

บทความวิชาการ (Article)

ความก้าวหน้าของแม่เหล็กถาวรปราศจากธาตุหายาก: แมงกานีส-บิสมัท

ประยูร ส่งศิริฤทธิกุล

สาขาวิชาฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอความก้าวหน้าของงานวิจัยและพัฒนาวัสดุแม่เหล็ก ที่มีส่วนผสมระหว่างแมงกานีสและบิสมัท โดยวัสดุดังกล่าวเป็นหนึ่งในวัสดุแม่เหล็กที่ได้รับความสนใจในการผลิตแม่เหล็กถาวรที่ปราศจากธาตุหายากซึ่งมีราคาสูง คุณสมบัติที่น่าสนใจยิ่งสำหรับวัสดุดังกล่าวคือ ค่าสนามลบลังความเป็นแม่เหล็ก (coercivity) มีขนาดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ~ 275 °C ซึ่งตรงกันข้ามกับวัสดุแม่เหล็กที่ใช้งานอยู่ทั่วไปในปัจจุบัน คุณสมบัติดังกล่าวทำให้วัสดุแม่เหล็กแมงกานีส-บิสมัทนี้เหมาะสมกับอุปกรณ์ที่มีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิขณะใช้งาน งานวิจัยที่ผ่านมาเน้นการพัฒนาเพื่อเพิ่มค่าสนามลบลังความเป็นแม่เหล็ก และค่าสนามแม่เหล็กที่คงสภาพได้หลังถูกเหนี่ยวนำ (remanence) ซึ่งจะนำไปสู่การเพิ่มค่าผลผลิตพลังงานสูงสุด (maximum energy product) ของวัสดุแม่เหล็กดังกล่าว นอกจากนี้ มีการนำเสนอผลการศึกษาก่อนการปรับแต่งคุณสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กแมงกานีส-บิสมัท โดยการเจือธาตุที่สาม ตลอดจนผลการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตวัสดุผสมแม่เหล็กโดยนำวัสดุแม่เหล็กแมงกานีส-บิสมัท ผสมกับธาตุที่มีความเป็นแม่เหล็กชนิดอื่น เพื่อเพิ่มค่าผลผลิตพลังงานสูงสุด

คำสำคัญ: แม่เหล็กถาวร, แม่เหล็กถาวรปราศจากธาตุหายาก, แมงกานีส-บิสมัท

Abstract

This article provides a short summary on the recent development of rare-earth-free permanent magnetic materials based on a low-temperature phase manganese bismuth compound (LTP-MnBi). LTP-MnBi exhibits an interesting and unique magnetic property, i.e. the positive temperature coefficient of coercivity (below ~ 275 °C). This is opposite to all current permanent magnetic materials. At high temperature, the coercivity of LTP-MnBi is comparable to that of Nd-Fe-B magnets. Hence, LTP-MnBi is a potential candidate for high-temperature applications. Recent research activities on MnBi focused on materials synthesis techniques to enhance the coercivity

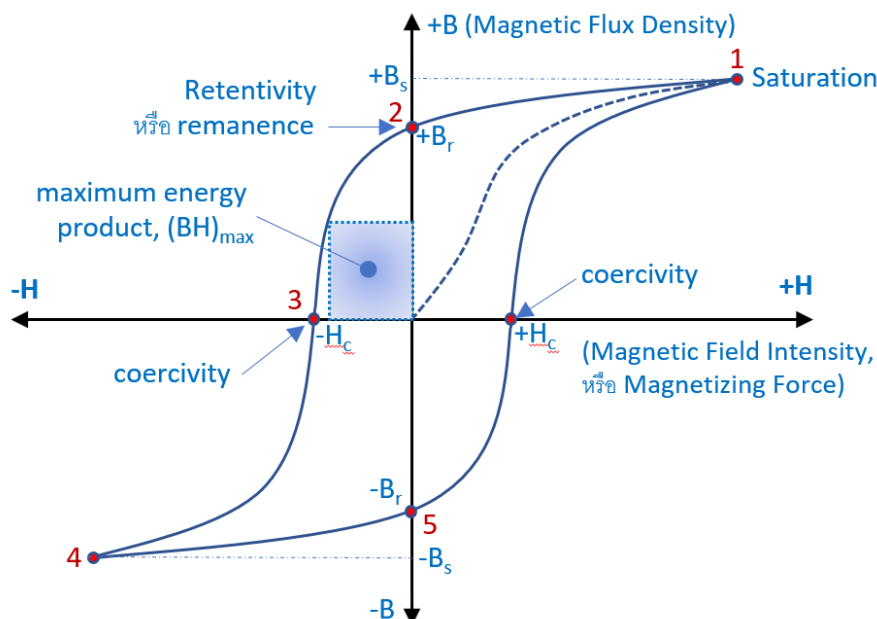
and remanence, and thus, larger maximum energy product. Interesting studies of the effects of the third element addition in MnBi are mentioned. Reports on the possibility to produce magnetic composite of LTP-MnBi and soft magnetic materials are also covered.

Keywords: Permanent magnet, Rare-earth-free permanent magnet, LTP-MnBi

บทนำ

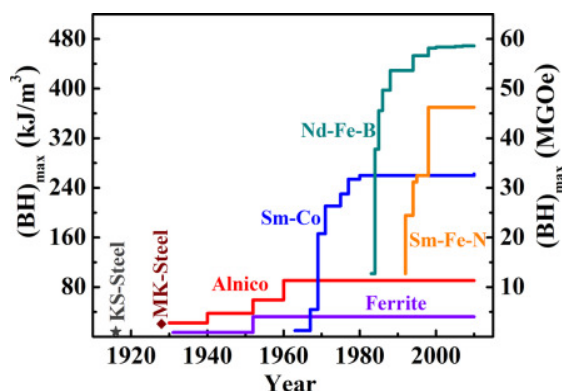
แม่เหล็กถาวรมีความสามารถในการรักษาลักษณะแม่เหล็กในกรณีที่ไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอก นั่นคือแม่เหล็กถาวรมีศักยภาพที่จะสร้างพลังงานกับสารแม่เหล็ก แม่เหล็กถาวรมีบทบาทสำคัญในเทคโนโลยีสมัยใหม่ที่เกี่ยวข้องกับการแปลงพลังงาน [1] ในชีวิตประจำวันมีการใช้งานแม่เหล็กถาวรอยู่ทั่วไป เช่น แม่เหล็กติดตู้เย็น มอเตอร์ ไดนาโม เซนเซอร์และทรานส์ดิวเซอร์ ตลอดจนอุปกรณ์จัดเก็บข้อมูล และที่สำคัญคือโลกปัจจุบันที่ให้ความสำคัญต่อสิ่งแวดล้อมนั้น ความต้องการที่จะใช้งานแม่เหล็กถาวรประสิทธิภาพสูงในเทคโนโลยีที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมีมากขึ้นเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง เช่น มอเตอร์แม่เหล็กถาวรประสิทธิภาพสูงสำหรับการขับเคลื่อนรถยนต์ไฮบริดและยานพาหนะไฟฟ้า ไดนาโมประสิทธิภาพสูงสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานลม นอกเหนือจากนั้น แม่เหล็กถาวรประสิทธิภาพสูงมีความจำเป็นต่อการพัฒนาระบบทำความเย็นที่อาศัยสนามแม่เหล็กที่ปราศจากสารเคมี ซึ่งจะนำไปสู่ตู้เย็นแม่เหล็กและเครื่องปรับอากาศแม่เหล็กในอนาคต

คุณสมบัติเชิงแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กโดยทั่วไป อธิบายโดยกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (magnetic flux density, B) กับความเข้มสนามแม่เหล็ก (magnetic field intensity, H) ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งเป็นที่รู้จักในชื่อของ induction hysteresis loop หรือ B-H curve โดยกราฟดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลง โดยเริ่มจากจุดเริ่มต้นที่วัสดุไม่มีค่าฟลักซ์แม่เหล็ก (B เป็นศูนย์) และสนามแม่เหล็ก H มีค่าเป็นศูนย์ เมื่อมีการทำ magnetize วัสดุแม่เหล็กโดยสนามแม่เหล็ก H มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B จะเพิ่มขึ้นตามเส้นประ จนกระทั่ง H มีค่าสูงถึงค่าหนึ่งแล้ว ค่า B จะไม่มีการเพิ่มขึ้นอีก นั่นคือการ magnetization ถึงจุดอิ่มตัวหรือ saturation (ตำแหน่งที่ 1 ในรูป) เมื่อมีการลดขนาดของสนามแม่เหล็ก H จนมีค่าเป็นศูนย์ ค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B มีการเปลี่ยนแปลงลดลงตามเส้นทางจากตำแหน่งที่ 1 ไปยังตำแหน่งที่ 2 จะเห็นได้ว่าค่า B มีค่า ๆ หนึ่งที่ไม่เป็นศูนย์ ซึ่งเรียกว่าค่า retentivity หรือ remanence (B_r) เมื่อมีการเปลี่ยนทิศของสนาม H และค่อย ๆ เพิ่มขนาดของสนาม H พบว่าค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B ลดลงตามเส้นทางจากตำแหน่งที่ 2 ไปยังตำแหน่งที่ 3 ณ ตำแหน่งที่ 3 นั้น ขนาดของสนามแม่เหล็ก H มีค่าเท่ากับ H_c หรือเรียกว่าค่า coercivity ซึ่งเป็นค่าสนามแม่เหล็กที่ลบล้างความเป็นแม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็ก โดยทำให้ค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B มีค่าเป็นศูนย์ หากค่าสนาม H มีค่าเพิ่มต่อเนื่องขึ้นอีก จะทำให้เกิดการเปลี่ยนทิศทางของฟลักซ์แม่เหล็ก B ในทิศตรงกันข้ามและจะมีขนาดเพิ่มขึ้นตามเส้นทางจากจุดที่ 3 ไปยังตำแหน่งที่ 4 ซึ่งเป็นจุดที่เกิดการอิ่มตัว นั่นคือค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B จะไม่เพิ่มขึ้นอีกถึงแม้ว่าขนาดของสนาม H จะเพิ่มขึ้นอีกก็ตาม การเปลี่ยนแปลงของค่าฟลักซ์แม่เหล็ก B อันเนื่องจากการเปลี่ยนค่าสนามแม่เหล็ก H จากตำแหน่งที่ 4 กลับไปยังตำแหน่งที่ 1 เป็นไปตามลักษณะเช่นเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงจากตำแหน่งที่ 1 มายังตำแหน่งที่ 4



รูปที่ 1 แสดง induction hysteresis loop หรือ B-H curve เป็นแผนภาพที่แสดงคุณสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุ เป็นการแสดงค่า magnetic flux (B) ของวัสดุที่อยู่ในสนามแม่เหล็ก (H) จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของ magnetic flux ขึ้นอยู่กับ B ที่มีอยู่เดิมและทิศทางของ H (บ่อยครั้งที่การแสดงผลคุณสมบัติในรูปของ magnetization hysteresis loop หรือ M-H curve ซึ่งค่า B และ M มีความสัมพันธ์ตามสมการ $B = \mu(H + M)$ โดยที่ μ คือค่า permeability ของวัสดุ)

แม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูงมีค่าสนามแม่เหล็กสูง (มีค่า retentivity หรือ remanence ที่สูง) และทนต่อการถูกลบล้างความเป็นแม่เหล็กที่สูง (มีค่า coercivity, H_c , ที่สูง) ส่งผลให้ค่าผลผลิตพลังงานสูงสุด (maximum energy product, $(BH)_{\max}$) มีค่าที่สูง ค่า $(BH)_{\max}$ ดังกล่าวเป็นผลคูณระหว่างค่า B และ H ที่ทำให้ได้ค่ามากที่สุด ดังแสดงเป็นพื้นที่ใน hysteresis loop ในรูปที่ 1 ค่า $(BH)_{\max}$ เป็นตัวชี้วัดประสิทธิภาพแม่เหล็กถาวร [2] ในช่วงที่ผ่านมา ได้มีการวิจัยและพัฒนาวัสดุแม่เหล็กเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพหรือค่า $(BH)_{\max}$ ของแม่เหล็กถาวร ดังแสดงในรูปที่ 2 เป็นที่ปรากฏว่าในช่วงหลายปีที่ผ่านมาแม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูงผลิตจากวัสดุที่มีธาตุหายาก (rare earth) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยแม่เหล็กดังกล่าวได้แก่ แม่เหล็กที่ได้จากผสมระหว่าง Samarium (Sm) และ Cobalt (Co) และ แม่เหล็ก Nd-Fe-B (NIB) ซึ่งเตรียมได้จากการผสมของนีโอดิเมียม (neodymium, Nd) เหล็ก (iron, Fe) และ โบรอน (boron, B) แล้วอบร้อนเพื่อทำให้เกิดสารประกอบ $Nd_2Fe_{14}B$ โดยสารดังกล่าวมีค่า $(BH)_{\max}$ สูงเกือบ 60 MGOe [1] เป็นแม่เหล็กถาวรใช้กันอย่างแพร่หลาย และมีค่า $(BH)_{\max}$ สูงสุดในบรรดาแม่เหล็กที่มีจำหน่ายในปัจจุบัน



รูปที่ 2 พัฒนาการของสารแม่เหล็กที่ใช้ทำแม่เหล็กถาวร ในช่วง 100 ปีที่ผ่านมา [1]

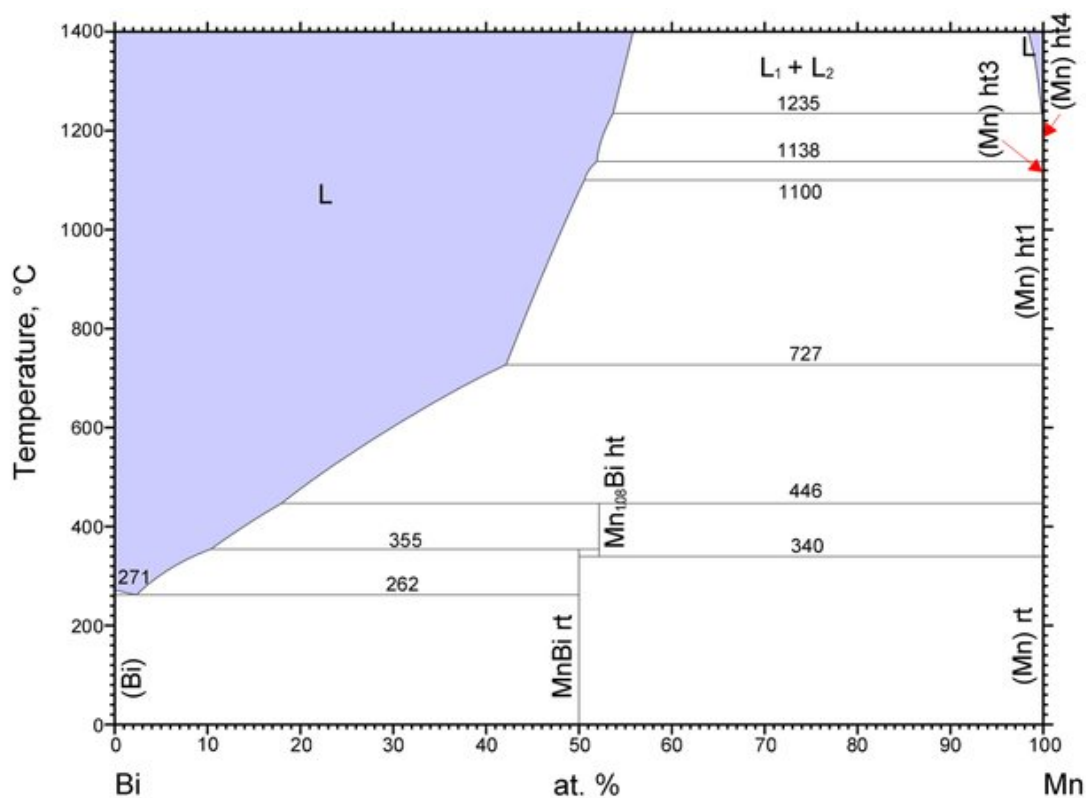
วัสดุแม่เหล็ก Nd-Fe-B และ Sm-Co ได้รับความนิยมในช่วงเวลาที่ผ่านมาในอุตสาหกรรมแม่เหล็กถาวร เนื่องจากคุณสมบัติที่เหนือกว่าสารอื่น ๆ เช่น ค่า $(BH)_{\max}$ ที่สูง และมีราคาต่ำ อย่างไรก็ตามวัสดุที่ประกอบด้วยธาตุหายากเหล่านี้มีข้อเสียที่เห็นได้ชัด เช่น ความต้านทานการกัดกร่อนไม่ดี การสูญเสียคุณสมบัติแม่เหล็กเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [3] นอกจากนี้ตามรายงานของกระทรวงพลังงานสหรัฐปี ค.ศ. 2011 [4] องค์ประกอบธาตุหายากโดยเฉพาะ Nd และ Sm ซึ่งเป็นธาตุที่อยู่ในวิกฤตด้านอุปทานและการระดมทำเหมืองเพื่อที่จะนำธาตุเหล่านี้มาใช้จะนำไปสู่ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม เพื่อเลี่ยงปัญหาดังกล่าว แม่เหล็กถาวรที่ปราศจากธาตุหายากจึงถือเป็นทางเลือก แม้ว่าค่า $(BH)_{\max}$ ที่คาดการณ์ในทางทฤษฎีสำหรับวัสดุแม่เหล็กที่ปราศจากธาตุหายากนั้น มีค่าน้อยกว่าของวัสดุแม่เหล็กที่ทำจากธาตุหายาก แต่ข้อเสียของแม่เหล็กที่ทำจากธาตุหายากดังกล่าวข้างต้นทำให้เกิดแรงจูงใจเพิ่มมากขึ้นในการวิจัยและพัฒนาแม่เหล็กถาวรที่ปราศจากธาตุหายาก [5]

แม่เหล็กถาวรในยุคแรก ๆ ผลิตจากวัสดุที่ปราศจากธาตุหายาก เช่น แม่เหล็ก Alnico และ Ferrite แม่เหล็กดังกล่าวมีค่า $(BH)_{\max}$ ก่อนข้างต่ำสำหรับการใช้งานที่ต้องการแม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูง [6] ตามหลักทฤษฎี วัสดุที่มีศักยภาพเป็นแม่เหล็กที่ปราศจากธาตุหายากนั้นควรมี Mn เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากว่าการที่วาเลนซ์อิเล็กตรอนทั้งห้าของ Mn นั้นไม่มีการจับคู่ ส่งผลให้เกิดพลังงาน magneto-crystalline anisotropy energy ที่มีค่าสูง [5] เมื่อพิจารณาถึงต้นทุนของวัสดุแล้ว MnAl นับเป็นสารแม่เหล็กที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตาม ได้มีการทดลองพิสูจน์แล้วว่าสารแม่เหล็ก LTP-MnBi (LTP ย่อมาจาก low-temperature phase) มีค่า $(BH)_{\max}$ ที่สูงกว่า MnAl และ MnGa [5] และที่สำคัญ ความเสถียรของ τ -phase MnAl นั้นเป็นปัญหาเมื่อมีการอบร้อนเป็นเวลานาน [2] ได้มีรายงานว่าสารแม่เหล็ก MnAl บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิห้องมีค่า M_s (saturation magnetization) เท่ากับ 125 emu/g ค่า coercivity เท่ากับ 5 kOe และค่า $(BH)_{\max}$ เท่ากับ 3.1 MGOe ส่วนสารแม่เหล็ก $Mn_{1.2}Ga$ มีค่า M_s เท่ากับ 80 emu/g ค่า coercivity เท่ากับ 3.5 kOe และมีค่า $(BH)_{\max}$ เท่ากับ 2.5 MGOe

LTP-MnBi เป็นสารประกอบที่มีคุณสมบัติ ferromagnetic มีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมเช่นเดียวกับโครงสร้างของ Nickel Arsenide (NiAs) โดยมีค่า lattice parameters $a=4.29 \text{ \AA}$ และ $c=6.13 \text{ \AA}$ มีการรายงานว่าสารแม่เหล็ก LTP-MnBi (95 wt.%) นั้นมีค่า $(BH)_{\max}$ สูงถึง 8.9 MGOe [7, 8] และที่สำคัญคือ LTP-MnBi มีคุณสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์นั่นคือการที่ LTP-MnBi เป็นสารแม่เหล็กที่มีค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิเชิงบวกที่มีค่าสูง นั่นหมายความว่าค่า coercivity มีค่าเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ จึงเหมาะสำหรับการใช้งานแม่เหล็กถาวรที่

อุณหภูมิสูง อีกประเด็นที่สำคัญคือค่า coercivity ของ LTP-MnBi ที่เพิ่มตามอุณหภูมิสูงเมื่อถึงจุดหนึ่งแล้วนั้นจะมีค่าสูงกว่าค่า coercivity ของแม่เหล็ก Nd-Fe-B [9] เป็นที่ทราบในวงการว่าสารแม่เหล็ก LTP-MnBi จะเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 340°C [10] ได้มีการคาดการณ์ทางทฤษฎีด้วยการคำนวณพบว่า LTP-MnBi ที่บริสุทธิ์มีค่า $(BH)_{\max}$ ประมาณ 17.7 MGOe ที่อุณหภูมิห้อง [1] และเมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการรายงานผลการทดลองค่าผลผลิตพลังงานสูงถึง 16.3 MGOe สำหรับฟิล์มบางหลายชั้นของ LTP-MnBi [11]

การสังเคราะห์สารแม่เหล็ก MnBi

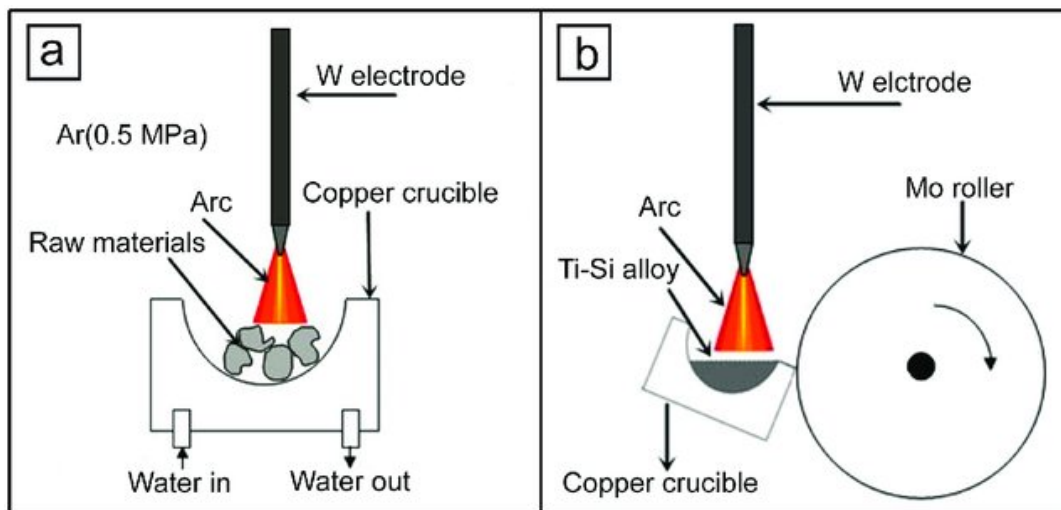


รูปที่ 3 แผนภาพเฟส ของ Mn-Bi [12]

การสังเคราะห์เพื่อที่จะได้ LTP-MnBi เฟสเดียวนั้นยากมากในทางปฏิบัติ เนื่องจากความแตกต่างอย่างมากของจุดหลอมเหลวของ Mn (1246°C) และ Bi (271°C) ปัญหาหลักคือการแยกตัวของ Mn อันเนื่องมาจากผลของปฏิกิริยา peritectic ระหว่าง Mn และ Bi จากแผนภาพเฟส (phase diagram) ระหว่าง Mn-Bi ดังแสดงในรูปที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาแบบ peritectic ส่งผลทำให้เกิด LTP-MnBi โดยมี Bi เป็นส่วนเกินเสมอ [10] ความท้าทายดังกล่าวจึงนำไปสู่การพัฒนาเทคนิคต่าง ๆ สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคแม่เหล็ก LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อเพิ่มคุณสมบัติทางแม่เหล็ก เทคนิคที่นิยมใช้ทั่วไปสรุปได้ดังนี้

Arc-melting

Arc-melting เป็นเทคนิคโลหะวิทยาแบบดั้งเดิมที่นิยมใช้ในการเตรียมสารผสม MnBi [13] โดยองค์ประกอบคือ Mn และ Bi เป็นวัตถุดิบถูกทำให้เป็นของเหลวโดยใช้อาร์คไฟฟ้าในเตาหลอมอาร์คภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อยอาร์กอนหรือสุญญากาศ ดังแสดงในแผนภาพในรูปที่ 4a ในช่วงเวลาที่ผ่านมานี้ ได้มีรายงานความสำเร็จในการผลิต LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 98 wt.% โดยกระบวนการอาร์ค และตามด้วยขั้นตอนการบดและอบร้อนในสุญญากาศ [14] ผง MnBi ที่เตรียมโดยการหลอมอาร์คตามด้วยการบด การอบร้อนและการไม่ให้ออกซิไดส์ประมาณ 1-7 ไมครอนด้วยวิธีการ low-energy ball milling นั้น มีค่า coercivity สูงถึง 12 kOe และเมื่อมีการขึ้นรูปแท่งแม่เหล็กด้วยวิธีการที่เหมาะสมแล้วทำให้ได้ค่า remanence (B_r) เท่ากับ 6.0 KG ค่า $(BH)_{max}$ เท่ากับ 8.4 MGOe และค่า coercivity เท่ากับ 6.2 kOe ที่อุณหภูมิห้อง ค่า coercivity ของแม่เหล็กเพิ่มขึ้นเป็น 16.2 kOe ที่อุณหภูมิ 127 °C ส่วน B_r และ $(BH)_{max}$ มีค่าลดลงที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็น 5.3 kG และ 6.8 MGOe ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า LTP-MnBi มีความเสถียรทางความร้อนในสภาพแวดล้อมความดันบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิสูงถึง 200 °C [15] แต่อย่างไรก็ตาม ได้มีรายงานว่า การไม่ให้ออกซิไดส์ด้วยวิธีการ ball milling อาจจะทำให้เกิดความร้อนที่ส่งผลต่อการลดลงของค่า M_s สภาพแม่เหล็กที่ลดลงสามารถกู้คืนได้ด้วยการอบร้อนที่ 290 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [16]



รูปที่ 4 แผนภาพของเครื่องมือสำหรับ (a) electric arc melting device สำหรับการหลอมวัสดุและ (b) melt-spinning device สำหรับการหลอมและการทำวัสดุเป็นของแข็งอย่างรวดเร็ว [17]

Melt-spinning

Melt-spinning เป็นการหลอม Mn และ Bi เข้าด้วยกันแล้วนำมาทำให้แข็งตัวอย่างรวดเร็วบนล้อหมุนโลหะที่มีการหล่อเย็น ดังแสดงในรูปที่ 4b เทคนิค melt-spinning สามารถลดหรือกำจัดกาจัดการแยกตัวของ Mn [18] ทำให้สามารถผลิต LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 95 wt.% และยิ่งไปกว่านั้นพบว่าเมื่อทำให้อนุภาคเฉลี่ยของผง LTP-MnBi มีขนาดเล็กประมาณ 20-30 nm ทำให้ค่า coercivity

สูงถึง 10 KOe ค่า M_s เท่ากับ 75 emu/g และค่า $(BH)_{max}$ เท่ากับ 7.1 MGOe ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิ 273 °C ค่า coercivity มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 25 kOe [19] นอกจากนั้น ได้มีรายงานว่าหากมีการทำกระบวนการผลิตให้สมบูรณ์มากขึ้นก็สามารถทำให้ได้ LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 98 wt.% และค่า $(BH)_{max}$ สูงถึง 7.3 MGOe [20] ความสำเร็จที่สามารถสังเคราะห์ LTP-MnBi ได้โดยแทบจะปราศจากการหลงเหลือของธาตุ Mn เกิดจากความสามารถในควบคุมอัตราการทำให้สารเย็นลงให้มีค่าที่เหมาะสม การควบคุมอัตราดังกล่าวสามารถทำได้สำหรับการผลิต LTP-MnBi ในปริมาณไม่มากนัก แต่สำหรับการผลิตในปริมาณมากในระดับอุตสาหกรรมแล้วเป็นเรื่องที่ยากมาก [21]

Chemical method

Chemical method เป็นวิธีการสังเคราะห์สารที่มีความยืดหยุ่นและหลากหลายในการจัดการรูปร่าง ขนาดอนุภาค และการกระจายของขนาดสารแม่เหล็ก [22] ได้มีรายงานหนึ่งที่ใช้ปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Mn และ Bi และจากนั้นผสมใน hexane แล้วนำไปอบร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน พบว่ายิ่งเวลาในการอบร้อนนานขึ้นการเกิดปฏิกิริยาเพื่อทำให้เกิด LTP-MnBi มีเพิ่มขึ้น รวมถึงคุณสมบัติทางแม่เหล็กก็ดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม หากเทียบกับเทคนิค arc-melting กระบวนการทางเคมีที่ใช้มีประสิทธิภาพมากขึ้นในประเด็นของเวลาและพลังงาน ด้วยเหตุผลที่ว่าเพียงแค่เวลาการอบร้อนสั้น ๆ เป็นสิ่งจำเป็นสำหรับความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร [23] ได้มีรายงานการใช้วิธีการทาง hydrothermal เพื่อที่จะทำให้สารผสมระหว่าง manganese acetate tetrahydrate, bismuth nitrate pentahydrate, hydrazine hydrate และ poly-vinylpyrrolidone ตกผลึกได้ LTP-MnBi ที่มีค่า M_s เท่ากับ 2.37 emu/g และค่า H_c เท่ากับ 8 kOe ที่อุณหภูมิ 5K [24] อีกกระบวนการทางเคมีหนึ่งคือ metal-redox synthesis ซึ่งสามารถสร้างอนุภาค MnBi ที่มีความเสถียรและมีขนาดในเรณอนาโนเมตร มีค่า M_s และ H_c สูงถึง 49 emu/g และ 15 kOe ตามลำดับ [25] นอกเหนือจากที่กล่าวมา ได้มีการนำเอากระบวนการ mechanochemical process ผลิต LTP-MnBi ที่มีค่า H_c สูงถึง 16.3 kOe [26] อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีข้อจำกัดเนื่องจากความยากที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Mn และ Bi ไปพร้อม ๆ กัน เพราะวาค่าศักย์ของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันทั้งสองธาตุมีค่าเป็นลบอย่างมาก [24]

Sintering

Sintering เป็นวิธีให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้เกิดการยึดติดกันของสารและการแพร่เข้าไปในเนื้อสาร เทคนิค sintering แบ่งย่อยได้เป็น (1) solid state sintering (2) liquid phase sintering (3) viscous flow sintering และ (4) transient-liquid phase sintering ในกรณีแรก สารจะอยู่สถานะของแข็งตลอดกระบวนการ ส่วน liquid phase sintering นั้น สารอยู่ในสถานะของเหลวระหว่างการ sintering โดยที่เปอร์เซ็นต์ของเหลวจะน้อยกว่าส่วนผสมที่เป็นของแข็ง ในกรณี viscous sintering นั้นสัดส่วนของของเหลวจะสูงพอสมควรและการเพิ่มความหนาแน่นจะเกิดขึ้นภายใต้อิทธิพลของแรงตึงผิวโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของอนุภาค ส่วน sintering แบบสุดท้ายนั้น ขั้นตอนแรกของกระบวนการเริ่มต้นด้วยสถานะของเหลวแต่เสร็จสมบูรณ์ในรูปของของแข็ง [27] นอกเหนือจากรูปแบบทั้งสี่ ยังมีวิธีการที่นำเอาเทคนิคอื่นมาใช้ในขณะ sintering เช่น การเพิ่มแรงดัน หรือการใช้พลาสมาเสริม เป็นต้น ได้มีรายงานการสังเคราะห์ LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์ถึง 90 wt.% โดยเทคนิค sintering ตามด้วยการคัดแยกสารแม่เหล็ก (magnetic separation) เมื่อทำการขึ้นรูปแม่เหล็กถาวรพบว่าที่อุณหภูมิ 127 °C แม่เหล็กดังกล่าวมีค่า $(BH)_{max}$ เท่ากับ 4.6 MGOe โดยมีค่า H_c สูงถึง 20 kOe ณ ที่อุณหภูมิห้องแม่เหล็กดังกล่าว มีค่า $(BH)_{max}$ เท่ากับ 7.7 MGOe และค่า H_c เท่ากับ 14 kOe [28] ส่วนอีกรายงานหนึ่งที่สังเคราะห์ LTP-MnBi โดยการ sintering ที่อุณหภูมิ 700 °C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซฮีเลียมแล้วมีการควบคุมอัตราการเย็นตัวลงไปถึง 320 °C สุดท้ายมีการบดเพื่อให้ได้ผง MnBi แล้วทำการขึ้นรูป

แม่เหล็ก พบว่าแม่เหล็กดังกล่าวมีค่า $(BH)_{\max}$ เท่ากับ 4.3 MGOe และค่า H_c เท่ากับ 3.4 kOe [29] นอกเหนือจากนั้น ได้มีรายงานการใช้เทคนิค spark plasma sintering ในการเตรียมแม่เหล็ก MnBi ประสิทธิภาพสูงโดยรายงานว่าค่า H_c มีค่าสูงถึง 7.11 kOe ค่า M_r เท่ากับ 26 emu/g และค่า $(BH)_{\max}$ เท่ากับ 1.53 MGOe ที่อุณหภูมิห้อง [30] ในช่วงเริ่มต้นของงานวิจัยวัสดุ LTP-MnBi นั้นเป็นไปได้ยากมากที่จะได้สัดส่วนที่สูงของ LTP-MnBi ในสารที่สังเคราะห์ได้ จึงต้องใช้ขั้นตอนที่จะเพิ่มความบริสุทธิ์ของ LTP-MnBi โดยการคัดแยกสารแม่เหล็กซึ่งมีการรายงานว่า LTP-MnBi ที่เตรียมโดยเทคนิค sintering สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ง่ายกว่า LTP-MnBi ที่เตรียมโดยเทคนิค mechanical alloying และ induction melting [31]

แม้ว่าจะมีการนำเทคนิคการสังเคราะห์ต่าง ๆ มาใช้ในการเตรียม LTP-MnBi ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่ไม่มีรายงานใดที่แสดง $(BH)_{\max}$ เทียบได้กับค่าทางทฤษฎี เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางแม่เหล็กของ LTP-MnBi จำเป็นต้องมีการพัฒนากระบวนการบางอย่าง เช่น การไม่ให้ขนาดอนุภาคแม่เหล็กเล็กลงโดยใช้การ ball milling และการทำให้บริสุทธิ์ด้วยการคัดแยกสารแม่เหล็กโดยสนามแม่เหล็ก การทำ ball milling นำไปสู่การเพิ่มค่าสนาม H_c ของสารแม่เหล็ก MnBi โดย ball milling จะทำให้ขนาดของผลึกลดลงและความเครียดในโครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น [32] ส่งผลให้ค่า H_c มีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเกิดออกซิเดชันของพื้นผิวรวมถึงการสลายตัวของ Bi อาจเกิดขึ้นหากเวลาการทำ ball milling นานเกินไปซึ่งก็จะส่งผลให้คุณสมบัติทางแม่เหล็กลดลง [14,33]

สารผสม LTP-MnBi ที่เตรียมด้วยเทคนิคที่ผ่านขบวนการทางความร้อนนั้นหลีกเลี่ยงไม่ได้ที่จะมี Bi เป็นส่วนเกินเสมอ [10] ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะคัดแยก Bi ส่วนเกินนี้ออกมาโดยอาศัยสนามแม่เหล็ก เนื่องจากธาตุ Bi บริสุทธิ์เป็นสาร diamagnetic มีรายงานว่าหลังจากการแยกแม่เหล็ก ทำให้ปริมาณของ Bi ลดลงเป็นอย่างมาก ซึ่งช่วยเพิ่มสัดส่วนของ LTP-MnBi จาก 50 wt.% เป็น 90 wt. % สำหรับ LTP-MnBi ที่เตรียมโดยการ sintering และจาก 30 wt.% ถึง 60 wt.% สำหรับสารที่เตรียมโดยการหลอมเหนียว และ 20 wt.% ถึง 25 wt.% สำหรับการผสมเชิงกล [31] เพื่อที่จะได้เห็นภาพของการพัฒนาวัสดุ LTP-MnBi โดยรวม ค่าแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของ LTP-MnBi ที่เตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ เทียบกับ MnAl และ MnGa สรุปไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าแสดงคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กของ LTP-MnBi ที่เตรียมโดยวิธีการต่าง ๆ เทียบกับ MnAl และ MnGa

สารแม่เหล็ก/ วิธีการเตรียมสาร	Coercivity, H_c (kOe)	Saturation Magnetization, M_s (emu/g)	Maximum Energy Product, $(BH)_{max}$ (MGOe)	หมายเหตุ
MnAl	5	125	3.1	@RT, Refs 7, 8
Mn _{1.2} Ga	3.5	80	2.5	@RT, Refs 7, 8
MnBi	-	-	17.7	@RT, ค่าทางทฤษฎี, Ref. 1
MnBi (multilayer films)	-	-	16.3	@RT, Ref. 11
MnBi (arc-melting, 98wt.% pure)	2-3	-	-	@RT, powder, size 20-75 μm , Ref. 14
	12	-	-	@RT, powder, size 1-7 μm , Ref. 14
	6.2	$B_r = 6.0 \text{ KG}$	8.4	@RT, warm compaction bulk magnet (1-7 μm), Ref. 14
	16.2	$B_r = 5.3 \text{ KG}$	6.8	@127 °C, warm compaction bulk magnet (1-7 μm), Ref. 14
MnBi (melt-spinning)	10	75	7.1	@RT, size: 20-30 nm in epoxy resin, Ref. 19
	25	-	-	@273 °C, size: 20-30 nm in epoxy resin, Ref. 19
	5.6	6.00 KG	7.3	@RT, size: 5.76 μm , Ref. 20
	6.7	5.63 KG	6.9	@RT, size: 5.23 μm , Ref. 20
	7.3	5.50 KG	6.5	@RT, size: 4.62 μm , Ref. 20
	8.6	5.27 KG	6.1	@RT, size: 3.01 μm , Ref. 20
MnBi (chemical method)	8	2.37	-	@5K, become superparamagnetic at RT, MnBi@Bi with 4.2% MnBi fraction, Ref. 24
	15	49	-	@RT, Ref. 25
	16.3	-	-	@RT, size: 100-300 nm, Ref. 26
MnBi (sintering)	20	-	4.6	@127 °C, sinter temp @1000 °C, Ref. 28
	14	-	7.7	@RT, Ref. 28
	3.4	-	4.3	@RT, sinter temp @700&320°C, Ref. 29
	7.11	26	1.53	@RT. Spark plasma sintering, Ref. 30

การเจือ MnBi ด้วยธาตุที่สาม

เมื่อประมาณ 20 ปีที่แล้ว ได้มีความพยายามเป็นอย่างมากที่ในงานวิจัยและพัฒนาฟิล์มบาง LTP-MnBi สำหรับการเก็บข้อมูลในฮาร์ดดิสก์ การประยุกต์ใช้ LTP-MnBi ดังกล่าวยังมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องลดอุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ให้ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ Bi เนื่องจากการใช้งานจำเป็นต้องเปลี่ยนสภาพความเป็นแม่เหล็กผ่านอุณหภูมิคูรี หากอุณหภูมิคูรีต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ Bi จะไม่ทำให้ Bi ที่หลงเหลือในสารแม่เหล็กเกิดการหลอมเหลว ซึ่งเป็นการเล็งปัญหาเกี่ยวกับโครงสร้างของวัสดุฟิล์มบาง ได้มีการค้นพบว่าการเติมธาตุโครเมียม (chromium, Cr) ใน LTP-MnBi ทำให้เกิดการลดลงของอุณหภูมิคูรีมาอยู่ที่ประมาณ 250 °C [34] การศึกษาผลของการเจือ Al และ Cu ใน LTP-MnBi ที่เตรียมโดยวิธีการ arc melting และตามด้วยการ ball milling พบว่า การเจือธาตุดังกล่าวทำให้เกิดความเครียดในโครงสร้างผลึก และเกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ LTP-MnBi พร้อมกันนั้นทำให้เกิดอันตรกิริยาทางแม่เหล็กระหว่างอะตอม Mn ที่อยู่ ณ ตำแหน่งของโครงสร้างผลึก กับ Mn ที่แทรกอยู่ในโครงสร้างผลึก (interstitial Mn) นำไปสู่การลดลงของการ magnetization แต่สิ่งที่น่าสนใจคือรายงานผลการศึกษาก่อนหน้านี้ที่เติมธาตุหายากเข้าไปใน MnBi ทำให้เกิดความเสถียรทางความร้อนดีขึ้น [32] นอกจากนี้ ได้มีรายงานการทดลองสังเคราะห์ LTP-MnBi โดยเทคนิค melt-spinning และมีการเจือด้วยธาตุ B, C, Fe, Hf, Sm และ Tb พบว่าการเจือด้วยธาตุดังกล่าวส่วนใหญ่ทำให้ค่า coercivity ลดลง ยกเว้นการเจือโดย Hf ที่ทำให้ค่า coercivity สูงขึ้น [35]

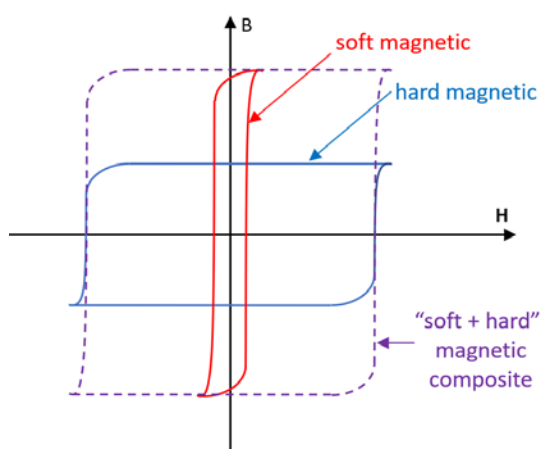
ในการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของ $\text{MnBi}_{1-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Dy}$) ที่เตรียมโดยเทคนิค mechanically alloying ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว ตามด้วยการอบร้อน พบว่าค่า H_c ของทั้งสารแม่เหล็กวัสดุผสมทั้งสองเพิ่มขึ้นจาก 0.7 kOe เป็น 6.6 kOe สำหรับการเติม Nd และ 7.9 kOe สำหรับการเติม Dy ซึ่งอาจเกิดจากการที่ทำให้อนุภาคเล็กแม่เหล็กมีขนาดเล็กลง และจากการเพิ่มขึ้นของ crystal field anisotropy [36]

ในการทดลองผลิตแม่เหล็กถาวรโดยการผสมสารแม่เหล็ก MnBi และ NdFeB แล้วขึ้นรูปด้วยกาบ โดยที่สารแม่เหล็ก MnBi สังเคราะห์โดยเทคนิค spark plasma sintering พบว่าแม่เหล็กถาวรที่เกิดจากการผสมของสารทั้งหมดนี้มีค่า H_c เพิ่มขึ้นตามปริมาณของสาร MnBi แต่ค่า M_s และค่าผลผลิตพลังงานกลับลดลง แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิที่สูง เช่น ที่ อุณหภูมิ 150 °C ค่า $(BH)_{\text{max}}$ ของแม่เหล็กวัสดุผสมมีค่า 5.71 MGOe ซึ่งสูงกว่าแม่เหล็กที่ทำจาก NdFeB (3.67 MGOe) แสดงให้เห็นถึงความเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้นของแม่เหล็กวัสดุผสม [37]

การผลิตแม่เหล็กถาวรวัสดุผสม MnBi

การนำ LTP-MnBi ไปใช้ผลิตแม่เหล็กถาวรอาจยังไม่น่าสนใจมากนัก เพราะ LTP-MnBi ยังมีค่า M_s และค่า $(BH)_{\text{max}}$ ก่อนข้างต่ำ แม้มีค่า coercivity ที่สูง นอกจากนั้นยังมีปัญหาที่จะต้องแก้ไขปรับปรุงในเรื่องความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพ [35] ดังนั้นการพัฒนาแม่เหล็กถาวรประสิทธิภาพสูงสำหรับการใช้งานในอนาคตที่อาจจะมีการใช้ LTP-MnBi เป็นส่วนประกอบนั้น ได้นำเอาแนวคิดของแม่เหล็กถาวรวัสดุผสมระดับนาโนเป็นแนวทางการดำเนินงาน โดยเป็นการเตรียมวัสดุผสมระหว่างวัสดุแม่เหล็กสองชนิดอย่างเหมาะสม วัสดุดังกล่าวคือ วัสดุแม่เหล็กชนิดแรกนั้นเป็นวัสดุแม่เหล็กที่สามารถทำให้เกิดสภาวะแม่เหล็กหรือหมดสภาวะแม่เหล็กได้ง่าย วัสดุแม่เหล็กนี้เรียกว่า soft magnetic materials ซึ่งเป็นวัสดุแม่เหล็กมีค่า hysteresis loop ที่เรียวและแคบ นั่นคือมีค่า coercivity ก่อนข้างต่ำ ส่วนวัสดุชนิดที่สองเป็นวัสดุแม่เหล็กที่สามารถทำให้เป็นแม่เหล็กหรือหมดสภาวะแม่เหล็กได้ยาก ซึ่งจะมีค่า retentivity (หรือ remanence (B_r)) และค่า coercivity ก่อนข้างสูง วัสดุแม่เหล็กชนิดที่สองนี้เรียกว่า hard magnetic materials [3,7,14] ได้มีรายงานว่า การรวมตัวกันของวัสดุผสมระหว่าง hard magnetic และ soft magnetic phases ทำให้ได้วัสดุผสมแม่เหล็กที่มีค่า H_c และ ค่าผลผลิตพลังงานเพิ่มขึ้น นอกจากนั้น

ได้มีการเสนอแบบจำลองอ้างว่าสามารถทำให้ได้ค่า $(BH)_{\max}$ ที่สูงขึ้นจากแม่เหล็กวัสดุผสมนาโนที่มี exchange coupling ระหว่าง hard magnetic และ soft magnetic phases โดยเป็นที่เข้าใจว่าวัสดุ hard magnetic phase ส่งผลทำให้ได้ค่า H_c ที่สูงขึ้น และวัสดุ soft magnetic phase ทำให้ได้ค่า M_s ที่สูงขึ้น [33] ในบรรดา soft magnetic materials ต่าง ๆ Co ได้รับการเลือกกว่าเป็นวัสดุหนึ่งที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงคุณภาพของแม่เหล็ก MnBi จากงานวิจัยเกี่ยวกับแม่เหล็กถาวรวัสดุผสม ได้มีรายงานว่า MnBi-Co เป็นแม่เหล็กถาวรที่มีค่า $(BH)_{\max}$ เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับแม่เหล็ก LTP-MnBi [37] แต่อย่างไรก็ตาม เส้นทางสู่ความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุผสมนาโน ยังคงต้องการงานวิจัยเพื่อพัฒนาวิธีการที่จะทำให้เกิดอันตรกิริยาทางแม่เหล็กระหว่าง hard magnetic และ soft magnetic phases เพื่อที่จะได้ค่า $(BH)_{\max}$ ที่สูงตามการคาดการณ์ทางทฤษฎี



รูปที่ 5 Hysteresis loop ในอุดมคติของแม่เหล็กถาวรวัสดุผสมนาโน (เส้นประ) ที่เกิดจากการผสมระหว่างวัสดุแม่เหล็กแบบ hard magnetic ที่มี hysteresis loop แสดงด้วยเส้นสีน้ำเงิน และวัสดุแม่เหล็กแบบ soft magnetic ที่มี hysteresis loop แสดงด้วยเส้นสีแดง

สรุปและมุมมองในอนาคต

จากการคำนวณทางทฤษฎีพบว่า LTP-MnBi ที่มีปริมาตรค่า $(BH)_{\max}$ ประมาณ 17.7 MGOe ที่อุณหภูมิห้อง ค่าดังกล่าวมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับค่า $(BH)_{\max}$ ของวัสดุแม่เหล็ก Nd-Fe-B ที่มีจำหน่ายในตลาด สารประกอบ $Nd_2Fe_{14}B$ มีค่า $(BH)_{\max}$ สูงเกือบ 60 MGOe [1] ดังนั้นจึงเป็นไปได้เลยว่าแม่เหล็กถาวรที่ผลิตจาก LTP-MnBi เพียงสารเดียวจะมาแทนที่แม่เหล็กถาวร Nd-Fe-B แม่เหล็กถาวรที่ผลิตจากสาร LTP-MnBi เพียงอย่างเดียวคงจะเข้ามาอยู่ระหว่างช่องว่างระหว่างแม่เหล็กที่ Nd-Fe-B และแม่เหล็กที่มีประสิทธิภาพต่ำสำหรับการใช้งานทั่วไป แต่อย่างไรก็ตาม การที่ LTP-MnBi มีคุณสมบัติพิเศษที่ coercivity มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ LTP-MnBi จึงเหมาะสำหรับใช้ที่อุณหภูมิสูง การที่จะนำ LTP-MnBi มาใช้ในแม่เหล็กถาวรที่มีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่าหรือดีกว่าแม่เหล็ก Nd-Fe-B คงต้องการ breakthrough ในงานวิจัยและพัฒนาวัสดุแม่เหล็กผสมนาโนระหว่างสาร LTP-MnBi กับสารแม่เหล็กในกลุ่ม soft magnetic materials จึงเป็นที่ประจักษ์ว่าการที่จะมีแม่เหล็กถาวรที่ปราศจากธาตุหายากประสิทธิภาพสูงสำหรับการนำไปใช้ในอุปกรณ์และเครื่องมือต่าง ๆ นั้น ยังคงต้องอาศัยความทุ่มเทในการวิจัยและพัฒนาอีกช่วงระยะเวลาหนึ่ง จากการคาดการณ์ อาจต้องใช้เวลาไม่ต่ำกว่า 10 ปี

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. Mohapatra and J. P. Liu, "Rare-earth-free permanent magnets: The past and future", in *Handbook of Magnetic Materials* 27, E. Bruck (Ed.), Elsevier, 1 (2018).
- [2] M. J. Kramer, R. W. McCallum, I. A. Anderson and S. Constantinides, "Prospects for non-rare earth permanent magnets for traction motors and generators", *JOM*, 64, 752 (2012).
- [3] B. Li, Y. Ma, B. Shao, C. Li, D. Chen, J. C. Sun, Q. Zheng, X. Yin and X. Guo, "Preparation and magnetic properties of anisotropic MnBi powders", *Physica B: Condensed Matter*, 530, 322 (2018).
- [4] Critical materials strategy. U.S. Department of Energy, 2011.
- [5] K. Patel, J. Zhang and S. Ren, "Rare-earth-free high energy product manganese-based magnetic materials", *Nanoscale*, 10, 11701 (2018).
- [6] P. Rani, A. Taya and M. K. Kashyap, "Enhancement of magnetocrystalline anisotropy of MnBi with Co interstitial impurities", *AIP Conference Proceedings*, 1942, 130033 (2018).
- [7] J. B. Yang, W. Y. Yang, Z. Y. Shao, D. Liang, H. Zhao, Y. H. Xia and Y. B. Yang, "Mn-based permanent magnets", *Chinese Physics B*, 27, 117503 (2018).
- [8] R. Madugundo, N. V. R. Rao, A. M. Schönhöbel, D. Salazar and A. A. El-Gendy, "Recent developments in nanostructured permanent magnet materials and their processing methods", in *Magnetic Nanostructured Materials*, A. A. El-Gendy, J. M. Barandiarán, and R. L. Hadimani (Ed.), Elsevier, 157 (2018).

- [9] H. Moon, S. Kim, H. Jung, H. S. Lee and W. Lee, "Layer-number dependence of the magnetic properties of MnBi films", *Applied Surface Science*, 542, 618 (2017).
- [10] N. X. Truong and N. V. Vuong, "Preparation and magnetic properties of MnBi alloy and its hybridization with NdFeB", *Journal of Magnetism*, 20 336 (2015).
- [11] W. Zhang, P. Kharel, S. Valloppilly, L. Yue and D. J. Sellmyer, "High-energy-product MnBi films with controllable anisotropy", *Physica Status Solidi B*, 252, 1934 (2015).
- [12] H. Okamoto, *ASM Alloy Phase Diagrams Database*, ASM International (2016).
- [13] Y. L. Huang, Z. Q. Shi, Y.H. Hou and J. Cao, "Microstructure, improved magnetic properties, and recoil loops characteristics for MnBi alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 485, 157 (2019).
- [14] N. Poudyal, X. Liu, W. Wang, V. V. Nguyen, Y. Ma, K. Gandha, K. Elkins, J. P. Liu, K. Sun, M. J. Kramer and J. Cui, "Processing of MnBi bulk magnets with enhanced energy product", *AIP Advances*, 6, 056004 (2016).
- [15] J. Cui, J. P. Choi, G. Li, E. Polikarpov, J. Darsell, N. Overman, M. Olszta, D. Schreiber, M. Bowden, T. Droubay, M. J. Kramer, N. A. Zarkevich, L. L. Wang, D. D. Johnson, M. Marinescu, I. Takeuchi, Q. Z. Huang, H. Wu, H. Reeve, N. V. Vuong and J. P. Liu, "Thermal stability of MnBi magnetic materials", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26, 064212 (2014).
- [16] W. Xie, E. Polikarpov, J. P. Choi, M. E. Bowden, K. Sun and J. Cui, "Effect of ball milling and heat treatment process on MnBi powders magnetic properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 1 (2016).
- [17] N. Li, C. Cui, S. Liu, S. Liu, S. Cui and Q. Wang, "Microstructure and mechanical properties of Ti_6Al_4V alloy modified and reinforced by in situ Ti_5Si_3/Ti composite ribbon inoculants", *Metals*, 7, 267 (2017).
- [18] X. Guo, X. Chen, Z. Altounian and J. O. Ström-Olsen, "Magnetic properties of MnBi prepared by rapid solidification", *Physical Review B: Condensed Matter*, 46, 14578 (1992).
- [19] J. B. Yang, Y. B. Yang, X. G. Chen, X. B. Ma, J. Z. Han, Y. C. Yang, S. Guo, A. R. Yan, Q. Z. Huang, M. M. Wu and D. F. Chen, "Anisotropic nanocrystalline MnBi with high coercivity at high temperature", *Applied Physics Letters*, 99, 082505 (2011).
- [20] S. Kim, H. Moon, H. Jung, S. M. Kim, H. S. Lee, H. Choi-Yim and W. Lee, "Magnetic properties of large-scaled MnBi bulk magnets", *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 1245 (2017).
- [21] J. Cui, J. P. Choi, E. Polikarpov, M. E. Bowden, W. Xie, G. Li, Z. Nie, N. Zarkevich, M. J. Kramer and D. Johnson, "Effect of composition and heat treatment on MnBi magnetic materials", *Acta Materialia*, 79, 374 (2014).
- [22] N. Poudyal and J. P. Liu, "Advances in nanostructured permanent magnets research", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 043001 (2013).
- [23] S. Liu, J. Wang and F. Dong, "A new bottom-up synthesis of MnBi particles with high magnetic performance", *Chemical Physics Letters* 691 325 (2018).
- [24] J. Sun, C. Li, Q. Huang, G. Liu, G. Han, S. Yu and S. Kang, "A facile way to synthesize rare-earth-free Mn-Bi@Bi magnetic nanoparticles", *RSC Advances*, 6, 100035 (2016).

- [25] A. Kirkemide, J. Shen, M. Gong, J. Cui and S. Ren, "Metal-redox synthesis of MnBi hard magnetic nanoparticles", *Chemistry of Materials*, 27, 4677 (2015).
- [26] N. V. Rama Rao, A. M. Gabay, X. Hu and G. C. Hadjipanayis, "Fabrication of anisotropic MnBi nanoparticles by mechanochemical process", *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 349 (2014).
- [27] S.-J. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure*, Butterworth-Heinemann (2005).
- [28] J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, S. Roy and N. Ali, "Structure and magnetic properties of the MnBi low temperature phase", *Journal of Applied Physics*, 91, 7866 (2002).
- [29] E. Adams, W. M. Hubbard and A. M. Syeles, "A new permanent magnet from powdered manganese bismuthide", *Journal of Applied Physics*, 23, 1207 (1952).
- [30] J. Cao, Y. L. Huang, Y. H. Hou, G. Q. Zhang, Z. Q. Shi, Z. C. Zhong and Z. W. Liu, "Effects of intergranular phase on the coercivity for MnBi magnets prepared by spark plasma sintering", *AIP Advances*, 8, 055132 (2018).
- [31] J. B. Yang, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, M. Kornecki, S. Roy, N. Ali and P. Heritier, "Crystal structure, magnetic properties and electronic structure of the MnBi intermetallic compound", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 6509 (2002).
- [32] V. V. Ramakrishna, S. Kavita, R. Gautam, T. Ramesh and R. Gopalan, "Investigation of structural and magnetic properties of Al and Cu doped MnBi alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 458, 23 (2018).
- [33] T. Charoensuk and C. Sirisathitkul, "Effects of heat treatment and composition on ball milled MnBi and MnBi-Co magnets", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 13, 609 (2018).
- [34] P. R. Bandaru, T. D. Sands and Y. Kubota, "Decoupling the structural and magnetic phase transformations in magneto-optic MnBi thin films by the partial substitution of Cr for Mn", *Applied Physics Letters*, 72, 2337 (1998).
- [35] P. Kharel, V. R. Shah, R. Skomski, J. E. Shield and D. J. Sellmyer, "Magnetism of MnBi-based nanomaterials", *IEEE Transactions on Magnetics*, 49, 3318 (2013).
- [36] S. Saha, M. Q. Huang, C. J. Thong, B. J. Zande, V. K. Chandhok, S. Simizu, R. T. Obermyer and S. G. Sankar, "Magnetic properties of $\text{MnBi}_{1-x}\text{R}_x$ (R=rare earth) systems", *Journal of Applied Physics*, 87, 6040 (2000).
- [37] S. Cao, M. Yue, Y. X. Yang, D. T. Zhang, W. Q. Liu, J. X. Zhang, Z. H. Guo and W. Li, "Magnetic properties and thermal stability of MnBi/NdFeB hybrid bonded magnets", *Journal of Applied Physics*, 109, 07A740 (2011).
- [38] T. X. Nguyen, O. K. T. Vuong, H. T. Nguyen and V. V. Nguyen, "Preparation and magnetic properties of MnBi/Co nanocomposite magnets", *Journal of Electronic Materials*, 46, 3359 (2017).