

ẢNH HƯỞNG CỦA CADMI ĐẾN HỢP KIM NHÔM ĐỒNG MANGAN

Nguyễn Duy Thông⁽¹⁾, Nguyễn Vinh Dự⁽²⁾

(1)Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(2)Trung tâm Nghiên cứu ứng dụng và dịch vụ KHKT (STC)

(Bài nhận ngày 01 tháng 06 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 22 tháng 04 năm 2010)

TÓM TẮT: Hợp kim nhôm Al 4,8Cu 0,6Mn 0,2Ti khi thêm Cadimi (0,150 đến 0,288), đã tăng bền và ổn định tính chất cơ lý hơn, nhất là ở nhiệt độ cao. Cadimi tuy không tham gia vào các pha hoá bền của hợp kim, nhưng nhờ tác động của nó đến sự tồn tại và phân bố lỗ trống trong hợp kim Al – Cu – Mn sau khi tôi nên điều tiết được quá trình tiết pha hoá bền (CuAl_2 - θ) trong quá trình hoá già.

Từ khóa: Ảnh hưởng của Cadmi đến hợp kim nhôm đồng Mangan

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghiệp ngày càng phát triển thì nhu cầu về hợp kim nhôm bền nóng độ bền cao sử dụng trong các lĩnh vực hàng không, giao thông vận tải và đặc biệt là ngành chế biến và gia công các sản phẩm hữu cơ (chế biến dầu mỡ, tạo hình các sản phẩm cao su và các loại nhựa ...) ngày càng nhiều.

Các hợp kim nhôm bền nóng độ bền cao trong công nghiệp chủ yếu trên cơ sở hệ Al-Cu với hợp kim hóa bổ sung Mg, Mn và Li vì khi hợp kim hóa chỉ có pha tăng bền CuAl_2 thì cơ tính sẽ giảm nhanh khi nhiệt độ trên 200°C, còn ở 300°C sự thải bền là 79% [1].

Việc hợp kim hóa thêm một lượng Mn nào đó sẽ tăng bền cho hợp kim ở nhiệt độ thường và giữ bền đáng kể khi nhiệt độ cao vì:

1. Ở trạng thái không cân bằng, lượng Mn trong dung dịch rắn lớn hơn so với trạng thái cân bằng.

2. Hệ số khuếch tán của Mn nhỏ sẽ thuận lợi cho sự tiết pha của dung dịch rắn quá bão hòa và hạn chế kết tụ pha tăng bền CuAl_2 .

3. Mangan là kim loại chuyển tiếp có khả năng tăng sự liên kết giữa các nguyên tử và giảm hệ số tự khuếch tán của nhôm.

Việc biến tính hợp kim hóa bổ sung thêm Ti sẽ tăng bền cho hợp kim. Tổ chức đúc của hợp kim Al4,8Cu0,6Mn0,2Ti gồm các pha α , $\theta(\text{CuAl}_2)$, $\text{T}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu})$ và TiAl_3 . Tổ chức sau khi tôi gồm pha α , $\text{T}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu})$ và TiAl_3 . Sự

hóa già sau đó nhận được tổ chức θ , $\text{T}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu})$, TiAl_3 và $\theta(\text{CuAl}_2)$ – nhưng pha θ được tiết ra phân tán hơn. Khi đặc tính các pha θ , T và TiAl_3 là như nhau, nếu ta điều khiển được quá trình tiết pha θ phân tán và đều hơn thì độ bền của hợp kim sẽ tăng. Đóng góp cơ bản vào hóa bền khi hóa già là do tạo vùng G-P và sự tiết pha già bền phân tán cao đem lại. Như vậy, vấn đề cần quan tâm là hợp kim hóa bổ sung nguyên tố có khả năng hoặc tăng mật độ tạo vùng G-P hoặc tăng khả năng các tiết pha trung gian già bền có cấu trúc bán liên mạng với dung dịch rắn. Cadimi tuy không tham gia vào các pha tăng bền trong hợp kim Al-Cu-Mn, nhưng do sự sai khác tương đối lớn về bán kính nguyên tử giữa Al (0,143nm) và Cd (0,152nm) nên khi hòa tan vào nhôm, Cadimi sẽ làm sai lệch mạng tinh thể và nồng độ nút trống cũng như giảm năng lượng bề mặt giữa pha tiết ra và dung dịch rắn α , nhờ đó tăng mật độ tiết pha già bền (θ'' và θ') vào thời kỳ đầu khi hóa già.

2. THỰC NGHIỆM

Nội dung nghiên cứu chủ yếu tập trung vào xem xét ảnh hưởng của Cadimi đến quá trình tiết pha khi hóa già và đến các tính chất cơ lý của hợp kim.

Mẫu hợp kim nghiên cứu được nấu luyện từ nhôm sạch, các hợp kim trung gian Al-10Mn, Al-50Cu, Al-4Ti và Cadimi kim loại. Trơ dung tinh luyện sử dụng hệ KCl-NaCl- Na_3AlF_6 . Chất khử khí dùng MnCl_2 hoặc khí Argon.

Thành phần của hợp kim nấu luyện như Bảng 1
Bảng 1. Thành phần hợp kim nấu luyện

Mẫu	Thành phần						Phương pháp khử khí
	Cu	Mn	Ti	Cd	Si	Fe	
M1	4,80	0,57	0,325	-	0,055	0,166	MnCl ₂
M2	4,80	0,57	0,325	0,154	0,055	0,166	MnCl ₂
M3	4,80	0,57	0,325	0,265	0,055	0,166	MnCl ₂
M4	4,80	0,57	0,325	0,36	0,055	0,166	MnCl ₂
M5	4,80	0,68	0,346	-	0,050	0,115	Argon
M6	4,80	0,68	0,346	0,281	0,050	0,115	Argon

Các thí nghiệm sau đã được tiến hành để đánh giá ảnh hưởng của Cadimi đến các tính chất cơ lý:

- Xác định tác động của Cd đến dung dịch rắn qua ảnh hưởng của chúng đến sự sai lệch mạng và độ cứng tế vi.

- Nghiên cứu quá trình tiết pha của dung dịch rắn của hợp kim có và không có Cadimi khi hóa già.

Chế độ xử lý nhiệt thực nghiệm như sau:

- Chế độ tôi: hợp kim được nung ở 535°C trong 7h30' sau đó nâng lên 545°C và giữ 7h30' để pha hóa bền θ (CuAl₂) hòa tan hoàn toàn vào dung dịch rắn, tôi trong nước.

- Chế độ hóa già: hóa già ở 170°C làm nguội ngoài không khí.

Các thiết bị đã sử dụng trong quá trình nghiên cứu:

1. Thiết bị thực hiện công nghệ nấu luyện – biến tính: lò nôi grafit

2. Phân tích thành phần hóa học: máy quang phổ phát xạ Spectrolab (hãng Spectro – Germany)

3. Đánh giá cơ tính: máy Instron – USA

4. Đo độ cứng tế vi (HV): máy Highwood – Japan

5. Đo độ cứng (HB): máy Emcotest – Austria

6. Nghiên cứu tổ chức tế vi: kính hiển vi kim tương Olympus – Japan.

7. Phân tích nhiệt vi sai DTA: STA 409PC (NETZSCH – Germany)

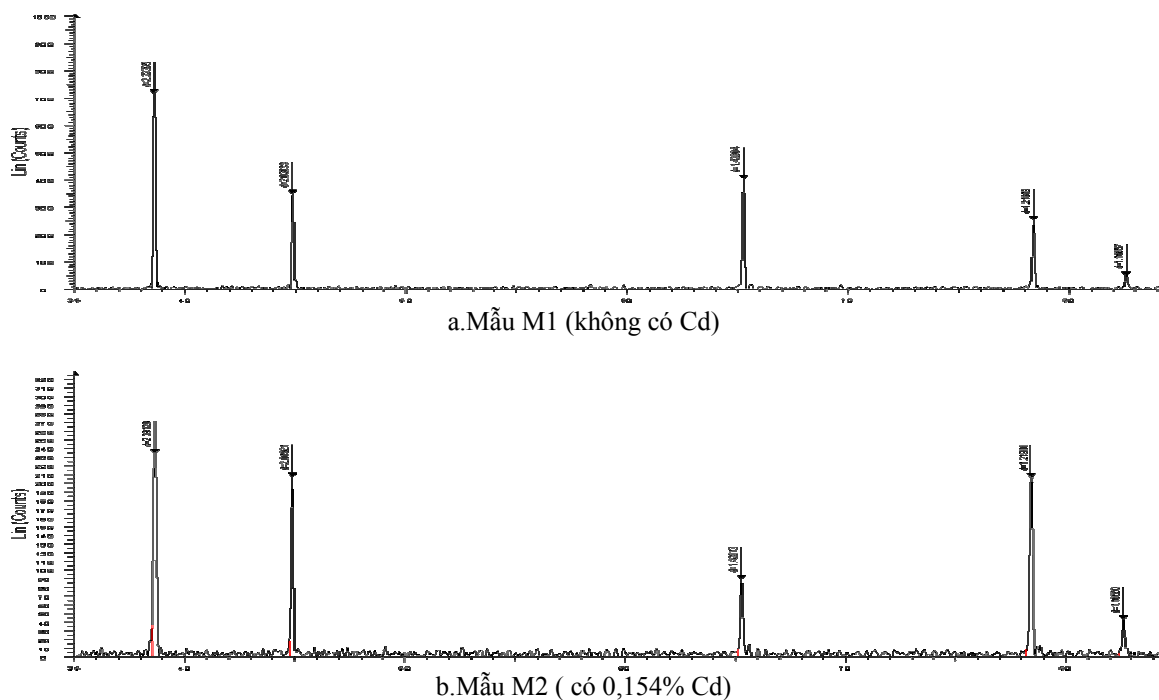
8. Đo hệ số giãn dài và hệ số giãn nở nhiệt: NIL 402PC (NETZCH – Germany)

9. Xác định thông số mạng: XRD – D8 Advance (Bruker – Germany)

Trong đó các thiết bị từ 1 đến 8 thuộc khoa Công Nghệ Vật Liệu – Đại Học Bách Khoa TpHCM, thiết bị số 9 thuộc PTN Trọng Điểm Quốc Gia Polyme – Composite.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của Cadimi đến độ cứng tế vi và thông số mạng (tính theo giãn đồ nhiễu xạ Ronghen – hình 1) của dung dịch rắn α được thể hiện trong Bảng 2.



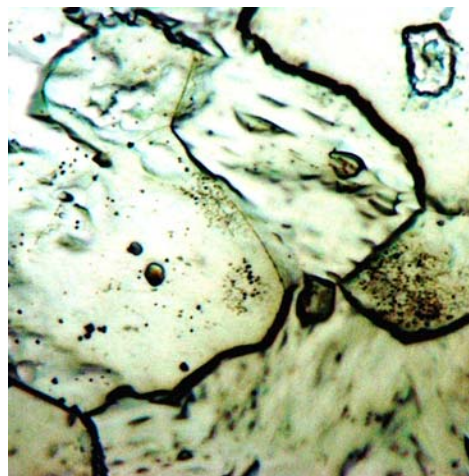
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ Ronghen hợp kim Al 4,8%Cu+0,57%Mn+0,325%Ti [6]

Như vậy, sự tăng sai lệch mạng góp phần hóa bền hợp kim. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cd vượt quá 0,3% thì độ bền của hợp kim giảm.

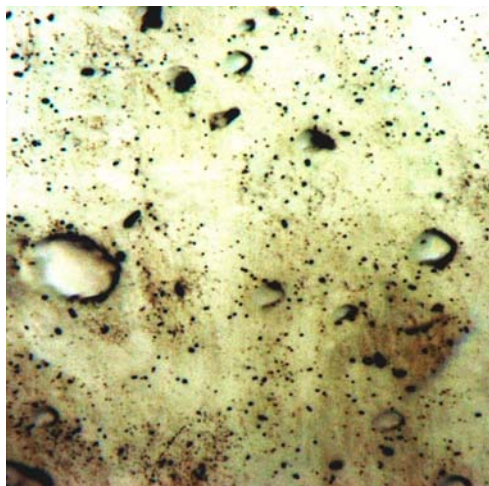
Bảng 2. Ảnh hưởng của Cd đến thông số mạng và độ cứng tế vi của hợp kim Al 4,8% 0,57%Mn0,325%Ti sau tôi

Mẫu	Cd (%)	Hv	a (nm)
M1	0	87	0,4033
M2	0,154	92	0,4038
M3	0,265	97	-
M4	0,360	88	-

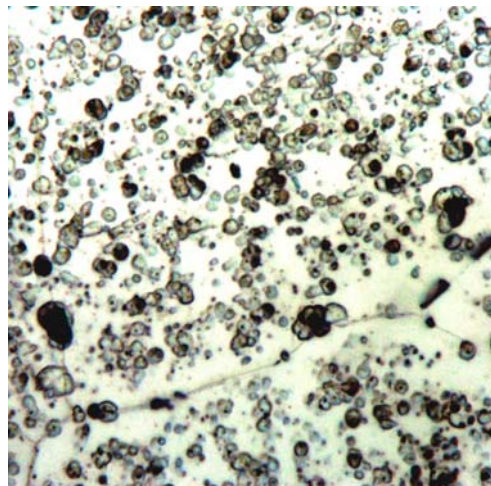
Phân tích các tổ chức tế vi sau khi hóa già 45 phút cho thấy ở hợp kim có Cd thì sự tiết pha của dung dịch rắn sẽ diễn ra mạnh hơn. (hình 2).



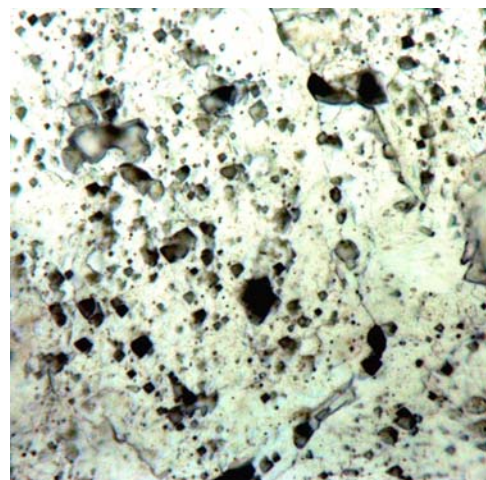
Hợp kim M5 tôi, hóa già 45 phút. 150X



Hợp kim M6 tôi, hóa già 45 phút. 150X



Hợp kim M6 tôi, hóa già 6 giờ. 150X



Hợp kim M5 tôi, hóa già 6 giờ. 150X

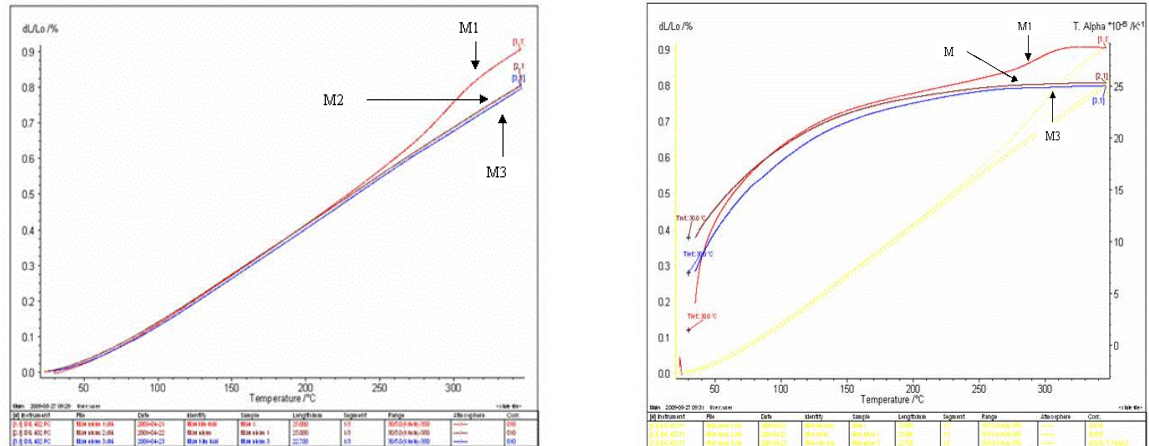
Hình 2. Tổ chức tế vi của hợp kim Al + 4,80%Cu + 0,68%Mn + 0,346%Ti sau khi tôi và hóa già ở 170°C

Tăng thời gian hóa già lên 6h ở 170°C dẫn đến sự phân rã mạnh dung dịch rắn. Trong hợp kim có Cd, mật độ tiết pha hóa bền mạnh và đều hơn nhiều, khác với sự tiết pha vừa yếu hơn vừa không đều trong hợp kim không có Cd. Nhờ đó, độ bền hợp kim có hợp kim hóa thêm Cd tăng. (Hình 2, bảng 3).

Bảng (3). Độ bền của hợp kim sau tôi và hóa già 6h ở 170°C

Mẫu	M1	M2	M3	M5	M6
Độ cứng, HB	118	127	135	120	138
σ_b , MPa	367	413	418	373	438

Nhờ tiết pha mạnh và đều, cũng như tác động chống kết tụ các pha hóa bền ở nhiệt độ cao đưa lại cho hợp kim có Cadmi tính ổn định hơn về hệ số giãn dài và hệ số giãn nở nhiệt ở nhiệt độ cao 250-300°C. (Hình 3, bảng 4)



Hình 3. Giãn dãn giãn dài và giãn nở nhiệt của hợp kim (Al+4,80%+0,57%Mn+0,325%Ti) mẫu M1, M2, M3 sau khi tôi và hóa già 6h ở 170°C

Bảng 4. Hệ số giãn dài và hệ số giãn nở nhiệt của hợp kim Al+4,80%Cu+0.57%Mn + 0,325%Ti sau khi tôi và hóa già 6 giờ ở 170°C

Mẫu hợp kim	ΔL/L0 (%)			$\alpha \times 10^6/^{\circ}\text{C}^{-1}$		
	100	200	300	100	200	300
M1(0%Cd)	0,135	0,414	0,757	19,2	24,3	28,0
M2 (0,154%Cd)	0,140	0,413	0,687	19,1	23,9	25,2
M3 (0,265%Cd)	0,13	0,402	0,677	17,7	23,4	27,9

Thảo luận

a) Trong quá trình dịch chuyển khuếch tán của các nguyên tử, nút trống có vai trò rất quan trọng. Như chúng ta đã biết, năng lượng tạo nút trống trong mạng lập phương diện tâm trong mạng là gần 0,8eV và nồng độ cân bằng của nút trống xác định theo công thức:

$$n_p = e^{-E/KT}$$

E - năng lượng tạo nút trống.

Như vậy, nồng độ cân bằng của nút trống phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, cụ thể ở nhôm như Bảng 5.

Bảng 5. Nồng độ cân bằng của nút trống trong nhôm [1]

Nhiệt độ (°C)	20	200	400	600	660 (rắn)
Nồng độ nút trống	2.10^{-12}	1.10^{-7}	$2,5.10^{-5}$	$4,7.10^{-4}$	$9,4.10^{-4}$

Trong hợp kim nhôm đồng (hàm lượng đồng trên 4%) thì nồng độ nút trống ở 550°C là trên 8.10^{-3} [1]

Nhiều công bố về hợp kim hóa thêm Cd vào một số hợp kim nhôm cho rằng Cd làm chậm sự di chuyển nút trống tới biên giới hạt [1]. Có lẽ chính điều này làm tăng quá trình tiết pha cũng như giảm vùng không tiết pha gần biên giới hạt vì nồng độ nút trống không cân bằng còn tồn tại sau tôi là không quá nhỏ nên có tác động tích cực đến quá trình hóa già.

b) Cadimi là hoạt chất bề mặt, trong quá trình hóa già nó khuếch tán ra biên giới hạt và siêu hạt cũng như biên giới các pha được tiết ra nên làm giảm sức căng của vùng tiếp giáp này (Trong hợp kim Al+4%Cu, sức căng bề mặt trên biên giới pha θ'/α là 1530 erg/cm² khi thêm 0,1% Cd thì giá trị này chỉ còn 250erg/cm² [5]), nhờ đó giảm được công tạo mầm và tăng mật độ tiết pha cũng như kim hãm quá trình kết tụ các pha hóa bền tiết ra trước đó. Điều này rất có ý nghĩa với hợp kim hóa già bền nóng vì nó làm chậm sự thoái bền ở nhiệt độ cao.

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành nghiên cứu về ảnh hưởng của Cd đến hợp kim Al 4,8Cu 0,6Mn 0,2Ti với các kết quả sau:

1. Hợp kim hệ nhôm-đồng-mangan khi hợp kim hóa bổ sung Cadmi sẽ góp phần tăng bền hợp kim nhờ Cadmi làm tăng sai lệch mạng.

2. Cadmi không tham gia vào các pha hóa bền nhưng chúng có tác động đến sự hình thành cấu trúc nhỏ mịn phân tán đều trong quá trình hóa già sau khi tôi.

3. Lượng Cadmi lên từ 0,15% đến khoảng 0,28% và không nên vượt quá 0,3% vì khi đó cơ tính giảm.

4. Ảnh hưởng của Cadmi đến cấu trúc và cơ tính của hợp kim cho thấy khả năng sử dụng Cadmi khi hợp kim hóa tổng hợp cùng với nguyên tố thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp đưa lại cho hợp kim đúc có độ bền không thua kém hợp kim nhôm biến dạng.

THE EFFECT OF CADMIUM ON ALUMINIUM COPPER MANGAN ALLOY

Nguyen Duy Thong⁽¹⁾, Nguyen Vinh Du⁽²⁾

(1)University of Technology, VNU-HCM

(2) Science and Techique Center (STC)

ABSTRACT: This paper presents the effect of Cadmium in Aluminium alloys on mechanical property and phase transformation in the alloys. The Aluminium 4,8Cu 0,6Mn 0,2Ti alloys that contain between 0,150 and 0,288 Cadmium not only enhanced strength but also stabilized physical – mechanical properties. These characteristics are particularly shown on high temperature conditions. Although Cadmium does not participate in the resistance phases of the alloys, it still can maintain and dispose the vacancies in Al – Cu – Mn alloys after tempering. That's reason why Cadmium can control the precipitation of the resistance phase – $\text{CuAl}_2 - \theta$ in the tempering process.

Keywords: The effect of Cadmium on Aluminium Copper Mangan alloy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. А.М.ЗАХАРОВ. *ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПЛАВЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ - ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ.* МОСКВА “МЕТАЛЛУРГИЯ” (1980)
- [2]. Г.Б.СТРОГАНОВ. *ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ЛИТЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ СПЛАВЫ.* МОСКВА “МЕТАЛЛУРГИЯ” (1985)
- [3]. В.И.ДобатКИН. *ПЛАВКА И ЛИТЬЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ.* МОСКВА “МЕТАЛЛУРГИЯ” (1983)
- [4]. I.J.Polmear. *Light alloy.* Arnold (1995)
- [5]. Nguyễn Khắc Xương. *Vật liệu kim loại màu.* Nhà xuất bản Khoa học & kỹ thuật (2003)
- [6]. Lê Công Dưỡng. *Kỹ thuật phân tích cấu trúc bằng tia Ronghen.* Nhà xuất bản Khoa học & kỹ thuật (1984)