Nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocompozit nhôm oxit có chứa ống nano cacbon (CNTs/Al₂O₃) bằng công nghệ phun phủ plasma

Phạm Thị Hà^{1*}, Nguyễn Văn Tuấn¹, Phạm Thị Lý¹, Lê Thu Quý²

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
²Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Hàn và Xử lý bề mặt - Viện nghiên cứu cơ khí Đến Tòa soạn 18-12-2015; Chấp nhận đăng 25-10-2016

Abstract

The CNTs/Al₂O₃ nanocomposite coating was made by plasma spraying from nanoscale Al₂O₃ powder mixed with CNTs. Nanosized powders cannot be plasma sprayed owing to its tendency of clogging the plasma gun nozzle. Hence, before spraying, powder treatment is a necessary requirement. In this study, nanoscale Al₂O₃ powder and CNTs (2 wt.%) were combined in Polyvinylalcohol (PVA) binder solution. Spray drying method was used to produce micron-sized Al₂O₃ powder containing CNTs (CNTs/Al₂O₃ powder). The coating morphology, wear resistance, microstructure and phase composition were characterized. The study results showed that, CNTs have clustered into clumps in the CNTs/Al₂O₃ coating. The coating consists of a mixture α -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ phases. In comparison with the Al₂O₃ coating without CNTs, the wear resistance of the CNTs/Al₂O₃ coating is about 20 % higher.

Keywords. Carbon nanotubes, aluminum oxide, plasma spraying.

1. MỞ ĐẦU

Phun phủ plasma là phương pháp rất đa năng, có ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp như hàng không, vũ trụ, sản xuất ôtô, đóng tàu,... Phương pháp này cho phép phun rất nhiều loại vật liệu. Các lớp phun phủ plasma được sử dụng chủ yếu trong môi trường mài mòn, ăn mòn và nhiệt độ cao [1]. Nghiên cứu và ứng dụng các lớp phủ chế tạo bằng phương pháp phun phủ plasma đang là lĩnh vực thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học và nhiều doanh nghiệp trên thế giới.

Vật liệu gốm nhôm oxit (Al₂O₃) được sử dụng để chế tạo lớp phủ có khả năng chống va đập và mài mòn do lớp phủ này có độ bền nén tốt, độ cứng cao và khả năng chịu mài mòn, chịu nhiệt tốt [2]. Lớp phủ Al₂O₃ chế tạo bằng phương pháp phun phủ plasma có khả năng hoạt động dưới điều kiện khắc nghiệt như tải trọng cao, tốc độ cao, nhiệt độ cao, môi trường mài mòn và môi trường biển [3-7].

Một trong những vật liệu gia cường lý tưởng cho các lớp phủ plasma là ống nano cacbon (CNTs) do nó có các tính chất cơ và nhiệt ưu việt. Tùy thuộc vào cấu trúc mà vật liệu CNTs có các tính chất đặc biệt như nhẹ hơn thép 6 lần nhưng bền hơn cỡ 100 lần, mô đun đàn hồi lên đến 1 TPa tương đương kim cương, chịu nhiệt độ cao tốt (khoảng 2800 °C trong chân không và 700 °C trong không khí), độ dẫn nhiệt cao (khoảng 3000 W/m.K) [8]. Việc đưa vật liệu này vào lớp phun phủ plasma Al_2O_3 nhằm nâng cao các đặc tính của lớp phủ đã và đang được nhiều nhà khoa học nghiên cứu [2,5,9-12].

Tại Việt Nam, việc nghiên cứu về các hệ lớp phủ CNTs/Al₂O₃ chế tạo bằng phương pháp phun phủ plasma đến nay chưa có công trình nào được công bố. Với mong muốn nâng cao các tính chất của lớp phủ Al₂O₃ đặc biệt là khả năng chịu mài mòn, trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ tiến hành chế tạo lớp phủ CNTs/Al₂O₃ bằng công nghệ phun phủ plasma và khảo sát một số tính chất của lớp phủ này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: Bột nano α -Al₂O₃ (độ tinh khiết 99,85 %; kích thước hạt ~ 150 nm) của hãng Inframat Advanced Materials (Mỹ); bột Al₂O₃ (kích thước trong khoảng 25÷75 µm) của hãng PRAXAIR-TAFA (Mỹ); CNTs đa tường (độ tinh khiết lớn hơn 90 %, đường kính 20÷80 nm, chiều dài 10÷100 µm) sản xuất từ quy trình CVD tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; polyvinylancol (PVA) – loại 217 (Singapore), thép CT3 đường kính 53 mm, dày 10 mm.

2.2. Phương pháp chuẩn bị mẫu

Bột kích thước nano không thể dùng để phun plasma do nó có xu hướng làm tắc đầu súng phun. Tính ma sát bề mặt lớn giữa các hạt nano (do diện tích bề mặt lớn) dẫn đến dòng sản phẩm phun không đồng nhất và tạo nên các lớp phủ kém. Do đó, xử lý bột trước khi phun là yêu cầu cần thiết [2].

Chế tạo bột CNTs/Al₂O₃ [13]: PVA được sử dung làm chất kết dính giữa các hat nano. Thêm từ từ bột Al₂O₃ kích thước nano và CNTs (2 % về khối lượng) vào dung dịch PVA 5 % (khối lượng bột chiếm 60 %), vừa thêm vừa khuấy đều hỗn hợp trên thiết bi khuấy, sau đó hỗn hợp được khuấy liên tục trong 24 giờ nhằm để hỗn hợp ổn định và phân tán đồng đều. Tiếp theo, hỗn hợp được mang đi sấy phun trên thiết bi sấy phun Spray Dryer Ohkawara Kakohki, model L-8 (Yokohama, Nhât Bản) tai Viên Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Điều kiện sấy phun như sau: nhiệt độ không khí vào 196 °C, áp suất vòi phun 3,5 bar, tốc độ bơm nhập liệu 12 ml/phút, tần số quay của đầu phun li tâm 30 Hz. Khí nóng được sử dụng như môi trường làm khô trong tủ sấy. Kết thúc, bôt CNTs/Al₂O₃ được thu lại trong bình chứa từ tháp xoáy và được sử dụng để chế tạo lớp phủ CNTs/Al₂O₃.

Bột Al_2O_3 của hãng PRAXAIR-TAFA (Mỹ) được sử dụng để chế tạo lớp phủ Al_2O_3 .

STT	Chế độ phun	Thông số công nghệ
1	Cường độ dòng điện (A)	600
2	Điện thế (V)	40
3	Góc phun (°)	90
4	Lưu lượng khí Ar (lít/phút)	32,1
5	Lưu lượng khí He (lít/phút)	59,5
6	Lưu lượng khí mang Ar (lít/phút)	19,8
7	Khoảng cách phun (mm)	100
8	Tốc độ cấp bột (g/phút)	9,5÷10,5

Bảng 1: Chế độ công nghệ phun plasma [9]

Lớp phủ CNTs/Al₂O₃ và Al₂O₃ được chế tạo bằng thiết bị phun plasma 3710-PRAXAIR-TAFA (Mỹ) tại Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Hàn và Xử lý bề mặt – Viện Nghiên cứu Cơ khí, với các thông số công nghệ được đưa ra trong bảng 1. Chiều dày trung bình của các lớp phủ khoảng $300\div400 \ \mu\text{m}$, được xác định bằng thiết bị Mitutoyo DIGI-DERM 745 (Nhật Bản).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái học của các loại bột phun và các lớp phủ tương ứng cùng với thành phần các nguyên tố có trong lớp phủ được nghiên cứu trên thiết bi kính hiển vi điên tử quét tích hợp với phân tích tán xa năng lượng tia X (EDS) Nova Nano SEM 450 FEI tai Trường Đai học Khoa học Tư nhiên - Đai học Quốc gia Hà Nội. Lớp phủ được tiến hành phân tích cấu trúc và thành phần pha bằng phương pháp XRD trên thiết bị X-RAY D5005/SIEMENS (Đức) tại Trường Đai học Khoa học tự nhiên - Đai học Quốc gia Hà Nội (nhiệt độ 25 °C, góc 20 được quét từ 10° đến 70°, bước đo 0,03°, bước quét 1s, sử dụng anot Cu). Độ bền mài mòn của các lớp phủ được xác định bằng thiết bị UMT-3MT-CETR (Mỹ) tại Học viện Kỹ thuật quân sư theo tiêu chuẩn ASTM G99:2010, sử dụng chốt thép Cr có độ cứng 63 HRC. Chế độ thử mài mòn như sau: lực tác dụng 10 N; bán kính từ tâm mẫu đến đầu chốt 6 mm; tốc độ quay của mẫu 60 vòng/phút; thời gian thử 1000 s.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái học của bột CNTs/Al₂O₃

Hình thái học của bột Al_2O_3 và bột $CNTs/Al_2O_3$ được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Ảnh SEM của bột Al₂O₃ và bột CNTs/Al₂O₃

Quan sát các hình 1a và 1c cho thấy, các hạt có dạng hình cầu. Trên ảnh SEM của mẫu bột $CNTs/Al_2O_3$ (hình 1d), CNTs được tìm thấy ở dạng ống dài bên trong các hạt cầu. Các hạt được tạo thành có kích thước nằm trong khoảng 25÷70 µm. Như vậy, bằng phương pháp sấy phun, bột nguyên liệu có kích thước nano đã được xử lý thành bột có

TCHH, 54(5) 2016

kích thước phù hợp với phương pháp phun phủ plasma. CNTs đã được phân tán trong bột CNTs/Al₂O₃.

3.2. Hình thái học của lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Hình thái học của các lớp phủ Al_2O_3 có và không có CNTs được thể hiện trên hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM của lớp phủ Al₂O₃ và lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Hình ảnh trên hình 2 cho thấy, các lớp phủ có bề mặt thô nhám. Ảnh SEM với độ phóng đại X500 cho thấy hình thái học bề mặt giữa lớp phủ có và không có CNTs là khác nhau. Bề mặt lớp phủ Al₂O₃ đồng đều hơn so với bề mặt lớp phủ CNTs/Al₂O₃. Điều này được giải thích là do sự có mặt của CNTs trong các lớp phủ CNTs/Al₂O₃. CNTs có xu hướng tập trung thành chùm/cụm do đó trong quá trình phun, các hạt Al₂O₃ nóng chảy sẽ bao phủ lên các cụm CNTs dẫn đến hình thành cấu trúc bề mặt không đồng đều.

Khi phun, bột nguyên liệu được nung nóng tạo thành các giọt lỏng. Dưới tác dụng của dòng không khí nén với áp lực lớn, giọt vật liệu lỏng sẽ bị phân tách thành rất nhiều hạt nhỏ, những hạt này sẽ tạo nên những tia phun với động năng lớn, bay tới bề mặt vật liệu phun với vận tốc có thể lên tới 1000 m/s. Toàn bộ quá trình chảy và phân tán các hạt xảy ra rất nhanh. Động năng lớn của các giọt vật liệu lỏng va đập lên bề mặt được phun gây ra biến dạng rất nhanh và mạnh. Khi các phần tử sau va đập lên các phần tử trước thì các phần tử trước vẫn còn ở trạng thái lỏng hoặc trạng thái sệt, giữa chúng dễ dàng xảy ra sự liên kết với nhau. Trong lớp phủ còn chứa các phần tử nhỏ không biến dạng là các hạt không nóng chảy. Ngoài ra, bên trong lớp phủ có lỗ xốp được hình thành do sự liên kết không chặt chẽ của các phần tử vật liệu khi biến dạng.

Nhằm chứng minh sự có mặt của CNTs trong lớp phủ, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh SEM vùng bề mặt lớp phủ đã bị mài mòn. Kết quả được thể hiện trên hình 3.



Hình 3: Ảnh SEM của lớp phủ Al₂O₃ và lớp phủ CNTs/Al₂O₃ bị mài mòn

Kết quả phân tích cho thấy, CNTs xuất hiện trong lớp phủ CNTs/Al₂O₃ ở dạng ống dài và co cụm thành từng đám. Lớp phủ Al₂O₃ không tìm thấy sự xuất hiện của CNTs. Quan sát ảnh SEM ngoài các vùng nóng chảy, bên trong các lớp phủ đều có các hạt Al₂O₃ không nóng chảy. Trong quá trình các hạt compozit bị nóng chảy, chất kết dính PVA bị bốc hơi hoàn toàn. CNTs được phân bố trong các lớp Al₂O₃. Sự có mặt của CNTs làm tăng độ dẫn nhiệt của các giọt nóng chảy và tăng hàm lượng nhiệt trong các giọt, điều này dẫn đến khả năng truyền nhiệt cao hơn, tốc độ đóng rắn nhanh hơn và tỉ lệ các hạt không nóng chảy thấp hơn ở lớp phủ có chứa CNTs so với lớp phủ không chứa CNTs [14].

3.3. Thành phần nguyên tố trong lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Thành phần % các nguyên tố trong lớp phủ Al_2O_3 có và không có CNTs được xác định tại vùng vị trí thể hiện trên ảnh SEM ở hình 4. Kết quả phân tích thành phần % khối lượng các nguyên tố được trình bày trong bảng 2.

Kết quả phân tích cho thấy sự có mặt của nguyên tố Al và O trong thành phần lớp phủ Al_2O_3 và các nguyên tố Al, O, C trong thành phần lớp phủ CNTs/Al₂O₃.

Bảng 2: Thành phần % khối lượng các nguyên tố trong các lớp phủ tại vùng vị trí chụp SEM-EDS

Lớp phủ	Al	0	С
Al_2O_3	34,61	65,39	-
CNTs/Al ₂ O ₃	26,04	52,07	21,89



Hình 4: Ånh SEM-EDS của lớp phủ Al₂O₃ và lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Tại vị trí phân tích, hàm lượng % nguyên tố C có mặt trong các lớp phủ $CNTs/Al_2O_3$ là 21,89 %.

3.4. Cấu trúc và thành phần pha của lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Kết quả phân tích cấu trúc và thành phần pha của lớp phủ Al_2O_3 và lớp phủ $CNTs/Al_2O_3$ được đưa ra trong hình 5.

Kết quả cho thấy, trong tất cả các lớp phủ nghiên cứu ngoài thành phần pha chính α -Al₂O₃ còn xuất hiện thành phần pha γ -Al₂O₃. Như vậy, trong quá trình phun plasma, pha α -Al₂O₃ bị chuyển một phần thành pha γ -Al₂O₃. Các pic tại vị trí góc 20: 37,5; 46,2 và 67,6 là các pic đặc trưng của pha γ -Al₂O₃. Tuy nhiên, các pic đặc trưng của CNTs không xuất hiện trên phổ XRD, điều này được giải thích là do CNTs phân tán giữa các hạt Al₂O₃ nên gây khó khăn trong việc phát hiện bằng phương pháp XRD (hàm lượng của nó nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp XRD).



3.5. Độ bền mài mòn của lớp phủ CNTs/Al₂O₃

Độ sâu mài mòn được sử dụng để đánh giá khả năng chịu mài mòn của các lớp phủ. Kết quả thử nghiệm độ bền mài mòn của các lớp phủ được đưa ra trong hình 6.



Biểu đồ trên hình 6 cho thấy, độ sâu mài mòn của lớp phủ Al₂O₃ cao hơn so với lớp phủ CNTs/Al₂O₃. Điều này đồng nghĩa với lớp phủ CNTs/Al₂O₃ có khả năng chịu mài mòn tốt hơn lớp phủ Al₂O₃. Lớp phủ CNTs/Al₂O₃ có độ bền mài mòn cao hơn khoảng 20 % so với lớp phủ Al₂O₃. Điều này được giải thích là do CNTs có mặt trong thành phần lớp phủ CNTs/Al₂O₃ đã góp phần cải thiên khả năng chịu mài mòn của lớp phủ. Nghiên cứu [2, 5] chỉ ra rằng, CNTs là cầu nối giữa các lớp trong lớp phủ do đó đã làm cản trở sự nứt võ trong quá trình mài mòn. Lớp phủ CNTs/Al₂O₃ có thể được đinh hướng ứng dụng làm lớp phủ bảo vệ cho các chi tiết làm việc trong môi trường có tác nhân gây mài mòn hoặc phục hồi các chi tiết đã bị mài mòn (như các trục máy khoan, cánh bơm,...). Việc sử dụng lớp phủ CNTs/Al₂O₃ sẽ giúp nâng cao độ bền và tuổi thọ của các chi tiết hơn so với việc sử dụng lớp phủ $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3.$

4. KÉT LUÂN

CNTs ở dạng ống dài đã được tìm thấy và phân tán trong các lớp phủ CNTs/Al₂O₃. Bề mặt lớp phủ Al₂O₃ đồng đều hơn so với lớp phủ CNTs/Al₂O₃.

Trong các lớp phủ đều có sự xuất hiện của pha α -Al₂O₃ và pha γ -Al₂O₃. Trong quá trình phun plasma, một phần dạng α -Al₂O₃ đã bị chuyển thành dạng γ -Al₂O₃.

Lớp phủ CNTs/ Al_2O_3 có độ bền mài mòn cao hơn khoảng 20 % so với lớp phủ Al_2O_3 .

Lời cám ơn. Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Quỹ đề tài trẻ cấp Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Dong Zhao, Fa Luo, Wancheng Zhou, Dongmei Zhu. *Effect of critical plasma spray parameter on complex permittivity andmicrostructure by plasma spraying Cr/Al₂O₃ coatings*, Applied Surface Science, **264**, 545-551 (2013).
- 1. Kantesh Balani, Srinivasa Rao Bakshi, Yao Chen, Tapas Laha, Arvind Agarwal. *Role of powder treatment and carbon nanotube dispersion in the fracture toughening of plasma-sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **7**, 1-10 (2007).
- Leon L. Shaw, Daniel Goberman, Ruiming Ren, Maurice Gell, Stephen Jiang, You Wang, T. Danny Xiao, Peter R. Strutt. *The Dependency of Microstructure and Properties of Nanostructured Coatings on Plasma Spray Conditions*, Surface and Coatings Technology, **130**, 1-8 (2000).
- Hong-yan Ding, Zhen-dong Dai, Suresh C. Skuir, David Hui. Corrosion Wear Behaviors of Micro-Arc Oxidation Coating of Al₂O₃ on 2024Al in Different Aqueous Environments at Fretting Contact, Tribology International, 43, 868-875 (2010).
- 4. Anup Kumar Keshri, Virendra Singh, Jun Huang, Sudipta Seal, Wonbong Choi, Arvind Agarwal. Intermediate temperature tribological behavior of

Liên hệ: Phạm Thị Hà

Viện Kỹ thuật nhiệt đói Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội E-mail: hapham205@gmail.com; Điện thoại: 01689445167.

carbon nanotube reinforced plasma sprayed aluminum oxide coating, Surface and Coatings Technology, **204**, 1847-1855 (2010).

- Xinhua Lin, Yi Zeng, Chuanxian Ding, Pingyu Zhang. Effects of Temperature on Tribological Properties of Nanostructured and Conventional Al₂O₃-3 wt.% TiO₂ Coatings, Wear, 256, 1018-1025 (2004).
- 6. Dianran Yan, Jining He, Xiangzhi Li, Yangaia Liu, Jianxin Zhang, Huili Ding. *An Investigation of the Corrosion Behavior of Al*₂O₃-Based Ceramic Composite Coatings in Dilute HCl Solution, Surface and Coatings Technology, **141**, 1-6 (2001).
- 7. Gulfem Ipek Nasuf. *Carbon nanotube growth on tool* steel substrates by thermal chemical vapor deposition (*CVD*), Master's thesis, Southern Illinois University Carbondale (2008).
- 8. K. Balani, A. Agarwal. *Process map for plasma sprayed aluminum oxide carbon nanotube nanocomposite coatings*, Surface and Coatings Technology, **202**, 4270-4277 (2008).
- 9. Anup Kumar Keshri, Arvind Agarwal. Wear Behavior of Plasma-Sprayed Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Oxide Coating in Marine and High-Temperature Environments, Journal of Thermal Spray Technology, **20**, 1217-1230 (2011).
- S. Asadi. Spread data analysis of Aluminum oxide splats reinforced with carbon nanotubes, Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 11, 72-79 (2014).
- 11. Anup Kumar Keshri, Arvind Agarwala. Splat morphology of plasma sprayed aluminum oxide reinforced with carbon nanotubes: A comparison between experiments and simulation, Surface and Coatings Technology, **206**, 338-347 (2011).
- 12. Bai Yu, Yang Jian Feng, Lee Soo Wohn, Chen Huang, Yu Fang Li, Zhang Jia. Spray-drying of alumina powder for APS: effect of slurry properties and drying conditions upon particle size and morphology of feedstock, Bulletin of Materials Science, **34**, 1653-1661 (2011).
- 13. Srinivasa R. Bakshi, Virendra Singh, Sudipta Seal, Arvind Agarwal. Aluminum composite reinforced with multiwalled carbon nanotubes from plasma spraying of spray dried powders, Surface and Coatings Technology, **203**, 1544-1554 (2009).