

دور الزركونيوم في تحسين الخواص المغناطيسية لسبائك

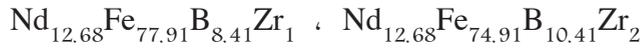
النيوديميوم - حديد - بورون

■ عبدالقادر علي أبوبكر عمر* ■ وسام أحمد محمد زيارة**

ملخص

تمت دراسة تأثير إضافة الزركونيوم على البنية المجهرية والخواص المغناطيسية لسبائك Nd - Fe - B باستعمال:

المجهر البصري (Optical Microscopy)، ومجهر المسح الالكتروني (scanning Electron Microscopy)، وتحليل حيود أشعة (X - ray diffraction analysis) (x) بالإضافة الى تحليل مطياف تشتت الطاقة (energy dispersive spectroscopy EDS). لفحص السطح ومعرفة توزيع الاطوار في عينتين من سبائك (النيوديميوم - حديد - بورون - زركونيوم) المصنوعة ذات التركيب:



اضافة الزركونيوم نتج عنها تكون طور الزركونيوم بوريد ZrB_2 ذو الشكل الأبري داخل المناطق البينية لطور (Nd-rich) والذي يتوزع على حواف حبيبات الطور الفرومغناطيسي $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ، ونظرا لارتفاع درجة حرارة انصهار طور ZrB_2 فهو يعمل كمواضع مسمرة لتثبيت حبيبات الطور الفرومغناطيسي $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ وبالتالي نحصل على حبيبات صغيرة الحجم، وهذا بدوره يعمل على زيادة قهريية هذه المغناط بعد التصنيع. بالإضافة إلى ذلك فإن إضافة الزركونيوم قللت من نسبة وجود الحديد الحر $\alpha - \text{Fe}$ وهو طور لين (soft) مغناطيسيا يضر بالخواص المغناطيسية للسبيكة ويعتبر من احد عيوب السبيكة لأنه يشكل مواضع تنوية للحجيرات العكسية خلال عملية عكس المغنطة.

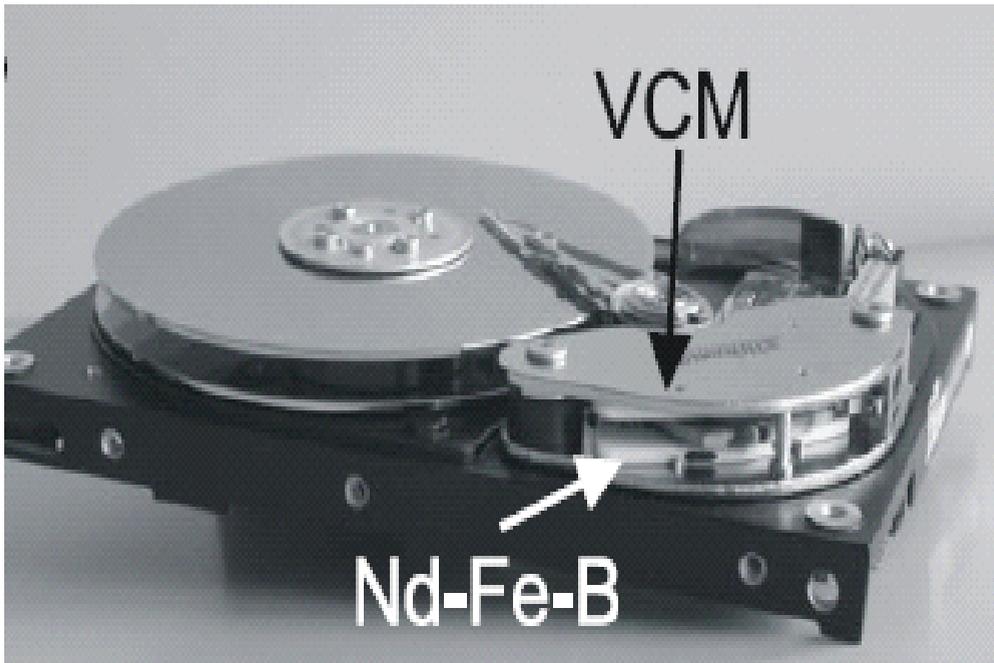
*عضو هيئة التدريس كلية التربية تراغن - جامعة سبها.

**عضو هيئة تدريس بقسم الفيزياء - كلية التربية تراغن - جامعة سبها

بالإضافة الى ما سبق فإن نتج إضافة الزركونيوم توفير نوع من الحث الاتجاهي لحبيبات الطور الفرومغناطيسي بحيث تتخذ حبيباته اتجاه مفضل (preferred orientation) تتموضع فيه هو الاتجاه الأكثر استقرارا لها، وهذا يوحي أن إضافة الزركونيوم توفر نوعا من أحادية الاتجاه المغناطيسية (magnetocrystalline anisotropy) في هذه المغناط

المقدمة

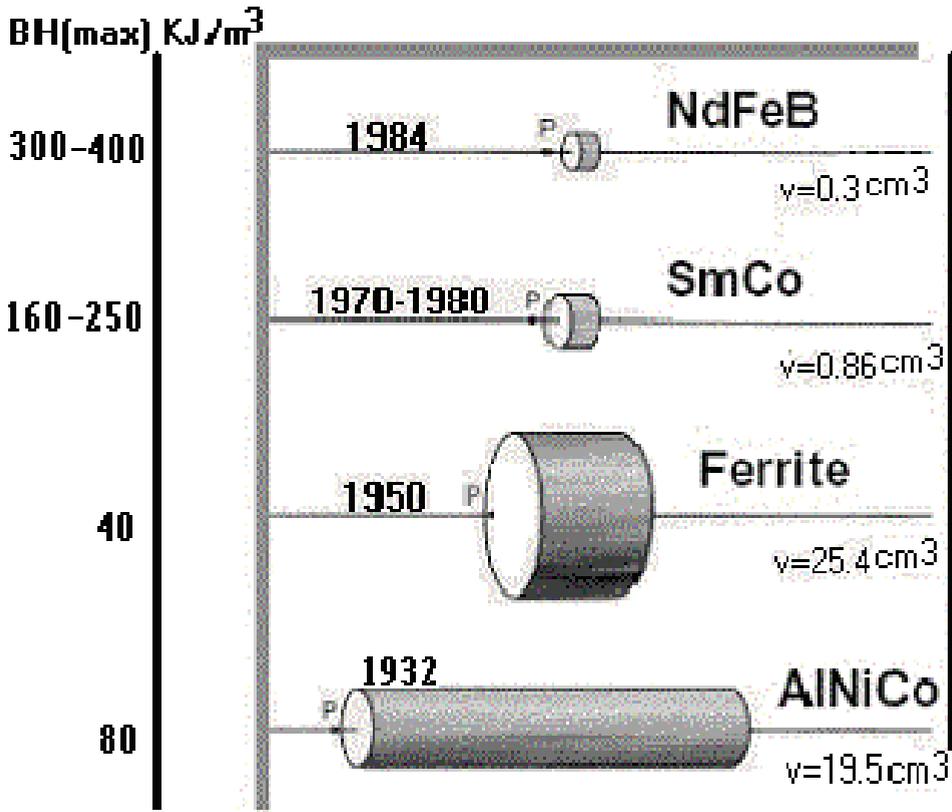
تعتبر سبائك نيوديميوم (- حديد - بورون Nd - Fe - B) من أهم السبائك المستخدمة في صناعة المغناط الدائمة (Permanent magnets) والتي استطاعت بفضل خواصها المغناطيسية الجيدة وحجمها الصغير وتكلفتها القليلة أن تحل محل معظم المغناط الدائمة الأخرى في كثير من الاستخدامات، وخاصة تلك التي تتعلق بمجال صناعة الأدوات الكهربائية والالكترونية، كالهواتف وأجهزة تسجيل الصوت والصورة وذاكرات الحاسوب ومحركات أقراصها وغيرها والشكل (1) يوضح استخدام مغناط Nd - Fe - B في محركات الأقراص الصلبة في أجهزة الكمبيوتر.



الشكل (1) مغناط Nd - Fe - B في محركات الأقراص في أجهزة الكمبيوتر
أكثر طرق التصنيع استخداما في إنتاج مغناط Nd - Fe - B الدائمة هما طريقتي:

ميتالورجيا المساحيق (Powder Metallurgy) او السنترتة (Sintering) وبرم المصهور (Melt Spinning) ولكل من هاتين الطريقتين عيوبها ومزاياها، فالشكل والحجم النهائي لحبيبات المغناطيس الناتج سوف يعتمد على طريقة وبارامترات التصنيع، فالسنترتة تعتمد على درجة الحرارة والزمن، أما طريقة برم المصهور فهي حساسة جدا لمعدل الإطفاء (التبريد) [1].

الخواص المغناطيسية الجيدة، والحجم الصغير والتكلفة القليلة، كانت أهم العوامل التي تحدد جودة المغناطيس الدائم والشكل (2) يوضح الاختلاف في الحجم والطاقة المغناطيسية المتحصل عليها من أنواع المغناط المختلفة في السنوات السابقة.



الشكل (2) يمثل الطاقة المغناطيسية المتحصل عليها من أنواع المغناط المختلفة في السنوات السابقة تتواجد مغناط Nd - Fe - B بتركيبات مختلفة اعتمادا على نسب مكوناتها في السبيكة الابتدائية، ومن أهم هذه التركيبات، التركيب ذو الصيغة $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ والمعروف تجاريا باسم نيوماكس (Neomax)، والتركيب النقي (Stoichiometric) والذي تكون له الصيغة

$Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$ ، ومهما كانت صيغ التركيب في مغناط $Nd - Fe - B$ فإنها تعتمد في خواصها المغناطيسية على الطور الأساسي فيها الطور الفرو مغناطيسي $Nd_2Fe_{14}B$ والتي تشكل حبيباته معظم البنية المجهرية لهذه المغناط [2.5 - 12].

أشابة سبائك $Nd - Fe - B$ بإضافة عناصر أشابة مختلفة كانت إحدى الطرق التي ساهمت في تحسين خواصها المغناطيسية، ومن بين عناصر الإشابة التي ساهمت في تحسين الخواص المغناطيسية لهذه السبائك عنصر الزركونيوم والتي لازال لم تعرف ما هي أفضل نسبة إضافة ذرية من هذا العنصر تتم أشابة تلك السبائك بها بعد [3.5.6.11]. من أهم العلامات التي تحدد جودة المغناطيس هي قيمة المجال القاهر (القهرية) الذي يخضع له المغناطيس اثناء اختباره لمعرفة مدى مقاومته لعكس المغنطة بعد التشبع، ولا تعتبر القهرية صفة ذاتية للمادة، وهذا يعني أن قيمتها لا تعتمد فقط على التركيب الكيميائي أو درجة الحرارة أو أحادية الاتجاه المغناطيسية، لكن تعتمد بقوة على معرفة البنية المجهرية للمادة.

الحصول على مادة مغناطيسية قاسية لها قهرية عالية يتم بمساعدة عدة آليات مختلفة مثل - الجسيمات أحادية الحجيرة (Single domain particles). وآلية مسمرة جدار الحجيرة (domain wall pinning mechanism) وأحادية الاتجاه المغناطيسية (Magnetic Anisotropy) والتي يمكن أن تأخذ عدة اشكال منها أحادية الاتجاه المغناطوبلورية - والتي تعتمد على التركيب البلوري ((crystal structure وأحادية اتجاه الشكل - وتعتمد على شكل الحبيبة (grain shape) .

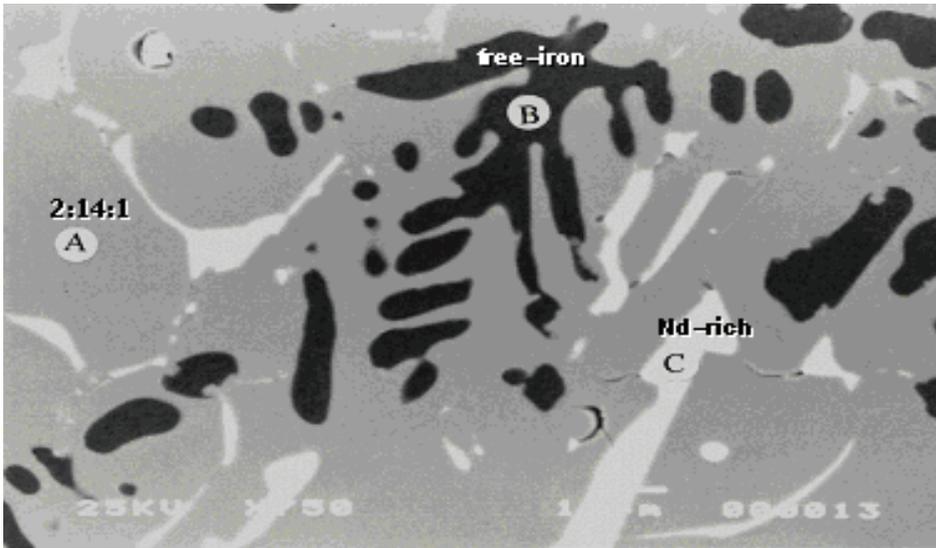
الدراسات السابقة بينت أن القهرية لمغناط $Nd - Fe - B$ تزداد بزيادة تركيز نسبة الزركونيوم في العينة [6,10] حيث وجد أن تعويض الحديد بالزركونيوم في سبيكة $Nd_8Fe_{87-x}B_5Zr_x$ حيث $(x=0 - 5)$ يؤدي إلى زيادة القهرية من 356KA/m لأجل $x=0$ إلى 625.2KA/m لأجل $x=5$ ، بينما تتخفض المغنطة المتبقية B_r بزيادة تركيز الزركونيوم، والطاقة المغناطيسية القصوى $(BH)_{max}$ تزداد في البداية ثم تتخفض بعد ذلك [10]. ويعتقد أن هذه الزيادة في قيمة القهرية ناتجة أيضا عن دور طور ZrB_2 في تعزيز إزالة الاقتران المغناطيسي مع طور $Nd - rich$ ، حيث يضعف تفاعل التبادل بين الحبيبات وبذلك تزداد القهرية بزيادة نسبة الزركونيوم [4 - 8.11].

كذلك وجد أن إضافة الزركونيوم لا تحفظ اتجاه الشكل البلوري فقط بل تصنع تغيرات في البنية المجهرية وذلك بتوفير نوع من التوجيه التلقائي لحبيبات الطور الأساسي، أي تحت الحبيبات على أن تتخذ اتجاه مفضل (preferred orientation) تتموضع فيه، وهو

الاتجاه الأكثر استقرارا لها، وهذا يوحي أن إضافة الزركونيوم توفر نوع من أحادية الاتجاه المغناطيسية (8) [magnetic anisotropy].

في دراسة عن الخواص المغناطيسية والبنية المجهرية لمغانط Nd - Fe - B باستخدام تحليل حيود اشعة X، وجد أن المجال القهري المصاحب لإضافة الزركونيوم يزداد بتخفيض نسبة النيوديميوم في السبيكة [10]. دراسة أخرى باستخدام مجهر المسح الالكتروني وتحليل حيود (أشعة X) وجد أن إضافة الزركونيوم تعطى معلومات مفيدة عن الطور الفرو مغناطيسي اللين Nd_2Fe_{17} الذي يظهر نتيجة لتأكسد هذه السبائك ويضر بالخواص المغناطيسية للسبيكة، وفي نفس الدراسة وجد أن الإضافة القليلة من الزركونيوم ليست فقط تحفظ اتجاه الشكل البلوري للحبيبات ولكنها أيضا تولد تغيرات في البنية المجهرية [7].

في دراسة عن البنية المجهرية للسبائك المصبوبة (cast) ذات التركيب النقي $Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$ كان من المتوقع أن تكون لهذه السبيكة مكونة من طور واحد فقط هو $Nd_2Fe_{14}B$ ، ولكن بنيتها المجهرية أظهرت عكس ذلك وبدت غير متجانسة التركيب مكونة من عدة أطوار بالإضافة إلي الطور الأساسي، حيث احتوت على طور Nd - rich وطور الحديد الحر ($\alpha - Fe$) الذي انتشر ضمن حبيبات الطور الأساسي على هيئة تفرعات شجرية وبكميات كبيرة كما في الشكل (3) [9].



الشكل (3) صورة باستخدام SEM توضح البنية المجهرية للسبيكة المصبوبة $Nd_{11.8}Fe_{82.3}B_{5.9}$ وتظهر الأطوار الثلاثة

[A - $Nd_2Fe_{14}B$. B - Free iron and C - Nd - rich] [9]

والسبيكة المصبوبة هي السبيكة التي لم يتم تصنيعها لتصبح مغناطيسا بعد ولم تخضع إلى أي عملية تلدين مغناطيسي (معالجة حرارية في وجود مجال مغناطيسي) التي لا غنى عنها في مراحل صناعة المغناطيس الدائم، حيث ينتج عنها أحادية اتجاه ذات محور أحادي بالنسبة لاتجاه المجال المغناطيسي والتي تعمل على تحسين الخواص المغناطيسية للسبيكة، حيث وجد أن التلدين لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة 650°C يحسن من الخواص المغناطيسية للمغناطيس [2].

الأجهزة المستخدمة في الدراسة العملية

تم استخدام مجهر المسح الإلكتروني والمجهر الضوئي وتحليل حيود أشعة X لكشف البنية المجهرية لعينتين من سبائك Nd - Fe - B المصبوبة والتي تحصلنا عليها جاهزة من جامعة برمنجهام ببريطانيا. والمضاف إليها عنصر الزركونيوم وبالنسب الذرية 2. I % :



أولاً- الدراسة العملية لتحليل حيود أشعة

تم استخدام أنبوب الأشعة من نوع (Cu tube) عند فرق جهد وتيار (30mA, 40 kV) يقوم بتشغيل جهاز الأشعة السينية حاسوب به ثلاثة برامج تستخدم في عملية التحليل واهمها برنامج (Phase Analytical System)، وبواسطة هذا البرنامج يتم التعرف على جميع الأطوار الموجودة في السبيكة.

ثانياً - الفحص باستخدام مجهر المسح الإلكتروني

تم فحص العينات بواسطة مجهر المسح الإلكتروني (SEM) عن طريق تقنية انبعاث الإلكترونات الثانوية (Secondary Electrons).

حيث تثبت العينات وتوضع داخل جهاز طلاء خاص (SEM Coating System) مفرغ من الهواء يعمل على طلاء سطح العينة بطبقة من مادة موصلة للتيار كالبلاتين، ثم توضع العينات داخل غرفة مزودة بكاميرا خاصة تمكننا من مشاهدة سطح العينة بأكمله على شاشة الفحص (شاشة الحاسوب) ونختار المنطقة التي نريد ويتم تكبيرها بقوة تكبير مناسبة حسب درجة الوضوح .

ثالثاً- الفحص باستخدام المجهر الضوئي

تم الفحص باستخدام المجهر الضوئي بعد إجراء سلسلة من العمليات على سطح العينة لتهيئتها للفحص المجهرية كالتنعيم (السنفرة) حيث استخدم ورق السنفرة ابتداء من الخشن الى الانعم ثم تأتي عملية الصقل التي تمت باستخدام مادة أكسيد الألومنيوم (الألومينا) والتي تلتها عملية الاظهار والتي استخدم فيها حمض البكريك بتركيز 2 % . حمض البكريك مضاف إليه 98 % كحول ايثيلي .

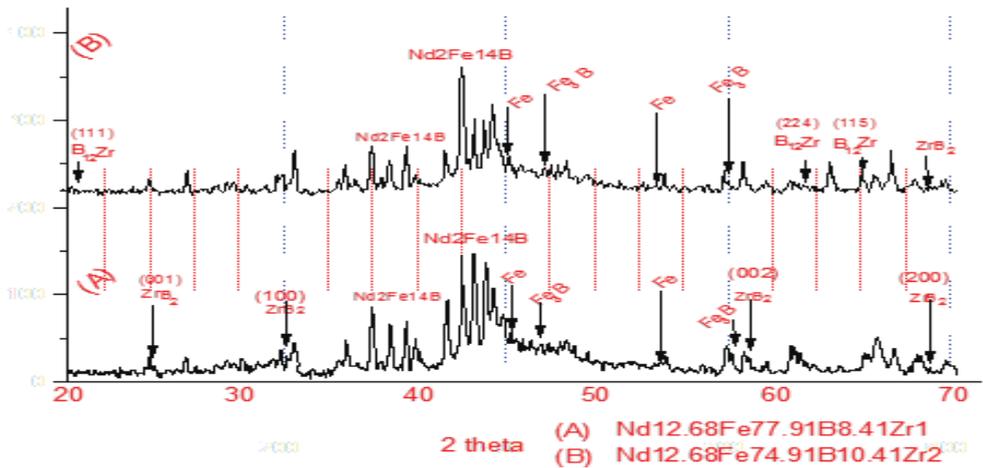
النتائج والمناقشة .

البحث عن طور ZrB_2 ضمن البنية المجهرية كان من أولويات هذا البحث، نظرا لدوره الفعال الذي يعتقد انه يلعبه في تحسين الخواص المغناطيسية لسبائك $Nd - Fe - B$ ، والمتمثل في مسمرة حبيبات طور $Nd_2Fe_{14}B$ ، بالإضافة إلى تأثير العزل المغناطيسي له، فهو يعمل على إزالة وإضعاف الاقتران المغناطيسي بين حبيبات الطور الأساسي، مما يؤدي إلى زيادة قهرية هذه المغناط .

على الرغم من أن بعض الدراسات السابقة [3، 11] أكدت أن هذا الطور لا يظهر بوضوح في السبائك المصبوبة إلا بعد التلدين عند درجة حرارة تصل إلى $1273k$. إلا انه في بحثنا هذا تم كشف هذا الطور بالتقنيات المستخدمة وظهر في مناطق $Nd - rich$ بين حبيبات الطور الأساسي، ويتخذ الشكل الابري ويكون له اللون الرصاصي الداكن (يبلغ طوله حوالي $2 - 5\mu m$).

تمثيل XRD في الشكل (4A) للسبيكة المصبوبة المحتوية على 1 % زركونيوم بين وجود طور $Nd_2Fe_{14}B$ وكميات ليست بكبيرة من طور الحديد الحر $\alpha - Fe$ ، بالإضافة إلى طور الزركونيوم بوريد ZrB_2 ، أيضا اظهر تمثيل XRD احتواء السبيكة على نسبة من الشوائب وبعض من أكاسيد النيوديميوم .

لم يختلف تمثيل XRD للسبيكة المحتوية على 2 % شكل (4B) من الزركونيوم كثيرا عن السبيكة الأولى، فبالإضافة إلى احتوائها على نفس الأطوار السابقة ظهرت زيادة بسيطة لطور ZrB_2 عن العينة السابقة . كذلك احتوت العينة على نسبة من الشوائب واكاسيد النيوديميوم مع ملاحظة انخفاض نسبة الحديد الحر في هذه السبيكة عن الأولى .



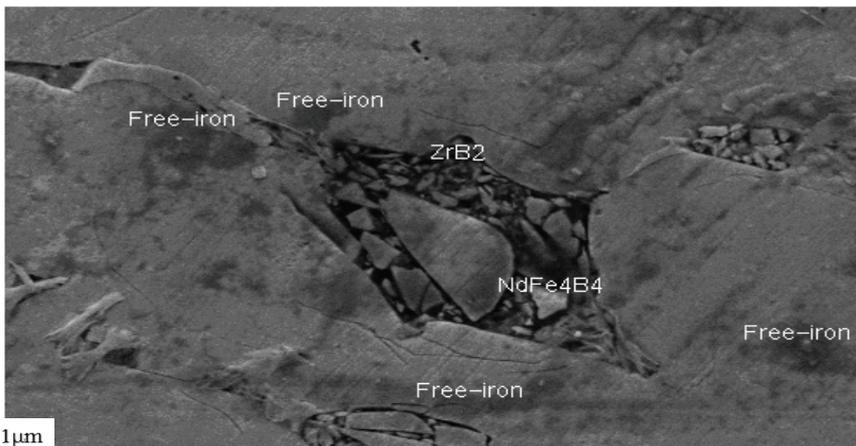
شكل (4) تمثيل XRD للسبئكتين

الشكل (5) يظهر شكل صفائح ZrB_2 الإبرية باستخدام SEM. حيث تحليل EDS الذي يظهر أعلى اليسار لا يعطي نتائج دقيقة لأجل التركيب الكيميائي لهذه النقطة فهو يستخدم لكشف العناصر الثقيلة فقط، أما العناصر الخفيفة كالبورون يتم كشفها فقط باستخدام تحليل (Wavelength dispersive x-ray) (WDX) والذي لم نستعمله، ومحاولتنا لاستخدام تحليل EDS هنا للتحقق فقط من وجود عنصر الزركونيوم في هذا الطور، حيث اظهر التحليل أن أعلى نسبة هي لعنصر الزركونيوم.



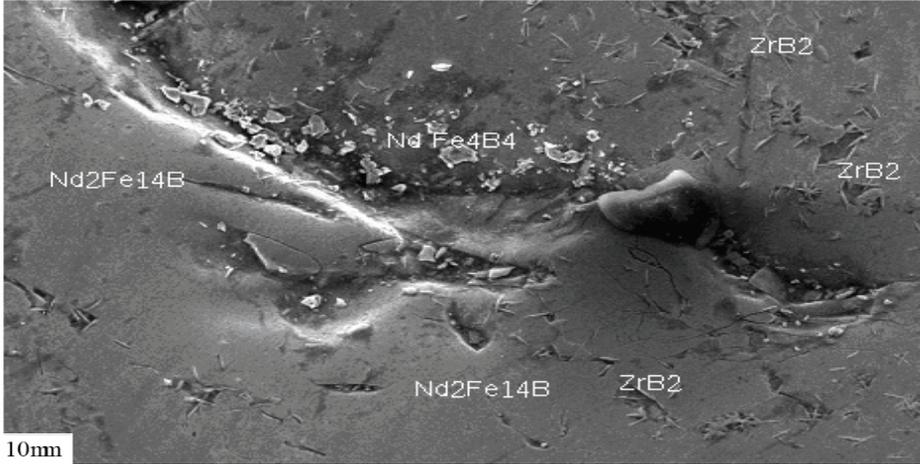
الشكل (5) صورة بواسطة الإلكترون الثانوي للسبيكة $Nd_{12.68}Fe_{77.91}B_{8.41}Zr_1$ تبين انتشار طور ZrB_2 الابري في السبيكة .

الشكل (6) يبين انتشار الحديد الحر داخل حبيبات الطور الأساسي. وكذلك طور ZrB_2 الذي يتواجد بين حبيبات الطور الأساسي.



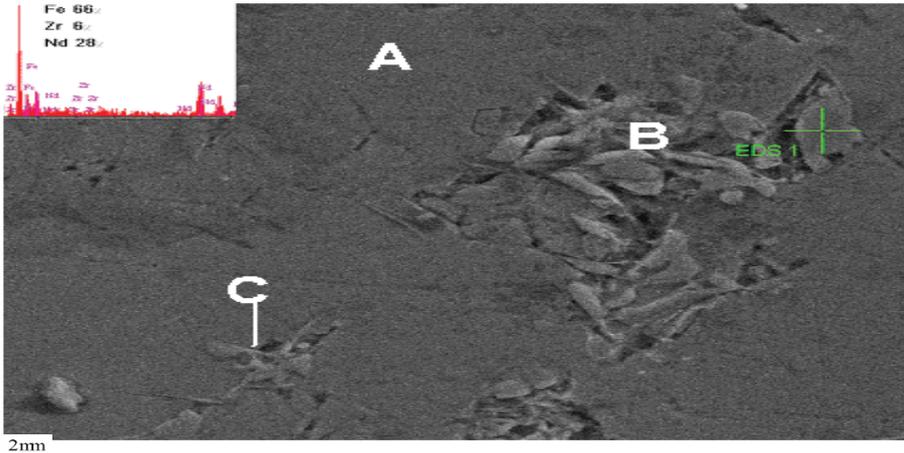
شكل (6) صورة بواسطة الإلكترون الثانوي للسبيكة $Nd_{12.68}Fe_{77.91}B_{8.41}Zr_1$

الشكل (7) يبين أيضا طور ZrB_2 منتشر في مناطق حدود الحبيبة والتي لا تظهر بوضوح نتيجة لعدم اجراء عملية تجانس لهذه السبيكة، حيث تتم عادة عملية التجانس لهذه السبائك في الفراغ عند $1000\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة تتراوح بين 40 الي 120 ساعة وتساعد كذلك عملية التجانس على تخفيض نسبة الحديد الحر المنتشر ضمن حبيبات الطور الاساسي والذي يضعف الخواص المغناطيسية فيما بعد [9].



شكل (7) صورة بواسطة الإلكترون الثانوي للسبيكة $Nd_{12.68}Fe_{77.91}B_{8.41}Zr_1$

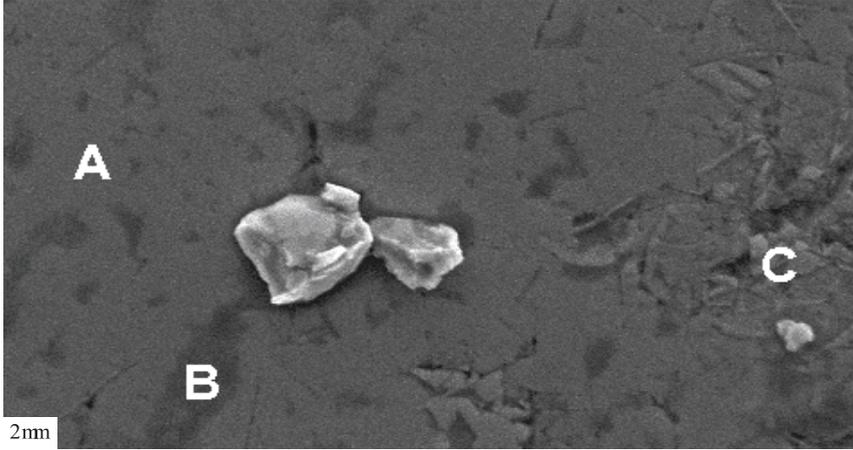
الشكل (8) صورة باستخدام مجهر المسح الالكتروني للعينة المحتوية 2 % من الزركونيوم ونلاحظ فيها تناقص الحديد ونقاء البنية المجهرية في هذه العينة عن العينة السابقة، حيث تحليل (EDS) لمكونات هذه النقطة بين وجود نسبة 6 % من الزركونيوم داخل الطور القاسي، ونعتقد أن هذه النسبة من الزركونيوم هي المسؤولة عن إخماد نمو الحديد الحر في السبيكة.



شكل (8) صورة بواسطة الإلكترون الثانوي للسبيكة $Nd_{12.68}Fe_{74.91}B_{10.41}Zr_2$

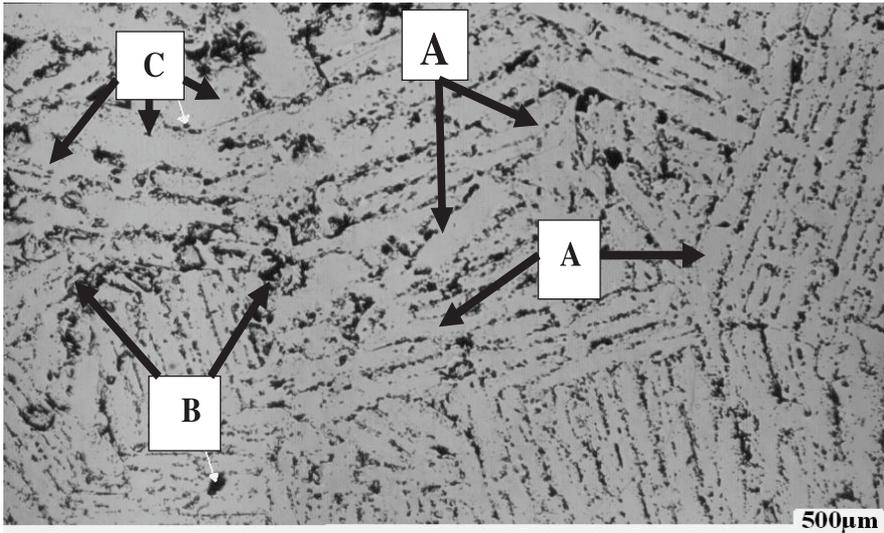
A - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B - Nd-rich and C - ZrB_2

الشكل (9) يكشف منطقة أخرى من البنية المجهرية ينتشر فيها الحديد الحر داخل حبيبات الطور الفرومغناطيسي بنسبة أقل من السبيكة المحتوية 1 % من الزركونيوم .



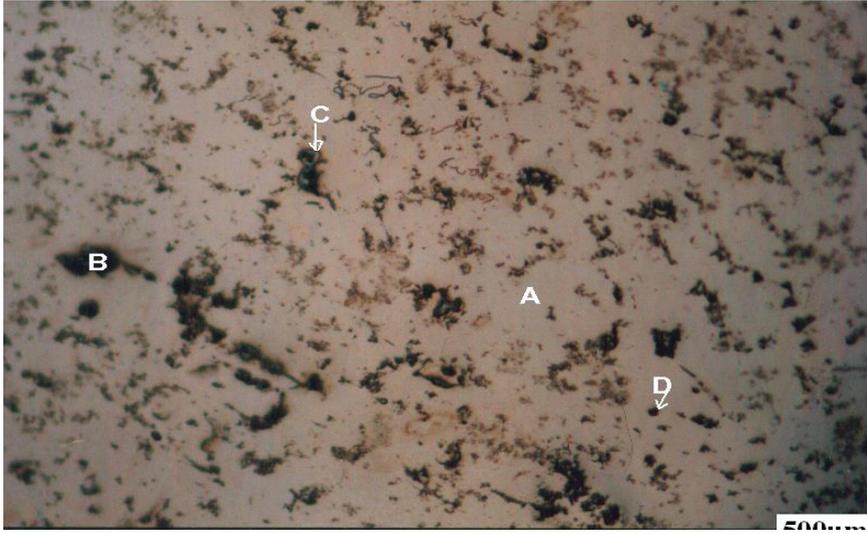
شكل (9) صورة بواسطة الإلكترون الثانوي للسبيكة $\text{Nd}_{1.2,68}\text{Fe}_{74,91}\text{B}_{10,41}\text{Zr}_2$

A - $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, B - Free iron and C - ZrB_2



الشكل (10) صورة باستخدام المجهر الضوئي توضح الاطوار الثلاثة ويتضح من الشكل أن حبيبات الطور A الفرومغناطيسي تترتب في اتجاه معين ويزداد هذا الترتيب وضوحا بعد المعالجة الحرارية للسبيكة، كذلك ظهور طور Nd - rich باللون الأسود بدلا

عن اللون الأبيض المميز له وهذا بسبب المبالغة في عملية الإظهار (Over etching) فإذا كان زمن الإظهار طويلا نسبيا تحدث عملية تأكسد لهذا الطور ويظهر باللون الأسود. الشكل التالي (11) يبين صورة للسبيكة $Nd_{1.2,68}Fe_{74,91}B_{10,41}Zr_2$ مأخوذة عن طريق المجهر الضوئي، ومن الواضح أن الحواف الحبيبية لا تظهر بوضوح وهذا قد يرجع لعدم اكتمال تجانس هذه السبيكة، وهذا يعني إن هذه السبيكة تحتاج لعملية تليدين تالية عند درجات حرارة مختلفة. ومن الملاحظ أيضا ظهور طور الزركونيوم بوريد هنا في مناطق $Nd - rich$ البينية



شكل (11) صورة باستخدام المجهر الضوئي للسبيكة $Nd_{1.2,68}Fe_{74,91}B_{10,41}Zr_2$

A - $Nd_2Fe_{14}B$, B - $Nd - rich$, C - ZrB_2 and D - Free iron

الاستنتاج

على الرغم من أن بعض الدراسات السابقة أكدت أن طور ZrB_2 لا يظهر بوضوح في السبائك المصبوبة إلا بعد التليدين عند درجة حرارة تصل إلى $1273k$ [11,3]. إلا أنه في دراستنا الحالية تم كشف هذا الطور بالتقنيات المستخدمة وظهر في مناطق $Nd - rich$ بين حبيبات الطور الأساسي، ويتخذ الشكل الإبري ويكون له اللون الرصاصي الداكن (يبلغ طوله حوالي $2 - 5\mu m$) وهذا جاء مطابق لبعض الدراسات السابقة [8,4]. الحواف الحبيبية غير الواضحة ترجع إما لوجود طور لا بلوري متموضع عند الحواف الحبيبية للطور الأساسي أو نتيجة لعدم اكتمال تبلور السبيكة ولذلك فهي تحتاج إلى إضافة عملية تليدين أخرى.

طور الزركونيوم بوريد ZrB_2 في السبيكة التي تحتوي 2 % من الزركونيوم يظهر بنسبة أكبر من السبيكة التي تحتوي 1 % زركونيوم، وذلك حسب ما أظهره تحليل XRD . وبناء على ذلك فإن الخواص المغناطيسية لسبائك Nd – Fe – B – Zr تكون أفضل مع نسبة 2 % من الزركونيوم بعد إجراء المعالجات الحرارية والهيدروجينية للسبيكة المصبوبة. تناقص الحديد الحر الذي يحسن الخواص المغناطيسية في سبائك Nd – Fe – B المضاف إليها عنصر الزركونيوم والذي أكدت الدراسات السابقة أن الزركونيوم المضاف يلعب دورا كبيرا في إزالة الحديد الحر [11,8,6] حيث نلاحظ أن السبيكة المحتوية على 2 % من الزركونيوم انخفضت فيها نسبة الحديد الحر عن العينة التي تحتوي على نسبة 1 % من الزركونيوم، وبالتالي فإن هذه السبيكة تحتاج لزمان أقل لإتمام عملية التجانس ولتغطي خواص مغناطيسية أفضل.

تأثير الحث الناتج عن إضافة الزركونيوم لهذه السبيكة والذي يظهر من خلال صور المجهر الضوئي يزداد وضوحا من خلال عمليات المعالجة الحرارية والهيدروجينية والتي سوف تتعرض لها هذه السبيكة لاحقا وبالتالي فإنه سوف تكون هناك أحادية اتجاه مغناطيسية قوية الأمر الذي يزيد من قهرية هذه المغناط بعد التصنيع وبالتالي نحصل على خواص مغناطيسية عالية [14]

المراجع

- [1] Hattori T, Fukamachi N, Goto R, Tezka N and Sugimoto S (2009). Microstructural evaluation of Nd – Fe – B Strip cast alloys. Materials Transactions, Vol . 50, pp.479 to 482.
- [2] Lina Z, Mingang Z, Meiqing Y (2007) effect of post annealing on of Nd – Fe – B – Fe \ Nd – Fe – B Thin films, Journal of rare earths ., Vol.25,p 113
- [3] Cannesan N., Brown D.N, Williams A.J., Harris I.R (2005).. Processing of HDDR Permanent magnet Powder School of etallurgy and Materials, University of Birmingham, internl report
- [4] Rango P.de ., Rivoirard S ., Traverse A ., Fruchart D ., Genin F.N (2003) Role of Zr and Ga additions on the hydrogen process of Nd – Fe – B magnets ., J. Alloys and Compounds . 356 – 357: 579 – 583
- [5]Zhongmin C.,Benjamin R. Smith and Bao – Min Ma,Mem, (2002) Effect of Zr Substitution for Rare Earth on the thermal stability of melt – Spun (Nd,Pr)

- Fe - B Powder and magnets IEEE Transactions on Magnetics, Vol,38, No.5. 2967 - 2978
- [6] Wu Y.Q, Ping D.H, Xiong X.Y and Hono (2002) magnetic properties and microstructures of $Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite microalloyed with Zr. J.Applied physics . Vol 91 No 10 . 8174:8176
- [7] Rango p.de, Genin F.N, Fruchart D, Traverse A, Rivoirard S, Popa I. (2001) Localisation of Zr in Nd - Fe - B Alloys . Journal of magnetism and magnetic materials p.1377 - 1378.
- [8] Matzinger M, Fidler J, Fujita A, Harris I.R. (1996) Microstructure of solid - HDDR Nd - Fe - B: Zr magnets ., J. magnetism and magnetic materials 157\158 : 54 - 65
- [9] Ahmed F.M., Edgley D.S ., Harris I.R .. (1995) Investigation of the homogenization behavior of Nd - Fe - Nb - B alloys J. Alloys and Compounds . 224: 135 - 139
- [10] Leonowicz M (1990) . magnetic properties and microstructure of $Nd_8Fe_{87-x}B_5Zr_x$ Magnets . J. Magn. Magn. Mater. Vol 83, p 211 - 213.
- [11] Allibert C.H., (1989) effect of Nb and Zr on the phases present in Nd - Fe - B alloys for permanent MAGNETS . J. The Less - Common Metals, 152: L1 - L4
- [12] Herbst J.F, Yelon W.B (1986) Preferential site occupation and magnetic structure of $Nd_2(Co_x Fe_{1-x})_{14}B$ Systems . J.Appl . phys . 60(12) :4224 - 4229
- [13] Sagawa M., Fujimura S., Yamamoto H., Matsuura Y., Hirosawa S. and Hiraga K., (1984) Anisotropy and Coercivity in RE - TM Alloys ., J. Appl. Physics ., 55: 2083
- [14] R.S.Sheridan, I.R.Harris, A.Walton, (2016) The development of microstructure during HDDR treatment of sintered nd - fe - b type magnets .journal of magnetism and magnetic materials, V401, p(455 - 462).