

Tinh luyện khử khí và loại bỏ tạp chất phi kim trong sản xuất hợp kim nhôm

- Nguyễn Duy Thông
- Trần Thị Tuyết Nga
- Đinh Thị Hồng

Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bản nhận ngày 09 tháng 02 năm 2015, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 8 năm 2015)

TÓM TẮT

Trong nấu luyện nhôm và hợp kim nhôm, nhôm lỏng phản ứng tức thì với O_2 , CO , CO_2 , cũng như phản ứng với nước hấp phụ, nước trong màng hydroxyt trên bề mặt liệu và với hơi nước trong môi trường khí lò tạo oxyt nhôm và hydro làm tăng hàm lượng tạp chất Al_2O_3 và hydro trong kim

loại, thường lượng hydro này vượt quá giới hạn hòa tan của hydro trong nhôm rắn rất nhiều nên khi đông đặc hydro sẽ tiết ra tại biên giới hạt và nhất là ở cùng kết tinh sau cùng tạo bọt khí hydro. Vì vậy, tinh luyện khử khí sẽ cải thiện cơ tính của vật liệu.

Từ khóa: Phương pháp tinh luyện; khử khí; tạp chất phi kim.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

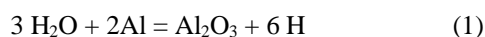
Đặc trưng chung của các hợp kim nhôm là độ bền riêng cao và tính công nghệ tốt nên được sử dụng khá phổ biến ở nhiều lĩnh vực (ví dụ: hợp kim 7075 trong hệ Al-Zn-Mg-Cu có $\sigma_b=570MPa$ – có thể dùng làm khung sườn cho ô tô, tàu, máy bay...). Tuy nhiên, trong quá trình sản xuất nhôm và hợp kim nhôm thường xuất hiện tạp chất oxyt và bọt khí – tạp oxyt chủ yếu là Al_2O_3 và khí chủ yếu là hydro [1, 2]. Nguồn tạp chất và khí trong nhôm chủ yếu từ: “di truyền” từ liệu và phản ứng của nhôm với các khí có oxy, nhất là H_2O . Bọt khí và tạp chất Al_2O_3 trong các chi tiết bằng hợp kim nhôm sẽ là nơi tập trung ứng suất khi có lực tác động – điều này làm giảm đặc tính bền của hợp kim.

Trong sản xuất các vật liệu kim loại nói chung, việc loại bỏ tạp chất phi kim và khí ở mức độ hợp lý phù hợp điều kiện thực tế có thể nâng độ bền đến 20% và tuổi thọ làm việc có thể tăng 2 đến 4 lần [1] [2].

Việc tinh luyện khử khí thường tiến hành vào cuối mẻ nấu hoặc có thể trước khi kim loại lỏng đi vào khuôn đúc nhằm tránh rỗ khí và giảm ảnh hưởng của tạp chất. Trong công nghệ, có nhiều phương pháp khử khí và tạp, nhưng khi quan tâm tới vấn đề môi trường thì phương pháp dùng khí trơ, tinh luyện bằng siêu âm hay phương pháp lọc là 3 giải pháp đáng quan tâm và cần xác lập thông số công nghệ tối ưu cho từng phương pháp.

2. CƠ SỞ LÝ LUẬN

Khí trong hợp kim nhôm chủ yếu là hydro - đến 80 % H_2 [1,2,3] chúng đi vào hợp kim nhôm từ nhiều nguồn khác nhau – nguồn “di truyền” từ chính nguyên vật liệu, từ môi trường khí lò mà quan trọng nhất là từ hơi ẩm theo phản ứng:



Tại nhiệt độ 1000K phản ứng (1) bắt đầu khi áp suất riêng phần của hơi nước trong pha khí $P_{H_2O} = 2,62 \cdot 10^{-20}$ MPa. Tùy theo tính chất bảo vệ của màng oxýt, hàm lượng hydro trong lớp bề mặt của kim loại lỏng (S_b – $cm^3/100g$ nhôm) sẽ phụ thuộc vào thành phần hợp kim như sau:

$$S_b = K \sqrt{P_{H_2O}}$$

P_{H_2O} – áp suất riêng phần của hơi nước, Pa

K – hằng số cân bằng, $cm^3/(100g \cdot Pa^{1/2})$

Trị số K phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần hợp kim – ví dụ ở 720°C với nhôm sạch $K=0.05$; hợp kim Al-Cu-Mn có $K=0.06$; hợp kim hệ Al-Zn-Mg có $K=0.08$ [2].

Cũng tại 1000K, phản ứng của nhôm với oxy: $Al + O_2 = Al_2O_3$ diễn ra khi áp suất riêng phần $P_{O_2} = 4,45 \cdot 10^{-47}$ MPa và trên bề mặt nhôm tạo màng Al_2O_3 với chiều dày có thể đến 0,2 μ m.

Theo phản ứng (2), việc loại bỏ được hydro cũng loại bỏ được phần nào Al_2O_3 và ngược lại – loại bỏ được Al_2O_3 cũng góp phần loại bỏ được hydro.

Trong tinh luyện hợp kim nhôm lỏng thường được sử dụng hai phương pháp: hấp phụ và không hấp phụ.

Phương pháp hấp phụ: Là quá trình xử lý kim loại lỏng bằng khí, trợ dung và lọc.

Tinh luyện bằng khí: Khi thổi khí trợ (thường sử dụng nitơ và argon) vào kim loại lỏng sẽ diễn ra sự hấp phụ và khuếch tán các khí khác đã hòa tan trong kim loại lỏng đặc biệt là hydro cùng với hydro các tạp chất phi kim khác cũng được hấp phụ và nổi lên trên bề mặt.

Phương pháp lọc: Khi sử dụng các vật liệu lọc nên dùng loại có khả năng thấm ướt tốt oxyt nhất là oxyt nhôm. Khi kim loại chảy qua các hạt lọc, các tạp oxyt sẽ được hấp phụ và giữ lại trên chúng nhờ đó hydro cũng giảm được đáng kể (xem phản ứng 2).

Tinh luyện bằng trợ dung: Trợ dung có tác dụng bảo vệ không cho kim loại tương tác với môi trường. Nếu trợ dung có khả năng hòa tan hay hấp phụ oxyt thì hiệu quả loại tạp phi kim và khử khí sẽ tăng.

Phương pháp không hấp phụ:

Tinh luyện bằng siêu âm: Các dao động của sóng siêu âm khi đi qua hợp kim lỏng làm đứt đoạn tính liên tục trong pha lỏng với sự tạo ra lỗ rỗng với độ chân không sâu, khí đã hòa tan trong lỏng sẽ đi vào các lỗ rỗng này và tiếp tục lớn lên, kết tụ đến kích thước đảm bảo khí được tách khỏi kim loại lỏng [2].

3. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu: Hợp kim 7075 có thành phần (%): (5,1-6,1)Zn ; (2,1-2,9)Mg ; (1,2-2)Cu; (0,2-0,5)Mn; (0,15-0,28)Cr; (0,1-0,3)Ti + Zr.

Nội dung nghiên cứu: Xác lập công nghệ tối ưu và so sánh hiệu quả của các phương pháp tinh luyện khử khí: tinh luyện bằng trợ dung kết

hợp với thổi khí argon; tinh luyện bằng lọc; tinh luyện bằng siêu âm.

Phương pháp nghiên cứu: Hợp kim nhôm được nấu trong lò điện trở, nồi graphit. Phối liệu dùng nhôm, magie và kẽm kim loại sạch HKTG Al-Mn (7%Mn); Al-Cr (3%Cr); Al-Ti (4%Ti), Al-Zr (1,5% Zr). Trợ dung hệ: $MgCl_2$ -KCl-CaF. Hạt lọc $\varnothing 12$ -15mm được tạo ra từ samôt (40%) + sét (40%) + huỳnh thạch (20 %) nung ở $1000^\circ C$. Nhiệt độ quá trình nấu, xử lý tinh luyện và nhiệt độ rót duy trì ở $720^\circ C$.

Thiết bị đo lường: Phân tích thành phần - máy quang phổ phát xạ Spectrolab (Đức); đo độ cứng HB - máy Emcotest (Áo); đo độ bền - thiết bị Instron 300DX-F2-G1 (Mỹ); quan sát tổ chức tế vi - kính hiển vi quang học Olympus (Nhật Bản).

Sau đây là các thông số công nghệ tối ưu trong quá trình thực nghiệm.

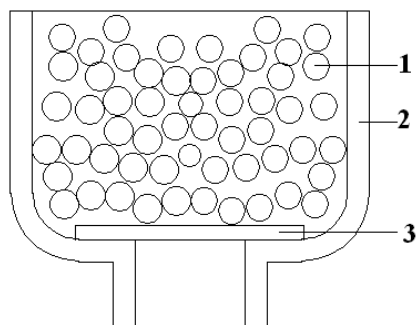
Phương án 1: Không sử dụng trợ dung, không áp dụng bất kỳ phương pháp tinh luyện khử khí nào - ký hiệu mẫu M1.

Phương án 2: Không sử dụng trợ dung, chỉ áp dụng phương pháp lọc. Kim loại lỏng được lọc tạp chất khi chảy qua cốc rót chứa các hạt lọc (chiều cao các lớp hạt lọc 120 mm được sấy ở $300^\circ C$) - ký hiệu mẫu M2.

Phương án 3: Không trợ dung, chỉ tinh luyện bằng siêu âm.

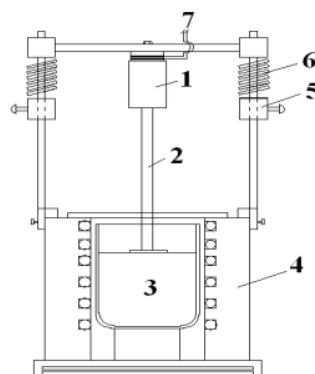
Tần số của sóng siêu âm 20KHz, công suất 1,2KW; cây dẫn sóng bằng hợp kim titan.

Chế độ tinh luyện đưa sóng siêu âm vào 5 phút ngừng 5 phút, sau đó đưa tiếp 5 phút ngừng 7 phút và tiến hành rót khuôn - ký hiệu mẫu M3.



Hình 1. cốc lọc tạp chất

1- hạt lọc; 2- cốc rót; 3- lưới titan

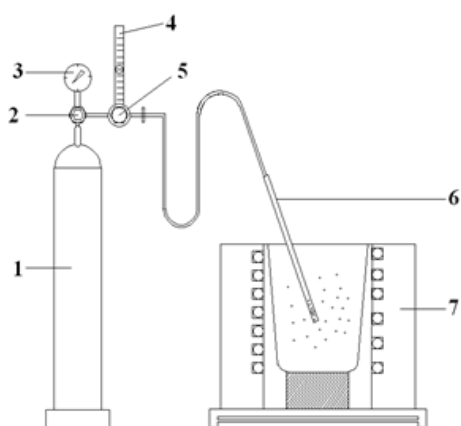


Hình 2. Sơ đồ thiết bị nấu chảy và tinh luyện hợp kim nhôm bằng siêu âm.

1- chân từ siêu âm; 2- cây dẫn sóng bằng titan; 3- kim loại lỏng; 4- lò điện trở; 5- cơ cấu điều chỉnh cự ly; 6- lò xo giữ thăng bằng; 7- nguồn siêu âm.

Phương án 4: Tinh luyện khử khí bằng trợ dung kết hợp thổi khí argon, ống thổi bằng hợp kim titan có khoan các lỗ $\varnothing 2$ mm ở phần đầu ống thổi. Đầu ống thổi cách đáy nồi khoảng 50 – 100 mm.

Áp suất dư: 15KPa; lưu lượng khí: 1,7l/phút ;thời gian thổi khí argon: 7 phút; thời gian giữ kim loại sau khi thổi khí argon: 7 phút - ký hiệu mẫu M4.



Hình 3. sơ đồ thiết bị nấu chảy, khử khí và tinh luyện bằng argon.

1- bình argon; 2-van điều khiển áp; 3- áp kế; 4- thiết bị đo lưu lượng; 5-van điều chỉnh lưu lượng; 6- ống dẫn khí; 7- lò điện trở.

4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần của hợp kim nấu luyện trong nghiên cứu: 6.1% Zn; 2.9%Mg; 0.2%Mn; 0.18%Cr; 0.2 % Ti ; 0.1% Zr. Hợp kim sau nấu luyện được đúc trong khuôn kim loại ở nhiệt độ phòng và được xử lý nhiệt – gồm tôi và hóa già (mẫu được gia công theo TCVN197-85); cụ thể:

Chế độ tôi: nung ở 414°C giữ nhiệt 6h + 470°C giữ nhiệt 6h. Môi trường tôi là nước.

Chế độ hóa già: 110°C (6h) + 170°C (6h).

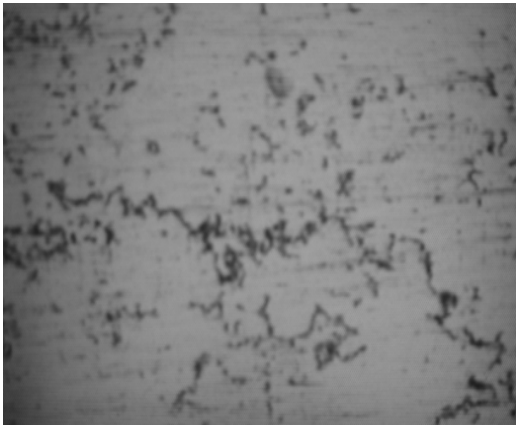
Sau đó mẫu được kiểm tra đánh giá: cơ tính (độ cứng, độ bền và độ giãn dài tương đối) và phân bố tạp chất trong kim loại. Trong đó độ cứng vùng 1 đo ở vùng gần biên của mẫu (vùng kết tinh ban đầu); độ cứng vùng 2 đo ở khoảng giữa vùng 1 và vùng tâm mẫu (vùng kết tinh kế tiếp vùng 1); độ cứng vùng 3 đo ở vùng tâm mẫu (vùng kết tinh sau cùng).

Bảng 1 là kết quả tốt nhất tổng các phương án đã khảo sát. Ở phương án 2, khi nhiệt độ hạt lọc nhỏ hơn 300°C hoặc chiều cao hạt lọc trên 160mm dễ xảy ra đông đặc trong cốc rót. Khi nhiệt độ hạt lọc cao hơn 350°C hoặc chiều cao hạt lọc thấp hơn 80mm thì độ cứng không vượt quá 151HB. Ở phương án 3, khi chỉ đưa sóng siêu âm 1 lần 10 phút hoặc 3 lần mỗi lần 5 phút độ cứng đều thấp hơn 150HB. Trong phương án 4 thời gian khử khí càng ngắn, độ cứng càng thấp hơn giá trị tối ưu. Thời gian thổi lâu hơn độ cứng cũng chỉ đạt 156HB.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tinh luyện khử khí đến hợp kim 7075 sau khi tôi và hóa già.

Mẫu	Cơ tính						
	Độ cứng (HB)				Giới hạn bền kéo σ_b (MPa)	Giới hạn chảy $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Độ giãn dài tương đối δ (%)
	Vùng 1	Vùng 2	Vùng 3	Trung bình			
Không tinh luyện M1	154	147	130	144	494,19	184	1,20%
Tinh luyện bằng siêu âm M2	156	153	146	152	523,23	375,9	1,44%
Tinh luyện bằng lọc M3	156	154	148	153	534,74	513,92	2%
Tinh luyện bằng trợ dung và sục khí argon M4	158	157	153	156	582,19	545,24	2,40%

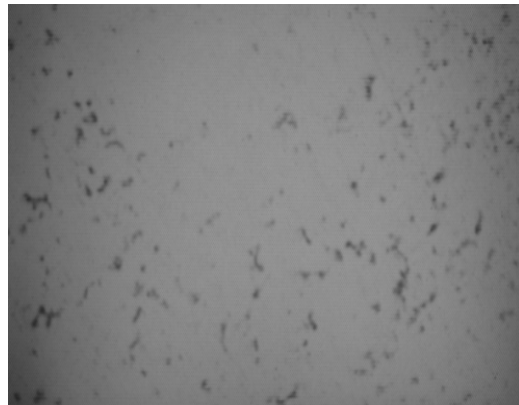
Đánh giá lượng tạp chất và phân bố tạp theo ảnh kim tương.



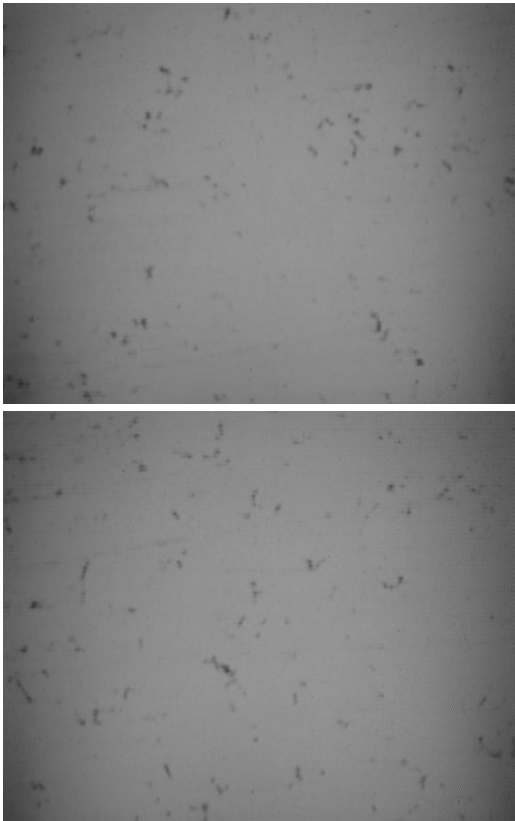
Hình 4. Mẫu M1-X20 tạp chất (màu đậm) của mẫu không xử lý tinh luyện.



Hình 5. Mẫu M2-X20 tạp chất (màu đậm) của mẫu tinh luyện bằng siêu âm.



Hình 6 . Mẫu M3-X20 tạp chất (màu đậm) của mẫu tinh luyện bằng hạt lọc.



Hình 7. Mẫu M4-X20 tap chất (màu đậm) của mẫu tinh luyện bằng trợ dung + thổi khí argon.

Nhận xét và thảo luận

Trong quá trình nấu nhôm sẽ xuất hiện nhiều trong nhôm các điểm tạp chất (xem hình 4) là do 2 vấn đề chính:

1. Các màng $Al_2O_3.mH_2O$ trên bề mặt nhôm khi chất vào nhôm lỏng vừa tăng Al_2O_3 vừa xuất hiện phản ứng: $Al_2O_3.mH_2O + Al \rightarrow (m+2) Al_2O_3.mH_2$

2. Màng oxyt nhôm trên bề mặt hình thành do phản ứng: $Al + O_2 + H_2O = Al_2O_3.H_2$ đến trọng lượng đủ lớn sẽ chìm vào nhôm lỏng.

Kết quả bảng 1 cho thấy mẫu không tinh luyện khử khí có độ cứng độ bền và tính ổn định cơ tính thấp nhất (giới hạn chảy và độ giãn dài

tương đối nhỏ nhất). Ngược lại, mẫu đã qua tinh luyện khử khí bằng trợ dung và sục khí argon cho độ cứng, độ bền với độ tin cậy (giới hạn chảy và độ bền giãn dài tương đối) cao hơn so với các giải pháp công nghệ đã khảo sát. Đạt được điều này là do: các bọt khí argon vừa hấp thụ khí hydro và hấp phụ tạp (Al_2O_3) và ($Al_2O_3.H_2$) như đã trình bày trong phần cơ sở lý thuyết – nhất là các tạp có kích thước lớn sau đó nổi lên khỏi kim loại, còn trợ dung giúp cho quá trình thoát tạp và khí được thuận lợi vì quá trình nổi lên của khí và tạp không bị cản trở bởi màng đặc chắc ở bề mặt gương hợp kim lỏng. Cũng chính nhờ khử khí và tạp chất tốt mà độ cứng trong mẫu khá đồng đều, độ cứng sai khác khoảng 5HB còn các phương pháp khác là khoảng 10HB.

Hiệu quả khử khí trong phương pháp siêu âm không thật tốt nhưng chúng còn có tác dụng tốt tới quá trình làm nhỏ tạp chất (xem hình 5). Sóng siêu âm khi tác dụng lên các tạp trong kim loại lỏng làm cho tạp và phần lỏng kề ngay tạp có mức dao động khác nhau nhờ đó tạo vùng rỗng có độ chân không sâu nên khí trong kim loại lỏng sẽ khuếch tán vào vùng rỗng này và nổi lên khi đạt kích thước đủ lớn.

Phương pháp lọc đưa lại hiệu quả tương đối tốt nhờ “chia” nhỏ kim loại lỏng thành các dòng nhỏ “trượt” trên các hạt lọc, do chúng thấm ướt tốt Al_2O_3 (nhờ vai trò CaF_2 , Al_2O_3 trong thành phần hạt lọc) nên Al_2O_3 và $Al_2O_3.H_2$ (nhất là các đám tạp lớn) được giữ lại trên bề mặt hạt lọc. (Lưu ý: khi dùng hạt lọc trong cốc rót phải duy trì dòng chảy đều, ổn định - chảy tầng).

Để thấy rõ vai trò của tinh luyện khử khí hãy xem lại sự thay đổi độ cứng phần ngoài và tâm vật đúc (không khử khí độ cứng chênh nhau 24HB; khử khí bằng trợ dung và argon chênh nhau 5HB) cũng như sự sai khác giữa độ cứng

tâm mẫu đúc của phương pháp không khử khí với phương pháp tinh luyện khử khí bằng trợ dung kết hợp thổi argon (chên nhau cỡ 23HB). Giải thích vấn đề này có 2 điều cần quan tâm:

- Vật đúc kết tinh từ ngoài vào tâm.
- Khí hòa tan trong nhôm lỏng lớn hơn khoảng 18 lần trong nhôm rắn ở cùng nhiệt độ và chưa có phương pháp khử khí nào có thể giảm hàm lượng khí xuống thấp hơn lượng khí có thể hòa tan trong nhôm rắn ở bất kỳ nhiệt độ nào.

Hai điều này cho thấy khi kết tinh lượng khí quá bão hòa trong nhôm rắn sẽ đi vào pha lỏng và dễ hình thành bọt khí ở biên hạt giữa pha rắn – lỏng (để lại lỗ rỗ tế vi); càng vào phía tâm lượng khí càng tăng và mật độ lỗ rỗ tế vi càng lớn, chính điều này làm cho độ cứng từ ngoài vào tâm có xu hướng giảm dần qua đo cơ tính (độ cứng, độ bền, giới hạn chảy, độ dẫn dài tương đối) cũng như ảnh hưởng đến chất lượng kim loại.

5. KẾT LUẬN

1. Trong quá trình nấu nhôm và hợp kim nhôm nếu không có giải pháp bảo vệ hữu hiệu thì luôn đưa vào nhôm một lượng khí và tạp chất khá lớn làm giảm cơ tính và độ tin cậy của vật liệu. Hợp kim độ bền càng cao ảnh hưởng càng lớn nên cần áp dụng giải pháp tinh luyện khử khí – có thể dùng phương pháp lọc hoặc dùng khí trơ.

2. Thổi khí Argon qua ống thổi nên khoan lỗ $\varnothing 1\div 2\text{mm}$ ở phần đầu ống thổi, đầu ống thổi cách đáy lò 50-100mm áp suất dư khoảng 15KPa; thời gian thổi khoảng 7 phút và khoảng 7 phút dừng trước khi rót để bọt khí thoát khỏi nhôm lỏng cho hiệu quả khử khí tốt và nên kết hợp với trợ dung.

Lời cảm ơn: Công trình này là sản phẩm của đề tài B2009-20a-03TD. Các tác giả biết ơn sâu sắc ban khoa học và công nghệ - ĐHQG TP.HCM về hỗ trợ tài chính, cũng như sự giúp đỡ tận tình của PTN Kim loại và hợp kim, PTN trọng điểm công nghệ vật liệu, PTN trọng điểm vật liệu Polime-composite.

Refining of degasifying and removing of non-metallic impurities during aluminium alloy production

- **Nguyen Duy Thong**
- **Tran Thi Tuyet Nga**
- **Dinh Thi Hong**

Ho Chi Minh city University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

In melting aluminum and aluminum alloy, molten aluminum reacts readily with oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide; it also reacts with adsorbed water, water present in hydrated oxide films on metal charges, water vapor in the atmosphere of the furnace to form oxides

and hydrogen. As a result, a higher level of hydrogen is retained in the metal. In solid aluminum, hydrogen in excess of the solution limit can precipitate as H_2 at grain boundaries. Thus, refining and degasifying can be improved mechanical properties of material.

Keyword: purifying process; degasification; non-metallic impurities.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Г. Б. Строганов, Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы, Москва, “Металлургия”, (1985)
- [2]. В. И. Добаткин. Плавка и литье алюминиевых сплавы, Москва, “Металлургия”, (1983).
- [3]. I.J.Polmear. Light alloy. Arnold (1995).
- [4]. Nguyễn Duy Thông cùng tập thể đề tài: nghiên cứu hoàn thiện công nghệ nấu luyện đúc và xử lý nhiệt hợp kim nhôm có độ bền cao AlZn5, 5Mg2, 5Cu1,5.