

Chương 4: HỢP KIM & GIẢN ĐỒ PHA

4.1. Các khái niệm cơ bản

1. Hợp kim là gì?

→ là vật thể gồm nhiều nguyên tố và mang tính kim loại

Nhiều nguyên tố: NT chính là kim loại, các NT còn lại có thể là kim loại hoặc phi kim

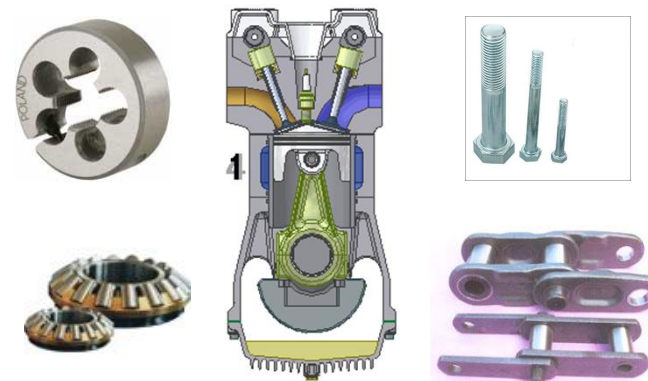
Mang tính kim loại: tính dẫn điện, dẫn nhiệt, tính dẻo, dễ biến dạng và có ánh kim

Thành phần nguyên tố tính trong hợp kim

- Thành phần về phần trăm khối lượng (thường dùng)
- Thành phần về phần trăm nguyên tử

1

Một số chi tiết làm từ hợp kim



Tính ưu việt của hợp kim?

→ Thực tế trong chế tạo CK chỉ dùng HK, ít dùng KL nguyên chất vì nó có một số ưu việt:

1. Độ bền cao chịu được tải trọng cao và vẫn đảm bảo vật liệu không quá cứng dẫn đến phá hủy giòn
2. Tính công nghệ đa dạng (cắt gọt, GCAL, đúc, NL...) → chế tạo sản phẩm với năng suất cao
3. Nhiều trường hợp nấu HK dễ hơn KL nguyên chất

2. Một số khái niệm:

Cấu tử: là các NT (hoặc hợp chất hoá học bền vững)

Hệ: dùng để chỉ một tập hợp các vật thể riêng biệt của HK trong điều kiện xác định

Pha: là phần đồng nhất của hệ có cùng cấu trúc và các tính chất cơ-lý-hoá tính xác định –Giữa các pha có bề mặt phân chia pha.

Trạng thái cân bằng (ổn định): trong điều kiện P, T và thành phần xác định → cấu trúc, tính chất của hệ không phụ thuộc thời gian. Năng lượng tự do nhỏ nhất

→ Độ bền, cứng thấp nhất (không có ư.s bên trong , xô lệch mạng ít, hình thành khi làm nguội chậm₄

Trạng thái không cân bằng (không ổn định): trong điều kiện P , T hoặc thành phần thay đổi \rightarrow năng lượng tự do lớn hơn \rightarrow luôn có xu hướng biến đổi sang trạng thái năng lượng thấp hơn \rightarrow cấu trúc, tính chất của hệ sẽ thay đổi (chuyển sang trạng thái cân bằng mới)

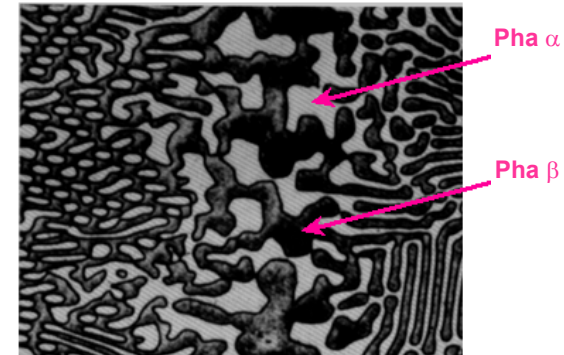
Ý nghĩa: quan trọng thực tế \rightarrow đáp ứng cơ tính khi làm việc

Đạt được do làm nguội nhanh

Trạng thái giả ổn định: trong điều kiện P , T và thành phần xác định, hệ có thể tồn tại ở trạng thái năng lượng cao hơn ttcb ổn định \rightarrow tồn tại ổn định cả khi nung nóng trong một phạm vi nào đó

5

Hợp kim Al-Cu với hai pha α và β

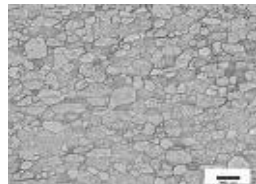
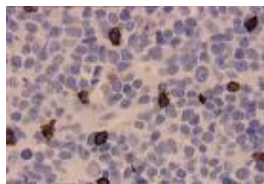


Giữa các pha luôn có bề mặt phân cách

3. Các loại tương tác trong hợp kim

- 2 cấu tử không tương tác với nhau

\rightarrow Các cấu tử không hoà tan, đan xen vào nhau \rightarrow giữ nguyên các kiểu mạng của các cấu tử thành phần \rightarrow các hạt của 2 pha riêng rẽ nằm cạnh nhau



- Có tương tác: nguyên tử (ion) đan xen vào nhau tạo ra pha duy nhất

- Hoà tan vào nhau tạo dung dịch rắn (giữ nguyên kiểu mạng của 1 cấu tử nên) tổ chức 1 pha như KL nguyên chất
- Phản ứng hoá học tạo hợp chất với kiểu mạng khác các cấu tử thành phần

4. Dung dịch rắn

a. Dung dịch rắn là gì?

\rightarrow là pha đồng nhất, cấu tử được giữ lại kiểu mạng gọi là dung môi. Nguyên tử của cấu tử hòa tan sắp xếp trong mạng dung môi ngẫu nhiên và đều đặn

Thành phần được thay đổi trong một phạm vi mà vẫn giữ được tính đồng nhất của pha

Ký hiệu : $A(B)$; α , β

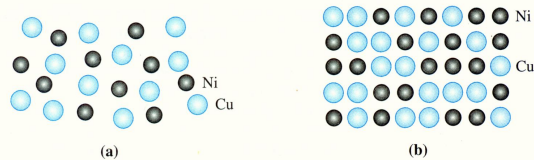
b. Dung dịch rắn thay thế

\rightarrow các nguyên tử của nguyên tố hoà tan có thể thay thế vị trí các nút mạng của nguyên tử nguyên tố dung môi

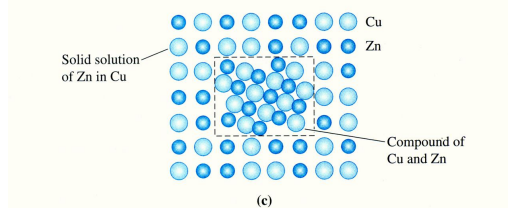
Điều kiện tạo DD rắn thay thế : Sai khác đường kính nguyên tử của các nguyên tố $\leq 15\%$

Sự thay thế thường là có hạn \rightarrow hòa tan càng nhiều càng xô lệch mạng tinh thể \rightarrow năng lượng tự do của hệ tăng

Nồng độ quá lớn \rightarrow vượt quá giới hạn \rightarrow sẽ tạo nên pha mới



Cu(Ni) với lượng Ni khác nhau, Ni có thể hòa tan vô hạn trong Cu



Dung dịch rắn hòa tan vô hạn:

Nguyên tử B thay thế vào vị trí nguyên tử của dung môi A một cách liên tục

Điều kiện thay thế (hoà tan) vô hạn

- tương quan về kiểu mạng
- tương quan về kích thước (<8%)
- tương quan về nồng độ điện tử (có cùng điện tử hóa trị)
- tương quan về tính âm điện

VD : Au & Ag , kiểu mạng A1, $\Delta r = 0,2\%$, nhóm 1B

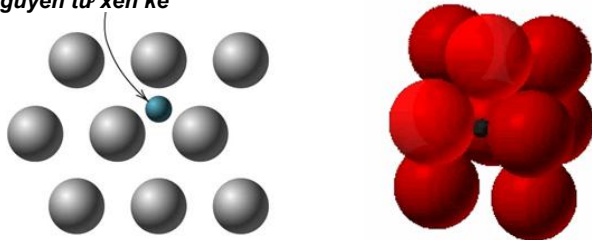
10

c. Dung dịch rắn xen kẽ

Đi vào mạng tinh thể ở vị trí các lỗ hổng

→ các nguyên tử của nguyên tố hoà tan phải có kích thước nhỏ để nằm lọt trong các lỗ hổng của dung môi

Nguyên tử xen kẽ



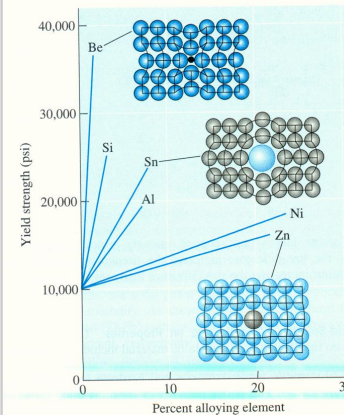
- Do kích thước lỗ hổng nhỏ → hòa tan có hạn

- Một số các nguyên tố có Dngt nhỏ:
N; C; H; B → chui vào mạng của một số KL chuyển tiếp có đường kính lớn: Fe.;
Cr; W; Mo...

12

d. Các đặc tính của dung dịch rắn

- Kiểu mạng tinh thể đơn giản và xít chặt A1, A2...
- Tăng độ cứng, độ bền, tính chống mài mòn rõ rệt so với KL nguyên chất
- Tính chất thay đổi trong một phạm vi rộng
- Dẫn điện, nhiệt kém hơn KL nguyên chất, thay đổi điện thế điện cực → khả năng chống ăn mòn điện hoá của VL thay đổi



Hiệu quả hóa bền của các nguyên tố hợp kim trong Cu → Cu(Me)

- Zn, Ni có đường kính nguyên tử không khác Cu nhiều → hiệu quả tăng bền không cao

- Sn và Be có sai khác kích thước nguyên tử khác Cu nhiều → hiệu quả tăng bền rõ rệt

14

e. Pha trung gian

Thế nào là pha trung gian?

→ là các hợp chất hoá học có trong hợp kim

Đặc điểm:

- Có kiểu mạng tinh thể phức tạp, khác hẳn với các nguyên tố thành phần
 - Có thể biểu diễn bằng công thức xác định $A_m B_n$
 - Tính chất khác hẳn so với các nguyên tố thành phần, thường giòn
 - Có T nóng chảy xác định, toả nhiệt khi được tạo thành
- Một số pha trung gian: xen kẽ, điện tử và Laves → tài liệu tham khảo

Pha xen kẽ : Thường gặp

- Tạo nên giữa các KL chuyển tiếp (có D_{nt} lớn) với á kim (có D_{nt} nhỏ) (C, N, H, B) tạo **Cacbit, Nitrit, Hydrit, Boirit**
- Cấu trúc do tương quan kích thước nguyên tử giữa á kim (X) và KL (M) :

$D_X/D_M < 0,59$ Mạng kiểu đơn giản A1, A2, A3

Hợp chất có công thức : M_4X , M_2X , MX

$D_X/D_M > 0,59$ Mạng phức tạp

Hợp chất có công thức : M_3X , M_7X_3 , $M_{23}X_6$

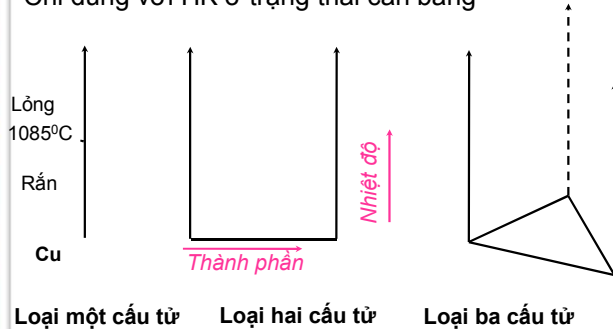
- Có T chảy rất cao ($>2000-3000^\circ\text{C}$), rất cứng (HV>2000-5000) & giòn, nâng cao khả năng chống mài mòn và chịu nhiệt

Trong HK: Pha trung gian thường chỉ chiếm 10% , còn lại là dung dịch rắn

16

4.2. Giản đồ pha hai cấu tử

- Giản đồ pha → Công cụ biểu thị mối quan hệ giữa nhiệt độ, thành phần và số lượng các pha của hệ ở trạng thái cân bằng
- Chỉ đúng với HK ở trạng thái cân bằng

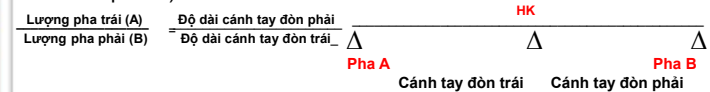


Công dụng của giản đồ pha:

- Các pha tồn tại: Căn cứ vào T^0 và thành phần → vùng nào của giản đồ pha → số pha trong vùng đó
- Thành phần pha:
 - + Nếu ở vùng 1 pha: thành phần pha là thành phần HK đã chọn
 - + Nếu ở vùng 2 pha: tính toán bằng qui tắc cánh tay đòn

Qui tắc:

Kẻ đường song song với trục hoành, cắt 2 đường 1 pha gần nhất (Pha A và pha B)



- Suy đoán tính chất của hợp kim (tổng hợp t/c của các pha thành phần)
- Nhiệt độ chảy: trong một khoảng (giữa đường rắn và lỏng)
- Các chuyển biến pha: Các đường dưới đường đặc
- Dự đoán tổ chức ở trạng thái cân bằng

1. Giản đồ pha loại 1 - Hệ hai cấu tử không hòa tan lẫn nhau (không có bất kỳ tương tác nào)

VD: Hệ Pb-Sb

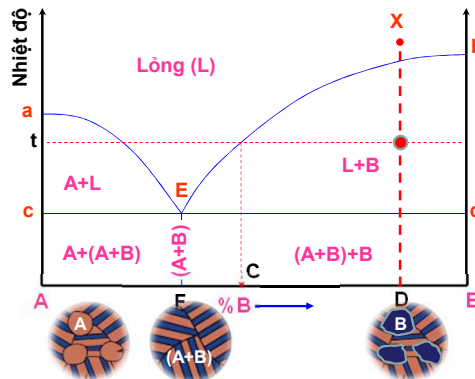
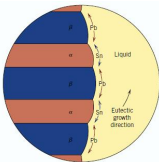
aEb → đường lỏng;

cEd → đường đặc;

a, b nhiệt độ chảy của A và B;

E điểm cùng tinh:

$L \rightarrow (A+B)$



19

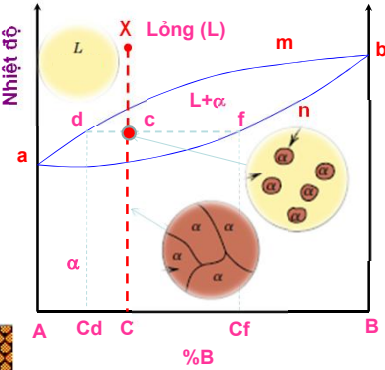
Giản đồ pha loại 2

Giản đồ của hệ hai cấu tử tương tác và **hoà tan vô hạn vào nhau** ở trạng thái rắn, ví dụ: (Cu-Ni, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$)

amb → đường lỏng

anb → đường đặc

$\alpha = A(B)$, $B(A)$



$\%L = ?$; $\%A_L = ?$

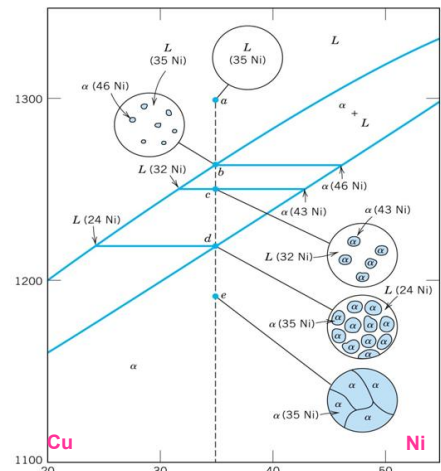
$\%\alpha = ?$; $\%B_\alpha = ?$

20

Giản đồ pha loại 2 (tiếp theo)

Với điều kiện nguội vô cùng chậm, quá trình kết tinh của hợp kim được mô tả:

- a → chỉ có pha lỏng
- b → bắt đầu tiết pha rắn α với 46%Ni
- c → tồn tại 2 pha → tính % các pha
- d → hết pha lỏng
- e → chỉ có pha rắn α



Giản đồ pha loại 3 - Hệ hai cấu tử tương tác và hoà tan có hạn vào nhau

VD: Hệ Pb-Sn

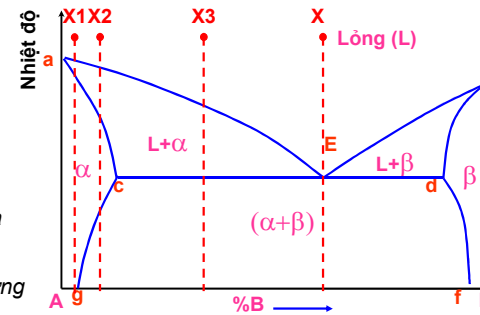
Một số chú ý:

- aEb → đường lỏng
- acdb → đường đặc
- α dụng dịch rắn hoà tan của B trong A
- β dụng dịch rắn hoà tan của A trong B

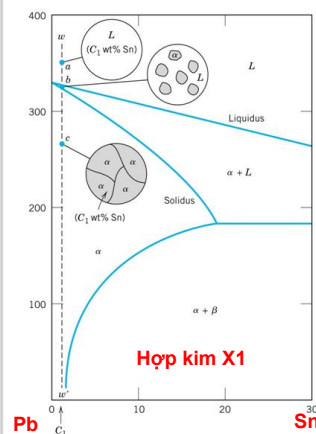
Tại E xảy ra phản ứng cùng tinh:

$L \rightarrow (\alpha + \beta)$

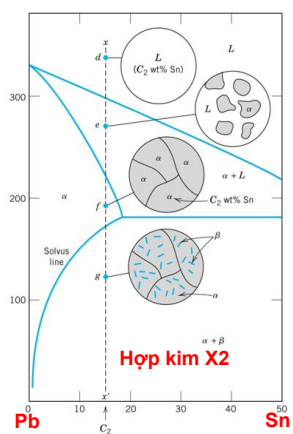
Bài toán: mô tả quá trình kết tinh của các hợp kim X, X1, X2, X3



Giản đồ pha loại 3 (tiếp theo)

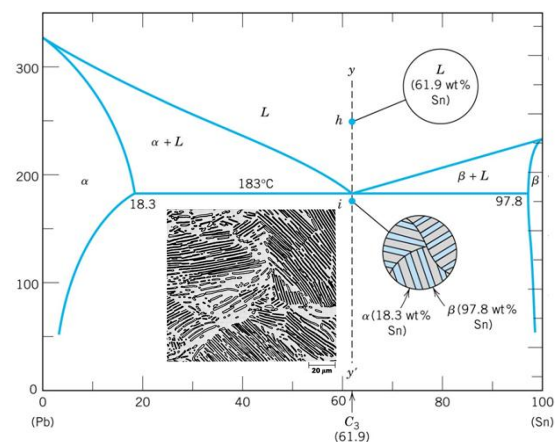


Hợp kim X1



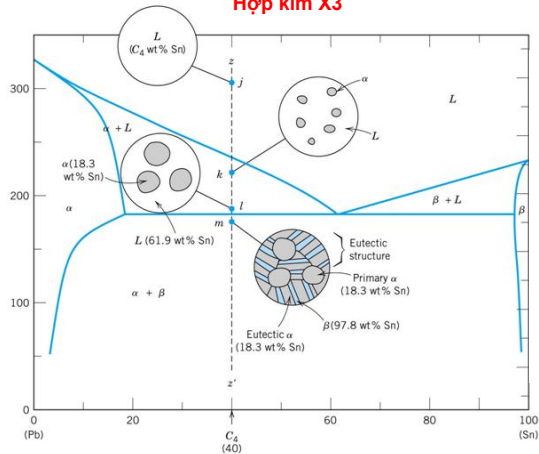
Hợp kim X2

Giản đồ pha loại 3 (tiếp theo) Hợp kim X

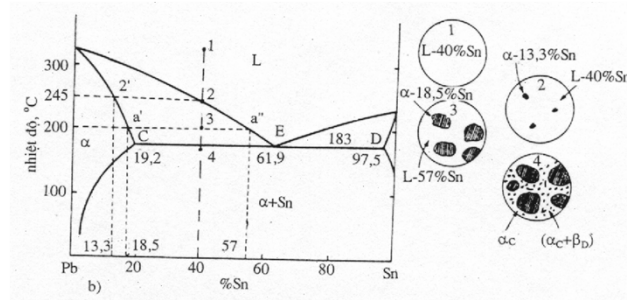


Giản đồ pha loại 3 (tiếp theo)

Hợp kim X3



Bài tập: Tính thành phần pha trong HK 40%Sn



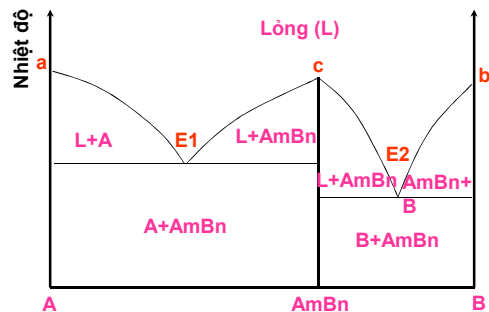
$T > 245^\circ\text{C}$ Lỏng hoàn toàn

$T = 245^\circ\text{C}$ Bắt đầu KT

26

Giản đồ pha loại 4

Giản đồ pha hai cấu tử có tương tác hoá học tạo ra pha trung gian AmBn ($\text{Mg-Ca} \rightarrow \text{Mg}_4\text{Ca}_3$).



Tách thành hai giản đồ pha 2 cấu tử đơn giản hơn

27

4.3. Quan hệ giữa giản đồ pha và tính chất vật liệu

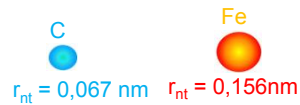
- Nếu tổ chức của hợp kim có 1 pha duy nhất thì tính chất của HK là tính chất của pha đó
- Nếu có nhiều pha: là tổng hợp của các pha: tỷ lệ bậc nhất với tính chất của từng pha và số lượng của chúng
- Nếu tổ chức tế vi có hạt nhỏ thì cơ tính cao hơn so với hạt lớn.
- Thông thường tổ chức tế vi phần lớn là dung dịch rắn (có độ bền, dẻo nhất định), phần còn lại (ít) là pha trung gian (độ cứng cao, giòn) \rightarrow kết hợp với tỷ lệ tốt \rightarrow hợp kim có cơ tính tổng hợp tốt (VD: độ bền cao, độ cứng nhất định, độ dẻo, độ dai, chịu mài mòn....)

28

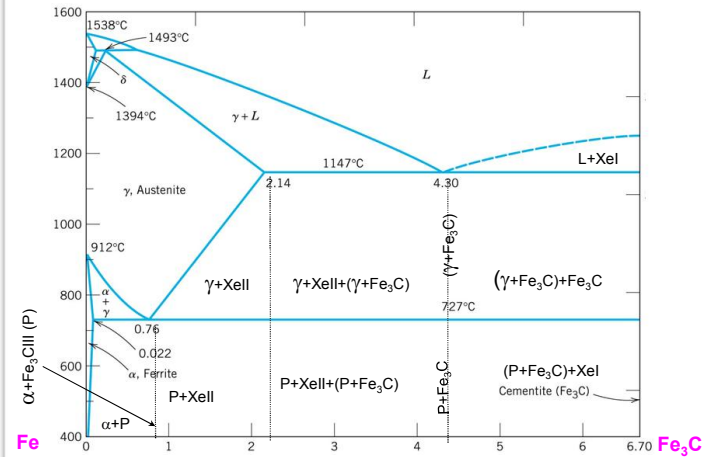
4.4. Giản đồ pha Fe-C (Fe-Fe₃C)

Tương tác giữa Fe và C: có nhiều tương tác

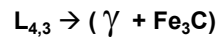
- Sự hoà tan của C vào Fe: dạng dung dịch rắn xen kẽ
 - Fe_α(A2): hoà tan rất ít (0,02%C)
 - Fe_γ(A1): hoà tan nhiều (2,14%C)
 - Fe_δ(A2): hoà tan ít (0,1%C)
- Tương tác hoá học giữa Fe và C → cacbit Fe: Fe₃C
- Tạo hỗn hợp cơ học: Cùng tinh và cùng tích



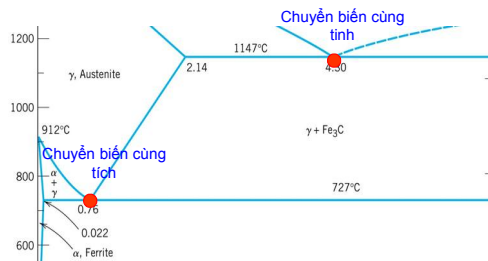
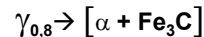
Giản đồ pha Fe-C (Fe-Fe₃C) (tiếp theo)



Chuyển biến cùng tinh: tại 1147° với các hợp kim có %C > 2,14



Chuyển biến cùng tích: tại 727°



Các tổ chức một pha trên GDP Fe-Fe₃C

Ferít (Fe_α)

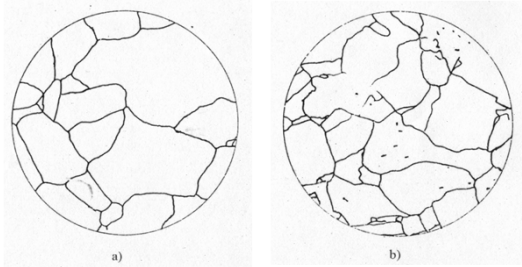
→ Dung dịch rắn hoà tan của C trong Fe_α (giới hạn hoà tan 0,02%C tại 727°C). **Đẻo, mềm, kém bền**

Austenit (Fe_γ)

→ Dung dịch rắn hoà tan của C trong Fe_γ (giới hạn hoà tan 2,14%C tại 1147°C). **Đẻo, mềm**

Xêmentit (Fe₃C)

- Xe_I: sinh ra từ Lỏng. Dạng thẳng, thô thô trong tổ chức
- Xe_{II}: sinh ra từ Fe_γ do giảm nồng độ C trong γ. Có thể tạo lưới bao quanh biên hạt → giảm dẻo dai của hợp kim
- Xe_{III}: sinh ra từ Fe_α do giảm nồng độ C trong α



Ferit và Austenit

33

Các tổ chức hai pha trên GDP Fe-Fe₃C

Peclit (P)

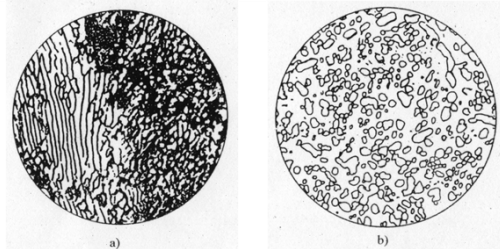
→ hỗn hợp cùng tích của F và Xe được sinh ra từ Austenit tại 727°C và 0,8%C

→ thành phần pha trong P: 88%F + 12%Xe

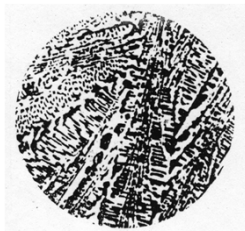
→ 2 loại P, P tấm và P hạt

Lêđêburit (Le)

→ hỗn hợp cùng tinh của Austenit và Xe tạo thành từ pha lỏng tại 4,43%C và 1147°C



P tấm và P hạt



Lêđêburit

35

Phân loại thép-gang

Thép: → là hợp kim của Fe-C với hàm lượng C < 2,14%

Đặc điểm:

- Khi nung nóng đạt tổ chức một pha duy nhất As → có độ dẻo cao, dễ biến dạng
- Có thể coi thép là VL dẻo, có thể BD nguội, nóng
- Tính đúc kém

Gang: → là hợp kim của Fe-C với hàm lượng C > 2,14%

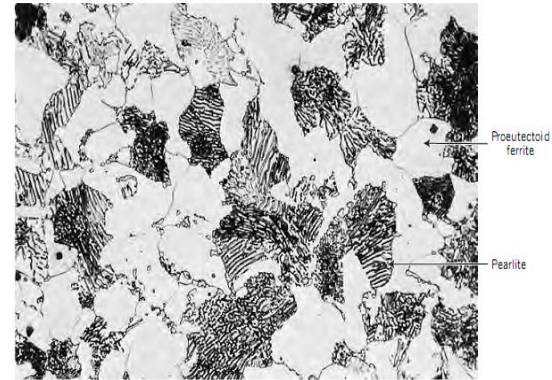
Đặc điểm:

- Khi nung nóng không đạt tổ chức một pha duy nhất As → không thể biến dạng nguội, nóng
- Có khả năng điền đầy khuôn tốt → tính đúc cao
- Tính dẻo của gang kém

Phân loại thép-gang theo GDP

- Thép trước cùng tích
- Thép cùng tích
- Thép sau cùng tích

- Gang trước cùng tinh
- Gang cùng tinh
- Gang sau cùng tinh



Thép trước cùng tích 0,38%CX635

38



Thép sau cùng tích 1,4%CX1000

39

Các điểm tới hạn của thép

-Nhiệt độ chuyển biến ở trạng thái rắn của HK Fe-C →điểm tới hạn, ký hiệu bằng chữ A→là cơ sở để xác định chế độ nhiệt luyện

-Các điểm:

- A_1 : 727°C →nhiệt độ chuyển biến cùng tích
 $A_S \rightarrow [F+Xe] = [\alpha+Xe]$
- A_3 : $911-727^{\circ}\text{C}$ (đường GS) : $A_S \rightarrow F$ (khi nguội) hoặc kết thúc hòa tan F và A_S khi nung
- A_m : $1147-727^{\circ}\text{C}$ (đường ES): $A_S \rightarrow Xe_{II}$ khi làm nguội hoặc kết thúc sự hòa tan của Xe_{II} vào A_S khi nung

40