

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PROTECTOR Zn BẰNG PHƯƠNG PHÁP BÁN LÔNG

Bùi Bá Xuân, Nguyễn Hồng Dư

Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

(Bài nhận ngày 01 tháng 10 năm 2010, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2011)

TÓM TẮT: Bài báo nêu lên kết quả bước đầu nghiên cứu chế tạo protector nền Zn với công nghệ đúc bán lông với những đặc điểm cấu tạo tế vi và các thông số điện hóa của protector nền Zn bán lông so với phương pháp chế tạo truyền thống và hiệu quả bảo vệ của nó. Các mẫu protector Zn chế tạo bằng phương pháp đúc bán lông có thế điện cực -1.1462 V , cao hơn so với thế điện cực -1.223 V của protector Zn đúc thông thường, đồng thời tốc độ ăn mòn thấp hơn tương ứng 0.27 mmPY so với 0.4894 mmPY .

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bảo vệ catốt bằng protector được sử dụng để bảo vệ các công trình bằng thép và thép bê tông cốt thép. Kim loại hoặc hợp kim dùng làm protector phải có điện thế ăn mòn âm hơn kim loại cần bảo vệ trong môi trường đã cho. Trong trường hợp đó thì các hợp kim Mg, Al, Zn có thể được dùng làm protector.

Hợp kim Zn được dùng trong những môi trường điện ly mạnh và trung bình mà chúng có thể hòa tan và hoạt động tốt như trong nước biển và trong đất. Trong nước biển với điện trở riêng khoảng $0,2 \div 0,7\Omega\text{m}$ thì chủ yếu dùng protector Zn và Al, trong đất việc dùng protector Zn là phổ biến. Ở một số trường hợp như bảo vệ các khoang chứa dầu, cần phải loại bỏ khả năng phóng tia lửa điện thì protector Zn là lựa chọn duy nhất. Tuy nhiên nếu dùng protector Zn để bảo vệ trong nước ngọt ở nhiệt độ lớn hơn 60°C thì sẽ có vấn đề là trên bề mặt kẽm tạo nên lớp thụ động [12].

Nhóm nghiên cứu chọn protector nền Zn chế tạo bằng phương pháp đúc bán lông vì loại này chưa được nghiên cứu nhiều và việc ứng dụng nó để bảo vệ các công trình bằng thép như đường ống xăng dầu, bồn chứa xăng dầu và các công trình ngầm trong đất bằng protector nền Zn đúc bán lông ở Việt nam chưa được ứng dụng phổ biến. Phương pháp này sẽ giải quyết tốt bài toán: tính đồng nhất của dung dịch rần, cấu trúc, đồng nhất điện thế, khử ứng suất của protector.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lý thuyết

Đề tài dựa trên cơ sở lý thuyết của phương pháp đúc bán lông và nghiên cứu của tác giả M. Perez [13] để đưa ra công nghệ chế tạo protector Zn bán lông.

2.2. Vật liệu

Trên cơ sở thành phần chuẩn của các loại protector Zn do tác giả Nguyễn Văn Tư [6] và theo [12] nhóm đề tài lựa chọn thành phần hợp kim chính để chế tạo protector nền Zn theo

phương pháp bán lỏng như sau: Zn: 95-99%, Al: 0,5-2%, Sn: 0,2-1,5%.

2.3. Thiết bị thực nghiệm

- Nồi nấu bằng điện.
- Thiết bị kiểm soát nhiệt độ, các thiết bị phụ trợ.
- Bộ cơ cấu khuấy đảo có kèm theo biến tần để điều chỉnh tốc độ khuấy.
- Khuôn để lấy mẫu soi kim tương (khuôn vật liệu thép, kích thước lấy mẫu đường kính $32 \div 33\text{mm}$, dày $10 \div 12\text{mm}$).
- Khuôn thép lấy mẫu đo dung lượng protector, đường kính mẫu 20mm, dài 120mm.
- Khuôn gang đúc mẫu protector kích thước dài 290-310mm, rộng 50-70mm, cao 50 mm.

2.4. Thiết bị phân tích

- Máy phân tích quang phổ phát xạ SPECTRO - Đức
- Máy soi kim tương OLYMPUS – GX 51
- Thiết bị đo SEM-EDX: Jeol 6490.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

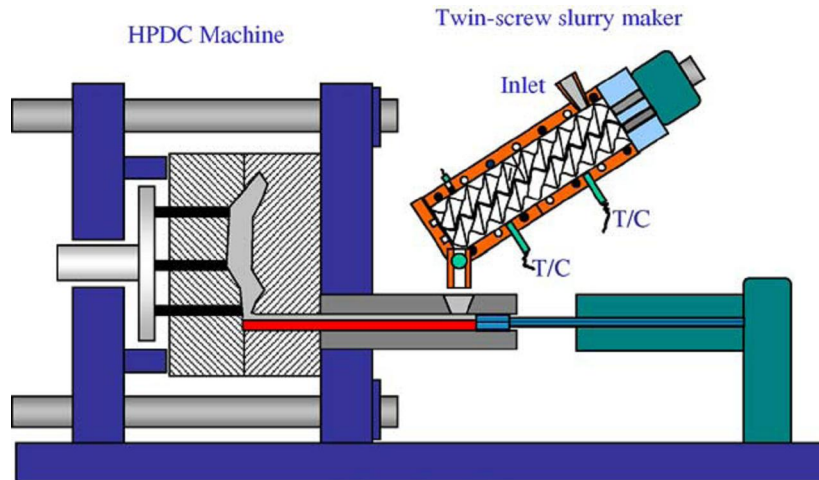
3.1. Chế tạo protector nền Zn bằng phương pháp đúc bán lỏng

3.1.1. Cơ sở công nghệ

Hợp kim Zn bán lỏng được tạo bằng cách thực hiện đồng thời hai quá trình làm nguội và khuấy đảo kim loại lỏng. Nhóm thực hiện áp dụng phương pháp chế tạo vật liệu bán lỏng bằng phương pháp khuấy đảo cơ [14].

Khi khuấy đảo các phần tử rắn tách ra thành từng cụm lớn gồm nhiều hạt nhỏ, các hạt này tiếp tục chuyển động chịu và đập dưới tác dụng của lực khuấy dần dần bị phá vỡ thành những hạt bé hơn, quá trình cứ tiếp tục diễn ra làm cho kích thước hạt nhỏ dần cho đến khi không thể chia nhỏ được nữa, số lượng hạt cũng được tăng lên theo quá trình phân chia này. Đồng thời các phần tử rắn khi chuyển động xoay quanh trục của nó làm cho cấu trúc dạng que, dạng hình cánh sao, hình hoa thị bị cuộn tròn lại thành phần tử hạt có dạng hình cầu hoặc bị chia nhỏ ra thành hạt có kích thước nhỏ hơn.

Nhóm nghiên cứu đã áp dụng phương pháp khuấy đảo cơ sử dụng cánh khuấy do Flemings [15] đề xuất. Đây là phương pháp đúc kim loại bán lỏng sử dụng quá trình đúc trong buồng nóng, thường áp dụng cho các kim loại nhẹ như Al, Zn, Mg và hợp kim của chúng. Cơ cấu khuấy tác dụng vào chất lỏng cho đến khi đạt thành phần pha rắn theo yêu cầu thì piston đi lên để nạp kim loại tràn vào xi lanh và sau đó đi xuống để ép kim loại vào khuôn.



Hình 1. Mô tả đúc kim loại trong buồng đúc khuấy đảo bằng cơ



Hình 2. Thiết bị đúc bán lỏng áp lực

3.1.2. Lựa chọn nhiệt độ khuấy của hợp kim Zn

Nhiệt độ khuấy bán lỏng của hợp kim Zn được xác định trên cơ sở phân tích giản đồ trạng thái Al - Zn (nguồn ASM handbook). Nhiệt độ nóng chảy của Zn với 100% khối lượng là $419,58^{\circ}\text{C}$. Tại điểm với Zn là 94%, Al 6% ta có đường cùng tinh ở nhiệt độ 381°C .

Hợp kim Zn đã lựa chọn có thành phần Zn 97-97,5% thì nhiệt độ kết tinh T_{BL} sẽ là khoảng giữa của 381°C đến 412°C .

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

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

Tại 397°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 $(\alpha+\beta)$. Mục tiêu của công nghệ là làm nhỏ thành phần β . Vì

vậy ta chọn nhiệt độ để điều khiển kết tinh ở 397⁰C là phù hợp.

3.1.3. Lựa chọn tốc độ khuấy

Để đảm bảo trong quá trình khuấy dòng kim loại không chảy tầng, số vòng quay phải

$$\text{thỏa mãn điều kiện là : } n > \frac{30\mu}{d^2\rho}$$

Trong đó: n: số vòng quay (rad/s hay 1/s);
d: đường kính cánh khuấy (m), d = 52 (mm) = 0,052 (m); ρ: khối lượng riêng = 7140 (kg/m³);
μ: độ nhớt (N/m².s). μ = 60 mPa.s = 60 * 10⁻³ Pa.s = 60 * 10⁻³ (N/m².s). Thay vào bất phương trình trên, ta được: n > 0,093 (rad/s)

Tốc độ khuấy là:

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

3.1.4. Lựa chọn thời gian khuấy

Thời gian khuấy từ 4-6 phút, được chọn trong quá trình thực nghiệm.

3.1.5. Sản phẩm protector Zn đúc 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 Zn loại có cốt thép lá với các lỗ lắp ráp ở 2 đầu thanh thép, hình 3.16. 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 xả 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 l₁ = 310 mm

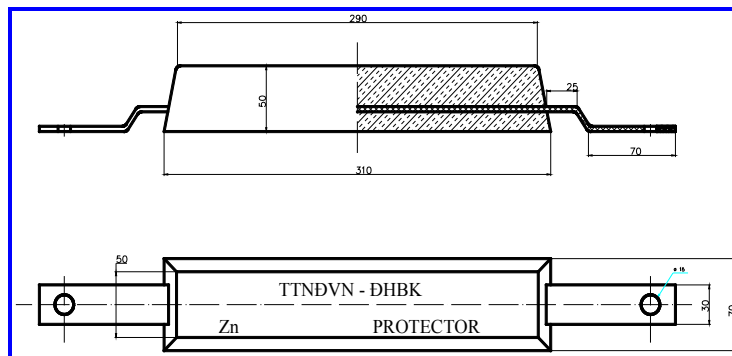
Chiều dài phần protector mặt trên l₂ = 290 mm

Chiều rộng protector mặt đáy d₁ = 70 mm.

Chiều rộng protector mặt trên d₂ = 50 mm.

Chiều cao H= 50 mm.

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



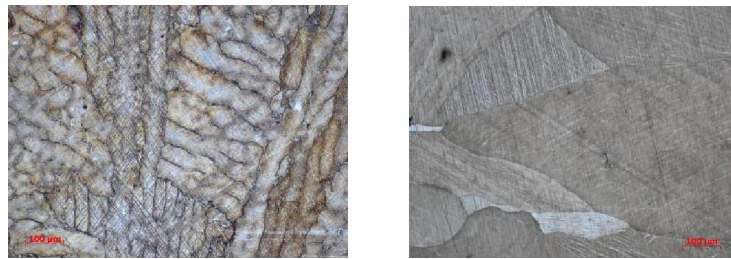
Hình 3. Thiết kế protector nền Zn



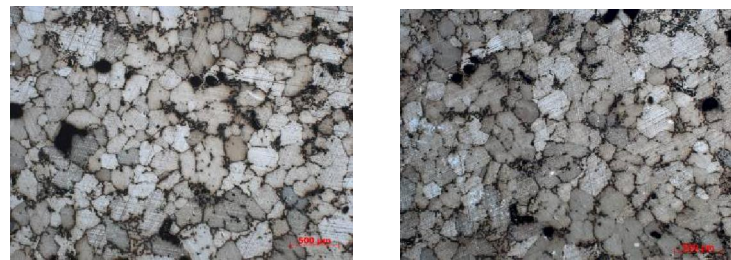
Hình 4. Sản phẩm protector nền Zn bán lỏng

3.2. Thông số điện hoá của protector nền Zn bán lỏng chế tạo

3.2.1. Cấu trúc tế vi



Hình 5. Cấu trúc tế vi x100 mẫu Zn đúc thông thường

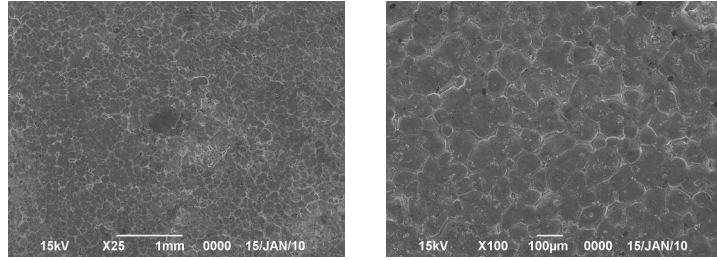


Hình 6. Cấu trúc tế vi x25 mẫu Zn đúc bán lỏng

Mẫu protector Zn đúc kết tinh có điều kiện: Tổ chức tế vi của mẫu gồm dung dịch rắn β và cùng tinh dễ chảy ($\alpha + \beta$). Tổ chức tế vi có dạng hạt tròn, nhỏ, đồng đều. Như vậy là tổ

chức β đã được làm nhỏ trong quá trình khuấy đảo cơ.

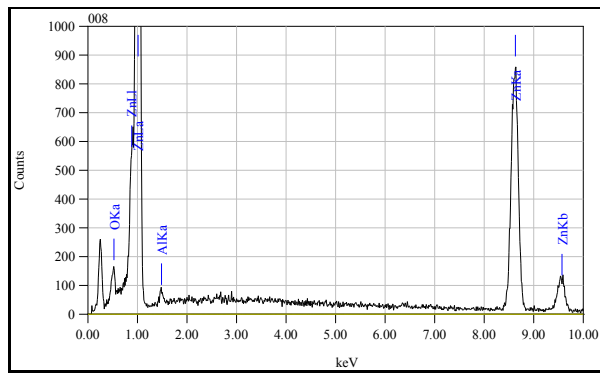
3.2.2. Kết quả chụp ảnh bề mặt SEM



Hình 7. Ảnh SEM x25 và x100 mẫu protector Zn đúc bán lỏng

Mẫu protector Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng, cấu trúc tinh thể có các hạt tinh thể hình cầu, phân bố đồng đều.

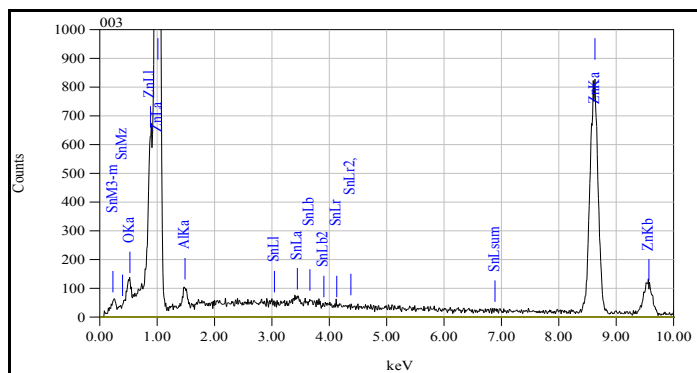
3.2.3. Kết quả phân tích thành phần hoá học EDX



Hình 8. Đồ thị thành phần mẫu M1 protector Zn

Bảng 1. Thành phần hóa học mẫu M1 protector Zn

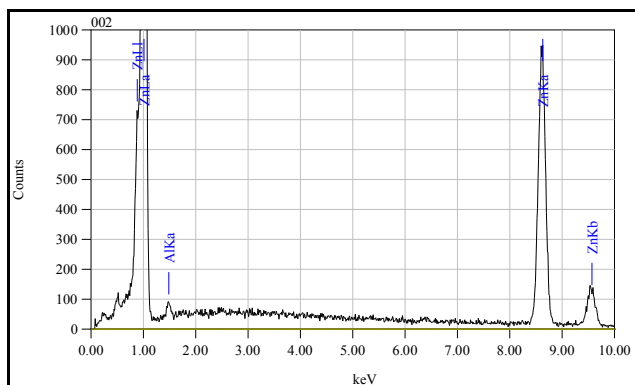
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0,525	2,97	0,40	10,93
Al K*	1,486	1,22	0,57	2,66
Zn K	8,630	95,82	1,93	86,41
Total		100		100



Hình 9. Đồ thị thành phần mẫu M2 protector Zn

Bảng 2. Thành phần hóa học mẫu M2 protector Zn

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
O K	0,525	2,40	0,60	8,95
Al K	1,486	1,92	0,82	4,24
Zn K	8,630	94,74	2,80	86,34
Sn L*	3,442	0,94	1,27	0,47
Total		100		100



Hình 10. Đồ thị thành phần mẫu M3 protector Zn

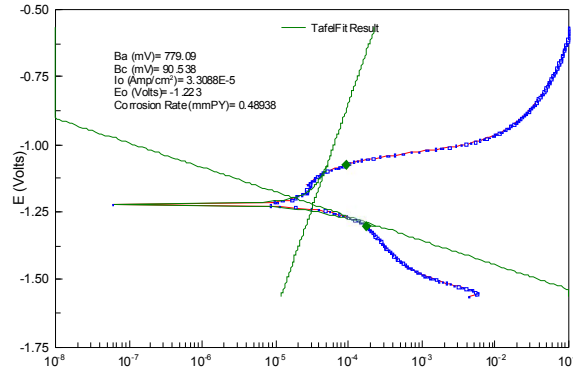
Bảng 3. Thành phần hóa học mẫu M2 protector Zn

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%
Al K	1,486	1,24	0,79	2,95
Zn K	8,630	98,76	2,67	97,05
Total		100		100

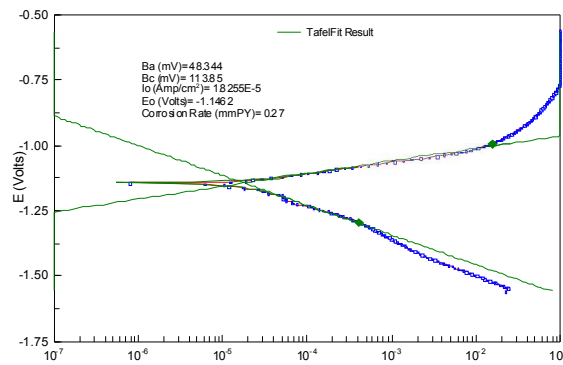
Thành phần của protector Zn bán lỏng chế tạo nằm trong khoảng hợp lý về thành phần, tương tự các protector Zn chế tạo bằng phương

pháp đúc nóng chảy hoàn toàn đã được sử dụng.

3.2.4. Kết quả phân tích thế điện cực của các mẫu protector Zn



Hình 11. Đồ thị điện thế điện cực mẫu protector Zn đúc thông thường



Hình 12. Đồ thị điện thế điện cực mẫu protector Zn đúc bán lỏng

Kết quả đo đặc điện thế điện cực cho thấy, các mẫu protector Zn chế tạo bằng phương pháp đúc bán lỏng có thế điện cực -1,1462 V, cao hơn so với thế điện cực -1,223 V của protector Zn đúc thông thường, đồng thời tốc độ ăn mòn thấp hơn tương ứng 0,27 mmPY so với 0,48938 mmPY.

Điện thế ăn mòn âm hơn, đường tafel có độ dốc lớn hơn nên dòng điện sinh ra của protector lớn hơn. Protector Zn đúc bán lỏng có hiệu quả bảo vệ cao và không nằm trong vùng thụ động.

3.2.5. Kết quả đo dung lượng điện hoá của protector nền Zn đúc bán lỏng

Bảng 3. Thông số điện hóa các mẫu protector nền Zn đúc thông thường

Vật liệu protector Zn	Dung lượng A.h/kg	Tiêu hao g/(A.h)	E(Điện cực Ag/AgCl)
Mẫu protector M1	850	1,291	-1,2356
Mẫu protector M2	859	1,287	-1,2294
Mẫu protector M3	890	1,184	-1,2230

Bảng 4. Thông số điện hóa các mẫu protector nền Zn đúc bán lỏng

Vật liệu protector Zn	Dung lượng A.h/kg	Tiêu hao g/(A.h)	E(Điện cực Ag/AgCl)
Mẫu protector M1	896	1,179	-1,1891
Mẫu protector M2	920	1,173	-1,1773
Mẫu protector M3	950	1,168	-1,1462

Kết quả thí nghiệm cho thấy, protector nền Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng có dung lượng cao hơn khoảng 1,25 lần so với phương pháp đúc thông thường.

3.3. Hiệu quả bảo vệ của protector Zn bán lỏng trong thực tế

Các sản phẩm protector Zn bán lỏng đã được nhà máy Công nghiệp tàu thủy Nha Trang

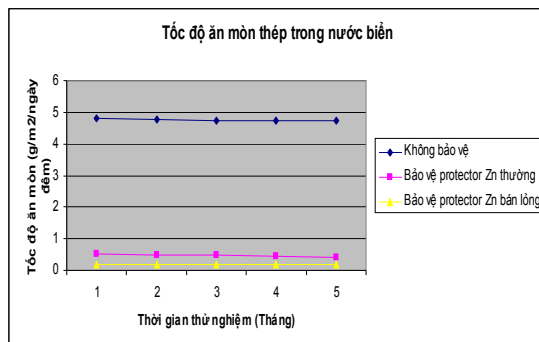
lắp đặt thực tế trên các tàu, xà lan hoạt động trên biển. Qua thời gian hơn 12 tháng, các protector Zn theo phương pháp kết tinh có điều khiển hoạt động tốt.

Đề tài đã tiến hành thử nghiệm tự nhiên để xác định tốc độ ăn mòn của thép CT51 được bảo vệ bằng protector Zn bán lỏng trong nước biển và so sánh với các trường hợp bảo vệ bằng protector Zn thông thường và không được bảo vệ.



Hình 13. 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



Hình 14. Đồ thị so sánh tốc độ ăn mòn CT51 trong nước biển

Kết quả thử nghiệm cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng cho kết quả rất tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,1890 g/m²/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,5187 g/m²/ngày đêm khi bảo vệ bằng protector Zn thông thường và 4,7960 g/m²/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Hiệu quả bảo vệ đạt 96%.

4. KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã áp dụng phương pháp chế tạo mẫu protector nền Zn bằng công nghệ đúc bán lỏng để tiến hành phân tích trong phòng thí nghiệm đánh giá cấu trúc tế vi, các thông số điện hóa và khả năng bảo vệ của protector.

Đã thực hiện hệ thống dây chuyền khép kín từ khâu nấu luyện, khuấy đảo, tạo hình sản phẩm. Kim loại được tinh luyện từ trạng thái lỏng, sau đó cấp vào hệ thống khuấy để thực hiện quá trình khuấy, tạo ra hợp kim bán lỏng để cung cấp vật liệu cho quá trình ép áp lực tạo hình protector.

Đã lựa chọn và đưa ra công nghệ tạo vật liệu kết tinh có điều khiển đối với loại protector 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^oC. Đã thiết kế và chế tạo protector Zn đúc bán lỏng có khối lượng 6,3 - 6,5 Kg.

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 cùng tinh dễ chảy (α+β) 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 phương pháp đúc nóng chảy hoàn toàn.

Kết quả phân tích các đặc tính điện hóa cho thấy protector Zn đúc bán lỏng có điện thế phân cực, dòng ăn mòn đạt ở mức cao so với yêu cầu kỹ thuật đối với protector Zn. Điện thế làm việc đạt (-1189) - (-1146) (mV;Ag/AgCl), cao hơn ≈1,25 lần so với mẫu đối chứng. Dung lượng điện hóa của protector Zn đạt từ 896-950 A.h/kg, cao hơn ≈1,25 lần so với mẫu đối chứng có cùng thành phần hợp kim.

Kết quả thử nghiệm cho thấy, việc bảo vệ thép CT51 bằng protector Zn đúc bằng phương pháp bán lỏng cho kết quả rất tốt. Tốc độ ăn mòn cao nhất chỉ còn 0,1890 g/m²/ngày đêm, so với tốc độ ăn mòn 0,5187 g/m²/ngày đêm khi bảo vệ bằng protector Zn thông thường và 4,7960 g/m²/ngày đêm khi thép CT51 không được bảo vệ bằng protector. Hiệu quả bảo vệ đạt 96%.

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.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO PROTECTOR Zn BẰNG PHƯƠNG PHÁP BÁN LỎNG

Bùi Bá Xuân, Nguyễn Hồng Dư

Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

ABSTRACT: Results of Zn based anode production by semi-liquid pressure method have been presented. Microstructure, electrochemical characteristics and protective effectiveness of the newly developed anodes have been demonstrated in relation with products manufactured by traditional method. The newly developed samples had a potential of -1.1462 V and corrosion rate of 0.27 mpy in comparison of -1.223 V and 0.4894 mpy for traditionally prepared anodes.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Phan Lương Cầm, Báo cáo đề tài KHCN, (20.06, 2000).
- [2]. Nguyễn Hồng Dư, Nguyễn Văn Khuê, Kết quả ứng dụng công nghệ bảo vệ cathode bảo vệ các công trình ngầm/, Kết quả KHCN TTND Việt-Nga, (1996-2000, 12/ 2000).
- [3]. Vũ Đình Huy, Atmospheric Corrosion of Metals in Tropics, Moscow, Nauka, (1994).
- [4]. Bùi Bá Xuân, Luận văn Thạc sỹ, Đại học Bách khoa TP HCM, (2005).
- [5]. Dang Vu Ngoan, Bui Ba Xuan, Nguyen Nhi Tru, Corrosion Behaviour of Some Alloys in Tropical Urban and Marine Atmospheres, Corrosion Science And Technologi, volume 7, number 2, The Corrosion Science Society Of Korea, (April 2008).
- [6]. Nguyễn Văn Tư, Alain Galerie, Ăn mòn và bảo vệ vật liệu, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, (2002).

- [7]. Trương Ngọc Liên, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, Hà nội, (2004).
- [8]. Đặng Vũ Ngoạn, *Vật liệu kỹ thuật*, Nhà xuất bản ĐHQG. Tp.HCM, (2002).
- [9]. *Cathodic protection*, M-C Corporation, 2007.
- [10]. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок, М.В. Пикунов, Москва, (1997).
- [11].Литейное производство цветных и редких металлов, А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин/Москва, (1982).
- [12].Е. Я. Любинский, В. Д. Пирогов, Е. П. Куцевалова..., *Коррозия и защита судов/ Судостроение*, (1987).
- [13].M. Perez, J.-C. Barbe, Z. Neda, Y. Brechet and L. Salvo, *Computer Simulation of The Microstructure and Rheology of Semi- Solid Alloys Under Shear*, Acta Materialia 48, (2000).
- [14].Marko Zlokarnic, *Stirring: theory and practice*, WILEY – VCH.
- [15].Merton C. Fleming et al, United States Patent No.3902544/1975.
- [16]. Z. Fan Development of the rheo-diecasting process for magnesium alloys, (2005).
- [17].*Các phương pháp và công nghệ đúc đặc biệt*, Nguyễn Ngọc Hà, NXB Đại học quốc gia TP. Hồ Chí Minh, (2008).