

# NdFeB iman sinterizatuen garrantzia eta haien produkzio bideak

(The importance of the sintered NdFeB magnets and their production routes)

Jon Perez-Arbulu\*

Fisika Aplikatua I Saila, Bilboko Ingeniaritza Eskola (UPV/EHU)

**LABURPENA:** Gaur egungo eta etorkizuneko teknologien garapenean giltzarri dira material magnetikoak. NdFeB imanak trantsizio energetikorako material garrantzitsuak dira, sorgailu eta motor elektrikoetan erabiltzen dira eta. Tresna elektroniko askok ere, ordenagailuak edo smartphoneak adibidez, NdFeB imanak dituzte barnean. Kritikoak diren elementu kimikoak dituzten arren, lur arraroak kasu, material hauek dira gaur egun merkatu handiena duten imanak, energi produktu altuena ere baitute. Iman hauek gehienak hauts-metalurgia bidez ekoizten dira, fase likido bitarteko sinterizazioa erabiliz. Prozesu honetan banda-galdaketa, ehoketa, orientazioa, sinterizazioa eta su-beraketa dira eman beharreko pausoak puntako materialak lortzeko. Materialon bereizgarriak dira ale tamaina fina, oxigeno maila oso baxua, partikulen orientazio egokia eta mikroegitura homogeneoa.

**HITZ GAKOAK:** lur arraroak, NdFeB, imanak, hauts-metalurgia, sinterizazioa.

**ABSTRACT:** *Magnetic materials are key materials for the development of the present and future technologies. NdFeB magnets are important for the green energetic transition as these are used in electric motors and generators. They are also widely used in electronic devices such as for example laptops or smartphones. NdFeB magnets are the ones with the biggest market share nowadays even though they include some critical chemical elements such as rare earths in their composition. Their energy product is also the biggest among all the magnetic materials. Most of the NdFeB magnets are produced by liquid sinterization. Strip casting, milling, orientation, sinterization and annealing are the steps to follow to complete this powder metallurgy successful route. The resultant material is characterized by fine grain size, very low oxygen level, proper particle orientation and homogeneous microstructure.*

**KEYWORDS:** *rare earths, NdFeB, magnets, powder metallurgy, sinterization.*

\* **Harremanetan jartzeko / Corresponding author:** Jon Perez-Arbulu. Fisika Aplikatua Saila. Bilboko Ingeniaritza Eskola. Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU). Torres Quevedo ingeniariaren plaza, 1 (48013 Bilbao). – [jon.perezarbulu@ehu.eus](mailto:jon.perezarbulu@ehu.eus) – <https://orcid.org/0000-0003-2408-5320>

**Nola aipatu / How to cite:** Perez-Arbulu, Jon (2023). «NdFeB iman sinterizatuen garrantzia eta haien produkzio bideak». *Ekaia*, 44, 2023, 201-221. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.23785>).

Jasotze-data: 2022, uztailak 7; Onartze-data: 2023, urtarrilak 5.

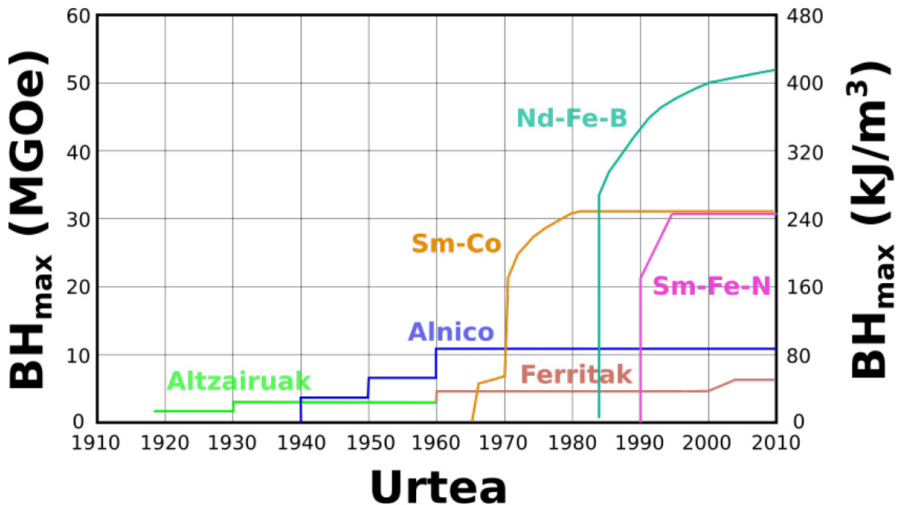
ISSN 0214-9001 - eISSN 2444-3255 / © 2023 UPV/EHU



Lan hau Creative Commons Aitortu-EzKomertziala-LanEratorririkGabe 4.0 Nazioartekoa lizentzia baten mende dago

## SARRERA

Magnetismoaren erabilera iparrorrazak sortzera (itsas nabigaziorako batez ere) eta sineskeriaren esparrura mugatu zen mende luzez, XIX. mendean era nabarian garatu zen arte, hainbat aurrerapen teknologiko eta zientifikok bultzatuta. Aurrerapen zientifiko nabarmenena Hans Christian Oersted zientzialari daniarrarena izan zen agian, edozein korrante elektrikok inguruan eremu magnetiko bat sortzen duela aurkitu zuenean. Aurkikuntza horrek material magnetikoak magnetizatzeo aukera ireki zuen. Ordura arte material magnetiko bat beste material magnetiko baten eremu magnetiko ahulera hurreratzea zen hori egiteko bide bakarra, eta magnetizazio maila oso baxuak baino ez ziren lortzen [1]. Garapen teknologiko orokorrak eta gaitasun esperimental berriek material magnetikoen energia-produktuaren handipen esponontziala ekarri zuten XX. mendean zehar, beheko 1. irudian ikus daitekeenez [2].



**1. irudia.** Energia-produktuaren garapena material magnetikoetan azkenengo mendean zehar [2].

Material magnetikoek propietateetan izandako gorakadak ahalbidetu du haiek hainbat aplikaziotan erabiltzea, potentzia absolutuan izan duten gorakadagatik zein potentzia erlatiboan izandakoagatik. Horrela, imanak aurki ditzakegu gaur egun fluxu magnetiko handien beharra duten makinetan zein tamaina oso txikiko gailuetan. Adibidez, haize-errotetako sorgailu erraldoietan, auto hibrido zein elektrikoetako motorretan, ordenagailuetako disko gogorretan edo sakelako telefonoetako bozgorailu txikietan, guztiak ere XXI. mendeko teknologiaren aplikazioak. Are gehiago, erregai fosilen

garaiari bukaera eman eta energia berriztagarrien trantsiziora iragateko giltza dira material magnetikoak [3].

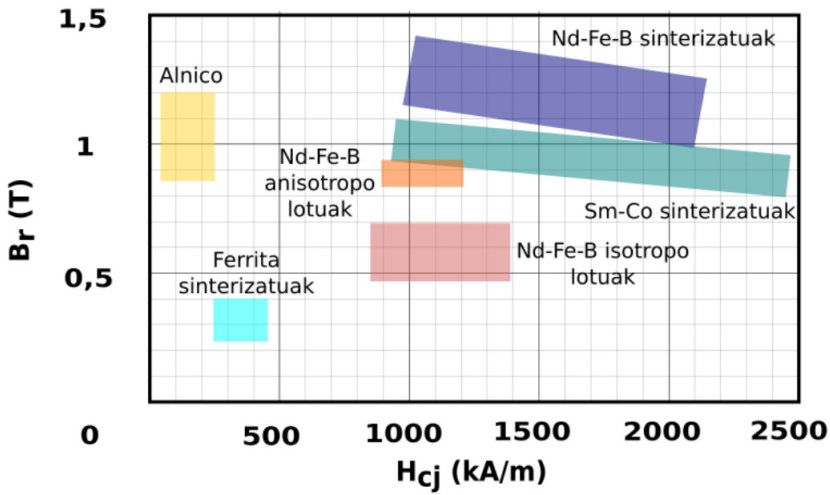
## **2. IMANAK GAUR EGUN**

NdFeB imanak dira oraindik ere energia-produktu handiena duten imanak; zehazki, sinterizazio bidez ekoiztutakoak. Hori horrela, potentzia handieneko edo tamaina txikieneko gailuek nagusiki material mota horretako imanak dituzte barnean kokatuta. Horrek gailuaren prezioa garestitu dezake, beste aldagai batzuen artean lur arraroen prezioak eragin zuzena baitu horretan. Elementu horien prezioak altuak dira eta herrialde bakaurrean, Txinan, ekoizten dira % 95 inguru, prezioen inguruko ziurgabetasun handiaz [4, 5]. Esan behar da elementuok ez direla bereziki urriak lurrazalean, baina kontzentrazio baxua izan ohi dute (10-500 ppm pisuan). Horrez gain, oxido edo hidroxido eran aurkitzen dira eta lantanidoen taldeko elementuekin batera nahastuta [6]. Hori dela eta, garestia eta oso kutsagarria da kontzentrazio- eta banaketa-prozesua [7].

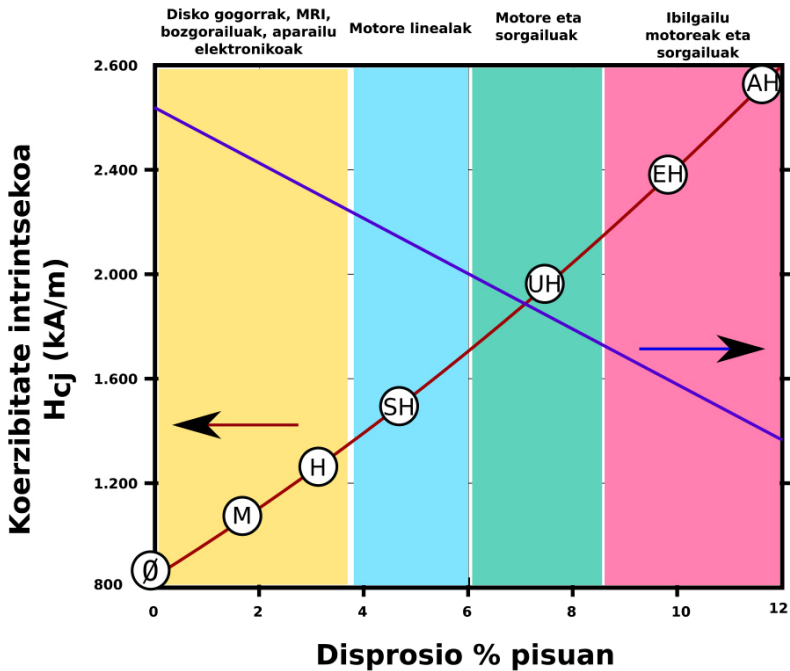
Bestalde, NdFeB imanek duten energia-produktu handia baliatuz askotariko aplikazioen tamaina eta pisua murriztu daiteke eta, horrela, materialetan aurreztu eta diseinuak hobetu. Haize-erroten kasuan adibidez, 225 kW-eko sorgailu arrunt batentzat, 536 kilo iman NdFeB sinterizatu behar dira sorgailuan; ferrita erabiltzen bada, aldiz, 4,6 tona. Errotorearen tamaina ere handiagoa izango da ferritaren kasuan: haren pisua 3,3 tonakoa izan ohi da NdFeB sinterizatuarekin eta 10,8 tonakoa ferrita dutenekin. Neodimioaren prezioaren arabera ferrita erabiltzea aintzat har daitekeen arren, bigarren horrek dakarren gainkargak errota guztia birdiseinatzea eta dimentsioak aldatzea ekarriko luke, egituraren tamaina eta prezioa handituko litzateke eta erroten erabilgarritasuna jaitsi. Hori dela eta, NdFeB imanak dira nagusi gaur egungo haize-errota ahaltsuenetako sorgailuetan [8, 9].

Esan beharra dago imanentzat energia-produktua ez dela aplikazio jakin baterako egokitasuna adierazten duen magnitude bakarra. 2. irudian zenbait material magnetikoren erremanentzia eta koertzitibitatea erakusten dira. Erremanentziak imanaren magnetizazioari egiten dio erreferentzia, eta koertzitibitateak imanak desmagnetizazioari eragiten dion erresistentziari.

3. irudian adierazten da, disprosio kantitate ezberdinak gehituz NdFeB aleazioari, posible dela koertzitibitate handiagoko materialak lortzea eta, horrela, Nd(Dy)FeB aleazioko iman sinterizatuak potentzia guztietako motor, sorgailu eta aplikazioetan erabiltzea.



2. irudia. Zenbait imanen ohiko erremanentziaren ( $B_r$ ) eta koertzibitate in-  
trintsekoaren ( $H_{cj}$ ) balioak [10].



3. irudia. Nd(LA)FeB imanen gradu komertzialak (0, M, H, SH, UH, EH, AH) eta haien aplikazioak. Disprosio kantitatea handitzearekin koer-  
tzi-  
tate igo eta erremanentzia jaisten da [11].

Munduko merkatu-bolumen handiena duen iman-familia da, diru kantitatean, NdFeB. 2020 urteko estimazio baten arabera, imanen munduko merkatua 21.000.000.000 US dollar-ekoa izan zen, NdFeB materiala izan zelarik diru-mugimenduen % 65en eragilea. Materialaren pisuari begiratuz gero, 1.100 tona sal-erosi ziren, NdFeB materiala pisuaren % 18 izan zelarik eta, ferrita, berriz, % 81 [12]. Erabilerari dagokionez 1. taulan ematen dira munduan NdFeB imanek dituzten aplikazio garrantzitsuenak [5].

**1. taula.** NdFeB iman sinterizatuen erabilera 2020 urtean [5].

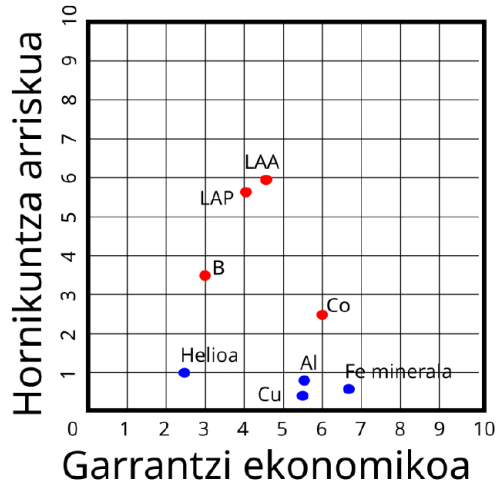
Aplikazioa	% erabileran
Itsasoko haize-errotetako turbinak	14
Auto elektrikoak	6
Disko gogorak, bozgorailuak, sakelakoak eta bestelako elektronika	29
Industriarako motor elektrikoak	30
Autoetako aplikazioak (ez transmisiokoak)	8
Bizikleta elektrikoak eta bestelakoak	6
Iman lotuak (ez sinterizatuak)	7

Samarium- eta kobalto-aleazio imanak (SmCo) eta ferrita gogorrenak dira gaur egun motor eta sorgailu elektrikoetan erabil daitezkeen beste iman batzuk, haien koertzitibitate intrintsekoa 100 kA/m-tik gorakoa baita. Gainerako material magnetikoak ez dira erabilgarriak aplikazio hauetarako propietate magnetiko minimoak ez izateaagatik, bereziki koertzitibitatea [13].

Iman lotuei (hauts magnetikoa polimeroekin nahastuta) dagokienez, NdFeB imanak dira motor, sorgailu eta hainbat aplikazio elektrikotan erabil daitezkeen bakarrak. Propietate magnetiko hain altuak ez eduki arren, material magnetikoaren ehuneko baxuagoa dutenez eta mikroegitura ezberdina, aukera ona dira hainbat erabileratarako ekoizteko duten erraztasunagatik. Injekzio edo konpresio bidezko moldura dira haiek ekoizteko teknologia erabilienak [14-16].

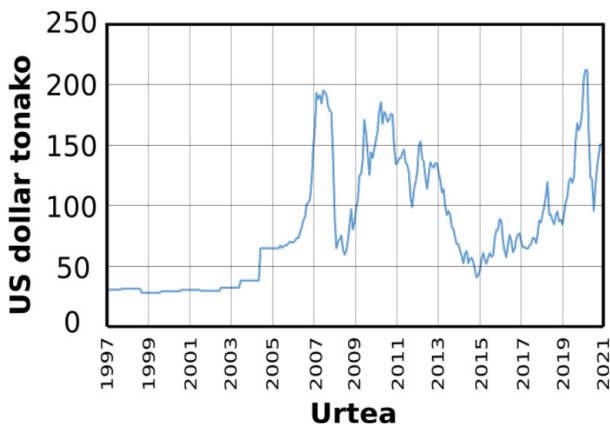
### 3. ELEMENTUETAN SAKONDUZ

NdFeB imanak osatzen dituzten elementuak aztertuz gero, ekonomia arloan garrantzi handia dute elementu eta aleanteetako batzuek eta hornikuntza-arazoak izan ditzakete Europako Batzordearen arabera (4. irudia). Hornikuntza aldetik arriskupean egon daitezke lur arraro arinak (LAA), lur arraro pisutsuak (LAP) eta boroa, guztietan arrisku handienaz lehen biak.



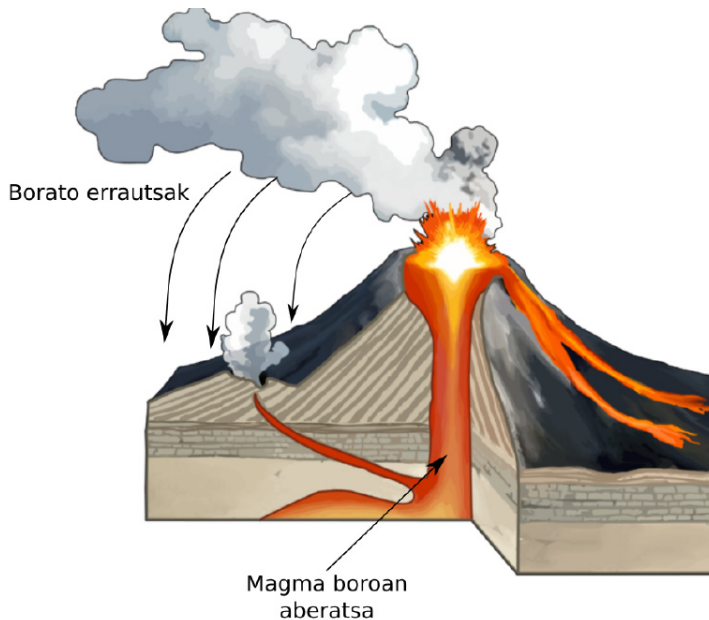
**4. irudia.** Europako Batzordeak eginiko lehen-gaien klasifikazioa Europan duten garrantzi ekonomiko eta hornikuntza-arriskuaren arabera [3].

Burdina da aleazioko elementu nagusia, pisuan % 70-% 80 inguru, aleazioaren eta ekoizpen-metodoaren arabera. Elementu oso arrunta da eta ez du inongo hornikuntza-arazorik, ugaria baita mundu guztian, eta kontinente guztietan ekoizten baita. Burdin mineralaren (magnetita edo hematita bezalako burdin oxidoak) prezioen ibilbidea 5. irudian ikus daiteke [17]. Elementu honen prezioa gorabeheratsua baldin bada ere, ez da bereziki garestia.



**5. irudia.** Burdin mineralaren prezioaren garapena azken 25 urteetan [17].

Boroari dagokionez, toki gutxi batzuetan ustiatzen da eta, beraz, badu hornikuntza-arriskua. Produkzioaren % 40tik gora Turkiatik ateratzen da, munduko erreserben % 80 baitu, eta erosle handiena, berriz, Txina da, merkatuaren % 35 inguru bereganatzen baitu. Prezioei dagokienez, burdinaren prezioa baino bi magnitude ordena gorago kokatzen da boroa; elementu nahiko garestia dugu, beraz [18]. Mineralogiari dagokionez, boraxa, kernita, kolemanita eta ulexita dira boroa lortzeko gehien erauzten diren mineralak. Mineral hauen jatorri geologikoa bolkanikoa izan ohi da. 6. irudian ikus daitekeenez, sumendietako magma boroan aberatsa lurrazaleratzean sortu ziren gaur egun ustiatzen diren Turkiako Anatolia mendebaldeko gordailuak [19].



**6. irudia.** Anatoliako borato-biltegien jatorri bolkanikoa era eskematikoan adierazita. Biltegien jatorria iraganean lurpetik atera ziren magma eta errauts boroan aberatsak dira [20].

Elementu honen pisua % 1 ingurukoa izan ohi da NdFeB imanetan; guxtien erabiltzen den elementuetarikoa, beraz.

Ehunekotan bigarrena izan arren elementu garrantzitsuena dugu neodimioa. Lur arraroen taldekoa (LA) da Nd. Talde hau hamazazpi elementuk osatzen dute: eskandioak, itrioak eta taula periodikoan lantanidoen seriean dauden beste hamabost elementuek (lantanoetik luteziora). Taldearen osaketak ezaugarri kimikoen antzekotasunean du oinarria. Meatzetan ate-

ratako mineraletan elkarrekin nahastuta aurkitu ohi dira taldeko elementuak. Lur arraroen artean bi azpitalde ezberdintzen dira. Batetik, lur arraro arinak (LAA) eta, bestetik, lur arraro pisutsuak (LAP). Sailkapena elementuen pisu atomikoaren arabera da, mineralogian eta propietate magnetikoetan eragina duen ezaugarria. Elementuen kontzentrazioen ugaritasunari dagokionez, lur-azalean ugariagoak dira lur arraro arinen kontzentrazioak pisutsuenak baino. LAAek duten erradio atomiko handiagoak —eta, beraz, bateragarritasun txikiagoak— eragiten du inguruko elementuekin nahasteko joera txikiagoa izatea LAPEk baino; ondorioz, ugariagoak dira LAAk ustia daitezkeen eremuak. Izan ere LAen gordailuen % 80tik gora dira La, Ce, Nd eta Pr, guztiak ere LAAk. Ugaritasunari dagokionez, kontuan izan beharreko beste faktore bat zenbaki atomikoa da. Zenbaki atomiko bikoitiak dituzten LAk bakoitiak dituztenak baino ugariagoak dira, bakoitiaren egitura nuklearra egonkorragoa baita nukleoien parekatzea dela eta [21].

Lantanidoek lur-azalean duten presentzia ez da bereziki txikia, eta kobreakin konpara daiteke, adibidez; hau da, pisuan lur-azalaren % 0,01 inguru. Aldiz, kobreakin ustiapenarekin alderatuta (adibidearekin jarraituz) lur arraroenak baditu hainbat berezitasun produktioa zailtzen dutenak. Oso baxua da haien kontzentrazioa, oso barreiatuta baitaude lur-rean eta, beraz, oso urri dira elementu hauek kontzentrazio maila handietan dituzten eremuak; hau da, ustiapena ekonomikoki bideragarria egiten dutenak. Hortik dator elementuon eskasia eta merkatuko prezio altua. Ustiapen-eremuetan bertan ere baxua izaten da lur arraroen kontzentrazioa, beharrezkoa baita lur bolumen handiak erauzi eta prozesatzea lur arraroen aberatsa den mineral bolumen txiki bat lortzeko. Munduko LA-produkzio handiena duen meatzean adibidez, Txina iparraldeko Bayan Obo-n, marmol dolomitikoz inguratutako LA-zainean, kontzentrazioa % 6 da batez beste pisuan lur arraro oxidoentzat, bastnazita eta monazita direlarik mineral bilatuenak [22, 23]. Gainera, goian azaldu bezala LAPen gordailuak bereziki urri izateak haien prezioa are altuagoa izatea dakar; adibidez, hainbat aplikaziotarako beharrezkoa den disprosioarena bezala. Elementu atomiko bakoitietan ere nabaria da eragin hau.

Lur arraroen ustiapenean, elementu zehatz baten ustiapena ez da eraginkorra. Lur arraroak aurki daitezkeen mineraletan beti daude taldeko hainbat elementu nahastuta, proportzio ezberdinetan. Nahastea meatzearen, mineralaren eta haien inguruko geologiaren arabera aldatzen da. Lur arrarodun mineralen kopurua oso zabala da; 250 inguru dira eta, haietatik 60 inguru soilik dira ekoizpenerako erabilgarriak; hau da, lur arraro oxidotan ( $LAO_x$ ) % 5etik gorako pisu-kontzentrazioa duten mineralak. Haien jatorri kimikoari dagokionez fluoruro-karbonatoak (bastnasita  $LAFCO_3$ ; hartatik lortzen den  $LA_2O_3$  % 50-60 da) eta fosfatoak (monazita  $LAPO_4$ ; hartatik lortzen den  $LA_2O_3$  % 73-77 da) ditugu nagusi [6]. Mineral hauetako garrantzitsuenen lur arraroen proportzioak honako 2. taulan ikus daitezke.



**2. taula.** Lur arraro bakoitzaren proportzioa pisuan, hainbat jatorritako mineraletan [24, 25].

LA elementua	Bastnesita (Mountain Pass, AEB)	Bastnesita (Bayan Obo, Txina)	Monazita (Mt. Weld, Australia)	Laterita (Longnan, Txina)
	% LA			
Y	0,1	—	0,3	65,0
La	33,8	23,0	25,5	1,8
Ce	49,6	50,0	46,7	0,4
Pr	4,1	6,2	6,2	0,7
Nd	11,2	18,5	18,5	3,0
Sm	0,9	0,8	2,3	2,8
Eu	0,1	0,2	0,4	0,1
Gd	0,2	0,7	—	6,9
Tb	—	0,1	—	1,3
Dy	—	0,1	0,1	6,7
Ho	—	—	—	1,6
Er	—	—	—	4,9
Tm	—	—	—	0,7
Yb	—	—	—	2,5
Lu	—	—	—	0,4

Behin intereseko mineralak lortuta, kontzentrazio-prozesua hasten da, benetan lur arraroetan aberatsak diren mineralak batu eta ezpurutasunak alde batera uzteko. Ezpurutasun ohikoenak lur arraroetan aberatsak diren mineralekin batera agertu ohi diren barita, fluorita, kaltzita, silikato eta burdin mineralak dira. Ez dago sistematikoki aplikatzen den bereizketa-prozesu bakar bat; mineralen konposizioaren arabera moldatu beharra dago prozesua. Lehenik, mineral guztiak birrintzen dira 100 mikratik beherako hauts bihurtu arte. Hautsaren ezpurutasunak metodo magnetiko, elektrostático eta grabimétriko bitartez banantzen dira lehenik eta bitsetan nahastuta ondoren, partikulak flotagarritasunaren arabera bereizteko. Kalkulatzen da hondoan geratzen den ezpurutasunekin batera % 4 baino ez direla LAOak. Kontzentratutako materialean, aldiz, % 32 dira LAOak [26]. Hurrengo kontzentrazio-prozesua tratamendu termo-kimiko bitartez egiten da. Tratamendu azidoen ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  dira erabilienak) edo/eta basikoen ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ) eta ondorengo iragazketaren bitartez LAOen (edo LAClen) purutasuna % 90eraino igotzen da. Tratamendu hauetan lur araroekin batera agertu ohi diren elementu erradioaktiboak ere banantzea lortzen da (Th, U, Ra) [24] prozesua neurri batean luzatuz elementu hauek dituzten mineralentzat eta beharrezkoak diren segurtasun-neurriak hartuz.

Hurrengo pausua elementu bakoitza bereiztea da, lantanido bakarrean oso aberatsa den oxido edo hidroxidoa lortzeko. Elementuen bereizketa-

prozesuaren zailtasun nagusia da kimikoki lantanido guztiek oso antzerakoa den jarrera dutela, guztiek baitaukate  $6s^2$  geruza elektronikoa beteta eta +3 balentzia soilik (Ce eta Eu elementuek izan ezik) [27]. Likido-likido erauzketa da industrian gehien erabiltzen den metodoa. Metodo honetarako, lur arraroen kontzentratua elkarrekin nahastezinak diren bi disolbatzailetan disolbatzen da lehenik, disolbatzaile bata organikoa delarik eta bestea urtsua. Kontzentratuak likido horietan duen disolbagarritasun ezberdinean oinarritzen da prozesua. Teknika horren bitartez % 99,99ko purutasunean lortzen dira elementu bakarreko LAOak. Lur arraro metaliko puruak lortzeko azken pausua lur arraro oxidoa fluorurotan disolbatzea da, elektrolisi bitartez lur arraroak erauzi eta pieza metaliko puruak osatzeko. Pieza metaliko hauek dira imanak sortzeko erabiltzen direnak [28, 29].

Behin lur arraroak ezberdinduta, portzentaje ezberdinetan erabil daitezke imanetan. Neodimioa da gehien erabiltzen dena  $LA_2Fe_{14}B$  aleazioan lortzen dituen propietate magnetikoengatik; izan ere, aleazio horretan baliarik altuena lortzen du magnetizazio-saturazioak ( $M_s$ ), 1,60 T-rekin. Gainera, lur arraroen artean nahiko ugaria da neodimioa. Koertzitibitate handiko imanak lortze aldera, Nd-a proportzio baten LAPekin ordezkatzeko da; adibidez, disprosioa eta terbioa. Haien  $M_s$  baxuagoa lortzen dute  $LA_2Fe_{14}B$  fasean LAPen eta burdinaren arteko akoplamendu antiferromagnetikoa dela eta  $-0,71$  T eta  $0,70$  T hurrenez hurren, baina anisotropia magnetikorik ( $H_a$ ) altuena dutenak ere badira, 12.000 eta 17.500 kA/m-rekin. Era honetan, elementu hauek imanen konposizioan sartuz koertzitibitate handiagoko imanak lortzen dira, erremanentzia neurri batean jaitsita [10, 30-32]. Azaldu bezala, LA-gordailu bakoitzak badu bere elementuen nahasketa berezia. Dy-ak eta Tb-ak Txinan baino ez dira ekoizten (% 98) [33] eta LAPak direnez eta, beraz, elementu urriak, haien prezioa Nd-arena baino magnitude ordena bat altuagoa izan ohi da [34]. Hala ere, elementu hauen erabilera ia saihestezina da motor eta sorgailu elektriko ahaltsuenetarako: elementu kritiko gisa kokatzen ditu horrek [35].

LAF<sub>2</sub>B imanetan erabili ohi diren gainerako aleanteetan garrantzitsuena kobaltoa da. Hura gehitzeak materialaren Curie tenperatura igoarazten du; hau da, gutxiti egiten du imanek berez duten joera tenperaturaren arabera propietate magnetikoak galtzeko, eta hori lortzen du magnetizazioaren guztizko galera gertatzen den tenperaturaren muga-balioa —aipatu den Curie tenperatura— igoz [36]. Propietate hau oso interesgarria da imanak asko berotu daitezkeen inguruetan kokatu behar badira; adibidez, motor edo sorgailu elektrikoetan. Kobaltoa gehitzeak koertzitibitatearen jaitsiera ere eragiten du materialean,  $LA_2Fe_{14}B$  aleazioan burdina kobaltoarekin ordezkatzeko fasearen anisotropia magnetikoa jaisten baita, laborategi-tenperaturan  $Nd_2Fe_{14}B$ -arena 5.800 kA/m [37] delarik eta  $Nd_2Co_{14}B$ -arena 4.400 kA/m [38]. Normalean kobaltoa gehienez pisuan % 3 gehitzen da aleaziora [39]. Elementu hau Kongoko Errepublikan Demokratikoan

ekoizten da gehien. Neodimioaren prezioen ordenan aurkitu ohi da (hau da, burdinarena baino magnitude ordena bat gorago) eta hornikuntza-arriskua duten elementuen artean kokatzen da, meatze gehien duen Katanga eskualdeko egoera sozial makurra dela medio [40].

Bestelako aleazio-elementu ohikoenak aluminioa eta kobrea ditugu. Haien kasuan oso kantitate txikiak (% 1 pisuan gehienez) dira gehitu ohi direnak. Bi elementu hauek lur arraroetan aberatsa den fasean dute eragina, haren bustidura-gaitasuna handitzen baitute eta, beraz,  $LA_2Fe_{14}B$  matrize aleen isolamendua hobetzen. Ondorioz, hurrengo atalean sakonago azalduko den bezala, materialaren koertzibitatea hobetzen dute Al-ak zein Cu-ak, erremamentziaren balioa zertxobait jaitsaraziz [41, 42].

Aurretik aipatutako elementu gehigarrietako bakoitzak propietate magnetiko bat hobetzen du eta beste bat ahultzen. Horien arteko oreka moldatuz askotariko propietate magnetikoak lor daitezke, aplikazioaren beharren arabera iman egokiak sortu ahal izateko.

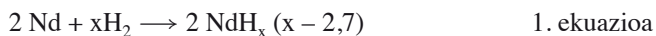
#### **4. NdFeB SINTERIZAZIO PROZESUA**

Iman sinterizatuak bolumen handiena duten iman-familia dira iman-merkatuan, gaur egun aurki daitezkeen imanik indartsuenak ere izaki. NdFeB imanaren historiaren hasiera 1980ko hamarkadan koka dezakegu. Garai hartan  $Sm_2Co_{17}$  aleazioa zen propietate magnetiko altuenak ematen zituen materiala. Kobaltoa elementu estrategikoa eta garestia zenez gero, ikertzaileak bilatzen hasten dira, kobalto oinarriaren eta lur arraroen (samariora) ordeaz erabiltzeko, burdin oinarria duten eta lur arraroekin aleatuta dauden propietate magnetiko beretsuko edo altuagoko materialak. Ideia honen harira, 1982an PrFe eta NdFe konposizioak eta salda-biraketa («melt-spinning») teknikaren bitartez koertzibitate altuko materialak lortu ziren LA eta Fe nahastuz, magnetizazio-balio baxuekin [43]. Urte bat geroago, magnetizazioaren balioa igoarazi ahal izateko, burdin kopurua handitu zuten konposizioetan, baita boroa gehitu ere emaitza onekin [44-46]. Behin konposizioa nahiko zehaztuta, azken jauzi handia iman anisotropoak eta mikroegitura egokidunak lortzea izan zen. 1984an lortu zuten hori Masato Sagawak eta laguntzaileek hauts-metalurgia eta sinterizazio bitartez, eta gainditu egin zuten, hortaz, ordura arte ekoizten ziren SmCo imanaren energia-produktua (250 tik  $kJ/m^3$  290  $kJ/m^3$ -ra) [47]. Orduetik da NdFeB iman anisotropo sinterizatuak ekoizten den iman motarik ahaltsuena. Prozesuan eta aleazioetan hobekuntzak izan dira noski, eta gaur egungo hainbat NdFeB iman sinterizatu komertzialek gainditu egiten dituzte 400  $kJ/m^3$ -ak. Hobekuntzetako bat prozesuaren lehenengo pausua den galdaketan egin zen. Hasiere batean, galdaketa-salda liburu itxurako moldeetan isuriz egin zen. Era honetan hoztean,  $Nd_2Fe_{14}B$  eta LAn aberatsa den faseaz gain,

$\gamma$  burdina ere sortzen da materialean [48]. Fase hau magnetikoki biguna da, materialaren koertzitibitatearen balioak jaisten ditu [49, 50]. Denborarekin, garatuz joan zen hozketa hau azkartzeko teknologia, harik eta 2000. urtean banda-galdaketa («strip-casting») prozesuaren bitartez prozesua optimizatzea lortu zen arte [51]. Prozesu honetan salda kopuru mugatu bat zirrikitu estu eta luzanga batetik pasaratzen da zilindro birakari batera edo hainbatera. Zilindroen hozketa-sistemaren bitartez eta biraketa-abiadura kontrolatuz oso hozte-abiadura azkarrak lortzen dira (500-1.000 °C/s). Banda jarraitu bat lortzen da 1 mm-tik beherako sendoeraduna, guztiz hoztean 1 cm inguruko ezkatetan desegiten dena [25]. Ohiko galdaketan ageri ohi den  $\gamma$  Fe fasea ez izatea lortzen da banda-galdaketa bitartez lortzen den hozketa azkarrarekin, eta materialaren propietate magnetikoak hobetzen dira horrela. Gainera, mikroegitura finagoa da banda-galdaketa bidezko materialean, eta erraztu egiten du horrek ehoketa-prozesua.

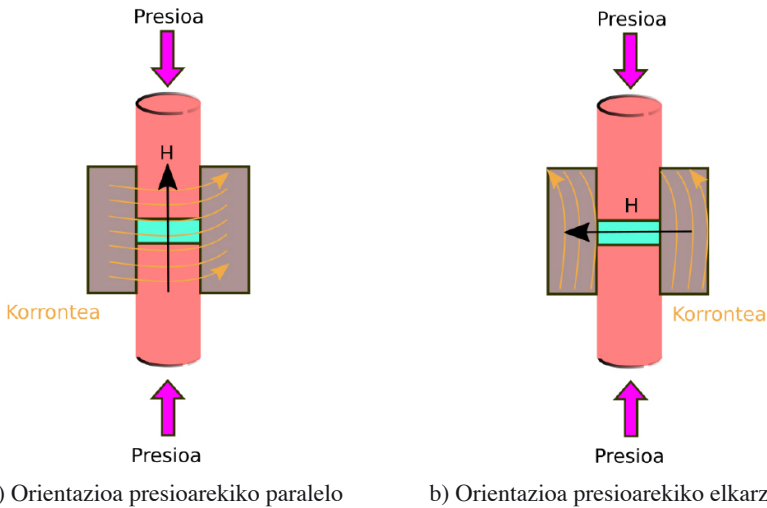
Ondoren, banda-galdaketa bidez lortutako materiala ehotzen da partikula monokristalinoak lortzeko. Iman anisotropoak ekoizteko, lehenik partikula monokristalinoak lortu behar dira, haiek kanpotik ezarritako eremu magnetiko batekin guztiz lerrotatu ahal izateko. Hori dela eta, ez da komeni banda-galdaketan lortzen den jatorrizko ale-tamaina txikiegia izatea. Banda-galdaketan tarteko tamainako aleak lortuz (5  $\mu\text{m}$ -60  $\mu\text{m}$ ), hots, ehoketa amaitutakoan lortu nahi den partikula tamaina (3  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$ ) baino handiagoko aleak, askoz ziurragoa da eho ondoren lortutako partikulak monokristalinoak izango direla.

Garai batean ehoketa bola-errota bidez egin ohi zen zuzenean. Gaur egun, ehoketa on bat egiteko, materiala lehenik hidrogenotan zirtakatzen (HZ) da giro-tenperaturan, 200  $\mu\text{m}$ -1.000  $\mu\text{m}$  tarteko hauts irregularra lortzeko. HZ prozesuan hidrogenoa bi fasetan xurgatzen du materialak. Lehenik Nd-an aberatsa den fase intergranularrak xurgatzen du,  $\text{NdH}_{2,7}$  fasea sortuz. Hidrurazio horrek fasearen espantsioa eragiten du materiala zirtakatuz. Gainera, erreakzio exotermikoa denez, inguruko materiala berotzen da eta, horrela, ahalbidetu egiten da  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  faseko aleak hidrogenatzea, non hidrogeno atomoak  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  fasean interstizialki kokatzen diren fase honen espantsioa eragiteko eta hauskortasuna handitzeko [52]. Bi erreakzio hauek materialaren zirtakatzea eragiten dute [53]. Honako erreakzio kimi-koak (1. ekuazioa. eta 2. ekuazioa) agertzen dira [54].



Zirtakatutako hautsa txorro-ehoketa («jet milling») bitartez txikitzen da eta 3  $\mu\text{m}$ -5  $\mu\text{m}$  arteko partikulak lortzen dira, batez beste. Ehotze-metodo honek zirtakatutako partikulak mugitu eta birarazten ditu oxigeno oso baxuko edukiontzi baten gaseko (helio edo nitrogenotan) korrante oso bizkor

eta ezberdinetan; hor, partikulen arteko talkek eta marruskadurak hausturak eragiten dituzte partikuletan, eta partikula-tamaina fintzen da horrela. Banda-galdaketa, hidrogeno-zirtakatzea eta txorro-ehoketa prozesuen konbinazioa giltzarria da hauts kimikoki homogenea eta oxigeno gutxiko eta tamaina fin eta erregularreko partikula monokristalinoak lortzeko; alegia, propietate magnetiko altuetako iman sinterizatuak ekoizteko beharrezko lehengai [10, 14].



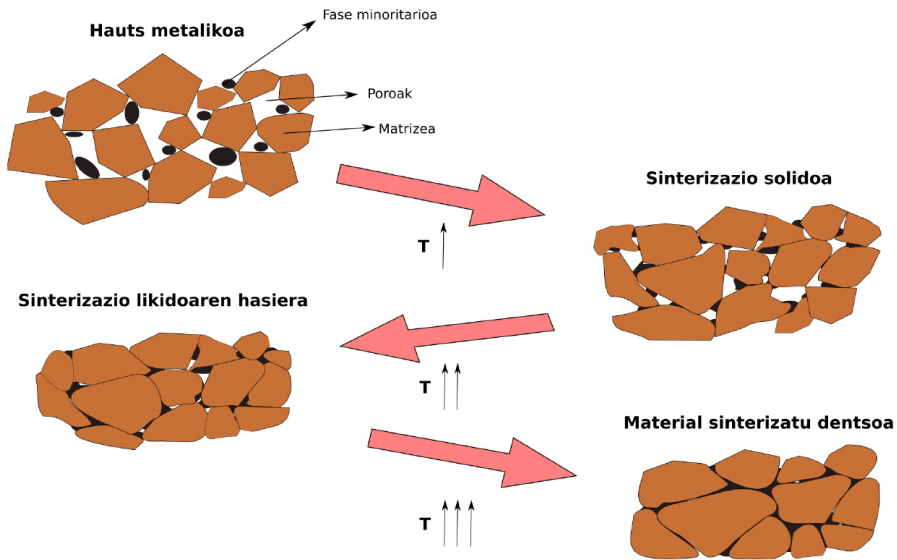
**7. irudia.** NdFeB hauts monokristalinoaren (urdinez) orientazio- eta konpaktazio-teknikak era eskematikoan. Elektroimana zeharkatzen duen korronte elektriko jarraitua horiz dago adierazita.

Behin hauts monokristalinoak lortuta, hura orientatu, konpaktatu eta sinterizazio bitartez mikroegitura egokidun material dentsoa sortzea dira hurrengo pausuak. Orientazioa partikula guztien c ardatz bertikal kristalinoan norabide berdinean gera dadin egiten da, anisotropia magnetiko honek materialei era nabarian igotzen baitie magnetizazioaren asetasun balioa. Hautsa egoera honetan dagoelarik, konpaktatu egiten da, hein batean kontsolidatuta dagoen pieza berde manipulagarri bat lortu eta labeetara garraiatu ahal izateko. Han kontsolidatuko da, guztiz, pieza. Orientazioa eta konpaktazioa aldi berean egiten dira. Hautsa matrize batean sartzen da, prentsan kokatu eta elektroiman baten bidez eremu magnetiko bat aplikatzen da prentsa puntzoi batzuen bitartez hautsa modu mailakatuan presionatzen duen bitartean. Presioa eremu magnetikoaren norabidean zein norabide perpendikularrean aplika daiteke eta % 50-% 60ko dentsitadedun konpaktu berdeak — 1.000 kg/cm<sup>2</sup>-1.500 kg/cm<sup>2</sup> ingurukoak— lortu arte aplikatu ohi da; izan ere, gehiegizko presioak aleak desbidera baititzake (7. irudia) [10]. Elektro-

man bidez lorturiko eremu magnetikoari dagokionez, 800 kA/m-950 kA/m aplikatu ohi dute ekoizleek, korronte jarraitu bitartez, konpresioa gertatzen den bitartean [25]. Prozesua burutzeko beste era bat konpresio isostatikoa erabiltzea litzateke, ez baitu partikulen desbideraketarik eragiten ia, edota bi konpresio-metodoren konbinazio bat. Eremu magnetikoaren aplikazioari dagokionez, badago pulsu magnetiko laburren bitartez egiteko aukera ere, korronte egonkor batekin lortu daitezkeenak baino askoz sendoagoak (3.600 kA/m) lortzen baitira. Hori bai, mota honetako ekipoak asko berotzen dira eta, ondorioz, ekoizpen handirako gaitasuna galtzen dute. Metodoen emaitzen inguruan, eremu magnetikoa presioaren perpendikular aplikatzen denean (elektroimana konpresio ardatzarekiko perpendikular kokatuz) orientazioaren balioak hobexeak dira paraleloan aplikatzen denean baino, saihestu egiten baitira, neurri batean, partikulen desbideraketak. Konpresio isostatikoari dagokionez, bolumen handiko piezetarako erabiltzen da bereziki, pieza txikiak direnean produktibitate baxuko metodoa denez gero.

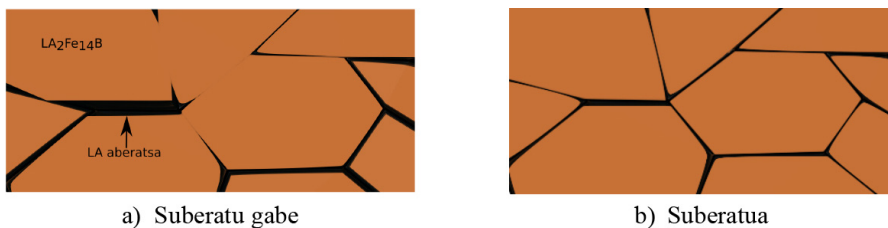
Orientatutako hauts berdean kontsolidatutakoa sinterizazio-labera eramaten da ondoren. Fase likidoko sinterizazioan egoera solidoan mantentzen da fase bat ( $LA_2Fe_{14}B$ ) eta beste faseak urtze-tenperatura gainditzen du (lur arraroetan aberatsa den fasea,  $650^\circ C$ ). Materiala  $1.100^\circ C$  inguruan sinterizatzen da, ordu batez edo bi orduz  $LA_2Fe_{14}B$  fasea egoera solido eta orientatuan edukitzen da eta, ondoren, gas geldoekin hotzen da, azkar. Lur arraroetan aberatsa den fasearen likidotzeak  $650^\circ C$ -tik gora materialaren kontrakzio eta dentsifikazioa eragiten du, eta  $1.100^\circ C$ -an material guztiz dentsoa (% 98tik gora) lortzen da. Izan ere, materialaren dentsifikazioa  $900^\circ C$ -tik gora hasten da behar den eran gertatzen, likidoak tenperaturarekin matrizeko  $LA_2Fe_{14}B$  aleen artean desplazatzeko mugikortasuna bereganatzen duenean [10, 55].

Sinterizazioa kontaktuan dauden partikulen arteko elkarketan oinarritzen da, tenperatura dela medio. NdFeB imanetan burutzen dena fase likidoko sinterizazioa da, eta zenbait etapa ditu. Egoera solidoko sinterizazioa da lehenengo etapa: tenperatura erlatiboki baxuetan hasten da, sisteman inongo fase likidorik sortu aurretik. Kontaktuan dauden aleen arteko elkartruke atomikoek lepo itxurako loturak sortzen dituzte. Tenperaturak gora egin ahala hurrengo etapan sartzen da sinterizazioa. Fase minoritarioaren fusioa gertatzen da orduan, kapilaritate bitartez materialean hedatu eta matrizea bustiz. Egoera solidoan sortutako lepoak disolbatzen dira eta kapilaritate-indar erakarlearen bitartez materiala berrantolatu eta dentsifikatzen da. Hirugarren etapan likidoak elkartruke atomikoa errazten du matrizeko aleen artean disoluzio, garraio, difusio eta birprezipitazioa gauzatzearen bitartez. Matrizeko alerik txikiak fase likidoan desegiten dira eta areago handitzen dira gainerakoak. Horrela, fase likido bidezko sinterizazioak materiala dentsifikatzen du, haren berrantolaketa eta ale tamainaren handitzea ere eraginez. 8. irudian ikusten den bezala, azkenean fase minoritaria era nahiko homogeneoan banatzen da matrize aleak inguratuz.



**8. irudia.** Fase likido bidezko sinterizazioaren adibide grafiko eskematikoa, mikroegiturako eskalan. Tenperatura igo ahala sinterizazio-egoera zenbaitetatik iragaten da materiala [56].

Iman sinterizatuek propietate magnetiko oso onak dituzte sinterizazio-prozesua amaitutakoan. Edonola ere, propietate hauek, koertzibitatea bereziki, era esanguratsuan hobetzen dira suberaketa bitartez % 30-% 150eko hobekuntzak ere lortzeraino. Suberaketa 500 °C-800°C artean egin daiteke mantentze-denboraren arabera. Zenbait ikertzailek emaitza ona lotu dute bi suberaketa-ziklorekin, bata tenperatura altuan eta bestea baxuan eginda. Hobekuntza mikroegituraren hobekuntzarekin lotzen da zuzenean, matrizeko aleak LAn aberatsa den fasearekin era uniformearen inguratzearekin, hain zuzen. Beheko 9. irudian era eskematikoan ikus daiteke mikroegitura arrunt baten eta optimizatu baten arteko aldea [57].



**9. irudia.** NdFeB material sinterizaturako suberaketaren ondorioen adibide grafiko-eskematikoa, mikroegiturako eskalan. Ale-elkarketako fasearen homogeneizazioa eta jarraitutasuna dira efektu nabarrienak.

Mota honetako mikroegitura lortzeko egiten den suberaketaren tenperatura aleazioaren konposizioaren arabera da. Gorago azaldu den bezala, aluminio- eta kobre-gehikuntzek, adibidez, suberaketa egokiaren tenperatura jaitzaraziko lukete. Izan ere, tenperatura optimoa fase intergranularren urte-puntua gainditzearekin lotuta dago, LAn aberatsa den fasea hedatu dadin. Aipatutako elementu horiek fase honen fusio-tenperatura jaitzarazten dute eta bustitze-ahalmena handitu [58]. Mikroegitura egokiak dakarren koertzitibitatearen hobekuntza loturik dago LAn aberatsa den fasearen distribuzio leun eta homogeneoak (aluminioak eta kobreak honetan lagundu dezakete) matrizeko aleen ertzetako defektuak desegiteari edo deuseztatzeari eta fase ezberdinen arteko sinterizazio osteko hozketan pila-turiko estresak gutxiagotzeari [59-61].

Azken pausoa imanei akabera ematea da. Egokitu nahi den dimentsiora mekanizatzen dira piezak elektro-erosio edo diamante-hari bitartez, deskribatutako produkzio-prozesuetatik produktu-blokeak sortzen baitira. Behin dimentsio egokiak lortuta, imana estali egiten da oxidazioa saihesten duen geruza fin baten bidez. Geruza hori nikel eta kobrezkoa izan ohi da gehienetan. Polimero (epoxy) edo zink bitartezkoak ere erabil daitezke. Prozedura bat baino gehiago jarraituz egin daiteke azken urrats hau [62-65].

Azaldu diren eragiketen arteko oreka bat bilatuz propietate magnetiko ezberdinak lor daitezke, eta egokiak diren imanak lortu aplikazio bakoitzeko beharren arabera.

## 5. ONDORIOAK

NdFeB iman sinterizatuak dira gaur egun aurki daitezkeen imanik indartsuenak eta ekonomikoki garrantzitsuenak. Hurrengo puntuetan labur daitezke haien ezaugarriak eta ekoizpeneko pausuak:

- Giltza dira erregai fosilen garaiari bukaera eman eta trantsizioa egiteko energia berriztagarrietara.
- Elementu gehigarriek aplikazio bakoitzaren beharren arabera imanak lortzea ahalbidetzen dute.
- Neodimioaren eta gainerako lur arraroen ekoizpen-prozesua garestia eta oso kutsakorra da. Gorabehera politikoek zeharo murriztu dezakete halako osagaien eskuragarritasuna .
- Hauts-metalurgia bidez ekoizten dira imanak, fase likido bitarteko sinterizazioa erabiliz. Prozesu honetan banda-galdaketa, ehoketa, orientazioa eta sinterizazioa dira jarraitu beharreko pausuak. Azkenean, suberaketa bitartez ale-elkarketako fasearen homogeneizazioa eta jarraitutasuna lortzen da propietate magnetikoak optimizatze aldera.



- Aipatutako ekoizpen-prozesuaren bidez ale tamaina fina, oxigeno maila oso baxua, partikulen orientazio egokia eta mikroegitura homogeneoa bermatzen dira materialean. Funtsezko ezaugarriak dira hauek propietate magnetiko gorenak lortzeko.

## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] CULLITY, B. D., GRAHAM, C. D. 2008. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- [2] STEVE CONSTANTINIDES. 2006. *Manufacturing and Performance Comparison between Bonded and Sintered Permanent Magnets* Constantinides.
- [3] ROLLAT, A., GUYONNET, D., PLANCHON, M., TUDURI, J. 2016. «Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon». *Waste Management*, **49**, 427-436.
- [4] KRAMER, D. 2010. «Concern grows over China's dominance of rare-earth metals». *Physics Today*, **63**, 22-24.
- [5] SMITH, B. J., RIDDLE, M. E., EARLAM, M. R., ILOEJE, C., DIAMOND, D. 2022. *Rare Earth Permanent Magnets: Supply Chain Deep Dive Assessment*.
- [6] NABOYCHENKO, S. S., MURASHOVA, I. B., NEIKOV, O. D. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Elsevier 2005, pp. 485-537.
- [7] HURST, C. 2010. «China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn?». *Institute for the Analysis of Global Security (IAGS)* 43.
- [8] ERIKSSON, S., BERNHOFF, H. 2012 XXth International Conference on Electrical Machines. IEEE 2012, pp. 1419-1423.
- [9] BENSALAH, A., BENHAMIDA, M. A., BARAKAT, G., AMARA, Y. 2018 XIII International Conference on Electrical Machines (ICEM). IEEE 2018, pp. 2205-2211.
- [10] DAVIES, B. E., MOTTRAM, R. S., HARRIS, I. R. 2001. «Recent developments in the sintering of NdFeB». *Materials Chemistry and Physics*, **67**, 272-281.
- [11] CONSTANTINIDES, S. 2012. «The important role of dysprosium in modern permanent magnets». Arnold Magnetic Technologies Corp.
- [12] CUI, J., ORMEROD, J., PARKER, D., OTT, R., PALASYUK, A., MCCALL, S., PARANTHAMAN, M. P., KESLER, M. S., MCGUIRE, M. A., NLEBEDIM, I. C., PAN, C., LOGRASSO, T. 2022. «Manufacturing Processes for Permanent Magnets: Part I—Sintering and Casting». *JOM*, **74**, 1279-1295.
- [13] GUTFLEISCH, O., WILLARD, M. A., BRÜCK, E., CHEN, C. H., SANKAR, S. G., LIU, J. P. 2011. «Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient». *Advanced Materials*, **23**, 821-842.
- [14] SUGIMOTO, S. 2011. «Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets». *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, 064001.
- [15] CROAT, J. J. 1997. «Current status and future outlook for bonded neodymium permanent magnets (invited)». *Journal of Applied Physics*, **81**, 4804-4809.

- [16] BROWN, D., MA, B.-M., CHEN, Z. 2002. «Developments in the processing and properties of NdFeB-type permanent magnets». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **248**, 432-440.
- [17] INDEX MUNDI Iron Ore Monthly Price, <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=iron-ore&months=300> (last time accessed: June 29, 2022).
- [18] ELEVLI, B., YAMAN, İ., LARATTE, B. 2022. «Estimation of the Turkish Boron Exportation to Europe». *Mining*, **2**, 155-169.
- [19] FRANCO PIRAJNO, TANER ÜNLÜ, CAHIT DÖNMEZ. 2019. *Mineral Resources of Turkey*. Springer International Publishing, Cham.
- [20] KANARIAR GOBERNUA Sumendia, <https://www3.gobiernodecanarias.org/medusa/wiki/index.php?title=Archivo:Seccion-volcan.png> (last time accessed: June 29, 2022).
- [21] Haxel, G. 2002. «Rare earth elements: critical resources for high technology» *US Department of the Interior, US Geological Survey*, **87**, 2.
- [22] FAN, H.-R., YANG, K.-F., HU, F.-F., LIU, S., WANG, K.-Y. 2016. «The giant Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit, China: Controversy and ore genesis». *Geoscience Frontiers*, **7**, 335-344.
- [23] ZHONGXIN, Y., GE, B., CHENYU, W., ZHONGQIN, Z., XIANJIANG, Y. 1992. «Geological features and genesis of the Bayan Obo REE ore deposit, Inner Mongolia, China». *Applied Geochemistry*, **7**, 429-442.
- [24] Long, K. R., Gosen, B. S. V., Foley, N. K., & Cordier, D. 2012. «The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective». *Non-renewable resource issues*, 131-155. Springer, Dordrecht.
- [25] Croat, J. J. 2017. *Rapidly solidified neodymium-Iron-Boron permanent magnets*. Woodhead Publishing.
- [26] SULI, L. M., IBRAHIM, W. H. W., AZIZ, B. A., DERAMAN, M. R., ISMAIL, N. A. 2017. «A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology». *Chemical Engineering Research Bulletin*, **19**, 20.
- [27] de Campos, M. F., & de Castro, J. A. 2015. «Rare-Earths: From the Extraction to the Application». *Sustainable Industrial Processing Summit* **3**, 289-300. Flogen Star Outreach.
- [28] JIN, H., AFIUNY, P., MCINTYRE, T., YIH, Y., SUTHERLAND, J. W. 2016. «Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling». *Procedia CIRP*, **48**, 45-50.
- [29] SPRECHER, B., XIAO, Y., WALTON, A., SPEIGHT, J., HARRIS, R., KLEIJN, R., VISSER, G., KRAMER, G. J. 2014. «Life Cycle Inventory of the Production of Rare Earths and the Subsequent Production of NdFeB Rare Earth Permanent Magnets». *Environmental Science & Technology*, **48**, 3951-3958.
- [30] HONO, K., SEPEHRI-AMIN, H. 2018. «Prospect for HRE-free high coercivity Nd-Fe-B permanent magnets». *Scripta Materialia*, **151**, 6-13.
- [31] KIM, A. S., CAMP, F. E. 1996. «High performance NdFeB magnets (invited)». *Journal of Applied Physics*, **79**, 5035.

- [32] ZHANG, Y., XU, X. 2021. «Predicting Magnetic Remanence of NdFeB Magnets from Composition». *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **34**, 2711-2715.
- [33] CASTILLOUX, R. 2018. «Spotlight in Dysprosium. Revving Up for Rising Demand» *Adamas Intelligence*.
- [34] COEY, J. M. D. 2020. «Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets». *Engineering*, **6**, 119-131.
- [35] GIAN ANDREA BLENGINI, CYNTHIA EL LATUNUSSA, UMBERTO EYNARD, CRISTINA TORRES DE MATOS, DOMINIC WITTMER, KONSTANTINOS GEORGITZIKIS, CLAUDIU PAVEL, S. C., LUCIA MANCINI, M. U., DARINA BLAGOEVA, FABRICE MATHIEUX, DAVID PENNINGTON. 2020. *Study on the EU's List of Critical Raw Materials (2020) Final Report*.
- [36] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., YAMAMOTO, H., MATSUURA, Y., HIRAGA, K. 1984. «Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds». *IEEE Transactions on Magnetics*, **20**, 1584-1589.
- [37] HERBST, J. F., CROAT, J. J. 1991. «Neodymium-iron-boron permanent magnets». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **100**, 57-78.
- [38] POURARIAN, F., SANKAR, S. G., PEDZIWIATR, A. T., BOLTICH, E. B., WALLACE, W. E. 1987. «Magnetic Anisotropy and Spin Reorientation in Nd<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Co<sub>14</sub>B». *MRS Proceedings*, **96**, 103.
- [39] HU, Z., MA, D., QU, H., ZHANG, H., LUO, C., WANG, H. 2018. «The role of cobalt addition in magnetic and mechanical properties of high intrinsic coercivity Nd-Fe-B magnets». *Journal of Alloys and Compounds*, **763**, 273-277.
- [40] SOVACOOOL, B. K. 2019. «The precarious political economy of cobalt: Balancing prosperity, poverty, and brutality in artisanal and industrial mining in the Democratic Republic of the Congo». *The Extractive Industries and Society*, **6**, 915-939.
- [41] PANDIAN, S., CHANDRASEKARAN, V., MARKANDEYULU, G., IYER, K. J. L., RAMA RAO, K. V. S. 2002. «Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB». *Journal of Applied Physics*, **92**, 6082-6086.
- [42] ENGELMANN, H. J., KIM, A. S., THOMAS, G. 1997. «Microstructure and magnetic effects of small Cu additions to (Nd,Dy)FeB magnets». *Scripta Materialia*, **36**, 55-62.
- [43] CROAT, J. J. 1982. «Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt-spinning». *Journal of Applied Physics*, **53**, 3161-3169.
- [44] KOON, N. C., DAS, B. N. 1984. «Crystallization of FeB alloys with rare earths to produce hard magnetic materials (invited)». *Journal of Applied Physics*, **55**, 2063-2066.
- [45] CROAT, J. J., HERBST, J. F., LEE, R. W., PINKERTON, F. E. 1984. «High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets». *Applied Physics Letters*, **44**, 148-149.
- [46] HADJIPANAYIS, G. C., HAZELTON, R. C., LAWLESS, K. R. 1984. «Cobalt-free permanent magnet materials based on iron-rare-earth alloys (invited)». *Journal of Applied Physics*, **55**, 2073-2077.

- [47] SAGAWA, M., FUJIMURA, S., TOGAWA, N., YAMAMOTO, H., MATSUURA, Y. 1984. «New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)». *Journal of Applied Physics*, **55**, 2083-2087.
- [48] OZAWA, S., KURIBAYASHI, K., HIROSAWA, S., REUTZEL, S., HERLACH, D. M. 2006. «Heat treatment of metastable Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>B<sub>x</sub> phase formed from undercooled melt of Nd-Fe-B alloys». *Journal of Applied Physics*, **100**, 123906.
- [49] BRANAGAN, D. J., HYDE, T. A., SELLERS, C. H., MCCALLUM, R. W. 1996. «Developing rare earth permanent magnet alloys for gas atomization». *Journal of Physics D: Applied Physics*, **29**, 2376-2385.
- [50] HSU, C.-M., LIN, H.-M., MCCALLUM, R. W., ANDERSON, I. E., LOGRASSO, B. K. 1995. «Characterization of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B fine powders produced by ultra-high-pressure gas atomization». *Materials Chemistry and Physics*, **42**, 148-151.
- [51] KANEKO, Y. 2000. «Highest performance of Nd-Fe-B magnet over 55 MGOe». *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, 3275-3278.
- [52] BROOKS, O., WALTON, A., ZHOU, W., HARRIS, I. R. 2017. «The Hydrogen Ductilisation Process (HyDP) for shaping NdFeB magnets». *Journal of Alloys and Compounds*, **703**, 538-547.
- [53] LISZKOWSKI, P., TUREK, K., FIGIEL, H. 2000. «The influence of decrepitation on the diffusion kinetics of hydrogen in Nd-Fe-B». *Journal of Alloys and Compounds*, **307**, 297-303.
- [54] CHEN, Y., LUO, Y. 2006. «A Series New Equipment for NdFeB Magnet Preparation». *Journal of Iron and Steel Research, International*, **13**, 303-311.
- [55] STRAUMAL, B. B., KUCHEEV, YU. O., YATSKOVSKAYA, I. L., MOGILNIKOVA, I. V., SCHÜTZ, G., NEKRASOV, A. N., BARETZKY, B. 2012. «Grain boundary wetting in the NdFeB-based hard magnetic alloys». *Journal of Materials Science*, **47**, 8352-8359.
- [56] RANDALL M. GERMAN. 2005. *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. Princeton: Metal powder industries federation.
- [57] VIAL, F., JOLY, F., NEVALAINEN, E., SAGAWA, M., HIRAGA, K., PARK, K. T. 2002. «Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **242-245**, 1329-1334.
- [58] WOODCOCK, T. G., BITTNER, F., MIX, T., MÜLLER, K.-H., SAWATZKI, S., GUTTFLEISCH, O. 2014. «On the reversible and fully repeatable increase in coercive field of sintered Nd-Fe-B magnets following post sinter annealing». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **360**, 157-164.
- [59] LIU, Q., XU, F., WANG, J., DONG, X., ZHANG, L., YANG, J. 2013. «An investigation of the microstructure in the grain boundary region of Nd-Fe-B sintered magnet during post-sintering annealing». *Scripta Materialia*, **68**, 687-690.
- [60] TENAUD, PH., LEMAIRE, H., VIAL, F. 1991. «Recent improvements in NdFeB sintered magnets». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **101**, 328-332.

- [61] LI, W. F., OHKUBO, T., HONO, K. 2009. «Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets». *Acta Materialia*, **57**, 1337-1346.
- [62] WALTON, A., SPEIGHT, J. D., WILLIAMS, A. J., HARRIS, I. R. 2000. «A zinc coating method for Nd-Fe-B magnets». *Journal of Alloys and Compounds*, **306**, 253-261.
- [63] CHENG, C. W., CHENG, F. T., MAN, H. C. 1998. «Improvement of protective coating on Nd-Fe-B magnet by pulse nickel plating». *Journal of Applied Physics*, **83**, 6417-6419.
- [64] MAN, H. H., MAN, H. C., LEUNG, L. K. 1996. «Corrosion protection of NdFeB magnets by surface coatings - Part I: Salt spray test». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **152**, 40-46.
- [65] LASEK, S., DOBROVODSKÁ, N., SKOTNICOVÁ, K. 2013. «Properties of Ni/Cu/Ni and Ni coatings for corrosion protection of NdFeB base magnets». *22nd International Conference on Metallurgy and Materials. Czech Republic, Brno*.

