

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ CÔNG THƯƠNG

VIỆN NGHIÊN CỨU CƠ KHÍ

NGÔ XUÂN CƯỜNG

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ PHUN PHỦ PLASMA TẠO LỚP PHỦ CACBIT
SILIC LÊN BỀ MẶT THÉP ĐỂ BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN TRONG MÔI
TRƯỜNG AXÍT CHỨA FLO

NGÀNH: KỸ THUẬT CƠ KHÍ

MÃ SỐ: 9520103

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SỸ

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại Viện nghiên cứu Cơ khí – Bộ Công thương

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. TS. Nguyễn Hà Tuấn**
- 2. TS. Nguyễn Tuấn Anh**

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp viện

Họp tại: Viện nghiên cứu Cơ khí – Bộ Công thương

Phòng 209 Tòa nhà trụ sở chính, số 4 Đường Phạm Văn Đồng

Quận Cầu Giấy – Thành phố Hà Nội

Vào hồi giờ phút, Ngày ... Tháng ... Năm 2021

Có thể tìm hiểu Luận án tại các thư viện:

Thư viện Quốc gia

Thư viện Viện nghiên cứu Cơ khí

GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Đặt vấn đề

Mòn và ăn mòn kim loại là tình trạng phá hủy thiết bị, công trình diễn ra liên tục theo cơ chế mài mòn và ăn mòn do ảnh hưởng từ môi trường làm việc gây thiệt hại về kinh tế và sức lao động.

Trong các nhà máy hóa chất, thiết bị luôn làm việc trong điều kiện khắc nghiệt bị phá hủy nhanh chóng do mòn cơ - hóa. Qua khảo sát, đánh giá tại một số nhà máy hóa chất cho thấy các thiết bị trong dây chuyền sản xuất thường rất nhanh hỏng do bị ăn mòn hóa học, đặc biệt là các thiết bị làm việc trong điều kiện khắc nghiệt chứa các yếu tố oxi hóa mạnh, các axit và nhiệt độ cao. Tại nhà máy Supe Phốt phát và hóa chất Lâm Thao các thiết bị thường bị hỏng do bị ăn mòn gây mất cân bằng, biến dạng... Có thể liệt kê một số chi tiết như: Tua-bin, cánh quạt, bơm dung dịch, bồn phản ứng, thùng chứa.

Chống ăn mòn là nhiệm vụ rất quan trọng và cần thiết trong công nghiệp, trong kinh tế, trong các công trình văn hóa đời sống xã hội... nhằm nâng cao hiệu quả hoạt động kéo dài tuổi thọ của sản phẩm trước sự phá hủy của môi trường, đặc biệt là môi trường hóa chất khắc nghiệt. Là một trong những nhiệm vụ nghiên cứu của quá khứ, hiện tại và tương lai.

Một trong những phương pháp bảo vệ chống mòn và ăn mòn là lớp phủ ngăn cách. Nhiều công trình trên thế giới tập trung nghiên cứu tạo ra những lớp phủ nhiệt tốt hơn để bảo vệ chống mòn cơ học và chống ăn mòn hóa học.

Ở Việt Nam phun phủ vẫn còn là một lĩnh vực mới. Các công trình nghiên cứu mới chỉ tập trung vào các lớp phủ phục hồi kích thước do mòn cơ học là, rất ít những công trình nghiên cứu về lớp phủ nhiệt chống mòn trong môi trường hóa chất.

Cacbit silic (SiC) là vật liệu có độ cứng cao và trơ về hóa học có thể ứng dụng làm lớp phủ cho thiết bị làm việc trong môi trường ăn mòn.

Luận án: “*Nghiên cứu công nghệ phun phủ plasma tạo lớp phủ cacbit silic trên bề mặt thép để bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường axit chứa flo*” là công trình nghiên cứu mới trong nước về lĩnh vực này, rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Tạo ra được lớp phủ plasma SiC-Cu lên bề mặt thép.
- Nghiên cứu một số thông số công nghệ chính trong phun phủ plasma SiC-Cu lên bề mặt thép ảnh hưởng tới các chỉ tiêu chất lượng lớp phủ cho việc bảo vệ chống ăn mòn cho các chi tiết máy làm việc trong môi trường chứa axit chứa flo.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Ảnh hưởng của 3 thông số dòng điện I, khoảng cách phun L, lưu lượng cấp bột M đến chất lượng lớp phủ plasma trên cơ sở SiC lên bề mặt thép. Khả năng chống mòn của lớp phủ tạo ra

3.2. Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu một số tính chất điển hình về ảnh hưởng của các thông số công nghệ phun phủ plasma đến chất lượng lớp phủ SiC – Cu trên nền thép, bao gồm:

<ul style="list-style-type: none"> - Thông số công nghệ: + Kích thước hạt phun - W(μm). + Tỷ lệ phối trộn -S (%). + Cường độ dòng điện - I (A). + Khoảng cách phun - L (mm). + Tốc độ cấp bột - M (g/ph). 	<ul style="list-style-type: none"> - Những chỉ tiêu cơ bản của lớp phủ cần khảo sát, đánh giá: + Chiều dày + Độ bền bám dính. + Độ xốp. + Độ cứng tế vi. + Khả năng chống ăn mòn cho thép trong môi trường axit chứa flo.
--	---

4. Tính khoa học của luận án

- Nghiên cứu đưa ra được kích thước hạt và tỷ lệ phối trộn SiC-Cu đảm bảo sự hình thành lớp phủ và chiều dày $>100\mu$ m
- Phân tích quá trình phủ plasma, cải tiến súng phun trong khí bảo vệ Ar, thiết kế, chế tạo thiết bị thử mòn hỗn hợp thương thích với điều kiện thực tế, xây dựng được quy trình thí nghiệm và đánh giá khả năng chống mòn của lớp phủ.
- Xác lập được bộ thông số công nghệ phù hợp cho việc tạo lớp phủ plasma SiC/Cu lên bề mặt thép
- Xử lý số liệu bằng kế hoạch qui hoạch thực nghiệm Taguchi, dùng ANOVA đánh giá mối quan hệ giữa các thông số công nghệ và các chỉ tiêu chất lượng đạt được.

5. Tính mới của luận án

- Đây là công trình đầu tiên tại Việt Nam nghiên cứu về công nghệ tạo lớp phủ SiC/Cu plasma lên bề mặt thép.
- Cải tiến phương pháp công nghệ phun plasma trong không khí bằng phun plasma trong khí bảo vệ Ar.
- Hoàn thiện lớp phủ SiC/Cu trên bề mặt thép bằng thẩm thấu PTFE.
- Thiết kế, chế tạo thiết bị tra mòn hỗn hợp để đưa ra phương pháp đánh giá mòn tổng hợp.

6. Ý nghĩa thực tiễn

- Kết quả nghiên cứu của luận án góp phần tạo ra giải pháp bảo vệ chống mòn cho các thiết bị, công trình làm việc trong môi trường có ăn mòn hóa chất, mà đối tượng cụ thể là tạo lớp phủ bảo vệ lên cánh quạt và cánh bơm làm việc trong môi trường chứa flo tại nhà máy Supe phốt phát và hóa chất Lâm Thao.
- Góp phần nâng cao trình độ, bổ sung tài liệu kỹ thuật cho ngành công nghệ phun phủ nước nhà.

7. Bộ cục luận án

Chương 1: Tổng quan về lớp phủ nhiệt chống ăn mòn

Chương 2: Công nghệ chế tạo lớp phủ plasma SiC trên nền thép

Chương 3: Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Chương 4: Chế tạo, phân tích, đánh giá các lớp phủ plasma SiC trên nền thép

Chương 5: Xác định bộ thông số công nghệ cho phun phủ plasma SiC-50Cu trên nền thép C45

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ LỚP PHỦ NHIỆT CHỐNG ĂN MÒN

1.1. Tình hình nghiên cứu về lớp phun phủ nhiệt ở Việt Nam

Ở Việt Nam, phương pháp phun phủ nhiệt đang trong giai đoạn nghiên cứu, ứng dụng các thành quả của thế giới. Đã có một số nghiên cứu và ứng dụng công nghệ phun phủ nhiệt như: liên doanh dầu khí Vũng Tàu; Công ty cơ khí MAR 60 - Thủy lợi, Viện nghiên cứu cơ khí; Viện năng lượng – mô; Viện công nghệ bộ quốc phòng, .vv... đã ứng dụng công nghệ phun hồ quang điện với dây phun... để tạo lớp bề mặt chống gỉ Al, Zn. Các cơ sở như công ty sửa chữa Thủy lợi. Viện kỹ thuật giao thông; Cơ khí Quang Trung; Đại học Bách khoa Hà Nội...

1.2. Tình hình nghiên cứu về lớp phun phủ nhiệt trên thế giới

1.2.1. Tình hình nghiên cứu về phun phủ nhiệt trên thế giới

Công nghệ phun phủ đã và đang phát triển mạnh ở các nước tiên tiến như Mỹ, Nhật, Nga, Anh, Pháp, Đức, Thụy Sĩ,... Ở các nước này có những dây chuyền công nghệ cao, đã thành công trong việc tạo ra các lớp phủ có tính chất đặc biệt từ các loại vật liệu như: Gôm, các loại cacbit, hợp kim... được sử dụng cho mục đích chống mòn và bảo vệ chống ăn mòn.

1.2.2. Lớp phủ SiC để bảo vệ chống mòn cho thép trong môi trường ăn mòn

Cacbit silic (SiC) là một vật liệu gồm với sự kết hợp tuyệt vời của các yếu tố cơ học, hóa học: SiC có độ cứng tế vi rất cao, không tác dụng với các axit và bazơ mạnh. SiC có khả năng chống mòn rất tốt trong các môi trường ăn mòn (Bảng 1.1). Vật liệu SiC có điểm nóng chảy 2730 °C, nên có thể làm việc ở nhiệt độ cao khoảng 1000-1500°C. Nghiên cứu chế tạo lớp phủ SiC là hướng được rất nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới thực hiện.

Bảng 1.1. Khả năng chống ăn mòn của các loại vật liệu gốm trong môi trường hóa chất [2, 3].

Môi trường thử		Khối lượng bị ăn mòn (mg/cm ² .năm)			
Hóa chất	Nhiệt độ(°C)	Si/SiC composit (12% Si)	Cacbitvonfram (6% Co)	Oxit nhôm (99%)	Cacbit Silic (0% Si)
98% H ₂ SO ₄	100	55,0	> 1000	65,0	1,8
50% NaOH	100	> 1000	5,0	75,0	2,5
53% HF	25	7,9	8,0	20,0	<0,2
85% H ₃ PO ₄	100	8,8	55,0	> 100	<0,2
70% HNO ₃	100	0,5	> 1000	7,0	<0,2
45% KOH	100	> 1000	3,0	60,0	<0,2
25% HCl	70	0,9	85,0	72,0	<0,2
10% HF + 57% HNO ₃	25	> 1000	> 1000	16,0	<0,2

- Bartuli và các đồng nghiệp chế tạo lớp phủ bảo vệ ZrB₂-SiC bằng kỹ thuật phun phủ plasma và nghiên cứu tính chất của lớp phủ này ở nhiệt độ cao đồng thời nghiên cứu đặc tính oxy hóa của composit ZrB₂-SiC trong quá trình phun plasma.

- Luận án tiến sỹ của Fahmi Mubarak (2014) trường đại học Oslo Na Uy nghiên cứu về nhiệt phun các bit silic trong quá trình phủ và nghiên cứu về lớp phủ phun plasma huyền phù các hạt micro-SiC.

- Samarin Peter và cộng sự ở trường đại học Bauman Maxcova [30] dùng năng lượng laser bức xạ lên lớp phủ SiC trên bề mặt hợp kim nhôm tạo thành lớp phủ composit SiC – Al để bảo vệ chống ăn mòn.

Nhiều nỗ lực nhằm tạo ra lớp phủ chứa 100% SiC nhưng không thành công, do SiC dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao.

- Tului và cộng sự đã chế tạo thành công lớp phủ chứa 66 % SiC (về thể tích) bởi phun phủ plasma với hỗn hợp bột SiC và ZrB₂. Các tác giả công bố rằng hai hợp chất này đã tạo pha eutecticphase, ở nhiệt độ thấp hơn điểm phân hủy của SiC.

1.2.3. Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nhiệt plasma composit SiC

Các nghiên cứu đều hướng tới 2 mục tiêu: giảm nhiệt độ phun tăng bám dính và tốc độ hình thành lớp phủ.

Ibrahim cho biết khi phun phủ hỗn hợp SiC - B₄C có sử dụng B₂O₃ như một lớp trung gian sẽ được lớp phủ có độ bám dính cao hơn, độ xốp thấp hơn so với phun riêng rẽ SiC.

Kang và cộng sự chế tạo composit nền kim loại (metal matrix composite MMC) chứa các hạt SiC bằng phương pháp phun plasma. Các bột này có tỷ lệ phối trộn khác nhau như (Cu-27SiC, Cu-50SiC, Cu-60SiC) giữa hai loại bột SiC (<45 μm) và bột Cu (<45 μm). Các tác giả chỉ ra rằng SiC bị phân gũy thành Si và C, sau đó Si₃Cu hình thành khi phun plasma.

1.3. Lớp phủ SiC và SiC composit bảo vệ chống ăn mòn cho thép trong môi trường chứa flo

Trong sản xuất thuốc trừ sâu Na₂SiF₆ là môi trường chứa flo: Môi trường này sẽ sinh ra axit flohydric HF tác nhân gây ăn mòn thiết bị. Đặc biệt nếu trong môi trường này lẫn các axit khác: H₂SO₄, HCl, H₃PO₄... sẽ tạo nên những siêu axit có sức phá hủy rất mạnh đối với tất cả các kim loại, thép không gỉ kể cả thủy tinh. Lớp phủ bảo vệ phải thể hiện được 2 khả năng:

- Khả năng chống mài mòn được đặc trưng bởi: Độ cứng tế vi, Độ bền bám dính.

- Khả năng chống ăn mòn ngăn cách được đặc trưng bởi: tính chất điện hóa, độ xốp, chiều dày và bản thân vật liệu phun phải có khả năng chống ăn mòn. SiC với các đặc tính: độ cứng cao (28 GPa) và trơ với mọi môi trường hóa học nên được chọn để nghiên cứu chế tạo lớp phun phủ nhiệt plasma làm nhiệm vụ chống mòn .

Nhưng SiC nóng chảy ở nhiệt độ rất cao 2730°C mà lại dễ bị phân hủy ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chảy nên việc tạo ra lớp phun phủ nhiệt SiC là một thách thức, hướng nghiên cứu sẽ tập trung vào lớp phủ với vật liệu tổ hợp (compozit SiC). Một trong những vấn đề khác xảy ra: khi phun plasma ngoài không khí Q_{in} và các cộng sự [85] cho rằng có sự tạo thành Cu₃Si ở dưới 900°C tại biên giới sau khi phân hủy SiC như sau: $SiC + 3Cu \rightarrow C + Cu_3Si$ (1.5)

Ngoài ra đặc tính cố hữu của lớp phủ là tồn tại các rỗ xốp ảnh hưởng tới khả năng ngăn cách với môi trường ngoài

Vì vậy tác giả đề xuất giải pháp công nghệ cho lớp phủ plasma composit SiC

- Phun trong khí bảo vệ: nhằm cách ly luồng phun SiC-Cu khỏi bị oxy hóa do cả Cu và SiC dễ bị oxy hóa trong không khí.

- Thẩm thấu chèn, lấp lỗ xốp: nhằm cách ly tuyệt đối giữa nền với môi trường ngoài qua lớp phủ.

Giải pháp được đưa ra: thẩm thấu gia nhiệt PTFE vào lớp phủ plasma SiC-Cu nhằm chèn lấp, điền đầy các rỗ xốp và đường dẫn để làm kín lớp phủ nâng cao hiệu quả chống ăn mòn. Một số công trình nghiên cứu cũng đã dùng lớp màng PTFE để bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường hóa chất.

PTFE được lựa chọn để thẩm thấu lớp phủ vì: đặc tính trơ với mọi loại hóa chất (xem cột đỏ) bảng 1.2.

Bảng 1.2. Khả năng làm việc của một số vật liệu polyme trong các môi trường ăn mòn hóa học [110]

	CPVC	PP	PTFE	PVC	PVC-GF	PVDF	Uitem	EPDM	FPM	Buna N	Hastelloy	Monel	18-8S	316SS	416SS	Titan
H ₃ PO ₄ 10%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A		A	A		B
H ₃ PO ₄ 100%	A	A	A	A	A			B	A	x	A		A	B		B
H ₃ PO ₄ 20%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A		A			
H ₃ PO ₄ 40%	A	A	A	A	A		A	B	A	x	A		A	A		A
H ₃ PO ₄ 50%	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A		A	B		B
H ₃ PO ₄ 80%	A	A	A	A	A	A	A	A	A		A		AB			
H ₃ PO ₄ 85%	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C	A		AB	B		C
HCl 20%	A	x		A	A	A										
HCl	A		A	A		A				x	AB	x	x	x	x	
Dung dịch HCl								B	A	C				A	Ch	
Chlorine Dioxide	A	C	A	A	A	A		x	A		A	x	x	x	x	AB
Fluoboric Acid	A	A		A	A	A	B	A	A	B	A	A		B		x
Fluorine Gas (Wet)	A	B	A	A	C	A		A	A	x	A	A				
Fluorine Liquid		x	B	C	x	A		C	B	x				x		x
Fluosilicic Acid 25%	A	A	A	A		A		A	A	A	B	A	x	B	C	
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B			x		x	C
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B			x	x	x	C
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C			x			
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C			x	x	x	C
Freon TF																
HF	A		A	A			A	A			B	x	x	A		
HF 10%	A	A	A	A	C	A		A	A	B			x		x	
HF 20%	A	A	A	A	C			A	A	x			x	x	x	x
HF 30%	A	A	A	A	C	A		A	A				x		x	
HF 40%	C	A	A	B	C	A		A	A				x		x	
HF 50%	C	A	A	x	x	B	A	A	A	C				x	x	x
HF 65%	C		A					B	A	x			x		x	
HF 75%	C	A	A	x	x	A		x	A	x	A	A	x	x	x	
H ₂ SO ₃	A	x	A	A	A	A		C	A	C	A		BC		A	
H ₂ SO ₄ (10%)	A	A	A	A	A	A	A	B	A	C				C	x	A
H ₂ SO ₄ (100%)	A	x	B	x	x	C		x	C	x				C	C	x
H ₂ SO ₄ (30%)	A	A	A	A	A	A		A	A	C				x	x	C
H ₂ SO ₄ (50%)	A	A	A	A	A	A		B	A	C				x	x	C
H ₂ SO ₄ (60%)	A	A	A	A	A	B		B	A	x				x	x	C
H ₂ SO ₄ (70%)	A	C	A	A	A	A		A	A	C				x	x	C
H ₂ SO ₄ (80%)	A	A	A	x	x	A		A	A	C				x	x	X
H ₂ SO ₄ (90%)	A	C	A	x	x	A		A	A	C				x	x	X
H ₂ SO ₄ (95%)	A	x	A	x	x	A		x	x	x				A	x	x
H ₂ SO ₄ (98%)	A	x	B	x	x	A		x	x					x	x	
HNO ₃ (10%)	A	A	A	A	A	A	A	B	A	x	B	x	A	A	B	A
HNO ₃ (20%)	A	A	A	A	A		A	x	A	x	B	x	A		B	
HNO ₃ (30%)	A	A	A	A	A	B	A	B	A	x	B	x	A		B	
HNO ₃ (40%)	A	C		A	A	B	A	x	A	x	B	x	A		C	
HNO ₃ (50%)	A	C	A	A	A	B		x	A	x	B	x	A		x	
HNO ₃ (60%)	A	x	A	x	x	x	A	x	C	x	B	x	A		x	
HNO ₃ (70%)	A	x	A	x	x	x		x	C	x	B	x	A		C	
Hỗn hợp HNO ₃	A	C		A	A	B	A	x	A	x	B	x	A		C	
Heptane	A	B	A	A	A	A		x	A	A	A	A	A	A	A	
Hexane	A	B	A	x	x	A	A	x	A	A	A	A	A	A	A	
Hexene																
Hexyl Alcohol																
Honey																
Hydraulic Oil		x			C				A	C	A	A	A	A		
Hydraulic Oil			A				A	x	A	A	A	A	A			
Hydrazine	x	x	A	x	x	x		A	x	C				A	A	
Hydrobromic Acid	A	A	A	A	A	A		A	A	x				x	x	A
Hydrobromic Acid	A	B	A	A	A	A		A	A	x				x	C	x
Hydrobromic Acid	A	B	A	A	A	A		A	A	x	A	x	x	x	x	A
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B				x		C
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B				x	x	C
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C				x		
Hydrochloric Acid	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C				x	x	C
Hydrochloric Acid	A		A	A			A	A			B	x	x	A		
Hydrocyanic Acid	A	A	A	A	A	A		A	A	B				x	x	
Hydrocyanic Acid	A	A	A	A	A	A		A	A	B	A	AB	A	A	B	A
Hydrofluoric Acid	A	A	A	A	C	A		A	A	B				x		x
Hydrofluoric Acid	A	A	A	A	C			A	A	x				x	x	x
Hydrofluoric Acid	A	A	A	A	C	A		A	A					x		x
Hydrofluoric Acid	C	A	A	B	C	A		A	A					x		x
Hydrofluoric Acid	C	A	A	x	x	B	A	A	A	C				x	x	x
Hydrofluoric Acid	C		A					B	A	x				x		x
Hydrofluoric Acid	C	A	A	x	x	A		x	A	x	A	A	x	x	x	
Hydrofluosilic Acid 20%	A	A	A	A	A	A		A	A	A	B	A	x	x	x	A

A: Tuyệt vời B: Tốt C: Khá, được sử dụng dưới khuyến cáo X: Không được khuyến dùng

Việc thẩm thấu PTFE cho lớp phủ chỉ là giải pháp nhằm khắc phục rỗ xốp trong phun phủ nhằm đạt được độ kín tuyệt đối cho lớp phủ. Quá trình thẩm thấu PTFE cho các mẫu thí nghiệm được kế thừa, thực hiện và áp dụng theo quy trình thẩm thấu trong tài liệu tham khảo.

Trong luận án này không nghiên cứu sâu về cơ chế, cấu trúc và công nghệ thẩm thấu mà chỉ tập trung vào công nghệ phun phủ plasma để tạo ra lớp phủ SiC-Cu đạt các chỉ tiêu chất lượng cần thiết.

Nhận xét:

- SiC bị phân hủy mạnh khi phun plasma ở nhiệt độ cao (khoảng nhiệt độ 900°-1100°C). Mặt khác nhiệt độ chảy của SiC lại rất cao (2730°C). Đây chính là thách thức cho lớp phủ plasma SiC.
- Việc tạo lớp phủ Plasma SiC đơn hoàn toàn không khả thi mà chỉ có thể thực hiện được bằng tổ hợp bột composit SiC như: SiC/Ni60; SiC - B₄C; SiC-Cu SiC- ZrB₂...
- Lớp phủ bảo vệ trong môi trường chứa flo sẽ tập trung vào nghiên cứu lớp phủ plasma SiC-Cu.

Kết luận chương 1

- Phân tích tìm hiểu những nghiên cứu về các lớp phủ chống ăn mòn trên thế giới. SiC là loại vật liệu có Độ cứng tế vi cao và trơ trong các môi trường hóa học và là mục tiêu nghiên cứu của lớp phủ chống mòn trong môi trường axit chứa flo.
- Ở Việt Nam chưa chế tạo được hay ứng dụng được lớp phun phủ SiC để bảo vệ chống ăn mòn/mài mòn cho các chi tiết máy móc, thiết bị.
- Xác định phương pháp plasma với đặc điểm chính: nguồn nhiệt hồ quang plasma không dùng khí cháy nên giảm mức độ oxy hóa đối với bột phun và các biện pháp công nghệ hoàn thiện là nội dung nghiên cứu để tạo lớp phủ SiC/Cu lên bề mặt thép.

Chương 2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VỀ CÔNG NGHỆ PHUN PHỦ PLASMA

Phun phủ plasma là một dạng của phun phủ nhiệt, đặc điểm chính là không dùng khí cháy mà dùng hồ quang plasma làm nguồn nhiệt nung nóng bột. Vì vậy lý thuyết chung về phun phủ nhiệt phù hợp với phun phủ plasma.

2.1. Lý thuyết về sự hình thành lớp phủ

Nhiều nhà khoa học đã xây dựng các lý thuyết về sự hình thành lớp phủ, trong đó các lý thuyết đóng vai trò quan trọng gồm: Lý thuyết của Pospisil- Sehyll, Schoop, Karg, Katsch, Reininger và Schenk. Các nhà khoa học trên thế giới có thể mô tả về sự hình thành lớp phủ là: giai đoạn nung nóng chảy vật liệu phun, giai đoạn phân tán hình thành giọt kim loại lỏng, giai đoạn bay của các giọt kim loại, giai đoạn va đập của các giọt kim loại vào bề mặt nền để hình thành lớp phủ (hình 2.1).



Hình 2.1. Các giai đoạn quá trình phun nhiệt.

2.2. Công nghệ phun phủ plasma

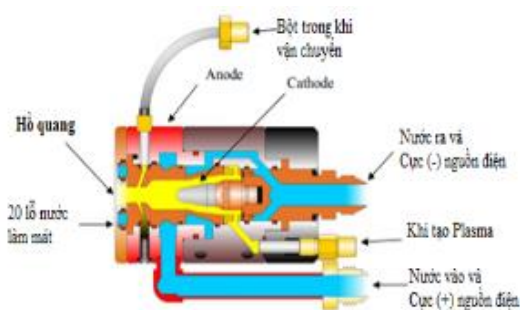
2.2.1. Cấu trúc hệ thống phun phủ plasma

Plasma là trạng thái thứ tư của vật chất đã được ứng dụng nguồn năng lượng này để phun phủ.

Sơ đồ thiết bị quá trình phun plasma thể hiện trên Hình 2.5 và Hình 2.6.



Hình 2.5. Thiết bị phun plasma hệ hở APS



Hình 2.6. Cấu tạo của súng phun plasma

Luồng plasma có nhiệt độ rất cao tới 10.000°C, có thể lên tới 30.000°C tại tâm ngọn lửa nên dùng phun plasma để tạo lớp phủ từ tất cả các loại vật liệu khó nóng chảy là một trong những ưu điểm nổi bật của phương pháp này. Thiết bị phun plasma sử dụng năng lượng điện kết hợp cùng các loại khí Hidrogen, Heli, Argon, Nitrogen.

2.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ plasma cacbit SiC

Khi phun phủ plasma có rất nhiều thông số công nghệ ảnh hưởng tới chất lượng lớp phủ nhưng có thể thấy rằng những thông số ảnh hưởng chính đến hình thái và chất lượng lớp phủ như sau:

- Các thông số về bột: + Kích thước hạt) + Tỷ lệ thành phần bột	- Các thông số về phun: + Cường độ dòng điện I, + Khoảng cách phun L + Lưu lượng cấp bột M	- Các chỉ tiêu khảo sát: + Chiều dày, + Độ bền bám dính, + Độ xốp, + Độ cứng tế vi, + Thành phần lớp phủ
---	--	--

2.4. Phun phủ plasma cacbit Silic

Phun phủ plasma SiC là thách thức lớn nhất vì SiC bị phân hủy mạnh trong môi trường plasma khi phun. Các chế độ phun SiC được nhiều nghiên cứu áp dụng trên cơ sở vật liệu gốm (đối với phun plasma SiC đơn) hoặc theo chế độ phun của chất liên kết (đối với vật liệu phun compzít SiC).

Kết luận chương 2

Đã trình bày về phương pháp công nghệ phun phủ plasma, quá trình hình thành lớp phủ.

Đã phân tích làm nổi bật các yếu tố công nghệ ảnh hưởng, đưa ra các thông số kỹ thuật khảo sát chính và các chỉ tiêu chất lượng cần đạt.

- Các thông số kỹ thuật phun: Cường độ plasma được đặc trưng bởi cường độ dòng điện I (A); Khoảng cách phun L(mm); Lưu lượng cấp bột M(g/ph)

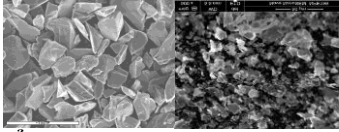
- Các thông số về bột: Độ hạt (kích thước bột phun); Tỷ lệ thành phần bột trộn

- Các chỉ tiêu: Chiều dày lớp phủ; Độ bền bám dính; Độ xốp; Độ cứng tế vi; Thành phần lớp phủ

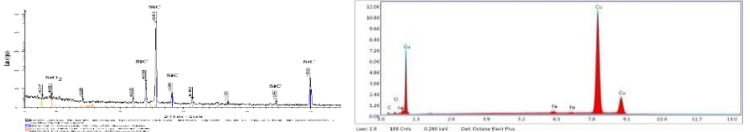
Chương 3. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Vật liệu phun phủ plasma

3.1.1. Bột phun



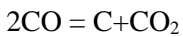
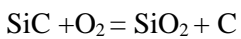
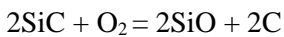
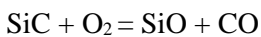
Hình 3.1. Ảnh chụp bột SiC (trái) và bột Cu (phải).



Hình 3.2. Phổ XRD của mẫu bột SiC (trái); bột Cu (phải).

3.1.1.1. Đặc tính bột SiC trong quá trình phun phủ plasma

Hình 3.1 Bột SiC (SiC > 80%, 50 μm, tỷ trọng = 3.2 g.cm⁻³. Đối với cacbit silic khi tiếp xúc với nhiệt độ cao trong môi trường plasma có không khí thì sự oxy hóa bề mặt của SiC ở nhiệt độ cao tạo thành SiO₂. Hahnel và cộng sự [82, 83] đưa ra chi tiết mô hình 4 giai đoạn hình thành lớp tiếp giáp giữa SiC và oxy:



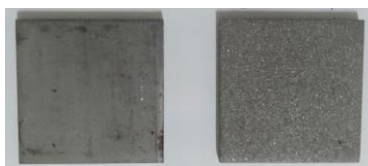
3.1.1.2. Đặc tính của bột Cu trong quá trình phun phủ plasma

Khi xem xét tính toán phối trộn hai loại bột Cu và SiC cho nguyên liệu đầu vào của thiết bị phun phủ plasma thì nhận thấy sự khác nhau khá xa về tỷ khối của chúng Cu (ρ = 8,96g/cm³) so với SiC (ρ = 3,2 g/cm³). Do vậy cần chọn kích thước bột: Cu (30 μm) và SiC (50 μm) nhằm tăng cường sự đồng tốc trong quá trình phun.

Với nhiệt độ nóng chảy của Cu (1085°C) thấp hơn nhiều so với SiC (2730°C) thì trong ngọn lửa phun plasma thì đồng dễ hình thành lớp phủ, nhanh đạt được chiều dày và khả năng bám dính cao hơn. Khi tăng hàm lượng Cu thì sẽ tăng tốc độ hình thành lớp phủ nhưng chất lượng lớp phủ sẽ giảm Độ cứng tế vi, độ chịu mòn.

3.1.2. Vật liệu nền

Mẫu thép nền C45 có kích thước 50×50×4 mm.



Hình 3.3. Mẫu thép C45 trước và sau phun làm sạch tạo nhám

Trước khi tiến hành phun phủ, bề mặt thép C45 cần được làm sạch và được tạo nhám.

3.2. Thông số công nghệ và thiết bị thí nghiệm

3.2.1. Lựa chọn các thông số công nghệ và các chỉ tiêu kỹ thuật chính

- Thông số đặc trưng về vật liệu bột + Kích thước hạt SiC; Cu: W (μm) + Tỷ lệ thành phần bột: S (%)	- Thông số công nghệ phun + Cường độ dòng điện: I (A) + Khoảng cách phun: L (mm) + Tốc độ cấp bột: M_{cb} (g/ph)	- Các chỉ tiêu chất lượng lớp SiC/Cu + Độ bền bám dính; + Độ xốp; + Độ cứng tế vi tế vi + Hàm lượng SiC trong lớp phủ + Khả năng chịu mòn
--	---	--

3.2.2. Thiết bị đo

- Máy đo Độ cứng tế vi lớp phủ HH 401 (Mitutoyo – Japan) (hình 3.4 a)
- Máy đo độ dày lớp phủ (hình 3.4 b): DIGI – DERM 745 (Mitutoyo – Japan)
- Máy đo Độ bền bám dính (POSITEST - AT – M, Defelsko – USA) (hình 3.4 c).
- Kính hiển vi quang học AXIOPOL 2 MAT MOT (hình 3.4 d) (Germany) dùng phần mềm AxioVision phân tích thành phần pha của lớp phủ để xác định độ xốp lớp phủ bằng phương pháp phân tích ảnh.



a) Máy đo Độ cứng tế vi



b) Máy đo độ dày lớp phủ



c) Máy đo bám dính



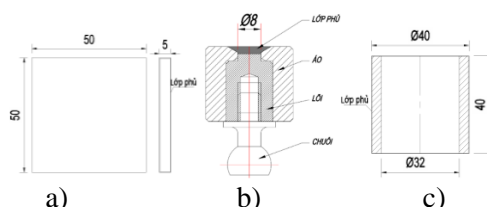
d) Kính hiển vi



e) Kính hiển vi điện tử quét

Hình 3.4. Các thiết bị kiểm tra chất lượng lớp phủ

3.2.3. Mẫu thí nghiệm



Hình 3.5. Mẫu thí nghiệm

- 1) Mẫu kiểm tra tế vi, thành phần, đo độ xốp, đo Độ cứng tế vi thử nghiệm ăn mòn, mài mòn (hình 3.5 a)
- 2) Mẫu kiểm tra bám dính (hình 3.5 b)
- 3) Mẫu kiểm tra mòn, ăn mòn (hình 3.5 c)

Vật liệu: SUS 304; C45. Dùng trong thí nghiệm các lớp phủ SiC đơn và SiC – Cu

3.2.4. Thiết bị phun phủ



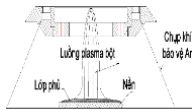
Hình 3.6. Thiết bị phun phủ plasma PRAXAIR

3.2.5. Súng phun plasma trong khí bảo vệ Ar

Sự cải tiến bằng phương pháp công nghệ phun plasma trong khí bảo vệ Ar nhằm giải quyết vấn đề oxi hóa của luồng bột phun trong không khí (Hình 3.7)



a)



b)



c)



d)

a)- Súng SG100; b) Mô hình khí bảo vệ; c) Chụp lắp trên súng; d) Ngọn lửa plasma trong chụp khí Ar.

Hình 3.7. Súng phun cải tiến trong khí bảo vệ

Nguyên lý: khi làm việc khí argon 5Psi (0,04 MPa) cấp vào sẽ tạo ra chụp khí hình nón bao lấy luồng plasma và bề mặt nền trong quá trình phun, ngăn cách luồng bột và vật phun với không khí bên ngoài. Hình 3.7d là ảnh chụp súng phun có chụp khí Ar bảo vệ. Ngọn lửa plasma màu trắng, vòng khí bảo vệ ngăn cách màu xanh.

3.3. Các phương pháp phân tích, đánh giá

3.3.1. Đo chiều dày và độ xốp của lớp phủ

Chiều dày lớp phủ được đo bởi thiết bị Digi-Derm (Model DGE-745, Mituyo, Japan).

Độ xốp khả kiến (apparent porosity) của các lớp phủ được xác định bởi kính hiển vi quang học AXIOPOL 2 MAT MOT (Germany): dùng phần mềm phân tích thành phần pha AxioVision để xác định độ xốp lớp phủ bằng phương pháp phân tích ảnh. Tiêu chuẩn áp dụng ASTM B276.

3.3.2. Phân tích hình thái bề mặt lớp phủ bằng kính hiển vi điện tử quét

Hình thái học bề mặt các mẫu được phân tích bởi kính hiển vi điện tử quét FEI Nova Nano SEM 450 Scanning Electron Microscope (Japan), phân tích tán xạ tia X năng lượng (Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDX).

3.3.3. Phân tích thành phần pha bằng nhiễu xạ tia X (XRD)

Máy phân tích thành phần pha D8 Advance của hãng Bruker (Đức). Các thông số đo gồm nhiệt độ 25°C, góc 2 θ quét từ 15° to 65°. Sau khi thu giản đồ XRD, số liệu được phân tích bằng phần mềm chuyên dụng (dùng phần mềm Eva software) và đánh giá bán định lượng (dùng phần mềm Dquant software với sai số $\pm 3\%$).

3.3.4. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm để đánh giá ảnh hưởng của chế độ công nghệ đến cơ tính lớp phủ

Luận án dùng thiết kế thực nghiệm được phát triển bởi Genichi Taguchi trên cơ sở lý thuyết thiết kế bền vững (Robust Design). Mục đích là điều chỉnh các thông số đến mức tối ưu để quá trình/sản phẩm ổn định ở mức chất lượng tốt nhất.

3.3.5. Phương pháp đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn

Để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ, luận án sử dụng phương pháp phân tích điện hóa và phương pháp đo tổn hao khối lượng. Nội dung các phương pháp như sau:

1) Phương pháp phân tích điện hóa

a. Chuẩn bị mẫu đo điện hóa:

Các mẫu sau khi đã được phun phủ SiC lên nền thép C45 được hàn dây điện ở góc của mẫu (Hình 3.8).



Hình 3.8. Các mẫu đo điện hóa



Hình 3.9. Đo điện hóa

b. Thiết bị đo điện hóa

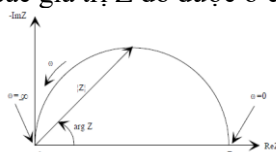
Tính chất ăn mòn của lớp phủ được khảo sát bằng các phương pháp đo điện hóa: đo đường cong phân cực Tafel và tổng trở điện hóa. (Hình 3.9).

c. Phương pháp đo đường cong phân cực Tafel

So sánh với phương pháp đo điện trở phân cực tuyến tính thì phương pháp này cung cấp nhiều thông tin hơn trong một khoảng rộng các điện thế. Số liệu thu được nhiều hơn và hữu ích hơn như: cung cấp thông tin về tốc độ ăn mòn, giải thích cơ chế ăn mòn và dự báo hành vi ăn mòn khi điện thế thay đổi.

d. Phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS)

Quá trình ăn mòn thép trong dung dịch 3,5 % NaCl có thể được đánh giá bằng phép đo phổ tổng trở điện hóa tại điện thế hở mạch (E_{oc}) của thép nền. Phổ tổng trở là tập hợp tất cả các giá trị Z đo được ở các tần số khác nhau.



Hình 3.10. Giản đồ Nyquist với vector tổng trở của Z/dung dịch điện ly (thép C45/NaCl)

Mạch điện tương đương sử dụng khi phân tích EIS cho các mẫu trong dung dịch 3,5% NaCl

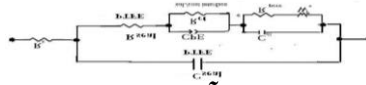
Hình 3.11 sơ đồ mạch tương đương cho mẫu SiC-Cu/thép trong NaCl, với R_s là điện trở dung dịch điện ly (là điện trở giữa điện cực làm việc-thép C45, với điện cực so sánh. C_{ac} là điện dung lớp điện tích kép hình thành trên ranh giới bề mặt thép

và dung dịch điện ly. R_{ct} là điện trở chuyển dịch điện tích ở tiếp giáp bề mặt thép và dung dịch. R_p là tổng các điện trở trên bề mặt che chắn.



Hình 3.11 Mạch tương đương cho mẫu SiC-Cu/thép trong NaCl

Khi có mặt PTFE, sơ đồ mạch tương đương của lớp phủ PTFE/SiC-Cu/thép được trình bày trong hình 3.12.



Hình 3.12. Mạch tương đương cho mẫu PTFE/SiC-Cu/thép trong NaCl.

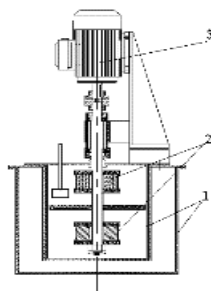
Trong đó R_{seal} và C_{seal} điện trở và điện dung của lớp phủ/bọc bịt PTFE tương ứng. C_{seal} phụ thuộc vào hằng số điện môi, chiều dày, diện tích lớp PTFE. Điện trở R_{seal} liên quan tới sự thâm nhập của chất điện ly

2) Phương pháp đo tổn hao khối lượng bằng thiết bị kiểm tra mòn hỗn hợp

Thiết bị (Hình 3.13) là sản phẩm nghiên cứu, thiết kế và chế tạo của tác giả dùng để đánh giá khả năng chống ăn mòn và mài mòn của lớp phủ trong môi trường tương thích với điều kiện thực tế (môi trường ăn mòn điển hình tại Công ty Supe phot phát và hóa chất Lâm Thao).

Thiết bị thí nghiệm tạo ra trạng thái làm việc tương đồng với chi tiết cánh bơm và cánh quạt. Hai khoang gá mẫu thử. Khoang dưới là dung dịch hóa chất 10% HF(30%); 20% H₂SO₄(98%) và có chứa hạt mài SiC kích thước 0.2 - 0.25mm. Khoang trên là hơi hóa chất bốc lên khi bị đun nóng. Nhiệt độ thử 70°C; Tốc độ khuấy 1000 v/phút; Chu kỳ kiểm tra: 124h.

Các mẫu thử: Mẫu thép SUS304, mẫu thép C45, SiC/C45, PTFE/SiC/C45; SiC-30Cu/C45, PTFE/SiC-30Cu/C45; SiC-50Cu/C45, PTFE/SiC-50Cu/C45. Phương pháp đo: cân trọng lượng mẫu theo thời gian.



1. Thùng đựng hóa chất;
2. Mẫu thử;
3. Bộ phận quay ly tâm

Hình 3.13. Thiết bị thử mòn hỗn hợp

3.4. Tiến trình thí nghiệm

- Chuẩn bị mẫu, làm sạch và tạo nhám bề mặt nền thép,

- Thực hiện thí nghiệm theo hai bước:

+ Khảo sát thăm dò lớp phủ plasma SiC và SiC - Cu nhằm tạo ra được lớp phủ SiC đủ độ dày >100μm và đạt được hàm lượng SiC cao trong lớp phủ. Từ đó xác lập và cố định các thông số bột: tỷ lệ phối trộn (S) và kích thước hạt (H).

+ Khảo sát sự ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ phun plasma: I, L, M đến chất lượng lớp phủ.

Kết luận chương 3

- Phân tích đưa ra giải pháp tạo ra được lớp phủ plasma SiC bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường HF. Việc thêm đồng (Cu) vào bột phun là điều kiện khả thi cho việc hình thành lớp phủ tổ hợp SiC-Cu.

- Đưa ra được các thông số công nghệ chính cho lớp phủ plasma SiC-Cu. Xây dựng mô hình toán học mô phỏng chất lượng lớp phủ theo Quy hoạch thực nghiệm Taguchi để xác định tỷ lệ phối trộn và kích thước hạt.

- Phân tích đưa ra các chỉ tiêu đánh giá chất lượng lớp phủ.

- Thiết kế chế tạo 02 nhóm mẫu lớp phủ phục vụ nghiên cứu;

- Đưa ra giải pháp công nghệ: thiết kế, chế tạo chụp khí bảo vệ luồng phun plasma cách ly khỏi không khí ngoài.

- Phân tích và đưa ra được phương pháp đánh giá khả năng bảo vệ chống mòn cho lớp phủ thông qua tính chất điện hóa và tổn hao khối lượng. Thiết kế chế tạo được thiết bị thử mòn hỗn hợp để đánh giá độ mòn lớp phủ và khả năng bảo vệ chống ăn mòn tổng hợp.

- Vạch ra tiến trình thí nghiệm theo 2 bước:

+ Khảo sát thăm dò tạo lớp phủ SiC - Cu, cố định các thông số bột S, H để khảo sát chế độ phun.

+ Khảo sát sự ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ phun plasma: I, L, M đến chất lượng lớp phủ.

Chương 4. CHẾ TẠO VÀ PHÂN TÍCH, ĐÁNH GIÁ CÁC LỚP PHỦ PLASMA SiC TRÊN NỀN THÉP

4.1. Chế tạo lớp phủ đơn SiC trên nền thép

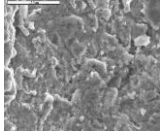
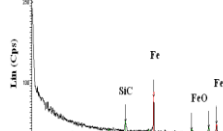
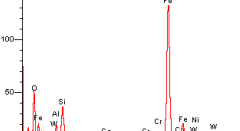
4.1.1. Chế độ công nghệ phun plasma SiC trên nền thép

Chế độ công nghệ phun plasma cho SiC được tham khảo phun plasma cho các loại vật liệu gồm:

Bảng 4.1. Chế độ công nghệ phun plasma SiC/Thép.

Thông số	WC-20Ni	ZrB2-SiC-ZrC	Ni-Al-SiC	SiC
Cường độ dòng điện, A	600	450 - 600	600	600
Điện áp, V	70	64	28	44,5
Tốc độ dòng khí sơ cấp (Ar), L/phút	40	35		
Tốc độ dòng khí thứ cấp (khí H ₂), L/phút	12	12		
Tốc độ dòng khí mang (Ar), L/phút	5	2		
Áp suất khí mang, kPa			30	30
Tốc độ cấp bột, g/phút	90-100	60		30
Khoảng cách phủ, mm		40-60	100-125	40
Kích thước hạt, μm	22-45			20-45

4.1.2. Cấu trúc và cơ tính của lớp phun phủ plasma SiC trên nền thép C45

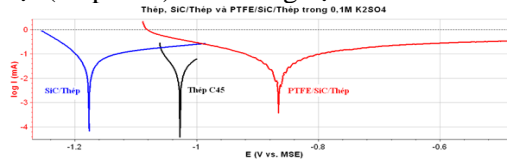
 <p>Hình 4.2. Ảnh SEM bề mặt lớp phủ SiC/thép C45 (độ phóng đại 2000 lần)</p>	 <p>Hình 4.4. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của lớp phủ SiC/C45</p>	 <p>Hình 4.5. Phổ tán xạ tia X (EDS) của lớp phủ SiC/C45.</p>	<p>Kết quả:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Độ dày SiC 8- 10 μm - Đo EDS, lệ thành phần các nguyên tố là C (5.95 %), O(7.11 %), Al(4.50 %), Si (6.93 %), Ca (1.33 %), Cr (2.00 %), Fe (58.47 %), Co (3.33 %), Ni (4.33 %), W (6.04 %). Kết hợp với phổ XRD của hình 4.4, thành phần SiC ở lớp phủ (7-10%). 	<p>Giá trị Độ cứng tế vi tế vi (HV) của lớp phủ SiC trên thép C45 Tải trọng 10g; vết đo theo thứ tự (từ trong ra ngoài)</p>	
				<p>Vị trí (HV) trung bình</p>	
				1	412,7
				2	411,0
3	420,7				

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy việc phun tạo lớp phủ đơn SiC bằng plasma là rất khó khăn và không bảo toàn được hàm lượng SiC trong lớp phủ. Điều này phù hợp với kết quả của nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới về lớp phủ SiC plasma.

4.1.3. Phân tích điện hoá của lớp phun phủ plasma SiC/thép

1) Kết quả đo đường cong phân cực

Hình 4.8 mô tả đường cong phân cực của mẫu thép C45 có hay không có lớp phủ bảo vệ trong dung dịch 0.1 M K₂SO₄ (~1,7% K₂SO₄). Giá trị điện thế ăn mòn, hệ lớp phủ PTFE/SiC-Cu làm dịch chuyển điện thế của thép về phía dương hơn, thể hiện khả năng cách ly tốt hơn kim loại (thép C45) khỏi dung dịch ăn mòn.



Hình 4.8. Đường cong phân cực của mẫu thép C45 trong dung dịch 0.1 M K₂SO₄

Bảng 4.5. Giá trị điện thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn của các mẫu lớp phủ và nền thép C45 (diện tích mẫu 7,5 cm², điện cực so sánh MSE: Mercury/Mercury sulfate)

Mẫu	Điện thế ăn mòn		Dòng ăn mòn	
	E _{corr} (mV/MSE)	E _{corr} (mV/SCE)	I _{corr} (μA)	I _{corr} (μA/cm ²)
Nền thép C45	-1026	-626	63,29	8,44
SiC/thép	-1177	-777	99,93	13,32
PTFE/SiC/thép	-861	-461	59,90	7,99

Dòng ăn mòn của thép C45 từ 8,44 xuống 7,99 μA. Khi so sánh dòng ăn mòn của 2 hệ lớp phủ, sự có mặt của PTFE làm giảm dòng ăn mòn từ 13,32 μA xuống 7,99 μA, có thể tính hiệu quả ức chế là 40%.

2) Kết quả đo tổn hao khối lượng

Bảng 4.6. Kết quả đo giảm trọng lượng trong môi trường axit (10% HF(30%); 20% H₂SO₄(98%))

Thời gian (giờ)	Giảm trọng lượng mẫu SUS304 (mg/cm ²)	Giảm trọng lượng mẫu PTFE/SiC/ C45 (mg/cm ²)
8	41,6	0
16	45,0	2,1
24	43,1	4,34
32	46,0	6,65

Kết quả đo tổn hao khối lượng các mẫu thép ngâm trong môi trường axit (10% HF(30%); 20% H₂SO₄(98%): mẫu thép SUS 304 bị mất tới 45g, trong khi nếu thép C45 được phủ bởi hệ PTFE/SiC thì chỉ mất đi 5mg. Do lượng SiC trên bề mặt lớp phủ rất thấp (7-13% khối lượng) nên sự bảo vệ chống ăn mòn này là bởi lớp PTFE bên ngoài.

Nhận xét

Khi phun plasma với SiC đơn thì: SiC khó nóng chảy, khó tạo thành lớp phủ; SiC dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao.

Để giải quyết các khó khăn này cần kết hợp giữa bột SiC với chất kết dính chống ăn mòn (Cu) nhằm mục đích: Hạ nhiệt độ phun để giảm sự phân hủy và tăng khả năng bám dính với nền.

Với vật liệu bột SiC/Cu chất kết dính là bột Cu do khả năng khó bị oxy hóa trong môi trường HF, khả năng bám dính và liên kết cao; nhiệt nóng chảy (1050°C) thấp hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của SiC. Vì khối lượng riêng của Cu và SiC khác nhau nên chọn kích thước hạt SiC lớn hơn Cu để đảm bảo đồng tốc nhằm:

+ Tránh phân tầng trong quá trình bay do động năng của hai loại hạt vật liệu khác nhau.

+ Tăng mật độ phân tán của phần tử đồng trong SiC, tăng sự liên kết trong quá trình hình thành lớp phủ

+ Giảm cường độ plasma mà vẫn đảm bảo tốc độ hình thành lớp phủ.

4.2. Chế tạo lớp phủ composit SiC-Cu trên nền thép

4.2.1. Phân tích các yếu tố công nghệ bột SiC-Cu khi phun plasma trên nền thép C45

4.2.1.1. Kích thước hạt:

Tham khảo một số bột phun phủ plasma tương tự như: AL₂O₃ và Cr₃C₂ là 45 +15 μm. Kang cũng đã chế tạo bột phun plasma SiC/Cu với cỡ hạt tương ứng 45/45μm. Để tránh phân ly luồng bột phun plasma do Cu nặng hơn SiC hơn 2 lần nên chọn kích thước hạt Cu nhỏ hơn SiC từ 2 ÷ 3 lần. Vậy có thể chọn cỡ hạt SiC và Cu cho thí nghiệm: SiC: 25 ÷ 65 μm; Cu: 20 ÷ 50 μm.

4.2.1.2. Tỷ lệ phối trộn

Tỷ lệ phối trộn nhằm đáp ứng: Hình thành lớp phủ đạt chiều dày > 100 μm; đảm bảo hàm lượng cần thiết của SiC trong lớp phủ. Tham khảo đối với một số bột phun hai hoặc nhiều thành phần dùng cho phun phủ plasma [107]. Có thể dẫn ra với các bột: Ni - 20Cr; Cr- 50Co. Ở đây Ni, Co hay Cu đều đóng vai trò chất kết dính. Kang [55] cũng đưa ra tỷ lệ cho bột phun plasma SiC/Cu: Cu-27SiC, Cu-50SiC, Cu-60SiC.

Từ đó chọn tỷ lệ bột SiC-Cu để khảo sát: SiC-20Cu; SiC-30Cu; SiC50Cu

4.2.1.3. Chế độ công nghệ phủ composit SiC-Cu trên nền thép

Phương án tạo lớp phủ tổ hợp plasma SiC-Cu nhằm giải quyết 2 mục tiêu:

- Chiều dày lớp phủ > 100 μm.

- Hàm lượng SiC trong lớp phủ được tăng cao.

Chế độ phun plasma (SiC-Cu) áp dụng theo bột đồng Cu để chọn chế độ công nghệ phun plasma SiC - Cu:

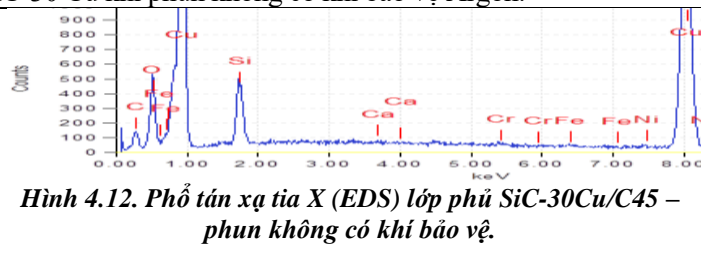
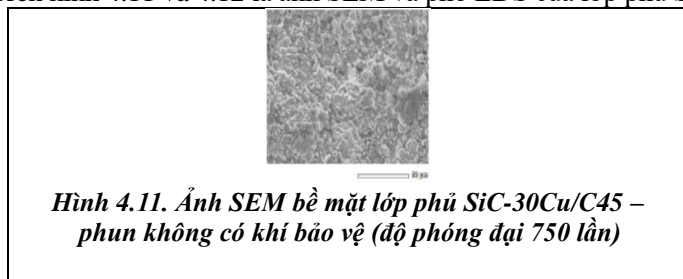
Bảng 4.7. Chọn sơ bộ chế độ công nghệ phun SiC-Cu trên nền thép.

Thông số	Phun SiC-Cu
Cường độ dòng điện, A	400
Điện áp, V	58
Tốc độ dòng khí sơ cấp (Ar), L/phút	35
Tốc độ dòng khí thứ cấp (khí H ₂), L/phút	12
Tốc độ dòng khí mang (Ar), L/phút	2
Tốc độ cấp bột, g/phút	42
Khoảng cách phun, mm	50
Kích thước hạt, μm	50 (SiC); 30 (Cu)
Tỷ lệ trộn bột, % Cu (theo khối lượng)	SiC-20Cu ; SiC-30Cu; SiC-50Cu)

4.2.2. Hiệu quả của phun plasma SiC/Cu trong khí bảo vệ Ar

a) Phun SiC-30Cu không có khí bảo vệ

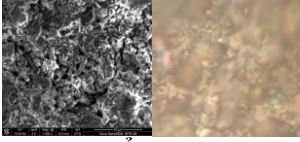
Trên hình 4.11 và 4.12 là ảnh SEM và phổ EDS của lớp phủ SiC-30 Cu khi phun không có khí bảo vệ Argon.



Bảng 4.8. Kết quả phân tích EDS cho mẫu SiC-30Cu trên nền thép C45 không có khí bảo vệ.

Nguyên tố	C K	O K	Si K	Ca K	Cr K	Fe K	Ni K	Cu K
% Khối lượng	6.30	7.09	3.66	0.09	0.20	0.26	1.28	81.13
% Nguyên tử	18.79	16.86	5.42	0.09	0.16	0.19	0.9	53.04

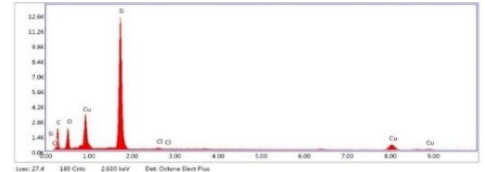
a) *Phun khí có chụp khí Ar bảo vệ*



Hình 4.13. Ảnh SEM lớp phủ SiC-30Cu/C45. Phun có khí bảo vệ (độ phóng đại 1000 lần)



Hình 4.14. Chiều dày lớp phủ SiC-30Cu/C45. Phun có khí bảo vệ



Hình 4.15. Phổ tán xạ tia X (EDS lớp phủ SiC-30Cu / C45 – có khí bảo vệ.

Bảng 4.9. Kết quả phân tích EDS cho mẫu SiC-30Cu trên nền thép C45 - có khí bảo vệ Ar

Nguyên tố	C K	O K	Si K	Cl K	Cu K
% Khối lượng	32,41	9,32	35,49	0,41	22,37
% Nguyên tử	54,38	11,26	27,03	0,23	7,09

Phân tích nguyên tố bởi phổ EDS (hình 4.15 và bảng 4.9) cho thấy C (32,41 %); Si (33,49 %); O (11,32 %); Cl (0,41 %); Cu (22,37 %). SiC chiếm tới 66% khối lượng lớp phủ.

c) *Kết quả chiều dày và hàm lượng thành phần các lớp phủ SiC/Cu (bảng 4.10)*

Bảng 4.10. Kết quả đo chiều dày lớp phủ, hàm lượng SiC trong lớp phủ.

Thí nghiệm	Tỷ lệ Cu/SiC H (%wt)	Kích thước hạt (μm)		Chiều dày lớp phủ, (μm)	Hàm lượng SiC trong lớp phủ, (%)
		W_{SiC}	W_{Cu}		
1	20	25	20	106	41,3
2	30	45	20	178	58,6
3	50	65	20	287	59,5
4	20	25	35	104	68,4
5	30	45	35	193	68,7
6	50	65	35	292	47,8
7	20	25	50	100	64,5
8	30	45	50	186	56,4
9	50	65	50	209	37,6

Phun plasma SiC/Cu trong khí bảo vệ làm giảm mức độ oxy hóa đồng thời nâng cao hàm lượng SiC trong lớp phủ thu được.

4.2.3. Xác lập thông số bột hợp lý cho bột phun plasma SiC-Cu.

Từ kết quả thu được có thể lập phương án thực nghiệm để xác định thông số bột (tỷ lệ phối trộn H và kích thước hạt S) cho 2 chỉ tiêu: Chiều dày lớp phủ (δ) và hàm lượng SiC (H) trong lớp phủ. Trên cơ sở lý thuyết và kết quả nghiên cứu thăm dò, chế độ công nghệ được xác lập như bảng 4.11.

Bảng 4.11. Chọn chế độ công nghệ thí nghiệm phun SiC-Cu trên nền thép.

Thông số	Phun SiC-Cu
Cường độ dòng điện, A	400
Điện áp, V	58
Tốc độ dòng khí sơ cấp (Ar), L/phút	35
Tốc độ dòng khí thứ cấp (khí H ₂), L/phút	12
Tốc độ dòng khí mang (Ar), L/phút	2
Tốc độ cấp bột, g/phút	42
Khoảng cách phu, mm	50
Kích thước hạt, μm	20 - 70 (SiC); 15 - 55 (Cu)
Tỷ lệ trộn bột, % Cu (theo khối lượng)	SiC-20Cu ; SiC-30Cu; SiC-50Cu)

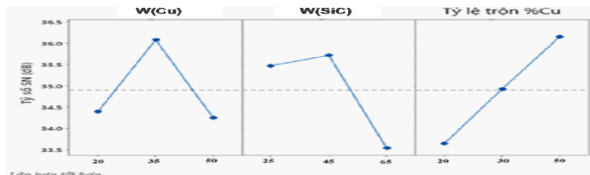
Sử dụng phương pháp Taguchi, nghiên cứu ảnh hưởng của 3 yếu tố (Kích thước hạt Cu, kích thước hạt SiC và tỷ lệ trộn Cu/SiC theo khối lượng) đến 2 chỉ tiêu: Chiều dày lớp phủ và hàm lượng SiC trong lớp phủ.

Bảng 4.13. Kết quả phân tích tỷ lệ SN chiều dày và hàm lượng SiC trong lớp phủ.

TT	Tỷ lệ Cu/SiC H (%wt)	Kích thước hạt (μm)		Chiều dày lớp phủ		Hàm lượng SiC trong lớp phủ	
		W_{SiC}	W_{Cu}	Thực nghiệm (μm)	SN (dB)	Thực nghiệm (%)	SN (dB)
1	20	25	20	106	32,86	41,3	32,32
2	30	45	20	178	39,01	58,6	35,36
3	50	65	20	287	48,44	59,5	35,49
4	20	25	35	104	32,76	68,4	36,58
5	30	45	35	193	40,71	68,7	36,74
6	50	65	35	292	48,67	47,8	33,59
7	20	25	50	100	31,85	64,5	36,19
8	30	45	50	186	39,03	56,4	35,03
9	50	65	50	209	48,53	37,6	31,50

Bảng 4.14. SN và ảnh hưởng 3 yếu tố đến chiều dày lớp phủ

Mức	W_{Cu} (mm)	W_{SiC} (mm)	H (%wt Cu/SiC)
1	44,77	46,49	44,97
2	46,71	45,37	46,43
3	45,92	45,54	46,00
Delta	1,94	1,12	1,46
Hạng	1	3	2

**Hình 4.16. Ảnh hưởng các yếu tố đến chiều dày lớp phủ theo tỷ số SN.****Bảng 4.15. SN và ảnh hưởng 3 yếu tố đến hàm lượng SiC**

Mức	W_{Cu} (mm)	W_{SiC} (mm)	H (%wt Cu/SiC)
1	34,39	35,47	33,64
2	36,07	35,71	34,92
3	34,24	33,53	36,14
Delta	1,83	2,18	2,50
Hạng	3	2	1

**Hình 4.17. Ảnh hưởng các yếu tố đến hàm lượng SiC trong lớp phủ theo SN.****Nhận xét:****a) Đối với chiều dày lớp phủ**

- Kích thước hạt đồng (W_{Cu}) ảnh hưởng mạnh nhất đến chỉ tiêu chiều dày lớp phủ (xếp thứ 1). Theo đó kích thước hạt Cu trung bình từ 20 – 35 μm , chiều dày lớp phủ tăng khi tăng kích thước hạt W_{Cu} , tăng. Nhưng W_{Cu} (35 – 50 μm) thì chiều dày lớp phủ lại giảm khi tăng kích thước hạt Cu. Kết quả hạt Cu từ 30 μm đến 40 μm cho hiệu quả về sự hình thành lớp phủ.

- Tỷ lệ % Cu/SiC theo khối lượng ảnh hưởng thứ 2 tới chỉ tiêu chiều dày lớp phủ. Từ đồ thị và bảng phân tích ảnh hưởng cho thấy, tỷ lệ % Cu/SiC ảnh hưởng tới chiều dày lớp phủ chủ yếu trong khoảng từ 30-50 %, khi tăng tỷ lệ % Cu/SiC thì chiều dày lớp phủ tăng, còn trong khoảng từ 20-30 %, khi tăng tỷ lệ % Cu/SiC, chiều dày lớp phủ thấp. Kết quả này chỉ ra: chiều dày lớp phủ cao, cần phải chọn tỷ lệ % Cu/SiC trong vùng giá trị 30-50 %.

- Kích thước hạt cacbit Silic (w_{SiC}) ảnh hưởng yếu nhất đến chỉ tiêu chiều dày lớp phủ (xếp thứ 3). Trong khoảng khoảng kích thước hạt SiC trung bình từ 25 – 35 μm (đồ thị giảm mạnh), còn trong khoảng kích thước hạt SiC trung bình từ 35 – 50 μm (đồ thị tăng yếu) ít ảnh hưởng hơn. Kết quả này chỉ ra rằng, để đạt được chỉ tiêu chiều dày lớp phủ lớp, cần phải chọn kích thước hạt SiC có hiệu quả hơn là từ 40 – 50 μm .

b) Đối với hàm lượng SiC trong lớp phủ

- Tỷ lệ % Cu/SiC theo khối lượng ảnh hưởng mạnh nhất (xếp thứ 1) tới chỉ tiêu hàm lượng SiC trong lớp phủ. Tỷ lệ % Cu/SiC ảnh hưởng tới hàm lượng SiC trong lớp phủ theo hướng khi tăng tỷ lệ % Cu/SiC thì giúp tăng hàm lượng SiC tăng mạnh, tỷ lệ % Cu/SiC dưới 25% không có hiệu quả đối với chỉ tiêu chiều dày lớp phủ. Kết quả này để có hàm lượng SiC trong lớp phủ cao, cần phải chọn tỷ lệ % Cu/SiC càng cao càng tốt trong vùng khảo sát. Như vậy tỷ lệ thành phần phối trộn bột SiC-30Cu và SiC-50Cu đều có thể áp dụng được.

- Kích thước hạt cacbit Silic (W_{SiC}) ảnh hưởng thứ 2 đến hàm lượng SiC trong lớp phủ. Kết quả chỉ ra rằng, để có hàm lượng SiC trong lớp phủ lớn, cần phải chọn kích thước hạt SiC ở mức trung bình, khoảng có hiệu quả hơn là từ 40 – 50 μm .

- Kích thước hạt đồng (W_{Cu}) ảnh hưởng yếu nhất đến chỉ tiêu hàm lượng SiC trong lớp phủ (xếp thứ 3). Kích thước hạt Cu trung bình từ 20 – 30 μm , hàm lượng SiC trong lớp phủ tăng khi tăng kích thước hạt W_{Cu} tăng, nhưng trong khoảng kích thước hạt Cu trung bình từ 35 – 50 μm , hàm lượng SiC trong lớp phủ lại giảm khi tăng kích thước hạt Cu tăng. Kết quả này chỉ ra rằng kích thước hạt Cu từ 20 μm đến 30 μm thì hàm lượng SiC hiệu quả.

Để đồng thời đạt được chỉ tiêu chiều dày lớp phủ và hàm lượng SiC trong lớp phủ cao tương ứng với:

- Tỷ lệ trộn bột: SiC-30Cu; SiC-50Cu
- Kích thước hạt: SiC từ 40 - 50 μm ; Cu từ 20 - 30 μm .
- Chế độ công nghệ: I (A): 400; L (mm): 50; M(g/min): 40.

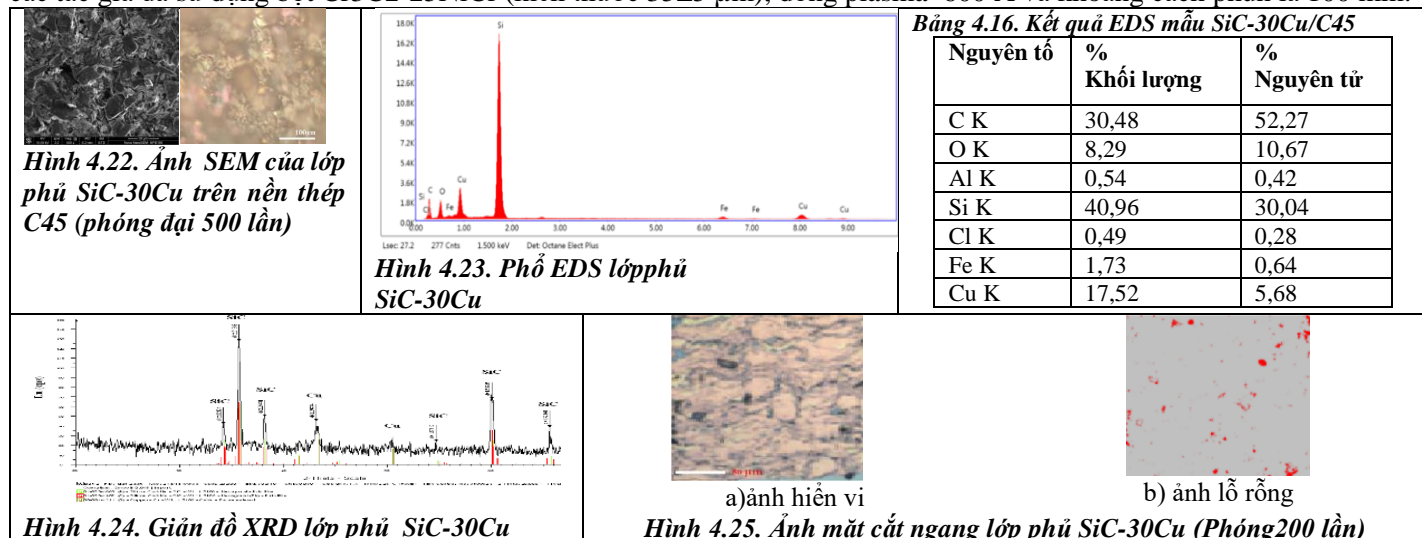
4.3. Kết quả về tổ chức tế vi của lớp phủ plasma SiC-Cu/Thép trong khí bảo vệ Argon

Mẫu được phun trong khí bảo vệ Ar sau 10 lượt phun. Chiều dày lớp phủ đạt được:

- SiC-30Cu là $201,67 \pm 26,5 \mu\text{m}$
- SiC-50Cu là $220 \pm 20,5 \mu\text{m}$.

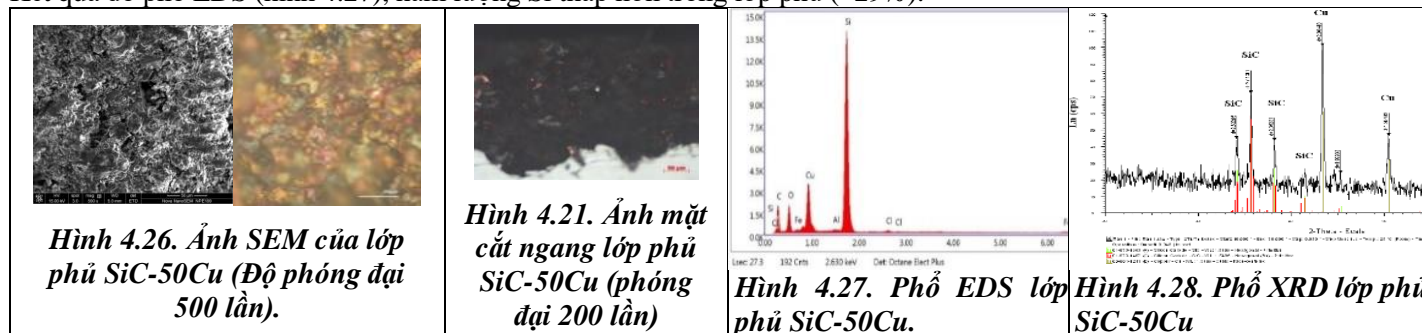
4.3.1. Cấu trúc lớp phủ SiC-30Cu trên nền thép C45

Từ phân tích ảnh hiển vi quang học (thiết bị Axiovert 40 MAT), giá trị độ xốp trung bình của lớp phủ là 1,65 % (1,38 %). Giá trị này thấp hơn nhiều so với độ xốp của lớp phun phủ plasma Cr3C2-25NiCr (3,1% - 3,4% [26]). Trong công bố [26], các tác giả đã sử dụng bột Cr3C2-25NiCr (kích thước $35\pm 5 \mu\text{m}$), dòng plasma 600 A và khoảng cách phun là 100 mm.



4.3.2. Cấu trúc lớp phủ SiC-50Cu trên nền thép C45

Hình 4.26 mô tả bề mặt lớp phủ SiC-50Cu. Bề mặt lớp phủ ít gồ ghề hơn, đồng đều hơn khi tăng hàm lượng bột Cu khi phun. Kết quả đo phổ EDS (hình 4.27), hàm lượng Si thấp hơn trong lớp phủ (~29%).



Dựa theo kết quả phân tích XRD (Hình 4.28), hàm lượng các pha SiC chiếm cỡ 53 %, trong đó các pha tinh thể là 42% và pha vô định hình chiếm cỡ 11%. Hàm lượng Cu trong lớp phủ chiếm cỡ 47 % (với phần mềm Dquant software có độ sai số $\pm 3\%$).

Bảng 4.17. Kết quả phân tích EDS cho mẫu SiC-50Cu/thép

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C K	30,03	52,38
O K	9,60	12,57
Al K	0,36	0,28
Si K	35,69	26,62
Cl K	0,32	0,19
Fe K	1,08	0,40
Cu K	22,91	7,55

Từ các kết quả tế vi của lớp phủ thu được nhận thấy rằng với bột phun SiC-30Cu; SiC-50Cu đạt các chỉ tiêu về độ dày, cấu trúc lớp phủ tốt hơn các thành phần phối trộn khác. Như vậy thông số bột như sau:

- SiC-30Cu; SiC-50Cu
- Kích thước hạt SiC: 40 - 50 μm
- Kích thước hạt Cu: 20 - 30 μm

Để lựa chọn tốt nhất cho lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn cần thực nghiệm tính chất điện hóa và tổn hao khối lượng tổng hợp.

4.4. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ plasma SiC-Cu

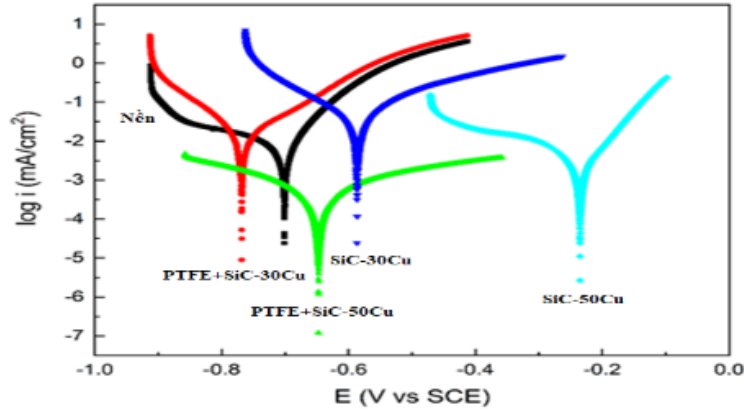
Đánh giá khả năng chống mòn của lớp phủ theo 2 phương thức:

- Tính chất điện hóa
- Tổn hao khối lượng theo thời gian

4.4.1. Tính chất điện hoá của lớp phun phủ plasma SiC-Cu/thép trong môi trường 3,5% NaCl

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn tốt khi: Điện trở phân cực cao, điện dung thấp, và dòng điện ăn mòn bé.

4.4.1.1. Đường cong phân cực

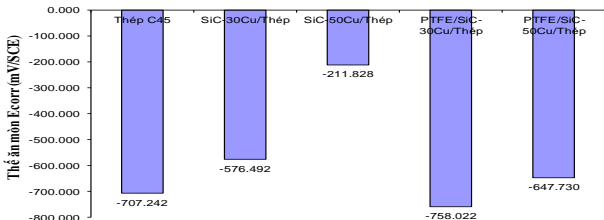


Hình 4.29. Đường cong phân cực mẫu thép C45 có và không có lớp phủ bảo vệ trong dung dịch 3,5% NaCl.

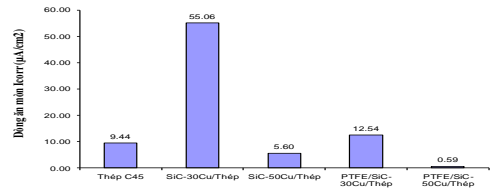
Bảng 4.18. Giá trị điện thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn của các mẫu lớp phủ và nền thép C45

Mẫu	Điện thế ăn mòn E_{corr} (mV/SCE)	Dòng ăn mòn I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Nền thép C45	-707,242	9,44
SiC-30Cu/thép	-576,492	55,055
SiC-50Cu/thép	-211,828	5,597
PTFE/SiC-30Cu/thép	-758,022	12,542
PTFE/SiC-50Cu/thép	-647,73	0,593

Về giá trị điện thế ăn mòn, hình 4.30 thể hiện các giá trị điện thế ăn mòn của thép C45 trong dung dịch NaCl khi có hay không có lớp phủ bảo vệ. Nhìn vào hình 4.30, có thể thấy 3 loại mẫu thử: C45, SiC-Cu và PTFE/SiC-Cu đều làm dịch chuyển điện thế của thép về phía dương hơn, thể hiện khả năng cách ly tốt hơn kim loại (thép C45) khỏi dung dịch ăn mòn. Sự dịch chuyển về cực âm của điện thế ăn mòn trong lớp phủ PTFE/SiC-50Cu liên quan tới sự ăn mòn điện hóa galvanic do tiếp xúc trực tiếp của Cu và thép khi lớp phủ không che kín toàn bộ bề mặt thép hoặc ở trong các lỗ rỗng/xốp của lớp phủ.



Hình 4.30. Thế ăn mòn thép C45 trong dung dịch NaCl

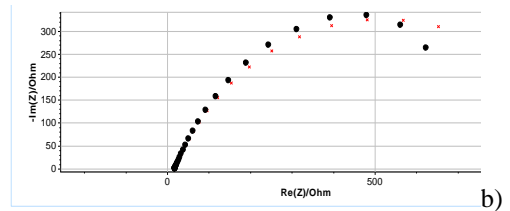
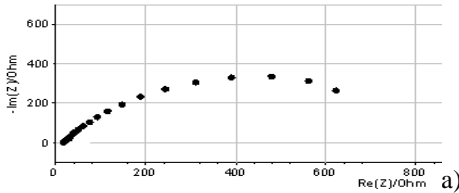


Hình 4.31. Dòng ăn mòn thép C45 trong dung dịch NaCl

Hai hệ lớp phủ là SiC-50Cu và PTFE/SiC-50Cu đều giảm mạnh dòng ăn mòn của thép C45 từ 9,44 xuống 5,6 và 0,59 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, tương ứng. Sự giảm dòng ăn mòn này quy thành hiệu quả ức chế là 40,7% và 87,5%, tương ứng.

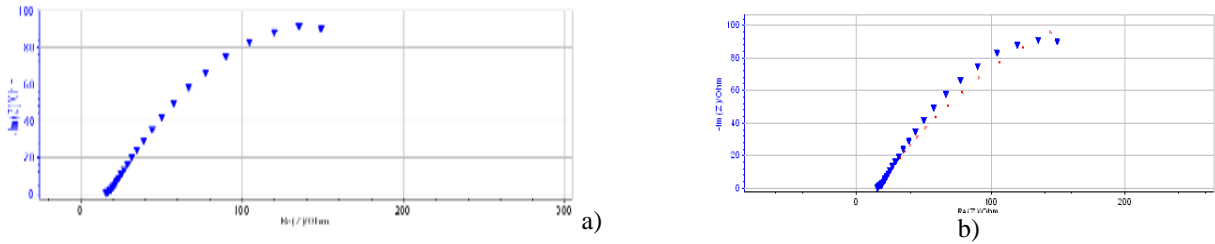
4.4.1.2 Phổ tổng trở điện hóa

Hình 4.32 là phổ tổng trở Nyquist của thép nền C45, có thể nhận thấy là phổ thể hiện lớp điện tích kép giữa biên giới kim loại/dung dịch, như mô tả bởi mạch điện tương đương ở hình 3.12.

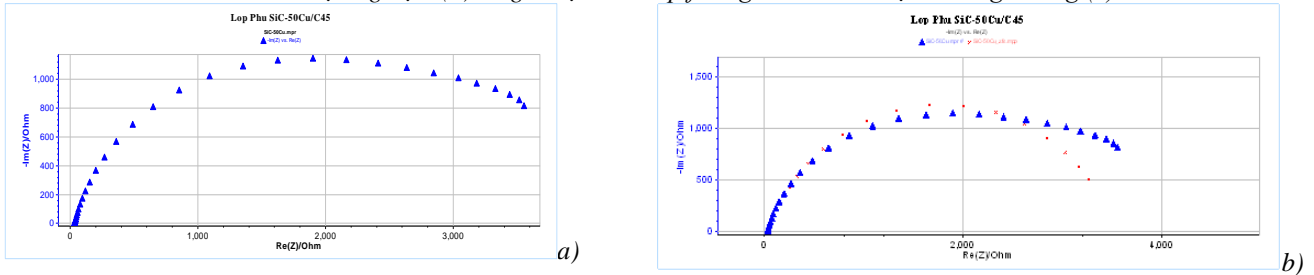


Hình 4.32. Phổ tổng trở Nyquist của thép nền C45 (không có lớp phủ) trong dung dịch 3,5% NaCl

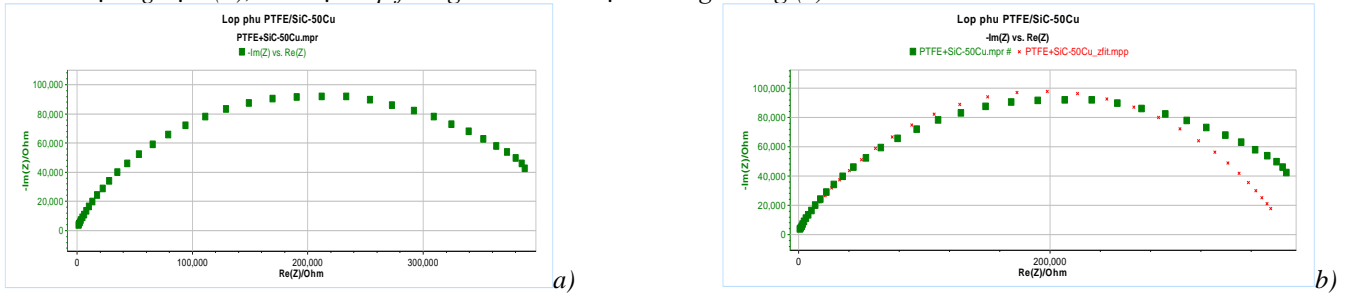
Hình 4.33 và 4.34 là phổ của lớp phủ SiC-30Cu và SiC-50Cu trên nền thép trong dung dịch NaCl. Có thể thấy là phổ chỉ có 1 bán cung đại diện cho 1 cặp RC. Không thấy sự đóng góp của điện trở khuếch tán hay cặp RC của R_{pore} và C_{dl} . Điều này có thể giải thích là bởi độ xốp lớp phủ rất thấp (nhờ sự có mặt của bột Cu khi phun).



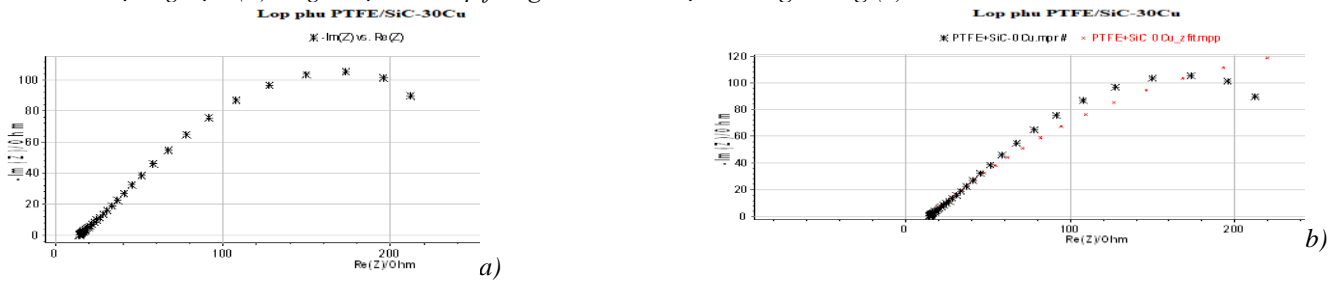
Hình 4.33. Phổ tổng trở Nyquist của SiC-30Cu/C45 trong dung dịch 3,5% NaCl.
 Các điểm đo thực nghiệm (a) và giá trị làm khớp fitting theo sơ đồ mạch tương đương (b).



Hình 4.34. Phổ tổng trở Nyquist của SiC-50Cu/thép trong dung dịch 3,5% NaCl.
 Các điểm đo thực nghiệm (a); Giá trị khớp fitting theo sơ đồ mạch tương đương (b).



Hình 4.36. Phổ tổng trở Nyquist của PTFE/SiC-50Cu trên nền thép trong dung dịch 3,5% NaCl.
 Các điểm đo thực nghiệm (a) và giá trị làm khớp fitting theo sơ đồ mạch tương đương (b)

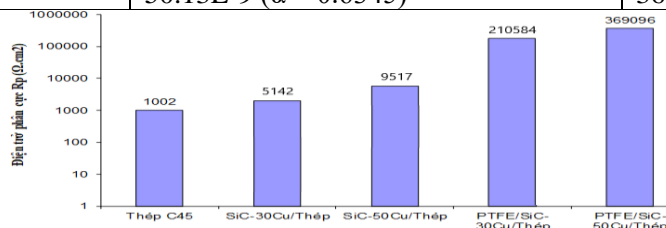


Hình 4.37. Phổ tổng trở Nyquist của PTFE/SiC-50Cu trên nền thép trong dung dịch 3,5% NaCl.
 Các điểm đo thực nghiệm (a) và giá trị làm khớp fitting theo sơ đồ mạch tương đương (b)

Từ các kết quả phân tích phổ tổng trở thì bảng 4.19 mô tả giá trị các thông số điện hóa của hệ lớp phủ SiC-Cu trên nền thép C45 trong dung dịch NaCl 3,5%.

Bảng 4.19. Các thông số điện hóa của hệ lớp phủ SiC-Cu /thép C45 trong dung dịch NaCl 3,5%

Mẫu	Các thông số điện hóa (diện tích mẫu 1cm ²)		
	Điện trở R _s (Ω)	Điện dung Q(CPE/C _{seal}); (F.s ^(α-1))	Điện trở phân cực R _p (Ω)
Thép C45	17.88	0.343E-3 (α = 0.7355)	1002
SiC-30Cu/Thép	15.84	0.01903 (α = 0.5642)	514.2
SiC-50Cu/Thép	32.13	18.8E-6 (α = 0.778 9)	3517
PTFE/SiC-30Cu/Thép	14.21	0.01235 (α = 0.5306)	576
PTFE/SiC-50Cu/Thép	32.4	50.13E-9 (α = 0.6345)	369.096



Hình 4.39. Điện trở phân cực của các mẫu thép C45 có và không có lớp phủ, sau 1 giờ ngâm mẫu trong dung dịch 3,5% NaCl.

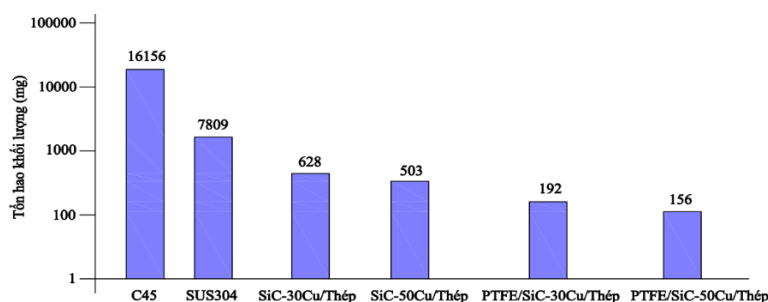
Hình 4.39 là giá trị điện trở phân cực của thép khi có hay không có các lớp phủ bảo vệ. Khi không có lớp phủ, điện trở phân cực thép C45 là 1002 Ω . Giá trị này tương ứng ở các lớp phủ SiC-30Cu và SiC-50Cu là 5142 Ω và 9517 Ω . Giá trị điện trở phân cực này tăng lên với hai hệ lớp phủ PTFE/SiC-30Cu và PTFE/SiC-50Cu, tương ứng với giá trị 210.584 Ω và 369.096 Ω . Các lớp phủ SiC-30Cu và SiC-50Cu, có giá trị điện trở phân cực nhỏ hơn là do độ xốp liên quan tới sự che chắn không đầy đủ. Các lỗ rỗng xốp giữa Cu và thép, quá trình ăn mòn galvanic diễn ra mạnh. Sự có mặt của PTFE kết hợp với lớp phủ SiC-50Cu làm tăng điện trở phân cực lên 370 lần so với thép C45, vậy lớp phủ PTFE/SiC-50Cu có khả năng bảo vệ tốt.

4.4.2. Tổn hao của lớp phun phủ SiC-Cu trên nền thép trong môi trường ăn mòn chứa axit HF

Điều kiện thử dung dịch axit 10% HF/20% H₂SO₄ + hạt rắn SiC 0,2mm, nhiệt độ 70°C, tốc độ quay 1000 v/ph

Bảng 4.20. Tổn hao khối lượng mẫu phun phủ và nền thép C45 trong dung dịch axit 10% HF/20% H₂SO₄

Thời gian (giờ)	Giảm khối lượng (mg)/cm ²					
	C45	SUS 304	C45 phủ SiC-30Cu	C45 phủ SiC-50Cu	C45 phủ PTFE/SiC-30Cu	C45 phủ PTFE/SiC-50Cu
12	3605	705	57	43	19	14
24	3574	670	57	45	18	15
36	3644	687	56	48	17	13
48	3700	674	58	51	17	15
60	3755	725	57	45	16	14
72	3624	736	58	44	15	15
84	3674	747	56	46	17	14
96	3756	680	57	45	19	15
108	3742	700	58	44	17	13
120	3778	740	55	46	18	14
136	3704	735	59	46	19	14
Tổn hao tổng	42556	7809	628	503	192	156



Hình 4.41. Tổn hao khối lượng mẫu sau 136 giờ trong thiết bị thử mòn hỗn hợp, với dung dịch axit 10% HF/20% H₂SO₄

Theo hình 4.41 (được vẽ từ số liệu trong bảng 4.20) thì khối lượng thép không có lớp phủ giảm nhanh nhất. Tiếp đến là các mẫu được phủ SiC/Cu, các mẫu được thấm thấu bọc bột PTFE có mức độ giảm khối lượng rất thấp, thấp nhất là mẫu lớp phủ PTFE/SiC-50Cu là 156mg sau 136 giờ (bảng 4.20). Bản thân lớp phủ PTFE cũng được nhiều tác giả công bố về khả năng chống ăn mòn/mài mòn nhờ hệ số ma sát rất thấp và độ bền hóa chất rất cao. Vậy lớp phủ plasma khi khắc phục được rỗ xốp ngăn cách được quá trình thấm thấu của môi trường xâm thực hóa học sẽ nâng cao hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn

Mẫu PTFE/SiC-50Cu/thép ít bị ăn mòn nhất (156mg). Đây chính là kết quả nghiên cứu của luận án nhằm: tạo ra lớp phủ plasma SiC-50Cu để bảo vệ chống ăn mòn cho thép làm việc trong môi trường axit chứa flo.

Kết luận chương 4.

- Việc phun tạo lớp phủ đơn SiC bằng plasma là rất khó khăn, không khả thi.
- Vai trò của đồng trong thành phần bột SiC-Cu là chất liên kết tạo điều kiện tốt cho quá trình hình thành lớp phủ. Sự có mặt của đồng (Cu) có tác dụng: Hạ nhiệt độ phun để giảm sự phân hủy SiC; tăng Độ bền bám dính với nền.
- Với lớp phủ plasma SiC-Cu xác định được thông số bột: Kích thước hạt W và tỷ lệ phối trộn H tạo được lớp phủ có hàm lượng SiC và chiều dày cần thiết để nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ phun đến các tính chất về lớp phủ.
- Kết quả cho thấy với lớp phủ composit SiC/Cu (SiC-30Cu và SiC-50Cu với cỡ hạt SiC và Cu tương ứng: SiC khoảng 40 - 50 μ m; Cu từ 20 - 30 μ m) trên thép nền C45 trong khí bảo vệ đạt chiều dày cần thiết (> 200 μ m) và hàm lượng SiC trong lớp phủ thu được đạt từ 56,4% đến 68,7% (Bảng 4.12).
- Kết quả thu được từ các phương pháp thí nghiệm ăn mòn cho thấy lớp phủ SiC-50Cu hay PTFE/SiC-50Cu có khả năng bảo vệ chống ăn mòn động học tốt nhất trong môi trường axit chứa flo (môi trường chứa HF).

Chương 5. XÁC ĐỊNH BỘ THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ PHUN PLASMA SiC-50Cu TRÊN NỀN THÉP C45

5.1. Xác lập kế hoạch thực nghiệm phun phủ plasma SiC- 50Cu trên nền thép C45 đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ tới chất lượng lớp phủ.

Để xác lập được chế độ hợp lý cho phun phủ plasma SiC-50Cu cần thiết lập thực nghiệm theo quy hoạch thực nghiệm Taguchi [96] về sự ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ chính là cường độ dòng điện (I), khoảng cách phun (L), tốc độ cấp bột (M) tới các chỉ tiêu chất lượng của lớp phủ là: Độ bền bám dính: σ (MPa); độ xốp: γ (%); Độ cứng tế vi: D(HV) và hàm lượng SiC trong lớp phủ: H(%). Các yếu tố công nghệ khác lấy như bảng 5.1

Bảng 5.1. Các thông số chọn cố định trong nghiên cứu thực nghiệm plasma SiC-Cu trên nền thép.

Thông số	Phun SiC-Cu
Điện áp, V	58
Tốc độ dòng khí sơ cấp (Ar), L/phút	35
Tốc độ dòng khí thứ cấp (khí H ₂), L/phút	12
Tốc độ dòng khí mang (Ar), L/phút	2
Kích thước hạt, μ m	50 (SiC); 30 (Cu)
Tỷ lệ trộn bột, % Cu (theo khối lượng)	(SiC – 50%Cu)

Trên cơ sở lý thuyết và kết quả nghiên cứu thăm dò, chọn các mức khảo sát cho 3 yếu tố như bảng 5.2

Bảng 5.2. Mức các thông số công nghệ đánh giá cơ tính lớp phủ plasma SiC-Cu trên nền thép C45.

STT	Thông số	Các mức		
		Mức 1	Mức 2	Mức 3
1	Cường độ dòng điện I (A)	350	400	450
2	Khoảng cách phun L (mm)	40	50	60
3	Tốc độ cấp bột M(g/min)	30	40	50

Bảng 5.3. Kết quả đo trong mảng thí nghiệm trực giao toàn phần 3³

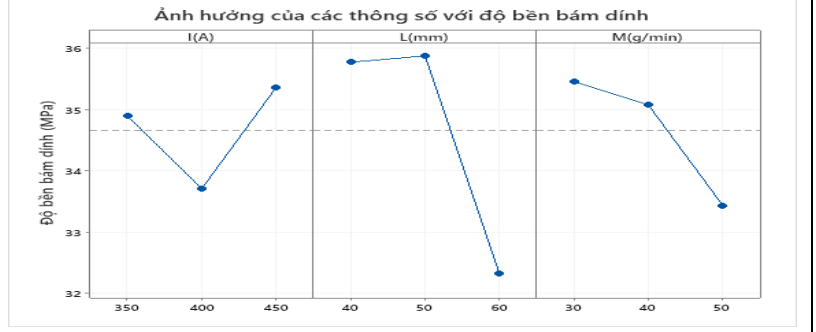
TT	Thông số công nghệ			Chỉ tiêu đánh giá			
	I (A)	L(mm)	M (g/min)	σ (MPa)	γ (%)	D (HV)	H(%)
1	350	40	30	37,98	1,38	269	45
2	350	40	40	39,20	1,40	257	47
3	350	40	50	38,60	3,92	243	50
4	350	50	30	36,10	1,46	358	65
5	350	50	40	35,40	1,54	350	79
6	350	50	50	34,80	1,98	341	78
7	350	60	30	31,50	3,44	443	61
8	350	60	40	29,80	3,88	434	68
9	350	60	50	30,70	3,96	420	54
10	400	40	30	29,40	2,10	440	73
11	400	40	40	29,20	2,00	438	61
12	400	40	50	29,20	2,20	442	58
13	400	50	30	36,10	1,28	302	58
14	400	50	40	36,00	1,29	307	65
15	400	50	50	32,30	2,10	298	56
16	400	60	30	39,00	2,40	340	59
17	400	60	40	38,20	2,56	338	67
18	400	60	50	34,00	3,82	308	62
19	450	40	30	40,16	4,10	348	61
20	450	40	40	40,00	4,15	334	60
21	450	40	50	38,23	4,48	311	58
22	450	50	30	39,00	4,02	318	61
23	450	50	40	38,40	4,27	322	58
24	450	50	50	34,80	4,37	305	56
25	450	60	30	29,90	4,54	298	56
26	450	60	40	29,50	4,72	291	52
27	450	60	50	28,30	4,71	280	49

5.2. Ảnh hưởng của các thông số đến Độ bền bám dính lớp phủ

Bảng 5.4. Kết quả phân tích ANOVA ảnh hưởng của các thông số đến độ bền bám dính

Nguồn	DF	SS	MS	F	P
I (A)	2	13,09	6,546	0,42	0,665
L (mm)	2	73,71	36,856	2,35	0,121
M (g/min)	2	20,80	10,400	0,66	0,527

Trong đó: DF (Degree of Freedom)- số bậc tự do; SS (Sum of Squares): tổng các bình phương; MS (Mean of Squares)- trung bình cộng các bình phương; F- giá trị giới hạn khi kiểm định; P- giá trị xác suất.

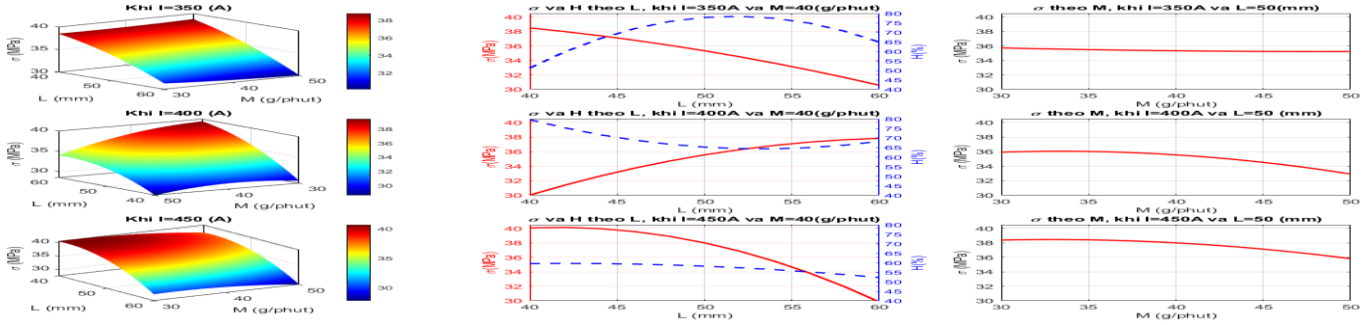


Hình 5.1. Ảnh hưởng các thông số đến độ bền bám dính.

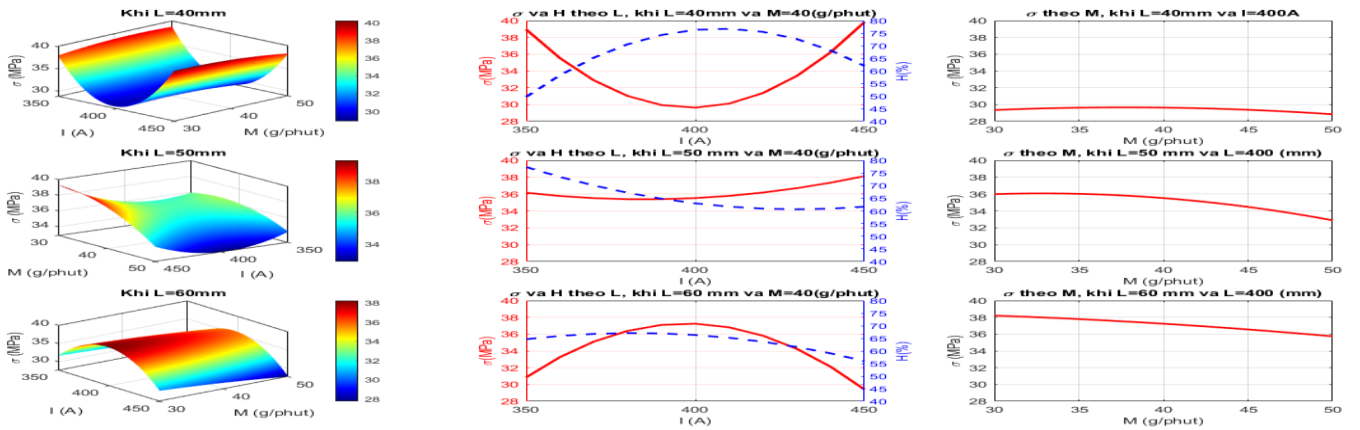
Khoảng cách phun L ảnh hưởng lớn nhất đến độ bền bám dính (F=2,35), sau đó là tốc độ cấp bột M (F=0,66) và ít ảnh hưởng là cường độ dòng điện I (F=0,42). Kết quả này cũng tương đồng với kết quả phân tích ở trên.

Bảng 5.5. Kết quả giải bài toán tối ưu tìm các thông số công nghệ theo chỉ tiêu độ bền bám dính

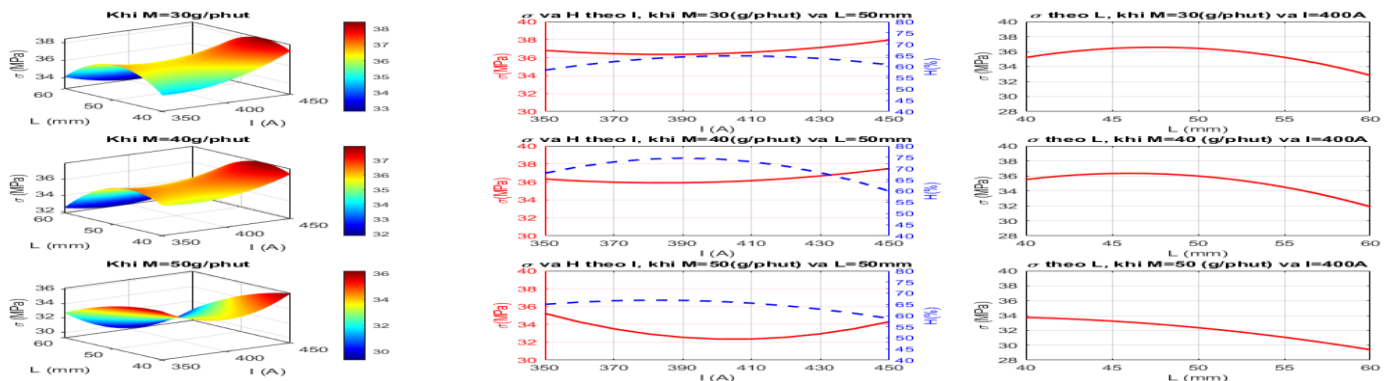
Giá trị thông số công nghệ			Giá trị hợp lý của σ (MPa)	Kỳ vọng
I (A)	L(mm)	M (g/phút)		
450	50	30	37,387	0,766



Hình 5.2. Đồ thị quan hệ ứng suất bám dính theo L và M.



Hình 5.3. Đồ thị quan hệ ứng suất bám dính theo I và M.



Hình 5.4. Đồ thị quan hệ ứng suất bám dính theo I và L.

Nhận xét ảnh hưởng của chế độ phun plasma đến độ bền bám dính lớp phủ:

- Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I:

Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I đến độ bền bám dính được xếp thứ 3 trong số 3 thông số. Khi I= tăng từ 350 A đến 400 A, độ bền bám dính có xu hướng giảm, còn khi I = tăng từ 400 A đến 450 A, độ bền bám dính có xu hướng tăng. Như vậy, cường độ dòng điện cho độ bền bám dính tốt hơn, giá trị hợp lý của cường độ dòng điện để đạt được độ bền bám dính cao là I=450 A (bảng 5.5).

- Ảnh hưởng của khoảng cách phun L:

Ảnh hưởng của khoảng cách phun L đến độ bền bám dính được xếp thứ 1 trong số 3 thông số. Khi L tăng từ 40 mm đến 50 mm, độ bền bám dính tăng, còn khi L tăng từ 50 mm đến 60 mm, độ bền bám dính giảm nhanh. Khoảng cách phun L từ 40 ÷ 50 mm cho kết quả tốt hơn đối với chỉ tiêu độ bền bám dính. Giá trị hợp lý của L để đạt được độ bền bám dính cao là L=50 mm (bảng 5.2), khi đó hàm lượng SiC trong lớp phủ cũng cao trên 60%.

- Ảnh hưởng của tốc độ cấp bột M:

Ảnh hưởng của tốc độ cấp bột M đến độ bền bám dính được xếp thứ 2. Khi M tăng từ 30 g/phút đến 50 g/phút, độ bền bám dính có xu hướng giảm ngày càng mạnh. Như vậy, tốc độ cấp bột trung bình cho độ bền bám dính tốt hơn, tốc độ cấp bột để đạt được độ bền bám dính cao là M=30 g/phút. Giá trị của 3 thông số công nghệ để cho độ bền bám dính cao và hàm lượng SiC trong lớp phủ tốt là: I = 450A; L = 50mm; M = 30g/ph

5.3. Ảnh hưởng của các thông số đến độ xốp lớp phủ

Sử dụng phần mềm MATLAB đối với chỉ tiêu độ xốp thu được hàm hồi quy:

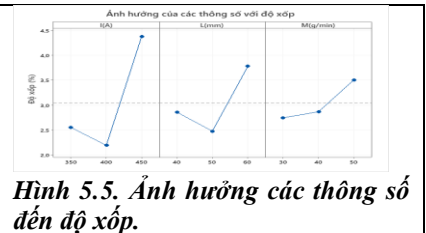
$$\gamma = 70,3 + 0,00064I + 0,03L + 0,72M - 0,002I.L - 0,015LM - 0,0021I.M + 0,00064I^2 + 0,008L^2 + 0,003M^2 + 0,0000345I.L.M \tag{5.4}$$

Bảng 5.6. Kết quả phân tích ANOVA ảnh hưởng của các thông số đến độ xốp

Nguồn	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p-value
I (A)	2	13,09	6,546	0,42	0,665	13,09
L (mm)	2	73,71	36,856	2,35	0,121	73,71
M (g/min)	2	20,80	10,400	0,66	0,527	20,80

Bảng 5.7. Bảng kết quả giải bài toán tối ưu tìm các thông số công nghệ hợp lý theo chỉ tiêu độ xốp

Nguồn	DF	SS	MS	F	P
I (A)	2	95,21	95,21	47,607	1,14
L (mm)	2	23,42	23,42	11,708	0,28
M (g/min)	2	11,25	11,25	5,625	0,13



Hình 5.5. Ảnh hưởng các thông số đến độ xốp.

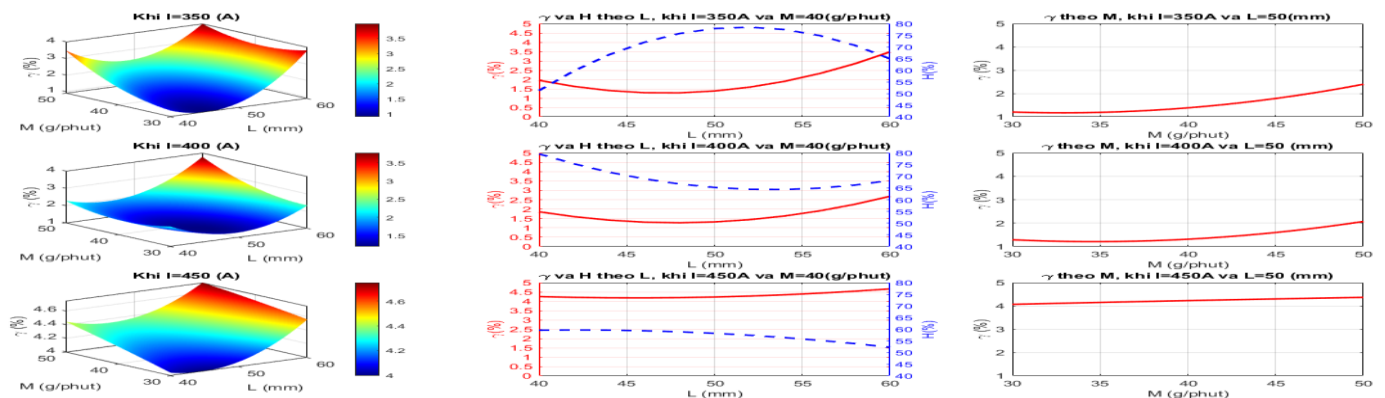
Kết quả phân tích ANOVA cho thấy, cường độ dòng điện I ảnh hưởng lớn nhất đến độ xốp (F=47,607), sau đó là khoảng cách phun L (F=11,708) và ít ảnh hưởng nhất là tốc độ cấp bột M (F=5,625).

Giải bài toán tối ưu tìm giá trị hợp lý của các thông số công nghệ tới chỉ tiêu độ xốp với mục tiêu độ bền bám dính càng nhỏ càng tốt được kết quả như bảng 5.8.

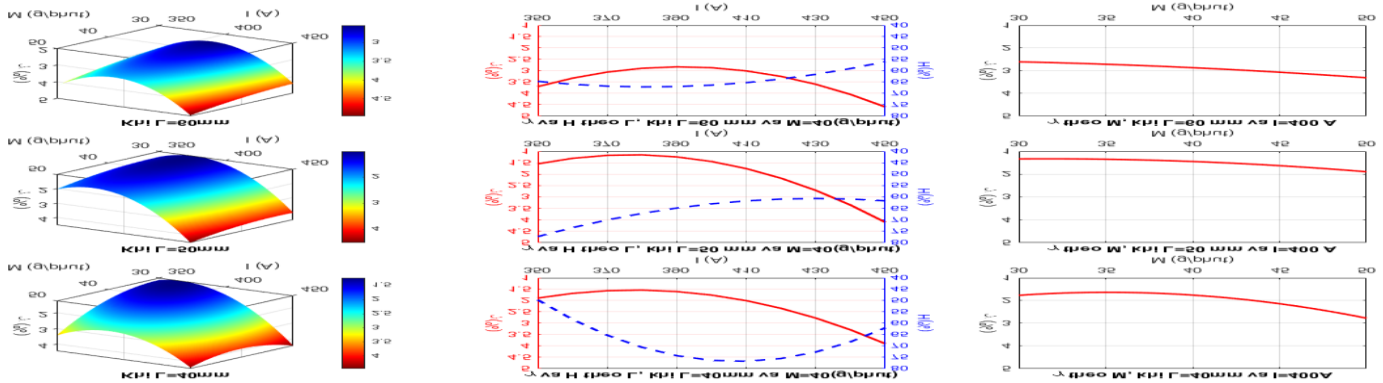
Bảng 5.8. Bảng kết quả giải bài toán tối ưu tìm các thông số công nghệ theo chỉ tiêu độ bền bám dính

Giá trị thông số công nghệ			Giá trị hợp lý của γ (%)	Kỳ vọng
I (A)	L(mm)	M (g/phút)		
400	50	30	1,7	36,92

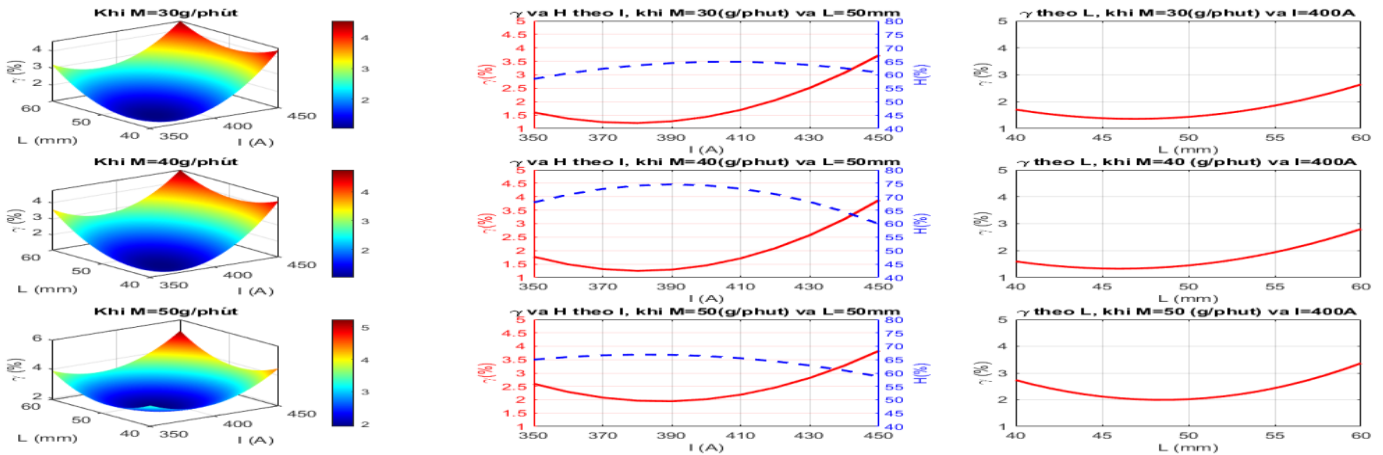
Từ kết quả thực nghiệm trên bảng 5.3 và phương trình quy hoạch thực nghiệm (5.4) vẽ được các đồ thị quan hệ độ xốp với từng cặp thông số công nghệ được thể hiện trên hình 5.6 ÷ 5.8.



Hình 5.6. Đồ thị quan hệ độ xốp theo L và M.



Hình 5.7. Đồ thị quan hệ độ xốp theo I và M.



Hình 5.8. Đồ thị quan hệ độ xốp theo I và L.

Nhận xét ảnh hưởng của chế độ phun plasma đến độ xốp lớp phủ:

- Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I:

Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I đến độ xốp được xếp thứ 1 trong số 3 thông số. Khi tăng khoảng cách phun L từ 40-60 mm độ xốp có xu hướng tăng sau đó giảm chậm; khi I=400 A thì khi tăng khoảng cách phun 40 ÷ 60 mm độ xốp giảm sau đó tăng chậm. M tăng từ 30-50 g/phút, độ xốp giảm sau đó tăng. Khi: I = 400A, L= 50 mm và M= 40g/phút cho độ xốp nhỏ hơn. Khi I= tăng từ 350 A đến 400 A, độ xốp giảm chậm, còn khi I = tăng từ 400 A đến 450 A, độ xốp tăng nhanh. Giá trị hợp lý của cường độ dòng điện để có độ xốp tốt là I=400 A

- Ảnh hưởng của khoảng cách phun L:

Ảnh hưởng của khoảng cách phun L đến độ xốp được xếp thứ 2 trong số 3 thông số. Khi L tăng từ 40 mm đến 50 mm, độ xốp có giảm, còn khi L tăng từ 50 mm đến 60 mm, độ xốp tăng nhanh. Điều này cho thấy, khoảng cách phun L từ 40-50 mm cho kết quả tốt hơn đối với chỉ tiêu độ xốp. Giá trị hợp lý của khoảng cách phun để đạt được độ xốp cao là L=50 mm (bảng 5.8), khi đó hàm lượng SiC trong lớp phủ cũng ở mức cao trên 60%.

- Ảnh hưởng của tốc độ cấp bột M:

Ảnh hưởng của tốc độ cấp bột M đến độ xốp được xếp thứ 2, độ xốp càng nhỏ càng tốt. Khi tăng cường độ dòng điện I từ 350-450A độ xốp đều có xu hướng tăng sau đó giảm; Độ xốp nhỏ hơn khi M=30g/phút. Khi M tăng từ 30 g/phút đến 50 g/phút, độ xốp có xu hướng tăng. Giá trị hợp lý của 3 thông số công nghệ để cho độ xốp cao và hàm lượng SiC trong lớp phủ tốt. I = 400A; L = 50mm; M = 30g/ph

5.4. Ảnh hưởng của các thông số đến Độ cứng tế vi lớp phủ

Sử dụng phần mềm MATLAB đối với chỉ tiêu Độ cứng tế vi thu được hàm hồi quy:

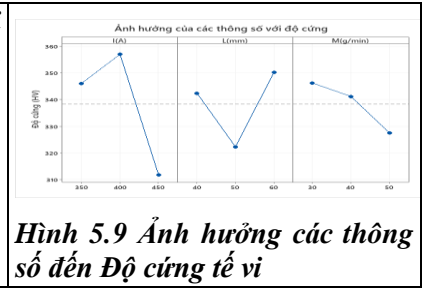
$$D = -3340 + 16,1I + 18,7L + 1,34M - 0,105I.L + 0,027L.M + 0,0043I.M - 0,014I^2 + 0,241L^2 + 0,044M^2 - 0,0000937I.L.M \tag{5.5}$$

Bảng 5.9. Kết quả phân tích ANOVA ảnh hưởng của các thông số đến Độ cứng tế vi

Nguồn	D	SS	MS	F	P
I (A)	2	9974	4987,1	1,28	0,301
L (mm)	2	3728	1864,1	0,48	0,628
M (g/min)	2	1681	840,3	0,21	0,808

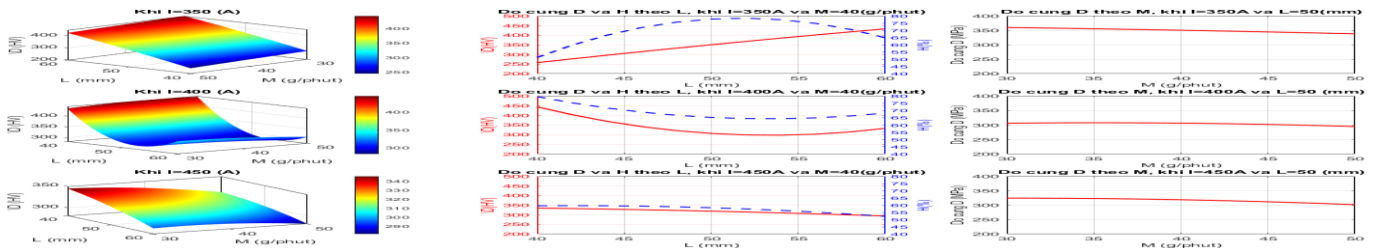
Bảng 5.10. Bảng kết quả giải bài toán tối ưu tìm các thông số công nghệ theo chỉ tiêu Độ cứng tế vi

Giá trị thông số công nghệ			Giá trị hợp lý của σ (HV)	Kỳ vọng
I (A)	L(mm)	M (g/phút)	376,78	0,69
400	50	30		

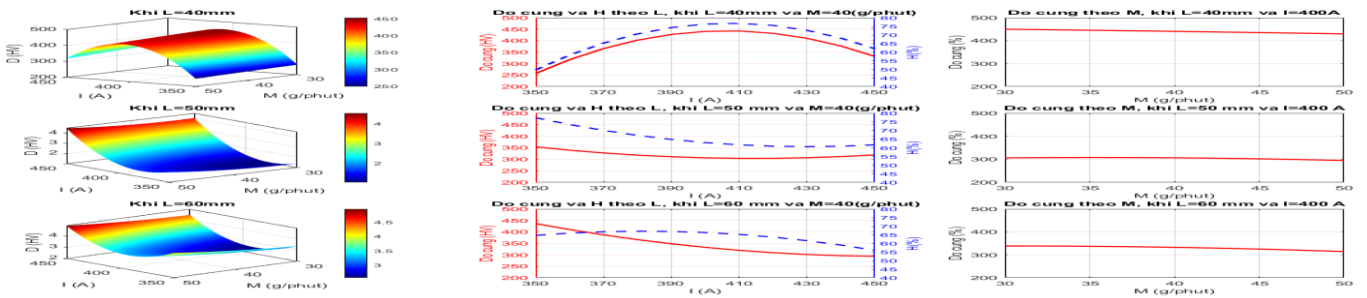


Hình 5.9 Ảnh hưởng các thông số đến Độ cứng tế vi

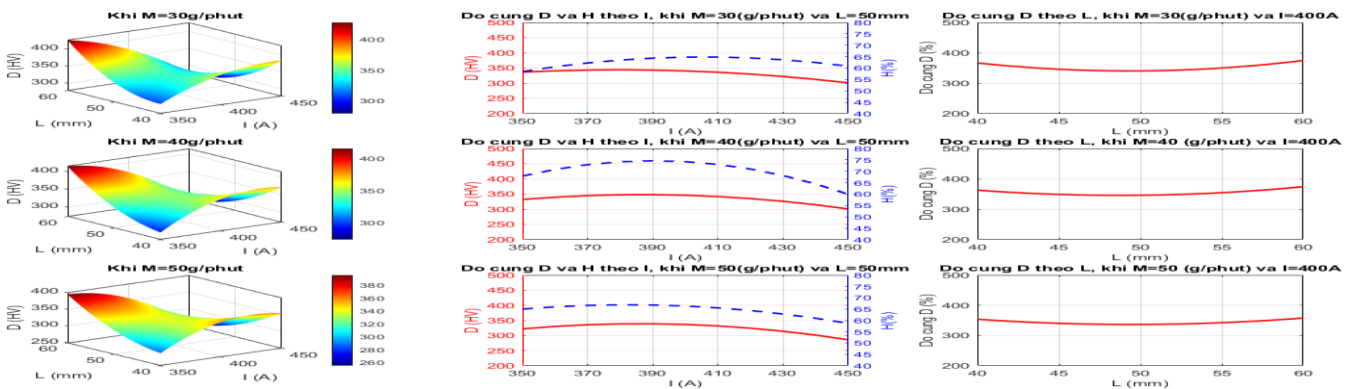
Từ kết quả này cho thấy, cường độ dòng điện I ảnh hưởng lớn nhất đến Độ cứng tế vi ($F=1,28$), sau đó là khoảng cách phun L ($F=0,48$) và ít ảnh hưởng nhất là tốc độ cấp bột M ($F=0,21$).



Hình 5.10. Đồ thị quan hệ Độ cứng tế vi theo L và M.



Hình 5.11. Đồ thị quan hệ Độ cứng tế vi theo I và M.



Hình 5.12. Đồ thị quan hệ Độ cứng tế vi theo I và L.

Nhận xét ảnh hưởng của chế độ phun plasma đến Độ cứng tế vi lớp phủ:

- Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I:

Cường độ dòng điện I ảnh hưởng chính đến Độ cứng tế vi lớp phủ. Khoảng giá trị nghiên cứu $I=[350,400,450]$ A. Phân tích ANOVA, khi I tăng từ 350A đến 400A, Độ cứng tế vi tăng chậm, còn khi I tăng từ 400A đến 450A, Độ cứng tế vi giảm nhanh. Giá trị hợp lý của cường độ dòng điện để đạt được Độ cứng tế vi cao là $I=400A$ (bảng 5.10).

- Ảnh hưởng của khoảng cách phun L:

Ảnh hưởng của khoảng cách phun L đến Độ cứng tế vi được xếp thứ 2 trong số 3 thông số. Kết quả phân tích ANOVA cho thấy, L tăng từ 40 mm đến 50 mm, Độ cứng tế vi giảm, còn khi L tăng từ 50 mm đến 60 mm, Độ cứng tế vi tăng nhanh. Điều này cho thấy, khoảng cách phun $L > 50$ mm cho kết quả tốt hơn đối với Độ cứng tế vi. Như vậy, khoảng cách phun cho Độ cứng tế vi tốt hơn là $L=50$ mm (bảng 5.10), khi đó hàm lượng SiC trong lớp phủ cũng ở mức cao trên 60%.

- Ảnh hưởng của tốc độ cấp bột M:

Khi M tăng từ 30 g/phút đến 50 g/phút, Độ cứng tế vi có xu hướng giảm. Như vậy M thấp cho Độ cứng tế vi tốt hơn, giá trị tốc độ cấp bột để đạt được Độ cứng tế vi cao là M=30 g/phút (bảng 5.10). Như vậy khoảng cách phun ảnh hưởng lớn nhất đến cơ tính lớp phủ, sau đó đến I và M. Giá trị hợp lý của I, L, M là: I=400A, L=50mm và M=30g/phút.

5.5. Ảnh hưởng của các thông số đến hàm lượng SiC trong lớp phủ

Sử dụng phần mềm MATLAB để giải hệ phương trình hồi quy đối với chỉ tiêu tỷ lệ SiC:

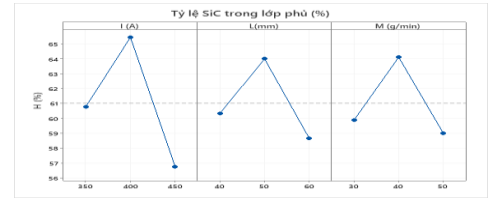
$$H = -1060 + 3,65I + 11,8L + 9,18M - 0,0175I.L - 0,077LM - 0,013I.M - 0,0033I^2 - 0,046L^2 - 0,0462M^2 + 0,000176I.L.M \tag{5.6}$$

Bảng 5.11. Kết quả phân tích ANOVA ảnh hưởng của các thông số đến hàm lượng SiC trong lớp phủ

Nguồn	DF	SS	MS	F	P
I (A)	2	338,7	169,33	2,03	0,158
L (mm)	2	134,0	67,00	0,80	0,462
M (g/min)	2	134,2	67,11	0,80	0,462

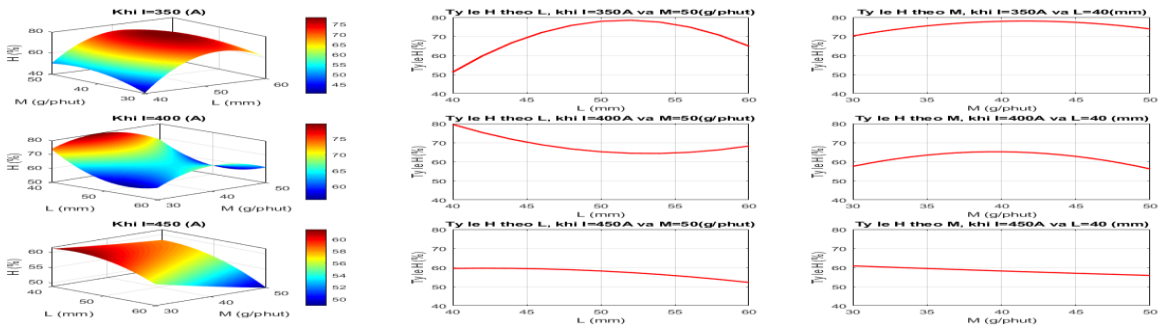
Bảng 5.12. Bảng kết quả tối ưu tìm các thông số công nghệ theo chỉ tiêu hàm lượng SiC trong lớp phủ

Giá trị thông số			Giá trị của H (%)	Kỳ vọng
I (A)	L (mm)	M (g/phút)		
400	50	40	71,55	0,676

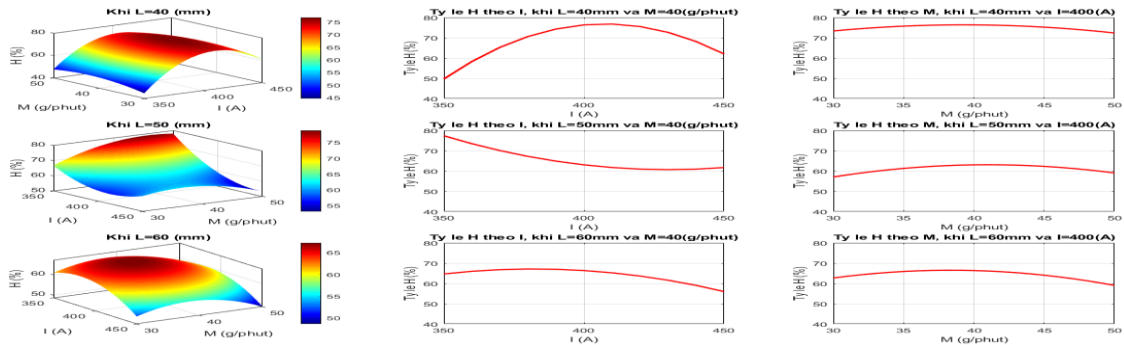


Hình 5.13. Ảnh hưởng các thông số đến hàm lượng SiC trong lớp phủ.

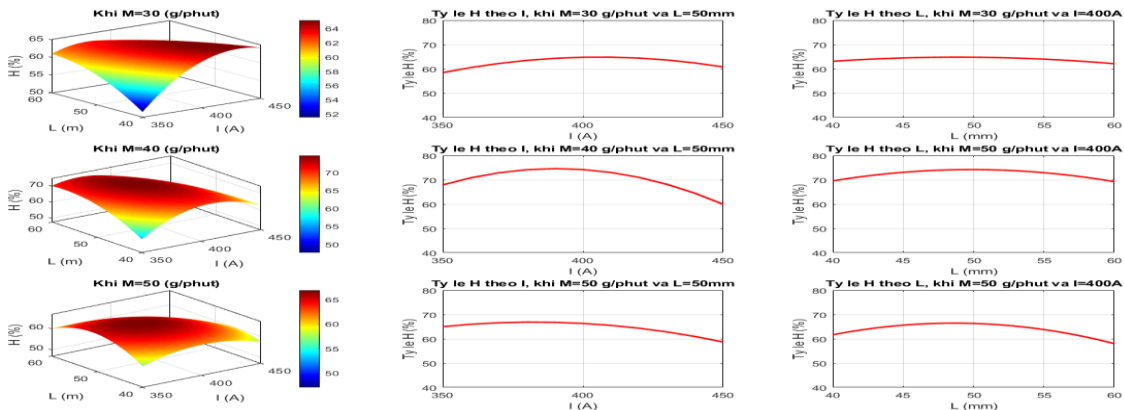
Cường độ dòng điện I ảnh hưởng lớn nhất đến hàm lượng SiC trong lớp phủ (F=2,03), còn khoảng cách phun L (F=0,67) và tốc độ cấp bột M (F=0,67) có cùng mức ảnh hưởng đến hàm lượng SiC trong lớp phủ.



Hình 5.14. Đồ thị quan hệ hàm lượng SiC trong lớp phủ theo L và M.



Hình 5.15. Đồ thị quan hệ hàm lượng SiC trong lớp phủ theo I và M.



Hình 5.16. Quan hệ hàm lượng SiC trong lớp phủ theo I và L.

Nhận xét ảnh hưởng của chế độ phun plasma đến hàm lượng SiC trong lớp phủ:

Ảnh hưởng của cường độ dòng điện I đến hàm lượng SiC trong lớp phủ được xếp thứ 1 sau đó đến L và M. Khoảng cách phun L và tốc độ cấp bột M ảnh hưởng tương đối mạnh đến hàm lượng SiC trong lớp phủ. Đồ thị 5.14 ÷ 5.16 cho thấy, khi I tăng từ 350 A đến 450 A thì khi tăng khoảng cách phun L từ 40-60 mm và M từ 30 đến 50 g/phút, hàm lượng SiC trong lớp phủ cơ bản theo quy luật tăng sau đó giảm. Phân tích ANOVA, trong khoảng I tăng từ 350A đến 400A, L tăng từ 40 đến 50 mm, M tăng từ 30 đến 40 g/phút, hàm lượng SiC trong lớp phủ có xu hướng tăng, còn khi I tăng từ 400A đến 450A, L tăng từ 50 đến 60 mm, M tăng từ 40 đến 50 g/phút, hàm lượng SiC trong lớp phủ giảm. Giá trị cường độ dòng điện để đạt được hàm lượng SiC trong lớp phủ cao là: I=400A, L=50 mm và M = 40 g/phút

5.6. Đánh giá chung về ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến chất lượng lớp phủ SiC-50Cu để chống mòn trong môi trường thực nghiệm

Để xác định thông số công nghệ đồng thời đạt được độ bền bám dính càng cao càng tốt, độ xốp càng nhỏ càng tốt, độ cứng càng cao càng tốt và hàm lượng SiC trong lớp phủ $\geq 60\%$, sử dụng phần mềm MINITAB giải bài toán phân tích tích tối ưu đồng thời 4 chỉ tiêu đối với 3 thông số công nghệ trong vùng khảo sát thu được kết quả hợp lý của các thông số công nghệ như bảng 5.13.

Bảng 5.13. Bảng kết quả giải bài toán tối ưu tìm các thông số công nghệ hợp lý với đồng thời bốn chỉ tiêu (σ , γ , D và H)

Giá trị thông số công nghệ			Giá trị hợp lý của các chỉ tiêu				Độ tương quan
I (A)	L(mm)	M (g/phút)	σ (MPa)	γ (%)	D (HV)	H(%)	
416,484	46,514	32,625	37,472	2,153	346,3	61,73	0,898

Kết quả này có nghĩa là, khi sử dụng công nghệ phun phủ plasma tạo lớp phủ cacbít silic SiC-50Cu trên nền thép C45 để bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường axit chứa flo, giá trị hợp lý của các thông số công nghệ I, L, M cho cả nhóm chỉ tiêu cơ tính (3 chỉ tiêu) và chỉ tiêu chống mòn (hàm lượng SiC trong lớp phủ $\geq 60\%$) là:

$$I=416,484 \text{ A, } L=46,514\text{mm và } M=32,625\text{g/phút.}$$

Làm tròn xác định bộ thông số công nghệ sử dụng cho phun phủ plasma SiC- 50Cu

$$I=416\text{A, } L=45\text{mm và } M=32 \text{ g/phút.}$$

Kết luận chương 5

- Chọn phương pháp quy hoạch trực giao toàn phần để thiết kế thực nghiệm để xác định và tối ưu hóa các thông số phun ảnh hưởng đến tính chất của lớp phủ. Xác định được mức độ ảnh hưởng thông số công nghệ phun (I, L, M) đến tính chất lớp phủ.

- Đối với chỉ tiêu độ bền bám dính: Khoảng cách phun L ảnh hưởng lớn nhất đến độ bền bám dính, tiếp tới là tốc độ cấp bột M và ít ảnh hưởng nhất là cường độ dòng điện I. Tại vùng giá trị của 3 thông số công nghệ, Khoảng cách phun trung bình, tốc độ cấp bột thấp và cường độ dòng điện cao cho độ bền bám dính cao hơn. Thông số công nghệ để cho độ bền bám dính cao là: I = 450A; L = 50mm; M = 30g/phút.

- Đối với chỉ tiêu độ xốp: cường độ dòng điện I ảnh hưởng lớn nhất đến độ xốp, sau đó là Khoảng cách phun L và ít ảnh hưởng hơn là tốc độ cấp bột M. Với mục tiêu độ xốp lớp phủ càng nhỏ càng tốt, thì Khoảng cách phun trung bình cho độ xốp nhỏ, cường độ dòng điện và tốc độ cấp bột thấp hơn lại cho độ xốp nhỏ hơn. Thông số công nghệ để đồng thời đạt được độ xốp thấp nhất và độ bền bám dính cao nhất là: I = 356,878A; L = 52,711 mm; M = 30g/phút.

- Đối với chỉ tiêu độ cứng: cường độ dòng điện ảnh hưởng lớn nhất đến chỉ tiêu cơ tính độ cứng của lớp phủ, Khoảng cách phun ít ảnh hưởng hơn và tốc độ cấp bột ảnh hưởng ít nhất. Khoảng cách phun trung bình trong vùng nghiên cứu cho độ cứng cao, trong khi cường độ dòng điện và tốc độ cấp bột thấp hơn lại cho độ cứng tốt hơn. Thông số công nghệ để đồng thời đạt được độ xốp thấp nhất, độ bền bám dính và độ cứng cao nhất là: I=382A, L=53,884mm và M=33,182g/phút.

- Về hàm lượng SiC trong lớp phủ: cường độ dòng điện I ảnh hưởng lớn nhất, còn Khoảng cách phun L và tốc độ cấp bột M mức ảnh hưởng tương đương. Vùng giá trị trung bình của 3 thông số cho hàm lượng SiC trong lớp phủ cao nhất. Thông số công nghệ để cho độ bền bám dính cao là: I =400A, L=50mm và M=40g/phút.

- Ảnh hưởng của các thông số công nghệ I, L, M đồng thời đến nhóm chỉ tiêu cơ tính (3 chỉ tiêu) và chỉ tiêu chống mòn (hàm lượng SiC trong lớp phủ $\geq 60\%$) trong phun phủ plasma SiC-50Cu tạo lớp phủ cacbít silic trên nền thép C45, xác định được bộ thông số công nghệ là: I=416A, L=45mm và M=32 g/phút.

KẾT LUẬN CHUNG

1. Đây là công trình đầu tiên tại Việt Nam nghiên cứu thành công công nghệ tạo lớp phủ plasma SiC/Cu lên bề mặt thép.
2. Xác định được thông số bột hợp lý (tỷ lệ phối trộn, kích thước hạt SiC, Cu) và chế tạo thành công lớp phủ SiC-30Cu; SiC-50Cu trên nền thép C45 bằng phương pháp phun phủ plasma với chiều dày cần thiết (200 μm) và thành phần SiC cao đến 71%.
3. Cải tiến phương pháp công nghệ phun plasma: Thiết kế chế tạo chụp khí Ar bảo vệ luồng phun plasma dẫn tới khi phun lên nền thép C45 với SiC-30Cu và SiC-50Cu đạt được các chỉ tiêu chất lượng lớp phủ:
 - Chiều dày lớp phủ: 204,67 \pm 26,5 μm và 220 \pm 20,5 μm .
 - Độ xốp thấp: 1,4% .
 - Thành phần SiC trong lớp phủ đạt được: 53%.
 Hoàn thiện lớp phủ SiC/Cu trên bề mặt thép bằng thẩm thấu PTFE để khắc phục rõ xốp nâng cao khả năng bảo vệ chống ăn mòn.
4. Thiết kế, chế tạo được bộ thiết bị kiểm tra mòn hỗn hợp theo điều kiện thực tế (tốc độ khuấy mẫu trong hạt mài 1000 v/ph; hỗn hợp axit 10% HF; 20% H₂SO₄ ở nhiệt độ 70°C) để đưa ra phương pháp đánh giá mòn tổng hợp cho sự giảm trọng lượng theo thời gian.
5. Kết quả đo khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thép C45 khi sử dụng dung dịch 3,5% NaCl của các hệ lớp phủ composit SiC-Cu khi có hay không có thẩm thấu PTFE cho thấy hai hệ lớp phủ là SiC-50Cu và PTFE/SiC-50Cu đều giảm mạnh dòng ăn mòn của thép C45 từ 9,44 xuống 5,6 và 0,59 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Với lớp phủ có thẩm thấu PTFE/SiC-50Cu làm tăng điện trở phân cực của thép C45 lên gần 370 lần, điều này làm tăng hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn.
6. Kết quả đo tổn hao khối lượng sau 136 giờ thử nghiệm trong điều kiện thiết bị thử mòn hỗn hợp cho thấy các mẫu thử SiC-50Cu/thép hay PTFE/SiC-50Cu/thép có khối lượng tổn hao rất thấp tương ứng là 503 mg và 156mg, thấp hơn nhiều so với thép không gỉ SUS304 (7809mg).
7. Đã tiến hành nghiên cứu thực nghiệm bằng phương pháp quy hoạch trực giao toàn phần 3³ để đánh giá mức độ ảnh hưởng của các thông số công nghệ phun I, L, M đến các chỉ tiêu chất lượng lớp phủ và hàm lượng SiC trong lớp phủ. Phân tích, xác định được các hàm hồi quy thực nghiệm cho phép đánh giá được ảnh hưởng của các thông số công nghệ I, L, M đến từng chỉ tiêu và nhóm chỉ tiêu. Xác lập được bộ thông số công nghệ cho phun phủ plasma tạo lớp phủ SiC-50Cu đồng thời đạt được độ bền bám dính cao, độ xốp thấp, độ cứng và hàm lượng SiC trong lớp phủ cao là:

I=416A, L=45mm và M=32 g/phút.
8. Lớp phủ plasma PTFE/SiC-50Cu là lớp phủ có thể ứng dụng để bảo vệ chống ăn mòn cho thép C45 trong môi trường axit chứa flo.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Ngô Xuân Cường, Lê Thu Quý, Đỗ Quang Chiến, Nguyễn Anh Dũng, Lê Đăng Thắng, Phạm Văn Quế, Lớp phủ SiC bảo vệ chống ăn mòn, Tạp chí cơ khí Việt Nam, số 10 (2017), trang 81-85
2. Tuan Anh Nguyen, Phuong Nguyen Tri, Pascal Carriere, Cuong Ngo Xuan. Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties and Applications. International Journal of Corrosion, January 2018. ISI
3. Cuong Ngo Xuan, Ha Tuan Nguyen, Quy Le Thu, Tuan Anh Nguyen, Fabrication of Plasma Sprayed SiC-Cu Cermet Coatings, Kenkyu Journal of Nanotechnology & Nanoscience 6:15-33 (2020)
4. Ngô Xuân Cường, Lê Thu Quý, Nguyễn Văn Tuấn, Nguyễn Thị Phương, Nguyễn Hà Tuấn, Nguyễn Tuấn Anh, Nghiên cứu chế tạo lớp phủ plasma SiC-Cu thẩm thấu PTFE để chống ăn mòn cho thép, Tạp chí cơ khí Việt Nam, số 1+2 (2021), trang 145-151
5. Ngô Xuân Cường, Lê Thu Quý, Nguyễn Tuấn Anh, Ứng dụng lớp phủ plasma SiC-50Cu để bảo vệ chống mòn cho quạt công nghiệp và bơm hóa chất, Báo cáo khoa học tại hội nghị khoa học toàn quốc về máy thủy khí và hệ thống tự động hóa 2021, Phần 4, Thiết bị kỹ thuật thủy khí công nghiệp, trang 400.