

NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU TỪ CỨNG Ở DẠNG HỢP KIM VÔ ĐỊNH HÌNH VÀ NANÔ TINH THỂ

NGUYỄN HUY DÂN

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về vật liệu từ cứng ở dạng hợp kim nền đất hiếm và kim loại chuyển tiếp có cấu trúc vô định hình và nanô tinh thể. Các nghiên cứu tập trung trên hai hệ vật liệu Nd-Fe-B và Nd-Fe-Al. Các mẫu hợp kim được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh và nghiền cơ năng lượng cao. Ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên cấu trúc và tính chất từ của các loại vật liệu trên đã được khảo sát. Các nam châm vĩnh cửu nanocomposite nền Nd-Fe-B đã được thử nghiệm chế tạo với tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max}$ đạt trên 10 MGOe, tương đương với các nam châm cùng loại trên thị trường. Các kết quả nghiên cứu ban đầu về công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng nanô tinh thể dự hướng cho thấy khả năng nâng cao được $(BH)_{\max}$ cho các nam châm tổ hợp hai pha cứng - mềm tới gần giới hạn lý thuyết. Các mẫu hợp kim nền Nd-Fe-Al có lực kháng từ rất cao ($H_c > 20$ kOe) đã được chế tạo và cơ chế lực kháng từ cao của chúng được làm sáng tỏ.

Từ khóa: vật liệu từ cứng, vật liệu nanocomposite, hợp kim vô định hình, hợp kim chứa đất hiếm và kim loại chuyển tiếp, nam châm đàn hồi.

STUDY ON HARD MAGNETIC ALLOYS WITH AMORPHOUS AND NANOCRYSTALLINE STRUCTURE

Summary

This paper shows the results of the study on hard magnetic materials in form of amorphous and nanocrystalline rare earth alloys and transition metals. the study has focused on two material systems of Nd-Fe-B and Nd-Fe-Al. the alloy samples have been fabricated by rapidly-quenching and high-energy grinding methods. the effects of technological conditions on structure and magnetic properties of these materials have been investigated. the experimentally manufactured Nd-Fe-B-based nanocomposite permanent magnets have achieved the maximum magnetic energy $(BH)_{\max}$ of above 10 MGOe, equivalent to the magnets of the same type on the market. the initial results of the research on technology for manufacturing the anisotropic nanocrystalline hard magnetic materials show the possibility to increase the $(BH)_{\max}$ of the two-phase soft/hard magnets to near the theoretical limit. the Nd-Fe-Al based alloys with very high coercive force ($H_c > 20$ kOe) have been fabricated, and their mechanism of high coercive force has been clarified.

keywords: hard magnetic materials, nanocomposite materials, amorphous alloys, rare earth alloys and transition metals, elastic magnets.

Mở đầu

Vật liệu từ được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế, từ các thiết bị quen thuộc không thể thiếu được trong cuộc sống hàng ngày như biến thế điện, động cơ điện, máy phát điện... cho đến các thiết bị điện tử hiện đại như máy tính, máy ghi âm, ghi hình... và trong rất nhiều các thiết bị khoa học, y tế... Cùng với sự phát triển của khoa học và công nghệ, rất nhiều loại vật liệu từ mới với những đặc tính tốt, mới được nghiên cứu và chế tạo. Trong số các loại vật liệu từ mới đó, các hợp kim vô định hình (VDH) và nanô tinh thể (NNTT) được quan tâm nghiên cứu rất nhiều trong vài thập kỷ gần đây bởi chúng có những tính chất lý thú và có khả năng ứng dụng cho những thiết bị mới. Những hợp kim này được đặc trưng bởi cấu trúc phi tinh thể và tinh thể ở kích thước nanô mét. Điều đó dẫn đến những

đặc tính vật lý khác biệt so với các hợp kim cùng thành phần có cấu trúc tinh thể ở kích thước micrô mét. Với cấu trúc VDH, độ bền cơ học và khả năng chống ăn mòn hoá học của các hợp kim được tăng lên rất cao - những yếu tố cần thiết trong lĩnh vực ứng dụng của vật liệu. Mặt khác, nồng độ của các nguyên tố hợp phần có thể được thay đổi dễ dàng hơn so với vật liệu có cấu trúc tinh thể - dễ dàng điều chỉnh được tính chất của vật liệu. Với cấu trúc NNTT, vật liệu có thể cho $(BH)_{max}$ rất lớn nhờ tương tác trao đổi đàn hồi giữa các pha từ cứng và từ mềm. Cấu trúc tổ hợp VDH/NNTT cũng có khả năng tạo ra cho vật liệu những đặc tính tốt có lợi cho ứng dụng.

Vật liệu từ cứng tổ hợp cấu trúc nanô mét (nanocomposite) nền Nd-Fe-B bắt đầu được nghiên cứu chế tạo và ứng dụng sau công bố của R. Coehoorn và cộng sự [1]. Trong loại vật liệu này, pha từ cứng $Nd_2Fe_{14}B$ có lực kháng từ lớn liên kết với các pha từ mềm α -Fe và Fe_3B có từ độ bão hòa cao nhờ tương tác trao đổi đàn hồi để tạo ra $(BH)_{max}$ lớn [2]. Hệ hợp kim Nd-Fe-Al có tính từ cứng khá mạnh với cấu trúc VDH [3]. Đó là một đặc tính khá đặc biệt của vật liệu từ cứng, bởi trước đây tính từ cứng được cho là do dị hướng từ tinh thể gây nên. Việc hiểu rõ cơ chế từ cứng ở trạng thái VDH có thể tạo ra được các loại vật liệu từ cứng mới. Thực tế cho thấy, vật liệu NNTT ngày càng chiếm lĩnh nhiều trên thị trường của vật liệu từ cứng [4]. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu chính của chúng tôi thu được trên các hệ hợp kim trên [5-27].

Phương pháp nghiên cứu

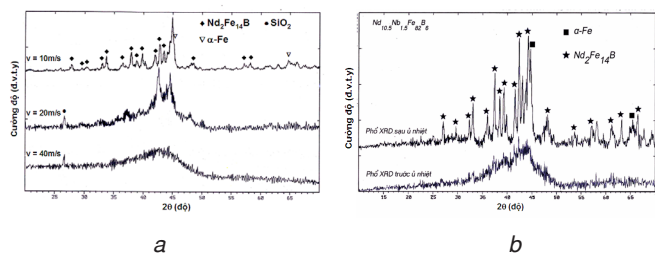
Các hợp kim trong nghiên cứu của chúng tôi được chế tạo từ các đơn chất (Nd, Fe, Co, Al...) và hợp chất (FeB) có độ sạch cao. Các mẫu được phối liệu theo các hợp phần danh định mong muốn rồi được nấu bằng lò hồ quang để tạo các hợp kim khối. Các mẫu hợp kim ở dạng băng mỏng và dạng bột mịn được chế tạo từ các hợp kim dạng khối đã nấu hồ quang, sử dụng kỹ thuật nguội nhanh và nghiền cơ năng lượng cao một cách tương ứng. Một số mẫu ở cả dạng băng và bột ép viên được xử lý nhiệt ở các chế độ khác nhau để thay đổi cấu trúc và tính chất của chúng. Quá trình nấu hồ quang, phun băng nguội nhanh, nghiền cơ năng lượng cao và ủ nhiệt được thực hiện trong môi trường khí trơ để tránh sự ôxy hóa. Cấu trúc của hợp kim được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử. Tính chất từ của các mẫu được khảo sát trên các hệ đo từ độ.

Kết quả và bàn luận

Vật liệu nanocomposite nền Nd-Fe-B

Một trong các vấn đề mấu chốt trong công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B là làm sao cho lượng đất hiếm Nd trong vật liệu tham gia tạo pha từ cứng

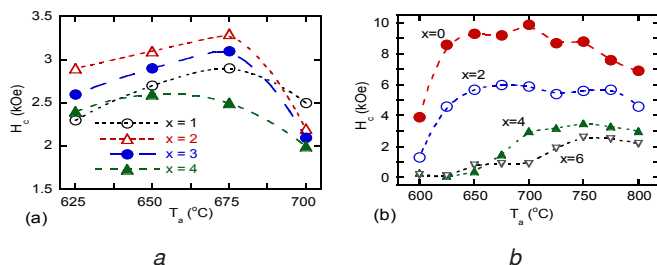
$Nd_2Fe_{14}B$ càng nhiều càng tốt. Để đạt được điều đó ta phải tìm được tốc độ làm nguội hoặc chế độ xử lý nhiệt thích hợp. Hình 1 minh họa sự tạo pha tinh thể $Nd_2Fe_{14}B$ bằng hai cách trên. Tuy nhiên, tùy thuộc vào từng hợp phần cụ thể mà có thể áp dụng phương pháp thay đổi tốc độ làm nguội hợp kim nóng chảy hay phương pháp ủ nhiệt các hợp kim VDH. Chẳng hạn với hợp kim ba thành phần Nd-Fe-B có nồng độ đất hiếm thấp (~4%), các kết quả nghiên cứu của chúng tôi đã chỉ ra rằng vật liệu không thể tạo trực tiếp pha tinh thể $Nd_2Fe_{14}B$ từ hợp kim nóng chảy bằng cách khống chế tốc độ làm nguội mà phải qua quá trình ủ nhiệt [5, 6]. Trong khi đó hợp kim với nồng độ đất hiếm cao hơn (>5%) có thể tạo pha từ cứng $Nd_2Fe_{14}B$ bằng cách chọn tốc độ làm nguội hoặc chế độ xử lý nhiệt thích hợp [7-14].



Hình 1: giản đồ XRD của băng nguội nhanh $Nd_{8,5}Co_2Fe_{80,5}Nb_3B_6$ phun với tốc độ 10 m/s, 20 m/s và 40 m/s (a) và của mẫu băng nguội nhanh $Nd_{10,5}Nb_{1,5}Fe_{82}B_6$ chưa ủ nhiệt và đã ủ nhiệt ở $625^\circ C$ trong thời gian 10 phút (b)

Việc thêm vào các nguyên tố như Nb, Co, Dy, Pr... là một trong những điều kiện chính để cải thiện các thông số từ cứng và ổn định công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B. Trong thực tế, hầu hết các nguyên tố pha thêm có một vai trò nhất định trong việc ổn định công nghệ chế tạo hay nâng cao phẩm chất từ của vật liệu. Để điều chỉnh sự phát triển các tinh thể trong các vật liệu từ nền Fe, Nb thường được thêm vào vật liệu, bởi Nb có thể bao quanh các tinh thể và ngăn cản sự phát triển của các tinh thể [8]. Để tăng nhiệt độ Curie của vật liệu, sự thêm vào Co là thích hợp nhất, ngoài ra Co cũng có thể làm tăng khả năng tạo trạng thái VDH và làm mịn hạt [9]. Các nghiên cứu trước đây, thường khảo sát ảnh hưởng riêng biệt của Nb và Co lên nam châm đàn hồi Nd-Fe-B. Trong nghiên cứu của chúng tôi, ảnh hưởng đồng thời của Nb và Co lên cấu trúc và các tính chất từ của hợp kim được khảo sát [10]. Chẳng hạn, nghiên cứu hệ hợp kim $Nd_{10,5-x}Co_xFe_{83,5-y}Nb_yB_6$ ($x = 0 \div 8$, $y = 1,5 \div 3$) với tốc độ nguội và điều kiện ủ nhiệt khác nhau. Các kết quả phân tích cấu trúc cho thấy rõ ràng, sự hình thành pha phụ thuộc vào nồng độ của Nb và Co. Khả năng tạo trạng thái VDH của hợp kim tăng lên khi nồng độ của Nb tăng từ 1,5 đến 3%, trong khi nồng độ tối ưu của Co cho khả năng tạo trạng thái VDH của hợp kim khoảng từ 2 đến 6%. Tính chất từ của hợp kim cũng bị ảnh hưởng

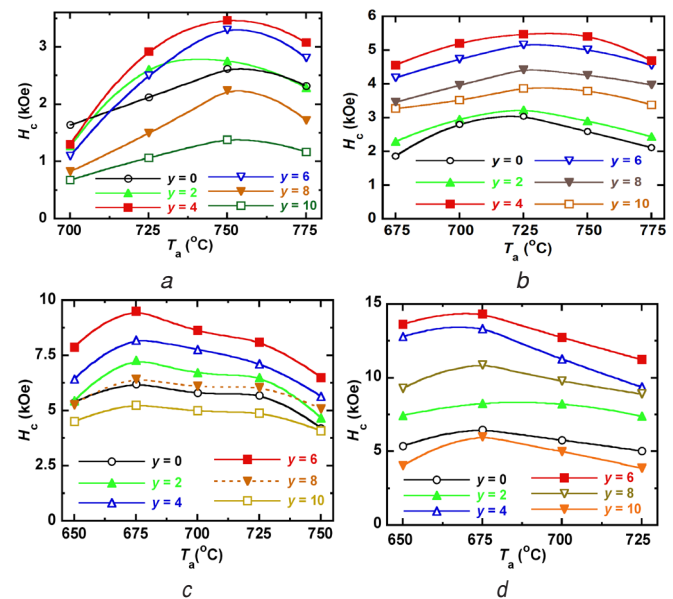
manh bởi nồng độ Nb và Co. Với nồng độ Nb từ 1,5 đến 3% độ vuông đường cong từ trễ của vật liệu là lớn và lực kháng từ đạt được khoảng 10 kOe. Đặc biệt là tính chất từ của vật liệu gần như không thay đổi với sự thay đổi tốc độ làm nguội và nhiệt độ ủ từ 650÷700°C. Điều này rất có ý nghĩa cho việc chế tạo vật liệu trong thực tế. Để nâng cao lực kháng từ, các nguyên tố đất hiếm khác thường được thêm vào. Chẳng hạn, pha $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có dị hướng từ tính thể lớn hơn pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nên việc thay thế một phần Nd bởi Pr có thể giúp cải thiện đáng kể lực kháng từ của vật liệu. Với Dy, mặc dù Dy có giá đắt hơn cả Nd và Pr nhưng do sự tăng cường đáng kể tính từ cứng, đặc biệt là cho các vật liệu có nồng độ đất hiếm thấp, nên các vật liệu chứa Dy vẫn được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng. Mặt khác, sự có mặt của Pr và Dy đã làm tăng khả năng tạo trạng thái VDH cho hợp kim. Điều này đồng nghĩa với việc giảm được tốc độ làm nguội, tức là dễ chế tạo được hợp kim ở trạng thái VDH trước khi ủ nhiệt. Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Pr và Dy cùng các quá trình ủ nhiệt khác nhau lên tính chất từ của băng nguội nhanh $\text{Nd}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ ($x = 1, 2, 3$ và 4) [5] và $\text{Nd}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) [6] cho phép chúng tôi xác định được nồng độ tối ưu cho H_c cao của Pr từ 1 đến 2% (hình 2a) và Dy từ 0,25 đến 0,5%. Nhiệt độ ủ tối ưu khoảng 650÷675°C, thời gian ủ nhiệt khoảng 10 phút, các mẫu $\text{Nd}_2\text{Pr}_2\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ và $\text{Nd}_{3,5}\text{Dy}_{0,5}\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ đều có lực kháng từ là 3,3 kOe và tích năng lượng tương ứng là 13 và 15,5 MGOe. So sánh tính chất từ của chúng với các mẫu không chứa Pr và Dy có thành phần tương tự chúng tôi thấy rằng, lực kháng từ và tích năng lượng ($BH_{\max}$) của tất cả các mẫu đều tăng đáng kể. Với Dy, lực kháng từ và tích năng lượng cực đại của vật liệu có thể được tăng trên 20% với một nồng độ khá nhỏ (dưới 0,5%) của Dy. Việc thêm vào nguyên tố Tb cũng làm tăng mạnh tính từ cứng của hợp kim [7]. Hình 2 cho thấy một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của Pr, Nb và Co lên tính chất của vật liệu.



Hình 2: sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c của hợp kim $\text{Nd}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ ($x = 1, 2, 3$ và 4) (a) và hợp kim $\text{Nd}_{10,5-x}\text{Co}_x\text{Nb}_3\text{Fe}_{80,5}\text{B}_6$ (b) vào nhiệt độ ủ T_a

Để có một bức tranh tương đối hoàn thiện về công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B, chúng tôi đã tiến hành khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của

nồng độ đất hiếm trong một khoảng rộng từ 4 đến 12%. Cụ thể, chúng tôi nghiên cứu các hợp kim với hợp phần $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})\text{Nb}_{1,5}\text{Fe}_{94,5-x-y}\text{B}_{4+y}$ ($x = 6\div 12$ và $y = 0\div 12$). Với mỗi nồng độ đất hiếm, chúng tôi tìm được một nồng độ B tương ứng tốt nhất, cùng với một chế độ ủ nhiệt tối ưu, thuận lợi cho việc kết tinh của pha từ cứng, cho giá trị H_c cao nhất (hình 3). Chúng tôi cũng nhận thấy rằng, khi nồng độ B tăng dần thì khả năng tạo trạng thái VDH của mẫu được cải thiện đáng kể. Đối với các hợp kim có nồng độ đất hiếm lớn thì có thể thu được mẫu bằng vật liệu có cấu trúc tinh thể mong muốn sau phun băng mà không qua quá trình ủ nhiệt với tỷ phần Fe/B và tốc độ phun băng hợp lý. Tích năng lượng cực đại phụ thuộc theo nồng độ đất hiếm và nồng độ B được khảo sát khá chi tiết [13].



Hình 3: lực kháng từ H_c phụ thuộc vào nhiệt độ ủ T_a của hợp kim $(\text{Nd}_{0,5}\text{Pr}_{0,5})\text{Nb}_{1,5}\text{Fe}_{94,5-x-y}\text{B}_{4+y}$ $x = 6$ (a), $x = 8$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 12$ (d)

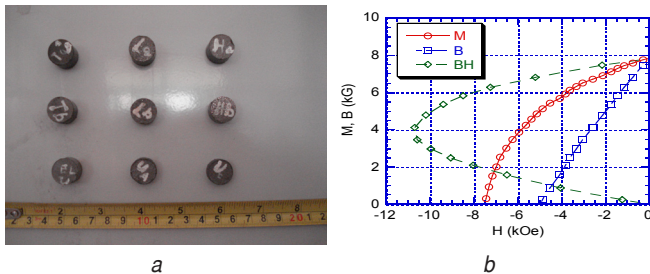
Căn cứ vào những kết quả nghiên cứu đã thu được, chúng tôi lựa chọn 3 hệ mẫu để thử nghiệm chế tạo nam châm kết dính. Quy trình chế tạo các nam châm kết dính được thực hiện theo các bước sau đây:

1. Tạo băng hợp kim ở trạng thái VDH. Từ kết quả đã nghiên cứu, chọn tốc độ trống quay cho cả 3 hệ hợp kim là 30 m/s. Với tốc độ này, băng có độ dày cỡ 40 μm .
2. Xử lý nhiệt các băng VDH ở chế độ tối ưu.
3. Nghiền các băng đã được xử lý nhiệt thành bột, sử dụng rây bột cỡ 0,4 mm.
4. Trộn bột hợp kim với keo theo tỷ lệ 0,25 ml keo/1 g bột.
5. Cho hợp kim đã trộn keo vào khuôn ép đường kính 16 mm và ép thành viên có chiều cao cỡ 15-20 mm với lực ép 7,5 tấn/cm². Quá trình ép sử dụng hai chế độ ép

nóng và ép nguội. Khi ép nóng, nhiệt độ của khuôn được nâng tới ~300°C trong khoảng thời gian 5 phút. Đối với các viên nam châm ép nguội còn phải qua một quá trình sấy ở 250°C trong 30 phút.

6. Nạp từ các viên nam châm với từ trường ~50 kOe.

Các nam châm kết dính chế tạo được có dạng như trên hình 4a. Hình 4b cho thấy các đường đặc trưng từ đại diện của các nam châm kết dính chế tạo được.



Hình 4: các viên nam châm kết dính chế tạo được (a) và các đường đặc trưng của nam châm có hợp phần $Nd_{10,5}Nb_{1,5}Fe_{82}B_6$ (b)

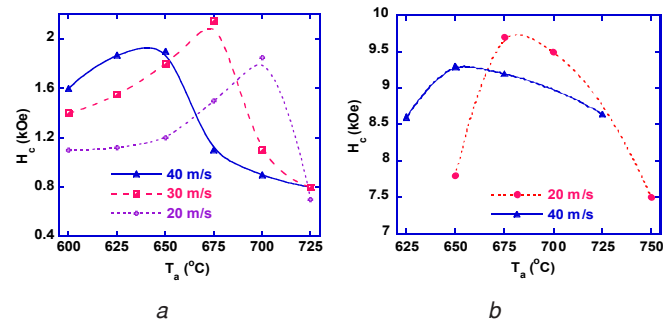
Bảng 1 cho thấy lực kháng từ của nam châm không đổi nhưng từ độ bão hòa và từ độ dư của nam châm tăng rõ rệt bằng cách ép nóng. Nghĩa là mật độ khối của nam châm được tăng lên, dẫn đến làm tăng tích năng lượng $(BH)_{max}$ của nam châm. Công nghệ chế tạo nam châm nanocomposite Nd-Fe-B của chúng tôi đã được mô tả chi tiết trong [11]. Quy trình công nghệ và thông số từ của các nam châm mà chúng tôi đã chế tạo được có thể ứng dụng vào thực tế.

Bảng 1: các điều kiện công nghệ và các thông số vật liệu thu được cho 3 loại nam châm nanocomposite.

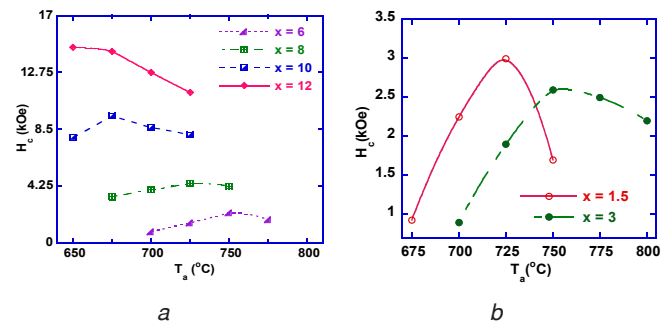
Hệ mẫu	Kiểu ép	Lực ép (tấn/cm ²)	Khối lượng riêng (g/cm ³)	H_c (kOe)	H_c^B (kOe)	B_r (kG)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
$Nd_{10,5}Pr_{0,5}Fe_{82}B_6$	lạnh	7,5	5,6	3,4	2,7	7,4	6,4
	nóng	7,5	5,8	3,3	2,7	8,4	7,8
$Nd_{10,5}Nb_{1,5}Fe_{82}B_6$	lạnh	7,5	5,6	7,5	4,8	7,3	9,6
	nóng	7,5	5,9	7,5	5,0	7,8	10,7
$(Nd_{0,5}Pr_{0,5})_{10,5}Nb_{1,5}Fe_{82}B_6$	nóng	7,5	6,0	8,0	5,1	7,8	11,2

Để nâng cao hơn nữa chất lượng của vật liệu và tối ưu hóa quy trình công nghệ, ảnh hưởng của các pha từ, phương pháp chế tạo, sự pha tạp của các nguyên tố, vi cấu trúc... lên tính chất của vật liệu vẫn tiếp tục được chúng tôi nghiên cứu [12-14]. Đáng chú ý là các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau của các điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite nền Nd-Fe-B như sự phụ thuộc của nhiệt độ ủ tối ưu (nhiệt độ ủ cho thông số từ cứng lớn nhất) vào tốc độ làm nguội hợp kim, vào nồng độ các nguyên tố pha tạp... Nhiệt độ ủ tối

ưu giảm khi tốc độ nguội nhanh của hợp kim tăng (hình 5). Quy luật ảnh hưởng của hợp phần lên nhiệt độ ủ tối ưu được đưa ra ở hình 6. Nhiệt độ ủ tối ưu của hợp kim giảm khi nồng độ Pr hoặc tổng nồng độ đất hiếm (Pr+Nd) tăng. Trong khi đó việc tăng nồng độ Co và Nb lại làm tăng nhiệt độ ủ tối ưu này [14].

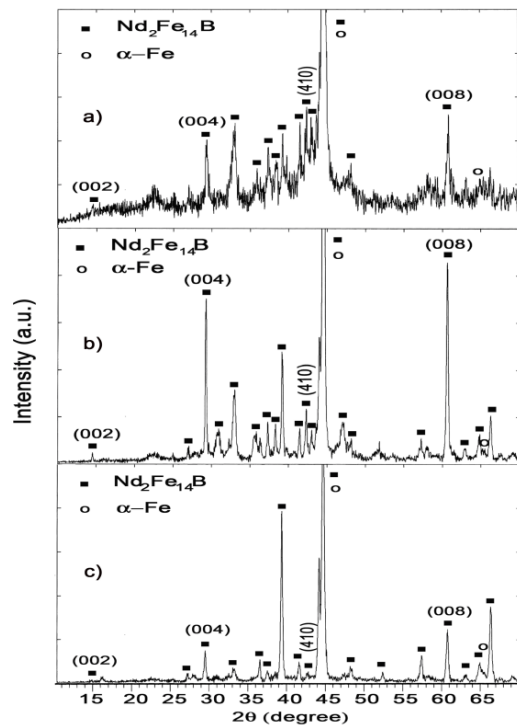


Hình 5: sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c vào nhiệt độ ủ tạo pha tinh thể, T_a của hợp kim $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ (a) và $Nd_{10,5}Fe_{80,5}Nb_3B_6$ (b) với tốc độ phun băng khác nhau

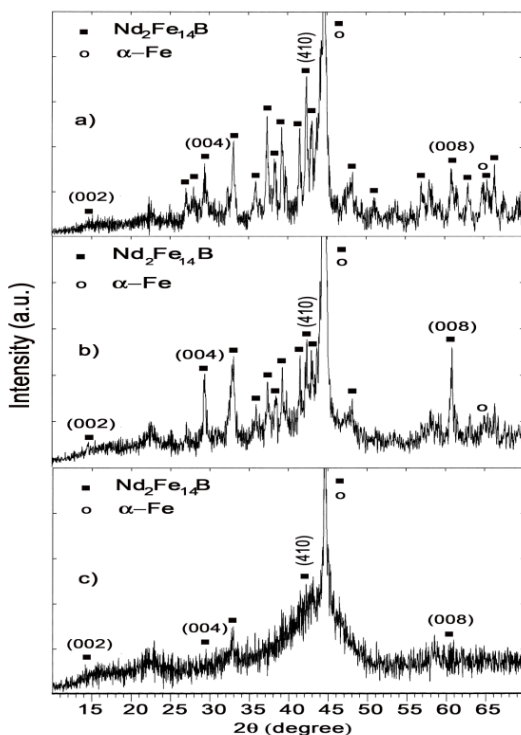


Hình 6: sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c vào nhiệt độ ủ T_a của hệ mẫu $(Nd_{0,5}Pr_{0,5-x})Nb_{1,5}Fe_{94,5-x}B_4$ (a) và $Nd_{10,5}NbFe_{83,5-x}B_6$ (b)

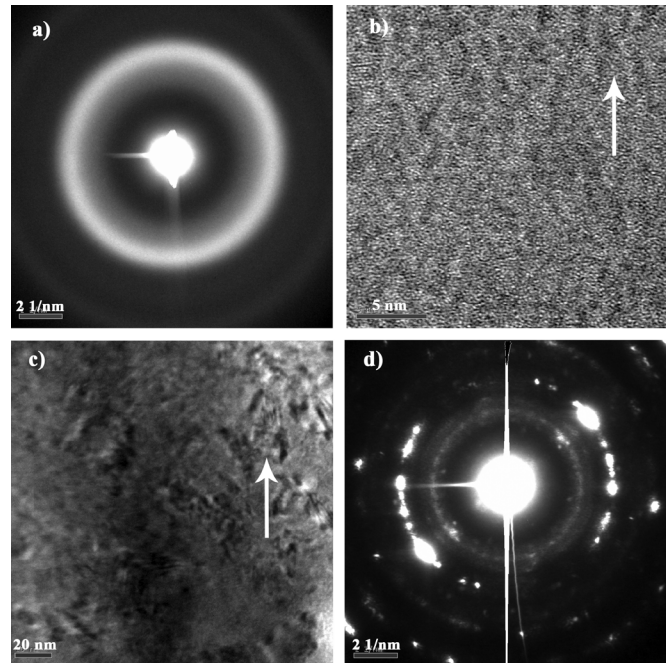
Hầu hết các vật liệu từ cứng NNTT được chế tạo và ứng dụng hiện nay có tính đẳng hướng. Tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ của chúng thực tế mới chỉ đạt cỡ 20 MGOe, còn cách xa so với giới hạn lý thuyết (trên 100 MGOe). Nguyên nhân chính của sự cách biệt này là do các hạt tinh thể trong vật liệu chưa được định hướng theo một phương xác định (tính dị hướng). Chính vì vậy, chúng tôi đã có một số nghiên cứu nhằm tạo ra cấu trúc NNTT dị hướng bằng cách pha tạp các nguyên tố gây dị hướng như Ga, Zr... và nguội nhanh mẫu trong từ trường. Kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (hình 7, 8) và hiển vi điện tử (hình 9) cho thấy sự kết tinh định hướng khá rõ của các hạt tinh thể trong các mẫu hợp kim được chế tạo theo hai phương pháp trên. Kết quả đo từ độ cũng cho thấy tính dị hướng từ khi đặt từ trường song song và phương vuông góc với phương định hướng ưu tiên của các hạt tinh thể (hình 10) [15, 16].



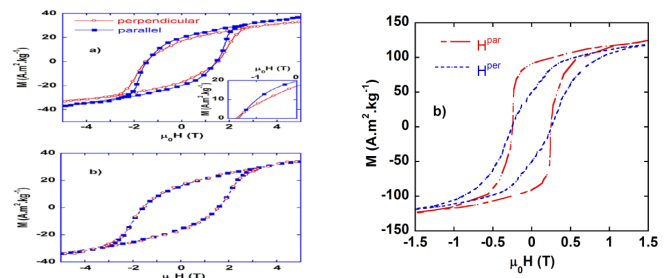
Hình 7: giản đồ XRD của băng hợp kim $Nd_{10.5}Fe_{80.5}Ga_3B_6$ ($x = 3$) với các tốc độ trống quay khác nhau $v = 30$ (a), 10 (b) và 5 m.s^{-1} (c)



Hình 8: giản đồ XRD của băng hợp kim $Nd_{10.5}Fe_{83.5-x}Ga_3B_6$ với cùng $v = 30 \text{ m.s}^{-1}$ nhưng với nồng độ Ga khác nhau $1,5$ (a), 3 (b) và $4,5$ (c)



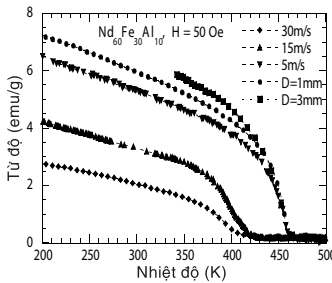
Hình 9: ảnh SAED (a), HRTEM (b) của mẫu băng nguội nhanh $Nd_{10.5}Fe_{80.5}Ga_3B_6$ với tốc độ trống quay $v = 40 \text{ m.s}^{-1}$ và ảnh TEM (c), SAED (d) của mẫu băng này sau khi ủ ở 700°C trong 10 phút.



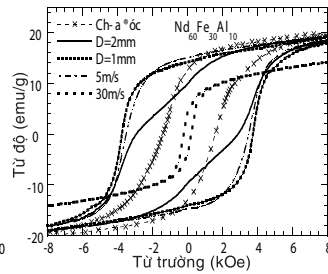
Hình 10: đường cong từ trễ của mẫu hợp kim khối $Nd_{40}Co_{15}Fe_{30}Al_{10}B_5$ (a) và băng $Nd_{10.5}Fe_{80.5}Ga_3B_6$ (b) với hướng từ trường đo khác nhau

Hệ hợp kim Nd-Fe-Al

Hệ hợp kim Nd-Fe-Al là một loại vật liệu từ cứng mới, có tính từ cứng ở trạng thái VDH. Chúng tôi đã khảo sát hệ thống công nghệ chế tạo và các đặc tính của hợp kim để nâng cao các thông số từ và làm sáng tỏ cơ chế lực kháng từ cao trong loại vật liệu này. Một số tính chất khác biệt so với các loại vật liệu thông thường đã được chúng tôi phát hiện. Hệ vật liệu này có tính chất từ rất nhạy với sự thay đổi cấu trúc nên ảnh hưởng của điều kiện công nghệ như chế độ luyện kim, tốc độ làm nguội, chế độ xử lý nhiệt... lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim được khảo sát rất chi tiết [17-27]. Hình 11-12 cho thấy sự phụ thuộc của tính chất từ của các hợp kim cùng thành phần $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ được chế tạo với các tốc độ làm nguội khác nhau.

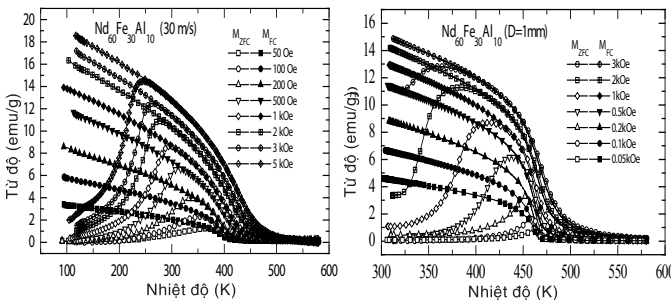


Hình 11: các đường cong từ nhiệt ($H = 50$ Oe) của hợp kim $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ với các tốc độ làm nguội khác nhau



Hình 12: các đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng của hợp kim $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ với tốc độ làm nguội khác nhau

Tính đa pha từ, dị hướng đơn trục lớn, sự đóng băng của các mô men từ, tính trễ từ nhiệt... của hợp kim cũng được khảo sát khá kỹ lưỡng. Việc áp dụng các mô hình lý thuyết để giải thích các đặc tính của hợp kim cũng được thực hiện. Hình 13 cho thấy các đường từ nhiệt làm lạnh không có từ trường M_{ZFC} và làm lạnh trong từ trường đo M_{FC} của các mẫu hợp kim. Đáng chú ý và sự biến đổi của các đường từ nhiệt của tất cả các mẫu khá khác biệt so với các vật liệu từ thông thường mà giống với các vật liệu có tính chất thủy tinh từ. Sự xuất hiện đỉnh cực đại trên các đường M_{ZFC} là do sự ghim hay đóng băng của các mô men từ trong hợp kim bị phá vỡ dần bởi năng lượng nhiệt. Sự hồi phục của từ độ theo thời gian cũng được quan sát thấy trong các mẫu hợp kim này. Sự biến đổi của hai nhiệt độ đặc trưng T_p (đỉnh cực đại trên đường M_{ZFC}) và T_b (điểm tách đường M_{ZFC} và M_{FC}) phù hợp tốt với quy luật $T_{p,b} = a - bH^n$ (H là từ trường ngoài; a , b và n là các tham số làm khớp). Giá trị n đặc trưng cho tính chất thủy tinh từ của hệ thay đổi khi tốc độ làm nguội hợp kim thay đổi.

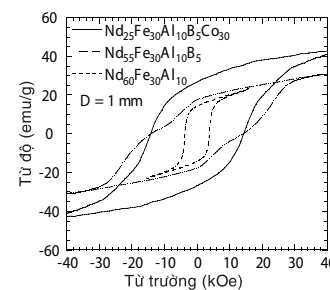


Hình 13: các đường từ nhiệt ZFC và FC của hợp kim $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ ở dạng mẫu băng 30 m/s (a) và mẫu khối $D = 1$ mm (b) trong các từ trường khác nhau

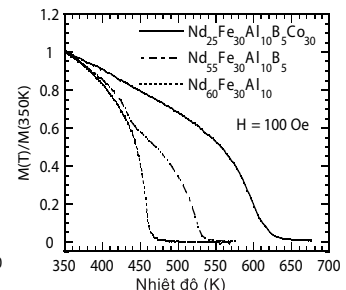
Ảnh hưởng của hợp phần lên khả năng tạo trạng thái VDH và tính chất từ của hợp kim Nd-Fe-Al đã được chúng tôi khảo sát. Kết quả cho thấy, với nồng độ thích hợp Co làm tăng khả năng tạo trạng thái VDH và nhiệt độ Curie của hợp kim. Sự thêm vào của B làm tăng mạnh

lực kháng từ của hợp kim. Việc thêm vào đồng thời cả hai nguyên tố Co và B đã kết hợp được các ưu điểm cho hợp kim [17-22]. Nguyên tố C cũng có thể nâng cao đáng kể lực kháng từ cho hợp kim với nồng độ thích hợp [23].

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu thu được, chúng tôi đã chế tạo được các mẫu hợp kim có lực kháng từ cao cho cả các mẫu dạng khối, băng và bột bằng các phương pháp đúc hút, phun bằng nguội nhanh và nghiền cơ năng lượng cao. Với hợp phần và tốc độ làm nguội hợp lý có thể làm tăng được đồng thời cả lực kháng từ, từ độ bão hòa, từ độ dư và nhiệt độ Curie của hợp kim. Hình 14 và 15 cho thấy kết quả thu được trên các mẫu hợp kim khối mới chế tạo được gần đây so với mẫu khi bắt đầu nghiên cứu. Một số mẫu hợp kim dạng băng với hàm lượng Nd đã được giảm đi rất nhiều và hàm lượng Fe tăng lên đáng kể vẫn cho thấy lực kháng từ khá cao. Đặc biệt đã chế tạo được các mẫu băng có lực kháng từ cao kỷ lục ~22 kOe.

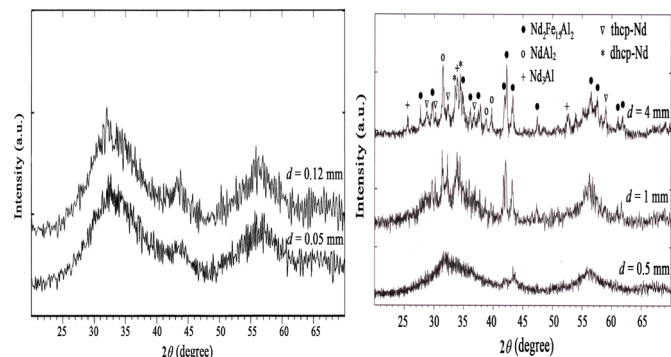


Hình 14: các đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng của các mẫu khối với độ dày $D = 1$ mm

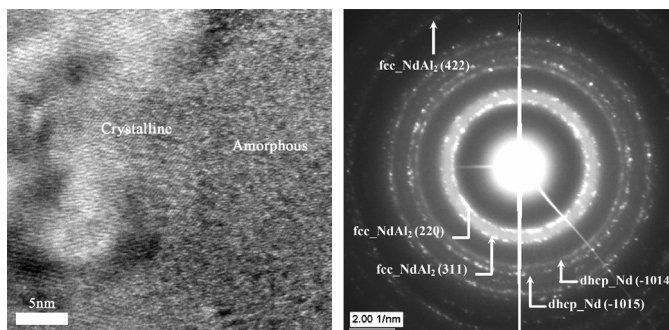


Hình 15: đường $M/M(350 K)$ phụ thuộc vào nhiệt độ trong từ trường 100 Oe của các mẫu khối với độ dày $D = 1$ mm

Vì cấu trúc của hợp kim được đã được phân tích bằng các kỹ thuật hiện đại như nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử... để tìm ra được mối liên hệ giữa cấu trúc với tính chất và làm sáng tỏ các cơ chế từ tính trong loại vật liệu này [24-26]. Hình 16 và 17 là các minh chứng cho việc phân tích cấu trúc của hợp kim bằng nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử phân giải cao.



Hình 16: giản đồ nhiễu xạ tia X của hợp kim $Nd_{45}Co_{15}Fe_{30}Al_{10}$ với độ dày (d) khác nhau



Hình 17: ảnh hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (a) và ảnh nhiễu xạ điện tử vùng lựa chọn (b) của các mẫu băng hợp kim $Nd_{45}Fe_{30}Co_{15}Al_{10}$ với độ dày 0,05 mm

Hiện nay, chúng tôi vẫn tiếp tục nghiên cứu về các hợp kim nền Nd-Fe-Al này. Các kết quả thu được gần đây [27] cho thấy một hướng đi để tạo ra các vật liệu từ cứng mới - vật liệu từ cứng tổ hợp NNTT/VĐH.

Kết luận

Chúng tôi đã thu được một số kết quả nghiên cứu đáng kể về vật liệu từ cứng dạng hợp kim có cấu trúc VĐH và NNTT. Các vật liệu nanocomposite nền Nd-Fe-B đã được thử nghiệm chế tạo và các thông số của vật liệu chế tạo được tương đương với vật liệu thương mại. Một số phương pháp chế tạo đặc biệt như nguội nhanh trong từ trường, pha tạp các nguyên tố gây dị hướng... nhằm nâng cao hơn nữa chất lượng của vật liệu nanocomposite đã được thử nghiệm và thu được một số kết quả ban đầu rất khả quan. Kết quả nghiên cứu trên các hệ hợp kim Nd-Fe-Al cho thấy khả năng tạo ra được các loại vật liệu từ cứng mới ■

Tài liệu tham khảo

- [1] R. Coehoorn, D.B. de Mooij, J.P.W.B. Duchateau, K.H.J. Buchow, *Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching*, Journal de Physique 49 (1988) 669-670.
- [2] E.F. Kneller, R. Hawig, *The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets*, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588-3600.
- [3] A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi, *Hard Magnetic Bulk Amorphous Alloys*, IEEE Transactions on Magnetics, 33(5) (1997) 3814-3816.
- [4] H.A. Davies, C.L. Harland, J.I.R. Betancourt, Z.C. Wang, *Recent progress in the development of nanophase rare earth magnets*, Advances in Materials Science 1(1) (2005) 7-18.
- [5] Phan Thi Thanh Huyen, Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Huy Dan, *Investigation of fabrication technology of (Nd,Pr)₄Fe₇₈B₁₈ nanocomposites*, Advances in Natural Sciences Vol. 8, No. 3&4, (2007) 431-437.
- [6] Nguyen Thi Thanh Huyen, Doan Minh Thuy, Phan Thi Thanh Huyen, Nguyen Huu Duc, Nguyen Huy Dan, *Enhancing performance of low content-rare earth hard magnetic nanocomposites by Dy*, Advances in Natural Sciences, Vol. 8, No. 3&4, (2007) 423-429.
- [7] S. Manjura Hoque, M.A. Hakim, F.A. Khan, N.H. Dan, *Effect of Tb substitution on the magnetic properties of exchange-biased Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B*, Journal of Materials Science, 42 (2007) 9415-9420.
- [8] Doan Minh Thuy and Nguyen Huy Dan, *Effect of Nb-addition on Microstructure and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Based Nanocomposites*, Journal of Korean Physical Society, Vol. 52, No. 5 (2008) 1465-1469.

- [9] Nguyen Huy Dan, *Influence of Co on Structure and Magnetic Properties of Nd_{55-x}Co_xFe₃₀B₁₅ Alloy*, Journal of Korean Physical Society, Vol. 52, No. 5 (2008) 1443-1446.
- [10] Nguyen Huy Dan, Doan Minh Thuy, Luu Tien Hung, Phan Thi Thanh Huyen, Nguyen Thi Thanh Huyen, Do Hung Manh and Nguyen Anh Tuan, *Influence of Nb and Co on phase formation and magnetic properties of Nd-Fe-B nanocomposites*, Advances in Natural Sciences, Vol.10, No.1 (2009) 77-82.
- [11] Nguyen Mau Lam, Nguyen Thi Thanh Huyen, Do Hung Manh, Vu Hong Ky, Do Khanh Tung and Nguyen Huy Dan, *Fabrication of Nd-Fe-B exchange-spring magnets*, Journal of Physics: Conference Series, 187 (2009) 012076.
- [12] Nguyen Hai Yen, Nguyen Thi Thanh Huyen, Pham Thi Thanh, Do Tran Huu, and Nguyen Huy Dan, *The influence of fabrication conditions on structure and magnetic properties of Nd-Fe-Co-Nb-B nanocomposites*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2 (2011) 015010.
- [13] Pham Thi Thanh, Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Hai Yen, Nguyen Huy Dan, *Optimizing composition for (Nd,Pr)-Nb-Fe-B hard magnetic nanocomposites*, International Journal of Materials Research, 103 (2012) 1517-1521.
- [14] Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Do Tran Huu, Doan Minh Thuy, Nguyen Minh Thuy, Nguyen Huy Dan, *Influence of quenching rate and composition on optimal annealing temperature of Nd-Fe-B based nanocrystalline hard magnetic alloys*, Materials Science and Technology, 28(8) (2012) 948-952.
- [15] Nguyen Huy Dan, Pham Thi Thanh, Nguyen Hai Yen, Nguyen Thi Thanh Huyen, Duong Dinh Thang, Luu Tien Hung, *Inducing anisotropy in bulk Nd-Fe-Co-Al-B nanocrystalline alloys by quenching in magnetic field*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 (2012) 1435-1439.
- [16] Nguyen Huy Dan, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Huu Duc, Duong Dinh Thang, Dinh Hoang Long, Nguyen Van Duong, Tran Dang Thanh, Vu Hong Ky, Do Khanh Tung, Luu Tien Hung, *Nd-Fe-B based anisotropic nanocrystalline hard magnetic alloys*, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 3 (2012) 015016 (1-5).
- [17] N.H. Dan, N.X. Phuc, L.V. Hong, H.Z. Kong and J. Ding, *Magnetic properties of Nd_{55-x}Co_xFe₃₀Al₁₀B₅ cast rods*, Physica B, 327 (2003) 159-163.
- [18] S. Sab, L. Bessais, C. Djega-Mariadassou, N.H. Dan and N.X. Phuc, *Enhancement of coercivity in nanocomposite R₄₀Fe₃₀Co₁₅Al₁₀B₅ (R = Nd, Pr)*, Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 5615-5620.
- [19] N.H. Dan, V.H. Ky, N.C. Kien, L.T. Minh, V.M. Quang, L.V. Hong, N.X. Phuc and Djega-Mariadassou, *High coercivity in Nd-Fe-Al based melt-spun ribbons*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (2004) 1398-1400.
- [20] V.H. Ky, N.H. Dan, N.C. Kien, L.T. Minh, V.M. Quang, L.V. Hong, N.X. Phuc and Djega-Mariadassou, *Influence of quenching rate on magnetic properties of Nd₂₅Fe₃₀Co₃₀Al₁₀B₅*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (2004) 1404-1405.
- [21] L. Bessais, S. Sab, C. Djega-Mariadassou, N.H. Dan and N.X. Phuc, *Route to high coercivity in Pr₄₀Fe₃₀Co₁₅Al₁₀B₅*, Physical Review B, 70 (2004) 134401-8.
- [22] Nguyen Huy Dan, *High coercivity in Nd-Fe-Al-Co-B alloys prepared by mechanical milling*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 429-434.
- [23] Nguyen Anh Tuan, Luu Tien Hung, Vu Hong Ky, Nguyen Huy Dan, *Structure and magnetic properties of Nd_{45-x}CFe₃₀Co₁₅Al₁₀ alloy*, Journal of Korean Physical Society, Vol. 52, No. 5 (2008) 1470-1473.
- [24] L.T. Hung, N.H. Dan, V.H. Ky, N.A. Tuan, V. Vong, L.V. Hong, N.X. Phuc S. Schulze and M. Hietschold, *Microstructure of Nd_{55-x}Co_xFe₃₀Al₁₀B₅ hard magnetic alloys investigated by electron microscopy techniques*, Physica B, 393 (2007) 32-36.
- [25] L.T. Hung, S. Schulze, M. Falke, N.H. Dan, V. Vong, M. Hietschold, *SEM-EBSD, EDX and HRTEM Observation of the Microstructure in Nd₃₅Co₂₀Fe₃₀Al₁₀B₅ and Nd₄₀Co₁₅Fe₃₀Al₁₀C₅ Alloys*, Microscopy and Microanalysis, Vol. 13, (2007) 458-459.
- [26] Luu Tien Hung and Nguyen Huy Dan, *Investigation of mechanical milled Nd₄₀Co₁₅Fe₃₀Al₁₀B₅ Alloy*, Journal of Korean Physical Society, Vol. 52, No. 5 (2008) 1506-1509.
- [27] Nguyen Huy Dan and Luu Tien Hung, *Magnetic properties of Nd-Fe-Co-Al rapid solidification alloys*, International Journal of Materials Research, 104 (2013) 471-475.