

ẢNH HƯỞNG CỦA CATION KIM LOẠI TRONG DUNG DỊCH MẠ Cr(III) ĐẾN KHẢ NĂNG CHỐNG ẮN MÒN CỦA LỚP MẠ CROM

EFFECT OF CATION ADDED IN Cr(III)-CONTAINING BATH ON CORROSION
RESISTANCE OF TRIVALENT CHROMIUM COATING

TS. Nguyễn Văn Tài, TS. Nguyễn Hoài Tân, TS. Huỳnh Thanh Thương, TS. Nguyễn Văn Cường
Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

TÓM TẮT

Nghiên cứu đã phân tích và đánh giá được sự ảnh hưởng của cation kim loại trong dung dịch mạ chứa Cr(III) đến khả năng chống ăn mòn của lớp mạ crom. Các đặc tính của lớp mạ được mô tả và phân tích thông qua sử dụng kính hiển vi điện tử quét, quang phổ quang điện tử tia X-XPS và phân cực điện hóa. Kết quả thu được cho thấy rằng khả năng chống ăn mòn của lớp mạ crom được cải thiện dần khi dung dịch mạ được thêm vào với lượng nhiều hơn cation kim loại Na^+ . Lớp mạ crom được mạ từ dung dịch mạ chứa 1,25 M Na_2SO_4 có dòng điện ăn mòn và dòng điện tạo lớp film bảo vệ là thấp nhất nên khả năng chống ăn mòn là cao nhất. Vì thế, dung dịch mạ chứa Cr(III) với sự thêm vào của 1,25 M Na_2SO_4 có thể tạo ra lớp mạ crom có khả năng chống ăn mòn cao.

Từ khóa: Mạ điện hóa; Cr(III); Cation kim loại; XPS; Ăn mòn.

ABSTRACT

Effects of Na^+ cation added into Cr(III) containing-bath on corrosion resistance of the chrom coating were investigated in this study. The properties of the coating were characterized using Scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and cathodic polarization. Results pointed out that the corrosion resistance of the coating are significantly improved as a higher concentration of Na^+ cation was added into the Cr(III)-containing bath. The coating deposited from the bath with addition of 1.25 M Na_2SO_4 show the lowest current corrosion and passive current, indicating the best corrosion resistance. The obtained results indicate that the corrosion resistance of the chromium coating can significantly improve as the bath containing 1.25M Na_2SO_4 was used.

Keywords: Electrodeposition; Cr(III); Cation; XPS; Corrosion resistance.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lớp mạ crom có nhiều tính chất nổi bật có thể kể đến như lớp mạ bóng sáng, có tính thẩm mỹ, độ cứng cao, chịu mài mòn tốt và khả năng chống ăn mòn cao trong môi trường làm việc có sự xuất hiện của axit, bazo, muối [1]. Vì thế, lớp mạ crom thường được dùng cho các chi tiết máy cần có hệ số ma sát thấp trong các chuyển động trượt tương đối hay làm việc trong điều kiện nhạy cảm với các tác nhân có thể gây ra ăn mòn. Nhờ vào khả năng chống ăn mòn tốt mà lớp mạ crom giúp cho các chi tiết máy hạn chế được sai lệch kích thước và hình dạng khi hoạt động trong thời gian dài. Lớp mạ crom sẽ giúp cho tuổi thọ của chi tiết máy được tăng lên đáng kể, nâng cao hiệu quả sử dụng và giảm chi phí sửa chữa, thay thế [2].

Các lỗ rỗng và vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ được xem là các kênh dẫn để các tác nhân gây ăn mòn xâm nhập vào bên trong lớp mạ, dần dần sẽ phá hủy lớp mạ và vật liệu nền. Vì thế, việc hạn chế các lỗ rỗng và vết nứt tế vi là cần thiết. Bên cạnh đó, thành phần của Cr-O trong lớp mạ sẽ giúp lớp mạ tăng khả năng chống ăn mòn. Trong nghiên cứu này, hình thái bề mặt và các thành phần của lớp mạ crom được mạ từ những dung dịch mạ khác nhau sẽ được phân tích và đánh giá. Qua đó, đề tài sẽ xác định được nồng độ thích hợp của Na⁺ cation thêm vào dung dịch mạ để thu được lớp mạ crom có khả năng chống ăn mòn cao.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các dung dịch mạ khác nhau được chuẩn bị dựa trên sự thay đổi của nồng độ muối Na₂SO₄, như thể hiện trong Bảng 1, với nồng độ của Na₂SO₄ thay đổi từ 0,25 đến 1,25 M. Các thông số điều kiện mạ bao gồm mật độ

dòng điện, nhiệt độ, pH và thời gian mạ được lựa chọn lần lượt tại 5 A/dm², 30°C, 1,5 và 15 phút. Các tính chất của lớp mạ crom bao gồm hình thái bề mặt, thành phần liên kết hóa học và khả năng chống ăn mòn được kiểm tra và phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét, quang phổ quang điện tử tia X-XPS và phân cực điện hóa trong dung dịch muối 3,5% NaCl với hiệu điện thế phân cực từ -0,6 đến 0,4 V (so với điện cực so sánh là Saturated Calomel Electrode, SCE).

Bảng 1. Thành phần hóa học của dung dịch mạ chứa Cr(III)

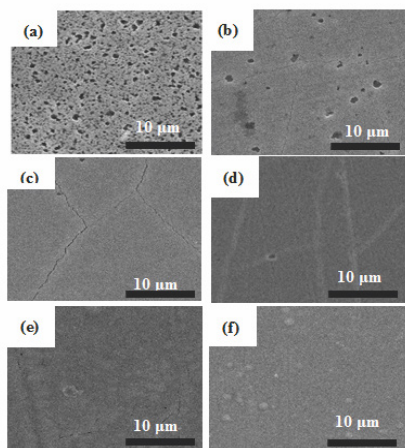
Ký hiệu hóa học	Lớp mạ	Thành phần
S _f	C _f	0,5 M CrCl ₃ , 0,5 M HCOOH, 0,5 M H ₃ BO ₃ , 3,5 mM sodium dodecyl sulfate
S ₁	C ₁	S _f + 0,25 M Na ₂ SO ₄
S ₂	C ₂	S _f + 0,5 M Na ₂ SO ₄
S ₃	C ₃	S _f + 0,75 M Na ₂ SO ₄
S ₄	C ₄	S _f + 1,00 M Na ₂ SO ₄
S ₅	C ₅	S _f + 1,25 M Na ₂ SO ₄

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

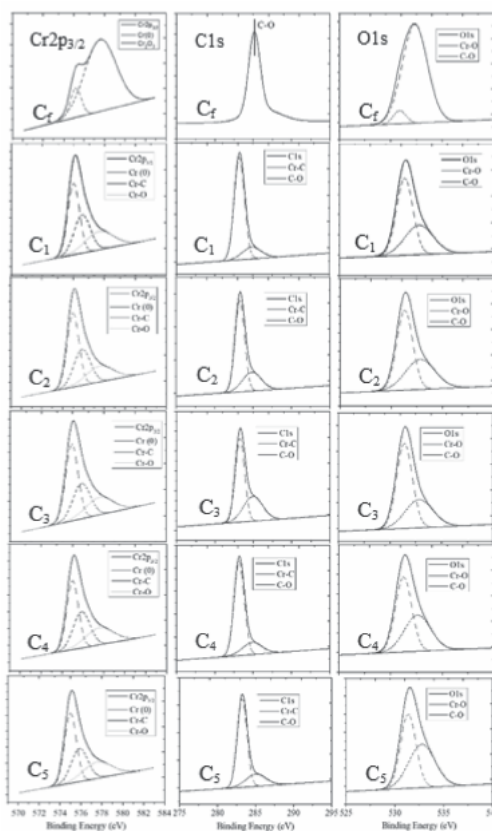
3.1. Hình thái bề mặt và thành phần của lớp mạ crom

Hình thái bề mặt của các lớp mạ crom khác nhau được mô tả trên Hình 1 (a-f). Khi dung dịch mạ chưa được thêm vào cation kim loại của Na⁺ (S_f), lớp mạ thu được xuất hiện nhiều lỗ rỗng trên bề mặt với nhiều kích thước khác nhau. Khi dung dịch mạ được thêm vào cation kim loại của Na⁺ từ 0,25 đến 1,25 M Na₂SO₄, chất lượng của lớp mạ crom bắt đầu được cải thiện dần lên khi lỗ rỗng và vết nứt tế vi có dấu hiệu giảm dần. Đặc biệt, khi nồng độ 1,25 M Na₂SO₄ được thêm vào dung dịch mạ, 

các lỗ rỗng và vết nứt tế vi trên lớp mạ crom đường như không còn xuất hiện nữa.

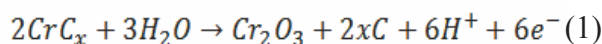


Hình 1. Hình thái bề mặt của lớp mạ crom được mạ từ những dung dịch mạ chứa Cr(III) khác nhau: (a) S_0 ; (b) S_1 ; (c) S_2 và (d) S_3 ; (e) S_4 ; (f) S_5



Hình 2. Phép đo quang phổ XPS trên bề mặt các lớp mạ crom khác nhau

Sự xuất hiện của cation kim loại trong dung dịch mạ cũng ảnh hưởng đến thành phần của lớp mạ crom. Thông thường, lớp mạ crom bao gồm các thành phần chủ yếu như Cr, Cr-O, Cr-C và C-O trong liên kết của chất hữu cơ [3, 4]. Thành phần crom oxit (Cr_2O_3) có trong lớp mạ và từ phản ứng oxy hóa của Cr-C (phản ứng (1)) sẽ tạo thành lớp film bảo vệ cho lớp mạ [5]. Kết quả từ phân tích XPS trong Hình 2 và Bảng 2 thể hiện sự thay đổi của các thành phần có trong các lớp mạ crom khác nhau. Khi đó, lớp mạ crom được mạ từ dung dịch mạ được thêm vào Na^+ ở nồng độ cao hơn sẽ có phần trăm liên kết của Cr-O và Cr-C lớn hơn. Phần trăm của Cr-O tăng từ 9,29% đến 15,19%, và Cr-C tăng từ 44,07% đến 48,64% khi nồng độ của Na_2SO_4 tăng từ 0,25 đến 1,25 M. Lớp mạ crom C_5 có phần trăm Cr-O và Cr-C là cao nhất, vì thế, lớp mạ crom này được cho là sẽ có khả năng chống ăn mòn tốt nhất.



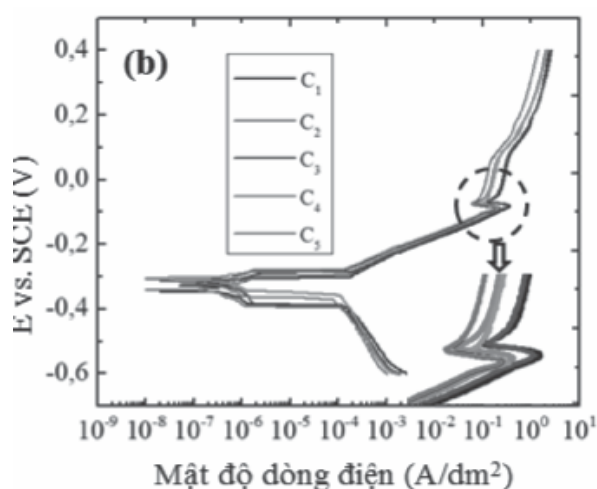
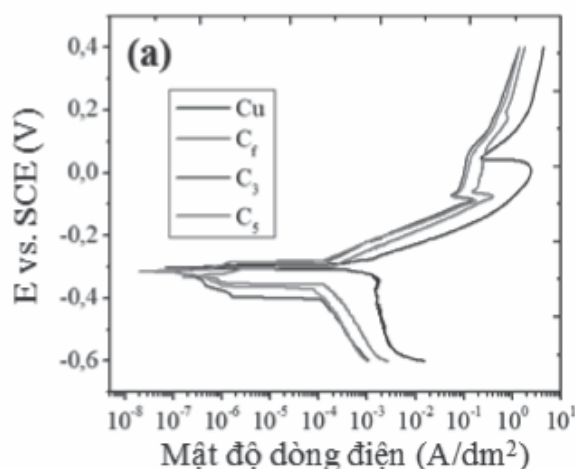
3.2. Khả năng chống ăn mòn của lớp mạ crom

Hình 3 (a-b) thể hiện phân cực điện hóa cho vật liệu nền đồng thau và các lớp mạ crom khác nhau. Các thông số của quá trình phân cực điện hóa bao gồm điện thế ăn mòn, dòng điện ăn mòn, điện thế và dòng điện tạo lớp film bảo vệ được thống kê trong Bảng 2. Từ kết quả thu được có thể thấy rằng vật liệu nền đồng thau có thể khó bị ăn mòn nhưng tốc độ ăn mòn lại quá cao (dòng điện ăn mòn vào khoảng $7,57 \times 10^{-6}$ A) nên tuổi thọ sẽ thấp. Trong khi lớp mạ crom được mạ từ dung dịch mạ S_5 cho thấy tốc độ ăn mòn là thấp nhất khi dòng điện ăn mòn vào khoảng $2,66 \times 10^{-7}$ A (giá trị nhỏ nhất khi so sánh với các lớp mạ khác). Bên cạnh đó, lớp mạ C_5 cũng thể hiện khả năng tạo lớp film bảo vệ để chống lại sự ăn mòn là tốt hơn so với các lớp mạ khác với dòng điện tạo lớp film bảo vệ là $5,80 \times 10^{-4}$ A.

Bảng 2. Thông số thành phần lớp mạ, điện thế và dòng điện ăn mòn (E_{corr} ; I_{corr}), điện thế và dòng điện tạo lớp film bảo vệ (E_{pass} ; I_{pass}) cho các lớp mạ khác nhau

Lớp mạ	Thành phần lớp mạ crom (%)			E_{pass} (V)	I_{pass} (A)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)
	Cr	Cr-C	Cr-O				
Cu	-	-	-	-0,260	$7,57 \times 10^{-6}$	0,041	$1,82 \times 10^{-3}$
C _f	-	-	-	-0,244	$2,40 \times 10^{-6}$	-0,072	$5,47 \times 10^{-4}$
C ₁	46,14	44,07	9,29	-0,315	$2,98 \times 10^{-7}$	-0,067	$12,90 \times 10^{-4}$
C ₂	44,69	44,79	10,52	-0,304	$2,85 \times 10^{-7}$	-0,078	$12,10 \times 10^{-4}$
C ₃	42,91	45,06	12,03	-0,327	$2,78 \times 10^{-7}$	-0,068	$8,44 \times 10^{-4}$
C ₄	40,19	46,70	13,11	-0,315	$2,70 \times 10^{-7}$	-0,072	$7,03 \times 10^{-4}$
C ₅	36,17	48,64	15,19	-0,295	$2,66 \times 10^{-7}$	-0,074	$5,80 \times 10^{-4}$

Đối với các lớp mạ crom từ C₁ đến C₅ thì tốc độ ăn mòn sẽ giảm khi lượng Na⁺ được thêm vào dung dịch mạ tăng lên. Sự giảm tốc độ ăn mòn của các lớp mạ crom được cho là liên quan đến sự biến mất dần của các lỗ rỗng và vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ. Khi đó, các tác nhân gây ăn mòn sẽ khó xâm nhập hơn vào bên trong lớp mạ để gây ra ăn mòn cục bộ, rồi phá hủy lớp mạ. Mặt khác, nhờ sự tăng dần của thành phần Cr-O và Cr-C trong lớp mạ crom, giúp cho lớp mạ dễ hình thành lớp film bảo vệ (Cr₂O₃) trên bề mặt.



Hình 3. (a) Mạch điện hở, (b-c) Phân cực điện hóa cho vật liệu nền Cu và các lớp mạ crom khác nhau trong dung dịch muối NaCl 3,5%.

4. KẾT LUẬN

Phân cực điện hóa đã được thực hiện để xác định sự ảnh hưởng của cation kim loại được thêm vào dung dịch mạ đến khả năng chống ăn mòn của lớp mạ crom. Kết quả cho thấy sự thêm vào của Na⁺ sẽ giúp cho lớp mạ tăng khả năng chống ăn mòn. Dung dịch mạ chứa 1,25 M Na₂SO₄ sẽ cho lớp mạ crom có tốc độ ăn mòn thấp nhất và dễ hình thành lớp film bảo vệ chống lại sự ăn mòn của tác nhân gây ăn mòn. ❖

Ngày nhận bài: 26/02/2024

Ngày phản biện: 29/3/2024

Tài liệu tham khảo:

- [1]. N.J.P. Mandich, s. finishing, "*Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part 1 – Chemistry*", Plating and surface finishing, 84(5), 1997, 108-115.
- [2]. N.V. Lộc; *Sổ tay công nghệ mạ điện*, ed., NXB. Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, 2010.
- [3]. A. Edigaryan, V. Safonov, E. Lubnin, L. Vykhodtseva, G. Chusova, Y.M.J.E.a. Polukarov, "*Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates*", *Electrochimica Acta*, 47(17), 2002, 2775-2786.
- [4]. C.-E. Lu, N.-W. Pu, K.-H. Hou, C.-C. Tseng, M.-D.J.A.s.s. Ger, "*The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium*", *Applied Surface Science*, 282, 2013, 544-551.
- [5]. J. Höglström, M. Andersson, U. Jansson, F. Björefors, L.J.E.A. Nyholm, "*On the evaluation of corrosion resistances of amorphous chromium-carbon thin-films*", *Electrochimica Acta*, 122, 2014, 224-233.