

بررسی تأثیر عناصر بور، آنتی موان و ژرمانیوم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آهنرباهای دائمی منگنز- بیسموت

مجید طاووسی، غلامرضا گردانی، علی قاسمی، حسین جمالی و محمدرضا لقمان استرکی*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۸/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۴)

چکیده: هدف از انجام این پژوهش، بررسی تأثیر افزودنی‌های آنتی موان، ژرمانیوم و بور بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آهنرباهای دائمی منگنز بیسموت بود. در این راستا، از فرایند آسیاب کاری و بازپخت برای ایجاد ساختارهای موردنظر بهره گرفته شد و ویژگی‌های نمونه‌های موردنظر با آزمون‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی ارزیابی شد. بررسی‌های انجام شده نشان داد که دما و زمان پهنه برای دست‌یابی به بالاترین ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب منگنز بیسموت حاصل از فرایند آسیاب کاری (مقدار نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع به ترتیب برابر با ۱۷۵۰ اورستد و ۱۲ واحد الکترومغناطیسی/گرم) به ترتیب ۳۲۵ درجه سلسیوس و ۲۴ ساعت است. عناصر افزودنی بور، آنتیموان و ژرمانیم در ترکیب مغناطیسی منگنز بیسموت، بر مغناطش اشباع تأثیر منفی دارد و مغناطش اشباع را از ۱۲ واحد الکترومغناطیسی/گرم در ترکیب بی افزودنی به حدود ۰/۷ واحد الکترومغناطیسی/گرم در نمونه با افزودنی بور کاهش داد و سرانجام این عناصر موجب کاهش ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب‌های مورد بررسی به کمتر از ویژگی‌های نمونه فاقد عناصر آلیاژی شد.

واژه‌های کلیدی: آهنربای دائمی، منگنز- بیسموت، ویژگی‌های مغناطیسی، افزودنی‌ها.

۱- مقدمه

منگنز بیسموت نیز که از یک واکنش پری تکتیک^۱ در دمای پایین (۲۶۲ درجه سلسیوس) شکل می‌گیرد، یک‌فاز فرومغناطیس بوده که دارای گروه فضایی مطابق با ساختار هگزاگونالی نیکل-آرسنیک است. در این ترکیب پارامترهای شبکه $a = 4/288 \text{ \AA}$ و $c = 6/118 \text{ \AA}$ است و اتم‌های منگنز جایگاه‌های $2a$ در $(0, 0, 0)$ و اتم‌های بیسموت جایگاه‌های $2c$ در $(1/3, 2/3, 1/4)$ را می‌گیرند. این فاز فرومغناطیس تا دمای

اگرچه منگنز و آلیاژهای آن بیشتر نظم پادفرومغناطیسی دارند (به دلیل اوربیتال‌های $3d$ نیمه‌پر)، ترکیب‌های میان‌فلزی منگنز بیسموت و منگنز-آلومینیوم، در گروه ترکیب‌های فرومغناطیس بدون عناصر کم‌یاب‌خاکی^۲ قرار می‌گیرند. ترکیب منگنز-آلومینیوم ناهمسانگردی مغناطوبلوری قوی، مقاومت به خوردگی خوب و چگالی کم دارد [۶-۱]. ترکیب دمپایین

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mrlestarki@mut-es.ac.ir

۳۲۷ واحد الکترومغناطیسی / سانتی متر مکعب دارد [۱۰]. هانگ و همکاران نیز در پژوهشی به بررسی تأثیر کبالت و آهن بر ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب منگنز بیسموت پرداختند. آنان دریافتند که عناصر کبالت و آهن تأثیر برجسته‌ای در کاهش دمای کوری این ترکیب دارد [۱۲]. بررسی تأثیر عناصر آلومینیوم و مس بر ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب منگنز بیسموت نیز با راماکرشنا و همکاران چشم‌گیر است [۱۴]. در این پژوهش به‌طور دقیق به بررسی تأثیر حضور عناصر یادشده بر چیدمان پرداخته شد و مشخص شد که عناصر مس و آلومینیوم نیز اثرهای مخربی بر ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب یاد شده دارند.

با وجود پژوهش‌های نسبتاً گسترده‌ای که در مورد تأثیر افزودنی‌های گوناگون بر ویژگی‌های ساختاری و فازی ترکیب مغناطیسی منگنز بیسموت ارائه شده است [۲۰-۱۵]، اطلاعات دقیقی از تأثیر عناصر بور، ژرمانیم و آنتیموان بر ویژگی‌های مغناطیسی و ساختاری آن وجود ندارد. در این رابطه، در این پژوهش تلاش شده تا ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی آهنرباهای دائمی منگنز بیسموت با افزودنی‌های آنتی موان، ژرمانیوم، و بور ارزیابی شود.

۲- مواد و روش تحقیق

برای انجام این پژوهش، از پودرهای منگنز، بیسموت، آنتیموان، بور و ژرمانیم با خلوص بالا (۹۹ درصد) و اندازه ذرات کمتر از یک میکرومتر بهره گرفته شد. آسیاب‌کاری با یک دستگاه آسیاب سیاره‌ای (ساخت کمپانی فریچ آلمان دارای کد استاندارد ۳۴-۵۱۴۵۸-۰۷ ASTM) انجام شد. آسیاب‌کاری در یک محفظه از جنس فولاد زنگ‌نزن و در گاز آرگون، سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ انجام شد. انتخاب شرایط آسیاب‌کاری با عنایت به کار دیگر محققین در زمینه تولید آهنرباهای دائمی از جنس منگنز بیسموت دنبال شد [۲۲]. با توجه به گرایش بالای عناصر آلیاژ به اکسایش و تأثیر ناخواسته فازهای اکسیدی بر ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌های حاصل، بازپخت در محفظه‌های خلأ از جنس کوارتز، در بازه

۳۵۵ درجه سلسیوس پایدار بوده و پس از آن به فاز پارامغناطیسی دما بالا تبدیل می‌شود [۴]. انرژی ناهمسانگردی منگنز بیسموت با دما افزایش می‌یابد به گونه‌ای که ضریب انرژی ناهمسانگردی در دمای اتاق و دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به ترتیب $10^6 \times 14/8$ و $10^6 \times 22$ ارگ/سانتی متر مکعب است. این ترکیب یک جایگزین مناسب به‌ویژه در دماهای کاری میانه (۴۲۳-۴۷۳ درجه سلسیوس) به جای آهنرباهای دائمی دارای عناصر کم‌یاب‌خاکی همچون ساماریوم-کبالت و نئودیم-آهن-بور است [۷].

با وجود رفتار فرومغناطیسی ساختار دمای پایین ترکیب منگنز بیسموت، برای فراهم‌شدن شرایط لازم جایگزینی این ترکیب در کاربردهای صنعتی، باید ویژگی‌های مغناطیسی آن از جمله مغناطش اشباع و وادارندگی بهبود یابند. کنترل فرایندهای تولید و بهینه‌سازی ترکیب از جمله مهم‌ترین و کلیدی‌ترین راه‌کارها برای این مهم است [۱۶-۸]. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه روش‌های مختلف تولید و بهینه‌سازی آهنرباهای دائمی بر پایه منگنز بیسموت انجام گرفته است. در این تحقیقات از روش‌های مختلفی همچون ریخته‌گری، آسیاب‌کاری و روش‌های مبتنی بر رسوب از فاز بخار برای ساخت ترکیبات مورد نظر بهره گرفته شده است. در میان روش‌های مختلف تولید به دلیل تمایل به تبخیر اجزا در حین ذوب و ریخته‌گری و همچنین کنترل مشکل فرایندهای مبتنی بر فاز بخار، در اکثر موارد استفاده از فرایند آسیاب‌کاری برای تهیه آهنربا توصیه شده است. این در حالی است که تحقیقات در زمینه بررسی تأثیر افزودنی‌های مختلف به ترکیب آهنربا در راستای بهینه‌سازی خواص به‌شدت ادامه دارد. برای نمونه، خارل و همکاران ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی فیلم‌های نازک $Mn_{55-x}Pt_xBi_{45}$ ($x=1, 3, 4, 5$)، $Mn_{55-x}Au_xBi_{45}$ ($x=0, 5, 10$) و $Mn_{55-x}Fe_xBi_{45}$ ($x=13, 16$)، ساخته‌شده به روش تبخیر پرتو الکترونی را بررسی کردند. در آن پژوهش مشخص شد که پلاتین نقش برجسته‌ای در افزایش مقدار نیروی وادارندگی از ۴/۷ به ۱۲/۵ کیلواورستد و کاهش مغناطش اشباع از ۵۵۱ به

۳۷۵-۳۰۰ درجه سلسیوس بر ساختار فازی مخلوط پودری منگنز و بیسموت آزموده شود. به دلیل پایین بودن دمای بازپخت، برای فراهم آمدن شرایط نفوذ و انجام واکنش یاد شده، زمان بازپخت ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل پس از انجام بازپخت در دماهای گوناگون در شکل (۱-ب تا ه) ارائه شده است. نکته چشم‌گیر در این شکل، انجام واکنش میان عناصر منگنز و بیسموت و شکل‌گیری فاز مغناطیسی دمای پایین منگنز بیسموت است. همان‌گونه که دیده می‌شود، شدت قله‌های مربوط به این فاز با افزایش دمای بازپخت تا دمای ۳۷۵ درجه سلسیوس افزایش یافته است و نشان از آن دارد که افزایش دمای بازپخت می‌تواند نقش مهمی در پیشرفت واکنش داشته باشد. البته افزایش بیشتر دما از ۳۷۵ درجه سلسیوس موجب ذوب عنصر بیسموت شده و انجام واکنش میان عناصر مورد بحث را محدود می‌سازد. به هر روی، قله‌های مربوط به عنصر بیسموت در نمونه‌های حاصل از بازپخت شدت بالایی داشته که نشانه کامل نشدن واکنش است. البته چنانچه در مورد نمونه حاصل از آسیاب‌کاری گفته شد به دلیل ضریب جذب بالای عنصر منگنز، شدت قله‌های این عنصر در مخلوط پودری نمی‌تواند معرف درصد فازی بود و برای تشخیص درصد فازهای شکل گرفته لازم است از تحلیل‌های میکروسکوپی بهره گرفته شود.

عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های بازپخت‌شده در دماهای ۳۰۰ و ۳۷۵ درجه سلسیوس در شکل (۲) نشان داده شده است. اگرچه تغییر دمای بازپخت تأثیری بر شکل ذرات پودرها نداشته است، ولی عکس‌های حاصل از الکترون‌های برگشتی دوفازی بودن ترکیب و پیشرفت واکنش با افزایش دما را تایید می‌کند. دیده می‌شود که ساختار نمونه‌های مورد بررسی شامل دو فاز سفید و خاکستری‌رنگ هست. مطابق تحلیل عنصری ارائه شده در شکل (۳)، فاز سفیدرنگ به ترکیب منگنز-بیسموت (نقطه الف) و فاز خاکستری‌رنگ (نقطه ب) به ترکیب سرشار از منگنز هست. ساختارهای دوفازی حاصل

دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان‌های گوناگون انجام شد. لازم به ذکر است که به دلیل دمای ذوب پایین عنصر بیسموت (۲۷۲ درجه سلسیوس) و تجزیه ترکیب منگنز بیسموت در دماهای بالاتر از طریق انجام یک واکنش پری‌تکتیک، امکان انتخاب دمای بالاتر برای عملیات حرارتی وجود نداشت.

آزمون‌های پراش‌سنجی پرتوی ایکس با دستگاه مدل Xpert Pro MD ساخت شرکت Panalytical هند انجام شد. تیوب پرتو ایکس مسی با طول موج 1.542 \AA ، ولتاژ کاری ۴۰، جریان ۲۵ mA و با گام 0.03° درجه انتخاب شد. هم‌چنین رابطه Scherer برای برآورد میانگین اندازه دانه‌های بلورک‌های فازهای موجود به کار گرفته شد. بررسی‌های ریزساختاری نمونه‌های آسیاب‌کاری و بازپخت‌شده، با میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Mira3-XMU انجام شد. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها با یک دستگاه مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی، در دمای اتاق بررسی شد.

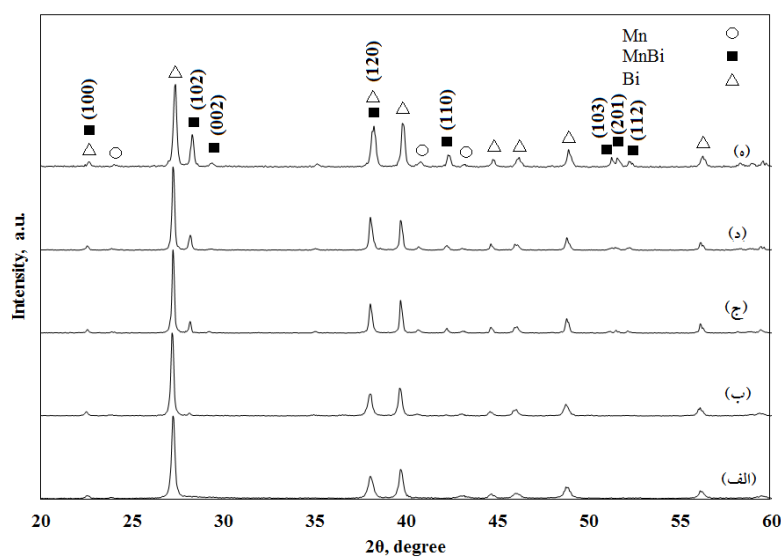
۳- بحث و نتایج

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به ترکیب استوکیومتری منگنز بیسموت پس از انجام ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری در شکل (۱-الف) ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، الگوی پراش تنها شامل قله‌های مربوط به عناصر اولیه بیسموت و منگنز بوده و نشانی از انجام واکنش میان این دو عنصر طی فرایند آسیاب‌کاری وجود ندارد. تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل فازهای آلفا و بتا-منگنز بیسموت در روابط (۱) و (۲) آورده شده است [۱]. همان‌گونه که دیده می‌شود، تغییرات انرژی آزاد گیبس این فازها در دمای اتاق، منفی است که نشان می‌دهد این واکنش‌ها در دمای اتاق انجام‌پذیر است. البته در این پژوهش و با انجام تنها ۱۰ ساعت آسیاب‌کاری این واکنش انجام نشد.

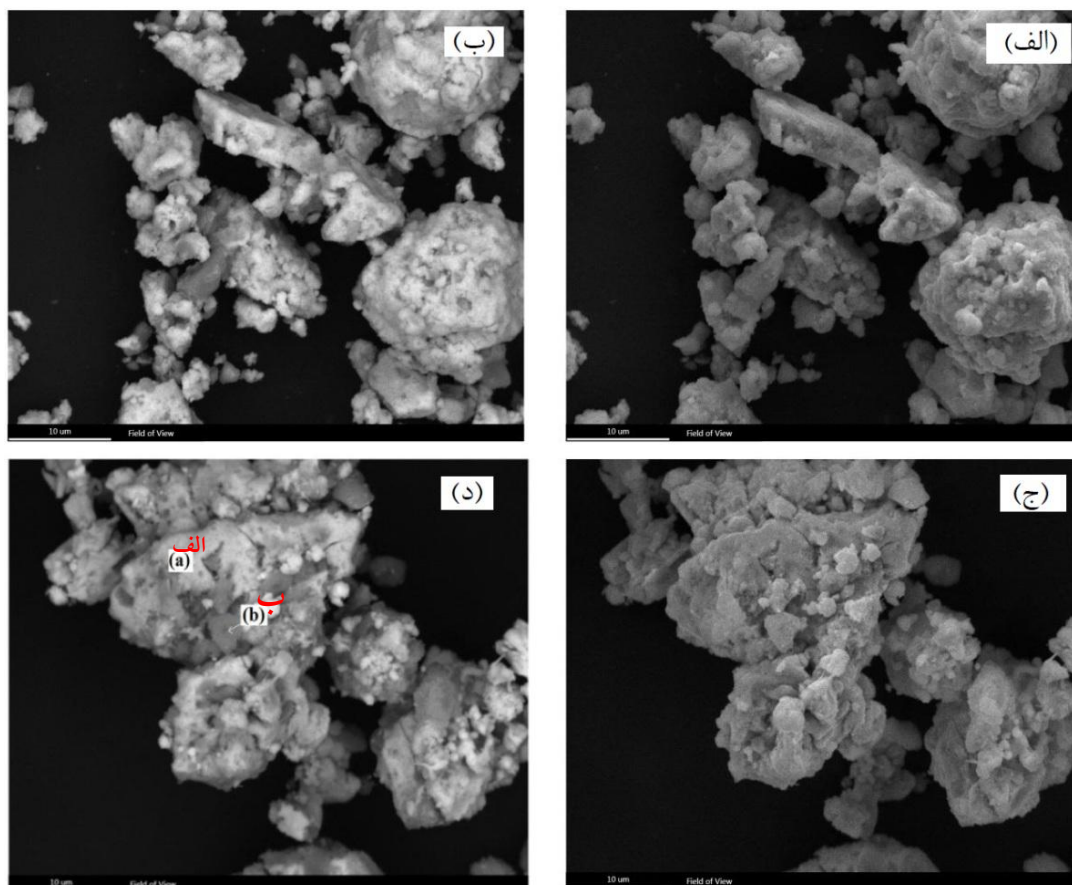
$$\Delta G_f^0 = -18699 + 20.485T \quad (\text{kJ/mol}, \alpha\text{-MnBi}) \quad (1)$$

$$\Delta G_f^0 = -10820 + 6.626T \quad (\text{kJ/mol}, \beta\text{-MnBi}) \quad (2)$$

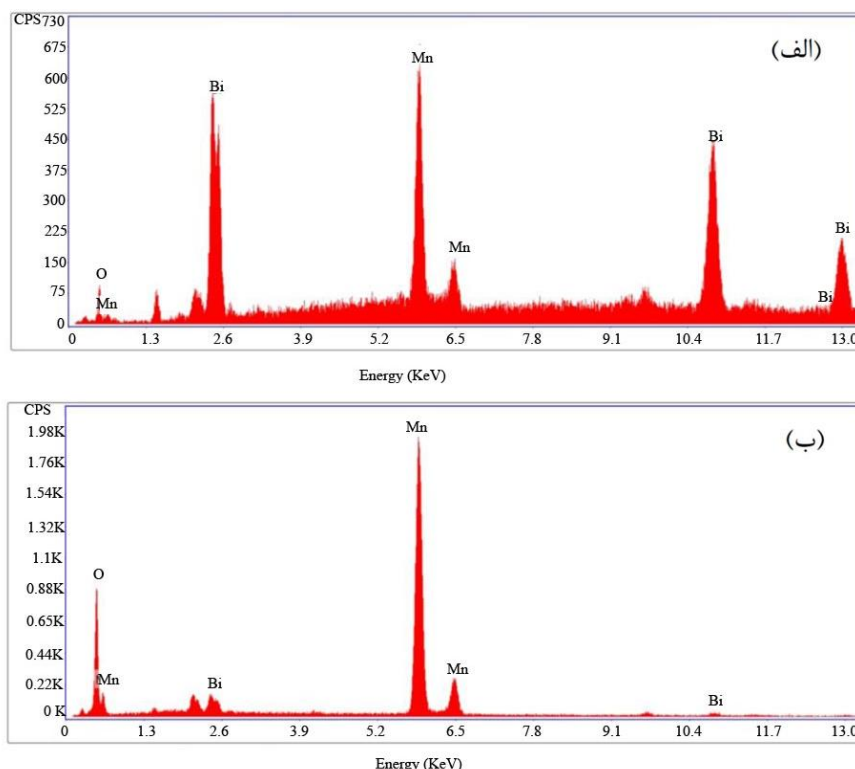
با توجه به ناکامی آسیاب‌کاری در ایجاد فاز فرومغناطیس منگنز بیسموت، تلاش شد تا تأثیر انجام فرایند بازپخت در بازه دمایی



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری منگنز و بیسموت آسیاب کاری شده به مدت زمان ۱۰ ساعت پیش (الف) و پس از بازپخت در دماهای ب) ۳۰۰، ج) ۳۲۵، د) ۳۵۰ و ه) ۳۷۵ درجه سلسیوس به مدت زمان ۲۴ ساعت



شکل ۲- عکس های میکروسکوپی الکترونی روبشی از مخلوط پودری منگنز و بیسموت پس از انجام بازپخت در دماهای ۳۰۰ (الف و ب) و ۳۷۵ (ج و د) درجه سلسیوس در دو مد الکترون ثانویه و برگشتی، مقیاس همه عکس ها ۱۰ میکرومتر است

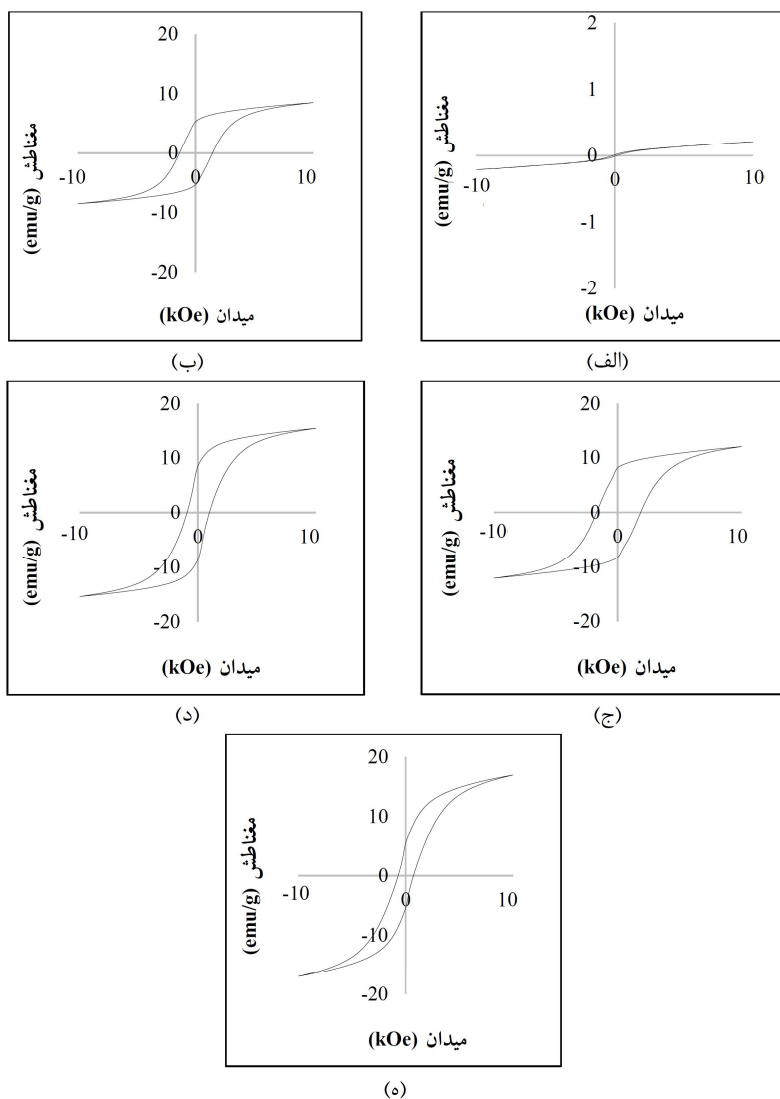


شکل ۳- تحلیل عنصری مناطق الف) سفید رنگ (نقطه الف) و ب) خاکستری رنگ (نقطه ب) در شکل (۲-د)

نمونه بازپخت شده در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس هست. افزایش مغناطش اشباع با افزایش دما با توجه به نتایج الگوهای پراش پرتوایکس مربوط به افزایش فاز مغناطیسی منگنز بیسموت است. اگرچه عوامل متعددی وجود دارد که بر مقدار نیروی وادارندگی تأثیرگذار است، وجود عناصر باقی مانده پادرومغناطیس منگنز و بیسموت از دیگر عوامل تأثیر بیشتری دارد. این مواد با داشتن ناهمسانگردی بزرگ مغناطوبلوری از ویژگی های سخت ترکیب نهایی کاسته اند. افزون بر ثابت ناهمسانگردی مغناطوبلوری که بر نیروی وادارندگی تأثیرگذار است، ناهمسانگردی برآمده از تنش نیز از جمله عوامل مؤثر بر مقدار نیروی وادارندگی است. البته عوامل دیگری مانند تنش-های حاصل از آسیاب کاری و آلودگی های ناخواسته نیز بر افزایش نیروی وادارندگی تأثیرگذاراند. گشتاورهای مغناطیسی در عناصر یا ترکیب های فرومغناطیس دارای فاصله تبدیلی مشخصی هستند که در این فاصله بر همدیگر تأثیرگذار بوده و سعی در هم راستا کردن جهت یکدیگر دارند [۲۳]. پس هر

نیز تأکید بر این نکته دارد که واکنش مورد بحث به هنگام آسیاب کاری و به دنبال آن بازپخت، کامل انجام نشده است. البته این موضوع با توجه به دمای پایین بازپخت و قدرت نفوذ ناچیز عناصر منگنز و بیسموت توجیه شدنی است.

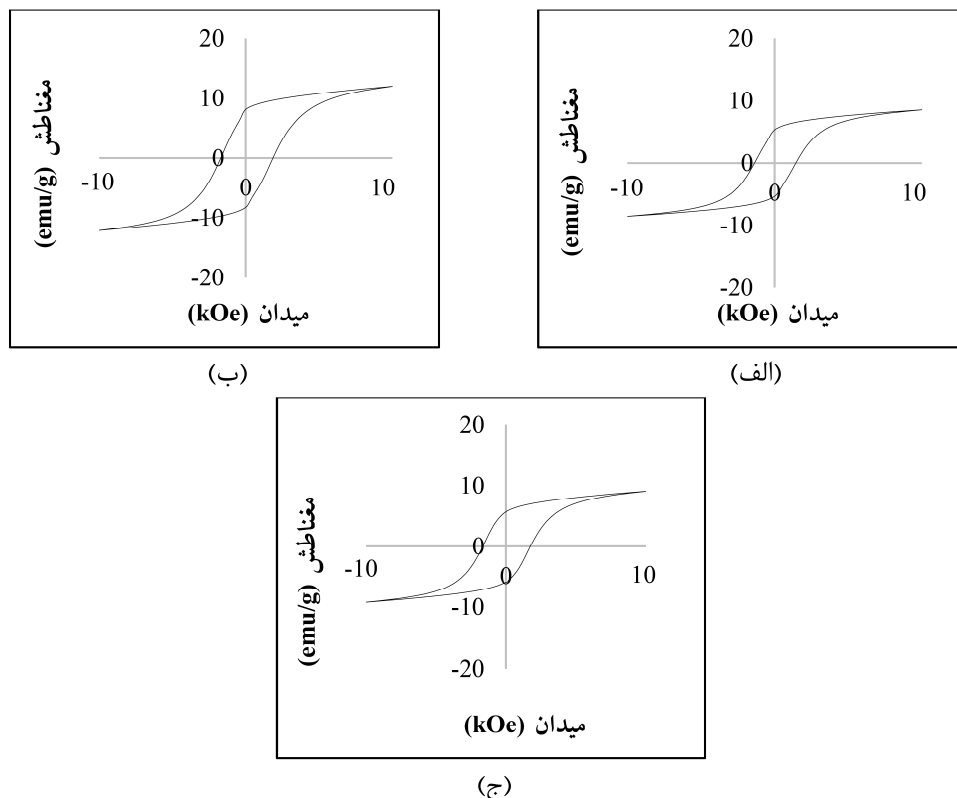
حلقه های پسماند مغناطیسی مخلوط پودری مورد بررسی پیش و پس از بازپخت در شکل (۴) ارائه و اطلاعات حاصل در جدول (۱) خلاصه شده است. همان گونه که دیده می شود، نمونه حاصل از آسیاب کاری رفتار پارامغناطیس از خود نشان داده که نشان از انجام نشدن واکنش و تشکیل فاز منظم هگزاگونالی منگنز بیسموت مغناطیسی است. این موضوع در حالی است که نمونه های بازپخت شده در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۳۷۵ درجه سلسیوس رفتار سخت مغناطیسی از خود نشان داده اند. همان گونه که مشخص است مقدار مغناطش اشباع با افزایش دما افزایش یافته ولی مقدار نیروی وادارندگی نخست افزایش و سپس کاهش داشته است. در این مورد بالاترین مقدار نیروی وادارندگی و همچنین نسبت مربعی شدن مربوط به



شکل ۴- حلقه های پسماند مخلوط پودری منگنز و بیسموت آسیاب کاری شده به مدت زمان ده ساعت پیش (الف) و پس از بازپخت در دماهای (ب) ۳۰۰، (ج) ۳۲۵، (د) ۳۵۰ و (ه) ۳۷۵ درجه سلسیوس به مدت زمان ۲۴ ساعت

جدول ۱- مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مخلوط پودری منگنز و بیسموت آسیاب کاری شده به مدت زمان ده ساعت پیش و پس از انجام بازپخت در دماهای گوناگون به مدت زمان ۲۴ ساعت

دما (°C)	مغناطش اشباع واحد الکترومغناطیسی/گرم	مغناطش بازمانده (M_r)	نسبت مربعی (M_r/M_s)	وادارندگی (اورستد)
فاقد عملیات حرارتی	-	-	-	-
۳۰۰	۸/۵	۵/۰	۰/۵۸۸	۱۵۰۰
۳۲۵	۱۲/۰	۸/۷	۰/۷۲۵	۱۷۵۰
۳۵۰	۱۵/۴	۸/۹	۰/۵۷۸	۹۰۰
۳۷۵	۱۷/۰	۵/۰	۰/۲۹۴	۷۰۰



شکل ۵- حلقه های پسماند مغناطیسی مخلوط پودری منگنز و بیسموت آسیاب کاری شده به مدت زمان ده ساعت، پس از بازپخت در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت زمان های الف (۱۲، ب) ۲۴ و ج) ۴۸ ساعت

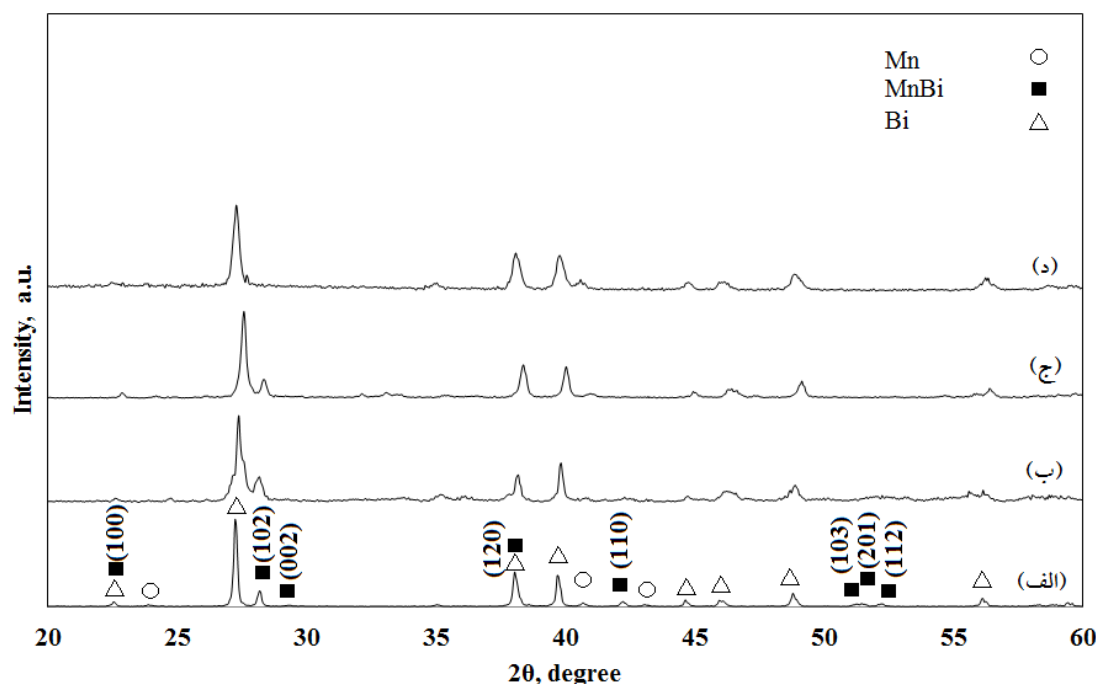
جدول ۲- مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مخلوط پودری منگنز و بیسموت آسیاب کاری شده به مدت زمان ده ساعت، پس از انجام بازپخت در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت زمان های گوناگون

زمان (h)	مغناطش اشباع واحد الکترومغناطیسی/گرم	مغناطش بازمانده (M_r)	نسبت مربعی (M_r/M_s)	وادارندگی (اورستد)
۱۲	۸/۵	۵/۸	۰/۶۸	۱۲۰۰
۲۴	۹/۸	۶/۴	۰/۶۵	۱۷۵۰
۴۸	۹/۲	۶/۱	۰/۶۶	۱۵۰۰

نمونه های فراوری شده بررسی شود. در این راستا نمونه ها در زمان های گوناگون ۱۲ تا ۴۸ ساعت بازپخت و سرانجام مغناطش سنجی شدند. حلقه های پسماند مغناطیسی مربوطه در شکل (۵) ارائه و نتایج حاصل در جدول (۲) خلاصه شده است. همان گونه که در جدول (۲) آمده است بالاترین مقادیر مربوط به مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مربوط به نمونه

عاملی که منجر به افزایش این فواصل و کاهش برهم کنش تبدیلی شود، در افزایش نیروی وادارندگی می تواند تأثیرگذار باشد [۲۲-۲۴].

با توجه به دستیابی به بالاترین مقدار نیروی وادارندگی در نمونه بازپخت شده در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس، پس از آن تلاش شد تا تأثیر دمای بازپخت بر ویژگی های مغناطیسی

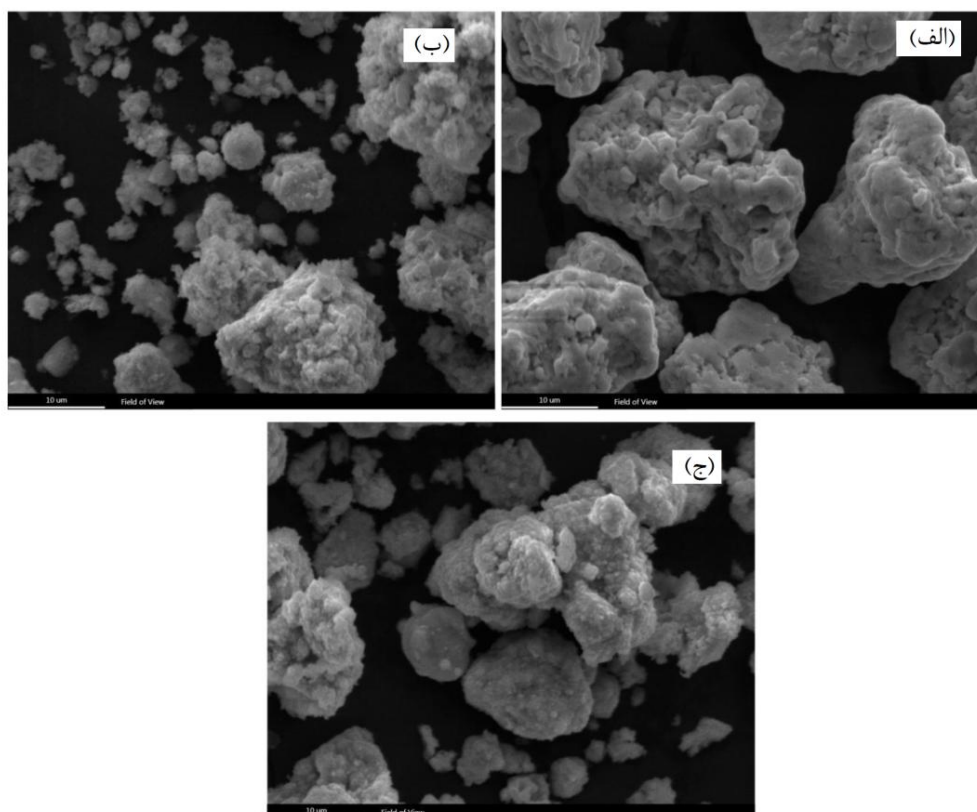


شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب‌های $Mn_{50}Bi_{45}X_5$ ($X=Sb, Ge, B$) پس از آسیاب کاری و بازپخت در دمای $325^\circ C$ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت، الف) بی‌افزودنی و با افزودنی‌های ب) آنتیموان، ج) ژرمانیم و د) بور

مطرح است و پژوهشگران گوناگونی تلاش کرده‌اند تا با افزودن عناصر آلایژی گوناگون ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیب را بهبود بخشند. در این پژوهش تأثیر افزودن سه عنصر آنتیموان، ژرمانیم و بور بر ویژگی‌های مغناطیسی ترکیب منگنز بیسموت بررسی شد. لازم به ذکر است که شعاع اتمی تمامی عناصر منتخب از بیسموت کوچک‌تر است. این در حالی است که شعاع اتمی آنتیموان و ژرمانیم از منگنز بزرگ‌تر و شعاع اتمی بور از منگنز کوچک‌تر است. در واقع دلیل انتخاب عناصر یاد شده و جایگذاری به جای منگنز در ساختار، بررسی تأثیر عناصر افزودنی به صورت بین‌نشین و جانشین در ساختار نهایی ترکیب منگنز بیسموت بوده است. شکل (۶) الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های حاصل پس از انجام آسیاب کاری و بازپخت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، الگوهای حاصل از نمونه‌های مورد بررسی نیز مشابه نمونه فاقد عناصر آلایژی شامل قله‌های مربوط به عنصر منگنز، بیسموت و قله‌های فاز منگنز بیسموت است. البته شدت

بازپخت شده به مدت زمان ۲۴ ساعت بوده و با افزایش زمان بازپخت از ۲۴ به ۴۸ ساعت، ویژگی‌های مغناطیسی افت پیدا کرده است. با وجودی که تغییرات یاد شده چندان چشم‌گیر نیست، افت ناچیز مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی در زمان‌های بازپخت طولانی می‌تواند ناشی از تبدیل فاز دمای پایین و ناپایدار مغناطیسی به فاز دمای بالای پادفرومغناطیس منگنز بیسموت باشد. بدین معنی که با افزایش زمان و یا حتی دمای بازپخت، برخی از اتم‌های منگنز انرژی لازم برای پرش به جایگاه‌های بین‌نشینی را به دست می‌آورند و بدین ترتیب فاز دما بالای پادفرومغناطیس تشکیل می‌شود [۷].

همان‌گونه که گفته شد، با وجود رفتار فرومغناطیس ترکیب منگنز بیسموت، تبدیل شدن این ترکیب به عنوان یک جایگزین برای مغناطیس‌های دائمی بر پایه عناصر کم‌یاب خاکی نیازمند انجام اقدامات اصلاحی و بهینه‌سازی رفتار مغناطیسی نهایی آلایز است. افزودن عناصر آلایژی به عنوان یکی از روش‌های اساسی در بهینه‌سازی رفتار مغناطیسی ترکیب منگنز بیسموت



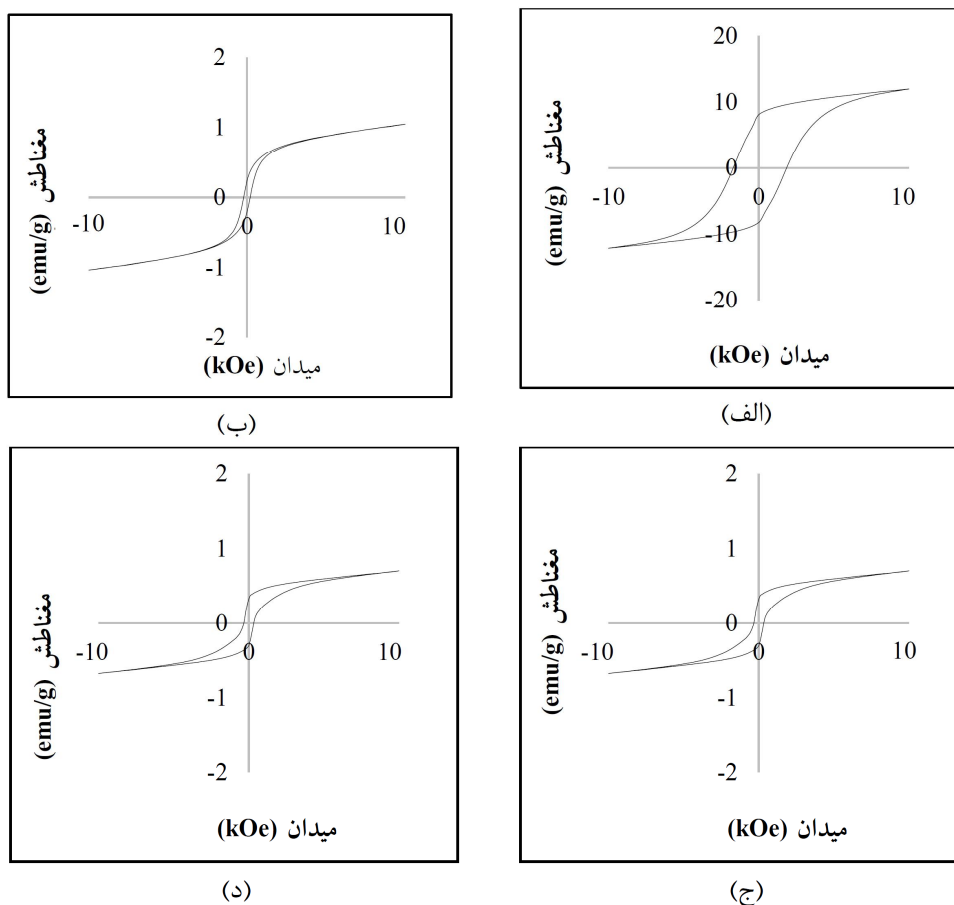
شکل ۷- عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیب‌های $Mn_{50}Bi_{45}X_5$ ($X=Sb, Ge, B$) پس از آسیاب‌کاری و بازپخت در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت با عناصر الف) آنتیموان، ب) ژرمانیم و ج) بور

قله‌های فاز مغناطیسی در مورد تمامی نمونه‌ها در حضور عناصر گوناگون آلیاژی به‌مراتب از شدت قله پراش این فاز در نمونه فاقد عنصر آلیاژی کمتر است که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش کسر حجمی فاز مغناطیسی در نمونه‌های موردنظر باشد. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های مورد بررسی در حضور عناصر افزودنی در شکل (۷) آورده شده است. این شکل نشان از مورفولوژی مشابه نمونه‌های مورد بحث داشته است. مطابق این تصاویر اندازه ذرات در حدود ۴-۲ میکرومتر و متوسط اندازه کلوخه‌ها در حدود ۲۲ میکرومتر است. حلقه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های مورد بررسی در شکل (۸) آورده و نتایج حاصل از این حلقه‌ها در جدول (۳) خلاصه شده است. مشخص است که با افزودن عناصر آلیاژی مقدار مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی در نمونه فاقد افزودنی به مقادیر پایین‌تر کاهش یافته است. کاهش ویژگی‌های

مغناطیسی در حضور عناصر افزودنی و مورفولوژی ذرات یکسان، می‌تواند به کاهش فاز مغناطیسی منگنز بیسموت در حضور عناصر گوناگون نسبت داده شود که با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس قابل توجیه است. البته با توجه به ساختار هگزاگونالی فاز مغناطیسی منگنز بیسموت با جایگاه‌های بین-نشین، این احتمال وجود دارد که در حضور عناصر آلیاژی، اتم-های منگنز به فضاهای بین‌نشین هدایت شده و با ایجاد یک جفت‌شدگی آنتی‌فرومغناطیس با اتم‌های منگنز موجود در موقعیت‌های جانشین موجب کاهش مغناطش اشباع شود [۲۵ و ۲۶].

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، بررسی ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی مخلوط پودری منگنز و بیسموت در حضور عناصر افزودنی



شکل ۸- حلقه‌های پسماند مغناطیسی ترکیب‌های $Mn_{50}Bi_{45}X_5$ ($X= Bi, Sb, Ge, B$) پس از آسیاب کاری و بازپخت در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت، الف) بی‌افزودنی و با عناصر ب) آنتیموان، ج) ژرمانیم و د) بور

جدول ۳- مقادیر مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی ترکیب‌های $Mn_{50}Bi_{45}X_5$ ($X= Bi, Sb, Ge, B$) پس از انجام آسیاب کاری و بازپخت در دمای ۳۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت

عناصر افزودنی	مغناطش اشباع واحد الکترومغناطیسی/گرم	وادارندگی (اورستد)	مغناطش بازمانده (M_r)	نسبت مربعی (M_r/M_s)
فاقد افزودنی	۱۲/۲	۱۷۵۰	۵/۴	۰/۴۴
Sb	۱/۱	۲۰۰	۰/۲	۰/۱۸
Ge	۰/۶	۳۷۵	۰/۳	۰/۵
B	۰/۷	۳۲۵	۰/۴	۰/۵۷

- امکان انجام واکنش میان عناصر منگنز و بیسموت طی فرایند آسیاب کاری وجود نداشته و برای انجام واکنش میان این دو عنصر به یک مرحله بازپخت ثانویه نیاز است.

بور، آنتیموان و ژرمانیم طی فرایند آسیاب کاری و بازپخت مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی‌های حاصل نشان داد که:

فاقد عناصر افزودنی به حدود ۰/۷ واحد الکترومغناطیسی/گرم در نمونه حاوی بور کاهش داد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر تشکر می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

- طی فرایند بازپخت ثانویه انجام کامل واکنش میان دو عنصر منگنز و بیسموت کامل نشده و همچنان نشانه‌هایی از عناصر اولیه در مخلوط پودری وجود دارد.

- دما و زمان بهینه برای دستیابی بالاترین ویژگی‌های مغناطیسی در ترکیب منگنز بیسموت حاصل از فرایند آسیاب‌کاری (مقدار نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع به ترتیب برابر با ۱۷۵۰ اورستند و ۱۲ واحد الکترومغناطیسی/گرم) به ترتیب ۳۲۵ درجه سلسیوس و ۲۴ ساعت حاصل شد.

- عناصر افزودنی گوناگون در ترکیب مغناطیسی منگنز بیسموت، تأثیر منفی بر مقدار مغناطش اشباع حاصل داشت و مغناطش اشباع را از ۱۲ واحد الکترومغناطیسی/گرم در ترکیب

واژه‌نامه

1. peritectic

2. Rare -earth free

مراجع

- Oikawa, K., Mitsui, Y., Koyama, K., Anzai, K., "Thermodynamic Assessment of the Bi-Mn System", *Materials Transactions*, Vol.52, pp 2032-2039, 2011.
- Kramer, M.J., McCallum, R.W., Anderson, I.A., "Prospects for Non-Rare Earth Permanent Magnets for Traction Motors and Generators", *Journal of The Minerals*, Vol. 64, pp 752-763, 2012.
- Kato, N., Kojima, S., Kojima, K., Sakamoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M., Kubo, T., "Magnetic Properties of Mn-Al-C Permanent Magnet Alloys", *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 13, pp 1328-1330, 1977.
- Chen, T., "Contributions to the Equilibrium Phase Diagram of the Mn-Bi System Near MnBi", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45 pp 2358-2363, 1974.
- Sabiryanov, R.F., Jaswal, S. S., "Magnetooptical Properties of MnBi and MnBiAl", *Physic Review B*, Vol. 53, pp 313-318, 1996.
- Chen, T., Stutius, W.E., "The Phase Transformation and Physical Properties of the MnBi", *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 10, pp 581-586, 1974.
- Guo, X., Chen, X., Altounian, Z., Ström-Olsen, J.O., "Magnetic Properties of MnBi Prepared by Rapid Solidification", *Physical Review B*, Vol. 46, pp 14578-14582, 1992.
- Jun, J. C., Choi, J-P., Polikarpov, E., Bowden, M.E., Xie, W., Li, G., Nie, Z., Zarkevich, N., Kramer, M.J., Johnson, D., "Effect of Composition and Heat Treatment on MnBi Magnetic Materials", *Acta Materialia*, Vol. 79, pp 374-381, 2014.
- Li, Y.Q., Yue, M., Zuo, J.H., Zhang, D.T., Liu, W.Q., Zhang, J.X., Guo, Z.H., Li, W., "Investigation of Magnetic Properties of MnBi-Fe Nanocomposite Permanent Magnets by MicroMagnetic Simulation", *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. 49, pp 1029-1032, 2013.
- Kharel, P., Skomski, R., Sellmyer, D.J., "Spin Correlations and Electron Transport in MnBi: Au Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, p 07B709, 2011.
- Kharel, P., Li, X.Z., Shah, V.R., Al-Aqtash, N., Tarawneh, K., Sabirianov, R.F., Skomski, R., Sellmyer, D.J., "Structural, Magnetic, and Electron Transport Properties of MnBi: Fe Thin Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 111, p 07E326, 2012.
- Hong, Y-K., Park, J., Mryasov, O.N., Kim, S-G., Kim, S., Lee, J., Abo, G.S., Choi, C-J., Lee, J., "Magnetic Properties of MnBi Based Alloys: First-Principles Calculations for MnBi-Co and MnBi-Co-Fe Cases", *AIP Advances*, Vol. 3, p 052137, 2013.
- Rama Rao, N.V., Hadjipanayis, G.C., "Influence of Jet Milling Process Parameters on Particle Size, Phase Formation And Magnetic Properties Of MnBi Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 629, pp 80-83, 2015.

14. Ramakrishna, V.V., Kavita, S., Gautam, R., Ramesh, T., Gopalan, R., "Investigation of Structural and Magnetic Properties of Al and Cu Doped MnBi Alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 458, pp 23-29, 2018.
15. Yang, T., Zhang, J., He, W., Shih, K., Ma, S., He, C., "Tuning Structure and Magnetic Properties of Table-Like Magnetocaloric Effect in Er_6MnSb_2 by Zr Substitution", *Journal of Rare Earths*, (In press), 2022.
16. Anand, K., Christopher, N., Singh, N., "Evaluation of Structural and Magnetic Property of Cr-Doped MnBi Permanent Magnet Material", *Applied Physics A*. Vol.125, pp 1-8, 2019.
17. Nguyen, T.X., Van Pham, H., Van Nguyen, V., "Effect of Sb Substitution on Structural and Magnetic Properties of MnBi Based Alloys" *Physica B: Condensed Matter*. Vol. 552, pp 190-4, 2019.
18. Yang, Y., Lim, J.T., Qian, H.D., Park, J., Kim, J.W., Li, O.L., Choi, C.J., "Effect of Fe Doping on the Magnetic Properties of MnBi Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 855, p 157312, 2021.
19. Ramakrishna, V.V., Kavita, S., Gautam, R., Ramesh T., Gopalan, R., "Investigation of Structural and Magnetic Properties of Al and Cu Doped MnBi Alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol.458, pp 23-9, 2018.
20. Hirian, R., Dudric, R., Isnard, O., Kuepper, K., Coldea, M., Barbu-Tudoran L., Pop, V., Benea, D., "Effects of the C Interstitial Doping on the Magnetic Properties of LTP MnBi", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol. 532, p 167997, 2021.
21. Curcio, C., Olivetti, E.S., Martino, L., Küpferling, M., Basso, V., "Study of the Temperature Dependence of Coercivity in MnBi", *Physics Procedia*, Vol. 75, pp 1230-1237, 2015.
22. Kavita, S., Ramakrishna, V.V., Srinivasan, A., Gopalan, R., "Structural and Magnetic Properties of the Low-Temperature Phase MnBi with Ball Milling", *Materials Research Express*, Vol. 3, p 056102, 2016.
23. Christopher, N.R., Singh, N., Kumar Singh, S., Gahtori, B., Mishra, S.K., Dhar, A., Awana, V.P.S., "Appreciable Magnetic Moment and Energy Density in Single-Step Normal Route Synthesized MnBi", *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 26, pp 3161-3165, 2013.
24. Rama Rao N.V., Gabay, A.M., Hadjipanayis, G.C., "Anisotropic Fully Dense MnBi Permanent Magnet with High Energy Product and High Coercivity at Elevated Temperatures", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 46, p 062001, 2013.
25. Kharel, P., Skomski, R., Lukashev, P., Sabirianov, R., Sellmyer, D.J., "Spin Correlation and Kondo Effect in a Strong Ferromagnet", *Physical Review B*, Vol. 84, p 014431, 2011.
26. Roberts, B.W., "Neutron Diffraction Study of The Structures and Magnetic Properties of Manganese Bismuthide", *Physical Review*, Vol. 104, pp 607-610, 1956.

Investigating the Effect of B, Sb, and Ge Elements on the Structural and Magnetic Properties of Rare Earth Elements -Free Permanent MnBi Magnets

M. Tavoosi, Gh.R. Gordani, A. Ghasemi, H. Jamali and M. R. Loghman Estarki*

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Iran

(Received: 7 November 2022; Accepted: 5 March 2022)

ABSTRACT

The goal of this study was the investigation of the structural and magnetic characteristics of MnBi permanent magnets. In this regard, the mechanical milling and annealing processes were used for the synthesis of $\text{Mn}_{45}\text{Bi}_{50}\text{M}_5$ ($\text{M} = \text{Sb, Ge, B}$) samples. Based on the results, the best annealing temperature and time for the formation of the highest value of MnBi ferromagnetic phase with optimum magnetic properties ($H_c = 1750$ Oe and $M_s = 12$ emu/g) were recognized at 325 °C and 24 h, respectively. B, Ge, and Sb elements had a distractive effect on the stabilization of the MnBi ferromagnetic phase. Consequently, the samples containing B, Ge, and Sb showed lower magnetic characteristics in comparison with the $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{50}$ stoichiometric sample.

Keywords: MnBi Permanent Magnet; Magnetic Properties; Additives.

1. Introduction

Although manganese and its alloys have mostly antiferromagnetic (AFM) order (due to half-filled 3d orbitals), intermetallic compounds, namely MnBi and MnAl, are included in the group of ferromagnetic compounds without rare earth elements [1- 6]. The low-temperature composition of MnBi formed from a peritectic reaction at low temperature is a ferromagnetic phase that is stable up to 355 °C, after which it turns into a high-temperature paramagnetic phase [4]. This combination is a suitable alternative, especially in medium working temperatures, for the permanent magnets of rare earth elements, such as samarium-cobalt and neodymium-iron-boron [7]. Despite the relatively extensive research that has been presented on the effect of various additives on the structural and phase characteristics of the MnBi magnetic compound, there is no detailed information on the effect of different elements on its magnetic and structural characteristics. In this research, an attempt has been made to evaluate the structural and magnetic properties of MnBi permanent magnets containing Sb, Ge, and B additives.

2. Materials and Methods

Primary powders with high purity (99%) and particle size of less than one micrometer was used. Ball-milling was performed in a stainless-steel chamber under argon gas atmosphere. Annealing was done in vacuum chambers made of quartz, in the temperature range of 300 to 400 °C for different periods of time. X-ray diffraction (XRD) test was performed using an X'Pert Pro MPD device (Panalytical, Netherlands). The microstructural investigations of the milled and annealed samples were performed with a Mira 3-XMU field emission scanning electron microscope (FESEM). The magnetic behavior of the samples was examined using a vibrating magnetometer.

3. Results and discussion

The XRD patterns corresponding to the stoichiometric composition of MnBi after 10 h of milling is presented in Figure 1.

As can be seen, the diffraction pattern only includes the peaks related to the primary elements and there is no sign of the reaction between these two elements. Due to the failure of ball-milling to create the MnBi ferromagnetic phase, an attempt was made to test the effect of annealing in the temperature range of 300-375 °C on the phase

*Corresponding author; mrlestarki@mut-es.ac.ir

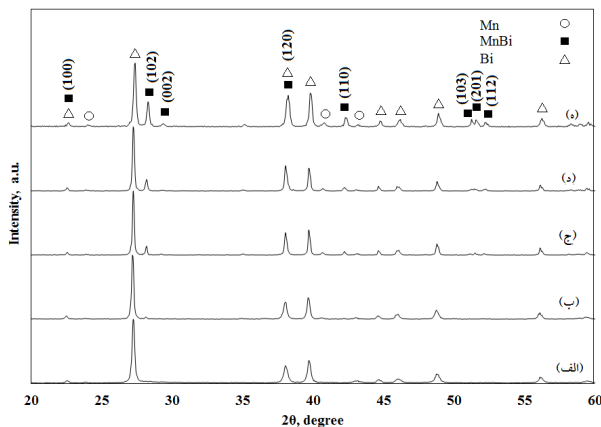


Figure 1. XRD patterns of mixture of manganese and bismuth milled for a period of ten hours before (a) and after annealing at temperatures of (b) 300, (c) 325, (d) 350, and (e) 375 °C for 24 h.

structure of Mn and bismuth powder mixture. The XRD patterns of the resulting samples after annealing at different temperatures are presented in Figure 1 (b-e). The striking point in this figure is the reaction between manganese and bismuth elements and the formation of the low-temperature magnetic phase MnBi. The magnetic residual rings of the powder mixture investigated before and after annealing are summarized in Figure 2. As can be seen, the sample obtained from ball-milling showed paramagnetic behavior, indicating that the reaction did not occur and the regular magnetic MnBi hexagonal phase was formed. In this case, the highest value of coercive force as well as the square ratio is related to the annealed sample at 325 °C. In this regard, the samples were annealed at the optimum temperature for different times from 12 to 48 h and finally, magnetization was measured. The corresponding magnetic residual loops showed that the highest values of saturation magnetization and coercive force were related to the sample annealed for 24 h and with the increase of annealing time from 24 to 48 h, the magnetic properties decreased.

Figure 3 shows the XRD patterns of the samples obtained after ball-milling and annealing in the presence of three elements, namely antimony, germanium, and boron. As it is known, the patterns obtained from the investigated samples are also similar to the sample without alloy elements, including the peaks related to manganese, bismuth, and MnBi phase peaks. The magnetic remanence loop of the studied samples

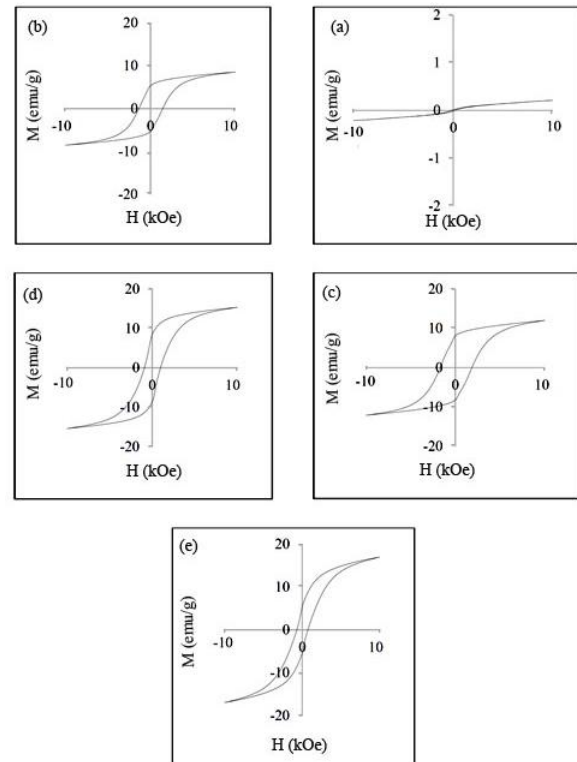


Figure 2. M/H Loop of powdered manganese and bismuth milled for 10 h before (a) and after annealing at temperatures of b) 300, c) 325, d) 350, and e) 375 °C for 24 h.

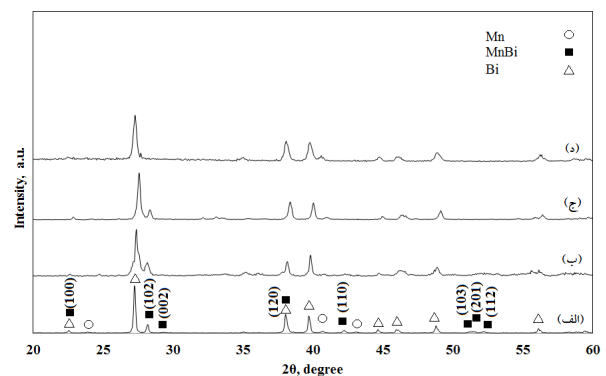


Figure 3. XRD patterns of $\text{Mn}_{50}\text{Bi}_{45}\text{X}_5$ compounds (X=Sb, Ge, B) after ball-milling and annealing at 325 °C for 24 h, a) without additives and with additives b) antimony, c) germanium and d) boron.

showed that the saturation magnetization value and the coercive force in the sample without additives have been reduced to lower values with the addition of alloy elements. The reduction of magnetic properties in the presence of additive elements and the same particle morphology can be attributed to the reduction of the magnetic phase of MnBi in the presence of various elements,

which can be justified according to the results of XRD patterns.

4. Conclusions

1. It is not possible to carry out the reaction between manganese and bismuth elements during the milling process, and a secondary annealing step is needed to carry out the reaction between these two elements.
2. During the secondary annealing process, the complete reaction between the two elements of manganese and bismuth is not possible and there are still signs of primary elements in the powder mixture.
3. The optimal temperature and time to reach the highest magnetic properties in the MnBi composition obtained from the milling process (the values of coercive force and saturation magnetization equal to 1750 Oe and 12 emu/g, respectively) were identified at 325 °C and 24 h, respectively.
4. Various additive elements in the MnBi magnetic composition had a negative effect on the resulting saturation magnetization and reduced the saturation magnetization from 12 emu/g in the composition without additive elements to about 0.7 emu/g in the sample containing B.

Acknowledgement

The authors appreciate Malek Ashtar University of Technology for financial support on this research.

Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interest on this research.

References

1. Oikawa, K., Mitsui, Y., Koyama, K., Anzai, K., "Thermodynamic Assessment of the Bi-Mn System", *Materials Transactions*, Vol.52, pp 2032-2039, 2011.
2. Kramer, M.J., McCallum, R.W., Anderson, I.A., "Prospects for Non-Rare Earth Permanent Magnets for Traction Motors and Generators", *Journal of The Minerals*, Vol. 64, pp 752-763, 2012.
3. Kato, N., Kojima, S., Kojima, K., Sakamoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M., Kubo, T., "Magnetic Properties of Mn-Al-C Permanent Magnet Alloys", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 13, pp 1328-1330, 1977.
4. Chen, T., "Contributions to the Equilibrium Phase Diagram of the Mn-Bi System Near MnBi", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45 pp 2358-2363, 1974.
5. Sabiryanov, R.F., Jaswal, S. S., "Magneto-Optical Properties of MnBi and MnBiAl", *Physic Review B*, Vol. 53, pp 313-318, 1996.
6. Chen, T., Stutius, W.E., "The Phase Transformation and Physical Properties of the MnBi", *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 10, pp 581-586, 1974.
7. Guo, X., Chen, X., Altounian, Z., Ström-Olsen, J.O., "Magnetic Properties of MnBi Prepared by Rapid Solidification", *Physical Review B*, Vol. 46, pp 14578-14582, 1992.