Công trình được hoàn thành tại: **Trường Đại học Bách Khoa - ĐHQG-HCM**

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Đặng Vũ Ngoạn
Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Nguyễn Hồng Dư

Phản biện độc lập: TS. Phạm Đức Thắng
Phản biện độc lập: PGS. TS. Nguyễn Văn Tư

Phản biện 1: GS. TSKH. Phạm Phố
Phản biện 2: PGS. TS. Hoàng Trọng Bá
Phản biện 3: PGS. TS. Nguyễn Ngọc Hà

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án họp tại:
Trường đại học Bách khoa – ĐHQG-HCM
Vào lúc…….giờ……ngày…….tháng…… năm 2012

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:
- Thư viện Khoa học Tổng hợp Tp. Hồ Chí Minh
- Thư viện Trường Đại học Bách khoa - ĐHQG-HCM.

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bảo vệ catot, trong đó có bảo vệ bằng protector, được sử dụng rộng rãi để chống ăn mòn đường ống, bồn, bể ngầm, các kết cấu thép ở biển, cầu cảng, cốt thép bê tông, tầu thủy, hệ thống cáp ngầm, vv....

Phương pháp chế tạo protector truyền thống là đúc trong khuôn kim loại và không xử lý nhiệt sau đúc. Bằng phương pháp đó, hợp kim protector có cấu trúc hạt thô hướng tâm, nên các biện pháp xử lý sau đúc thường không hiệu quả. Với hiệu ứng tạo ra sản phẩm hợp kim có tổ chức hạt nhỏ, mịn, đồng đều, phương pháp đúc bán lỏng (kết tinh có điều khiển ở trạng thái bán lỏng) là giải pháp công nghệ phù hợp để cải thiện đặc tính điện hóa của protector.

Chưa có công trình nghiên cứu nào áp dụng biện pháp công nghệ kết tinh có điều khiển trong quá trình chế tạo protector. Vì vậy, đề tài đã chọn vấn đề nghiên cứu công nghệ chế tạo protector bằng phương pháp kết tinh có điều khiển đối với một đối tượng cụ thể là protector nền Zn, từ đó tiến hành phân tích, kiểm tra trong phòng thí nghiệm và thử nghiệm tự nhiên để đánh giá chất lượng của sản phẩm protector nền Zn chế tạo bằng công nghệ mới.

## 1.2. TÍNH CẤP THIẾT CỦA LUẬN ÁN

Hiện nay việc ứng dụng protector để chống ăn mòn rất phổ biến, hàng năm tiêu tốn một lượng kim loại màu rất lớn. Yêu cầu đặt ra là phải nghiên cứu để nâng cao chất lượng của protector, nhằm bảo vệ có hiệu quả đồng thời tiết kiệm vật liệu protector. Việc nghiên cứu công nghệ kết tinh có điều khiển để chế tạo protector nền Zn nói riêng và protector nói chung nhằm nâng cao dung lượng, chống thụ động hóa mà không sử dụng các phụ gia độc hại đối với môi trường và nâng cao hiệu quả bảo vệ của protector là rất cần thiết.

## 1.3. MỤC TIÊU CỦA LUẬN ÁN

Nghiên cứu chế tạo protector nền Zn bằng phương pháp đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh, nhằm nâng cao các tính chất điện hóa và hiệu quả bảo vệ của protector.

## 1.4. NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

- Nghiên cứu phương pháp, công nghệ chế tạo mới, đó là công nghệ đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh.
- Nghiên cứu cơ sở lý thuyết, các điều kiện của công nghệ đúc bán lỏng.
- Nghiên cứu xác định hợp kim nền kẽm Zn-Al-Sb để chế tạo protector có giá trị điện thế điện cực âm nhất bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm.
- Nghiên cứu phân tích các phản ứng hóa lý của quá trình kết tinh trong điều kiện đúc bán lỏng có điều khiển.

- Nghiên cứu thiết kế, chế tạo protector nền Zn bằng phương pháp đúc bán lỏng có điều khiển quá trình kết tinh và ảnh hưởng của các thông số chính đến chất lượng vật đúc.
- Khảo sát, phân tích các chỉ tiêu điện hóa, tổ chức tế vi của protector nền Zn trong phòng thí nghiệm.
- Nghiên cứu ứng dụng thử nghiệm protector nền Zn chế tạo theo phương pháp mới và xác định hiệu quả bảo vệ, các tính chất điện hóa của chúng trong môi trường nước biển và đất ven biển.
- Đề ra quy trình công nghệ chế tạo protector nền Zn và bước đầu xác định hiệu quả kinh tế kỹ thuật của sản phẩm.

### 1.5. NHỮNG ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Đưa ra phương pháp chống thụ động protector nền Zn không dùng các phụ gia độc hại mà dùng phương pháp kết tinh có điều khiển: tạo tổ chức tế vi dạng hạt hình cầu, đồng đều, sản phẩm có dung lượng điện hóa cao, hiệu quả bảo vệ cao hơn so với protector nền Zn đúc bằng phương pháp thông thường.
- Đề xuất giải pháp kỹ thuật và lựa chọn các thông số công nghệ phù hợp để triển khai phương pháp kết tinh có điều khiển trong chế tạo protector nền Zn.
- Xác định các đặc tính điện hóa chủ yếu của protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp kết tinh có điều khiển. Thử nghiệm thực tế cho thấy protector nền Zn đúc bán lỏng không bị hà bám sau 12 tháng sử dụng.
- Thu được số liệu tương đối đầy đủ về tốc độ ăn mòn trong môi trường nước biển và môi trường đất ven biển của thép vỏ tàu CT51 được bảo vệ bằng protector nền Zn đúc thông thường và protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp kết tinh có điều khiển.

### 1.6. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU NGOÀI NƯỚC

Trên thế giới, các nghiên cứu về protector Zn chủ yếu tập trung vào việc tối ưu hóa thành phần hợp kim và hình dạng, kích thước của protector, nhằm cải thiện đặc tính điện hóa và các tính chất sử dụng khác của chúng. Trong đó, việc đáp ứng yêu cầu khắt khe về bảo vệ môi trường ngày càng được quan tâm. Nhiều thành phần hợp kim đã được đề xuất để thay thế việc sử dụng các phụ gia độc hại được đưa vào hợp kim để chống thụ động hóa, hạn chế tác động xấu đến môi trường trong quá trình sử dụng protector.

### 1.7. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC

Trong nước, công nghệ bảo vệ catot cho các kết cấu thép được sử dụng chưa lâu. Những nghiên cứu về bảo vệ catot cho kết cấu thép được tiến hành tại Đại học Bách khoa Hà nội, Đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh, Liên doanh Dầu khí Việt Xô, Viện KHCN Giao thông vận tải, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, Trung tâm nhiệt đới Việt Nga. Một số kết cấu thép của các công trình dầu khí, cầu cảng, đường ống, bồn bể, đã được

áp dụng công nghệ bảo vệ catot bằng protector và cho những kết quả tốt. Các nghiên cứu về protector chỉ được thực hiện đối với các sản phẩm chế tạo theo phương pháp đúc thông thường.

Những nghiên cứu của Việt Nam cũng như trên thế giới chưa đề cập đến phương pháp chế tạo protector nền Zn bằng công nghệ đúc bán lỏng. Vì vậy, việc nghiên cứu công nghệ đúc bán lỏng trong chế tạo protector nền Zn là hướng đi mới và phù hợp để nâng cao chất lượng và hiệu quả bảo vệ của protector.

# CHƯƠNG 2: CƠ SỞ LÝ LUẬN VÀ GIẢ THUYẾT KHOA HỌC

## 2.1. CƠ SỞ VÀ GIẢ THUYẾT KHOA HỌC

Trong môi trường nước biển và trong đất ngập mặn ven biển quá trình ăn mòn kim loại diễn ra rất mãnh liệt. Bản chất của quá trình này là ăn mòn điện hóa trong môi trường điện ly là dung dịch muối. Biện pháp chống ăn mòn cho kim loại trong môi trường nước biển và đất ven biển hiệu quả nhất là bảo vệ catot bằng protector.

Hiện nay các loại protector do nước ngoài và Việt nam sản xuất, thành phần hợp kim đều tương tự như nhau. Tuy nhiên, công nghệ và trình độ chế tạo rất khác nhau. Các nước với trình độ công nghệ tiên tiến, quá trình nấu hợp kim rất ít bị hòa tan khí và lẫn tạp chất, đúc tạo hình thì nhận được sản phẩm có cấu trúc tinh thể nhỏ và độ xít chặt cao nên chất lượng rất tốt. Đối với nước ta, do công nghệ còn hạn chế, nên phương pháp đúc nóng chảy truyền thống làm sản phẩm protector có cấu trúc tinh thể không đồng đều, sản phẩm thường chứa tạp chất, rỗ khí.

Quá trình hòa tan protector sẽ tạo ra dòng điện để bảo vệ cho thép chống ăn mòn. Nếu hòa tan hoàn toàn thì hiệu suất điện hóa cao. Nếu protector có cấu trúc hạt lớn, quá trình hòa tan sẽ tập trung ở biên hạt, làm hạt tách rời ra hoặc tạo thành các cặp pin điện hóa, tự ăn mòn lẫn nhau, hiệu suất điện hóa sẽ thấp.

Vì vậy vấn đề đặt ra là phải khắc phục được những nhược điểm đó trong quá trình chế tạo protector. Để đạt được điều đó, chỉ có thể ứng dụng các phương pháp làm nhỏ hạt trong quá trình kết tinh của sản phẩm, đó là phương pháp đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh.

Công nghệ kết tinh có điều khiển ở trạng thái bán lỏng là một công nghệ mới được áp dụng trên thế giới trong thời gian gần đây. Tại diễn đàn đầu tiên về kim loại bán lỏng, Flemings đã nêu lên các đặc tính của xử lý bán lỏng và tiềm năng ứng dụng của từng đặc tính. Đúc kết tinh có điều khiển ở trạng thái bán lỏng có những ưu điểm sau:

- Đúc bán lỏng áp lực tạo nên một cấu trúc tế vi có tính đồng nhất cao trong toàn bộ protector. Cấu trúc hình cầu thay thế cấu trúc hình nhánh cây. Vì vậy

sẽ hạn chế việc hình thành các cặp pin ăn mòn trong protector. Nâng cao tuổi thọ và ổn định điện thế điện cực của protector.

- Khuyết tật vật đúc giảm: đúc ở trạng thái bán lỏng giúp loại bỏ nhiều khuyết tật vốn tồn tại ở đúc truyền thống chẳng hạn mức độ xốp tế vi và rỗ co giảm đáng kể. Dòng chảy tầng và mặt thoáng ổn định giúp điền khuôn êm hơn dòng chảy lỏng hoàn toàn, do đó ngăn chặn không cho khí lọt vào. Sự tồn tại của pha rắn và nhiệt độ thấp làm giảm co ngót cho chi tiết.

Như vậy có thể nói việc nghiên cứu áp dụng phương pháp đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh là một biện pháp công nghệ rất có hiệu quả trong việc đảm bảo các tính chất điện hóa, nâng cao hiệu quả bảo vệ của protector.

## 2.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT BẢO VỆ, CHỐNG ĂN MÒN KIM LOẠI BẰNG PHÂN CỰC

Phương pháp bảo vệ, chống ăn mòn bằng phương pháp phân cực chỉ dùng để bảo vệ những phần kim loại tiếp xúc với môi trường dẫn điện ion như trong đất. Điện thế điện cực kim loại có thể thay đổi được nếu kim loại cần bảo vệ đó là một phần của hệ điện hóa. Nếu điện thế điện cực được chuyển về phía dương hơn so với điện thế ăn mòn cho đến khi kim loại rơi vào vùng thụ động gọi là kim loại được bảo vệ anot. Nếu điện thế điện cực được dịch chuyển về phía âm hơn so với điện thế ăn mòn thì phản ứng anot hòa tan kim loại giảm đi hoặc hoàn toàn ngừng hẳn gọi là kim loại được bảo vệ catot.

Bảo vệ catot là phương pháp phân cực catot công trình cần bảo vệ để dịch chuyển điện thế tự nhiên của công trình về phía âm hơn dẫn đến làm giảm hoặc ngừng hẳn quá trình ăn mòn kim loại nhờ phân cực catot kim loại bằng dòng điện ngoài hoặc nối chúng với một anot hy sinh (thường là Zn, Mg hoặc Al)

## 2.3. LÝ THUYẾT VỀ KẾT TINH CÓ ĐIỀU KHIỂN Ở TRẠNG THÁI BÁN LỎNG

### 2.3.1. Trạng thái bán lỏng

Theo lý thuyết về luyện kim, khi kim loại được gia nhiệt lên trên nhiệt độ đường đặc, kim loại bắt đầu chảy ra và pha lỏng xuất hiện, trạng thái này gọi là trạng thái rắn lỏng. Nếu tiếp tục gia nhiệt trên nhiệt độ đường lỏng, ta thu được kim loại ở trạng thái lỏng hoàn toàn. Ngược lại, nếu làm lạnh kim loại từ trạng thái lỏng, khi nhiệt độ giảm xuống dưới nhiệt độ đường lỏng nhưng vẫn còn trên nhiệt độ đông đặc, lúc này có sự xuất hiện của pha rắn, trạng thái này gọi là trạng thái nửa rắn hay bán lỏng.

### 2.3.2. Các công nghệ chế tạo kim loại bán lỏng

Công nghệ chế tạo kim loại bán lỏng được chia thành 2 loại:

- *Phương thức Rheo:* kim loại trạng thái bán lỏng được chế tạo từ kim loại được nấu chảy lỏng hoàn toàn, sau đó cho đông đặc trong điều kiện có lực cắt

do bên ngoài tác động, khi đạt đến trạng thái bán lỏng mong muốn, khối bán lỏng sẽ được trực tiếp sử dụng ngay trong các quá trình tạo hình bán lỏng tiếp theo.

- *Phương thức Thixo:* cơ bản gồm 2 bước, đầu tiên người ta tạo ra vật liệu thô dưới dạng các thanh cấp liệu có cấu trúc mang đặc tính xúc biến, sau đó gia nhiệt lại các thanh cấp liệu này tới nhiệt độ bán lỏng để tạo ra kim loại trạng thái bán lỏng dùng cho quá trình tạo hình bán lỏng tiếp theo. Cấu trúc tế vi mang đặc tính xúc biến là một cấu trúc mà trong đó pha rắn có hình dạng phi nhánh cây (hay cấu trúc dạng cầu) với kích thước hạt nhỏ mịn và phân bố đồng đều trong một nền lỏng có điểm chảy thấp hơn.

## CHƯƠNG 3: PHƯƠNG PHÁP - VẬT LIỆU NGHIÊN CỨU

### 3.1. VẬT LIỆU VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU

#### 2.1.1. Vật liệu nghiên cứu

*Vật liệu protector*: là hợp kim của Zn với Al và Sb.

*Nguyên liệu chế tạo protector*: Zn tinh khiết (99,99 %) xuất xứ Hàn Quốc. Al, Sb tinh khiết (99,99 %) xuất xứ Đài Loan.

*Mẫu thép nghiên cứu*: Thép CT51 là thép dùng chế tạo vỏ tàu thông dụng (TCVN 1651-85). Thành phần: C:0,28-0,37; Mn: 0,50-0,80%; Si: 0,15-0,35%; P< 0,04%; S<0,05% (TCVN 1811:2009).

#### 2.1.2. Thiết bị nghiên cứu

- Phân tích cấu trúc theo phương pháp ASTM E407-07 trên kính hiển vi Axiovert 40 MAT.
- Phân tích thành phần hóa học (EDX) và chụp ảnh bề mặt (SEM) trên thiết bị Jeol 6490 JED 2300.
- Xác định điện thế điện cực bằng máy đo tổng trở điện hóa: Thiết bị Solatron, model 1280Z-2003.
- Đo dung lượng điện hóa của protector Zn theo TCVN 6024-1995 bằng thiết bị đo dòng ăn mòn Galvanostat.
- Cân mẫu bằng cân phân tích, độ chính xác $10^{-4}$ gam.

### 3.2. PHƯƠNG PHÁP NẤU LUYỆN VÀ ĐÚC PROTECTOR

- Lò nấu: Loại lò điện, công suất 12KW. Có thiết bị kiểm soát nhiệt độ, đồng hồ hiển thị.
- Khuấy cơ bằng thiết bị khuấy gắn moter giảm tốc, cánh khuấy dạng chân vịt trên 2 trục quay ngược chiều nhau.
- Phương pháp đo nhiệt độ: dùng cảm biến nhiệt (can nhiệt) đo trực tiếp trong nồi nấu. Điều chỉnh nhiệt độ bằng phương pháp đóng ngắt điện trở theo cảm biến nhiệt.

- Nồi nấu: nồi graphit, thể tích mẻ nấu 7 $dm^3$. - Nạp liệu: cân nguyên liệu bằng cân điện tử có độ chính xác $10^{-3}$g. thứ tự nạp liệu: Zn, Al và Sb.

**Hình 3.1.** Thiết bị đúc protector Zn bán lỏng, áp lực

3.3. PHƯƠNG PHÁP KIỂM TRA CHẤT LƯỢNG PROTECTOR TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Đánh giá chất lượng của protector bằng các phương pháp: phân tích cấu trúc theo ASTM E407-07, thành phần hóa học theo TCVN 1811:2009, điện thế điện cực và dung lượng của protector nền Zn theo TCVN 6024-1995.

3.4. PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM TỰ NHIÊN

**3.4.1. Mẫu thép cacbon thử nghiệm tự nhiên**

Đề tài sử dụng thép cacbon CT51 để tiến hành thử nghiệm trong 2 môi trường: trong nước biển (Ký hiệu N) và trong đất (Ký hiệu D) , với mỗi môi trường thử nghiệm có 3 nhóm: A - Thử nghiệm tốc độ ăn mòn thép CT51 không bảo vệ. B - Thử nghiệm tốc độ ăn mòn thép CT51 được bảo vệ bằng protector nền Zn đúc thông thường. C - Thử nghiệm tốc độ ăn mòn thép CT51 được bảo vệ bằng protector nền Zn đúc bán lỏng.
Mỗi nhóm 15 mẫu. Kích thước mẫu: 100 x 150mm, dày 1,5mm.

**3.4.2. Môi trường thử nghiệm**

Sản phẩm sau khi chế tạo được thử nghiệm trong môi trường nước biển vịnh Nha Trang và trong môi trường đất ven biển.

**Bảng 3.5.** Thông số môi trường nước biển tại Vịnh Nha Trang

| Nhiệt độ (ºC) | pH | Độ mặn (‰) | Oxi hòa tan (mg/l) | Tỉ trọng (g/ml) | Photpho (mg/l) | Nitơ (mg/l) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 26,8 | 7,5 | 30 | 5-8 | 1,019 | 0,03 | 0,2 |

Môi trường đất ven biển khu vực thử nghiệm có điện trở suất 90 ÷ 110 Ωcm.

**3.4.3. Xác định tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ**

- Tốc độ ăn mòn được tính toán từ kết quả thử nghiệm ăn mòn của trung bình 15 mẫu. Làm sạch bề mặt mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn GOST 9.909. Sản phẩm ăn mòn được lấy ra theo phương pháp của Vũ Đình Huy và GOST 9.907, ISO DIS 8470. Sau khi thu sản phẩm ăn mòn tiến hành rửa sạch bằng nước cất, làm

sạch bằng axeton và sấy khô. Cân mẫu sau khi thử nghiệm ở nhiệt độ 27-28°C, độ ẩm 70-75% bằng cân phân tích độ chính xác 0,0001g.

Tốc độ ăn mòn kim loại được xác định bằng phương pháp khối lượng, nghĩa là tính theo lượng kim loại bị mất đi ứng với một đơn vị thời gian và đơn vị diện tích mẫu theo công thức sau:

$$\rho = \frac{m_0 - m_1}{S.t} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

Trong đó:

ρ - tốc độ ăn mòn;

$m_0$ - trọng lượng mẫu kim loại trước khi thí nghiệm (g) hoặc (mg);

$m_1$ - trọng lượng mẫu kim loại sau thí nghiệm (g) hoặc (mg);

Δm – độ hao hụt khối lượng kim loại trong thời gian thử nghiệm t;

S - diện tích bề mặt kim loại;

t - thời gian (giờ) hoặc (ngày, đêm) hoặc năm.

Nếu Δm (mg), S ($dm^2$) và t (ngày đêm) ta có: [ρ] = mg/$dm^2$/ngày đêm.

- Mức độ bảo vệ được xác định theo công thức:

$$\eta = \frac{k_2 - k_1}{k_2} 100\%$$

Trong đó: $\eta$: Mức độ bảo vệ; $k_1$: Tốc độ ăn mòn có bảo vệ; $k_2$: Tốc độ ăn mòn khi không bảo vệ.

## CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 4.1. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA PROTECTOR NỀN Zn BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM

Một trong những yếu tố ảnh hưởng đến khả năng bảo vệ của protector là điện thế điện cực. Điện thế điện cực càng âm, khả năng bảo vệ của protector càng tốt. Đối với protector nền Zn, thành phần hợp kim của protector lại ảnh hưởng lớn đến điện thế điện cực của protector. Vì vậy cần xác định thành phần của hợp kim để protector nền Zn có điện thế điện cực âm nhất.

Chọn hàm điện thế điện cực có dạng:

$$\delta = f(Al, Sb) = f(Z_1, Z_2)$$

Trong đó :

$Z_1$, $Z_2$ là % Al và % Sb

[Al] = 0,00 ÷ 2,25% ; [Sb] = 0,00 ÷ 0,25%

Giải bài toán quy hoạch thực nghiệm cho ta kết quả, hợp kim Zn có điện thế điện cực âm nhất là E = -1,029V với thành phần như sau :

Zn = 97,5%; Al = 2,25%; Sb = 0,25%

Thành phần này tương tự thành phần của các loại protector nền Zn phổ biến trên thế giới hiện nay.

## 4.2. CÁC PHẢN ỨNG HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH KẾT TINH CÓ ĐIỀU KHIỂN TRONG ĐÚC BÁN LỎNG

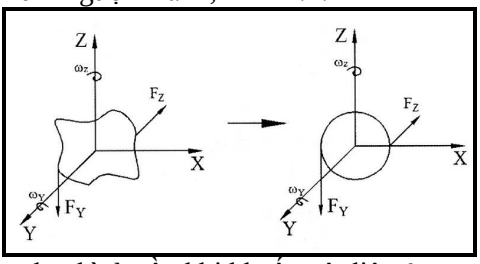
### 4.2.1. Những tính chất của vật liệu bán lỏng

Khi chọn một hợp kim dùng cho để chế tạo protector đúc bán lỏng kết tinh có điều khiển, có 4 tính chất sau đây cần quan tâm:

- Hợp kim có khoảng đông đặc đủ rộng
- Độ nhạy của thành phần rắn đối với nhiệt độ thấp
- Khả năng hình thành một cấu trúc có hình thái hạt cầu kích thước nhỏ mịn
- Tính đúc dễ dàng

### 4.2.2. Quá trình hình thành vật liệu bán lỏng

Kim loại bán lỏng được tạo bằng cách thực hiện đồng thời hai quá trình làm nguội và khuấy đảo kim loại lỏng. Trong quá trình khuấy đảo, các hạt tinh thể bứt ra khỏi liên kết nhánh cây và chuyển động tự do dưới tác dụng của các lực được tạo ra từ cơ cấu khuấy. Các lực này luôn thay đổi hướng, điểm đặt lực và không cân bằng trong suốt quá trình khuấy sẽ làm cho hạt chuyển động xoay quanh trục của nó theo chiều và phương khác nhau, gây biến dạng hình dáng hạt, tạo nên hạt có dạng hình cầu. Các hạt này tồn tại bởi độ bền biên giới hạt ở trạng thái bán lỏng và làm nguội nhanh, hình 4.1.




**Hình 4.1.** Nguyên lý tạo hạt hình cầu khi khuấy vật liệu ở trạng thái bán lỏng

### 4.2.3. Quá trình hòa tan hydro và oxy trong nấu hợp kim Zn

*4.2.3.1. Quá trình hòa tan hydro vào hợp kim Zn nóng chảy*

Hợp kim Zn ở trạng thái nóng chảy hấp thụ rất ít hydro và hydro trong trường hợp này có thể coi là khí trơ đối với hợp kim dễ nóng chảy này. Như vậy, đối với Zn, sự hòa tan của hydro là không đáng kể.

*4.2.3.2. Quá trình hòa tan oxy vào hợp kim Zn nóng chảy*

Sự tương tác giữa các hợp kim nóng chảy đối với oxi hòa tan rất phức tạp và dẫn tới các kết quả khác nhau phụ thuộc vào các hợp kim cơ bản và các thành phần hợp kim. Hợp kim trên nền cơ bản là các kim loại dễ nóng chảy khi nung chảy cùng với môi trường khí chứa oxi, trên bề mặt dung dịch nóng chảy xuất

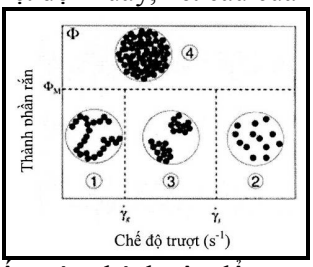
hiện màng oxit không hòa tan. Tuy nhiên, sự tương tác của oxi với Zn là không đáng kể.

### 4.2.4. Tác động của quá trình khuấy đảo cơ

Quá trình khuấy đảo cơ là quá trình khuấy đảo trực tiếp kim loại lỏng thông qua chuyển động của bộ phận khuấy được nhúng vào trong kim loại lỏng. Mục đích của khuấy đảo cơ là tạo ra độ đồng nhất của dung dịch khuấy, trong quá trình tạo vật liệu bán lỏng thì quá trình khuấy tạo ra hệ đồng nhất giữa pha lỏng và pha rắn đảm bảo độ ổn định nhiệt độ trong buồng khuấy.

Khi ở dạng kết tinh tự do, lực liên kết giữa các hạt làm cho độ nhớt tăng. Để phá vỡ được cấu trúc nhánh cây thì lực khuấy được tạo ra phải thắng được lực liên kết giữa các hạt - phần tử. Khi thực hiện quá trình khuấy, lực liên kết giữa các phần tử bị phá vỡ, dòng kim loại chuyển động theo chế độ chảy rối làm cho độ nhớt của vật liệu giảm dần.

Khi lực liên kết giữa các phần tử bị phá vỡ hoàn toàn, các hạt chuyển động tự do trong nền kim loại lỏng thì độ nhớt sẽ không giảm nữa. Sự phá vỡ liên kết giữa các hạt là hiệu quả của quá trình khuấy, chúng phụ thuộc vào tốc độ khuấy, thời gian khuấy, nhiệt độ khuấy, kết cấu của hệ thống khuấy. Hình 4.3.




**Hình 4.3.** Cơ chế bẻ gãy cấu trúc nhánh cây để tạo ra cấu trúc tế vi dạng hạt

### 4.2.5. Các phương pháp khuấy đảo cơ

#### *4.2.5.1. Phương pháp khuấy đảo cơ sử dụng cánh khuấy*

Quá trình khuấy đảo cơ này do Flemings và các cộng sự sáng chế. Thiết bị của một hệ thống khuấy đảo cơ bằng cánh khuấy gồm một cánh khuấy dẫn động bởi mô tơ có công suất phù hợp để tạo ra lực khuấy đủ lớn để có thể phá hủy cấu trúc tinh thể nhánh cây và khuếch tán những tinh thể nhánh cây bị phá hủy trong kim loại lỏng. Trong phương pháp này, những cấu trúc nhánh cây được tạo ra trong quá trình làm nguội và sau đó bị phá huỷ, những tinh thể này được coi như là những tinh thể mầm cho những phần tử hình cầu.

#### *4.2.5.2. Phương pháp khuấy đảo cơ sử dụng trục vít*

Phương pháp khuấy bằng trục vít thiết bị gồm hệ thống lò nung điện, hệ thống trục khuấy, phương pháp khuấy bằng trục vít chỉ diễn ra trong khoảng hẹp phụ thuộc vào đường kính của trục khuấy, hiệu quả của 1 trục vít không cao do đó người ta thường bố trí nhiều trục vít cho hệ thống khuấy trong công nghệ chế

tạo vật liệu bán lỏng. Theo Flemings, quy trình liên tục sẽ tạo ra một hỗn hợp đồng nhất của kim loại rắn - lỏng, pha rắn là những nhánh cây suy biến hoặc hình cầu nhỏ. Thành phần kim loại rắn - lỏng được lấy ra khỏi vùng khuấy ở cùng tốc độ như khi được chuyển từ vùng chảy lỏng vào vùng khuấy.

*4.2.5.3. Phương pháp khuấy đảo cơ sử dụng trục vít, cánh khuấy*

Đây là phương pháp khuấy kết hợp trục vít và cánh khuấy trong một hệ thống khuấy, cánh khuấy có tác dụng khuấy sơ bộ trong nồi nung, trục vít có tác dụng chính phá hủy cấu trúc tinh thể nhánh cây thành dạng nhánh cây suy biến hoặc hình cầu và khuếch tán những tinh thể nhánh cây bị phá hủy này vào trong kim loại lỏng. Quá trình phối hợp đồng đều giữa trục khuấy và trục vít về hướng quay và tốc độ quay tạo ra sự chuyển động tương tác liên tục của các tinh thể với nhau, sự tác động liên tục của các hạt kim loại tạo ra các hạt có dạng hình cầu, độ hạt đồng đều và mịn hơn các phương pháp khuấy riêng lẻ.

*4.2.5.4. Quá trình khuấy đảo cơ sử dụng trục khuấy điều khiển nhiệt độ*

Theo phương pháp này, kim loại lỏng được làm nguội đến nhiệt độ quy định và được điều chỉnh cùng lúc với quá trình khuấy đảo bằng bộ phận khuấy có điều khiển nhiệt độ. Bộ phận khuấy được nhúng vào trong khối kim loại lỏng trong bồn, thiết bị bơm vận chuyển có thể rút kim loại ở trạng thái bán lỏng chứa trong bồn và nhờ vào các rãnh chia, thiết bị vận chuyển có thể tách kim loại bán lỏng thành hai loại: kim loại bán lỏng có độ nhớt lớn và kim loại bán lỏng có độ nhớt nhỏ hơn.

*4.2.5.5. Bộ khuấy đảo cơ dạng chân vịt 2 trục khuấy của đề tài*

Trong điều kiện hiện có của Việt Nam và trong phạm vi nghiên cứu của đề tài, lựa chọn phương pháp khuấy đảo cơ bằng hai trục lắp nhiều cánh chân vịt quay ngược chiều nhau, hình 4.8, vì các lý do sau :

- Trong điều kiện hiện có với thiết bị thí nghiệm và nồi nấu kim loại nhỏ gọn (mỗi mẻ nấu chỉ được khoảng 8 - 10 kg hợp kim Zn) nên khó có thể bố trí cơ cấu khuấy cồng kềnh.

**Hình 4.8.** Thiết bị khuấy đảo cơ

- Cánh khuấy được thiết kế theo kiểu nghiêng xoắn nhằm khuấy đảo kim loại theo hai chiều, một chiều làm cho dòng kim loại chuyển động xoay quanh trục, một chiều đảo dòng kim loại từ bên trên xuống đáy nồi.
- Trục khuấy được bố trí nhiều cánh khuấy gián đoạn làm tăng khả năng chảy rối của dòng kim loại, tạo lực va chạm đập mạnh tăng khả năng phá vỡ liên kết làm nhỏ hạt.
- Cơ cấu khuấy được bố trí khuấy song song quay ngược chiều nhau để tránh trường hợp chuyển động đồng tốc của dòng kim loại và bộ phận khuấy.

Thông số chính của thiết bị: Công suất moter điện: 1HP. Tốc độ 89v/p. Chiều dài cánh khuấy 52 mm.

## 4.3. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PROTECTOR NỀN Zn BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐÚC BÁN LỎNG CÓ ĐIỀU KHIỂN KẾT TINH

### 4.3.1. Tính toán các thông số của quá trình khuấy đảo cơ

*4.3.1.1. Nhiệt độ khuấy của hợp kim bán lỏng*

Nhiệt độ của hợp kim ở trạng thái bán lỏng quyết định thành phần pha rắn, lỏng trong kim loại cũng như độ nhớt của kim loại, công suất của hệ thống khuấy và hiệu quả của quá trình khuấy. Nếu nhiệt độ của kim loại ở trạng thái bán lỏng cao gần sát đường lỏng, lúc này độ nhớt thấp, liên kết giữa các hạt tinh thể yếu và dễ dàng bị phá vỡ, cho nên các hạt dễ khuếch tán đều, hiệu quả khuấy cao. Ngược lại, nếu nhiệt độ quá thấp (gần đường đặc) liên kết giữa các hạt rất bền, công suất khuấy rất lớn, khả năng khuấy đảo đều kém, khả năng tán nhỏ hạt thấp dẫn đến hiệu quả khuấy thấp. Nhiệt độ khuấy bán lỏng được tính toán phù hợp, nếu nhiệt độ khuấy quá thấp, khí bị trộn lẫn trong quá trình khuấy không thoát ra được, tạo ra rỗ xốp sẽ làm giảm chất lượng protector.

*Tính toán nhiệt độ khuấy của hợp kim Zn:*

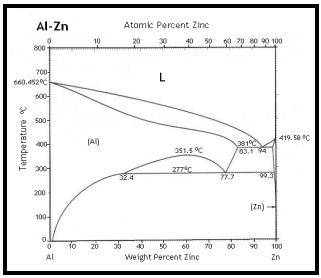
Xét giản đồ Al – Zn, hình 4.9 ta thấy:

Nhiệt độ nóng chảy của Zn với 100% khối lượng là 419,58$^0$C. Tại điểm Zn với Zn là 94%, Al 6% ta có điểm cùng tinh ở nhiệt độ 381$^0$C. Hợp kim Zn ta đã tính toán và chọn có thành phần Zn 97-97,5%, Al 2,5-3% thì nhiệt độ kết tinh $T_{BL}$ sẽ là khoảng giữa của 381$^0$C đến 412$^0$C:

$$T_{BL} = 381 + 0,5.\ (412 - 381) \approx 397^0C$$

Như vậy nhiệt độ khuấy bán lỏng thực tế sẽ trong khoảng 412-397$^0$C và khoảng nhiệt độ kết tinh sẽ là $\Delta = 412 - 381 = 31^0$C. Với khoảng kết tinh rộng như vậy, sẽ thuận lợi cho quá trình điều khiển kết tinh của hợp kim Zn.

Tại 397$^0$C hợp kim là dung dịch rắn của Al trong Zn chiếm một tỷ lệ lớn β. Đây là dung dịch rắn β và một ít dung dịch rắn (α+β). Mục tiêu của công nghệ là làm nhỏ thành phần β. Vì vậy ta chọn nhiệt độ để điều khiển kết tinh ở 397$^0$C là phù hợp.




**Hình 4.9.** Giản đồ trạng thái của hợp kim Zn-Al (ASM handbook, vol 3)

*4.3.1.2. Tốc độ khuấy*

Tốc độ khuấy quyết định mức độ chảy rối của dòng kim loại, khả năng phá vỡ liên kết hạt và đảo đều chúng trong môi trường kim loại lỏng, đây là yếu tố chính quyết định kích thước hạt. Nếu tốc độ quá chậm khả năng phá vỡ liên kết và khuấy đảo đều kém, khi đông đặc hạt sẽ to và không đồng đều. Nếu tốc độ khuấy quá nhanh kim loại va đập mạnh văng lên thành hạt tiếp xúc với không khí bị oxy hóa tạo thành oxít bao bọc xung quanh hạt gây khó khăn cho quá trình phá vỡ cấu trúc bên trong. Khi tốc độ khuấy nhanh kim loại sẽ tiếp xúc nhiều với không khí gây dao động nhiệt lớn khó khống chế nhiệt độ.

*Tính toán tốc độ khuấy thực nghiệm:*

Để đảm bảo trong quá trình khuấy dòng kim loại không chảy tầng, số vòng quay phải thỏa mãn điều kiện là :

$$30 < Re_K < 7*10^4$$

Với $Re_K$ : chuẩn số Rây-nôn của quá trình khuấy :

$$\mathrm{Re}_K = \frac{nd^2\rho}{\mu}$$

Trong đó : n : số vòng quay (rad/s hay 1/s). d : đường kính cánh khuấy (m). ρ : khối lượng riêng chất lỏng (kg/m$^3$). μ : độ nhớt của chất lỏng được khuấy (N/m$^2$.s hay Pa.s).

Ta có thể tính được số vòng quay thực nghiệm tối thiểu trong điều kiện khuấy có độ nhớt cao nhất μ = 60 mPa.s (ở 420$^0$C).

$$n > \frac{30\mu}{d^2\rho}$$

Theo tính toán về độ nhớt và thiết bị ta có

Độ nhớt lớn nhất của kim loại dự kiến khuấy đảo (ở 420$^0$C)

$$\mu = 60 \text{ mPa.s} = 60 * 10^{-3} \text{ Pa.s} = 60 * 10^{-3} \text{ (N/m}^2\text{.s)}$$

Đường kính cánh khuấy: d = 52 (mm) = 0,052 (m), ρ = 7140 (kg/m$^3$).

Thay vào bất phương trình trên, ta được :

$n > 0,093$ (rad/s)

Hay quy ra số vòng quay trên phút :

$$n > \frac{0,093}{2.\pi} * 60 = 89 v / p$$

$n_{vp} > 89$ vòng quay trên phút (v/p)

*4.3.1.3. Thời gian khuấy*

Thời gian khuấy là khoảng thời gian để kim loại phá vỡ liên kết và khuấy đảo đều toàn bộ kim loại chứa trong nồi. Nếu thời gian quá ngắn sẽ không đủ để bẻ gãy số lượng lớn các liên kết và không đủ để khuấy đều được toàn bộ kim loại chứa trong nồi. Nếu thời gian khuấy quá dài kim lượng kim loại tiếp xúc với không khí bị oxy hóa nhiều gây ảnh hưởng xấu và làm giảm năng suất.

Thời gian khuấy của thiết bị thực nghiệm được chọn theo quá trình thực nghiệm, từ 4-6 phút.

*4.3.1.4. Phương pháp khuấy, dạng cánh khuấy*

Phương pháp khuấy đảo và dạng cánh khuấy quyết định chế độ khuấy trộn và chất lượng khuấy trộn. Mô hình thực nghiệm được thiết kế theo kiểu cánh khuấy dạng vít nghiêng xoắn không liên tục nhằm khuấy đảo kim loại theo 2 chiều, một chiều làm cho dòng kim loại chuyển động xoay quanh trục, một chiều đảo dòng kim loại từ bên trên xuống đáy nồi. Trục khuấy được bố trí nhiều cánh khuấy gián đoạn làm tăng khả năng chảy rối của dòng kim loại, tạo lực va đập mạnh tăng khả năng phá vỡ liên kết làm nhỏ hạt. Hai trục khuấy song song quay ngược chiều nhau để tránh trường hợp chuyển động đồng tốc của dòng kim loại và bộ phận khuấy.

### 4.3.2. Thiết kế protector nền Zn bán lỏng

Căn cứ vào phạm vi ứng dụng của protector Zn và dạng tạo hình phổ biến của protector ứng dụng bảo vệ tàu biển, luận án xác định chế tạo protector nền Zn loại có cốt thép dạng lá với các lỗ lắp ráp ở 2 đầu thanh thép như hình 4.12. Protector có dạng hình thanh, thang trụ cân. Hình dạng này thuận lợi cho việc tạo hình đúc bán lỏng, dễ điền đầy khuôn và lấy mẫu đúc ra khỏi khuôn dễ dàng. Đồng thời việc lắp ráp trên thiết bị cần bảo vệ như thân tàu thủy, đường ống xăng dầu thuận lợi, dễ dàng bằng cả phương pháp gắn bằng bulong hoặc hàn và giảm lực cản của tàu thủy khi di chuyển trong nước. Kích thước chính của protector như sau:

Chiều dài tổng thể cả cốt thép L= 510mm.

Chiều dài phần protector mặt đáy $l_1 = 310$ mm

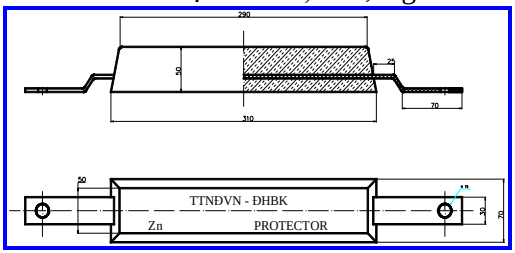
Chiều dài phần protector mặt trên $l_2 = 290$ mm

Chiều rộng protector mặt đáy $d_1 = 70$ mm.

Chiều rộng protector mặt trên $d_2 = 50$ mm.

Chiều cao H= 50 mm.

Khối lượng của protector Zn chế tạo: m = 6,3 - 6,5kg



**Hình 4.12.** Thiết kế protector nền Zn bán lỏng

## 4.4. KHẢO SÁT, PHÂN TÍCH CÁC THÔNG SỐ ĐIỆN HOÁ, TỔ CHỨC TẾ VI PROTECTOR NỀN Zn BÁN LỎNG TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

### 4.4.1. Kết quả phân tích thành phần hóa học

Tiến hành phân tích trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp EDX và quang phổ đã xác định được thành phần của protector nền Zn kết tinh có điều khiển.

**Bảng 4.4.** Thành phần hóa học mẫu protector nền Zn

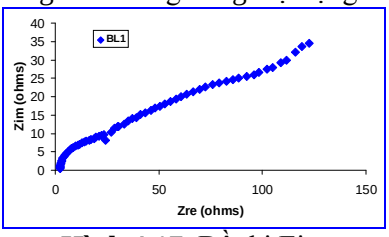
| Nguyên tố | % Khối lượng | % Nguyên tử |
|---|---|---|
| Al | 2,50 | 1,56 |
| Zn | 97,25 | 97,36 |
| Sb | 0,25 | 0,20 |
| Tổng | 100 | 100 |

Thành phần của protector nền Zn kết tinh có điều khiển chế tạo nằm trong khoảng hợp lý về thành phần, tương tự các protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc nóng chảy hoàn toàn đã được sử dụng.

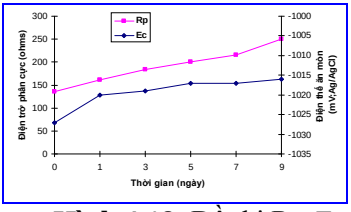
### 4.4.2. Kết quả phân tích thế điện cực của các mẫu protector Zn kết tinh có điều khiển

Từ các đồ thị phân tích điện thế điện cực trên cho thấy protector nền Zn kết tinh có điều khiển có điện trở phân cực trong khoảng 140÷ 250Ω, điện thế ăn mòn đạt (-1,029) ÷ (-1,018)V, đạt yêu cầu về điện thế, dòng điện trong quá trình bảo vệ điện hóa. Điện thế ăn mòn âm hơn, đường tafel có độ dốc lớn hơn

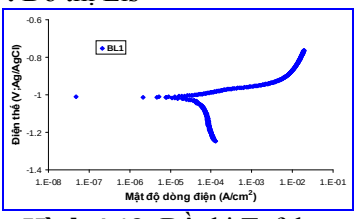
nên dòng điện sinh ra của protector lớn hơn. Protector nền Zn đúc bán lỏng có hiệu quả bảo vệ cao và không nằm trong vùng thụ động.




**Hình 4.17.** Đồ thị Eis




**Hình 4.18.** Đồ thị Rp-Ec




**Hình 4.19.** Đồ thị Tafel

### 4.4.3. Kết quả đo dung lượng điện hoá và điện thế điện cực của protector nền Zn kết tinh có điều khiển

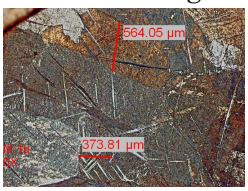
**Bảng 4.5.** Dung lượng, điện thế protector Zn kết tinh có điều khiển

| Mẫu | Thông số điện hóa | |
|---|---|---|
| | Dung lượng thực tế Q *(A.h/kg)* | Điện thế làm việc E (mV;Ag/AgCl) |
| *M1* | 795 | -1018 |
| *M2* | 801 | -1029 |
| Theo TCVN 6024 – 1995: Q≥750(A.h/kg); E≤-950(mV;Ag/AgCl) | | |

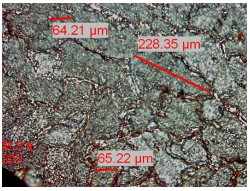
Các thông số điện hoá của protector nền Zn đúc bằng phương pháp kết tinh có điều khiển do đề tài thực hiện cao hơn đáng kể so với các chỉ tiêu quy định theo TCVN 6024-1995.

### 4.4.4. Kết quả phân tích cấu trúc tế vi mẫu protector nền Zn

*4.4.4.1. Ảnh kim tương*




a




b

**Hình 4.20.** Cấu trúc tế vi mẫu protector nền Zn bán lỏng

a. Mẫu protector nền Zn đúc thông thường từ trạng thái lỏng hoàn toàn;

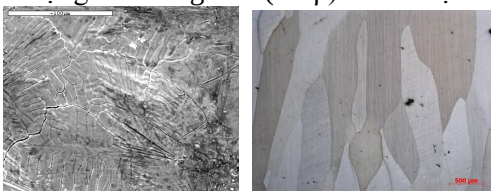
b. Mẫu protector nền Zn đúc kết tinh có điều khiển

Kết quả chụp ảnh kim tương của mẫu protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp khuấy và đúc từ trạng thái bán lỏng cho thấy mẫu có cấu trúc pha dung dịch rắn β hạt nhỏ, hình cầu tương đối đồng đều và cùng tinh (α+ β). Kích thước hạt từ 64,21- 228,35 µm trong khi kích thước hạt của mẫu protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc thông thường lớn hơn 3-5 lần.

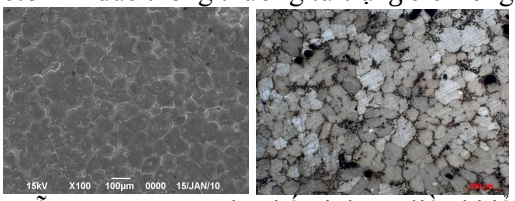
*4.4.4.2. Ảnh bề mặt SEM*

Tổ chức tế vi của mẫu protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc thông thường gồm pha nền β dạng nhánh cây và cùng tinh (α+ β) ở biên hạt.

Tổ chức tế vi của mẫu protector hợp kim nền Zn chế tạo bằng phương pháp khuấy và đúc từ trạng thái bán lỏng gồm pha nền β dạng hạt tròn, nhỏ, tương đối đồng đều và một lượng nhỏ cùng tinh (α+ β) ở biên hạt.



a. Mẫu protector Zn đúc thông thường từ trạng thái lỏng hoàn toàn




b.Mẫu protector Zn đúc kết tinh có điều khiển

**Hình 4.21.** Ảnh tế vi của mẫu protector nền Zn bán lỏng

## 4.5. ỨNG DỤNG THỬ NGHIỆM PROTECTOR NỀN Zn KẾT TINH CÓ ĐIỀU KHIỂN TRONG THỬ NGHIỆM TỰ NHIÊN

### 4.5.1. Thử nghiệm thép CT51 trong môi trường nước biển

** Tốc độ ăn mòn CT51 không được bảo vệ*

Để xác định mức độ ăn mòn của các vật liệu, kết cấu thép làm việc trong môi trường nước biển, trong khuôn khổ đề tài đã nghiên cứu các hiện tượng ăn mòn và xác định tốc độ ăn mòn của vật liệu thép và một số hợp kim khác trong nước biển theo phương pháp của tác giả Vũ Đình Huy.

Quá trình ăn mòn trên các mẫu thép CT51 có các đặc trưng giống nhau với các vết ăn mòn đều và tốc độ ăn mòn giảm dần theo thời gian. Kết quả thử nghiệm ăn mòn của các mẫu thép tại vịnh Nha Trang cho thấy tốc độ ăn mòn của thép trong nước biển diễn ra rất mãnh liệt, tốc độ ăn mòn của mẫu thép CT51 rất cao, lên tới 4,7960 g/m$^2$/ngày đêm. Trong thời gian đầu, do chưa có

sản phẩm ăn mòn che phủ và chưa bị hà bám nhiều, tốc độ ăn mòn diễn ra nhanh hơn, sau đó giảm dần nhưng vẫn ở mức cao, trên 4,7265 g/m$^2$/ngày đêm.

**Hình 4.23.** Thu mẫu thử nghiệm ăn mòn thép CT51 trong nước biển

** Tốc độ ăn mòn của thép CT51 được bảo vệ bằng protecctor Zn thông thường trong nước biển*

Trong cùng thời gian và địa điểm trên, các mẫu thép CT51 được bảo vệ bằng protetor nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc nóng chảy thông thường cũng được triển khai thử nghiệm để đánh giá hiệu quả bảo vệ của protector.

Kết quả thử nghiệm cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector nền Zn cho kết quả rất tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,5187 g/m$^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 4,7960 g/m$^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Mức độ bảo vệ đạt 89%

**Hình 4.25.** Thử nghiệm bảo vệ CT51 bằng protector trong nước biển

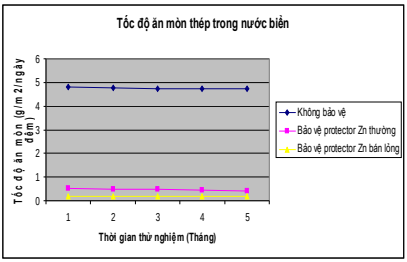
** Tốc độ ăn mòn của thép CT51 được bảo vệ bằng protector nền Zn bán lỏng trong nước biển*

**Hình 4.27.** Bảo vệ CT51 bằng protector Zn bán lỏng trong nước biển

** So sánh tốc độ ăn mòn thép CT51 thử nghiệm ở 3 chế độ trong nước biển*

Kết quả thử nghiệm cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector nền Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng cho kết quả rất tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,1890 g/m$^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,5187 g/m$^2$/ngày đêm

khi bảo vệ bằng protector nền Zn thông thường và 4,7960 g/m$^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Mức độ bảo vệ đạt 96%.

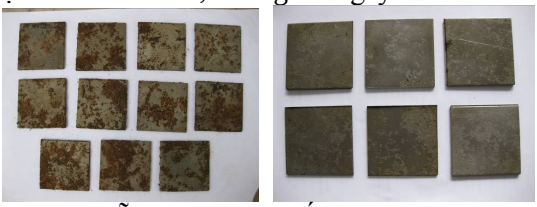



**Hình 4.29.** Đồ thị so sánh tốc độ ăn mòn CT51 trong nước biển

### 4.5.2. Thử nghiệm thép CT51 trong môi trường đất ven biển Nha Trang

** Tốc độ ăn mòn của thép CT51 không được bảo vệ*

Đã tiến hành thử nghiệm 15 mẫu thép CT51 kích thước 100x150x1,5mm trong đất để xác định tốc độ ăn mòn thép trong điều kiện không được bảo vệ. Kết quả thử nghiệm ăn mòn của các mẫu thép CT51 trong môi trường đất ven biển có tốc độ ăn mòn tương đối cao, lên tới 3,0889 g/m$^2$/ngày đêm. Tốc độ ăn mòn diễn ra cao nhất trong giai đoạn đầu của quá trình thử nghiệm, sau đó giảm dần và ổn định ở mức trên 2,5176 g/m$^2$/ngày đêm.



**Hình 4.31.** Thu mẫu thử nghiệm tốc độ ăn mòn thép trong đất

** Tốc độ ăn mòn thép CT51 bảo vệ bằng protector nền Zn đúc thông thường*

Trong cùng thời gian và địa điểm trên, các mẫu thép CT51 trong môi trường đất ven biển được bảo vệ bằng protetor nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc nóng chảy thông thường cũng được triển khai thử nghiệm để đánh giá hiệu quả bảo vệ của protector.

**Hình 4.32.** Thử nghiệm bảo vệ thép bằng protector Zn thông thường trong đất

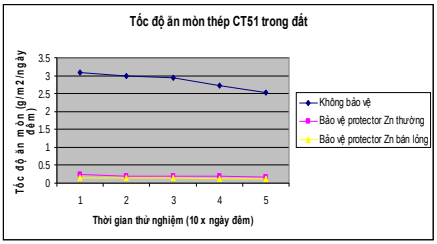
Từ kết quả thử nghiệm có thể khẳng định rằng, việc bảo vệ thép CT51 trong môi trường đất bằng protector nền Zn thông thường cho kết quả tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,2317 g/m$^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 3,0889 g/m$^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Mức độ bảo vệ đạt 93%.

** Tốc độ ăn mòn của thép CT51 bảo vệ bằng protector Zn bán lỏng*

Thử nghiệm mẫu thép CT51 được bảo vệ bằng protetor nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc bán lỏng cũng được triển khai thử nghiệm để đánh giá hiệu quả bảo vệ của protector trong môi trường đất ven biển Nha Trang.

**Hình 4.34.** Thử nghiệm bảo vệ CT51 bằng protector Zn bán lỏng

** So sánh tốc độ ăn mòn của thép CT51 trong môi trường đất*




**Hình 4.36.** Đồ thị so sánh tốc độ ăn mòn thép CT51 trong đất

Kết quả thử nghiệm trên cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 trong đất bằng protector Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng cho kết quả rất tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,1524 g/m$^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,2317 g/m$^2$/ngày đêm khi bảo vệ bằng protector nền Zn thông thường và 3,0889 g/m$^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Mức độ bảo vệ đạt 95 %.

**Bảng 4.14.** Tốc độ ăn mòn thép CT51, g/m$^2$/ngày đêm

| STT | Trạng thái bảo vệ | Trong nước biển | Trong đất ven biển |
|---|---|---|---|
| 1 | Không bảo vệ | 4,7960 | 3,0889 |
| 2 | Bảo vệ bằng protector Zn đúc nóng chảy hoàn toàn | 0,5187 | 0,2317 |
| 3 | Bảo vệ bằng protector Zn đúc bán lỏng | 0,1890 | 0,1524 |

**Bảng 4.15.** Mức độ bảo vệ thép CT51 của các loại protector Zn, (%)

| STT | Trạng thái bảo vệ | Trong nước biển | Trong đất ven biển |
|---|---|---|---|
| 1 | Bảo vệ bằng protector nền Zn đúc nóng chảy | 89 | 93 |
| 2 | Bảo vệ bằng protector nền Zn đúc bán lỏng | 96 | 95 |

### 4.5.3. Sản phẩm ăn mòn của protector nền Zn bán lỏng trong thử nghiệm

** Thành phần và hình thái học của sản phẩm ăn mòn trong môi trường đất*

Các kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy :

Thành phần sản phẩm ăn mòn tạo thành trên các mẫu ptotector Zn là kẽm hydrôzincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), các pha khác nhau của kẽm hydroxycacbonat hydrate ($Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O$/4ZnO.$(CO)_2$.4$H_2O$). Đó là những sản phẩm ăn mòn đầu tiên, thường gặp khi kẽm bị ăn mòn trong điều kiện đất ẩm, môi trường trong đất ô nhiễm không cao, chúng có màu trắng và có ít nhiều khả năng bảo vệ trong môi trường đất.

** Thành phần, hình thái học sản phẩm ăn mòn trong môi trường nước biển*

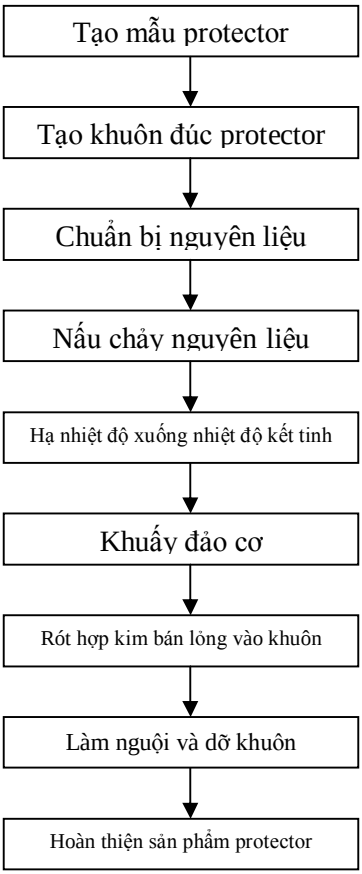
Sản phẩm ăn mòn của protector nền Zn trong nước biển gồm kẽm chloride sunfate hydroxide hydrate hydroxychlorosulfate ($Zn_{12}(OH)_{15}Cl_3(SO_4)_3.5H_2O$) được hình thành trực tiếp từ $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6.H_2O$, vì các hợp chất này có cấu trúc ô mạng tương tự nhau nên các ion $Cl^-$ có thể dễ dàng thay thế các ion $CO_3^{2}$ của $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6.H_2O$ để tạo thành $Zn_{12}(OH)_{15}Cl_3(SO_4)_3.5H_2O$. Kẽm chloride sunfate hydroxide hydrate hydroxychlorosulfate có màu xám, được tạo thành từ các tinh thể hình kim có cấu trúc mạng tinh thể tetragonal.

Từ kết quả phân tích sản phẩm ăn mòn trên ta thấy, các sản phẩm ăn mòn được tạo thành trên bề mặt protector nền Zn bán lỏng trong quá trình thử nghiệm trong đất và trong nước biển đều là các sản phẩm ăn mòn tơi xốp, không có các oxit kẽm, nên không hình thành lớp màng bảo vệ rắn chắc ngăn cản quá trình tan của anot. Quá trình tan của anot diễn ra liên tục. Hiệu quả bảo vệ của protector nền Zn cao. Sau 12 tháng thử nghiệm không có lớp hà bám bên ngoài. Trong khi đó protector nền Zn đúc thông thường với cùng thành phần trong cùng môi trường thử nghiệm, chỉ sau 3 tháng đã bị hà bám 100% bề mặt, nguyên nhân do bề mặt protector bị thụ động, dòng anot giảm đi, không còn khả năng ngăn cản các sinh vật bám.

## 4.6. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO PROTECTOR NỀN Zn KẾT TINH CÓ ĐIỀU KHIỂN VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ HIỆU QỦA KINH TẾ KỸ THUẬT

### 4.6.1. Quy trình công nghệ

Từ những kết quả nghiên cứu đã trình bày ở trên, có thể đưa ra một quy trình công nghệ, hình 4.39, chế tạo protector nền Zn đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh như sau:




**Hình 4.39.** Quy trình công nghệ chế tạo protector nền Zn đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh

### 4.6.2. Bước đầu đánh giá hiệu quả kinh tế kỹ thuật

Dù chưa có nghiên cứu chi tiết về hiệu quả kinh tế nhưng có thể đánh giá sơ bộ việc chế tạo protector bằng phương pháp đúc bán lỏng có điều khiển kết tinh có giá thành cao hơn. Tuy nhiên lợi ích kinh tế nó mang lại cũng rất lớn: dung lượng điện hóa cao (801A.h/kg so với 780 A.h/kg, TCVN 6024-1995, tăng 107%), điện thế điện cực (1029 mV so với 950 mV, TCVN 6024-1995, tăng 108%) và dòng điện ăn mòn ổn định, hiệu quả bảo vệ của protector tăng

lên đáng kể nên giảm chi phí cho công tác thay thế protector và dưỡng máy móc, thiết bị. Việc áp dụng công nghệ rộng rãi và tăng quy mô sản xuất sẽ làm hạ giá thành sản phẩm xuống đáng kể trong tương lai.

# CHƯƠNG 5: KẾT LUẬN

## 5.1. NỘI DUNG KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

- Đã đề xuất và thử nghiệm thành công công nghệ chế tạo protector nền Zn bằng phương pháp đúc bán lỏng (kết tinh có điều khiển) như là một giải pháp hữu hiệu để cải thiện chất lượng của protector mà không cần sử dụng các phụ gia độc hại như Cd để chống thụ động cho protector nền Zn.
- Kết quả nghiên cứu cho thấy, công nghệ bán lỏng kết hợp đúc áp lực tạo ra hợp kim Zn có tổ chức gồm pha β và một lượng nhỏ cùng tinh (α+β) phân bố đều theo biên hạt, trong đó β là dung dịch rắn của Al trong Zn, có cấu trúc tế vi đồng đều, các hạt tinh thể hình cầu và nhỏ mịn hơn so với tinh thể hình nhánh cây của hợp kim chế tạo bằng phương pháp đúc nóng chảy thông thường.
- Kết quả phân tích các đặc tính điện hóa cho thấy protector nền Zn đúc bán lỏng có các chỉ số đạt ở mức cao so với yêu cầu kỹ thuật đối với protector nền Zn đúc thông thường. Điện thế điện cực trong nước biển đạt (-1018 mV) ÷ (-1029mV) so với điện cực Ag/AgCl; dung lượng điện hóa ở mức 795 ÷ 801 A.h/kg. Cả 2 chỉ tiêu điện hóa trên của protector nền Zn đúc bán lỏng đều cao hơn đáng kể so với yêu cầu của tiêu chuẩn TCVN 6024-1995.
- Đã đề xuất giải pháp kỹ thuật và lựa chọn các thông số công nghệ phù hợp trong chế tạo hợp kim bán lỏng đối với protector nền Zn, đó là công nghệ khuấy đảo cơ với hệ thống khuấy bằng hai trục lắp nhiều cánh chân vịt (vít không liên tục) quay ngược chiều nhau. Tốc độ quay trên 89 vòng/phút. Nhiệt độ khuấy từ 412 ÷ 397$^0$C. Đã thiết kế và chế tạo protector nền Zn đúc bán lỏng có khối lượng 6,3 ÷ 6,5 Kg.
- Luận án đã tiến hành thử nghiệm tự nhiên để đánh giá hiệu quả bảo vệ của protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc bán lỏng trong môi trường nước biển và trong môi trường đất ven biển, có so sánh đối chứng.

+ Trong môi trường nước biển, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector nền Zn đúc bán lỏng cho kết quả: Tốc độ ăn mòn của mẫu thép bảo vệ bằng protector nền Zn đúc bán lỏng cao nhất là 0,1890 g/m$^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,5187 g/m$^2$/ngày đêm khi bảo vệ bằng protector nền Zn đúc thông thường và 4,7960 g/m$^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Mức độ bảo vệ đạt 96%.

+ Trong môi trường đất, kết quả thử nghiệm cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector nền Zn đúc bán lỏng cũng cho kết quả tương tự. Tốc độ ăn mòn của mẫu thép bảo vệ bằng protector nền Zn đúc bán lỏng cao nhất là 0,1524

g/$m^2$/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,2317 g/$m^2$/ngày đêm khi bảo vệ bằng protector nền Zn đúc thông thường và 3,0889 g/$m^2$/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ. Mức độ bảo vệ đạt 95%.

- Kết quả phân tích sản phẩm ăn mòn tạo ra của protector nền Zn bán lỏng trong quá trình thử nghiệm cho thấy protector hoạt động hiệu quả, không bị thụ động do tạo thành lớp màng oxit rắn chắc ngăn cản quá trình điện hóa của protector. Lớp sản phẩm ăn mòn là kẽm hydroxycacbonat hydrate $Zn_4CO_3(OH)_6.H_2O/4ZnO.(CO)_2.4H_2O$, đó là các sản phẩm ăn mòn đặc trưng cho môi trường nước biển có hàm lượng ion $Cl^-$ lớn, tơi xốp, tạo điều kiện loại bỏ việc hình thành sinh vật bám trên bề mặt protector. Loại thông thường sau 3 tháng bị hà bám 100% bề mặt, còn protector nền Zn chế tạo bằng công nghệ kết tinh có điều khiển sau 12 tháng vẫn chưa hình thành lớp hà bám.
- Các sản phẩm protector nền Zn đúc bán lỏng đã được nhà máy Công nghiệp tàu thủy Nha Trang lắp đặt thực tế trên các tàu, xà lan hoạt động trên biển. Kiểm tra sau thời gian hơn 12 tháng sử dụng cho thấy các protector này ở trạng thái hoạt động tốt.
- Về hiệu quả kinh tế: mặc dù chế tạo protector bằng phương pháp kết tinh có điều khiển phức tạp hơn về công nghệ và có giá thành cao hơn so với đúc truyền thống, tuy nhiên các đặc tính điện hóa của sản phẩm cao hơn, đáp ứng yêu cầu về bảo vệ môi trường tốt hơn, hiệu quả chống ăn mòn các kết cấu thép và công trình tăng lên. Về tổng thể, công nghệ mới hứa hẹn mang lại hiệu quả kinh tế, kỹ thuật đáng kể khi triển khai ở quy mô công nghiệp.

## 5.2. HƯỚNG PHÁT TRIỂN CỦA LUẬN ÁN

- Việc nghiên cứu chế tạo protector nền Zn bằng phương pháp kết tinh có điều khiển bước đầu cho kết quả khả quan, mở ra một hướng mới trong việc áp dụng phương pháp kết tinh có điều khiển chế tạo protector.
- Trong thời gian tới cần nghiên cứu sâu hơn nữa các chế độ công nghệ, các dây chuyền máy móc thiết bị để tăng năng suất chế tạo, giảm giá thành sản xuất cũng như mở rộng nghiên cứu sang các loại protector khác như protector Al, Mg...
- Có thể nghiên cứu khả năng sử dụng đất hiếm để biến tính hợp kim khi đúc protector.
- Có thể áp dụng để chế tạo các sản phẩm khác như chi tiết máy móc có yêu cầu tương tự.

## CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI

[1] Bùi Bá Xuân, Đặng Vũ Ngoạn, Nguyễn Ngọc Hà, *Xác định tương quan thế điện cực lớp mạ kẽm và hàm lượng nguyên tố hợp kim bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm*, Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị Ăn mòn và bảo vệ kim loại với hội nhập kinh tế- Hội nghị toàn quốc lần 2. tr.304. (2007).

[2] Bùi Bá Xuân, Iu.L. Covanchuc, Philitrev N.L, Nguyễn Nhị Trự, *Ăn mòn đối với một số kim loại màu và hợp kim trong vùng khí hậu nhiệt đới ẩm Việt Nam*, Tạp chí Phát triển KH&CN, tập 10, số 10, tr.25. (2007).

[3] Bui Ba Xuan, Dang Vu Ngoan, Nguyen Nhi Tru, *Corrosion behaviour of some alloys in tropical urban and marine Atmospheres*, Corrosion science and technology, vol 7, No.2, p.125. (2008).

[4] Bui Ba Xuan, Dang Vu Ngoan, Nguyen Hong Du, Luu Phuong Minh, *Production of Zn-based sacrificial anodes by semi-solid pressure casting method*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam- Volume 48, Issue 5A, p.232. (2010).

[5] Bui Ba Xuan, Iu. L. Kovanchuc, Dang Vu Ngoan, Nguyen Nhi Tru, *Comparative behaviour of corrosion for carbon steel in Nhatrang bay (Vietnam) and Vladivostok (Russia) sea water*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam- Volume 48, Issue 5A, p.222. (2010).

[6] Bui Ba Xuan, Kharachenko U.V, Beleneva I.A, *Prediction of corrosion rates for metallic materials exposed in Nhatrang bay water*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam- Volume 48, Issue 5A, p.246. (2010).

[7] Bui Ba Xuan, *Protective effectiveness of Zn anode for steel corrosion in soil medium*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam- Volume 48, Issue 5A, p.240. (2010).

[8] Bui Van Thao, Pham Trung San, Bui Ba Xuan, *Coefficients of metal corrosion rate in atmospherical environment calculated from short term testing data*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam - Volume 48, Issue 5A, p.170. (2010).