

KHẢO SÁT ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG PHOTPHO ĐẾN TÍNH CHẤT LỚP PHỦ Ni-P VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHỐNG ĂN MÒN CỦA LỚP PHỦ Ni-P ĐA LỚP ĐEN

NGUYỄN THỊ YẾN

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lớp phủ màu đen được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như quang học, vật liệu, hàng không, quân sự... bao gồm lớp phủ niken đen, kẽm, crom đen, photphat, thép nhuộm đen [5]. Thép nhuộm đen bằng phương pháp oxy hóa được sử dụng nhiều trong quân sự vì giá thành sản xuất rẻ, nhưng khả năng bảo vệ ăn mòn kém, trong quá trình sử dụng và bảo quản thiết bị cần được lau dầu, mỡ thường xuyên.

Gần đây nhiều nghiên cứu đã chỉ ra lớp phủ Ni-P có khả năng chống ăn mòn tốt [3, 7]. Việc kết hợp nhiều lớp Ni-P với hàm lượng photpho khác nhau và thêm lớp phủ màu đen ngoài cùng đã tạo ra vật liệu bảo vệ tốt trong môi trường nước biển [6]. Việc khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng photpho trong lớp phủ Ni-P và đánh giá các yếu tố tạo thành lớp phủ đa lớp Ni-P đã thu được điều kiện tối ưu để cho lớp phủ đa lớp Ni-P có khả năng bảo vệ tốt nhất, đặc biệt trong môi trường nước biển [1, 2, 4].

Bài báo trình bày nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay đổi hàm lượng NaH_2PO_2 trong dung dịch để kết tủa điện hóa đến thành phần, tính chất, khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ Ni-P thu được. Bài báo cũng đưa ra kết quả đánh giá khả năng bảo vệ ăn mòn của lớp phủ đa lớp Ni-P màu đen.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị

- Hóa chất sử dụng: NiSO_4 , NaCl , H_3BO_3 , H_2SO_4 , NaOH , NaH_2PO_2 , Na_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 , Na_2SO_4 . Toàn bộ là hóa chất tinh khiết loại PA.

- Dung dịch để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NaH_2PO_2 đến hàm lượng P thu được trong lớp phủ có thành phần: NiSO_4 50g/l, NaCl 20g/l, H_3BO_3 15g/l và NaH_2PO_2 lần lượt 0g/l, 5g/l, 10g/l, 15g/l, 20g/l, 40g/l.

Sử dụng phương pháp mạ dòng một chiều ổn định có mật độ dòng 1A/dm^2 , ở nhiệt độ 60°C .

- Các phương pháp tạo lớp phủ màu đen ngoài cùng:

+ Phương pháp 1: Nhuộm đen bằng cách oxy hóa trong dung dịch HNO_3 4M trong 30s [3, 5].

+ Phương pháp 2: Thêm lớp phủ đen Ni-Zn-P trong dung dịch có thành phần: NiSO_4 50g/l, NaCl 20g/l, H_3BO_3 15g/l, NH_4SCN 15g/l, ZnSO_4 20g/l, NaH_2PO_2 20g/l tại mật độ dòng $D_K = 0,1\text{ A/dm}^2$; 25°C [6, 7].

- Mẫu nền: Thép CT3.

2.2. Tiến hành

- Xử lý mẫu theo các bước: Cắt mẫu, mài mẫu, rửa sạch rồi cho qua dung dịch tẩy dầu mỡ (NaOH 10g/l + Na_2CO_3 20g/l) ở 70°C . Sau khoảng 5 phút nhấc mẫu ra, rửa sạch và nhúng vào dung dịch axit (HCl ~200g/l) đến khi hết gỉ. Rửa sạch lại mẫu rồi đưa đi mạ.

- Mạ theo các điều kiện ở mục 2.1.

- Tạo lớp phủ đen ngoài cùng theo 2 phương pháp.

2.3. Đánh giá lớp phủ

- Độ bám dính của lớp phủ [8]: Sử dụng hai phương pháp là phương pháp dao vạch và phương pháp sốc nhiệt trong tiêu chuẩn ASTM B571-97.

- Phân tích SEM/EDX: Phép phân tích được tiến hành trên máy S4800 của hãng Hitachi tại Đại học Bách khoa Hà Nội.

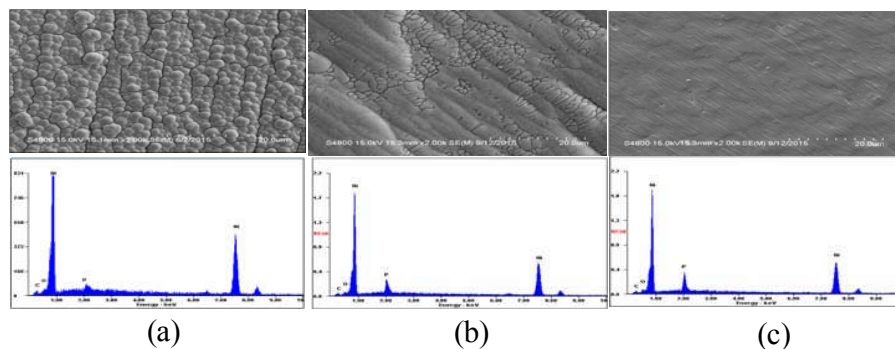
- Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp phủ bằng phương pháp đo đường cong phân cực trong dung dịch NaCl 5%. Sử dụng bình đo điện hóa 3 điện cực (điện cực làm việc - mẫu cần phân tích có diện tích 1 cm^2 , điện cực đối - Pt, điện cực so sánh Ag/AgCl). Ngoại suy Tafel đường cong phân cực thu được tốc độ ăn mòn của mẫu phân tích.

- Đánh giá khả năng bảo vệ bằng phương pháp thử nghiệm gia tốc mù muối theo ASTM B117 [9]. Sử dụng thiết bị tủ thử nghiệm mù muối SC450 của Phòng Thử nghiệm tổng hợp, Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ NaH_2PO_2 đến đặc tính của lớp phủ Ni-P cơ sở

3.1.1. Kết quả SEM/EDX



Hình 1. Hình ảnh SEM/EDX bề mặt lớp phủ được mạ:

(a) - Trong dung dịch có hàm lượng P = 5g/l

(b) - Trong dung dịch có hàm lượng P = 10g/l

(c) - Trong dung dịch có hàm lượng P = 20g/l

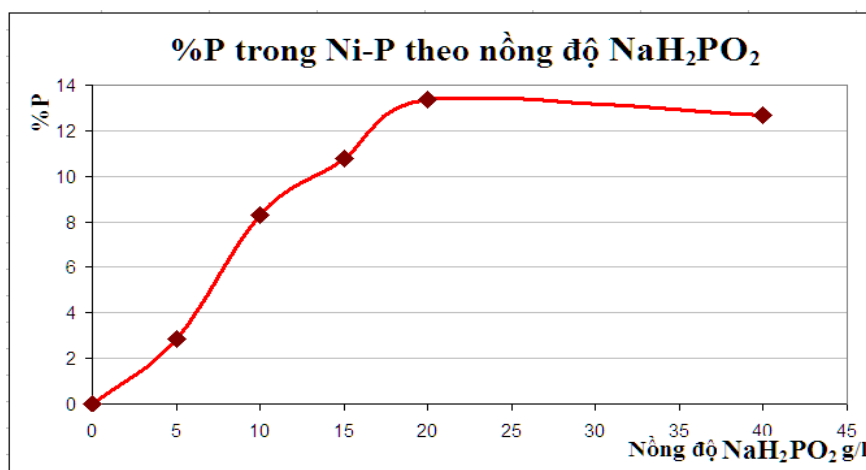
Hình 1 biểu diễn kết quả phân tích SEM/EDX lần lượt 3 mẫu Ni-P thu được từ 3 dung dịch với hàm lượng NaH_2PO_2 thay đổi tương ứng là 5g/l, 10g/l, và 20g/l với độ phóng đại gấp 2000 lần. Từ hình ảnh ta đánh giá được độ kín, mịn cũng như đồng đều của bề mặt lớp phủ Ni-P thu được:

- Khi nồng độ NaH_2PO_2 thấp (trường hợp 5g/l): Bề mặt lớp phủ có cấu trúc dạng hạt, kích thước hạt cỡ $1\mu\text{m}$, sau khi sấy khô thường xuất hiện những đường nứt nhỏ. Hiện tượng này có thể làm giảm khả năng chống ăn mòn của vật liệu.

- Khi nồng độ NaH_2PO_2 trung bình (trường hợp 10g/l): Bề mặt lớp phủ Ni-P tạo ra mịn và đồng đều hơn, tuy nhiên vẫn xuất hiện dạng hạt nằm xen kẽ.

- Khi nồng độ NaH_2PO_2 cao (trường hợp lớn hơn 20g/l): Bề mặt lớp phủ Ni-P thu được dạng cấu trúc mịn nhất, không có cấu trúc dạng hạt hay các vết nứt.

Kết quả EDX được biểu diễn chi tiết trong đồ thị ở hình 2.



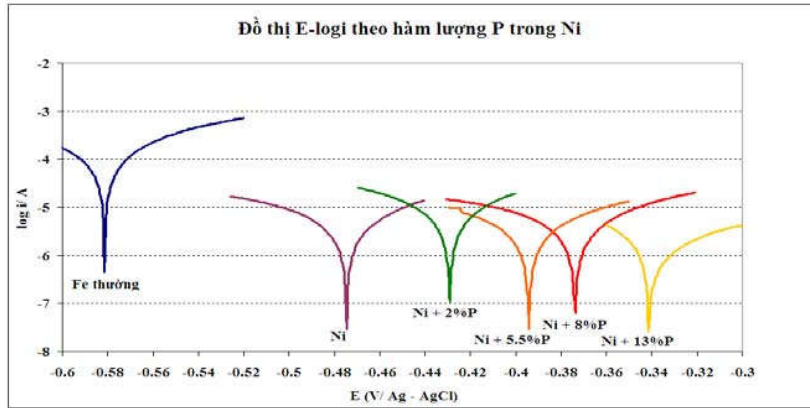
Hình 2. Đồ thị biểu diễn quan hệ của hàm lượng photpho trong lớp phủ Ni-P phụ thuộc vào nồng độ NaH_2PO_2 trong dung dịch

Đồ thị này biểu diễn mối quan hệ của hàm lượng P trong lớp phủ Ni-P thu được với nồng độ muối sử dụng. Kết quả chỉ ra hàm lượng photpho trong lớp phủ Ni-P tăng tuyến tính từ 0÷13% khi nồng độ muối NaH_2PO_2 trong dung dịch tăng trong khoảng từ 0÷20g/l và đạt tối đa 13%. Khi nồng độ NaH_2PO_2 lớn hơn 20g/l thì hầu như hàm lượng P không tăng nữa và đạt giá trị ổn định ở khoảng 12÷13%. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của tác giả Fang Zhaoheng [2].

Từ kết quả SEM/EDX nhận thấy hàm lượng P trong lớp phủ Ni-P tăng tỉ lệ với nồng độ NaH_2PO_2 trong dung dịch, đồng thời trạng thái bề mặt chuyển từ dạng liên kết hạt thô sang dạng bề mặt mịn, kín và xít chặt. Hàm lượng P trong lớp phủ lớn nhất có thể đạt 13% khi nồng độ NaH_2PO_2 trên 20g/l.

3.1.2. Kết quả đo đường cong phân cực

Hình 3 biểu diễn đường cong phân cực của mẫu thép và mẫu thép phủ Ni-P với hàm lượng photpho thay đổi từ 0÷13%, được chế tạo từ dung dịch có nồng độ NaH_2PO_2 khác nhau.



Hình 3. Đường cong phân cực của mẫu thép và mẫu thép phủ Ni-P với hàm lượng photpho khác nhau

Ngoại suy Tafel nhận được giá trị thế ăn mòn và dòng ăn mòn, từ đó tính được tốc độ ăn mòn của các mẫu thử nghiệm, được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tốc độ ăn mòn của lớp phủ phụ thuộc hàm lượng P

Lớp phủ	Thế ăn mòn (V)	Dòng ăn mòn (A/cm^2)	Tốc độ ăn mòn ($\text{mm}/\text{năm}$)
Fe thường	-0,581	2.01E-04	0,197
Ni	-0,475	1.05E-05	0,119
Ni + 2%P	-0,447	8.90E-06	0,031
Ni + 5,5%P	-0,429	7.89E-06	0,028
Ni + 8%P	-0,394	4.35E-06	0,028
Ni + 13%P	-0,342	2.04E-06	0,019

Khi tăng hàm lượng photpho trong lớp phủ, điện thế cân bằng dịch chuyển về phía dương, dòng ăn mòn giảm khi tăng hàm lượng P theo thứ tự $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Ni-P}_{2\%} > \text{Ni-P}_{5\%} > \text{Ni-P}_{8\%} > \text{Ni-P}_{13\%}$. Sự tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn được giải thích là do khi tăng hàm lượng P trong lớp phủ, trạng thái bề mặt chuyển dịch từ dạng có cấu trúc hạt sang dạng bề mặt mịn, xít chặt hơn. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích SEM/EDX ở trên. Ngoài ra, một yêu cầu quan trọng cho các vật liệu bảo vệ dạng catot là điện thế cân bằng của lớp phủ dương hơn so với điện thế cân bằng của nền. Sự chênh lệch điện thế giữa lớp phủ chứa hàm lượng P cao với lớp phủ Ni thông thường hoặc lớp phủ Ni có hàm lượng P thấp và nền thép luôn lớn hơn 0,1V.

Như vậy khi mạ với dung dịch nồng độ NaH_2PO_2 20g/l sẽ thu được lớp phủ có khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

3.2. Nghiên cứu khả năng chống ăn mòn của lớp phủ ba lớp màu đen

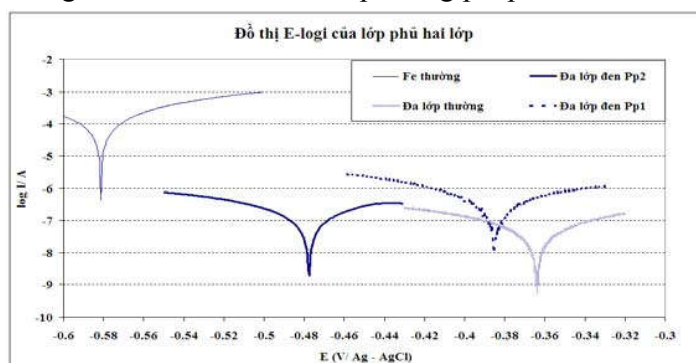
- Để tăng khả năng chống ăn mòn cho lớp phủ Ni-P, cần tạo ra hệ đa lớp có sự chênh lệch điện thế phù hợp. Tác giả đã chế tạo hệ đa lớp có thành phần từng lớp tương ứng Fe/Ni-P cao/Ni-P thấp. Việc mạ đa lớp có tác dụng làm tăng độ kín của lớp bảo vệ. Ngoài ra, lớp Ni-P thấp bên ngoài là lớp bảo vệ dạng anot so với lớp Ni-P cao bên trong, nên khi có tác nhân ăn mòn tấn công, lớp Ni-P thấp sẽ bị ăn mòn dần dần. Nền thép vẫn được lớp Ni-P cao ngăn cách và bảo vệ.

- Đối với một vài ứng dụng đặc biệt, cần tạo màu đen cho lớp phủ đa lớp Ni-P. Tác giả cũng đã tạo lớp màu đen ngoài cùng theo hai phương pháp là nhuộm đen (phương pháp 1) trong dung dịch HNO_3 và mạ lớp hợp kim Ni-Zn-P (phương pháp 2). Trong phần tiếp theo của bài báo sẽ so sánh khả năng chống ăn mòn của lớp phủ đa lớp khi được tạo lớp màu đen ngoài cùng.

- Đã sử dụng phương pháp đo đường cong phân cực Tafel và phương pháp thử nghiệm gia tốc mù muối để đánh giá tốc độ ăn mòn của các lớp phủ được tạo thành.

3.2.1. Kết quả đo đường cong phân cực

Biểu diễn đường cong phân cực của các lớp phủ Ni-P hai lớp thường, lớp phủ Ni-P hai lớp thường được tạo đen theo hai phương pháp trên hình 4.



Hình 4. Đường cong phân cực của lớp phủ Ni-P hai lớp thường và Ni-P hai lớp thường có tạo đen bằng hai phương pháp

Kết quả trên đồ thị cho thấy bằng cả hai phương pháp tạo màng đen cho lớp phủ Ni-P hai lớp đều làm điện thế cân bằng chuyển dịch về phía âm hơn, tốc độ ăn mòn bị tăng lên, nhưng vẫn đảm bảo khả năng bảo vệ nền thép.

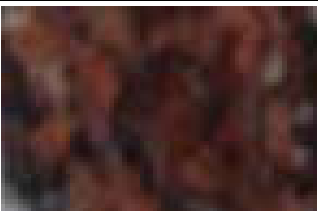
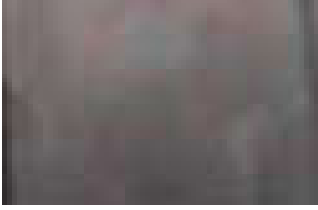
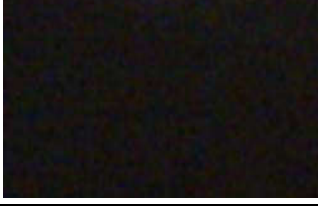
Bảng 2. Tốc độ ăn mòn của các lớp phủ

Điều kiện	Dòng ăn mòn (A/cm^2)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)
Fe thường	2,01E-04	0,197
Ni-P đa lớp	8,18E-08	0,001
Ni-P nhuộm đen theo phương pháp 1	9,41E-07	0,051
Ni-P phủ Ni-Zn-P	6,42E-07	0,03

Bảng 2 đưa ra giá trị dòng ăn mòn và tốc độ ăn mòn cụ thể được ngoại suy từ đồ thị 4. Theo đó, lớp phủ Ni-P được tạo màng đen bằng phương pháp 2 cho tốc độ ăn mòn thấp hơn lớp phủ Ni-P được tạo màng bằng oxy hóa theo phương pháp 1. Vậy xét về phương diện bảo vệ ăn mòn thì cách tạo lớp phủ đen Ni-Zn-P tỏ ra ưu việt hơn phương pháp nhuộm đen trong dung dịch axit HNO_3 .

3.2.2. Thử nghiệm gia tốc mù muối

Bảng 3. Thời gian và hình ảnh mẫu lớp phủ sau khi phun mù muối

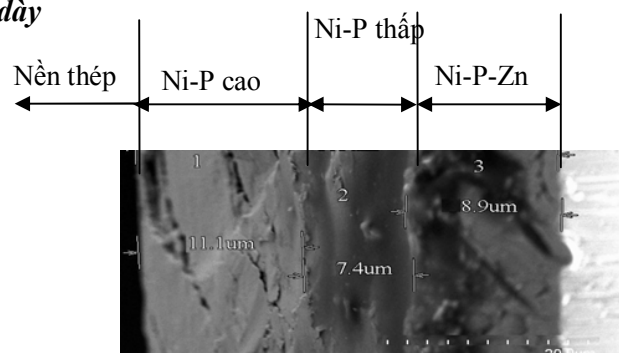
Mẫu	Thời gian	Hình ảnh trước thử nghiệm	Hình ảnh sau thử nghiệm
Thép CT3	< 4h		
Thép CT3 nhuộm đen thông thường	< 4h		
Lớp phủ Ni-P đa lớp	> 48h		
Lớp phủ nhuộm đen theo phương pháp 1	= 24h		
Lớp phủ nhuộm đen theo phương pháp 2	> 24h		

Kết quả thử nghiệm gia tốc muối sau 48h được chỉ ra trong bảng 3 cũng có xu hướng tương tự kết quả xác định tốc độ ăn mòn từ phép đo đường cong phân cực. Lớp phủ hai lớp Ni-P thông thường có độ bền ăn mòn cao nhất ($> 48h$). Cả hai phương pháp nhuộm đen cho Ni-P đều cho lớp phủ mới có khả năng chống ăn mòn kém hơn lớp phủ hai lớp không nhuộm đen, song tốt hơn lớp nhuộm đen sắt bằng hóa chất công nghiệp. Ngoài ra, phương pháp tạo Ni-Zn-P thích hợp hơn, cho khả năng chống ăn mòn tốt hơn phương pháp oxy hóa trong HNO_3 .

Như vậy kết hợp cả hai phương pháp nghiên cứu ăn mòn có thể kết luận lớp phủ hai lớp có thêm màng màu đen Ni-P-Zn cho khả năng bảo vệ tốt hơn.

3.3. Khảo sát độ dày, độ bám dính của lớp phủ hai lớp đen

3.3.1 Độ dày



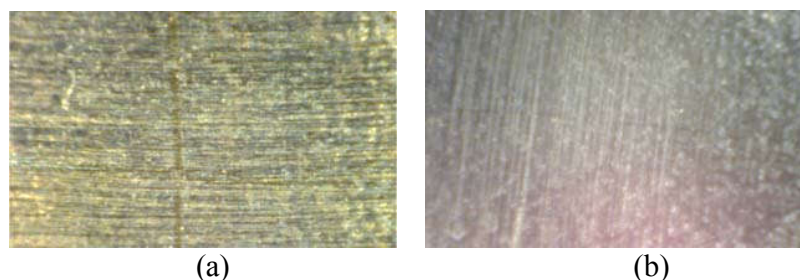
Hình 5. Hình ảnh SEM xác định chiều dày lớp phủ

Chiều dày của mẫu Ni-P hai lớp có màu đen được đo bằng hình ảnh SEM (hình 5) có kích thước $11,1 + 7,4 + 8,9 = 27,4 \mu m$.

3.3.2. Độ bám dính

- Phương pháp dao vạch: Hình ảnh lớp phủ sau khi cắt với độ phóng đại 150 lần cho thấy các đường vạch có màu sắc gần tương đồng với lớp phủ, không phát hiện thấy sự bong tróc của lớp phủ (hình 6a).

- Phương pháp sốc nhiệt: Sau khi sấy khô mẫu ta thấy, mẫu không bị phồng rộp, bong tróc, không có vết nứt (hình 6b).



Hình 6. Bề mặt lớp phủ Ni-P sau tác động với độ phóng đại 150 lần

(a) Phương pháp sử dụng dao vạch; (b) Phương pháp sốc nhiệt

Như vậy có thể đánh giá lớp phủ Ni-P hai lớp đen có độ bám dính với nền thép đạt yêu cầu.

4. KẾT LUẬN

- Có thể tạo lớp mạ Ni-P có hàm lượng P khác nhau bằng phương pháp điện hóa khi thay đổi nồng độ $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ trong dung dịch. Khi tăng nồng độ muối $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ trong dung dịch, hàm lượng P trong lớp phủ tăng, bề mặt lớp phủ ngày càng mịn, khả năng chống ăn mòn ngày càng tăng.

- Đã chế tạo lớp mạ đa lớp trên nền thép gồm Fe/Ni-P cao/Ni-P thấp/Ni-P-Zn có màu đen dày 27 μm , độ bám dính đạt theo tiêu chuẩn ASTM 571-97 và có khả năng chống ăn mòn gấp 6 lần so với lớp mạ đen thông thường (so sánh bằng thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117). Lớp mạ đa lớp Ni-P có thể được sử dụng để bảo vệ các trang thiết bị trong môi trường biển đảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Changdong Gu, Jianshe Lian, Guangyu Li, Liyuan Niu, Zhonghao Jiang, *High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel*, Surface & Coatings Technology, 2005, **197**:61-67.
2. Fang Zhaoheng, *Electrodeposition of amorphous Ni-P alloy coatings*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 1997, **7**:148-151.
3. Fei Xing, Borui Zhao, Wenying Shi, *Study on tunable fabrication of the ultra-black Ni-P film and its blacking mechanism*, Electrochimica Acta, 2013, **100**:157-163.
4. Hsien-Chung Huang, Sung-Ting Chung, Szu-Jung Pan, Wen-Ta Tsai, Chao-Sung Lin, *Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits*, Surface & Coatings Technology, 2010, **205**:2097-2103.
5. Takadom J., *Black coating*, The European Physical Journal Applied Physics, 2010, **3**, p.52.
6. Nie S., Cai X. & Xiong S., *Corrosion resistance of alternatively deposited layers of electroless Ni-P and electroplated Zn-Ni on cast steel substrate in neutral 5 wt-%NaCl solution*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2006, **41**:51-56.
7. Bachvarov V., Peshova M., Vitkova S., Boshkov N., *Electrodeposition, structure and composition of ternary Zn-Ni-P alloys*, Materials Chemistry and Physics, 2012, **136**:999-1007.
8. ASTM B 571-97 (Reapproved 2003), *Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings*.
9. ASTM B117, *Standard Practice of Operating Salt Spray (fog) Apparatus*.
10. ASTM B 504-90, *Standard Test Method for Measurement of Thickness of Metallic Coatings by the Coulometric Method*.

SUMMARY

INVESTIGATE THE EFFECTS OF PHOSPHORUS CONTENT ON PROPERTIES OF Ni-P COATING AND EVALUATE THE CORROSION RESISTANCE OF BLACK MULTILAYER Ni-P COATING

The paper presents the effects of NaH_2PO_2 concentrations in electrodeposition solution on phosphorus contents and corrosion resistance of Ni-P layer. The results of SEM/EDX show that when the concentration of NaH_2PO_2 in solution increases, the content of phosphorus and corrosion resistance of the layer also increase and the alloy's state changes from coarse granules to a smooth surface. The paper also describes the electrodeposition method to make black Ni-P multilayer coating. The corrosion resistance of black multilayer Ni-P alloys including Ni-P (high phosphorus)/Ni-P (low phosphorus)/black Ni-P-Zn is 6 times higher than that of blackened steel when testing using salt spray methods.

Từ khóa: Ni-P multilayer, black, phosphorus content.

Nhận bài ngày 01 tháng 3 năm 2016

Hoàn thiện ngày 14 tháng 6 năm 2016

Viện Độ bền nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga