

NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI, CẤU TRÚC CỦA MÀNG THỤ ĐỘNG Cr^{3+} TRÊN LỚP MẠ KẼM

Nguyễn Thị Thanh Hương*, Lê Bá Thắng, Trương Thị Nam
Nguyễn Văn Chiến, Nguyễn Văn Khương, Lê Đức Bảo

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Q. Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: huongplvktnd@gmail.com

Đến Tòa soạn: 25/5/2014, Chấp nhận đăng: 25/1/2015

TÓM TẮT

Hình thái, cấu trúc, chiều dày, khối lượng và thành phần của màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm với thời gian ngâm khác nhau (10, 20, 40, 50, 60, 70 và 80 s) đã được nghiên cứu. Chiều dày, khối lượng của màng thụ động Cr^{3+} tăng theo thời gian thụ động. Chiều dày, khối lượng của màng thụ động Cr^{3+} như một hàm số của thời gian thụ động. Khi thời gian thụ động tăng lên 80 giây chiều dày màng đạt 596 nm và khối lượng màng 17,9 mg/dm². Màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm không xuất hiện các vết nứt gãy. Dải hấp thụ tại số sóng 508 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của Cr(III)-O. Không xuất hiện số sóng at 960 cm⁻¹ đặc trưng dao động của Cr(VI)-O, chứng tỏ không tồn tại Cr^{6+} trong màng thụ động Cr^{3+} .

Từ khóa: màng thụ động Cr^{3+} ; cấu trúc; mạ kẽm.

1. MỞ ĐẦU

Lớp mạ kẽm được sử dụng rộng rãi nhất để bảo vệ cho các chi tiết, cấu kiện sắt thép trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau. Lớp mạ kẽm bị ăn mòn khá nhanh trong không khí ẩm. Để cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp mạ kẽm, nhiều phương pháp xử lý bề mặt khác nhau được sử dụng: thụ động cromat, photphat hoá và các lớp phủ hữu cơ... Tuy nhiên, các hợp chất Cr(VI) được phân loại là chất gây ung thư, tại nhiều nước công nghiệp phát triển, người ta đã đưa ra nhiều quy định hạn chế hoặc cấm sử dụng Cr(VI) để thụ động cho lớp mạ kẽm. Năm 2000 và năm 2003, các quyết định 2000/53/EC và 2002/95/CE được Cộng đồng châu Âu ban hành nhằm hạn chế sử dụng màng thụ động chứa ion Cr^{6+} . Theo các quy định này, đến năm 2006, 85% khối lượng xe hơi sẽ được tái chế hoặc được mạ lại và đến tháng 7/2007 ngừng sử dụng toàn bộ các màng thụ động chứa ion Cr^{6+} trong công nghiệp sản xuất ô tô [1-3]. Các linh kiện được tái chế sẽ không được chứa các hợp chất hoặc các nguyên tố nguy hại cho người và môi trường, các hợp chất Cr(VI) nằm trong danh mục bị hạn chế này. Theo lộ trình này, các hãng sản xuất ô tô trên thế giới đã ngừng sử dụng màng thụ động chứa ion Cr^{6+} trên các sản phẩm mạ kẽm của mình, ví dụ: FORD MOTOR từ 31/7/2005, HONDA, HUYNDAI từ 31/12/2005, VOLSKWAGEN từ 11/2006 [4]... 6/2006 toàn bộ các linh kiện mạ kẽm trên xe

máy HONDA Việt Nam không chứa ion Cr^{6+} . Nhiều hợp đồng xuất khẩu sang châu Âu, Nhật Bản và Bắc Mỹ cũng yêu cầu các sản phẩm có lớp mạ kẽm sạch: mạ kẽm từ dung dịch không chứa xyanua và màng thụ động không chứa ion Cr^{6+} .

Màng thụ động chứa ion Cr^{3+} , với ưu điểm không độc, có độ bền chống ăn mòn tương đương với màng thụ động chứa ion Cr^{6+} truyền thống. Các nghiên cứu hình thái, cấu trúc và thành phần hoá học của màng thụ động chỉ ra vai trò quan trọng của màng thụ động cromat trong bảo vệ chống ăn mòn [5 - 9].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chiều dày, khối lượng, hình thái cấu trúc, thành phần của màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm ở các thời gian thụ động khác nhau.

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu nghiên cứu

Thép cacbon thấp có kích thước 100x50x1,2 mm, thành phần các nguyên tố được trình bày trong Bảng 1. Thép nghiên cứu tương đương mác thép SPHC tiêu chuẩn JIS G3131.

Bảng 1. Thành phần các nguyên tố trong mẫu thép các bon thấp.

Nguyên tố	Fe	C	Mn	Si	S	P
Hàm lượng, %	99,21	0,25	0,36	0,07	0,011	0,003

Các mẫu thép được đánh bóng cơ học bằng giấy ráp 280, 400 và 600, tẩy dầu, tẩy gỉ.

Mẫu được hoạt hoá trong dung dịch HCl 5 % thể tích trong 5 giây và được treo vào bể mạ kẽm có dung tích 25 lít với thành phần và chế độ như sau theo quy trình của hãng ENTHONE (Singapore). Thành phần và chế độ của bể mạ kẽm như sau:

ZnCl ₂	60 g/l	NH ₄ Cl	250 g/l
AZA	30 ml/l	AZB	1,5 ml/l
pH	4,8 - 5,4	Nhiệt độ thường	
Dk	2A/dm ²	Thời gian	30 phút
Anốt	Kẽm 99,995%	Chế độ đảo trộn :	Đung đưa catôt

Sau thời gian mạ 30 phút chiều dày lớp mạ kẽm đạt được khoảng 13 μ m.

Thụ động lớp mạ kẽm: mẫu mạ kẽm được hoạt hóa trong dung dịch HNO₃ 0,5 % thể tích trong 5 giây, sau đó được thụ động ở các thời gian khác nhau trong dung dịch có thành phần cơ bản như sau:

Dung dịch thụ động

Cr ³⁺ (ở dạng Cr ₂ (SO ₄) ₃ 6H ₂ O)	5 g/l;
Chất tạo phức	6 g/l;
CH ₃ COOH	6 ml/l;
pH	2

Nhiệt độ 30 °C

Thời gian thụ động 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80 giây.

pH dung dịch được đo bằng máy đo pH METERLAB PHM210 và được điều chỉnh bằng dung dịch HNO₃ hoặc NH₄OH.

Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80 °C trong thời gian 30 phút.

Mẫu sau khi thụ động được để trong bình hút ẩm (decicator) 48 giờ để màng thụ động ổn định trước khi tiến hành các phép đo, phân tích

Các mẫu thí nghiệm được cân bằng cân phân tích SHIMADZU AEG – 220G với độ chính xác 10⁻⁴ g. Cân mẫu sau khi thụ động m₁, sau khi bóc lớp thụ động m₂.

Để xác định khối lượng màng thụ động các mẫu thụ động (m₁) được nhúng vào dung dịch CrO₃ 200 g/l, nhiệt độ 80 °C, thời gian 1 phút sau đó mẫu được rửa dưới dòng nước mạnh, sấy khô bằng máy sấy và sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 80°C trong thời gian 30 phút, cân lại khối lượng (m₂).

Chiều dày của màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm được đo bởi hệ Alpha-Step IQ, thiết bị đo hình thái học bề mặt hoạt động theo nguyên tắc kim từ, có độ chính xác cao.

Hình thái học của màng thụ động Cr³⁺ và lớp mạ kẽm không thụ động được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) HITACHI S-4800 và kính hiển vi lực nguyên tử AFM.

Cấu trúc hoá học của màng thụ động được phân tích trên thiết bị FTIR Perkin Elmer GX. Phổ được ghi lại ở vùng số sóng 4000-400 cm⁻¹ với độ phân giải 4 cm⁻¹.

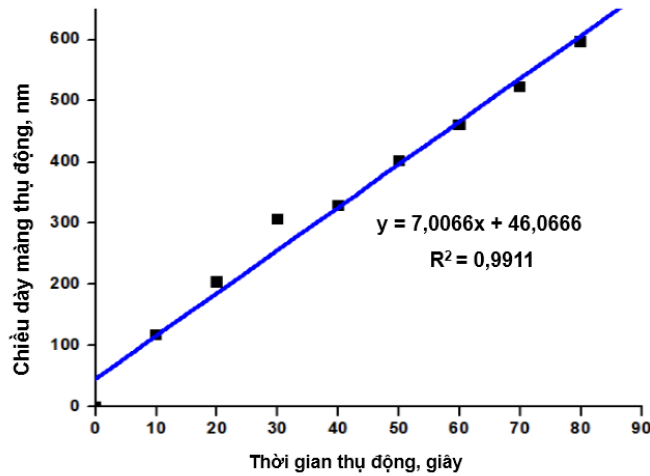
Thành phần hoá học của màng thụ động được phân tích trên thiết bị máy gia tốc tinh điện PELLETRON SSDH-2.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chiều dày của màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm

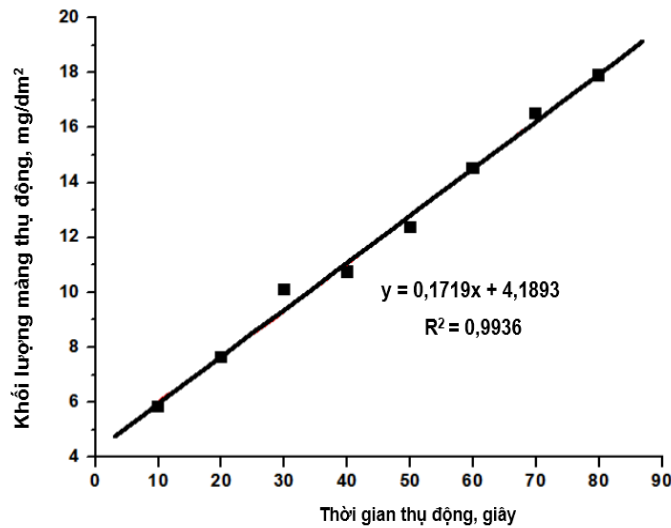
Chiều dày màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm đo bởi hệ Alpha-Step IQ ở các thời gian thụ động khác nhau được thể hiện trên Hình 1.

Kết quả từ Hình 1 cho thấy, chiều dày của màng thụ động như một hàm số của thời gian thụ động, khi tăng thời gian thụ động, chiều dày của màng thụ động Cr³⁺ tăng. Màng thụ động Cr³⁺ được hình thành trên lớp mạ kẽm từ những giây đầu, với thời gian thụ động 10 giây chiều dày màng là 118 nm. Chiều dày của màng thụ động tăng nhanh ở thời gian 20 giây, 30 giây và sau đó tốc độ tăng chậm dần. Thời gian thụ động 50 giây, 60 giây chiều dày của màng thụ động vẫn tăng nhưng chậm hơn. Khi thời gian thụ động 60 giây chiều dày màng là 460 nm. Tiếp tục tăng thời gian thụ động lên 80 giây chiều dày màng thụ động đạt 596 nm (Hình 1).



Hình 1. Quan hệ giữa chiều dày màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm và thời gian thụ động.

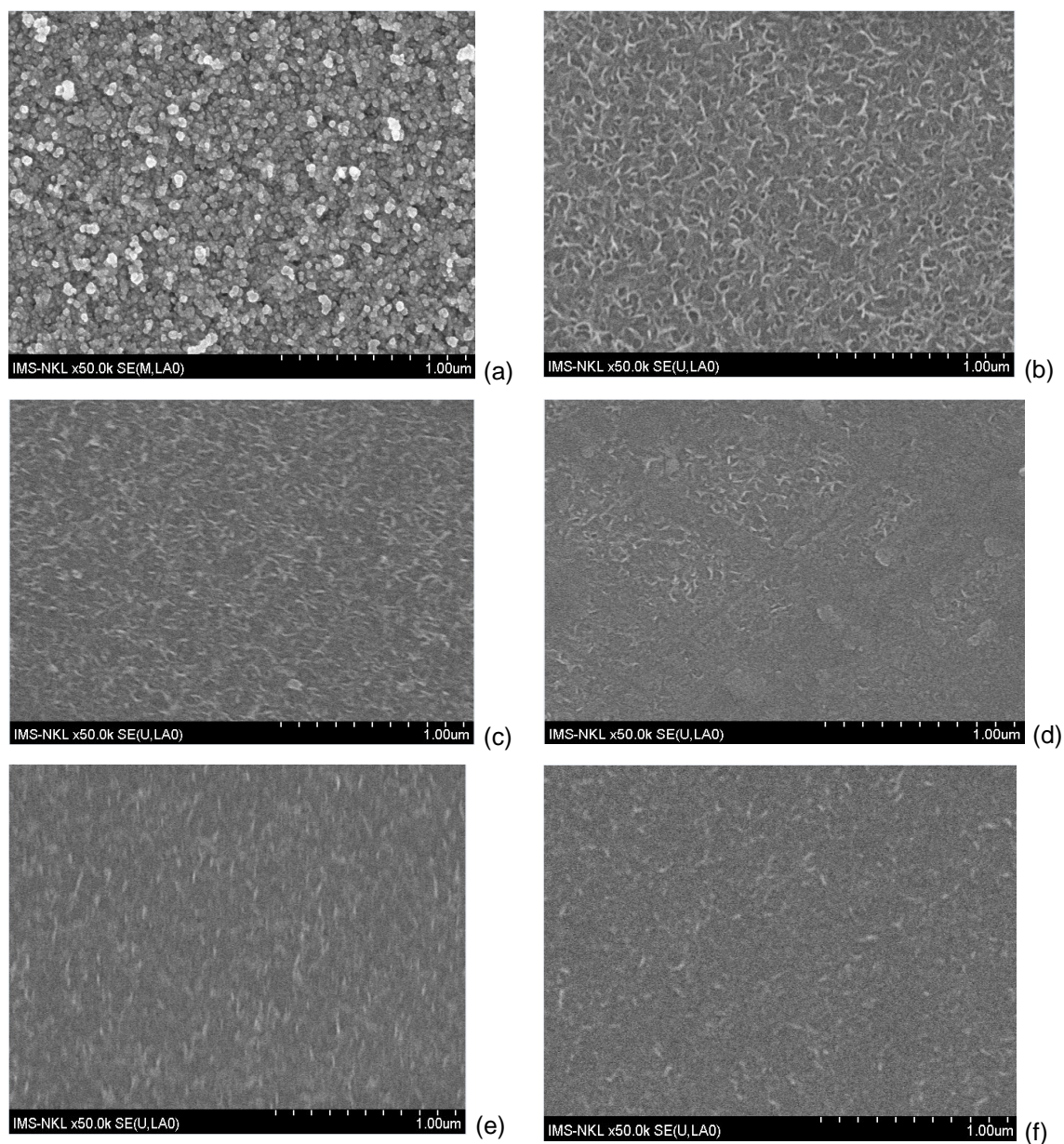
3.2. Khối lượng màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm



Hình 2. Quan hệ giữa khối lượng màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm và thời gian thụ động.

Khối lượng màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm được thể hiện ở Hình 2. Trên Hình 2, cho thấy, khi tăng thời gian thụ động từ 0- 30 giây khối lượng màng thụ động tăng khá nhanh khi thời gian thụ động là 30 giây khối lượng màng thụ động là 10,0 mg/dm². Khối lượng màng vẫn tiếp tục tăng khi thời gian thụ động lên 40;50 và 60 giây. Khi thời gian thụ động là 60 giây, khối lượng màng thụ động là 14,5 mg/dm² và tốc độ tăng khối lượng màng giảm khi thời gian thụ động tiếp tục tăng lên 70 và 80 giây. Khối lượng màng thụ động tại thời gian thụ động 80 giây là 17,9 mg/dm².

3.3. Hình thái học của lớp mạ kẽm và màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm



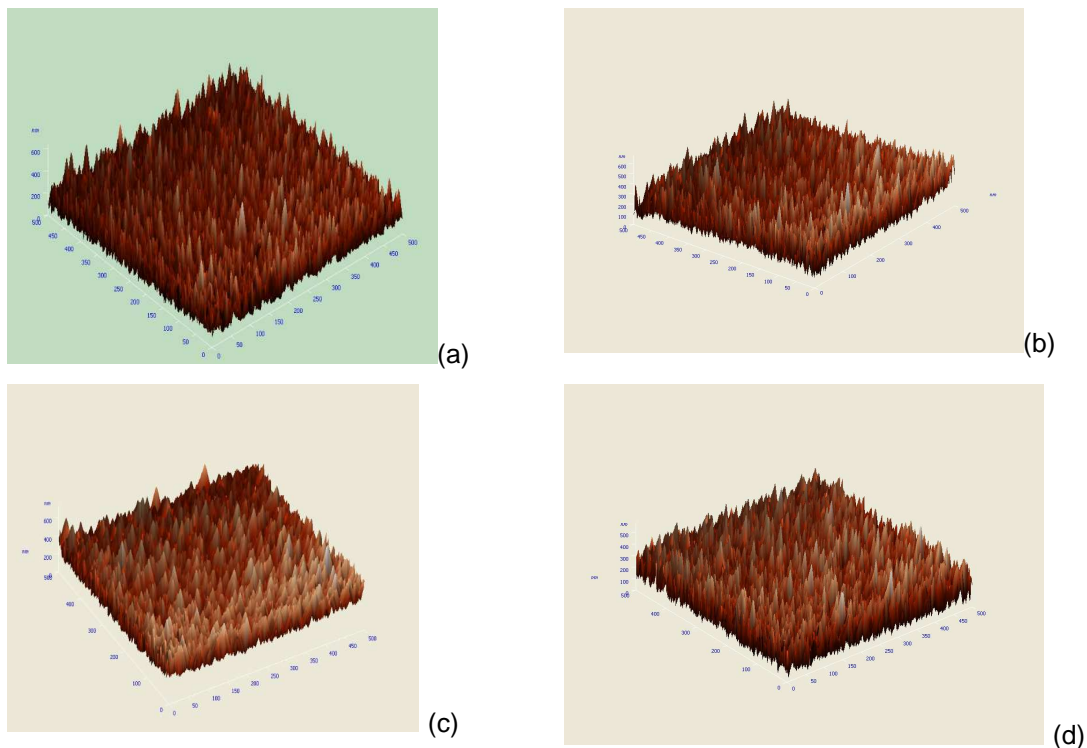
Hình 3. Ảnh SEM bề mặt lớp mạ kẽm (a) và màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm với thời gian thụ động 10 giây (b); 20 giây (c); 40 giây (d); 60 giây (e); 80 giây (f).

Hình ảnh SEM bề mặt lớp mạ kẽm và màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm ở các thời gian khác nhau thay đổi từ 10 - 80 giây được thể hiện trên Hình 3. Trên Hình 3a, cho thấy bề mặt lớp mạ kẽm xốp có các tinh thể khá đồng đều với kích thước dao động trong khoảng từ 30-100 nm. Khi thời gian thụ động 10 giây (Hình 3b), 20 giây (Hình 3c) cho thấy, màng thụ động mỏng, xốp đã được phủ lên lớp mạ kẽm. Thời gian thụ động tăng, chiều dày màng thụ động cũng tăng theo

do đó màng thụ động ít xốp dần và khi thời gian thụ động tăng lên 60 giây (Hình 3e), 80 giây (Hình 3f) màng thụ động mịn, xít chặt.

Màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm với các thời gian thụ động khác nhau không xuất hiện các vết nứt gãy, không bị mây trên bề mặt.

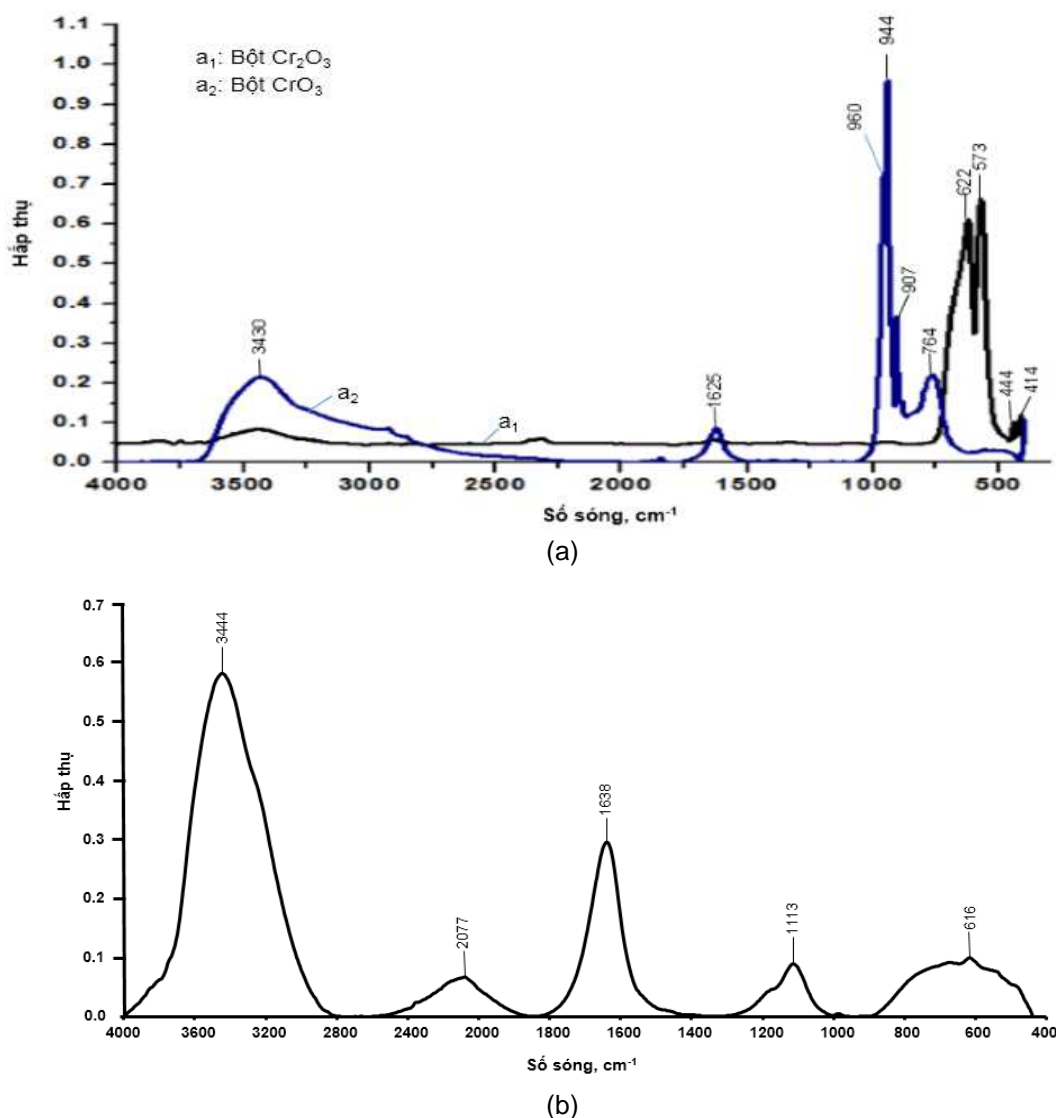
Hình ảnh AFM của lớp mạ kẽm và màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm ở các thời gian khác nhau được thể hiện trên Hình 4, cho thấy lớp mạ kẽm có các đỉnh nhọn rất nhiều, độ nhám bề mặt trung bình $S_a = 341,712$ nm. Với thời gian thụ động 10 giây các đỉnh nhọn vẫn còn nhiều, độ nhám bề mặt trung bình $S_a = 79,4084$ nm, các đỉnh nhọn này được vạt đi dần khi thời gian thụ động tăng dần. Khi thời gian thụ động 60 giây các đỉnh nhọn đã được dần trải thành các đỉnh tù, độ nhám bề mặt trung bình thấp $S_a = 13,3155$ nm. Bề mặt mịn, xít chặt và đồng nhất. Thời gian thụ động 80 giây độ nhám bề mặt trung bình $S_a = 68,3641$ nm. Kết quả chụp ảnh AFM tương đồng với kết quả chụp ảnh SEM.



Hình 4. Ảnh AFM bề mặt lớp mạ kẽm (a) và màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm với thời gian thụ động 10 giây (b); 60 giây (c); 80 giây (d).

3.4. Cấu trúc hoá học của màng thụ động màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm

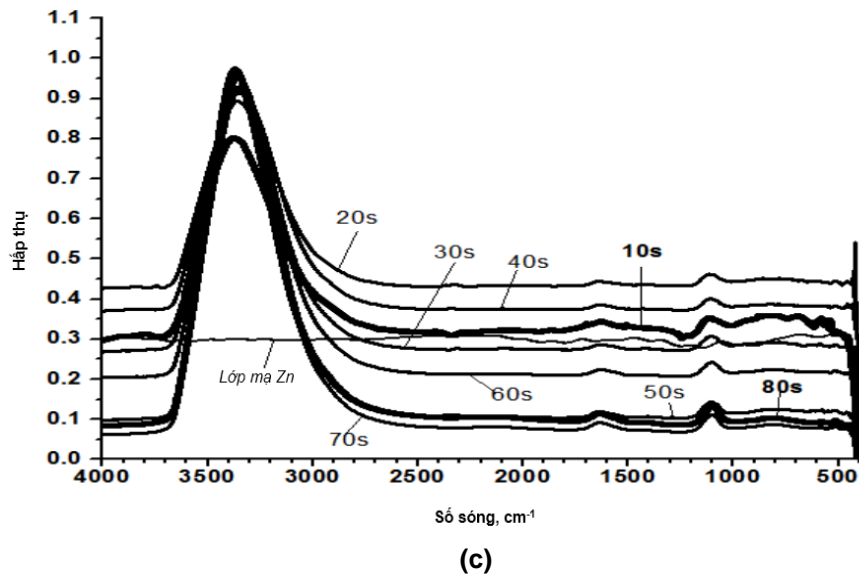
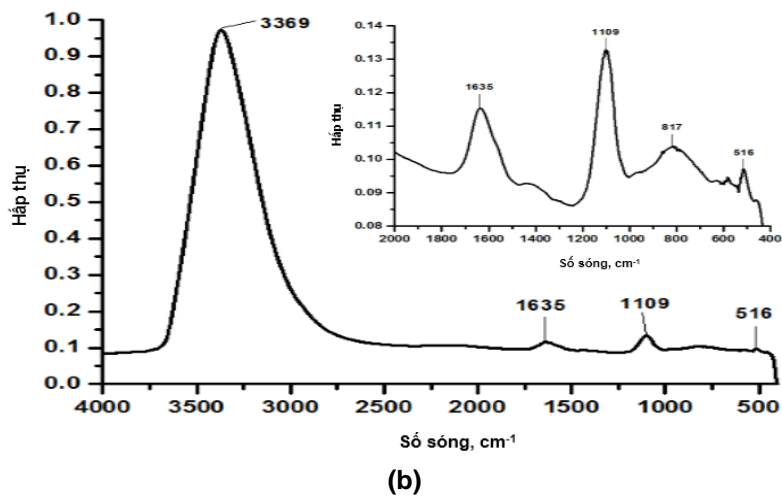
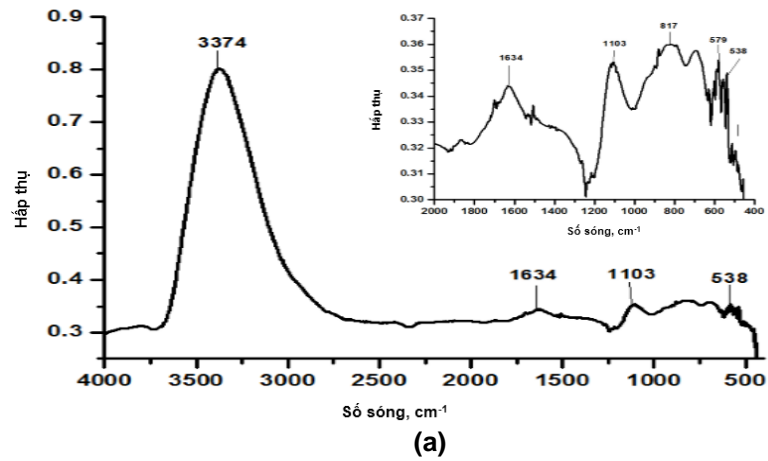
Để phân biệt các dải hấp thụ Cr(VI)-O và Cr(III)-O , sử dụng bột CrO_3 , Cr_2O_3 tinh khiết, Na_2SO_4 , phân tích bằng FTIR.



Hình 5. Phổ FTIR của bột CrO_3 và Cr_2O_3 (a); Na_2SO_4 (b).

Từ Hình 5 cho thấy, dải hấp thụ tại số sóng 953 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của $Cr(VI) - O$ và 608 cm^{-1} là đặc trưng cho dao động của $Cr(III) - O$. Dải ở vùng số sóng 3440 và 1625 cm^{-1} đặc trưng cho dao động H-O-H của nước. Dải ở số sóng 1126 cm^{-1} đặc trưng cho SO_4^{2-} .

Trên Hình 6, màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm với thời gian thụ động 10 - 80 giây đều xuất hiện dải ở vùng số sóng 3440 và 1625 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nước. Dải ở số sóng 1126 cm^{-1} đặc trưng cho SO_4^{2-} . Đặc biệt dải hấp thụ tại số sóng 538 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của của $Cr(III)-O$ cũng đã xuất hiện ngay từ khi thời gian thụ động 10 giây (Hình 6a). Không xuất hiện số sóng đặc trưng dao động của $Cr(VI)-O$, chứng tỏ không tồn tại Cr^{6+} trong màng thụ động Cr^{3+} .



Hình 6. Phổ hồng ngoại FTIR của màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm thời gian 10 giây (a); 80 giây (b); 10-80 giây (c).

Bảng 4. Thành phần % số nguyên tử theo độ sâu của từng nguyên tố trong màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm bằng phương pháp RBS.

Lớp	Chiều dày, nm	Cr	O	Zn
1	298,113	26,4170	59,4505	14,1326
2	150,908	19,9793	23,7174	56,3033
3	183,527	7,1499	38,4342	54,4159
4	179,700	0,0932	37,4474	62,4594
5	2042,520	0,0000	26,2500	73,7500
6	6833,192	0,0000	0,0000	100,0000

Bằng phương pháp phân tích tán xạ ngược Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS) chia màng thụ động Cr³⁺ ra 6 lớp. Khi phân tích có 03 nguyên tố chính được phát hiện trong màng thụ động là Cr, O, Zn. Ở lớp thứ nhất Cr 26,42 %, O 59,45 %, Zn 14,13 % và càng đi sâu vào các lớp bên trong % số nguyên tử Cr giảm dần và % Zn tăng dần và đến lớp thứ 6 Zn 100 % thì Cr 0 %.

4. KẾT LUẬN

Sự tương quan chiều dày, khối lượng, hình thái, cấu trúc của màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm: Khi thời gian thụ động tăng chiều dày, khối lượng màng thụ động cũng tăng theo, hình thái cấu trúc bề mặt màng thụ động càng mịn và xít chặt.

Màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm với các thời gian thụ động khác nhau không xuất hiện các vết nứt gãy, không bị mây trên bề mặt.

Không xuất hiện số sóng đặc trưng dao động của Cr(VI)-O, không tồn tại ion Cr⁶⁺ trong màng thụ động Cr³⁺.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zaki. N. - Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys, Metal Finishing. **105** (10) (2007) p. 425.
2. Hulser P. - Replacement of Hexavalent Chrome Passivation on Galvanized Steel, AESF Continuous Steel Strip Symposium, Cleveland (2002).
3. Grasso L., Fantoli A.S., Ienco M.G. - Corrosion resistance of Cr(III) based conversion layer on zinc coatings in comparison with a traditional Cr(VI) based passivation treatment, La Metallurgia Italiana (2006), p. 35.
4. Automotive Update. Enthone Inc (2005).
5. Zhang X., van den Bos C., Sloof W. G., Terryn H., Hovestad A. and Wit J. H. W. de - Corrosion Science in The 21st Century, Manchester, UK, 7-11 July, 2003; B. Cottis (Ed.), J. Corros. Sci. Engineering, **Vol. 6**, (2003) paper 57, 1466-8858.
6. Yu-Tsern Chang, Niann-Tsyw Wen, We-Kun Chen, Ming-Der Ger, Guan-Tin Pan, Thomas C.-K. - The effects of immersion time on morphology and electrochemical

- properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated Steel, *Surface Corrosion Science* **50** (2008) 3494–3499.
7. KeunWoo Cho, V. Shankar Rao, HyukSang Kwon - Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc, *Electrochimica Acta* **52** (2007) 4449–4456.
 8. Robert Berger, Ulf Bexell, T. Mikael Grehk, ven-Erik Hörnström - A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods, *Surface & Coatings Technology* **202** (2007) 391–397.
 9. Niann-Tsyr Wen, Chao-Sung Lin, Ching-Yuan Bai, Ming-Der Ger - Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steel, *Surface & Coatings Technology* **203** (2008) 317–323.

ABSTRACT

RESEARCH OF MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF TRIVALENT CHROME CONVERSION COATING ON ZINC ELECTROPLATING

Nguyen Thi Thanh Huong*, Le Ba Thang, Truong Thi Nam

Nguyen Van Chien, Nguyen Van Khuong, Le Duc Bao

Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

*Email: huongplvktnd@gmail.com

In this paper, the morphology, microstructure, thickness, weight and composition of the trivalent chrome conversion coating (CCCs) on zinc electroplating with different dipping times (10, 20, 40, 50, 60, 70 and 80 s) have been studied. The thickness, weight of the layer increases with dipping time in the bath. Thickness, weight of the CCCs as a function of dipping time. When the dipping time increases to 80 seconds the layer reaches a thickness 596 nm and weight 17.9 mg/dm². No cracks can be observed in these coatings. The vibration bands at 508 cm⁻¹ are attributable to Cr(III)-O. No band at 960 cm⁻¹ has been observed, which means that no Cr⁶⁺ exists in these CCCs.

Keywords: trivalent chrome conversion coating; microstructure; zinc electroplating.