ẢNH HƯỞNG CỦA CHẾ ĐỘ XỬ LÝ NHIỆT HỢP KIM NHÔM HỆ Al-Zn-Mg-Cu ĐẾN KHẢ NĂNG BỀN MÔI TRƯỜNG KHÍ HẬU BIỂN

Ngô Minh Tiến[1*], Nguyễn Thị Vân Thanh[2], Phùng Khắc Nam Hồ[1], Lê Thanh Bắc[1], Trần Văn Chinh[1], Nguyễn Thị Phượng[1], Nguyễn Thị Hoài Phương[1]

Tóm tắt: *Trong bài báo này, nghiên cứu ảnh hưởng của một số chế độ xử lý nhiệt khác nhau đến tính chất ăn mòn trong môi trường khí hậu biển của hợp kim nhôm biến dạng độ bền cao hệ Al-Zn-Mg-Cu tương đương mác B95 sản xuất trong nước. Hợp kim sau xử lý nhiệt với các chế độ khác nhau như: hóa già nhân tạo một cấp T6, hóa già 2 cấp T76, hóa già gián đoạn 3 cấp RRA được tiến hành đánh giá độ bền ăn mòn môi trường biển bằng phương pháp gia tốc ăn mòn phun muối, ăn mòn điện hóa trong dung dịch chất điện ly NaCl 3,5 % và thử nghiệm thực tế. Hợp kim sau khi hóa già 2 cấp T76 với chế độ hóa già cấp 1 tại 120 ºC, thời gian giữ nhiệt 10 giờ; hóa già cấp 2 tại 165 ºC, thời gian giữ nhiệt 15 giờ có độ bền ăn mòn môi trường khí hậu biển tốt hơn so với các chế độ T6 và RRA.*

Từ khóa: Hợp kim nhôm hệ Al-Zn-Mg-Cu; Hợp kim 7075; Hợp kim B95; Hóa già hợp kim nhôm.

1. MỞ ĐẦU

Trong các hệ hợp kim nhôm, hệ Al-Zn-Mg-Cu có độ bền cơ tính cao nhất, được sử dụng ngày càng rộng rãi, nhất là trong các ngành công nghiệp quan trọng như: công nghiệp hàng hải, vận tải, hàng không (chế tạo thân, khung máy bay dân dụng như B787, A350, A380 (chiếm đến 66 % về vật liệu kết cấu trong máy bay A380)),... Đặc biệt trong lĩnh vực quân sự, hệ hợp kim này được sử dụng nhiều để chế tạo các chi tiết trong tên lửa, ống phóng, các chi tiết trong quả đạn,…[1]. Trong hệ hợp kim nhôm biến dạng độ bền cao này, mác hợp kim B95 (ГОСТ) tương đương mác 7075 (AA) được sử dụng phổ biến nhất. Tuy nhiên, nhược điểm của chúng là nhạy cảm với ăn mòn dưới ứng suất (SCC) và các dạng ăn mòn khác. Ở hệ hợp kim này, khi nâng cao độ bền thì sẽ kéo theo tăng thêm độ nhạy cảm với ăn mòn ứng suất (tức là giảm độ bền ăn mòn) và do đó giảm khả năng ứng dụng. Vì vậy, có nhiều công trình nghiên cứu tập trung tăng độ bền ăn mòn, đặc biệt là ăn mòn ứng suất cho mác hợp kim này [2]. Các công trình nghiên cứu tập trung vào thay đổi tổ chức tế vi bằng việc bổ sung thêm nguyên tố hợp kim với hàm lượng nhỏ như: Zr, Ag, Ti, B, Ni, Sc,… hoặc thay đổi chế độ hóa già [3]. Quá trình xử lý nhiệt hóa già có thể gồm các giai đoạn: $\alpha_{\text{quá bão hòa}}$ → vùng GP (GPI, GPII) → η’ (S’, T’) → η (S, T) → tích tụ [4]. Nhà máy Cơ khí 27, Tổng cục Công nghiệp quốc phòng đã chế tạo được hợp kim nhôm (ký hiệu X59) có thành phần tương đương mác B95 (hay 7075) và sau khi hóa già nhân tạo chế độ T6 (chế độ hóa già truyền thống) độ bền cơ tính khá cao, tương đương nhập ngoại. Tuy nhiên, khả năng chống ăn mòn của mác hợp kim này chưa cao khi sử dụng trong môi trường khí hậu biển, gây ảnh hưởng đến tính chất và khả năng làm việc của sản phẩm. Do đó, trong bài báo này chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu độ bền ăn mòn môi trường khí hậu biển cho tấm hợp kim nhôm biến dạng độ bền cao hệ Al-Zn-Mg-Cu sản xuất trong nước với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Các thiết bị, vật tư nghiên cứu

- Lò nung Nabertherm nhiệt độ 30 ÷ 3000 ºC, độ chính xác ± 5 ºC của Đức;
- Lò hóa già DHG-9240B nhiệt độ 30 ÷ 300 ºC, độ chính xác ± 0,1 ºC của Trung Quốc;
- Máy cắt mẫu Struers tốc độ cắt từ 100 - 400 vòng/phút của Đan Mạch;
- Máy đánh bóng Beta hãng Buehler, Mỹ, tốc độ quay 400 - 500 vòng/phút;
- Giấy ráp hạt SiC có cấp độ hạt khác nhau từ 400 đến 2000, Kovax, Nhật Bản;
- Bột đánh bóng mẫu Al_2O_3, kích thước cỡ 0,03 - 0,05 µm, Xilong, Trung Quốc;
- Hợp kim nhôm tấm X59, kích thước: 500 × 50 × 4 mm lấy tại Nhà máy Cơ khí Z127/Tổng cục Công nghiệp quốc phòng, Việt Nam.

- Muối hạt NaCl, ≥ 99 %, Đức Giang, Việt Nam.
- Thiết bị phun muối ERICHSEN, Đức;
- Kính hiển vi kỹ thuật số VHX-6000 hãng Keyence, Nhật Bản;
- Thiết bị đo ăn mòn Autolab PGSTAT12/30/302, Hà Lan.

2.2. Chế tạo và phân tích mẫu

2.2.1. Chế tạo mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu là các tấm hợp kim nhôm độ bền cao hệ Al-Zn-Mg-Cu được sản xuất tại Nhà máy Cơ khí 27 có thành phần tương đương mác hợp kim B95 (ГОСТ) hay mác 7075 (AA), thành phần hóa học như trong bảng 1.

Bảng 1. *Thành phần hóa học mẫu hợp kim nhôm X59.*

Mẫu hợp kim	**Thành phần hợp kim nhôm, %**								
	Al	Zn	Mg	Cu	Cr	Ti	Fe	Ni	Mn
Hợp kim X59	88,4	6,1	2,28	1,61	0,228	0,0425	0,3	0,0994	0,038

- Mẫu tấm hợp kim có kích thước 50 × 50 × 4 mm.
- Các mẫu được tôi cùng chế độ 470 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 2 h, làm nguội trong nước ở nhiệt độ phòng sau đó được hóa già theo các chế độ khác nhau, thống kê ở bảng 2.

Bảng 2. *Chế độ xử lý nhiệt khác nhau của hợp kim nhôm X59.*

STT	**Ký hiệu**	**Chế độ hóa già**
01	T6	Hóa già tại nhiệt độ 120 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 24 giờ
02	T76	- Hóa già cấp 1 tại nhiệt độ 120 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 10 giờ. - Hóa già cấp 2 tại nhiệt độ 165 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 15 giờ.
03	RRA	- Hóa già cấp 1 tại nhiệt độ 120 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 16 giờ. - Hóa già cấp 2 tại nhiệt độ 200 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 10 phút, nguội nhanh trong nước nguội. - Hóa già cấp 3 tại nhiệt độ 120 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 20 giờ.

2.2.2. Phân tích mẫu nghiên cứu

- Đánh giá ăn mòn bằng phương pháp phun muối theo TCVN 7699-2-52:2007 [5] trên thiết bị phun muối ERICHSEN, Đức. Mẫu sau mỗi chu kỳ phun trong thiết bị phun muối được quan sát, chụp ảnh bề mặt. Ngoài ra, các mẫu sau 3 chu kỳ phun được lấy ra, rửa bằng nước chảy liên tục để làm sạch nước muối bám trên bề mặt. Sấy khô bề mặt, chụp ảnh bề mặt bằng máy ảnh kỹ thuật số và thiết bị hiển vi kỹ thuật số với độ phóng đại 500 lần.
- Đánh giá ăn mòn điện hóa bằng phương pháp dòng tĩnh (Galvanostatic) được thực hiện bằng cách áp dòng ngoài I ≠ 0 đo thế trên thiết bị đo ăn mòn Autolab PGSTAT12/30/302, Hà Lan [6].

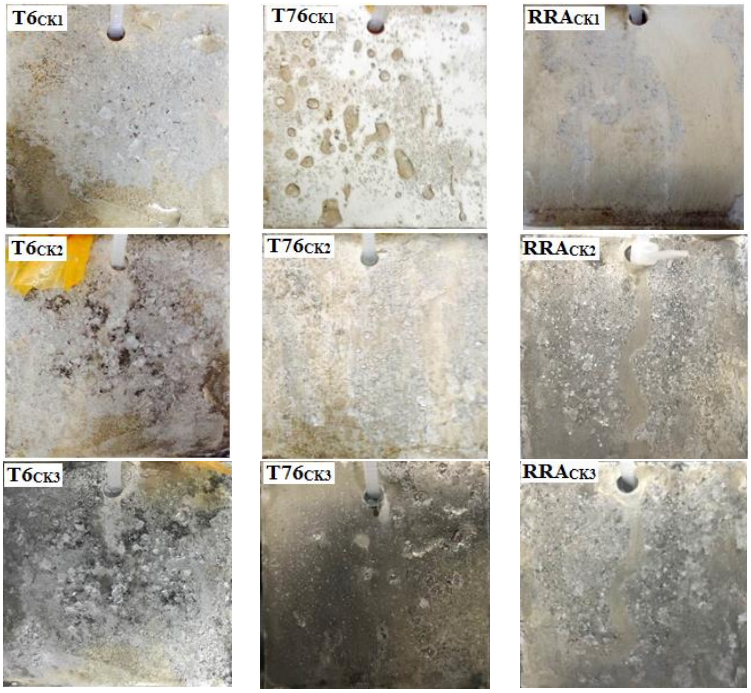
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá ăn mòn môi trường phun muối

Để đánh giá ăn mòn của hợp kim trong môi trường khí hậu biển, nghiên cứu đã thực hiện đánh giá ăn mòn bằng phương pháp gia tốc ăn mòn trên thiết bị phun muối. Các mẫu hóa già chế độ khác nhau được tiến hành phun muối trong cùng điều kiện. Quan sát bề mặt các mẫu sau mỗi chu kỳ phun muối được thể hiện trên hình 1 và hình 2.

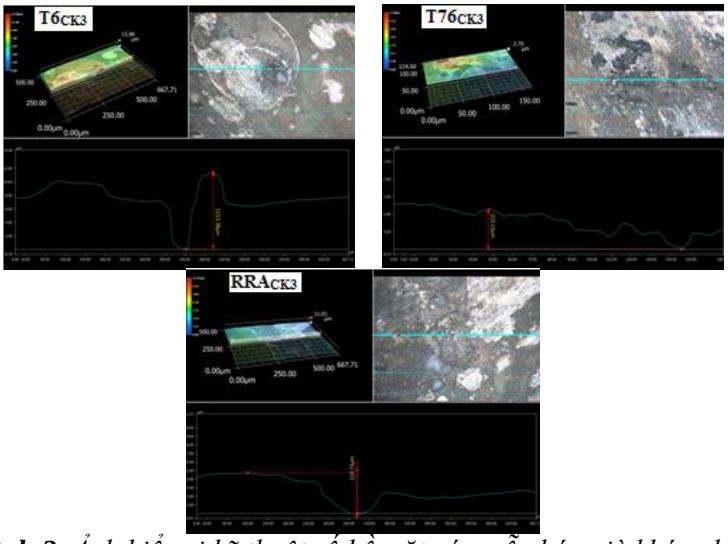
Trên hình 1, quan sát bề mặt các mẫu với cùng chế độ hóa già nhận thấy, mức độ ăn mòn tăng khi tăng số chu kỳ phun muối. Mẫu hóa già chế độ T6 bị ăn mòn do phun muối mạnh hơn so với mẫu RRA và T76 khi phun cùng chu kỳ thử nghiệm. Ngay sau 1 chu kỳ phun, bề mặt các mẫu $T6_{CK1}$, $T76_{CK1}$, RRA_{CK1} đã bắt đầu có hiện tượng ăn mòn, tuy nhiên, mức độ ăn mòn khác nhau. Mẫu $T76_{CK1}$ còn nhiều vị trí vẫn sáng (chưa bị ăn mòn), mức độ ăn mòn là rất nhỏ so với các

mẫu $T6_{CK1}$ và RRA_{CK1}. Sau 2 chu kỳ phun, mẫu $T76_{CK2}$ có hiện tượng ăn mòn mạnh hơn so mẫu $T76_{CK1}$, nhưng mức độ ăn mòn này nhỏ hơn nhiều so với các mẫu $T6_{CK2}$ và RRA_{CK2} (bề mặt ăn mòn mẫu $T76_{CK2}$ chỉ gần giống với mẫu $T6_{CK1}$). Sau 3 chu kỳ phun, toàn bộ bề mặt mẫu $T6_{CK3}$ chuyển sang màu đen (ăn mòn sâu trên toàn bộ bề mặt); toàn bộ bề mặt mẫu $T76_{CK3}$ có màu xám; mẫu RRA_{CK3} toàn bộ bề mặt có màu xám, một số ít vị trí xuất hiện màu đen. Điều này chứng tỏ rằng, mẫu hóa già 2 cấp chế độ T76 cho khả năng chống ăn mòn phun muối tốt hơn các mẫu hóa già 3 cấp RRA và hóa già nhân tạo 1 cấp T6.



Hình 1. *Ảnh kỹ thuật số bề mặt các mẫu hóa già khác nhau sau các chu kỳ phun muối khác nhau.*

Để làm sáng tỏ hơn nhận định này, nghiên cứu đã tiến hành chụp ảnh bề mặt các mẫu bị ăn mòn trong điều kiện phun muối thử nghiệm sau 3 chu kỳ phun bằng thiết bị hiển vi kỹ thuật số VHX-6000. Kết quả phân tích được thể hiện trong hình 2.

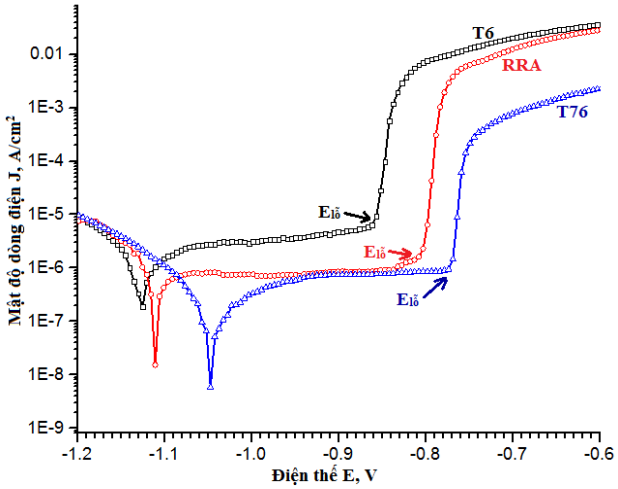


Hình 2. *Ảnh hiển vi kỹ thuật số bề mặt các mẫu hóa già khác nhau sau 3 chu kỳ phun muối (X500).*

Quan sát hình 2 nhận thấy, sau 3 chu kỳ phun muối vị trí đo được ăn mòn lớn nhất trên bề mặt mẫu $T6_{CK3}$ đạt độ sâu là 11,38 µm; mẫu $T76_{CK3}$ đạt độ sâu là 1,13 µm; mẫu RRA_{CK3} đạt độ sâu là 4,73 µm. Như vậy, khẳng định rằng độ bền ăn mòn phun muối mẫu T76 là tốt hơn so với các mẫu RRA và T6.

3.2. Đánh giá ăn mòn điện hóa

Để đánh giá ảnh hưởng của các chế độ xử lý nhiệt hóa già khác nhau đến ăn mòn điện hóa, nghiên cứu tiến hành đo đường cong phân cực các mẫu xử lý nhiệt chế độ hóa già khác nhau T6, T76 và RRA. Kết quả đo được thể hiện trong hình 3 và bảng 3.



Hình 3. *Giản đồ đường cong phân cực của hợp kim ở các chế độ xử lý nhiệt khác nhau trong dung dịch NaCl 3,5 % tại nhiệt độ phòng.*

Bảng 3. *Một số thông số ăn mòn điện hóa các mẫu xử lý nhiệt chế độ khác nhau.*

STT	Điện thế ăn mòn E (V)	Mật độ dòng ăn mòn j (A/cm^2)	Điện thế ăn mòn lỗ $E_{lỗ}$ (V)
T6	-1,125	1,892E^{-6}	-0,86
T76	-1,047	3,198E^{-7}	-0,78
RRA	-1,111	6,526E^{-7}	-0,82

Qua kết quả đo đường cong phân cực hình 3 và bảng 3 cho thấy, mẫu T6 (E = -1,125 V; j = 1,892E^{-6} A/cm^2) có điện thế ăn mòn âm nhất, mật độ dòng ăn mòn lớn nhất so với các mẫu RRA (E = -1,111 V; j = 6,526E^{-7} A/cm^2) và T76 (E = -1,047 V; j = 3,198E^{-7} A/cm^2) điện thế ăn mòn dương nhất, mật độ dòng ăn mòn nhỏ nhất. Điều đó chứng tỏ rằng, mẫu T6 có độ bền ăn mòn điện hóa là kém nhất sau đó độ bền ăn mòn tăng lên, lần lượt là RRA và T76. Mẫu T76 có khả năng chống ăn mòn điện hóa là cao nhất.

Ngoài ra, điện thế ăn mòn lỗ các mẫu cũng khác nhau, mẫu T6 có điện thế ăn mòn lỗ âm nhất ($E_{lỗ}$ = -0,86 V); mẫu RRA có điện thế $E_{lỗ}$ = -0,82 V; mẫu T76 có điện thế ăn mòn lỗ dương nhất ($E_{lỗ}$ = -0,78 V). Do đó, mẫu T6 sẽ dễ bị ăn mòn lỗ nhất, sau đó mức độ giảm dần, lần lượt là các mẫu RRA và T76. Điều này được giải thích do sự hòa tan của một số pha liên kim có điện thế điện cực âm hơn so với nền nhôm vào dung dịch chất điện ly. Đối với mẫu T6 có rất nhiều các pha liên kim nhỏ mịn giàu nguyên tố Mg được tiết ra trong hạt, biên giới hạt so với các mẫu RRA và T76. Ví dụ $MgZn_2$ có điện thế âm lớn hơn so với nền dung dịch rắn nhôm, khi đó pha liên kim này đóng vai trò anôt so với nền nhôm (catôt) tạo ra vô số các cặp pin ăn mòn galvanic và điều này thúc đẩy quá trình hòa tan pha liên kim, ban đầu tạo ra các lỗ nhỏ trên bề mặt ăn mòn. Mặt khác vì các lỗ nhỏ nên diện tích hòa tan anôt rất bé so với diện tích của màng thụ động đóng vai trò là catôt, do đó mật độ dòng hòa tan tại các lỗ rất lớn, khi đó xem sự hòa tan của các lỗ như là các anôt hi sinh. Vì vậy, mà kích thước các lỗ to dần lên, nghĩa là có sự phát triển lỗ.

Các kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với các lý giải ở trên để chứng minh cho biết mẫu T76 có độ bền ăn mòn lỗ cao nhất.

3.3. Thử nghiệm thực tế tại Trạm ven biển

Để đánh giá ảnh hưởng của các chế độ xử lý nhiệt khác nhau của hợp kim nhôm hệ Al-Zn-Mg-Cu đến khả năng bền môi trường khí hậu biển, nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm thực tế các mẫu hợp kim đặt ngoài trời tại Trạm phơi mẫu Đồ Sơn (môi trường ven biển) sau 11 tháng. Kết quả đánh giá ăn mòn bề mặt được thể hiện trong hình 4.



a) Ảnh mẫu T6 *b) Ảnh mẫu T76* *c) Ảnh mẫu RRA*

Hình 4. *Ảnh các mẫu hợp kim nhôm X59 thử nghiệm ngoài trời tại Trạm phơi mẫu Đồ Sơn sau 11 tháng.*

Qua hình 4 nhận thấy, mẫu T76 bề mặt có ít những chấm đen, mẫu ít bị ăn mòn bề mặt. Ngược lại, mẫu T6 có nhiều chấm đen xuất hiện trên bề mặt nhất, mẫu bị ăn mòn nhiều nhất. Mẫu RRA có xuất hiện những chấm đen trên bề mặt, nhưng ít hơn mẫu T6 và nhiều hơn mẫu T76. Điều này chứng tỏ rằng, mẫu T76 ít bị ăn mòn bề mặt nhất so với các mẫu RRA và T6 khi thử nghiệm thực tế ngoài trời tại vùng ven biển Việt Nam.

4. KẾT LUẬN

Hợp kim nhôm hệ Al-Zn-Mg-Cu sản xuất trong nước xử lý nhiệt chế độ hóa già T76 bền môi trường khí hậu biển nhất so với các chế độ T6 và RRA. Chế độ T76 như sau: hóa già cấp 1 tại nhiệt độ 120 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 10 giờ; hóa già cấp 2 tại nhiệt độ 165 ^{o}C, thời gian giữ nhiệt 15 giờ.

Hợp kim xử lý nhiệt chế độ T76 sau 3 chu kỳ phun muối bị ăn mòn bề mặt nhỏ nhất, đạt độ sâu là 1,13 µm.

Hợp kim xử lý nhiệt chế độ T76 đo tính chất ăn mòn điện hóa trong dung dịch chất điện ly NaCl 3,5 % có điện thế ăn mòn dương nhất (E = -1,047 V), mật độ dòng ăn mòn nhỏ nhất (j = 3,198E^{-7} A/cm^2), điện thế ăn mòn lỗ ($E_{lỗ}$ = -0,78 V) dương nhất.

Hợp kim xử lý nhiệt chế độ T76 bền ăn mòn nhất khi thử nghiệm tại môi trường ven biển Việt Nam.

Lời cảm ơn: *Nhóm tác giả xin cảm ơn sự giúp đỡ về ý tưởng của PGS.TS Phùng Thị Tố Hằng và Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự để có những kết quả công bố này.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. A. Azarniya, A. K. Taheri and K. K. Taheri, "*Recent advances in ageing of 7xxx series aluminum alloys: A physical metallurgy perspective*", J Alloys Compd, Vol. 781 (2019), pp. 945 - 983.

[2]. X. Peng, Y. Li, G. Xu, J. Huang and Z. Yin, "*Effect of Precipitate State on Mechanical Properties,*

Corrosion Behavior, and Microstructures of Al-Zn-Mg-Cu Alloy", Met Mater Int, Vol. 24, (2018), pp. 1046 - 1057.

[3]. G. E. Totten, D. Scott MacKenzie, *"Handbook of Aluminum: Volume 1 Physical Metallugy and Processes*", Marcel Dekker, Inc. 270 Madison Avenue, New York, NY 10016 (2003).

[4]. X. Chen, S. Zhai, D. Gao, Y. Liu, J. Xu and Y. Liu, "*Enhanced stress corrosion cracking resistance and electrical conductivity of a T761 treated Al-Zn-Mg-Cu alloy thin plate*", Mater Res Express, Vol. 5 (2018), pp. 1 - 18.

[5]. TCVN 7699-2-52:2007 *"Thử nghiệm môi trường - Phần 2-52: Các thử nghiệm - Thử nghiệm Kb: Sương muối, chu kỳ (dung dịch natri clorua)"* (2007).

[6]. Trịnh Xuân Sén *"Ăn mòn và Bảo vệ kim loại"*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, (2006), tr. 151.

ABSTRACT

THE EFFECT OF THE HEAT TREATMENT OF THE Al-Zn-Mg-Cu ALUMINUM ALLOY ON MARINE ENVIRONMENT CORROSION RESISTANCE

In this paper, the effect of the different heat treatments on marine environment corrosion property of the high strength aluminum alloy Al-Zn-Mg-Cu (B95, Russia). The alloy was treated with different regimes such as: artificial aging (T6), two-step aging (T76), retrogresstion and re-aging (RRA), were for the corrosion resistance by the salt spray, in laboratory using 3.5 % NaCl solution and in real marine environment. The result showed that the alloy was treated with two-step aging T76 (the first aging 120 ^{o}C for 10 h, second aging 165 ^{o}C for 15 h) corrosion resistance than that of T6 and RRA.

Keyworks: Al-Zn-Mg-Cu alloy; 7075 alloy; B95 alloy; Aluminum alloy Aging.

Nhận bài ngày 27 tháng 3 năm 2021
Hoàn thiện ngày 05 tháng 8 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 05 tháng 9 năm 2021

Địa chỉ: [1]Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;
[2]Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội.
*Email: tienngominh.klh@gmail.com.