

Khảo sát tính chất quang & cơ tính của ống đồng (Cu) sản xuất trên dây Chuyên Công Nghiệp

Nguyễn Kiên Cường

Trường Đại học Công Nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Abstract

Ống đồng được chế tạo tại nhà máy ống đồng Toàn Phát (Việt nam) trên dây chuyền công nghiệp có mức độ tự động hóa cao. Ống đồng có các kích thước khác nhau theo yêu cầu của thực tế được khảo sát theo đôi màu ống (tính chất quang) do quá trình oxy hóa khử (REDOX), độ bền giãn đứt, độ cứng bề mặt, kích thước hạt... Kết quả nghiên cứu cho thấy cơ tính: độ bền giãn đứt, độ giãn đứt giảm và kích thước hạt tăng, độ sáng của ống đồng tăng đáp ứng yêu cầu chất lượng theo tiêu chuẩn qui định.

Keywords: Phản ứng Oxy-hóa khử (REDOX), kích thước hạt, tính đôi màu bề mặt ống đồng.

1. Introduction

Ống đồng máy lạnh hay còn gọi là ống dẫn gas, là một trong những thiết bị quan trọng khi lắp đặt điều hòa. Ống đồng có tác dụng giúp lưu thông gas từ máy lạnh về cục nóng và ngược lại. Trên thị trường hiện nay có rất nhiều các dòng điều hòa và không phải điều hòa nào cũng sử dụng cùng một loại ống dẫn gas, mà đối với mỗi loại, mỗi thương hiệu lại có những tiêu chuẩn khác nhau để đảm bảo an toàn cũng như độ bền của thiết bị. Ống đồng được sản xuất dựa trên tiêu chuẩn JIS hoặc ASTM. Việc lắp đặt ống đồng đúng tiêu chuẩn sẽ giúp điều hòa hoạt động đúng hiệu suất và không xảy ra các vấn đề như máy không làm lạnh, máy không làm nóng.

Ống đồng với đường kính ngoài và chiều dày khác nhau dưới các dạng ống đồng thành phẩm như level wound copper coils (LWC) và pancake copper coils (PCs) trên dây chuyền sản xuất tự động. Đã có nhiều nghiên cứu cơ bản về hình thành, tính chất lý-hóa của lớp oxit đồng Cu_2O và CuO có độ dày nano phủ trên lớp bề mặt ống đồng, nhưng chủ yếu phục vụ cho các yêu cầu nghiên cứu cơ bản [1-3]. Tuy nhiên các khảo sát tính cơ lý ống đồng, quá trình oxy hóa đồng, thay đổi kích thước hạt (grain size) của ống đồng ngay trong quá trình sản xuất công nghiệp vẫn chưa được đề cập tới nhiều, nhất là ở Việt Nam nơi mà sản xuất ống đồng phục vụ cho điện lạnh công nghiệp và dân sinh mới được phát triển trong mấy năm gần đây. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tính chất quang (biến đổi màu ngoại quan) ống đồng do bị oxy hóa (oxidation) khi gia công cơ khí, biến tính cấu trúc hạt dẫn đến biến cứng ống đồng dẫn đến giảm khả năng sử dụng của ống đồng trong thực tế. Các kết quả nghiên cứu về khử (reduction) oxit đồng trong quá trình ủ cải thiện màu ống đồng, làm ống mềm hơn do tăng được kích thước hạt. Kết quả nghiên cứu đã giúp hạn chế lỗi hỏng sản phẩm ống đồng khi chế tạo sản xuất.

* Corresponding author. E-mail.: cuongnk@vnu.edu.vn



Hình 1. Sản phẩm ống đồng sản xuất tại công ty ống đồng Toàn Phát; a) LWC và b) PC.



2. Phương pháp sản xuất ống đồng trên dây chuyền công nghiệp

Quá trình sản xuất ống đồng được thực hiện trên dây chuyền có độ tự động hóa cao, bắt đầu quá trình cán đúc liên tục. Nguyên liệu là đồng tấm catot (%Cu min = 99,95%) được nấu chảy và phối với hợp kim đồng phốt pho (P = 13 ~ 14%) đúc liên tục thông qua bộ kết tinh được làm mát bằng nước và động cơ kéo dẫn. Nhiệt độ nấu Cu của lò (*casting furnace*): 1155°C cao hơn nhiệt độ nóng chảy của đồng (1083°C). Đồng được nấu trong lò và được đúc qua khuôn cùng với hệ thống làm mát, phối đồng khi đạt được chiều dài sẽ được cắt để chuẩn bị cho giai đoạn tiếp theo. Vì quá trình đúc phối làm lạnh nhanh nên bề mặt ống đồng bị hóa cứng nên bề mặt cứng sẽ được phay đi 1 phần. Ống sau đúc có kích thước $\Phi 91 \times 24 \times 19000$ mm (%Cu min = 99,9% và % P = 0,015 ~ 0,04%) được đưa qua máy phay bề mặt thông qua máy nắn thẳng để đảm bảo chất lượng bề mặt, độ sâu phay từ 0,4–0,8 mm.

Tiếp theo công đoạn đúc, phối đúc được cán xuống kích thước phối cán có đường kính 48–50 mm, chiều dày 2,3–2,5 mm với tốc độ cán khoảng 12–18 m/phút. Quá trình cán được thực hiện trên máy cán loại hành tinh 3 trục, thông qua 3 trục cán có góc nghiêng nhất định khi quay ở tốc độ cao sẽ làm ống đồng biến dạng, tại khu vực biến dạng nhiệt độ đạt 700–800°C, tại đây tổ chức kim loại sau đúc được kết tinh lại. Cán được tiến hành trong chụp kín chứa đầy khí nitơ (độ tinh khiết 99,99%) để tránh ống đồng bị oxy hóa, ống cán được làm mát bằng nước nhũ tương (theo tỷ lệ 20/1000 lít) ở nhiệt độ khoảng 40 °C. Phối ống đồng sau cán được tiếp tục gia công trên máy kéo liên hợp (Cascade drawing machine) thông qua bộ khuôn kéo (khuôn trong và khuôn ngoài), kéo làm giảm đường kính ống đồng và cuộn thành LWC (level wound coils) khối lượng ~ 120–150 kg/cuộn, PC (pancake coils) dài 15 m-30 m hoặc cắt ống thẳng (straight tube) với độ dài < 6 m. Độ dày ống sản xuất theo yêu cầu của khách hàng từ 0.27mm đến 0.7 mm và đường kính ống từ 4 mm đến 12.7 mm.

Ống đồng sau quá trình cán-kéo với các kích thước theo yêu cầu bị oxy hóa, ống trở nên biến cứng do cấu trúc hạt (grain size) nhỏ và mạng tinh thể Cu bị xô lệch tạo nên ứng suất dư khá lớn. Chính vì vậy ống đồng cần phải được ủ mềm (annealing) trước khi kiểm tra đóng gói thành phẩm xuất xưởng.

Để đánh giá chất lượng ống đồng thành phẩm, sự biến đổi cơ tính ống đồng được xác định bằng ứng suất kéo giãn đứt và độ giãn đứt trên máy SANS-CMT 5000 (China). Ngoài ra, độ cứng của ống đồng cũng được đo trên máy đo độ cứng model THV-5, China.

Mặt khác, sau quá trình cán-kéo-ủ mềm, ống đồng không những bị biến cứng mà còn bị oxy hóa (oxidation), tạo ra trên bề mặt ống lớp oxit đồng Cu_2O và CuO và quá trình khử (reduction) oxy khỏi bề mặt ống đồng bị oxy hóa, tạo độ sáng màu và phản quang của ống đồng thành phẩm.

3. Kết quả và thảo luận đáng giá tính chất quang và cơ tính ống đồng

3.1. Tính chất oxy hóa (oxydation reaction) của ống đồng trong quá trình gia công cán-kéo:

Ống đồng được cán từ phối đúc có kích thước $\Phi 91 \times 24 \times 19000$ mm và kéo thành các ống có đường kính khác nhau theo yêu cầu khác hàng: 0.27mm đến 0.7 mm; đường kính ống từ 4 mm đến 12.7 mm đã bị oxy hóa. Bề mặt của ống đồng này bị đổi màu từ màu nâu sáng sang màu nâu sẫm. Độ chuyển màu của ống đồng phụ thuộc vào mức độ theo đổi đường kính ống do bị oxy hóa theo phản ứng hóa học sau:

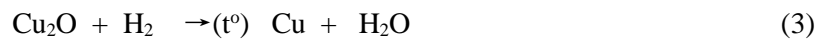




Sau phản ứng oxy hóa, Cu_2O hay copper (I) oxide (*cuprous oxide*) có màu đỏ và CuO hay copper (II) oxide (*cupric oxide*) có màu đen. Tỷ lệ mật độ của $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ hay mức độ oxy hóa sẽ làm cho bề mặt ống đồng có màu nâu nhạt (light brown) hay nâu sẫm (dark brown)

3.2. Tính chất khử (reduction reaction) của ống đồng trong quá trình ủ (annealing):

Ống đồng sau khi ủ không còn màu nâu sẫm, mà chuyển sang màu đồng sáng, do hydro (H_2) phản ứng khử với oxy có trong oxit đồng (Cu_2O , CuO) tạo nên đồng (Cu) màu đồng sáng:



Trong phản ứng trên hydro được tạo ra do phản ứng phân ly của dầu bôi trơn ở nhiệt độ cao trong lò khi ủ ống đồng:

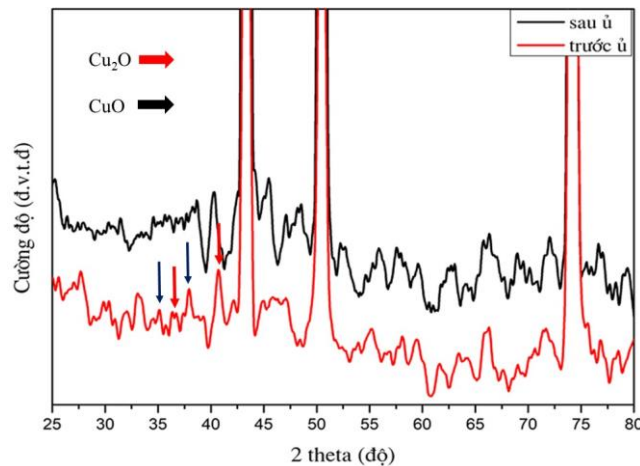


Hình 2. Phản ứng oxy hóa-khử (REDOX) làm thay đổi màu của ống đồng

Hình 2 cho thấy sự xuất hiện của các oxit đồng nên màu của ống đồng trước khi ủ do bị oxy hóa có màu nâu sẫm và màu ống đồng sau khi ủ sáng do phản ứng khử oxy nên ống đồng có màu nâu sáng. Trên thực tế, bề mặt ống đồng luôn còn tồn tại lượng oxit đồng Cu_2O và CuO , nên tỷ lệ $\text{Cu} : \text{Cu}_2\text{O} : \text{Cu}$ sẽ quyết định màu thực của ống đồng thành phẩm.

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các đỉnh phổ cực đại nhiễu xạ của Cu trên bề mặt ống đồng sau công đoạn cán-kéo và trước công đoạn ủ ống đồng tương ứng với $2\theta = 43,23^\circ$ và $50,51^\circ$ với giãn

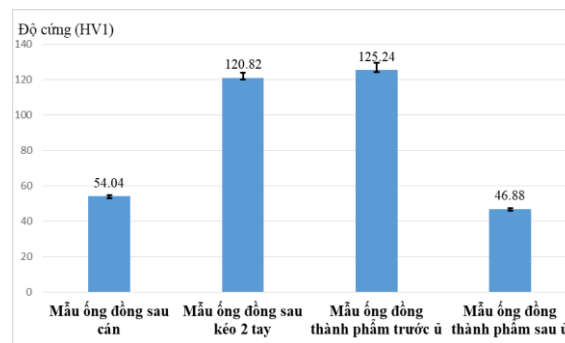
cách $d = 2,09\text{Å}$, $1,81\text{Å}$, tương ứng mặt phẳng phản xạ Cu (111) và Cu (200). Ngoài các đỉnh phổ nhiễu xạ của Cu, chúng ta còn đo được các đỉnh nhiễu xạ của Cu_2O với mặt phản xạ (111) và (200) tương ứng với góc $2\theta = 36,4^\circ$ và $42,3^\circ$. Tương tự, đỉnh phổ nhiễu xạ của CuO với mặt phản xạ (-111) và (111) tương ứng với góc $2\theta = 35,5^\circ$ và $38,38^\circ$ [3]. Sau quá trình ủ, Cu_2O và CuO bị H_2 khử thành Cu do đó cường độ các đỉnh phổ của oxit đồng. Hình 3. cho thấy ống đồng bị oxi hóa được xác định bằng đỉnh phổ nhiễu xạ trước khi ủ và làm thay đổi màu (thay đổi tính chất quang) của ống đồng. Sau khi ủ ở nhiệt độ cao (580°C), H_2 và CO được phân tách từ dầu bôi trơn ở nhiệt độ cao đã khử oxit đồng theo phương phản ứng 7-8 ở trên, nên bề mặt ống đồng chuyển về màu đồng tự nhiên.



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy sự tồn tại của Cu và oxit đồng Cu_2O và Cu.

3.3. Tính chất cơ lý của ống đồng trong quá trình gia công cán kéo

Quá trình gia công cán kéo (cold working) làm thay đổi cấu trúc mạng của đồng, dẫn đến thay đổi cơ tính của ống đồng, tức là ống đồng trở nên cứng hơn [2]. Các phương pháp thí nghiệm: kéo dẫn đứt, đo độ cứng, độ giãn dài và độ hạt của ống đồng cho phép xác định sự thay đổi cơ tính của ống đồng sau quá trình cán kéo.



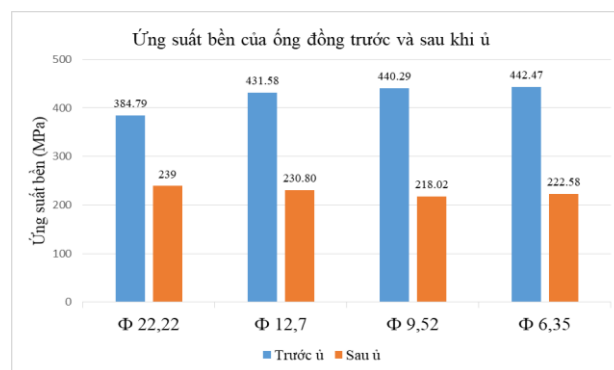
Hình 4. Độ cứng ống đồng qua các công đoạn gia công

Hình 4. cho thấy độ cứng HV1 của ống đồng tăng từ 54.04 -125.24 HV, đồng thời ứng suất giãn đứt cũng tăng 384.79 MPa đến 442.47 MPa, từ công đoạn cán đến công đoạn cuộn thành phẩm (LWC, PC). Tuy nhiên, sau khi ủ, độ cứng và ứng suất bền đứt của ống đồng giảm đáng kể từ khoảng 125 HV xuống còn khoảng 46 HV (hình 4 và 5). Nói một cách khác ống đồng “mềm” hơn sau khi nó được ủ ở

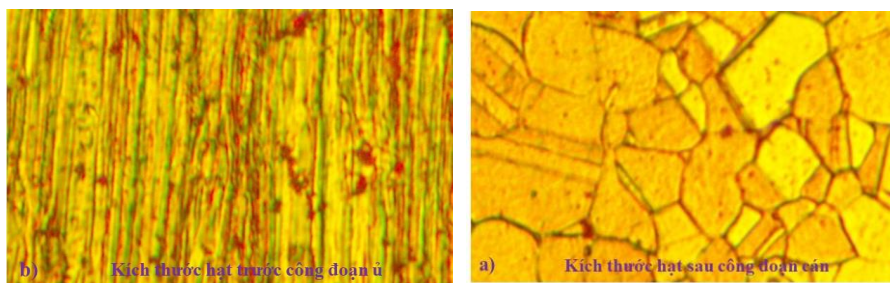
nhệt độ trong môi trường khí ni tơ. Điều này được cho là do kích thước hạt (grain sizes) đồng tăng đáng kể sau khi ủ ống đồng [3-4].

Hình ảnh kích thước hạt (xem hình 6) quan sát bằng kính hiển vi cho thấy trong quá trình gia công từ công đoạn cán đến công đoạn cuộn thành phẩm (trước công đoạn ủ), biên của các hạt của ống đồng bị biến dạng từ mặt đa diện thành các dải (strips) theo phương kéo dọc trục. Sự biến dạng các biên hạt là nguyên nhân chính làm tăng độ biến cứng của ống đồng sau các công đoạn cán-kéo-cuộn thành phẩm.

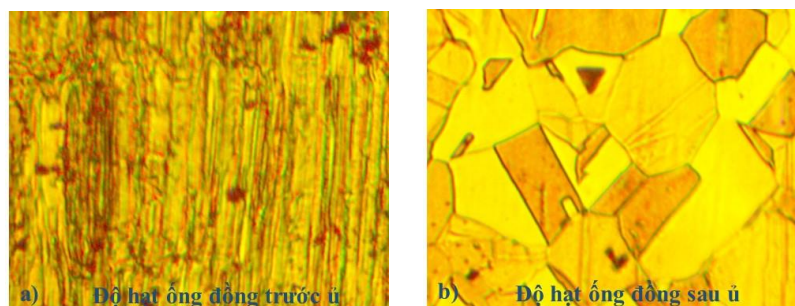
Tuy nhiên sau khi ủ ở nhiệt độ trên nhiệt độ tái kết tinh của đồng, do tác dụng nhiệt các biên hạt dần hồi phục hình dạng và trạng thái (grain recovery), tiếp theo là tăng trưởng kích thước (grain growth) hạt của cấu trúc đồng. Kết quả là cơ tính của ống đồng như độ bền giãn đứt và độ cứng giảm so với ống đồng trước khi ủ. Điều đó có nghĩa là ống đồng trở nên mềm hơn, phù hợp yêu cầu của sử dụng thực tế.



Hình 5: Ứng suất bền đứt của ống đồng ở các đường kính khác nhau trước và sau ủ mềm.



Hình 6. Kích thước hạt thay đổi trong quá trình gia công (trước khi ủ)



Hình 7. Kích thước hạt thay đổi sau khi ủ.

4. Conclusion

Ống đồng dùng trong các thiết bị lạnh trong công nghiệp và dân sinh được sản xuất theo các công đoạn nêu ở trên. Quá trình đó thực chất là một quá trình oxy hóa-khử (REDOX). Khảo sát tính oxy hóa của ống đồng cho thấy, tính chất quang và cơ tính của ống đồng sau quá trình gia công cơ, màu sắc (màu nâu sẫm) của lớp bề mặt ống đồng tùy thuộc mức độ oxy hóa trong quá trình gia công ống từ công đoạn cán đến cuộn thành phẩm trước khi ủ. Ngoài ra cơ tính của ống đồng cũng tăng (ống cứng hơn), độ hạt giảm và hình thái học của nó cũng thay đổi, trong quá trình gia công thành ống thành phẩm. Tuy nhiên công đoạn ủ, phản ứng khử của hydro (sinh ra từ phân hủy dầu bôi trơn ở nhiệt độ cao) làm giảm tỉ lệ Cu_2O và CuO trong lớp bề mặt ống đồng. Lượng oxit đồng này giảm làm cho bề mặt ống chuyển sang màu nâu sáng. Mặt khác, kích thước các biên hạt rõ, độ đều kích hạt tăng, làm cho ống đồng mềm hơn: ứng suất bền đứt giảm, độ cứng giảm và độ giãn dài tăng. Kết quả sau các công đoạn gia công cơ, ống đồng đạt kích thước theo yêu cầu, cơ tính và tính chất quan đáp ứng yêu cầu sử dụng theo qui chuẩn.

Tài liệu tham khảo:

- [1] Leo Chau-Kuang Liao, Tin-Yu Tung, "Fabrication of composition of Cu-Cu₂O crystal films by electrochemical deposition with potential pulse settings" *Electrochimica Acta*, Vol. 282, 395-401 (2018).
- [2] Sayed M. Badawy, R.A. El-Khashab1, A.A. Nayl, "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Cu/Cu₂O Nanoparticles Prepared in Aqueous Medium" (2011).
- [3] Sumita Choudhary, J. V. N. Sarma, Surojit Pande, Soraya Ababou-Girard, Pascal Turban, Bruno Lepine and Subhashis Gangopadhyay "Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase" *AIP Advances* **8**, 055114 (2018).