

NGHIÊN CỨU TỐI ƯU HÓA CHẾ ĐỘ HÓA GIÀ HỢP KIM ĐỒNG CÓ ĐỘ BỀN CAO

STUDYING ABOUT OPTIMIZATION OF AGING PROCESS FOR HIGH STRENGTH COPPER ALLOY

BÙI THỊ NGỌC MAI

Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Email liên hệ: maibtn@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Trong công trình này trình bày những kết quả nghiên cứu về tối ưu hóa quy trình hóa già hợp kim Cu9Ni3Sn nhằm đạt được độ bền và độ dẻo tối ưu. Bằng phương trình hồi quy xác định được nhiệt độ hóa già tối ưu là 354°C trong khoảng thời gian 2,5 giờ với kết quả dự đoán từ mô hình cho thấy giá trị giới hạn bền kéo đạt được là 1032,8Mpa và độ giãn dài là 8,39%. Kết quả thực nghiệm cho thấy sự sai khác so với mô hình là dưới 10%. Bằng kết quả phân tích tổ chức đã giải thích được sự thay đổi tổ chức của hợp kim trước và sau khi hóa già; phân tích được nguyên nhân của quá trình tăng độ bền và độ dẻo hợp kim nhờ cơ chế tạo được hạt nhỏ và có sự xô lệch mạng.

Từ khóa: Hóa già, giới hạn bền kéo, độ giãn dài, hợp kim đồng, xô lệch mạng.

Abstract

This work presents the results of optimizing the aging process of Cu-9Ni-3Sn alloy to achieve high strength and ductility. By regression analysis, the experimental results showed that the optimal aging treatment was 354°C for 2.5 hours, the alloy achieved tensile strength value of 1032.8Mpa and elongation of 8.39% with the difference from the model is less than 10%. By the results of optical microstructure the changing of structure's this alloy before and after aging are explained; the cause of the increase in strength and ductility of the alloy is analyzed thanks to the mechanism of creating small grains and having defect of crystal structure.

Keywords: Aging, strength, ductility, copper alloy, defect of crystal structure.

1. Mở đầu

Hợp kim Cu-Ni-Sn được hóa bền dựa trên sự kết hợp của hai quá trình chuyển pha khá đặc trưng là chuyển pha spinodal và chuyển pha trật tự hóa khi

xử lý nhiệt. Chuyển pha spinodal trong hợp kim Cu-Ni-Sn là quá trình phân rã dung dịch rắn đồng nhất của 3 nguyên tố Cu-Ni-Sn, tạo nên cấu trúc modul giàu và nghèo Sn có kích thước vài chục nanômét phân bố liên tục đều đặn trên toàn bộ nền, cản trở sự chuyển động của lệch.

Nghiên cứu của Sankar và các cộng sự [1] đã chỉ ra ảnh hưởng của môi trường tôi đến sự phân bố về hình thái, độ cứng và đặc tính về mài mòn của hợp kim spinodal Cu-Ni-Sn ở trạng thái đúc. Nghiên cứu được thực hiện đối với hợp kim Cu9Ni6Sn; kết quả nghiên cứu đã chỉ ra khi tôi hợp kim này trong môi trường nước muối có kích thước hạt khoảng 60μm, giá trị độ cứng đạt tới 320HV. Kết quả nghiên cứu mới chỉ xác định được ảnh hưởng của môi trường tôi đến kích thước hạt và cơ tính của hợp kim nghiên cứu.

Nghiên cứu của S.-H. Cong và các cộng sự [2] đã phân tích và chỉ ra được tổ chức và đặc tính của hợp kim Cu-Ni-Sn sau đúc và hóa già. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra hợp kim sau đúc là các pha dendrite và các pha α; pha α ở dạng cột cũng như các pha giàu thiếc. Sau hóa già, tổ chức hợp kim là các pha CuNiSn và pha α+γ (CuNi)3Sn. Các kết quả phân tích XRD cũng đã chỉ ra vùng giàu và nghèo Sn của pha γ. Độ cứng, giới hạn bền kéo, độ bền nén và mô đun đàn hồi của các mẫu được xử lý dung dịch rắn tại nhiệt độ 800°C và già hóa 400°C x 4 giờ có thể đạt tới 35HRC, 1300MPa, 1705MPa và 127,7GPa.

Nghiên cứu của Virtanen và các cộng sự [3] cũng đã chỉ ra ảnh hưởng của thành phần Ni đến đặc tính phân hủy và tính chất của hợp kim CuNiSn. Hợp kim với hàm lượng Ni thấp CuNi6Sn7 cũng có sự phân hủy spinodal như đối với hợp kim CuNi9Sn6. Sự phân hủy này phục thuộc vào nhiệt độ hóa già.

Nghiên cứu của tác giả Le Thi Chieu và các cộng sự [4] đã phân tích và chỉ ra ảnh hưởng của biến dạng đến sự thay đổi tổ chức hợp kim Cu15Ni8Sn và hợp kim Cu9Ni6Sn trong suốt quá trình xử lý nhiệt. Nghiên cứu của tác giả đã chỉ ra sự phân hủy của cấu trúc spinodal sau khi xử lý nhiệt bằng hóa già.

Trong nghiên cứu [5], các tác giả đã tiến hành xử

lý cơ nhiệt cho hợp kim CuNi9Sn3. Các tác giả đã thực hiện ở nhiệt độ tối 750°C sau đó hóa già ở 350°C trong thời gian 1 giờ và 2 giờ. Các kết quả nghiên cứu đã chỉ ra được giới hạn bền kéo sau hóa già là 1060Mpa cũng như độ dẫn điện của hợp kim nghiên cứu. Tuy nhiên, trong công trình này chưa chỉ ra được chế độ xử lý nhiệt tối ưu về giới hạn bền kéo cũng như độ giãn dài cho hợp kim nghiên cứu.

Ngoài ra, một số các nghiên cứu khác cũng chỉ ra sự thay đổi về tính chất của hợp kim sau hóa già cũng như sự thay đổi về sự biến đổi pha của hợp kim nghiên cứu [6], [7], [8], [9].

Từ những phân tích trên có thể thấy rằng chưa có nghiên cứu về sự tối ưu hóa chế độ hóa già đối với hợp kim CuNi9Sn3 để đảm bảo xác định được chế độ hóa già tối ưu về giới hạn bền kéo và độ giãn dài. Những kết quả về quy hoạch thực nghiệm được trình bày trong công bố này.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Hợp kim đồng được nấu trong lò chân không để đảm bảo không bị xâm nhập khí trong quá trình chế tạo. Bằng phương pháp phân tích quang phổ đã xác định được thành phần hợp kim nghiên cứu được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần của hợp kim nghiên cứu

Cu	Pb	Sn	P	Fe	Ni
Còn lại	0,005	2,99	0,003	0,0126	9,12

Mẫu sau khi nấu được tiến hành ủ đồng đều hóa và tiến hành biến dạng kết hợp với xử lý nhiệt. Nhiệt độ nung tối là 800°C; sau đó được tiến hành biến dạng nguội với mức độ biến dạng 40% và tiến hành hóa già theo quy hoạch thực nghiệm ở các khoảng nhiệt độ và thời gian khác nhau.

Nhiệt độ hóa già được thực hiện khảo sát trong khoảng từ: 300°C-400°C. Thời gian hóa già xét trong khoảng từ 01-03 giờ.

Do đó, các biến số được chọn để tối ưu hóa bao gồm nhiệt độ hóa già và thời gian hóa già. Bài toán tối ưu được xây dựng dựa trên một phương trình hồi quy, được xác định qua phương pháp quy hoạch thực nghiệm với mô hình bề mặt đáp ứng (RSM - Response Surface Methodology) kết hợp với thiết kế trung tâm hỗn hợp (CCD - Central Composite Design). Phương trình này mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố xử lý nhiệt và các đặc trưng về giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối trong phạm vi khảo sát. Bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm sử dụng mô hình bề mặt đáp ứng RSM với miền khảo sát được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Vùng thí nghiệm khảo sát

TT	Yếu tố	Vùng thí nghiệm		
		-I	0	+I
1	Nhiệt độ hóa già, °C	300	350	400
2	Thời gian hóa già, giờ	1	2	3

Phần mềm Design-Expert 11 được sử dụng để mô hình hóa thí nghiệm, phân tích kết quả thực nghiệm theo mô hình, xây dựng phương trình hồi quy và giải quyết bài toán tối ưu. Số lượng và chế độ các thí nghiệm cần xây dựng được thể hiện trong Bảng 3.

Bảng 3. Các chế độ thí nghiệm cần khảo sát

TT	A: Nhiệt độ (°C)	B: Thời gian (giờ)
1	350	2
2	350	2
3	400	1
4	350	2
5	400	2
6	300	2
7	400	3
8	300	1
9	350	3
10	300	3
11	350	1

Mẫu sau khi hóa già ở các chế độ khác nhau được tiến hành thử kéo trên thiết bị thử kéo WP300.

Phân tích tổ chức tế vi được tiến hành trên kính hiển vi quang học, SEM và phân tích XRD.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích kết quả cơ tính

Các kết quả thực nghiệm về độ bền và độ giãn dài được thể hiện trên Bảng 4.

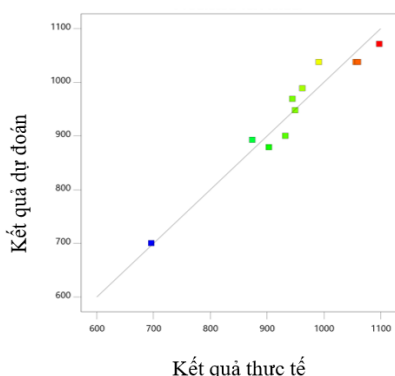
Đồ thị mô tả mối liên hệ giữa kết quả dự đoán theo mô hình và kết quả thực nghiệm về giới hạn bền kéo, độ giãn dài chỉ ra rằng kết quả thực nghiệm và kết quả dự đoán tương đối gần nhau, mô hình thực nghiệm phản ánh đúng thực tế (Hình 1, Hình 3). Điều này thể hiện ở các điểm trên đồ thị có xu hướng tập trung gần đường chéo.

Đồ thị trên Hình 2 và Hình 4 biểu diễn mối quan hệ giữa hai thông số nhiệt độ, thời gian hóa già cũng như tác động của chúng lên độ giới hạn bền kéo, độ giãn dài của hợp kim, được biểu thị bằng bề mặt màu sắc. Màu đỏ ở đỉnh cho thấy các giá trị cao nhất, tức là mức độ giãn dài lớn nhất, trong khi màu xanh dương cho thấy các giá trị thấp hơn. Bằng cách quan sát đồ thị, có thể xác định được khoảng nhiệt độ và

thời gian nào tối ưu để đạt được độ bền kéo và độ giãn dài tốt nhất.

Bảng 4. Kết quả thử nghiệm giới hạn bền kéo và độ giãn dài

TT	A: Nhiệt độ (°C)	B: Thời gian (giờ)	Giới hạn bền kéo (N/mm ²)	Độ giãn dài (%)
1	350	2	1056	7,7
2	350	2	1060	7,6
3	400	1	962	0,8
4	350	2	991	7,2
5	400	2	1097,5	1,4
6	300	2	873,7	1,06
7	400	3	949,3	0,5
8	300	1	695,9	1,2
9	350	3	944,4	8,7
10	300	3	903	0,7
11	350	1	932	3



Hình 1. Đồ thị mô tả mối liên hệ giữa kết quả dự đoán theo mô hình và kết quả thực nghiệm giới hạn bền kéo

Phân tích dữ liệu thực nghiệm (Bảng 5) đã xác định được hàm hồi quy về giá trị giới hạn bền kéo và độ giãn dài của hợp kim nghiên cứu như sau:

$$\text{Giới hạn bền kéo} = -3564,26 + 19,56 A + 831,26 B - 1,10 AB - 0,02 A^2 - 103,04 B^2$$

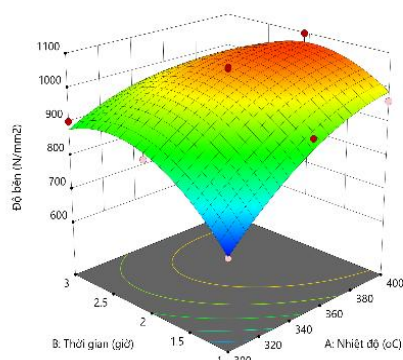
$$\text{Hệ số xác định } R^2 = 0,9417$$

$$\text{Độ giãn dài} = 21,65 - 0,14 A - 142,92 B + 0,86 AB + 0,0002 A^2 - 1,01 B^2 - 0,001 A^2 B$$

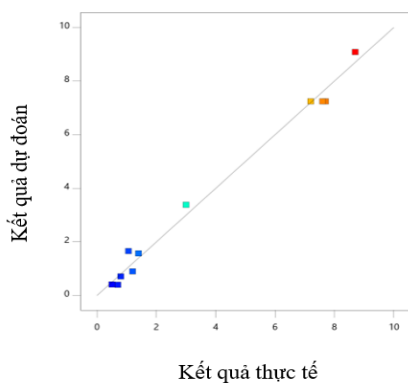
$$\text{Hệ số xác định } R^2 = 0,9736$$

Với A (°C) là nhiệt độ hóa già, và B (giờ) là thời gian hóa già.

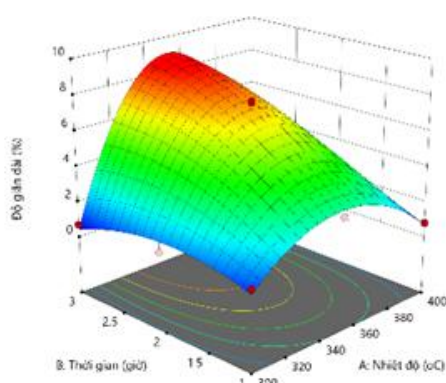
Kết quả phân tích cho thấy mô hình hồi quy đối với độ bền kéo có giá trị F là 16,14 và p-value=0,0042 (tương đương 0,42%). Giá trị này thể hiện mức “nhiều” trong mô hình không được tính toán, đồng thời khẳng định phương trình hồi quy phù hợp với dữ liệu thực nghiệm và đảm bảo độ tin cậy của mô hình.



Hình 2. Dạng đồ thị 3D cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian hóa già đến giới hạn bền kéo



Hình 3. Đồ thị mô tả mối liên hệ giữa kết quả dự đoán theo mô hình và kết quả thực nghiệm độ giãn dài



Hình 4. Dạng đồ thị 3D cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian hóa già đến độ giãn dài

Bảng 5. Kết quả phân tích phương sai cho mô hình hồi quy giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối

TT	Mô hình	Kiểm chứng mô hình		Sự thiếu phù hợp của mô hình (Lack of fit)		R ² hiệu chỉnh	R ² dự đoán	CV (%)
		Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p			
1	Giới hạn bền kéo	16,14	0,0042	0,89	0,5687	0,8833	0,6030	3,93
2	Độ giãn dài tương đối	62,38	0,0007	7,69	0,1151	0,9736	0,7653	15,22

Tương tự, đối với mô hình độ giãn dài, giá trị F đạt 62,38 và p-value = 0,0007 (tương đương 0,07%), tiếp tục khẳng định sự tương thích cao giữa mô hình và kết quả thực nghiệm.

Kiểm định F về độ thiếu phù hợp (lack of fit) được thực hiện bằng cách so sánh sự sai khác giữa các giá trị thực nghiệm và giá trị dự đoán (tổng phương sai) với phương sai của các lần lặp tâm. Kết quả cho thấy p-value > 0,1. Điều này ủng hộ giả thiết không có sự thiếu phù hợp - tức là chênh lệch giữa hai phương sai không đáng kể - nên mô hình được xem là phù hợp.

Hệ số R² hiệu chỉnh của mô hình đối với giới hạn bền kéo và độ giãn dài lần lượt là 0,8833 và 0,9736 (tương ứng 88,33% và 97,36%). Bên cạnh đó, các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (CV) ở mức thấp (3,93% và 15,22%) cho thấy thí nghiệm được tiến hành chính xác và có tính lặp lại tốt. Toàn bộ những kết quả này khẳng định tính đúng đắn và hiệu quả của mô hình hồi quy đã xây dựng.

Hệ số R² dự đoán cho thấy giá trị của giới hạn bền kéo là 0,6030 và 0,7653. Kết quả này chứng minh cho thấy sự phù hợp của mô hình với dữ liệu gốc và đảm bảo khả năng cung cấp dự đoán tốt cho các nhiễu ngẫu nhiên.

Bảng 6. Kết quả so sánh thực nghiệm và mô hình dự đoán

Mô hình	Kết quả thực nghiệm	Giá trị dự đoán từ mô hình	Sai số (%)
Giới hạn bền kéo (N/mm ²)	1052,6	1032,84	1,91
Độ giãn dài tương đối (%)	7,72	8,39	7,98

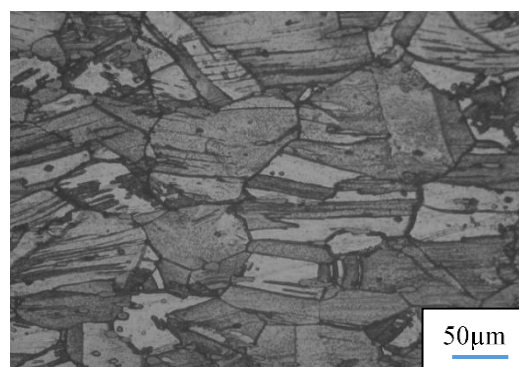
Các kết quả nêu trên đã xác nhận tính phù hợp của mô hình đã được xây dựng. Trên cơ sở phương trình hồi quy, quá trình tối ưu hóa được thực hiện với mục tiêu tối đa hóa đồng thời giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối trong vùng khảo sát. Kết quả cho thấy nhiệt độ hóa già tối ưu là 354°C và thời gian

hóa già là 2,5 giờ. Ứng với điều kiện này, mô hình dự đoán độ bền đạt 1032,84N/mm² và độ giãn dài đạt 8,39%. Quá trình thực nghiệm kiểm chứng lại mô hình với ba lần lặp lại cho kết quả như ở Bảng 6.

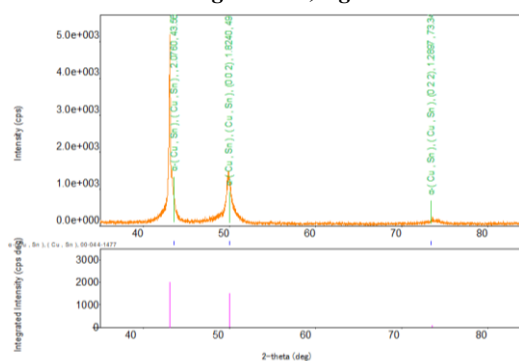
Từ bảng thực nghiệm ở trên cho thấy giá trị giữa thực nghiệm và mô hình dự đoán đều nhỏ hơn 10%. Như vậy, với kết quả này đảm bảo và phù hợp với giữa mô hình và thực nghiệm thu được.

3.2. Phân tích tổ chức tế vi

Phân tích tổ chức tế vi được thể hiện trên Hình 5 cho thấy tổ chức của hợp kim sau biến dạng, tôi và hóa già ở 350°C trong 02 giờ cho thấy: Tổ chức tế vi của hợp kim đồng nhất và có chấm hạt nhỏ trên nền tổ chức. Không thấy xuất hiện dạng tổ chức đặc biệt ở mẫu sau hóa già.



Hình 5. Hợp kim Cu9Ni3Sn biến dạng, hóa già 350°C, 2 giờ



Hình 6. Phân tích rơnghen hợp kim Cu-9Ni-3Sn, biến dạng hóa già 350°C, 2 giờ

Các thông số: Điện cực Cu, bức xạ $K_{\alpha 1}$, bước sóng $\lambda = 1,05406 \text{ \AA}$ $d(111) = 2,076 \text{ \AA}$; $d(200) = 1,824 \text{ \AA}$; $d(220) = 1,289 \text{ \AA}$

Với các giá trị khoảng cách mặt d và góc 2θ nhiễu xạ xác định trên máy đo từ đó xác định được thông số mạng cần thiết của hợp kim.

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau quá trình biến dạng cán nguội và hóa già tăng bền ở 350°C trong 2 giờ (Hình 6) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt (111), (200) và (220) thuộc cấu trúc lập phương tâm mặt (Al, K12) của đồng, với hằng số mạng là $3,61 \text{ \AA}$. Sự trùng khớp của các đỉnh nhiễu xạ cho thấy pha chủ yếu trong hợp kim là dung dịch rắn của đồng. Hầu hết các đỉnh khớp với mẫu chuẩn của Cu; riêng đỉnh (200) có sự sai lệch nhỏ, được cho là do ảnh hưởng của quá trình hợp kim hóa với việc hòa tan thêm nguyên tố Ni vào dung dịch rắn và tác dụng của quá trình biến dạng nguội; năng lượng của quá trình biến dạng nguội làm xô lệch cấu trúc mạng của đồng. Những nhận định và đánh giá này được dựa trên cơ sở lý thuyết về độ bền và hóa bền dung dịch rắn của hợp kim [10]. Trong một số nghiên cứu [4], [9], [11] cũng đã chỉ ra ảnh hưởng của biến dạng và giải thích về vai trò của biến dạng và sự hòa tan của các nguyên tố trong dung dịch rắn đối với các hợp kim sau khi xử lý cơ nhiệt. Nhìn chung, thông số mạng đo được tương đương với hằng số mạng của đồng.

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu đã xác định được hàm hồi quy về giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối của hợp kim khi thay đổi nhiệt độ và thời gian hóa già. Kết quả được thể hiện như sau:

$$\text{Giới hạn bền kéo} = -3564,26 + 19,56 A + 831,26 B - 1,10 AB - 0,02 A^2 - 103,04 B^2$$

$$\text{Hệ số xác định } R^2 = 0,9417$$

$$\text{Độ giãn dài} = 21,65 - 0,14 A - 142,92 B + 0,86 AB + 0,0002 A^2 - 1,01 B^2 - 0,001 A^2 B$$

$$\text{Hệ số xác định } R^2 = 0,9736$$

Kết quả cho thấy nhiệt độ hóa già tối ưu là 354°C và thời gian hóa già là 2,5 giờ. Ứng với điều kiện này, mô hình dự đoán giới hạn bền kéo đạt $1032,84 \text{ N/mm}^2$ và độ giãn dài đạt 8,39%. Các kết quả thực nghiệm kiểm chứng lại mô hình cho thấy sự phù hợp của mô hình dự đoán với kết quả thực nghiệm.

Kết quả phân tích X-ray cho thấy: Thông số mạng của mẫu sau xử lý trùng với mẫu chuẩn; tại vị

trí mặt (200) có lệch so với mẫu chuẩn được lý giải do có sự xô lệch về kiểu mạng do quá trình biến dạng nguội.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: **DT24-25.38**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Sankar et al. (2023), *Influence of quenching medium on the dendrite morphology, hardness, and tribological behaviour of cast Cu-Ni-Sn spinodal alloy for defence application*, Defence Technology, Vol.30, pp.83-100.
<https://doi.org/10.1016/j.dt.2023.04.016>
- [2] S. H. Cong, F. Han, and X. C. Wang (2010), *Heat treatment processes, microstructure and properties of super high strength Cu-Ni-Sn alloy*, Jinshu Rechuli/Heat Treat. Met., Vol. 35, No. 6. pp. 43-47.
- [3] P. Virtanen and T. Tiainen (1997), *Effect of nickel content on the decomposition behaviour and properties of CuNiSn alloys*, Phys. Status Solidi Appl. Res., Vol.159, No.2
[https://doi.org/10.1002/1521-396X\(199702\)159:2%3C305::AID-PSSA305%3E3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-396X(199702)159:2%3C305::AID-PSSA305%3E3.0.CO;2-7).
- [4] C. Le Thi, T. S. Manh, N. N. Duong, and K. P. Mai (2016), *The Effect of Deformation on Microstructure of Cu-Ni-Sn Aging Alloys*, Key Eng. Mater., Vol.682, pp.113-118.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.682.113>
- [5] Sái Mạnh Thắng, Nguyễn Dương Nam, Hoàng Thanh Thủy (2021), *Ảnh hưởng xử lý cơ nhiệt đến tổ chức và tính chất hợp kim CuNi9Sn3*, Tạp chí Khoa học công nghệ Hàng hải, Số 65, tr.2025.
- [6] R. Johnsen, T. Lange, G. Stenerud, and J. S. Olsen (2018), *Environmentally assisted degradation of spinodal copper alloy C72900*, Corrosion Science, Vol.142, pp.45-55.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.06.031>.
- [7] J. Goto, T. Koyama, and Y. Tsukada (2021), *Understanding the anomalous discontinuous precipitation in cu-ni-x (x = co,fe) alloys based on calphad method and phase-field simulation*, Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal Japan Inst. Met., Vol.85, No.3.
<https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2020037>.

- [8] Y. Jiang, Z. Li, Z. Xiao, Y. Xing, Y. Zhang, and M. Fang (2019), *Microstructure and Properties of a Cu-Ni-Sn Alloy Treated by Two-Stage Thermomechanical Processing*, JOM, Vol.71, pp.2734-2741
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03606-5>.
- [9] S. Ilangoan, R. Vaira Vignesh, R. Padmanaban, and J. Gokulachandran (2019), *Effect of composition and aging time on hardness and wear behavior of Cu-Ni-Sn spinodal alloy*, J. Cent. South Univ., Vol.26, No.10. pp.2634-2642
<https://doi.org/10.1007/s11771-019-4200-x>.
- [10] GS. Đỗ Minh Nghiệp, PGS. Trần Quốc Thắng (2012), *Độ dẻo và độ bền kim loại*. Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật.
- [11] M. Kato, S. Katsuka, S. Okamine, and A. Sato (1986), *Deformation behaviour and microstructure of Cu-10Ni-6Sn spinodal alloy single crystals*, Mater. Sci. Eng., Vol.77, No.C.

Ngày nhận bài:	27/02/2025
Ngày nhận bản sửa:	15/03/2025
Ngày duyệt đăng:	19/03/2025