

BĂNG NdFeB PHUN NGUỘI NHANH TRONG TỪ TRƯỜNG

Nguyễn Văn Vượng¹, Nguyễn Văn Khánh², Nguyễn Trung Hiếu³,
Lê Thị Cát Tường³, Nguyễn Xuân Trường², Vũ Hữu Tường³

^{1,3} Viện Khoa Học Vật Liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Hà Nội

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

² Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Hà Nội.

TÓM TẮT

Bài báo trình bày những kết quả chính thực hiện ý tưởng phun băng NdFeB nguội nhanh trong từ trường dùng hợp kim ban đầu Nd₂Fe₁₄B: i) Quan sát trực tiếp quá trình nhiễm từ của băng khi nguội nhanh trên trống đồng có từ trường bề mặt; ii) Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X về thiên hướng tinh thể của các băng phun nguội nhanh trong từ trường và kết quả xác định phẩm chất từ đo trên BH-graph của các mẫu nam châm kết dính (chế tạo trên cơ sở bột nguội nhanh phun trong từ trường) ép viên trong từ trường và không trong từ trường đã chứng minh tính dị hướng từ của bột nguội nhanh phun trong từ trường; iii) Kết quả phân tích đường cong khử từ cho thấy khả năng tồn tại cấu trúc nano hai pha từ cứng từ mềm trong các mẫu băng phun trong từ trường với vận tốc dài của trống đồng $v > 27$ m/s. Tương tác trao đổi giữa hai pha này nâng cao từ dư của băng phun trong từ trường 38 mT với vận tốc $v = 30$ m/s đến giá trị 10 KG; iv) Quan sát thấy sự tăng mạnh của trường kháng từ nội tại H_c của các mẫu băng phun trong từ trường với vận tốc v lớn, cụ thể đạt 20 KOe khi $v = 30$ m/s.

Các thảo luận liên quan đến bốn kết quả nêu trên cũng được trình bày.

Từ khóa: Băng Nd-Fe-B nguội nhanh phun trong từ trường, băng nguội nhanh hai pha cứng mềm, bột nguội nhanh dị hướng, trường kháng từ nội tại cao.

GIỚI THIỆU

Băng nguội nhanh NdFeB là nguyên liệu chính dùng để chế tạo nam châm kết dính. Do bản chất của mình, nam châm kết dính chế tạo trên cơ sở bột nguội nhanh truyền thống là đẳng hướng. Tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{max}$ của những nam châm này hạn chế dưới giá trị lý thuyết 16 MG.Oe của chúng. Giới hạn này có thể vượt qua nếu bột nguội nhanh là dị hướng.

Cấu trúc tổ hợp nano của các hạt từ cứng, từ mềm [1] tận dụng cùng lúc cảm ứng từ dư B_r cao của pha mềm và trường kháng từ H_c lớn của pha từ cứng được hy vọng trở thành cấu trúc nano cần có của một nam châm kết dính có $(BH)_{max}$ vượt giá trị giới hạn 16 MG.Oe

Việc tăng của $(BH)_{max}$ trong nam châm kết dính không chỉ do B_r tăng trong hai trường hợp nói trên mà còn phụ thuộc vào khả năng tăng của H_c .

Ba khả năng tăng phẩm chất từ của băng nguội

nhanh nói trên được thử nghiệm thực hiện dựa trên ý tưởng phun băng NdFeB nguội nhanh trong từ trường.

Những kết quả thực nghiệm bước đầu của hướng nghiên cứu này được trình bày chi tiết dưới đây.

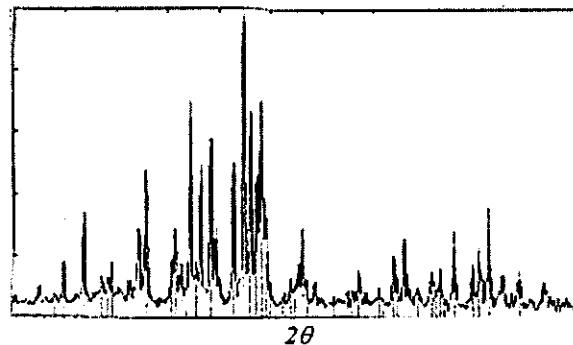
THỰC NGHIỆM

Các thí nghiệm phun băng nguội nhanh trong từ trường được thực hiện trên thiết bị nguội nhanh thông thường ZGK-1 với trống đồng tự tạo có từ trường trên bề mặt. Các cấu hình khác nhau của từ trường đã được thử nghiệm. Các kết quả trình bày dưới đây được thực hiện với cấu hình có ảnh miêu tả đường sức trên mặt trống đồng trình bày trên hình 1.



Hình 1 Thiết bị phun bột nguội nhanh ZGK-1 (ảnh trái) với trống đồng có từ trường trên bề mặt (ảnh phải).

Tốc độ hợp kim nguội nhanh khi phun lên bề mặt trống đồng trong các thí nghiệm được xác định cỡ 10^6 K/s [2]. Do vậy hợp kim ban đầu dùng để phun được lựa chọn có thành phần hợp thức Nd₂Fe₁₄B để tạo các băng nguội nhanh cũng có thành phần chủ yếu là pha Nd₂Fe₁₄B. Hợp kim ban đầu được nấu trong lò trung tần với tần số 4000 kHz trong khí bảo vệ Ar với trọng lượng 4 kg mỗi mẻ. Trên hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X chụp kiểu mẫu bột của hợp kim ban đầu.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X kiểu mẫu bột của hợp kim ban đầu. Vị trí của tất cả các đỉnh nhiễu xạ theo góc 2θ tương ứng với các đỉnh của pha Nd₂Fe₁₄B

Mẫu băng được phun mỗi mẻ khoảng 80g, trong môi trường khí bảo vệ Ar áp suất thấp 0.05MPa ở trạng thái hợp kim lỏng tự chảy qua đầu vòi phun thạch anh, với các giá trị khác nhau của tốc độ dài của trống đồng trong khoảng 12 m/s – 33 m/s.

Sau khi phun, các băng được đo kiểm tính nhiễm từ, xác định thành phần pha trên nhiễu xạ tia XD-5000. Hình thái học của băng được quan sát trên ảnh kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao FESEM. Để xác định phẩm chất từ, băng nguội nhanh phun trong từ trường được nghiền thành bột mịn kích thước trung bình khoảng 50µm trong chất kết dính một thành phần và ép thành các mẫu nam châm theo phương pháp ép gia nhiệt tại nhiệt độ 200°C. Các đặc trưng từ tính như cảm ứng từ dư B_r , trường kháng từ nội tại H_c , trường kháng từ cảm từ H_c , tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{max}$ và các suy luận có liên quan được xác định và diễn giải dùng các đường cong khử từ của các nam châm đo trên hệ đo có mạch từ kín BH-graph. Tính dị hướng của bột nguội nhanh được xác định bằng so sánh các đặc trưng từ tính của 2 hai mẫu nam châm chế tạo dùng cùng một loại bột nhưng được ép viên không trong từ trường và trong từ trường 4T trên thiết bị ép dị hướng tự tạo.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Từ hóa trong quá trình mọc vi hạt

Bản chất của công nghệ chế tạo băng nguội nhanh NdFeB là công nghệ tác động lên quá trình mọc các vi hạt bên trong các mảnh băng nguội nhanh. Do vậy ý tưởng nghiên cứu phun băng nguội nhanh trong từ trường chỉ khả thi khi các vi hạt kịp mọc tại thời điểm giọt hợp kim NdFeB lỏng đóng rắn thành các mảnh băng trên bề mặt của trống đồng.

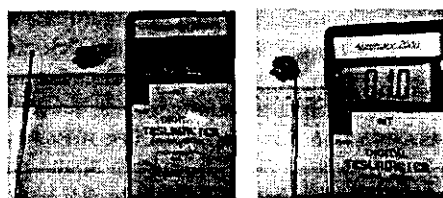
Trên thực tế điều này được quan sát trong các thí nghiệm. Tác động của từ trường lên quá trình hình thành các vi hạt trong các mảnh băng nguội nhanh được nhận thấy trực tiếp khi các mảnh băng được nhiễm từ ngay trong quá trình nguội nhanh khi phun lên mặt trống đồng. Do được nhiễm từ, các mảnh băng tụ đám trong ống thu băng nguội nhanh ngay sau khi phun. Từ trường phát ra từ các mảnh băng tụ đám này quan sát dễ dàng bằng từ kế cầm tay thông thường như trình bày trên hình 3. Cường độ từ trường có giá trị 0.7mT là một giá trị không nhỏ nếu tính đến hệ số tự khử từ lớn của các mảnh băng mỏng với độ dày trong khoảng 20 – 40µm. Kết quả này cho thấy nhiệt độ của giọt hợp kim lỏng khi tiếp xúc với mặt trống đồng nhỏ hơn nhiệt độ Curie T_c của pha Nd₂Fe₁₄B, và do vậy các vi hạt trong các mảnh băng đã được mọc lên trong trạng thái được từ hóa dưới tác động của từ trường của trống đồng.

2. Tính dị hướng từ của băng nguội nhanh phun trong từ trường

Một biện pháp hữu hiệu nhất để nâng cao phẩm chất từ của nam châm vĩnh cửu là biện pháp nâng cao

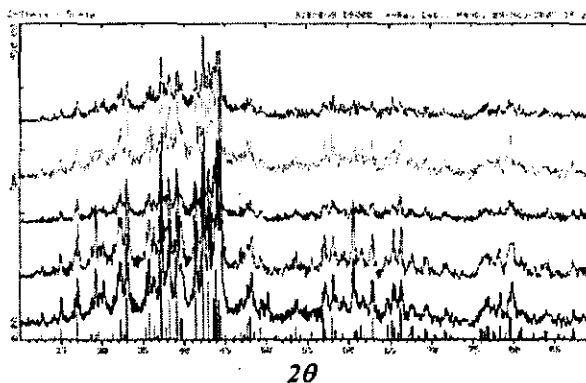
tính dị hướng từ của chúng, nói cách khác là biện pháp định hướng trục dễ của các hạt sắt từ trong nam châm theo một chiều cho trước chứ không để chúng phân bố ngẫu nhiên trong không gian 3D như loại nam châm đẳng hướng. Để làm điều này, bột sắt từ dùng để chế tạo nam châm phải là bột dị hướng và mẫu nam châm phải được ép dị hướng (ép trong từ trường) trong quá trình chế tạo.

Do bản chất của quá trình phun băng nguội nhanh truyền thống, các vi hạt với số lượng rất lớn được hình thành trong lòng các băng nguội nhanh. Do định hướng trục dễ của các vi hạt là hoàn toàn ngẫu nhiên nên các nam châm kết dính NdFeB trên cơ sở bột nguội nhanh này là đẳng hướng.



Hình 3 Ảnh mô tả sự nhiễm từ của các mảnh băng phun nguội nhanh trong từ trường. Các mảnh tụ đám do nhiễm từ, cường độ từ trường của các mảnh nhiễm từ bằng từ kế cầm tay.

Trong vật liệu từ cứng Nd₂Fe₁₄B, trục dễ theo hướng tinh thể [00C], do vậy tính dị hướng từ sẽ gắn liền với thiên hướng tinh thể của các vi hạt. Do các vi hạt tồn tại ở trong lòng các mảnh băng với số lượng đủ lớn nên thiên hướng tinh thể, nếu có, sẽ làm thiên hướng định nhiễu xạ xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu băng đã nghiền mịn chụp kiểu mẫu bột.



Hình 4 Giản đồ nhiễu xạ tia X chụp kiểu mẫu bột của các băng nguội nhanh phun trong từ trường 38mT với các vận tốc v khác nhau của trống đồng. Quan sát thấy hiệu ứng thiên hướng tinh thể như bàn luận trong bài khóa.

Hình 4 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu băng phun trong từ trường 38 mT tại các tốc độ v khác nhau của trống quay.

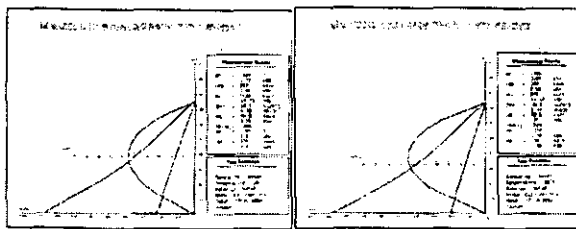
Phân tích giản đồ này, ta thấy vị trí của các đỉnh

nhiều xạ vẫn tương ứng các đỉnh của pha $Nd_2Fe_{14}B$, tuy nhiên tỷ lệ chiều cao tương đối của các đỉnh không tuân theo tỷ lệ lý thuyết mặc dù các băng được nghiền thành bột mịn theo tiêu chuẩn đòi hỏi cho các mẫu chụp kiểu mẫu bột.

Đỉnh tại góc nhiễu xạ $2\theta=29.25, 44.5$ và 60.65° dâng cao đột biến là dấu hiệu tồn tại thiên hướng tinh thể theo hướng $[00c]$ trong các mẫu này. Dựa trên hiệu ứng nhiễu từ của các mảnh băng nguội nhanh ngay trên mặt trống đồng trình bày ở phần trên có thể giả thiết rằng các vi hạt hình thành trong khi nguội nhanh trên mặt trống đồng có từ trường đã được định hướng song song với nhau dưới tác động của từ trường. Thiên hướng từ này kéo theo thiên hướng tinh thể như quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ tia X nói trên. Để ý rằng độ thiên hướng này phụ thuộc mạnh vào tốc độ v của trống quay và xuất hiện mạnh ở vùng tốc độ thấp ($v \leq 23m/s$) và giảm mạnh khi $v > 27m/s$.

Thiên hướng tinh thể nói trên là đặc trưng của các băng phun trong một từ trường cho trước với v trong một khoảng giá trị nhất định và không xuất hiện trong các băng nguội nhanh phun không trong từ trường.

Do hướng $[00c]$ trong $Nd_2Fe_{14}B$ chính là hướng của trục dễ nên để kiểm tra sự thiên hướng từ này, băng nguội nhanh phun trong từ trường 38mT với vận tốc $v=12m/s$ được sử dụng để chế tạo nam châm kết dính. Hai nam châm cùng tỷ trọng $5.8g/cm^3$ được chế tạo với một sự khác biệt trong khi ép, một nam châm được ép trong từ trường (mẫu *a*) còn nam châm khác thì không (mẫu *b*). Kết quả xác định các đặc trưng từ trình bày trên hình 5 đã xác nhận sự thiên hướng từ, cụ thể cho thấy so với mẫu *b*, trong mẫu *a* cảm ứng từ dư $B_r=5.3$ KG, tăng lên 1.4 lần và tương ứng $(BH)_{max}$ có giá trị 4.8, tăng lên 2 lần.



Hình 5. Đường cong khử từ của nam châm kết dính dùng bột nguội nhanh phun trong từ trường 38 mT với vận tốc quay của trống đồng $v=12$ m/s và ép trong từ trường 4T (trái) và không có từ trường (phải).

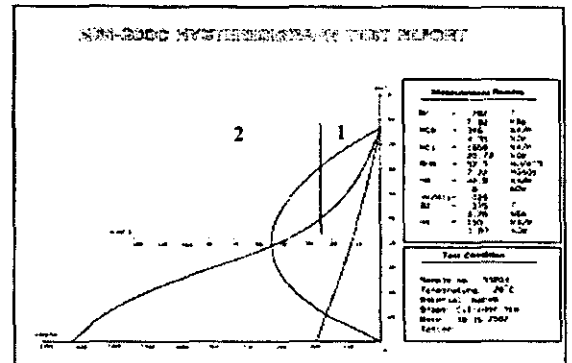
Như vậy, phun băng nguội nhanh $Nd_2Fe_{14}B$ trong từ trường đã trở thành một công nghệ mới cho phép dễ dàng chế tạo bột nguội nhanh dị hướng. Công nghệ này có hiệu quả rất cao trong việc nâng cao phẩm chất từ của nam châm kết dính NdFeB.

3. Cấu trúc tổ hợp nano hai pha cứng mềm của băng nguội nhanh phun trong từ trường

Do nhiệt độ T_c của Fe khác và lớn hơn của $Nd_2Fe_{14}B$, nên trong quá trình kết tinh theo cơ chế

nguội nhanh trong từ trường có khả năng các vi hạt α -Fe được chiết ra xen lẫn trong nền của các vi hạt $Nd_2Fe_{14}B$. Do dùng hợp kim ban đầu trong các thí nghiệm này có thành phần pha chủ yếu là $Nd_2Fe_{14}B$ nên hàm lượng của pha α -Fe là nhỏ và không quan sát thấy rõ trên giản đồ nhiễu xạ tia X, nhất là trong ba đỉnh nhiễu xạ của pha α -Fe (xem ba vạch thẳng đứng trên hình 4) thì đỉnh nhiễu xạ có cường độ nhiễu xạ lớn nhất của pha α -Fe nằm sát với đỉnh nhiễu xạ từ mặt (006) của pha $Nd_2Fe_{14}B$.

Tuy nhiên sự tồn tại của pha từ mềm được thể hiện rõ trên đường cong khử từ của nam châm kết dính chế tạo dùng bột nguội nhanh phun trong từ trường 38mT với vận tốc $v=30m/s$ trình bày trên hình 6. Đường cong khử từ gồm hai vùng, vùng 1 tương ứng quá trình đảo từ nhanh trong từ trường yếu của các hạt từ mềm trên nền các hạt từ cứng $Nd_2Fe_{14}B$, vùng 2 tương ứng quá trình đảo từ tiếp tục của các hạt $Nd_2Fe_{14}B$. Giả thiết tồn tại cấu trúc hai pha từ cứng, từ mềm này và tương tác trao đổi giữa chúng được ủng hộ bởi giá trị cao của từ dư M_r ($=B_r$, khi từ trường ngoài từ hóa mẫu giảm về zero). Với tỷ trọng của nam châm $\rho=5.8g/cm^3$ từ dư $M_r=7.8$ KG tương ứng với $M_r=10$ KG của mẫu băng có tỷ trọng $\rho=7.6g/cm^3$. Giá trị 10 KG này vượt qua giới hạn cực đại $M_r/2$ [3] (8.1 KG cho pha $Nd_2Fe_{14}B$) của mẫu nam châm Stoner-Wohlfarth bao gồm các hạt kích thước không lớn hơn kích thước của đômen, có trục dễ định hướng hoàn toàn ngẫu nhiên trong không gian 3D và không tương tác từ với nhau. Giá trị cao này của M_r được giải thích bằng sự tồn tại của các hạt pha từ mềm α -Fe có kích thước nhỏ cỡ 10 nm trên nền pha từ cứng $Nd_2Fe_{14}B$ làm xuất hiện tương tác trao đổi giữa các hạt từ cứng và từ mềm này [4].



Hình 6. Đường cong khử từ của nam châm kết dính dùng bột nguội nhanh phun trong từ trường 38 mT với vận tốc dài của trống đồng $v=30$ m/s. Giá trị từ dư M_r cao hơn $M_r/2$ chứng minh sự tồn tại cấu trúc tổ hợp nano hai pha cứng mềm trong mẫu nam châm.

Như vậy, có thể thấy rằng nếu phun tại một cường độ từ trường trên mặt trống đồng cho trước, với vận tốc v nhỏ hơn một giá trị tới hạn v_c của trống đồng nhỏ thì băng nguội nhanh sẽ có tính dị hướng từ và tại giá trị lớn của v băng nguội nhanh sẽ có cấu trúc tổ hợp hai

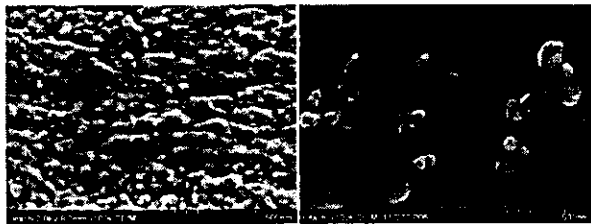
pha cứng mềm. Trong trường hợp trình bày ở đây, v_{cr} có giá trị 22.5m/s. Cả hai hiệu ứng này sẽ làm tăng phẩm chất từ của băng, và hệ quả là làm tăng phẩm chất từ của nam châm kết dính chế tạo trên cơ sở dùng các mảnh băng phun nguội nhanh trong từ trường.

4. Hiệu ứng trường kháng từ H_c cao trong băng nguội nhanh phun trong từ trường

Ngoài hai hiệu ứng quan trọng đã trình bày ở trên, đường cong khử từ trên hình 6 còn cho thấy một điều đặc biệt là nam châm này có giá trị trường kháng từ nội tại cao $H_c=20K\text{Oe}$. Các kết quả đo trên các mẫu nam châm cho thấy sự phụ thuộc mạnh của H_c vào vận tốc v của trống đồng (xem bảng 1).

Bảng 1 Các đặc trưng từ tính của các nam châm kết dính chế tạo trên cơ sở bột nguội nhanh phun trong từ trường 38 mT với các vận tốc dài v khác nhau của trống đồng. Nam châm được ép không trong từ trường.

| V (m/s) | ρ (g/cm ³) | B_r (KG) | H_c (K Oe) | μH_c (K Oe) | $(BH)_{max}$ MG Oe |
|--------------|--------------------------------|---------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 12 | 5.7 | 3.7 | 11.0 | 2.6 | 2.4 |
| 15 | 5.8 | 5.1 | 15.4 | 3.2 | 3.8 |
| 30 | 5.7 | 7.8 | 20 | 4.33 | 7.2 |



Hình 7. Ảnh FESEM cho thấy sự cải thiện tính đồng nhất của vi cấu trúc của băng nguội nhanh phun trong từ trường ($H=38\text{mT}$) so sánh với vi cấu trúc của băng phun không có từ trường, $v=22.5\text{m/s}$ cho cả hai trường hợp.

Về nguyên tắc, với một vi cấu trúc đồng nhất của tập hợp các vi hạt kích thước đơn đơmen phân lập tốt với nhau, H_c có thể đạt giá trị cao bằng giá trị của trường dị hướng tinh thể H_a cỡ 38 K Oe . Trên thực tế trong vật liệu khối và nam châm loại thiêu kết cũng như kết dính NdFeB H_c thường không vượt quá giá trị 15 K Oe . Hiệu ứng nghịch lý Brown này được giải thích gắn liền với những bất đồng nhất xuất hiện trong cấu trúc thực của nam châm.

Dưới tác động của từ trường ngay trên bề mặt của trống đồng đang quay, giọt hợp kim lỏng được tiếp xúc tốt với trống đồng làm tăng tốc độ nguội nhanh, các mảnh băng được phun ra dài hơn và ảnh FESEM (xem hình 7) cho thấy tính đồng nhất của băng phun trong từ trường tốt hơn của băng phun không có từ trường. Có thể giả thiết rằng sự cải thiện tính đồng nhất này của vi cấu trúc là nguyên nhân làm gia tăng trường kháng từ H_c nói trên.

KẾT LUẬN

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu tác dụng của từ trường lên phẩm chất từ tính của băng NdFeB nguội nhanh trong từ trường.

Kết quả thực nghiệm cho thấy tác động có ích của từ trường đã từ hóa các vi hạt ngay trong quá trình kết tinh theo cơ chế nguội nhanh. Trong vùng vận tốc dài của trống quay $v \leq 22.5\text{m/s}$ tác động của từ trường 38mT đã làm bột nguội nhanh trở nên có tính dị hướng từ. Trong vùng $v > 22.5\text{m/s}$ tác động của từ trường này tạo ra cấu trúc tổ hợp nano hai pha cứng mềm. Nhìn chung với mọi giá trị v tác động của từ trường làm tăng tính đồng nhất của vi cấu trúc khiến trường kháng từ nội tại tăng cao, đạt giá trị 20K Oe trong trường hợp $v=30\text{m/s}$.

Bước đầu, tích năng lượng từ cao nhất đạt được mới chỉ là 7.2 MG.Oe trong mẫu nam châm kết dính tỷ trọng 5.8 g/cm³, tương ứng với giá trị 9.4 MG.Oe của bột nguội nhanh phun trong từ trường 38 mT tại vận tốc dài của trống quay $v=30\text{m/s}$.

Những nghiên cứu tiếp tục được định hướng để tối ưu các điều kiện công nghệ nhằm tận dụng đồng thời ba tác động có ích nói trên của từ trường để nâng cao hơn nữa phẩm chất từ tính của nam châm kết dính.

Tuy nhiên những kết quả bước đầu này đã là cơ sở để xác định một hướng nghiên cứu mới, nghiên cứu công nghệ và tính chất từ của băng nguội nhanh phun trong từ trường và cho thấy khả năng to lớn của công nghệ này trong việc nâng cao tích năng lượng từ của nam châm kết dính vượt qua được giới hạn lý thuyết 16MG.Oe của nam châm kết dính đẳng hướng.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự tài trợ kinh phí của đề tài nghiên cứu cơ bản mã số 4 075 06.

Tài liệu tham khảo

1. D.N. Brown, Z. Chen, P. Guschl, P. Campbell, *Developments with melt spun RE-Fe-B powder for bonded magnets*, J.M.M.M. 303 (2006) e371-e374
2. *Tốc độ nguội nhanh được xác định dựa trên nhiệt độ nóng chảy của hợp kim, giá thiết nhiệt độ nguội bằng nhiệt độ Curie của vật liệu Nd₂Fe₁₄B, độ dài trung bình của các băng và vận tốc dài của trống quay.*
3. Rare-Earth Iron Permanent Magnets, Ed. J. M. D. Coey, Oxford Sci. Publications, 1996.
4. Kneller E. F. and Hawwig R., *The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets*, IEEE Trans. Mag. 27(1991), 3588-3600.