

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ CỨNG NANOCOMPOSITE Nd-Fe-B

Nguyễn Thị Thanh Huyền^{1,2}, Nguyễn Hải Yến¹, Phạm Thị Thanh¹, Vũ Hồng Kỳ¹,
Nguyễn Minh Thủy³, Nguyễn Huy Dân¹

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

² Trường Đại học Công nghiệp Quảng Ninh, Đông Triều, Quảng Ninh.

³ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội.

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

Tóm tắt:

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả đã thu được về việc nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng nanocomposite Nd-Fe-B. Vật liệu được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh kết hợp với quá trình xử lý nhiệt. Ảnh hưởng của hợp phần và các điều kiện công nghệ được khảo sát một cách hệ thống. Nồng độ đất hiếm được thay đổi trong khoảng rộng từ 4 đến 12%. Vai trò của các nguyên tố thêm vào như Nb, Co, Pr... được khảo sát kỹ lưỡng. Tốc độ làm nguội và chế độ ủ nhiệt tối ưu cho các hợp phần khác nhau được đưa ra. Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi có thể chủ động chế tạo được vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B có các thông số từ cứng như mong muốn (trong khoảng lực kháng từ 10 kOe và tích năng lượng 15 MGOe). Công nghệ chế tạo thu được của chúng tôi có thể ứng dụng vào thực tế.

GIỚI THIỆU

Vật liệu từ cứng nanocomposite Nd-Fe-B được phát hiện hơn 20 năm trước[1]. Ngày nay chúng được ứng dụng rất nhiều trong các lĩnh vực khác nhau của đời sống [2]. Vật liệu này gồm hai pha từ có kích thước nanomet: pha từ mềm $\text{Fe}_3\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ và pha từ cứng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Vì cấu trúc như thế làm xuất hiện tương tác trao đổi đàn hồi giữa các hạt từ cứng và từ mềm lân cận nhau. Tương tác này kết hợp được ưu điểm từ độ bão hòa cao của pha từ mềm với tính dị hướng từ tinh thể lớn của pha từ cứng. Kết quả là tạo ra được vật liệu từ cứng có tích năng lượng $(\text{BH})_{\text{max}}$ lớn. Mặt khác, lượng đất hiếm Nd trong vật liệu loại này nhỏ hơn rất nhiều so với loại vật liệu Nd-Fe-B thiếu kết nên làm giảm đáng kể giá thành sản phẩm, ngoài ra nó còn làm tăng độ bền hóa học cho vật liệu. Để chế tạo được vật liệu có những phẩm chất từ tối ưu thì hợp phần và quy trình chế tạo là những nhân tố quyết định chính. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của hợp phần và các điều kiện công nghệ lên tính chất từ của vật liệu từ cứng nanocomposite Nd-Fe-B, chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh kết hợp với quá trình xử lý nhiệt.

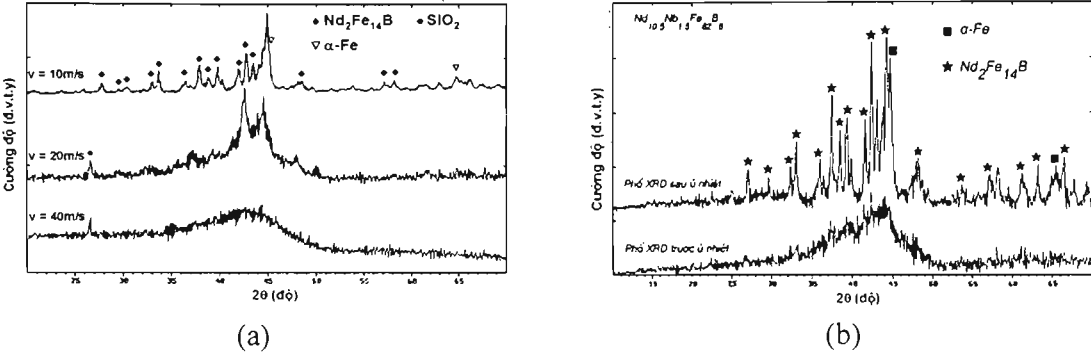
THỰC NGHIỆM

Tiền hợp kim với các thành phần mong muốn được chế tạo từ các đơn kim loại Nd, Dy, Pr, Fe, Co, Nb và hợp kim FeB (B18%) bằng cách nấu chảy trong lò hồ quang. Phương pháp phun băng nguội nhanh với các tốc độ nguội khác nhau được sử dụng để chế tạo các mẫu băng từ tiền hợp kim. Sự thay đổi tốc độ nguội được thực hiện bằng cách thay đổi vận tốc của trống quay. Các mẫu băng hợp kim sau khi phun 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 các mẫu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử. Tính chất từ của mẫu được khảo sát qua các phép đo từ nhiệt và từ trễ. Tích năng lượng (BH)_{max} được xác định từ đường từ trễ, đã được hiệu chỉnh ảnh hưởng của trường khử từ theo hình dạng và kích thước mẫu đo.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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 Nd₂Fe₁₄B 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 Nd₂Fe₁₄B 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 vô định hình. 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 Nd₂Fe₁₄B từ hợp kim nóng chảy bằng cách khống chế tốc độ làm nguội mà phải qua quá trình ủ nhiệt [3, 4]. Trong khi đó hợp kim có hợp phần danh định Nd_{8,5}Co₂Fe_{80,5}Nb₃B₆ có thể tạo pha từ cứng Nd₂Fe₁₄B bằng cách chọn tốc độ làm nguội ứng với tốc độ trống quay là 10 m/s (hình 1a).



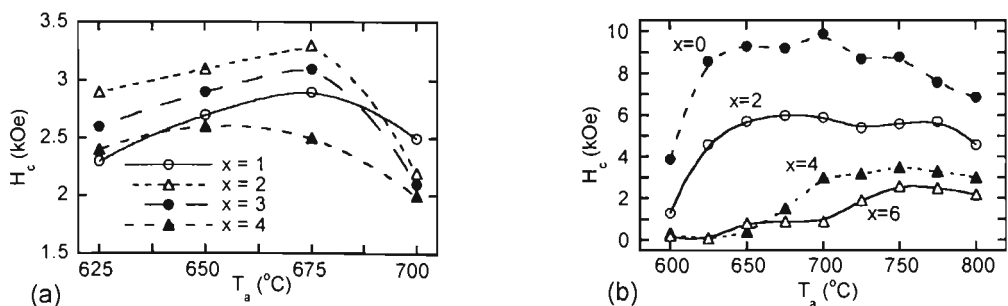
Hình 1: Giản đồ XRD của băng nguội nhanh Nd_{8,5}Co₂Fe_{80,5}Nb₃B₆ phun với tốc độ 10 m/s, 20 m/s và 40 m/s (a) và của mẫu băng nguội nhanh Nd_{10,5}Nb_{1,5}Fe₈₂B₆ chưa ủ nhiệt và đã ủ nhiệt ở 625°C trong thời gian 10 phút (b)

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cũng đã chỉ ra rằng, vật liệu có hợp phần với nồng độ đất hiếm cao có thể tạo pha tinh thể Nd₂Fe₁₄B trực tiếp từ hợp kim nóng chảy (hình 1a) hoặc bằng cách ủ nhiệt (hình 1b). Tốc độ làm nguội tối ưu hay chế độ ủ nhiệt tối ưu phụ thuộc vào hợp phần của hợp kim. Vì vậy, việc khảo sát một cách hệ thống để đưa ra được quy luật ảnh hưởng của hợp phần tới các điều kiện công nghệ chế tạo tối ưu là rất cần thiết. Sau khi nghiên cứu một cách hệ thống chúng tôi nhận thấy rằng với nồng độ đất hiếm càng nhỏ thì việc tạo ra pha từ cứng Nd₂Fe₁₄B trực tiếp từ hợp kim nóng chảy càng khó khăn và ngược lại. Một số kết quả nghiên cứu về vấn đề này của chúng tôi đã được công bố trên một số bài báo [3-8]. Sự kết tinh của vật liệu còn chịu ảnh hưởng của các nguyên tố pha thêm. Vấn đề này sẽ được trình bày kỹ ở phần dưới đây.

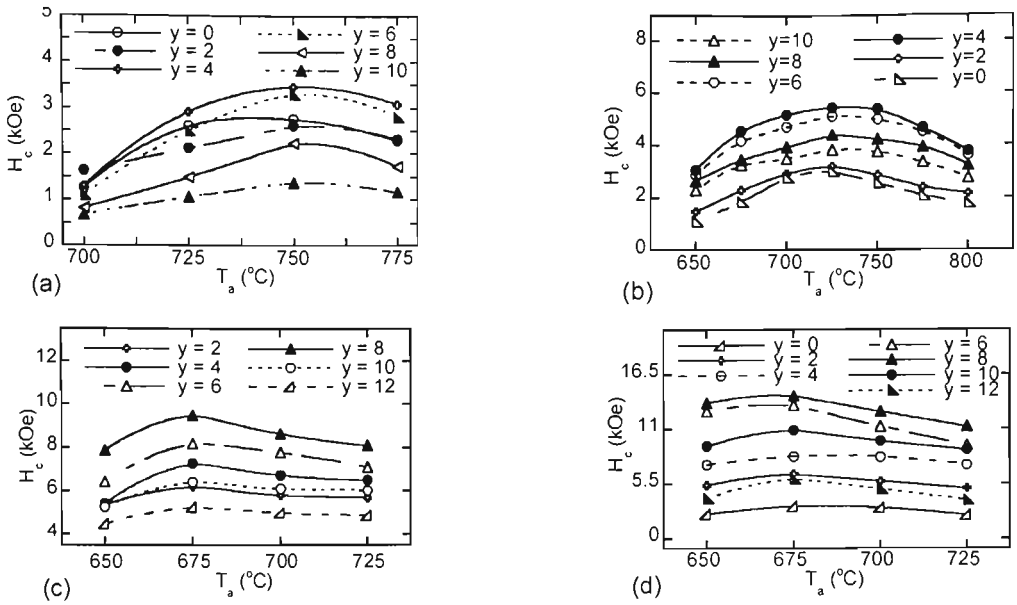
Việc thêm vào các nguyên tố như Dy, Pr, Nb, Co... là một trong những điều kiện chính để cải thiện các thông số từ cứng và ổn định công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B. Trong thực tế, hầu hết các nguyên tố pha thêm lại có một vai trò nhất định trong việc ổn định công nghệ chế tạo hay nâng cao phẩm chất từ của vật liệu. Chẳng hạn, pha Pr₂Fe₁₄B có dị hướng từ tinh thể lớn hơn pha Nd₂Fe₁₄B 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 thành 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 vô định hình (TTVDH) cho hợp kim. Điều này đồng nghĩa với việc giảm được tốc độ làm nguội, tức là dễ chế tạo được hợp kim ở TTVDH 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 $Nd_{4-x}Pr_xFe_{78}B_{18}$ ($x=1, 2, 3$ và 4) và $Nd_{4-x}Dy_xFe_{78}B_{18}$ ($x=0,25; 0,5; 0,75$ và 1) 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 $650^\circ C \div 675^\circ C$, thời gian ủ nhiệt khoảng 10 phút, các mẫu $Nd_2Pr_2Fe_{78}B_{18}$ và $Nd_{3,5}Dy_{0,5}Fe_{78}B_{18}$ có lực kháng từ đều là 3,3 kOe và tích năng lượng là 13 và 15,5 MGOe tương ứng. So sánh tính chất từ của chúng với các mẫu không chứa Pr và Dy có cùng 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. Các kết quả nghiên cứu chi tiết về vật liệu từ cứng nanocomposite Nd-Fe-B chứa Pr hoặc Dy được trình bày trong một số báo cáo trước đây của chúng tôi [3, 4].

Một trong những vấn đề làm suy giảm tính chất từ tốt của nam châm đàn hồi nền Nd-Fe-B là sự hình thành các tinh thể lớn, dẫn đến sự thoái hoá hiệu ứng đàn hồi và làm giảm lực kháng 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. Để tăng nhiệt độ Curie của vật liệu, sự thêm vào Co là thích hợp nhất, ngoài ra Co cũng có khả năng làm tăng khả năng tạo TTVDH và làm mịn hạt. Qua những nghiên cứu trước đây, ảnh hưởng riêng biệt của Nb và Co lên nam châm đàn hồi Nd-Fe-B đã được khảo sát. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng đồng thời của Nb và Co nên cấu trúc và các tính chất từ của hợp kim, 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 của sự phân tích cấu trúc cho thấy rằng rõ ràng sự hình thành pha phụ thuộc vào nồng độ của Nb và Co. Khả năng tạo TTVDH 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 TTVDH của hợp kim khoảng từ 2 đến 6%. Tính chất từ của hợp kim cũng bị ảnh hưởng mạnh 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 $650^\circ C \div 700^\circ C$. Điều này rất có ý nghĩa cho việc chế tạo vật liệu trong thực tế. Hình 2 minh họa 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 $Nd_{4-x}Pr_xFe_{78}B_{18}$ ($x=1, 2, 3$ và 4) (a) và hợp kim $Nd_{10.5-x}Co_xNb_3Fe_{80.5}B_6$ (b) vào nhiệt độ ủ T_a .



Hình 3: H_c phụ thuộc vào T_a của hợp kim $(Nd_{0.5}Pr_{0.5})_xNb_{1.5}Fe_{94.5-x-y}B_{4+y}$ $x = 6$ (a), $x = 8$ (b), $x = 10$ (c) và $x = 12$ (d).

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 $(Nd_{0.5}Pr_{0.5})_xNb_{1.5}Fe_{94.5-x-y}B_{4+y}$ ($x = 6\div 12$ 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 TTVĐH 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 đã được chúng tôi khảo sát khá chi tiết [8].

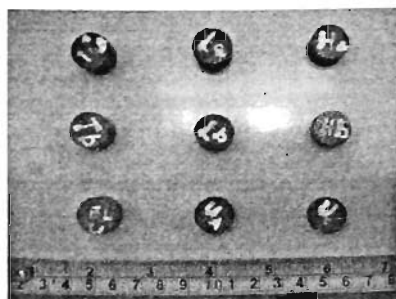
Căn cứ vào những kết quả nghiên cứu đã thu được, chúng tôi lựa chọn 3 hệ mẫu để thử nghiệm chế tạo nam châm kết dính.

Quy trình chế tạo các nam châm kết dính được thực hiện theo các bước sau đây:

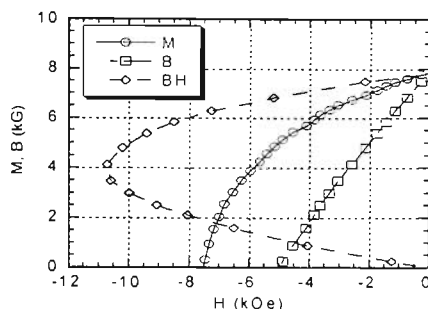
1. Tạo băng hợp kim ở TTVĐH. Từ kết quả đã nghiên cứu chúng tôi chọn tốc độ trống quay cho cả 3 hệ hợp kim là 30 m/s. Với tốc độ này băng có độ dày cỡ 40 μ m.
2. Xử lý nhiệt các băng vô định hình ở chế độ tối ưu.
3. Nghiền các băng đã được xử lý nhiệt thành bột, sử dụng rây bột cỡ 0,4 mm.
4. Trộn bột 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 (hot) và ép nguội (cold). 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.



(a)



(b)

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. 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)	K.L. riêng (g/cm ³)	M_{Hc} (kOe)	B_{Hc} (kOe)	B_r (kG)	$(BH)_{max}$ (MGoe)
$Nd_2Pr_2Fe_{78}B_{18}$	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

Từ 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 [9]. 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.

KẾT LUẬN

Tóm lại, bằng cách khảo sát ảnh hưởng của hợp phần và các điều kiện công nghệ một cách hệ thống, chúng tôi có thể chủ động chế tạo được vật liệu nanocomposite Nd-Fe-B có các thông số từ cứng như mong muốn với lực kháng từ trong khoảng 10 kOe và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ trong khoảng 15 MGoe.

Lời cảm ơn:

Đề tài này được hỗ trợ kinh phí của đề tài Nafosted, mã số 103.02.40.09 và thiết bị của Phòng thí nghiệm Trọng điểm về Vật liệu và Lĩnh vực Điện tử, Viện Khoa học Vật liệu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Croat J. J., Herbst J. F., Lee R. W. and Pinkerton F. E., “*Pr-Fe-B and Nd-Fe-B based materials: A new class of high performance permanent magnets*”, J. Appl. Phys., 55, 2078-2082 (1984).
2. Zhang W., Zhang S., Yan A., Zhang H. and Shen B., “*Effect of the substitution of Pr for Nd on microstructure and magnetic properties of nanocomposite $Nd_2Fe_{14}B/a-Fe$ magnets*”, J. M. M. M., 225, 389-393 (2001).
3. Phan Thi Thanh Huyen, Nguyen Thi Thanh Huyen, Nguyen Huy Dan, “*Investigation of fabrication technology of $(Nd,Pr)_4Fe_{78}B_{18}$ nanocomposites*”, Advances in Natural Sciences, 431-437 (2008),.
4. 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, 423-429 (2008).
5. Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Đoàn Minh Thủy, Nguyễn Huy Dân, “*Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu nanocomposite $Nd_{10.5-x}Fe_{82}Co_xNb_{1.5}B_6$* ” TUYÊN TẬP BÁO CÁO TẠI HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN TOÀN QUỐC LẦN THỨ VI, Đà Nẵng, 8-10/11/2009, đang in.
6. Lưu Tiến Hưng, Đoàn Minh Thủy, Nguyễn Hồng Quảng, Nguyễn Thị Thanh Huyền và Nguyễn Huy Dân, “*Nghiên cứu vi cấu trúc của hợp kim nano từ $Nd_{12}Fe_{82-x}Nb_xB_6$ bằng các kỹ thuật HR TEM và SAED*” TUYÊN TẬP BÁO CÁO TẠI HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN TOÀN QUỐC LẦN THỨ VI, Đà Nẵng, 8-10/11/2009, đang in.
7. 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, 77-82 (2010).
8. Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Hải Yến, Đỗ Thành Chung, Đoàn Minh Thủy, “*Ảnh hưởng của tỷ phần Fe/B lên tính chất và cấu trúc của vật liệu nanocomposite RE-Nb-Fe-B ($RE=Nd, Pr$) chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh*” TUYÊN TẬP BÁO CÁO TẠI HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN TOÀN QUỐC LẦN THỨ VI, Đà Nẵng, 8-10/11/2009, đang in.
9. 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, 012076 (2010).