

# NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA La, Ce ĐẾN TỔ CHỨC VÀ ĐỘ CỨNG PHA CỦA HỢP KIM Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu SAU KHI XỬ LÝ NHIỆT

## RESEARCH THE INFLUENCE OF La, Ce ON THE MICROSTRUCTURE AND PHASE HARDNESS OF Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu ALLOY WHEN THERMAL-MECHANICAL

**BÙI THỊ NGỌC MAI**

*Khoa Đóng tàu, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam*

*Email liên hệ: maibt@vimaru.edu.vn*

### Tóm tắt

Bài báo trình bày những kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ hoá già đến tổ chức và độ cứng của hợp kim Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu sau khi được làm nhỏ mịn hạt bằng đất hiếm Việt Nam chứa La, Ce. Bằng các kết quả phân tích tổ chức như hiển vi quang học, XRD và SEM đã xác định được tổ chức và độ cứng của hợp kim trước và sau hoá già. Kết quả thử nghiệm cho thấy hợp kim sau khi được biến tính với 0,21% La + 0,16% Ce cỡ hạt giảm từ  $\approx 66 \mu\text{m}$  xuống còn  $\approx 48 \mu\text{m}$ . Kết hợp chế độ xử lý nhiệt mẫu gồm ủ đồng đều hoá tại nhiệt độ 480°C trong 16 giờ+ tôi mẫu ở 480°C trong 2 giờ, sau đó tiếp tục hoá già tại 120°C trong 6 giờ. Phân tích tổ chức mẫu sau khi hóa già cho thấy cỡ hạt là  $\approx 41,5 \mu\text{m}$ , trong khi đó kích thước hạt mẫu sau tôi  $\approx 38,7 \mu\text{m}$ . Ngoài ra tổ chức sau hoá già còn quan sát được một số pha liên kim của Zn, Mg, Cu như  $\eta(\text{MgZn}_2)$  và pha  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  phân bố trong nền  $\alpha\text{-Al}$ . Sau hóa già, độ cứng pha  $\alpha$  và pha liên kim lần lượt đạt giá trị lớn nhất là 126 và 150HV.

**Từ khóa:** Hoá già, độ cứng, cỡ hạt, pha liên kim, đất hiếm.

### Abstract

The article presents about influence of aging temperature on the microstructure and hardness of Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu alloy after modification by Vietnam's rare-earth, containing elements La, Ce. By analytical results of structure such as optical microscopy; XRD and SEM, the microstructure have identified. After modification by 0,21%La + 0,16%Ce, the grain size of this alloy is  $48 \mu\text{m}$  compare than the non-modification alloy. The experiment result shows that the heat treatment process of this alloy was annealing, quenching and aging, the aging process was determined at temperature 120°C in 6 hours. After

that, the grains size of modified alloy and aging treatment was  $\approx 41,5 \mu\text{m}$  meanwhile this value of the sample after quenching  $\approx 38,7 \mu\text{m}$ . In addition, after aging process the microstructure of alloy has intermetallic phases of Zn, Mg, Cu elements such as  $\eta(\text{MgZn}_2)$  và  $S(\text{Al}_2\text{CuMg})$  phases distributed in the  $\alpha\text{-Al}$  matrix. The hardness of a phase and intermetallic phase are 126 and 150HV.

**Keywords:** Sging, hardness, grain size, intermetallic phases, Rare-earth.

### 1. Mở đầu

Hợp kim Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu tương đương mác 7475 (AA), được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp hàng không, ô tô, xe máy,... là những lĩnh vực có nhiều chi tiết được chế tạo từ hợp kim này. Đặc biệt là khi được biến tính kết hợp với xử lý nhiệt

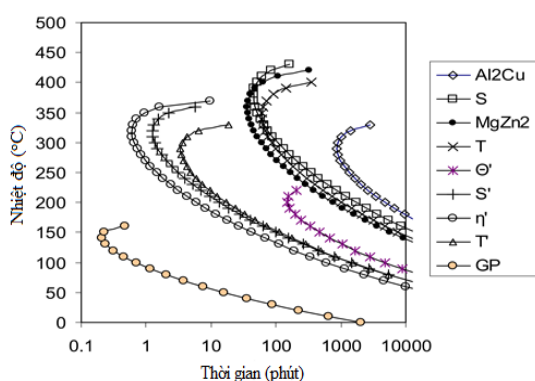
Cũng theo nghiên cứu của [1] cho thấy khi xử lý nhiệt ở chế độ T6 (sau khi hóa già) thì trong hợp kim hình thành nên pha  $\eta$  có cấu trúc nhỏ mịn và phân tán ở trong nền.

Các nguyên tố hợp kim hòa tan vào nhôm tạo nên dung dịch rắn  $\alpha$  và tạo ra nhiều pha liên kim. Do vậy, tổ chức tế vi hợp kim Al-Zn gồm các pha liên kim trên nền dung dịch rắn  $\alpha$ . Các pha liên kim chính thường gặp trong hợp kim này là pha  $\eta(\text{MgZn}_2)$ , T ( $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ), S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) và  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) được đưa ra trong Bảng 1. Trong đó, các pha  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ), T ( $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ), S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) đều là các pha hóa bền. Pha  $\eta$  và T đóng vai trò chủ yếu còn pha S là pha hóa bền phụ, sơ dĩ như vậy là vì hiệu quả hóa bền khi hóa già do Cu gây ra trong hợp kim này nhỏ, Cu với hàm lượng nhỏ chủ yếu hóa bền dung dịch rắn. Khi nung nóng để tôi, các pha  $\eta$ , T và pha S hòa tan vào dung dịch rắn  $\alpha$  và khi tôi (làm nguội nhanh) sẽ tạo thành dung dịch rắn  $\alpha$  quá bão hòa nguyên tố hợp kim. Khi hóa già nhân tạo, từ dung dịch rắn  $\alpha$  quá bão hòa tiết ra các phần tử phân tán với kích thước nhỏ mịn của các pha  $\eta$ , T và S, gây ra hiệu ứng hóa bền cao. Như vậy, nguyên nhân gây ra

Bảng 1. Các pha liên kim loại thường gặp trong hợp kim Al-Zn [2, 4, 5]

Tên pha	Công thức
$\theta$	$Al_2Cu$
S	$AlCuMg$ ( $Al_2CuMg$ , $Al_6Mg_4Cu$ , $Al_5Mg_2Cu_6$ , $Al_6Cu_4Mg_2...$ )
T	$AlMgZn$ ( $Al_2Mg_3Zn_3$ , $Al_2Zn_2Mg$ , $Al_6Mg_{11}Zn_{11}$ , $AlMg_4Zn_{11}...$ )
$\eta$ (hay ký hiệu M)	$MgZn_2$
$\eta'$ (hay ký hiệu Z)	$MgZn_2$ , $Mg_4Zn_7$ , $Mg_2Zn_{11}...$
N	$Al_7Cu_2Fe$ , $Al_{23}CuFe_4...$
E	$Al_{18}Mg_3Cr_2$ , $Al_{12}Mg_2Cr...$

độ bền cao của hợp kim Al-Zn chính là trong nó có lượng chứa của các nguyên tố Zn, Mg và Cu khá cao, chúng có tác dụng tốt đến quá trình tiết pha khi hóa già. Hóa già nhân tạo hợp kim Al-Zn thường thực hiện ở  $100 \div 160^\circ C$  trong thời gian  $10 \div 30$  (giờ).



Hình 1. Giản đồ TTT của hợp kim Al-Zn [3]

Với hợp kim nhôm hệ Al-Zn-Mg-Cu, pha trung gian hóa bền là các pha  $\eta'$  và  $\eta$ . Cơ tính tốt nhất của hợp kim sẽ đạt được khi trong hợp kim tồn tại pha  $\eta'$  và  $\eta$  nhỏ mịn phân tán đều trên nền dung dịch rắn. Vùng GP, pha  $\eta'$  và  $\eta$  được tạo mầm và phát triển ở các nhiệt độ khác nhau, do đó để tối ưu hóa về tính chất (độ bền, độ dẻo, tính ăn mòn, độ bền mỏi,...) thì quá trình hóa già (nhiệt độ, thời gian) cần được điều chỉnh, lựa chọn thích hợp. Nhiệt độ của hệ biểu thị mức độ dao động của các nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng. Càng tăng nhiệt độ các nguyên tử dự trữ năng lượng càng cao, càng lệch ra khỏi vị trí cân bằng và quá trình hóa già xảy ra càng dễ dàng hơn. Khi thay đổi nhiệt độ sẽ ảnh hưởng đến quá trình phân hóa dung dịch rắn quá bão hòa. Quá trình phân hóa này sẽ bị chi phối bởi hệ số khuếch tán và độ quá bão hòa của dung

dịch rắn. Khi tăng nhiệt độ, độ quá bão hòa giảm nhưng hệ số khuếch tán tăng. Nếu giảm nhiệt độ, quá trình xảy ra theo chiều ngược lại nghĩa là hệ số khuếch tán giảm đi trong khi độ quá bão hòa tăng. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới tiến trình tiết pha hóa bền khi thực hiện quá trình hóa già hợp kim Al-Zn được thể hiện rõ hơn trên Hình 1.

Qua giản đồ nhận thấy, quá trình phân hóa xảy ra tại các mức nhiệt độ khác nhau có thể xảy ra như sau:

Khi hóa già ở nhiệt độ thấp, nhiệt độ nhỏ hơn  $150^\circ C$ :  $\alpha$  quá bão hòa  $\rightarrow$  vùng GP  $\rightarrow \eta'$  (và các pha  $S'$ ,  $T'$ )  $\rightarrow \eta$  (và các pha S, T)  $\rightarrow$  tích tụ [10]–[12].

Khi tăng nhiệt độ hóa già (hơn  $180^\circ C$ ), có thể bỏ qua một vài giai đoạn phân hóa trung gian:  $\alpha$  quá bão hòa  $\rightarrow \eta'$  (và các pha  $S'$ ,  $T'$ )  $\rightarrow \eta$  (và các pha S, T)  $\rightarrow$  tích tụ [10].

Ở nhiệt độ cao hơn (lớn hơn  $350^\circ C$ ) quá trình hóa già chỉ xảy ra hai giai đoạn:  $\alpha$  quá bão hòa  $\rightarrow \eta$  (và các pha S, T)  $\rightarrow$  tích tụ [3].

Tuy nhiên, trong số các công trình nghiên cứu hiện nay chưa thấy có phân tích về ảnh hưởng của La và Ce đến tổ chức và cơ tính của hợp kim Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu đặc biệt là sau khi hóa già. Đây cũng chính là nội dung chính mà bài báo công bố.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Cơ sở lý thuyết chọn chế độ nhiệt luyện

**Ủ đồng đều hoá:** Mục đích chính của giai đoạn xử lý nhiệt này khử bỏ tổ chức tế vi ở trạng thái đúc của hợp kim nghiên cứu. Đối với hợp kim Al-Zn-Mg-Cu, các nguyên tố hợp kim hóa như Cr, Mn và Zr hình thành pha liên kim trong quá trình đồng nhất hóa, điều này có ảnh hưởng đến giảm kích thước hạt và kết tinh lại ở nhiệt độ cao. Căn cứ vào giản đồ pha, nhiệt độ ủ

đồng đều hóa được thực hiện trong khoảng 450÷500°C

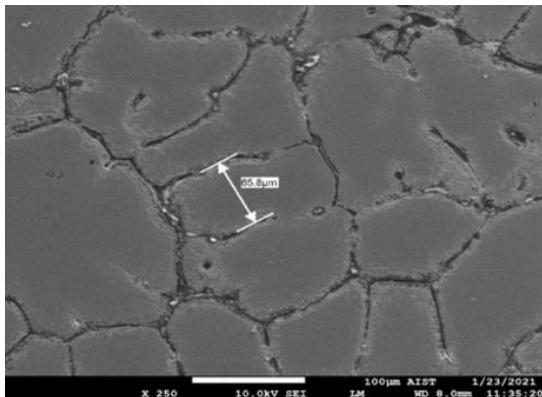
**Tôi:** Mục đích của quá trình tôi nhằm tạo ra dung dịch rắn quá bão hòa các nguyên tố hợp kim. Trong quá trình nung tôi, các pha liên kim sẽ hòa tan vào nền dung dịch rắn của nhôm và tạo ra dung dịch rắn quá bão hòa sau khi làm nguội nhanh với tốc độ nguội lớn hơn tốc độ nguội tới hạn của hợp kim nhôm. Nhiệt độ tôi của hợp kim Al-Zn-Mg-Cu nói chung hay hợp kim B95 nói riêng nằm trong khoảng 450÷490°C [7].

**Hoá già:** Hóa già là phương pháp xử lý nhiệt hợp kim sau khi tôi không có chuyển biến thù hình. Sau khi tôi, hợp kim có tổ chức là dung dịch rắn quá bão hòa với hiệu quả tăng bền không cao, vì vậy hợp kim sau tôi phải được hóa già. Hóa già 1 cấp hợp kim nhôm hệ Al-Zn-Mg-Cu là chế độ hóa già phổ biến, thường được tiến hành ở nhiệt độ 100÷160°C (chế độ hóa già truyền thống, ký hiệu T6).

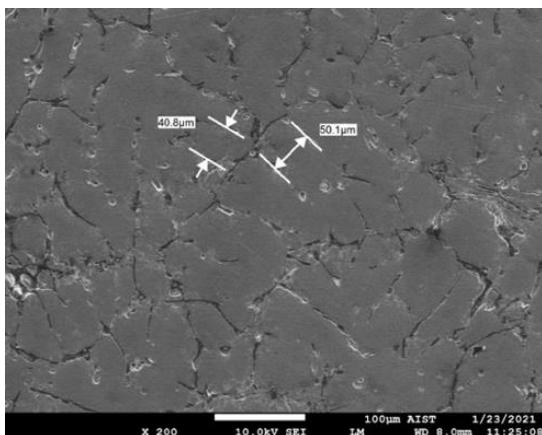
**2.2. Các bước tiến hành thực nghiệm**

Hợp kim Al-5Zn-3.5Mg-1.2Cu được tiến hành nấu trong lò trung tần và tiến hành hợp kim hóa La,

**Mẫu sau đúc**



a) Mẫu M1



b) Mẫu M2

**Hình 2. Tổ chức tế vi mẫu sau đúc**

Ce. Mẫu nghiên cứu được chia thành 2 nhóm: có (La+Ce) và không có (La+Ce) với thành phần hoá học như ở Bảng 2.

**Bảng 2. Thành phần hợp kim**

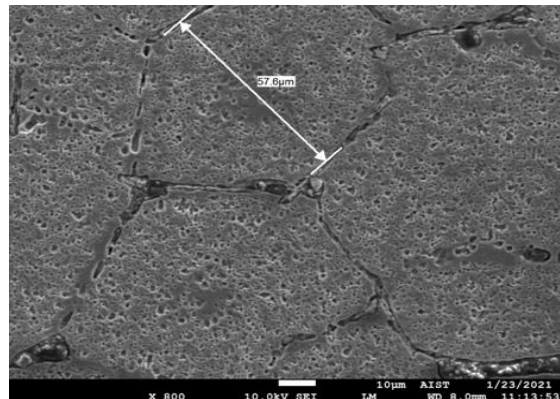
	Zn	Mg	Cu	Si	Fe	La	Ce	Al
<b>M1</b>	8,26	2,30	1,11	0,71	0,15	x	x	Còn lại
<b>M2</b>	7,60	1,90	1,05	0,61	0,19	0,21	0,16	Còn lại

Sau quá trình nấu luyện và biến tính, mẫu sẽ được thực hiện một quy trình tiếp theo là xử lý nhiệt bao gồm các ủ đồng đều hóa, tôi và hóa già với các chế độ như sau:

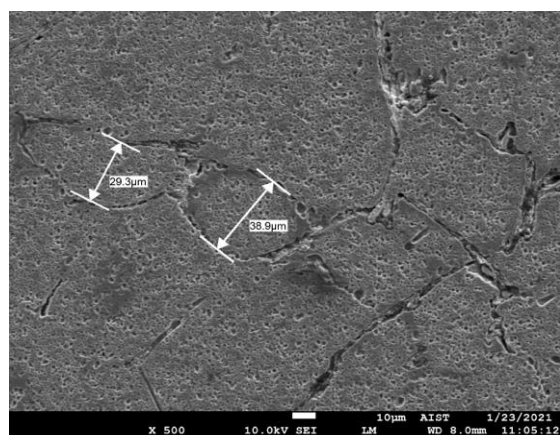
**Ủ đồng đều hóa:**

Tiến hành ủ tại 480°C, thời gian giữ nhiệt là 16 tiếng.

Tôi: Sau khi quá trình đồng đều hóa kết thúc, nâng nhiệt độ lò lên 480°C và giữ nhiệt trong 2 giờ, mẫu được làm nguội bằng nước.

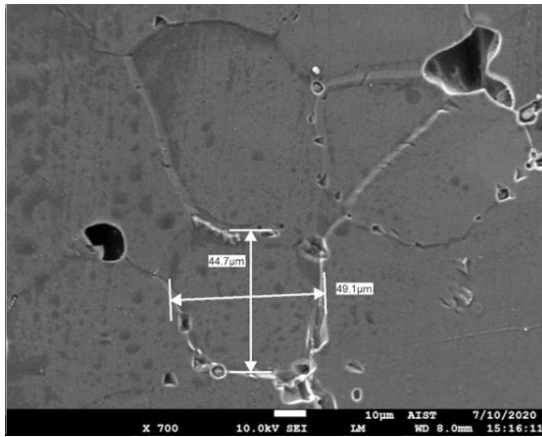


a) Mẫu M1

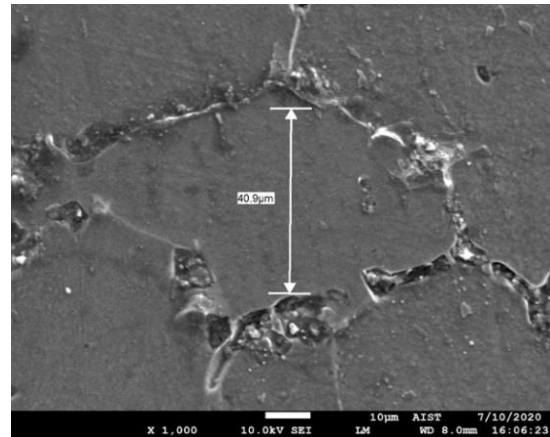


b) Mẫu M2

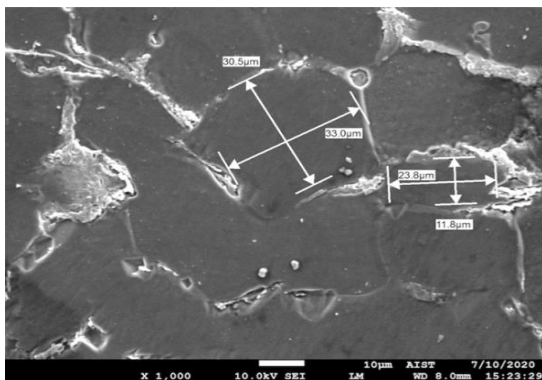
**Hình 3. Tổ chức tế vi mẫu sau ủ đồng đều hoá**



a) Mẫu M1

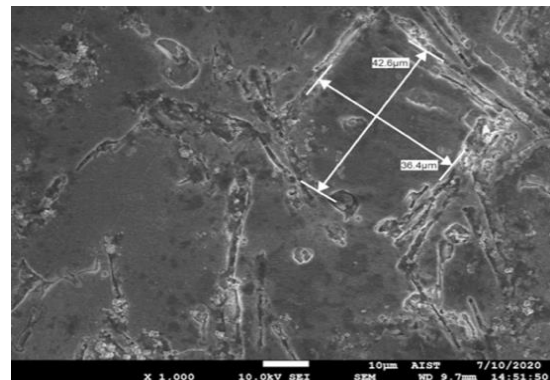


a) Mẫu M1



b) Mẫu M2

Hình 4. Tổ chức tế vi mẫu sau tôi

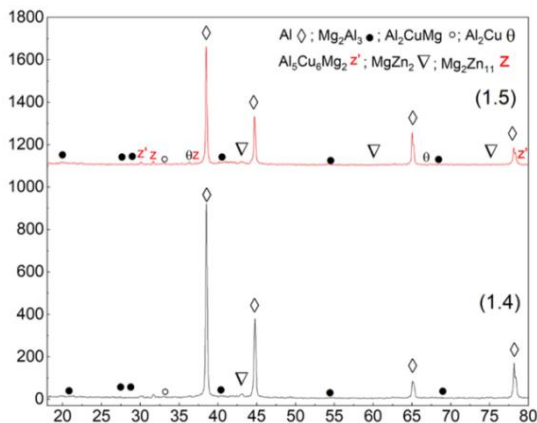


b) Mẫu M2

Hình 5. Tổ chức tế vi mẫu sau hóa già

Hóa già: Sau quá trình tôi các mẫu tiếp tục thực hiện hóa già với chế độ nung ở 120°C trong 6 giờ.

Phân tích tổ chức tế vi của mẫu nghiên cứu được thực hiện trên thiết bị phân tích FESEM và phân tích XRD.



Hình 6. Phân tích kết quả XRD

Đề đo độ cứng tế vi (HV) của hợp kim Al-Zn-Mg-Cu sẽ sử dụng máy đo độ cứng Vicker PHV-1000.

### 3. Kết quả và bàn luận

#### 3.1. Kết quả phân tích tổ chức tế vi

Phân tích ảnh SEM mẫu sau đúc: khoảng cách giữa các nhánh cây của hợp kim sau đúc không có La và Ce là khoảng 65μm; tuy nhiên đối với mẫu khi có La và Ce thì khoảng cách này giảm còn từ 40÷50μm. Điều này, có thể được giải thích nhờ vai trò của các nguyên tố đất hiếm (La+Ce) trong mẫu làm giảm kích thước của các nhánh cây.

##### 3.1.1. Mẫu sau ủ đồng đều hóa

Phân tích ảnh SEM mẫu sau đồng đều hóa:

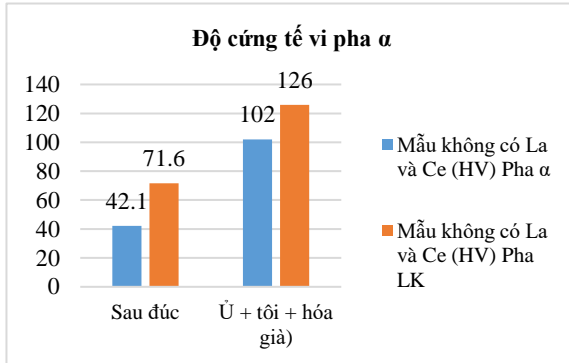
Đối với mẫu không có La và Ce độ hạt là không đều có hạt có kích thước khá lớn (trên 57μm). Đối với mẫu có La và Ce ở mức độ phóng đại thấp kích thước hạt trung bình (khoảng 30-40μm) và các hạt có kích thước tương đối đều. Với độ phóng đại cao hơn, cho thấy các hạt đều trực và có độ hạt tương đối nhỏ.

##### 3.1.2. Kết quả phân tích về tổ chức tế vi sau tôi

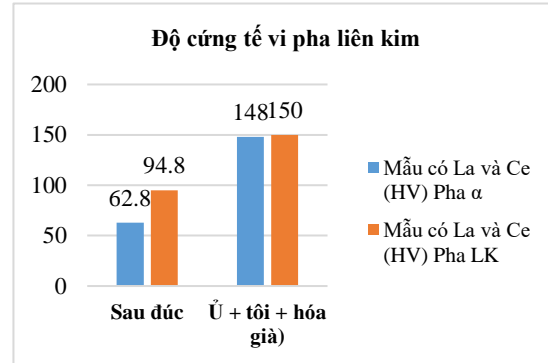
Quan sát hình ảnh tổ chức tế vi của mẫu 1 và mẫu 2 ở trạng thái sau tôi, tổ chức của mẫu này có sự tương đồng với kết quả mà tác giả Mahmoud Chemingui [6]

**Bảng 4. Kết quả đo độ cứng pha HV**

	Mẫu không có La và Ce (HV)		Mẫu có La và Ce (HV)	
	Pha $\alpha$	Pha LK	Pha $\alpha$	Pha LK
Sau đúc	42,1	71,6	62,8	94,8
Ủ + tôi + hóa già)	102	126	148	150



**Hình 7. Biểu đồ phân tích độ cứng pha  $\alpha$**



**Hình 8. Biểu đồ phân tích độ cứng pha liên kim**

đã chỉ ra. Mẫu không chứa La, Ce sau trạng thái tôi, hạt có kích thước lớn, hạt thô, cỡ hạt là  $\sim 47\mu\text{m}$ , kích thước đã tăng 70% so với mẫu ở trạng thái ủ đồng đều hóa. Mẫu 2 có chứa La, Ce ở trạng thái sau tôi, hạt mịn hơn, đều hơn so với mẫu 1 không chứa La, Ce. Kích thước hạt tương đồng, cỡ hạt là  $\sim 33\mu\text{m}$ . Các pha màu đen không còn tồn tại ở biên hạt như mẫu ở trạng thái ủ đồng đều hóa (Hình 4b).

**3.1.3. Kết quả phân tích về tổ chức tế vi sau hoá già**

Sau khi quá trình hóa già tại  $120^\circ\text{C}$  trong 6h, cỡ hạt của mẫu không chứa La, Ce là 5,48 (ASM)  $\sim 53,7\mu\text{m}$ , kích thước hạt tăng 15% so với mẫu ở trạng thái tôi. Mẫu 2 có chứa La, Ce cỡ hạt là 6,24 (ASM)  $\sim 41,5\mu\text{m}$ , kích thước hạt tăng 7% so với mẫu ở trạng thái tôi. Một số pha màu đen có hiện tượng tập trung thành vùng độc lập trong nền nhôm. Các pha màu đen này được cho là các pha liên kim của Zn, Mg, Cu, cụ thể là các pha  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) và pha S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) được nhận định bởi Mahmoud Chemingui [6].

**3.2. Kết quả phân tích độ cứng**

Phân tích độ cứng của các pha  $\alpha$  và pha liên kim nhận thấy:

Sau khi xử lý nhiệt độ cứng của các pha này lớn hơn so với mẫu sau đúc. Điều này được giải thích là do có sự hòa tan của các nguyên tố hợp kim vào trong mẫu dẫn đến làm tăng giá trị độ cứng của hợp kim nghiên cứu.

Mẫu có La và Ce cho giá trị độ cứng cao hơn so với mẫu không có La và Ce. Điều này được giải thích là do có sự hình thành các pha liên kim của đất hiếm

cũng như sự hòa tan của đất hiếm vào dung dịch rắn góp phần làm tăng cơ tính của hợp kim.

**4. Kết luận**

Từ các kết quả phân tích ở trên cho thấy mẫu sau khi được hợp kim hóa bằng La+Ce có độ hạt nhỏ hơn so với mẫu không được hợp kim hóa. Sau hóa già, kích thước hạt của hợp kim nghiên cứu là  $41,5\mu\text{m}$  so với  $53,7\mu\text{m}$  của mẫu không có La và Ce.

Giá trị độ cứng của pha  $\alpha$  mẫu được hợp kim hóa La và Ce cao hơn so với mẫu không được hợp kim hóa. Sau hóa già giá trị độ cứng pha  $\alpha$  của hợp kim có đất hiếm là 126HV so với giá trị độ cứng của hợp kim không có đất hiếm là 71,6HV. Đối với kết quả của pha liên kim cũng tương ứng là 150HV đối với mẫu có La; Ce và 94,8HV với mẫu không có La; Ce.

Bằng kỹ thuật phân tích XRD xác định được các pha liên kim của mẫu sau khi hóa già. Các pha màu đen này được cho là các pha liên kim của Zn, Mg, Cu, cụ thể là các pha  $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ) và pha S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ).

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

[1] A. M. O. A. A. R. O. K. M. R. A. L. A. K. . Isadare D.A, *Effect of As-Cast Cooling on the Microstructure and Mechanical Properties of Age-Hardened 7000 Series Aluminium Alloy*, Int. J. Mater. Eng., Vol.2015, No.1, pp.5-9, 2015.  
 [2] G. E. Totten and D. S. MacKenzie, *Handbook of aluminium - Physical Metallurgy and Process*,

- Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY 10016, 2003.
- [3] J. F. Nie, A. J. Morton, B. C. Muddle, and N. Saunders, *The Modelling of Stable and Metastable Phase Formation in Multi-Component Al-Alloys*, 2004.
- [4] N X. M. Li and M. J. Starink, *Effect of compositional variations on characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7000 aluminium alloys*, Mater Sci Technol, Vol.17, pp. 1324-1328, 2001.
- [5] H. T. Naeem and K. S. Mohammed, *Retrogression and re-aging of aluminum alloys (AA 7075) containing nickel*, Dig J Nanomater Biostructures, Vol.8, pp.1621-1632, 2013.
- [6] M Chemingui, F Benkhenafou, M Khitouni, *Effect of heat treatment on microstructure a commercial Al-Zn-Mg-Cu alloy*, November 29, 2018. <https://doi.org/10.3139/146.111709>.
- [7] P. A. Rometsch, Y. Zhang, and S. Knigh, *Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys - Some recent developments*, Trans Nonferrous Met Soc China, Vol.24, pp.2003-2017, 2014.

Ngày nhận bài:	26/6/2021
Ngày nhận bản sửa:	05/8/2021
Ngày duyệt đăng:	16/8/2021