

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT KIM ĐỂ TẠO HỖN HỢP THẨM KHI HÓA NHIỆT LUYỆN.

Đặng Vũ Ngoạn

Trung Tâm Nghiên Cứu Vật liệu mới

Trường Đại Học Kỹ Thuật

(Bài nhận ngày 08/04/1998)

TÓM TẮT: Ta hoàn toàn có thể dùng phương pháp nhiệt kim để hoàn nguy các kim loại từ oxit của chúng, tạo ra hỗn hợp thẩm khi hóa nhiệt luyện, thay cho việc dung các kim loại khác hoặc các fero của chúng. phương pháp này đơn giản và có hiệu quả.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ.

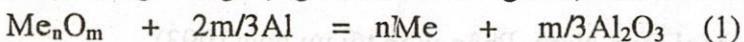
Để thẩm các nguyên tố kim loại chuyển tiếp như crôm, titan, vadani, molipden... lên kim loại và hợp kim, thông thường người ta sử dụng các bột kim loại nguyên chất hoặc các fero hợp kim của chúng làm chất thẩm.

Tuy vậy, chúng đắt tiền, khó kiếm, lại rất cứng và khó tạo bột.

Hiện nay, người ta đề xuất một phương pháp mới là sử dụng các bột oxit của chúng rồi dùng phương pháp nhiệt kim để hoàn nguyên ra kim loại. Trên phương diện kinh tế và công nghệ thì phương pháp này có ưu điểm hơn hẳn vì nó rẻ tiền, dễ kiếm và dễ thực hiện.

II. CƠ SỞ CỦA PHƯƠNG PHÁP.

Cơ sở của phương pháp là dựa trên phản ứng hoàn nguyên kim loại từ oxit của chúng bằng nhôm hoặc magie, mà người ta thường gọi là phản ứng nhiệt kim hay nhiệt nhôm, vì nhôm được dùng thông dụng nhất. Phản ứng nhiệt nhôm có dạng tổng quát:



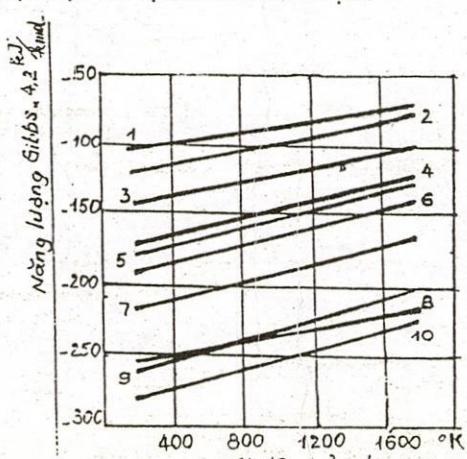
Trong đó: Me - kim loại hoàn nguyên

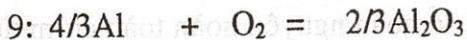
n,m- các số nguyên 1, 2, 3, ...

Phản ứng này tự xảy ra và lan rộng ở nhiệt độ cao. Nguyên nhân là do oxit nhôm có độ bền nhiệt động cao hơn oxit các nguyên tố cần hoàn nguyên. Độ bền này, được đặc trưng bằng sự thay đổi năng lượng Gibbs khi các nguyên tố đó tác dụng với oxi (xem hình 1)

Hình 1: Quan hệ giữa năng lượng Gibbs và nhiệt độ khi tạo oxit kim loại .

- 1: $2/3Mo + O_2 = 2/3MoO_3$
- 2: $2/3W + O_2 = 2/3WO_3$
- 3: $4/5V + O_2 = 2/5V_2O_5$
- 4: $2/3Cr_2 + O_2 = 2/3Cr_2O_3$
- 5: $4/5Nb + O_2 = 2/5Nb_2O_5$
- 6: $4/5Ta + O_2 = 2/5Ta_2O_5$
- 7: $Ti + O_2 = TiO_2$
- 8: $Zn + O_2 = ZnO_2$





Dễ dàng thấy độ bền nhiệt động của các oxit giảm theo dãy : Zn, Ti, Ta, Nb, Cr, V, Mo.

Độ chênh lệch năng lượng Gibbs giữa các oxit của chúng với oxit nhôm càng lớn thì phản ứng xảy ra càng mạnh, càng dễ dàng. Thí dụ: độ chênh năng lượng Gibbs giữa oxit nhôm và oxit zirconia rất nhỏ ở nhiệt độ thấp hơn 100°C (đường số 8 và 9 trên hình 1) nên nhôm hầu như không hoàn nguyên được Zirconia từ oxit của nó, mà phải dùng magie (1).

Hằng số cân bằng của phản ứng 1 là

$$K_p = \frac{a_{Me}^n a_{Al_2O_3}^{m/3}}{a_{Me_nO_m} a_{Al}^{2m/3}} \quad (2)$$

Trong đó: a_{Me} , $a_{Al_2O_3}$, $a_{Me_nO_m}$, a_{Al} : hoạt độ của các chất.

Từ (2) ta thấy rằng mức độ hoàn nguyên oxit tăng khi đưa ra khỏi vùng phản ứng các sản phẩm được tạo ra. Nói cách khác, sự tạo ra các liên kết kim loại giữa các nguyên tố kim loại được hoàn nguyên và chất hoàn nguyên, hoặc sự tạo các sản phẩm dạng khí của các nguyên tố hoàn nguyên với các sản phẩm phân hủy của chất xúc tác sẽ thúc đẩy sự dịch chuyển cân bằng của phản ứng (1) về bên phải (2).

Để thực hiện phản ứng nhiệt kim nhằm tổng hợp hỗn hợp thấm từ oxit kim loại, hỗn hợp sử dụng gồm:

- Bột oxit kim loại dùng để thấm.
- Bột nhôm (hay magie) làm chất hoàn nguyên.
- oxit nhôm (hay magie) làm chất đệm.
- Clorua amôn làm chất xúc tác.

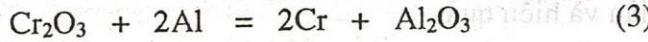
Hỗn hợp được trộn đều và nung nóng lên 800-1000°C. Phản ứng nhiệt kim xảy ra nhanh, mạnh và tỏa nhiều nhiệt. Sau đó để nguội đến nhiệt độ thường, đem nghiền nhỏ để sử dụng dần.

Số lượng chất hoàn nguyên trong hỗn hợp không cần cao hơn tính toán, nghĩa là toàn bộ chất hoàn nguyên phải được tác dụng hết trong phản ứng nhiệt kim. Để giảm nhiệt độ của phản ứng và chống sự dính kết của kim loại được hoàn nguyên, người ta cho chất đệm vào. Thực tế nó hoàn toàn không tham gia phản ứng.

Chất xúc tác (các clorua) sẽ tác dụng với màng oxit của kim loại cần hoàn nguyên (trước khi phản ứng xảy ra) và tạo thành các hợp chất khí (như $AlClO$, $AlCl_3$, $AlCl_4$), thúc đẩy sự lỏng hóa chúng và tạo ra bề mặt có hoạt tính cao, điều đó, làm tăng mạnh tốc độ và giảm nhiệt độ của phản ứng nhiệt kim.

III. CÔNG NGHỆ ỨNG DỤNG.

Để nghiên cứu quá trình thấm crôm từ oxit crôm cho hộp kim cứng BK8, T15K6 nhằm tăng độ chịu mài mòn, chịu ăn mòn và chịu nhiệt theo phương pháp nhiệt nhôm (3), đầu tiên, ta hãy tính sơ bộ lượng chất hoàn nguyên theo phản ứng :



Từ (3), ta tính được lượng nhôm cần thiết để hoàn nguyên hoàn toàn crôm từ Cr_2O_3 là 33%.

Theo một số tác giả (4) thì thành phần tổng hợp có thể chọn như sau:

$$98\% [30\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 70\% (\text{mCr}_2\text{O}_3 + \text{nAl})] + \text{NH}_4\text{Cl} \quad (4)$$

Trong đó: $m + n = 100\%$ (thành phần tương đối của nhôm và oxit nhôm).

Để xác định thành phần thực tế của nhôm ta chọn:

$$n = 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 \text{ (%).}$$

Nhiệt độ hoàn nguyên ; 1000°C .

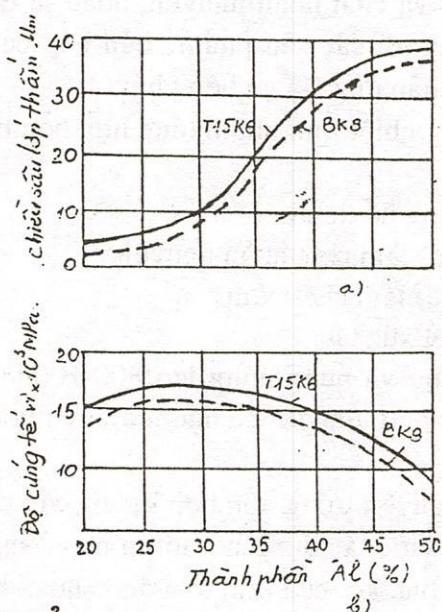
Sau khi tạo được các hỗn hợp thấm, nghiền, rây và phân loại cỡ hạt sử dụng từ $100-300\mu\text{m}$, ta chọn vào hộp thấm cùng với các miếng hợp kim cứng BK8 và T15K6, đậy kín rồi tiến hành thấm.

Nhiệt độ thấm: 1100°C .

Thời gian thấm: 4h.

Đo độ cứng tế vi và chiều sâu lớp thấm của các mẫu ở các thành phần nhôm khác nhau, ta vẽ được được đồ thị quan hệ giữa thành phần nhôm và độ cứng tế vi cũng như với chiều sâu lớp thấm (xem hình 2, a và b).

Hình 2; Ảnh hưởng của hàm lượng nhôm tới chiều dày lớp thấm (a) và độ cứng (b) khi thấm Cr cho hợp kim cứng BK8 và T15K6



IV. NHẬN XÉT KẾT QUẢ

Các cực đại của độ cứng tương ứng với lượng nhôm khoảng 30%, điều này là phù hợp với tính toán ban đầu, vì nó tương ứng với lượng crôm được hoàn nguyên nhiều nhất.

Ở các thành phần nhôm lớn hơn, độ cứng giảm nhanh và chiều dày lớp thấm lại tăng nhanh, vì ngoài quá trình thấm crôm ra, còn xảy qua quá trình thấm nhôm (do lượng nhôm còn dư từ phản ứng (3)) tạo dung dịch rắn có độ cứng thấp và nhôm có hệ số khuếch tán lớn hơn crôm.

Độ cứng cực đại của bề mặt các miếng hợp kim cứng sau khi thấm đều tăng lên khoảng 2 lần. Điều đó cho phép nâng cao độ chịu mòn và tuổi thọ của chúng.

Phương pháp công nghệ đơn giản và hiệu quả.

USING OF THE THERMIT-REDUCTION TO GET COMPOSITONS
FOR CHEMICAL HEAT TREATMENT

Dang Vu Ngoan

ABSTRACT: Using of thermit-reduction is simple and effective method instead of metals or their ferroalloys to get composition for chemical heat treatment.

TÀI LIỆU THAM KHẢO.

1. Liakisev N.P . I dr - Aliumothermia - M.Metallurgia, 1978-424s.
2. Pliner I.U.L,SutriLnikov S.I, Rubinstein E.A Aluiminothermicheskoe proizvodstvo ferosplavov i ligatur. M- metallurgizdat, 1963-175s.
3. Đặng Vũ Ngoạn. Luận án PTS KHKT- nghiên cứu quá trình thấm đa nguyên kim loại chuyển tiếp lên hợp kim nhằm tăng độ cứng và độ chịu mòn, nâng cao tuổi thọ của chúng. Tp Hồ Chí Minh 1996
4. Porkhmurski V.J, Dalisov V.B,Glubes V.D Povyshenie dolgovechnosti detalei machin s pomosiu diffusionnux pokrutii. Kiev.Naukova Dumka. 1980-188s.