

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM LIÊN KIM LOẠI $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x\text{-C}$

Đỗ Khánh Tùng¹, Vũ Văn Hồng², Vũ Hồng Kỳ¹, Catherine Djega-Mariadassou³

¹ Viện Khoa học Vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

² Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng, 8 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: hongvu@tcvn.gov.vn

³ Laboratoire de Chimie Metallurgique des Terres Rares, CNRS 2/8 rue Henry Dunant, Thiais, Paris, France

TÓM TẮT

Hợp kim $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x\text{-C}$ ($x \leq 2$) đã được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao và nung thiêu kết. Các kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X bằng phương pháp Rietveld cho thấy pha tinh thể chủ yếu $\text{Sm}_2(\text{FeCo})_{17}$ được hình thành có cấu trúc rhombohedral $R\bar{3}m$ kiểu $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$. Đối với cả mẫu trước và sau khi carbon hóa, Co thay thế cho Fe không làm thay đổi nhiều các thông số mạng cũng như vị trí các nguyên tử. Trong khi đó, sự thay thế này đã tăng cường nhiệt độ Curie từ 470 đến 629K với mẫu chưa carbon hóa và từ 696 đến 723K với mẫu carbon hóa. Quá trình carbon hóa đã làm giảm cỡ hạt của pha chính và cũng làm nhiệt độ Curie tăng khá nhiều.

Từ khoá: $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, carbon hóa, Rietveld

GIỚI THIỆU

Hợp kim $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ chứa các nguyên tố như N và C là một trong những hệ hợp kim cho thông số từ cứng tốt nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu. Một số công trình nghiên cứu trước đây đã thay thế một số nguyên tố như Si, Ga, Al cho Fe trong hợp phần $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x\text{Y}$ ($Y = \text{N}, \text{C}$) [1-3]. Ngoài ra cũng có một vài công trình đã sử dụng Co nồng độ thấp ($x \leq 3$) để thay thế [4-7]. Việc sử dụng nồng độ Co thấp bởi một thực tế là nếu nồng độ Co cao thì sẽ dễ dẫn đến hợp kim từ cứng kiểu Sm-Co mà không cần phải đưa N hay C vào. Co khi tham gia vào hợp phần, thậm chí với nồng độ thấp, là làm tăng cường đáng kể nhiệt độ T_C mà vẫn giữ được dị hướng từ cao.

Mục đích của công trình nhằm chế tạo và nghiên cứu cấu trúc và nhiệt độ chuyển pha T_C của hệ hợp kim $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) trước và sau khi carbon hóa.

THỰC NGHIỆM

Hợp kim $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao. Nguyên liệu đầu là hợp kim $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, Co (99,99%) và Sm (99,9%) được cân theo tỉ lệ hợp phần. Hợp kim ban đầu $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ được chế tạo bằng lò hồ quang trong môi trường khí bảo vệ, sau đó được nấu lại bằng lò tần số

(một trong các thiết bị thuộc phòng Thí nghiệm Trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu) để đảm bảo đồng nhất. Trong quá trình nấu hợp kim và nghiền cơ năng lượng cao, một lượng Sm đã được tính toán thêm vào để bù vào lượng Sm mất đi sao cho đảm bảo tỉ lệ hợp phần. Lượng bù trừ là khoảng 12% cho quá trình nghiền.

Quá trình nghiền được thực hiện trong môi trường khí Ar bảo vệ trong 5 giờ, với tỉ lệ bi/bột là 15/1. Năng lượng va đập, tần số va đập và công suất va đập của bi trong máy nghiền cơ năng lượng cao lần lượt là 0,81J/1 va đập, 62Hz và 19,5W/g. Bột sau khi nghiền được bao bọc bởi áo tantan và được đặt trong ống thạch anh chân không cao tới 10^{-6} Torr. Mẫu sau đó được nung trong 30 phút tại 1125 °C.

Quá trình carbon hóa được tiến hành với mẫu sau khi nung được nghiền với cỡ hạt $< 50\mu\text{m}$. Quá trình carbon hóa này được thực hiện bởi phản ứng giữa bột $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x$ và bột $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ với tỉ phần thích hợp. Nhiệt độ phản ứng là 420 °C, thời gian phản ứng 24 giờ. Nhiệt độ, thời gian cũng như tỉ phần đã được khảo sát và tính toán để sao cho C thấm và phân bố đồng đều trong mẫu và nhằm đạt được công thức công thức danh định $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Co}_x\text{C}_3$. Một lượng nhỏ Mg được đặt ngoài ống phản ứng để hấp thụ lượng H_2 sinh ra trong quá trình phân hủy $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$.

Các phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị Brucker tại phòng thí nghiệm LCMTR, CNRS, Pháp. Các giá trị thiết lập với tất cả các mẫu là 22s/bước và bước quét 0,04°. Mẫu bột sau đó được trộn với Si làm chuẩn để tính toán thông số mạng với độ chính xác cỡ $\pm 1 \times 10^{-3}$ Å. Toàn bộ phổ tia X được làm khớp (refinement) bằng phương pháp Rietveld sử dụng kiểu profile Thompson-Cox-Hastings [8].

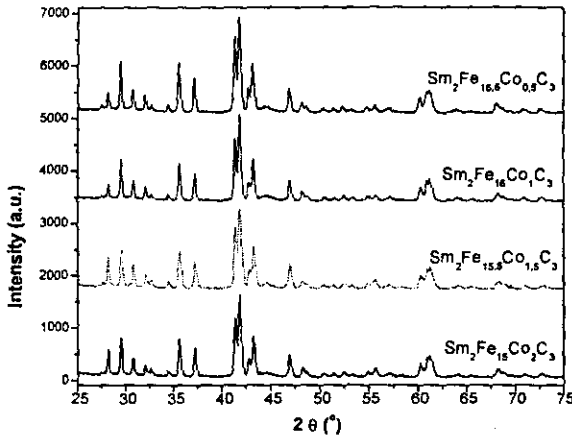
Ảnh hưởng cỡ hạt và vi biến dạng đã được đưa vào vào tính toán khi làm khớp phổ bằng việc sử dụng phân bố Gaussian và Lorentzian đẳng hướng. Nửa cực đại độ rộng vạch phổ (full-width-at-half-maximum) của phân bố Gaussian H_G và phân bố Lorentzian H_L trong hàm profile là:

$$H_G^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w$$

$$H_L = \xi \tan \theta + \frac{\zeta}{\cos \theta}$$

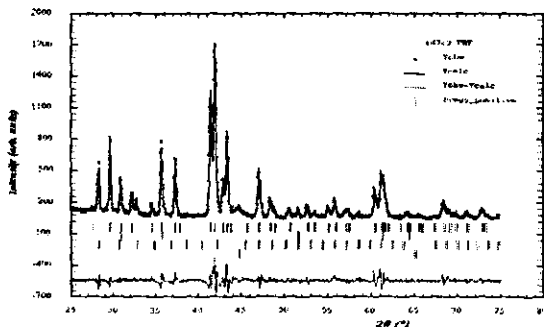
ξ thể hiện giá trị đường kính trung bình của các tinh thể theo tất cả các hướng. Thông số u để đánh giá độ mở rộng đẳng hướng gây bởi ảnh hưởng của biến dạng.

Đối với mẫu sau khi carbon hóa $Sm_2Fe_{17-x}Co_xC_3$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) vẫn giữ được cấu trúc $R\bar{3}m$ (Hình 3). Không có đỉnh nhiễu xạ nào ứng với pha Carbon tự do. Điều này chứng tỏ C đã khuếch tán hoàn toàn vào trong ô mạng. Ngoài các pha phụ Sm_2O_3 , $SmO-N$ giống như các mẫu chưa carbon hóa, xuất hiện một lượng nhỏ pha $\alpha-Fe$, $-Co$ dư (khoảng 2%). Nguyên nhân xuất hiện thêm pha này có thể do sự phân tách giữa Sm và Fe, Co trong mạng chủ trong suốt quá trình carbon hóa.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ X-ray của các mẫu $Sm_2Fe_{17-x}Co_xC_3$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) sau khi Carbon hóa

Các phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu carbon hóa nói trên cũng được làm khớp bằng phương pháp Rietveld mà hình vẽ 4 là một đại diện. Các thông số cấu trúc: thông số mạng, vị trí nguyên tử, độ rộng phổ-liên quan đến kích thước hạt được chỉ ra trong bảng 2.



Hình 4. Kết quả phân tích bằng phương pháp Rietveld cho mẫu $Sm_2Fe_{15}Co_2C_3$ (vị trí các vạch phân xạ Bragg, từ trên xuống dưới, tương ứng là các pha $Sm_2(Fe,Co)_{17}$, Sm_2O_3 , $SmO-N$ và $\alpha-Fe$)

Các kết quả phân tích Rietveld (hình 4 và bảng 2) cho thấy rằng với các mẫu Carbon hóa, hằng số mạng a giảm, c tăng khi giá trị hợp phần của Co tăng cũng giống như đối với hợp kim trước khi carbon hóa. Thể tích ô cơ sở cũng không bị ảnh hưởng bởi sự thay thế này.

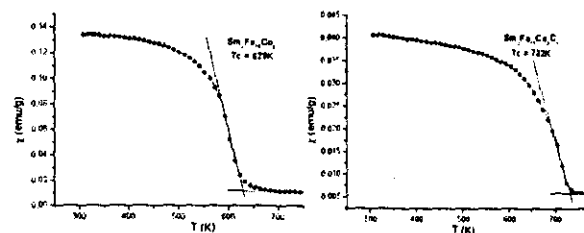
Bảng 2. Các thông số tính toán bằng phương pháp Rietveld cho mẫu $Sm_2Fe_{17-x}Co_xC_3$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) sau khi carbon hóa

	$x=0,5$	$x=1$	$x=1,5$	$x=2$
a (Å)	8,724	8,720	8,713	8,713
c (Å)	12,544	12,545	12,525	12,517
V (Å ³)	826,9	826,2	823,6	823,0
χ^2	2,59	2,25	3,03	2,56
R_B	4,49	4,86	4,40	3,86
x {18f}	0,283	0,283	0,284	0,284
x {18h}	0,506	0,505	0,505	0,505
z {6c} (Sm)	0,343	0,344	0,344	0,345
z {6c} (Fe)	0,094	0,093	0,093	0,091
z {18h}	0,153	0,153	0,152	0,152
D (Å)	350	340	290	300

Khi so sánh thông số mạng của mẫu trước và sau khi Carbon hóa ta thấy có sự khác nhau rõ rệt. Thông số a tăng từ 8,550 đến 8,724 Å, thông số c tăng từ 12,450 đến 12,544 Å sau khi mẫu được carbon hóa. Điều này chứng tỏ C đã chui vào ô mạng $Sm_2(FeCo)_{17}$ gây ra sự giãn mạng. Với những mẫu có sau khi carbon hóa, cỡ hạt trung bình giảm rất mạnh từ khoảng 650 Å xuống còn 300 Å. Việc làm giảm cỡ hạt và giãn ô mạng sau khi carbon hóa sẽ có lợi cho thông số từ cứng.

2. Nhiệt độ T_C

Hình 5 là đại diện đường từ nhiệt của mẫu $Sm_2Fe_{15}Co_2$ và $Sm_2Fe_{15}Co_2C_3$. Các giá trị T_C theo nồng độ Co trước và sau khi carbon hóa được chỉ ra trong bảng 3. Tuy Co thay thế cho Fe không làm thay đổi nhiều thông số mạng hay thể tích ô cơ sở của hợp kim nhưng đã làm nhiệt độ Curie tăng từ 470K đến 629K khi tăng x từ 0,5 đến 2.



Hình 5. Đường từ nhiệt của mẫu $Sm_2Fe_{15}Co_2$ và $Sm_2Fe_{15}Co_2C_3$ ($H_{ext}=1kOe$)

Thông thường, nhiệt độ Curie bị ảnh hưởng bởi hai yếu tố thể tích từ và điện từ, vì thế trong trường hợp này ảnh hưởng của Co đến sự thay đổi nhiệt độ T_C có thể chủ yếu là do điện từ vì thể tích ô cơ sở hầu như không thay đổi.

Bảng 3. Nhiệt độ T_C của mẫu $Sm_2Fe_{17-x}Co_x$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) trước và sau khi Carbon hóa

T_C	$x=0,5$	$x=1$	$x=1,5$	$x=2$
T_C (K) (trước khi Carbon hóa)	470	528	580	629
T_C (K) (sau khi Carbon hóa)	696	707	717	732

Đối với mẫu carbon hóa, giá trị T_C cũng được tăng rõ rệt khi so sánh với hợp kim chưa carbon hóa. Với $x=0,5$, T_C trước khi carbon hóa là 470K, sau khi carbon hóa là 696K. Với $x=2$, T_C là 629K cho mẫu chưa carbon hóa, trong khi mẫu carbon hóa T_C là 732K. Sự tăng nhiệt độ T_C trong các mẫu carbon hóa được lý giải là do thể tích ô cơ sở của chúng giãn ra dẫn đến làm tăng tương tác Fe-Fe do tăng khoảng cách giữa các nguyên tử Fe-Fe.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp nghiên cứu năng lượng cao và thực hiện phản ứng pha rắn - rắn với hydrocarbon tại 420°C, vật liệu nano tinh thể carbid $Sm_2Fe_{17-x}Co_xC_3$ ($x=0,5; 1; 1,5$ và 2) đã được chế tạo. Quá trình carbon hóa đã làm giãn mạng, tăng thể tích của ô mạng dẫn đến làm tăng nhiệt độ Curie. Co thay thế với một nồng độ nhỏ cho Fe tuy không làm thay đổi thông số mạng nhưng cũng đã làm tăng nhiệt độ T_C từ 470K đến 629K đối với mẫu chưa carbon hóa và từ 696K đến 732K với mẫu carbon hóa.

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự hỗ trợ của đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 5.3.3/KHCN năm 2006-2007, các trang thiết bị thuộc phòng Thí nghiệm Trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu và dự án hợp tác giữa VAST, Việt Nam và Trung tâm nghiên cứu Khoa học Quốc gia Pháp (CNRS).

Tài liệu tham khảo

- [1] L. S. Kong, B. G. Shen, F.W. Wang, L. Cao, H. Q. Guo, and T. S. Ning. *J. Appl. Phys.*, 75:6250,1994.
- [2] J. van Lier, M. Seeger, and H. Kronmuller. *J. Appl. Phys.*, 82:2453, 1997.
- [3] Handstein, M. Kubis, L. Cao, B. Gebel, and K. H. Muller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192:281,1999.
- [4] L. Kong, J. Yao, M. Zhang, and Y.C Yang. *J. Appl. Phys.*, 70:6154, 1991.
- [5] M. Katter, J. Wecker, C. Kuhrt, and L. Schultz. *J. Magn. Magn. Mater.*, 114:35, 1992.
- [6] Z. Altounian, X. B. Liu, and E. Girt. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:3315, 2003.
- [7] J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street. *J. Magn. Magn. Mater.*, 135:200, 1994.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J. L. Martinez. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:3215, 1991.