

# Tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ hợp kim nguội nhanh Fe-M-Zr (M = Ni, Co, Mn)

Nguyễn Mạnh An<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Huy Dân<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Hồng Đức, 565 Quang Trung, Phường Đông Vệ, Tp. Thanh Hóa

<sup>2</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam,  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 21 tháng 02 năm 2014

Chỉnh sửa ngày 28 tháng 02 năm 2014; chấp nhận đăng ngày 04 tháng 3 năm 2014

**Tóm tắt:** Các băng hợp kim Fe<sub>90-x</sub>M<sub>x</sub>Zr<sub>10</sub> (M = Ni, Co, Mn) với độ dày ~15 μm được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh trên hệ trống quay đơn trục. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng các mẫu băng hợp kim có cấu trúc vô định hình. Các phép đo từ nhiệt cho thấy nhiệt độ Curie của hợp kim thay đổi rõ rệt khi nồng độ các nguyên tố thay thế (M) thay đổi và khoảng thay đổi của nhiệt độ Curie phụ thuộc vào bản chất của nguyên tố thay thế. Với nguyên tố thay thế cho Fe là Ni hoặc Co, nhiệt độ Curie của hợp kim có thể được đưa về vùng nhiệt độ phòng. Từ độ bão hòa của hợp kim ở nhiệt độ phòng cũng được tăng lên khi nồng độ Ni hoặc Co trong hợp kim tăng lên. Các mẫu băng hợp kim thể hiện tính từ mềm với lực kháng từ thấp ( $H_c < 30$  Oe). Kết quả tính biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  và khả năng làm lạnh RC của một số mẫu băng chứa Co cho thấy hiệu ứng từ nhiệt của hệ hợp kim này là khá lớn ( $|\Delta S_m|_{\max} \sim 1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $RC > 100 \text{ J.kg}^{-1}$  với  $\Delta H = 11$  Oe) và có thể ứng dụng thực tế.

**Từ khóa:** Hiệu ứng từ nhiệt, nhiệt độ Curie, hợp kim vô định hình, công nghệ nguội nhanh, công nghệ làm lạnh bằng từ trường.

## 1. Mở đầu

Hiệu ứng từ nhiệt (MagnetoCaloric Effect-MCE) của vật liệu được quan tâm nghiên cứu bởi nó có thể ứng dụng trong lĩnh vực làm lạnh bằng từ trường. Việc làm lạnh bằng từ trường dựa trên nguyên lý từ trường làm thay đổi entropy của vật liệu. Để hiệu suất làm lạnh bằng phương pháp này lớn thì hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu càng phải lớn (có biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  và thay đổi nhiệt độ đoạn nhiệt  $\Delta T_{ad}$  lớn).

Việc ứng dụng vật liệu từ nhiệt trong các máy làm lạnh có ưu điểm là không gây ra ô nhiễm môi trường như các máy lạnh dùng khí, có khả năng nâng cao được hiệu suất làm lạnh (tiết kiệm được năng lượng), có thể thiết kế nhỏ gọn, không gây tiếng ồn và có thể dùng trong một số ứng dụng đặc biệt. Các vấn đề chính cần được giải quyết để nâng cao khả năng ứng dụng thực tế của vật liệu từ nhiệt là: i) tạo được hiệu ứng từ nhiệt lớn trong khoảng từ trường thấp, bởi các thiết bị dân dụng rất khó tạo ra được từ trường lớn; ii) đưa nhiệt độ chuyển pha từ (nhiệt độ làm việc) của các vật liệu có hiệu ứng

\* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-903296502  
E-mail: nguyenvanmanhan@hdu.edu.vn

từ nhiệt lớn về vùng nhiệt độ phòng; iii) mở rộng vùng làm việc (vùng có hiệu ứng từ nhiệt lớn) cho vật liệu để có thể làm lạnh trong một dải nhiệt độ lớn. Ngoài ra, một số tính chất khác của vật liệu như nhiệt dung, độ dẫn điện, độ dẫn nhiệt, độ bền, giá thành... cũng được chú trọng cho việc ứng dụng của loại vật liệu này. Cùng với mục tiêu tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường, việc tìm kiếm các vật liệu từ nhiệt có khả năng ứng dụng trong các máy làm lạnh bằng từ trường ở vùng nhiệt độ phòng ngày càng được quan tâm nghiên cứu.

Gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu tập trung vào các vật liệu từ nhiệt chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh [1-9]. Ưu điểm của loại vật liệu này là dễ thay đổi được nhiệt độ Curie ( $T_C$ ), có hiệu ứng từ nhiệt lớn, có lực kháng từ nhỏ, có điện trở suất lớn, có giá thành thấp... Đó là các yêu cầu cần thiết cho ứng dụng thực tế của vật liệu từ nhiệt. Các hợp kim nguội nhanh nền kim loại chuyển tiếp được xem là một loại vật liệu từ nhiệt có triển vọng ứng dụng tốt do chúng có từ độ bão hòa lớn, độ bền cao, cơ tính tốt... Tuy nhiên, nhiệt độ Curie của hợp kim nền kim loại chuyển tiếp thường nằm ngoài vùng nhiệt độ phòng và chuyển pha từ thường không sắc nét. Việc lựa chọn được các hợp phần để hợp kim có khả năng tạo trạng thái vô định hình lớn mà vẫn bảo đảm được các thông số từ cần thiết cho ứng dụng trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường cũng cần được nghiên cứu sâu rộng hơn. Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt trên hệ hợp kim  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) được chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh.

## 2. Thục nghiệm

Các mẫu hợp kim được cân theo đúng thành phần danh định từ các vật liệu ban đầu có độ sạch cao (Fe, Co, Ni, Mn, Zr) và được nấu hồ quang (Trung Quốc) để tạo ra các mẫu khối. Hợp kim sau mỗi lần nấu được lật và nấu lại,

công việc này được lặp lại năm lần để đạt được sự đồng nhất của mẫu. Các mẫu hợp kim khối thu được dùng để chế tạo các băng bằng kỹ thuật phun băng nguội nhanh trên hệ trống đồng đơn trục ZKG-1 (Trung Quốc) có buồng tạo mẫu trong khí Ar để tránh sự oxy hóa. Cấu trúc của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị SIEMENS D-5000 (Đức). Các phép đo từ được thực hiện trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) tự lắp đặt (tại Viện Khoa học vật liệu) với từ trường cực đại là 12 kOe và độ nhạy cỡ  $10^{-4}$  emu. Biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  được tính toán từ dữ liệu của các phép đo từ, sử dụng hệ thức:

$$\Delta S_m = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

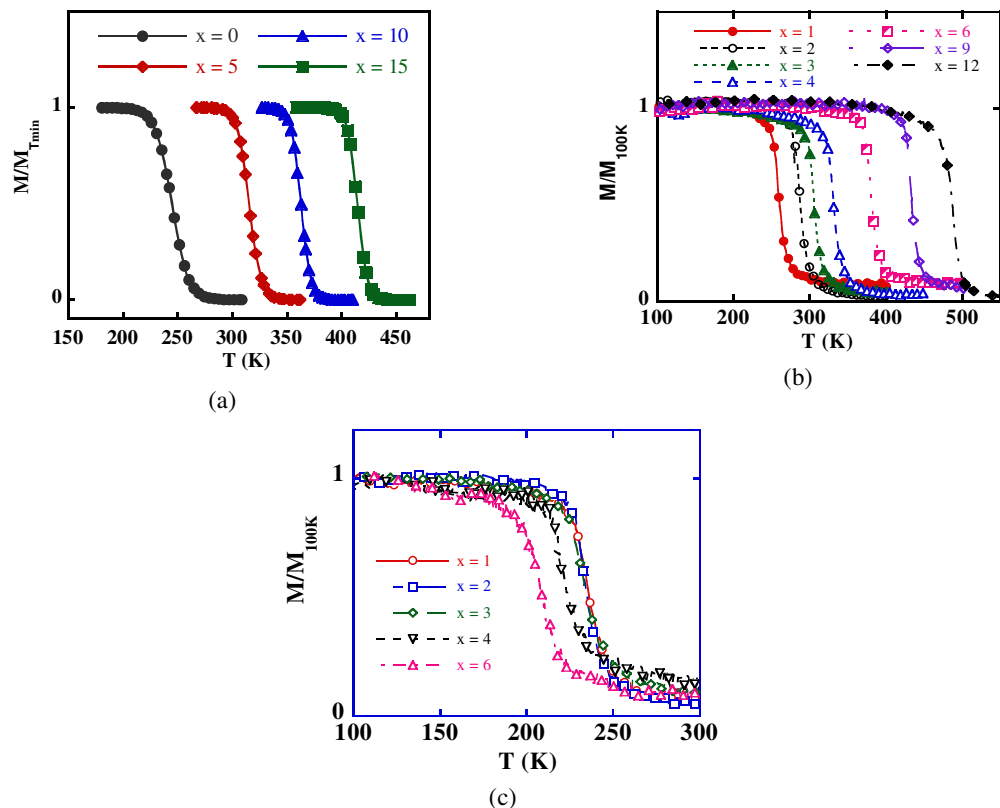
## 3. Kết quả và bàn luận

Các mẫu băng hợp kim  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  ( $M = Ni, Co, Mn$ ) thu được có độ dày cỡ 15  $\mu m$  (tương ứng với vận tốc dài của trống quay là 40 m/s). Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu băng hợp kim cho thấy chúng có cấu trúc hầu như vô định hình (không có đỉnh nhiễu xạ rõ nét đặc trưng cho các pha tinh thể). Với cấu trúc vô định hình, ta có thể thay đổi tỉ phần của các nguyên tố trong hợp kim một cách tùy ý để điều chỉnh được nhiệt độ Curie của hợp kim đạt tới giá trị mong muốn. Đó là một trong các ưu thế của hợp kim nguội nhanh.

Hình 1 biểu diễn các đường cong từ nhiệt rút gọn đo trong từ trường 100 Oe của hệ hợp kim nguội nhanh  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  ( $M = Ni, Co$  và  $Mn$ ). Ta thấy rằng  $T_C$  của hợp kim phụ thuộc khá rõ vào nồng độ và bản chất của các nguyên tố thay thế cho Fe.  $T_C$  tăng khi nguyên tố thay thế cho Fe là Ni hoặc Co và giảm đi khi nguyên tố thay thế là Mn. Khi chưa có nguyên tố thay thế ( $x = 0$ ),  $T_C$  của hợp kim là ~260 K. Khi thay thế 15% Ni cho Fe,  $T_C$  của hợp kim tăng lên tới ~430 K. Khi thay thế 12% Co cho Fe,  $T_C$  của

hợp kim tăng lên tới ~500 K. Như vậy, Co làm  $T_C$  của hợp kim tăng mạnh hơn so với ảnh hưởng của Ni. Sở dĩ nồng độ thay thế của các nguyên tố không giống nhau là do thời điểm làm thực nghiệm và các mục tiêu nghiên cứu trên từng hệ với các nguyên tố thay thế khác nhau là khác nhau. Quan sát trên hình 1a và 1b ta nhận thấy rằng, để ứng dụng cho các thiết bị làm lạnh bằng từ trường ở vùng nhiệt độ phòng thì khoảng nồng độ thay thế của Ni và Co cho Fe trong hợp kim một cách tương ứng là 5% và 3%. Còn đối với sự thay thế Mn cho Fe,  $T_C$  của hợp kim lại giảm xuống cỡ 220 K khi nồng độ Mn tăng tới 6%. Theo một số các kết quả đã công bố [10, 11], nhiệt độ Curie phụ thuộc vào mô men từ nguyên tử và hằng số tương tác trao đổi trong các hợp kim. Cấu trúc bất trật tự trong

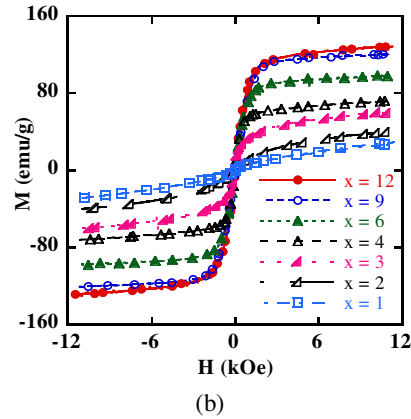
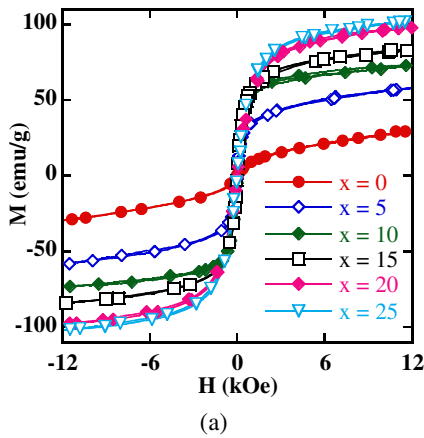
các hợp kim vô định hình dẫn đến sự biến thiên về khoảng cách và số nguyên tử lân cận gần nhất, dẫn đến mô men từ nguyên tử và liên kết tương tác trao đổi cục bộ bị thăng giáng. Sự thăng giáng ngẫu nhiên có thể làm tăng hay giảm nhiệt độ Curie tùy thuộc vào độ lớn của các liên kết sắt từ. Đối với các hợp kim chứa Co, nhiệt độ Curie thường tăng lên do tương tác sắt từ trong hợp kim được tăng cường. Sự có mặt của Ni trong các hợp kim vô định hình nền Fe-Zr đã làm cho mô men từ trung bình của hợp kim tăng lên, dẫn đến sự tăng của nhiệt độ Curie. Còn đối với các hợp kim nền Fe-Mn, tương tác trao đổi giữa các nguyên tử Fe và Mn thường có giá trị âm nên đã làm cho cả mô men từ trung bình và nhiệt độ Curie của hợp kim bị suy giảm.



Hình 1. Các đường cong từ nhiệt rút gọn đo trong từ trường 100 Oe của hệ hợp kim nguội nhanh  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  với  $M = Ni$  (a),  $Co$  (b) và  $Mn$  (c).

Để khảo sát ảnh hưởng của Ni và Co lên từ độ bão hòa và lực kháng từ của hợp kim, các phép đo từ trễ ở nhiệt độ phòng cho các mẫu băng hợp kim nguội nhanh  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  với  $M = Ni$  và  $Co$  được thực hiện (hình 2). Ta thấy rằng tất cả các mẫu đã khảo sát đều thể hiện tính từ mềm với lực kháng từ nhỏ ( $H_c < 30$  Oe). Từ độ bão hòa của hợp kim tăng đơn điệu khi

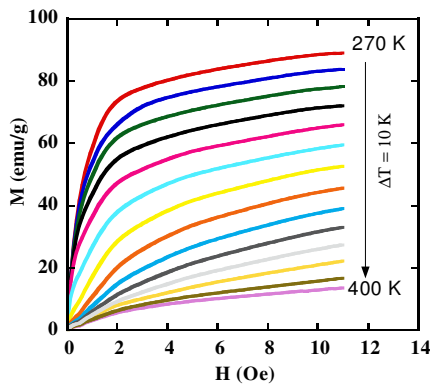
thay thế Fe bằng Ni hoặc Co. Tuy nhiên, Co làm tăng từ độ bão hòa của hợp kim mạnh hơn so với Ni. Sự tăng từ độ bão hòa ở nhiệt độ phòng của hợp kim khi có mặt của Ni và Co có thể một phần do mô men từ nguyên tử trung bình trong hợp kim tăng lên [10, 11], phần khác do sự tăng lên của nhiệt độ Curie.



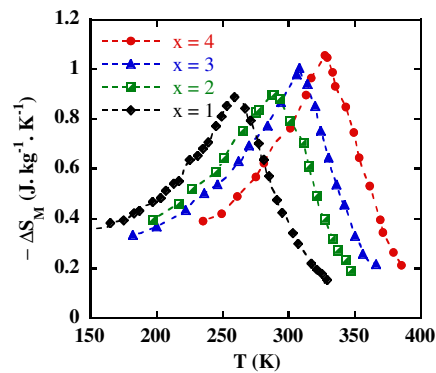
Hình 2. Các đường từ trễ ở nhiệt độ phòng của hệ hợp kim nguội nhanh  $Fe_{90-x}M_xZr_{10}$  với  $M = Ni$  (a) và  $Co$  (b).

Để đánh giá độ lớn của hiệu ứng từ nhiệt của hợp kim, biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  của một số mẫu băng của hệ hợp kim  $Fe_{90-x}Co_xZr_{10}$  ( $x = 1, 2, 3$  và  $4$ ) được xác định. Độ biến thiên

entropy từ  $\Delta S_m$  của các mẫu được xác định theo phương pháp gián tiếp từ các đường  $M(H)$  ở các nhiệt độ khác nhau (hình 3) bằng cách sử dụng hệ thức (1).



Hình 3. Hệ đường cong  $M(H)$  tại các nhiệt độ khác nhau của mẫu băng hợp kim  $Fe_{87}Co_3Zr_{10}$ .



Hình 4. Sự phụ thuộc của biến thiên entropy từ  $\Delta S_m$  vào nhiệt độ của các mẫu băng hợp kim  $Fe_{90-x}Co_xZr_{10}$  ( $x = 1, 2, 3$  và  $4$ ) với  $\Delta H = 11$  kOe.

Kết quả cho thấy các mẫu đều cho độ biến thiên entropy từ âm và đạt giá trị cao ở xung quanh nhiệt độ chuyển pha từ (hình 4). Độ biến thiên entropy từ cực đại  $|\Delta S_m|_{\max}$  của các mẫu có xu thế tăng dần khi tăng nồng độ Co và đạt các giá trị lần lượt là 0,89; 0,93; 1,02 và 1,08  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  với thiên từ trường  $\Delta H = 11$  kOe. Những giá trị thu được về độ biến thiên entropy từ cực đại đã đạt được của các mẫu hợp kim này là khá lớn khi biến thiên của từ trường ngoài chỉ là 11 kOe. Hơn nữa, khả năng làm lạnh RC (được xác định bằng tích của độ biến thiên entropy từ cực đại  $|\Delta S_m|_{\max}$  với độ bán rộng (FWHM) của đường cong  $\Delta S_m(T)$  của các mẫu đều khá cao ( $>100$   $\text{J.kg}^{-1}$ ). Các giá trị RC này đều cao hơn so với RC của các hợp kim nguội nhanh đã được công bố như Finemet ( $\text{Fe}_{68,5}\text{Mo}_5\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ), Nanoperm ( $\text{Fe}_{83-x}\text{Co}_x\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}_1$ ,  $\text{Fe}_{91-x}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_x$ ), HiTperm ( $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{18}\text{Nb}_6\text{B}_{16}$ ) và các hợp kim vô định hình khối ( $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{B}_z\text{CuSi}_3\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{10}$ ) [1-5]. Điều đó cho thấy khả năng ứng dụng của hợp kim nguội nhanh Fe-Co-Zr cho công nghệ làm lạnh bằng từ trường ở vùng nhiệt độ phòng là rất lớn.

#### 4. Kết luận

Chúng tôi đã thu được một số kết quả nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn tốt về tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt lớn trên hệ hợp kim  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) chế tạo bằng phương pháp phun băng nguội nhanh. Nhiệt độ Curie của hợp kim có thể được điều chỉnh về vùng nhiệt độ phòng bằng cách lựa chọn nồng độ của nguyên tố thay thế thích hợp. Biến thiên entropy từ cực đại  $|\Delta S_m|_{\max}$  và khả năng làm lạnh RC của hợp kim Fe-Co-Zr là khá lớn, cho thấy khả năng ứng dụng của loại vật

liệu này trong công nghệ làm lạnh bằng từ trường.

#### Lời cảm ơn

Công trình nghiên cứu này được sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo mã số B2013-42-24 và đề tài cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam mã số VAST03.04/14-15. Các tác giả xin cảm ơn sự giúp đỡ của ThS. N.H. Yên, ThS. P.T. Thanh, ThS. Đ.C. Linh và ThS. N.H. Đức. Một số thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Trọng điểm về Vật liệu và Linh kiện Điện tử và Phòng Vật lí Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] V. Franco, J.M. Borrego, A. Conde, S. Roth, Influence of Co addition on the magnetocaloric effect of FeCoSiAlGaPCB amorphous alloys, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 132509.
- [2] V. Franco, J.S. Blázquez, M. Millán, J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde, The magnetocaloric effect in soft magnetic amorphous alloys, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 09C503.
- [3] J.J. Ipus, J.S. Blázquez, V. Franco, A. Conde, Influence of Co addition on the magnetic properties and magnetocaloric effect of Nanoperm ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ )<sub>73</sub>Nb<sub>10</sub>B<sub>15</sub> type alloys prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Comp.*, 496 (2010) 7.
- [4] A. Waske, B. Schwarz, N. Mattern, J. Eckert, Magnetocaloric (Fe-B)-based amorphous alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, 329 (2013) 101.
- [5] N. Chau, P.Q. Thanh, N.Q. Hoa, N.D. The, The existence of giant magnetocaloric effect and laminar structure in  $\text{Fe}_{73,5-x}\text{Cr}_x\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ , *J. Magn. Magn. Mater.*, 304 (2006) 36.
- [6] The-Long Phan, P. Zhang, N. H. Dan, N. H. Yen, P. T. Thanh, T. D. Thanh, M. H. Phan, and

- S. C. Yu, Coexistence of conventional and inverse magnetocaloric effects and critical behaviors in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 13$  and  $14$ ) alloy ribbons, *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 212403.
- [7] T. D. Thanh, N. H. Yen, P. T. Thanh, N. H. Dan, P. Zhang, The-Long Phan and S. C. Yu, Critical behavior and magnetocaloric effect of  $\text{LaFe}_{10-x}\text{B}_x\text{Si}_3$  alloy ribbons, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 17E123.
- [8] Huy Dan Nguyen, Tran Huu Do, Hai Yen Nguyen, Thi Thanh Pham, Huu Duc Nguyen, Thi Nguyet Nga Nguyen, Dang Thanh Tran, The Long Phan and Seong Cho Yu, Influence of fabrication conditions on giant magnetocaloric effect of Ni–Mn–Sn ribbons, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 4 (2013) 025011.
- [9] Nguyen Huy Dan, Nguyen Huu Duc, Tran Dang Thanh, Nguyen Hai Yen, Pham Thi Thanh, Ngac An Bang, Do Thi Kim Anh, Phan The Long, Seong-Cho Yu, Magnetocaloric effect in Fe-Ni-Zr alloys prepared by using rapidly quenched methods, *J. Korean Phys. Soc.*, 62 (2013) 1715.
- [10] K. H. J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, Vol. 6, Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, 1991.
- [11] Z. M. Stadnik, P. Griesbach, G. Dehe, P. Gütlich, T. Miyazaki, Nickel contribution to the magnetism of Fe-Ni-Zr metallic glasses, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 430.

## Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of Fe-M-Zr (M = Ni, Co, Mn) Rapidly Quenched Alloys

Nguyễn Mạnh An<sup>1</sup>, Nguyễn Huy Dân<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Hong Duc University, 565 Quang Trung, Đông Vê, Thanh Hóa*

<sup>2</sup>*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hanoi, Vietnam*

**Abstract:**  $\text{Fe}_{90-x}\text{M}_x\text{Zr}_{10}$  (M = Ni, Co, Mn) ribbons with thickness of about 15  $\mu\text{m}$  were prepared by melt-spinning method on a single roller system. X-ray diffraction patterns of the ribbons manifest their amorphous structure. The thermomagnetization measurements show that Curie temperature of the alloy clearly varies with varying concentration of the substitution elements (M) and the range of variation of Curie temperature depends on the nature of the substitution elements. Curie temperature of the alloy can be taken to room temperature by substituting Ni or Co for Fe. Saturation magnetization of the alloy is also increased with increasing concentration of Ni or Co. The ribbons reveal soft magnetic behavior with low coercivities ( $H_c < 30$  Oe). Magnetic entropy change ( $\Delta S_m$ ) and refrigerant capacity (RC) were calculated for some Co-containing samples showing large magnetocaloric effect ( $|\Delta S_m|_{\text{max}} \sim 1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\text{RC} > 100 \text{ J.kg}^{-1}$  with  $\Delta H = 11$  Oe) and high possibility for practical application of these alloys

**Keywords:** Giant magnetocaloric effect, Curie temperature, amorphous alloys, rapidly quenching technology, magnetic refrigeration technology.