

STUDY ON FORMATION OF RAPID SOLODIFIED AlFeSi BASED ALLOY ADDED WITH Mn AND RARE EARTH METALS

Nguyen Hong Hai¹, Le Minh Duc², Hoang Thi Ngoc Quyen^{1*}, Nguyen Ngoc Tien³, Nguyen Quoc Tuan⁴

¹Hanoi University of Science and Technology, ²Le Quy Don University

³Thai Nguyen Department of Science and Technology, ⁴Hanoi Industrial University

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	03/01/2024	Al-Si alloys are most used among Al alloys due to their good mechanical, as same as casting properties. The problem is the existence of very harmful β -Al ₅ FeSi intermetallic compound, which should be replaced by less harmful Chinese script α -Al ₈ Fe ₂ Si or by more complicated and compact AlFeSiMn compound. So, the problem can be resolved by adding some elements such as Mn or rare earth metals or by high cooling rate. Thus, 1.5 kg material of composition as Si: 1.94%, Mn: 4.1%, Fe: 1.04%, Al al. is melted in a resistant furnace, degassed by Ar blowing into the melt for 2 minutes then poured into vacuum copper mold to prepare the specimens of the thickness 1, 3 and 6 mm to produce very high cooling rate, which can reach 10 ³ K/s. With the presence of Mn the harmful Fe-containing phase, such as β -Al ₅ FeSi, can be partly replaced by more compact 4-component intermetallic AlMnFeSi due to the fact that Fe-atoms can be substituted by Mn-atoms. High cooling rate depress the diffusion of Si from the melt to the Chinese script α -Al ₈ Fe ₂ Si and keep it stable at room temperature. Adding of rare earth can change the morphology of β -Al ₅ FeSi phase to much finer by “poison” mechanism. As the results, the harmful β -Al ₅ FeSi phase is completely absent or broken down into small debris, expecting to enhance the mechanical properties of alloys.
Revised:	29/02/2024	
Published:	29/02/2024	
KEYWORDS		
α -Al ₈ Fe ₂ Si		
β -Al ₅ FeSi		
Cooling rate		
Rare earth		
Manganese		

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH TỔ CHỨC HỢP KIM TRÊN CƠ SỞ AlFeSi NGUỘI NHANH VỚI SỰ CÓ MẶT CỦA Mn VÀ ĐẤT HIẾM

Nguyễn Hồng Hải¹, Lê Minh Đức², Hoàng Thị Ngọc Quyen^{1*}, Nguyễn Ngọc Tiến³, Nguyễn Quốc Tuấn⁴

¹Đại học Bách khoa Hà Nội, ²Trường Đại học Lê Quý Đôn,

²Sở Khoa học và Công nghệ Thái Nguyên, ³Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	03/01/2024	Hợp kim Al-Si là loại hợp kim được sử dụng rộng rãi nhất trong các loại hợp kim Al do có cơ tính cũng như tính đúc tốt. Tuy nhiên sự tồn tại của pha liên kim β -Al ₅ FeSi trong hợp kim này là rất có hại và cần được thay thế bởi pha α -Al ₈ Fe ₂ Si hình dáng chữ Trung Quốc ít có hại hơn hoặc bằng pha AlFeSiMn phức tạp hơn nhưng gọn hơn. Vấn đề có thể được giải quyết bằng cách bổ sung Mn hoặc các nguyên tố đất hiếm, hoặc bằng cách tăng tốc độ nguội. Để tiến hành thực nghiệm, 1,5 kg vật liệu có thành phần Si: 1,94%, Mn: 4,1%, Fe: 1,04%, Al al. được nấu trong lò điện trở, khử khí bằng cách thổi Ar trong vòng 2 phút, sau đó được rót vào khuôn đồng hút chân không để đúc các mẫu có chiều dày 1, 3 và 6 mm với tốc độ nguội cao, có thể lên tới 10 ³ K/s. Với sự có mặt của Mn các pha liên kim chứa sắt có hại như β -Al ₅ FeSi được thay thế một phần bởi pha liên kim 4 cấu tử AlMnFeSi do các nguyên tử Fe bị các nguyên tử Mn thay thế. Tốc độ nguội cao cản trở quá trình khuếch tán Si từ kim loại lỏng vào pha α -Al ₈ Fe ₂ Si chữ Trung Quốc và giữ nó ổn định ở nhiệt độ thường. Việc bổ sung các nguyên tố đất hiếm có thể làm thay đổi hình thái của pha β -Al ₅ FeSi và làm cho chúng nhỏ mịn hơn rất nhiều nhờ cơ chế “đầu độc”. Kết quả là pha β -Al ₅ FeSi có hại hoặc là hoàn toàn vắng mặt, hoặc bị vỡ vụn thành những mảnh nhỏ, hứa hẹn cải thiện đáng kể các tính chất cơ học của hợp kim.
Ngày hoàn thiện:	29/02/2024	
Ngày đăng:	29/02/2024	
TỪ KHÓA		
α -Al ₈ Fe ₂ Si		
β -Al ₅ FeSi		
Tốc độ nguội		
Đất hiếm		
Măng gan		

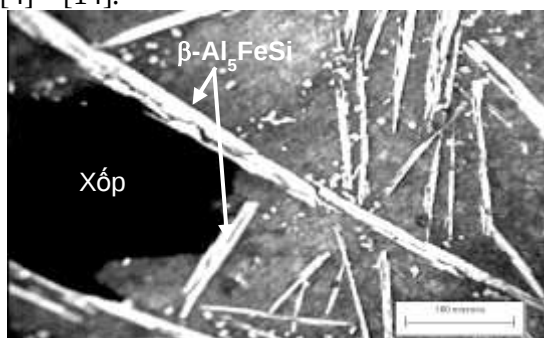
DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9526>

* Corresponding author. Email: quyen.hoangthingoc@hust.edu.vn

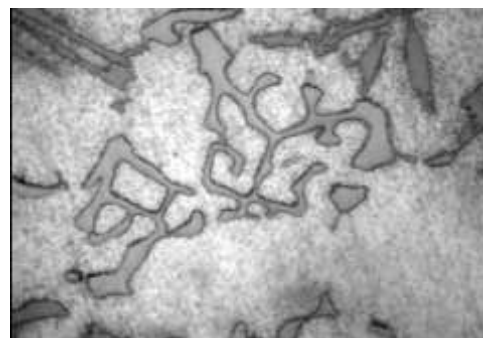
1. Đặt vấn đề

Nhôm và hợp kim của nhôm là một loại vật liệu phổ biến và được ứng dụng vào nhiều lĩnh vực công nghiệp và đời sống. Trong các loại hợp kim nhôm thì họ Al-Si được sử dụng nhiều nhất do có những đặc tính đúc tốt, độ bền và độ bền riêng cao. Bên cạnh việc được sử dụng như một loại vật liệu kết cấu (chế tạo lốc xi-lanh, piston v.v..) hợp kim Al-Si còn có thể được sử dụng như một loại vật liệu chức năng để tích trữ năng lượng trong các loại xe điện. Để tăng bền và hoá cứng cho hợp kim Al-Si các nguyên tố như Cu và Mg thường được bổ sung để tạo các pha liên kim tăng bền AlCu và AlMgSi. Ngoài ra nguyên tố Fe cũng có thể được bổ sung ở mức trên dưới 1% nhằm cải thiện độ bền ở nhiệt độ cao và khắc phục hiện tượng dính khuôn trong trường hợp đúc áp lực, một phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để chế tạo các chi tiết bộ nổ ô tô, xe máy bằng hợp kim nhôm [1].

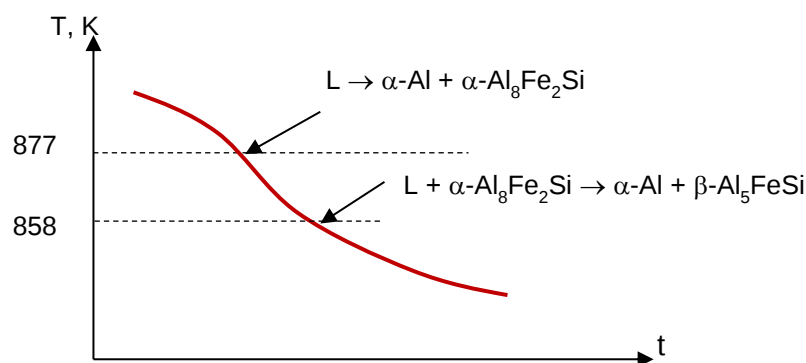
Tuy nhiên việc bổ sung Fe có thể dẫn tới việc hình thành pha liên kim β -Al₅FeSi cứng, giòn dạng tấm phiến rất có hại do tác động như một vết nứt làm yếu nền (tương tự graphit trong gang). Ngoài ra các tấm β -Al₅FeSi còn có thể cản trở việc “nuôi” vật đúc trong quá trình đông đặc và là nơi khởi nguồn của các vết nứt khi chúng bị gãy vỡ (hình 1) [2], [3]. Bởi vậy việc cải thiện hình dáng pha β , chuyển chúng thành dạng gọn hơn, thí dụ dạng chữ Trung Quốc (hình 2), hoặc thay thế nó hoàn toàn bằng các pha khác hiện vẫn đang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học [4] – [14].



Hình 1. Pha liên kim β -Al₅FeSi trong hợp kim Al-Si chứa Fe [3]. Rỗ xốp và các pha liên kim bị vỡ là khởi nguồn của vết nứt



Hình 2. Pha liên kim α -Al₈Fe₂Si dạng “chữ Trung Quốc” [3]



Hình 3. Trình tự phản ứng hình thành các pha α -AlFeSi và β -Al₅FeSi

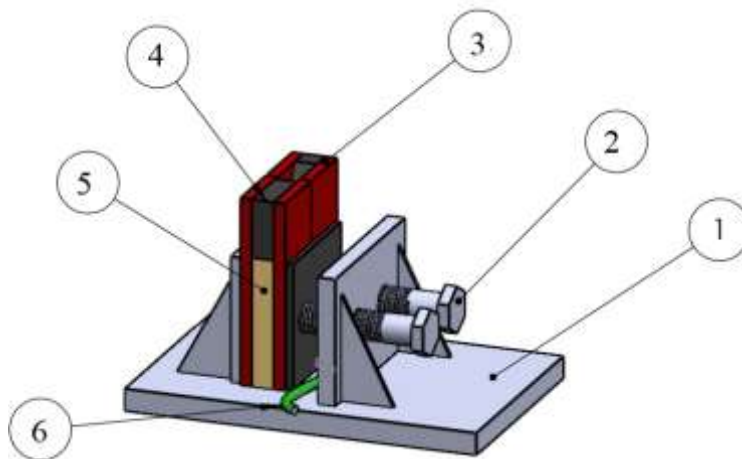
Theo trình tự phản ứng (hình 3) thì pha α -Al₈Fe₂Si được hình thành ở nhiệt độ cao (~ 877 K) và pha β -Al₅FeSi được hình thành ở nhiệt độ thấp hơn (~ 858 K) [4]. Việc pha α -Al₈Fe₂Si chuyển thành pha β -Al₅FeSi ở nhiệt độ thấp hơn là do các nguyên tử Si khuếch tán từ pha lỏng

vào pha α : có thể thấy tỷ lệ nguyên tử Si/Al trong pha β là 1/5, tăng gần gấp đôi so với trong pha α (1/8). Như vậy quá trình chuyển pha $\alpha \rightarrow \beta$ là một quá trình khuếch tán Si từ kim loại lỏng vào pha α và chuyển nó thành pha β . Mọi quá trình khuếch tán đều cần thời gian, vì vậy nếu kim loại được nguội nhanh sẽ không có thời gian cho pha β hình thành. Như vậy để làm cho pha α ổn định ở nhiệt độ thấp hoặc cải thiện hình dáng của pha β nhằm giảm thiểu tác động có hại của nó thì cho đến nay các nghiên cứu trên thế giới đã thực hiện các giải pháp công nghệ sau: 1) bổ sung Mn nhằm tạo pha liên kim 4 nguyên AlFeSiMn phức tạp hơn và ổn định hơn ở nhiệt độ thấp, có hình dáng gọn hơn so với pha β -Al₅FeSi (tới 1% Mn [5], tới 2% [6], tỷ lệ Mn/Fe = 0,7 [8], tỷ lệ Mn/Fe > 1,2 [9]). 2) điều chỉnh tốc độ nguội (khuôn thép không gỉ, ϕ 60 mm, rót trọng trường, tốc độ nguội 0,4 – 42,3 K/s tính từ tâm ra bề mặt [5], khuôn kim loại, mẫu ϕ 40 mm, rót trọng trường, tốc độ nguội < 7 K/s [6] hoặc làm nguội trong ống thạch anh ngoài không khí, ϕ 13 mm, tốc độ nguội 1,5 K/s [7]) để quá trình khuếch tán Si không kịp xảy ra. Tuy nhiên để tăng cường hiệu quả cải thiện tổ chức tế vi trong nghiên cứu này đã áp dụng các biện pháp kỹ thuật sau:

1. Bổ sung Mn tới mức tỷ lệ Mn/Fe tới 4.
2. Áp dụng công nghệ đúc hút chân không trong khuôn đồng để chế tạo mẫu rất mỏng (1 mm) nhằm tăng tốc độ nguội (tới 10^3 K/s).
3. Bổ sung các nguyên tố đất hiếm nhằm thay đổi hình dạng pha β -Al₅FeSi. Biện pháp kỹ thuật này chưa được báo cáo rõ trong các nghiên cứu trước đây.

2. Thực nghiệm

1,5 kg hợp kim AlSiFeMn được nấu trong lò điện trở và nâng nhiệt đến 1323 K, được khử khí bằng cách sục Ar, sau đó được chia thành 2 mẻ rót: (1) mẻ 1 rót vào khuôn đồng (hình 4) hút chân không để tạo các mẫu, có chiều dày khác nhau (1, 3, 6 mm) để xét ảnh hưởng của tốc độ nguội; (2) ngay sau đó bổ sung đất hiếm (67% Ce, 33% La) vào chỗ kim loại lỏng còn lại và rót tiếp mẻ 2 để nghiên cứu ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm đến sự hình thành tổ chức.



Hình 4. Khuôn đồng hút chân không: 1: Tấm đế, 2: Bu lông ép khuôn, 3: Các tấm gá khuôn, 4: Tấm thép tạo cốc rót, 5: Khuôn đồng, 6: Ống nối ra bơm chân không

Hai tấm khuôn đồng có kích thước: rộng 110 mm, dày 20 mm, cao 110 mm được ghép với nhau để tạo khe có chiều dày mẫu (1, 3, 6 mm) và được nối với bơm chân không nhằm tạo điều kiện điền đầy khuôn.

Mẫu sau đó được cắt, mài, đánh bóng tấm thực... để phân tích quang phổ, chụp ảnh tổ chức tế vi, chụp SEM và phân tích EDX, phân tích X-ray nhằm đánh giá tổ chức tế vi.

Thành phần hoá học của hợp kim được kiểm tra bằng phân tích quang phổ, được thực hiện tại Phòng phân tích của Hải quan Hà Nội và Viện KH Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, và được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hợp kim

Mg	Si, %	Mn, %	Fe, %	Đất hiếm		Al, %
				Ce, %	La, %	
1	1,94	4,1	1,04	0	0	Còn lại
2	1,94	4,1	1,04	0,11	0,054	Còn lại

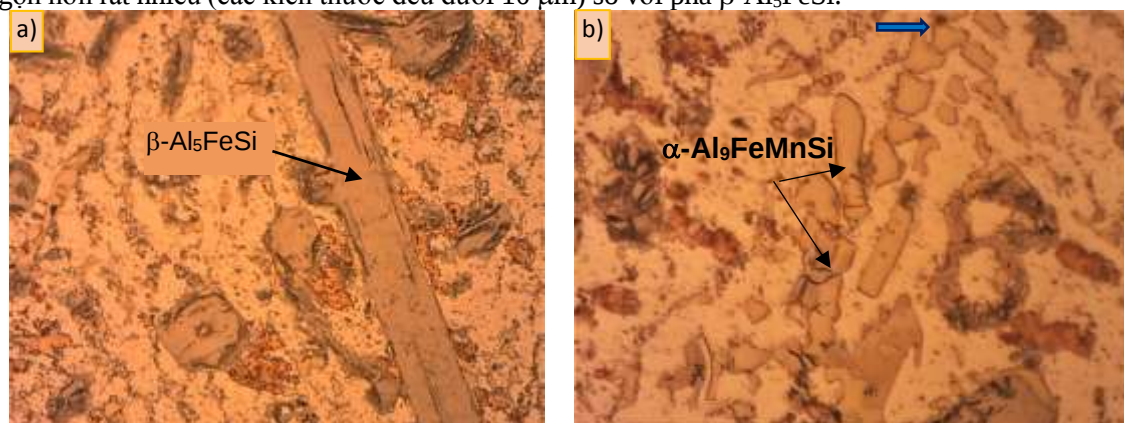
3. Kết quả và bình luận

3.1. Ảnh hưởng của Mn và tốc độ nguội

3.1.1. Mẫu 6 mm: Tốc độ nguội rất thấp (~ 10 K/s)

Ở tốc độ nguội này pha β - Al_5FeSi rất thô (rộng $> 20 \mu\text{m}$, còn chiều dài có thể tới hàng trăm μm). Tốc độ nguội thấp, đủ thời gian cho chuyển biến α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si} \rightarrow \beta$ - Al_5FeSi xảy ra hoàn toàn nên pha α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ không được quan sát thấy trên tổ chức tế vi (hình 5a). Pha β - Al_5FeSi có mạng monoclinic, với thông số mạng $a = 0,6148 \text{ nm}$, $b = 0,6145 \text{ nm}$, $c = 2,0808 \text{ nm}$ và $\beta = 91^\circ$ [5]. Các tác giả trong [5] cũng cho thấy với nồng độ $\sim 2\%$ Si thì tốc độ nguội mà ở đó 2 pha α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5) và β - Al_5FeSi (τ_6) cùng tồn tại là khoảng 8 - 50 K/s. Tốc độ nguội dưới 8 K/s chỉ có pha β - Al_5FeSi tồn tại và trên ~ 100 K/s chỉ có α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ hình thành. Điều này khá phù hợp với kết quả nghiên cứu của các tác giả.

Do có Mn trong thành phần của hợp kim nên pha liên kim 4 nguyên AlFeMnSi cũng được hình thành (hình 5b). Đó chính là pha α - Al_9FeMnSi có mạng lập phương [6] thường xếp theo kiểu “thác đổ”, được hình thành do một số nguyên tử Fe được thay thế bởi các nguyên tử Mn. Hai nguyên tố này đều là nguyên tố chuyển tiếp, đứng cạnh nhau trên bảng tuần hoàn Mendeleev (số 25 và 26) có kích thước nguyên tử gần như nhau (kích thước đồng hoá trị 156 pm đối với Fe và 161 pm đối với Mn) nên việc thay thế là khá thuận lợi. Có thể thấy hình ảnh 3D (topography) của pha này trong [6]. Có thể thấy một điều khá thú vị là các phần tử có hình dạng tương tự (trái tim) ở phần trên của hình 5b (mũi tên màu xanh) và trong tài liệu [6]. Pha liên kim 4 nguyên AlMnFeSi có hình dạng gọn hơn rất nhiều (các kích thước đều dưới $10 \mu\text{m}$) so với pha β - Al_5FeSi .

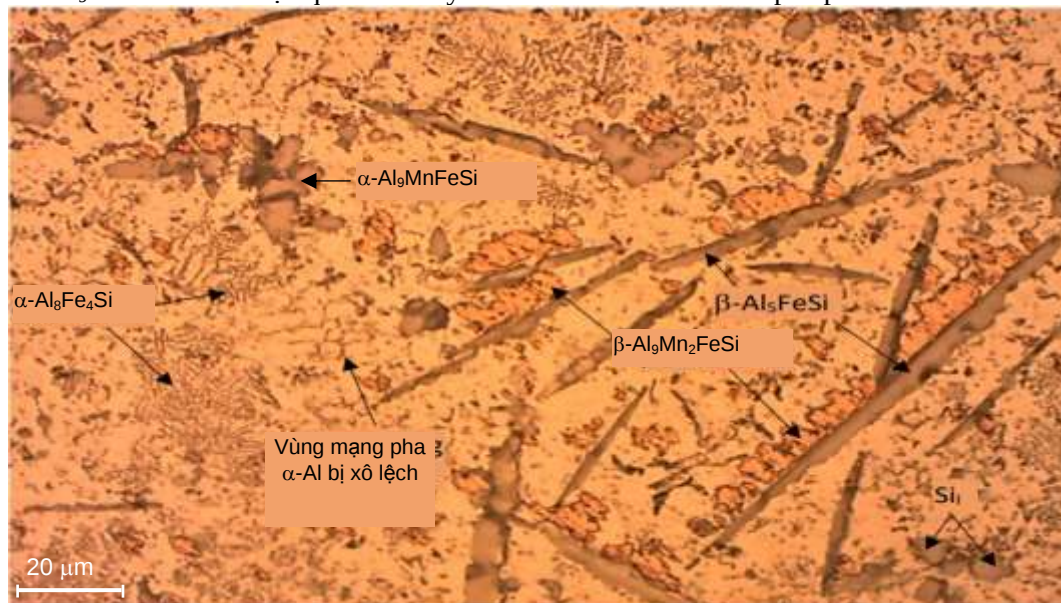


Hình 5. Tổ chức tế vi của mẫu 6 mm: a) Pha β - Al_5FeSi rất thô; $\times 500$; b) Pha α - Al_9FeMnSi ; $\times 1000$

3.1.2. Mẫu 3 mm: Tốc độ nguội cao hơn ($\sim 10^2$ K/s)

Tốc độ nguội chưa đủ cao nên pha β - Al_5FeSi (tám dài màu xám) vẫn khá thô (dài tới $100 \mu\text{m}$), tuy vậy vẫn còn đủ nhanh để quá trình chuyển pha α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ sang pha β - Al_5FeSi xảy ra

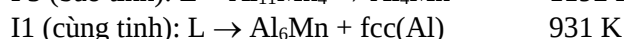
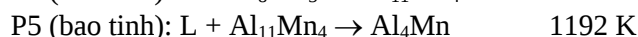
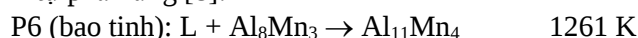
không hoàn toàn nên ta vẫn có thể quan sát thấy pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ trên ảnh tổ chức tế vi (hình 6). Sự khác nhau giữa các pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ trên các hình 5a và 6 chỉ là ở chỗ các pha này trên hình 5a thô hơn nhiều do nguội chậm (chiều rộng khoảng 20 μm so với khoảng 5 μm trên hình 6). Bên cạnh đó là các phần tử pha liên kim 4 nguyên AlFeMnSi hình cầu, nhiều khả năng đây là pha $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$ có mạng lập phương [7]. Pha này được hình thành ở nhiệt độ cao (973 – 1073 K), do các nguyên tử Mn khuếch tán từ pha lỏng vào pha $\alpha\text{-Al}_9\text{MnFeSi}$. Do kích thước nguyên tử Mn và Fe khá tương đồng nên kích thước các pha $\alpha\text{-Al}_9\text{MnFeSi}$ và $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$ không có nhiều thay đổi. Tuy nhiên do tốc độ nguội khá cao nên quá trình khuếch tán không kịp xảy ra hoàn toàn và pha $\alpha\text{-Al}_9\text{MnFeSi}$ vẫn được quan sát thấy trên ảnh tổ chức và vẫn sắp xếp theo kiểu “thác đổ”.



Hình 6. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu 3 mm; $\times 500$

Trên ảnh tổ chức tế vi còn có thể quan sát thấy pha Si_1 và vùng mạng pha nền $\alpha\text{-Al}$ bị xô lệch.

Ngoài ra do pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ hình thành ở nhiệt độ thấp hơn (877 K) nên dường như pha $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$ hình thành lại tạo điều kiện cho sự hình thành pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ bởi Mn đã được dùng hết để tạo pha $\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$ và ở vùng lân cận pha này rất nghèo hoặc không còn Mn. Các nguyên tố Al và Mn còn có thể kết hợp với nhau tạo các pha liên kim AlMn ở nhiệt độ cao, theo trình tự phản ứng [8]:



Như vậy có thể thấy các phản ứng tạo pha liên kim AlMn và cùng tinh $\text{Al}_6\text{Mn} + \text{fcc(Al)}$ xảy ra sớm hơn nhiều, ở nhiệt độ cao hơn và cũng khiến cho kim loại lỏng bị nghèo Mn. Ở hình 7 là vùng xuất hiện các pha liên kim AlMn khá nhỏ mịn, kích cỡ submicron. Các pha này có tác dụng ổn định tổ chức ở nhiệt độ cao.

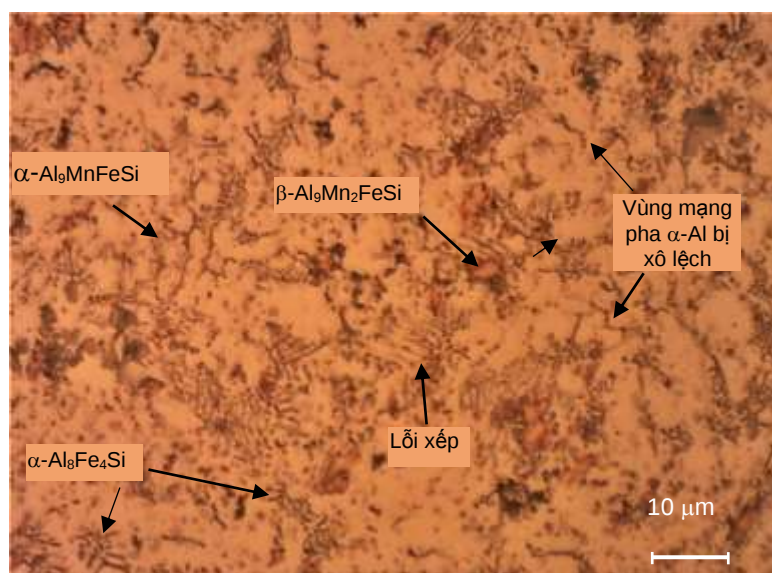
Các pha liên kim 4 nguyên AlMnFeSi và 2 nguyên AlMn có hình dạng gọn hơn rất nhiều so với pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, bởi vậy ít có hại hơn, cho thấy việc bổ sung Mn là một biện pháp tốt để cải thiện tổ chức tế vi hợp kim trên cơ sở AlFeSi . Tuy nhiên cần lưu ý là ở vùng lân cận các pha đó Mn có thể bị cạn kiệt và pha liên kim 3 nguyên AlFeSi có thể được hình thành. Bảng 2 tổng hợp nhiệt độ tiết pha xảy ra trong hợp kim AlMnFeSi .



Hình 7. Các phần tử pha liên kim AlMn; $\times 2000$

Bảng 2. Nhiệt độ hình thành pha

Pha	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	Al_4Mn	$\alpha\text{-Al}_9\text{MnFeSi}$	$\beta\text{-Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$	Al_6Mn	$\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$	$\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$
Nhiệt độ tiết pha, K	1261	1192	1073	973	931	877	858



Hình 8. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu 1 mm; $\times 1000$

Như vậy vấn đề là cần một tốc độ nguội cao hơn để các phản ứng tạo $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ và Al_4Mn không kịp xảy ra (các phản ứng này làm nghèo Mn và khiến việc tạo các pha liên kim chứa Fe và Mn khó xảy ra hơn), phần lớn sắt sẽ đi vào các pha liên kim 4 nguyên α - và β -AlMnFeSi. Lượng sắt còn lại có thể tạo pha liên kim 3 nguyên α -AlFeSi và tốc độ nguội cao có thể giữ cho pha này ổn định ở nhiệt độ thấp (Si không kịp khuếch tán vào từ kim loại lỏng).

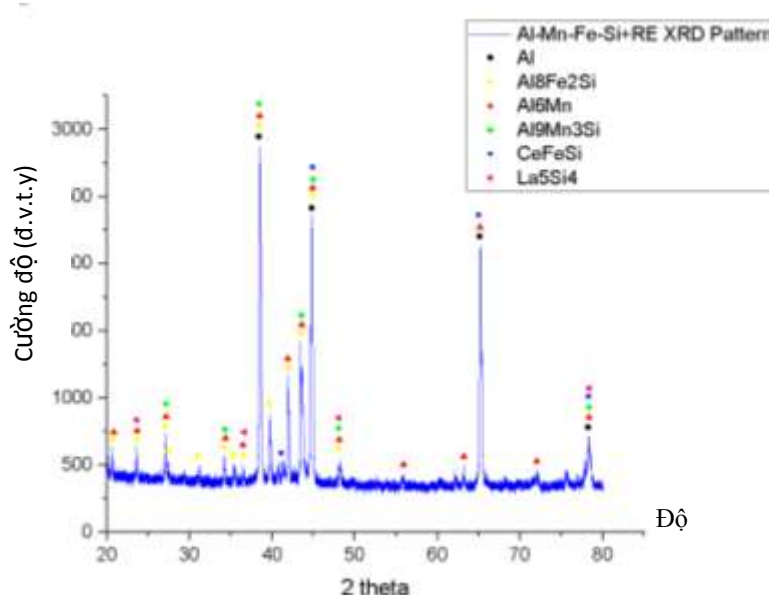
3.1.3. Mẫu 1 mm: Tốc độ nguội cao ($\sim 10^3 \text{K/s}$)

Do tốc độ nguội cao nên không có thời gian cho khuếch tán nên các pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (ít có hại hơn) hình xương cá hoặc chữ Trung Quốc được giữ lại trong tổ chức tế vi (hình 8) và không chuyển thành pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ dạng tấm phiến rất có hại. Có thể thấy rằng pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ hoàn toàn không có mặt trên ảnh tổ chức tế vi, thay vào đó là pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ dạng xương cá nhỏ mịn hơn nhiều và ít có hại hơn. Ngoài ra cũng do nguội nhanh nên các nguyên tử Mn cũng không đủ thời

gian để khuếch tán nên rất ít phần tử pha β - $\text{Al}_9\text{Mn}_2\text{FeSi}$ được hình thành (rất thưa thớt trên ảnh tổ chức tế vi). Mạng bị xô lệch khá nhiều, thậm chí có thể quan sát thấy vùng lỗi xếp. Như vậy nguội nhanh rõ ràng là một phương pháp rất hữu hiệu để cải thiện tổ chức tế vi của hợp kim trên cơ sở AlFeSi .

Nhiều xạ X-ray (hình 9) cũng cho thấy pha β - Al_5FeSi hoàn toàn vắng bóng, thay vào đó là pha α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$. Do nguội nhanh mà thậm chí các pha liên kim 4 nguyên α - và β - AlMnFeSi không kịp hình thành, hoặc rất ít khiến các peak của chúng quá yếu và không được thể hiện trên ảnh nhiễu xạ X-ray, thay vào đó là pha Al_6Mn hình thành ở nhiệt độ thấp hơn (931 K). Ngoài ra có thể quan sát thấy pha α - AlMnSi , có công thức hoá học là $\text{Al}_9\text{Mn}_3\text{Si}$, mạng lập phương, nhóm không gian (spacegroup) $\text{Pm}\bar{3}$, có thông số mạng là 0,1263 nm và hình thành ở 920 K [9]. Như vậy có thể thấy phần lớn sắt được tập trung trong pha α - $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$, hình thành ở 877 K và ổn định đến nhiệt độ phòng.

3.2. Ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm



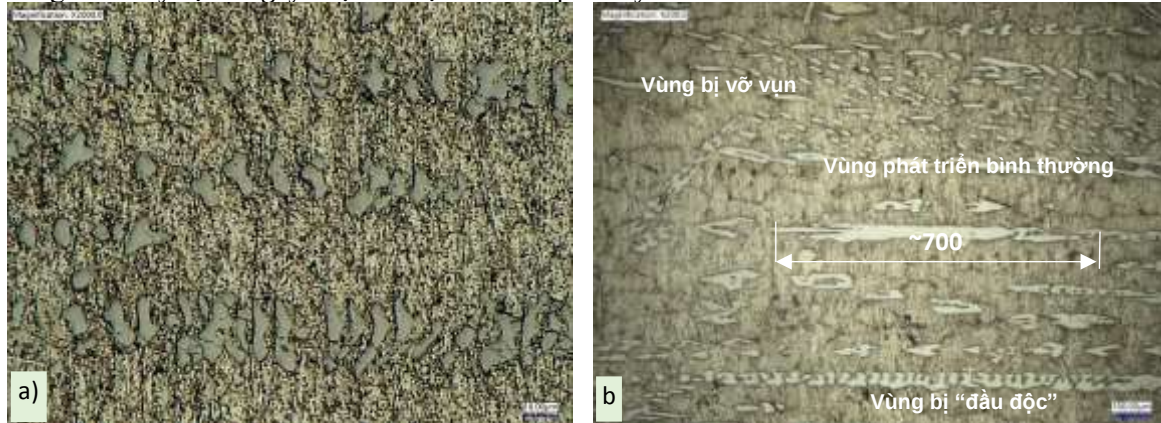
Hình 9. Nhiễu xạ X-ray mẫu có đất hiếm

Trong trường hợp các vật đúc thành dày, hình dáng phức tạp thì việc đúc trong khuôn kim loại là không khả thi và bắt buộc phải đúc trong khuôn cát-sét có tốc độ nguội thấp (~ 1 K/s). Khi đó chắc chắn pha β - Al_5FeSi sẽ hình thành và vấn đề đặt ra là phải cải thiện hình dạng của chúng, đưa về các dạng ít có hại hơn. Một trong các phương pháp là bổ sung các nguyên tố đất hiếm.

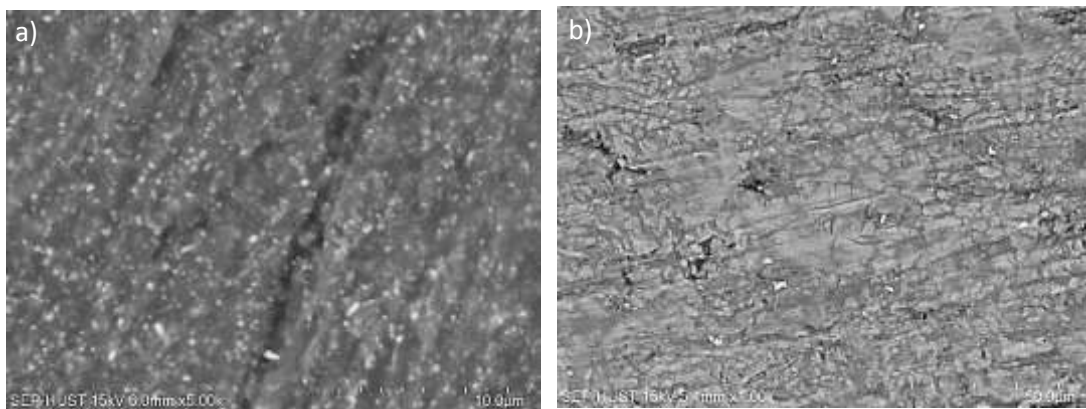
Để xét ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm (Ce, La) một lượng đất hiếm đã được bổ sung vào hợp kim, đúc mẫu dày 3 mm (hình 10a, $\times 2000$) và 6 mm (hình 10b, $\times 200$) để loại bỏ ảnh hưởng của tốc độ nguội. Do tốc độ nguội chậm nên pha β - Al_5FeSi vẫn được hình thành nhưng không còn rất dài nữa mà bị đứt gãy hoặc bị vỡ vụn (hình 10a). Hình 10b cho thấy nếu phát triển bình thường pha β có thể dài tới 700 μm , rất thô và rất có hại. Tuy nhiên pha này có thể bị vỡ vụn hoặc bị đứt gãy theo cơ chế “đầu độc”: các nguyên tử đất hiếm (Ce, La) hấp thụ lên bề mặt pha liên kim và làm cho chúng không thể phát triển một cách liên tục và bị vỡ vụn thành những phần tử có dạng cầu tròn, do đó đỡ có hại hơn.

Cơ chế “đầu độc” đã được mô tả trong [10] về quá trình biến tính Si bằng Na hoặc trong [11] về sự hình thành song tinh do chất lẫn. Các nguyên tử đất hiếm (Ce, La) cũng có hành vi tương tự. Các nguyên tử đất hiếm hấp thụ vào các pha đang phát triển khiến chúng hoặc là phải thay đổi hướng phát triển, bị vỡ vụn (phần trên hình 10b) hoặc vẫn phát triển theo hướng cũ nhưng bị

“đầu độc”, bị phân chia thành những phần nhỏ (phần dưới hình 10b). Có thể thấy là những tấm, phiến không bị “đầu độc” thì phát triển rất dài và thô (chiều dài có thể lên tới vài trăm μm), có tác dụng như những vết khứa vào nền và làm cho nền bị yếu đi rất nhiều. Ảnh SEM (hình 11) cũng cho thấy sự đứt gãy hoặc vỡ vụn của các pha này.



Hình 10. Ảnh tổ chức tế vi của mẫu khi bổ sung đất hiếm



Hình 11. a) Ảnh SEM cho thấy rất nhiều các phần tử có kích cỡ ở mức vài trăm nano được hình thành b) các phần tử này hấp thụ lên bề mặt pha liên kim AlFeSi và “đầu độc” sự phát triển của nó, khiến nó bị đứt gãy hoặc đổi hướng phát triển

4. Kết luận

Việc bổ sung Mn vào hợp kim trên cơ sở AlFeSi khiến một phần hoặc toàn bộ pha liên kim $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ dạng tấm phiến thô to rất có hại được thay thế bằng các pha liên kim 4 nguyên AlMnFeSi ít có hại hơn do có hình dáng cầu tròn và kích thước nhỏ hơn nhiều. Điều này xảy ra là do một số nguyên tử Fe được thay thế bởi nguyên tử Mn.

Việc tăng tốc độ nguội khiến cho Si trong pha lỏng không kịp khuếch tán vào pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_4\text{Si}$ và chuyển chúng thành pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, nhờ vậy pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_4\text{Si}$ có thể ổn định ở nhiệt độ phòng. Pha $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_4\text{Si}$ có dạng xương cá, hoa hồng hoặc chữ Trung Quốc gọn hơn rất nhiều so với pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, nhờ vậy ít có hại hơn.

Việc bổ sung các nguyên tố đất hiếm khiến pha $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ bị vỡ vụn hoặc bị đứt gãy theo cơ chế “đầu độc”: các nguyên tử đất hiếm (Ce, La) hấp thụ lên bề mặt pha liên kim khiến chúng phải thay đổi hướng phát triển (bị vỡ vụn) hoặc bị đứt gãy nếu vẫn phát triển theo hướng cũ. Điều này cũng khiến cho tổ chức tế vi được cải thiện dẫn đến sự cải thiện về cơ tính của hợp kim mà chúng tôi sẽ đề cập đến ở những công trình nghiên cứu tiếp theo.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã cấp kinh phí thực hiện đề tài B2022-BKA-16 và nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] J. R. Davis (editor), *Aluminum and aluminum alloys*. ASM International, Ohio, 1993.
- [2] A. Couture, "Iron in aluminum casting alloys-A literature survey," *AFS Int. J. Cast. Met.*, vol. 6, pp. 9-17, 1981.
- [3] N. T. Nguyen and H. H. Nguyen, "Effect of electromagnetic stirring on the shape change, size of intermetallic phases and mechanical properties of A356 alloy," in *The 13th Asian Foundry Congress*, 2015, pp. 227-233.
- [4] L. Bäckerud, G. Chai, and J. Tamminen, *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys: Foundry Alloys*, vol. 2, AFS/Skanaluminum, 1990, pp. 71-84.
- [5] R. Kakitani, A. V. Rodrigues, C. Silva, A. Garcia, and N. Cheung, "The roles of solidification cooling rate and (Mn,Cr) alloying elements in the modification of β -AlFeSi and hardness evolvments in near-eutectic Al-Si alloys," *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, vol. 1, 2023, doi: 10.1016/j.jalms.2023.100005.
- [6] J. M. Sanchez, M. Arribas, H. Galarraga, M. G. de Cortazar, M. Ellero, and F. Girot, "Effects of Mn addition, cooling rate and holding temperature on the modification and purification of iron-rich compounds in AlSi10MnMg(Fe) alloy," *Heliyon*, vol. 9, no. 2, 2023, Art. no. e13005.
- [7] X. Lan, K. Li, J. Wang, and M. Yang, "Developing Al-Fe-Si alloys with high thermal stability through tuning Fe, Si contents and cooling rates," *Intermetallics*, vol. 144, no. 2, 2022, Art. no. 107505, doi: 10.1016/j.intermet.2022.107505.
- [8] D.-F. Song, Y.-L. Zhao, Z. Wang, Y.-W. Jia, H. Huang, D.-T. Zhang, and W.-W. Zhang, "Effect of Mn/Fe ratio on Fe removal efficiency and tensile ductility of an Al-7.0Si-2.4Fe alloy," *Journal of Materials Research*, vol. 36, pp. 1357-1366, 2021, doi: 10.1557/s43578-021-00194-6.
- [9] D.-F. Song, Y.-L. Zhao, Z. Wang, Y.-W. Jia, D.-X. Li, Y.-N. Fu, D.-T. Zhang, and W.-W. Zhang, "3D Fe-rich phases evolution and its effect on the fracture behavior of Al-7.0Si-1.2Fe alloys by Mn neutralization," *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, vol. 35, pp. 163-175, 2022.
- [10] X.-Z. Zhang, D.-T. Wang, X.-Z. Li, H.-T. Zhang, and H. Nagaumi, "Understanding crystal structure and morphology evolution of Fe, Mn, Cr-containing phases in Al-Si cast alloy," *Intermetallics*, vol. 131, 2021, Art. no. 107103.
- [11] X. Z. Zhang, D.-T. Wang, H. Nagaumi, Y.-X. Zhou, W. Yu, X.-Y. Chong, X.-Z. Li, and H.-T. Zhang, "Morphology, thermal stability, electronic structure and mechanical properties of α -AlFeMnSi phases with varying Mn/Fe atomic ratios: Experimental studies and DFT calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 901, April 2022, Art. no. 163523.
- [12] X.-M. Chen, Q.-P. Dong, Z.-G. Liu, and H. Nagaumi, "Fe-bearing intermetallics transformation and its influence on the corrosion resistance of AlMgSi alloy weld joints," *Journal of materials research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 16116-16125, 2020.
- [13] Y. Yang, "Primary solidification of ternary compounds in Al-rich AlMnCe alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, 2020, Art. no.156048, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156048.
- [14] F. Prusa, D. Vojteř, M. Bláhová, A. Michalcová, T. Fr. Kubatík, and J. Čížek, "Structure and mechanical properties of Al-Si-Fe alloys prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering," *Materials and Design*, vol. 75, pp. 66-75, 2015.
- [15] J. Yu, "Formation of Intermetallic Phases in Al-10Si-0.3Fe based Alloys," PhD. dissertation, the Institute of Applied Materials of the Helmholtz-Zentrum Berlin for Material and Energy, Berlin 2016.
- [16] C.-L. Chen, "Characterisation of Intermetallic Phases in Multicomponent Al-Si Alloys for Piston Applications," Doctoral thesis, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering Loughborough University, September, 2006.
- [17] J. A. G. Toscano *et al.*, "Microstructure of Al₉(MnFe)Si intermetallic produced by pressure-assisted reactive sintering of elemental AlMnFeSi powder mixtures," *Materials Letters*, vol. 57, no. 15, pp. 2246-2252, 2003.
- [18] P. B. Crosley and L. F. Mondolfo, "The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning," *AFS Trans.*, vol. 74, pp. 53-64, 1966.
- [19] S.-Z. Lu and A. Hellawell, "The mechanism of silicon modification in aluminum-silicon alloys: Impurity induced twinning," *Metallurgical Transactions A*, vol. 18, pp.1721-1733, 1987.