

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Huy Ngọc

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ
CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ CHẤT RẮN

Hà Nội – 2022

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Huy Ngọc

Lớp: PHY2019B, Khóa: CH2019B

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ
CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO**

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số : 8440104

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
NGÀNH KHOA HỌC VẬT CHẤT**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: GS.TS. NGUYỄN HUY DÂN

Hà Nội – 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận văn này không trùng lặp với các khóa luận, luận văn, luận án và các công trình nghiên cứu đã công bố.

Tác giả luận văn

Nguyễn Huy Ngọc

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến GS.TS. Nguyễn Huy Dân đã dành cho tôi những định hướng khoa học hiệu quả, sự động viên và giúp đỡ tận tình trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của cơ sở đào tạo là Học viện Khoa học và Công nghệ cùng Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cơ quan mà tôi công tác trong quá trình thực hiện luận văn.

Luận văn này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Hợp phần dự án Khoa học Công nghệ trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐANQP.02/20-22. 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.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến TS. Phạm Thị Thanh, TS. Nguyễn Hải Yến cùng các đồng nghiệp làm việc và học tập tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu và linh kiện điện tử đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận văn cao học.

Sau cùng, tôi muốn gửi tới tất cả những người thân trong gia đình và bạn bè lời cảm ơn chân thành nhất. Chính sự tin yêu mong đợi của gia đình và bạn bè đã tạo động lực cho tôi thực hiện thành công luận văn này.

Tác giả luận văn

Nguyễn Huy Ngọc

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt/ ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
ANC5	Alnico 5	Alnico 5
ANC8	Alnico 8	Alnico 8
$(BH)_{\max}$	Maximum energy product	Tích năng lượng cực đại
bcc	Body-centered cubic	Lập phương tâm khối
B_r	Remanence	Cảm ứng từ dư
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
fcc	Face centered cubic	Lập phương tâm mặt
h	Hour	Giờ
H_c	Coercivity	Lực kháng từ
M_s	Saturation magnetization	Từ độ bão hòa
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
T_c	Curie temperature	Nhiệt độ Curie
XLN		Xử lý nhiệt
XRD	X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
$^{\circ}\text{C}$	Degree Celsius	Độ C

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1. Thành phần và các thông số từ của một số loại nam châm Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc và phương pháp thiêu kết (thành phần còn lại là Fe và các nguyên tố thêm vào khác < 2 wt.%)	7
Bảng 2. Lực kháng từ H_c của hợp kim ANC5 và ANC8 ở các nhiệt độ ủ T_a khác nhau	39
Bảng 3. Một số chế độ XLN nam châm ANC5	50

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1.	Sự phát triển của các nam châm vĩnh cửu theo $(BH)_{\max}$ ở nhiệt độ phòng trong thế kỷ XX [13].....	5
Hình 1.2.	So sánh một số tính chất của các loại nam châm.....	6
Hình 1.3.	Sơ đồ vi cấu trúc của nam châm Alnico do sự phân hủy spinodal trong từ trường [15].....	8
Hình 1.4.	Giản đồ pha (a) và năng lượng tự do (b) của quá trình phân hủy spinodal [16].....	9
Hình 1.5.	Giản đồ pha của quá trình phân hủy spinodal [15].....	10
Hình 1.6.	Giản đồ xử lý nhiệt nam châm Alnico [2].....	12
Hình 1.7.	Giản đồ pha của nam châm Alnico [22].....	12
Hình 1.8.	Các công đoạn trong quy trình chế tạo nam châm Alnico bằng phương pháp đúc.....	15
Hình 1.9.	Các công đoạn trong quy trình chế tạo nam châm Alnico bằng phương pháp bột thiêu kết.....	17
Hình 1.10.	Ảnh hiển vi điện tử của ANC8 được xử lý nhiệt trong từ trường trong 10 phút ở a) 750°C, b) 780°C, c) 810°C và d) 830°C. Hàng trên các mẫu song song với hướng từ trường, hàng dưới vuông góc với từ trường [34].....	19
Hình 2.1.	Sơ đồ khối của hệ nấu mẫu hồ quang.....	25
Hình 2.2.	Hệ nấu mẫu hồ quang (a) và bên trong buồng nấu mẫu (b).....	26
Hình 2.3.	Lò trung tần ZG-0,01J.....	27
Hình 2.4.	Máy đập hàm Pex-100×125 (a) và máy nghiền thô DSB $\phi 500 \times 650$ (b).....	28
Hình 2.5.	Máy nghiền tinh Jet Milling LHL - 1.....	28
Hình 2.6.	Máy ép thủy lực.....	28
Hình 2.7.	Lò thiêu kết chân không nguội nhanh RVS-15G.....	29
Hình 2.8.	Thiết bị ủ nhiệt Tube Furnace 21100.....	29
Hình 2.9.	Thiết bị nhiễu xạ tia X Equinox 5000.....	30
Hình 2.10.	Nguyên lý hiện tượng nhiễu xạ.....	31
Hình 2.11.	Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800.....	32

Hình 2.12.	Kính hiển vi quang học Axiovert 40 MAT.....	32
Hình 2.13.	Sơ đồ nguyên lý hệ đo từ trường xung.....	33
Hình 2.14.	Hệ đo từ trường xung.....	34
Hình 2.15.	Đường M(H) thu được từ hệ đo (a) và đường M(H) và B(H) đã được xử lý và chuyển đổi đơn vị (b).....	34
Hình 2.16.	Sự phụ thuộc của hệ số khử từ N vào tỷ số L/d của mẫu hình trụ [8]....	35
Hình 2.17.	Đường cong từ trễ của nam châm chưa bão chính (đường liền nét) và đã bão chính (đường đứt nét) ứng với mẫu hình trụ [8].....	35
Hình 3.1.	Ảnh chụp mẫu hợp kim ANC5 đúc đẳng hướng trong lò hồ quang	37
Hình 3.2.	Đường từ trễ của hợp kim ANC5 và ANC8 trước khi XLN.....	38
Hình 3.3.	Đường từ trễ của hợp kim ANC5 (a) và ANC8 (b) sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 3 h.....	39
Hình 3.4.	Các đường đặc trưng từ của mẫu ANC5 (a) và ANC8 (b) được ủ nhiệt ở 700°C trong 3 h.....	40
Hình 3.5.	Ảnh hiển vi quang học kim tương của hợp kim ANC8 trước (a) và sau (b) ủ nhiệt	41
Hình 3.6.	Khuôn đúc (a) và hợp kim sau khi đúc dị hướng trong lò trung tần (b).....	42
Hình 3.7.	Ảnh chụp bên trong mẫu ANC5 được đúc ở các chế độ khác nhau: (a) không kết tinh định hướng, (b) kết tinh định hướng một phần, (c) kết tinh định hướng hoàn toàn.....	43
Hình 3.8.	Phổ EDX của hợp kim ANC5 (a) và ANC8 (b).....	44
Hình 3.9.	Các đường đặc trưng từ của mẫu ANC5 sau khi ủ nhiệt ở 650°C trong 9 h.....	45
Hình 3.10.	Các mảnh nhỏ hợp kim sau khi đập thô (a), bột hợp kim sau khi đập hàm (b), nghiền thô (c) và nghiền tinh (d).....	46
Hình 3.11.	Ảnh SEM của bột hợp kim ANC5 được nghiền thô (a) và nghiền tinh (b).....	47
Hình 3.12.	Giản đồ XRD của bột hợp kim ANC5.....	47
Hình 3.13.	Đường từ trễ của bột hợp kim ANC5 thiêu kết ở 1100°C trong 1 h	48
Hình 3.14.	Sự phụ thuộc của H_c vào các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.....	48

Hình 3.15.	Giản đồ XLN nam châm ANC5.....	49
Hình 3.16.	Giá trị lực kháng từ H_c của nam châm ANC5 sau thiêu kết và XLN ở một số chế độ khác nhau.....	50
Hình 3.17.	Đường từ trễ tiêu biểu của nam châm ANC5 ở chế độ XLN2 và XLN7.....	51
Hình 3.18.	Đường đặc trưng từ của nam châm ANC5 trước XLN.....	51
Hình 3.19.	Đường đặc trưng từ của nam châm ANC5 ở chế độ XLN tối ưu.....	52

MỤC LỤC

	Trang
LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	v
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO	5
1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu từ cứng Alnico.....	5
1.2. Cấu trúc và tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico.....	6
1.3. Công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng Alnico.....	14
1.3.1. Phương pháp đúc.....	14
1.3.2. Phương pháp thiêu kết.....	17
1.4. Các yếu tố ảnh hưởng lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico.....	18
1.4.1. Ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt.....	18
1.4.2. Ảnh hưởng của các nguyên tố pha thêm.....	20
1.5. Tình hình nghiên cứu và chế tạo trong nước.....	24
Kết luận chương 1.....	24
Chương 2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	25
2.1. Chế tạo mẫu.....	25
2.1.1. Chế tạo mẫu bằng phương pháp đúc.....	25
2.1.2. Chế tạo mẫu bằng phương pháp thiêu kết.....	27
2.1.3. Xử lý nhiệt mẫu hợp kim.....	29
2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc.....	30
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	30
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét.....	31
2.2.3. Phương pháp hiển vi quang học.....	32
2.3. Phép đo tính chất từ trên hệ đo từ trường xung.....	32
Kết luận chương 2.....	35

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	36
3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp đúc.....	36
3.1.1. Đúc đẳng hướng trong lò hồ quang.....	36
3.1.2. Đúc dị hướng trong lò trung tần.....	40
3.2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp thiêu kết	44
3.2.1. Ảnh hưởng của chế độ thiêu kết.....	44
3.2.2. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt.....	47
Kết luận chương 3.....	51
KẾT LUẬN	53
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	54
TÀI LIỆU THAM KHẢO	55

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Vật liệu từ cứng cùng với các sản phẩm ứng dụng của nó là nam châm vĩnh cửu đã được biết đến từ rất sớm bởi người Trung Quốc và Hy Lạp cổ đại. Cho đến nay, vật liệu từ cứng vẫn được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế, từ các thiết bị quen thuộc không thể thiếu trong cuộc sống hằng ngày như động cơ điện, máy phát điện... cho đến các thiết bị hiện đại trong công nghệ thông tin, quân sự, khoa học, y tế... Khả năng ứng dụng lớn đã thúc đẩy sự nghiên cứu, tìm kiếm vật liệu mới và cải tiến công nghệ chế tạo, nhằm tạo ra những vật liệu từ cứng có phẩm chất từ tốt hơn và đáp ứng được các yêu cầu của cuộc sống ngày càng phát triển.

Hợp kim Alnico lần đầu tiên được phát hiện bởi T. Mishima (Nhật Bản) vào năm 1932 [1]. Trong vài năm sau khi phát hiện, Alnico đã dần thay thế các nam châm điện trong động cơ và loa phóng thanh [2]. Tuy nam châm Alnico có lực kháng từ bé (< 2 kOe) nhưng nhờ có nhiệt độ Curie cao ($\sim 850^{\circ}\text{C}$), nhiệt độ hoạt động lớn ($\sim 540^{\circ}\text{C}$) cùng sự ổn định vượt trội trên một phạm vi nhiệt độ rộng và khả năng chống ăn mòn tốt nên hiện nay chúng vẫn được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như khoa học, hàng không, quốc phòng... mà các loại nam châm khác không thể thay thế được. Đồng thời, việc cải tiến công nghệ chế tạo nhằm nâng cao thông số từ của nam châm loại này vẫn luôn được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây [3-12].

Trong nước, vật liệu Alnico đang được một số đơn vị nghiên cứu và thử nghiệm chế tạo (chủ yếu thuộc Bộ Quốc phòng), qui trình công nghệ để chế tạo theo yêu cầu ứng dụng thực tế cũng như các kết quả nghiên cứu về vật liệu Alnico hầu như chưa được công bố. Hiện nay, nhóm nghiên cứu của GS.TS. Nguyễn Huy Dân - Viện Khoa học vật liệu đang triển khai một số đề tài nghiên cứu về vật liệu này.

Với những lý do trên cùng với điều kiện nghiên cứu thực tế chúng tôi quyết định lựa chọn đề tài “**Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng Alnico**”.

2. Đối tượng nghiên cứu của luận văn

Vật liệu từ cứng Alnico.

3. Mục tiêu nghiên cứu của luận văn

Chế tạo được vật liệu từ cứng Alnico có tính chất cơ học và tính chất từ tốt.

4. Phương pháp nghiên cứu của luận văn

Đề tài được tiến hành bằng phương pháp nghiên cứu thực nghiệm. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp đúc và phương pháp thiêu kết. Cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử. Tính chất từ được khảo sát bằng các thiết bị đo từ độ.

5. Ý nghĩa khoa học của luận văn

Những kết quả nghiên cứu của luận văn cho thấy khả năng chế tạo vật liệu từ cứng Alnico tại Việt Nam.

6. Bố cục của luận văn

Nội dung chính của luận văn được trình bày trong 3 chương.

Chương 1: Tổng quan về vật liệu từ cứng Alnico

Giới thiệu về vật liệu từ cứng Alnico, cấu trúc, tính chất, các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của vật liệu và tình hình nghiên cứu của vật liệu trong nước và trên thế giới.

Chương 2: Kỹ thuật thực nghiệm

Trình bày các kỹ thuật thực nghiệm về phương pháp chế tạo mẫu, các phép đo đặc trưng về cấu trúc và tính chất từ của vật liệu.

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Trình bày các kết quả nghiên cứu đã thu được, bàn luận về ảnh hưởng của hợp phần và các yếu tố công nghệ lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu.

7. Kết quả chính của luận văn

Đã tiến hành khảo sát công nghệ chế tạo và chế tạo thành công vật liệu từ cứng Alnico bằng hai phương pháp là đúc và thiêu kết.

Đã khảo sát một cách hệ thống ảnh hưởng của thời gian ủ, nhiệt độ ủ lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu.

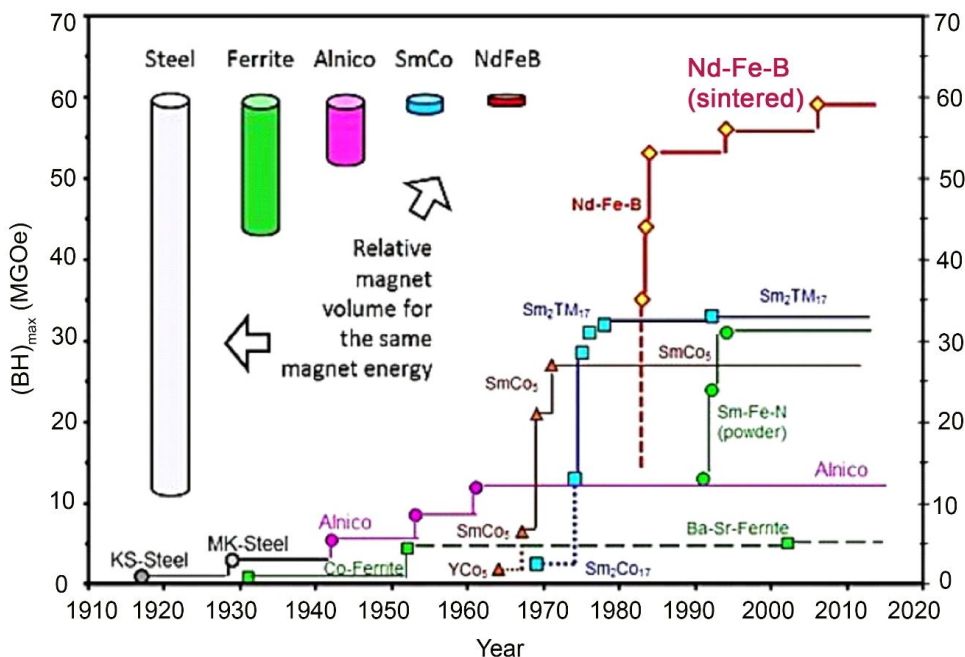
Bước đầu xây dựng được qui trình công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng Alnico.

Chế tạo được vật liệu từ cứng Alnico 5 và Alnico 8 có thông số từ tương đương với các nam châm thương mại tương ứng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO

1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu từ cứng Alnico

Thuật ngữ Alnico dùng để chỉ các loại nam châm vĩnh cửu dựa trên cơ sở hệ hợp kim Al-Ni-Fe. Hợp kim này xuất phát từ hợp kim Heusler Fe_2NiAl không chứa Co, có tính chất từ tốt hơn thép kỹ thuật, với lực kháng từ H_c và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ đạt tương ứng cỡ 0,63 kOe và 2 MGOe. Hợp kim Alnico dị hướng với các hạt dạng cột có tích năng lượng cực đại cao hơn từ 50% đến 200% so với Alnico đẳng hướng được phát hiện bởi G. B. Jonas người Hà Lan vào cuối những năm 1930 [2]. Kể từ đó, Alnico đã được phát triển thành một nam châm vĩnh cửu mạnh. Tuy nhiên, việc khai thác thương mại vật liệu này đã bị dừng lại do sự ra đời của thế chiến II. Mãi đến năm 1947, loa Alnico được sử dụng trong đàn ghita bởi phát minh của O. H. Gibson và C. L. Fender [2], điều này dẫn đến sự tăng mạnh các sản phẩm Alnico. Sau đó, các nhà nghiên cứu chỉ tập trung vào các biện pháp công nghệ để nâng cao lực kháng từ vì cảm ứng từ dư của Alnico không thể cải thiện hơn nữa. E. R. Cronk cùng các cộng sự đã tìm thấy ANC8 chứa Ti có lực kháng từ cao hơn.

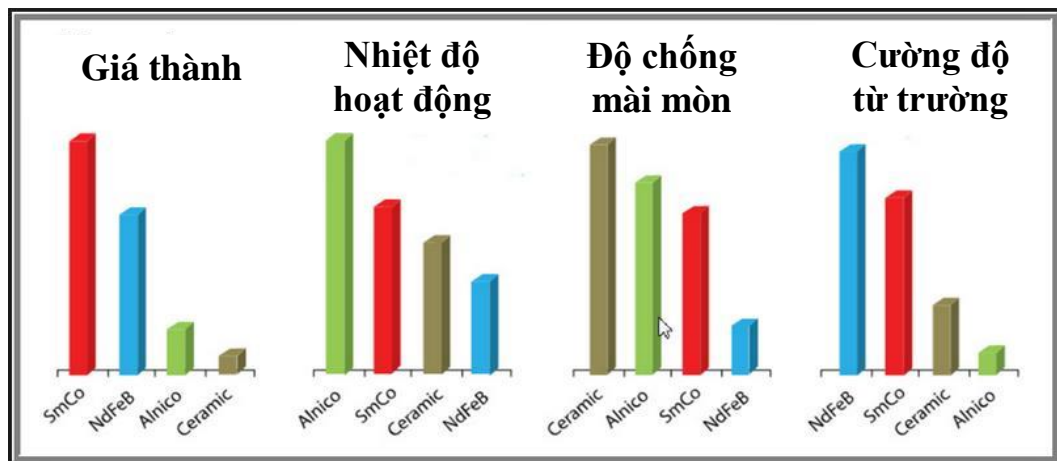


Hình 1.1. Sự phát triển của các nam châm vĩnh cửu theo $(BH)_{max}$ ở nhiệt độ phòng trong thế kỷ XX [13].

Vào đầu những năm 1960, J. E. Gould phát hiện ra rằng việc bổ sung một lượng thích hợp lưu huỳnh (S) vào ANC8 tạo ra các tinh thể dạng cột mà không làm ảnh hưởng nhiều đến tính chất từ [14]. Kể từ đó, các nghiên cứu thay đổi hợp phần

vẫn được tiếp tục thực hiện nhằm cải thiện lực kháng từ mà không làm giảm cảm ứng từ dư, dẫn đến sự ra đời của Alnico 9 tại thị trường Mỹ vào năm 1964 [3]. Nam châm loại này có $(BH)_{\max}$ đã đạt tới 10 MGOe được chế tạo với tính dị hướng lớn do vi cấu trúc dạng cột (dị hướng hình dạng). Nghiên cứu về Alnico đã dừng lại sau năm 1975, khi có sự xuất hiện của các nam châm chứa đất hiếm (Sm-Co). Không có tiến bộ đáng kể nào về tính chất từ của Alnico kể từ năm 1964 (hình 1.1).

So sánh một số tính chất của nam châm Alnico với các loại nam châm khác (hình 1.2), ta có thể nhận thấy rằng tuy tích năng lượng cực đại bé nhưng nhờ có nhiệt độ hoạt động lớn cùng sự ổn định vượt trội trên một phạm vi nhiệt độ rộng và khả năng chống ăn mòn tốt nên hiện nay nam châm Alnico vẫn được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực như khoa học, hàng không, quốc phòng... mà các loại nam châm khác không thể thay thế được.



Hình 1.2. So sánh một số tính chất của các loại nam châm [13].

1.2. Cấu trúc và tính chất của vật liệu từ cứng Alnico

Tính chất từ của nam châm Alnico là kết quả từ sự biến đổi pha (phân hủy spinodal) dẫn đến sự hình thành của pha sắt từ mạnh giàu Fe-Co (α_1) và pha phi từ giàu Ni-Co (α_2) đều có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối (bcc). Pha α_1 được sắp xếp dạng cột theo trục (100) trên nền pha α_2 [16]. Nam châm loại này có cảm ứng từ dư B_r lớn (1,2 ÷ 1,5 kG), nhiệt độ Curie cao (~850°C) nhưng lực kháng từ H_c thường nhỏ hơn 2 kOe, do vậy chúng dễ bị khử từ bởi các nguồn từ trường bên ngoài tác động vào. Để khắc phục điều này, các nam châm đều được nạp từ khi đã được lắp vào mạch từ của thiết bị. Các nghiên cứu chứng tỏ rằng để tạo được nam châm Alnico với tích năng lượng cực đại và nhiệt độ hoạt động cao, chúng phải có các hạt

thẳng hàng hoặc đơn hạt với trục (100) gần như song song với từ trường ngoài. Thời gian ở quá trình ủ nhiệt trong từ trường phải đủ dài để giúp sự phân hủy pha spinodal nhưng cũng đủ ngắn để giữ kích thước hạt của chúng dưới 20 nm. Theo lý thuyết, lực kháng từ và tích năng lượng cực đại của hợp kim Alnico tương ứng có thể đạt trên 3 kOe và 20 MGOe ở nhiệt độ phòng.

Bảng 1. Thành phần và các thông số từ của một số loại nam châm Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc và phương pháp thiêu kết (thành phần còn lại là Fe và các nguyên tố thêm vào khác < 2 wt.%) [13].

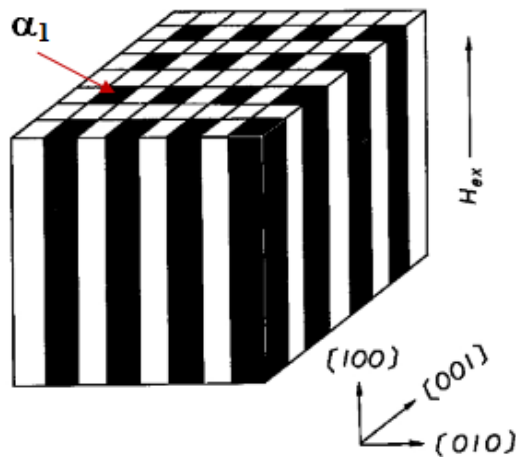
Loại	Co (at.%)	Al (at.%)	Ni (at.%)	Cu (at.%)	Ti (at.%)	(BH) _{max} (MGOe)	B _r (kG)	H _{ci} (Oe)
Đúc Alnico 1	5	12	21	3	0	1,4	7,2	480
Đúc Alnico 2	13	10	19	3	0	1,7	7,5	580
Đúc Alnico 3	0	22,3	21,4	2,4	0	1,35	7	500
Đúc Alnico 5 (ANC5)	21,4	15,6	12,5	2,5	0	5,5	12,8	640
Đúc Alnico 6	21,4	15,6	14,3	2,5	1,1	3,9	10,5	800
Đúc Alnico 8 (ANC8)	31,5	13,8	13,6	3,3	5,5	5,3	8,2	1860
Đúc Alnico 8H	33,7	15,5	12,5	2,5	8,7	5	7,2	2170
Đúc Alnico 9	31,5	13,8	13,6	3,3	5,5	10,5	11,2	1500
Thiêu kết Alnico 2	11,3	19	16,6	2,4	0	1,5	7,1	570
Thiêu kết Alnico 5	21,4	15,6	12,5	2,5	0	3,9	10,9	630
Thiêu kết Alnico 6	21,4	15,6	13,4	2,5	1,1	2,9	9,4	820
Thiêu kết Alnico 8	31,5	13,8	13,6	3,3	5,5	4	7,4	1690

Mặc dù nam châm Alnico được sử dụng rộng rãi trong thực tế nhưng cơ chế từ của chúng vẫn chưa được sáng tỏ, dẫn đến những cải tiến chậm cho nam châm

loại này. Tính chất từ của Alnico bắt nguồn từ sự phân hủy spinodal của hợp kim với pha sắt từ mạnh giàu Fe-Co (α_1) trong pha phi từ giàu Ni-Al (α_2). Lực kháng từ cao là do sự tách rời của các hạt sắt từ, dẫn đến sự cản trở dịch chuyển vách đômen từ hạt α_1 này sang hạt α_1 khác.

Bảng 1 là thành phần và các thông số từ của một số loại nam châm Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc và phương pháp thiêu kết. Alnico 1, 2, 3 và 6, 8, 8H là đẳng hướng. Loại 5 và 9 là dị hướng. Dạng bột thiêu kết của các loại 2, 5, 6, 8 và 8H cũng đã được sản xuất. Các nam châm thiêu kết có tính chất từ kém hơn so với nam châm cùng loại chế tạo bằng phương pháp đúc.

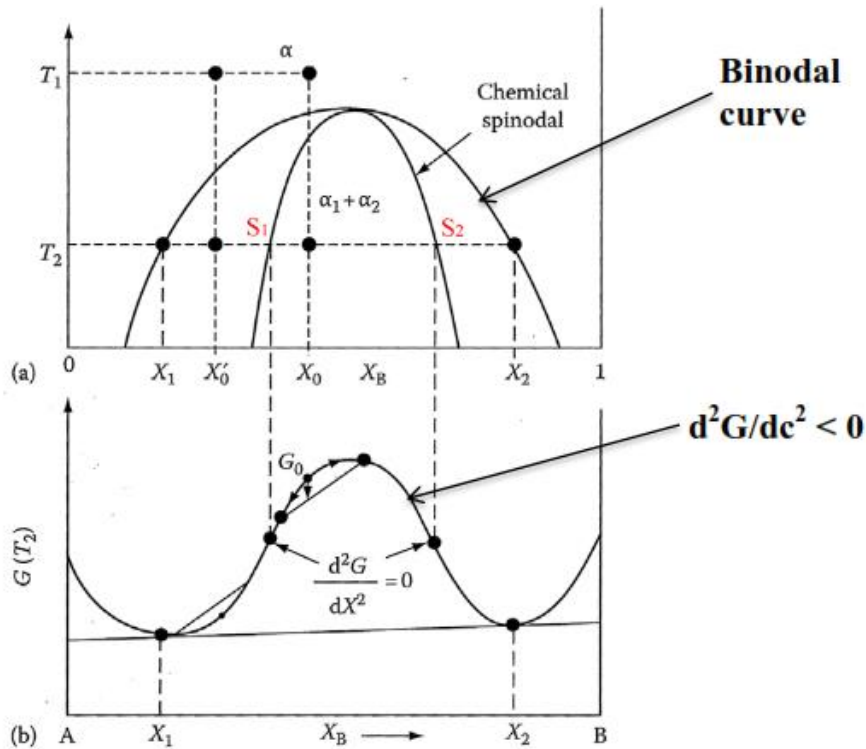
Hình 1.3 là sơ đồ vi cấu trúc của Alnico do sự phân hủy pha spinodal trong từ trường. Phân hủy spinodal là cơ chế mà dung dịch của nhiều chất phân tách thành các pha riêng biệt với thành phần hóa học và đặc tính vật lý khác nhau, quá trình này khác với sự tạo mầm cổ điển. Sự tách pha xảy ra đồng nhất trong suốt quá trình phân hủy spinodal, không chỉ ở các vị trí tạo mầm riêng biệt. Sự phân hủy chỉ được xác định bằng cơ chế khuếch tán, bởi vì không có rào cản nhiệt động nào cần vượt qua trong vùng spinodal. Do đó, phương trình khuếch tán chung có thể được sử dụng để phân tích các đặc trưng của quá trình phân hủy.



Hình 1.3. Sơ đồ vi cấu trúc của nam châm Alnico do sự phân hủy spinodal trong từ trường [15].

Một số thuật ngữ quan trọng liên quan đến quá trình phân hủy spinodal: Đường cong Binodal (đường cong đồng tồn tại) có dạng vòm xác định vùng trong một giản đồ pha cho hỗn hợp hai cấu tử, là quá trình biến đổi xảy ra từ các thành phần có thể trộn lẫn đến hỗn hợp đơn pha giả bền hoặc không bền. Các điểm của

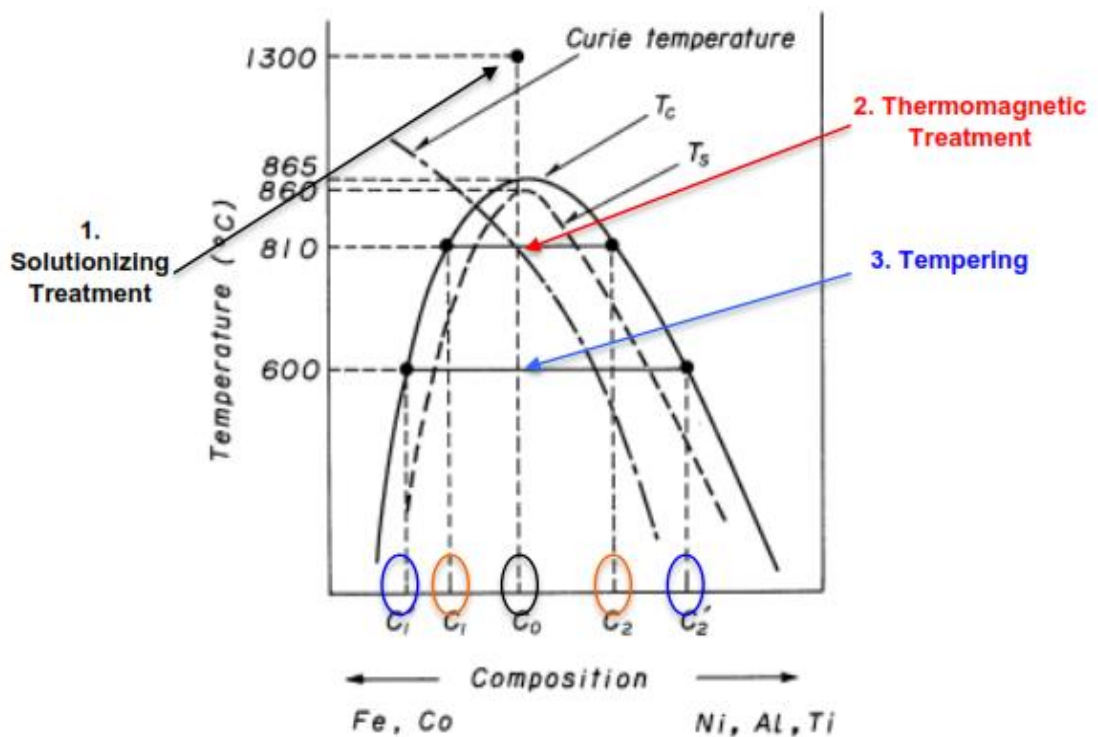
đường cong Binodal được tách từ các thành phần có đường tiếp tuyến chung trong năng lượng Gibbs, có thể hóa học bằng nhau của hai thành phần trong hai pha. *Khe hỗn hợp (Miscibility Gap)* là vùng bên trong đường cong đồng tồn tại của giản đồ pha. *Đường cong spinodal* biểu diễn sự biến đổi từ vùng giả bền hay không bền trong vùng đồng tồn tại của hỗn hợp hai cấu tử, được xác định bằng điểm mà độ cong của đường năng lượng tự do là âm. Quá trình tạo mầm xảy ra trên đường cong spinodal trong khi sự phân hủy spinodal xảy ra dưới đường cong này.



Hình 1.4. Giản đồ pha (a) và năng lượng tự do (b) của quá trình phân hủy spinodal [16].

Trong hình 1.4a, hợp kim với thành phần X_0 bên trong đường cong spinodal, được nung nóng ở nhiệt độ T_1 và sau đó làm nguội xuống nhiệt độ thấp T_2 . Thành phần của nó là đồng nhất và năng lượng tự do là G_0 . Hình 1.4b là đường cong năng lượng tự do như một hàm của thành phần ở nhiệt độ T_2 , trong đó các thành phần pha cân bằng là những điểm có cực tiểu năng lượng tự do. Các điểm spinodal S_1 và S_2 tương ứng với điểm uốn có $d^2G/d^2c = 0$. Vùng giữa hai điểm có $d^2G/d^2c < 0$. Trong trường hợp này, hợp kim sẽ ngay lập tức không bền bởi sự thay đổi nhỏ trong thành phần ($d^2G/d^2c < 0$), việc tạo ra pha giàu A và B sẽ làm giảm tổng năng lượng tự do. Do đó, sự khuếch tán “lên dốc” xảy ra cho đến khi thành phần cân bằng X_1 và X_2 đạt được. Với hợp kim có thành phần X_0' bên ngoài đường cong spinodal, nếu cũng

được nung nóng ở nhiệt độ T_1 và sau đó làm nguội xuống nhiệt độ T_2 , hợp kim ở trạng thái giả bền do những thay đổi nhỏ của thành phần ($d^2G/dc^2 > 0$), dẫn đến năng lượng tự do tăng. Khi đó, các mầm phải được hình thành để làm giảm năng lượng tự do của hệ. Vì vậy, sự biến đổi bên ngoài đường cong spinodal phải được thực hiện bằng quá trình hình thành và phát triển mầm. Điểm khác biệt chính giữa sự phân hủy spinodal, hình thành mầm và phát triển mầm đó là: thứ nhất, trong suốt quá trình phân hủy spinodal, dao động của thành phần hóa học thay đổi với biên độ nhỏ lúc ban đầu và phát triển theo thời gian cho đến khi chất kết tủa của thành phần cân bằng được hình thành; trong suốt quá trình tạo mầm và phát triển, chất kết tủa có thành phần cân bằng cần thiết ở tất cả các giai đoạn và mặt phân cách giữa chúng rõ nét; thứ hai là sự phân hủy spinodal liên quan đến khuếch tán lên dốc trong khi sự tạo mầm và phát triển mầm theo gradient nồng độ từ cao đến thấp.

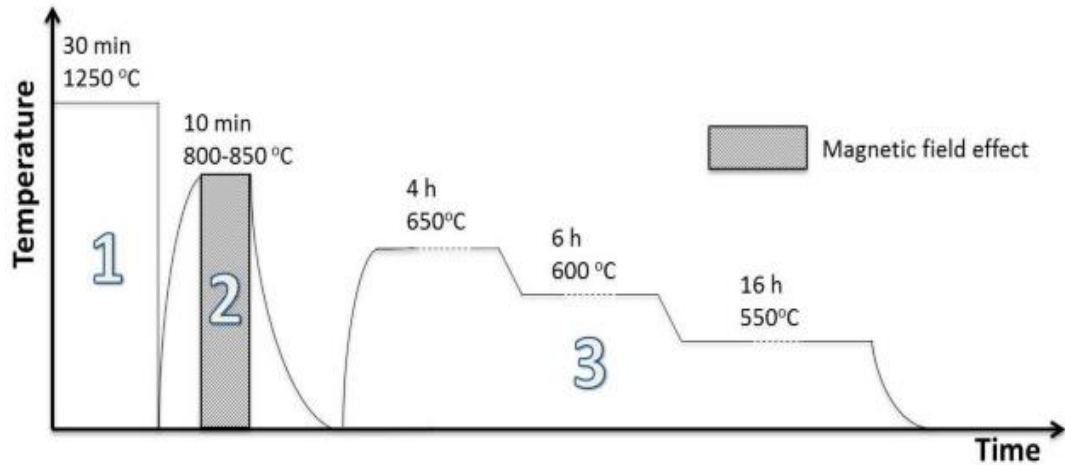


Hình 1.5. Biểu đồ pha của quá trình phân hủy spinodal [15].

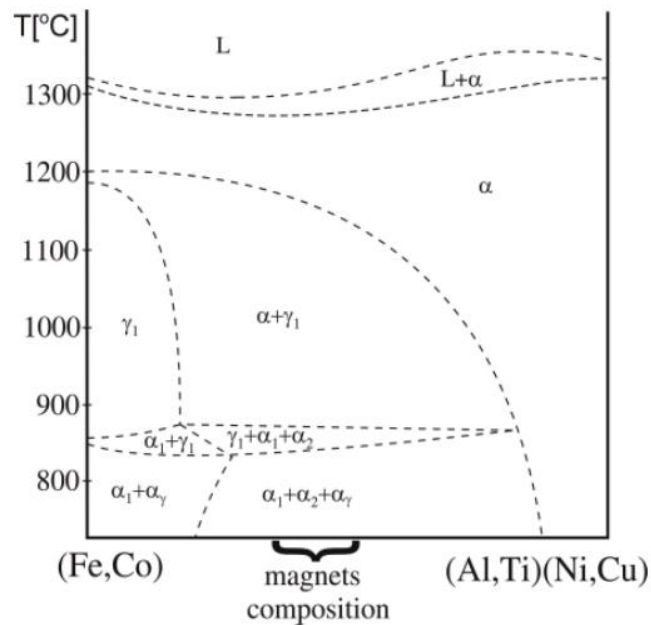
Đối với hợp kim Alnico, quá trình phân hủy spinodal được mô tả trên hình 1.5. Đầu tiên mẫu được nung nóng đến 1300°C (trạng thái hòa tan) để tạo các pha đồng nhất rồi làm nguội trong nước. Sau đó, các mẫu được đặt dọc theo hướng từ trường trong suốt quá trình XLN ở 800°C (nhiệt độ xảy ra sự phân hủy spinodal). Để tối ưu hóa tính chất từ, quá trình XLN được thực hiện với nhiều bước nhằm tăng hơn nữa sự khác biệt của hai pha. Quy trình XLN với nhiệt độ và thời gian ở mỗi bước

được chỉ ra trong hình 1.6. Có hai cách tạo trạng thái hòa tan cho hợp kim Alnico, một là xử lý ở nhiệt độ cao 1250°C và hai là xử lý ở nhiệt độ thấp 900°C. Thời gian cho bước này là 20 - 60 phút. Trong quá trình hòa tan, sự tồn tại của từ trường không quá quan trọng nếu mẫu được xử lý ở nhiệt độ tối ưu [17]. Các nhà nghiên cứu chủ yếu sử dụng phương pháp XLN ở nhiệt độ cao trong phòng thí nghiệm. Hợp kim sau khi nung nóng trong chân không hoặc Ar ở 1250°C trong 20 - 60 phút rồi làm nguội trong nước. Mục đích của bước làm nguội là giữ cho sự đồng nhất pha và tránh sự phân hủy spinodal mà không kiểm soát được hướng bằng từ trường. Đặc biệt là tránh sự hình thành pha không mong muốn γ .

Pha γ là dung dịch rắn dựa trên γ -Fe có cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) và biến đổi thành pha α_γ với cấu trúc lập phương tâm khối (bcc) ở nhiệt độ thấp hơn. Hai pha này không có lợi cho tính chất từ của nam châm Alnico. Chúng có xu hướng tạo mầm và phát triển trên biên hạt trong khoảng nhiệt độ 850 - 1100°C, làm giảm đáng kể lực kháng từ [18] (hình 1.7). Vùng ổn định của pha này phụ thuộc vào thành phần hợp kim. Nhiệt độ hòa tan thấp nhất mà ở đó pha γ vẫn có thể được phát hiện khi tăng nồng độ Co và giảm nồng độ Ti [19]. Để tránh pha γ , hợp kim Alnico có thể được nung nóng từ 1200°C - 1300°C, giữ trong 30 phút hoặc lâu hơn và sau đó làm nguội [20, 21]. Dưới 850°C, pha γ sẽ chuyển thành α_γ . Ảnh hưởng của pha α_γ lên tính chất từ của nam châm Alnico được chỉ ra trên hình 10. Các tỉ phần của pha này đều làm suy giảm thông số từ của nam châm. Như đã đề cập, cấu trúc với α_1 và α_2 được mong muốn cho tính chất từ tốt của nam châm Alnico. Do đó, trong hầu hết các trường hợp, nếu quá trình làm nguội được thực hiện từ nhiệt độ thấp, tức là vùng các pha $\alpha + \gamma_1$ thì cấu trúc không mong muốn của $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_\gamma$ sẽ được hình thành ở nhiệt độ phòng và tính chất từ bị suy giảm mạnh. Sự hòa tan chỉ được thực hiện ở 900°C nếu không có pha γ [18]. Tuy nhiên, bước hòa tan ở nhiệt độ này vẫn là một phương pháp XLN quan trọng cho ngành công nghiệp sản xuất Alnico, vì tránh được quá trình oxy hóa và hạn chế độ giòn của vật liệu.



Hình 1.6. Giản đồ XLN nam châm Alnico [2].



Hình 1.7. Giản đồ pha của nam châm Alnico [22].

Lý thuyết Neel-Zijlstra và Cahn là hai lý thuyết quan trọng nhất để giải thích cơ chế quá trình phân hủy spinodal của Alnico. Theo lý thuyết Neel-Zijlstra [23], các bước của quá trình phân hủy spinodal là ban đầu các hạt hình cầu rất nhỏ (α_1) được hình thành ở nhiệt độ cao, sau đó các hạt này được kéo dài ra. Nếu sự phân hủy xảy ra trong từ trường, các hạt hình cầu sẽ được kéo dài thành hạt có dạng elipsoid thon với trục dài song song với từ trường. Có hai năng lượng liên quan đến quá trình này: năng lượng mặt phân cách (F_s) và năng lượng từ trường (F_m), trong đó F_s được định nghĩa là kết quả của độ căng mặt phân cách và khối lượng mặt phân cách trên một đơn vị thể tích. Độ giãn dài có lợi về mặt nhiệt động lực học vì sự tăng F_s và giảm nhiều của F_m trong các hạt. Nói cách khác, độ giãn dài có lợi khi F_s/F_m là lớn.

Theo lý thuyết Neel-Zijlstra, trục của các hạt được kéo dài song song với từ trường, không kể các hướng tinh thể của hợp kim. Lý thuyết Cahn [24] đã chứng minh rằng năng lượng đàn hồi đóng vai trò quan trọng như năng lượng từ và năng lượng nào chi phối hướng của α_1 phụ thuộc vào cường độ của chúng. Từ trường triệt tiêu sóng phân hủy spinodal dọc theo hướng từ trường, điều này là do sự khác biệt của năng lượng từ trường F_m của sóng spinodal song song và vuông góc với trường. Năng lượng đàn hồi liên quan đến môđun đàn hồi, dị hướng trong hầu hết các trường hợp của vật liệu tinh thể. Năng lượng từ song song với hướng từ trường trong khi năng lượng đàn hồi song song với tinh thể. Bên cạnh đó, năng lượng từ lớn hơn năng lượng đàn hồi khi nhiệt độ gần với nhiệt độ Curie. Cả hai lý thuyết trên đều có những hạn chế riêng: sự quan sát các hạt hình cầu ở giai đoạn đầu quá trình phân hủy spinodal là dấu hiệu của lý thuyết Neel-Zijlstra; ảnh hiển vi điện tử cho thấy rằng sóng phân hủy spinodal cùng giống nhau theo ba hướng (100), điều này là khác với những mô tả từ lý thuyết Cahn về sự triệt tiêu từ quá trình phân hủy spinodal. Mặt khác, lý thuyết Neel-Zijlstra chỉ áp dụng cho bước XLN từ lâu hơn so với thực tế của hợp kim Alnico, trong khi lý thuyết Cahn được áp dụng bởi quá trình XLN từ ngắn hơn.

Sự phát triển những hiểu biết về lực kháng từ của nam châm Alnico trải qua ba giai đoạn chính. Đầu tiên, lý thuyết Stoner-Wohlfarth [25], được phát hiện vào năm 1948, cho thấy H_c của tập hợp các hạt đơn đômen đồng nhất không tương tác với dị hướng đơn trục là:

$$H_c = (N_c - N_a)M_s \quad (1)$$

trong đó $N_c - N_a = 0,5$ khi chiều dài/đường kính = 16

Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu thấy rằng H_c được tính từ lý thuyết này lớn hơn đáng kể so với giá trị thu được 60 kA/m, chứng tỏ rằng tương tác hạt không thể bỏ qua. Sau đó, phương trình trên được điều chỉnh bởi Neel năm 1947 và Zijlstra năm 1962. Ảnh hưởng của tương tác hạt lên lực kháng từ có thể được mô tả như sau:

$$H_c(p) = H_c(0)(1-p) \quad (2)$$

trong đó $H_c(p)$ là lực kháng từ của một hạt có tỉ phần xếp chặt p , $H_c(0)$ là lực kháng từ của một hạt có tỉ phần xếp chặt bằng 0. Nếu xét đến tương tác giữa các hạt, lực kháng từ của tập hợp các hạt đơn đômen được sắp xếp với dị hướng đơn trục là:

$$H_c = (1-p)(N_c - N_a)M_s \quad (3)$$

trong đó p thường có giá trị trong khoảng $0,6 \div 0,7$ và $N_c - N_a = 0,5$. Trong trường hợp này, giá trị lý thuyết của $H_c = 300 \text{ kA/m}$, vẫn có sự khác biệt đáng kể giữa tính toán lý thuyết và thực tế. Sau đó, yếu tố nền sắt từ đã được xem xét bởi Baran vào năm 1959. Lực kháng từ của các thanh sắt từ sắp thẳng hàng, có tính tương tác giữa các hạt:

$$H_c = p(1-p)(N_c - N_a)(M_1 - M_2)^2 / M_s' \quad (4)$$

trong đó p là tỉ phần thể tích của pha sắt từ α_1 ; M_1 , M_2 và M_s' là từ độ bão hòa của pha α_1 , α_2 và hợp kim; N_c , N_a tương ứng là hệ số khử từ theo trục dài và trục ngắn. Phương trình này cho thấy rằng có 3 yếu tố quan trọng để cải thiện lực kháng từ của hợp kim Alnico: sự khác biệt lớn giữa M_1 và M_2 , tỉ phần thể tích p càng gần một nửa càng tốt, pha α_1 được cô lập, càng dài và hẹp càng tốt khi đó sự khác biệt giữa hệ số khử từ N_c và N_a là lớn.

1.3. Công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng Alnico

Nam châm Alnico thường được chế tạo bằng 2 cách: nấu chảy hợp kim rồi đúc (phương pháp đúc) và nghiền các kim loại riêng biệt hoặc hợp kim thành bột, sau đó đem ép rồi thiêu kết (phương pháp thiêu kết). Phương pháp thiêu kết thường dùng để sản xuất nam châm có kích thước nhỏ, số lượng lớn nhưng phẩm chất từ kém hơn so với phương pháp đúc.

1.3.1. Phương pháp đúc

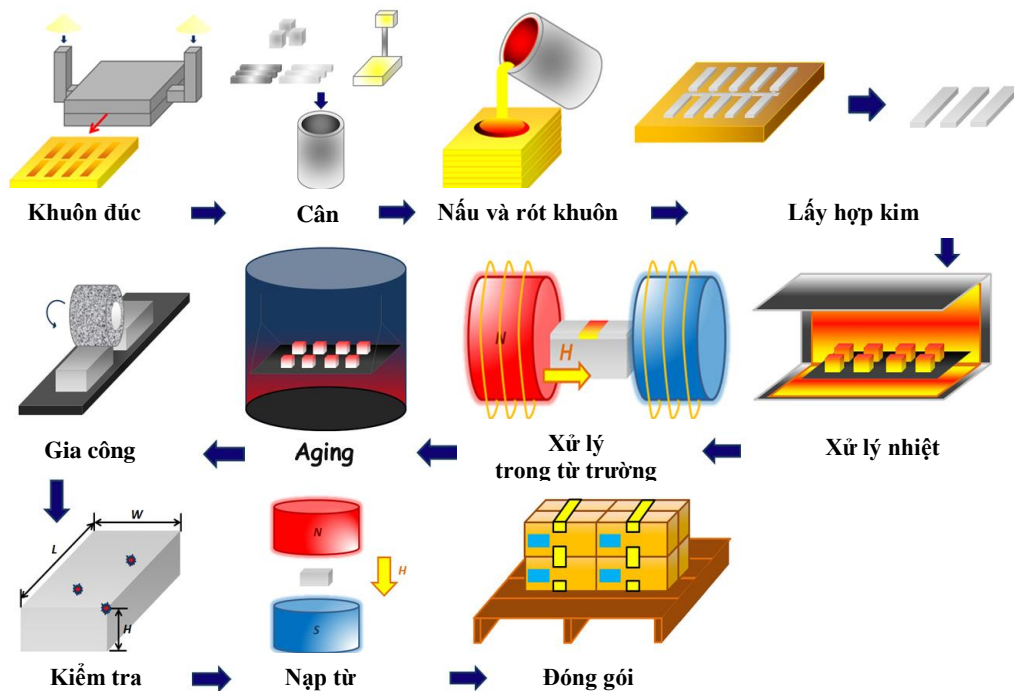
Hình 1.8 mô tả các công đoạn trong quy trình chế tạo các nam châm Alnico bằng phương pháp đúc với các bước chính như sau:

+ *Nấu hợp kim*

Nguyên liệu đầu vào là các kim loại Al, Fe, Ni, Co với độ sạch $\sim 99,9\%$. Lượng tạp chất cacbon phải ở mức thấp hơn $0,05\%$ (một vài loại hợp kim Alnico còn đòi hỏi phải ở mức dưới $0,02\%$). Một loại tạp chất khác hay gặp là lưu huỳnh và cũng đòi hỏi phải thấp hơn $0,25\%$. Ngược lại, đôi khi người ta chủ động đưa thêm một lượng nhỏ tạp chất sunfat vào với mục đích làm giảm độ giòn. Titan thêm vào làm hạt dài ra và giúp cho việc phát triển cấu trúc. Thành phần Al cũng có một giới hạn nhất định thường được chọn trước đối với mỗi loại hợp kim. Tuy nhiên, Al thường bị hao hụt trong quá trình nấu chảy, do vậy cần phải bù trừ lượng Al hao

phí. Tùy theo bề mặt tiếp xúc hợp kim, mặt thoáng của nồi nấu và phương pháp nấu, tùy theo thiết bị lò nung... mà ta quyết định lượng Al bù trừ là bao nhiêu.

Hỗn hợp các nguyên liệu trên sau khi được cân đúng hợp phần theo nồng độ phần trăm nguyên tử sẽ được tạo hợp kim trên lò trung tần. Khi dùng các lò nấu kiểu khác, người ta có thể dùng phương pháp trộn, khuấy cơ học. Ngoài ra, trong quá trình nấu hợp kim, người ta còn dùng phản ứng nhiệt nhôm để tiết kiệm năng lượng. Khi đó Al được giữ lại, sau khi các kim loại thành phần khác đã bị nấu chảy hoàn toàn thì lúc đó ta mới cho Al vào và hạ thấp công suất lò nấu, thậm chí tắt lò để tận dụng nhiệt lượng nhiệt lớn tỏa ra của phản ứng nhiệt nhôm đồng thời giữ cho nồi nấu khỏi bị nóng chảy nếu lượng nhiệt tỏa ra quá lớn không khống chế được. Công suất thông thường của lò nấu công nghiệp để sản xuất hợp kim Alnico trong khoảng 50 – 500 kg một mẻ. Việc nấu các hợp kim Alnico được thực hiện trong môi trường không khí. Khi cần phải nấu các hợp kim Alnico có độ sạch cao với thành phần xác định nhằm mục đích nghiên cứu người ta có thể nấu trong điều kiện hút chân không rồi xả khí Ar vào.



Hình 1.8. Các công đoạn trong quy trình chế tạo nam châm Alnico bằng phương pháp đúc.

+ Đúc nam châm Alnico

Dung dịch nóng chảy của hợp kim sau khi đã trộn cho đồng đều được đổ trực tiếp vào khuôn đúc với các hình dạng đã được xác định trước. Khuôn đúc nam châm

Alnico thường được chế tạo bằng cát trộn với một ít chất kết dính và nước. Loại khuôn này rẻ, dễ tạo hình và lấy sản phẩm ra, tuy nhiên chỉ dùng được một lần. Nếu bằng cách nào đó, trong quá trình đúc ta tạo được cấu trúc với các hạt pha α_1 (giàu Fe-Co) có xu thế kết tinh và phát triển thành các hạt dạng cột theo phương (100) song song hoặc gần song song với phương làm nguội sẽ làm tăng cảm ứng từ dư và lực kháng từ của vật liệu. Quá trình kết tinh định hướng được thực hiện bằng một loại khuôn đúc đặc biệt, thành khuôn làm bằng vật liệu khó nóng chảy và dẫn nhiệt kém. Đáy khuôn làm từ vật liệu khó nóng chảy và truyền nhiệt rất tốt, làm nguội bằng nước. Khi đúc, hợp kim nóng chảy được làm nguội theo hướng từ đáy lên trên. Các hạt α kết tinh ở đáy khuôn và mọc dài ra theo phương làm nguội. Kết quả là tạo được cấu trúc texture dạng cột theo phương (100). Trong phòng thí nghiệm, người ta thường sử dụng khuôn đúc bằng đồng được làm nguội bằng nước với kích thước sản phẩm nhỏ.

+ *XLN trong từ trường*

Khi hợp kim đa tinh thể Alnico với các hạt sắp xếp hỗn loạn được làm nguội nhanh từ 1250°C trong từ trường mạnh, các hạt α_1 dạng thanh có xu hướng định hướng theo trục tinh thể (100), dẫn đến các hạt khi hình thành sẽ định hướng theo hướng của từ trường để giảm năng lượng tĩnh từ. Việc áp dụng XLN trong từ trường đã tạo ra hợp kim Alnico dị hướng được thực hiện đầu tiên vào năm 1938. Tuy nhiên để quá trình này có hiệu quả, vật liệu cần phải có nhiệt độ Curie cao, càng gần nhiệt độ chuyển pha lỏng rắn càng tốt. Để đạt được điều này, nồng độ Co trong vật liệu cần tăng cao, nhưng Co lại có xu hướng làm ổn định pha γ có tác dụng làm chậm quá trình phân hủy spinodal. Để giải quyết vấn đề này, 3,5% Cu được đưa vào, giảm lượng Ni và Al. Mặt khác nếu pha tạp Ti trong khoảng 1 – 4% sẽ làm giảm hiệu ứng không mong muốn do Co gây ra, nhưng chúng có tác dụng kéo dài các hạt pha α_1 dẫn đến làm tăng dị hướng hình dạng, kết quả làm tăng tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$.

+ *Gia công mẫu*

Nam châm Alnico không thể khoan hoặc gia công thông thường do độ cứng và độ giòn cao của chúng. Vì vậy các bộ phận Alnico thường không được sử dụng làm thành cấu trúc dạng viên. Nguyên tắc của ứng dụng là chọn hình dạng đơn giản

nhất theo yêu cầu. Nếu cần thiết, bề mặt hoàn thiện có thể được tạo ra bằng cách mài, mặc dù nó sẽ làm tăng chi phí.

1.3.2. Phương pháp thiêu kết

Phương pháp thiêu kết để chế tạo các nam châm Alnico gồm các bước chính (hình 1.9) như sau:

+ Nghiền phun (Jet milling)

Các nguyên liệu ban đầu hoặc hợp kim được nghiền thành bột bằng phương pháp nghiền phun, lưu ý Al luôn được đưa vào ở dạng các hợp kim trung gian với các kim loại thành phần như Fe, Ni và Co do nhiệt độ nóng chảy của Al rất thấp. Nguyên lý của phương pháp nghiền này là khi các nguyên liệu hay hợp kim được cho vào một cái phễu, qua miệng phễu hợp kim rơi vào trong bình có dòng khí trợ vận tốc cao, dòng khí này làm cho các hạt bột va đập vào nhau làm chúng vỡ thành hạt có kích thước bé hơn.



Hình 1.9. Các công đoạn trong quy trình chế tạo nam châm Alnico bằng phương pháp bột thiêu kết.

+ Ép tạo viên nam châm

Mục đích của bước này là để tạo ra độ xốp ổn định, tạo độ bền cần thiết cho bước thiêu kết sau đó. Bột nguyên liệu được trộn đều sau đó ép bằng các khuôn ép

được thiết kế theo hình dạng, kích thước của nam châm yêu cầu có tính đến độ co ngót của sản phẩm trong suốt quá trình thiêu kết. Một lượng nhỏ chất kết dính có thể được thêm vào khi ép bột hợp kim (các chất kết dính này phải bay hơi hết và không để lại tạp chất trong thành phần) nhằm tăng độ bền của phôi hợp kim khi chưa thiêu kết. Áp suất ép thường vào khoảng 5 – 10 tấn.

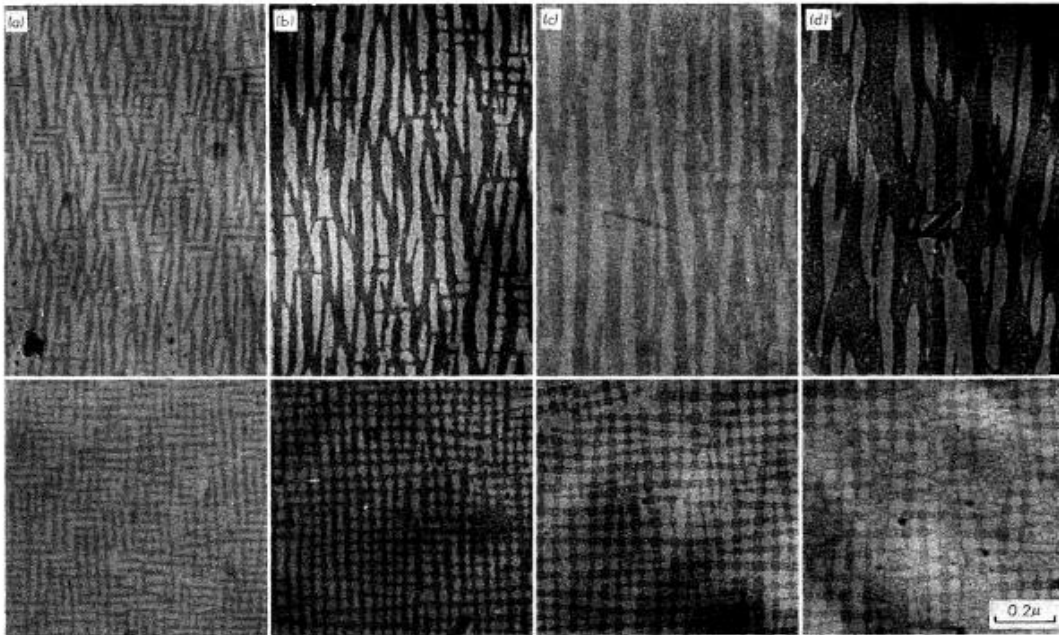
+ *Thiêu kết*

Phương pháp thiêu kết nam châm Alnico liên quan chủ yếu đến quá trình khuếch tán pha rắn. Thiêu kết trạng thái rắn xảy ra khi bột nén được kết khối hoàn toàn ở thể rắn với nhiệt độ thiêu kết nhất định, nhỏ hơn nhiệt độ nóng chảy của các cấu tử thành phần. Quá trình này có thể thực hiện trong chân không cao với thời gian khoảng 24 h. Để khắc phục nhược điểm này, khí hydro đã được sử dụng với áp suất đầu vào ống lớn hơn áp suất khí quyển một chút, phần cuối ống để mở do vậy vẫn tránh được ôxy và hơi nước tham gia vào quá trình thiêu kết, đồng thời có thể thực hiện quy trình thiêu kết liên tục. Nhằm đạt được phẩm chất từ cao, các nam châm thiêu kết phải có mật độ càng gần mật độ đúc càng tốt, do vậy nhiệt độ thiêu kết, thời gian thiêu kết, áp suất ép phải được lựa chọn một cách thích hợp. Tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ của các nam châm thiêu kết đẳng hướng Alnico kém hơn nam châm đúc nhưng chúng có độ bền cơ học cao hơn. Alnico thiêu kết ít phổ biến hơn nhưng có thể cho phép nhà sản xuất tích hợp nhiều tính năng phức tạp hơn vào nam châm mà không cần gia công thêm.

1.4. Các yếu tố ảnh hưởng lên cấu trúc và tính chất từ

1.4.1. Ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt

Tt, sau khi đúc hợp kim ta thu được nam châm đẳng hướng có lực kháng từ chỉ vài Oe. Để cải thiện tính từ cứng và khống chế quá trình phân hủy spinodal xảy ra trong lòng vật liệu theo mong muốn, hợp kim vừa đúc xong cần được tiến hành XLN. Nhìn chung đây là quá trình khá phức tạp vì có rất nhiều tham số ảnh hưởng đến tính chất từ của nam châm, chẳng hạn như số bước, nhiệt độ và thời gian từng bước, tốc độ làm nguội, thời gian giữ trong từ trường, cường độ từ trường... Đối với mỗi loại nam châm, XLN thường gồm 3 bước chính: quá trình hòa tan, XLN trong từ trường và XLN tại nhiệt độ thấp.



Hình 1.10. Ảnh hiển vi điện tử của ANC8 được XLN trong từ trường trong 10 phút ở a) 750°C, b) 780°C, c) 810°C và d) 830°C. Hàng trên các mẫu song song với hướng từ trường, hàng dưới vuông góc với từ trường [34].

Nhiệt độ cho quá trình hòa tan thay đổi tùy thuộc vào loại Alnico và thành phần của chúng. Alnico với nồng độ Co nhỏ, Fe lớn bao gồm Alnico 1, 2, 3, 5 và 6 có nhiệt độ hòa tan trong khoảng từ 950°C đến 1350°C. Những Alnico này được XLN khác với loại 8 và 9 [26-29]. Với ANC5, hợp kim được nung nóng từ nhiệt độ phòng lên tới khoảng 1350°C để tạo đơn pha, sau đó nguội nhanh xuống 900°C nhằm tạo sự đồng đều của pha α_1 và ngăn cản pha γ . Mẫu tiếp tục được làm nguội đến nhiệt độ 600°C trong từ trường để quá trình phân hủy spinodal diễn ra. Tiếp sau đó là bước ủ hai lần trong 6 h ở 650°C và 24 h ở 550°C. Nếu nam châm loại này được ủ đẳng nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn, nồng độ Fe cao có pha α_1 giàu Fe-Co liên tục và α_2 giàu Ni-Al không liên tục, điều này không có lợi cho lực kháng từ. Y. B. Kim cùng các cộng sự đã khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ hòa tan và tốc độ làm nguội lên tính chất từ của nam châm ANC5 [30]. Hợp kim được hòa tan ở nhiệt độ cao 1250°C và thấp 850°C – 900°C trong 1 h. Sau đó, mẫu tiếp tục được làm nguội từ 900°C đến 600°C dưới từ trường 1700 Oe với các tốc độ làm nguội khác nhau và cuối cùng là ủ ở 600°C. Kết quả cho thấy rằng, tính chất từ phụ thuộc mạnh vào tốc độ làm nguội từ 900°C đến 600°C sau khi mẫu được hòa tan ở 1250°C trong 1 h. Tốc độ nguội nhanh hơn, kích thước hạt nhỏ hơn và tỉ lệ hướng của pha α_1 lớn hơn

sẽ cho lực kháng từ cao hơn. Điều này được giải thích là do khi làm nguội liên tục từ nhiệt độ cao trong từ trường, các hạt α_1 giàu Fe-Co không liên tục phát triển thành dạng thanh, gây dị hướng hình dạng, dẫn đến làm tăng H_c [31-33]. Mặt khác, lực kháng từ của mẫu hòa tan ở nhiệt độ thấp cao hơn là do các chất kết tủa giàu Fe-Co được liên kết chặt chẽ song song với từ trường được áp dụng, tương tác giữa chúng giảm và tỷ lệ định hướng cao hơn. Các nghiên cứu cũng cho thấy rằng nam châm loại này nếu được nguội nhanh từ nhiệt độ hòa tan và sau đó ủ đẳng nhiệt trong từ trường sẽ cho tính chất từ tốt hơn so với làm nguội liên tục. Điều này được giải thích là do nồng độ Fe thấp và hình dạng không đối xứng của khe hỗn hợp. Y. Iwama cùng các cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đẳng nhiệt trong từ trường lên sự phát triển của các pha (hình 1.10). Các mẫu được làm nguội sau quá trình hòa tan, tiếp tục ủ nhiệt lần lượt ở 750, 780, 810 và 830°C, với từ trường dọc theo trục của mẫu có cấu trúc dạng cột. Ta nhận thấy pha α_1 được sắp xếp dọc theo hướng từ trường, nhiệt độ 810°C tạo ra hình thái tối ưu [34]. Cuối cùng, các mẫu được XLN tại nhiệt độ thấp trong khoảng 650-550°C trên cả hai loại nam châm ủ từ nhiệt và nguội nhanh liên tục. Tt, quá trình này bắt đầu ở 650°C, các bước sau ở nhiệt độ thấp hơn với thời gian dài hơn như được chỉ ra trên hình 1.10. Do hình dạng của khe hỗn hợp, nồng độ Fe-Co của pha α_2 giảm khi giảm nhiệt độ, trong khi nồng độ Fe-Co của pha α_1 tăng. Nói cách khác, biên độ của quá trình phân hủy spinodal tăng với nhiệt độ thấp hơn.

1.4.2. Ảnh hưởng của các nguyên tố pha thêm

Việc thêm các nguyên tố vào hợp kim là cách hiệu quả để cải thiện tính chất từ của nam châm Alnico bằng việc kiểm soát dị hướng hình dạng và vi cấu trúc. Các nguyên tố thêm vào được chia thành hai nhóm: nhóm nguyên tố được sử dụng để tăng cường lực kháng từ nội tại và nhóm nguyên tố giúp quá trình phát triển hạt dạng cột.

- *Ảnh hưởng của Co*

Các nam châm Alnico chứa trên 24% Co là nhóm Alnico duy nhất có thể được XLN trong từ trường ngoài. Co làm tăng nhiệt độ Curie lên ~ 850°C, khi quá trình phân hủy spinodal xảy ra ở nhiệt độ 700 – 850°C. Do đó, việc thêm Co sẽ làm tăng độ nhạy của Alnico với từ trường. Hơn một nửa nguyên tử Co nằm trong pha α_1 để tăng nhiệt độ Curie của pha này, điều khiển sự định hướng của các hạt α_1 bằng

cách áp từ trường trong suốt quá trình XLN, để tạo được các hạt dài và sắp xếp thẳng [35]. Nồng độ Co cao giúp cho sự kết tủa của pha không mong muốn γ . Do đó, điều chỉnh nồng độ Co thêm vào thích hợp để hạn chế pha không mong muốn nhằm nâng cao các thông số từ của nam châm là cần thiết. Trong một nghiên cứu khác, T. Liu cùng các cộng sự đã khảo sát hợp kim Alnico chứa 34, 36, 38 và 40% trọng lượng Co [35]. Ảnh TEM trường sáng của ANC8 với các nồng độ Co khác nhau cho thấy rằng pha α_1 (giàu Fe-Co) tạo thành các hạt tròn có kích thước 30-40 nm xuất hiện đồng đều trong pha α_2 (giàu Ni-Al). Khi tăng nồng độ Co và Ti, sự phân bố kích thước của pha α_1 bị suy giảm, có nhiều hạt α_1 với đường kính nhỏ hơn 10 nm xuất hiện. Điều này là do sự phát triển của tỉ số c/a khác nhau giữa pha α_1 và α_2 dẫn đến sự tăng của biến dạng mạng. Về tính chất từ ta nhận thấy, lực kháng từ tăng trong khi cảm ứng từ dư và độ vuông đường trễ lại giảm khi tăng nồng độ Co. Nguyên nhân là do sự giảm từ độ bão hòa bởi sự tăng nguyên tử phi từ Ti. Tuy nhiên, nghiên cứu này cũng cho thấy độ ổn định nhiệt của nam châm giảm khi nồng độ của Co và Ti tăng.

- *Ảnh hưởng của Ti*

Với nguyên tố Ti, 1 – 9% là khoảng nồng độ để tạo nam châm Alnico có lực kháng từ cao. Như đã biết, lực kháng từ $H_c \propto \Delta M(N_2 - N_1)$ với $\Delta M = M_{\alpha_1} - M_{\alpha_2}$ là hiệu từ độ bão hòa của pha α_1 và α_2 , N_1 và N_2 lần lượt là hệ số khử từ của pha α_1 và α_2 . Trong khi đó phần lớn Ti tập trung ở pha α_2 , làm tăng hiệu số giữa từ độ bão hòa của hai pha [36, 37], dẫn đến làm tăng lực kháng từ. Ion Ti^{2+} có bán kính lớn và tốc độ khuếch tán thấp nên cần thời gian dài hơn cho quá trình phân tách và kéo dài các hạt α_1 . Q. Xing và M. G. Hetherington cùng các cộng sự đã cho thấy rằng đối với Alnico chứa hơn 28% Co, không thể tránh được sự kết tủa pha γ trong quá trình XLN trong từ trường trừ khi có thêm một lượng hợp chất ổn định như silicon hoặc titan [38, 39]. Bên cạnh đó, Ti là nguyên tố kim loại hoạt động mạnh nhất trong các hợp kim và có xu hướng phản ứng với các nguyên tố tạp chất như N, S hoặc O trong quá trình cô đặc. Quá trình này sẽ làm sạch các pha chính và làm giảm ảnh hưởng bất lợi của các nguyên tố tạp chất lên tính chất từ. Ti có thể làm tăng thời gian cần thiết để tạo thành các pha không mong muốn γ . Cảm ứng từ dư thấp hơn bởi sự giảm kích thước hạt (hình 20). Y. Iwama cũng chỉ ra rằng T_C của pha giàu

Ni-Al giảm tuyến tính với nồng độ Ti tăng. Từ đó có thể thấy rằng nếu hợp kim ANC8 chứa trên 5% Ti được ủ ở 600°C, T_C giảm xuống dưới nhiệt độ phòng. Điều này làm tăng lực kháng từ do trong quá trình sử dụng bình thường (~ 20°C) các hạt giàu Fe-Co sẽ được bao quanh bởi chất phi sắt từ, sự khác biệt giữa phân cực từ bão hòa của pha giàu Fe-Co và pha giàu Ni-Al càng lớn càng tốt, dẫn đến làm tăng năng lượng dị hướng hình dạng của các hạt và tăng H_c . Về cấu trúc, ảnh hiển vi điện tử cho thấy các hạt kết tủa sau quá trình XLN tối ưu tăng cả kích thước và tỉ lệ hướng khi nồng độ của Ti tăng lên.

- *Ảnh hưởng của Al và Cu*

Cả nguyên tố Al và Cu đều có cấu trúc fcc là chất ổn định pha α và nhiệt độ hòa tan yêu cầu. Cu làm tăng sự đồng nhất nhiệt độ và làm giảm tốc độ nguội nhanh cần thiết để ngăn cản sự phát triển của pha γ sau quá trình hòa tan. Điều này trái ngược với ảnh hưởng của Cu trong thép và các hệ khác [39]. Cả Al và Cu đều có ảnh hưởng tích cực đến lực kháng từ, nhưng việc thêm một lượng nhỏ Cu cũng làm tăng nhẹ cảm ứng từ dư. Hetherington và Xing cho thấy rằng trong suốt quá trình tiết pha spinodal của ANC8 và 9, Cu kết tủa ra khỏi pha α_2 trong các hạt làm tăng sự phân tách từ giữa các pha α_1 và do đó làm tăng lực kháng từ [39]. Trong Alnico trước đó nó đã được quan sát thấy rằng Cu ở lại trong pha α_2 và làm thấp nhiệt độ Curie của nó, cũng làm tăng lực kháng từ [31].

- *Ảnh hưởng của Nb*

Nb là một nguyên tố khác có thể được sử dụng để tăng cường lực kháng từ. Nguyên nhân là do sự cải thiện dị hướng hình dạng [40, 41]. Mặc dù ảnh hưởng của Nb lên vi cấu trúc của hợp kim Alnico chưa được nghiên cứu, nhưng người ta cho rằng nó giống như việc thêm Ti [42]. Szymura cùng các cộng sự nghiên cứu ảnh hưởng của việc bổ sung Nb lên tính chất từ của hợp kim ANC5. Với 0,5 wt.% Nb đã làm giảm cảm ứng từ dư trong khi lực kháng từ tăng và độ vuông đường trễ được cải thiện. Trong một nghiên cứu khác [42] với nam châm Alnico chế tạo bằng phương pháp thiêu kết, lực kháng từ tăng khi nồng độ Nb tăng. Tuy nhiên, cảm ứng từ dư giảm dần khi nồng độ Nb trên 1%. Báo cáo cũng cho thấy rằng với một lượng lớn Nb thêm vào sẽ gây ra sự kết tụ lỗ rỗng, sự phát triển hạt nhanh và tác động tiêu cực đến cường độ đứt gãy. Lượng Nb thêm vào tối ưu trong khoảng 0,35 – 0,70% sẽ cải thiện tính chất từ của nam châm ANC5 thiêu kết. Ngoài các nguyên tố trên

việc thêm vào các nguyên tố như Si, Zr, V, Ta, Mn, Mo... giúp ổn định pha α , γ từ đó làm tăng cường tính chất từ của nam châm loại này [42-46].

- *Ảnh hưởng của nhóm nguyên tố giúp quá trình phát triển hạt dạng cột*

Các hạt với định hướng ưu tiên tạo ra kết cấu tinh thể. Kết cấu tinh thể ảnh hưởng mạnh đến hình dạng của đường từ trễ, làm cho đường trễ vuông hơn, dẫn đến cải thiện tính chất từ. Hợp kim Alnico chứa Ti đặc biệt được quan tâm nghiên cứu bởi chúng có lực kháng từ cao. Tuy nhiên, rất khó để đúc các nam châm có cấu trúc dạng cột với nồng độ Ti cao hơn 0,7 wt% [47, 48]. Có hai cách giải thích cho sự làm mịn hạt khi thêm Ti. Thomas và cộng sự kết luận rằng các hạt đẳng trục được hình thành với nồng độ Ti cao là do sự kết hợp của Al và Ti chứ không phải chỉ Ti. Việc thêm Al và Ti có thể mở rộng khe đường rắn – lỏng, tạo ra một gradient nồng độ lớn trong chất lỏng trong suốt quá trình cô đặc, sau đó là sự hình thành hạt đẳng trục. Ngược lại, Luteijin và cộng sự đã đề xuất rằng oxit titan, cacbua và nitrit sau việc thêm Ti hoạt động như các vị trí tạo mầm không đồng nhất, dẫn đến làm mịn các hạt [47]. Để tạo được hợp kim Alnico được kết cấu khi thêm Ti vào, các nhà nghiên cứu đã tìm kiếm các nguyên tố có lợi cho sự hình thành các hạt dạng cột. Một lượng thêm vào thích hợp của S, Si, Se, Te và C hoặc kết hợp giữa chúng [42] giúp phát triển hạt dạng cột mà không ảnh hưởng đến tính chất từ. Kết cấu của hợp kim ANC8 có thể được tạo bằng cách bổ sung thêm 0,15 đến 1 wt.% S. Các hạt dạng cột dễ dàng được ra với nồng độ S tăng, tuy nhiên S làm suy giảm tính chất từ. Nồng độ S tối ưu trong khoảng 0,15 – 0,3 wt.%. Hiệu ứng đồng thời của S và Te cũng được nghiên cứu. Các hạt dạng cột của hợp kim Alnico với nồng độ Ti 8,5 wt.% có thể thu được bằng cách thêm đồng thời S và Te. Si cũng là một nguyên tố giúp kết cấu được tăng cường hơn. Báo cáo cho rằng bằng việc thêm đến 1 wt.% Si, tính chất từ bằng hoặc tốt hơn ANC5 khi không thêm Si [39, 42]. Si làm giảm nhiệt độ đóng băng, tạo gradient nhiệt độ lớn hơn cho quá trình cô đặc. Điều này giúp cho sự phát triển các hạt dạng cột.

1.5. Tình hình nghiên cứu và chế tạo ở trong nước

Trong nước cũng có một số đơn vị, chủ yếu thuộc Bộ Quốc phòng, nghiên cứu và thử nghiệm chế tạo vật liệu từ cứng Alnico. Tuy nhiên, cho đến nay chúng ta vẫn chưa có qui trình công nghệ để chế tạo loại vật liệu này theo yêu cầu ứng dụng

thực tế. Các kết quả nghiên cứu thu được của các nhóm nghiên cứu cũng chưa được công bố.

Kết luận chương 1

Vật liệu từ cứng Alnico là hợp kim gồm bốn thành phần chính (Al, Ni, Co và Fe) và một số nguyên tố phụ gia khác (Cu, Ti, Nb...). Alnico có nhiệt độ Curie $T_C \sim 850^\circ\text{C}$, lực kháng từ H_c trong khoảng 0,5 – 2 kOe, cảm ứng từ dư B_r trong khoảng 7 – 14 kG và tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$ trong khoảng 1,5 – 11 MGOe.

Vật liệu Alnico có nhiệt độ Curie cao, cơ tính tốt và khả năng chống ăn mòn cao nên được ứng dụng nhiều trong các môi trường khắc nghiệt như nhiệt độ cao, va đập mạnh, không khí nóng ẩm... mặc dù chúng có tích năng lượng từ cực đại và lực kháng từ thấp hơn so với các vật liệu từ cứng chứa đất hiếm (Nd-Fe-B, Sm-Co...).

Tính từ cứng của vật liệu Alnico bắt nguồn từ sự phân hủy spinodal từ pha lỏng của hợp kim thành pha sắt từ mạnh giàu Fe-Co (α_1) và pha phi từ giàu Ni-Al (α_2).

Nam châm Alnico thường được chế tạo bằng 2 cách: nấu chảy hợp kim rồi đúc (phương pháp đúc) và nghiền các kim loại riêng biệt hoặc hợp kim thành bột, sau đó ép viên rồi thiêu kết (phương pháp thiêu kết). Phương pháp thiêu kết thường dùng để sản xuất nam châm có kích thước nhỏ, số lượng lớn nhưng phẩm chất từ kém hơn so với phương pháp đúc.

Để cải thiện tính từ cứng và khống chế quá trình phân hủy spinodal xảy ra trong lòng vật liệu theo mong muốn, hợp kim vừa đúc hay thiêu kết xong cần được tiến hành XLN. Nhìn chung đây là quá trình khá phức tạp vì có rất nhiều tham số ảnh hưởng đến tính chất từ của nam châm, chẳng hạn như số bước, nhiệt độ và thời gian từng bước, tốc độ làm nguội, thời gian giữ trong từ trường, cường độ từ trường...

Việc thêm các nguyên tố vào hợp kim là cách hiệu quả để cải thiện tính chất từ của nam châm Alnico bằng việc kiểm soát dị hướng hình dạng và vi cấu trúc. Các nguyên tố thêm vào được chia thành hai nhóm: nhóm nguyên tố được sử dụng để tăng cường lực kháng từ nội tại và nhóm nguyên tố giúp quá trình phát triển hạt dạng cột.

CHƯƠNG 2. KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

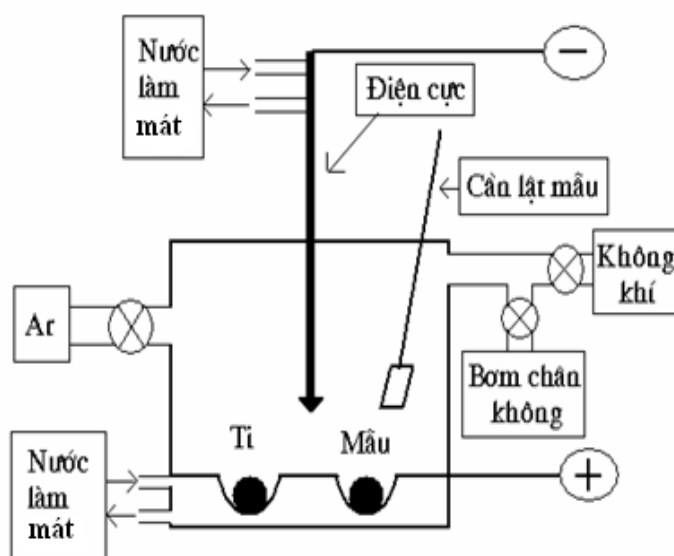
2.1. Chế tạo mẫu

2.1.1. Chế tạo mẫu bằng phương pháp đúc

Các mẫu hợp kim được phối liệu từ các kim loại tinh khiết Al, Ni, Co, Fe, Cu và Ti theo hợp phần của ANC5 và ANC8 thương mại [49, 50], tương ứng là $Al_{15,6}Ni_{12,5}Co_{21,4}Fe_{48}Cu_{2,5}$ và $Al_{13,8}Ni_{13,6}Co_{31,5}Fe_{32,3}Cu_{3,3}Ti_{5,5}$. Sau đó, các mẫu hợp kim được nấu luyện đẳng hướng trên lò hồ quang và đúc dị hướng trong lò trung tần.

b) Nấu luyện bằng lò hồ quang

Các mẫu sau khi cân đúng hợp phần theo đúng nồng độ phần trăm nguyên tử sẽ được nấu bằng lò hồ quang trong môi trường khí Ar. Mẫu sẽ được nấu 5 lần để đảm bảo các nguyên tố nóng chảy hoàn toàn và hòa trộn với nhau thành hợp kim đồng nhất. Sơ đồ khối của lò được minh họa trên hình 2.1. Khối lượng mỗi mẫu khoảng 15 – 20 g. Hình 2.2 là ảnh toàn bộ hệ nấu mẫu bằng lò hồ quang. Thiết bị được đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.1. Sơ đồ khối của hệ nấu mẫu hồ quang.

Các bước tiến hành khi nấu mẫu hồ quang:

+ Làm sạch lò: trước khi nấu, lò hồ quang cần được làm sạch bụi bẩn, muối hay mảnh vật liệu từ lần nấu trước, viên Titan trong lò và đầu điện cực cần được làm sạch.

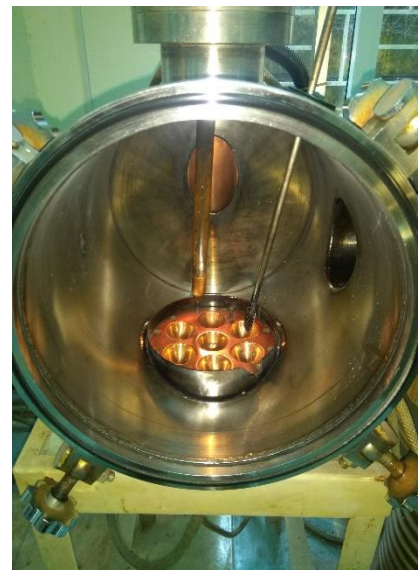
+ Tạo môi trường khí Ar trong lò: đóng kín các van của hệ thống, bật bơm hút chân không đến áp suất 10^{-2} Torr thì đóng van và xả khí Ar đến áp suất 0,7 – 0,8 atm thì đóng van xả và lại mở lại van hút chân không. Quá trình hút và xả khí cần thực hiện vài lần để đảm bảo không còn oxy trong lò, cuối cùng xả khí Ar tới áp suất lớn hơn 1 atm để tránh lọt khí từ môi trường bên ngoài vào lò nấu.

+ Nấu hợp kim: Bật hệ thống nước làm mát và nguồn nấu, nấu chảy viên Titan trước để kiểm tra môi trường trong lò, nếu viên Titan sáng màu thì môi trường đảm bảo và nếu xám màu thì phải lặp lại quá trình hút xả đến khi đạt yêu cầu. Khi môi trường nấu đã đảm bảo ta tiến hành nấu mẫu 5 lần, sau mỗi lần nấu cần lật mẫu để hợp kim được đồng đều và cần chú ý nhiệt độ của vỏ lò, nếu quá nóng cần có thời gian nghỉ.

+ Lấy hợp kim và bảo quản: hợp kim sau khi nấu 5 lần cần chờ lò nguội rồi mới lấy ra. Mẫu thu được một phần đem đi XLN, một phần đem đi đo tính chất từ.



a)



b)

Hình 2.2. Hệ nấu mẫu hồ quang (a) và bên trong buồng nấu mẫu (b).

b) Nấu luyện bằng lò trung tần

Nguyên liệu đầu vào được cân theo đúng hợp phần theo nồng độ phần trăm nguyên tử được tạo hợp kim trên lò trung tần ZG-0,01J (hình 2.3). Lò trung tần hoạt động với tần số 4 kHz, công suất điện 35 kW trong môi trường chân không. Nồi nấu bằng vật liệu chịu nhiệt cao cho phép nấu từ 5 – 10 kg/mẻ. Khuôn đúc hợp

kim được làm mát bằng nước, đặt sẵn trong lò. Quá trình xếp vật liệu vào nồi nấu được thực hiện sao cho cảm ứng tốt nhất.

Trước khi nấu ta tiến hành hút chân không và xả khí Ar vài lần để làm sạch môi trường nấu. Quá trình nấu mẫu được thực hiện trong môi trường khí Argon.

Bật công tắc điện cho lò, thời gian nấu cỡ 30 phút để đảm bảo cho các vật liệu nóng chảy hoàn toàn.

Hợp kim thể lỏng được rót vào khuôn, vỏ khuôn có nước chảy qua liên tục để tản nhiệt. Tắt công tắc điện. Sau 1 h, tháo khối hợp kim ra khỏi khuôn đúc và đem cân để xác định hao hụt vật liệu. Khối lượng mỗi mẻ nấu là 5 – 10 kg.



Hình 2.3. Lò trung tần ZG-0,01J.

2.1.2. Chế tạo mẫu bằng phương pháp thiêu kết

Để nghiên cứu chế tạo vật liệu bằng phương pháp thiêu kết mẫu ANC5 sau khi đúc bằng lò trung tần được đập thành các mảnh với kích thước nhỏ hơn 3 cm và đem nghiền thô (hình 2.4) trước khi nghiền tinh (Jet-milling) (hình 2.5).

Các quá trình nghiền được tiến hành trong môi trường khí N_2 để tránh sự oxy hóa của các hạt có kích thước nhỏ. Bột thu được sau khi nghiền tinh được ép thành viên bằng máy ép thủy lực (hình 2.6) với lực ép 15 tấn/cm².



a)



b)

Hình 2.4. Máy đập hàm Pex-100×125 (a) và máy nghiền thô DSB ϕ 500×650 (b).



Hình 2.5. Máy nghiền tinh Jet Milling LHL – 01.



Hình 2.6. Máy ép thủy lực.

Một lượng nhỏ dung môi polyethylene glycol ($< 5\%$) và cồn được sử dụng trong quá trình ép nhằm tăng cường độ bền vững của viên khi chưa thiêu kết. Mẫu sau khi ép được thiêu kết trên thiết bị chuyên dụng RVS-15G (hình 2.7) có nhiệt độ tối đa là 1200°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$), công suất 30 kW/h, độ chân không có thể đạt 2.10^{-3} Pa ($\sim 10^{-5}$ Torr). Thiết bị này hoạt động trong môi trường chân không cao hoặc khí trơ. Để tránh nứt vỡ sản phẩm, quá trình nâng nhiệt được thực hiện theo nhiều bước. Thiết bị cho phép cài đặt các thông số công nghệ của toàn bộ quá trình thiêu kết, vận hành tự động. Buồng đốt có chân không cao và có thể được làm nguội nhanh bằng luồng khí Ar. Tránh nung hay thiêu kết trong môi trường chân không thấp, hay

dùng khí trơ không sạch có tạp oxy hoặc những mẫu nung giải phóng oxy hay vật chất khác gây hỏng thanh đốt nhiệt, buồng đốt.



Hình 2.7. Lò thiêu kết chân không nguội nhanh RVS-15G.

2.1.3. Xử lý nhiệt mẫu hợp kim

Quá trình ủ nhiệt nhằm mục đích làm tăng tính chất từ của vật liệu. Quá trình này được thực hiện trên lò ủ nhiệt dạng ống GSL1600X (hình 2.8) có khả năng tự động gia nhiệt và điều chỉnh nhiệt độ ủ với tốc độ gia nhiệt tối đa là 10°C/phút.



Hình 2.8. Thiết bị ủ nhiệt GSL1600X.

Các mẫu ủ có cùng kích thước với mẫu đo từ là hình trụ tròn có kích thước $\Phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$. Như đã trình bày ở chương 1, hai thông số quan trọng trong quá trình ủ nhiệt là nhiệt độ và thời gian ủ nhiệt. Việc khảo sát để tìm ra những giá trị tối ưu của các thông số này là cần thiết.

Khi ủ ở lò GSL1600X, mẫu được đặt trên thuyền ủ bằng gốm chịu nhiệt và đưa vào ống ủ. Ống ủ được xả khí Ar mạnh lúc đầu để đảm bảo môi trường ủ không còn oxy sau đó khí Ar được xả nhỏ và liên tục trong quá trình ủ để đảm bảo mẫu không bị oxy hóa. Sau khi XLN xong, khí Ar được xả mạnh để làm nguội nhanh.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc

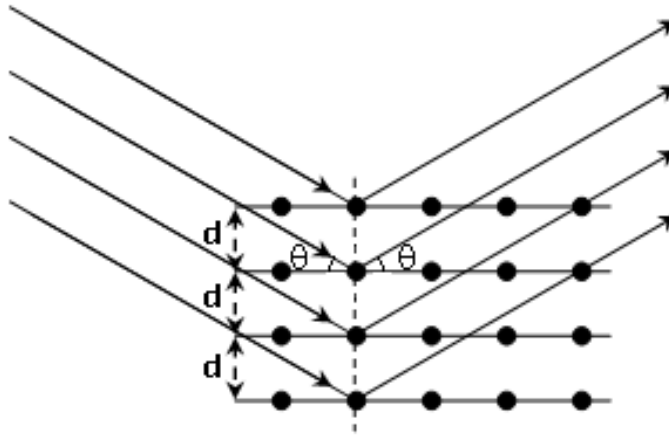
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Cấu trúc của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ bột tia X (XRD). Những đặc trưng quan trọng nhất của giản đồ nhiễu xạ tia X là vị trí của các vạch nhiễu xạ, cường độ và đường cong phân bố các vạch nhiễu xạ đó. Bằng việc phân tích số liệu từ giản đồ nhiễu xạ ta có thể thu được các thông tin định tính, định lượng pha tinh thể, độ kết tinh của mẫu nghiên cứu, xác định được hệ cấu trúc và các hằng số mạng tinh thể... Các mẫu sau khi chế tạo được ghi giản đồ nhiễu xạ tia X mẫu bột tại nhiệt độ phòng trên hệ nhiễu xạ tia X Equinox 5000 (hình 2.9) đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.9. Thiết bị nhiễu xạ tia X Equinox 5000.

Nguyên lý của hiện tượng nhiễu xạ được trình bày trong hình 2.10. Xét hai tia tới song song trong chùm tia X, có bước sóng λ đi vào bề mặt tinh thể với góc tới θ . Chùm tia X sẽ xuyên vào trong tinh thể. Các lớp mặt phẳng mạng tinh thể là tuần hoàn, được phân cách nhau một khoảng d_{hkl} .



Hình 2.10. Nguyên lý hiện tượng nhiễu xạ.

Khi hiệu quang trình giữa hai tia bằng một số nguyên lần bước sóng thì xảy ra hiện tượng giao thoa:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (5)$$

Phương trình là phương trình Bragg, trong đó λ là bước sóng tia X, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng, n : bậc nhiễu xạ $n = 1, 2, 3\dots$

Từ các giá trị đo được từ thực nghiệm d_{hkl} , đối chiếu với các trị số khoảng cách mặt phẳng mạng có trong bảng tra cứu, có thể xác định được pha cấu trúc, hằng số mạng của pha đó, thành phần chất có mặt trong hợp chất.

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là thiết bị dùng để chụp ảnh vi cấu trúc bề mặt với độ phóng đại gấp nhiều lần so với kính hiển vi quang học, vì bước sóng của chùm tia điện tử rất nhỏ so với bước sóng ánh sáng của vùng khả kiến. Kính hiển vi điện tử có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.

Kỹ thuật phân tích xác định thành phần của mẫu chất rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ mẫu vật rắn do tương tác với các bức xạ được gọi là kỹ thuật

phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Kỹ thuật EDX chủ yếu được thực hiện trong các kính hiển vi điện tử. Khi chùm điện tử có năng lượng lớn được chiếu vào vật rắn, nó sẽ đâm xuyên sâu vào nguyên tử vật rắn và tương tác với các lớp điện tử bên trong của nguyên tử. Tương tác này dẫn đến việc tạo ra các tia X có bước sóng đặc trưng tỉ lệ với nguyên tử số của nguyên tử theo định luật Mosley. Có nghĩa là, tần số tia X phát ra là đặc trưng với nguyên tử của mỗi chất có mặt trong chất rắn. Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sẽ cho thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu đồng thời cho các thông tin về tỉ phần các nguyên tố này.

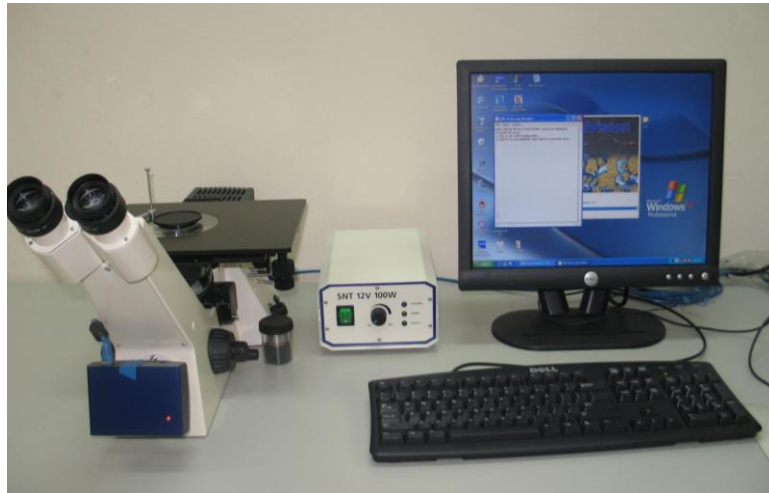


Hình 2.11. Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800.

Các phép đo và phân tích SEM và phân tích phổ tán sắc năng lượng EDX trong luận văn được thực hiện trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800 thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Độ phóng đại cao nhất có thể đạt đến 800.000 lần, độ phân giải có thể đạt đến 2 nm ở hiệu điện thế 1 kV (hình 2.11).

2.2.3. Phương pháp hiển vi quang học

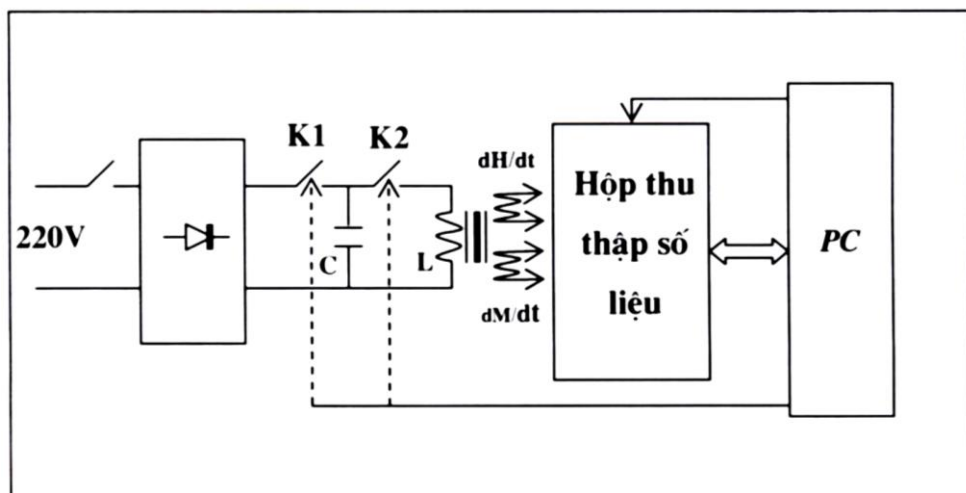
Kính hiển vi quang học là thiết bị sử dụng ánh sáng khả kiến để quan sát hình ảnh các vật thể nhỏ được phóng đại nhờ một hệ thống các thấu kính thủy tinh. Trong luận án này, các mẫu sau khi chế tạo sẽ được tẩm thực và chụp ảnh trên kính hiển vi quang học Axiovert 40 MAT của Đức đặt tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.12). Độ phân giải tốt nhất của hệ có thể đạt được khoảng dưới 200 nm.



Hình 2.12. Kính hiển vi quang học Axiovert 40 MAT.

2.3. Phép đo tính chất từ trên hệ đo từ trường xung

Phép đo từ trễ của tất cả các mẫu trong luận văn đều được đo trên hệ từ trường xung. Từ các đường từ trễ này có thể xác định được các đại lượng đặc trưng quan trọng như: H_c , M_s , B_r và $(BH)_{max}$. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ đo này được thể hiện trên hình 2.13. Hệ được thiết kế theo nguyên tắc nạp - phóng điện qua bộ tụ điện và cuộn dây. Dòng một chiều qua K_1 , nạp điện cho tụ làm cho tụ tích năng lượng cỡ vài chục kJ. Khi khoá K_2 đóng thì dòng điện tồn tại trong thời gian ngắn đã phóng điện qua cuộn dây nam châm L và tạo trong lòng ống dây một từ trường xung cao.

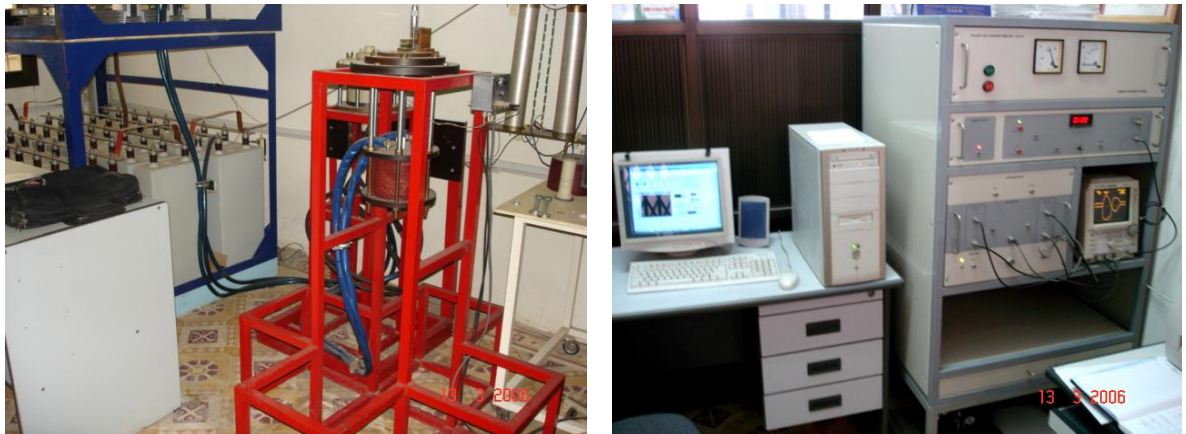


Hình 2.13. Sơ đồ nguyên lý hệ đo từ trường xung.

Mẫu đo được đặt tại tâm của cuộn nam châm cùng với hệ cuộn dây cảm biến pick-up. Tín hiệu ở lối ra tỷ lệ với vi phân từ độ và vi phân từ trường sẽ được thu thập, xử lý hoặc lưu trữ cho các mục đích cụ thể. Từ trường trong lòng ống dây có

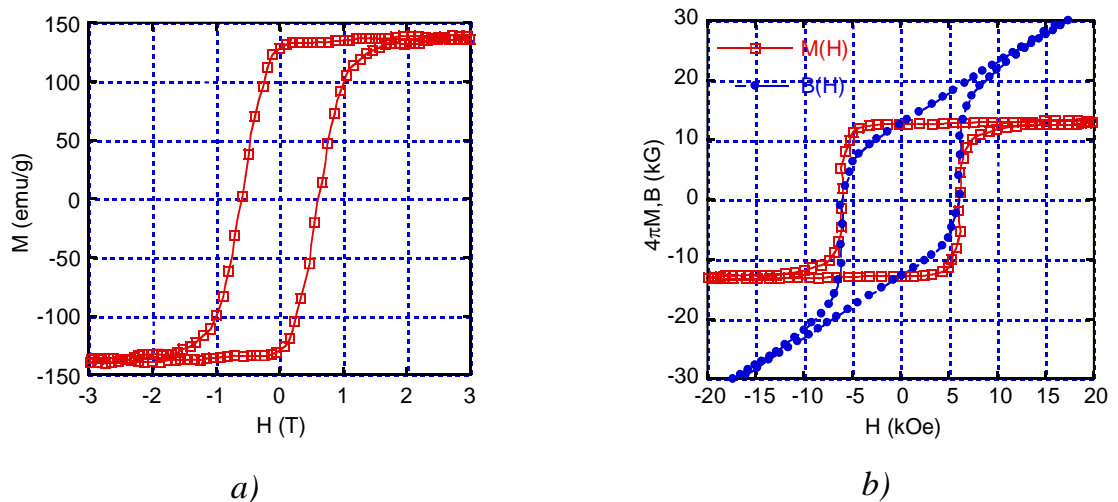
thể được sử dụng để nạp từ cho các mẫu vật liệu khi chỉ dùng một nửa chu kì hình sin của dòng điện phóng. Để tránh được hiệu ứng trường khử từ, các mẫu khối đều được cắt theo dạng hình trụ và gắn chặt vào bình để tránh sự dao động của mẫu trong quá trình đo.

Trong quá trình làm thực nghiệm nghiên cứu đã sử dụng hệ đo từ trường xung đặt tại Viện khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (hình 2.14). Từ trường cực đại mà hệ đo này đạt được cỡ 90 kOe.



Hình 2.14. Hệ đo từ trường xung.

Các giá trị H_c và M_s có thể được xác định trực tiếp từ đường từ trễ trong phép đo trên hệ từ trường xung, riêng giá trị tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$ phải được chuyển đổi đơn vị và tính toán như sẽ trình bày dưới đây. Kết quả của phép đo từ trễ là các đường $M_m(H)$ với H là từ trường ngoài có đơn vị là Tesla (T) và M_m là từ độ khối lượng có đơn vị là emu/g (hình 2.15a).



Hình 2.15. Đường $M(H)$ thu được từ hệ đo (a) và đường $M(H)$ và $B(H)$ đã được xử lý và chuyển đổi đơn vị (b) [8].

Các số liệu này được xử lý để đưa về dạng $4\pi M(H)$ và $B(H)$ (hình 2.15b) bằng cách sử dụng các công thức chuyển đổi đơn vị như sau:

- Chuyển từ độ theo khối lượng M_m (emu/g) sang từ độ theo thể tích M_v (emu/cm³):

$$M_v = \rho M_m \quad (6)$$

ρ là khối lượng riêng, được xác định từ việc đo thể tích và khối lượng của nam châm. Giá trị thực nghiệm thu được với các mẫu chế tạo cỡ 7,3 g/cm³.

- Chuyển từ trường ngoài sang trường hiệu dụng H_{eff} đơn vị là Oe có tính đến hiệu ứng trường khử từ (phụ thuộc vào hình dạng và kích thước mẫu đo):

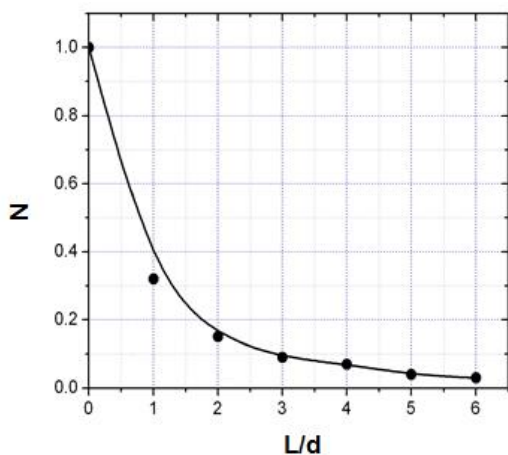
$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ext}} - 4\pi M_v \cdot N \quad (7)$$

H_{ext} là từ trường ngoài có đơn vị Oe.

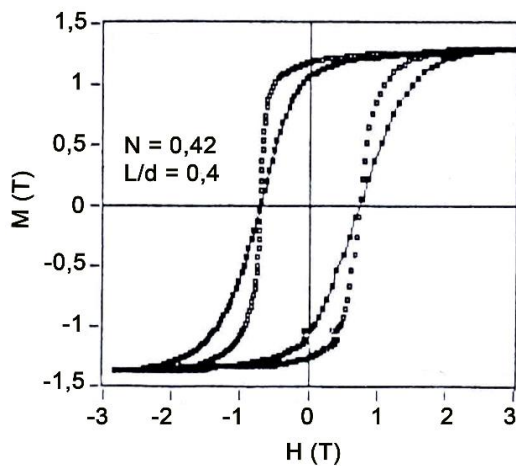
N là hệ số khử từ, phụ thuộc vào hình dạng mẫu. Ví dụ, mẫu hình cầu $N = 1/3$; màng mỏng $N = 1/2$. Trong luận văn này, mẫu đo ở dạng hình trụ và N được xác định thông qua đường biểu diễn sự phụ thuộc của chúng vào tỷ số L/d với L là chiều dài mẫu, d là đường kính mẫu (hình 2.16). Hình 2.17 là một ví dụ về đường cong từ trễ đã bỏ chính ứng với mẫu hình trụ có tỷ số L/d bằng 0,4.

- Cảm ứng từ B có đơn vị là Gauss: $B = 4\pi M_v + H_{\text{eff}}$ (8)

- Tích năng lượng: $(BH) = H_{\text{eff}} \cdot B$ (đơn vị: GOe) (9)



Hình 2.16. Sự phụ thuộc của hệ số khử từ N vào tỷ số L/d của mẫu hình trụ [8].



Hình 2.17. Đường cong từ trễ của nam châm chưa bỏ chính (đường liền nét) và đã bỏ chính (đường đứt nét) ứng với mẫu hình trụ [8].

Kết luận chương 2

Các mẫu hợp kim được phối liệu từ các kim loại tinh khiết Al, Ni, Co, Fe, Cu và Ti theo hợp phần của ANC5 và ANC8 thương mại, tương ứng là $Al_{15,6}Ni_{12,5}Co_{21,4}Fe_{48}Cu_{2,5}$ và $Al_{13,8}Ni_{13,6}Co_{31,5}Fe_{32,3}Cu_{3,3}Ti_{5,5}$. Sau đó, các mẫu hợp kim được nấu luyện đẳng hướng trên lò hồ quang và đúc dị hướng trong lò trung tần. Với phương pháp thiêu kết mẫu ANC5 sau khi đúc bằng lò trung tần được nghiền thành bột có kích thước nhỏ, ép thành viên với một lượng nhỏ dung môi polyethylene glycol (<5%) và cùn sau đó được thiêu kết trong chân không cao.

Phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử và hiển vi quang học rất tiện ích trong việc nghiên cứu vi cấu trúc của vật liệu, nó trở thành công cụ rất hữu hiệu cho phép đi sâu tìm hiểu bản chất vật liệu trong các giai đoạn của công nghệ chế tạo, làm cơ sở để định hướng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Phương pháp đo từ trễ cho phép xác định các thông số từ của vật liệu như lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r , tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp đúc

Trong các loại nam châm Alnico thương mại hiện nay, Alnico 5 và Alnico 8 là hai loại được quan tâm và sản xuất nhiều vì chúng có giá thành rẻ và các thông số từ đáp ứng được nhiều ứng dụng thực tế. Alnico 5 thường được ứng dụng ở dạng dị hướng trong khi Alnico 8 lại ở dạng đẳng hướng. Hiện nay tại Việt Nam, chúng ta vẫn chưa chế tạo được vật liệu này dưới quy mô công nghiệp do chưa làm chủ được công nghệ chế tạo. Do vậy trong luận văn này, công nghệ chế tạo, cấu trúc và tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico theo hợp phần thương mại của Alnico 5 (ANC5) và Alnico 8 (ANC8) sử dụng kỹ thuật luyện kim đẳng hướng trong lò hồ quang và đúc dị hướng trong lò trung tần được nghiên cứu.

3.1.1. Đúc đẳng hướng trong lò hồ quang

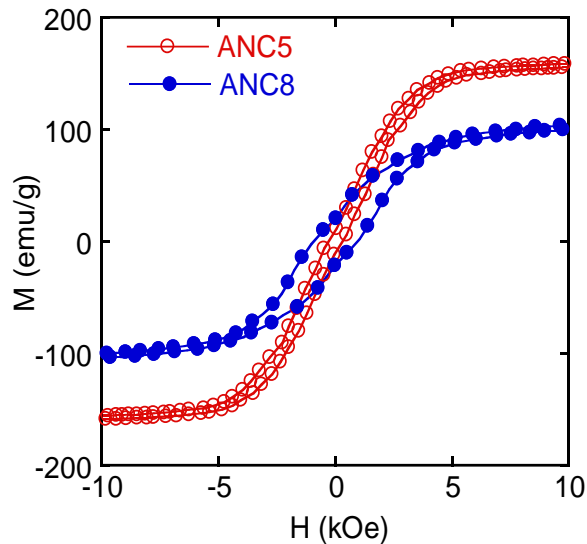
Các kim loại chính Al, Ni, Co, Fe và một lượng nhỏ các nguyên tố pha thêm Cu, Ti có độ sạch cao (99,9%) sau khi cân theo hợp phần danh định được nấu chảy bằng lò hồ quang để tạo hợp kim. Hợp kim sau khi nóng chảy được làm nguội theo lò nên quá trình kết tinh là đẳng hướng. Điều này được thể hiện rõ khi quan sát ảnh chụp bên trong của khối hợp kim ANC5 sau khi đúc (hình 3.1).



Hình 3.1. Ảnh chụp mẫu hợp kim ANC5 đúc đẳng hướng trong lò hồ quang.

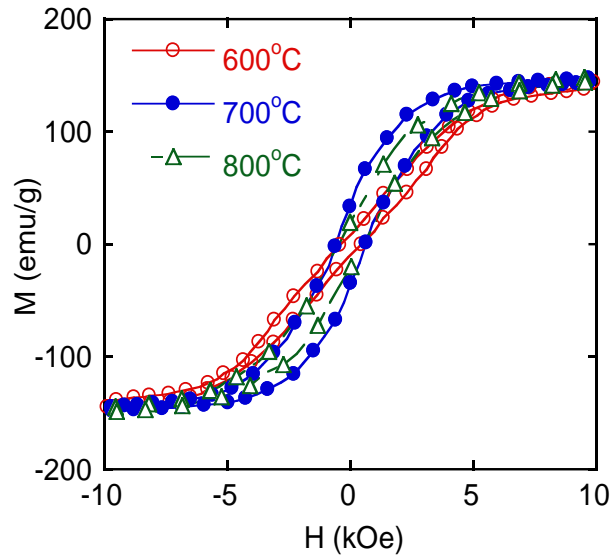
Đường từ trễ của các mẫu ANC5 và ANC8 trước khi XLN được thể hiện trên hình 3.2. Ta thấy mẫu ANC5 có từ độ bão hòa ($M_s \sim 150$ emu/g) cao hơn mẫu ANC8 ($M_s \sim 100$ emu/g) nhưng lực kháng từ của nó ($H_c \sim 0,3$ kOe) lại thấp

hơn mẫu ANC5 ($H_c \sim 1$ kOe). Sự khác nhau này là do mẫu ANC5 có nồng độ Fe cao hơn và nồng độ Co thấp hơn so với mẫu ANC8. Mặt khác, mẫu ANC8 còn có thêm thành phần Ti và nồng độ Cu cao hơn để tăng cường cho tính từ cứng của hợp kim.

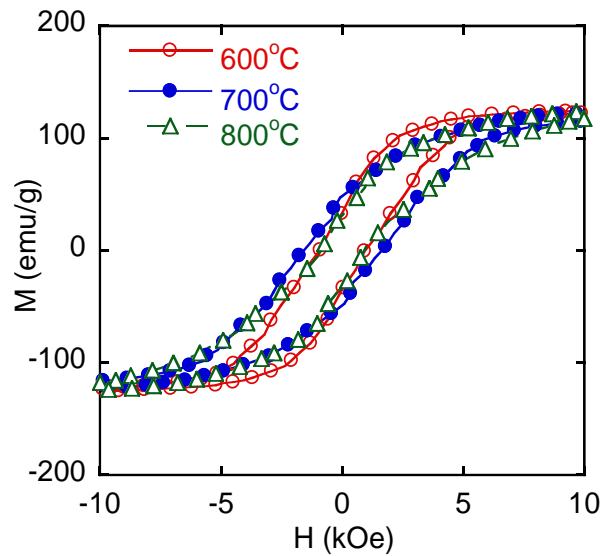


Hình 3.2. Đường từ trễ của hợp kim ANC5 và ANC8 trước khi XLN.

Với mục đích làm tăng cường tính từ cứng của hợp kim, XLN được tiến hành. Việc xác định chế độ XLN tối ưu cho mỗi loại vật liệu cần phải được khảo sát kỹ trong một vùng nhiệt độ và trong một khoảng thời gian nhất định. Theo các kết quả nghiên cứu trước đây, quá trình XLN cho vật liệu từ cứng Alnico rất phức tạp. Trong nghiên cứu này, các mẫu hợp kim ANC5 và ANC8 được ủ nhiệt trong thời gian 3 h - 9 h và nhiệt độ ủ dao động trong khoảng từ 600°C đến 800°C. Hình 3.3 là các đường cong từ trễ của hợp kim ANC5 và ANC8 sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 3 h. Kết quả thu được cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ ủ lên hệ hợp kim này là khá rõ ràng. Các đường cong từ trễ của hợp kim đều nở ra sau khi ủ nhiệt. Điều này chứng tỏ pha từ cứng đã được hình thành trong quá trình ủ nhiệt. Theo M. Stanek và các cộng sự [5], chế độ XLN ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất từ của nam châm Alnico. Quá trình XLN sẽ làm tăng sự phân lập giữa pha sắt từ giàu Fe-Co (α_1) và pha phi từ giàu Ni-Al (α_2) dẫn đến sự làm giảm tương tác trao đổi giữa các hạt sắt từ và làm tăng lực kháng từ cho hợp kim.



a)



b)

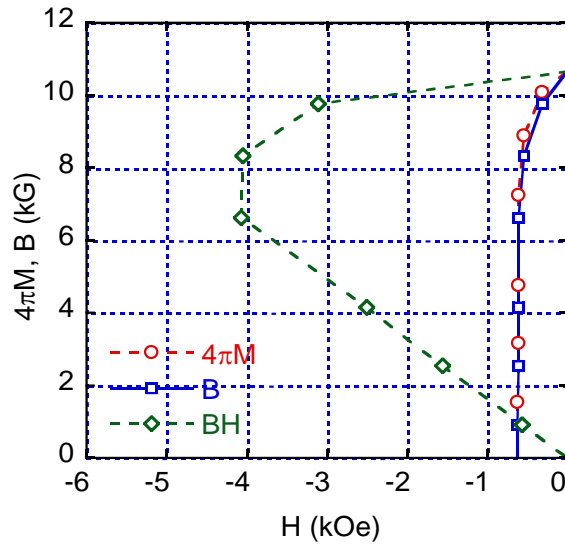
Hình 3.3. Đường từ trễ của hợp kim ANC5 (a) và ANC8 (b) sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 3 h.

Bảng 2. Lực kháng từ H_c của hợp kim ANC5 và ANC8 ở các nhiệt độ ủ T_a khác nhau.

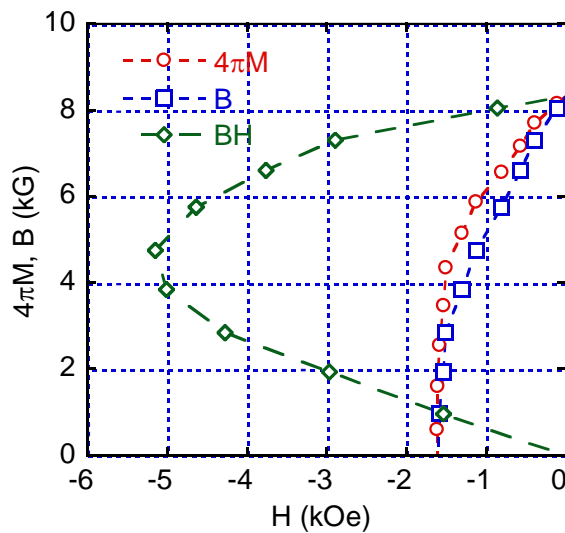
Mẫu hợp kim \ Nhiệt độ ủ	Lực kháng từ (kOe)		
	600°C	700°C	800°C
ANC5	0,42	0,61	0,47
ANC8	0,93	1,62	0,88

Lực kháng từ của các mẫu ANC5 và ANC8 được xác định và liệt kê trong bảng 2. Ta nhận thấy rằng, cả hai mẫu đều có lực kháng từ lớn nhất ở nhiệt độ

700°C, tương ứng đạt 0,61 kOe và 1,62 kOe. Như vậy, nhiệt độ 700°C trong thời gian 3 h là chế độ ủ nhiệt tối ưu cho các mẫu này.



a)

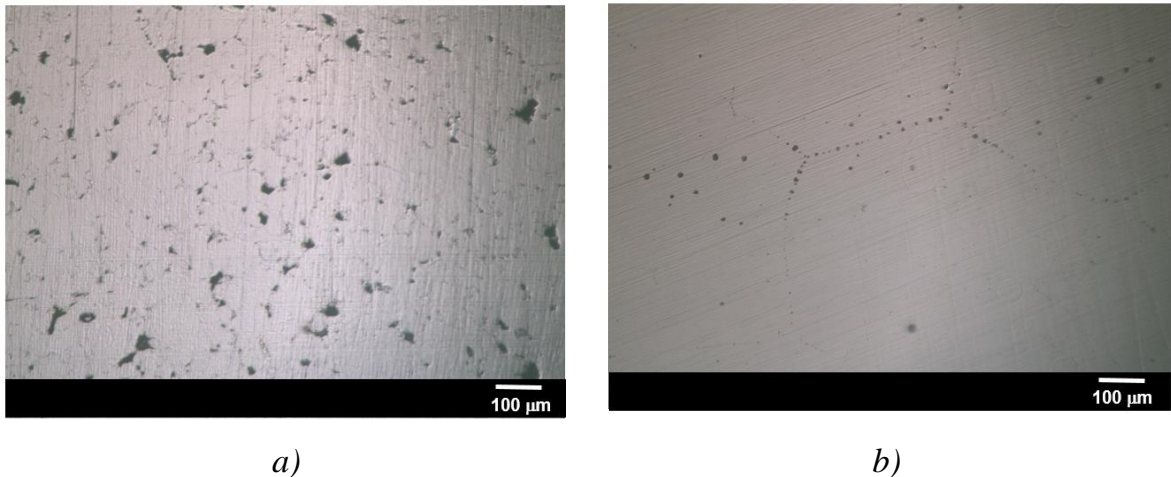


b)

Hình 3.4. Các đường đặc trưng từ của mẫu ANC5 (a) và ANC8 (b) được ủ nhiệt ở 700°C trong 3 h.

Hình 3.4 cho thấy các đường đặc trưng từ của các mẫu được ủ nhiệt tối ưu (ở 700°C trong 3 h). Đối với mẫu ANC5, các thông số từ đạt được là $H_c = 0,62$ kOe, $B_r = 10,6$ kG và $(BH)_{\max} = 4,1$ MGOe. Còn đối với mẫu ANC8, các thông số từ đạt được là $H_c = 1,6$ kOe, $B_r = 8,2$ kG và $(BH)_{\max} = 5,2$ MGOe. So sánh kết quả thu được với thông số của nam châm Alnico thương mại cùng loại ta thấy mẫu ANC8 gần như tương đương với loại ANC8 đẳng hướng. Với mẫu ANC5, chỉ có H_c là

tương đương còn B_r và $(BH)_{\max}$ nhỏ hơn khá nhiều so với nam châm ANC5 dị hướng. Tuy vậy các tham số từ của mẫu này vẫn tương đương với nam châm ANC5 đẳng hướng chế tạo bằng phương pháp thiêu kết ($H_c = 0,63$ kOe, $B_r = 10,9$ kG và $(BH)_{\max} = 3,9$ MGOe) [3]. Các thông số từ của các mẫu ANC5 và ANC8 đẳng hướng này còn có thể được nâng cao hơn nữa nếu tăng thêm số bước và thời gian ủ nhiệt thích hợp [5].



Hình 3.5. Ảnh hiển vi quang học kim tương của hợp kim ANC8 trước (a) và sau (b) ủ nhiệt.

Hình 3.5 là ảnh hiển vi quang học kim tương của hợp kim ANC8 trước và sau ủ nhiệt. Ta nhận thấy rằng, biên hạt của mẫu không được cải thiện nhiều sau ủ nhiệt. Để hiểu rõ được cơ chế nâng cao lực kháng từ của hợp kim Alnico cần những nghiên cứu chi tiết hơn nữa.

3.1.2. Đúc dị hướng trong lò trung tần

Với công nghệ chế tạo hiện nay, các hạt α_1 (giàu Fe-Co) được kết tinh định hướng theo ba cách: i) Dựa vào gradient nhiệt trong quá trình đúc; ii) Dựa vào từ trường định hướng trong quá trình đúc; iii) Dựa vào từ trường định hướng trong quá trình xử lý nhiệt. Cả ba phương pháp này đều khá phức tạp. Để tạo được gradient trong quá trình đúc, hợp kim lỏng được rót vào khuôn với đáy là tấm kim loại được làm mát bằng nước. Phần trên của khuôn được làm bằng thạch anh và được đặt trong lò cảm ứng để duy trì nhiệt độ. Các hạt tinh thể α_1 chỉ được kết tinh định hướng trong toàn bộ khối hợp kim khi khuôn đúc được rút ra khỏi lò cảm ứng với một tốc độ rất chậm. Việc tạo được từ trường định hướng trong quá trình đúc hoặc xử lý nhiệt lại còn phức tạp và tốn kém hơn nhiều so với việc tạo gradient nhiệt do

cần phải có thêm thiết bị tạo từ trường và vật liệu phải được đặt trong vùng từ trường định hướng đủ mạnh. Hơn nữa, với các hợp kim Alnico có nồng độ Co thấp (dưới 24%) thì hai phương pháp sử dụng từ trường định hướng không áp dụng được do nhiệt độ Curie của các hạt α_1 thấp hơn nhiệt độ hoá rắn của hợp kim. Nếu tăng nồng độ Co để tăng nhiệt độ Curie, thì cảm ứng từ dư giảm và giá thành của vật liệu tăng cao.



a)



b)

Hình 3.6. Khuôn đúc (a) và hợp kim sau khi đúc định hướng trong lò trung tần (b).

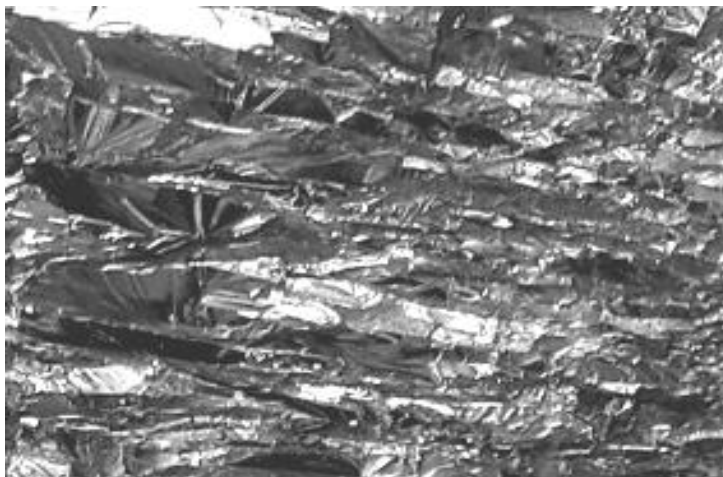
Trong nghiên cứu này, khuôn đúc được thiết kế chế tạo làm bằng kim loại có nước làm mát (hình 3.6a) để tạo ra gradient nhiệt lớn, cần thiết cho sự định hướng của các hạt tinh thể α_1 trong quá trình hóa rắn của hợp kim lỏng. Sự kết tinh định hướng của hợp kim phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hợp phần, nhiệt độ nấu luyện, nhiệt độ rót khuôn, gradient nhiệt... Hình 3.6b là ảnh hợp kim sau khi đúc định hướng trong lò trung tần. Sự kết tinh định hướng của các hạt được thể hiện rõ khi quan sát ảnh chụp bên trong của khối hợp kim ANC5 sau khi đúc (hình 3.7). Chế độ công nghệ khác nhau ảnh hưởng mạnh đến sự kết tinh hướng của các hạt, dẫn đến ảnh hưởng đến tính chất của hợp kim. Khi hợp kim được đúc bằng khuôn không được làm mát (quét lớp sơn chống dính dày trên bề mặt khuôn), hợp kim không được kết tinh định hướng (hình 3.7a). Với khuôn đúc được làm mát nhưng nhiệt độ nấu luyện và rót khuôn bằng nhau thì hợp kim chỉ được kết tinh định hướng một phần ở phía tiếp giáp khuôn (hình 3.7b). Còn với khuôn đúc được làm mát và nhiệt độ nấu luyện và rót khuôn chênh lệch nhau, hợp kim được kết tinh định hướng hoàn toàn (hình 3.7c).



a)



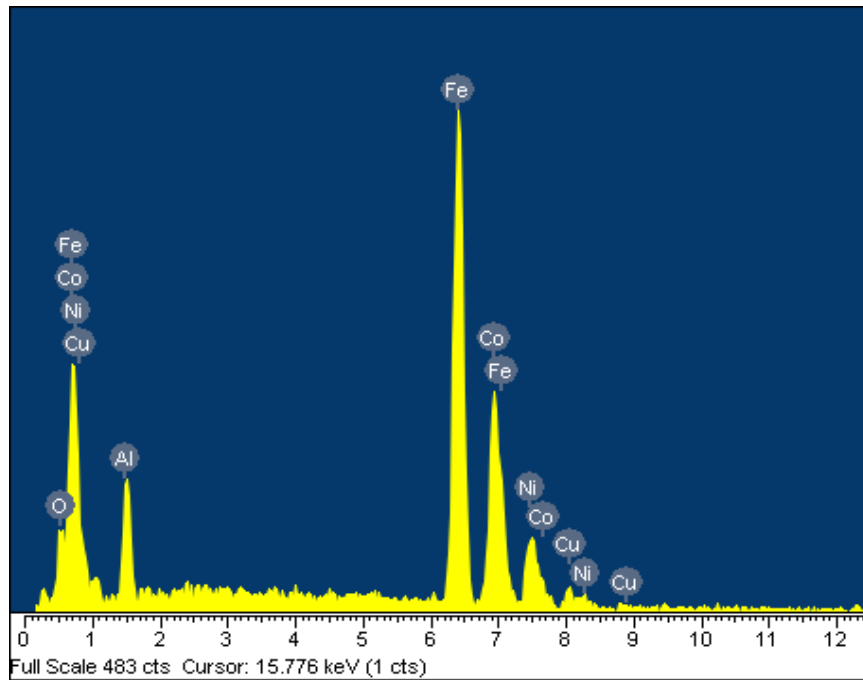
b)



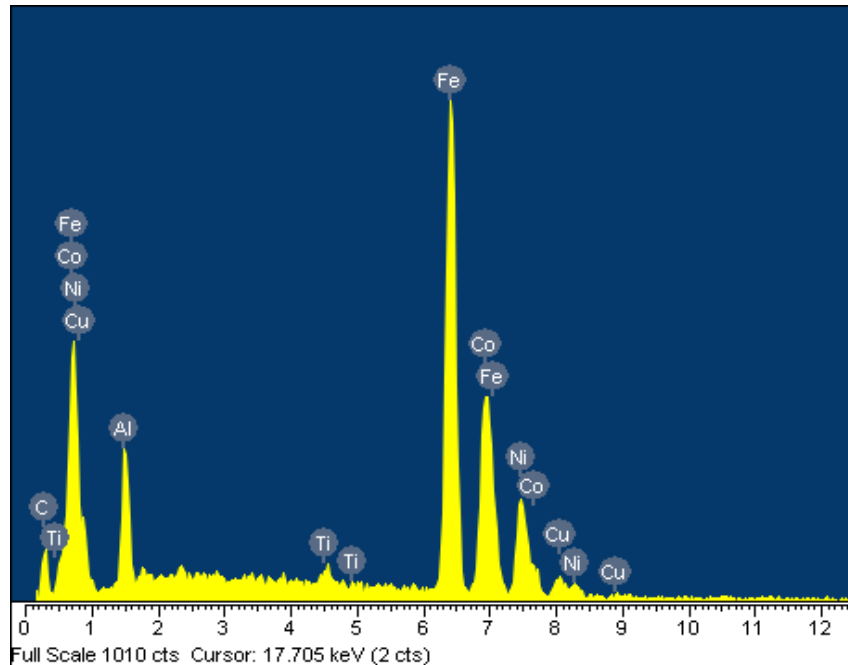
c)

Hình 3.7. Ảnh chụp bên trong mẫu ANC5 được đúc ở các chế độ khác nhau: (a) không kết tinh định hướng, (b) kết tinh định hướng một phần, (c) kết tinh định hướng hoàn toàn.

Để kiểm tra thành phần, hợp kim sau chế tạo được phân tích bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (hình 3.8). Kết quả cho thấy các hợp kim ANC5 và ANC8 vẫn chứa đầy đủ các thành phần ban đầu.



a)

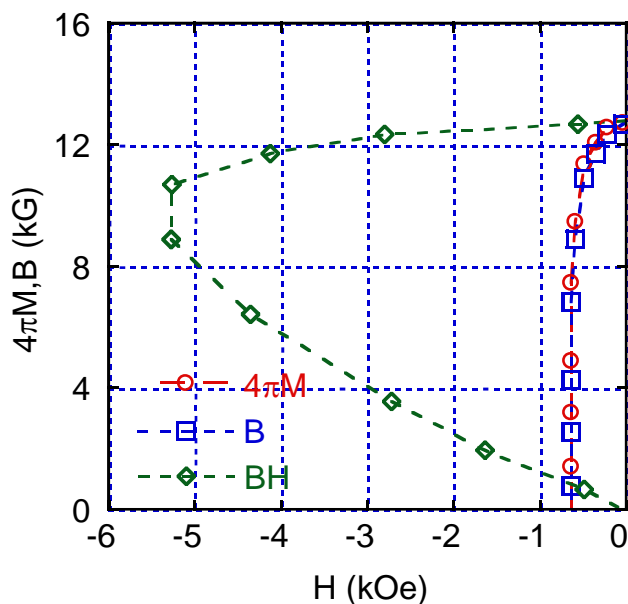


b)

Hình 3.8. Phổ EDX của hợp kim ANC5 (a) và ANC8 (b).

Hợp kim sau khi đúc được XLN để tăng cường các thông số từ cho hợp kim. Sau khi thử nghiệm ở nhiều chế độ XLN khác nhau, chế độ tối ưu là ủ ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 9 h. Dựa vào đường đặc trưng từ của mẫu đúc ANC5 sau khi

ủ nhiệt ở 650°C trong 9 h (hình 3.9), xác định được $H_c = 0,65$ kOe, $B_r = 12,7$ và $(BH)_{\max} = 5,4$ MGOe. Như vậy, hợp kim được chế tạo bằng phương pháp đúc dị hướng có B_r và $(BH)_{\max}$ cao hơn khá nhiều so với mẫu đẳng hướng. Các thông số từ của mẫu hợp kim đúc dị hướng này tương đương với các thông số của nam châm ANC5 thương mại.



Hình 3.9. Các đường đặc trưng từ của mẫu ANC5 sau khi ủ nhiệt ở 650°C trong 9 h.

3.2. Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp thiêu kết

Nam châm Alnico còn được chế tạo bằng phương pháp thiêu kết. Tuy có tính chất từ kém hơn khá nhiều so với nam châm chế tạo bằng phương pháp đúc, nhưng ưu điểm của nam châm chế tạo bằng phương pháp thiêu kết là có thể chế tạo được các sản phẩm có kích thước nhỏ, số lượng lớn và độ bền cơ học cao. Điều này phù hợp cho các ứng dụng không đòi hỏi nam châm có thông số từ lớn. Trong phương pháp này, các điều kiện công nghệ như chế độ nghiền, nhiệt độ thiêu kết, thời gian thiêu kết, nhiệt độ và thời gian XLN... ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và tính chất từ của vật liệu [10-14]. Sự hình thành cấu trúc mong muốn đã cải thiện đáng kể tính chất từ của vật liệu. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đó lên cấu trúc và tính chất từ của nam châm ANC5 chế tạo bằng phương pháp thiêu kết đã được khảo sát.

3.2.1. Ảnh hưởng của chế độ thiêu kết

Hợp kim khối sau khi đúc trên lò trung tần được đập thô thành các viên có kích thước nhỏ hơn 3 cm (hình 3.10a). Sau đó, hợp kim tiếp tục được đập hàm,

nghiên thô 3 lần (mỗi lần 15 phút) và nghiền tinh trong 10 h. Các quá trình nghiền được tiến hành trong môi trường khí Nitơ để tránh bột bị oxy hóa. Bột hợp kim sau các quá trình nghiền được chỉ ra trên hình 3.10b, 3.10c và 3.10d. Chế độ nghiền được thay đổi để thu được các bột hợp kim có kích thước khác nhau trong khoảng 2-10 μm .



a)



b)



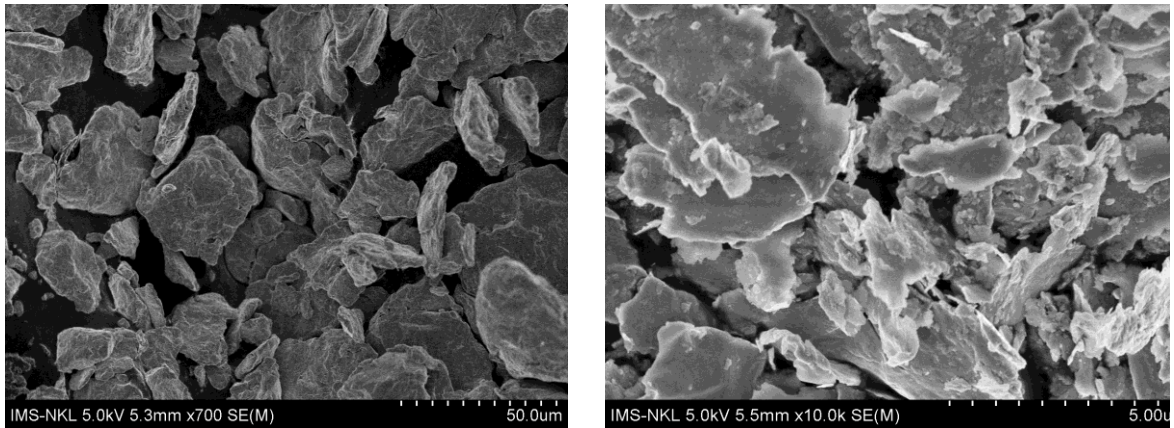
c)



d)

Hình 3.10. Các mảnh nhỏ hợp kim sau khi đập thô (a), bột hợp kim sau khi đập hàm (b), nghiền thô (c) và nghiền tinh (d).

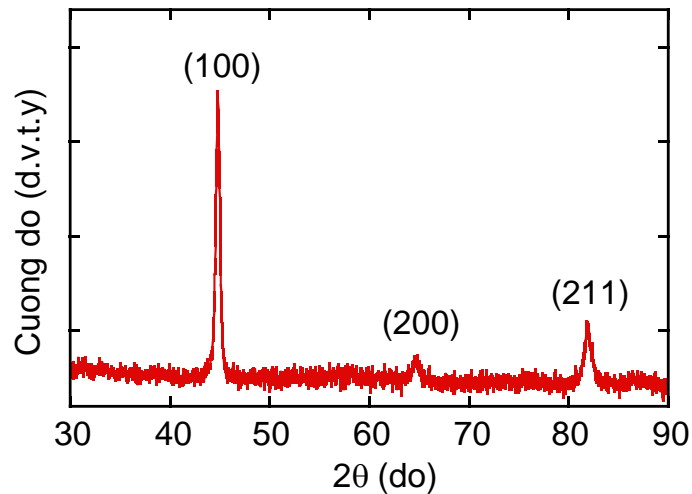
Trước khi thiêu kết, bột hợp kim phải được ép thành viên. Tuy nhiên, các bột hợp kim có kích thước lớn hơn 5 μm không thể ép thành viên mặc dù đã trộn chất kết dính đến 5% và lực ép khá cao, trên 15 tấn/cm². Do vậy, các bột hợp kim có kích thước nhỏ hơn 5 μm được lựa chọn để ép viên thiêu kết với chất kết dính (polyethylene glycol) pha trộn khi ép là 3%.



a)

b)

Hình 3.11. Ảnh SEM của bột hợp kim ANC5 được nghiền thô (a) và nghiền tinh (b).

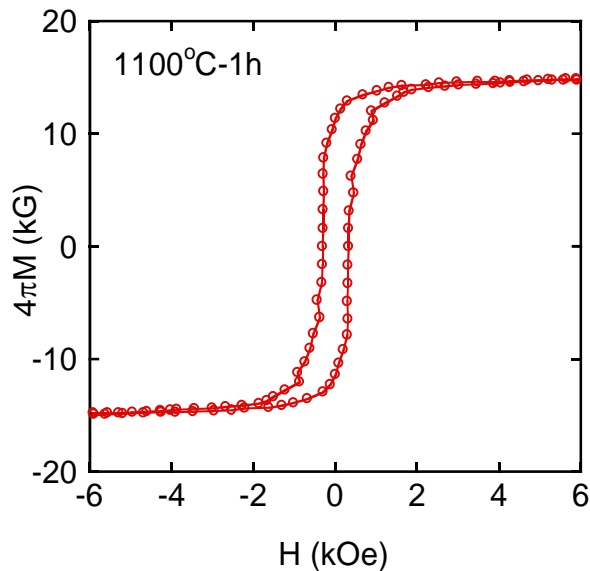


Hình 3.12. Giản đồ XRD của bột hợp kim ANC5.

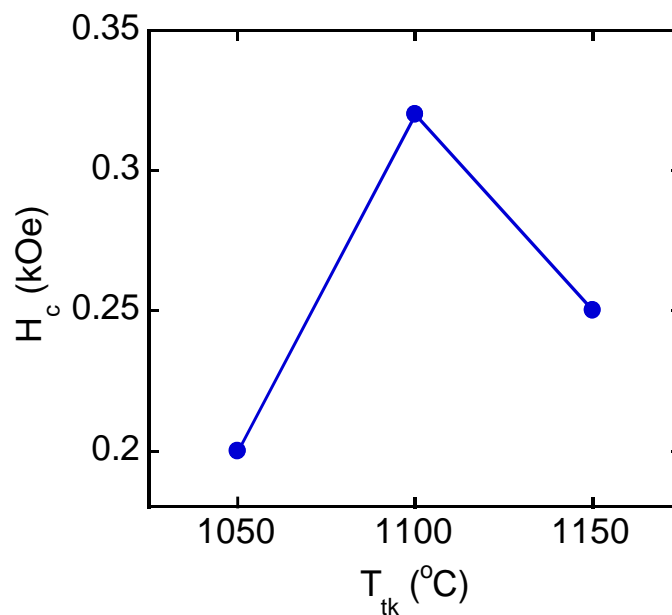
Ảnh SEM của bột hợp kim ANC5 sau khi nghiền thô 3 lần và nghiền tinh ở chế độ phân hạt nhỏ được chỉ ra trên hình 3.11. Ta nhận thấy rằng bột thu được sau quá trình nghiền tinh có kích thước hạt trong khoảng 2-5 μm . Với giản đồ XRD, ta nhận thấy mẫu có cấu trúc đơn pha (hình 3.12). Các đỉnh nhiễu xạ đều tương ứng với pha sắt từ giàu Fe-Co (α_1) có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối (bcc), đây là pha mong muốn có lợi cho tính từ cứng của nam châm Alnico.

Bột hợp kim ANC5 sau khi ép viên được thiêu kết ở các các nhiệt độ khác nhau 1050°C, 1100°C và 1150°C trong 1 h. Hình 3.13 là đường từ trễ tiêu biểu của hợp kim thiêu kết ở 1100°C trong 1 h. Ta nhận thấy rằng, tính chất từ của mẫu thay đổi rất nhiều sau khi thiêu kết. Hình 3.14 thể hiện sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c vào các nhiệt độ thiêu kết (T_{tk}) khác nhau. Ở nhiệt độ 1100°C, hợp kim có H_c lớn

nhất đạt 0,32 kOe. Với nhiệt độ thấp hơn và cao hơn nhiệt độ này, lực kháng từ đều giảm (0,2 kOe ở 1050°C và 0,25 kOe ở 1150°C). Như vậy, chế độ thiêu kết tối ưu là ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 1 h.



Hình 3.13. Đường từ trễ của bột hợp kim ANC5 thiêu kết ở 1100°C trong 1 h.

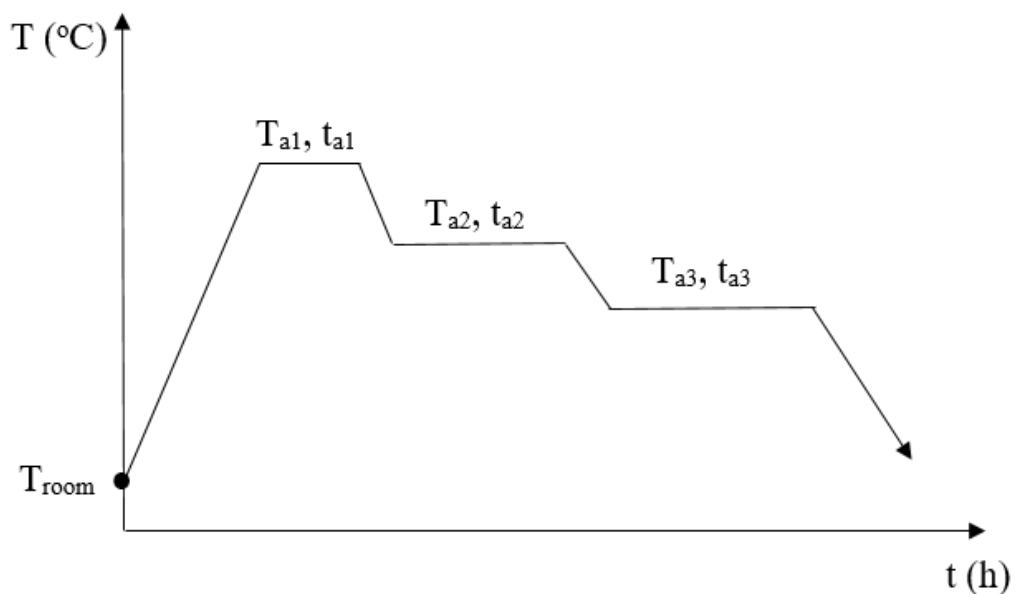


Hình 3.14. Sự phụ thuộc của H_c vào các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.

3.2.2. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt

Thông thường, sau quá trình thiêu kết nam châm có lực kháng từ thấp do vi cấu trúc chưa được hoàn thiện. Để nâng cao hơn nữa lực kháng từ, các nam châm cần tiếp tục được XLN. Đây là quá trình phức tạp vì có rất nhiều tham số ảnh hưởng đến tính chất từ của nam châm như số bước, nhiệt độ, thời gian của từng bước, cách

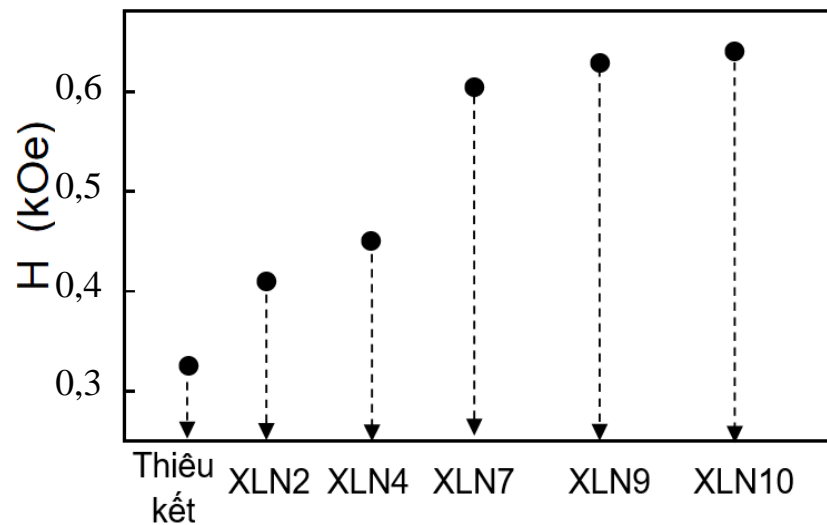
làm nguội... Theo một số nghiên cứu [15- 17], quá trình này thường bao gồm bốn bước. Bước đầu tiên, mẫu được nung nóng đến nhiệt độ cao trong khoảng $900^{\circ}\text{C} \div 1300^{\circ}\text{C}$ với thời gian nhỏ hơn 1 h để tạo mầm các pha rồi làm nguội nhanh. Mục đích của bước nguội nhanh để tránh sự hình thành của pha không mong muốn γ . Trong nghiên cứu này, mẫu được thiêu kết ở 1100°C trong 1 h có thể thay thế cho bước ủ nhiệt độ cao trên, XLN được tiến hành với ba bước theo giản đồ trên hình 3.15. Ở bước một, nhiệt độ T_{a1} được tăng trong khoảng $750^{\circ}\text{C} \div 850^{\circ}\text{C}$ với thời gian $t_{a1} < 1$ h. Bước này nhằm phát triển mầm và định dạng các hạt tinh thể α_1 . Ở bước hai, nhiệt độ được hạ xuống thấp hơn $T_{a2} = 600^{\circ}\text{C} \div 700^{\circ}\text{C}$ và thời gian ủ dài hơn $t_{a2} = 6 - 16$ h, cần thiết cho sự đồng đều của các hạt tinh thể α_1 . Còn ở bước ba, nhiệt độ ủ khá thấp, $T_{a3} < 550^{\circ}\text{C}$, và thời gian ủ rất dài, $t_{a3} > 24$ h, để biên hạt trơn nhẵn và cơ tính được tăng cường. Đồng thời, các kết quả nghiên cứu cũng đã cho thấy nồng độ Fe-Co trong pha α_1 tăng lên khi ủ ở vùng nhiệt độ thấp để tăng cường cho các thông số từ của hợp kim [17]. Tùy thuộc vào điều kiện thực tế như hợp phần, chế độ thiêu kết... mà các tham số nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh cho phù hợp để thu được nam châm có tính chất từ tốt, đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế. Một số chế độ XLN với nhiệt độ và thời gian ở các bước khác nhau được liệt kê trong bảng 3.



Hình 3.15. Giản đồ XLN nam châm ANC5.

Bảng 3. Một số chế độ XLN nam châm ANC5.

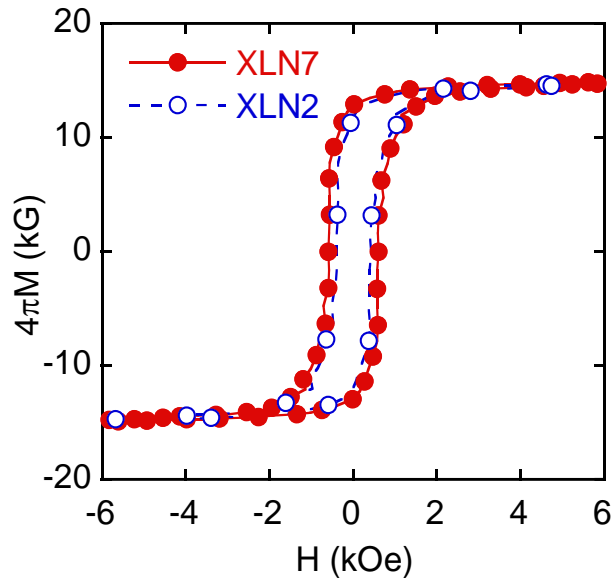
Kí hiệu	T_{a1} (°C)	t_{a1} (h)	T_{a2} (°C)	t_{a2} (h)	T_{a3} (°C)	t_{a3} (h)
XLN1	850	1	700	6	550	12
XLN2	850	1	650	6	550	12
XLN3	850	1	600	6	550	12
XLN4	800	1	700	6	550	12
XLN5	800	1	650	6	550	12
XLN6	800	1	600	6	550	12
XLN7	750	1	650	6	550	12
XLN8	750	1	650	9	550	12
XLN9	750	1	650	12	550	18
XLN10	750	1	650	15	550	24



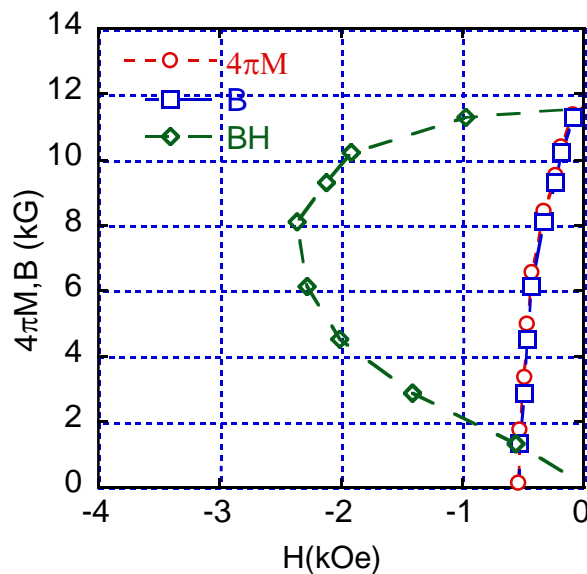
Hình 3.16. Giá trị lực kháng từ H_c của nam châm ANC5 sau thiêu kết và XLN ở một số chế độ khác nhau.

Lực kháng từ H_c của nam châm ANC5 sau thiêu kết và XLN ở một số chế độ khác nhau được chỉ ra trên hình 3.16. Nhìn chung, lực kháng từ của nam châm đều được tăng cường sau quá trình XLN. Tuy nhiên, khi nam châm được XLN với nhiệt độ T_{a1} lớn 850°C (XLN2) và 800°C (XLN5) thì H_c đạt giá trị không cao tương ứng 0,42 kOe và 0,44 kOe. Điều này có thể được giải thích là do các mầm tinh thể phát triển thành hạt có kích thước lớn ở vùng nhiệt độ cao. Khi T_{a1} giảm xuống 750°C,

lực kháng từ được tăng cường đáng kể, đạt 0,6 kOe. Hình 3.17 cho ta thấy dáng điệu đường từ trễ của nam châm ở hai chế độ XLN2 và XLN7, H_c được cải thiện rõ nét hơn khi T_{a1} được chọn ở nhiệt độ thấp hơn.



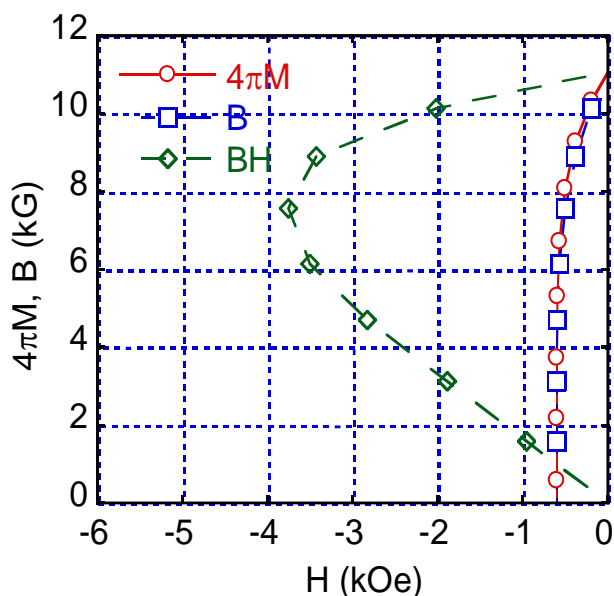
Hình 3.17. Đường từ trễ tiêu biểu của nam châm ANC5 ở chế độ XLN2 và XLN7.



Hình 3.18. Đường đặc trưng từ của nam châm ANC5 trước XLN.

Với thời gian ủ nhiệt dài, nam châm đều cho lực kháng từ cao (H_c đạt 0,61 kOe và 0,62 kOe tương ứng với chế độ XLN9 và XLN10). So sánh với lực kháng từ ở chế độ có cùng nhiệt độ nhưng thời gian giữ ngắn hơn (XLN7, $H_c = 0,6$ kOe) thì giá trị của thông số này từ có tăng nhưng không đáng kể. Quá trình khảo sát cho thấy, $T_{a1} = 750^\circ\text{C}$, $t_{a1} = 1$ h, $T_{a2} = 650^\circ\text{C}$, $t_{a2} = 6$ h và $T_{a3} = 550^\circ\text{C}$ và $t_{a3} = 12$ h là chế độ xử lý nhiệt tối ưu. Bởi vì ở chế độ này chúng ta không chỉ tạo được nam châm

có lực kháng từ cao mà còn giảm được chi phí chế tạo do không cần tiến hành XLN trong thời gian quá dài. Đường đặc trưng từ trên hình 3.18 cho thấy, trước khi XLN mẫu có tích năng lượng cực đại chỉ đạt trên 2,3 MGOe. Ở chế độ XLN tối ưu trên, mẫu có lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ tăng đáng kể tương ứng đạt 0,6 kOe, 10,7 kG và 3,8 MGOe (hình 3.19). Các thông số từ thu được tương đương với nam châm thiêu kết ANC5 thương mại.



Hình 3.19. Đường đặc trưng từ của nam châm ANC5 ở chế độ XLN tối ưu.

Kết luận chương 3

Ảnh hưởng của sự kết tinh và chế độ XLN lên tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico là rất lớn và chúng đã được khảo sát thông qua hai hợp phần ANC5 và ANC8. Chế độ XLN cho các nam châm Alnico đẳng hướng và dị hướng cùng hợp phần là khác nhau. Các thông số từ đạt được cho mẫu ANC8 đẳng hướng là $H_c = 1,6$ kOe, $B_r = 8,2$ kG và $(BH)_{max} = 5,2$ MGOe, và cho mẫu ANC5 dị hướng là $H_c = 0,65$ kOe, $B_r = 12,7$ và $(BH)_{max} = 5,4$ MGOe.

Ảnh hưởng của các tham số công nghệ trong quá trình nghiền, thiêu kết và XLN lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim ANC5 chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột đã được khảo sát chi tiết. Quy trình công nghệ tối ưu thu được với các tham số: $T_{tk} = 1100^\circ\text{C}$, $t_{tk} = 1$ h, $T_{a1} = 750^\circ\text{C}$, $t_{a1} = 1$ h, $T_{a2} = 650^\circ\text{C}$, $t_{a2} = 6$ h, $T_{a3} = 550^\circ\text{C}$ và $t_{a3} = 12$ h. Nam châm thiêu kết ANC5 chế tạo theo quy trình trên, có lực kháng từ $H_c = 0,6$ kOe, cảm ứng từ dư $B_r = 10,7$ kG và tích năng lượng cực đại

$(BH)_{\max} = 3,8 \text{ MGOe}$, tương đương với nam châm ANC5 thương mại đang được ứng dụng thực tế. Kết quả đạt được cho thấy chúng ta hoàn toàn có thể chủ động chế tạo được vật liệu từ cứng Alnico tại Việt Nam.

KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát ảnh hưởng của thành phần, sự kết tinh, kích thước hạt, nhiệt độ thiêu kết và chế độ xử lý nhiệt lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc và thiêu kết.
2. Bằng phương pháp đúc, thông số từ đạt được cho mẫu Alnico 8 đẳng hướng là $H_c = 1,6 \text{ kOe}$, $B_r = 8,2 \text{ kG}$ và $(BH)_{\max} = 5,2 \text{ MGOe}$ và cho mẫu Alnico 5 dị hướng là $H_c = 0,65 \text{ kOe}$, $B_r = 12,7$ và $(BH)_{\max} = 5,4 \text{ MGOe}$.
3. Bằng phương pháp thiêu kết, các thông số từ đạt được cho mẫu Alnico 5 là $H_c = 0,6 \text{ kOe}$, $B_r = 10,7 \text{ kG}$ và $(BH)_{\max} = 3,8 \text{ MGOe}$.
4. Kết quả đạt được cho thấy vật liệu từ cứng Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc có chất lượng cạnh tranh được với sản phẩm thương mại và khả năng ứng dụng trong thực tế.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yên, Đào Sơn Lâm, Phạm Văn Đại, Trần Đăng Thành, Lương Văn Đương, Trương Việt Anh, Nguyễn Văn Thao, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Huy Dân, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp đúc*, **Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lí chất rắn và Khoa học vật liệu lần thứ 12-SPMS 2021, 44-48.**
2. Phạm Thị Thanh, Nguyễn Huy Ngọc, Kiều Xuân Hậu, Trương Việt Anh, Nguyễn Hải Yên, Đào Sơn Lâm, Phạm Văn Đại, Trần Đăng Thành, Lương Văn Đương, Nguyễn Văn Thao, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Huy Dân, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico bằng phương pháp luyện kim bột*, **Tuyển tập báo cáo Hội nghị Vật lí chất rắn và Khoa học vật liệu lần thứ 12-SPMS 2021, 36-39.**

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Mishima, (1932), *Nickel-aluminum steel for permanent magnets*, Ohm 19, 353-356.
2. Lưu Tuấn Tài, (2007), *Vật liệu từ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
3. L. Zhou, E. White, L. Ke, D. A. Cullen, P. Lu, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, M. J. Kramer, (2017), *Microstructure and coercivity in alnico 9*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 471, 142-147.
4. S. U. Rehman, Q. Jiang, W. Lei, K. Liu, L. Zeng, M. Ghazanfar, T. Ahmad, R. Liu, S. Ma, Z. Zhong, (2019), *Microstructures and magnetic properties of cast alnico 8 permanent magnets under various heat treatment conditions*, Physica B: Condensed Matter 552, 136-141.
5. L. Zhou, W. Tang, L. Ke, W. Guo, J. D. Poplawsky, I. E. Anderson, M. J. Kramer, (2017), *Microstructural and magnetic property evolution with different heat-treatment conditions in an alnico alloy*, Acta Materialia 133, 73-80.
6. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, (2018), *Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets*, Acta Materialia 158, 118-137.
7. J. T. Zhao, Y. L. Sun, L. Liu, D. Lee, Z. Liu, X. C. Feng, A. R. Yan, (2017), *Correlations of phase structure and thermal stability for Alnico 8 alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 442, 208-211.
8. L. Ke, R. Skomski, T. D. Hoffmann, L. Zhou, W. Tang, D. D. Johnson, M. J. Kramer, I. E. Anderson, C. Z. Wang, (2017), *Simulation of alnico coercivity*, Applied Physics Letters 111, 022403.
9. R. Skomski, L. Ke, M. J. Kramer, I. E. Anderson, C. Z. Wang, W. Y. Zhang, J. E. Shield, and D. J. Sellmyer, (2017), *Cooperative and noncooperative magnetization reversal in alnicos*, AIP Advances 7, 056222.
10. S. U. Rehman, Q. Jiang, L. He, M. Ghazanfar, W. Lei, X. Hu, S. U. Awan, S. Ma, Z. Zhong, (2018), *Synthesis, microstructures, magnetic properties and thermal stabilities isotropic alnico ribbons*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 466, 277-282.

11. M. Fan, Y. Liu, R. Jha, G. S. Dulikravich, J. Schwartz, (2016), On the formation and evolution of Cu–Ni-rich bridges of Alnico alloys with thermomagnetic treatment, *IEEE Transactions on Magnetics* 52, 2101710.
12. B. Shao, B. B. Li, C. H. Li, Y. L. Ma, (2017), Microstructure and Distribution of Low Content Elements in AlNiCo 9, *Materials Science Forum* 898, 1669-1674.
13. Xiujuan J., (2014), *Structural, magnetic and microstructural studies of composition-modified Sm-Co ribbons*, Mechanical (and Materials) Engineering - Dissertations, Theses and Student Research.
14. J. E. Gould, (1964), *Magnets with columnar crystallization*, *Cobalt & Cobalt Abstr* 23, 82-87.
15. L. Zhou, M. K. Miller, P. Lu, L. Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M. R. McCartney, D. J. Smith, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, V. Antropov and M. J. Kramer, (2013), *Architecture and magnetism of alnico*, *Acta Materials* 74, 224-233.
16. D. A. Porter, K. E. Easterling and M. Sherif, (2009), *Phase Transformations in Metals and Alloys*, (Revised Reprint). CRC press.
17. M. Stanek, L. Wierzbicki, M. Leonowicz, (2010), *Investigations of thermomagnetic treatment of Alnico 8 alloy*, *Archives of Metallurgy and Materials* 55, 571-57.
18. Y. B. Kim, S. A. Song and T. K. Kim, (1987), *Effects of the heat treatment on the microstructure and magnetic properties in alloy 5*, *IEEE Transactions on Magnetics* 23, 1952-1955.
19. A. Hoffmann and H. StÄblein, (1970), *Investigations of high-coercivity alnico alloys*, *IEEE Transactions on Magnetics* 6, 225-230.
20. W. G. Chu, W. D. Fei, X. H. Li, D. Z. Yang and J. L. Wang, (2000), *Evolution of Fe-Co rich particles in Alnico 8 alloy thermomagnetically treated at 800°C*, *Materials Science and Technology* 16, 1023-1028.
21. E. R. Cronk, (1966), *Recent developments in high-energy Alnico alloys*, *Journal of Applied Physics* 37, 1097.
22. G. Begin and A. Dube, (1972), On the magnetizations of the phases in alnico alloys, *IEEE Transactions on Magnetics* 8, 42-45.

23. H. Zijlstra, (1961), *Magnetic annealing of "Ticonal" G magnet steel*, Journal of Applied Physics 32, S194-S196.
24. J. W. Cahn, (1962), *On spinodal decomposition in cubic crystals*, Acta Metallurgica 10, 179-183.
25. H. M. Dillon, (2014), *Effects of heat treatment and processing modifications on microstructure in alnico 8H permanent magnet alloys for high temperature applications*, Graduate Theses and Dissertations.
26. H. M. Dillon, (2014), *Effects of heat treatment and processing modifications on microstructure in alnico 8H permanent magnet alloys for high temperature applications*, Graduate Theses and Dissertations.
27. W. G. Chu, W. D. Fei, X. H. Li, D. Z. Yang, and J. L. Wang, (2000), *Evolution of Fe-Co rich particles in Alnico 8 alloy thermomagnetically treated at 800°C*, Materials Science and Technology 16, 1023-1028.
28. B. G. Livshitz, B. A. Samarin, and V. S. Shubakov, (1970), *Features of the thermal magnetic treatment of ticonal 2000 type high-coercivity alloys*, IEEE Transactions on Magnetics 6, 242-245.
29. X. Han, J. Sun, T. Liu, H. Wang, Y. Zhang, C. Cui, (2019), *Effects of magnetic field and annealing on the structure and magnetic properties of Alnico ribbons*, Journal of Alloys and Compounds 785, 715-724.
30. Y. B. Kim, S. A. Song, and T. K. Kim, (1987), *Effects of the heat treatment on the microstructures and magnetic properties in Alnico 5*, IEEE Transactions on Magnetics 23, 1952-1955.
31. K. J. De Vos, (1966), "The relationship between microstructure and magnetic properties of alnico alloys", Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven DOI: 10.6100/IR287613.
32. L. Zhou, M. K. Miller, H. Dillon, A. Palasyuk, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, and M. J. Kramer, (2014), *Role of applied magnetic field on the microstructural evolution in alnico 8 alloys*, Metallurgical and Materials Transactions E 1, 27-35.
33. V. Sergeyev and T. Y. Bulygina, (1970), *Magnetic properties of alnico 5 and alnico 8 phases at the sequential stages of heat treatment in a field*, IEEE Transactions on Magnetics 6, 194-198.

34. Y. Iwama and M. Takeuchi, (1974), *Spinodal decomposition in Alnico 8 magnet alloy*, Transactions of the Japan Institute of Metals 15, 371-377.
35. T. Liu, W. Li, M. Zhu, Z. Guo, and Y. Li, (2014), *Effect of Co on the thermal stability and magnetic properties of AlNiCo 8 alloys*, Journal of Applied Physics 115, 17A751.
36. Y. Iwama, M. Inagaki, and T. Miyamoto, (1970), *Effects of Titanium in Alnico 8-Type Magnet Alloys*, Transactions of the Japan Institute of Metals 11, 268-274.
37. M. G. Hetherington, A. Cerezo, J. P. Jakubovics, and G. D. W. Smith, (1988), *Phase chemistry and properties of Alnico 2 permanent magnet*, Journal De Physique C8, 574–673.
38. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, S. Constantinides, and M. J. Kramer, (2013), *Phase and elemental distributions in alnico magnetic materials*, IEEE Transactions on Magnetics 49, 3314-3317.
39. S. Szymura and S. Golba, (1981), *The influence of Niobium on the magnetic properties of the columnar Alnico 5 permanent magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 24, 285-287.
40. M. Sugiyama and K. Shida, (1962), *The effect of the addition of niobium on sintered Alnico magnet properties*, Transactions of the Japan Institute of Metals 3, 76-77.
41. N. Makino and Y. Kimura, (1970), *Effect of duplex addition of S and Te in the columnar alnico magnet alloys containing Ti*, IEEE Transactions on Magnetics 6, 302-303.
42. W. Wright and A. Thomas, (1961), *Influence de aluminum et du titane sur la structure de solidification des alliages magnetiques du tupe Alnico*, Cobalt 13, 24–28.
43. S. U. Rehman, Q. Jiang, W. Lei, L. He, Q. Tan, Q. Quan, M. Zhong, S. Ma, A.ulHaq and Z. Zhong, (2018), *Improved microstructure and magnetic properties of Alnico 8 alloys by B-doping*, IEEE Transactions on Magnetics DOI:10.1109/TMAG.2018.2822620.

44. S. U. Rehman, Z. Ahmad, A. ul Haq, S. Akhta, (2017), *Effects of Zr alloying on the microstructure and magnetic properties of Alnico permanent magnets*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 442, 136-140.
45. S. U. Rehman, Q. Jiang, Q. Ge, W. Lei, L. Zhang, Q. Zeng, A. ul Haq, R. Liu, Z. Zhong, (2017), *Microstructure and magnetic properties of alnico permanent magnetic alloys with Zr-B additives*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 451, 243-247.
46. N. Makino and Y. Kimura, (1965), *Techniques to achieve texture in permanent magnet alloy systems*, Journal of Applied Physics 36, 1185-1190.
47. M. Durand-Charre, C. Bronner, and J.-P. Lagarde, (1978), *Relation between magnetic properties and crystallographic texture of columnar Alnico 8 permanent magnets*, IEEE Transactions on Magnetics 14, 797-799.
48. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, *Phase and elemental distributions in Alnico magnetic materials*, IEEE Transactions on Magnetics 49, 3314-3317 (2013).
49. M. Stanek, L. Wierzbicki, M. Leonowicz, *Investigations of thermo-magnetic treatment of Alnico 8 alloy*, Archives of Metallurgy and Materials 55, 571-57 (2010).



SPMIS 2021

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XII

TUYỂN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 1

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tháng 8 năm 2022

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
CHỈ MỤC TÁC GIẢ	x
Mối quan hệ giữa lực kháng từ và pha trật tự L1 ₀ trong hạt nano từ FePt, Nguyễn Hoàng Nam, Nguyễn Thị Thanh Vân, Trần Thị Hồng, Trương Thành Trung, Nguyễn Hoàng Lương*	1
Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng các tính chất của hệ vật liệu CoFe ₂ O ₄ @Fe ₃ O ₄ , Vương Thị Kim Oanh*, Lê Thị Hồng Phong, Vũ Thị Bích Ngọc, Nguyễn Xuân Trường, Phạm Hồng Nam, Hà Phương Thư, Đỗ Hùng Mạnh	5
Nghiên cứu chế tạo và tính chất của hợp kim nano Fe-Ni, Đào Thị Thủy Nguyệt, Tô Thanh Loan, Nguyễn Phúc Dương, Lương Ngọc Anh*	10
Cấu trúc và tính chất của perovskite kép Sr _{2-x} Bi _x FeMoO ₆ (x = 0, 1 – 0,5) chế tạo bằng phương pháp sol – gel, Đào Thị Thủy Nguyệt*, Vũ Thị Hồng Hạnh, Nguyễn Khắc Mẫn, Lương Ngọc Anh, Nguyễn Phúc Dương	14
Investigation of flux pinning properties of the (Bi _{1-x} Pb _{0.4} Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ}) _{1-x} (Fe ₃ O ₄) _x superconductors, An T. Pham, Dzung T. Tran, Luu T. Tai, Nhung T. Nguyen, Nguyen K. Man, Dang T. B. Hop, Phung Manh Thang, Duc H. Tran*	19
Nâng cao từ độ của hệ hạt nano CuFe ₂ O ₄ chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng natri citrat, Tô Thanh Loan* và Nguyễn Kim Thanh	23
Nghiên cứu quá trình truyền điện tử trên phân tử quang xúc tác Fe-tetraporphyrin dưới tác dụng của ánh sáng, hướng tới ứng dụng cho quá trình khử CO ₂ , Trần Thu Trang*, Nguyễn Thị Phương Loan	27
Nghiên cứu hợp kim nhớ hình Heusler nền Ni-Mn, Nguyễn Huy Dân*, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yến, Nguyễn Huy Ngọc, Trương Việt Anh, Phạm Thị Thanh, Trần Đăng Thành, Vũ Mạnh Quang, Nguyễn Thị Nguyệt Nga, Đỗ Thị Kim Anh	31
Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng alnico bằng phương pháp luyện kim bột, Phạm Thị Thanh*, Nguyễn Huy Ngọc, Kiều Xuân Hậu, Trương Việt Anh, Nguyễn Hải Yến, Đào Sơn Lâm, Phạm Văn Đại, Trần Đăng Thành, Lương Văn Đương, Nguyễn Văn Thao, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Huy Dân	36
Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng alnico bằng phương pháp thiêu kết xung điện plasma, Trương Việt Anh*, Đặng Quốc Khánh, Lương Văn Đương, Trần Bảo Trung, Lê Danh Chung, Nguyễn Văn Toàn, Nguyễn Huy Ngọc, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Hải Yến, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Huy Dân	40
Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng alnico bằng phương pháp đúc, Nguyễn Huy Ngọc*, Phạm Thị Thanh, Kiều Xuân Hậu, Nguyễn Hải Yến, Đào Sơn Lâm, Phạm Văn Đại, Trần Đăng Thành, Lương Văn Đương, Trương Việt Anh, Nguyễn Văn Thao, Phan Ngọc Hồng, Nguyễn Huy Dân	44
Ảnh hưởng của pha tạp Nb và ù nhiệt lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim từ cứng không chứa đất hiếm Co-Zr-B chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh và nghiền cơ năng lượng cao, Nguyễn Văn Dương*, Nguyễn Huy Ngọc, Kiều Xuân Hậu, Phạm Thị Thanh, Nguyễn Hải Yến, Đỗ Bằng, Lưu Tiến Hưng và Nguyễn Huy Dân	49
Nghiên cứu nâng cao phẩm chất từ cứng của nam châm MnBi, Nguyễn Xuân Trường*, Vương Khả Anh, Nguyễn Trần Thành Nam, Phạm Cao Phong, Nguyễn Văn Vương	54
Cải thiện tính chất điện, từ và quang của hệ vật liệu nano tổ hợp đa pha điện từ CoFe ₂ O ₄ /BaTiO ₃ , Đào Sơn Lâm, Đặng Đức Dũng, Nguyễn Huy Dân, Tạ Ngọc Bách, Đinh Chí Linh, Ngô Thu Hương, Trần Đăng Thành*	58
Cấu trúc tinh thể và một số đặc trưng từ nhiệt của hệ vật liệu Pr _{0.7-x} La _x Sr _{0.3} MnO ₃ , Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Thị Việt Chinh, Đinh Chí Linh, Nguyễn Hữu Đức, Lê Viết Báu, Lê Thị Giang, Nguyễn Thị Ngọc Anh, Đỗ Hùng Mạnh, Trần Đăng Thành*	63
Hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu nano tinh thể Pr _{0.5} Sr _{0.5} MnO ₃ , Nguyễn Thị Việt Chinh, Nguyễn Thị Dung, Đào Sơn Lâm, Đinh Chí Linh, Đỗ Thị Kim Anh, Trần Đăng Thành*	68
Nghiên cứu thiết kế vật liệu metamaterials lai hóa hấp thụ đẳng hướng sóng điện từ THz, Trần Văn Huỳnh*, Đỗ Đăng Trung, Lê Thị Hồng Hiệp, Vũ Đình Lâm, Nguyễn Thanh Tùng	73
Nghiên cứu, chế tạo cấu trúc xốp micro nhân tạo sử dụng công nghệ khắc laser và ăn mòn hóa ướt, Vũ Nguyên Thức, Hồ Anh Tâm, Nguyễn Thị Ngọc, Vũ Thị Thao, Nguyễn Hữu Đức, Vũ Thị Ngọc Khánh, Đỗ Thị Hương Giang*	78
Nghiên cứu và điều khiển tính chất từ-điện trong từ trường thấp của vật liệu tổ hợp từ-điện dựa trên băng từ FeCSi vô định hình cấu trúc xốp micro nhân tạo, Vũ Nguyên Thức, Hồ Anh Tâm, Lê Văn Lịch, Đinh Văn Hải, Nguyễn Văn Tuấn, Nguyễn Thị Ngọc, Nguyễn Hữu Đức, Đỗ Thị Hương Giang*	83
Nghiên cứu chế tạo vi kênh ứng dụng trong y-sinh sử dụng công nghệ laser, Hồ Anh Tâm*, Đỗ Thị Hương Giang	88
Tăng cường độ nhạy cảm biến từ-điện trở dị hướng dựa trên màng Ni ₂₀ Fe ₈₀ sử dụng cấu hình dạng cầu wheatstone đa thanh, Lê Khắc Quỳnh*, Bùi Đình Tú, Nguyễn Hữu Đức, Đỗ Thị Hương Giang	93
Hệ thống thiết bị đo và định vị từ trường trái đất dựa trên hiệu ứng từ giảo - áp điện và kỹ thuật GPS, Đỗ Thị Hương Giang*, Hồ Anh Tâm, Phùng Anh Tuấn, Đỗ Đình Dương, Nguyễn Bá Biền, Trịnh Đình Cường, Vũ Lê Hà, Nguyễn Hữu Đức	98
Ảnh hưởng của các trạng thái spin của ion Co lên từ tính của hợp chất La _{0.7} Sr _{0.3} Mn _{1-x} Co _x MnO ₃ , Lê Thị Tuyết Ngân, Nguyễn Văn Đăng, Lê Viết Báu, Tạ Ngọc Bách, Phạm Thanh Phong*	103

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐÚC

Nguyễn Huy Ngọc^{1,2*}, Phạm Thị Thanh^{1,2}, Kiều Xuân Hậu^{1,2}, Nguyễn Hải Yến^{1,2},
Đào Sơn Lâm^{1,2}, Phạm Văn Đại^{1,2}, Trần Đăng Thành^{1,2}, Lương Văn Đương¹, Trương Việt Anh¹,
Nguyễn Văn Thao³, Phan Ngọc Hồng³, Nguyễn Huy Dân^{1,2}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
³Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: ngocnh@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Alnico 5 và Alnico 8 bằng phương pháp đúc đẳng hướng và dị hướng. Các điều kiện công nghệ ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của vật liệu đã được khảo sát. Cấu trúc của hợp kim phụ thuộc nhiều vào thời gian nấu luyện và quá trình đúc. Hợp kim được kết tinh định hướng tốt theo phương pháp làm nguội khi được đúc trong khuôn kim loại có nước làm mát. Các mẫu hợp kim sau khi đúc được ủ ở các nhiệt độ và các khoảng thời gian khác nhau. Với chế độ xử lý nhiệt thích hợp, vi cấu trúc được cải thiện, dẫn đến làm tăng cường tính chất từ của vật liệu. Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã làm chủ được quy trình công nghệ chế tạo vật liệu từ cứng Alnico 5 và Alnico 8 bằng phương pháp đúc. Lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ đạt giá trị tương ứng là 1,6 kOe, 8,2 kG, 5,2 MGOe cho mẫu Alnico 8 đẳng hướng và 0,65 kOe, 12,7 kG và 5,4 MGOe cho mẫu Alnico 5 dị hướng. Các thông số từ này tương đương với nam châm thương mại cùng loại.

Từ khóa: Vật liệu từ cứng Alnico, vật liệu từ cứng không chứa đất hiếm, nam châm dị hướng, kết tinh định hướng, phương pháp đúc.

GIỚI THIỆU

Vật liệu từ cứng Alnico (còn gọi là nam châm Alnico) là hợp kim gồm bốn thành phần chính (Al, Ni, Co và Fe) và một số nguyên tố phụ gia khác (Cu, Ti, Nb...) [1]. Vật liệu từ cứng này có nhiệt độ Curie cao (850°C), cơ tính tốt và khả năng chống ăn mòn cao nên được ứng dụng nhiều trong các môi trường khắc nghiệt như nhiệt độ cao, va đập mạnh, không khí nóng ẩm... [2] Trong các điều kiện khắc nghiệt như vậy, Alnico là vật liệu từ cứng duy nhất có thể đáp ứng được hiện nay. Vật liệu từ cứng Alnico có thể được sử dụng ở nhiệt độ hoạt động rất cao (trên 300°C) và rất ổn định với thăng giáng nhiệt độ, mặc dù chúng có tích năng lượng từ cực đại và lực kháng từ thấp hơn so với các vật liệu từ cứng chứa đất hiếm (Nd-Fe-B, Sm-Co...). Vật liệu từ cứng Alnico cũng dễ được gia công do chúng ít giòn hơn các loại vật liệu từ cứng chứa đất hiếm và pherit. Mặc dù vật liệu từ cứng Alnico được chế tạo và ứng dụng từ rất lâu [3] nhưng cấu trúc vi mô và cơ chế từ cứng của chúng mới được sáng tỏ gần đây [4, 5]. Tính từ cứng của vật liệu Alnico bắt nguồn từ sự phân hủy spinodal từ pha lỏng của hợp kim thành pha sắt từ mạnh giàu Fe-Co (α_1) và pha phi từ giàu Ni-Al (α_2) [6]. Các hạt sắt từ α_1 có kích thước

nhỏ vài chục nanomet (đơn đô men) được kết tinh và tách rời nhau trong nền phi từ α_2 . Do đó, cơ chế lực kháng từ của vật liệu Alnico là sự đảo vectơ từ độ của các hạt α_1 . Vì năng lượng dị hướng từ tinh thể của pha α_1 tương đối nhỏ nên để tăng lực kháng từ cho vật liệu, các hạt α_1 phải được chế tạo sao cho chúng có dạng cột (để tăng cường dị hướng hình dạng). Để vật liệu có cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{max}$ lớn, các hạt sắt từ α_1 phải được sắp xếp cùng phương với nhau theo trục dài (100) trên nền pha phi từ α_2 (tạo ra tính dị hướng cho vật liệu). Quá trình xử lý nhiệt cho loại vật liệu này là cần thiết để tạo được cấu trúc vi mô và tính chất từ tối ưu [7]. Vật liệu từ cứng Alnico trong thực tế thường có các thông số như nhiệt độ Curie $T_C \sim 850^\circ\text{C}$, lực kháng từ $H_c = 0,5 - 2$ kOe cảm ứng từ dư $B_r = 0,7 - 1,3$ kG và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max} = 1,5 - 10$ MGOe, tùy thuộc vào hợp phần, công nghệ chế tạo và mục đích ứng dụng [4, 5].

Hiện nay, vật liệu từ cứng Alnico chủ yếu được chế tạo bằng hai phương pháp đúc và luyện kim bột [8, 9]. Phương pháp luyện kim bột thường được dùng để chế tạo nam châm với kích thước nhỏ và số lượng lớn. Công nghệ chế tạo bằng

phương pháp đúc khó hơn nhưng cho ra sản phẩm có các thông số từ tốt hơn.

Trong các loại nam châm Alnico thương mại hiện nay, Alnico 5 và Alnico 8 là hai loại được quan tâm và sản xuất nhiều vì chúng có giá thành rẻ và các thông số từ đáp ứng được nhiều ứng dụng thực tế. Lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ lần lượt là 0,64 kOe, 12,8 kG và 5,5 MGOe cho Alnico 5 dị hướng và 1,8 kOe, 8,2 kG và 5,3 MGOe cho Alnico 8 đẳng hướng. Alnico 5 có ưu điểm là hợp phần đơn giản và B_r lớn, còn Alnico 8 có ưu điểm là H_c lớn. Alnico 5 thường được ứng dụng ở dạng dị hướng trong khi Alnico 8 lại ở dạng đẳng hướng. Hiện nay tại Việt Nam, chúng ta vẫn chưa chế tạo được vật liệu này dưới quy mô công nghiệp do chưa làm chủ được công nghệ chế tạo. Do vậy trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu công nghệ chế tạo, cấu trúc và tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico theo hợp phần thương mại của Alnico 5 và Alnico 8 sử dụng kỹ thuật luyện kim đẳng hướng trong lò hồ quang và đúc dị hướng trong lò trung tần.

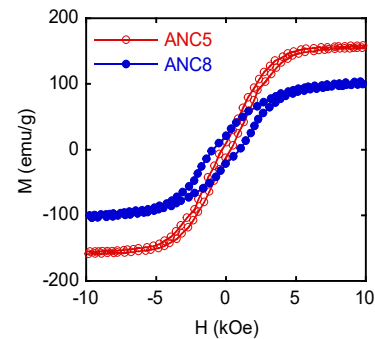
THỰC NGHIỆM

Các mẫu hợp kim được phối liệu từ các kim loại tinh khiết Al, Ni, Co, Fe, Cu và Ti theo hợp phần của Alnico 5 và Alnico 8 thương mại [6, 7], tương ứng là $Al_{15,6}Ni_{12,5}Co_{21,4}Fe_{48}Cu_{2,5}$ và $Al_{13,8}Ni_{13,6}Co_{31,5}Fe_{32,3}Cu_{3,3}Ti_{5,5}$. Các mẫu hợp kim được nấu luyện đẳng hướng trên lò hồ quang với khối lượng 20 g. Mỗi mẫu được nấu 5 lần để đảm bảo các nguyên tố nóng chảy hoàn toàn và hòa trộn với nhau thành hợp kim đồng nhất. Mẫu sau khi nấu được để nguội theo lò rồi mới lấy ra. Lò trung tần được dùng để đúc dị hướng, mẫu có khối lượng 5 kg được nấu luyện trong chân không với thời gian 30 phút. Hợp kim lỏng sau đó được đổ vào khuôn kim loại có nước làm mát. Quá trình xử lý nhiệt được áp dụng để ổn định cấu trúc và tăng cường các thông số từ cho các mẫu hợp kim. Tất cả các quá trình nấu luyện và xử lý nhiệt đều được thực hiện trong môi trường khí Ar hoặc chân không để tránh sự ôxi hóa mẫu. Tính chất từ được khảo sát bằng phép đo từ trễ trên hệ đo từ trường xung. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để kiểm tra thành phần của hợp kim.

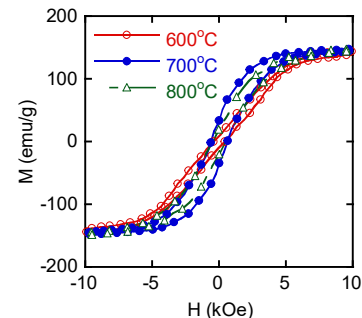
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đường từ trễ của các mẫu Alnico 5 (ANC5) và Alnico 8 (ANC8) trước khi ủ nhiệt được thể hiện

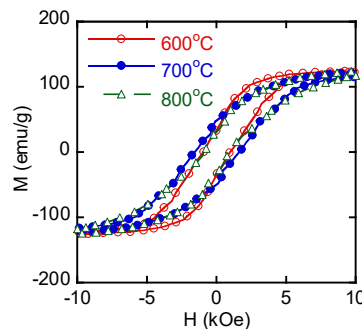
trên hình 1. Ta thấy mẫu ANC 5 có từ độ bão hòa ($M_s \sim 150$ emu/g) cao hơn mẫu ANC8 ($M_s \sim 100$ emu/g) nhưng lực kháng từ của nó ($H_c \sim 0,3$ kOe) lại thấp hơn mẫu ANC5 ($H_c \sim 1$ kOe). Sự khác nhau này là do mẫu ANC5 có nồng độ Fe cao hơn nhưng nồng độ Co lại thấp hơn so với mẫu ANC8. Mặt khác, mẫu ANC8 còn có thêm thành phần Ti và nồng độ Cu cao hơn để tăng cường cho tính từ cứng của hợp kim.



Hình 1: Đường từ trễ của hợp kim Alnico 5 và Alnico 8 trước khi xử lý nhiệt.



a)

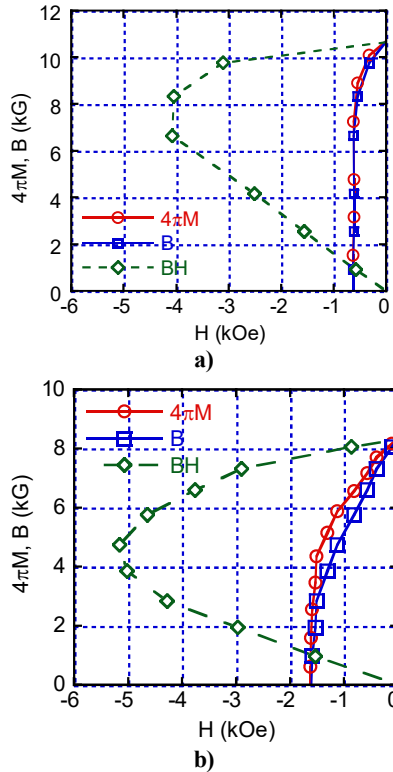


b)

Hình 2: Đường từ trễ của hợp kim Alnico 5 (a) và Alnico 8 (b) sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 3 h.

Để tăng cường các thông số từ, các mẫu hợp kim được ủ nhiệt ở các chế độ khác nhau (hình 2). Sau khi ủ, các đường từ trễ được nở ra và có độ

vuông tốt hơn. Theo M. Stanek và các cộng sự [5], chế độ xử lý nhiệt ảnh hưởng rất nhiều đến tính chất từ của nam châm Alnico. Quá trình xử lý nhiệt sẽ làm tăng sự phân lập giữa pha sắt từ giàu Fe-Co (α_1) và pha phi từ giàu Ni-Al (α_2) dẫn đến sự làm giảm tương tác trao đổi giữa các hạt sắt từ và làm tăng lực kháng từ cho hợp kim.



Hình 3: Các đường đặc trưng từ của mẫu Alnico 5 (a) và Alnico 8 (b) được ủ nhiệt ở 700°C trong 3 h.

Hình 3 cho thấy các đường đặc trưng từ của các mẫu được ủ nhiệt tối ưu (ở 700°C trong 3 h). Đối với mẫu ANC5, các thông số từ đạt được là $H_c = 0,62$ kOe, $B_r = 10,6$ kG và $(BH)_{max} = 4,1$ MGOe. Còn đối với mẫu ANC 8, các thông số từ đạt được là $H_c = 1,6$ kOe, $B_r = 8,2$ kG và $(BH)_{max} = 5,2$ MGOe. So sánh kết quả thu được với thông số của nam châm Alnico thương mại cùng loại, ta thấy mẫu ANC8 gần như tương đương với loại Alnico 8 đẳng hướng. Với mẫu ANC5, chỉ có H_c là tương đương còn B_r và $(BH)_{max}$ nhỏ hơn khá nhiều so với nam châm Alnico 5 dị hướng. Tuy vậy, các tham số từ của mẫu này vẫn tương đương với nam châm Alnico 5 đẳng hướng chế tạo bằng phương pháp thiêu kết ($H_c = 0,63$ kOe, $B_r = 10,9$ kG và $(BH)_{max} = 3,9$ MGOe) [3]. Các thông số từ của các mẫu ANC5 và ANC8 đẳng hướng này còn có thể được nâng cao hơn nữa

nếu tăng thêm số bước và thời gian ủ nhiệt thích hợp.

Để tăng cường các thông số từ của hợp kim Alnico 5 chúng tôi tiến hành chế tạo mẫu có tính dị hướng bằng phương pháp đúc trong lò trung tần. Một trong những vướng mắc của vật liệu từ cứng Alnico là rất khó tạo được các hạt nano sắt từ α_1 có dạng cột và định hướng cùng phương với nhau, tức là khó tạo ra được tính dị hướng cho vật liệu.



a)



b)

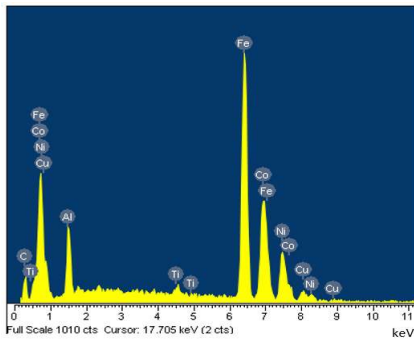


c)

Hình 4: Ảnh chụp bên trong mẫu Alnico 5 được đúc ở các chế độ khác nhau: (a) không kết tinh định hướng, (b) kết tinh định hướng một phần, (c) kết tinh định hướng hoàn toàn.

Với công nghệ chế tạo hiện nay, các hạt α_1 được kết tinh định hướng theo ba cách: i) Dựa vào gradient nhiệt trong quá trình đúc; ii) Dựa vào từ trường định hướng trong quá trình đúc; iii) Dựa vào từ trường định hướng trong quá trình xử lý nhiệt [10]. Cả ba phương pháp này đều khá phức tạp. Để tạo được gradient trong quá trình đúc, hợp kim lỏng được rót vào khuôn với đáy là tấm kim loại được làm mát bằng nước. Phần trên của

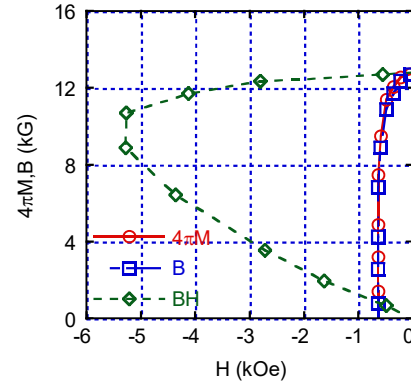
khuôn được làm bằng thạch anh và được đặt trong lò cảm ứng để duy trì nhiệt độ. Các hạt tinh thể α_1 chỉ được kết tinh định hướng trong toàn bộ khối hợp kim khi khuôn đúc được rút ra khỏi lò cảm ứng với một tốc độ rất chậm [11]. Việc tạo được từ trường định hướng trong quá trình đúc hoặc xử lý nhiệt lại còn phức tạp và tốn kém hơn nhiều so với việc tạo gradient nhiệt do cần phải có thêm thiết bị tạo từ trường và vật liệu phải được đặt trong vùng từ trường định hướng đủ mạnh. Hơn nữa, với các hợp kim Alnico có nồng độ Co thấp (dưới 24%) thì hai phương pháp sử dụng từ trường định hướng không áp dụng được do nhiệt độ Curie của các hạt α_1 thấp hơn nhiệt độ hoá rắn của hợp kim. Nếu tăng nồng độ Co để tăng nhiệt độ Curie, thì cảm ứng từ dư giảm và giá thành của vật liệu tăng cao [12]. Do vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi thiết kế chế tạo khuôn đúc được làm bằng kim loại có nước làm mát để tạo ra gradient nhiệt lớn, cần thiết cho sự định hướng của các hạt tinh thể α_1 trong quá trình hóa rắn của hợp kim lỏng. Sự kết tinh định hướng của hợp kim phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hợp phần, nhiệt độ nấu luyện, nhiệt độ rót khuôn, gradient nhiệt... Hình 4 cho thấy hình ảnh bên trong khối hợp kim cùng thành phần Alnico 5 được đúc ở các chế độ công nghệ khác nhau. Khi hợp kim được đúc bằng khuôn không được làm mát, hợp kim không được kết tinh định hướng (hình 4a). Với khuôn đúc được làm lạnh nhưng nhiệt độ nấu luyện và rót khuôn bằng nhau thì hợp kim chỉ được kết tinh định hướng một phần ở phía tiếp giáp khuôn (hình 4b). Còn với khuôn đúc được làm mát và nhiệt độ nấu luyện và rót khuôn chênh lệch nhau, hợp kim được kết tinh định hướng hoàn toàn (hình 4c).



Hình 5: Phổ EDX của hợp kim Alnico 5 chế tạo được.

Để kiểm tra thành phần, hợp kim chế tạo được phân tích bằng phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (hình 5). Kết quả cho thấy hợp kim

vẫn chứa đầy đủ các thành phần ban đầu và không bị lẫn tạp.



Hình 6: Các đường đặc trưng từ của mẫu Alnico 5 sau khi ủ nhiệt ở 650°C trong 9 h.

Hợp kim sau khi đúc được xử lý nhiệt để tăng cường các thông số từ cho hợp kim. Sau khi thử nghiệm ở nhiều chế độ xử lý nhiệt khác nhau, chúng tôi tìm được chế độ tối ưu là ủ ở nhiệt độ 650°C trong thời gian 9 h. Dựa vào đường đặc trưng từ của mẫu đúc Alnico 5 sau khi ủ nhiệt ở 650°C trong 9 h (hình 7), chúng tôi xác định được $H_c = 0,65$ kOe, $B_r = 12,7$ và $(BH)_{max} = 5,4$ MGOe. Như vậy, hợp kim được chế tạo bằng phương pháp đúc định hướng có B_r và $(BH)_{max}$ cao hơn khá nhiều so với mẫu đẳng hướng. Các thông số từ của mẫu hợp kim đúc định hướng này tương đương với các thông số của nam châm Alnico 5 thương mại.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của sự kết tinh và chế độ xử lý nhiệt lên tính chất từ của vật liệu từ cứng Alnico là rất lớn và được khảo sát thông qua hai hợp phần Alnico 5 và Alnico 8. Chế độ xử lý nhiệt cho các nam châm Alnico đẳng hướng và định hướng cùng hợp phần là khác nhau. Các thông số từ đạt được cho mẫu Alnico 8 đẳng hướng là $H_c = 1,6$ kOe, $B_r = 8,2$ kG và $(BH)_{max} = 5,2$ MGOe, và cho mẫu Alnico 5 định hướng là $H_c = 0,65$ kOe, $B_r = 12,7$ và $(BH)_{max} = 5,4$ MGOe. Kết quả đạt được cho thấy vật liệu từ cứng Alnico chế tạo bằng phương pháp đúc có chất lượng cạnh tranh được với sản phẩm thương mại và khả năng ứng dụng trong thực tế.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Hợp phần dự án Khoa học Công nghệ

trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐANQP.02/20-22.

Tài liệu tham khảo

1. E. R. Cronk, Journal of Applied Physics, 37, 1097-1100 (1966).
2. S. U. Rehman, Q. Jiang, Qing Ge, W. Lei, L. Zhang, Q. Zeng, A. Haq, R. Liu, Z. Zhong, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 451, 243-247 (2018).
3. T. Mishima, Ohm, 19, 353-356 (1932).
4. L. Zhou, M. K. Miller, P. Lu, L. Ke, R. Skomski, H. Dillon, Q. Xing, A. Palasyuk, M. McCartney, D. J. Smith, C. Steve, R. W. McCallum, I. Anderson, V. M. Antonov, M. J. Kramer, Acta Mater, 74, 224-233 (2014).
5. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, Acta Materialia, 158, 118-137 (2018).
6. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, IEEE Transactions on Magnetics, 49, 3314-3317 (2013).
7. M. Stanek, L. Wierzbicki, M. Leonowicz, Archives of Metallurgy and Materials, 55, 571-57 (2010).
8. Z. Ahmad, Z. Liu, A. Haq, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 428, 125-131 (2017).
9. J. Cui, J. Ormerod, D. Parker, R. Ott, A. Palasyuk, S. Mccall, M. P. Paranthaman, M. S. Kesler, M. A. McGuire, I. C. Nlebedim, C. Pan, T. Lograsso, JOM, 74, 1279-1295 (2022).
10. L. Zhou, M. K. Miller, H. Dillon, A. Palasyuk, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, M. J. Kramer, Metallurgical and Materials Transactions E, 1, 27-35 (2014).
11. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, IEEE Transactions on Magnetics, 49, 3314-3317 (2013).
12. T. Liu, W. Li, M. Zhu, Z. Guo, and Y. Li, Journal of Applied Physics, 115, 17A751 (2014).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỪ CỨNG ALNICO BẰNG PHƯƠNG PHÁP LUYỆN KIM BỘT

Phạm Thị Thanh^{1,2*}, Nguyễn Huy Ngọc^{1,2}, Kiều Xuân Hậu^{1,2}, Trương Việt Anh^{1,3}, Nguyễn Hải Yến^{1,2}, Đào Sơn Lâm^{1,2}, Phạm Văn Đại^{1,2}, Trần Đăng Thành^{1,2}, Lương Văn Dương¹, Nguyễn Văn Thao⁴, Phan Ngọc Hồng⁴, Nguyễn Huy Dân^{1,2}

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

² Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

³ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;

⁴ Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: thanhpt@ims.vast.ac.vn.

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của chế độ nghiền, thiêu kết và xử lý nhiệt lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu Alnico 5 chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Kết quả thu được cho thấy, tính chất từ của vật liệu phụ thuộc mạnh vào các điều kiện công nghệ như nhiệt độ thiêu kết, nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt, tốc độ hạ nhiệt, số bước xử lý nhiệt... Lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ của vật liệu chế tạo được đạt giá trị tương ứng là 0,6 kOe, 10,7 kG và 3,7 MGOe. Các thông số từ thu được của vật liệu tương đương với nam châm thiêu kết Alnico 5 thương mại. Quy trình công nghệ chế tạo nam châm thiêu kết Alnico thu được có thể áp dụng thực tế.

Từ khóa: Vật liệu từ cứng Alnico, nam châm thiêu kết Alnico, vật liệu từ cứng không chứa đất hiếm, phương pháp luyện kim bột.

GIỚI THIỆU

Hiện nay, hai loại hợp kim từ cứng chứa đất hiếm (Sm-Co và Nd-Fe-B) vẫn được ứng dụng nhiều nhất do chúng có tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ lớn hơn nhiều so với các loại vật liệu từ cứng khác [1]. Tuy nhiên, giá thành của các kim loại đất hiếm ngày càng tăng cao cùng sự hạn chế về trữ lượng của chúng. Chính vì vậy, việc chế tạo được vật liệu từ cứng không chứa đất hiếm đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế đang được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây. Có rất nhiều loại vật liệu từ cứng không chứa đất hiếm ở các dạng khác nhau đã được tìm thấy [2-4]. Tuy vậy, hầu hết các loại vật liệu này vẫn phải dựa trên cơ sở các kim loại chuyển tiếp 3d (Fe, Co, Ni, Mn). Trong đó, hợp kim Alnico (Al-Ni-Co-Fe) là một loại vật liệu từ cứng không chứa đất hiếm được chế tạo từ năm 1932 nhưng cho đến nay chúng vẫn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như khoa học-giáo dục, hàng không-vũ trụ, an ninh-quốc phòng... [5]. Bởi vì, nam châm Alnico có nhiệt độ Curie cao ($\sim 850^\circ\text{C}$) và khả năng chống ăn mòn tốt mà các loại nam châm khác không thể thay thế được [6-9]. Ở trong nước, chúng ta chưa có quy trình công nghệ để chế tạo hợp kim từ cứng Alnico đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế. Đồng thời, cũng chưa có nhóm nghiên cứu nào công bố kết quả thu được về vật liệu này. Do đó, việc nghiên

cứu nhằm xây dựng quy trình công nghệ chế tạo được nam châm Alnico đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế có ý nghĩa quan trọng.

Nam châm Alnico thường được chế tạo bằng hai phương pháp đó là phương pháp đúc và phương pháp luyện kim bột. Tuy có tính chất từ kém hơn khá nhiều so với nam châm chế tạo bằng phương pháp đúc nhưng ưu điểm của nam châm chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột là có thể chế tạo được các sản phẩm có kích thước nhỏ, số lượng lớn và độ bền cơ học cao. Điều này phù hợp cho các ứng dụng không đòi hỏi nam châm có thông số từ lớn. Trong phương pháp luyện kim bột, các điều kiện công nghệ như chế độ nghiền, nhiệt độ thiêu kết, thời gian thiêu kết, nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt... ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và tính chất từ của vật liệu [10-14]. Sự hình thành cấu trúc mong muốn đã cải thiện đáng kể tính chất từ của vật liệu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện công nghệ đó lên cấu trúc và tính chất từ của nam châm Alnico 5 chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột.

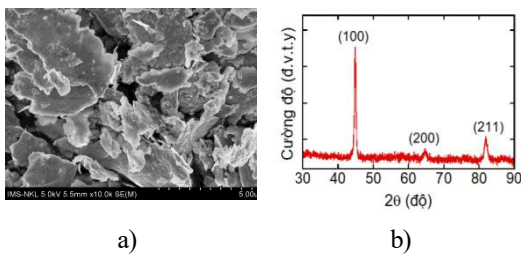
THỰC NGHIỆM

Hợp kim ban đầu với hợp phần $\text{Al}_{15,6}\text{Ni}_{12,5}\text{Co}_{21,4}\text{Fe}_{48}\text{Cu}_{2,5}$ (Alnico 5) được nấu từ các nguyên tố sạch Al, Ni, Co, Fe và Cu trên lò

trung tần trong thời gian khoảng 30 phút ở môi trường khí Ar để tránh sự oxy hóa. Hợp kim sau đó được đập thành các mảnh với kích thước nhỏ hơn 2 cm và đem nghiền thô trước khi nghiền tinh (Jet-milling). Các quá trình nghiền được tiến hành trong môi trường khí N₂ để tránh sự oxy hóa của các hạt có kích thước nhỏ. Bột thu được sau khi nghiền tinh được ép thành viên bằng máy ép thủy lực với lực ép 15 tấn/cm². Một lượng nhỏ dung môi polyethylene glycol (< 5%) và cồn được sử dụng trong quá trình ép nhằm tăng cường độ bền vững của viên khi chưa thiêu kết. Các viên nam châm sau khi ép được đưa vào lò thiêu kết chân không với nhiệt độ và thời gian thiêu kết khác nhau. Sau đó, các mẫu tiếp tục được xử lý nhiệt nhiều bước với các nhiệt độ và thời gian khác nhau. Cấu trúc của mẫu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng phép đo từ trễ trên hệ đo từ trường xung. Việc tính tích năng lượng (BH)_{max} đã được hiệu chỉnh ảnh hưởng của trường khử từ theo kích thước mẫu đo.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chúng tôi đã thay đổi chế độ nghiền để thu được các bột hợp kim có kích thước khác nhau trong khoảng 2-10 μm. Tuy nhiên, các bột hợp kim có kích thước lớn hơn 5 μm không thể ép thành viên mặc dù đã trộn chất kết dính đến 5% và lực ép khá cao, trên 15 tấn/cm². Do vậy, chúng tôi chỉ lựa chọn các bột hợp kim có kích thước nhỏ hơn 5 μm để ép viên thiêu kết với chất kết dính pha trộn khi ép là 3%.

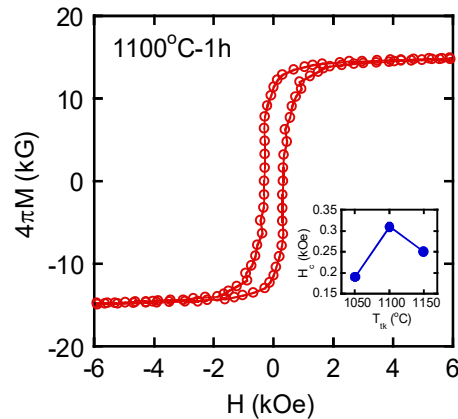


Hình 1: Ảnh SEM (a) và giản đồ XRD (b) của bột hợp kim Alnico 5.

Hình 1 là ảnh SEM và giản đồ XRD của bột hợp kim Alnico 5. Kết quả trên hình 1a cho thấy bột thu được sau quá trình nghiền tinh có kích thước hạt trong khoảng 2-5 μm. Với giản đồ XRD, ta nhận thấy mẫu có cấu trúc đơn pha (hình 1b). Các đỉnh nhiễu xạ đều tương ứng với pha sắt từ giàu Fe-Co (α₁) có cấu trúc tinh thể lập phương

tâm khối (bcc), đây là pha mong muốn có lợi cho tính từ cứng của nam châm Alnico.

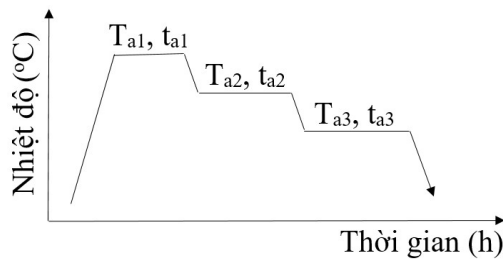
Bột hợp kim Alnico 5 sau khi ép viên được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau T_{tk} = 1050°C, 1100°C và 1150°C trong thời gian t_{tk} = 1 h. Hình 2 là đường từ trễ tiêu biểu của hợp kim thiêu kết ở 1100°C trong 1 h. Hình lồng trong thể hiện sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c vào các nhiệt độ thiêu kết khác nhau. Ở nhiệt độ 1100°C, hợp kim có H_c lớn nhất đạt 0,32 kOe. Với nhiệt độ thấp hơn và cao hơn nhiệt độ này, lực kháng từ đều giảm (0,2 kOe ở 1050°C và 0,25 kOe ở 1150°C). Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian thiêu kết, các mẫu được giữ ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 1, 2 và 3 h. Tuy nhiên, lực kháng từ của các mẫu với thời gian thiêu kết 2 và 3 h suy giảm rất mạnh. Như vậy, chế độ thiêu kết tối ưu là ở nhiệt độ 1100°C trong thời gian 1 h.



Hình 2: Đường từ trễ của bột hợp kim Alnico 5 thiêu kết ở 1100°C trong 1 h. Hình lồng trong là sự phụ thuộc của lực kháng từ H_c vào các nhiệt độ thiêu kết khác nhau.

Thông thường, sau quá trình thiêu kết, nam châm có lực kháng từ thấp do vi cấu trúc chưa được hoàn thiện. Để nâng cao hơn nữa lực kháng từ, các nam châm cần tiếp tục được xử lý nhiệt. Đây là quá trình phức tạp vì có rất nhiều tham số ảnh hưởng đến tính chất từ của nam châm như số bước, nhiệt độ, thời gian của từng bước, cách làm nguội... Theo một số nghiên cứu [15- 17], quá trình này thường bao gồm bốn bước. Bước đầu tiên, mẫu được nung nóng đến nhiệt độ cao trong khoảng 900°C ÷ 1300°C với thời gian nhỏ hơn 1 h để tạo mầm các pha rồi làm nguội nhanh. Mục đích của bước nguội nhanh để tránh sự hình thành của pha không mong muốn γ. Trong nghiên cứu này, mẫu được làm nguội nhanh bằng luồng khí Ar ngay sau quá trình thiêu kết ở

1100°C trong 1 h nên có thể thay thế cho bước xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao nói trên. Do vậy, chúng tôi chỉ tiến hành xử lý nhiệt ba bước theo giản đồ trên hình 3. Ở bước một, nhiệt độ T_{a1} được giữ trong khoảng 750°C ÷ 850°C với thời gian $t_{a1} \leq 1,5$ h. Bước này nhằm phát triển mầm và định dạng các hạt tinh thể α_1 . Ở bước hai, nhiệt độ được hạ xuống thấp hơn $T_{a2} = 600^\circ\text{C} \div 700^\circ\text{C}$ và thời gian ủ dài hơn $t_{a2} = 6 - 16$ h, cần thiết cho sự đồng đều của các hạt tinh thể α_1 . Còn ở bước ba, nhiệt độ ủ khá thấp, $T_{a3} \leq 550^\circ\text{C}$, và thời gian ủ rất dài, $t_{a3} \geq 12$ h, để biến hạt tron nhẵn và cơ tính được tăng cường. Đồng thời, các kết quả nghiên cứu cũng đã cho thấy nồng độ Fe-Co trong pha α_1 tăng lên khi ủ ở vùng nhiệt độ thấp để tăng cường cho các thông số từ của hợp kim [17]. Tùy thuộc vào điều kiện thực tế như hợp phần, chế độ thiêu kết... mà các tham số nhiệt độ và thời gian được điều chỉnh cho phù hợp để thu được nam châm có tính chất từ tốt, đáp ứng yêu cầu ứng dụng thực tế.



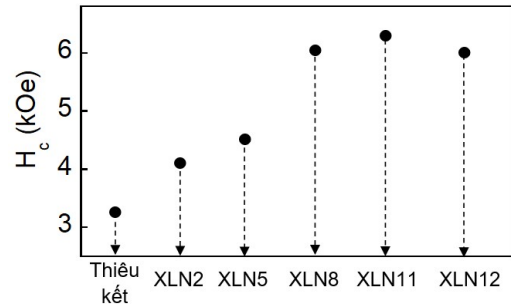
Hình 3: Giản đồ xử lý nhiệt nam châm Alnico 5.

Bảng 1: Một số chế độ xử lý nhiệt nam châm Alnico 5.

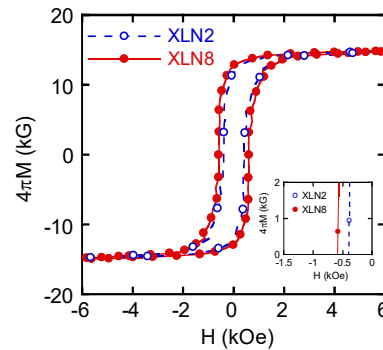
Kí hiệu	T_{a1} (°C)	t_{a1} (h)	T_{a2} (°C)	t_{a2} (h)	T_{a3} (°C)	t_{a3} (h)
XLN1	850	0,5	650	6	550	12
XLN2	850	1	650	6	550	12
XLN3	850	1,5	650	6	550	12
XLN4	800	1	700	6	550	12
XLN5	800	1	650	6	550	12
XLN6	800	1	600	6	550	12
XLN7	750	1	650	6	550	12
XLN8	750	1	650	9	550	12
XLN9	750	1	650	12	550	12
XLN10	750	1	650	15	550	12
XLN11	750	1	650	9	550	24
XLN12	750	1	650	9	550	36

Một số chế độ xử lý nhiệt với nhiệt độ và thời gian ở các bước khác nhau được liệt kê trong bảng 1. Chúng tôi đã thay đổi rất nhiều tham số nhiệt độ và thời gian ở các bước của quá trình xử lý nhiệt để tìm được chế độ tối ưu. Nhìn chung, lực kháng từ của nam châm đều được tăng cường

sau bước xử lý nhiệt. Với chế độ từ XLN1 đến XLN10, ngoài XLN8 cho lực kháng từ H_c đạt 0,6 kOe thì các chế độ khác đều có $H_c < 0,45$ kOe (hình 4). Điều này cho thấy, các nhiệt độ T_{a1} , T_{a2} không cần quá cao ($T_{a1} = 750^\circ\text{C}$ và $T_{a2} = 650^\circ\text{C}$) hay thời gian t_{a1} , t_{a2} không cần quá dài ($t_{a1} = 1$ h và $t_{a2} = 9$ h) có thể tạo được cấu trúc mong muốn dẫn đến làm tăng lực kháng từ của nam châm. Hình 5 là đường từ trễ tiêu biểu của nam châm ở hai chế độ XLN2 và XLN8.



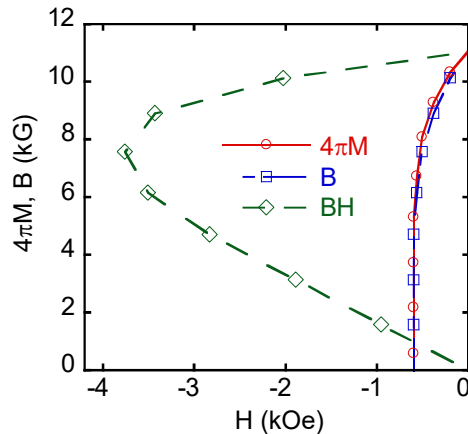
Hình 4: Giá trị lực kháng từ H_c của nam châm Alnico 5 sau thiêu kết và xử lý nhiệt ở một số chế độ khác nhau.



Hình 5: Đường từ trễ tiêu biểu của nam châm Alnico 5 ở chế độ XLN2 và XLN8. Hình lồng trong là góc phân tư thứ hai của đường từ trễ.

Ở bước ba, chúng tôi tiến hành kéo dài thời gian giữ ở nhiệt độ thấp 550°C đến 24 h (XLN11) và 36 h (XLN12). Kết quả thu được trên hình 4 cho thấy, với $t_{a3} = 24$ h, lực kháng từ có tăng (đạt 0,61 kOe) nhưng không đáng kể so với thời gian giữ 12 h. Ở thời gian 36 h thì lực kháng từ không tăng nữa mà có xu hướng giảm (0,58 kOe). Quá trình khảo sát cho thấy, $T_{a1} = 750^\circ\text{C}$, $t_{a1} = 1$ h, $T_{a2} = 650^\circ\text{C}$, $t_{a2} = 9$ h và $T_{a3} = 550^\circ\text{C}$ và $t_{a3} = 12$ h là chế độ xử lý nhiệt tối ưu. Bởi vì ở chế độ này chúng ta không chỉ tạo được nam châm có lực kháng từ cao mà còn giảm được chi phí chế tạo do không cần tiến hành xử lý nhiệt trong thời gian quá dài. Hình 6 là đường đặc trưng từ của

nam châm Alnico 5 được xử lý nhiệt ở chế độ tối ưu trên. Mẫu có lực kháng từ H_c , cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$ tương ứng đạt 0,6 kOe, 10,7 kG và 3,8 MGOe. Giá trị các thông số từ thu được tương đương với nam châm tiêu chuẩn Alnico 5 thương mại.



Hình 6: Đường đặc trưng từ của nam châm Alnico 5 ở chế độ xử lý nhiệt tối ưu.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của các tham số công nghệ trong quá trình nghiên cứu, thiết kế và xử lý nhiệt lên cấu trúc và tính chất từ của hợp kim Alnico 5 chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột đã được khảo sát chi tiết. Quy trình công nghệ tối ưu thu được với các tham số: $T_{tk} = 1100^{\circ}C$, $t_{tk} = 1$ h, $T_{a1} = 750^{\circ}C$, $t_{a1} = 1$ h, $T_{a2} = 650^{\circ}C$, $t_{a2} = 9$ h, $T_{a3} = 550^{\circ}C$ và $t_{a3} = 12$ h. Nam châm tiêu chuẩn Alnico 5 chế tạo theo quy trình trên, có lực kháng từ $H_c = 0,6$ kOe, cảm ứng từ dư $B_r = 10,7$ kG và tích năng lượng cực đại $(BH)_{max} = 3,7$ MGOe, tương đương với nam châm Alnico 5 thương mại đang được ứng dụng thực tế.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Hợp phần dự án Khoa học Công nghệ trọng điểm cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số TĐANQP.02/20-22.

Tài liệu tham khảo

1. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Advanced Materials*, 23, 821 (2011).
2. Z. Xuan, L. Zhongwu, Y. Hongya, Z. Hui, Z. Guoqing, *Physica B: Condensed Matter*, 599, 412549 (2020).
3. A. J. Brandt, T. Wei, L. Xubo, I. N. Alexandra, O. Gaoyuan, W. D. Kevin, C. Jun, *Acta Materials*, 181, 595 (2019).

4. R. Sawada, T. Yamamoto, K. Minakuchi, M. Nagasako, Y. Hayasaka, K. Niitsu, Y. Cho, R. Kainuma, Y. Murakami, *Scripta Materialia*, 135, 33 (2017).
5. T. Mishima, *Ohm*, 19, 353 (1932).
6. L. Zhou, E. White, L. Ke, D. A. Cullen, P. Lu, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, M. J. Kramer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 471, 142 (2017).
7. J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, D. Sellmyer, *Acta Materialia*, 158, 118 (2018).
8. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, *IEEE Transactions on Magnetics*, 49, 3314 (2013).
9. L. Zhou, M. K. Miller, H. Dillon, A. Palasyuk, S. Constantinides, R. W. McCallum, I. E. Anderson, and M. J. Kramer, *Metallurgical and Materials Transactions E*, 1, 27 (2014).
10. Q. Xing, M. K. Miller, L. Zhou, H. M. Dillon, R. W. McCallum, I. E. Anderson, *IEEE Transactions on Magnetics*, 49, 3314 (2013).
11. S. D. Zhang, S. Wang, S. Y. Chen, X. Yu, J. B. Sun, *Physica B: Condensed Matter*, 597, 412423 (2020).
12. S. U. Rehman, Q. Huang, R. U. R. Sagar, Q. Jiang, M. Yang, Z. Zhong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 537, 168237 (2021).
13. C. J. Yang, W. Y. Lee, S. D. Choi, *Journal of Applied Physics*, 75, 6655 (1994).
14. M. Sugiyama, K. Shida, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 3, 76 (1962).
15. Y. B. Kim, S. A. Song, T. K. Kim, *IEEE Transactions on Magnetics*, 5, 1952 (1987).
16. L. Zhou, W. Tang, L. Ke, W. Guo, J. D. Poplawsky, I. E. Anderson, M. J. Kramer, *Acta Materialia*, 133, 73 (2017).
17. S. U. Rehman, Q. Jiang, Q. Ge, W. Lei, L. Zhang, Q. Zeng, A. ul Haq, R. Liu, Z. Zhong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 243 (2017).