

## NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HÌNH THÀNH MÀNG PHỦ KÉP CROMAT – VECNI BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CHO LATÔNG – SILIC

Đến Tòa soạn 27-8-2007

NGUYỄN THỊ HOÀI PHƯƠNG, HÀ HỮU SƠN, MAI XUÂN ĐÔNG, NGUYỄN ĐỨC HÙNG

Viện Hóa học - Vật liệu

### SUMMARY

*Chromate-varnish double films were coated on brass-silic for corrosion protection by storing and using. The result show that the formation process of coating films following three stages are suitable this request.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Latông L68 là loại hợp kim đồng đang được sử dụng phổ biến trong kỹ thuật quốc phòng, tuy nhiên, thực tế cất giữ và sử dụng cho thấy một số hạn chế của loại vật liệu này [1]. Chính vì vậy, sử dụng latông LK75-0,5 để thay thế nhằm khắc phục những hạn chế mà L68 mắc phải.

Hợp kim đồng LK75-0,5 có khả năng đáp ứng yêu cầu về sản xuất, cất giữ và sử dụng. Để màng phủ bảo vệ bề mặt của sản phẩm được chế tạo từ latông silic LK75-0,5 đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật nêu trên, giải pháp công nghệ tạo màng phủ bảo vệ bề mặt vẫn trên cơ sở như đối với sản phẩm được chế tạo từ latông L68, đó là màng vecni bảo vệ bề mặt kim loại được lót bằng lớp cromat hóa.

Tuy nhiên so với latông L68, latông LK75-0,5 không chỉ có hàm lượng kẽm thấp hơn gần 7,5% mà còn có thêm silic. Chính vì vậy, quá trình tạo màng cromat hóa cần được nghiên cứu để đảm bảo đồng nhất thành phần hóa học của lớp latông bề mặt với bên trong đồng thời nâng cao được tính chất bảo vệ của màng vecni [2].

### II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 1. Tạo mẫu

- Mẫu nghiên cứu được lấy từ hợp kim

latông silic có thành phần hóa học chính là 74,6%Cu, 24,7%Zn, 0,5%Si và 0,2% các tạp chất khác.

- Mẫu nghiên cứu bề mặt (SEM, EDX) và đo điện hóa có dạng hình tròn diện tích 1 cm<sup>2</sup>.

- Mẫu thử nghiệm mù muối được chuẩn bị có kích thước 70 × 140 × 2 mm.

Các mẫu thí nghiệm được bảo quản trong điều kiện theo yêu cầu.

- Quá trình cromat được tiến hành theo 3 giai đoạn: hoạt hóa, cromat hóa và sấy tạo màng.

- Màng phủ bảo vệ vecni được tạo thành bằng phương pháp nhúng.

#### 2. Phương pháp nghiên cứu

- Thành phần hóa học các mẫu nền được xác định bằng phương pháp phân tích phổ phát xạ nguyên tử trên thiết bị PMI-MASTER PLUS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Trạng thái bề mặt mẫu được chụp ảnh bằng hiển vi điện tử quét SEM và xác định thành phần hóa học bề mặt bằng phổ tán xạ năng lượng tia Ronghen EDX trên thiết bị EMAX ENERGY của hãng HORIBA có độ phân giải 4,5 nm, độ phóng đại đến 200.000 lần tại Viện Khoa học

Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ tổng trở EIS được đo bằng thiết bị IM6 tại Phòng Điện hoá, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Khả năng bảo vệ kim loại của màng được đánh giá bằng thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn ASTM - B117, thiết bị S800 tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

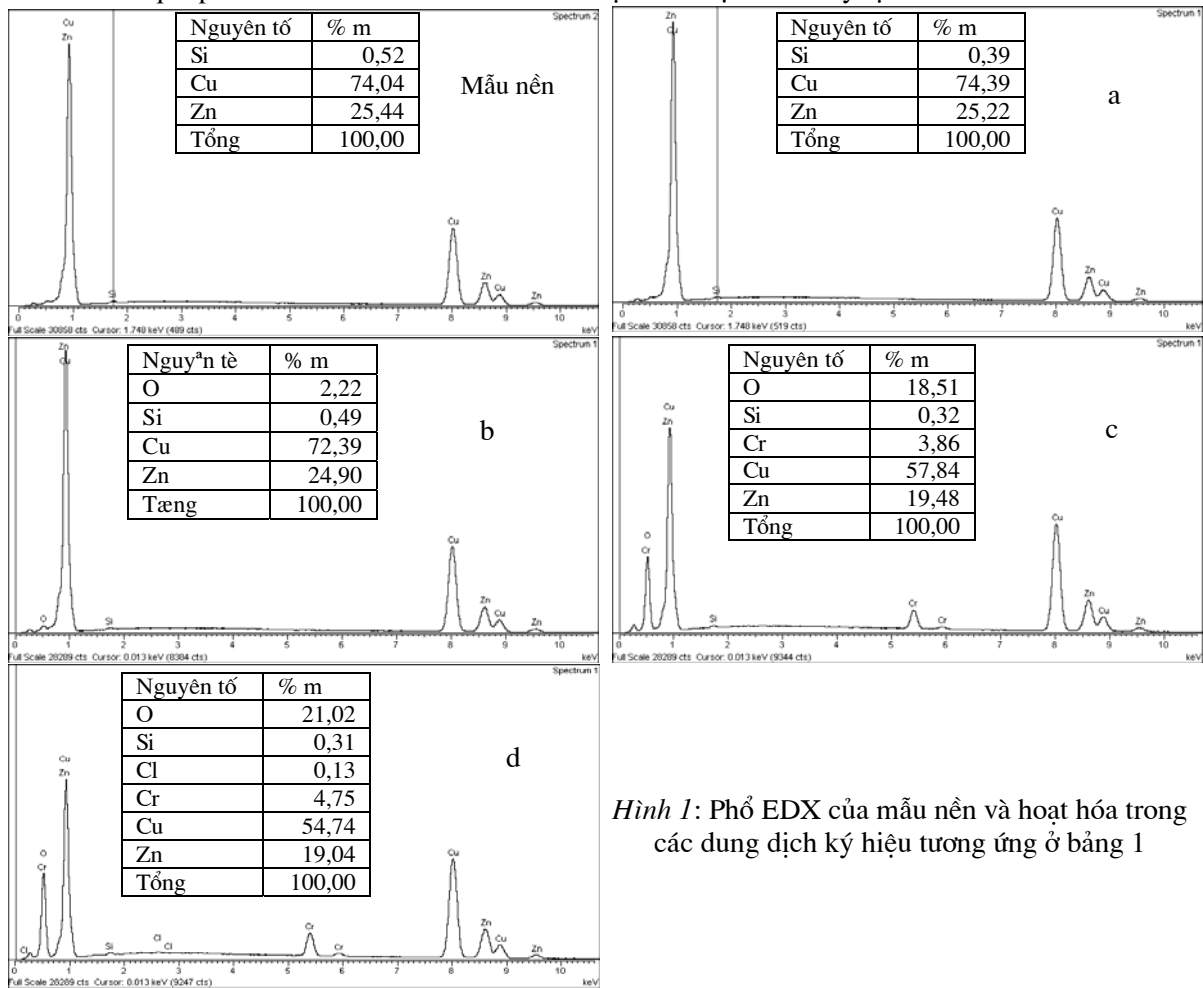
#### 1. Ảnh hưởng của thành phần dung dịch hoạt hóa đến quá trình tạo màng cromat hóa

Quá trình hoạt hóa của latông silic được thực hiện trong các dung dịch axit có thành phần ở bảng 1 trong thời gian là 60 giây tại nhiệt độ phòng.

Bảng 1: Thành phần hóa học các dung dịch hoạt hóa

Dung dịch	HCl, g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/l	CrO <sub>3</sub> , g/l	NaCl, g/l	NaF, g/l	HNO <sub>3</sub> , g/l
a	150	5	-	-	-	-	-
b	-	-	50	-	-	-	-
c	-	-	6,0	60	3	1	0,3
d	-	-	6,0	60	3	-	-

Kết quả phân tích EDX của các mẫu sau hoạt hóa được trình bày tại hình 1.



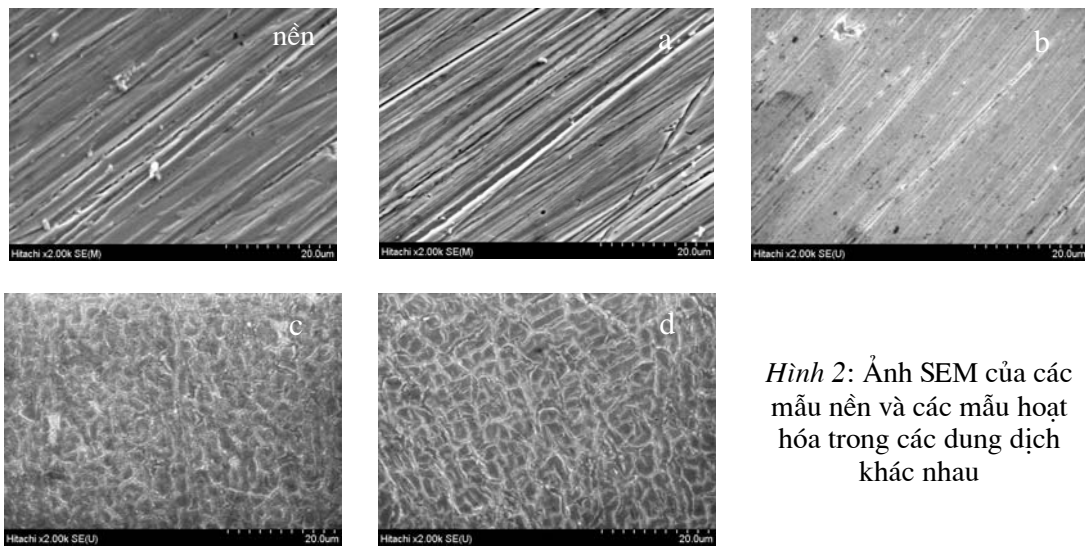
Hình 1: Phổ EDX của mẫu nền và hoạt hóa trong các dung dịch ký hiệu tương ứng ở bảng 1

So sánh các pic của phổ EDX ta nhận thấy, các dung dịch axit khác nhau cho hiệu quả hoạt hóa khác nhau không chỉ về mặt định tính mà còn có sự thay đổi định lượng rõ rệt. Kết quả cho thấy khả năng hoạt hóa của HCl diễn ra không đồng đều trong khi khả năng hoạt hóa của dung dịch  $H_2SO_4$  diễn ra đồng đều hơn. Tuy nhiên khi hoạt hóa bằng dung dịch  $H_2SO_4$  đã tạo ra cả oxit trên bề mặt mẫu, gây cản trở cho quá trình cromat hóa và là nguyên nhân gây vết nứt khởi đầu của quá trình ăn mòn ứng suất [1, 3].

Đối với dung dịch axit cromic, có thể thấy sự xuất hiện của các hợp chất crom oxit hình

thành trên bề mặt mẫu. Đồng thời tỷ lệ giữa các nguyên tố trên bề mặt mẫu nghiên cứu tương đồng với tỷ lệ các nguyên tố của mẫu nền. Điều này cho thấy khả năng hoạt hóa của dung dịch axit cromic khá đồng đều. Kết quả này giúp cho giai đoạn cromat hóa có hiệu quả cao, đồng thời tạo sự đồng nhất giữa nền và lớp phủ bề mặt, không gây ra vết nứt ăn mòn do ứng suất nội - một ưu thế bảo vệ của màng phủ [4].

Ảnh SEM chụp trạng thái bề mặt của các mẫu ký hiệu tương ứng ở bảng 1 được trình bày tại hình 2.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu nền và các mẫu hoạt hóa trong các dung dịch khác nhau

Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy so với nền, mẫu được hoạt hóa trong dung dịch HCl (a) và  $H_2SO_4$  (b) có khả năng san phẳng một phần bề mặt nhấp nhô của mẫu, đồng thời giảm được các hạt thô trên bề mặt mẫu nền, giảm được các thớ của hiện tượng song tinh và text-tua. So với dung dịch HCl thì dung dịch  $H_2SO_4$  có khả năng san phẳng bề mặt tốt hơn. Tuy nhiên, dung dịch  $H_2SO_4$  chưa tạo được màng mỏng làm đế cho màng cromat hình thành. Mẫu được hoạt hóa trong dung dịch  $H_2Cr_2O_7$  (c,d), ngoài việc san phẳng bề mặt mẫu, nó còn tạo ra được một lớp màng mỏng với lớp hợp chất bề mặt có cấu trúc hạt đồng đều về kích thước. Điều này đáp ứng được yêu cầu giảm thiểu khả năng ăn mòn dưới ứng suất với bề mặt phẳng thuận lợi cho quá

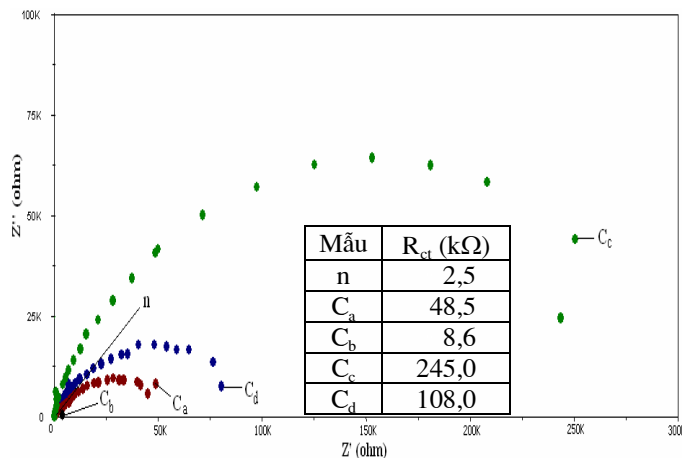
trình cromat hóa, tạo lớp lót có tính chất bảo vệ kim loại cao.

## 2. Ảnh hưởng của chế độ cromat đến quá trình tạo màng lót

Các mẫu sau khi hoạt hóa được chuyển sang cromat hóa ở nhiệt độ phòng, thời gian 20 giây trong dung dịch có thành phần hóa học là:  $CrO_3$ -85 g/l, NaCl-3 g/l,  $H_2SO_4$ -8,5 g/l, NaF-0,3 g/l,  $HNO_3$ -0,3 g/l, sấy màng ở  $60^\circ C$  trong 1 giờ.

### a) Ảnh hưởng của dung dịch hoạt hóa

Cromat hóa các mẫu hoạt hóa trong các dung dịch a, b, c, d thu được các mẫu tương ứng  $C_a$ ,  $C_b$ ,  $C_c$ ,  $C_d$ . Kết quả nghiên cứu phổ tổng trở được trình bày tại hình 3.



Hình 3: Phổ tổng trở Nyquist và các giá trị  $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct}$  của các màng cromat hoá

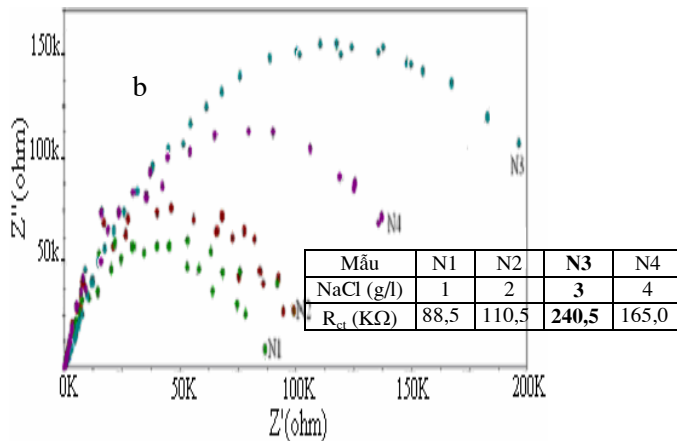
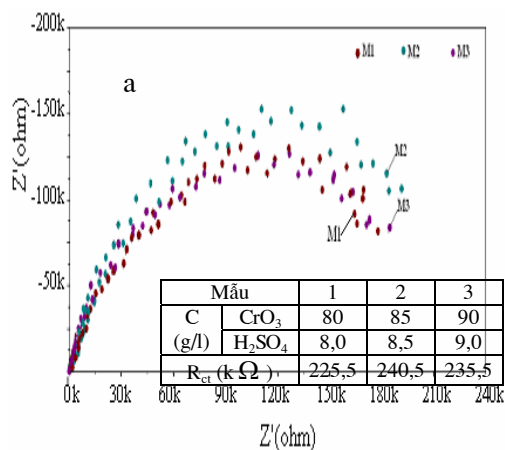
Nhìn phổ tổng trở Nyquist của các mẫu cho thấy mẫu nền và mẫu C<sub>b</sub> đều có giá trị tổng trở thấp, có nghĩa rằng khả năng bảo vệ ăn mòn của các mẫu này không cao. Trong khi đó, đường phổ Nyquist của mẫu C<sub>c</sub> và C<sub>d</sub> thể hiện có quá trình hấp phụ xảy ra sau quá trình chuyển điện tích, giá trị tổng trở khá cao. Kết quả tổng trở chứng minh rằng màng cromat hóa hình thành sau khi hoạt hóa bằng dung dịch c có khả năng bảo vệ kim loại tốt nhất.

Căn cứ vào kết quả khảo sát ảnh hưởng của

dung dịch hoạt hóa đến quá trình tạo màng cromat, chúng tôi đã chọn dung dịch hoạt hóa c để tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác.

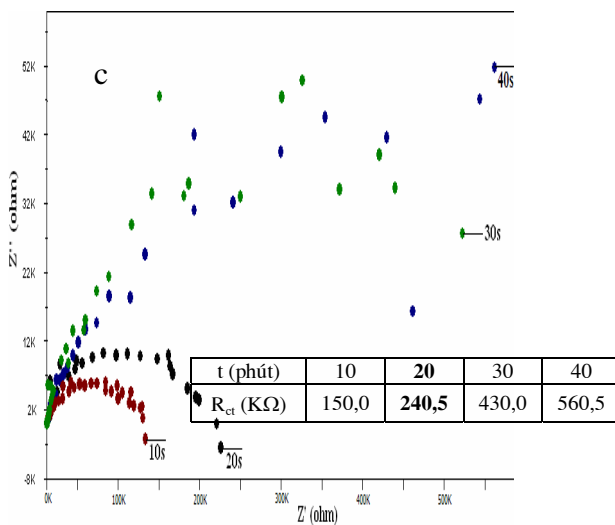
b) Ảnh hưởng của chế độ cromat hoá

Ảnh hưởng chế độ công nghệ cromat hóa được khảo sát là sự thay đổi nồng độ axit cromic (CrO<sub>3</sub> và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), chất xúc tiến (NaCl) và thời gian cromat hoá. Kết quả tổng trở được chỉ ra trên hình 4 và bảng 3.



Kết quả tổng trở cho thấy hàm lượng của CrO<sub>3</sub> trong dung dịch cromat hóa có ảnh hưởng đến khả năng bảo vệ của màng lót cromat và hàm lượng CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tương ứng với giá trị tổng trở cao nhất là M2. Nồng độ chất xúc tiến NaCl tốt nhất là 3 g/l.

Nhìn phổ tổng trở ta thấy, khi màng hình thành trong vòng 10 giây, đã có sự khuếch tán diễn ra sau quá trình chuyển điện tích. Đối với màng hình thành sau 20 giây, giá trị tổng trở cao hơn và có quá trình hấp phụ diễn ra ngay sau quá trình chuyển điện tích. Điều này cho thấy



Hình 4: Khảo sát ảnh hưởng của chế độ cromat hóa đến diễn biến phổ tổng trở và giá trị R<sub>ct</sub>: a - Hàm lượng CrO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; b - Hàm lượng NaCl; c - Thời gian

cấu trúc của màng đã có tác dụng chống lại tác nhân ăn mòn.

Đối với mẫu cromat hóa với thời gian kéo dài hơn (30 giây và 40 giây), mặc dù giá trị tổng trở cao nhưng hình dạng phổ cho thấy đã có quá trình khuếch tán diễn ra tiếp theo quá trình chuyển điện tích. Có nghĩa là màng hình thành với thời gian kéo dài không cho hiệu quả chống

ăn mòn.

#### c) Ảnh hưởng của vecni cánh kiến

Ảnh hưởng của thành phần vecni đến khả năng bảo vệ của màng được xác định bằng đo tổng trở của các dung dịch vecni có tỷ lệ nhựa kiến/nhựa kiến biến tính (NK/NKBT) khác nhau, kết quả chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 2: Giá trị tổng trở của các mẫu tạo màng phủ bằng các dung dịch vecni khác nhau

Mẫu	nền	M1	M2	M3	M4	M5
C <sub>ax</sub>	-	71,76	61,18	52,67	46,73	39,64
R <sub>ct</sub> (KΩ)	0,91	23,00	36,00	75,00	115,0	117,5

Kết quả cho thấy khi hàm lượng este etyl nhựa kiến trong dung dịch vecni càng tăng (chỉ số axit giảm), các nhóm -OH, -COOH giảm, nên khả năng bảo vệ kim loại của màng vượt trội hơn màng nhựa kiến đến gấp 5 lần.

Đồng thời, khi kiểm tra độ nhớt của dung dịch vecni hai thành phần cũng cho thấy, cùng với việc tăng hàm lượng NKBT thì độ nhớt tăng. Vì thế để đảm bảo độ nhớt của dung dịch vecni vẫn cho phép hình thành được màng cromat thì chỉ số axit C<sub>ax</sub> = 46,73 là phù hợp.

hiệu quả bảo vệ đối với latông silic LK75-0,5 cao. Chế độ và quy trình tạo màng phủ kép này gồm 3 giai đoạn:

- Hoạt hóa trong dung dịch với thành phần: CrO<sub>3</sub> - 60 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 6,0 g/l, NaCl - 3 g/l, NaF — 1 g/l, HNO<sub>3</sub> - 0,3 g/l tại nhiệt độ phòng và thời gian là 60 giây.

- Quá trình cromat hóa được thực hiện trong dung dịch có thành phần: CrO<sub>3</sub> — 85 g/l, NaCl — 3 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 8,5 g/l, NaF — 1 g/l, HNO<sub>3</sub> — 0,3 g/l; tại nhiệt độ phòng và thời gian 20 giây rồi rửa, làm khô và sấy ở 60°C trong 30 phút.

## IV - KẾT LUẬN

Màng phủ bảo vệ kép cromat - vecni cho

- Màng vecni của lớp kép được nhúng trung dung dịch vecni hai thành phần có chỉ số axit  $C_{ax} = 46,73$  cho kết quả tối ưu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Feng and Stacey Clark. *Materials Characterization*, Vol. 32, Issue 1, January 1994, 15 - 23.
2. Nguyễn Thị Hoài Phương, Chu Thanh Phong, Mai Xuân Đông. Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị toàn quốc Điện hóa và Ứng dụng lần thứ 2, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, tháng 11 năm 2006.
3. Mai Xuân Đông và cộng sự. *Tạp chí Nghiên cứu KHKT&CNQS*, số 12, 4 - 8 (2005).
4. H. H. Rehan, N. A. Al-Moubarak, H. A. Al-Rafai. *Portugaliae Electrochimica Acta*, Vol. 21, 99 - 116 (2003).