

# Ảnh hưởng của Zn và Pb trong hợp kim đồng thanh thiếc

■ TS. NGUYỄN THỊ THU LÊ

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

**TÓM TẮT:** Đồng thanh thiếc là loại hợp kim đồng được sử dụng nhiều cho những chi tiết làm việc trong điều kiện chịu mòn. Bằng nghiên cứu khả năng chống mài mòn của mẫu được xác định là một hàm số giữa giảm trọng lượng và khoảng cách trượt cho thấy khả năng nâng cao tính kết dính và chống mài mòn của hệ hợp kim đồng thanh thiếc khi được bổ sung Zn và Pb, nhưng vẫn đảm bảo các tính chất gia công khác, cho phép hàm lượng Sn có thể vượt quá 8% trong hệ hợp kim Cu-Sn, từ đó có thể đề xuất chế độ xử lý nhiệt thích hợp để nâng cao tính chất phù hợp với những chi tiết chịu mài mòn và ma sát trong động cơ như ổ trượt, ống lót, pitton... Trong trường hợp này, sự có mặt của các pha, pha liên kim loại và pha chì tạo thêm sự ảnh hưởng đến vật liệu trong điều kiện chịu ma sát và mài mòn.

**TỪ KHÓA:** Đồng thanh thiếc, chì, kẽm, khả năng chịu mòn, pha liên kim loại, nguyên tố hợp kim.

**ABSTRACT:** Tin bronze as a copper alloy is used extensively for workpieces in wear-resistant conditions. The studying the wear resistance of the sample as a function of weight reduction and the sliding distance, it shows the ability to improve the adhesion and wear resistance of the copper alloy when Zn and Pb are added, but still ensuring other machining properties, allows content of tin to exceed 8% in the Cu-Sn alloy. From there, it is possible to propose a suitable heat treatment to enhance the accordance properties with details on the wear and friction conditions such as bearings, bushings, pittons... in this case, presence of the  $\delta$  phases, the intermetallic phase and leaded phase provide additional influence on the material on the friction and abrasion conditions.

**KEYWORDS:** Tin bronzes, lead, zinc, wear behaviour, the intermetallic phase, alloying elements.

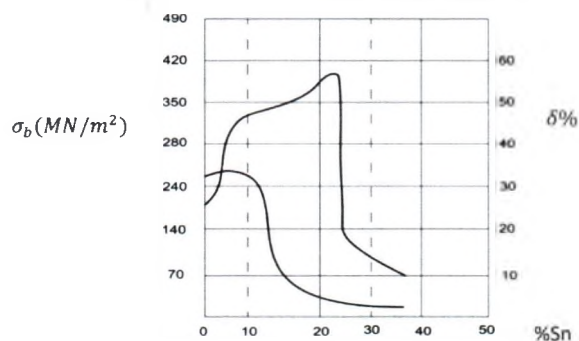
## 1. ĐẶC ĐIỂM HỢP KIM ĐỒNG THIẾC ĐÚC

Hợp kim đồng thiếc còn gọi là Brông thiếc với thành phần nguyên tố hợp kim chủ yếu là Sn, có giản đồ trạng thái rất phức tạp. Trong thực tế chỉ dùng Brông với lượng <15%Sn. Theo thành phần Sn từ thấp đến cao trong hợp kim Cu-Sn xuất hiện pha  $\alpha$  là dung dịch rắn thay thế của Sn trong Cu ở trạng thái cân bằng Cu có thể hòa tan được

13,5% Sn ở nhiệt độ thường. Theo thành phần của Sn có thể có những pha khác  $\beta$ ,  $\delta$  và  $\epsilon$  là những pha phức tạp tương ứng với các pha điện tử với công thức  $Cu_5Sn$ ,  $Cu_3Sn_8$ ,  $Cu_3Sn$ . Tổ chức tế vi của đồng thanh thiếc đúc với lượng thiếc trên 8% gồm dung dịch rắn  $\alpha$ , cùng tích  $[\alpha+\delta]$ , nên cùng tích là pha  $\delta$  ( $Cu_3Sn_8$ ) (Hình 1.1). Cùng tích  $[\alpha+\delta]$  rất cứng, do đó độ bền tăng lên nhưng độ dẻo lại giảm mạnh. Khi pha  $\delta$  tăng lên độ bền lại giảm đi do pha  $\delta$  là pha dòn, do ảnh hưởng này mà các chi tiết máy chỉ dùng với lượng Sn<8%, hàm lượng Sn được dùng trong các Brông công nghiệp không vượt quá 16%, cơ tính của đồng thanh thiếc đúc thể hiện trên Hình 1.2. Về tính đúc do ảnh hưởng của khoảng đồng lớn nên độ chảy loãng của đồng thanh thiếc nhỏ, khi kết tinh hợp kim co ngót ít. Về tính chống ăn mòn, đồng thanh thiếc ổn định trong không khí ẩm, hơi nước và nước biển, ví dụ trong khí quyển biển tốc độ ăn mòn của chúng khoảng 0,001 - 0,002 mm/năm [2].



Hình 1.1: Tổ chức tế vi của Brông thiếc đúc



Hình 1.2: Cơ tính của hợp kim Cu-Sn ở trạng thái đúc với 10%Sn

Như vậy có thể nói, trong tổ chức của đồng thanh thiếc đúc là loại chứa lượng Sn nhiều hơn 6%. Ngoài tổ chức  $\alpha$  mềm còn có cùng tích  $[\alpha+\delta]$  rất cứng, do đó đồng thanh thiếc thích hợp để làm những chi tiết chịu mài mòn, nhưng với lượng Sn lớn hơn 8% gây dòn sẽ làm giảm độ bền của hợp kim [5]. Hiện nay có xu hướng hợp kim hóa một số nguyên tố khác như Zn, Pb nhằm mục đích giảm lượng Sn mà vẫn đảm bảo độ bền, tính chống mài mòn của hợp kim và cải thiện một số tính chất khác. Những

tuyên bố về tính chất cao và mới của đồng thiếc đang tăng lên hàng năm và các nhà khoa học đang cố gắng tìm ra những hợp kim đồng đặc biệt mới nhờ sự hợp kim hóa thêm các nguyên tố hợp kim.

## 2. ẢNH HƯỞNG CỦA NGUYÊN TỐ HỢP KIM TRONG ĐỒNG THANH THIẾC

### 2.1. Tương tác của đồng với các nguyên tố hợp kim

Theo đặc điểm tương tác của các nguyên tố hợp kim với đồng, các nguyên tố hợp kim trong đồng chia thành 3 nhóm [3]:

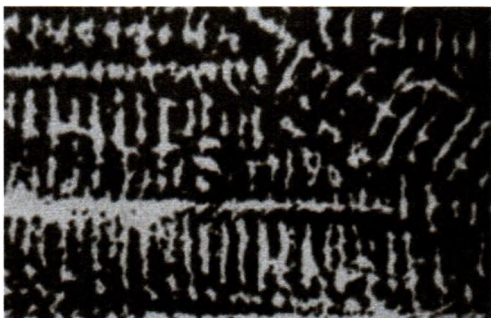
- Nhóm các nguyên tố hòa tan trong đồng tạo dung dịch rắn thay thế;
- Nhóm phi kim hầu như không hòa tan trong đồng và tạo hợp chất hóa học;
- Nhóm các nguyên tố tạo với đồng cùng tính dễ chảy.

Nhìn chung, hầu hết các nguyên tố hợp kim đều làm giảm độ dẫn nhiệt và dẫn điện của đồng. Chúng gây ảnh hưởng khác nhau và phức tạp đến khả năng ổn định chống ăn mòn của đồng trong các môi trường hoạt tính. Hầu hết các nguyên tố làm tăng tốc độ oxy hóa đồng ở nhiệt độ cao.

Độ cứng và độ bền của đồng vốn là những đặc tính rất quan trọng của vật liệu kim loại. Hầu hết trong hợp kim đồng thường bổ sung các nguyên tố tạo các pha liên kim loại như Fe và Mn làm tăng độ bền kéo, tuy nhiên lại ảnh hưởng mạnh đến khả năng chịu mòn của hợp kim đồng thiếc. Sử dụng hợp kim đồng thiếc làm các chi tiết chịu mòn trong chế tạo máy cần bổ sung Zn và Pb khắc phục được những nhược điểm mà Fe và Mn gây ra và đem lại những ưu điểm khác phù hợp với yêu cầu của chi tiết máy.

### 2.2. Ảnh hưởng của nguyên tố Zn

Zn là nguyên tố hòa tan vào đồng tạo dung dịch rắn thay thế, với hàm lượng Zn không lớn trong hợp kim hệ Cu-Sn thường là dưới 6% thì trong tổ chức chỉ có dung dịch rắn thay thế của Zn trong Cu. Pha dung dịch rắn của Zn trong Cu có độ dẻo cao, chịu gia công áp lực nóng hoặc nguội đều tốt. Nếu lượng Zn nhiều có thể xảy ra thiên tích nhánh cây trong tinh thể dung dịch rắn. Hình ảnh tổ chức pha dung dịch rắn của Zn hòa tan vào trong Cu trên Hình 2.1, phần sáng là nơi giàu đồng, vùng giữa kết tinh sau giàu kẽm, khi tấm thực bị ăn mòn mạnh nên có màu xám thẫm [1].

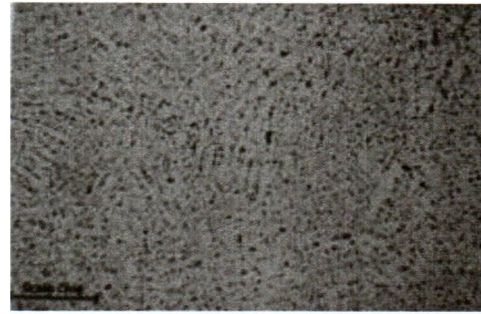


Hình 2.1: Hình ảnh tổ chức tế vi của Cu-30%Zn ở trạng thái đúc

### 2.3. Ảnh hưởng của nguyên tố chì

Chì là nguyên tố hầu như không tan trong đồng. Nó

tạo thành cùng tinh nóng chảy ở nhiệt độ 327°C, cùng tinh này phân bố ở biên giới hạt gây hiện tượng bờ nóng, để giảm ảnh hưởng này lượng chì trong hợp kim đồng không được quá cao, hoặc cần hợp kim hóa thêm các nguyên tố khác như P, Ca, Ce, Zr... để hạn chế bớt tác hại của chì gây bờ nóng. Chì không gây hiện tượng dòn nguội và có ảnh hưởng tốt đến tính gia công cắt gọt do chì không hòa tan mà tạo tổ chức riêng rẽ đảm bảo khả năng dễ gãy phoi khi cắt gọt. Hình ảnh hạt chì trong hợp kim đồng thau thể hiện trên Hình 2.2 cho thấy các hạt chì phân bố riêng rẽ chủ yếu ở biên giới hạt và vùng giữa các nhánh cây [4].



Hình 2.2: Hình ảnh tổ chức của chì trong hợp kim Cu - 4,5%Pb

## 3. QUY TRÌNH THỰC NGHIỆM

\* Điều kiện thực nghiệm:

Thành phần hóa học của các mẫu thử, được tạo ra bằng cách đúc. Thành phần hóa học của các mẫu được xác định bằng phân tích huỳnh quang tia X (XRF). Các mẫu thử nghiệm đã được đánh bóng bằng cách sử dụng giấy nhám SiC Các mẫu vật được ăn mòn bằng cách sử dụng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  và chúng được cho xen kẽ với dung dịch  $\text{FeCl}_3$ .

- ZnQSn10.1: Hợp kim có chứa 9 - 11,5% Sn, 0,05Zn, 0,05%Fe, 0,05%Mn.

- CAC406 (BC6): Hợp kim có chứa 7 - 9% Sn, <1% Pb, 3 - 5% Zn.

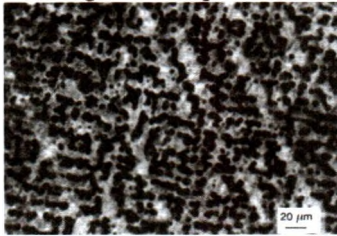
Để thực hiện các thử nghiệm mài mòn giữa đồng thiếc - kẽm, các mẫu thử mài mòn được đánh bóng đã được thử nghiệm dưới tải trọng không đổi 30 N và vận tốc quay 11,25 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Quá trình kiểm tra độ mòn được thực hiện trên trục quay của máy tiện. Sử dụng một mẫu chốt ép lên bề mặt trục quay. Chốt gây ra ma sát và tác động mài mòn trên bề mặt mẫu thử. Tải trọng được tính thông qua tốc độ vòng quay và lượng chạy dao. Các mẫu chốt đồng thiếc - kẽm và thanh thép được đánh bóng bề mặt và làm sạch bằng cồn. Việc làm sạch các chốt và thanh thép bằng cồn được lặp lại sau mỗi lần mài mòn với quãng đường 50 m. Tốc độ bắt đầu của quá trình thực nghiệm là 11,25 vòng/phút tải trọng ma sát không đổi được chọn ở 30 N trong tất cả các thử nghiệm. Sau mỗi 50 lần ma sát, thiết bị thử nghiệm được dừng lại, làm sạch mẫu thử và sau đó bắt đầu thử nghiệm độ mòn lại. Thử nghiệm mài mòn tiếp tục cho đến khi đường trượt đạt 1.000 m. Đường trượt tối đa đã được chọn là 1.200 m. Các thử nghiệm mài mòn được thực hiện trong điều kiện khí quyển bình thường để chất lượng bề mặt của đồng chốt và thanh thép không đổi nếu quá trình ma sát trước đó làm

thay đổi hình thái của các cặp ma sát một cách đáng kể. Để đo lường khối lượng được thực hiện với các cân có cấp độ chính xác đến  $10^{-4}$ .

**4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM**

**4.1. Nghiên cứu kim loại học**

Hình ảnh chụp bằng kính hiển vi quang học (Hình 4.1) cho thấy rằng, ở một mức độ nào đó, có sự biến đổi phức tạp của đồng phụ thuộc vào sự thay đổi độ tan trong điều kiện trạng thái rắn, sự phân hủy của pha dung dịch rắn thành các dạng tinh thể khác, hình thành các hợp chất mới và sự biến đổi dị hướng của các pha hiện có.



a)



b)

Hình 4.1: Ảnh hiển vi quang học của các mẫu vật

Sau khi kết thúc quá trình đông đặc, cấu trúc vi mô của mẫu bao gồm pha tinh thể dung dịch rắn và các pha liên kim loại.



Hình 4.2: Ảnh hiển vi điện tử của mẫu vật 1



Hình 4.3: Biểu diễn sơ đồ các bước của quá trình đông đặc của mẫu vật 1

(1)  $\alpha$ -Cu, (2) hợp chất Cu - Zn và Cu - Sn giàu Zn, (3) hợp chất Cu - Sn,

(4) pha liên kim với P, Fe và Mn, (5) (Cu, Zn) S và (6) hỗn hợp tinh thể Cu - Pb.

Phần còn lại của hợp kim nóng chảy chuyển thành các pha hợp chất hóa học Cu-Sn, Cu - Zn và Zn - Sn và các hợp chất của P, Fe, Mn với dạng đuôi gai di chuyển về phía trước đến các vùng xen kẽ để kết thúc hợp kim lỏng còn lại. Do đó, hợp kim đồng hóa rắn bao gồm pha -Cu, các hợp chất Cu - Sn, Cu - Zn và Zn - Sn và cả pha liên kim loại của các nguyên tố bổ sung. Hình 4.2 cho thấy cấu trúc vi mô của các phần theo thứ tự, vùng tối (vùng hợp chất Cu - Sn, Cu - Zn và Zn - Sn) và sự kết tủa của các pha liên kim loại. Các kết tủa màu trắng hình cầu chủ yếu tồn tại dưới dạng một lượng nhỏ các mảnh vụn xen kẽ là kết tủa nguyên tố chì (Hình 4.2 và 4.3). Tương ứng với lượng nguyên tố bổ sung sau khi đông đặc, các hợp chất liên kim loại, như MnS, Cu<sub>3</sub>P, SnCu<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>... được hình thành. Các hợp chất liên kim này về cơ bản có nguồn gốc là hợp kim kim loại Cu - Sn, Cu - Zn và Zn - Sn [6]. Phần tối nhất là vùng pha trung gian (Zn, Cu) S mà sự hình thành của chúng không mong muốn. Trong phần (2), các hợp chất Cu - Zn và Cu - Sn được tạo thành, do đó phần của các hợp chất Cu - Zn nhiều hơn phần của các hợp chất Cu - Sn trong kim loại rắn. Các hợp chất này di chuyển bên trong hợp kim và sau đó chúng đông đặc lại. Trong phần (3), các loại hợp chất Cu - Sn khác giàu Sn được hình thành. Các hợp chất liên kim có mặt trong môi trường của Cu - Sn (phần [3]) và cũng là thành phần chính của hợp kim Cu - Zn (phần [5]). Các nguyên tố Sn có nhiệt độ nóng chảy thấp (phần [3] và [6]) và các nguyên tố Fe, Mn và P (phần [4]) tan một phần trong  $\alpha$ -Cu (phần [1]) tạo thành các hợp chất liên kim trong quá trình đông đặc.

**4.2. Nghiên cứu tính chất**

Tính chất của các mẫu được xác định trong Bảng 4.1.

Bảng 4.1

Mẫu	Giới hạn đàn hồi (N/mm <sup>2</sup> )	Giới hạn bền (N/mm <sup>2</sup> )	Độ cứng (HV)
1	103,4	172	105
2	105,4	190	115

Các pha liên kim của các kim loại Fe và Mn gây ra sự mất trọng lượng nhiều hơn các pha Cu<sub>3</sub>P, do đó các pha liên kim Fe và Mn làm giảm độ bền mài mòn của hợp kim đồng thiếc. Các pha liên kim loại, như MnS và SnCu<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub> có giá trị độ cứng trung bình. Các hạt vỡ, hình thành từ sự bổ sung Mn và Fe, hoạt động giống như các hạt mài mòn và chúng ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng chống mài mòn. Tuy nhiên, sự có mặt của các nguyên tố bổ sung Fe, P và Mn làm tăng độ bền kéo, độ cứng và độ bền của đồng vốn là những đặc tính rất quan trọng của vật liệu kim loại. Việc bổ sung P vào đồng thiếc cải thiện khả năng chống mài mòn của đồng thiếc hơn so với việc bổ sung Fe và Mn. Pha Cu<sub>3</sub>P được tách ra trên môi trường của các pha (Cu, Zn)S. Do đó, pha Cu<sub>3</sub>P cản trở sự phát triển và tăng của pha (Cu,

Zn)S [6]. Khi có lượng Zn được đưa vào thay thế cho Sn đắt tiền và khi lượng Sn giảm thì lượng pha  $\delta$  sẽ giảm, hình thành pha kim loại cứng  $FeZn_{21}$ , CuZn, (ZnCu)S tạo ra khả năng chống mài mòn. Trong hợp kim Cu-Sn có Pb, các hạt Pb riêng rẽ có tác dụng cải thiện tính cắt gọt nhờ dễ làm gãy phoi và giảm ma sát.

## 5. KẾT LUẬN

Qua thiết lập các mức tối đa và tối thiểu của giá trị đo thực nghiệm của độ mòn, rút ra kết luận là việc bổ sung Zn vào đồng thiếc cải thiện khả năng chống mài mòn của đồng thiếc nhờ tạo pha liên kim loại  $FeZn_{21}$ , CuZn, hạn chế được pha dòn do Sn gây ra và giảm thiểu ảnh hưởng xấu do Fe và Mn gây ra, mặt khác cũng giảm giá thành của đồng thanh thiếc, giảm khoảng kết tinh của đồng thanh thiếc, cải thiện tính chảy loãng và mật độ vật đúc, khả năng hàn và hàn vảy của hợp kim. Để tăng khả năng gia công cắt gọt cần bổ sung thêm Pb tạo hạt chì nằm riêng rẽ ở vùng biên giới hạt, ngoài ra Pb cũng làm giảm hệ số ma sát nâng cao tính bôi trơn, khả năng chống ma sát của vật liệu.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong Đề tài mã số DT20-21.29.

## Tài liệu tham khảo

- [1]. Lê Công Dưỡng (2000), *Vật liệu học*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật.
- [2]. Nghiêm Hùng (1997), *Kim loại học và nhiệt luyện*, NXB. Đại học và Trung học chuyên nghiệp.
- [3]. Nguyễn Khắc Xương (2003), *Vật liệu kim loại màu*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật.
- [4]. Sái Mạnh Thắng, Lê Thị Chiêu (2017), *Hợp kim đồng*, NXB. Bách khoa Hà Nội.
- [5]. B.N.Arzamakov (2000), *Vật liệu học*, NXB. Giáo dục.
- [6]. H. Turhan, M. Aksoy, V. Kuzucuc, M.M. Yildirim (2001), *The effect of manganese on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze*, Journal of Materials Processing Technology.

**Ngày nhận bài: 21/5/2021**

**Ngày chấp nhận đăng: 18/6/2021**

**Người phản biện: PGS. TS. Nguyễn Dương Nam**

**TS. Lê Thị Nhung**