

LỰC KHÁNG TỪ CAO TRONG BĂNG HỢP KIM $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$

Vũ Hồng Kỳ¹, Nguyễn Huy Dân¹, Vũ Văn Hồng² và Nguyễn Xuân Phúc¹

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

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

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

TÓM TẮT

Băng hợp kim $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) được chế tạo bằng phương pháp phun băng có độ dày cỡ $30\ \mu\text{m}$. Băng việc ủ nhiệt trong khoảng từ 400 đến $850\ ^\circ\text{C}$ trong môi trường khí Ar bảo vệ, lực kháng từ H_c của hệ hợp kim tăng lên khá nhiều và đạt tới $25\ \text{kOe}$ ở hợp phần $x = 10$ và $20\ \text{at}\%$. Nhiệt độ T_c cũng tăng từ 558K đến 660K khi x tăng từ 0 đến $20\ \text{at}\%$. Cấu trúc nanô tinh thể kết tinh trên nền vô định hình được cho là đã hình thành trong các mẫu hợp kim có H_c cao.

Từ khóa: băng hợp kim, lực kháng từ cao, nanô tinh thể

GIỚI THIỆU

Việc tìm kiếm các loại vật liệu từ mới hoặc cải tiến các điều kiện công nghệ nhằm nâng cao các thông số từ cho vật liệu từ cứng ở tại và trên nhiệt độ phòng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Một trong những xu hướng nghiên cứu đó là tăng cường lực kháng từ cho vật liệu trên cơ sở hợp kim đất hiếm-kim loại chuyển tiếp. Với hệ hợp kim nền Co-Sm và Nd-Fe-B, ngoài việc thêm và thay thế những nguyên tố khác nhau để tạo được vi cấu trúc thích hợp có lợi cho tính từ cứng thì việc thay đổi các điều kiện công nghệ nhằm tạo ra cấu trúc nanô với cỡ hạt tinh thể đạt ngưỡng đơn đô men từ hợp kim ở trạng thái vô định hình (VDH) cũng được quan tâm mạnh mẽ.

Xuất phát từ hệ hợp kim VDH nền Nd-Fe-Al, một hệ hợp kim có tính từ cứng khá lớn ($H_c \sim 3,5\ \text{kOe}$) ở nhiệt độ phòng cũng như một số ưu điểm vốn có của loại hợp kim VDH là cơ tính và khả năng chống chịu ăn mòn tốt [1-5], một số nhóm nghiên cứu đã tập trung nghiên cứu về hệ hợp kim này bằng việc thêm vào một số nguyên tố như Co, B nhằm nâng cao khả năng tạo trạng thái VDH và tăng cường tính từ cứng. Việc thay đổi tỉ phần Co/Fe và Co/Nd trong hợp kim $\text{Nd}_{70-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_x$ [6], $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}$ [7] đã làm tăng khả năng tạo trạng thái VDH, lực kháng từ cũng như nhiệt độ Curie của hệ hợp kim. Trong khi đó, việc thêm nguyên tố B trong hệ hợp kim $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10-x}\text{B}_x$ [8] và $\text{Nd}_{60-x}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}\text{B}_x$ [9] lại cho thấy khả năng tạo trạng thái VDH, từ độ của hợp kim giảm, tuy nhiên lực kháng từ tăng lên rất nhiều và dường như tính từ cứng tăng là do việc hình thành pha tinh thể $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Các kết quả gần đây của chúng tôi về hợp kim nam thành phần Nd-Fe-Co-Al-B ví dụ như: $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{15}\text{Al}_{10}\text{B}_5$, $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}\text{B}_5$, đã cho thấy lực kháng từ có thể đạt tới giá trị rất cao trên $20\ \text{kOe}$ trong các mẫu băng có tốc độ làm nguội thích hợp hay trong những mẫu băng hoặc mẫu hợp kim nghiền cơ năng lượng cao ban đầu ở trạng thái VDH sau đó được xử lý nhiệt [10-16]. Lực kháng từ cao trong hệ hợp kim này được quy cho sự hình thành các pha nanô tinh thể trên nền VDH.

Trong bài báo này, đối tượng nghiên cứu của chúng tôi là băng hợp kim $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20). Các mẫu băng có tỉ phần Co/Fe thay đổi và được xử lý ở những chế độ nhiệt khác nhau nhằm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Co và chế độ xử lý nhiệt lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim.

THỰC NGHIỆM

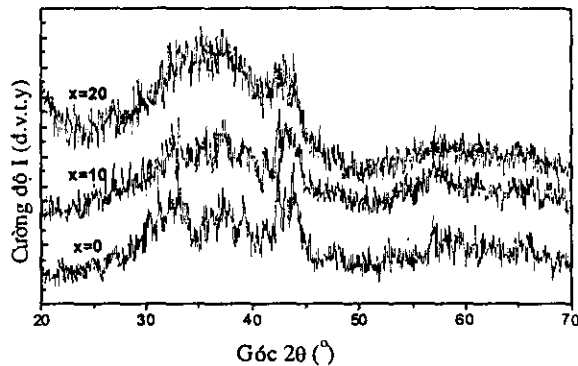
Băng hợp kim $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) được chế tạo bằng phương pháp phun băng trên hệ trống đồng đơn trục. Hợp kim ban đầu được nấu nóng chảy từ các nguyên tố sạch Nd (99,8%), Fe (99,9%), Co (99,9%), Al (99,9%) và B (99,8%) bằng lò hồ quang trong khí Ar bảo vệ. Hợp kim được nấu chảy vài lần để đảm bảo đồng nhất trước khi được đưa sang thiết bị phun băng. Trong thiết bị phun băng, hợp kim lỏng được đẩy xuống bề mặt trống đồng lạnh đang quay với tốc độ dài $30\ \text{m/s}$ bằng luồng khí nén Ar. Từ trạng thái lỏng, hợp kim được làm lạnh rất nhanh và văng ra khỏi mặt trống đồng tạo thành băng. Các mẫu băng thu được có độ dày khoảng $30\ \mu\text{m}$.

Việc ủ nhiệt kết tinh mẫu băng ở những nhiệt độ khác nhau được tiến hành rất cẩn thận nhằm tránh sự oxy hoá bề mặt băng. Mẫu ủ nhiệt được bao bọc trong áo Ta bảo vệ, đặt trong ống thạch anh và hút chân không cỡ 10^{-5} Torr. Mẫu được đưa nhanh vào vùng nhiệt độ cần ủ sau đó lấy ra cũng rất nhanh từ vùng nhiệt độ đó ra vùng nhiệt độ phòng. Các mẫu băng đã được tiến hành ủ nhiệt ở nhiệt độ từ 400 đến $850\ ^\circ\text{C}$ trong thời gian 20 phút.

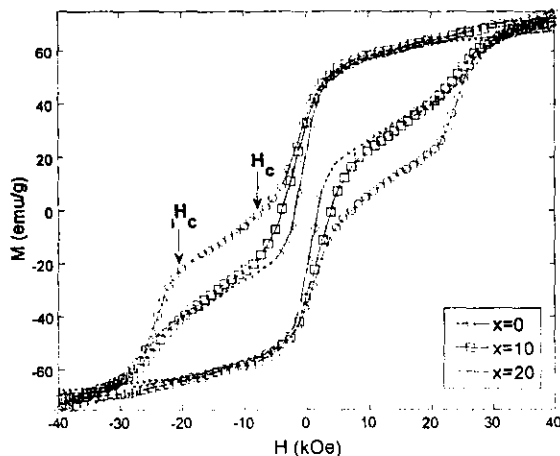
Cấu trúc của mẫu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X sử dụng nguồn Cu- K_α trên máy nhiễu xạ Siemens D5000. Các phép đo từ độ được tiến hành trên hệ đo từ kế mẫu rung VSM, hệ đo lường các tính chất vật lý PPMS và hệ đo từ trường xung.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của ba mẫu băng chưa ủ nhiệt $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20). Kết quả này cho thấy các mẫu băng sau khi phun gần như ở trạng thái VDH thể hiện qua các quang phổ mở rộng ở góc 2θ từ 30 đến 45° . Ngoài quang phổ minh chứng cho sự VDH của mẫu, còn có một số đỉnh kết tinh với cường độ yếu và mờ rất rộng trên phổ nhiễu xạ. Số đỉnh cũng như cũng như cường độ của các đỉnh giảm dần khi nồng độ Co tăng lên. Với $x = 20$, phổ XRD cho thấy mẫu này ở trạng thái vô định hình (mức độ XRD) gần như hoàn toàn. Vị trí các đỉnh phản lớn trùng với vị trí các đỉnh nhiễu xạ pha tinh thể chuẩn $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Từ các phân tích ở trên có thể rút ra nhận xét rằng: tỉ phần Co/Fe tăng đã làm tăng khả năng VDH của hợp kim; trong các mẫu băng bắt đầu có sự hình thành của pha tinh thể $\text{Nd}_2(\text{FeCoAl})_{14}\text{B}$ trên nền của pha VDH.

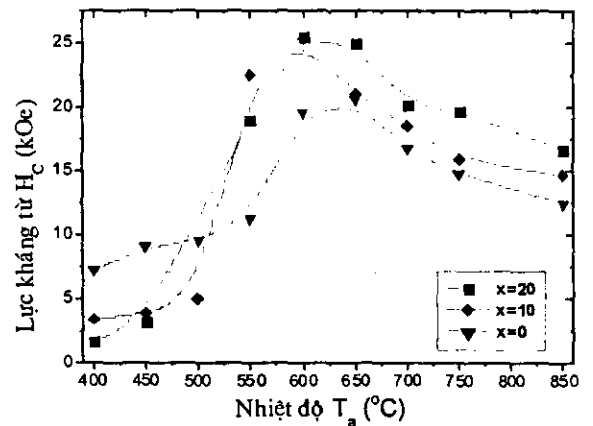


H. 1. Phổ XRD của các mẫu băng chưa ủ nhiệt $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20)



H. 2. Đường từ trễ của các mẫu băng chưa ủ nhiệt $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20)

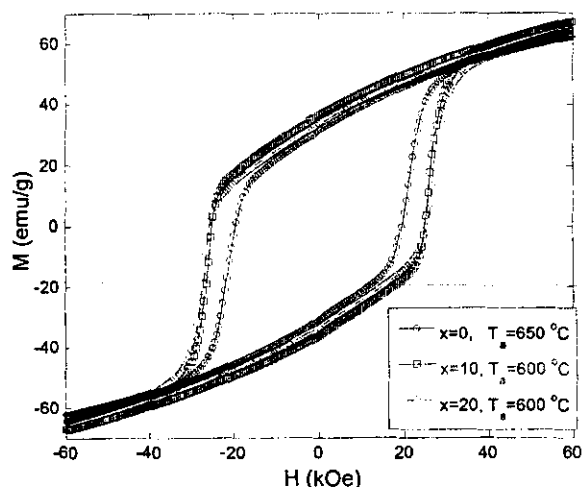
Sự bắt đầu hình thành pha từ cứng trên nền của pha VDH cũng được khẳng định trên các đường cong từ trễ của các mẫu băng chưa ủ nhiệt. Ta có thể thấy rằng với các mẫu chưa ủ nhiệt, lực kháng từ H_c giảm khi nồng độ Co tăng. Với $x = 0, 10$ và 20 , H_c tương ứng là $7,2$ kOe, $3,4$ kOe và $1,5$ kOe (xem hình 2). Sự giảm về giá trị lực kháng từ này liên quan đến sự tăng độ VDH hay sự giảm pha tinh thể ban đầu hình thành trong mẫu. Đáng chú ý chung của cả ba đường cong đều bị thất eo ở giữa và phình ra ở hai đầu. Sự phình ra ở hai đầu là một dấu hiệu của sự hình thành pha từ cứng. Có thể nói, H_c , lực kháng từ biểu kiến (trường khử từ để từ độ $M = 0$) là nhỏ nhưng giá trị lực kháng từ riêng hay lực kháng từ nội tại H_{ci} (ở vị trí cực đại trên đường dM/dH) xuất hiện trong các mẫu băng này là lớn đến 20 kOe (xem hình 2).



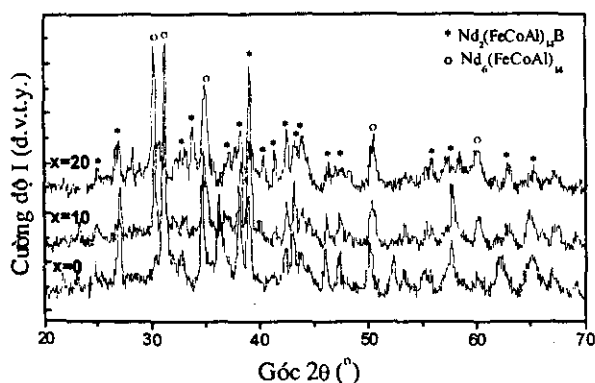
H. 3. Lực kháng từ H_c của các mẫu băng ủ nhiệt $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) phụ thuộc vào nhiệt độ ủ T_a (các đường cong liền nét với mục đích để dẫn mắt)

Mục đích của việc ủ nhiệt các mẫu băng là làm biến đổi vi cấu trúc của chúng thông qua việc làm kết tinh để hình thành các pha tinh thể hay là làm các mầm, các hạt vi tinh thể lớn lên. Sự thay đổi về vi cấu trúc phải làm sao có lợi cho tính từ cứng, làm sao để giá trị lực kháng từ biểu kiến H_c tiệm cận dần giá trị lực kháng từ riêng H_{ci} . Để làm được điều này, các mẫu băng $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) đã được ủ nhiệt trong khoảng nhiệt độ rộng từ 400 đến 850°C , trong thời gian $T_a = 20$ phút. Hình 3 biểu diễn giá trị lực kháng từ biểu kiến H_c của các mẫu băng ủ nhiệt phụ thuộc vào nhiệt độ ủ. Quy luật biến đổi H_c cho cả ba hợp phần là tương đối giống nhau: H_c tăng mạnh theo T_a , đạt cực đại, sau đó giảm đi khi T_a tiếp tục tăng. Ở vùng nhiệt độ ủ thấp T_a từ 400 đến 500°C , H_c tăng rất ít, lên đến khoảng 10 kOe. H_c tăng rất mạnh và đạt đến 25 kOe trong vùng nhiệt độ từ 550 đến 650°C , sau đó H_c giảm chậm dần và giảm xuống còn $12,4$ kOe với $x = 0$, $14,6$ kOe với $x = 10$ và $16,6$ kOe

với $x = 20$ khi nhiệt độ tăng từ 700 đến 850 °C. Nhiệt độ tối ưu để thu được $H_c \sim 20$ kOe với $x = 0$ là $T_a = 650$ °C, thu được $H_c \sim 25$ kOe với $x = 10$ và 20 là $T_a = 600$ °C. Giá trị H_c cỡ 25 kOe thu được trong các mẫu bằng tối ưu là tương đối cao khi so sánh với các hợp phần hợp kim khác trong hệ $NdFeB+(Co,Al)$. Hình 4 là các đường cong từ trễ của các mẫu bằng được xử lý nhiệt tối ưu này. Các đường cong này tương đối trơn tru, không còn thất eo như những mẫu chưa ủ nhiệt. Từ độ dư của cả ba mẫu tối ưu bằng gần như nhau, dao động trong khoảng 32-38 emu/g. Hai mẫu tối ưu có Co bằng 10, 20 at%, đường cong từ trễ là tương tự nhau và chỉ khác so với mẫu $Co = 0$ at% ở giá trị H_c cao hơn 5 kOe. Co và Fe là hai nguyên tố đứng gần nhau trong nhóm 3d và việc có mặt của Co đã được chứng minh làm tăng khả năng VDH. Điều này có thể dẫn đến những mẫu bằng có Co thêm vào sẽ thuận lợi hơn trong quá trình biến đổi về cấu trúc có lợi cho tính từ cứng khi xử lý nhiệt.



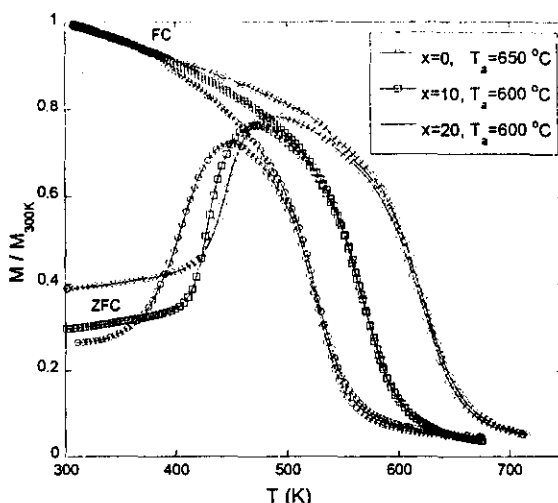
H. 4. Đường từ trễ đại diện của các mẫu bằng ủ nhiệt $Nd_{25}Fe_{60-x}Co_xAl_{10}B_5$ ($x = 0, 10$ và 20)



H. 5. Phổ XRD của các mẫu bằng $Nd_{25}Fe_{60-x}Co_xAl_{10}B_5$ ($x = 0, 10$ và 20) được xử lý nhiệt tối ưu

Để thấy được mối liên hệ giữa cấu trúc với tính chất từ của hợp kim, các mẫu bằng hợp kim có lực kháng từ lớn nhất đã được phân tích cấu trúc bằng XRD. Hình 5 là phổ XRD của các mẫu được ủ nhiệt tối ưu. Cả ba phổ đều cho thấy các bằng hợp kim đã bị kết tinh khá nhiều trên nền quang phổ VDH sau khi ủ nhiệt 20 phút tại nhiệt độ tối ưu. Vị trí, độ rộng vạch phổ, cường độ đỉnh nhiễu xạ của cả ba hợp phần với nồng độ Co khác nhau là tương đối giống nhau, tuy lực kháng từ, từ dư có khác nhau một ít như phân tích ở trên. Kết quả làm khớp các phổ XRD này với các phổ chuẩn cho thấy có sự xuất hiện của pha tinh thể $Nd_2Fe_{14}B$ ($P4_2/mnm$) và $Nd_6Fe_{13}Al$ ($I4/mcm$), một pha có tính chất giả bền từ và thường có cấu trúc phân sắt từ [17], trong các mẫu có H_c cao này. Các kết quả phân tích XRD và một số kết quả phân tích khác sâu hơn về cấu trúc như SEM, HRTEM về một số hợp kim nằm thành phần $NdFeCoAlB$ (ví dụ: $Nd_{25}Fe_{30}Co_{30}Al_{10}B_5$, $Nd_{40}Fe_{30}Co_{15}Al_{10}B_5$) có H_c cao khác đã cho thấy chính xác các pha hình thành trên nền VDH là pha nanô tinh thể $Nd_2(FeCoAl)_{14}B$ và $Nd_6(FeCoAl)_{14}$ với cỡ hạt từ vài đến vài chục nanômet [10-16]. Từ sự liên hệ này, kết hợp với việc so sánh các phổ nhiễu xạ có được của các mẫu được ủ nhiệt tối ưu, chúng ta suy luận rằng có thể trong các mẫu có H_c cao cũng hình thành pha nanô tinh thể $Nd_2(FeCoAl)_{14}B$ và $Nd_6(FeCoAl)_{14}$ giống như trong một số hợp phần hợp kim khác. Trong các pha tinh thể này, Co và Al đã thay thế một phần cho Fe.

Sự xuất hiện pha từ cứng $Nd_2(FeCoAl)_{14}B$ còn quan sát thấy trên đường cong từ nhiệt làm lạnh không có từ trường (ZFC) và làm lạnh trong từ trường đo (FC) (xem hình 6). Sự xuất hiện các đỉnh cực đại trên đường ZFC là do sự ghim hay sự đóng băng của các mômen từ trong hợp kim bị phá vỡ dần bởi năng lượng nhiệt. Pha sắt từ được quan sát thấy ở đây thuộc về pha $Nd_2(FeCoAl)_{14}B$. Nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ, T_C , của bằng hợp kim ủ nhiệt tăng lên khi tỉ phần Co/Fe tăng. Với nồng độ Co bằng 0 at%, T_C cỡ 558K, Co bằng 10 at%, T_C cỡ 605K và Co bằng 20 at%, T_C cỡ 660K. Sự tăng hay giảm nhiệt độ T_C so với pha tinh thể $Nd_2Fe_{14}B$ (T_C của pha này cỡ 585K [18]) phụ thuộc vào việc Al và Co thay thế một phần cho Fe. Co thay thế một phần cho Fe sẽ làm tăng nhiệt độ T_C , trái lại Al thay thế cho Fe sẽ làm giảm T_C . Nhiệt độ Curie của pha $Nd_2Fe_{12}Al_2B$ là 505 K, trong khi đó nhiệt độ Curie của pha $Nd_2Fe_{12}Co_2B$ là khoảng 734K [19].



H. 6. Đường từ nhiệt của các mẫu băng $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) được xử lý nhiệt tối ưu. (Từ trường ngoài $H_{\text{ext}} = 10\text{kOe}$)

Lí giải nguyên nhân gây lực kháng từ cao có thể chủ yếu là do sự xuất hiện pha từ cứng có trường dị hướng tinh thể cao $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{14}\text{B}$. Do các hạt nano từ cứng này có thể bị bao bọc, biệt lập bởi pha VDH nên đã hạn chế ảnh hưởng của trường khử từ cục bộ [20]. Ngoài ra, một đóng góp khác vào việc nâng cao H_c cao có thể là do tương tác trao đổi sắt từ - phản sắt từ giữa pha sắt từ $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{14}\text{B}$ và pha phản sắt từ $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{14}$.

KẾT LUẬN

Bằng việc ủ nhiệt các mẫu băng $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}\text{B}_5$ ($x = 0, 10$ và 20) đã tạo ra được các mẫu hợp kim với lực kháng từ đạt giá trị khá cao trong khoảng 20-25 kOe. Nhiệt độ tối ưu để thu được $H_c \sim 20$ kOe với hợp phần $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{10}\text{B}_5$ là $T_a = 650$ °C, thu được $H_c \sim 25$ kOe với hợp phần $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{50}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}\text{B}_5$ và $\text{Nd}_{25}\text{Fe}_{40}\text{Co}_{20}\text{Al}_{10}\text{B}_5$ là $T_a = 600$ °C. Nguyên tố Co thay thế một phần cho Fe đã làm tăng khả năng VDH, tinh từ cứng và nâng nhiệt độ Curie lên đến 660K. Pha nano tinh thể $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{14}\text{B}$ và pha phản sắt từ $\text{Nd}_6(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al})_{14}$ hình thành trên nền pha VDH có thể nguyên nhân gây ra H_c cao.

Lời cảm ơn

Một số phép đo từ được thực hiện trên hệ đo lường các tính chất vật lý PPMS của Phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện Khoa học Vật liệu.

Tài liệu tham khảo

- [1] H.S. Chen, Rep. Prog. Phys. 13 (1980) 251
- [2] J.J. Croat, J. Appl. Phys. 53 (1982) 3161
- [3] Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, Mater. Trans., JIM 37 (1996) 99
- [4] Inoue, T. Zhang, and A. Takeuchi, IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 3814
- [5] J. Ding, et al., J. Phys. D 32 (1999) 731
- [6] G.J. Fan, W. Loser, S. Roth, J. Eckert and L. Schultz, J. Mater. Res. 15, 7 (2001) 1556
- [7] V.H. Kỳ, N.H. Dân, N.M. Hồng, N.X. Phúc, L.V. Hồng, V.V. Hồng và P.V. Phúc, Tuyển tập các báo cáo khoa học Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ 5, Tập II, (2001) 696
- [8] N. Chau, N.H. Luong, C.X. Huu, N.X. Phuc, and N.H. Dan, J. Magn. Magn. Mater. 242 (2002) 1314
- [9] Kong H.Z., Li Y., Ding J., J. Magn. Magn. Mater. 217 (2002) 65
- [10] N.H. Dan, V.K. Ky, N.C. Kien, L.T. Minh, V.M. Quang, L.V. Hong, N.X. Phuc, and C. Djéga-Mariadassou, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) 1398
- [11] V.H. Ky, N.H. Dan, N.C. Kien, L.T. Minh, V.M. Quang, L.V. Hong, N.X. Phuc, and C. Djéga-Mariadassou, J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) 1404
- [12] S. Sab, L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, N.H. Dan and N.X. Phuc, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) 5615
- [13] L. Bessais, S. Sab, C. Djéga-Mariadassou, N.H. Dan and N.X. Phuc, Phys. Rev. B 70 (2004) 134401
- [14] L. T. Hung, N. H. Dan, V.H. Ky, V. Vong, L.V. Hong, N. X. Phuc and M. Hietschold, Journal of Communication in Physics 16, 3 (2006) 170
- [15] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou, V.H. Ky and N.X. Phuc, J. Alloys and Compounds, 426 (2006) 22
- [16] L. Bessais, C. Djéga-Mariadassou and P. Beaunier, J. Appl. Phys. 99, 093906 (2006)
- [17] C.H. de Groot, K. H. J. Buschow and F.R. de Boer, Phys. Rev. B 57 (1998) 1147
- [18] E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow, A handbook on the properties of magnetically ordered substances, Vol. 4., Elsevier Science Publisher B.V.
- [19] C. Abache and H. Oesterreicher, J. Appl. Phys. 60, 3 (1986)
- [20] Er. Girt, Kannan M. Krishnan, G. Thomas, E. Girt, Z. Altounian, J. Magn. Magn. Mater. 231 (2001) 219