NGHIÊN CỨU MẠ HỢP KIM KẼM NIKEN (NIKEN 12 - 15 %)

Phạm Thị Phượng*, Mai Văn Phước, Phan Thị Dinh

Tóm tắt: *Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu mạ hợp kim Zn-Ni trên nền thép từ dung dịch axit. Ảnh hưởng của các yếu tố (thành phần dung dịch, mật độ dòng và nhiệt độ) đến thành phần, cấu trúc bề mặt, độ cứng và độ bền ăn mòn của hợp kim được khảo sát. Hợp kim Zn-Ni được mạ từ dung dịch sunphat có tỷ lệ Zn/Ni từ 1/2-3/5, 10-15 g/L H_3BO_3, 40-50 g/L Na_2SO_4, mật độ dòng 10-90 mA/cm^2, nhiệt độ 20-40^{o}C. Hợp kim Zn-Ni tạo thành có hàm lượng Ni 12-15 %, cấu trúc pha γ-Ni_2Zn_{11}, độ cứng 223 HV và chịu 1080 giờ phun muối.*

Từ khóa: Hợp kim Zn-Ni; Mạ điện; Bể sunphat; Thành phần bể.

1. MỞ ĐẦU

Gần đây, xu hướng sử dụng lớp mạ hợp kim Zn-Ni thay cho lớp mạ Zn hoặc Cd truyền thống ngày càng nhiều [1, 2], đặc biệt trong lĩnh vực linh kiện ô tô, hàng không và những vật liệu làm việc trong môi trường ăn mòn khắc nghiệt như biển đảo.

Lớp mạ hợp kim Zn-Ni có nhiều đặc tính tốt hơn so với lớp mạ Zn truyền thống như: Độ cứng cao hơn 3-6 lần kẽm và độ dẻo tốt hơn kẽm, dễ hàn, ... đặc biệt là độ bền chống ăn mòn rất cao - chịu hơn 1000 giờ thử nghiệm phun muối.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu mạ hợp kim Zn-Ni từ dung dịch axit, hệ muối sunphat để tạo ra lớp mạ hợp kim Zn-Ni (Ni ≤ 15%) nâng cao khả năng chống ăn mòn cho sắt thép.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Dung dịch mạ có thành phần cơ bản gồm: $ZnSO_4$ + $NiSO_4$ + H_3BO_3 + Na_2SO_4. Chỉnh pH bằng axit H_2SO_4, các hóa chất sử dụng có chất lượng PA (Trung Quốc).

Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung dịch đến lớp mạ bằng kỹ thuật mạ điện dòng 1 chiều, chụp SEM-EDS bề mặt mẫu xác định cấu trúc và thành phần lớp mạ hợp kim Zn-Ni. Đánh giá nhanh khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp mạ bằng kỹ thuật đo đường cong phân cực Tafel xác định thế, dòng ăn mòn trong dung dịch 3,5 % NaCl. Đường cong phân cực được đo trong hệ điện hóa gồm 3 điện cực với điện cực so sánh là Calomen bão hòa, điện cực làm việc là thép CT3 mạ hợp kim Zn-Ni có diện tích 1 cm^2, điện cực đối là tấm Platin diện tích 2 cm^2.

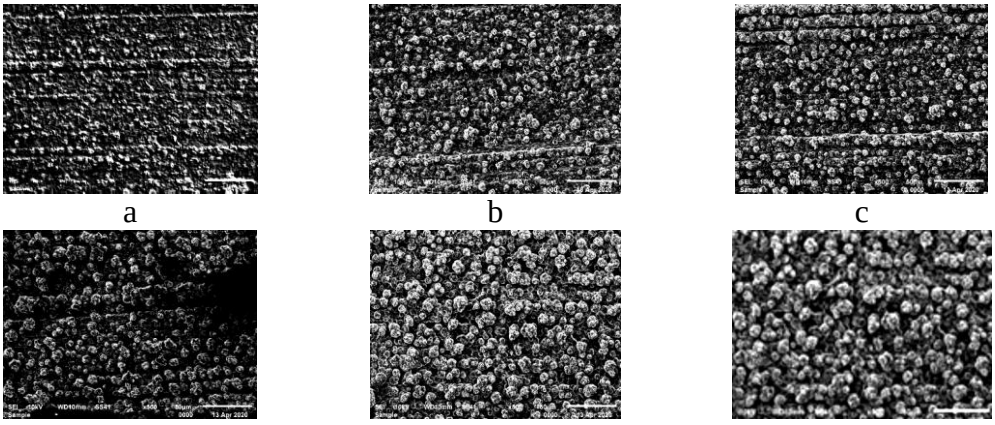
Các thiết bị được sử dụng gồm: nguồn dòng Model OPE-5020S để mạ mẫu, thiết bị kính hiển vi điện tử quét Jeol 6610 LA (Nhật Bản) để chụp SEM-EDS. Phân tích thành phần pha bằng thiết bị phân tích Rơnghen nhãn hiệu SIEMENS D5000, đo phân cực bằng thiết bị đo điện hóa đa năng Autolab. Chiều dày lớp mạ hợp kim Zn-Ni xác định trên thiết bị MINITEST 600. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp mạ được thử nghiệm theo tiêu chuẩn JIS 8502: 1999 trong tủ thử nghiệm Q-FOG CCT-600, hãng Q-Panel Lab Products (Mỹ). Điều kiện thử nghiệm phun muối: 5 % NaCl, pH dung dịch 6,5-7,2, áp suất phun 1,0 Atm, nhiệt độ kiểm tra 35-37 ^{o}C, nhiệt độ bồn bão hòa 47- 49 ^{o}C, tốc độ phun 2 ml/80 cm^2/giờ. Mẫu được kiểm tra theo chu kì 24 giờ đến khi xuất hiện gỉ đỏ trên bề mặt. Mẫu đo độ cứng theo tiêu chuẩn TCVN 258-2007 trên thiết bị đo độ cứng Vickers Wilson Wolpert 432 SVD (Trung Quốc).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung dịch

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ kẽm, niken, natrisunphat và axit boric đến hàm lượng

niken trong lớp mạ bằng dung dịch có các thành phần theo bảng 1, cố định pH 3, mạ ở mật độ dòng D_k = 50 mA/cm^2, nhiệt độ 20 ^oC, thời gian 15 phút. Hợp kim Zn-Ni có cấu trúc bề mặt và tính chất trình bày trong hình 1 và bảng 1.



a b c d e *f*

Hình 1. *Ảnh SEM bề mặt mẫu mạ Zn-Ni ở dung dịch 300 g/L $NiSO_4.7H_2O$ + 50 g/L Na_2SO_4 + 10 g/L H_3BO_3 theo nồng độ $ZnSO_4$: a-100; b-150; c-200; d-250; e-300 và f-350 g/L.*

Với khoảng nồng độ niken cố định 300 g/L, nồng độ kẽm trong dung dịch thay đổi từ 100 đến 350 g/L quan sát bằng mắt thường nhận thấy, lớp mạ Zn-Ni tạo thành có màu xám đậm dần và bề mặt thô nhám hơn khi tăng nồng độ kẽm. Ảnh SEM chụp bề mặt mẫu ở cùng độ phóng đại 1000 lần cho thấy, bề mặt hợp kim Zn-Ni gồm nhiều hạt hình tròn sắp xếp sát nhau. Kích thước các hạt tăng dần khi tăng nồng độ kẽm.

Kết quả phân tích thành phần hợp kim:

- Hợp kim có hàm lượng Ni giảm dần khi tăng nồng độ kẽm (tỷ lệ Zn/Ni tăng dần), niken trong hợp kim đạt giá trị cao nhất bằng 12,85 % ở nồng độ kẽm 150 g/L (Zn/Ni = 1/2) và giảm xuống 11,13 % ở nồng độ kẽm 300 g/L (Zn/Ni = 1/1).

- Giữ nguyên thành phần dung dịch mạ ở nồng độ kẽm bằng 150 g/L, khảo sát ảnh hưởng của nồng độ niken từ 100 đến 350 g/L, kết quả cho thấy hàm lượng niken trong hợp kim tăng theo chiều tăng của niken trong dung dịch, đạt 15,44 % - cao nhất trong vùng khảo sát ở với tỷ lệ Zn/Ni = 3/5. Khi tỷ lệ Zn/Ni ≤ 3/5 (*Zn/Ni ≤ 150/250 g/L*) thì niken trong hợp kim chỉ ≤ 9,31 %.

Bảng 1. *Thành phần hợp kim Zn-Ni mạ từ dung dịch có thành phần thay đổi.*

Thành phần thay đổi	**Ni trong Zn-Ni (%)**	**Zn trong Zn-Ni (%)**	**Bề mặt lớp mạ**
$Zn_2SO_4.7H_2O$	Dung dịch 300 g/L $NiSO_4.7H_2O$ + 50 g/L Na_2SO_4 + 10 g/L H_3BO_3		
100	11,34	88,66	Lớp mạ xám đậm, thô
150	12,85	87,15	Lớp mạ xám đậm, thô
200	12,05	87,95	Lớp mạ xám đậm, thô
250	11,62	88,38	Lớp mạ xám, thô
300	11,13	88,87	Lớp mạ xám nhạt
350	10,33	89,67	Lớp mạ xám nhạt
$NiSO_4.7H_2O$	Dung dịch 150 g/L $ZnSO_4.7H_2O$ + 50 g/L Na_2SO_4 + 10 g/L H_3BO_3		
100	7,42	92,58	Lớp mạ xám đậm, thô
150	7,55	94,45	Lớp mạ xám đậm, thô
200	8,25	91,75	Lớp mạ xám

250	9,31	90,69	Lớp mạ xám nhạt, mịn
350	15,44	84,56	Lớp mạ xám nhạt, mịn
H_3BO_3 (g/L)	Dung dịch 300 g/L $NiSO_4.7H_2O$ + 150 g/L $ZnSO_4.7H_2O$ + 50 g/L Na_2SO_4		
0	10,65	89,35	Lớp mạ tối xám
10	12,85	87,15	Lớp mạ sáng trắng, mịn
15	15,73	84,27	Lớp mạ sáng trắng, mịn
20	14,04	85,96	Lớp mạ sáng trắng, mịn
25	13,59	86,41	Lớp mạ sáng trắng, mịn
30	12,55	87,45	Lớp mạ sáng trắng, mịn
Na_2SO_4 (g/L)	Dung dịch 300 g/L $NiSO_4.7H_2O$ + 150 g/L $ZnSO_4.7H_2O$ + 10 g/L H_3BO_3		
40	12,68	87,32	Lớp mạ sáng trắng, mịn
60	12,17	87,83	Lớp mạ sáng trắng, mịn
70	12,05	87,95	Lớp mạ sáng trắng, mịn
80	12,02	87,98	Lớp mạ sáng trắng, mịn
100	11,83	88,17	Lớp mạ sáng trắng, mịn

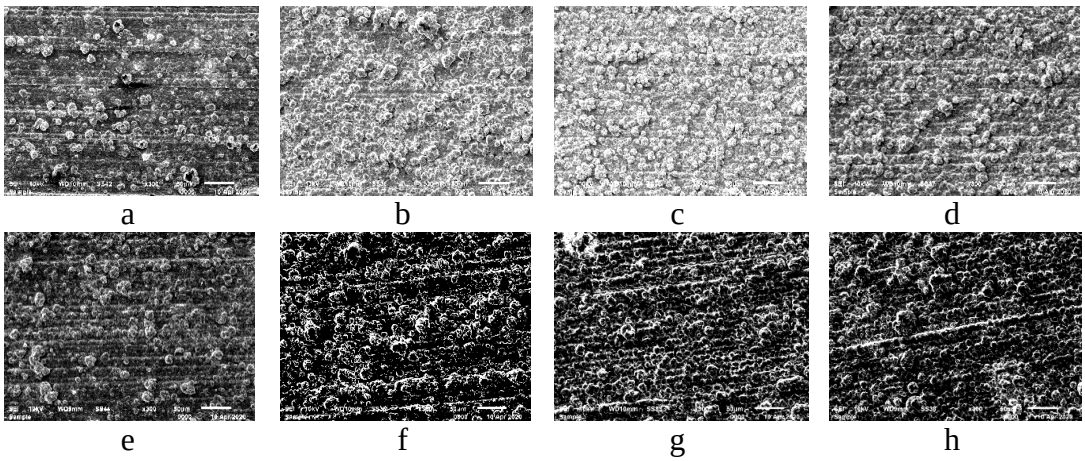
Qua khảo sát ảnh hưởng của nồng độ hai chất chính là kẽm và niken cho thấy, để hợp kim tạo thành có hàm lượng niken cao trong khoảng 12-15 % thì tỷ lệ Zn/Ni trong dung dịch phải trong khoảng từ 1/2-3/5.

- Tác động dễ nhận thấy nhất của axit boric là làm lớp mạ hợp kim Zn-Ni sáng lên. Axit boric có vai trò quan trọng trong hình thành hình thái và cấu tạo của hợp kim Zn-Ni. Boric hoạt động như một chất xúc tác đồng nhất hoặc hấp phụ trên bề mặt điện cực tạo thuận lợi cho quá trình mạ cũng như tăng kết tủa niken. Điều này thấy rõ khi phân tích thành phần hợp kim, các mẫu mạ trong dung dịch có H_3BO_3 hàm lượng niken trong hợp kim cao hơn các mẫu mạ từ dung dịch không có H_3BO_3. Nồng độ boric 15 g/L cho hàm lượng niken cao nhất (15,75%), sau đó, khi tăng lên 20 g/L, hàm lượng niken lại giảm.

- Na_2SO_4 giúp tăng độ dẫn dung dịch mạ, trong khoảng nồng độ 40-100 g/L cho thấy, nồng độ 40-50 g/L Na_2SO_4 là phù hợp khi cho lớp mạ hợp kim có hàm lượng niken cao.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ mạ

Nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng catot và nhiệt độ dung dịch đến lớp mạ hợp kim Zn-Ni với dung dịch: 300 g/L $NiSO_4.7H_2O$ + 150 g/L $ZnSO_4.7H_2O$ + 50 g/L Na_2SO_4 + 10 g/L H_3BO_3, pH = 3, có khuấy thu được kết quả như sau:



a b c d

e f g h

Hình 2. *Ảnh SEM bề mặt mẫu mạ hợp kim ZnNi theo mật độ dòng: a-10; b-20; c-40; d-50; e-60; f-90; g-120; h-150 mA/cm^2.*

Bảng 2. *Thành phần hợp kim Zn-Ni phụ thuộc vào mật độ dòng và nhiệt độ.*

Mật độ dòng (mA/cm^2)	**Ni trong Zn-Ni (%)**	**Zn trong Zn-Ni (%)**	**Bề mặt lớp mạ**
10	12,04	87,96	Lớp mạ mịn, màu sáng
20	12,17	87,83	Lớp mạ mịn, màu sáng
30	12,22	87,78	Lớp mạ mịn, màu sáng
40	12,43	87,57	Lớp mạ mịn, màu sáng
50	12,85	87,15	Lớp mạ mịn, màu sáng
60	12,88	87,32	Lớp mạ mịn, màu sáng
90	12,93	87,15	Lớp mạ mịn, màu xám
120	13,10	87,15	Lớp mạ thô, màu xám
150	13,24	87,12	Lớp mạ thô, màu xám đậm
Nhiệt độ (^oC)			
20	12,09	87,91	Lớp mạ mịn, màu sáng
25	14,00	86,00	Lớp mạ mịn, màu sáng
30	13,96	86,04	Lớp mạ mịn, màu sáng
35	14,45	85,55	Lớp mạ mịn, màu sáng
40	15,45	84,55	Lớp mạ mịn, màu sáng
45	17,29	82,71	Lớp mạ sáng, hơi thô

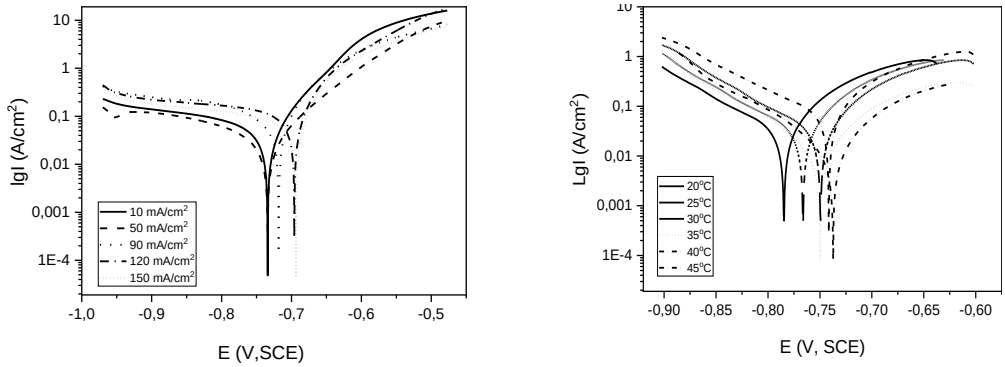
- Trong khoảng mật độ dòng từ 10-150 mA/cm^2 lớp mạ hợp kim Zn-Ni thu được có bề mặt đồng nhất, màu ghi xám, bám chắc với nền. Bề mặt lớp mạ mịn ở mật độ dòng thấp dưới 90 mA/cm^2 và khi mật độ dòng tăng lên 120-150 mA/cm^2 lớp mạ thô và tối hơn (hình 2).

Hàm lượng niken trong hợp kim tăng dần từ 12,04-13,24 % khi mật độ dòng tăng từ 10-150 mA/cm^2. Điều này có thể giải thích là do quá trình phóng điện đồng thời tạo hợp kim thì kim loại nào ít quý hơn sẽ thuận lợi hơn, với hợp kim Zn-Ni thì kẽm sẽ thuận lợi hơn niken, sau đó, vì nồng độ kẽm tại vùng bề mặt catot trở nên giàu sẽ bị ảnh hưởng bởi quá trình khuyếch tán và giảm dần. Khi mật độ dòng tăng lên, thúc đẩy tốc độ mạ, kéo theo ảnh hưởng của quá trình khuyếch tán kẽm vào bề mặt catot mạnh hơn, dẫn đến hàm lượng kẽm trong hợp kim giảm dần [3].

- Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hàm lượng Ni trong hợp kim rất rõ ràng, nhiệt độ tăng thì nồng độ Ni tăng mạnh. Nhiệt độ cao thuận tiện cho quá trình kết tủa của niken, lớp mạ sáng, bề mặt mịn. Nhiệt độ ảnh hưởng đến E^{cb} theo phương trình Nernst. Quá trình mạ hợp kim Zn-Ni thì niken phóng điện trước ($E_{Ni^{2+}/Ni}$ = -0,25V; $E_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,76V) tức là quá thế của niken nhỏ hơn quá thế của kẽm; khi nhiệt độ tăng thì quá thế sẽ giảm, quá thế của niken giảm ít hơn so với quá thế của kẽm, do vậy, khi tăng nhiệt độ, hàm lượng niken trong hợp kim Zn-Ni tăng.

Khi nhiệt độ tăng lên 45 ^oC, lượng niken trong hợp kim đạt 17,29 %. Hàm lượng niken trong hợp kim lớn hơn 15 % không làm tăng khả năng bảo vệ cho lớp phủ mà còn làm lớp mạ hợp kim giòn hơn, khó thụ động và tăng chi phí do tiêu hao niken nên khoảng nhiệt độ phù hợp cho mạ hợp kim Zn-Ni là từ 20-40 ^oC.

Đánh giá nhanh khả năng bảo vệ của lớp mạ bằng cách đo đường cong phân cực Tafel trong dung dịch 3,5 % NaCl, đồ thị và kết quả thế ăn mòn, dòng ăn mòn của các lớp mạ ở mật độ dòng và nhiệt độ khác nhau được trình bày trong hình 3 và bảng 3.



Hình 3. *Đường cong phân cực Tafel của lớp mạ hợp kim Zn-Ni ở các mật độ dòng và nhiệt độ khác nhau.*

- Kết quả cho thấy theo chiều tăng của mật độ dòng mạ, thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn, dòng ăn mòn giảm dần trong khoảng từ $157{,}074.10^{-6}$ đến $49{,}955.10^{-6}$ A/cm^2. Vì thành phần hợp kim biến đổi không nhiều khi thay đổi mật độ dòng, nên khả năng bảo vệ tăng là do lớp mạ dày hơn khi mạ ở mật độ dòng cao.

Bảng 3. *Thế và dòng ăn mòn của lớp mạ Zn-Ni theo mật độ dòng và nhiệt độ dung dịch.*

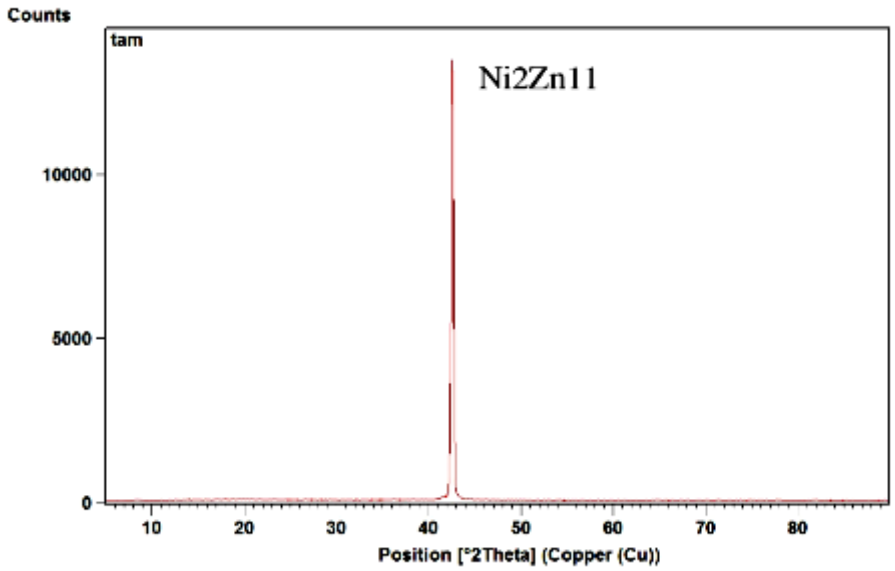
D_k (mA/cm^2)	**E_{corr}, (mV)**	**i_{corr}, A/cm^2**	**βa, mV**	**βc, mV**	**Tốc độ ăn mòn (mm/năm)**
10	- 783	$157{,}074.10^{-6}$	102,3	942,5	2,914
50	-782	$118{,}513.10^{-6}$	72,3	726,2	2,199
90	- 749	$91{,}085.10^{-6}$	65,6	699,4	1,690
120	- 699	$55{,}338.10^{-6}$	71,2	383,3	1,433
150	-696	$49{,}955.10^{-6}$	101,8	456,7	0,927
Nhiệt độ (^{o}C)					
20	- 786	$124{,}074.10^{-6}$	100,4	414,1	2,246
25	- 766	$99{,}562.10^{-6}$	88,9	514,0	1,658
30	-748	$68{,}513.10^{-6}$	71,7	821,6	1,072
35	- 747	$38{,}454.10^{-6}$	65,4	266,2	0,784
40	-741	$38{,}566.10^{-6}$	71,7	821,6	0,792
45	-738	$38{,}631.10^{-6}$	67,0	658,5	0,830

- Theo nhiệt độ dòng ăn mòn đạt giá trị nhỏ nhất ở 35 ^{o}C tương ứng với lượng niken cao nhất 14,45%, các mẫu mạ ở nhiệt độ cao hơn (Ni ≥15%) dòng ăn mòn không giảm. Tốc độ ăn mòn trong khoảng 0,830-2,914 mm/năm chứng tỏ khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao của hợp kim Zn-Ni.

3.3. Đánh giá tính chất lớp mạ

Một số tính chất của hợp kim Zn-Ni được đánh giá trên mẫu hợp kim Zn-Ni có hàm lượng Ni 12,09 %, chiều dày 20 μm:

- Phổ IR của lớp mạ có cực đại đặc trưng xuất hiện trong 2θ = 43,22°, công thức phân tử của nó là γ-Ni_2Zn_{11}, kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với các tài liệu đã công bố, dạng pha tinh thể gamma là dạng cấu trúc hợp kim Zn-Ni cho khả năng chống ăn mòn tốt nhất đã được nhiều công trình khẳng định [4, 5]. Pha trong hợp kim thay đổi theo hàm lượng Ni trong hợp kim, Ni cao hợp kim có cấu trúc đơn pha γ-Ni_2Zn_{11} (Ni ≥ 10%), lớp phủ có Ni dưới 10% hợp kim là hỗn hợp của nhiều pha khác nhau [4].



Hình 4. *Phổ IR của lớp mạ hợp kim Zn-Ni (Ni 12,09 %).*

- Độ cứng của hợp kim Zn-Ni xác định bằng thiết bị đo độ cứng Vickers Wilson Wolpert 432 SVD - 223 HV.

- Mẫu thử nghiệm mù muối gồm 2 mẫu mạ Zn-Ni cùng dung dịch và chế độ mạ; 01 mẫu không thụ động và 01 mẫu thụ động bằng dung dịch thụ động Cr(III) – (Spectra Mate 25) thụ động với thời gian 30 giây ở nhiệt độ 30 ^{o}C tạo màu cầu vồng. Kết quả thử nghiệm phun muối trung tính cho thấy, mẫu mạ Zn-Ni không thụ động xuất hiện gỉ đỏ sau 864 giờ (36 ngày). Mẫu Zn-Ni thụ động tăng khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp mạ thêm 216 giờ (9 ngày), xuất hiện gỉ đỏ sau 1080 giờ (45 ngày) phun muối.

4. KẾT LUẬN

1. Hợp kim Zn-Ni có hàm lượng Ni cao (12 -15 %) được tạo thành từ dung dịch mạ axit với tỷ lệ Zn/Ni trong khoảng từ 1/2 - 3/5, boric từ 10-15 g/L, Na_2SO_4 từ 40-50 g/L ở chế độ mật độ dòng và nhiệt độ dung dịch tương ứng là 10-90 mA/cm^2 và 20-40 ^{o}C.

2. Hợp kim Zn-Ni có độ bền chống ăn mòn cao chịu 1080 giờ phun muối.

Lời cảm ơn*: Nhóm tác giả cám ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài Ươm mầm công nghệ "Nghiên cứu dung dịch và công nghệ mạ hợp kim kẽm bảo vệ chống ăn mòn cho vũ khí trang bị kỹ thuật sử dụng trong môi trường biển đảo" để thực hiện công trình này*.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. M.M. Abou-Krisha, A.M. Zaky and A.A. Toghan, *"Morphology, compostion and corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni alloys from sulphate electrolytes",* Asian journal of biochemistry 1 (1): 84-97, 2006.

[2]. S. Shivakumara, U Manohar, Y Arthoba Naik, T V Venkatesha, *"Influence of addivitives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath",* Bull, Mater. Sci., **Vol. 30**, No.5, 10-2007, p 455-462.

[3]. M.J. Rahman, S.R.Sen, M. Moniruzzaman, *"Morphology and properties of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings on mild steel, Journal of Mechanical engineering",* Vol. ME 40, **No. 1**, June 2009.

[4]. Bui Thi Thanh Huyen, Le Viet Dai, Ngo Thi Minh Thuy, Hoang Thi Bich Thuy, *"Influence of nickel concentration on the characteristics of the electroplating Zn-Ni alloy",* Vietnam Journal of Science and Technology **55 (5B)** (2017) 187-193.

[5]. Soroor Ghaziof, Wei Gao, *"Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath",* Applied surface science **311** (2014) 635-642.

ABSTRACT

RESEARCH ON ELECTRODEPOSITION OF ZINC NICKEL ALLOY (Ni 12 - 15%)

In this paper, the results of the research on Zinc-nickel (Zn-Ni) alloys plated on steel substrate from the acid solution are presented. The Zn-Ni alloys electrochemically deposited on mild steel under various deposition conditions were investigated. The effects of plating conditions (e.g. bath, composition, current density, and temperature) on the coating composition, morphology, corrosion properties, and microhardness were elucidated. The Zn-Ni alloys were electrodeposited from sulfate electrolyte baths with Ni/Zn ratios from 1/2 to 3/5, 10 - 15 g/L H_3BO_3, 40 - 50 g/L Na_2SO_4, current density 10 - 90 mA/cm^2, temperature 20 - 40 ^oC. The formed Zn-Ni alloys had Ni content of 12 - 15%, single-phase structure of γ-Ni_2Zn_{11}, the hardness of 223 HV, and endurance of 1080 hours in saline solution sprays.

Keywords: Zn-Ni alloy; Electroplating; Sulfate tank; Tank composition.

Nhận bài ngày 18 tháng 4 năm 2020
Hoàn thiện ngày 02 tháng 6 năm 2020
Chấp nhận đăng ngày 03 tháng 8 năm 2020

Địa chỉ: Viện Hóa học - Vật liệu, Viện KH-CN quân sự.
*Email: phuongvhhvl@yahoo.com.vn.