

# ẢNH HƯỞNG CỦA $\text{SiO}_2$ và $\text{Al}_2\text{O}_3$ TỚI ĐỘ BỀN ĂN MÒN HỢP KIM $\text{ZnNi}$ TRONG MÔI TRƯỜNG TỰ NHIÊN VÀ NHÂN TẠO

NGUYỄN HUY DŨNG, LE VĂN CƯỜNG, LÊ ĐỨC BẢO, NGUYỄN VĂN CHIẾN

## 1. GIỚI THIỆU

Lớp mạ điện hóa hợp kim kẽm nicken, ZnNi, là một trong những vật liệu đang được quan tâm bởi các nhà khoa học cũng như các nhà công nghiệp [1 - 14] ở chỗ các kết quả nghiên cứu đều cho thấy hợp kim ZnNi có độ bền ăn mòn lớn hơn rất nhiều so với lớp mạ kẽm, đặc biệt là với lớp mạ có thành phần nickel 14% thành phần khối lượng. Tuy nhiên, sự phát triển của hợp kim này chủ yếu dựa trên các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm như thử nghiệm mù muối, đo đặc điện hóa trong dung dịch NaCl 3% [1, 5, 6, 13, 14]. Trong các thử nghiệm tự nhiên, một vài nghiên cứu gần đây [6, 10, 11] các tác giả cũng thu được kết quả tương tự như trong các thử nghiệm gia tốc. Ngược lại trong nghiên cứu của các tác giả [12, 15] lại cho thấy các lớp mạ hợp kim ZnNi tỏ ra kém bền ăn mòn hơn lớp mạ Kẽm trong cùng điều kiện thử nghiệm tự nhiên.

Trên thế giới trong mấy thập kỉ gần đây, nhiều trung tâm nghiên cứu lớn về kĩ thuật mạ kim loại ở những nước công nghiệp phát triển ngày càng quan tâm tới lớp mạ tổ hợp điện hóa, viết tắt là CEP (Combination electro-plating) hay còn gọi là lớp mạ composite [16]. Đó là lớp mạ điện hóa bình thường, nhưng bên trong cấu tạo các hạt cực nhỏ của một hay vài chất, những hạt này đồng kết tủa cùng kim loại từ một huyền phù. Huyền phù được tạo ra bằng cách trộn lẫn một lượng bột xác định vào dung dịch mạ. Các dạng bột thường sử dụng như là Corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cacborundum SiC hoặc TiC, ZrC, TaC hoặc các loại oxit như  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ... có kích thước rất nhỏ (từ 0,01  $\mu\text{m}$  tới 4  $\mu\text{m}$ ). Các hạt bột trơ này khi tham gia vào lớp mạ sẽ làm thay đổi các đặc tính hóa lí của kim loại mạ.

Các nghiên cứu gần đây cho thấy các dạng lớp mạ tổ hợp trên cơ sở nickel và kẽm đang rất được chú ý. Với lớp mạ CEP trên cơ sở nickel, sự góp mặt của các hạt trơ đã khiến cấu trúc của lớp mạ thay đổi rõ rệt nhưng chúng cũng tỏ ra hữu hiệu trong việc làm tăng khả năng bền nhiệt, bền cơ khí cũng như độ cứng và khả năng chịu mài mòn so với các lớp mạ thuần nickel. Tiêu biểu với các lớp mạ Ni- $\text{TiO}_2$  [17], Ni-SiC [18] hay Ni-P-SiC [19, 20, 21]. Trong trường hợp lớp mạ nickel chứa các hạt trơ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22, 23, 24], B và Si [25]. Ngoài khả năng tăng độ bền cơ học của lớp mạ thì độ bền ăn mòn của chúng cũng được cải thiện rõ rệt.

Bên cạnh đó các lớp mạ CEP trên cơ sở kẽm cũng cho thấy sự có mặt của các hạt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  và  $\text{TiO}_2$  làm tăng độ rắn tế vi lên nhiều lần so với lớp mạ kẽm nguyên chất [16]. Độ bền ăn mòn lớp mạ Zn(CEP) tương đối nhạy cảm với hàm lượng của  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , kết quả thực nghiệm cho thấy trong khoảng nồng độ từ 0,3 đến 0,4%, trong một số nghiên cứu đã sử dụng trong khoảng nồng độ từ 2 đến 4 g/L dung dịch, kết quả độ bền ăn mòn của lớp mạ Zn(CEP) tăng lên hàng chục lần so với lớp mạ kẽm nguyên chất, tương đương với độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm nguyên chất được thụ động hóa.

Các đặc tính điện hóa và vi cấu trúc của chúng đã được tìm hiểu khá kĩ trong một số nghiên cứu [26 - 28], kết quả cho thấy các hạt trơ  $\text{SiO}_2$ , SiC tham gia trong lớp mạ làm thay đổi

thành phần cấu trúc của lớp mạ nhưng lại gia tăng khả năng bền ăn mòn của chúng. Gần đây Muller và đồng nghiệp [29] đã thu được lớp mạ ZnNi/SiC từ bể mạ kiềm. Ông thấy rằng quá trình kết tủa điện hóa của hợp kim này ít chịu ảnh hưởng bởi sự có mặt của các hạt trơ SiC, tuy nhiên một vài đặc tính như thành phần, cấu trúc lớp mạ thì thay đổi rõ rệt. Tiếc rằng, nghiên cứu chỉ dừng lại ở nghiên cứu quá trình kết tủa điện hóa chưa phản ánh được các thông số về khả năng chống ăn mòn của lớp mạ ZnNi khi có mặt SiC.

Như vậy sự tham gia của các hạt trơ hay có thể nói các hạt composite này cũng đã phần nào cải thiện được độ bền ăn mòn của các lớp mạ nói chung, trên cơ sở đó chúng tôi đã sử dụng phương pháp mạ xung điện hóa để chế tạo hợp kim ZnNi và qua đó đánh giá ảnh hưởng của các dạng hạt trơ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tới độ bền ăn mòn của dạng hợp kim này. Hai loại thử nghiệm đánh giá được sử dụng : thử nghiệm tự nhiên và thử nghiệm gia tốc (mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117).

## 2. THỰC NGHIỆM

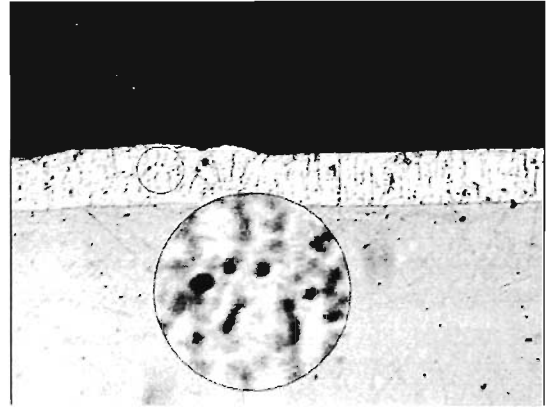
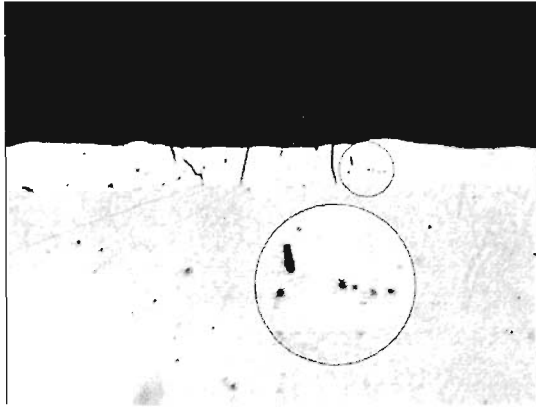
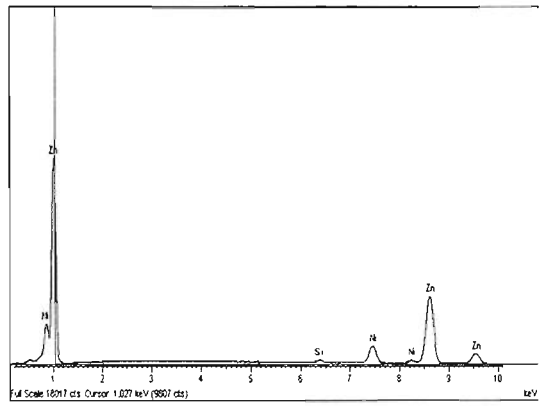
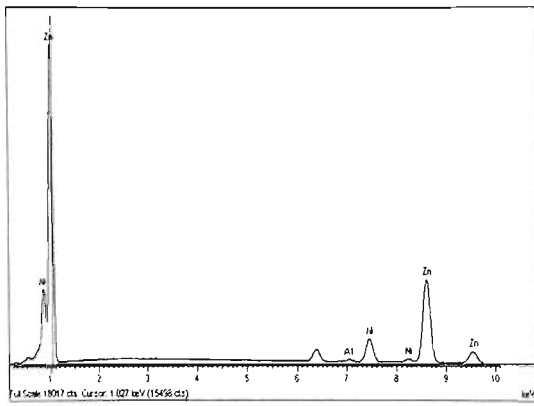
Các mẫu nghiên cứu được chế tạo trên nền thép 08-KP, chiều dày 1mm, bằng nguồn xung lưỡng cực do phòng Vật liệu điện tử thuộc Viện Khoa học vật liệu, trực thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam chế tạo được kí hiệu như bảng 1.

*Bảng 1. Kí hiệu các mẫu nghiên cứu*

STT	Loại mẫu	Kí hiệu
1	Kẽm	Z
2	Kẽm Niken 4%	Z4
3	Kẽm Niken 7%	Z7
4	Kẽm Niken 14%	Z14
5	Kẽm Niken (SiO <sub>2</sub> ) 4%	ZS4
6	Kẽm Niken (SiO <sub>2</sub> ) 7%	ZS7
7	Kẽm Niken (SiO <sub>2</sub> ) 14%	ZS14
8	Kẽm Niken (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 4%	ZA4
9	Kẽm Niken (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 7%	ZA7
10	Kẽm Niken (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 14%	ZA14

Với các lớp mạ ZnNi CEP, các hạt trơ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở đây có kích thước ≤ 1,5 μm, hàm lượng sử dụng 2 g trong 1 Lit dung dịch mạ hợp kim. Chiều dày trung bình của các mẫu mạ nghiên cứu khoảng 10 ÷ 12 μm được đo bởi máy đo chiều dày lớp mạ Coulotechnotest CT2, Nhật Bản.

Các lớp mạ ZnNi CEP sau khi chế tạo đã được đem phân tích thành phần bề mặt, kết quả cho thấy hàm lượng các hạt trơ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đạt từ 0,28 đến 0,3 % tổng thành phần.



Kẽm niken ( $Al_2O_3$ ) 14%

Kẽm Niken ( $SiO_2$ ) 7%

Hình 1. Kết quả soi chụp dưới kính hiển vi điện tử SEM với EDX

Hai dạng môi trường thử nghiệm được sử dụng: Thử nghiệm tự nhiên được tiến hành tại trạm phơi mẫu của Viện Kỹ thuật nhiệt đới tại Hà Nội và Thử nghiệm gia tốc mù muối với tủ thử nghiệm LABOMAT ESSOR Q-FOG CCT 600 Hà Lan theo tiêu chuẩn ASTM B117 [30].

Để đánh giá khả năng bền ăn mòn của một vật liệu nào đó, thì thông số được coi là quan trọng nhất đó là định lượng ăn mòn. Thông thường thì phương pháp đánh giá tổn hao khối lượng là một trong những phương pháp được biết đến nhiều nhất. Các mẫu thu về được xử lý trong một dung dịch tẩy gỉ thích hợp về nguyên tắc thì dung dịch này chỉ hòa tan các sản phẩm ăn mòn qua đây giá trị tổn hao khối lượng còn thể hiện tốc độ ăn mòn của vật liệu nghiên cứu.

Tuy nhiên phương pháp này chỉ chính xác với các mẫu nghiên cứu là kim loại thuần. Trong trường hợp của các lớp mạ điện hóa với chiều dày trung bình khoảng 12 – 15  $\mu m$  do đó trọng lượng tương ứng của chúng khá nhỏ so với trọng lượng của kim loại nền cần phủ. Bên cạnh đó dung dịch tẩy gỉ thông thường không những hòa tan sản phẩm ăn mòn mà còn hòa tan một phần kim loại phủ. Do đó phương pháp này cũng ẩn chứa sai số.

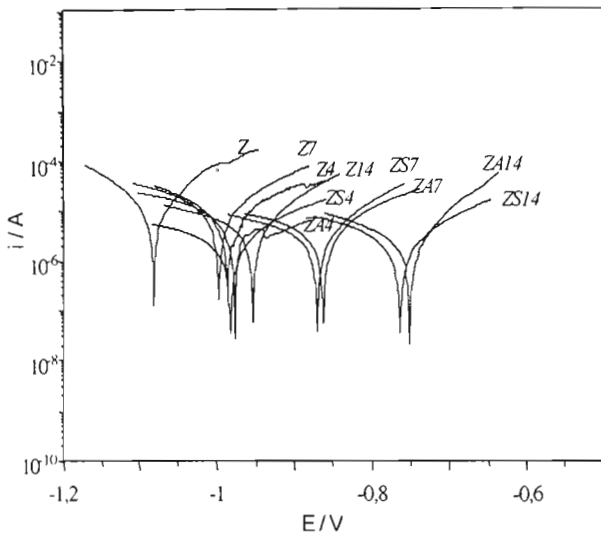
Do đó chúng tôi đã sử dụng đồng thời hai phương pháp đánh giá ăn mòn: thông qua sự biến đổi trọng lượng của các mẫu nghiên cứu không qua tẩy gỉ; phương pháp tổn hao khối lượng qua đó xác định tốc độ ăn mòn; Đo đường cong phân cực điện thế với máy AUTOLAB PGSTAT

300; hình thái học của các mẫu trước và sau thử nghiệm được nghiên cứu nhờ kính hiển vi điện tử (Scanningelectron microscopy – SEM).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Đường cong phân cực điện thế

Hình 1 trình bày các đường cong phân cực điện thế của các hợp kim ZnNi và ZnNi CEP trong dung dịch NaCl 5% theo phương pháp thế động. Từ các đường cong đo được ta có thể xác định được mật độ dòng ăn mòn của các lớp phủ bởi phương pháp ngoại suy Tafel cũng như xác định được điện thế ăn mòn  $E_{corr}$ .



Mẫu	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$E_{corr}$ mV/SCE
Z	11,78	-1,081
Z4	8,23	-997
Z7	5,15	-982
Z14	2,21	-953
ZA4	3,51	-974
ZA7	3,12	-865
ZA14	1,69	-753
ZS4	3,78	-981
ZS7	2,95	-871
ZS14	1,72	-774

Hình 2. Kết quả đo đường cong phân cực điện thế trong dung dịch NaCl 5%

Qua kết quả thu được bước đầu cho phép đánh giá được ảnh hưởng của hàm lượng Ni trong lớp mạ cũng như ảnh hưởng của thành phần hạt trợ  $SiO_2$  và  $Al_2O_3$  tới giá trị điện thế ăn mòn của các lớp mạ nghiên cứu. Nhìn chung hàm lượng Ni trong lớp mạ tăng dẫn đến điện thế ăn mòn tăng. Bên cạnh đó sự tham gia của thành phần hạt trợ trong lớp phủ khiến mật độ dòng ăn mòn giảm, có nghĩa là khi các hạt trợ này tham gia trong cấu trúc lớp mạ đã có ảnh hưởng có lợi, gia tăng đáng kể đối với độ bền ăn mòn của các lớp phủ hợp kim ZnNi. Bên cạnh đó sự khác biệt giữa các giá trị điện thế cũng như mật độ dòng ăn mòn các lớp mạ chứa  $SiO_2$  và  $Al_2O_3$  hầu như không đáng kể đối với mỗi loại thành phần hợp kim.

#### 3.2. Kết quả thử nghiệm gia tốc mù muối

Kết quả thử nghiệm mù muối (hình 3) cho thấy ngay chỉ sau 1 ngày phun muối liên tục gi trắng đã bắt đầu hình thành trên hầu hết các lớp mạ, mật độ gi trắng tỉ lệ nghịch với hàm lượng Ni trong lớp mạ. Giữa các lớp mạ có và không có thành phần hạt trợ không có sự khác nhau rõ

rệt về mật độ xuất hiện điểm gỉ trắng. Sau 21 ngày thử nghiệm gỉ đỏ vẫn chưa xuất hiện nhưng cũng đã xuất hiện một vài điểm đốm thẫm, theo như kết quả nghiên cứu của một vài tác giả [15, 31] thì tại các vùng này lớp mạ hầu như đã bị oxy hóa, điều này có nghĩa là đã xảy ra hiện tượng ăn mòn cục bộ tại một số vùng có cấu trúc không đồng đều đối với lớp phủ Kẽm hoặc những vùng xảy ra quá trình ăn mòn chọn lọc cấu tử Zn đối với lớp phủ hợp kim. Chắc chắn rằng sau một thời gian thử nghiệm nữa đây sẽ là nơi mà gỉ đỏ xuất hiện.

Hình 2 cho thấy rằng khối lượng các lớp phủ đều tăng nhanh trong 6 ngày đầu thử nghiệm sau đó tốc độ tăng dần đạt trạng thái ổn định. Riêng với lớp phủ Kẽm khối lượng vẫn tiếp tục tăng. Tốc độ ăn mòn của các mẫu nghiên cứu cũng tăng nhanh đạt giá trị tới hạn ở 3 ngày đầu sau đó giảm dần. Nhìn chung các kết quả chia ra 4 vùng chênh lệch khá rõ rệt, lớp mạ Kẽm luôn giữ giá trị cao nhất cả về biến thiên khối lượng cũng như tốc độ ăn mòn tiếp đến là các lớp mạ hợp kim có hàm lượng niken từ 4, 7 và 14%. Riêng trong nhóm các lớp mạ hợp kim, các lớp mạ ZnNi CEP tỏ có giá trị thấp hơn so với lớp mạ ZnNi, kể cả ở cùng một giá trị hàm lượng Niken. Điều này cho thấy hàm lượng thành phần niken và thành phần hạt trợ đã ảnh hưởng có lợi tới khả năng bền ăn mòn của hợp kim ZnNi. Sự thay đổi này cũng được các tác giả [12, 15] thu được khi nghiên cứu thử nghiệm mù muối với các lớp mạ ZnNi chế tạo bằng phương pháp dòng mọt chiều.

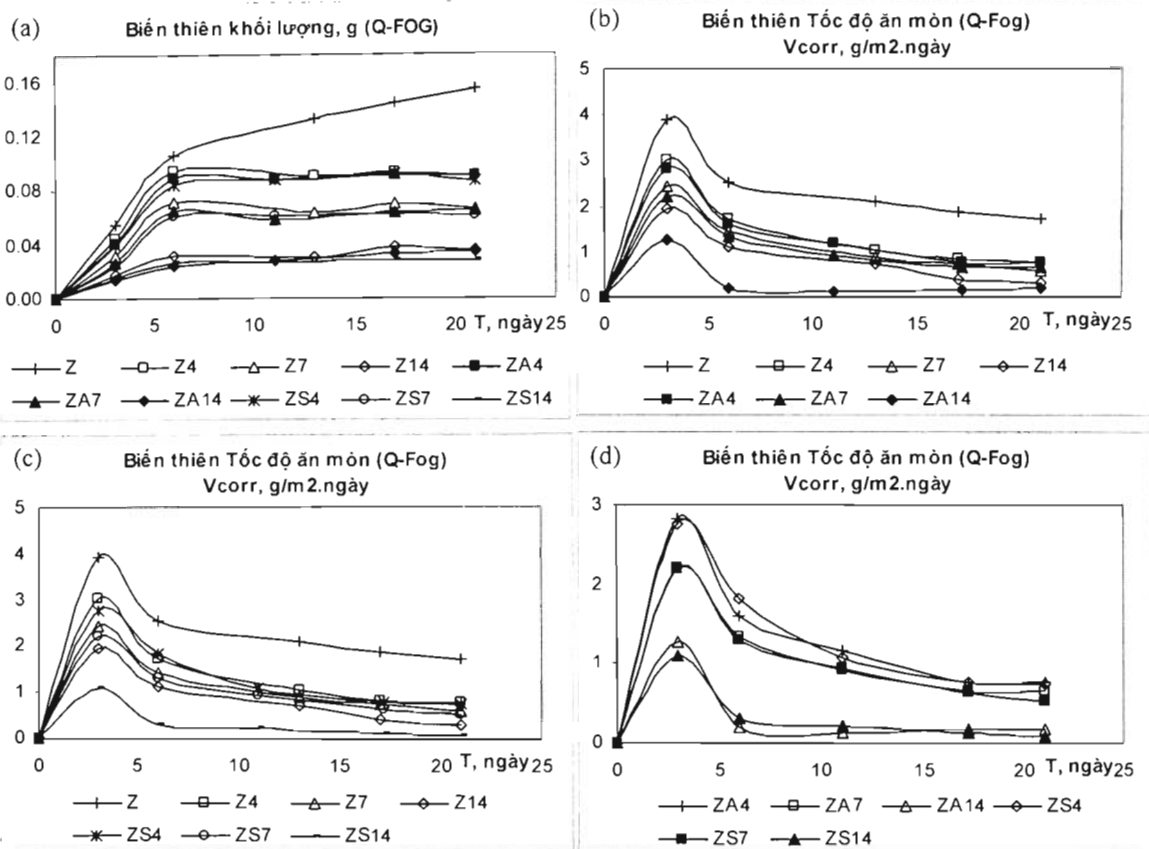
Như chúng ta đã biết quá trình ăn mòn của kim loại chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố của khí hậu như độ ẩm, nhiệt độ, độ ô nhiễm, mưa nắng... cùng với đặc tính bền ăn mòn vốn có của kim loại, đặc tính bảo vệ của lớp sản phẩm ăn mòn tạo ra... khi quá trình ăn mòn bắt đầu xảy ra, sản phẩm ăn mòn ở dạng hình thành điều này khiến khối lượng của đối tượng nghiên cứu tăng lên là đương nhiên, theo kết quả nghiên cứu rất chi tiết một số tác giả [2, 4, 5, 7, 12, 15] cho thấy trong thử nghiệm mù muối nói chung, khi phân tích thành phần sản phẩm ăn mòn cho thấy đó bao gồm hỗn hợp các muối clorua hydroxyt của kẽm và điển hình là dạng Simonkoleit  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  đây là dạng muối rất bền và ít tan khi chúng xuất hiện trên bề mặt của lớp mạ tạo thành một lớp màng bảo vệ làm suy giảm tốc độ ăn mòn của kim loại trong giai đoạn ăn mòn tiếp theo. Điều này có thể lí giải tại sao khối lượng của các mẫu nghiên cứu ban đầu lại tăng nhanh sau đó giảm dần.

Như vậy trong thử nghiệm mù muối lớp mạ kẽm có độ bền ăn mòn là kém nhất, tiếp đến là các lớp mạ hợp kim và hợp kim ZnNi 14% có khả năng chống ăn mòn cao nhất... Các lớp mạ hợp kim có điện thế ăn mòn dương hơn, lí thuyết mà nói thì khi cùng tham gia bảo vệ cho lớp thép thì tốc độ ăn mòn của hợp kim sẽ nhỏ hơn, thành phần hợp kim càng cao độ bền ăn mòn càng lớn. Sự tham gia của niken trong thành phần lớp mạ đã thay đổi đặc tính điện hóa cũng như vi cấu trúc của lớp mạ kẽm.

Nếu tính tới khả năng ăn mòn cấu trúc tinh thể thì các lớp mạ có hàm lượng Ni thấp < 6%, có duy nhất một pha  $\eta$ , khi hàm lượng Ni trong hợp kim tăng 7 ÷ 12% cấu trúc trở thành hai pha ( $\eta + \gamma$ ), lớp mạ sẽ trở nên bóng và nhẵn hơn với kích thước hạt rất mịn. Khi lượng pha  $\gamma$  đủ lớn, nó sẽ làm ngừng sự phát triển của pha  $\eta$ , và khi chỉ còn pha  $\gamma$ , lớp phủ sẽ có cấu trúc hạt, nhẵn và xít chặt tương ứng với hàm lượng Ni > 12% [2, 3]. Như vậy với lớp mạ Zn và ZnNi từ 12% trở lên tốc độ ăn mòn sẽ nhỏ hơn so với các hợp kim 2 pha ZnNi có hàm lượng Ni từ 6 đến 12%. Tuy nhiên kết quả lại hoàn toàn bất đồng.. Điều này theo nhiều tác giả thì hoàn toàn liên quan đến sự xuất hiện hệ thống các vết nứt trên các lớp mạ này [5 ÷ 12, 15] và dạng sản phẩm ăn mòn hình thành.

Với lớp mạ kẽm thông thường quá trình ăn mòn diễn ra tuần tự từ ăn mòn đều đến ăn mòn cục bộ. Các hợp kim ZnNi bao gồm các quá trình ăn mòn đều, ăn mòn chọn lọc rồi tới ăn mòn cục bộ. Trong quá trình ăn mòn tại những điểm mà thành phần pha không đồng nhất thành phần kẽm sẽ bị ăn mòn gây ra các vết nứt trên bề mặt. Khi đó thành phần hợp kim đã thay đổi điện thế

ăn mòn sẽ tiến tới giá trị dương hơn điện thế ban đầu, có nghĩa là hợp kim lại càng bền ăn mòn. Bên cạnh đó, sản phẩm ăn mòn tạo thành trong môi trường mù muối chủ yếu là Silmonkoleit bền ít tan đã lập tức bít chặt các vết nứt này và tạo một lớp màng như một lớp thụ động bề mặt cách li môi trường với với kim loại nền, hệ bảo vệ lúc này có tính chất bảo vệ catot hơn hệ ban đầu, lớp bảo vệ càng chặt khít thì kim loại nền càng được bảo vệ tốt hơn. Đây chính là nguyên nhân khiến các hợp kim ZnNi có độ bền ăn mòn cao hơn hẳn so với lớp mạ Kẽm thông thường.



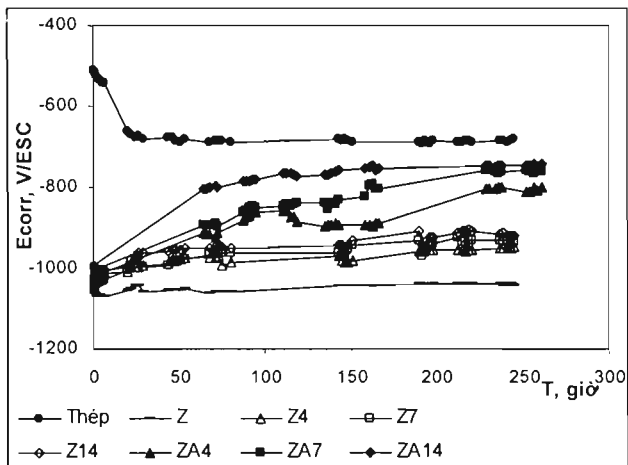
Hình 3. Biến thiên khối lượng tịnh và tốc độ ăn mòn của các lớp mạ nghiên cứu trong thử nghiệm gia tốc mù muối NaCl 5%

Trường hợp với các hợp kim ZnNi CEP, các hạt trợ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tỏ ra đã nâng cao được độ bền ăn mòn của hợp kim đặc biệt đối với hợp kim có thành phần 14% niken, tốc độ ăn mòn của cả hai dạng ZA14% và ZS14% đều nhỏ hơn rất nhiều so với các hợp kim ZnNi CEP cùng loại (hình 3b,c). Kết quả ban đầu này cho thấy hai loại hạt trợ này ảnh hưởng thật hiệu quả với các hợp kim có hàm lượng niken cao. Về cơ chế ảnh hưởng này thì cũng chưa có tác giả nào nêu ra và giải thích được, chúng tôi cho rằng các hạt trợ này đã phần nào thay đổi các đặc tính điện hóa của hợp kim qua sự xê dịch % hàm lượng của hai thành phần kẽm và niken dẫn tới thay đổi giá trị điện thế ăn mòn ban đầu, điều này có thể nhận thấy qua giá trị điện thế và dòng ăn mòn ngoại suy theo phương pháp Tafel trong hình 1.

Hợp kim có thêm một pha hạt trợ trong quá trình ăn mòn, khi môi trường xâm thực tiếp xúc với lớp bảo vệ, diện tích tác động của môi trường lên lớp hợp kim là lớn hơn cho dù hàm lượng hạt trợ trong hợp kim chỉ chiếm khoảng 0,28 đến 0,3% tổng thành phần. Lúc này thành phần kẽm bị ăn mòn nhiều hơn, hợp kim trở lên giàu Ni hơn so với hợp kim ZnNi, điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương nhiều hơn. Kết quả này cũng được quan sát thấy khi chúng tôi tiến hành theo dõi sự biến thiên điện thế ăn mòn các mẫu nghiên cứu theo thời gian khi ngâm trong dung dịch NaCl 5%.

Với lớp phủ kẽm sự thay đổi điện thế là không đáng kể theo thời gian, giao động trong khoảng từ -059 mV đến -1036 mV. Bên cạnh đó điện thế ăn mòn của thép thay đổi khá đặc biệt giảm nhanh trong khoảng thời gian đầu rồi khá ổn định tại giá trị -680 mV điều này cho thấy thép bị ăn mòn nhanh sau khi tiếp xúc với dung dịch nghiên cứu, sản phẩm ăn mòn nhanh chóng hình thành ở đây là gỉ đỏ, điều này được quan sát thấy trong quá trình nghiên cứu.

Còn đối với các lớp phủ ZnNi và ZnNi CEP -  $Al_2O_3$  khi hàm lượng Ni trong lớp mạ càng lớn thì điện thế ăn mòn ban đầu càng cao, đặc biệt điện thế ăn mòn các lớp mạ ZnNi composite luôn lớn hơn so với các lớp mạ ZnNi kể cả giữa các lớp mạ có cùng hàm lượng Ni, theo xu hướng chung điện thế ăn mòn giảm nhanh sau 50 giờ ngâm, sau đó tốc độ suy giảm ổn định dần.

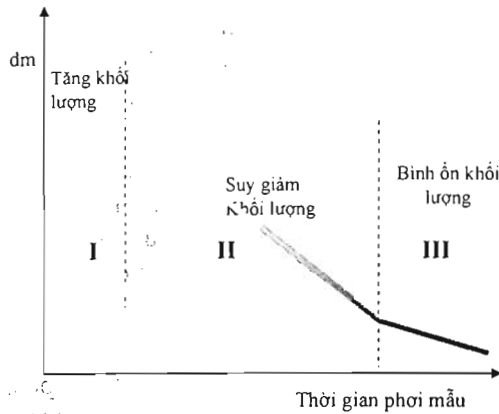


Hình 4. Biến thiên điện thế ăn mòn theo thời gian trong dung dịch NaCl 5%

### 3.3. Kết quả thử nghiệm tự nhiên

Các kết quả trong thử nghiệm tự nhiên về biến thiên khối lượng và tốc độ ăn mòn được trình bày trên hình 6. Không giống với điều kiện thử nghiệm gia tốc, kết quả biến thiên khối lượng của các mẫu nghiên cứu ban đầu cũng là trọng lượng trong khoảng 1 tháng đầu tăng lên tương ứng với quá trình hình thành các sản phẩm ăn mòn, sau đó trọng lượng mẫu giảm dần với tốc độ khá nhanh, sau 6 tháng thử nghiệm thì tốc độ suy giảm chậm lại, giai đoạn này bao gồm hai quá trình song song: tiếp tục hình thành sản phẩm ăn mòn đồng thời với sự rửa trôi sản phẩm ăn mòn. Điều này cũng được các tác giả [12, 15] quan sát thấy khi tiến hành các nghiên cứu của mình. Tuy nhiên theo các tác giả này, quá trình ăn mòn của hợp kim ZnNi bao gồm 3 giai đoạn: giai đoạn tăng trọng lượng (hình thành các sản phẩm ăn mòn), giai đoạn suy thoái trọng lượng (sản phẩm ăn mòn tiếp tục hình thành và bị rửa trôi) và cuối cùng là giai đoạn ổn định trọng lượng (sản phẩm ăn mòn của kim loại nền được hình thành – gỉ đỏ). Trong trường hợp của chúng tôi có thể vì thời gian thử nghiệm không đủ dài để thấy được giai đoạn thứ 3 này.

Cho đến thời điểm thu mẫu cuối (12 tháng) cùng vẫn chưa thấy xuất hiện các điểm gỉ đỏ trên bề mặt các mẫu nghiên cứu.



Hình 5. Quá trình ăn mòn của hợp kim kẽm niken trong tự nhiên [15]

Kết quả biến thiên khối lượng (hình 6b, c, d) nhìn chung cho thấy rằng với hợp kim ZnNi, khi hàm lượng niken tăng lên thì tốc độ suy giảm trọng lượng lại diễn ra ngược lại, hợp kim ZnNi 14% có tốc độ suy giảm lớn nhất. Trong khi với các hợp kim composite ZnNi CEP lại hoàn toàn nghịch đảo, tốc độ suy giảm trọng lượng giảm khi hàm lượng niken trong hợp kim tăng lên. Và nhìn chung thì không có sự khác biệt lắm giữa các hợp kim composite chứa  $Al_2O_3$  và  $SiO_2$ .

Xét về sự khác biệt giữa tốc độ ăn mòn của các hợp kim nghiên cứu, với các hợp kim ZnNi tốc độ ăn mòn tỉ lệ nghịch với hàm lượng niken chứa trong hợp kim. Bên cạnh đó với các hợp kim composite, tốc độ ăn mòn lại thay đổi theo chiều ngược lại, tốc độ ăn mòn tỉ lệ thuận với hàm lượng niken. Điều này hoàn toàn trùng khớp với kết luận về sự biến thiên khối lượng.

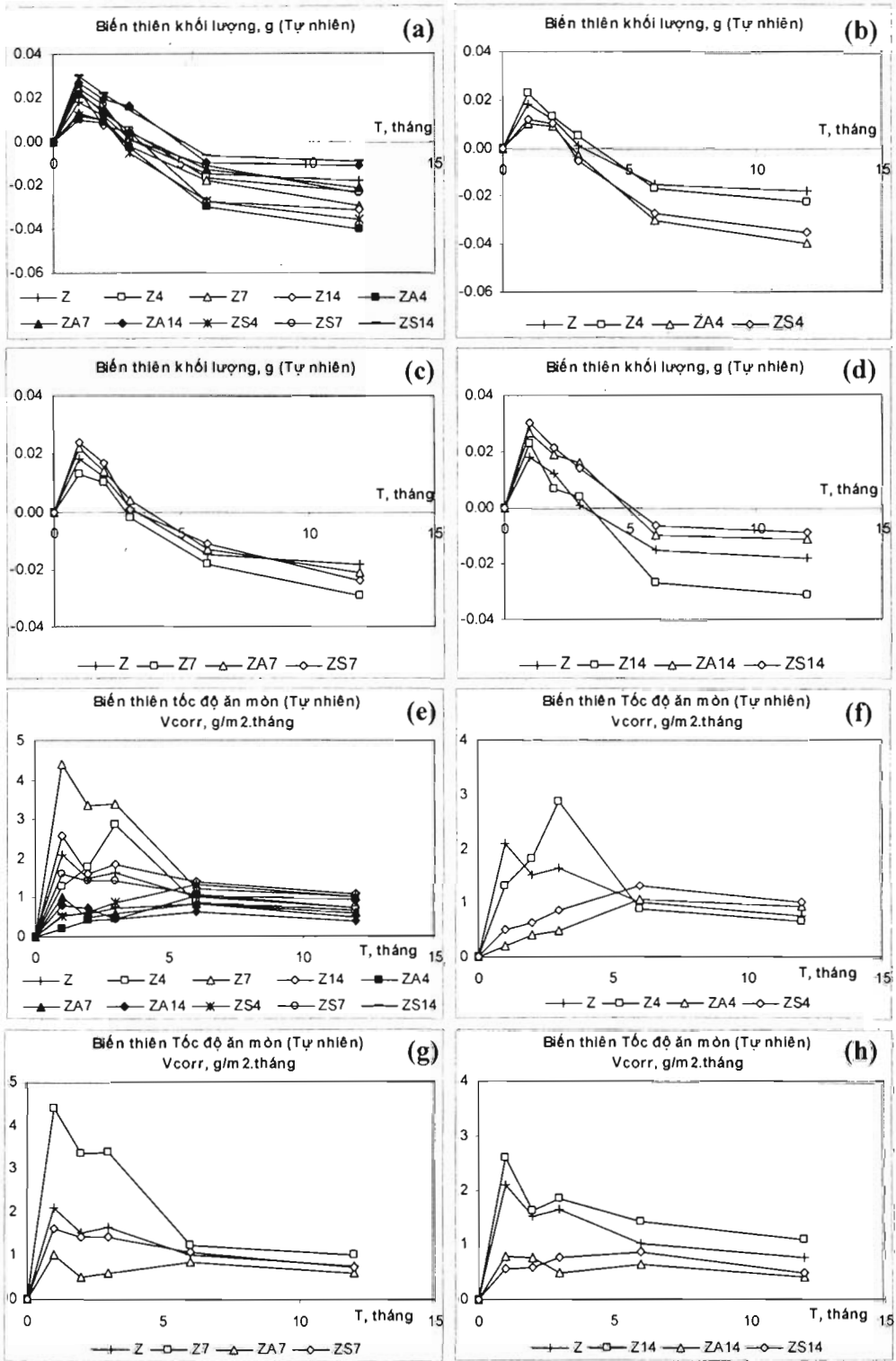
Điều đáng chú ý là sự góp mặt của thành phần hạt trợ trong hợp kim đã dẫn tới sự thay đổi đáng kể đối với độ bền ăn mòn của chúng. Nếu so sánh với lớp mạ kẽm, các hợp kim ZnNi đều tỏ ra kém bền ăn mòn hơn. Nhưng khi có mặt các hạt trợ độ bền ăn mòn của hợp kim đã được cải thiện dần. Với các hợp kim có hàm lượng niken chiếm khoảng 4% các lớp mạ composite có tốc độ ăn mòn lớn hơn ZnNi 4% và tất cả chúng đều lớn hơn tốc độ ăn mòn của kẽm ( $V_{corr}: ZA4, ZS4 > Z4 > Z$ ), hình 6f.

Khi hàm lượng niken lên tới 7% thứ tự này đã có sự chuyển đổi, Hình 6g, tốc độ ăn mòn của các hợp kim composite hầu như tương đương với kẽm và nhỏ hơn so với hợp kim ZnNi 7% ( $V_{corr}: ZA4, ZS4 \sim Z > Z4$ ).

Ở hàm lượng niken cao nhất 14% thì khoảng cách này đã có sự khác biệt các hợp kim composite có tốc độ ăn mòn nhỏ hơn so với kẽm và nhỏ hơn hợp kim ZnNi 14% ( $V_{corr}: Z14 > Z > ZA14, ZS14$ ), hình 6h.

Như vậy có thể kết luận rằng các hạt trợ  $Al_2O_3$  và  $SiO_2$  đã cải thiện được độ bền ăn mòn của hợp kim ZnNi nhưng chỉ có hiệu quả với các hợp kim có hàm lượng niken cao từ 7 đến 14%. Điều này cũng có thể được quan sát thấy khi chúng tôi nghiên cứu hình thái học của các lớp mạ nghiên cứu sau khi loại bỏ sản phẩm ăn mòn.





Hình 6. Biến thiên khối lượng và tốc độ ăn mòn của các lớp mạ nghiên cứu sau 12 tháng thử nghiệm tự nhiên

Qua các kết quả thử nghiệm trên chúng ta thấy rằng hợp kim ZnNi tỏ ra bền ăn mòn hơn rất nhiều so với kẽm trong thử nghiệm mù muối nhưng trong điều kiện thử nghiệm tự nhiên thì chúng lại dễ dàng bị phá hủy hơn. Điều này cũng khá rõ ràng khi chúng ta liên hệ lại với kết quả trong mù muối, trong quá trình ăn mòn các hợp kim ZnNi dần biến đổi đặc tính trở thành lớp phủ bảo vệ có tính catot hơn được bảo vệ bởi một lớp màng sản phẩm bền vững ít tan là Simonkoleit, hệ thống các vết nứt do quá trình ăn mòn chọn lọc cấu tử kẽm vừa hình thành đã bị bít chặt lại bởi loại sản phẩm ăn mòn này.

Trong khi hoàn toàn ngược lại trong điều kiện tự nhiên, sản phẩm ăn mòn của kẽm cũng như hợp kim kẽm rất đa dạng, tùy thuộc vào điều kiện khí hậu tại nơi thử nghiệm. Với loại hình khí hậu thành phố như tại trạm phơi mẫu của Viện Kỹ thuật nhiệt đới thì các chất ô nhiễm cũng rất đa dạng nhưng chủ yếu gồm các dạng gốc  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , bụi kim loại ... như vậy sản phẩm ăn mòn cũng gồm những dạng kém bền dễ hòa tan như  $\text{ZnSO}_4$  là một ví dụ. Và chúng sẽ dễ dàng bị rửa trôi bởi nước mưa, trong quá trình ăn mòn của hợp kim ZnNi khi các vết nứt hình thành lại không được che lấp, kèm theo sự thay đổi của giá trị điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn, tích chất bảo vệ của hợp kim chuyển dần sang tích chất bảo vệ catot. Tất cả những điều kiện này rất thuận lợi cho quá trình ăn mòn phát triển mạnh, các hợp kim ZnNi tỏ ra kém bền hơn so với kẽm.

Nhưng khi có mặt thành phần các hạt trợ trong hợp kim, chúng ta cũng có thể giải thích một cách tương tự như trường hợp thử nghiệm mù muối. Khi quá trình ăn mòn xảy ra, các hạt trợ này cộng với một số sản phẩm ăn mòn bền vững ít tan có gốc clorua hydroxyt, chúng tạo thành một hỗn hợp có tác dụng san lấp và bít các vết nứt của hợp kim, tăng độ bền ăn mòn của chúng so với lớp mạ kẽm.

#### 4. KẾT LUẬN

Các hợp kim ZnNi và ZnNi CEP ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) với hàm lượng thành phần composite chiếm khoảng 0,28 đến 0,3 % tổng thành phần khối lượng đã được chế tạo theo phương pháp xung điện hóa và được thử nghiệm trong hai dạng môi trường khác nhau : tự nhiên và gia tốc (mù muối).

Các hợp kim ZnNi và ZnNi CEP 4, 7 và 14% niken có độ bền ăn mòn tỉ lệ thuận với hàm lượng niken và lớn hơn so với kẽm trong thử nghiệm mù muối. Thành phần các hạt trợ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  đã có ảnh hưởng tích cực gia tăng khả năng bền ăn mòn của hợp kim ZnNi đặc biệt ở hàm lượng niken 14%.

Trong điều kiện tự nhiên các hợp kim ZnNi lại tỏ ra kém bền hơn so với kẽm, độ bền ăn mòn tỉ lệ nghịch với hàm lượng niken trong hợp kim; ngay cả các hợp kim composite ở hàm lượng niken thấp 4% cũng có kết quả tương tự. Tuy nhiên các hạt trợ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{SiO}_2$  đã gia tăng đáng kể độ bền ăn mòn của hợp kim ZnNi so với kẽm nhưng chỉ với các hợp kim có hàm lượng niken cao từ 7 đến 14%.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi - J. of Applied Electrochem. **17** (1987) 574.
2. D. E. Hall - Electrodeposited zinc-nickel alloy coating: a review, Plating and Surface Finishing **71** (1983) 59.
3. R. R. Szelove - Developments in alkaline zinc-nickel alloy plating, Plating and Surface Finishing **70** (1991) 26.

4. G. D. Wilcox, D. R. G Be - Electrodeposited zinc alloy coating, *Corr. Sci.* **35** (5 – 8) (1993) 1251.
5. K. R. Baldwin, M. J. Robinson, C. J. E. Smith - Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc nickel alloy coatings, *Corr. Sci.* **36** (1994) 1115.
6. R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado, P. Dobrovolskis - Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests, *Corros. Sci.* **40** (1998) 401.
7. M. Handrea - Caractérisation micro-structurale et électrochimique de revêtements Zn-Ni électrodéposés sur un acier, en vue d'applications anticorrosion, Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, 1996.
8. R. Fratesi, G. Roventi - *Surface and Coatings Technology* **82** 1-2 (1996) 158.
9. M. Gavrilă, J. P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise and J. M. Cuntz - *Surface and Coatings Technology* **123** (2-3) (2000) 164.
10. R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, L. Diaz-Ballote, P. Bartolo-Perez, P. Quintana - Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits, *Surface and Coatings Technology* **140** (2001) 109.
11. T. Le Ba - Elaboration, caractérisation et comportement à la corrosion de revêtements de zinc-nickel électrodéposés sur acier, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2001.
12. E. Crausaz - Caractérisation et modes de dégradation des revêtements de zinc allié électrodéposés, Thèse de doctorat de l'Université de Franche-Compté, 2003.
13. D. Marchandise, J. M. Cuntz - *Surfaces* **232** (1992) 24–29.
14. D. Marchandise – Gots, 12-2002, 776.
15. D. Nguyen Huy - Tenue à la corrosion en atmosphères naturelles et artificielles de revêtements électrodéposés à base de zinc, Thèse de doctorat de l'Université de LILLE I, 2005.
16. Nguyen Khuong - Những quy trình kỹ thuật mạ điện kim loại và hợp kim, Tập II, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 1994.
17. C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, and C. H. Chang - Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issues 12-13, **31** (2006) 3690-3697.
18. Garcia, J. Fransaer, and J. -P. Celis - Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles, *Surface and Coatings Technology* **148** (2-3) (2001) 171-178.
19. Kung-Hsu Hou, Wen-Hwa Hwu, Shih-Tsung Ke, and Ming-Der Ger - Ni-P-SiC composite produced by pulse and direct current plating, *Materials Chemistry and Physics*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 January 2006
20. I. R. Aslanyan, J. -P. Bonino, and J. -P. Celis - Effect of reinforcing submicron SiC particles on the wear of electrolytic NiP coatings: Part 1. Uni-directional sliding, *Surface and Coatings Technology* **200** (9) (2006) 2909-2916.
21. Saher Sahwki and Z. Abdel Hamid - Deposition of high wear resistance of Ni-composite coatings, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **44** (3) (1997).

22. Bogdan Szczygieł and Małgorzata Kołodziej - Composite Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings and their corrosion resistance, *Electrochimica Acta* **50** (20) (2005) 4188-4195.
23. Nabeen K. Shrestha, Dambar B. Hamal, and Tetsuo Saji - Composite plating of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in two steps and its anti-wear performance, *Surface and Coatings Technology* **183** (2-3) (2004) 247-253.
24. J. N. Balaraju, Kalavati and K. S. Rajam - Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Surface and Coatings Technology* **200** (12-13) (2006) 3933-3941.
25. Phương Kỳ Công, Pavel Fellner - Nghiên cứu lớp mạ composite Ni -B và Ni-Si, Trường ĐHKT Bratislava, Slovakia.
26. Tolumoye J. Tuaweri and G.D. Wilcox - Behaviour of Zn-SiO<sub>2</sub> electrodeposition in the presence of N,N-dimethyldodecylamine, *Surface and Coatings Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 November 2005
27. Z. Mei, Y. H. Zhu, W. B. Lee, T. M. Yue, and G. K. H. Pang - Microstructure investigation of a SiC whisker reinforced eutectoid zinc alloy matrix composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, In Press, Corrected Proof, Available online 17 October 2005
28. B. K. Prasad - Abrasive wear characteristics of a zinc-based alloy and zinc-alloy/SiC composite, *Wear* **252** (3-4) (2002) 250-263.
29. C. Müller, M. Sarret, and M. Benballa - ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath, *Surface and Coatings Technology* **162** (1) (2003) 49-53.
30. ASTM B 117 - Standard test method of salt spray (fog) testing, 1990.
31. L. Yu-Po - Thèse, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1991.

## SUMMARY

### INFLUENCE OF SiO<sub>2</sub> AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TO CORROSION RESISTANCE OF ZNNI COATINGS IN NATURAL ATMOSPHERE AND ARTIFICIAL ATMOSPHERE

Electrodeposited zinc-nickel alloy coatings (with composition of Ni: 0, 7 and 14% by weight) in ammoniac bath have experimented in natural atmospheres and artificial atmospheres (salt-fog test). Results in salt-fog test show that corrosion resistance of ZnNi coatings is higher by far than Zn coating, especially ZnNi 14% coating. But, results in natural test are on the contrary. Coating composition with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inert particles has effect on improve significantly corrosion resistance of these electrodeposited alloy coatings. Results are affirmed by tests in natural atmospheres and artificial atmospheres (salt-fog test).

*Địa chỉ:*

*Nhận bài ngày 10 tháng 3 năm 2009*

Viện Kỹ thuật nhiệt đới,

Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.