



Original Research Article - Extended Abstract

Microstructural and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ Magnetic Nanoparticles Prepared through the Reduction Diffusion Process

Ghader Ahmadpour¹, Farzad Nasirpour^{2*}, Mohammad Javad Eshraghi³, Alexey Ognev⁴, Alexander Samardak⁵

¹ Ph. D., Department of Materials Engineering, Shahand University of Technology, Tabriz, East Azarbaijan, Iran

² Professor, Department of Materials Engineering, Shahand University of Technology, Tabriz, East Azarbaijan, Iran

³ Associate Professor, Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

⁴ Professor, Laboratory of Thin Film Technologies, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

⁵ Professor, Institute of High Technologies and Advanced Materials, Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

*Corresponding Author's Email: f_nasirpour@yahoo.com (F. Nasirpour)

Paper History:

Received: 2022-09-05

Revised in revised form: 2022-10-22

Scientific Accepted: 2022-10-23

Keywords:

NdFeCoB Nanoparticles,
Reduction Diffusion,
Microstructural Properties,
Magnetic Properties

Abstract In the current research, $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ hard magnetic nanoparticles were synthesized through the reduction diffusion process. For this purpose, $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide powders for $x = 0.05$, $x = 0.3$, and $x = 0.5$ were heat-treated once in hydrogen atmosphere (H_2) and once in the reduction diffusion process using calcium hydride (CaH_2). The phase analysis and chemical composition of the resulting Nd-Fe-Co-B powders were identified by X-ray diffraction and X-ray energy dispersive spectroscopy. The morphology and magnetic properties of the synthesized powders were investigated using a field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope, and vibrating sample magnetometer. The results demonstrated that oxide powders reduced with hydrogen gas were characterized by a soft magnetic character due to the formation of the bcc-FeCo magnetic phase. However, oxide powders reduced via reduction diffusion exhibited hard magnetic characteristics due to the direct diffusion of NdH_2 , Fe, Co, and B phases as well as the production of $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ hard magnetic phase. The $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ particles were rinsed with water and dilute acetic acid to eliminate the byproducts (CaO) formed during the reduction diffusion process. Followed by washing, coercivity dropped due to the formation of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ soft magnetic phase; however, saturation magnetization rose due to the elimination of the non-magnetic CaO phase from the final production.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242>

URL: https://www.jamt.ir/article_159380.html

1. INTRODUCTION

Among the magnetic materials, ferromagnetic Nd-Fe-B has received a great deal of attention as a potential candidate for high performance permanent magnets owing to its high saturation magnetization ($M_s = 16 \text{ kG}$) and near-ideal maximum energy product value $((\text{BH})_{\text{max}} = 14 \text{ MGOe})$ [1]. However, use of Nd-Fe-B magnets in high temperature applications is limited due to their low temperature (T_c) (310°C) [2]. Until now, large-scale physical techniques such as mechanical alloying and melt spinning processes have been widely used to synthesize Nd-Fe-B permanent magnets. However, the cost of producing Nd-Fe-B magnets using metallurgical methods is extremely expensive due to the use of high-purity raw materials and high energy consumption. In addition, the final products of these common fabrication processes are of limited utility due to their constrained grain size, uncontrolled morphology, and broad particle size distribution [3]. To overcome the disadvantages of powder metallurgy methods, implementation of the chemical methods for the synthesis of nanoparticles of Nd-Fe-B permanent magnets can be a good solution. Due to the large negative reduction potential of neodymium (Nd), it is difficult to simultaneously reduce Nd^{3+} (-2.43 eV) and

transition metals Fe^{3+} (-0.44 eV). As a result, one method to consider applying is reduction diffusion (RD) [4]. In the reduction diffusion method, Nd-Fe-B oxide particles are first chemically synthesized and then, the magnetic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase is formed by mixing the oxide powders with the reducing agents calcium hydride (CaH_2) or calcium (Ca) and performing the reduction process at high temperature in a controlled atmosphere. Considering that the T_c temperature of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ can increase by substituting cobalt with iron, this study aims to investigate the impact of this substitution on the microstructure and magnetic characteristics of the $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles synthesized through the reduction diffusion process.

2. MATERIALS AND METHODS

In the present research, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and boric acid were utilized as the sources of Nd, Fe, Co, and B, respectively, for the synthesis of $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles. Further, citric acid and ethylene glycol were used as the crosslinking agents and solvents. The Nd-Fe-Co-B oxide powders were prepared by the modified Pechini type sol-gel method. Further details of the synthesis of Nd-Fe-Co-B oxide powders were fully explained in our previous work [5].

Please cite this article as: Ahmadpour, Gh., Nasirpour, F., Eshraghi, M. J., Ognev, A., Samardak, A., "Microstructural and magnetic properties of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ magnetic nanoparticles prepared through the reduction diffusion process", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 1, (2023), 29-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242>).



In this study, $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles were synthesized by mixing Nd–Fe–Co–B oxide powder with 1:1 wt % of the reducing agent CaH_2 (95 %, Sigma Aldrich) and annealing at 800 °C for two hours in vacuum at the increasing rate of 10 °C/min. Then, the resulting magnetic product was washed several times with water and acetic acid was diluted in order to remove the by products (CaO).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide samples for $x = 0.05$, $x = 0.3$, and $x = 0.5$ as well as the oxide sample with 0.3 mol cobalt reduced by the RD process are shown in Figure 1 (a) and (b), respectively. It is acknowledged that the oxide samples contain the phases of Fe_2O_3 , NdFeO_3 , NdBO_3 , and Co_3O_4 which will be transformed into the $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ hard magnetic phase followed by reduction diffusion. As depicted in

the XRD pattern in Figure 1 (b), in addition to the main magnetic phase $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$, some byproducts such as CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were formed that must be removed from the final product through the washing process. The application of washing process has a significant impact on the magnetic properties of the powders obtained from the reduction diffusion procedure. Figure 2 (a) and (b) show the magnetic characteristics of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles for $x = 0.3$ before and after washing, as confirmed by the VSM analysis. It is clear that after washing, the coercivity (H_c) of the synthesized nanoparticles dramatically decreases while the saturation magnetization (M_s) significantly increases. The decrease in the value of H_c after washing is attributed to the formation of the soft magnetic phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ while the increase in the value of M_s is caused by the removal of non-magnetic phases CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6].

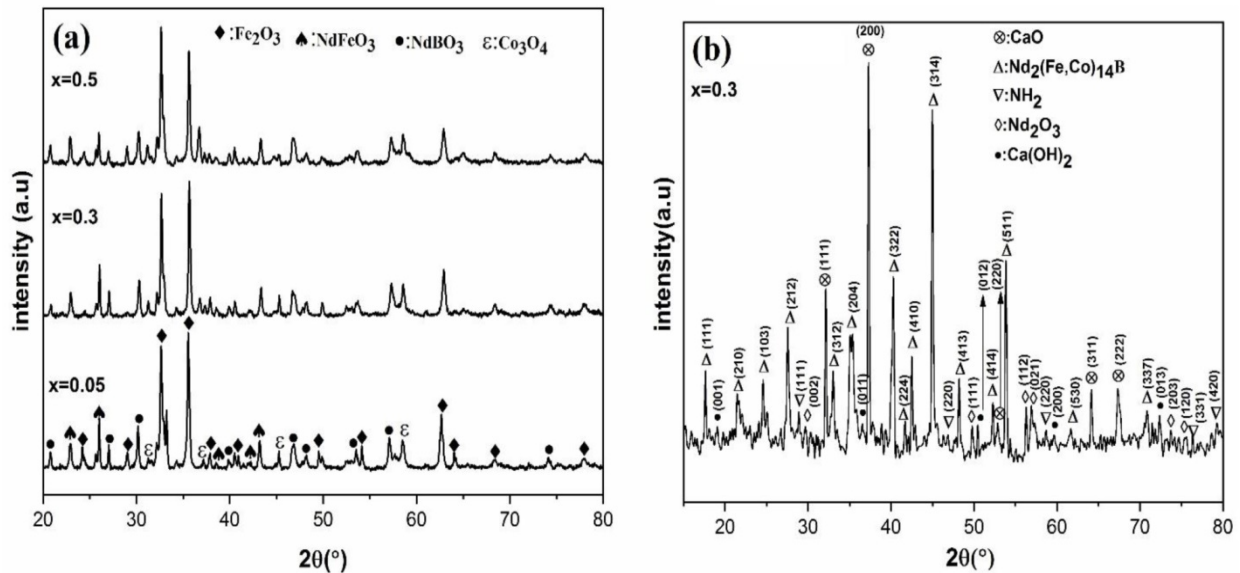


Figure 1. XRD patterns of (a) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide samples for $x = 0.05$, $x = 0.3$, and $x = 0.5$ and (b) $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ oxide sample for $x = 0.3$ reduced by the RD process

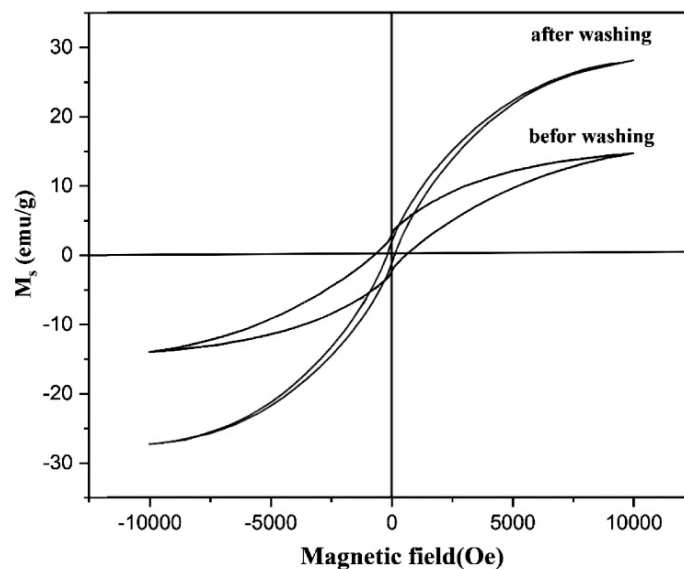


Figure 2. VSM curves of $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ nanoparticles for $x = 0.3$ before and after washing

4. CONCLUSION

In the current research, $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ nanoparticles were prepared by Reduction Diffusion (RD) from Nd-Fe-Co-B oxide powders synthesized using the Pechini sol-gel method. The final product was washed with a mixture of water and dilute acetic acid to remove the CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byproducts. After the washing process, the values of coercivity (H_c) and saturation magnetization (M_s) decreased and increased, respectively.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Tabriz, Sahand University of Technology, Karaj, Materials and Energy Research Center Laboratory, and Far Eastern Federal University of Russia for providing the necessary facilities to carry out this project.

REFERENCES

- Kim, C., Kim, Y. H., Pal, U., Kang, Y. S., "Facile synthesis and magnetic phase transformation of Nd-Fe-B nanoclusters by oxygen bridging", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, No. 2, (2013), 275-281. <https://doi.org/10.1039/C2TC00083K>
- Zhong, Y., Chaudhary, V., Tan, X., Parmar, H., Ramanujan, R. V., "Mechanochemical synthesis of high coercivity $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ magnetic particles", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 47, (2017), 18651-18660. <https://doi.org/10.1039/C7NR04703G>
- Km, C. W., Km, Y. H., Cha, H. G., Kang, Y. S., "Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process", *Physica Scripta*, Vol. T129, (2007), 321-325. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/071>
- Ma, H. X., Kim, C. W., Kim, D. S., Jeong, J. H., Kim, I. H., Kang, Y. S., "Preparation of Nd-Fe-B by nitrate-citrate auto-combustion followed by the reduction-diffusion process", *Nanoscale*, Vol. 7, No. 17, (2015), 8016-8022. <https://doi.org/10.1039/C5NR01195G>
- Ahmadpour, Gh., Samardak, A. Y., Korochentsev, V. V., Osmushko, I. S., Samardak, V. Y., Komissarov, A. A., Shtarev, D. S., Samardak, A. S., Ognev, A. V., Nasirpour, F., "Microstructure, composition and magnetic properties of Nd chemical method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 11, (2021), 3964-3979. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.08.040>
- Ngo, H. M., Lee, G., Haider, S. K., Pal, U., Hawari, T., Kim, K. M., Kim, J., Kwon, H. W., Kang, Y. S., "Chemical synthesis of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe-Co}$ nanocomposite with high magnetic energy product", *RSC Advances*, Vol. 11, No. 51, (2021), 32376-32382. <https://doi.org/10.1039/D1RA03760A>



مقاله کامل پژوهشی

خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ آماده‌شده به روش فرایند احیای نفوذی

قادر احمدپور^۱، فرزاد نصیرپوری^{۲*}، محمد جواد اشراقی^۳، آلکسی آگنو^۴، الکساندر سامارداک^۵

^۱دکتری، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۲استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

^۳دانشیار، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۴استاد، آزمایشگاه فناوری‌های لایه نازک، دانشگاه فدرال شرق دور، ولادی وستوک، روسیه

^۵استاد، موسسه فناوری‌های عالی و مواد پیشرفته، دانشگاه فدرال شرق دور، ولادی وستوک، روسیه

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۶/۱۴

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۷/۳۰

پذیرش علمی: ۱۴۰۱/۰۸/۰۱

کلیدواژه‌ها:

نانوذرات NdFeCoB.

احیای نفوذی،

خواص ریزساختاری،

خواص مغناطیسی

چکیده در تحقیق حاضر، نانوذرات مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ به طریق فرایند احیای نفوذی سنتز شدند. برای این منظور، پودرهای اکسیدی $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}$ به‌ازای مقادیر $x = 0/5$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/05$ یک‌بار در اتمسفر هیدروژن (H_2) و بار دیگر به‌وسیله فرایند احیای نفوذی، با استفاده از هیدرید کلسیم (CaH_2)، عملیات حرارتی شدند. آنالیز فازی و ترکیب شیمیایی پودرهای Nd-Fe-Co-B حاصل با استفاده از پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس انجام شد. ریخت‌شناسی و خواص مغناطیسی پودرهای سنتز شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و دستگاه مغناطش‌سنج نمونه نوسانی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که پودرهای اکسیدی احیاشده با گاز هیدروژن، به‌علت تشکیل فاز مغناطیسی bcc-FeCo، بوسیله ماهیت مغناطیسی نرم مشخص شدند. اما پودرهای اکسیدی احیاشده با فرایند احیای نفوذی، به‌علت نفوذ مستقیم فازهای NdH_2 ، Fe، Co و B و همچنین تولید فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ ، خواص مغناطیسی سخت از خود نشان دادند. ذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ با آب و اسید استیک رقیق شست‌وشو داده شدند تا محصولات جانبی (CaO) تولید شده در طول فرایند احیای نفوذی از بین بروند. بدنبال شستشو، نیروی وادارندگی به‌علت تشکیل فاز مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ کاهش یافت؛ اما مغناطش اشباع به‌علت حذف فاز غیرمغناطیسی CaO از محصول نهایی افزایش یافت.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.360350.1242> URL: https://www.jamt.ir/article_159380.html

۱- مقدمه

Nd-Fe-B از آهن‌رباهای SmCo ارزان‌تر و فراوان‌تر است [۳].

آلیاژهای Nd-Fe-B، به‌دلیل داشتن مغناطش اشباع^۱ بالا (۱۶ kG) و بیشینه انرژی تولید بالا^۲ (۱۴ MGOe)، در بین تمام آهن‌رباها، انتخابی مناسب برای ساخت آهن‌رباهای دائمی با کارایی خوب به شمار می‌روند [۴]. به همین دلیل، این آهن‌رباها در کاربردهای

آهن‌رباهای دائمی نوع Nd-Fe-B در سال ۱۹۸۴ هم‌زمان توسط شرکت جنرال موتور [۱] و شرکتی ژاپنی [۲] کشف شدند. این آهن‌رباها را می‌توان نسل سوم مواد مغناطیسی سخت در نظر گرفت. مواد اولیه استفاده شده در آهن‌رباهای دائم

^۱ Saturation Magnetization

^۲ Maximum Product Energy

*عهده دار مکاتبات: فرزاد نصیرپوری

نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد، تلفن: ۳۳۴۵۹۴۵۰-۰۴۱، دورنگار: -

پیام‌نگار: f_nasirpour@yahoo.com

تغییر اندازه پیش‌ماده اکسیدی تغییر داد، ساختار نانوبلوری موردنظر به‌شدت تحت تأثیر اندازه ذرات مواد پیش‌ماده قرار دارد. بنابراین، با کنترل ریزساختار و خواص مغناطیسی پیش‌ماده‌های اکسیدی، با استفاده از روش آماده‌سازی شیمیایی و سپس روش RD، می‌توان فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ با خواص موردنظر را به دست آورد. در حال حاضر، روش احیای نفوذی از روش‌های دیگر کم‌هزینه‌تر است و حجم تولید مناسب‌تری دارد [۱۱]. با توجه به این‌که جانمایی کبالت به‌جای آهن در $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ می‌تواند باعث بهبود دمای T_c شود، در تحقیق حاضر، تأثیر جانمایی کبالت به‌جای آهن روی خواص ریزساختاری و مغناطیسی نانوذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ تولیدشده به روش احیای نفوذی بررسی می‌شود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و دستگاه‌ها

در این تحقیق، کلرید نئودیمیم شش‌آبه ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن شش‌آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید کبالت شش‌آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، اسید سیتریک تک‌آبه ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)، اسید بوریک (H_3BO_3)، هیدرید کلسیم (CaH_2)، اسید استیک (CH_3COOH)، آب یون‌زدایی‌شده (H_2O) و گاز هیدروژن با خلوص بالای ۹۹ درصد با نشان تجاری مرک و آلدریچ به‌عنوان مواد اولیه استفاده شدند. آزمون‌های پراش‌سنگ پرتو ایکس (XRD) (مدل Bruker D8ADVANCE powder diffractometer)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (SEM 950, Carl Zeiss) مجهز به طیف‌سنگ پراش انرژی ایکس^۳ (EDAX)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (مدل Hitachi H-7000)، دستگاه مغناطش‌سنگ نمونه نوسانی (VSM) (مدل Lakeshore 7400) برای تعیین مشخصات فازی، ریزساختاری و مغناطیسی پودرهای سنتز شده به کار رفتند.

۲-۲- سنتز نمونه‌های مغناطیسی Nd-Fe-Co-B

تبدیل انرژی (موتورها، بلندگوها و ژنراتورهای الکتریکی)، لوازم خانگی، صنایع حمل‌ونقل، تجهیزات پزشکی، فناوری‌های دوست‌دار محیط‌زیست مثل توربین‌های بادی و ماشین‌های هیبریدی کاربرد گسترده‌ای دارند [۵]. اما استفاده از آهن‌رباهای Nd-Fe-B در کاربردهای دما بالا، به‌علت دمای کوری^۱ (T_c) پایین آن‌ها (۳۱۰ درجه سلسیوس)، با محدودیت روبه‌رو است [۶]. امروزه آلیاژهای Nd-Fe-B عمدتاً با روش‌های متالورژیکی مانند متالورژی پودر (آلیاژسازی مکانیکی) [۷] و روش‌های سریع سردکردن (ذوب ریزی چرخشی) [۸] تولید می‌شوند. از ویژگی‌های مشترک روش‌های متالورژی پودر این است که فلزات با خلوص بالا به‌عنوان مواد اولیه استفاده می‌شوند. همچنین، در این روش‌ها، به‌علت فرایند تولید چندمرحله‌ای، به صرف انرژی و زمان زیاد نیاز است که باعث افزایش هزینه‌های تولید می‌شود [۹]. استفاده از روش‌های شیمیایی برای سنتز نانوذرات آهن‌رباهای دائم می‌تواند راهکار مناسبی برای غلبه بر معایب روش‌های متالورژی پودر باشد، زیرا روش‌های شیمیایی عموماً فرایندهایی پایین به بالا و دارای انعطاف‌پذیری مطلوبی هستند. محصولی که به این روش‌ها به دست می‌آید ساختار و ترکیب شیمیایی همگن و یکنواختی خواهد داشت. همچنین، عناصر آلیاژی را به‌راحتی می‌توان وارد ترکیب شیمیایی این آهن‌رباها کرد. در روش‌های شیمیایی، مواد اولیه معمولاً نمک‌های فلزی ارزان‌قیمت یا اکسیدهای فلزی هستند. اما تفاوت زیاد پتانسیل احیا-اکسیداسیون بین فلز واسطه آهن ($E^0 = -0.44$) و فلز نادر خاکی نئودیمیم ($E^0 = -2.43$)، احیای هم‌زمان این فلزات را در روش‌های سنتز شیمیایی به مشکلی بزرگ تبدیل کرده است [۱۰]. پیشرفت در سنتز شیمیایی Nd-Fe-B با معرفی روش احیای نفوذی^۲ (RD) همراه است. در روش احیای نفوذی، نخست ذرات اکسیدی Nd-Fe-B به روش شیمیایی سنتز و سپس، با مخلوط‌کردن پودرهای اکسیدی با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH_2) یا کلسیم (Ca)، فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ تولید می‌شود. در روش احیای نفوذی، کلسیم نسبت به نئودیمیم به واکنش با اکسیژن (Ca ، -2.87 eV) میل بیشتری دارد و بنابراین می‌توان از آن برای احیای عناصر نادر خاکی استفاده کرد. از آنجایی‌که اندازه ذرات Nd-Fe-B را می‌توان با

³ Energy Dispersive X-Ray

¹ Curie Temperature

² Diffusion Reduction (RD)

۲-۱-۲- ستنز پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به روش سل-ژل پچینی

به‌منظور ستنز پودرهای مغناطیسی Nd-Fe-Co-B ابتدا پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/5$ ، با استفاده از روش سل-ژل پچینی آماده شدند. برای این کار، ابتدا مقادیر استوکیومتری از $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و H_3BO_3 در آب یون‌زدایی‌شده حل شدند. سپس، محلولی از ترکیب اسید سیتریک و اتیلن گلیکول با نسبت برابر تهیه شد. نسبت محلول اسید سیتریک/اتیلن گلیکول به محلول نمک‌های کلریدی دو به یک انتخاب شد. دو محلول آماده شده با یکدیگر مخلوط شدند و به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵ درجه سلسیوس قرار گرفتند تا یک رزین مرطوب سیاه‌رنگ به دست آید. رزین مرطوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا به یک ژل خشک اسفنجی تبدیل شود. ژل خشک خرد شد و در کوره تیوبی در اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد تا به پودرهای اکسیدی Nd-Fe-Co-B تبدیل شود. نمونه‌های اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ ستنز شده به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ ، S-O_1 ، S-O_2 و S-O_3 نام‌گذاری شدند. جزئیات فرایند ستنز پودرهای اکسیدی در کار قبلی ما به‌طور کامل توضیح داده شده است [۱۲].

۲-۲-۲- احیای پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ در اتمسفر هیدروژن (H_2)

هدف از احیای پودرهای اکسیدی، در اتمسفر H_2 ، بررسی امکان تشکیل فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ است. برای این منظور، پودرهای اکسیدی $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{B}$ به‌دست آمده از روش سل-ژل پچینی تحت فرایند احیا با گاز هیدروژن قرار گرفتند. در این فرایند، پودرها با ترکیب $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ و $x = 0/5$ در اتمسفر H_2 به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نرخ گرمایش 10°C/min و فشار گاز هیدروژن ۷ mTorr بود. نمونه‌های اکسیدی احیا شده در اتمسفر (H_2) به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ ، S-H_1 ، S-H_2 و S-H_3 نام‌گذاری شدند.

۲-۲-۳- ستنز فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ به روش احیای نفوذی (RD)

به‌منظور ستنز نانوذرات $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ ، پودرهای اکسیدی (نمونه‌های S-O) با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH_2)، در نسبت وزنی برابر، مخلوط و در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس در کوره با خلأ 10^{-4} Torr به مدت ۲ ساعت با نرخ گرمایش 10°C/min تحت عملیات احیای نفوذی قرار گرفتند. سپس، محصول مغناطیسی حاصل چندین مرتبه با آب و اسید استیک رقیق، به‌منظور حذف محصولات جانبی (CaO)، شست‌وشو داده شد. نمونه‌های تولید شده با فرایند احیای نفوذی به‌ازای مقادیر $x = 0/05$ ، $x = 0/3$ ، $x = 0/5$ به ترتیب به صورت S-D_1 ، S-D_2 و S-D_3 نام‌گذاری شدند.

۳- نتایج و بحث

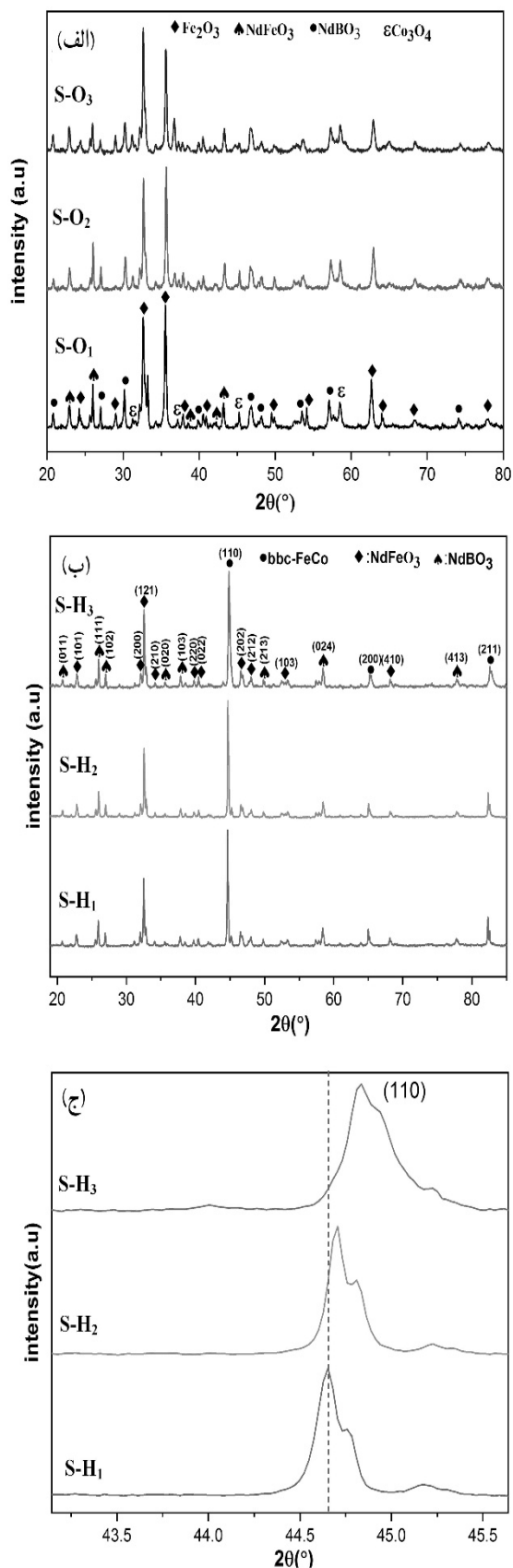
۳-۱- مشخصه‌یابی پودرهای اکسیدی و پودرهای اکسیدی احیا شده در اتمسفر هیدروژن (H_2)

شکل ۱ (الف) الگوهای XRD نمونه‌های S-O را نشان می‌دهد. نمونه‌های اکسیدی از فازهای Fe_2O_3 ، NdFeO_3 ، NdBO_3 و Co_3O_4 تشکیل شده‌اند. همچنین، شکل ۱ (ب) الگوهای XRD نمونه‌های S-H را نشان می‌دهد. الگوی XRD این نمونه‌ها، در مقایسه با نمونه‌های S-O ، علاوه بر فازهای NdFeO_3 و NdBO_3 ، شامل bcc-FeCo (ICCD #04-003-) نیز است. bcc-FeCo بر اثر احیای فازهای Fe_2O_3 و Co_3O_4 در اتمسفر H_2 تشکیل شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از الگوی XRD نمونه‌های احیا شده با گاز هیدروژن نشان می‌دهد که اتمسفر هیدروژن قدرت کافی برای احیای کامل پودرهای اکسیدی و تشکیل فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}$ را ندارد. با افزایش غلظت Co ، تغییری در موقعیت پیک (110) FeCo در الگوهای XRD نمونه‌های S-H مشاهده می‌شود (شکل ۱ (ج)). این پدیده می‌تواند به تفاوت شعاع اتمی بین Fe و Co نسبت داده شود ($r_{\text{Co}} = 1/25 \text{ \AA}$ و $r_{\text{Fe}} = 1/26 \text{ \AA}$) [۱۳].

به‌طور کلی، در سیستم آلیاژی Fe-Co ، وقتی اتم‌های آهن با اتم‌های Co جانشانی می‌شوند، کاهشی در پارامتر شبکه رخ می‌دهد که این پدیده باعث انتقال پیک‌های XRD به زوایای بزرگ‌تر می‌شود [۱۴].

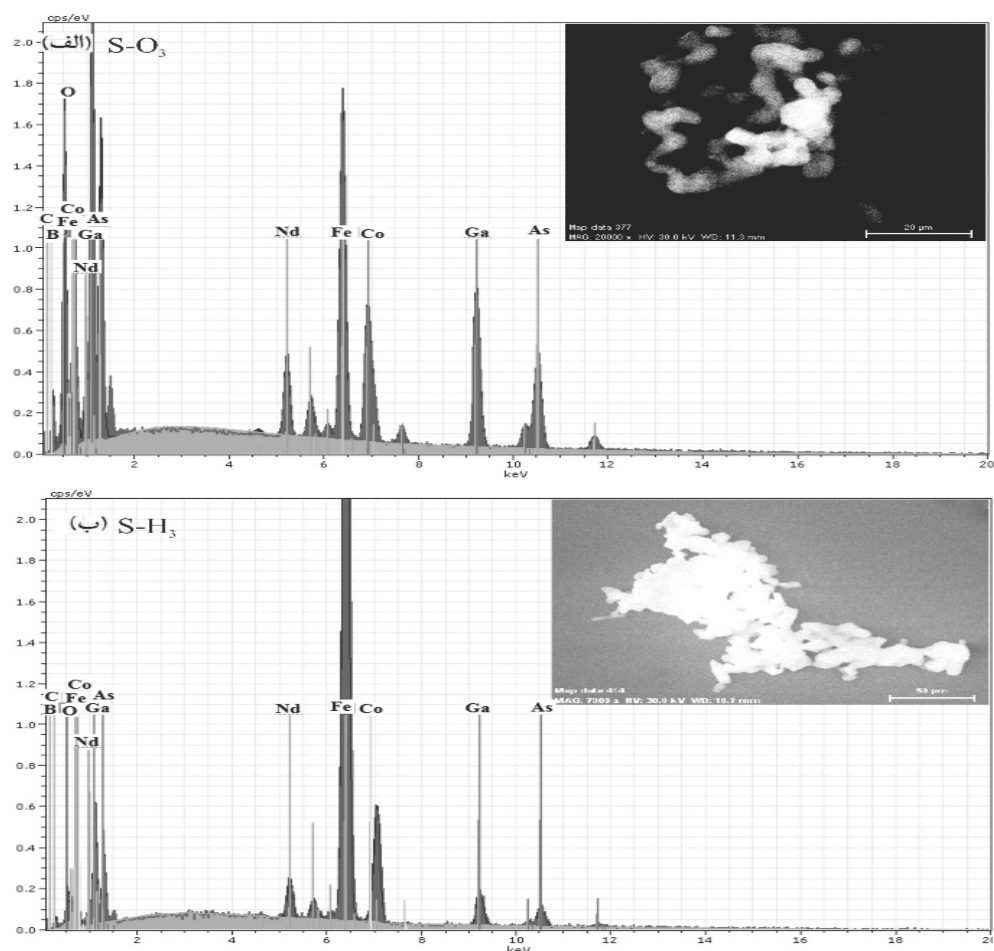
برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌های $S-O_3$ و $S-H_3$ از آزمون طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. طیف‌های مجموع EDS نمونه‌های $S-O_3$ و $S-H_3$ و همچنین ناحیه مربوطه در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. از طیف‌های آشکار شده مشخص است که ترکیب شیمیایی هر دو نمونه از عناصر Fe، Co، Nd و O تشکیل شده‌اند. همچنین، پیکی بسیار ضعیف مربوط به عنصر B نیز در نمودار EDS مشاهده می‌شود که پایین بودن شدت آن مربوط به حساسیت پایین آنالیز EDS در آشکارسازی عناصر سبک است [۱۵]. همچنین، پیک‌های As و Ga به زیرلایه نیم‌رسانای AsGa مربوط هستند و پیک C (کربن) نیز به محصولات جانبی حاصل از فرایند سوختن مواد آلی موجود در پیش‌ماده‌ها مربوط است. با مقایسه طیف‌های EDS دو نمونه $S-O_3$ و $S-H_3$ ، به‌وضوح مشاهده می‌شود که مقدار اکسیژن موجود در ترکیب نمونه $S-H_3$ در مقایسه با نمونه $S-O_3$ کاهش چشمگیری یافته است، که این امر به دلیل کاهش مقدار فازهای اکسیدی پودرها بر اثر احیا با گاز هیدروژن رخ می‌دهد.

شکل ۳ (الف) و (ب) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های $S-O_2$ و $S-H_2$ را نشان می‌دهد. تصویر FESEM، مربوط به نمونه $S-O_2$ (شکل ۳ الف))، نشان می‌دهد که ذرات، بر اثر فرایند تف‌جوشی، در هم ادغام شده و تشکیل ذرات کشیده^۱ را داده‌اند [۱۶]. البته، وجود خاصیت مغناطیسی بین ذرات نیز باعث ایجاد برهم‌کنش بین ذرات منفرد می‌شود و تشکیل ذرات کشیده را تشدید می‌کند [۱۷]. از طرفی، شکل ظاهری ذرات $S-H_2$ (شکل ۳ ب)) رشد غیرعادی دارد که دلیل آن می‌تواند بالابودن زمان تف‌جوشی باشد. تصویر TEM تهیه شده از نمونه $S-H_2$ نشان می‌دهد که پودرها از ذرات درشت و ساختار کاملاً کلوخه‌ای شکل تشکیل شده‌اند (شکل ۳ ج)). از ناحیه‌ای که روی تصویر TEM با دایره مشخص شده است، تصویر HRTEM تهیه شد (شکل ۳ د)). فاصله صفحات بلوری اندازه‌گیری شده از روی تصویر HRTEM به‌خوبی با فاصله صفحه بلوری فاز bcc-FeCo تطابق دارد. فاز bcc-FeCo در اثر احیای پودرهای اکسیدی در اتمسفر H_2 تشکیل شده است.

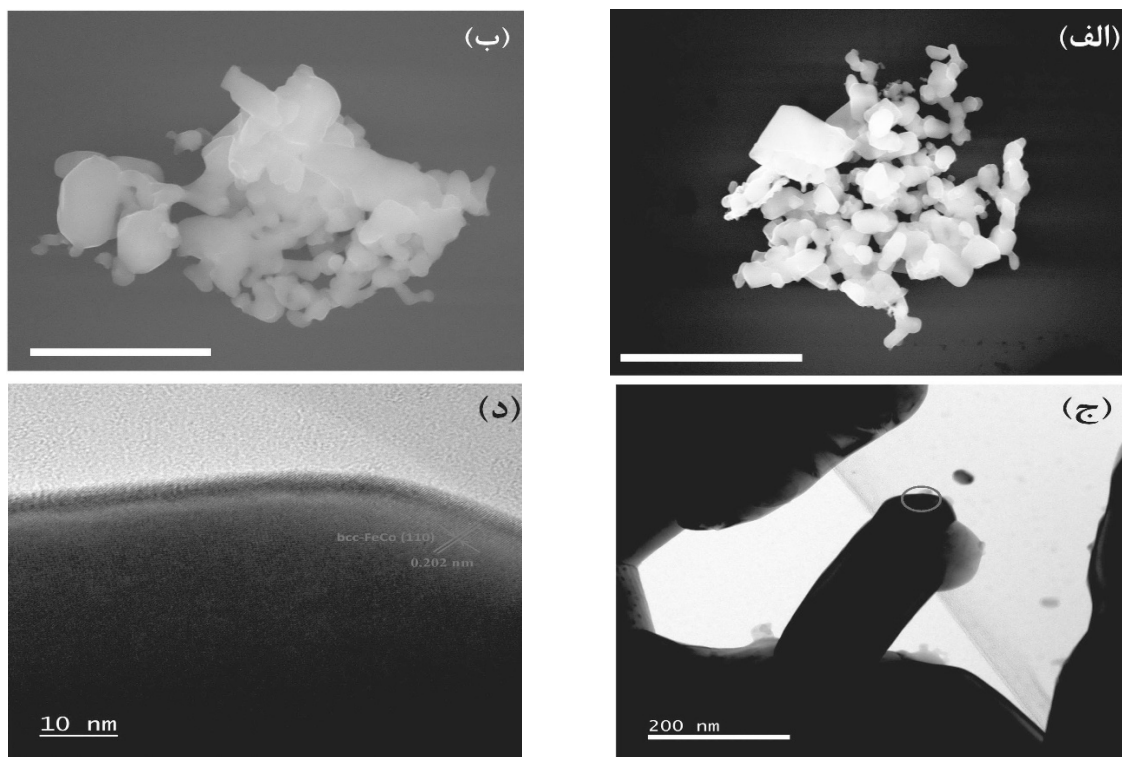


شکل ۱. الگوی XRD (الف) نمونه‌های S-O، (ب) نمونه‌های S-H و (ج) تغییر موقعیت پیک (۱۱۰) با افزایش مقدار کبالت

¹ Elongated Particles

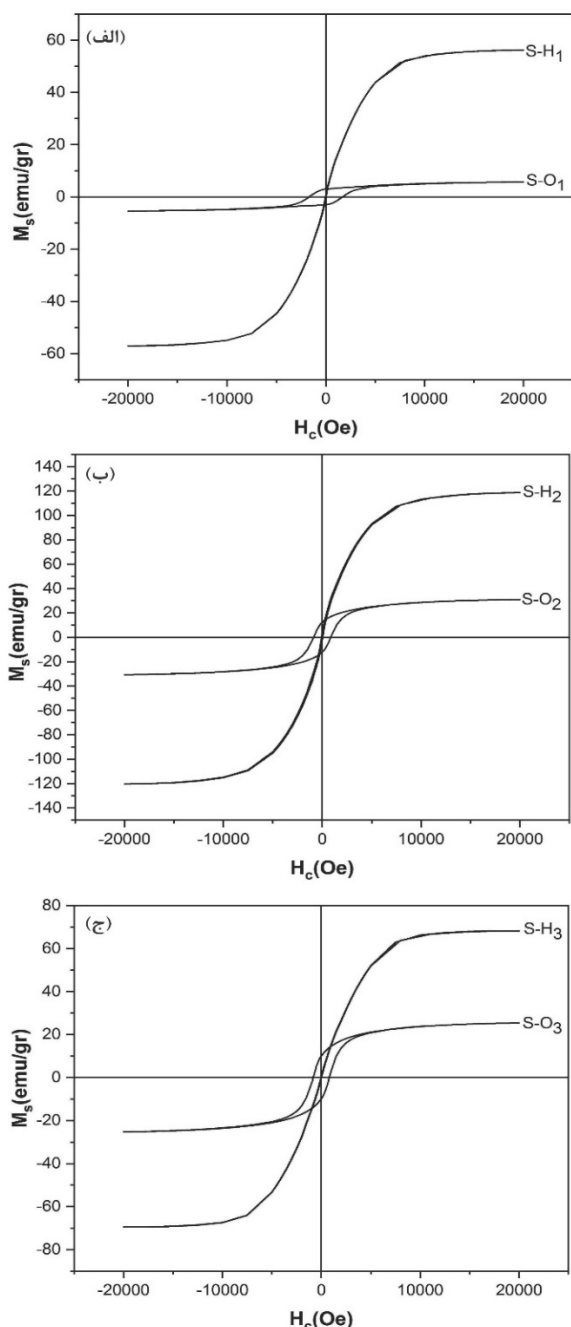


شکل ۲. طیف‌های EDS (الف) نمونه S-O₃ و (ب) نمونه S-H₃



شکل ۳. تصاویر FESEM (الف) نمونه S-O₂، (ب) نمونه S-H₂، (ج) تصویر TEM نمونه S-H₂ و (د) تصویر HRTEM نمونه S-H₂ از ناحیه مشخص شده در تصویر TEM (ج) (خط مقیاس تصاویر FESEM ۲ میکرومتر است)

اما، با افزایش بیشتر مقدار کبالت (از $x = 0/3$ به $x = 0/5$)، تعداد الکترون‌های منفرد در نوار $3d$ افزایش می‌یابد و در نتیجه الکترون‌های با اسپین رو به پایین شروع به پُر کردن نوار $3d$ می‌کنند. در این حالت، تعداد جفت الکترون‌ها افزایش می‌یابد و به کاهش گشتاور مغناطیسی خالص و به تبع آن، کاهش مغناطش اشباع در $x = 0/5$ (نمونه $S-H_3$) منجر می‌شود [۲۱].



شکل ۴. مقایسه حلقه‌های پسماند نمونه‌های $S-O$ با نمونه‌های $S-H$ به‌ازای مقادیر مختلف کبالت (الف) $x = 0/5$ ، (ب) $x = 0/3$ و (ج) $x = 0/5$

حلقه‌های پسماند نمونه‌های $S-O_1$ ، $S-O_2$ و $S-O_3$ برای مقایسه با نمونه‌های $S-H_1$ ، $S-H_2$ و $S-H_3$ در شکل ۴ نشان داده شده است. از منحنی‌های پسماند مشاهده می‌شود که نمونه‌های $S-O$ ماهیت مغناطیسی سخت دارند، درحالی‌که نمونه‌های $S-H$ خاصیت مغناطیسی نرم از خود نشان می‌دهند. وجود فاز مغناطیسی سخت هماتیت (Fe_2O_3) در ترکیب شیمیایی ذرات $S-O$ باعث افزایش نیروی وادارندگی^۱ و رفتار مغناطیسی سخت این نمونه‌ها شده است. اما، بعد از احیای نمونه‌های $S-O$ در اتمسفر هیدروژن، فاز Fe_2O_3 به‌همراه اکسید کبالت (Co_3O_4) احیا می‌شود و به فاز $bcc-FeCo$ که خاصیت مغناطیسی نرم دارد، تبدیل می‌شود [۱۸ و ۱۹]. اکثریت قریب به اتفاق مواد مغناطیسی نرم دارای یک یا چند عنصر فلزی واسطه فرومغناطیسی Co ، Fe یا Ni یا فلز نادر خاکی Gd هستند. آلیاژ $Fe-Co$ جزء مواد مغناطیسی نرم با مغناطش اشباع بالا و نیروی وادارندگی پایین است [۲۰]. در جدول ۱، مشخصات مغناطیسی نمونه‌های $S-O$ و $S-H$ نشان داده شده است.

جدول ۱. مقدار نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع برای نمونه‌های

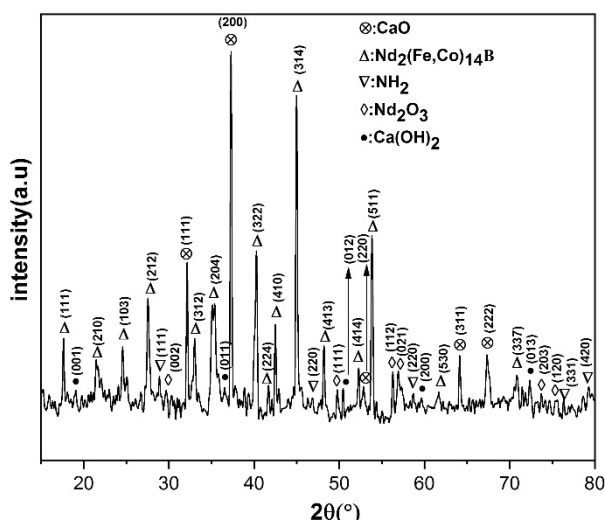
$S-O$ و $S-H$

مغناطش اشباع (M_s emu/g)	نیروی وادارندگی (H_c Oe)	نوع نمونه	xCo
۶	۱۶۸۰	$S-O_1$	۰/۰۵
۵۸	۲۷	$S-H_1$	
۳۱	۸۴۶	$S-O_2$	۰/۳
۱۱۶	۵۶	$S-H_2$	
۲۵	۸۰۸	$S-O_3$	۰/۵
۶۸	۲۲	$S-H_3$	

افزایش مقدار مغناطش اشباع از $x = 0/3$ تا $x = 0/5$ و کاهش آن در $x = 0/5$ در نمونه‌های $S-H$ می‌تواند به‌وسیله مدل نواری سخت^۲ توضیح داده شود. براساس این مدل، در نمونه‌های $S-H$ ، با افزایش مقدار کبالت، از $x = 0/5$ به $x = 0/3$ ، ابتدا نصف ظرفیت نوار $3d$ توسط الکترون‌های با اسپین رو به بالا پر می‌شود که این حالت سبب افزایش مغناطش اشباع خواهد شد.

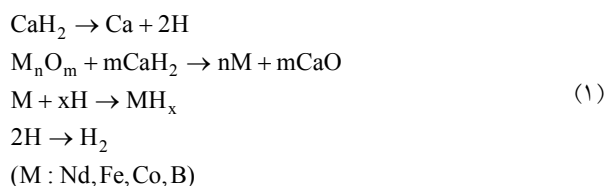
² Rigid Bond Model

¹ Coercivity

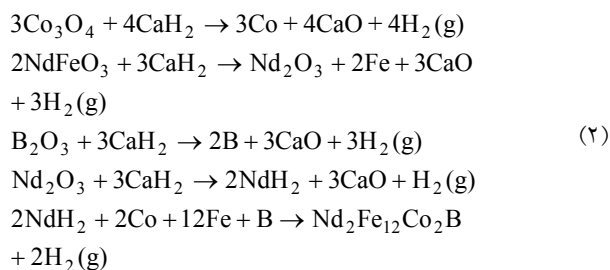


شکل ۵. الگوی XRD نمونه S-D₂ آماده‌شده با فرایند احیای نفوذی قبل فرایند شست‌وشو

سازوکار احیای اکسید فلزات توسط CaH₂ در فرایند احیای نفوذی توسط مریسون^۵ و همکارانش [۲۶] به صورت رابطه ۱ پیشنهاد شد.



بنابراین، براساس فازهای تشکیل شده بعد از فرایند احیای نفوذی که در الگوی XRD شکل ۵ مشخص شده، واکنش‌های رابطه ۲ را می‌توان برای تشکیل فاز مغناطیسی سخت Nd₂(Fe,Co)₁₄B پیشنهاد داد.



همان‌طور که الگوی XRD شکل ۵ نشان می‌دهد، بعد از انجام فرایند احیای نفوذی و تشکیل نمونه S-D₂، محصولات جانبی مانند CaO و Ca(OH)₂ نیز در ترکیب مورد نظر تشکیل

از جدول ۱ مشاهده می‌شود که مقدار مغناطش اشباع برای نمونه S-H₃ از نمونه S-H₁ بیشتر است. دلیل این پدیده می‌تواند کاهش تأثیرات سطحی مانند کج‌شدگی اسپین^۱ و لایه مرده^۲ بر اثر افزایش اندازه ذرات باشد [۲۲ و ۲۳]، درحالی‌که مقدار نیروی وادارندگی برای نمونه S-H₃ از دو نمونه S-H₁ و S-H₂ پایین‌تر است. نیروی وادارندگی (H_c) به عوامل ذاتی و غیرذاتی بستگی دارد [۲۴]. ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری^۳ جزء خواص ذاتی ماده مغناطیسی محسوب می‌شود و نیروی وادارندگی نسبت مستقیمی با آن دارد. بررسی سیستم آلیاژی Fe_{1-x}Co_x نشان می‌دهد که، با جانشانی کبالت به جای آهن، ثابت ناهمسانگردی (K₁) به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد و در x = ۰/۵ به پایین‌ترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین، کاهش نیروی وادارندگی برای نمونه S-H₃ (x = ۰/۵) می‌تواند مربوط به کاهش ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری باشد. ترکیب شیمیایی و ریزساختار جزء عوامل غیرذاتی تأثیرگذار در نیروی وادارندگی هستند. وجود ناخالصی و عیوب در ریزساختار و همچنین توزیع ناهمگن عناصر سازنده در ترکیب پودرهای سنتز شده می‌تواند به افزایش میدان مغناطیس‌زدا^۴ و در نتیجه کاهش نیروی وادارندگی منجر شود [۲۵].

۳-۲- مشخصه‌یابی نانوذرات Nd₂(Fe,Co)₁₄B سنتز شده به روش احیای نفوذی

برای سنتز نانوذرات Nd₂(Fe,Co)₁₄B، نمونه‌های S-O₁، S-O₂ و S-O₃ با عامل احیاکننده هیدرید کلسیم (CaH₂) مخلوط و در اتمسفر خلأ تحت فرایند احیای نفوذی قرار گرفت. شکل ۵ الگوی XRD نمونه مغناطیسی S-D₂ آماده شده با فرایند احیای نفوذی را قبل از فرایند شست‌وشو نشان می‌دهد. ذرات پودری S-D₂، ترکیبی از فازهای Nd₂(Fe,Co)₁₄B (ICDD# 04-005-)، NdH₂ (ICDD# 04-002-4369)، Nd₂O₃ (2083)، Ca(OH)₂ (ICDD# 04-012-2595) و CaO (ICDD# 04-007-2174) است.

⁴ Demagnetization Field

⁵ Meerson

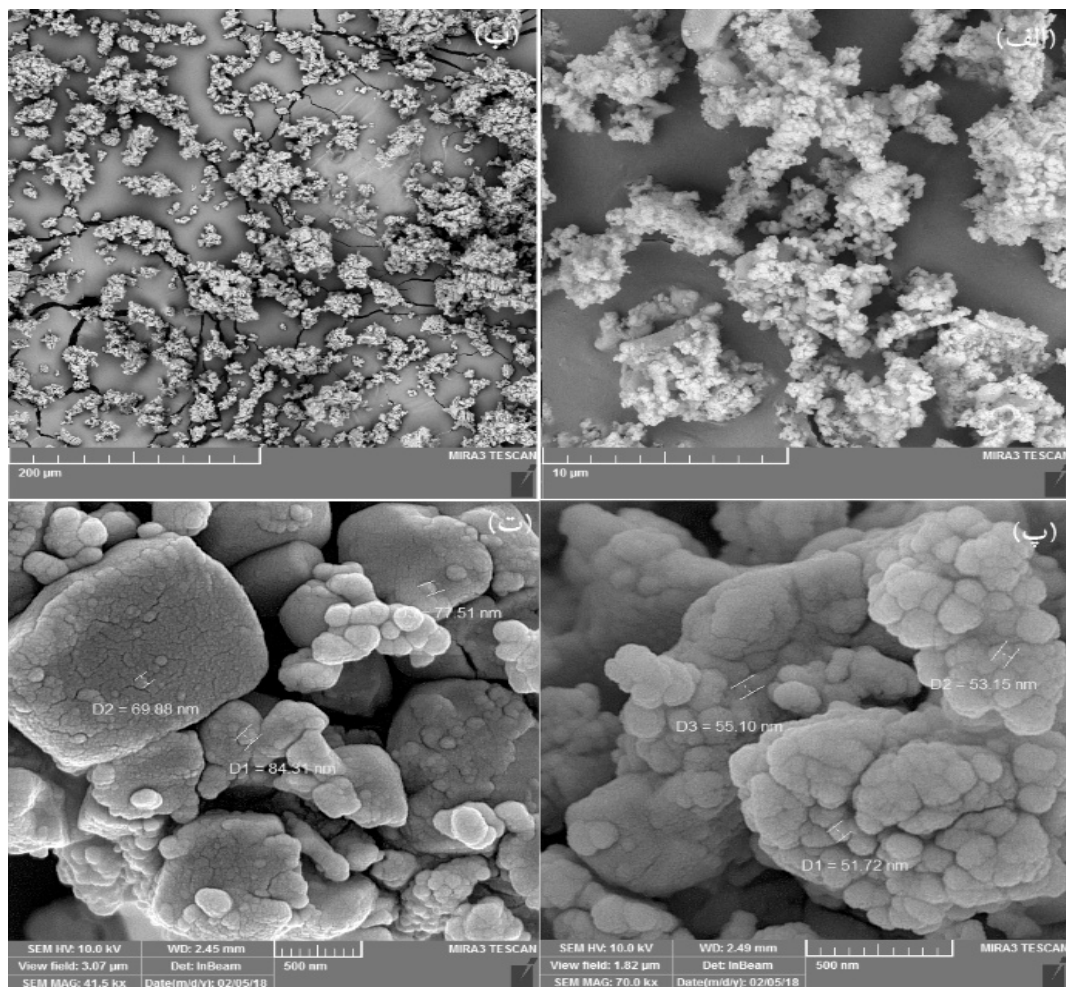
¹ Spin Canting

² Dead Layer

³ Magnetocrystalline Anisotropy

شده‌اند که علت آن می‌تواند دمای بالای فرایند احیای نفوذی و سطح ویژه بالای ذرات احیاشده (به‌خاطر ماهیت نانومتری) باشد. شکل ۶ (پ) و (ت) نیز به‌ترتیب مربوط به همان نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ در بزرگ‌نمایی‌های بالا است. از تصاویر مشخص است که کلوخه‌ها در هر دو نمونه از ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. با این تفاوت که اندازه ذرات برای نمونه S-D₁ تا حدی کوچک‌تر از اندازه ذرات نمونه S-D₂ است.

شده است که باید به‌وسیله فرایند شست‌وشو حذف شوند. فرایند شست‌وشوی پودرهای سنتز شده به‌وسیله آب و اسید استیک رقیق انجام گرفت. شکل ۶ تصاویر FESEM نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ بعد از انجام شست‌وشو را نشان می‌دهد. شکل ۶ (الف) و (ب) به‌ترتیب مربوط به نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ در بزرگ‌نمایی‌های پایین است. در این تصاویر، مشاهده می‌شود که ذرات از اجتماع تعداد زیادی کلوخه با اندازه میکرومتری تشکیل



شکل ۶. ریخت‌شناسی نمونه‌های S-D (الف و پ) برای نمونه S-D₁ (ب و ت) برای S-D₂ بعد از فرایند شست‌وشو

گزارش شده است [۲۷-۲۹]. بیشترین نیروی وادارندگی (H_c) و مغناطش اشباع (M_s)، قبل و بعد از شست‌وشوی نمونه‌ها، به‌ترتیب برای نمونه‌های S-D₂ و S-D₃ به دست آمد (جدول ۲). نیروی وادارندگی برای نمونه S-D₂ قبل از شست‌وشو برابر ۵۴۰ Oe بود، اما بعد از فرایند شست‌وشو به مقدار ۱۳۸ Oe کاهش یافت. چنین روندی یعنی کاهش نیروی وادارندگی، بعد از انجام فرایند شست‌وشو، برای نمونه‌های S-D₁ و S-D₃ نیز مشاهده شد.

منحنی‌های پسماند (VSM) نمونه‌های S-D₁، S-D₂ و S-D₃ قبل و بعد از فرایند شست‌وشو به‌ترتیب در شکل ۷ (الف)، (ب) و (پ) نشان داده شده‌اند. از منحنی‌های پسماند مشاهده می‌شود که نمونه‌های قبل از شست‌وشو، در هر سه ترکیب، از نمونه‌های بعد از شست‌وشو، نیروی وادارندگی بیشتر و مغناطش اشباع (M_s) کمتری دارند. این ویژگی نشان از تشکیل فاز مغناطیسی سخت $Nd_2(Fe,Co)_{14}B$ در نمونه‌های قبل از شست‌وشو دارد. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز

جدول ۲. خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی

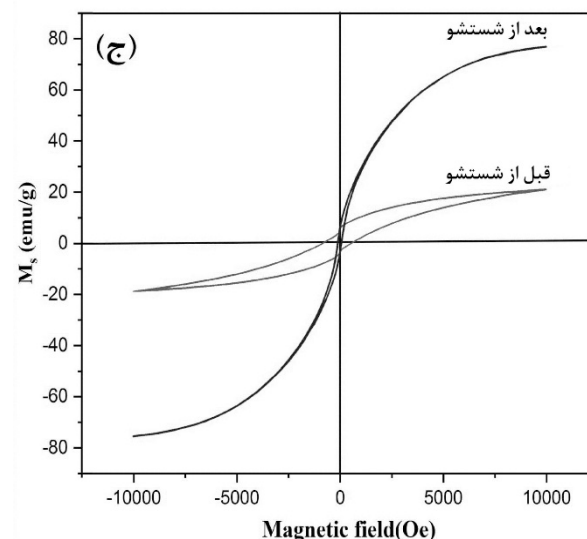
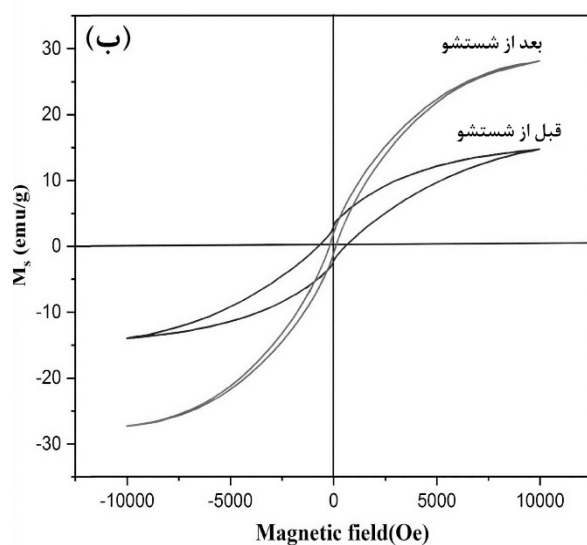
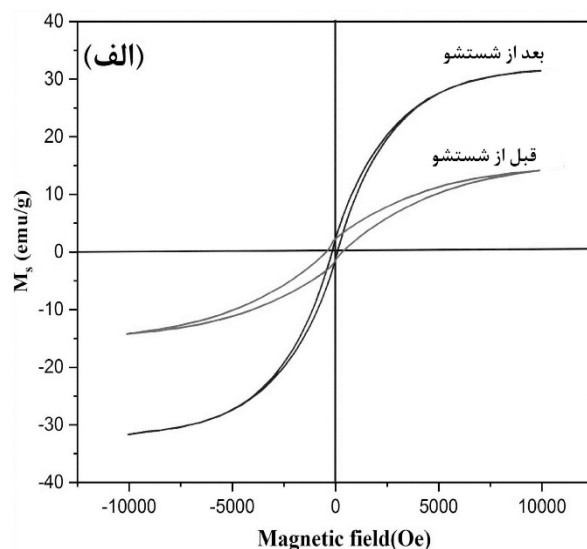
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ سنتز شده به روش احیای نفوذی به‌ازای مقادیر

$x = 0/5$ و $x = 0/3$ ، $x = 0/05$

S-D ₃ (0/5)	S-D ₂ (0/3)	S-D ₁ (0/05)	xCo	
۴۰۳	۵۴۰	۳۶۲	قبل از شست‌وشو	نیروی وادارندگی (H _c Oe)
۹۰	۱۳۸	۱۸۲	بعد از شست‌وشو	
۱۸	۱۲	۱۴	قبل از شست‌وشو	مغناطش اشباع (M _s emu/g)
۷۸	۳۲	۳۱	بعد از شست‌وشو	

افت نیروی وادارندگی پودرهای شسته شده می‌تواند به‌دلیل نفوذ هیدروژن به درون فاز مغناطیسی سخت $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ و تشکیل فاز مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ باشد. همچنین، افزایش چگالی عیوب روی سطح ذرات سنتز شده بر اثر فرایند شست‌وشو می‌تواند دلیل دیگری برای کاهش نیروی وادارندگی باشد [۳۰]. مغناطش اشباع برای نمونه S-D₃، قبل از شست‌وشو، برابر ۱۸ emu/gr که بعد از شست‌وشو به ۷۸ emu/gr افزایش یافت (چنین روندی یعنی افزایش مغناطش اشباع، بعد از انجام فرایند شست‌وشو، برای نمونه‌های S-D₁ و S-D₂ نیز مشاهده شد). افزایش مقدار مغناطش اشباع برای هر سه نمونه S-D₁، S-D₂ و S-D₃ پس از فرایند شست‌وشو به‌دلیل حذف فاز غیرمغناطیسی CaO است.

در فرایند شست‌وشوی نمونه‌های آماده شده با فرایند احیای نفوذی، این امکان وجود دارد که یک واکنش اکسیداسیون گرمازا رخ داده باشد. این پدیده به تجزیه جزئی فاز مغناطیسی $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ به فازهای مغناطیسی نرم $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ یا $\alpha\text{-Fe}$ منجر می‌شود. در نتیجه، خواص مغناطیسی محصولات نهایی عمدتاً به‌دلیل تجزیه $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ با افزایش دمای واکنش به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۳۱]. وی^۱ و همکارانش [۳۲] کاهش نیروی وادارندگی پس از شست‌وشوی



شکل ۷. منحنی‌های پسماند نمونه‌های مغناطیسی آماده شده با فرایند احیای نفوذی (الف) S-D₁، (ب) S-D₂ و (ج) S-D₃ قبل و بعد از شست‌وشو

به‌خاطر تأمین اقامت و مساعدت در امر سنتز و مشخصه‌یابی این پروژه تشکر به عمل می‌آورند.

مراجع

- Croat, J. J., Herbst, J. F., Lee, R. W., Pinkerton, F. E., "High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets", *Applied Physics Letters*, Vol. 44, No. 1, (1984), 148-149. <https://doi.org/10.1063/1.94584>
- Sagawa, M., Fujimura, S., Togawa, N., "New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)", *Journal of Applied Physics*, Vol. 55, No. 6, (1984), 2083-2087. <https://doi.org/10.1063/1.333572>
- Strnat, K. J., Strnat, R. M. W., "Rare earth-cobalt permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 100, No. 1-3, (1991), 38-56. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(91\)90811-N](https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90811-N)
- Kim, C., Kim, Y. H., Pal, U., Kang, Y. S., "Facile synthesis and magnetic phase transformation of Nd-Fe-B nanoclusters by oxygen bridging", *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, No. 2, (2013), 275-281. <https://doi.org/10.1039/C2TC00083K>
- Brown, D., Ma, B., Chen, Z., "Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 248, No. 3, (2002), 432-440. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00334-7)
- Zhong, Y., Chaudhary, V., Tan, X., Parmar, H., Ramanujan, R. V., "Mechanochemical synthesis of high coercivity Nd₂(Fe,Co)₁₄B magnetic particles", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 47, (2017), 18651-18660. <https://doi.org/10.1039/C7NR04703G>
- Crespo, P., Neu, V., Schultz, L., "Mechanically alloyed nanocomposite powders of -Fe with additional elements", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 30, No. 16, (1997), 2298-2303. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/30/16/007>
- Saito, T., "Electrical resistivity and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys produced by melt-spinning technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, No. 1, (2010), 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.175>
- Km, C. W., Km, Y. H., Cha, H. G., Kang, Y. S., "Study on synthesis and magnetic properties of Nd-Fe-B alloy via reduction-diffusion process", *Physica Scripta*, Vol. 321, No. T129, (2007), 321-325. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2007/T129/071>
- Ma, H. X., Kim, C. W., Kim, D. S., Jeong, J. H., Kim, I. H., Kang, Y. S., "Preparation of Nd-Fe-B by nitrate-citrate auto-combustion followed by the reduction-diffusion process", *Nanoscale*, Vol. 7, No. 17, (2015), 8016-8022. <https://doi.org/10.1039/C5NR01195G>
- Liu, T. Y., Chen, C. J. C., Lin, H., Chang, W. C., "Effect of NdF₃ and NdCl₃ substitution for Nd₂O₃ on the reduction-diffusion process of Nd-Fe-B powders", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, No. 10, (1991), 6612-6614. <https://doi.org/10.1063/1.349874>
- Ahmadpour, Gh., Samardak, A. Y., Korochentsev, V. V., Osmushko, I. S., Samardak, V. Y., Komissarov, A. A., Shtarev, D. S., Samardak, A. S., Ognev, A. V., Nasirpour, F., "Microstructure, composition and magnetic properties of Nd chemical method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 32, No. 11, (2021), 3964-3979. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.040>
- Park, J. H. J., Ro, C., Suh, S. J., "Fe/Co ratio dependent excellent microwave absorption of FeCo alloys with a wide bandwidth in the high-frequency region", *Materials Research Bulletin*, Vol. 145, (2022), 111513. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111513>
- Chinnasamy, C., Herr, J., Pai, R., Cui, B., Li, W., Liu, J. F., "Gram scale synthesis of high magnetic moment Fe_{100-x}Cox alloy nanoparticles: Reaction mechanism, structural and magnetic properties and its application on nanocomposite", *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, No. 7, (2012), 07B539 1-3. <https://doi.org/10.1063/1.3679438>
- Birajdar, B., Peranio, N., Eibl, O., "Quantitative boron-analysis using EDX in SEM and TEM", *Microscopy and Microanalysis*,

پودرهای Nd-Fe-B سنتز شده با فرایند احیای نفوذی را گزارش کرده‌اند. این پژوهشگران کاهش نیروی وادارندگی را به آزادشدن H₂ بر اثر واکنش CaO با آب و نفوذ آن به درون ساختار بلوری فاز Nd-Fe-B نسبت داده‌اند. نیروی وادارندگی به‌دست‌آمده، در پژوهش حاضر، بالاتر از نتایج گزارش‌شده توسط عبیدی^۱ و همکارانش [۳۳] و رحیمی^۲ و همکارانش [۳۴] است. همچنین، مقدار نیروی وادارندگی، نزدیک به ۲۰۰ Oe، برای نانوذرات Nd-Fe-B تولیدشده به روش احیای نفوذی توسط هایک^۳ و همکارانش [۳۵] گزارش شد.

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از روش شیمیایی/احیای نفوذی برای سنتز پودرهای مغناطیسی سخت Nd₂(Fe,Co)₁₄B به‌منظور استفاده در ساخت آهنرباهای دائمی با کیفیت مناسب می‌تواند نتایج خوبی به همراه داشته باشد. در پژوهش حاضر، پودرهای اکسیدی Nd(Fe_{1-x}-Co_x)B (نمونه‌های S-O₁، S-O₂ و S-O₃) با دو روش احیایی متفاوت، یعنی احیا با گاز هیدروژن و احیا با هیدرید کلسیم (احیای نفوذی)، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که نمونه‌های S-H ماهیت مغناطیسی نرم دارند، درحالی‌که نمونه‌های S-D، به‌علت تشکیل فاز Nd₂(Fe,Co)₁₄B، خاصیت مغناطیسی سخت از خود نشان دادند. بعد از انجام فرایند شست‌وشو، نمونه‌های S-D، نیروی وادارندگی (H_c) کاهش و مغناطش اشباع (M_s) افزایش یافت. بیشترین H_c (۵۴۰ Oe) و M_s (۷۸ Oe) به‌ترتیب برای نمونه‌های S-D₂ و S-D₃ به دست آمد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه صنعتی سهند تبریز به‌دلیل فراهم آوردن امکانات لازم برای انجام این پروژه، از آزمایشگاه پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد انرژی کرج برای مساعدت در به انجام رسانیدن فرایند سنتز و مشخصه‌یابی برخی از نمونه‌ها و همچنین از دانشگاه فدرال شرق دور روسیه

³ Haik

¹ Abid

² Rahimi

26. Meerson, G. A., Kolchin O. P., "Mechanism of the reduction of zirconium and titanium oxides by calcium hydride", *Soviet Journal of Quantum Electronics*, Vol. 2, No. 3, (1957), 305-312. <https://doi.org/10.1007/BF01514612>
27. Guo Y., You, J., Pei, W., Qu, Y., Zhao, D., Yang, Z., "Effect of $(C_2H_5)_3NBH_3$ content on microstructure and properties of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by chemical and reduction-diffusion method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 777, (2019), 850-859. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.398>
28. Wang, L., Zhang, M. G., Guo, J. D., Zhang, B. H., Xu, X. H., "The reaction mechanism in the hydrothermal synthesis of $Nd_2Fe_{14}B$ magnetic particles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 296, (2021), 122003. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122003>
29. Wang, L., Zhang, M. G., "Preparation of high-performance Nd-Fe-B magnetic powder by hydrothermal method assisted via ball milling", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 305, (2022), 122659. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122659>
30. Parmar, H., Xiao, T., Chaudhary, V., Zhong, Y., Ramanujan, R. V., "High energy product chemically synthesized exchange coupled $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe magnetic powders", *Nanoscale*, Vol. 9, No. 37, (2017), 13956-13966. <https://doi.org/10.1039/C7NR02348K>
31. Ngo, H. M., Lee, G., Haider, S. K., Pal, U., Hawari, T., Kim, K. M., Kim, J., Kwon, H. W., Kang, Y. S., "Chemical synthesis of $Nd_2Fe_{14}B/Fe-Co$ nanocomposite with high magnetic energy product", *RSC Advances*, Vol. 11, No. 51, (2021), 32376-32382. <https://doi.org/10.1039/D1RA03760A>
32. Wei, H., Wang, F., Du, J., Xia, W., Zhang, J., Liu, J. P., Yan, A., "Synthesis of ferromagnetic $Nd_2Fe_{14}B$ nanocrystalline via solvothermal decomposition and reduction-diffusion calcination", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 51, No. 11, (2015), 1-4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2441094>
33. Hussain, A., Jadhav, A. P., Baek, Y. K., Choi, H. J., Lee, J., Kang, Y. S., "One pot synthesis of exchange coupled $Nd_2Fe_{14}B/\alpha$ -Fe by Pechini type sol-gel method", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, No. 11, (2013), 7717-7722. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7833>
34. Rahimi, H., Ghasemi, A., Mozaffarinia, R., "Controlling of saturation of magnetization of Nd-Fe-B nanoparticles fabricated by chemical method", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 30, No. 2, (2017), 475-481. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3717-6>
35. Haik, Y., Chatterjee, J., Jen Chen, C., "Synthesis and stabilization of Fe-Nd-B nanoparticles for biomedical applications", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 7, No. 6, (2005), 675-679. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-5467-4>
- Vol. 13, No. S03, (2007), 290-291. <https://doi.org/10.1017/S1431927607081457>
16. Jadhav, A. P., Ma, H., Kim, D. S., Baek, Y. K., Choi, C. J., Kang, Y. S., " $Nd_2Fe_{14}B$ synthesis: Effect of excess neodymium on phase purity and magnetic property", *Bulletin of the Korean Chemical Society (BKCS)*, Vol. 35, No. 3, (2014), 886-890. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.3.886>
17. Hazarika S., Mohanta, D., "Oriented attachment (OA) mediated characteristic growth of Gd_2O_3 nanorods from nanoparticle seeds", *Journal of Rare Earths*, Vol. 34, No. 2, (2016), 158-165. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60009-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60009-1)
18. Braga, T. P., Dias, D. F., de Sousa, M. F., Soares, J. M., Sasaki, J. M., "Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, (2015), 408-417. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.074>
19. Chenari, H. M., Mottaghian, F., "An investigation of the structural, morphological, optical, and magnetic properties of electrospun Co_3O_4 fibres", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 19-25. <https://dx.doi.org/10.30501/jamt.2020.232114.1090>
20. Omelyanchik, A., Varvaro, G., Maltoni, P., Rodionova, V., Murillo, J. P. M., Locardi, F., Ferretti, M., Sangregorio, C., Canepa, F., Chernavsky, P., Perov, N., "High-moment FeCo magnetic nanoparticles obtained by topochemical H_2 reduction of Co-ferrites", *Applied Sciences*, Vol. 12, No. 4, (2022), 1899. <https://doi.org/10.3390/app12041899>
21. Matsuura, Y., Hirose, S., Yamamoto, H., Fujimura, S., Sagawa, M., "Magnetic properties of the $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ system", *Applied Physics Letters*, Vol. 46, No. 3, (1985), 308-310. <https://doi.org/10.1063/1.95668>
22. Gubin, S. P., Koksharov, Y. A., Khomutov, G. B., Yurkov, G. Y., "Magnetic nanoparticles: Preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, Vol. 74, No. 6, (2005), 489-520. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
23. Shahbahrani, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., "An overview of cobalt ferrite core-shell nanoparticles for magnetic hyperthermia applications", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 6, No. 1, (2020), 1-15. <https://dx.doi.org/10.30501/acp.2020.105923>
24. Shahbahrani, B., Rabiee, S. M., Shidpoor, R., SalimiKenari, H., "Role of praseodymium addition in the microstructure and magnetic properties of ZnCo ferrite nanopowders: Positive or negative?", *International Journal of Engineering*, Vol. 35, No. 1, (2022), 14-20. <https://doi.org/10.5829/ije.2022.35.01A.02>
25. Chaubey, G. S., Barcena, C., Poudyal, N., Rong, C., Gao, J., Sun, S., Liu, J. P., "Synthesis and stabilization of FeCo nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129, No. 23, (2007), 7214-7215. <https://doi.org/10.1021/ja0708969>