

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ SAU GIA CÔNG BIẾN DẠNG TỐI CẤU TRÚC VÀ CƠ TÍNH VẬT LIỆU MOLIPDEN

Nguyễn Huynh*, Nguyễn Xuân Phương, Lê Hải Ninh, Nguyễn Văn Minh

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới tổ chức và cơ tính của vật liệu molipden được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra khoảng nhiệt độ tối ưu khi ủ đối với vật liệu molipden, chỉ rõ sự thay đổi hình dáng kích thước hạt khi chịu tác động của nhiệt độ. Thông qua đó, đề xuất chế độ công nghệ xử lý nhiệt sau khi gia công biến dạng cho vật liệu bột molipden và nhóm hợp kim của chúng. Kết quả EDX khẳng định khả năng chống oxi hóa bề mặt mẫu Mo khi thiêu kết trong môi trường H_2 .

Từ khóa: Luyện kim bột; Molipden; Gia công biến dạng; Xử lý nhiệt.

1. MỞ ĐẦU

Các mẫu hợp kim molipden (Mo) được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột sau khi thiêu kết bắt buộc phải tiến hành gia công biến dạng (rèn nóng) nhằm mục đích giảm tối đa kích thước rỗ xốp, tăng cơ tính của vật liệu và khử một số khuyết tật tồn tại trong mẫu sau khi thiêu kết [1]. Tuy nhiên, về mặt lý thuyết việc tiến hành gia công biến dạng dẻo như rèn, cán nóng, chuốt, dập nóng, kéo dây đối với vật liệu làm từ Mo và một số hợp kim chứa Mo là một công đoạn rất phức tạp [2-4]. Bên cạnh đó, từ lý thuyết và thực tiễn thấy rằng, sau khi rèn, ngoài sự thay đổi tổ chức hạt, trong các mẫu rèn còn tồn tại các ứng suất dư. Nếu không khử triệt để các ứng suất này sẽ gây ra hiện tượng nứt vỡ mẫu khi gia công cơ khí (cắt, gọt, tiện, khoan lỗ,...) [4]. Vì vậy, sau khi rèn việc tiến hành xử lý nhiệt để khử ứng suất của mẫu đóng vai trò rất quan trọng. Trong đó, tham số nhiệt độ cần phải kiểm soát chặt chẽ, vì nó tác động tới sự lớn lên của các hạt dẫn đến ảnh hưởng tới cơ tính tổng hợp của mẫu [5]. Đồng thời, Mo là nguyên tố rất dễ bị oxi hóa khi ở nhiệt độ cao [2, 3]. Lớp oxi hóa trên bề mặt ảnh hưởng rất xấu tới khả năng liên kết giữa các hạt với nhau dẫn đến làm giảm cơ tính của mẫu. Thế nên, cần phải kiểm soát chặt chẽ sự tồn tại của nguyên tố O trong các mẫu sau khi thiêu kết.

2. ĐỐI TƯỢNG THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong bài báo này, chỉ đi sâu vào nghiên cứu quy trình xử lý nhiệt sau khi gia công biến dạng. Các thông số của những quy trình công nghệ khác như hoàn nguyên, ép nguội, thiêu kết, gia công biến dạng đã được lựa chọn tối ưu căn cứ vào cơ sở lý thuyết trong các tài liệu [2, 3, 5-10] và kết quả thực nghiệm tại đơn vị [11]. Nguyên liệu bột Mo đầu vào được nhập từ Liên Bang Nga có độ sạch và kích thước hạt theo tiêu chuẩn GOST 17432-72.

Các thiết bị sử dụng trong quá trình thực nghiệm, kiểm tra và xử lý dữ liệu được kiểm định theo định kỳ tại Trung tâm Đo lường – Viện Công nghệ - Tổng cục CNQP có độ tin cậy và chính xác cao. Chế tạo các mẫu vật liệu Mo tuân theo các công đoạn sau:

2.1. Hoàn nguyên bột

Quy trình hoàn nguyên bột Mo được thực hiện trong môi trường khí H_2 ở hai giai đoạn:

- Giai đoạn 1: Tiến hành hoàn nguyên ở nhiệt độ 650 °C với thời gian giữ nhiệt là 30 phút;
- Giai đoạn 2: Tiến hành hoàn nguyên ở nhiệt độ 850 °C với thời gian giữ nhiệt là 30 phút.

2.2. Trộn bột với chất bôi trơn

Trước khi ép tạo hình, bột được trộn với chất bôi trơn. Chất bôi trơn là hỗn hợp dung dịch đồng nhất gồm dung môi – xăng trắng (white spirit) và chất tan – parafin. Bột trộn với chất bôi trơn theo tỉ lệ 0,3 ml/g bột.

2.3. Ép tạo hình

Công đoạn ép tạo hình được tiến hành bằng khuôn kim loại trên máy ép thủy lực 125T của Liên Bang Nga với áp lực 196 MPa.

2.4. Thiêu kết

Quá trình thiêu kết được tiến hành qua hai giai đoạn:

- *Thiêu kết sơ bộ*

Quá trình thiêu kết sơ bộ được tiến hành trong lò Nabertherm RHTC 80-450/15 ở nhiệt độ $950 \div 1000$ °C trong môi trường khí H_2 , với thời gian duy trì nhiệt độ là 30 phút.

- *Thiêu kết nhiệt độ cao*

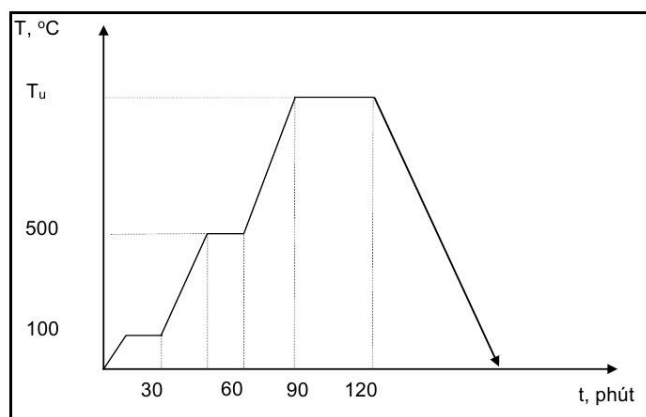
Được thực hiện trong lò ống graphit Taman ở môi trường H_2 . Nhiệt độ thiêu kết khoảng 1900 – 1950 °C và giữ nhiệt 45 phút.

2.5. Gia công biến dạng (rèn nóng)

Các mẫu rèn được gia nhiệt bằng lò nung cao tần với công suất 15 kW. Mẫu được rèn trong các bộ khuôn kín, chế tạo từ thép hợp kim bền nhiệt SKD 61. Nhiệt độ khi rèn duy trì ở khoảng $1300 \div 1500$ °C [2, 5, 6].

2.6. Xử lý nhiệt

Các mẫu sau khi rèn với tỉ lệ biến dạng giống nhau được ủ ở các nhiệt độ khác nhau để nghiên cứu sự ảnh hưởng đến tổ chức và cơ tính. Nhiệt độ ủ (T_u) lần lượt với các mẫu 1, 2, 3 và 4 tương ứng là: 850 °C; 950 °C; 1050 °C và 1100 °C (hình 1).



Hình 1. Chu trình xử lý nhiệt với các mẫu Mo sau gia công biến dạng.

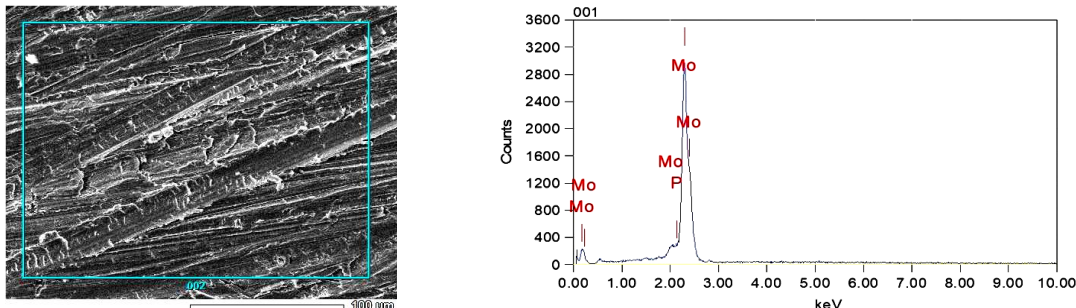
2.7. Đánh giá cơ tính, tổ chức tế vi và phân tích thành phần hóa học

Việc xác định giới hạn bền, độ giãn dài tiến hành trên máy kéo DEVOTRANS FU/R50KN theo tiêu chuẩn TCVN 197-1:2014. Đo độ cứng mẫu được tiến hành trên thiết bị Zwick Roell ZV-30M theo tiêu chuẩn TCVN 258-1:2007. Đánh giá tổ chức tế vi được thực hiện trên kính hiển vi quang học Oxivert 40MAT theo tiêu chuẩn ASTM E407-07. Phân tích thành phần hóa học trên bề mặt hạt hạt Mo của mẫu sau khi thiêu kết được tiến hành bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) trên thiết bị Jeol 6490 JED 2300.

3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

Sau khi ép tạo hình, thiêu kết sơ bộ và thiêu kết ở nhiệt độ cao theo quy trình đã chọn sẵn [11], mẫu được chọn ngẫu nhiên đem đi phân tích thành phần hóa học ở ba vị trí riêng biệt. Căn cứ vào kết quả phân tích EDX thấy rằng, nguyên tố O không có trong mẫu hoặc có với hàm lượng rất nhỏ nên không xuất hiện trên phổ (hình 2). Trong mẫu chỉ xuất hiện một lượng rất nhỏ nguyên tố P. Tuy nhiên, trong quá trình trộn bột, ép và thiêu kết không có công đoạn nào liên

quan tới hợp chất của P. Chính vì vậy, việc xuất hiện P trên phổ có thể giải thích rằng, khi chuẩn bị (mài bề mặt) mẫu, P xâm nhập từ vật liệu làm đĩa mài, đá mài. Chứng tỏ, khi thiêu kết trong môi trường khí H_2 , mẫu được bảo vệ tránh khỏi sự trình oxy hóa.



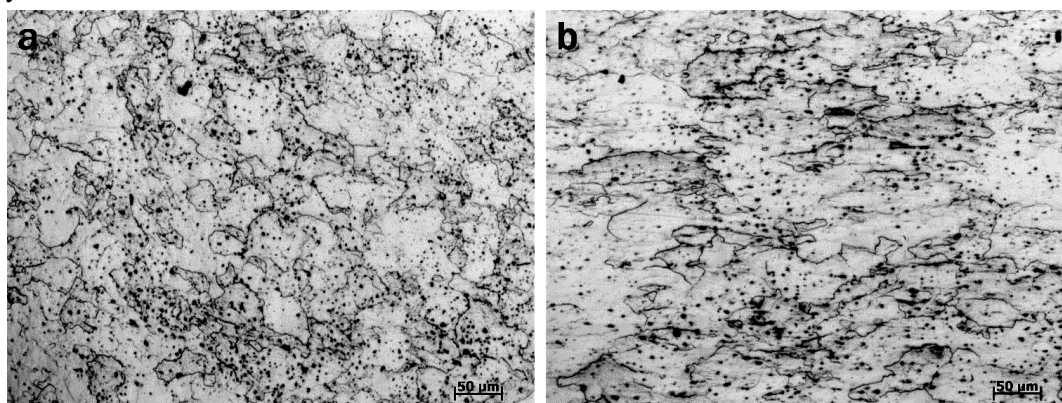
Hình 2. Kết quả phân tích phổ EDX mẫu Mo sau khi thiêu kết nhiệt độ cao.

Các mẫu 1, 2, 3, 4 sau khi rèn được đưa vào ủ trong môi trường khí H_2 ở các nhiệt độ khác nhau với thời gian giữ nhiệt 30 phút và làm nguội cùng lò. Sau đó, các mẫu được đem đi thử nghiệm cơ tính và chụp hiển vi quang học nhằm đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ tới tổ chức tế vi cũng như cơ tính của vật liệu. Số liệu sau khi thử nghiệm được nêu trong bảng 1.

Bảng 1. Cơ tính của các mẫu sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

STT	Nhiệt độ ủ, °C	Độ bền kéo σ_b (MPa)	Độ giãn dài γ (%)	Độ cứng HV
1	850	630	6,5	194
2	950	660	8,7	195
3	1050	635	6,3	192
4	1100	633	6,0	190

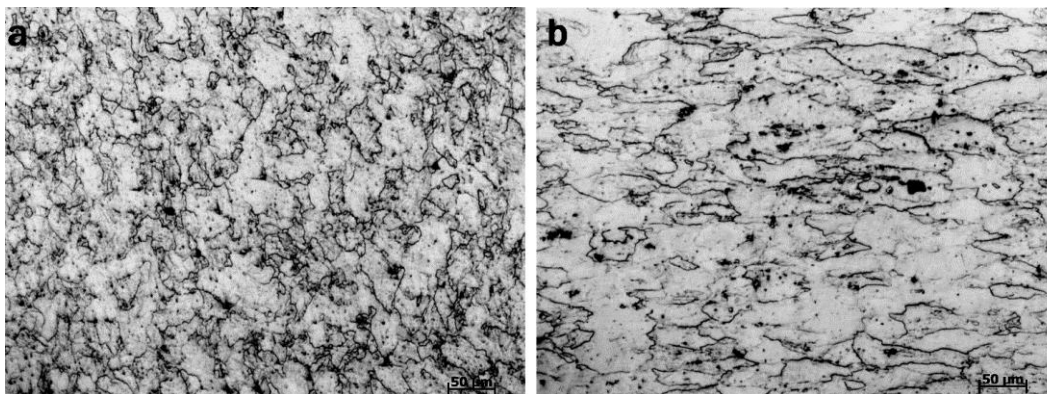
So sánh kích thước hạt của mẫu 1 (hình 3) với mẫu chỉ qua rèn mà không ủ [11] thấy rằng, đối với mẫu trải qua ủ các hạt đã có sự lớn lên dưới tác động của nhiệt độ ủ. Kích thước hạt của mẫu 1 nằm trong khoảng 20 – 120 μm . Hạt lớn lên phát triển đều theo các hướng. Chính vì vậy, ở mặt cắt ngang và mặt cắt dọc (hình 3a và 3b) quan sát thấy hình dạng cơ bản của hạt vẫn không thay đổi so với lúc chưa ủ.



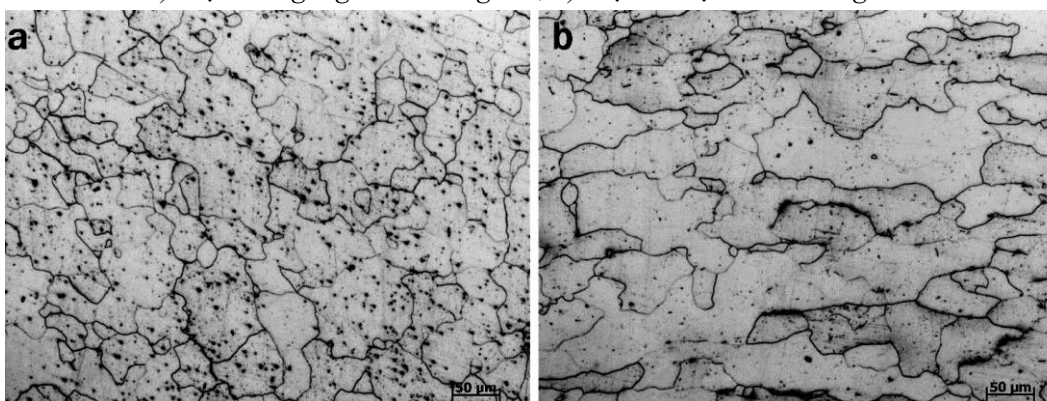
Hình 3. Ảnh hiển vi quang học của mẫu 1 sau khi rèn và ủ ở nhiệt độ 850 °C (x100):
a) Mặt cắt ngang theo hướng rèn; b) Mặt cắt dọc theo hướng rèn.

Mẫu 2 ủ ở nhiệt độ là 950 °C. Ở nhiệt độ này, chưa xảy ra quá trình kết tinh lại. Hình dạng hạt vẫn ở dạng thuôn dài theo chiều biến dạng của mẫu sau rèn (hình 4). Kích thước hạt lớn hơn so

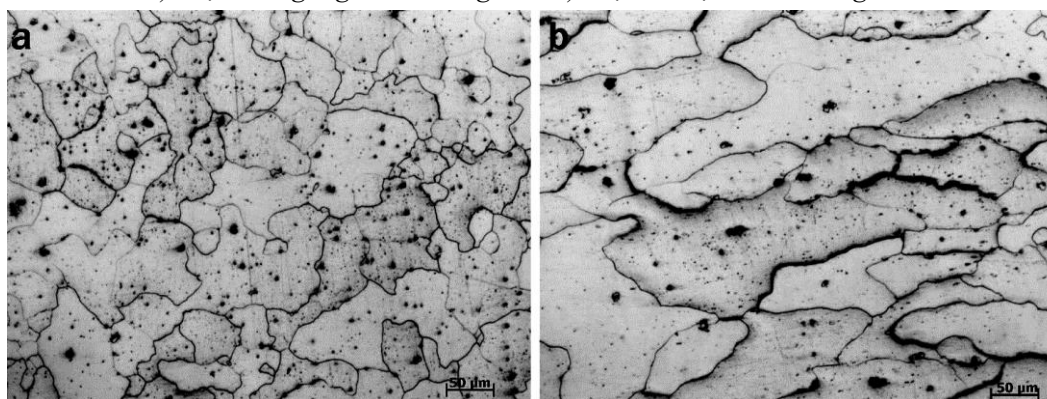
với mẫu ủ ở nhiệt độ 850 °C tuy không nhiều. Từ kết quả kiểm tra cơ tính (bảng 2) thấy rằng, khi ủ ở nhiệt độ 950 °C, giới hạn bền kéo và độ giãn dài tương đối của mẫu 2 tăng lên rõ rệt. Chứng tỏ, với nhiệt độ này ứng suất dư đã được khử gần như hoàn toàn. Mẫu trở nên dẻo và dai hơn. Tuy độ cứng không thay đổi nhiều so với mẫu 1 nhưng khả năng kháng ứng suất kéo tốt hơn, độ bền kéo đạt 660 MPa.



Hình 4. Ảnh hiển vi quang học của mẫu 2 sau khi rèn và ủ ở nhiệt độ 950 °C (x100):
a) Mặt cắt ngang theo hướng rèn; b) Mặt cắt dọc theo hướng rèn.



Hình 5. Ảnh hiển vi quang học của mẫu 3 sau khi rèn và ủ ở nhiệt độ 1050 °C (x100):
a) Mặt cắt ngang theo hướng rèn; b) Mặt cắt dọc theo hướng rèn.



Hình 6. Ảnh hiển vi quang học của mẫu 4 sau khi rèn và ủ ở nhiệt độ 1100 °C (x100):
a) Mặt cắt ngang theo hướng rèn; b) Mặt cắt dọc theo hướng rèn.

Đối với các mẫu 3, 4 ủ với nhiệt độ lần lượt là 1050 °C và 1100 °C. Từ hình ảnh tổ chức tế vi (hình 5, 6) thấy rằng, ở dải nhiệt độ này đã bắt đầu xảy ra hiện tượng lớn lên rõ rệt của các hạt.

Trong trường hợp này, ứng suất dư khi gia công biến dạng đã được khử triệt để, nhưng do nhiệt độ ủ cao làm cho hạt phát triển lớn lên với tốc độ nhanh. Kích thước hạt nằm trong khoảng 70 – 200 μm . Hạt lớn làm giảm tính dẻo dai của mẫu. Theo lý thuyết [2], nhiệt độ này đã đạt tới ngưỡng nhiệt độ ủ kết tinh lại. Hạt kim loại sau khi kết tinh lại tròn và to hơn.

Tóm lại, cơ tính tổng hợp của các mẫu Mo trong trường hợp trên phụ thuộc vào hai yếu tố chính là kích thước hạt và ứng suất dư tồn tại sau khi gia công biến dạng. Cả hai yếu tố này phụ thuộc rất lớn và nhiệt độ ủ và thời gian giữ nhiệt. Trên thực tế, đối với một số trường hợp cần gia công biến dạng với tỉ lệ biến dạng lớn thì phải tiến hành xen kẽ ủ kết tinh lại rồi mới tiếp tục gia công biến dạng nhằm tránh hiện tượng nứt vỡ mẫu do ứng suất dư tập trung quá nhiều và hạt kim loại bị biến cứng trở nên giòn hơn. Ủ ở nhiệt độ xảy ra sự kết tinh lại có ưu điểm là tạo điều kiện thuận lợi cho hạt tiếp tục chịu ứng suất nén, dễ dàng biến dạng dẻo hơn phù hợp cho giai đoạn tiếp theo của quá trình gia công biến dạng [4].

4. KẾT LUẬN

1. Từ kết quả phân tích thành phần hóa học của mẫu sau khi thiêu kết khẳng định rằng, quá trình thiêu kết được tiến hành trong môi trường khí hoàn nguyên H_2 đảm bảo yêu cầu tránh tối đa sự oxy hóa hạt kim loại Mo.

2. Căn cứ vào kết quả thực nghiệm đã xác định được khoảng nhiệt độ ủ tối ưu cho hợp kim M-MPI trong khoảng 900 – 950 $^{\circ}\text{C}$. Khi ủ ở vùng nhiệt độ này, ứng suất dư được khử triệt để và tốc độ lớn lên của các hạt kim loại còn chậm. Cơ tính tổng hợp đạt giá trị lớn nhất, đặc biệt giới hạn bền kéo đạt giá trị 660 MPa.

3. Từ ảnh hiển vi quang học thấy rằng, dưới tác động nhiệt độ, các hạt kim loại có xu hướng lớn lên. Quy trình ủ ở khoảng nhiệt độ kết tinh lại (1050 – 1100 $^{\circ}\text{C}$) chỉ áp dụng đối với trường hợp xử lý nhiệt phân đoạn để tiếp tục chuẩn bị cho quá trình gia công biến dạng tiếp theo.

4. Kết quả của công trình nghiên cứu đã đóng góp thêm vào cơ sở dữ liệu khoa học, nhằm xây dựng và hoàn thiện các quy trình công nghệ chế tạo chi tiết làm việc trong điều kiện khắc nghiệt từ vật liệu Mo bằng phương pháp luyện kim bột. Các loại vật liệu này ứng dụng cho các ngành nhiệt điện, hàng không vũ trụ, luyện kim, hoặc chế tạo các chi tiết của tên lửa phòng không tầm thấp. Bên cạnh đó, từ những số liệu trên có thể tiếp tục phát triển nghiên cứu để tiến hành gia công biến dạng cho các loại vật liệu khác chứa Mo hoặc các loại hợp kim của chúng để đáp ứng các nhu cầu khắt khe của các chi tiết dùng cho vũ khí, khí tài hoặc phương tiện kỹ thuật quân sự.

Tuy nhiên, đối với những chi tiết gia công đòi hỏi tỉ lệ biến dạng lớn như cán mỏng, kéo dây, chuốt,... thì cần phải tiếp tục tiến các hành nghiên cứu chuyên sâu để xây dựng quy trình công nghệ xử lý nhiệt phân đoạn, xen kẽ giữa các bước gia công biến dạng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A.H. Зеклиман, Б.Г. Коршунов, “Металлургия редких металлов,” *Металлургия* (1991), 432 с.
- [2]. К. Агте, Вацек, “Вольфрам и молибден,” *Энергия* (1964), 455 с.
- [3]. W. Donghui, Y. Xiaobo, L. Zhongkui, et al, “Progress of research and applications for Mo metal and its alloys,” *Rare Metals Lett* (2006), 25(12), pp.1–7.
- [4]. A.H. Шаповал, С.М. Горбатьюк, “Интенсивные процессы обработки давлением вольфрама и молибдена,” *Руда и металлы* (2006), 353 с.
- [5]. M. Xiao, F. Li, H. Xie, Y. Wang, “Characterization of strengthening mechanism and hot deformation behavior of powder metallurgy molybdenum,” *Materials and Design* Vol. 34, (2012), pp.112–119.
- [6]. P Schade, L Bartha, “Deformation and properties of PM molybdenum and Tungsten”, *Int J Refract Metal Hard Mater* 2002, 20 (4), pp. 259–260.
- [7]. Г.А. Либенсон, “Производство порошковых изделий,” *Металлургия* (1990), 236 с.
- [8]. Н.И. Корнеева, Б.Г. Арабей, “Производство изделий из тугоплавких металлов,” *Мир* (1968), 433 с.
- [9]. M. Xiao, F. Li, H. Xie, Y. Wang, “Characterization of strengthening mechanism and hot

- deformation behavior of powder metallurgy molybdenum,” Materials and Design Vol. 34, (2012), pp.112-119.*
- [10]. R. Burman, “*Properties and Applications of Molybdenum,*” In STP849-EB Refractory Metals and Their Industrial Applications, ed. R. Smallwood, West Conshohocken, PA: ASTM International (1984), pp. 3-17.
- [11]. Nguyễn Huynh, Nguyễn Xuân Phương, Lê Hải Ninh, Nguyễn Văn Minh, Lê Đức Tuấn, Vũ Tuấn Linh. “*Nghiên cứu công nghệ nâng cao cơ tính và mật độ của các chi tiết chế tạo từ bột molipđen,*” Tạp chí Nghiên cứu KH&CN Quân sự, (2020) Số 68, Tr. 129 – 135.

ABSTRACT

A STUDY OF THE EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE AFTER DEFORMATION MACHINING ON THE MECHANICAL PROPERTY AND STRUCTURE OF THE MOLYBDENUM

In this paper, the results of a study on the effect of annealing temperature on the structure and mechanical properties of molybdenum materials made by the powder metallurgy method are presented. The results of experimental studies have shown the optimal annealing temperature range for molybdenum materials, showing the change in particle size and particle shape when affected by temperature. Thereby, a heat treatment technology mode after deformation machining for molybdenum powder materials and their alloy groups is proposed. The EDX results confirm the resistance to oxidation of the surface of the Mo sample when sintered in a hydrogen atmosphere.

Keywords: Powder metallurgy; Molybdenum; Forming processes; Heat treatment.

*Nhận bài ngày 09 tháng 3 năm 2021
Hoàn thiện ngày 19 tháng 4 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 10 tháng 6 năm 2021*

Địa chỉ: Viện Công nghệ - Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng.
**Email:* nguyenuyhn1586@gmail.com.