌گی اندازه دانه است. α_K و α_ψ شدیداً به اینکه آیا حرکت دیواره به وسیله پین‌شدگی 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 پسماندزدای آن شود. مقدار القاء پسماند برای نمونه سیتر شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر ۱/۱۶ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ (برابر ۲۳۲/۹ کیلوژول بر مترمکعب) به دست آمد. مقدار نیروی پسماندزدا ذاتی و غیرذاتی به ترتیب برابر با ۷۹۲/۵ و ۹۲۶/۵ (کیلوآمپر بر متر) به دست آمد. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت‌های سیتر شده نیز



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

برابر $676/2$ (کیلوآمپر بر متر) و حداکثر میدان اعمالی در این آزمون برابر 1232 (کیلوآمپر بر متر) بود. مشاهده می شود که با افزایش دمای پرس، خواص مغناطیسی مگنت های سیتر شده نیز افزایش می یابد. دلیل این امر افزایش چگالی و کاهش عیوب در داخل بالک مگنت است. مقدار القاء پسماند برای نمونه سیتر شده در دمای 90° درجه سانتی گراد 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 پسماند زدای 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.

همان طور که از ترکیب شیمیایی مگنت $Nd_2Fe_{14}B$ مشخص است، عنصر بور نیز در این مگنت وجود دارد ولی در هیچ یک از آنالیزهای طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس و طیف سنجی توزیع انرژی به طور دقیق قابل اندازه گیری نبود. این امر به دلیل محدودیت در آنالیز عناصر سبک توسط دستگاه های مورد استفاده بود که شناسایی عنصر بور و درصد وزنی آن را غیرممکن کرد. نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نمونه های ساخته شده شامل دو فاز α -Fe و $Nd_2Fe_{14}B$ است که اولی یک مغناطیس

باقی مانده شده و در نتیجه میدان مغناطیس زدای بزرگ تری برای تغییر مغناطیش لازم خواهد بود. رابطه (3) به این معنی است که باید جهت آسان ذرات در یک راستا هم محور شوند و در نتیجه منحنی پسماند مستطیلی شکل به دست آید. از این رو حداکثر انرژی تولید شده در Fe و FeCo تنها از مرتبه یک کیلوژول بر مترمکعب است [۱۸]. در مقابل، موادی که ناهمسانگردی مغناطیک ریستالی بزرگی دارند می توانند این شرایط را برآورده کنند. دیگر فاکتور مهم مؤثر در مقدار $(BH)_{max}$ نیروی پسماند زدا ذاتی 10 (HCJ) است. طبق رابطه (4) در صورتی که مقدار HCJ کوچکتر از مغناطیش باقی مانده باشد، HCJ و HCB تقریباً برابر هستند [۱۹]؛ ولی در مواردی که HCJ خیلی بزرگ تر از مغناطیش باقی مانده است، HCB و به تبع آن میدان مربوط به نقطه $(BH)_{max}$ به طور قابل توجهی افزایش می یابد. مقادیر بزرگ HCJ به طور معمول در مواد مغناطیسی با ناهمسانگردی مغناطیک ریستالی بزرگ مانند آلیاژ های عناصر نادر خاکی به دست می آید [۱۹]. مقدار القاء پسماند برای نمونه سیتر شده در دمای 800 درجه سانتی گراد برابر $1/345$ تسلا و مقدار $(BH)_{max}$ برابر $324/2$ (کیلوژول بر مترمکعب) به دست آمد. مقدار نیروی پسماند زدا ذاتی برابر با $870/7$ (کیلوآمپر بر متر) و میدان پسماند زدای غیرذاتی برابر با $824/2$ (کیلوآمپر بر متر) به دست آمد. میدان ناهمسانگردی

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 پسماند زدا 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 ارجاعی- تبادلی، 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 بهشدت با فاز سخت تزویج شده و در نتیجه کامپوزیت خواص ارجاعی- تبادلی از خود نشان می‌دهد و انتظار می‌رود دو فاز در یک میدان جوانه‌زنی یکسان و مغناطیسی 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 M_h ثابت ناهمسانگردی، M_s و M_h مغناطش و t_h و t_s ضخامت لایه‌های نرم و سخت هستند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق قطعات مگنت $B_{Fe_{14}Nd}$ با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و سپس احیا اکسیدها توسط گاز هیدروژن و درنهایت توسط پرس گرم تهیه شدند. برای ایجاد شرایط بهینه و در نتیجه رسیدن به خواص ساختاری و مغناطیسی مطلوب، پودرهای احیا شده در دمای‌های 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 $Nd_{7}Fe_{14}B$ دو فاز α -Fe و فاز غنی از Nd نیز وجود دارد که هر دو فاز ثانویه تأثیر به‌سزایی بر خواص مغناطیسی می‌گذارند. میزان فاز $Nd_{7}Fe_{14}B$ در همه نمونه‌ها بیش از ۵۰ درصد تخمین زده شد. مطالعات میکروسکوپی و

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 ۱۱ 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 اش瑞 از کینگ و شانه‌ای شدن در این منحنی‌ها دیده نمی‌شود. دلیل این امر ایجاد برهمنکتش تبادلی 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 ارجاعی- تبادلی 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 به‌گونه‌ای که نیروی پسماند زدا 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 $M_S/\frac{M_h}{2} < H_C$ ، حداکثر انرژی تولید شده به‌شدت 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 تبادلی وجود داشته باشد، این ماده از خود خواص ارجاعی- تبادلی 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

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 $Nd_7Fe_{14}B$ 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 سیتر شده کاهش می‌یابد. دمای 80°C درجه سانتی‌گراد و فشار 70 MPa شرایط بهینه برای این منظور بود. با افزایش دمای پرس و افزایش چگالی، $(BH)_{\max}$ یافت. حداقل انرژی تولید شده بیش از 290 kJ/kg بر مترمکعب در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد و فشار 70 MPa 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., McGuiness, 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. Weickmann, 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.