

ẢNH HƯỞNG XỬ LÝ CƠ NHIỆT ĐẾN TỔ CHỨC VÀ TÍNH CHẤT HỢP KIM CuNi_9Sn_3

INFLUENCE OF THERMO-MECHANICAL TREATMENT ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CuNi_9Sn_3 ALLOY

SÀI MẠNH THẮNG¹, NGUYỄN DƯƠNG NAM^{2*}, HOÀNG THANH THỦY³

¹Viện Tên lửa, Viện Khoa học Công nghệ Quân sự

²Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

³Văn phòng Đảng ủy, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: namnd.khcs@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Trong công trình này trình bày những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của xử lý cơ nhiệt đến tổ chức và tính chất của hợp kim CuNi_9Sn_3 . Những kết quả nghiên cứu cho thấy khi biến dạng kết hợp với xử lý nhiệt đã cho thấy sự xuất hiện của tổ chức dạng spinodal trong hợp kim nghiên cứu. Về mặt cơ tính biến dạng kết hợp với xử lý nhiệt ở 35°C trong 2h đã làm giá trị giới hạn bền kéo đạt tới trên 1000Mpa; độ dãn dài đạt tới 8% và giá trị độ dẫn điện là 14% IACS.

Từ khóa: Spinodal, độ dẫn điện, tổ chức, cơ tính.

Abstract

In this work, the results on the effect of thermo-mechanical treatment on the structure and properties of CuNi_9Sn_3 alloy are presented. The results shows that the process of deformation combined with heat treatment causes the appearance of spinodal decomposition in the research alloy. After deformation combined with aging at 35°C in 2 hours, tensile strength of the CuNi_9Sn_3 alloy reaches up to 1000MPa, elongation reaches up to 10%, meanwhile conductivity value is 14% IACS.

Keywords: Spinodal, conductivity, microstructure, mechanical.

1. Mở đầu

Hệ đồng Cu-Ni-Sn còn gọi là hệ đồng spinodal có độ bền cao tương đương với đồng berili được đánh giá là hợp kim quan trọng trong công nghiệp. Hệ hợp kim này đã được một số nước nghiên cứu như Mỹ, Nhật Bản, Trung Quốc, ... nghiên cứu và đưa vào ứng dụng mạnh mẽ trong ngành kỹ thuật điện, hàng không và một số ngành khác thay thế cho hợp kim đồng berili có giá thành cao, độc hại trong cả chế tạo và sử dụng đối với sức khỏe con người. Nhu cầu về đồng độ bền cao trong nước rất lớn, việc nhập khẩu hoặc chế tạo đồng berili với giá thành cao lại rất khó khăn, vì vậy việc

nghiên cứu, chế tạo các loại hợp kim đồng độ bền cao có các tính năng tương đương hợp kim đồng berili, giá thành hạ để có thể thay thế đồng berili là rất cấp thiết. Hợp kim đồng độ bền cao Cu-Ni-Sn từ những nguyên tố thông dụng có sẵn trong nước hoàn toàn có thể đáp ứng thay thế được cho hệ đồng berili.

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, ... Chuyển pha spinodal còn là tiền đề tiếp theo cho chuyển pha trật tự hóa. Cấu trúc tạo ra do hai chuyển pha này làm thay đổi tính chất của hợp kim theo hướng hóa bền hợp kim [1]-[4].

Nhóm các nhà nghiên cứu Nhật Bản như Mahasaru Kato, Shoichi, Shigenori Okamine và A. Sato nghiên cứu về ảnh hưởng của biến dạng lên phân rã spinodal trên hợp kim Cu-10Ni-6Sn, nghiên cứu về sự hóa bền khi hóa già thông qua các hành vi của lệch mạng trên hợp kim vào thập kỷ 80 của thế kỷ 20 [5].

Trong thập niên 90 một số nhà nghiên cứu Trung Quốc nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng nguội lên phân rã spinodal của hợp kim Cu-9Ni-6Sn-0,3Ce cho thấy năng lượng biến dạng nguội làm tăng thế năng hóa học của hệ và nó sẽ thúc đẩy phân rã spinodal. Hơn nữa, biến dạng dẻo còn tăng bền thêm cho vật liệu Zheng Shilie và các cộng sự, đã nghiên cứu quá trình xảy ra khi hóa già hợp kim Cu-15Ni-8Sn được chế tạo theo phương pháp hợp kim hóa cơ học từ bột, kết quả nghiên cứu cho thấy hợp kim chế tạo theo cách hợp kim hóa cơ học cho đường cong độ cứng thấp hơn 30-50HV so với chế tạo theo phương pháp đúc nguội thông thường. Biến dạng trước khi hóa già làm cải thiện độ cứng so với không biến dạng [3], [6], [7].

Các công trình nghiên cứu của L.H. Schwarts và các đồng nghiệp nghiên cứu trên hợp kim Cu-10Ni-6Sn (1979), sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ chọn vùng bằng Xray và TEM xác định sự phù hợp của lý thuyết về phân rã spinodal ở hợp kim, phân tích trạng thái phát triển quá trình từ trạng thái ban đầu của phân rã tới trạng thái thô hóa và quá trình trật tự hóa cũng như đặc trưng vật liệu của quá trình. Đã có nhiều nghiên cứu về sự phụ thuộc vào nhiệt độ của trường ứng suất và hóa bền cơ học trong phân rã spinodal cuối những năm 70 đầu những năm 80 thế kỷ 20 [5], [8], [9].

L. Deyong, R. Tremblay và R. Angers nghiên cứu về cấu trúc và tính chất cơ học hợp kim Cu-Ni-Sn nguội nhanh. Kết quả nghiên cứu cho thấy nguội nhanh tạo vật liệu đồng nhất có lợi cho tăng bền. Ngoài ra còn nhận thấy cấu trúc có kích thước nhỏ và không có biểu hiện của sự tích tụ Sn so với hợp kim đúc theo cách thông thường, mặc dù vẫn có sự phân tụ nhỏ của Sn ở dạng pha γ tiết ra ở biên hạt dạng xương cá khi nguội nhanh nhưng mức độ kết tụ giảm đáng kể. Hóa già hóa bền bởi phân rã spinodal tăng theo hàm lượng Sn và Ni có trong hợp kim. Hàm lượng hòa tan của Sn trong dung dịch rắn chế tạo theo phương pháp nguội nhanh cao hơn hẳn theo cách

nguội thông thường [10].

Xử lý cơ nhiệt ảnh hưởng đến sự phân rã spinodal từ đó làm thay đổi tổ chức và tính chất của hợp kim Cu-Ni-Sn. Trong công trình nghiên cứu này, trình bày những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của xử lý cơ nhiệt đến tổ chức và tính chất của hợp kim CuNi9Sn3.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu hợp kim đồng Cu-Ni-Sn được nấu ở nhiệt độ khoảng 1350°C, nguyên liệu nấu đi từ các kim loại nguyên chất Cu, Ni, Sn. Các kim loại này có khoảng nhiệt độ nóng chảy chênh nhau lớn do vậy để nấu đúng được các hợp kim cần phải tuân thủ đúng quy trình nấu và thao tác nấu.

Hợp kim được tiến hành cán biến dạng theo các bước như ở Bảng 2.

Sau cán mẫu được tiến hành xử lý nhiệt hóa già ở 350°C trong các khoảng thời gian khác nhau. Tóm tắt chế độ xử lý nhiệt của mẫu được thể hiện trong Bảng 3

Đánh giá tổ chức của mẫu sau các bước thí nghiệm được tiến hành phân tích tổ chức tế vi bằng kính hiển vi quang học Axiovert 100A. Phân tích cấu trúc spinodal của hợp kim được thực hiện bằng các phân tích FESEM, Xray và phân tích nhiệt vi sai.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố hợp kim chính

Cu	Sn	P	Fe	Ni
88,5	2,99	0,003	0,0126	8,27

Bảng 2. Các bước quá trình biến dạng

Thứ tự cán	Nhiệt độ cán, °C	Chiều dày phôi cán, mm		Lượng nén		BD tổng
		Trước cán	Sau cán	Δh , mm	ϵ , %	$\Sigma \epsilon$, %
1	700	18	15,5	2,5	13,9	13,9
2	700	15,5	13,5	2	12,9	25
3	700	13,5	11,5	2	14,8	36,1
4	700	11,5	10	1,5	13	44,4
5	700	10	8,5	1,5	15	52,8
6	700	8,5	7,5	1	11,8	58,3
7	700	7,5	6,5	1	13,3	63,9
8	700	6,5	5,5	1	15,4	69,4
9	700	5,5	4,5	1	18,2	75
10	700	4,5	3,7	0,8	17,8	79,4
11	700	3,7	3	0,7	18,9	83,3
12	700	3	2,4	0,6	20	86,7
13	700	2,4	1,8	0,6	16,7	88,9
14	700	1,8	1	0,8	33,3	94,4
15	700	1	0,6	0,4	40,0	96,6
16	20	0,6	0,35	0,25	41,6	98,0

Bảng 3. Chế độ xử lý hợp kim CuNi9Sn3

Ký hiệu mẫu	Hợp kim và chế độ xử lý
1-C	Cu-9Ni-3Sn, tôi 750°C, cán nguội 40% tới độ dày 0,35mm.
2-1	Cu-9Ni-3Sn, tôi 750°C, cán nguội 40% tới độ dày 0,35mm, hóa già 350°C, 1 giờ
2-1	Cu-9Ni-3Sn, tôi 750°C, cán nguội 40% tới độ dày 0,35mm, hóa già 350°C, 1 giờ
2-R1	Cu-9Ni-3Sn, tôi 750°C, cán nguội 40% tới độ dày 0,35mm, hóa già 350°C, 2 giờ
2-R2	Cu-9Ni-3Sn, tôi 750°C, cán nguội 40% tới độ dày 0,35mm, hóa già 350°C, 2 giờ

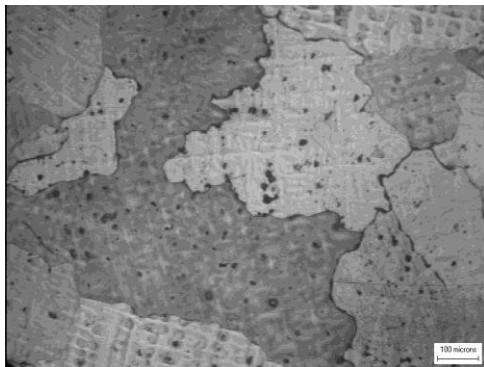
Ngoài ra, để đánh giá tính chất của hợp kim được thực hiện bằng phân tích về cơ tính, độ dẫn điện.

Về mẫu thử nghiệm giới hạn bền kéo, độ dẫn dài được thực hiện trên máy kéo WP300 - Phòng thí nghiệm động lực học - Viện Tên lửa - Viện Khoa học và Công nghệ quân sự. Mẫu thử kéo được chế tạo theo tiêu chuẩn TCVN 197-85.

Thiết bị thử độ dẫn điện được thực hiện trên máy đo cầu RLC Leader của Nhật Bản và phép đo được thực hiện đo tại nhiệt độ môi trường. Mẫu thử độ dẫn điện được cắt với chiều dài 0,517m, chiều rộng $1,9 \times 10^{-3}$ m, chiều dày $0,3 \times 10^{-3}$ m. Diện tích mặt cắt ngang là $0,57 \times 10^{-6}$ m².

3. Kết quả và bàn luận

Tổ chức tế vi sau đúc được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. Tổ chức đúc hợp kim Cu-9Ni-3Sn



Hình 2. Tổ chức hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau đồng đều ở 750°C, thời gian giữ nhiệt 2h, nguội trong nước



Hình 3. Tổ chức hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau cán nóng và cán nguội 40%



a)



b)

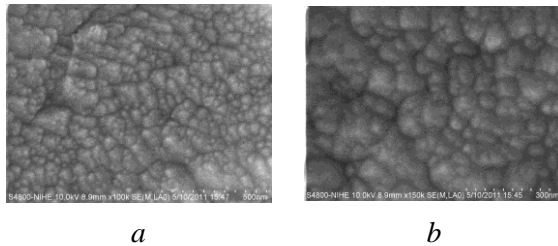
Hình 4. Tổ chức hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau cán nóng và cán nguội 40%, hóa già ở 350°C, 1h; a-x500; b-x1000

Tổ chức sau đúc cho thấy kích thước hạt sau đúc khá thô, kích thước khoảng 200µm. Tổ chức sau đúc có thiên tích về thành phần gây ra do quá trình kết tinh khi đúc.

Quá trình xử lý nhiệt đồng đều nhằm mục đích khử bỏ hiện tượng thiên tích ở phôi đúc tạo tổ chức một pha α, phân bố đều các nguyên tố hợp kim trên nền đồng, là cơ sở để các nguyên tố hợp kim khuếch tán tạo tổ chức spinodal trong quá trình xử lý nhiệt phân rã spinodal tiếp theo. Tổ chức tế vi hợp kim sau đồng đều hóa ở 750°C, thời gian giữ nhiệt 2h như Hình 2.

Sau đồng đều hóa ở 750°C thời gian 2h hợp kim Cu-9Ni-3Sn, tổ chức đạt được là dung dịch rắn một pha α của Cu-Ni-Sn, kích thước hạt lớn hơn sau đúc. Ảnh tổ chức trên Hình 2 cho thấy hạt không đều, biên giới đa cạnh, xuất hiện các vết dạng tổ chức song tinh thường gặp với hợp kim đồng sau ủ.

Tổ chức sau cán của hợp kim Cu-9Ni-3Sn có tổ chức hạt nhỏ mịn cỡ hạt khoảng 10-15µm. Cỡ hạt này đạt được thông qua quá trình điều chỉnh cỡ hạt khi cán bằng ủ kết tinh lại sau mỗi bước cán.



Hình 5. Hợp kim Cu-9Ni-3Sn biến dạng, hóa già 350°C, 2h

Ảnh SEM hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau tôi đồng nhất, cán, hóa già 350°C- 2h trên Hình 5 với độ phóng đại 100.000 và 150.000 lần cho thấy các tổ chức rất nhỏ mịn. Đây là trường hợp khá đặc biệt khi hợp kim ở

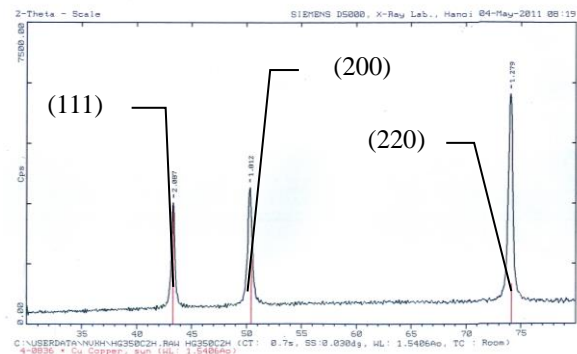
vào giai đoạn ban đầu của kết tinh lại tạo hạt nhỏ. Có thể nói tổ chức này có khả năng tăng bền và tăng độ giãn dài cho hợp kim. Tuy nhiên, bằng kỹ thuật SEM chưa khẳng định được chắc chắn về cấu trúc của hợp kim là spinodal hay trật tự hóa. Bằng kỹ thuật X-ray đã chứng minh:

Các thông số: Điện cực Cu, bức xạ $K_{\alpha 1}$, bước sóng $\lambda = 1,05406 \text{ \AA}$

$d(111) = 2,087 \text{ \AA}$; $d(200) = 1,812 \text{ \AA}$; $d(220) = 1,279 \text{ \AA}$

Với các giá trị khoảng cách mặt d và góc 2θ nhiều xạ xác định trên máy đo, từ đó tính thông số mạng cho kiểu mạng lập phương.

Nhiều xạ ron ghen của hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau biến dạng cán nguội hóa già tăng bền ở 350°C trong thời gian 2h (Hình 6). Các vạch trên đồ thị tương ứng với các vạch của Cu ứng với các mặt (111); (200) và (220) cho kiểu mạng lập phương tâm mặt với hằng số mạng của Cu là 3,61Å. Các vạch cho thấy đây là hỗn hợp dung dịch rắn của đồng. Các vạch hầu như trùng với vạch chuẩn Cu, vạch có vị trí (200) lệch một chút so với vạch chuẩn có nguyên nhân do hợp kim hoá và



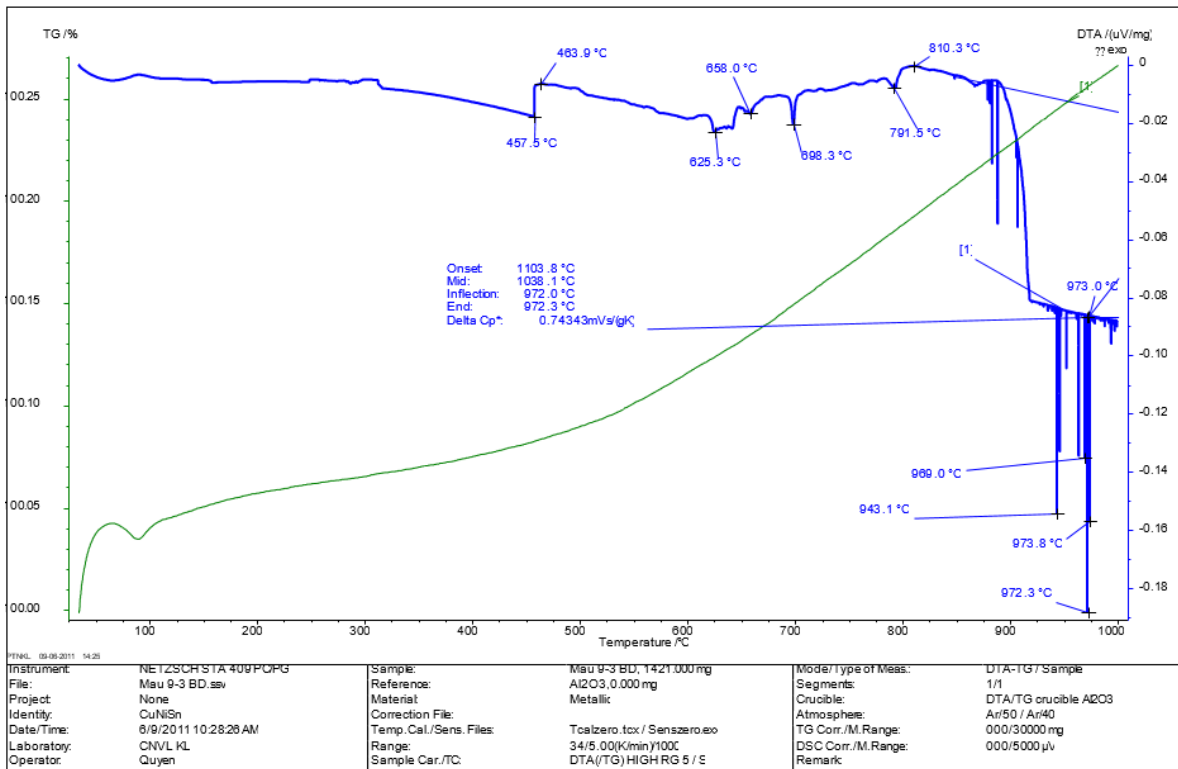
Hình 6. Phân tích rơn ghen hợp kim Cu-9Ni-3Sn, biến dạng hóa già 350°C, 2h

Bảng 4. Tính thông số mạng hợp kim Cu-9Ni-3Sn, biến dạng hóa già 350°C, 2h

TT	HKL	Kiểu mạng	Hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau biến dạng cán tấm, hóa già 2h		
			$d_{hkl}[\text{Å}]$	2θ (độ)	Thông số mạng a[Å]
1	(1 1 1)	lptm	2,087	43,357	3,6078
2	(2 0 0)	lptm	1,812	50,3598	3,6240
3	(2 2 0)	lptm	1,279	74,1365	3,6175

Bảng 5. Tổng hợp kết quả nghiên cứu

Mẫu	Giới hạn bền, MPa	Giới hạn đàn hồi, MPa	Độ giãn dài, %
1-C	962	874	-
2-1	932	874	-
2-1	903	874	-
2-R1	991	874	10%
2-R2	1060	903	10%



Hình 7. Phân tích nhiệt vi sai

Bảng 6. Kết quả phân tích độ dẫn điện

Hợp kim	Giá trị điện trở đo được R, Ω	Giá trị độ dẫn ρ, Ω.m	Giá trị simen, S/m	%IACS
Cu-9Ni-3Sn	0,114	0,1257x10 ⁻⁶	7,956 x10 ⁶	13,72
Cu-9Ni-3Sn	0,117	0,129 x10 ⁻⁶	7,752 x10 ⁶	13,33
Cu-9Ni-3Sn	0,113	0,1245 x10 ⁻⁶	8,03 x10 ⁶	13,84
Cu-9Ni-3Sn	0,109	0,1201 x10 ⁻⁶	8,326 x10 ⁶	13,84
Cu-9Ni-3Sn	0,111	0,1224 x10 ⁻⁶	8,167 x10 ⁶	14,08

mạng bị biến dạng. Khoảng cách thông số mạng tương đương thông số mạng của Cu.

Về nhiệt động học $\Delta G < 0$ cho phân rã spinodal là rất nhỏ, vấn đề của phân rã spinodal chủ yếu là ở động học khuếch tán do vậy tại thời điểm phân rã xảy ra rất khó phát hiện bằng phân tích nhiệt.

Đối với chuyển pha trật tự hóa cần phân ra là chuyển pha bậc 1 và chuyển pha bậc cao. Chuyển pha bậc 1 có bước nhảy về năng lượng nhưng so với chuyển pha thông thường thì năng lượng vẫn nhỏ hơn. Với chuyển pha trật tự hóa bậc cao quá trình trật tự hóa xảy ra dần dần do vậy không có bước nhảy về năng lượng do vậy khi phân tích nhiệt là khó phát hiện quá trình.

Kết quả phân tích nhiệt vi sai cho thấy hợp kim Cu-9Ni-3Sn sau cán (Hình 7) hầu như không phát hiện chuyển pha xảy ra khi nung. Các biến động của đường năng lượng có thể là hiệu ứng quá trình giải phóng năng lượng do biến dạng gây ra.

3.2. Phân tích về các tính chất

Giá trị đo được với hợp kim Cu-9Ni-3Sn qua cán tấm và nhiệt luyện có giới hạn bền kéo cao lên tới 900MPa, giới hạn đàn hồi đạt 874MPa. Riêng với mẫu 2-R giới hạn bền kéo còn đạt tới 1060Mpa và có độ giãn dài có thể đạt tới 10%. Hai mẫu này ứng với trường hợp mẫu sau cán đưa về hạt nhỏ <20µm; có thể tạo cho vật liệu vừa kết hợp có giới hạn bền kéo cao vừa có độ dẻo cao.

Giá trị được công bố của kim đồng C72500 Cu-9Ni-2.3Sn độ dẫn điện sau xử lý nhiệt tăng bền 11%IACS. Hợp kim đồng C72900 Cu-15Ni-8Sn độ dẫn điện sau xử lý nhiệt tăng bền 7,8%IACS so sánh với giá trị độ dẫn điện đo được của hợp kim nhận thấy:

- Độ dẫn điện của hợp kim đồng chế tạo có giá trị tương đương với các giá trị đã được công bố với hợp kim đồng Cu-9Ni-2.3Sn và Cu-15Ni-8Sn.

- Kết quả thay đổi độ dẫn điện theo chế độ xử lý nhiệt và theo thành phần phản ánh được quá trình chuyển pha trong hợp kim.

- Khi xử lý nhiệt tạo pha tăng bền độ dẫn cao hơn so với hợp kim ở trạng thái dung dịch rắn đồng nhất chứng tỏ xử lý hóa già làm giảm điện trở của hợp kim.

5. Kết luận

Bằng sự kết hợp các phương pháp phân tích SEM, Xray và phân tích nhiệt vi sai (DSC) đã xác định được cấu trúc spinodal trong hợp kim CuNi9Sn3 sau khi biến dạng và xử lý nhiệt. Sự thay đổi về cấu trúc tế vi của hợp kim đã dẫn đến tính chất của hợp kim thay đổi.

Với chế độ xử lý kết hợp biến dạng và xử lý nhiệt sau đó hóa già ở 350°C trong 2h cho được giới hạn bền kéo đạt tới 1060Mpa, giới hạn đàn hồi của hợp kim là 874Mpa, độ dẫn dài là 10%.

Cũng với chế độ trên giá trị độ dẫn điện của hợp kim là 14%IACS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. I. H. Committee, 'ASM handbook: Heat treating', 1991.
[2] C. P. Wang, X. J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, 'Thermodynamic database of the phase diagrams in copper base alloy systems', pp.1265-1272, 2003.

[3] P. I. Hurtado, J. Marro, and E. V. Albano, 'Growth and scaling in anisotropic spinodal decomposition', *Europhysics Letters*, Vol.59, no.1, pp.14-20, 2002.
[4] T. Merkle, 'The Cahn-Larché system : a model for spinodal decomposition in eutectic solder ; modelling, analysis and simulation', *Fakultät Mathematik und Physik*, vol. Ph.D., 2005.
[5] M. Kato, S. Katsuka, S. Okamine, and A. Sato, 'Deformation behaviour and microstructure of Cu-10Ni-6Sn spinodal alloy single crystals', *Materials Science and Engineering*, Vol.77, No.C, 1986.
[6] C. Le Thi, T. S. Manh, N. N. Duong, and K. P. Mai, 'The Effect of Deformation on Microstructure of Cu-Ni-Sn Aging Alloys', *Key Engineering Materials*, Vol.682, pp.113-118, Feb. 2016.
[7] Y. OUYANG *et al.*, 'Age-hardening behavior and microstructure of Cu-15Ni-8Sn-0.3Nb alloy prepared by powder metallurgy and hot extrusion', *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, Vol.27, No.9, 2017.
[8] J. Caris, D. Hovis, and J. J. Lewandowski, 'In Situ Phase Evolution of Cu-15Ni-8Sn with Thermal Exposure', p. 600.
[9] L. Johnson and kemi och biologi. Linköpings universitet. Institutionen för fysik, *Inside the miscibility gap nanostructuring and phase transformations in hard nitride coatings*. Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM), Linköping University, 2012.
[10] L. Deyong, R. Tremblay, and R. Angers, 'Microstructural and Mechanical Properties of Rapidly Solidified Cu-Ni-Sn Alloys', 1990.

Ngày nhận bài:	10/11/2020
Ngày nhận bản sửa:	30/11/2021
Ngày duyệt đăng:	09/01/2021