

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

NGUYỄN QUỐC TUẤN

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOSITES AI/AIN
CHỊU NHIỆT**

Chuyên ngành: Kỹ thuật vật liệu
Mã số: 62520309

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT VẬT LIỆU

Hà Nội – 2017

Công trình được hoàn thành tại:
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: **PGS.TS Nguyễn Hồng Hải**

Phản biện 1: GS.TS Đỗ Minh Nghiệp

Phản biện 2: TS Nguyễn Văn Thuận

Phản biện 3: PGS.TS Tô Duy Phương

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp
Trường hợp tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Vào hồi giờ, ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

1. Thư viện Tạ Quang Bửu - Trường ĐHBK Hà Nội
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Đặt vấn đề

Hợp kim nhôm đã thu hút được sự quan tâm đáng kể trong những năm gần đây và đang được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp ô tô, hàng không vũ trụ và quốc phòng. Những đặc điểm nổi trội của hợp kim nhôm là độ bền riêng và độ dẫn nhiệt cao cho phép giảm trọng lượng tổng thể xe cộ, làm cho mức độ tiêu thụ nhiên liệu thấp hơn, tăng hiệu quả kinh tế. So với các vật liệu composite trên cơ sở nhôm truyền thống được sử dụng trên thị trường, tỷ phần của composite Al/AlN còn chiếm tỷ lệ nhỏ. Tuy nhiên chúng có những tính chất nổi trội hơn so với các loại vật liệu nhôm thông thường như: độ bền và độ cứng cao, độ dẫn nhiệt tốt ($80-260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), hệ số dẫn nở nhiệt thấp ($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) nên AlN là lựa chọn hạt tăng bền rất tốt cho hợp kim nhôm, đặc biệt là cho làm việc ở nhiệt độ cao. Vật liệu composite nền nhôm chế tạo bằng các phương pháp *ex-situ* tương đối đắt do phải chế tạo pha tăng bền từ trước, đặc biệt là nếu các pha tăng bền này có kích thước nhỏ (cỡ một vài micromet hoặc vài trăm nano) – điều kiện cần thiết để cải thiện cơ tính của vật liệu. Giải pháp cho vấn đề này là thay thế các phương pháp *ex-situ* bằng các phương pháp *in-situ*. So với các phương pháp *in-situ* khác thì phương pháp lỏng/khí được coi là có tiềm năng hơn cả vì chúng có những ưu điểm rõ rệt như: chi phí không đáng kể, không bị nhiễm bẩn, không hình thành pha tạp và rất đồng nhất. Composite Al/AlN được tổng hợp dựa trên nguyên lý phản ứng lỏng/khí có quy trình như sau: khí Niơ sau khi được làm khô thông qua bộ phận hút ẩm được đẩy vào cốc nấu chứa nhôm lỏng ở nhiệt độ cao bằng ống gốm chịu nhiệt với lưu lượng khí hợp lý.

Sự hình thành của AlN được giải thích theo hai cơ chế sau: Cơ chế hình thành trực tiếp: $2\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN}$. Cơ chế hình thành gián tiếp thông qua hợp chất trung gian Mg_3N_2 : Hợp chất trung gian Mg_3N_2 được hình thành từ phản ứng $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$, sau đó hợp chất này kết hợp với nhôm lỏng tạo AlN theo phản ứng $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{Mg}$. Sự hình thành AlN theo cơ chế gián tiếp được cho là xảy ra thuận lợi hơn so với cơ chế trực tiếp.

Trong luận án của mình, tác giả đã nghiên cứu sự hình thành AlN bằng việc sục khí N_2 vào hợp kim Al – Mg (15%) và sử dụng phương

pháp sục khí ở gần đường lỏng để cải thiện tổ chức nền cho hợp kim A380, tạo tổ chức dạng hạt cầu với mục đích cải thiện cơ tính của hợp kim này. Trên cơ sở của phương pháp sục khí tạo tổ chức nền dạng hạt cũng như chế tạo hợp kim nano-composite Al/AlN, tác giả cũng đã khảo sát ảnh hưởng của các hạt tăng bền AlN trong hợp kim A380 đến cơ tính khi làm việc ở nhiệt độ cao.

2. Mục tiêu của luận án

Từ những phân tích ở trên mục tiêu chính của luận án là:

Nghiên cứu chế tạo hợp kim có tổ chức phi nhánh cây bằng phương pháp thổi khí. Kiểm soát phản ứng lỏng – khí giữa Nitơ và nhôm lỏng để chế tạo các hạt tăng bền AlN *in-situ* có kích thước nano. Làm chủ quy trình chế tạo vật liệu composite nền nhôm cốt hạt AlN *in-situ* và đánh giá tổ chức và cơ tính của vật liệu này ở nhiệt độ thường và cao.

3. Phương pháp nghiên cứu của luận án

3.1. Lý thuyết

Nghiên cứu cơ chế tạo hạt tăng bền *in-situ* qua phản ứng lỏng – khí. Xác định các thông số cơ bản liên quan đến việc hình thành các hạt tăng bền và sự phân bố của nó.

3.2. Thí nghiệm

Nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số công nghệ trong quá trình tổng hợp AlN bằng phản ứng lỏng/khí *in-situ*. Nghiên cứu sự hình thành tổ chức nền α -Al phi nhánh cây bằng cách thổi khí ở trạng thái bán lỏng. Nghiên cứu quá trình chế tạo vật liệu nano-composite Al/AlN và đánh giá vai trò của AlN.

4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

4.1. Ý nghĩa khoa học

Đã làm rõ cơ chế của phản ứng tạo AlN *in-situ* và ảnh hưởng của các thông số công nghệ (kích thước buồng phản ứng, vòi phun, lưu lượng khí, nhiệt độ phản ứng v.v...). Đã đánh giá vai trò của các hạt tăng bền AlN (kích thước, phân bố) tới một số đặc tính về tổ chức và cơ tính của vật liệu composite A380/AlN ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao. Đã làm rõ cơ chế phá hủy của vật liệu composite A380/AlN (theo cơ chế xuyên tinh + lùm đồng tiền hoặc xuyên tinh + gỗ mục).

4.2. Ý nghĩa thực tiễn

Xây dựng được qui trình thí nghiệm tạo tổ chức phi nhánh cây thông qua sục khí gần đường lòng. Xác định được các thông số chính ảnh hưởng đến sự hình thành AlN bằng phản ứng lỏng/khí *in-situ* khi thổi khí Ni tơ ở nhiệt độ cao. Tiếp cận với thiết bị và công nghệ chế tạo vật liệu mới trên thế giới. Đưa ra được qui trình chế tạo vật liệu nhôm nano-composite làm việc ở nhiệt độ cao và trên cơ sở này có thể áp dụng cho các nhóm vật liệu khác. Kết quả nghiên cứu của luận án có thể làm tài liệu tham khảo để vận dụng vào các loại vật liệu khác nhau.

5. Tính mới của luận án

Sử dụng công nghệ đúc lưu biến mới (sục khí gần đường lòng) tạo tổ chức phi nhánh cây của hợp kim. Đã phát hiện và làm rõ khả năng kim hãm chuyển động của biên hạt ở nhiệt độ cao bởi các “chốt” AlN. Đã đề xuất một phương pháp mới để phân tích động học quá trình hình thành các phần tử AlN dựa trên nhiễu xạ XRD. Đã phát hiện sự lớn lên cạnh tranh giữa nhánh cây và cùng tinh và sự hình thành tổ chức nhánh cây ở vùng có nồng độ cùng tinh khi tốc độ nguội cao.

6. Bố cục của luận án

Nội dung của luận án bao gồm: Mở đầu; Chương 1: Tổng quan về vật liệu nano composite nền kim loại; Chương 2. Cơ sở lý thuyết về vật liệu nano – composite; Chương 3: Thực nghiệm; Chương 4: Kết quả và thảo luận; Kết luận và kiến nghị

Chương 1 Tổng quan về vật liệu composite nền kim loại

1.1 Đặc điểm và phân loại vật liệu composite

Vật liệu composite là vật liệu tổ hợp của hai hay nhiều vật liệu thành phần nhằm tạo ra vật liệu mới có tính chất nổi trội hơn tính chất của từng vật liệu thành phần. Thông thường trong vật liệu composite bao gồm: nền và cốt, trong đó: Pha liên tục trong toàn khối vật liệu composite gọi là **nền**. Pha phân bố gián đoạn, được nền bao bọc, gọi là **cốt**.

1.2 Khái quát về vật liệu composite nền kim loại (MMCs)

Composit nền kim loại (MMC) là nhóm vật liệu có sự kết hợp giữa nền kim loại và các hạt tăng bền; chúng có những tính chất đáng quý

như: độ bền, độ bền riêng cao, hệ số giãn nở nhiệt thấp, độ dẫn nhiệt cao, chịu mài mòn tốt, chịu nhiệt tốt [19, 20]. Với những phương pháp chế tạo hợp lý để đạt được các tính chất mong muốn, vật liệu composite nền kim loại có thể đáp ứng được những yêu cầu trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

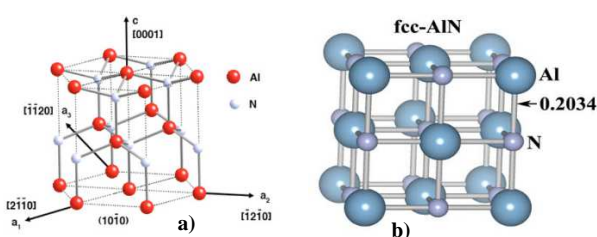
1.3 Hạt tăng bền và nền kim loại

Hình dạng của các hạt tăng bền có thể khác nhau với kích thước từ vài trăm nano đến $< 100 \mu\text{m}$. Tùy theo tính chất và mục đích sử dụng mà người ta có thể đưa vào một hoặc hai (thậm chí nhiều hơn) các loại hạt tăng bền, các dạng pha tăng bền như: SiC, ô xít ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, MgO, NiO, ZrO_2), hạt cacbít (TiC, $\text{B}_4\text{C}...$), nitrit (Si_3N_4 , AlN, BN), Borit (TiB_2 , TaB_2) và cacbon (Graphit, kim cương nhân tạo, fluren, ống nano (CNT)). Đối với nền kim loại, vật liệu mà được sử dụng nhiều nhất là nhôm và hợp kim nhôm với ưu điểm là nhẹ, nhiệt độ nóng chảy thấp, độ dẻo và độ chịu nhiệt cao. Các nền kim loại khác như Ti, Mg và Cu cũng đã được nghiên cứu.

1.4 Khái quát về composite AlN/Al

1.4.2 Cấu trúc tinh thể của AlN

Tinh thể của AlN có hai cấu trúc mạng: Ở trạng thái cân bằng cấu trúc tinh thể (pha α) là mạng wurtzite (2H). Ở trạng thái giả ổn định (pha β) AlN có cấu trúc tinh thể lập phương zinblend.



Hình 1.8 Cấu trúc tinh thể của AlN: a) Kiểu mạng lục giác xếp chặt wurtzite[29], b) Kiểu mạng lập phương diện tâm[102]

Hình 1.8 Cấu trúc tinh thể của AlN: a) Kiểu mạng lục giác xếp chặt wurtzite[29], b) Kiểu mạng lập phương diện tâm[102]

1.4.3 Đặc điểm của AlN

AlN là vật liệu nhẹ, liên kết giữa các nguyên tử mạnh, AlN có cấu trúc tinh thể đơn giản và AlN có tính đối xứng cao. Độ dẫn điện của AlN tại nhiệt độ phòng là 320 W/m.K [73] và cao hơn nhôm 209 W/m.K . AlN cũng có hệ số giãn nở nhiệt thấp $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16].

1.4.4 Các tính chất của hợp kim nhôm với các hạt nano tăng bền

Những hạt có kích thước $> 1,5 \mu\text{m}$ dễ bị tách lớp, các hạt nằm trong khoảng $200 - 1.500 \text{ nm}$ có xu hướng tạo thành các lỗ trống tại bề mặt

tương tác với nền, những hạt < 200 nm liên kết tốt với nền do đó cơ tính, hấp thụ nhiệt và điện đều tốt. Hơn nữa, độ bền tương đương cũng có thể đạt được với lượng hạt kích thước nano ít hơn so với hạt kích thước micro [9-13]. Nền kim loại được tăng bền bằng các hạt nano được đặc trưng bằng sự thay đổi phương thức phá hủy tại biên hạt sang xuyên hạt [16]; bên cạnh đó cũng có thể cải thiện cơ tính tổng hợp thông qua độ bền phá hủy, độ bền dãn, chống sốc nhiệt, chịu mài mòn và nâng cao độ ổn định kích thước tại nhiệt độ cao.

1.5 Phạm vi nghiên cứu của luận án

Phạm vi nghiên cứu của luận án gồm những nội dung sau: 1) Tạo tổ chức phi nhánh cây cho hợp kim A380 bằng phương pháp sục khí trơ (khí Ar) ở gần đường lỏng. 2) Tổng hợp AlN bằng phản ứng Lỏng – Khí *in-situ* khi sục khí N₂ trong vật liệu Al – Mg ở nhiệt độ cao. 3) Khảo sát ảnh hưởng của AlN đến cơ tính của vật liệu composites A380/AlN ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao.

1.6 Kết luận

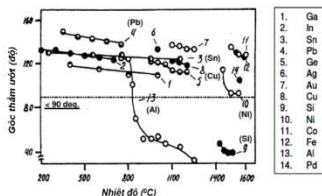
1) Vật liệu composites nền nhôm đang dần chiếm tỷ phần khối lượng lớn trong sản xuất công nghiệp: Công nghiệp hàng không, vũ trụ, vận tải mặt đất nhằm giảm khối lượng, giá thành và chi phí sản xuất. 2) Kích thước hạt tăng bền trong nền kim loại ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu composite. Nền kim loại được tăng bền bằng các hạt nano được đặc trưng bằng sự thay đổi phương thức phá hủy tại biên hạt sang xuyên hạt. 3) Phương pháp tổng hợp AlN trên cơ sở phản ứng Lỏng – Khí *in-situ* xảy ra ở nhiệt độ cao (>1000 °C) đã và đang là xu hướng nghiên cứu mới trên thế giới.

Chương 2 Cơ sở lý thuyết về vật liệu nano- composite

2.1 Khái quát về khả năng thấm ướt của AlN

Hình 2.3 cho thấy AlN có góc thấm ướt thấp với nhôm và Si; AlN không thấm ướt các kim loại nguyên chất khác (góc thấm ướt trên 90° [33, 108, 109] và thường nằm trong khoảng 110-150°, tương tự khi khảo sát trên các ô xít đa tinh thể [34].

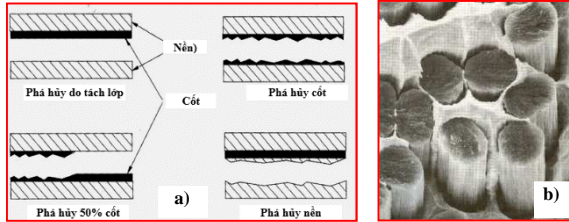
2.2 Cơ chế phá hủy vật liệu composite



Hình 2.3 Khả năng thấm ướt của AlN với kim loại theo nhiệt độ trong chân không [108].

Vật liệu composite có thể bị phá hủy theo những cách khác nhau như hình 2.7

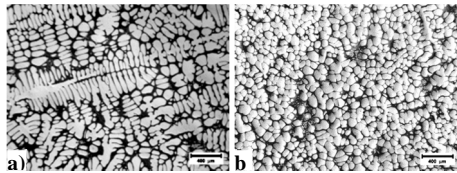
Hình 2.7 Các phương thức phá hủy vật liệu composite (a) và ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt gãy của hợp kim bạc-đồng tăng bền bằng sợi các-bon (b). Mỗi liên kết kém cho thấy nền và cốt bị tách khỏi nhau (x3000)[1].



2.3 Chế tạo nền có tổ chức phi nhánh cây

2.3.2 Cải thiện tổ chức nền bằng phương pháp thổi khí

Nguyên lý của phương pháp thổi khí là khi hợp kim đạt đến nhiệt độ chảy lỏng, khí trơ (Argon hoặc Ni to) được đưa vào với tốc độ hợp lý để bề gãy nhánh cây trong quá trình kết tinh nhằm tạo tinh thể dạng hạt cầu tròn. Sau một thời gian nhất định để đạt được tỷ phần pha rắn cần thiết, hợp kim được rót đúc theo truyền thống hoặc đúc theo các công nghệ như đúc ép để tạo sản phẩm.

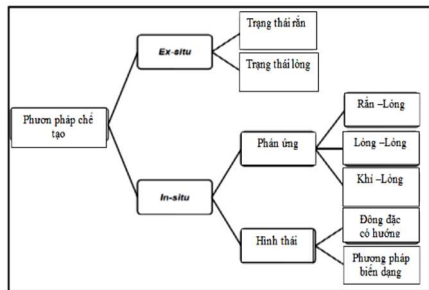


Hình 2.36 Tổ chức của nền Al: a) dạng nhánh cây; b) dạng cầu tròn [52]

2.4 Các phương pháp chế tạo nano-composite nền Al

* **Phương pháp chế tạo ở trạng thái lỏng:** Các phương pháp chế tạo ở trạng thái lỏng bao gồm: đúc khuấy, compocasting, đúc ép, đúc phun và phương pháp *in-situ* (tạo phản ứng), đúc bằng siêu âm.

* **Phương pháp chế tạo ở trạng thái rắn:** Các phương pháp chế tạo ở trạng thái rắn bao gồm: nghiền bi năng lượng cao, khuấy ma sát, liên kết khuếch tán và các phương pháp kết tụ khí. Việc lựa chọn phương pháp nào phụ thuộc vào nhiều yếu tố như loại cũng như mức độ tải trọng tăng bền và tổ chức cần đạt được.



Hình 2.20 Sơ đồ các phương pháp chế tạo cho vật liệu nano-composite [16]

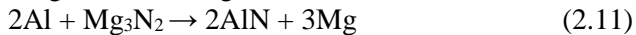
Các phương pháp chế tạo có thể được phân thành hai nhóm chính *ex-situ* và *in-situ* [16].

2.4.2.6 Phản ứng lỏng/khí *in-situ*

Bản chất của phương pháp này là tổng hợp các hạt gốm tăng bền kích thước nano hoặc gần nano trong hợp kim bằng cách thổi khí với thành phần đặc trưng vào kim loại lỏng. Các hạt tăng bền hình thành từ phản ứng hóa học có kiểm soát giữa khí và kim loại lỏng [57, 88, 93, 103, 112, 113].

2.4.2.7 Đặc điểm chế tạo AlN bằng phương pháp lỏng/khí *in-situ*

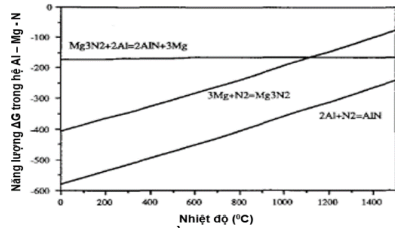
Đối với vật liệu composite nền nhôm với các hạt tăng bền AlN việc chế tạo bằng phương pháp *in-situ* trong đó khí được thổi trực tiếp vào nhôm lỏng ở nhiệt độ 1273 - 1323K với chất xúc tác Mg. Quá trình phản ứng xảy ra theo trình tự sau:



Vì vậy, các phương pháp gián tiếp với Mg làm chất xúc phản ứng sẽ thuận lợi hơn cho sự hình thành AlN.

2.5 Kết luận

Đã có nhiều phương pháp được ứng dụng để chế tạo vật liệu nhôm nano - composite đã trình bày ở trên. Tuy nhiên các phương pháp đó đều gặp phải những khó khăn nhất định trong việc áp dụng ở phạm vi công nghiệp để sản xuất các chi tiết dụng cụ và kết cấu. 1) Các nhóm phương pháp *ex-situ* có đặc điểm là dễ thực hiện tuy nhiên sự cải thiện tính chất vật liệu nano-composite gặp nhiều cản trở như: sự nhiễm bẩn của các hạt tăng bền làm năng lượng lên kết giảm, sự không đồng nhất của các hạt tăng bền trên toàn bộ thể tích mẫu, sự tương tác liên kết cũng như khả năng thấm ướt giữa hạt và nền còn gặp nhiều khó khăn. 2) Các hạt khí đưa từ ngoài vào thường có xu hướng kết tụ không đồng nhất, bên cạnh đó còn có thể xảy ra phản ứng hóa học hoặc tiết pha với kim loại nền tạo pha không mong muốn. Sự xâm nhập của ô xy trong quá trình chế tạo cũng là một yếu



Hình 2.32 Giản đồ năng lượng Gibbs của AlN và Mg₃N₂ [84]

tổ cần lưu ý trong các phương pháp *ex-situ*. Giá thành của các hạt tăng bền và thiết bị cho quá trình công nghệ cũng là một yếu tố làm cho giá thành sản phẩm của nhóm các phương pháp *ex-situ* thường cao hơn so với phương pháp khác. 3) Magie là nguyên tố quan trọng trong quá trình tổng hợp AlN, không những đóng vai trò chất xúc tác tạo AlN *in-situ* mà còn hạn chế lượng ô xy trong nhôm lỏng. Nhóm các phương pháp *in-situ* có đặc điểm nổi trội hơn so với các phương pháp *ex-situ*, đó là làm các hạt tăng bền được hình thành tại chỗ trong quá trình phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao. Bên cạnh đó các hạt không bị nhiễm bẩn, hầu như không có sự xâm nhập của các nguyên tố không mong muốn từ bên ngoài (ví dụ ô xy). 4) Nhóm các phương pháp *in-situ* thường có chi phí thấp, giá thành chế tạo hạt tăng bền rẻ (đặc biệt là phương pháp *in-situ* lỏng/khí). 5) Sự tương tác giữa hạt tăng bền và nền tương đối tốt. Góc thấm ướt của AlN trong nền nhôm là khả quan (góc thấm ướt thường $< 90^{\circ}$, thậm chí ở điều kiện cân bằng góc thấm ướt chỉ còn 41°). 6) Cải thiện tổ chức nền tạo tổ chức phi nhánh cây bằng sự khuếch tán dọc đường lỏng đạt được cấu trúc hạt mịn. Do vậy nhóm các phương pháp *in-situ*, đặc biệt là tạo phản ứng lỏng/khí, cho phép các hạt tăng bền có khả năng tương tác tốt với nền kim loại đáp ứng được các yêu cầu của vật liệu kết cấu và dụng cụ với chi phí thấp. Vì vậy nano-composite được chế tạo trên cơ sở phản ứng lỏng/khí *in-situ* có khả năng áp dụng trong phạm vi công nghiệp với vốn đầu tư nguyên vật liệu đầu vào và thiết bị thấp.

Chương 3 Thực nghiệm

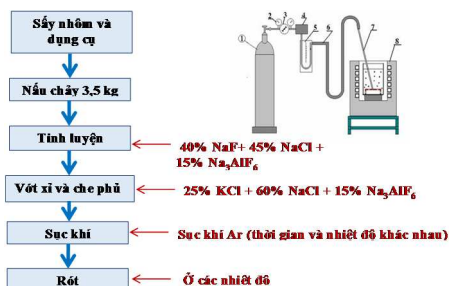
3.1 Chế tạo tổ chức nền phi nhánh cây

3.1.1 Đối tượng nghiên cứu:

Hợp kim A380

- Thành phần chủ yếu: 8.5% Si; 3.5% Cu; 0.92% Fe; 0.42% Mn; 0.45% Mg; 0.76% Zn; còn lại Al

3.1.2 Quy trình nấu luyện (hình 3.1)



Hình 3.1 Sơ đồ quy trình nấu luyện hợp kim A380

3.2 Tổng hợp AlN bằng phương pháp Lỏng/Khí *in-situ*

3.2.1 Thành phần hợp kim

15,3% Mg; 0,27% Si; 0,05 Fe; 0,06% Zn; còn lại Al; Nhiệt độ đường lỏng: 605 °C; Nhiệt độ đường rắn: 450 °C

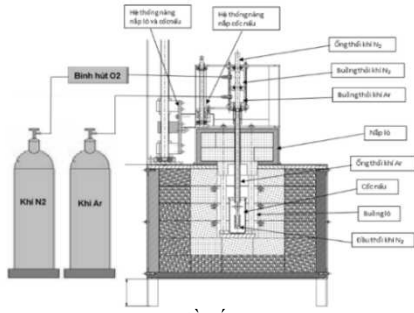
3.2.2 Lò thí nghiệm (hình 3.6)

Lò điện trở sợi đốt Carbuarun, công suất 8Kw; Nhiệt độ nung 1200 °C, điều chỉnh nâng nhiệt bằng biến áp Lioa 8.25 kvA, 37.5A khoảng biến đổi điện áp 0 -250 V, bộ điều khiển nhiệt độ TK4s; Khí tạo phản ứng N₂ sạch 99,99%, khí bảo vệ: Ar sạch

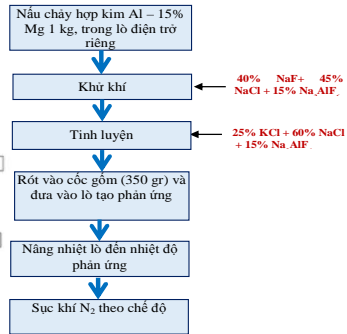
3.3 Quy trình nấu luyện

3.3.3.1 Sơ đồ quá trình nấu luyện và tạo phản ứng (hình 3.7)

3.2.3.2 Các chế độ công nghệ phản ứng được cho trong bảng 3.2



Hình 3.5 Sơ đồ cấu tạo lò phản ứng lỏng/khí in-situ



Hình 3.6 Sơ đồ quy trình tạo Al

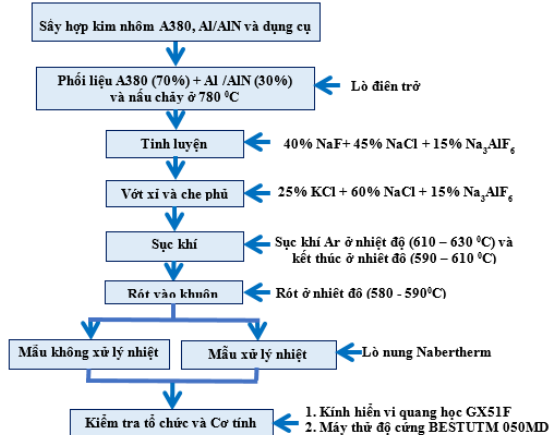
Bảng 3.2 Các chế độ công nghệ phản ứng khí/lỏng in-situ tạo AlN

TT	Mẫu TN	Lưu lượng khí Ar (l/phút)	Lưu lượng khí N ₂ (l/phút)	Thời gian sục khí (giờ)	Nhiệt độ nung (°C)	Ghi chú
1	S1	0,8	1,5	2	1050	Hở
2	S3	0,8	1,5	6	1050	Hở
3	S4	0,8	0,8	3	1050	Hở
4	S5	0,5	0,3	3	1100	Hở
5	S8	0,5	0,2	2	1100	Hở
6	S9	0,5	0,2	2	1100	
7	S10	0,5	0,3	2	1100	
8	S11	0,5	0,2	3	1150	
9	S12	0,5	0,3	4	1150	
10	S18	0,3	0,2	0,4	1150	
11	S19	0,3	0,3	3,5	1150	
12	S25	0,3	0,2	2	1150	
13	S26	0,3	0,2	3	1150	
14	S29	0,3	0,2	1,5	1150	
15	S30	0,3	0,2	3,5	1150	
16	S32	0,3	0,2	4	1150	

3.3 Chế tạo vật liệu composite A380/AlN

3.3.1 Quy trình chế tạo

- Quy trình chế tạo vật liệu composite Al/AlN (hình 3.8)



Hình 3.8 Quy trình chế tạo vật liệu composite A380/AlN

- Thành phần phối liệu và tỷ lệ AlN được cho trong bảng 3.3

Bảng 3.3 Bảng phối liệu hợp kim A380 và Al /AlN

STT	Kí hiệu mẫu	Thành phần vật liệu	Tỷ lệ AlN (theo khối lượng) trong Al/AlN (%)	Tỷ lệ AlN (theo khối lượng) trong composite (%)	Tỷ lệ AlN (theo thể tích) trong composite (%)
1	M0	A380	-	-	-
2	M1,5	A380 (70%) + Al /AlN (30%)	1,93	0,579	0,481
3	M2	A380 (70%) + Al /AlN (30%)	2	0,6	0,499
4	M3	A380 (70%) + Al /AlN (30%)	2,37	0,711	0,592
5	M4	A380 (70%) + Al /AlN (30%)	6,32	2	1,668

Ghi chú:

Mx: trong đó x là thời gian sục khí trong Al/AlN (giờ)

3.3.2 Chế độ xử lý nhiệt

Bảng 3.4 Bảng chế độ xử lý nhiệt của composite A380/AlN

STT	Kí hiệu	Chế độ xử lý nhiệt					
		Nhiệt độ cao			Nhiệt độ làm việc		
		Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Môi trường nguội	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Môi trường nguội
1	HT-A	540	12	Nước	155	5	Không khí tĩnh
2	HT-B	490	0.25	Nước	180	2	Không khí tĩnh
3	WT	-	-	-	200	8	Cùng lò

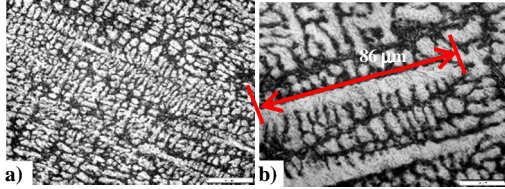
Chương 4 Kết quả và Thảo luận

4.2 Đánh giá sự hình thành tổ chức nền

4.2.1 Kiểm tra tổ chức tế vi:

- **Chế độ 1:** không sục khí, không rót qua máng nghiêng

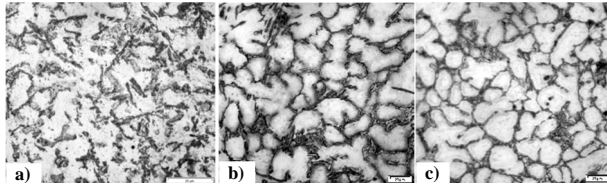
Các mẫu thí nghiệm không qua sục khí, không rót qua máng nghiêng có tổ chức khá thô, kích thước nhánh cây > 100 μm ; đây là tổ chức thường gặp của hợp kim.



Hình 4.1 Tổ chức ban đầu của hợp kim A380: a) Mẫu KK5, độ phóng đại x200; b) Mẫu KK22, độ phóng đại x500;

- **Chế độ 2:** có sục khí, không rót qua máng nghiêng

Quan sát ảnh tổ chức của mẫu SK15 (hình 4.2b) thấy rằng ảnh hưởng của sục khí là chưa rõ ràng: vẫn còn một số nhánh cây chưa được phá vỡ. Khi sục

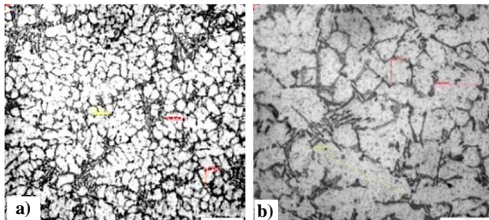


Hình 4.2 Tổ chức tế vi của một số mẫu trong điều kiện sục khí, lưu lượng 1,5 lít/phút, áp suất 4,2 kg/cm²: a) Mẫu SK 12 sục khí ở 610 °C, kết thúc sục khí ở 590 °C, rót ở 580 °C; b) Mẫu SK 15 sục khí ở 650 °C, kết thúc sục khí ở 620 °C, rót ở 580 °C; c) Mẫu SK17 sục khí ở 620 °C, kết thúc sục khí ở 600 °C, rót ở 590 °C; Độ phóng đại x500

ở nhiệt độ quá thấp (610 °C, hình 4.2a) tỷ phần pha rắn đủ lớn, mạng nhánh cây đã hình thành đủ lớn và rất khó để phá vỡ. Hình 4.2c cho thấy hiệu quả của sục khí rõ ràng nhất: các hạt tròn, phân bố đồng đều với kích thước hạt ổn định trong khoảng 10 – 30 μm .

- **Chế độ 3:** có sục khí và rót qua máng nghiêng

Hình 4.3 cho thấy rằng hạt tinh thể có kích thước hạt tinh thể thô hơn (~ 20 – 40 μm) so với kích thước hạt rót trong điều kiện không máng nghiêng.



Hình 4.3 Tổ chức tế vi của mẫu MN 10 Khí sục ở 610 °C, rót vào khuôn dạng b, nhiệt độ khuôn 200 °C, lưu lượng: 1,5 lít/phút, áp suất 4,2 kg/cm²: a) Độ phóng đại x200; b) Độ phóng đại x500

4.2.2 Cơ tính

4.2.2.1 Đánh giá độ chảy loãng (độ nhớt) của hợp kim

Từ hình 4.9 thấy độ chảy loãng (độ nhớt) của nhôm lỏng phụ thuộc vào việc, mẫu được sục hay không, nhiệt độ bắt đầu và kết thúc quá trình sục khí và nhiệt độ của khuôn. Các thí nghiệm cho thấy nhiệt độ sục khí tối ưu đối với hợp kim A380 là 610 °C (SK10).

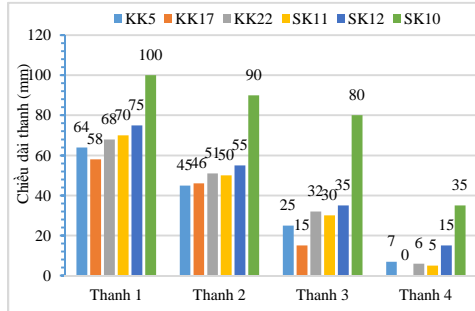
4.2.2.2 Giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối

Giới hạn bền kéo đạt được cao nhất ứng với mẫu SK10 (258.87 MPa) điều đó chứng tỏ rằng nhiệt độ sục khí trong khoảng (610 - 620 °C) và nhiệt độ rót tại nhiệt độ (580

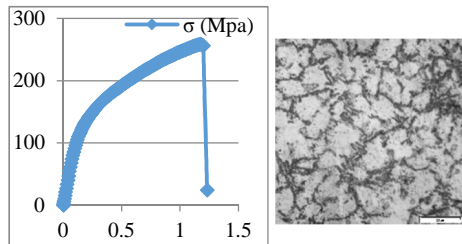
- 590 °C) cho cơ tính tốt nhất. Ảnh hiển vi quang học cũng cho thấy mẫu SK10 có tổ chức tế với hạt nhỏ mịn (~ 10µm);

4.2.3 Kết luận

1) Sục khí ở trạng thái bán lỏng đã cải thiện đáng kể tổ chức tế vi của hợp kim A380: từ dạng nhánh cây đã chuyển sang cầu tròn nhỏ mịn hơn với kích thước trung bình trong khoảng 10 – 30 µm. 2) Độ nhớt của hợp kim khi sục khí thấp hơn so với trường hợp không sục khí (độ chảy loãng cao hơn) thể hiện qua việc kiểm tra chiều dài các thanh. 3) Cơ tính của mẫu đúc bằng phương pháp rheo-casting (sục khí ở trạng thái bán lỏng) cao hơn so với phương pháp thông thường. Giới hạn bền kéo đạt được giá trị lớn nhất là 258.87 và độ giãn dài tương đối là 1,19 %. 4) Các thông số công nghệ chính cho kết quả tối ưu đối với hợp kim A380 là: Nhiệt độ bắt đầu sục: 610 °C; Nhiệt độ kết thúc sục và rót: 590 °C; Lưu lượng: 1,5 lít/phút; Áp suất: 4.2 kg/cm². 5) Kết hợp giữa sục khí và rót máng nghiêng không đem lại



Hình 4.9 Biểu đồ so sánh độ chảy loãng của mẫu



Hình 4.15 Đường cong ứng suất biến dạng và ảnh tổ chức quang học của mẫu SK10

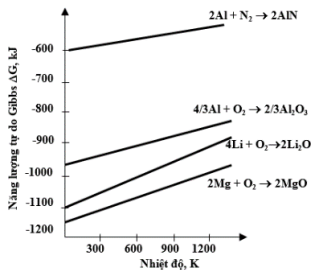
hiệu quả đáng kể nào vì sự phát triển quá nhanh của hạt trong khi rút qua máng nghiêng sau khi đã hình thành trong quá trình sục khí.

4.3 Phân tích sự hình thành AlN

4.3.1 Các phân tích về nhiệt động học

4.3.1.1 Vai trò của ô xy

- Khi sục khí nếu để ô xy xâm nhập vào trong (buồng lò hồ) sẽ gây cản trở quá trình nitrit hóa, từ giản đồ Ellingham (hình 2.37) cho thấy, ô xít nhôm có nhiều khả năng hình thành hơn là nitrit nhôm.

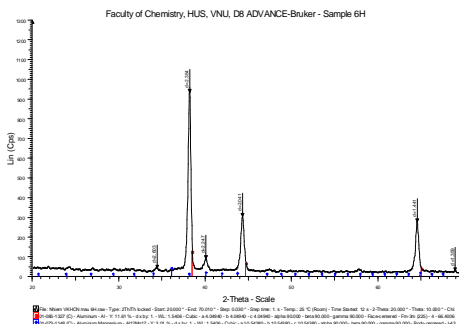


Hình 2.37 Giản đồ Ellingham của Ô xít và Nitrit hóa và MgO, Li₂O [16]

Kết quả phân tích XRD, ảnh SEM và phổ EDX cho trong thấy tất cả các thí nghiệm với lò hồ phản ứng tổng hợp AlN không xảy ra. - Khi buồng phản ứng kín, sự xâm nhập của ô xy không đáng kể, áp suất buồng phản ứng đủ lớn, tốc độ thổi khí hợp lý (0,2lít/ phút) để giữ các khí N₂ đủ lâu trong nhôm lỏng thì quá trình hình thành AlN sẽ xảy ra thể hiện qua các mẫu S12, S25, S26, S29, S30, S32.

4.3.1.2 Vai trò của magie

Về mặt lý thuyết việc tạo AlN trực tiếp từ Al và N₂ là tương đối khó hoặc xảy ra với điều kiện vô cùng chậm, tỷ lệ đạt được AlN là không đáng kể ở điều kiện thí nghiệm. **Vì vậy hợp kim Al – Mg (15%) là cần thiết để kích thích phản ứng tạo AlN.**



Hình 4.18 Giản đồ XRD của mẫu S3: T=1050 °C; v = 1,5 lít/phút; t = 6 giờ

Bảng 4.5 Hàm lượng N, Mg và Si trong các mẫu S1, S5, S8, S9

Mẫu	N, %	Mg, %	Si, %
S1	0	13,81	0
S8	0	11,12	0,49
S5	2,19	8,97	0,94
S9	11,04	1,64	0

Kết quả phân tích XRD cho mẫu S25, S26 và S30, khi AlN được hình thành thì gần như không còn Mg trong hợp kim. Ngoài ra, Mg

còn có vai trò khử O_2 ra khỏi nhôm. Vì vậy khi khí tổng hợp AlN bằng phản ứng *in-situ* không thể thiếu sự có mặt của Mg.

4.3.2 Ảnh hưởng của các thông số công nghệ

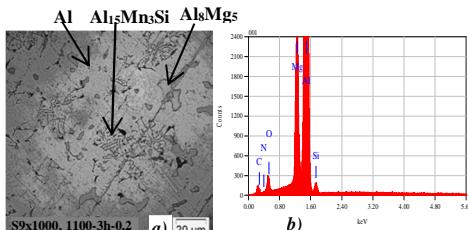
4.3.2.1 Ảnh hưởng của lưu lượng khí

Phân tích phổ EDX vùng của các mẫu (bảng 4.5) cho thấy hầu hết không thấy xuất hiện của nitơ.

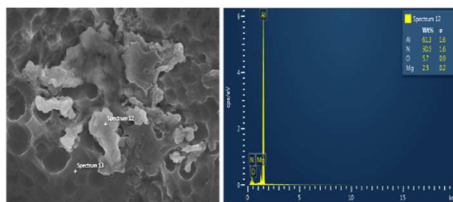
Kết quả là không có sự hình thành hạt AlN trong nền với lưu lượng khí sục lớn (mẫu S3, 1,5 lít/phút) và ở nhiệt độ thấp ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), các phân tử N_2 chưa kịp phân hủy thành N nguyên tử và bị nổi nhanh lên bề mặt kết quả là không có sự tiếp xúc của N với Al nên không xảy ra phản ứng tạo AlN mặc dù thời gian thời khí rất dài (6 giờ) (bảng 4.3).

4.3.2.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

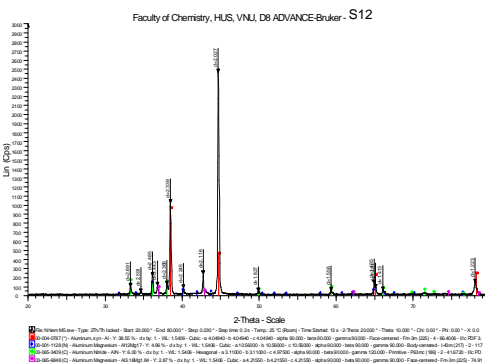
Hình 4.28a biểu diễn ảnh hiển vi quang học của mẫu S9. Có thể thấy AlN không hình thành, trong tổ chức ngoài nền Al còn có các pha liên kim Al_8Mg_5 và $Al_{15}Mn_3Si_5$. Việc tăng lưu lượng khí lên một chút (0,3 lít/phút) cũng không làm thay đổi nhiều: phổ EDX vùng của mẫu S10 (hình 4.28b) cho thấy có tồn tại N, nhưng đỉnh nhiễu xạ (peak) của nó rất



Hình 4.28 a) Ảnh hiển vi quang học mẫu S9 ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=0,2$ lít/phút, $t=3$ giờ), b) Phổ EDX vùng của mẫu S10



Hình 4.31 Phổ EDX vùng của mẫu S29: nhiệt độ phản ứng $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$; lưu lượng khí N_2 0,2 lít/phút; thời gian thời 1,5 giờ

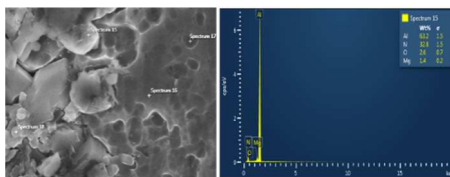


Hình 4.29 Gian đồ XRD của mẫu S12: $T= 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v=0,2$ lít/phút, $t=2$ giờ,

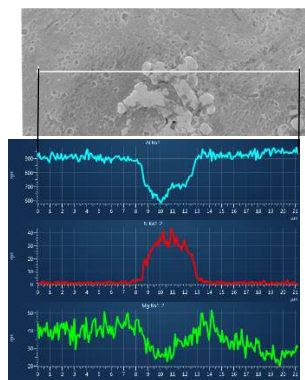
yếu, gần như không nhận ra. Có thể thấy là với tốc độ sục khí tương đương với mẫu S5 (0,3 lít/phút) nhưng nhiệt độ phản ứng cao hơn (1150 °C so với 1100), phân tử N₂ sớm phân rã thành nguyên tử nên phản ứng lỏng/khí xảy ra sớm hơn và nhanh hơn, kết quả là hàm lượng AlN tăng lên ở mức 6% (mẫu S12 – hình 4.29).

4.3.2.3 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

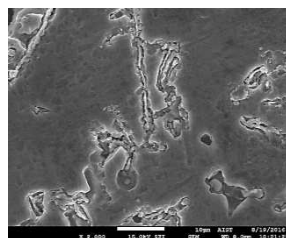
Các kết quả phân tích phổ EDX cho thấy các hạt AlN được hình thành khá rõ rệt sau khoảng thời gian thổi từ 1,5 đến 3,5 giờ. Kết quả phân tích phổ EDX điểm: mẫu S29 – sục khí 1,5 giờ (hình 4.31, spectrum 12) cho thấy tỷ phần Al:N = 61,3:30,5 ≈ 2 hoàn toàn tương đương với tỷ lệ giữa khối lượng nguyên tử chuẩn của Al (27 A_r) và N (14 A_r) ≈ 1,93. Như vậy có thể kết luận đây chính là các phân tử AlN; mẫu S30 cũng cho phép kết luận các phân tử AlN. Phổ EDX đường (hình 4.33 mẫu S26) cho thấy các hạt AlN được hình thành trong nền nhôm. Ảnh SEM (hình 4.34 mẫu S29) cho thấy các phân tử tăng bền đã được hình thành khi thời gian phản ứng tăng lên đến 1,5 giờ, với kích thước từ vài trăm nano đến một micromet, tuy nhiên mật độ của chúng còn khá thưa thớt và phân bố chủ yếu ở biên giới hạt được tẩm thực sâu. Khi tăng thời gian phản ứng lên 3 và 3,5 giờ (hình 4.41 và 4.42), tương ứng với các mẫu S26, S30) các phân tử đã dày đặc hơn rất nhiều, có kích thước lớn hơn đôi chút (khoảng 1 – 3 μm) do tiếp xúc lâu hơn với kim loại lỏng và



Hình 4.32 Phổ EDX điểm của mẫu S30: nhiệt độ phản ứng 1150 °C; lưu lượng khí N₂ 0,2 lít/phút; thời gian thổi 3,5 giờ



Hình 4.33 Phổ EDX đường của mẫu S26: nhiệt độ phản ứng 1150 °C; lưu lượng khí N₂ 0,2 lít/phút; thời gian thổi 3 giờ



Hình 4.34 Ảnh hiển vi điện tử quét mẫu S29; T = 1150 °C; v = 0,2 lít/phút; t = 1,5 giờ

chúng cũng phân bố đều hơn trên nền chứ không chỉ tập trung ở biên giới hạt như trường hợp mẫu S29. Bảng 4.6 Tổng hợp sự phụ thuộc của hàm lượng AlN hình thành theo thời gian với cùng chế độ sục khí. Việc tăng lưu lượng khí lên mức 0,3 lít/phút cũng không mang lại hiệu quả rõ rệt.

Bảng 4.6 Kết quả phân tích XRD ở cùng chế độ sục khí (0,2 lít/phút và nhiệt độ 1150 °C)

Mẫu	Thời gian sục khí, giờ	Hàm lượng AlN (theo trọng lượng), Wt. %
S29	1,5	1,93
S25	2	2,0
S26	3	2,37
S30	3,5	3,79
S32	4	6,32

4.3.3 Một số phân tích động học quá trình hình thành AlN

4.3.3.1 Tính toán tốc độ phát triển của các phần tử AlN

Căn cứ vào các ảnh hiển vi điện tử quét (SEM – hình 4.34 và 4.36) có thể thấy rằng kích thước trung bình của các phần tử AlN tương ứng lần lượt là khoảng 800 nm và khoảng 3 μm. Bằng một phép tính đơn giản có thể xác định được tốc độ phát triển trung bình của các phần tử AlN như sau:

$$dv = dD/dt \text{ hay } v = \Delta D/\Delta t \text{ [nm/s]} \quad (4.17)$$

Sau 1,5 giờ đầu tốc độ phát triển trung bình của các phần tử AlN sẽ là:

$$v_{tb} (0-1,5h) = 800/5400 = 1,48.10^{-1} \text{ [nm/s]}$$

Tương tự, trong khoảng thời gian từ 1,5 đến 3,5 giờ:

$$v_{tb}(1,5-3.5h) = 2200/7200 = 3,05.10^{-1} \text{ nm/s}$$

Tốc độ phát triển trung bình trong cả quá trình là:

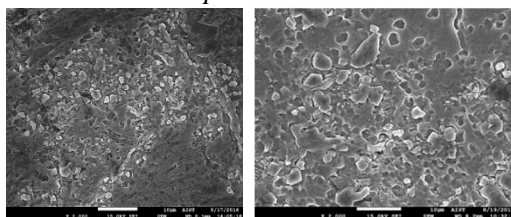
$$v_{tb}(0-3.5h) = 3000/12600 = 2,38.10^{-1} \text{ nm/s}$$

Quãng đường khuếch tán của các nguyên tử N có thể được tính theo công thức (4.35):

$$r = 2.4\sqrt{Dt} \quad [\text{cm}] \quad (4.18)$$

ở đây D là hệ số khuếch tán, t là thời gian. Theo phương trình (4.16):

$$D_{N,L} = D_0 \exp\left(-\frac{E_{D,L}}{RT}\right) = 3,75.10^{-7} \exp\left(-\frac{3148}{T}\right) \quad (4.16)$$



Hình 4.35 Ảnh hiển vi điện tử quét mẫu S26: T = 1150 °C, quét mẫu S30: T = 1150 °C, v = 0,2 lít/phút, t = 3 giờ

v = 0,2 lít/phút, t = 3,5 giờ

ở đây D_0 là hệ số tiền mũ, $D_0 = 3,75 \cdot 10^{-7}$; $E_{D,L}$ là năng lượng kích hoạt khuếch tán (diffusion activation energy), $E_{D,L} = 26,47$ kJ; R là hằng số khí, $R = 8,314$ J.mol⁻¹K⁻¹ [85] Như vậy có thể tính được hệ số khuếch tán của N trong nhôm lỏng ở 1150⁰ C hay 1423K.

$$D_{N,L} = 3,75 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{3148}{1423}\right) = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Như vậy sau 1,5 giờ (5400 s) nguyên tử N có thể khuếch tán được một quãng đường:

$$r = 2,4\sqrt{4,210^{-5} \cdot 5400} = 1,28 \text{ cm}$$

Sau 4 giờ thì quãng đường đó sẽ là 1,866 cm. Như vậy các nguyên tử N có thể khuếch tán ra toàn bộ buồng phản ứng và các phân tử AlN hình thành đều trên toàn bộ thể tích mẫu.

4.3.3.2 Tính toán tốc độ hình thành các phân tử AlN(θ_{AIN})

Tốc độ hình thành các phân tử AlN, có thể được xác định theo công

thức: $\theta_{AIN} = \frac{dm_{AIN}}{dt}$ [%/giờ], ở đây m_{Al} là lượng AlN được hình

thành, %; t là thời gian, giờ. Như vậy có thể thấy sau 1,5 giờ đầu tốc độ hình thành các phân tử AlN là 1,93/1,5 = 1,287%/giờ, trong khi đó ở 2 giờ cuối (từ 2 đến 4 giờ) thì tốc độ đó sẽ là: (6,32 – 2)/2 = 2,16 %/giờ, nhanh gấp khoảng 1,7 lần so với thời gian đầu. Có thể thấy kết quả tính toán này cũng khá phù hợp với kết quả tính toán tốc độ phát triển các hạt AlN ở trên.

4.4.3 Kết luận

Kết quả thí nghiệm cho thấy: 1) AlN có thể tổng hợp thành công trên cơ sở phản ứng lỏng/khí *in-situ* giữa khí Ni tự và Nhôm lỏng với chất xúc tác là Magiê. Đây là một phương pháp tiết kiệm hơn về mặt kinh tế, đồng thời đảm bảo liên kết tốt hơn do các phân tử tăng bền AlN không bị nhiễm bẩn và tiếp xúc lâu hơn với kim loại lỏng ở nhiệt độ cao. 2) Thục nghiệm cho thấy Nitơ phân rã thành nguyên tử ở nhiệt độ cao hơn 1100 °C, bởi vậy các thông số công nghệ tối ưu là: lưu lượng khí 0,2 lít/phút; nhiệt độ sục khí 1150 °C, thời gian sục khí 2 giờ. Việc tăng thêm lưu lượng khí không mang lại hiệu quả và gây tổn khí. 3) Việc phân rã các phân tử N₂ thành nguyên tử xảy ra càng sớm càng tốt và có thể được điều chỉnh bằng cách thay đổi nhiệt độ buồng phản ứng. 4) Thời gian để đạt tổng hợp được AlN trong khoảng từ 1.5 giờ đến 6 giờ. Quá thời gian này sự hình thành AlN trong khối nhôm lỏng không đáng kể. 5) Các phân tử AlN được tổng

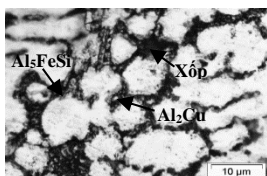
hợp có kích thước nhỏ mịn, từ vài trăm nanomet đến vài micromét, tùy thuộc vào thời gian phản ứng. Việc tăng thêm thời gian phản ứng quá 2 giờ có thể làm cho các hạt AlN trở nên thô to do hiện tượng kết tụ tự nhiên nhằm làm giảm năng lượng bề mặt. 6) Tính toán quang đường khuếch tán của nguyên tử N cho thấy các hạt AlN có thể được phân bố đều trong mẫu. 7) Căn cứ vào kích thước hạt và giản đồ XRD có thể tính được tốc độ phát triển và hình thành các phần tử AlN theo thời gian. 8) Ở giai đoạn đầu tốc độ phát triển cũng như tốc độ hình thành các phần tử AlN chậm hơn so với giai đoạn cuối (chỉ bằng khoảng một nửa), nhiều khả năng là do những khó khăn trong quá trình tạo mầm ở giai đoạn đầu.

4.4 Nghiên cứu ảnh hưởng của AlN đến tổ chức và tính chất của vật liệu composite chịu nhiệt

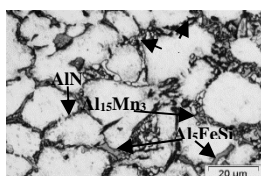
4.4.1 Phân tích tổ chức tế vi

4.4.1.1 Mẫu sau đúc (*As-cast*) (hình 4.43, 4.47)

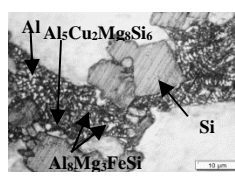
Quan sát ảnh tổ chức kích thước trung bình của các mẫu nằm trong khoảng (10-20 μm). Có thể quan sát được sự có mặt của AlN trên kính hiển vi quang học, tuy nhiên sự xuất hiện của chúng là không rõ ràng. Các pha liên kim chủ yếu là các pha Al_5FeSi , $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$, $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ hoặc Al_2Cu [63] xuất hiện với kích thước và hình thái như nhau trên tổ chức.



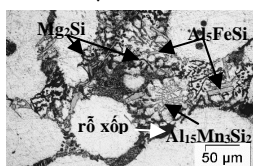
Hình 4.43 Mẫu M0: Độ phóng đại x1000



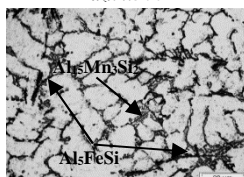
Hình 4.47 Mẫu M4: Độ phóng đại x500



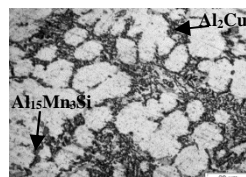
Hình 4.48 Mẫu M0-HT-A: Độ phóng đại x1000



Hình 4.53 Mẫu M3-HT-A: Độ phóng đại x200



Hình 4.55 Mẫu M0-HT-B: Độ phóng đại x500



Hình 4.59 Mẫu M4-HT-B: Độ phóng đại x500

4.4.1.2 Mẫu ở chế độ xử lý nhiệt HT-A (hình 4.48, 4.53)

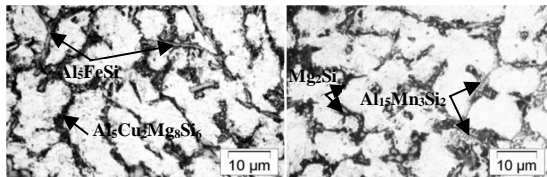
Quan sát ảnh tổ chức cho thấy kích thước hạt α -Al rất thô lên tới $> 100 \mu\text{m}$. Chức năng “chốt” biên hạt của các phần tử AlN phân tán bị triệt tiêu. Biên hạt bị chảy, sau đó nguội nhanh dẫn tới sự hình thành các tinh thể nhánh cây α -Al nhỏ mịn và các tấm Si thứ nhất do hiện tượng lớn lên cạnh tranh giữa nhánh cây và cùng tinh. Sự hình thành và quá trình tiết pha xảy ra khá phức tạp. Trong tất cả ảnh tổ chức của các mẫu (từ M1,5-HT-A đến M4-HT-A) có thể phát hiện sự có mặt của AlN nằm xem kẽ với pha cùng tinh của Al-Si với kích thước nhỏ mịn.

4.4.1.3 Mẫu ở chế độ xử lý nhiệt HT-B (hình 4.55, 4.59)

Quan sát ảnh tổ chức cho thấy kích thước hạt α nhôm thay đổi không đáng kể so với trước khi xử lý nhiệt. Mẫu M0 có kích thước hạt lớn nhất ($\sim 35 \mu\text{m}$); kích thước hạt nhỏ dần khi lượng các phần tử AlN bổ sung tăng dần từ mẫu M1,5 đến mẫu M4. Ở mẫu M4 kích thước hạt gần như không thay đổi so với các mẫu ở trạng thái đúc ($10 - 20 \mu\text{m}$), chứng tỏ các hạt AlN đã có tác dụng “chốt” cản trở chuyển động của biên hạt. Các pha liên kim Al_5FeSi , $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$, $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ [63], nằm ở một khu vực nhất định hoặc nằm dọc biên giới hạt hoặc xuyên hạt.

4.4.1.4 Mẫu được xử lý nhiệt ở chế độ WT

Ở chế độ xử lý nhiệt WT cho thấy rằng kích thước hạt α -Al gần như không thay



Hình 4.61 Mẫu M1,5-WT;
Độ phóng đại $\times 1000$

Hình 4.62 Mẫu M2-WT;
Độ phóng đại $\times 1000$

đổi. Các pha liên kim Al_5FeSi , $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ [63], dạng hạt, nhánh cây hoặc dạng chữ hình nằm ở vùng tiếp giáp giữa nền và vùng cùng tinh hoặc đan xen với cùng cùng tinh. Không có sự tiết pha của Si ở vùng cùng tinh. Các phần tử AlN rất nhỏ trên ảnh tổ chức không qua sát được một cách rõ ràng.

4.4.2 Đánh giá cơ tính

4.4.2.1 Độ bền và độ giãn dài tương đối

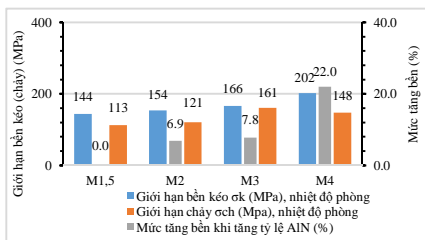
1) Đánh giá độ bền

a) Ở nhiệt độ phòng

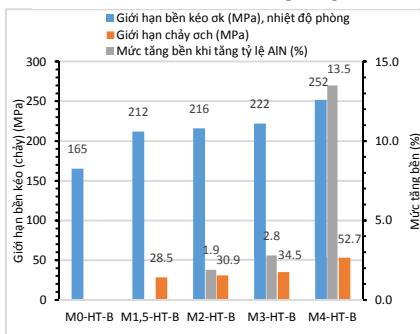
Giới hạn bền kéo của các mẫu ở hiệu suất đều tăng sau khi được bổ sung các hạt tăng bền AlN. Cụ thể: - Mẫu ở trạng thái đúc, giới hạn bền kéo tăng từ 144 (mẫu M1,5) đến 202 MPa (mẫu M4), tức là tăng 40%; ngoài ra có thể thấy độ bền tăng đều và mức độ tăng ngày càng lớn khi hàm lượng AlN tăng tương ứng với mẫu M1,5 M2, M3 và M4 (hình 4.65).

Điều này chứng tỏ vai trò của các phân tử AlN trong việc cản trở chuyển động của lệch, qua đó tăng bền cho vật liệu; - Mẫu được xử lý nhiệt ở chế độ HT-B, giới hạn bền kéo và mức độ tăng bền cũng tương tự như các mẫu ở trạng thái đúc. Cụ thể: giới hạn bền kéo tăng đều 212 - 216 - 222 - 252 MPa, mức độ tăng 1,9 - 2,8 - 13,5%, tương ứng từ mẫu M1,5-HT-B đến mẫu M4-HT-B (hình 4.66). Khi được bổ sung các hạt tăng bền AlN thì độ bền đã tăng vọt 28,5% nếu so sánh mẫu M0-HT-B với mẫu M1,5-HT-B và tăng tới 52,7% nếu so với mẫu M3-HT-B (hình 4.66), chứng tỏ hiệu quả tăng bền rất rõ của các phân tử AlN. Các hạt tăng bền đóng vai trò là các chốt lệnh cản trở sự di chuyển của lệch.

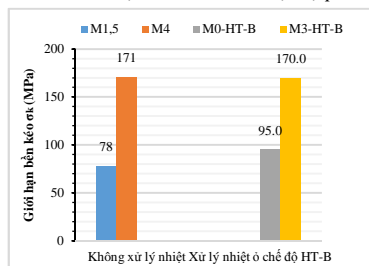
b) Ở nhiệt độ nâng cao (200^o C) kết quả cũng tương tự: - Mẫu ở trạng thái đúc giới hạn bền kéo tăng từ 78 lên 171 MPa (119%) nếu so sánh mẫu M1,5 với mẫu M4, các mẫu xử lý nhiệt ở chế độ HT-B



Hình 4.65 Biểu đồ so sánh mẫu không xử lý nhiệt, kéo ở nhiệt độ phòng



Hình 4.66 Biểu đồ so sánh giới hạn bền kéo của các mẫu ở chế độ HT-B, kéo ở nhiệt độ phòng



Hình 4.67 Biểu đồ so sánh giới hạn bền kéo một số mẫu kéo ở 200^o C

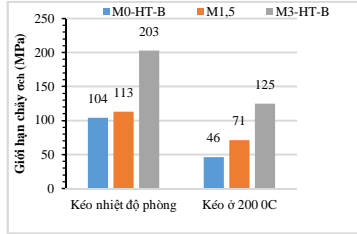
giới hạn bền kéo tăng từ 95 lên 170 (79%) nếu so sánh mẫu M0-HT-B với mẫu M4-HT-B (hình 4.67). Điều này cũng cho thấy **hiệu quả tăng bền rất rõ của các phần tử AlN**; - Mức thải bền ở nhiệt độ cao giảm rõ rệt: mẫu ở trạng thái đúc giảm từ 46% xuống còn 15% nếu so sánh mẫu M1,5 với mẫu M4, các mẫu ở chế độ HT-B giảm từ 42 % đối với mẫu M0-HT-B (hình 4.69) **chứng tỏ hiệu quả giữ bền của các phần tử AlN**; - Khi so sánh các mẫu M4 và M3-HT-B thì có thể thấy chúng có độ bền như nhau ở nhiệt độ cao (hình 4.67), tuy nhiên mức độ thải bền lại khác nhau: 15% đối với mẫu M4 và 23% đối với mẫu M3-HT-B (hình 4.69); **điều này nói lên rằng các pha tăng bền thông thường như Al_2Cu và Mg_2Si không có vai trò rõ rệt ở nhiệt độ cao.**

2) Đánh giá độ giãn dài tương đối

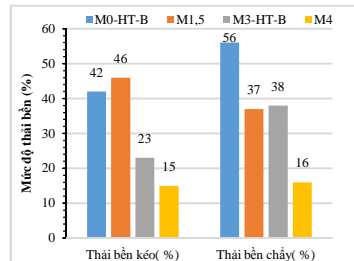
Độ dẫn dài tương đối biến thiên theo những xu hướng ngược nhau: đối với mẫu không bổ sung AlN (M0-HT-B) độ dẫn dài tương đối ở nhiệt độ cao giảm so với ở nhiệt độ thường, đối với các mẫu có bổ sung AlN (M1,5, M4, M3-HT-B) thì ngược lại.

4.4.2.2 Phân tích mặt gãy

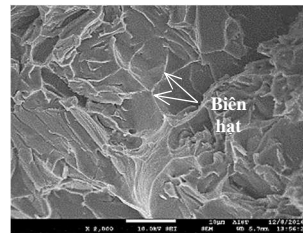
Khi không bổ sung AlN (mẫu M0 – hình 4.70) **kiểu phá hủy là giòn theo biên giới hạt**, chứng tỏ biên giới hạt là nơi có độ bền thấp nhất (không



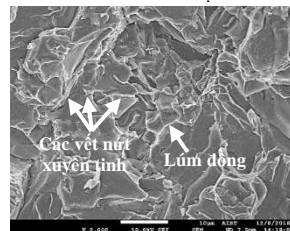
Hình 4.68 Biểu đồ so sánh giới hạn chảy của một số mẫu



Hình 4.69 Biểu đồ so sánh mức độ thải bền của một số mẫu

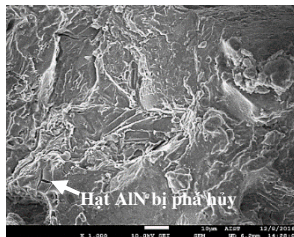


Hình 4.70 Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu M0: kiểu phá hủy ròn theo biên hạt



Hình 4.71 Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu M3; a) kiểu phá hủy hỗn hợp: ròn theo kiểu xuyên tinh + dẻo dạng lúm đồng tiền

được “gia cố”). Cũng vì thế mà ở nhiệt độ cao độ giãn dài tương đối giảm đi so với nhiệt độ thường, do biên hạt bị nở nóng, không còn dự trữ dẻo, độ bền thấp; Khi bổ sung AlN (mẫu M3 – hình 4.71) kiểu phá hủy chuyển dạng hỗn hợp *xuyên tinh* + *lúm đồng tiền* chứng tỏ biên hạt đã được “gia cố” bởi các phần tử AlN và đã có khả năng ngăn cản được vết nứt đi dọc theo chúng.



Hình 4.72 Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu M4-HT-B; phá hủy dạng hỗn hợp và xuyên tinh

Khi vừa bổ sung AlN vừa xử lý nhiệt (mẫu M4-HT-B) có thể thấy kiểu phá hủy chuyển sang *xuyên tinh* + *gỗ mục* (hình 4.72), chứng tỏ các pha tăng bền Al_2Cu và Mg_2Si có thể có vai trò nào đó dù không thực sự rõ ràng.

Cũng trên hình này có thể thấy một điều đặc biệt đáng chú ý là *vết nứt đã đi xuyên qua hạt tăng bền*.

4.4.3 Kết luận

1) Hạt tăng bền AlN nằm xem kẽ với các pha liên kim như Al_2Cu , Al_5FeSi , $Al_{15}Mn_3Si_2$, $Al_5Cu_2Mn_3Si_6$, Mg_2Si . 2) Các hạt tăng bền AlN có tác dụng “chốt”, kìm hãm chuyển động của biên hạt khi nung ở nhiệt độ và thời gian thích hợp: a) Ở nhiệt độ cao và thời gian dài, hạt nền phát triển rất thô (ở mức trên $100\ \mu m$) dù có bổ sung AlN hay không, có thể các phần tử AlN hoặc bị hòa tan trở lại, hoặc bị tích tụ và không còn tác dụng “chốt”, biên hạt. Biên hạt và vùng cùng tinh có thể bị chảy, khi đông đặc với tốc độ nguội cao có thể tạo ra pha $\alpha-Al$ dạng nhánh cây rất nhỏ mịn (mặc dù có thành phần cùng tinh) do sự lớn lên cạnh tranh giữa nhánh cây và cùng tinh. Điều này cũng dẫn đến sự xuất hiện các tấm phiến Si với kích thước lớn ($10 - 18\ \mu m$). b) Ở chế độ xử lý nhiệt HT-B và WT, kích thước hạt gần như không thay đổi và nằm trong khoảng $10 - 20\ \mu m$, cho phép dự đoán rằng đây là loại vật liệu có thể làm việc tốt ở nhiệt độ nâng cao. 3) AlN có ảnh hưởng đáng kể đến cơ tính cả ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao của vật liệu: a) Độ bền tăng đều ở các mẫu (từ M1,5 đến M4) cũng tỷ lệ với lượng AlN đưa vào. Chứng tỏ hiệu quả giữ bền của các phần tử AlN do: Chúng có khả năng truyền nhiệt tốt và chúng có khả năng “ghim” biên hạt và cản trở chuyển động của biên hạt để giữ cho tổ chức vẫn nhỏ mịn ở nhiệt độ cao. b) Kiểm tra hình

thái bề mặt gãy mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét cho thấy: khi không bổ xung AlN, dạng phá hủy là giòn theo biên giới hạt; khi có bổ xung AlN thì dạng phá hủy là xuyên tinh + lúm đồng tiền (khi không xử lý nhiệt) và dạng xuyên + gỗ mục (khi xử lý nhiệt). Điều đó chứng tỏ biên hạt đã được “gia cố” bởi các phân tử AlN và khả năng ngăn cản được vết nứt đi dọc theo chúng. Lúc này vết nứt chuyển sang kiểu xuyên tinh, đặc biệt là dạng phá hủy xuyên hạt (là một trong những mục tiêu hóa bền của vật liệu nanocomposite).

Kết luận và kiến nghị

I. Kết luận

Kết quả của luận án được thể hiện trên ba nội dung chính:

I.1 Tạo tổ chức phi nhánh cây của hợp kim A380

Phương pháp sục khí Ar ở nhiệt độ gần đường lỏng mang lại các kết quả sau: 1) Cải thiện đáng kể tổ chức tế vi của hợp kim sau đúc (as-cast): từ dạng nhánh cây khá thô với kích thước nhánh cây thứ nhất ~ 86 μm và khoảng cách nhánh cây thứ hai 4,3 μm đã chuyển sang cầu tròn nhỏ mịn hơn với kích thước trung bình trong khoảng 10 – 30 μm . 2) Độ nhớt của hợp kim khi sục khí thấp hơn so với trường hợp không sục khí (độ chảy loãng cao hơn) thể hiện qua việc kiểm tra chiều dài các thanh mẫu. 3) Cơ tính của mẫu đúc bằng phương pháp rheo-casting (sục khí ở trạng thái bán lỏng) cao hơn so với phương pháp thông thường. Giới hạn bền kéo đạt được giá trị lớn nhất là 258.87 và độ giãn dài tương đối là 1,19 %. 4) Các thông số công nghệ chính cho kết quả tối ưu đối với hợp kim A380 là: - Nhiệt độ bắt đầu sục: 610 $^{\circ}\text{C}$; Nhiệt độ kết thúc sục và rót: 590 $^{\circ}\text{C}$; Lưu lượng: 1.5 lít/phút; Áp suất: 4.2 kg/cm^2

I.2 Tạo AlN bằng phương pháp phản ứng lỏng/khí *in-situ*

Kết quả thí nghiệm cho thấy rằng: 1) Để phản ứng tạo AlN có thể xảy ra, buồng phản ứng phải kín để tránh Mg thoát khỏi nhôm lỏng cũng như tránh sự xâm nhập của ô xy. 2) Thời gian tiếp xúc của bột khí với kim loại lỏng phải đủ dài, việc phân rã các phân tử N_2 thành nguyên tử xảy ra càng sớm càng tốt, thời gian để tổng hợp được AlN trong khoảng từ 1.5 giờ đến 6 giờ. Quá thời gian này hàm lượng AlN trong khối nhôm lỏng tăng không đáng kể. 3) Các phân tử AlN được tổng hợp có kích thước nhỏ mịn, từ vài trăm nanomet đến vài micromet, tùy thuộc vào thời gian phản ứng. Việc tăng thêm thời

gian phản ứng quá 2 giờ có thể làm cho các hạt AlN trở nên thô to. 4) Các thông số tối ưu để hình thành AlN trong điều kiện thí nghiệm của luận án gồm: Lưu lượng khí 0,2 lít/phút; Nhiệt độ sục khí 1150 °C; Thời gian sục khí 2 giờ.

1.3 Tổ chức và cơ tính của vật liệu A380/AlN

• Tổ chức tế vi

1) Tổ chức nền của vật liệu composite A380/AlN có dạng hạt cầu, kích thước trung bình 10 – 20 μm . 2) Khi bị nung nóng ở nhiệt độ cao (540 °C và thời gian 12 giờ) kích thước hạt trở nên thô to đáng kể (ở mức 100 μm) dù có bổ sung AlN hay không. Ngoài ra tại một số vùng có thể hình thành tổ chức vô định hình. 3) Khi bị nung đến nhiệt độ thấp hơn (490 °C) và thời gian giữ nhiệt ngắn thì kích thước hạt gần như không thay đổi và nằm trong khoảng 10 – 20 μm , cho phép dự đoán rằng đây là loại vật liệu có thể làm việc tốt ở nhiệt độ nâng cao. 4) Các phần tử AlN không ảnh hưởng đến sự kết pha liên kim. Các pha liên kim xuất hiện trong vật liệu A380/AlN gồm: Al Al₂Cu, Al₅FeSi, Al₁₅Mn₃Si₂, Al₅Cu₂Mg₈Si₆, Mg₂Si. 5) AlN được phân bố xen lẫn với các pha có mặt trong hợp kim A380 với kích thước nhỏ, mịn.

• Cơ tính

Tác động của AlN được đưa vào đã thay đổi đáng kể đến cơ tính cả ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao của A380: 1) Độ bền tăng đều cũng tỷ lệ với lượng AlN đưa vào. Chứng tỏ hiệu quả giữ bền của các phần tử AlN do: Chúng có khả năng truyền nhiệt tốt và chúng có khả năng “ghim” biên hạt và cản trở chuyển động của biên hạt để giữ cho tổ chức vẫn nhỏ mịn ở nhiệt độ cao. 2) Phân tích hình thái phá hủy của bề mặt mẫu cho thấy dạng phá hủy của A380/AlN là xuyên tinh và gõ mục (hoặc lúm đồng tiền). Điều đó chứng tỏ vai trò của AlN là các chốt chặn chống lại sự dịch chuyển của lệch và biên hạt và phá hủy đã chuyển từ dạng giòn sang giòn + dẻo, do đó cơ tính được cải thiện.

Với kết quả thí nghiệm đạt được cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu A380/AlN cải thiện đáng kể đến cơ tính và khả năng làm việc ở nhiệt độ cao, có thể ứng dụng cho các chi tiết trong lĩnh vực vận tải mặt đất và hàng không.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CỦA LUẬN ÁN

- [1] Nguyen Quoc Tuan, Nguyen Hong Hai, Nguyen Hong Nhung (2015) *Effects of gas injection on Microstructure formation and Mechanical Properties of A380 Aluminum Alloy*. The 13th Asian Foundry Congress (AFC-13) Ha Noi, Viet Nam.10 - 2015. ISBN: 978-604-938-550-6, pp 186 – 194.
- [2] Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Hồng Hải (2016) *Tổng hợp AlN trong nền nhôm bằng phản ứng Lỏng/Khí in-situ*. Hội nghị khoa học cấp quốc gia, Luyện kim và công nghệ vật liệu tiên tiến, 12 tháng 10 năm 2016. ISBN 978-604-95-0019-0, trang 119 – 127.
- [3] Nguyễn Hồng Hải, Nguyễn Quốc Tuấn (2016) *Ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình tổng hợp AlN bằng phản ứng khí/lỏng in-situ*. Tạp chí khoa học công nghệ kim loại số 68, tháng 10 năm 2016, ISBN 1859-4344, trang 40 – 45.
- [4] Nguyen Hong Hai, Nguyen Quoc Tuan (2016) *Analysis on the formation of AlN particles via gas/liquid reaction in-situ*. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, Volume 6, Issue 10, October 2016. (ISSN 2250 - 2459 (Online)), pp1 - 8.
- [5] Nguyen Hong Hai, Nguyen Quoc Tuan (2017) *Study on the development particles synthesized by gas/liquid reaction in-situ*. Engineering Materials. Vol.753, KEM.753.71, 08-2017.(ISSN 1662-9795), pp 71-77.