

NÂNG CAO PHẨM CHẤT VẬT LIỆU TỪ CỨNG NANOCOMPOSITE CÓ NỒNG ĐỘ ĐẤT HIỀM THẤP BẰNG DY

Nguyễn Thị Thanh Huyền¹, Đoàn Minh Thủy², Phan Thị Thanh Huyền³,

Nguyễn Hữu Đức⁴, Nguyễn Huy Dân⁴

¹ Trường Đại học Công nghiệp Quảng Ninh, Đông Triều, Quảng Ninh.

² Khoa Vật lý, Đại học Qui Nhơn, Qui Nhơn.

³ Viện Vật lý và Điện tử, 10 Đào Tấn, Hà Nội.

⁴ Viện Khoa học Vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội.

E-mail: dannh@ims.vast.ac.vn

TÓM TẮT

Các vật liệu nanocomposite chứa nồng độ đất hiếm thấp có giá thành thấp và tránh được sự ôxy hoá trong quá trình sản xuất và sử dụng vật liệu. Trong báo cáo này chúng tôi trình bày các kết quả thu được về việc tăng cường lực kháng từ H_c và tích năng lượng $(BH)_{max}$ của các hợp kim Nd-(Fe,Co,Nb)-B có tổng nồng độ đất hiếm thấp ($\leq 4,5\%$) bằng việc thay thế một phần Dy ($\leq 1\%$) cho Nd. Lực kháng từ và tích năng lượng cực đại của vật liệu có thể được tăng đáng kể (trên 20%) với một nồng độ khá nhỏ (dưới 0,5%) của Dy.

Từ khoá: Vật liệu từ cứng, vật liệu tổ hợp nanô, nam châm đàn hồi, nanô tinh thể, phương pháp nguội nhanh.

GIỚI THIỆU

Vật liệu từ cứng nền Nd-Fe-B bắt đầu được chế tạo cách đây khoảng 20 năm. Cho đến nay hệ vật liệu này được ứng dụng rất nhiều trong thực tế vì nó có tích năng lượng $(BH)_{max}$ nổi trội hơn so với các loại vật liệu từ cứng khác. Vật liệu từ cứng Nd-Fe-B này được ứng dụng chủ yếu dưới hai dạng được gọi là: nam châm thiếu kết và nam châm kết dính. Nam châm thiếu kết có tính dị hướng và có tích năng lượng $(BH)_{max}$ thực tế đã đạt được cao hơn khá nhiều so nam châm kết dính có tính đẳng hướng. Tuy nhiên, loại nam châm kết dính ngày càng được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng nhiều hơn bởi công nghệ đơn giản hơn và có thể giảm được nồng độ đất hiếm (có giá thành đắt). Nam châm kết dính đàn hồi còn là một đối tượng cho nghiên cứu cơ bản vì các đặc trưng từ của nó gắn liền với cấu trúc nanomet trong vật liệu. Với cấu trúc nanomet các pha từ cứng ($Nd_2Fe_{14}B$) liên kết với các pha từ mềm (α -Fe, Fe_3B) thông qua tương tác trao đổi đàn hồi dẫn đến sự kết hợp được các thông số từ cứng có lợi cho ứng dụng của cả pha từ cứng và pha từ mềm. Một số kết quả nghiên cứu đã cho thấy khi thay thế một phần Dy cho Nd, lực kháng từ và tích năng lượng $(BH)_{max}$ được nâng cao đáng kể [1-4]. Mặc dù Dy có giá thành đắt hơn Nd 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.

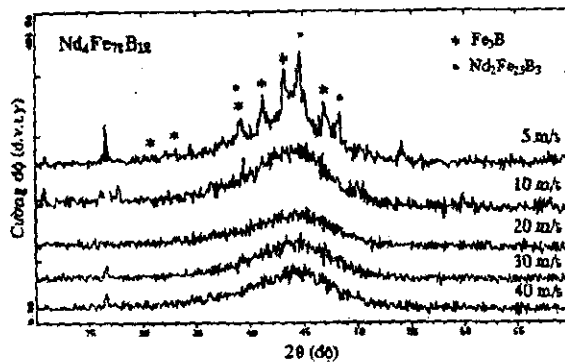
Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của Dy và các điều kiện công nghệ lên lực kháng từ H_c và tích năng lượng $(BH)_{max}$ của các hợp kim Nd-(Fe,Co,Nb)-B có tổng nồng độ đất hiếm thấp.

THỰC NGHIỆM

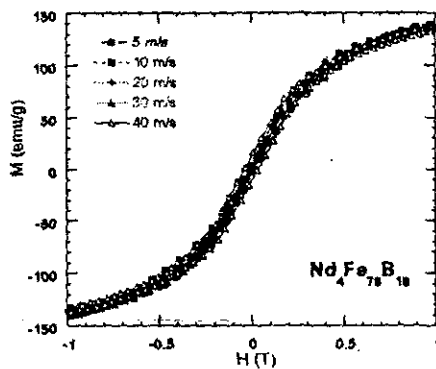
Các hợp kim ban đầu được cân với hợp phần mong muốn từ các nguyên tố Nd, Dy, Fe, Co, Nb và hợp kim FeB (B18%) và được nấu hồ quang vài lần để tạo sự đồng đều của mẫu hợp kim. Sau đó các mẫu hợp kim ban đầu thu được dùng để tạo mẫu bằng trên thiết bị trống quay đơn trục. Phần lớn các mẫu bằng hợp kim được xử lý nhiệt ở các chế độ khác nhau. Tất cả các quá trình tạo mẫu, nấu hồ quang, phun băng và ủ nhiệt, đều được thực hiện trong môi trường khí Ar để tránh sự ôxy hóa. Cấu trúc của hợp kim được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia (XRD). Tính chất từ của mẫu được khảo sát trên hệ từ trường xung. Việc tính tích năng lượng $(BH)_{max}$ đã hiệu chỉnh ảnh hưởng của trường khử từ theo kích thước mẫu đo.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Trước khi xét ảnh hưởng của Dy, chúng tôi đã nghiên cứu khá kỹ lưỡng ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên tính chất từ của hợp kim ba thành phần không chứa Dy có hợp phần danh định là $Nd_4Fe_{78}B_{18}$. Đối với hệ mẫu $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ này, chúng tôi đã chọn các tốc độ phun băng khác nhau từ rất nhỏ đến rất lớn (trong giới hạn của thiết bị) để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ làm nguội lên việc hình thành các pha cấu trúc và tính chất từ của hợp kim. Hình 1 cho thấy phổ XRD của các mẫu bằng $Nd_4Fe_{78}B_{18}$ được phun với tốc độ từ 5 m/s đến 40 m/s. Ta thấy hầu hết các mẫu thể hiện cấu trúc vô định hình, trừ mẫu có tốc độ trống quay rất thấp (5 m/s). Đáng lưu ý là, pha tinh thể hình thành trên các mẫu bằng được làm với tốc độ chậm chủ yếu là pha từ mềm. Điều này được thấy rõ hơn bằng phép đo từ trễ. Tất cả các mẫu được phun với tốc độ khác nhau đều thể hiện tính từ mềm (hình 2).

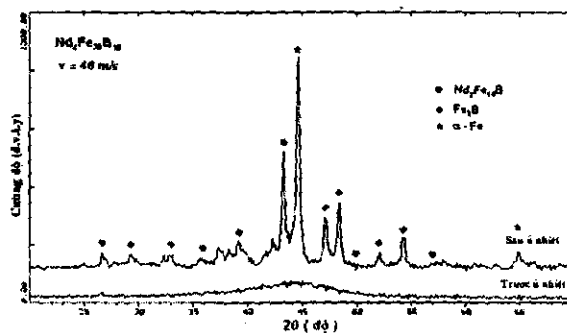


H.1. Phổ XRD của các mẫu $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ phun với tốc độ 5, 10, 20, 30 và 40 m/s.

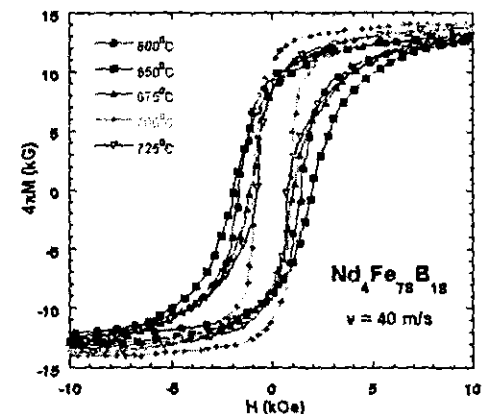
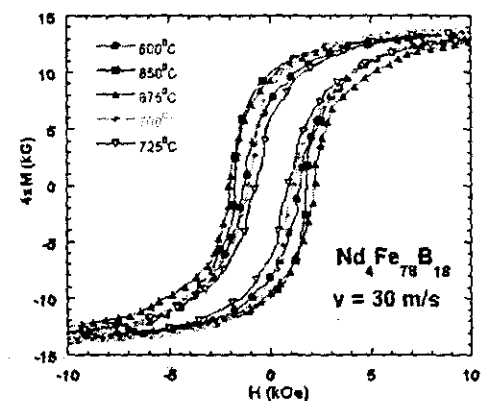
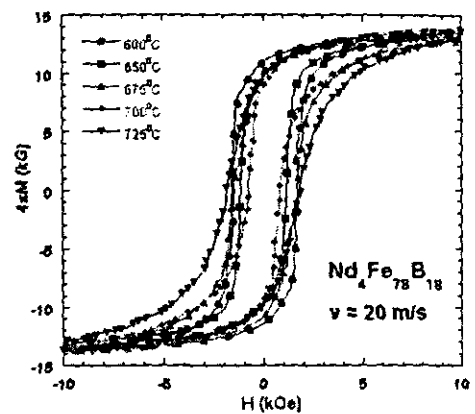


H.2. Đường từ trễ của các mẫu băng $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ được phun với các tốc độ quay khác nhau.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình ủ nhiệt lên quá trình kết tinh và tính chất từ của hợp kim $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ chúng tôi đã lựa chọn các mẫu được phun với tốc độ lớn (ít bị kết tinh trong quá trình nguội nhanh) để ủ nhiệt ở các chế độ khác nhau. Sự kết tinh sau quá trình ủ nhiệt của các mẫu được xác định bằng XRD (hình 3).



H.3. Phổ XRD của băng nguội nhanh $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ phun với tốc độ 40 m/s trước và sau khi ủ nhiệt ở 650°C trong thời gian 10 phút.



H.4. Đường từ trễ của mẫu băng $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ ủ nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau trong 10 phút.

Kết quả cho thấy các pha được hình thành trong các mẫu hợp kim này sau khi ủ nhiệt chủ yếu là $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B và $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Chúng tôi đã tiến hành thay đổi cả nhiệt độ ủ và thời gian ủ để khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ lên tính chất từ của vật liệu. Kết quả thí nghiệm cho thấy, với khoảng nhiệt độ ủ từ 600°C đến 700°C và thời gian ủ trong khoảng 5 đến 15 phút, tính từ cứng của hợp kim có thể được tăng cường đáng kể so với mẫu chưa ủ. Hình 4 cho thấy một số đường từ trễ của các

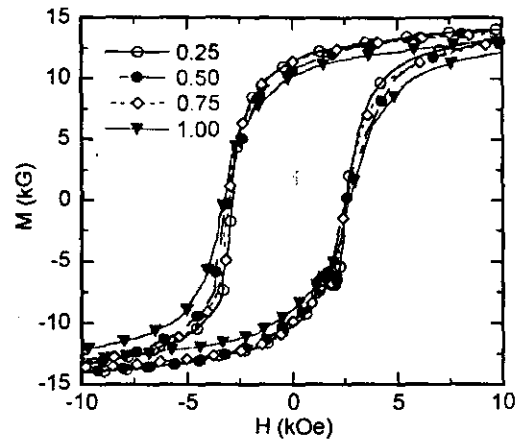
mẫu sau khi được ủ nhiệt. Ta thấy thấy rằng tính chất từ của mẫu đã được cải thiện. Tuy lực kháng từ không lớn (bảng 5.2) nhưng tích năng lượng cực đại đạt đến gần 10 MGOe. Một điều thú vị được rút ra là mẫu được phun với các độ trống quay khác nhau có nhiệt độ ủ tối ưu (cho lực kháng từ cao nhất) khác nhau. Cụ thể, mẫu được phun với tốc độ 20 m/s có tốc độ ủ tối ưu là 700°C, lực kháng từ H_c đạt 1,8 kOe. Tương tự các mẫu phun với tốc độ 30 và 40 m/s có nhiệt độ ủ tối ưu là 675°C và 650°C, lực kháng từ tương ứng là 2,1 kOe và 1,9 kOe.

Bảng 1. Lực kháng từ H_c (kOe) của băng nguội nhanh $Nd_{4-x}Fe_{78}B_{18}$ ủ ở nhiệt độ khác nhau trong 10 phút.

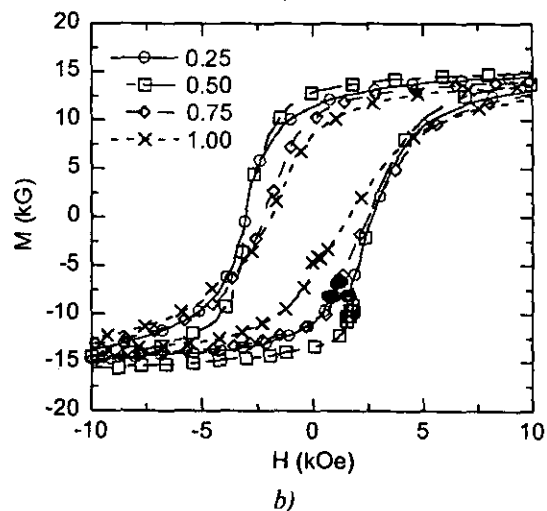
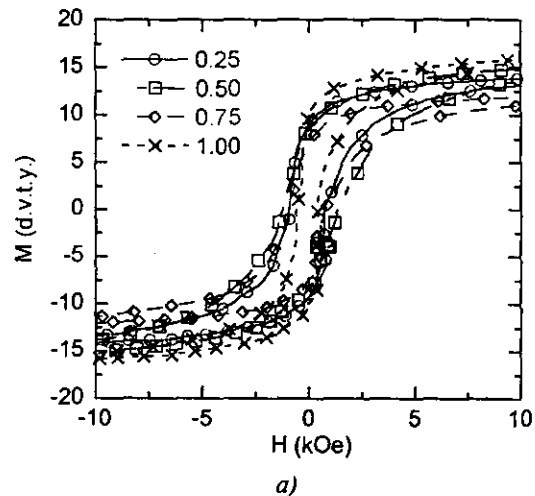
Tốc độ trống quay v (m/s)	Nhiệt độ ủ (°C)				
	600	650	675	700	725
20	1,6	1,2	1,5	1,8	0,7
30	1,4	1,8	2,1	1,1	0,8
40	1,6	1,9	1,1	0,9	0,8

Như vậy, có thể kết luận rằng đối với hợp kim có nồng độ đất hiếm thấp (~ 4%), để tạo được pha từ cứng tốt thì cần phải qua quá trình ủ nhiệt, khó có thể tạo trực tiếp được từ hợp kim nóng chảy thông qua tốc độ làm nguội. Chính vì vậy, khi nghiên cứu ảnh hưởng của Dy lên các hợp kim có tổng nồng độ đất hiếm thấp, chúng tôi đã phun bằng với tốc độ cao để thu được hợp kim ở trạng thái vô định hình rắn rồi sau đó xử lý nhiệt.

Chúng tôi đã thay thế một phần Nd bằng Dy cho hệ hợp kim vừa khảo sát ở trên và chọn một chế độ xử lý nhiệt được cho là tối ưu, cụ thể ở 650°C trong 10 phút. Hình 5 cho thấy các đường từ trễ của các mẫu bằng $Nd_{4-x}Dy_xFe_{78}B_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) ủ nhiệt ở 650°C trong thời gian 10 phút. Ta thấy rằng tính từ cứng của hợp kim đã được tăng cường đáng kể. Lực kháng từ của tất cả các mẫu này đã vượt trên 3 kOe, tăng khoảng hơn 30% so với mẫu chưa có Dy. Kết quả tính lực kháng từ cho thấy tích năng lượng $(BH)_{max}$ của các mẫu có nồng độ Dy bằng 0,25; 0,5; 0,75 và 1% lần lượt là 12,7; 15,6; 12,3 và 10,1 MGOe. Như vậy tích năng lượng $(BH)_{max}$ tăng khoảng 25% với nồng độ Dy bằng 0,25 và 0,75%, tăng khoảng 50% khi nồng độ Dy bằng 0,5%, so với hợp kim chưa có Dy trong cùng một điều kiện công nghệ. Ta cũng cần chú ý rằng, mặc dù lực kháng từ của các mẫu hợp kim này tăng từ 3 đến 3,3 theo nồng độ Dy tăng từ 0,25 đến 1% nhưng từ độ bão hòa lại giảm từ 157 xuống 144 emu/g. Do đó tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ của hợp kim không tăng đơn điệu theo lực kháng từ. Lực kháng từ tăng và từ độ bão hòa giảm theo sự tăng của nồng độ Dy được giải thích là do Dy gây ra dị hướng từ tinh thể lớn nhưng lại gây ra trật tự feri từ trong hợp kim.



H.5. Đường từ trễ của các mẫu bằng $Nd_{4-x}Dy_xFe_{78}B_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) ủ nhiệt ở 650°C trong 10 phút.



H.6. Các đường từ trễ của hợp kim $Nd_{4.5-x}Dy_xFe_{80.5}Co_6Nb_3B_6$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) ủ nhiệt ở 700°C (a) và 750°C (b) trong 10 phút.

Chúng tôi cũng đã thử nghiệm khảo sát ảnh hưởng của Dy lên một hệ hợp kim khác có hợp phần $Nd_{4,5-x}Dy_xFe_{80,5}Co_6Nb_3B_6$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) để so sánh với kết quả đã thu được trên hệ hợp kim có hợp phần tương tự không chứa Dy của chúng tôi [5]. Bước đầu chúng tôi cũng áp dụng các điều kiện xử lý nhiệt tương tự như hai hệ hợp kim đã trình bày ở trên. Kết quả cho thấy, với chế độ ủ nhiệt ở $650^\circ C$ trong 10 phút, các mẫu hợp kim thể hiện tính từ cứng rất yếu. Tiếp tục ủ mẫu ở các nhiệt độ cao hơn, 700 và $750^\circ C$, chúng tôi đã thu được các mẫu có tính từ cứng tốt hơn. Từ hình 6, ta thấy rằng các mẫu ủ ở nhiệt độ $700^\circ C$ có tính từ cứng yếu. Khi ủ ở nhiệt độ $750^\circ C$, tính từ cứng của hai mẫu có nồng độ Dy thấp hơn đã trở nên khá tốt. Lực kháng từ của 2 mẫu này đã đạt được $\sim 3,1$ kOe, lớn hơn khá nhiều so với mẫu không chứa Dy ($\sim 2,5$ kOe) [5]. Tính năng lượng $(BH)_{max}$ của hai mẫu hợp kim có nồng độ Dy thấp $0,25$ và $0,5$ % này tương ứng là $11,3$ và $13,5$; vượt qua giá trị tối ưu của mẫu không chứa Dy. Rất có thể tính từ cứng của hệ hợp kim này sẽ được tăng cường hơn nữa khi ủ ở nhiệt độ cao hơn. Theo các kết quả đã nghiên cứu thì khi nồng độ Dy tăng, nhiệt độ kết tinh của pha từ cứng sẽ tăng lên và cần phải xử lý ở nhiệt độ cao hơn. Tuy nhiên, khi ủ ở nhiệt độ cao pha Fe_3B rất dễ hình thành và sẽ không có lợi cho các thông số từ cứng của vật liệu.

Nhìn chung, các kết quả thu được của chúng tôi đã cho thấy được sự tăng cường đáng kể lực kháng từ và tích năng lượng $(BH)_{max}$ cho một số hợp phần và điều kiện công nghệ nhất định của vật liệu từ cứng nanocomposite chứa nồng độ đất hiếm thấp. Tuy vậy, để có một bức tranh hoàn chỉnh về ảnh hưởng của Dy lên hệ vật liệu này thì cần phải tiến hành nghiên cứu nhiều hơn nữa.

KẾT LUẬN

Đã khảo sát về việc tăng cường lực kháng từ H_c và tích năng lượng $(BH)_{max}$ bằng Dy cho hai hệ hợp kim $Nd_{4-x}Dy_xFe_{78}B_{18}$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) và $Nd_{4,5-x}Dy_xFe_{80,5}Co_6Nb_3B_6$ ($x = 0,25; 0,5; 0,75$ và 1) có tổng nồng độ đất hiếm thấp ($\leq 4,5\%$). Lực kháng từ và tích năng lượng cực đại của vật liệu có thể được tăng đáng kể (trên 20%) với một nồng độ khá nhỏ (dưới $0,5\%$) của Dy. Các thông số từ cứng và điều kiện công nghệ đã thu được cho các hệ hợp kim đã nghiên cứu có thể áp dụng trong thực tế.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ về kinh phí từ đề tài cấp cơ sở của Viện Khoa học Vật liệu (2007), đề tài cấp nhà nước về vật liệu từ (2006-2008). Một số công việc thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm "Vật liệu và linh kiện điện tử", Viện Khoa học Vật liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1] Zuocheng Wang, Maocai Zhang, Fubiao Li, Shouzeng Zhou, and Run Wang, *High-coercivity $(NdDy)_2(FeNb)_{14}B/\alpha-Fe$ nanocrystalline alloys*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 5097-5099.
- [2] Li Shandong, B X Gu, Yang Sen, Bi Hong, Dai Yaodong, *Thermal behaviour and magnetic properties of B-rich NdFeB nanocomposite hard magnetic alloys with partial substitution of Dy for Nd*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35** (2002) 732-737.
- [3] Z W Liu and H A Davies, *Irreversible magnetic losses for melt-spun nanocrystalline Nd/Pr-(Dy)-Fe/Co-B ribbons*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 315-319.
- [4] N. D. The, N. Q. Hoa, S. K. Oh, S. C. Yu, H. D. Anh, L. V. Vu and N. Chau, *Crystalline evolution and large coercivity in Dy-doped $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B/\alpha-Fe$ nanocomposite magnets*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 119-122.
- [5] 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*, Presented at the 1st International workshop on nanotechnology and application - IWNA 2007, Vung Tau City, 11/2007.