

Waldemar Kaszuwara¹, Artur Witkowski², Marcin Leonowicz³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW MAGNETYCZNIE TWARDYCH O STRUKTURZE KOMPOZYTOWEJ

W ciągu ostatnich 15 lat wiele prac poświęcono materiałom magnetycznie twardym o strukturze kompozytów, zawierających obok fazy magnetycznie twardej fazę magnetycznie miękką (nazywanych nanokompozytami magnetycznie twardymi). Obecność wydzieleni fazy magnetycznie miękkiej (żelaza) prowadzi do zwiększenia remanencji magnesu i może powodować również wzrost energii $(BH)_{\max}$ - najważniejszej właściwości użytkowej określającej jakość materiału magnetycznie twardego. W magnesach typu metal ziemi rzadkiej - metal przejściowy (RE-M), poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego, można uzyskać strukturę fazową zawierającą wydzielenia Fe. Struktura nanokompozytu umożliwia osiągnięcie maksymalnych wartości energii w izotropowych, nanokrystalicznych materiałach Nd-Fe-B, Pr-Fe-B oraz Sm-Fe-N. Uwarunkowane jest to jednak również cechami mikrostruktury kształtowanymi w procesie technologicznym. Badania wykazały, że wytwarzanie magnesów Nd-Fe-B i Pr-Fe-B metodą szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego daje lepsze rezultaty niż metoda mechanicznej syntezy, ponieważ pozwala na ograniczenie zawartości tlenu i zróżnicowanie wielkości ziarna fazy magnetycznie miękkiej i magnetycznie twardej. W przypadku magnesów z ferrytu baru, wytwarzanych metodą mechanicznej syntezy, dodatek żelaza prowadzi również do zwiększenia energii $(BH)_{\max}$. Osiągnięto wzrost tej właściwości o około 13% przy udziale wagowym żelaza 5%.

Słowa kluczowe: nanokompozyty magnetycznie twarde, Nd-Fe-B, Pr-Fe-B, Sm-Fe-N, ferryt baru

PROPERTIES OF HARD MAGNETIC COMPOSITE MATERIALS

Much effort has been devoted to study of hard magnetic nanocomposites in the last fifteen years. Such materials consist of mixture of nanostructured hard and soft magnetic (usually iron phases). Formation of soft magnetic inclusions leads to remanence enhancement, which usually results in increase of the maximum energy product $(BH)_{\max}$, which is the major property determining the functional properties of hard magnetic materials. In the rare earth - transition metal (RE-M) magnets, appropriate combination of chemical composition can produce material containing Fe precipitates. Unique structure of nanocomposite magnets enables achieving high values of the energy product $(BH)_{\max}$ in isotropic, nanocrystalline materials such as Nd-Fe-B, Pr-Fe-B and Sm-Fe-N. Also the material composition the magnetic properties of the nanocomposites substantially depend on the microstructure, which is produced in the course of technological process. Our study proved that application of rapid solidification for the processing of Nd-Fe-B and Pr-Fe-B magnets produces better properties than that of mechanical alloying (Figs. 1-6), because the former enables reduction of oxygen content and better control of crystallite size of both hard and soft magnetic phases. In the case of barium ferrites, processed by mechanical alloying, addition of iron also leads to enhancement of the energy product (Fig. 10). Increase of the $(BH)_{\max}$ by 13% was achieved by addition of 5% Fe.

Key words: hard magnetic nanocomposites, Nd-Fe-B, Pr-Fe-B, Sm-Fe-N, barium ferrite

WPROWADZENIE

Od lat 90. XX wieku wiele prac poświęcono nanokrystalicznym materiałom magnetycznie twardym [1-3]. Jako materiały nanokrystaliczne wytwarza się przede wszystkim magnesy Nd-Fe-B i Sm-Fe-N. Nanokrystaliczne materiały magnetycznie twarde można zakwalifikować jako nową grupę materiałów magnetycznych, która jest wyróżniona nie na podstawie składu chemicznego, lecz mikrostruktury. Nanokrystaliczność i związane z nią duże znaczenie magnetycznych oddziaływań wymiennych w kształtowaniu właściwości magnetycznych sprawia, że uzyskiwane w tych materiałach właściwości (zwłaszcza remanencja) przewyższają właściwości izotropowych materiałów mikrokrystalicznych. Duże wartości remanencji tych materiałów wynikają z istnienia zjawiska podwyższonej remanencji. W oddziaływaniach pomiędzy sąsiadującymi ziarnami

energia wymiany, dążąc do minimalizacji, powoduje równoległe ułożenie wektorów momentów namagnesowania obu ziaren. Innym czynnikiem wpływającym na kształtowanie układu wektorów momentów magnetycznych jest energia anizotropii, która osiąga minimum przy ustawieniu wektorów namagnesowania równoległe do kierunku łatwego namagnesowania struktury krystalicznej. W materiałach, dla których energia wymiany znacznie przewyższa energię anizotropii, ziarna, których kierunek łatwego namagnesowania jest zgodny z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, wymuszają orientację wektorów namagnesowania atomów ziaren sąsiednich. W efekcie tego remanencja magnesów izotropowych rośnie do wartości bliskich uzyskiwanym w magnesach anizotropowych.

¹ dr inż., ² mgr inż., ³ prof. dr hab. inż.

Zjawisko podwyższenia remanencji jest szczególnie efektywne w przypadku materiałów dwufazowych, tzn. zawierających oprócz fazy magnetycznie twardej fazę magnetycznie miękką - najczęściej żelazo. Materiały takie nazywane są nanokompozytami magnetycznie twardymi. Oddziaływania wymienne od fazy magnetycznie twardej prowadzą do uporządkowania wektorów momentów magnetycznych ziaren żelaza o dużym namagnesowaniu nasycenia. Wielkość strefy oddziaływań wymiennych, tzw. odległość korelacji, można wyznaczyć z zależności $L = (A/K_1)^{1/2}$, gdzie A - stała wymiany, K_1 - stała anizotropii. Ziarna fazy magnetycznie miękkiej powinny mieć zatem wielkość jak najmniejszą, aby duża część ich objętości znalazła się w strefie oddziaływań fazy magnetycznie twardej.

Podstawową właściwością braną pod uwagę przy zastosowaniach materiałów magnetycznie twardych jest energia $(BH)_{\max}$. Jej wartość zależy od koercji i remanencji oraz kształtu pętli histerezy. W materiałach typu RE-M (Nd-Fe-B, Pr-Fe-B i Sm-Fe-N) koercja przyjmuje najczęściej wartości na tyle duże, że o energii decyduje wartość remanencji. Duża wartość remanencji jest istotna zwłaszcza w materiałach stosowanych na magnesy wiązane tworzywem sztucznym, ponieważ wprowadzenie dodatkowego materiału niemagnetycznego prowadzi do zmniejszenia tej właściwości.

W ostatnich latach podejmowano wiele prób uzyskania magnesów nanokrystalicznych z ferrytu baru i ferrytu strontu [4, 5]. Są to tanie materiały, powszechnie stosowane w postaci mikrokystalicznej. Najczęściej otrzymywane są w procesie składającym się z ferrytyzacji (tzn. wyżarzania mieszaniny związków chemicznych zawierających Ba lub Sr i Fe w atmosferze powietrza) oraz formowania przez prasowanie i spiekanie. Istnieje możliwość wytwarzania ferrytów w procesach stosowanych również do otrzymywania nanokrystalicznych magnesów typu RE-M np. poprzez mechaniczną syntezy stopów. Proces wytwarzania składa się z operacji mielenia, np. węglanu baru i Fe_2O_3 , oraz wyżarzania w temperaturze około $1000^\circ C$ w atmosferze powietrza [4]. Uzyskane w ten sposób magnesy ferrytowe, o wielkości ziarna wynoszącej kilkaset nanometrów, charakteryzują się, w porównaniu z materiałami mikrokystalicznymi, dużymi wartościami koercji. Jest to zatem materiał, na podstawie którego można uzyskać magnesy o strukturze nanokompozytu. Zwiększenie remanencji kosztem zmniejszenia koercji, spowodowane obecnością wolnego żelaza, powinno w efekcie prowadzić do zwiększenia energii $(BH)_{\max}$.

W pracy przedstawiono porównanie zależności właściwości magnetycznych, przede wszystkim energii $(BH)_{\max}$, od składu chemicznego magnesów Nd-Fe-B i Pr-Fe-B (wytwarzanych metodą mechanicznej syntezy - MA oraz przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego - RS), Sm-Fe-N oraz ferrytu baru (wytwarzanych metodą MA). Na podstawie otrzymanych wyników można

określić uwarunkowania uzyskania podwyższenia energii $(BH)_{\max}$ oraz korzyści wynikające z otrzymania magnesów dwufazowych o strukturze nanokompozytów.

METODYKA BADAŃ

Większość materiałów do badań uzyskano przy zastosowaniu metody mechanicznej syntezy stopów. Proszki składników stopowych (dla materiałów Nd-Fe-B były to: proszki Nd, Fe i stopu Fe-B, dla Pr-Fe-B: Fe, Pr i stopu Fe-B, dla Sm-Fe-N: Fe i Sm, dla ferrytu baru: $BaCO_3$ i Fe_2O_3) mielono w młynku SPEX 800, przy stosunku masy kul do masy wsadu 5:1 w czasie dobranym doświadczalnie dla każdego ze stopów. W przypadku stopów typu RE-M w czasie mielenia stosowano atmosferę ochronną Ar, natomiast ferryt baru mielono w wodzie. Kolejną operacją było wyżarzanie w celu uzyskania odpowiednich faz o właściwościach magnetycznie twardych (magnesy Nd-Fe-B i Pr-Fe-B wyżarzano w temperaturze $650^\circ C$ i w czasie 0,5 h, magnesy Sm-Fe-N w $750^\circ C$ i w czasie 0,5 h, natomiast ferryt baru w temperaturze $1000^\circ C$ i w czasie 1 h). W przypadku magnesów typu RE-M proces wyżarzania prowadzono w próżni 10^{-3} Pa, a dla ferrytu baru w atmosferze powietrza. Ostateczny skład chemiczny materiałów Sm-Fe-N uzyskiwano w procesie azotowania wcześniej otrzymanego stopu Sm-Fe w temperaturze $470^\circ C$ w czasie 3 h.

Obecność wydzieleni wolnego żelaza w magnesach typu RE-M była uwarunkowana doбором składu chemicznego (występują one przy zawartościach pierwiastka RE mniejszych od zawartości stechiometrycznej w fazie magnetycznie twardej). W przypadku ferrytu baru żelazo w postaci proszku, o wielkości cząstek $4\div 6 \mu m$, dodawano do gotowego materiału o składzie bliskim stechiometrii fazy $BaFe_{12}O_{19}$. Mieszanina taka była dodatkowo mielona przez 8 h w cieczy ochronnej - toluenie.

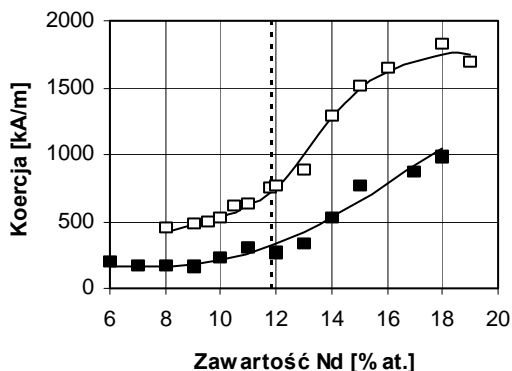
Badano również serię próbek stopów Nd-Fe-B i Pr-Fe-B otrzymanych metodą szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego. Uzyskane wcześniej stopy o odpowiednich składach chemicznych odlewano na bęben wirujący z prędkością obwodową 16 m/s.

Wszystkie badane materiały typu RE-M miały wielkość ziarna na poziomie 30 nm. Właściwości magnetyczne badanych materiałów mierzono za pomocą histerezo grafu impulsowego.

WYNIKI BADAŃ

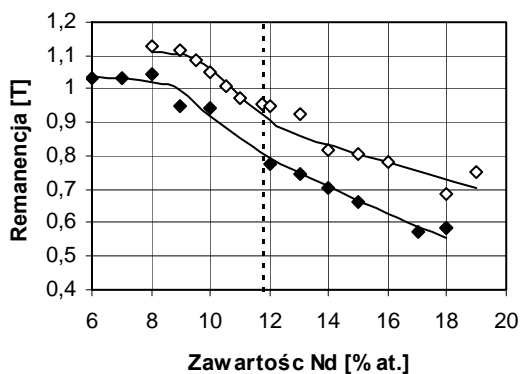
Zależności właściwości magnetycznych magnesów Nd-Fe-B od zawartości Nd przedstawiono na rysunkach 1-3. Koercja materiałów rośnie wraz ze wzrostem zawartości Nd szczególnie po przekroczeniu zawartości stechiometrycznej w fazie magnetycznie twardej

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Jest to związane ze zmniejszeniem udziału wydzielen Fe w strukturze oraz pojawieniem się paramagnetycznej fazy bogatej w Nd , izolującej ziarna fazy magnetycznie twardej. Z tych samych powodów remanencja osiąga największe wartości przy małej zawartości Nd (duży udział wydzielen Fe - fazy o dużym namagnesowaniu nasycenia), natomiast zmniejsza się, gdy pojawia się faza bogata w Nd , uniemożliwiająca oddziaływanie wymienne pomiędzy atomami sąsiednich ziaren (brak zjawiska podwyższenia remanencji) [6]. Zależności te mają ten sam charakter niezależnie od zastosowanej metody wytwarzania materiału. W przypadku magnesów otrzymanych przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego osiągane wartości koercji i remanencji są wyraźnie większe. Wynika to z faktu, że metoda RS pozwala na zróżnicowanie wielkości ziarna fazy magnetycznie twardej i Fe (w przypadku materiałów wytwarzanych metodą MA obserwuje się jednakową wielkość ziarna obu faz) [7].



Rys. 1. Wpływ zawartości Nd na koercję magnesów Nd-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (■) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (□). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie magnetycznie twardej

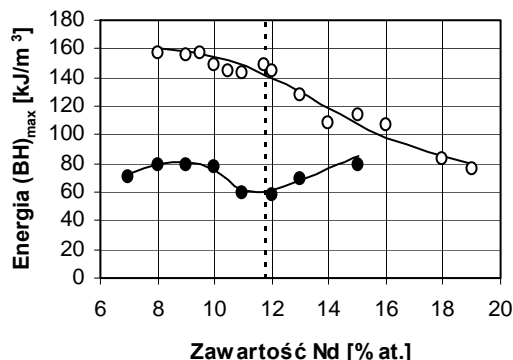
Fig. 1. Effect of Nd content on the coercivity of Nd-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (■) and rapid solidification (□). Dashed line marks stoichiometric content of Nd in the hard magnetic phase



Rys. 2. Wpływ zawartości Nd na remanencję magnesów Nd-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (◆) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (◇). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie magnetycznie twardej

Fig. 2. Effect of Nd content on the remanence of Nd-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (◆) and rapid solidification (◇).

Dashed line marks stoichiometric content of Nd in the hard magnetic phase



Rys. 3. Wpływ zawartości Nd na energię $(\text{BH})_{\text{max}}$ magnesów Nd-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (●) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (○). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie magnetycznie twardej

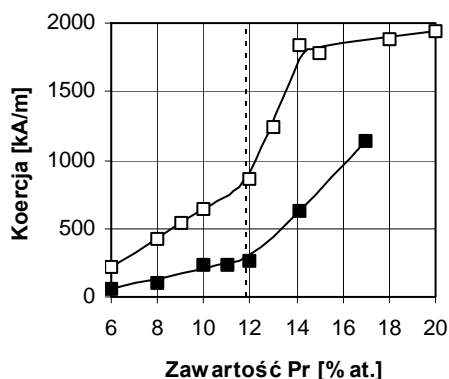
Fig. 3. Effect of Nd content on the energy product $(\text{BH})_{\text{max}}$ of Nd-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (●) and rapid solidification (○). Dashed line marks stoichiometric content of Nd in the hard magnetic phase

Większa powierzchnia wydzielen fazy magnetycznie miękkiej (Fe) sprawia, że większa objętość wydzielen Fe objęta jest magnetycznymi oddziaływaniami wymiennymi od fazy magnetycznie twardej i większy jest efekt zjawiska podwyższenia remanencji. Materiały typu RE-M otrzymywane metodą MA posiadają również większą zawartość tlenu. Różnice w osiąganych wartościach koercji i remanencji sprawiają, że różny jest charakter zależności energii $(\text{BH})_{\text{max}}$ od zawartości Nd dla materiałów wytwarzanych metodami RS i MA . Materiały Nd-Fe-B wytwarzane metodą MA osiągają maksimum energii przy istnieniu struktury nanokompozytu (przy zawartości Nd wynoszącej około 9% at.), jednak dla większych zawartości Nd (przekraczających zawartość stechiometryczną w fazie $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) energia $(\text{BH})_{\text{max}}$ osiąga wyższe wartości. Struktura kompozytu zawierającego fazy: magnetycznie twardą i miękką nie jest w przypadku tych materiałów optymalna ze względu na osiągane wartości energii $(\text{BH})_{\text{max}}$. Dla materiałów Nd-Fe-B wytwarzanych metodą RS najwyższe wartości energii osiąga się właśnie w zakresie zawartości Nd prowadzących do obecności fazy magnetycznie miękkiej.

Podobny charakter zależności właściwości magnetycznych od zawartości pierwiastka RE do opisanego dla magnesów Nd-Fe-B obserwowano w przypadku magnesów Pr-Fe-B (rys. rys. 4-6). Występująca w nich faza magnetycznie twarda $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ma analogiczną budowę i analogiczne są też zależności struktury fazowej i właściwości magnetycznych od zawartości pierwiastka ziemi rzadkiej. Nanokrystaliczne magnesy Pr-Fe-B otrzymywane metodą RS również osiągają największe wartości energii $(\text{BH})_{\text{max}}$ przy zawartości Pr

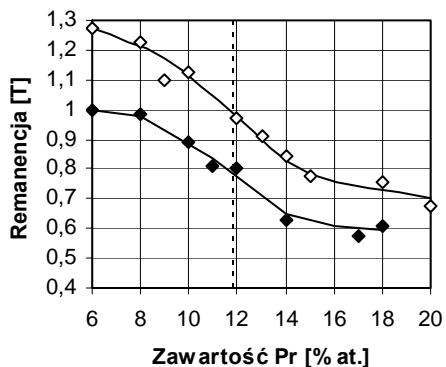
prowadzącej do powstania wydzielen fazy magnetycznie miękkiej.

W magnesach Sm-Fe-N występuje faza magnetycznie twarda o składzie $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Przy zawartościach Sm mniejszych od zawartości stechiometrycznej w tej fazie pojawiają się wydzielenia Fe. Prowadzi to do zwiększenia remanencji i zmniejszenia koercji (rys. 7). Przy większych zawartościach Sm powstają fazy bogate w ten pierwiastek (SmFe_3), ulegające w czasie azotowania rozpadowi na Fe i SmN. Jest to przyczyną zmniejszenia koercji przy dużych zawartościach Sm. Energia $(\text{BH})_{\text{max}}$ osiąga wartości maksymalne przy zawartości Sm wynoszącej około 8% at., tj. dla struktury nanokompozytu (rys. 8).



Rys. 4. Wpływ zawartości Pr na koercję magnesów Pr-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (■) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (□). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie magnetycznie twardej

Fig. 4. Effect of Pr content on the coercivity of Pr-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (■) and rapid solidification (□). Dashed line marks stoichiometric content of Pr in the hard magnetic phase

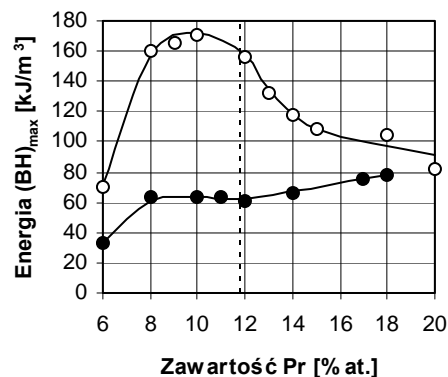


Rys. 5. Wpływ zawartości Pr na remanencję magnesów Pr-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (◆) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (◇). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Nd w fazie magnetycznie twardej

Fig. 5. Effect of Pr content on the remanence of Pr-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (◆) and rapid solidification (◇). Dashed line marks stoichiometric content of Pr in the hard magnetic phase

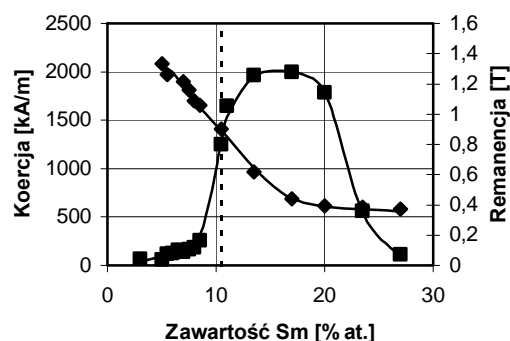
Przedstawione wyniki dotyczące magnesów typu RE-M dowodzą, że struktura nanokompozytu jest korzystna i pozwala na uzyskanie, w magnesach izotropowych,

największych wartości energii. Stwierdzono, że wzrost energii $(\text{BH})_{\text{max}}$, spowodowany obecnością fazy magnetycznie miękkiej, jest uwarunkowany również innymi cechami mikrostruktury kształtowanymi w procesie wytwarzania.



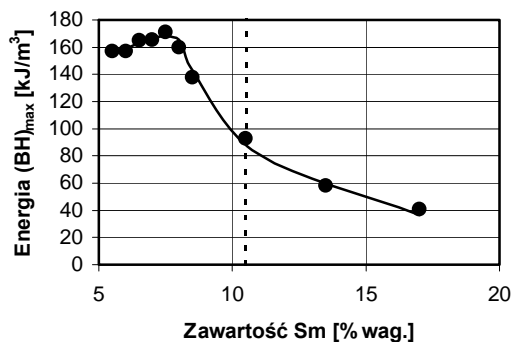
Rys. 6. Wpływ zawartości Pr na energię $(\text{BH})_{\text{max}}$ magnesów Pr-Fe-B otrzymanych metodą mechanicznej syntezy (●) i przez szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (○). Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Pr w fazie magnetycznie twardej

Fig. 6. Effect of Pr content on the energy product $(\text{BH})_{\text{max}}$ of Pr-Fe-B magnets processed by mechanical alloying (●) and rapid solidification (○). Dashed line marks stoichiometric content of Pr in the hard magnetic phase



Rys. 7. Wpływ zawartości Sm na koercję (■) i remanencję (◆) magnesów Sm-Fe-N otrzymanych metodą mechanicznej syntezy. Linia przerywaną oznaczono zawartość stechiometryczną Sm w fazie magnetycznie twardej

Fig. 7. Effect of Sm content on the coercivity (■) and remanence (◆) of Sm-Fe-N magnets processed by mechanical alloying. Dashed line marks stoichiometric content of Sm in the hard magnetic phase

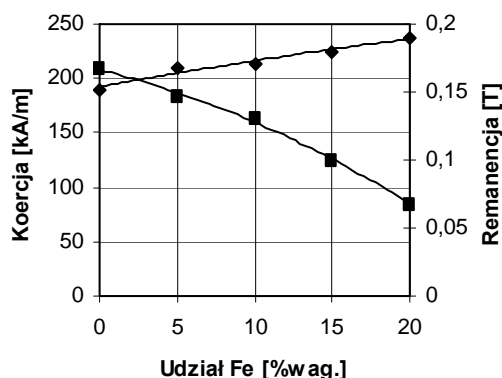


Rys. 8. Wpływ zawartości Sm na energię $(\text{BH})_{\text{max}}$ magnesów Sm-Fe-N otrzymanych metodą mechanicznej syntezy. Linia przerywaną

oznaczono zawartość stechiometryczną Sm w fazie magnetycznie twardej

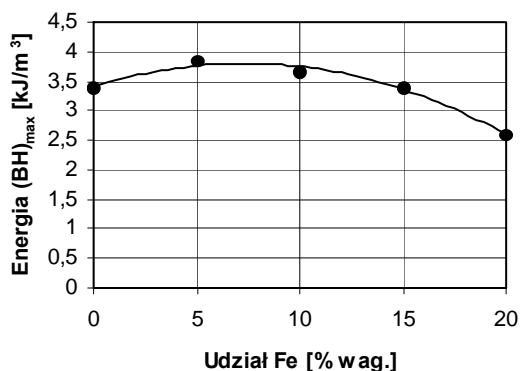
Fig. 8. Effect of Sm content on the energy product $(BH)_{\max}$ of Sm-Fe-N magnets processed by mechanical alloying. Dashed line marks stoichiometric content of Sm in the hard magnetic phase

Pozytywne wyniki prac dotyczących magnesów typu RE-M skłoniły autorów do podjęcia badań nad możliwością uzyskania magnesów ferrytowych o strukturze nanokompozytu. Ferryty baru zawierają fazę magnetycznie twardą o składzie $BaFe_{12}O_{19}$. Stosowany proces technologiczny uniemożliwia uzyskanie wydzielen Fe jedynie przez dobór składu chemicznego. We wstępnie przeprowadzonych badaniach materiał dwufazowy uzyskano przez mielenie proszku ferrytu baru z proszkiem Fe. Dodatek żelaza, zgodnie z przewidywaniami, prowadzi do zmniejszenia wartości koercji i zwiększenia remanencji (rys. 9). Energia $(BH)_{\max}$ magnesów kompozytowych początkowo rośnie i uzyskuje wartości maksymalne przy udziale wagowym Fe 5÷10% (rys. 10). Osiągnięto zwiększenie energii o około 13%. Wynik ten należy uznać za pozytywny i uzasadniający podjęcie dalszych badań nad możliwościami zwiększenia energii magnesów ferrytowych przez wytwarzanie na ich podstawie kompozytów zawierających fazę magnetycznie miękką.



Rys. 9. Wpływ udziału Fe na koercję (■) i remanencję (◆) ferrytów baru otrzymanych metodą mechanicznej syntezy

Fig. 9. Effect of Fe addition on the coercivity (■) and remanence (◆) of barium ferrite magnets processed by mechanical alloying



Rys. 10. Wpływ udziału Fe na energię $(BH)_{\max}$ ferrytów baru otrzymanych metodą mechanicznej syntezy

Fig. 10. Effect of Fe addition on the energy product $(BH)_{\max}$ of barium ferrite magnets processed by mechanical alloying

Obecnie nie można jednoznacznie określić mechanizmu podwyższenia remanencji magnesów ferrytowych zawierających wydzielania Fe. Istnieją publikacje świadczące, że w magnesach ferrytowych nie występuje zjawisko podwyższenia remanencji (remanencja nie rośnie wraz ze zmniejszeniem wielkości ziarna) [8]. Możliwe jest, że obserwowany wzrost energii $(BH)_{\max}$ wynika jedynie z obecności wydzielen Fe o dużym namagnesowaniu nasycenia.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że wytwarzanie materiałów magnetycznie twardych jako kompozytów zawierających obok fazy magnetycznie twardej fazę magnetycznie miękką może przynieść efekt w postaci zwiększenia energii $(BH)_{\max}$, podstawowego parametru decydującego o jakości materiału. Efekt ten jest uwarunkowany wieloma czynnikami. Przede wszystkim wielkość ziarna materiału musi być na poziomie nanometrycznym. Ważne jest osiągnięcie małej wielkości ziarna, szczególnie wydzielen fazy magnetycznie miękkiej, ponieważ umożliwia to znalezienie się dużej części objętości wydzielen tej fazy w obszarze oddziaływań wymiennych fazy magnetycznie twardej. Proces technologiczny nie może prowadzić do pojawienia się na granicach międzyfazowych faz izolujących (np. tlenków w magnesach typu RE-M), uniemożliwiających występowanie magnetycznych oddziaływań wymiennych. Mechanizmy prowadzące do zwiększenia energii w magnesach typu RE-M są obecnie poznane, a korzyści wynikające ze stosowania magnesów nanokompozytowych dobrze udokumentowane. Wstępne badania kompozytowych magnesów na podstawie ferrytu baru pozwalają przypuszczać, że również w tym materiale zastosowanie koncepcji wytwarzania nanokompozytów magnetycznie twardych przyniesie efekty w postaci polepszenia właściwości użytkowych.

Praca została sfinansowana z grantu Komitetu Badań Naukowych nr 4 T08A 037 23.

LITERATURA

- [1] Manaf A., Buckley R.A., Davies H.A., Leonowicz M., Enhanced magnetic properties in rapidly solidified Nd-Fe-B based alloys, *J. Magn. Magn. Mat.* 1991, 101, 1.
- [2] O'Donnell K., Rao X-L., Cullen J.R., Coey J.M.D., Exchange coupling and the grain boundary in magnetic nanocomposites, *IEEE Trans. Magn.* 1997, 33, 3886.
- [3] Kaszuwara W., Rola składu chemicznego i procesu wytwarzania w kształtowaniu właściwości nanokrystalicznych ma-

- gnesów typu RE-M, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003, Prace Naukowe - Inżynieria Materiałowa z. 15.
- [4] Ding J., Maurice D., Miao W. F., McCornick P.G., Street R., Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mat.* 1995, 150, 417.
- [5] Ding J., Miao W.F., McCornick P.G., Street R., High-coercivity ferrite magnets prepared by mechanical alloying, *J. Alloys and Compounds* 1998, 281, 32.
- [6] Pawlik K., Wysłocki J.J., Pawlik P., Olszewski J., Leonowicz M., Kaszuwara W., Wpływ zawartości Nd i temperatury wygrzewania na właściwości magnetyczne nanokrystalicznych magnezów Nd-Fe-B, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2001, 3, 179-189.
- [7] Davies H.A., Nanocrystalline exchange-enhanced hard magnetic alloys, *J. Magn. Magn. Mat.* 1996, 157/158, 11-14.
- [8] Ławecka M., Leonowicz M., Rozdrobnienie struktury w wyniku mechanicznego mielenia ferrytu baru, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2001, 3, 191-201.

Recenzent
Bogumił Węgliński