

Chế tạo vật liệu vô định hình khối $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ bằng hợp kim hóa nghiền cơ học và thiêu kết xung điện plasma

NGUYỄN HOÀNG VIỆT, NGUYỄN THỊ HOÀNG OANH, HOÀNG THỊ NGỌC QUYÊN

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Giới thiệu

Hợp kim vô định hình (VDH) khối với khoảng nhiệt độ quá nguội rộng đã được tổng hợp thành công đối với các hệ hợp kim gốc Zr, Ln, Fe, Co, Ni, Cu, Pd và Mg [1]. Hệ hợp kim vô định hình gốc Ti, như Ti-Cu-Ni, Ti-Ni-Cu-Al, Ti-Zr-Ni-Cu-Al, Ti-Ni-Cu-Sn, và Ti-Ni-Cu-Si-B [2-6] đã được quan tâm nghiên cứu nhờ chúng có tỷ trọng tương đối thấp và độ bền riêng cao. Nhiều kỹ thuật đã được ứng dụng để chế tạo hợp kim VDH và hầu hết các công trình tập trung vào các phương pháp nguội nhanh và phản ứng ở trạng thái rắn. Trong số các kỹ thuật trên, hợp kim hóa nghiền cơ học (HKHNCH) là phương pháp tương đối đơn giản thông qua các phản ứng trạng thái rắn, và được sử dụng thành công trong việc tổng hợp bột hợp kim VDH. Hợp kim bột VDH này rất thích hợp cho quá trình xử lý tiếp theo để chế tạo hợp kim VDH khối, chẳng hạn, VDH khối $Al_{82}La_{10}Ni_4Fe_4$ được kết khối từ quá trình thiêu kết xung điện plasma cho bột HKHNCH Al-La-Ni-Fe, $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ đã được tổng hợp bằng phương pháp nấu chảy hồ quang, nó có độ bền kéo cao nhất trong số hệ hợp kim Ti-Cu-Ni-Sn cũng như khả năng hình thành thể VDH cao. Công nghệ luyện kim bột bao gồm hai bước chính, tạo bột hợp kim VDH và kết khối bột hợp kim VDH tại nhiệt độ cao. Quá trình kết khối nhiệt độ cao có thể được thực hiện với phương pháp thiêu kết xung điện plasma (SPS). Sự kết hợp thiêu kết dòng điện xung và ép nóng đã đem lại

hiệu quả cao trong việc thiêu kết các vật liệu khó kết khối ở nhiệt độ thấp hơn và thời gian giữ nhiệt ngắn hơn. Do vậy, SPS thể hiện tiềm năng vượt trội trong việc thiêu kết bột hợp kim VDH để tạo vật liệu VDH khối.

Trong đề tài này, lần đầu tiên tại Việt Nam chúng tôi áp dụng phương pháp hợp kim hóa cơ học đối với hệ hợp kim vô định hình gốc Ti để tổng hợp bột vô định hình và chế tạo vật liệu vô định hình khối bằng phương pháp thiêu kết xung điện plasma.

Thực nghiệm

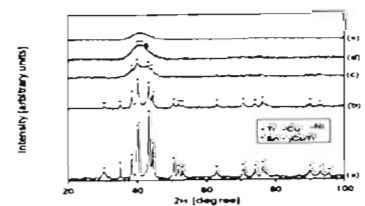
Trong công trình này, máy nghiền hành tinh năng lượng cao được sử dụng để tổng hợp bột vô định hình. Đầu tiên, các bột kim loại thành phần với độ tinh khiết cao (>99.7%) của Ti, Cu, Ni, Sn được cân chính xác và trộn theo thành phần $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$. Khối lượng bi nghiền là 200g, khối lượng bột là 10g. Hỗn hợp bột và bi được đưa vào cối nghiền làm bằng thép cứng. Sau đó rút chân không và đưa khí Ar vào cối nghiên để tránh quá trình oxi hoá xảy ra trong quá trình nghiền. Hợp kim hóa nghiền cơ học (HKHNCH) được thực hiện ở tốc độ 300 vòng/phút. Trong quá trình nghiền cối được làm lạnh bằng nước để ngăn quá trình tăng nhiệt độ. Sau thời gian nghiền 1h, 2h, 5h, 10h và 15h, bột được lấy ra để xác định tính chất. Thiêu kết bột vô định hình được thực hiện bằng máy thiêu kết xung điện plasma. Trong quá

trình SPS hỗn hợp, bột được đưa trực tiếp vào khuôn thiêu kết. Đường kính chảy và khuôn là 10mm. Khuôn và chảy được làm bằng vật liệu WC-Co. Quá trình SPS được thực hiện trong chân không, nhiệt độ thiêu kết được đo bằng cặp nhiệt điện gắn vào bên cạnh của khuôn và mẫu. Các thông số được ghi lại trong quá trình thiêu kết. Tốc độ nâng nhiệt là 10K/phút và thời gian giữ nhiệt là 3 phút.

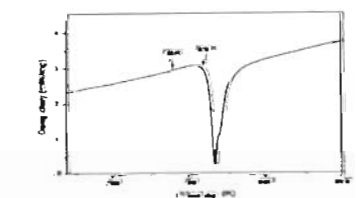
Kết quả và thảo luận

Gian độ tia X của hợp kim $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ nghiền trong thời gian khác nhau như trong hình 1. Các pha liên kim γ CuTi có thể được tìm thấy sau 10h nghiền với pha vô định hình. Hợp kim vô định hình hoàn toàn có thể nhận được đối với thành phần này sau khi nghiền 15h.

Hình 1: Gian độ nhiễu xạ tia X của hợp kim $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ nghiền trong (a) 1h, (b) 2h, (c) 5h, (d) 10h và (e) 15h



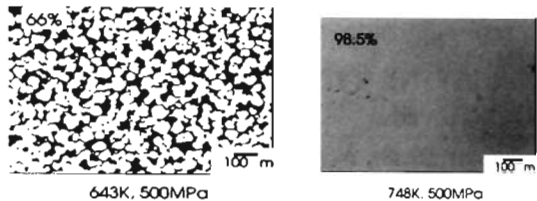
Hình 2: Đường cong DSC của các mẫu bột $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ sau nghiền cơ học 15h



Hình 2 biểu diễn đường phân tích nhiệt của mẫu hợp kim $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ sau 15h nghiền. Đường cong DSC cho thấy quá trình tăng nhiệt gây ra đặc trưng của chuyển pha thủy tinh sau đó là vùng lỏng quá nguội $\Delta T_x = T_x - T_g$ và một peak tỏa nhiệt do quá trình tinh thể hoá. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, $T_g = 738K$, nhiệt độ bắt đầu tinh thể hóa $T_x = 761K$ và ẩn nhiệt tinh thể hóa $\Delta H = -81.2(J/g)$.

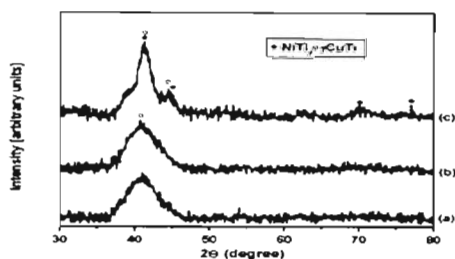
Hình 3: Ảnh kim tương của mẫu khối hợp kim.

$Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ vô định hình thiếu kết ở 643 và 748K, 500 MPa



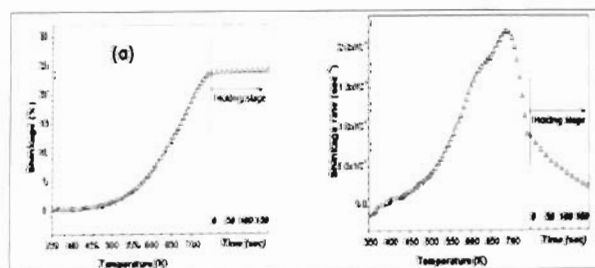
Hình 3 cho thấy hình ảnh kim tương của mẫu $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ sau khi thiếu kết ở nhiệt độ 643K và 748K. Tỷ trọng tương đối của mẫu thiếu kết ở 643K khoảng 66%. Cấu trúc vô định hình có thể duy trì sau khi thiếu kết ở nhiệt độ này. Như thấy ở hình 5 chỉ có một peak duy nhất của pha vô định hình. Tỷ trọng tương đối cao nhất có thể nhận được sau khi thiếu kết ở 748K khoảng 98.5%. Sự có mặt của pha liên kim $NiTi_2$ và pha vô định hình như mẫu nhiễu xạ tia X trong hình 4.

Hình 4: Giản đồ tia X của mẫu $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ sau khi thiếu kết ở nhiệt độ (a) 643K, (b) 653K, (c) 748K, 500 MPa, 3 phút giữ nhiệt



Hình 5 biểu thị độ co của mẫu thiếu kết tại các nhiệt độ 748 K. Có thể nhận thấy độ co của mẫu tăng cùng với việc tăng nhiệt độ thiếu kết. Độ co tiếp tục tăng tại thời gian giữ đẳng nhiệt của mẫu thiếu kết. Tốc độ thiếu kết của mẫu đạt giá trị lớn nhất tại 700 K và giảm từ từ tại các nhiệt độ cao hơn cũng như tại khoảng giữ đẳng nhiệt, (xem hình 5-b).

Hình 5: (a) Độ co và (b) tốc độ co của mẫu $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ ở 748 K



Bảng 1: Giá trị đo của độ cứng tế vi Vickers, tỷ trọng của mẫu thiếu kết Ti-Cu-Ni-Sn tại các nhiệt độ khác nhau, áp lực nén 500 MPa và thời gian giữ nhiệt 3 phút.

Thành phần	Nhiệt độ (K)	Tỷ trọng (g/cm ³)	Độ cứng (HV)
$Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$	643	5.64	788
	698	6.25	820
	748	6.53	983

Bảng 1 biểu thị tỷ trọng và độ cứng tế vi Vickers của mẫu $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ thiếu kết tại các nhiệt độ khác nhau, áp lực ép 500 MPa và giữ nhiệt trong 3 phút. Mẫu thiếu kết tại 643K giữ nguyên vẹn cấu trúc vô định hình của bột; tuy nhiên, tỷ trọng nhận được chỉ khoảng 5.64 (g/cm³). Các mẫu thiếu kết tại nhiệt độ cao hơn tại 698 và 748 K có tỷ trọng và độ cứng cao hơn. Tuy nhiên, các mẫu này có cấu trúc vật liệu tổ hợp nano, nghĩa là, có sự xuất hiện của các pha tinh thể liên kim loại $NiTi_2$ và $\gamma TiCu$ trong nền vô định hình.

Kết luận

Chúng tôi đã tổng hợp thành công bột VDHKL hệ hợp kim $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ sau khi nghiền 15h với chế độ nghiền 300 vòng/phút.

Bột VDH có các tính chất sau: Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, nhiệt độ tinh thể hóa và khoảng nhiệt độ quá nguội tương ứng là $T_g = 738 K$, $T_x = 761K$, $\Delta T = 23 K$.

Mẫu khối nhận được từ quá trình thiếu kết tại 643K có cấu trúc vô định hình hoàn toàn, trong khi các mẫu thiếu kết tại nhiệt độ cao hơn tại 698K và 748 K có cấu trúc nano-composite, hay các pha nanô tinh thể liên kim loại $NiTi_2$ và $\gamma CuTi$ nhúng trong nền vô định hình.

Mẫu khối nano - composite MA $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$ thiếu kết tại 748K có độ cứng khoảng 983HV và tỷ trọng 6.53g/cm³.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. Inoue; *Acta. Mater.* Vol. 48 (2000) 279
- [2] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto; *Mater. Sci. Eng. Vol. A181/A182 (1994) 1423*
- [3] A. Inoue, N. Nishiyama and T. Masumoto; *Mater. Lett.* Vol. 19 (1994) 131
- [4] K. Amiya, N. Nishiyama, A. Inoue and T. Masumoto; *Mater. Sci. Eng. Vol. A179/A180 (1994) 692*
- [5] T. Zhang and A. Inoue; *Mater. Trans. JIM Vol. 39 (1998) 1001*
- [6] Y. C. Kim, S. Yi, W. T. Kim and D. H. Kim; *Mater. Sci. Forum Vol. 360-362 (2001) 67*