

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ đến hình thái bề mặt của lớp mạ kẽm bằng phương pháp Hull

Nguyễn Thị Thanh Hương*, Lê Đức Bảo, Đào Bích Thủy, Trương Thị Nam,
Uông Văn Vỹ, Nguyễn Văn Chiến, Lê Bá Thắng, Nguyễn Thị Bảo Linh

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

*Email: huongp1vktnd@gmail.com

Nhận bài: 04/11/2021; Hoàn thiện: 10/10/2022; Chấp nhận đăng: 12/12/2022; Xuất bản: 28/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.84.2022.58-65>

TÓM TẮT

Bài báo sử dụng phương pháp Hull với dung dịch mạ kẽm axit bằng kỹ thuật mạ dòng 1 chiều để xác định một số điều kiện công nghệ thích hợp của quá trình mạ kẽm. Kết quả nghiên cứu cho thấy nồng độ muối, tỷ lệ phụ gia, nhiệt độ và pH của dung dịch mạ có ảnh hưởng rất đáng kể đến hình thái bề mặt lớp mạ. Thành phần đơn của dung dịch mạ tối ưu như sau: $ZnCl_2$ 60 g/L, NH_4Cl 250 g/L, AZA 30 mL/L, AZB 1,5 mL/L; nhiệt độ 20 - 30 °C; pH 5,0 - 5,3.

Từ khóa: Mạ kẽm; Ăn mòn; Hull cell.

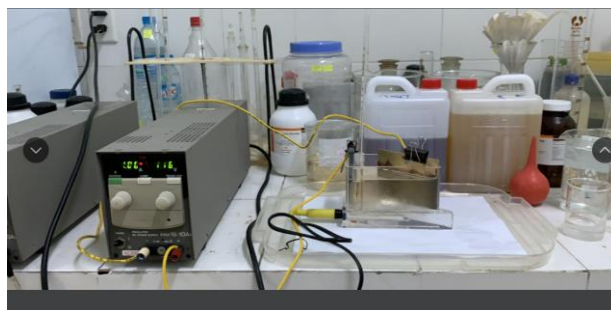
1. MỞ ĐẦU

Mạ kẽm là phương pháp kinh tế và hiệu quả trong bảo vệ chống ăn mòn thép cacbon. Lớp mạ kẽm bảo vệ cho thép cacbon theo hai cơ chế: tạo màng ngăn cách thép với môi trường xâm thực và bảo vệ thép theo cơ chế điện hóa [1-2].

Ở nước ta, công nghệ mạ nói chung và mạ kẽm nói riêng luôn được các nhà nghiên cứu và nhà sản xuất quan tâm do nhu cầu thực tiễn, chi phí đầu vào thấp và chất lượng sản phẩm ổn định. Theo đó, các nghiên cứu đều tạo ra lớp mạ kẽm trên hệ mạ kẽm kiềm hoặc hệ mạ kẽm axit và chưa nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của phụ gia AZA và AZB đến chất lượng của lớp mạ. Bên cạnh thành phần chính của dung dịch mạ, ngày nay, người ta cho rằng, thành phần, chủng loại, bản chất của phụ gia giữ vai trò rất quan trọng, quyết định đến hình thái bề mặt, chất lượng và độ bền của lớp mạ [3, 4]. Do đó, cần tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung dịch, chế độ mạ, xác định các thông số mạ tối ưu để quá trình mạ kẽm ổn định nhất khi đưa thêm phụ gia. Bài báo này, giới thiệu một số kết quả nghiên cứu bước đầu về ảnh hưởng nồng độ muối, tỷ lệ phụ gia, nhiệt độ, pH của dung dịch mạ đến hình thái bề mặt lớp mạ kẽm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất - thiết bị



Hình 1. Mô hình thiết bị thí nghiệm theo phương pháp Hull.

a. Hóa chất:

$ZnCl_2$, NH_4Cl , AZA, AZB, HCl: PA, Trung Quốc.

Nước cất 1 lần: Việt Nam.

b. Thiết bị:

Máy đo pH: Meterlab PHM210, Pháp

Thiết bị Hull 250 mL: Việt Nam,

Cân phân tích: Ohaus, Mỹ, độ chính xác 10^{-4} g

Nguồn Điện: Kikusui, Nhật, 220V(AC)/12V(DC).

2.2. Phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng

a. Phương pháp nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng:

Các thành phần của dung dịch mạ như nồng độ muối, hàm lượng phụ gia và yếu tố công nghệ như nhiệt độ, pH của dung dịch mạ được lần lượt thay đổi theo phương pháp thường biến. Tối ưu hóa từng yếu tố ảnh hưởng nhằm tìm ra điều kiện tối ưu của dung dịch mạ. Cụ thể: Nồng độ $ZnCl_2$ từ 40 g/L đến 80 g/L, nồng độ NH_4Cl từ 200 g/L đến 300 g/L, lượng phụ gia AZA trong khoảng 0-50 mL/L, AZB trong khoảng 0,5-2,5 mL/L, nhiệt độ trong khoảng 10-50 °C và pH 4-6.

b. Phương pháp đánh giá hình thái bề mặt:

Hình thái bề mặt và việc kiểm tra đánh giá sự phân bố lớp mạ kẽm trên bề mặt được tiến hành với thước Hull, dòng áp 1A.



Hình 2. Thước Hull ứng với dòng áp 1A.

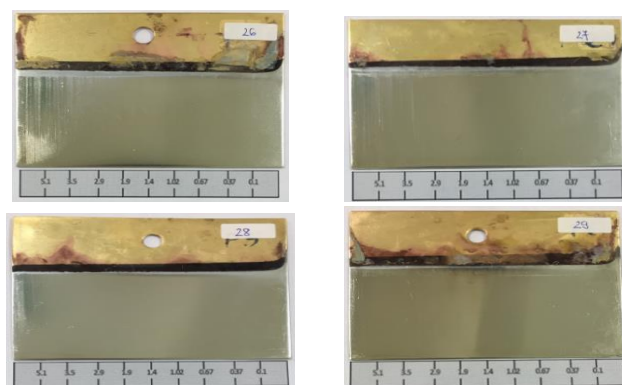
3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng $ZnCl_2$

Ảnh hưởng của hàm lượng $ZnCl_2$ được tiến hành với thành phần đơn dung dịch mạ và điều kiện cụ thể ở bảng 1 dưới đây.

Bảng 1. Thành phần dung dịch mạ kẽm với hàm lượng $ZnCl_2$ thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
$ZnCl_2$, g/L	40	50	60	70	80
NH_4Cl , g/L	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	5	5	5	5	5
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu mẫu	Mẫu 26	Mẫu 27	Mẫu 28	Mẫu 29	Mẫu 30



Hình 3. Hình thái bề mặt của mẫu 26; mẫu 27; mẫu 28 và mẫu 29.

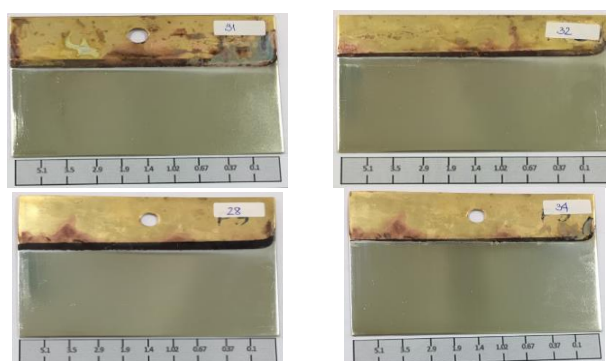
Kết quả phân tích đánh giá cho thấy, khi sử dụng $ZnCl_2$ với lượng 40 g/L và 50 g/L trong dung dịch mạ kẽm, lớp mạ hình thành có bề mặt nhám, khoảng sọc hiện rõ (mẫu 26, mẫu 27). Khi tăng lên 60 g/L, lớp mạ thu được có bề mặt bóng, đẹp không xuất hiện các khuyết tật. Việc bổ sung thêm tiếp lượng $ZnCl_2$ (70 g/L và 80 g/L) vào dung dịch mạ không tạo ra lớp mạ có hình thái bề mặt mong muốn, bề mặt mạ xuất hiện lại các vết nhám, khoảng sọc, màu nâu vàng. Do đó, chúng tôi lựa chọn hàm lượng $ZnCl_2$ là 60 g/L để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng NH_4Cl

Ảnh hưởng của hàm lượng NH_4Cl được tiến hành với thành phần đơn dung dịch mạ và điều kiện cụ thể ở bảng 2 dưới đây.

Bảng 2. Thành phần dung dịch mạ kẽm với hàm lượng NH_4Cl thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
$ZnCl_2$, g/L	60	60	60	60	60
NH_4Cl , g/L	200	225	250	275	300
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	5	5	5	5	5
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu mẫu	Mẫu 31	Mẫu 32	Mẫu 28	Mẫu 34	Mẫu 35



Hình 4. Hình thái bề mặt của mẫu 31; mẫu 32; mẫu 28 và mẫu 34.

Kết quả phân tích cho thấy, khi sử dụng NH_4Cl với lượng 200 g/L và 225 g/L trong dung dịch mạ kẽm, lớp mạ hình thành có bề mặt nhám, khoảng sọc hiện rõ (mẫu 31, mẫu 32). Khi tăng

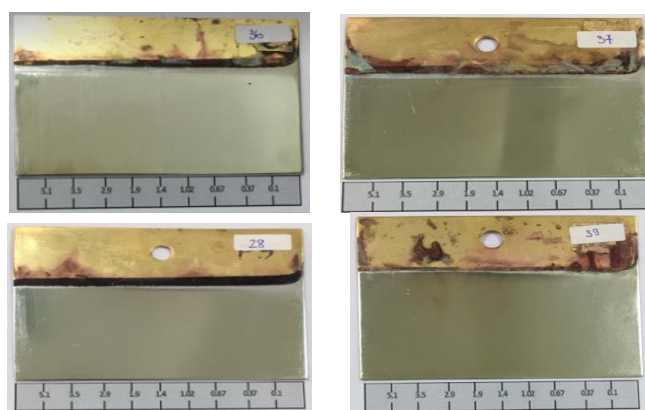
lên 250 g/L, lớp mạ thu được có bề mặt bóng, đẹp không xuất hiện các khuyết tật. Việc bổ sung thêm tiếp lượng $ZnCl_2$ (275 g/L và 300 g/L) vào dung dịch mạ không tạo ra lớp mạ có hình thái bề mặt mong muốn, bề mặt mạ xuất hiện lại các vết nhám, khoảng sọc, màu nâu vàng. Do đó, chúng tôi lựa chọn hàm lượng NH_4Cl là 250 g/L để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp $ZnCl_2$ và NH_4Cl

Ảnh hưởng của hàm lượng hỗn hợp $ZnCl_2$ và NH_4Cl được tiến hành với thành phần đơn dung dịch và điều kiện mạ cụ thể ở bảng 3 dưới đây.

Bảng 3. Thành phần dung dịch mạ kèm với hàm lượng $ZnCl_2$ và NH_4Cl thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
$ZnCl_2$, g/L	40	50	60	70	80
NH_4Cl, g/L	200	225	250	275	300
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	5	5	5	5	5
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu mẫu	Mẫu 36	Mẫu 37	Mẫu 38	Mẫu 39	Mẫu 40



Hình 5. Hình thái bề mặt của mẫu 36; mẫu 37; mẫu 38 và mẫu 39.

Kết quả phân tích cho thấy, khi sử dụng $ZnCl_2$ (hàm lượng 40 g/L và 50 g/L) và NH_4Cl (hàm lượng 200 g/L và 225 g/L) cho lớp mạ nhám, xước, sọc chạy dài trên bề mặt (mẫu 36 và mẫu 37). Khi tiếp tục tăng hàm lượng $ZnCl_2$ lên 60 g/L và NH_4Cl lên 250 g/L, sau khi mạ, hình thái bề mặt lớp mạ bóng, đều (mẫu 38). Khi bổ sung thừa hai muối này sẽ khiến bề mặt mẫu xuất hiện các sọc dọc ở mật độ dòng lớn và màu nâu vàng.

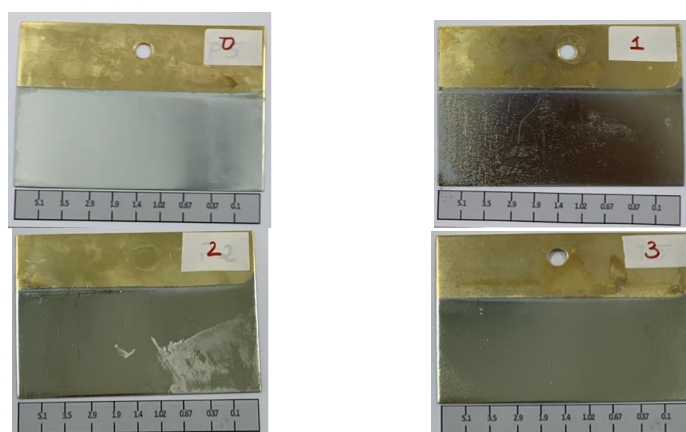
3.4. Ảnh hưởng của lượng phụ gia AZA

Ảnh hưởng của hàm lượng AZA được tiến hành với thành phần đơn dung dịch và điều kiện mạ cụ thể ở bảng 4 dưới đây.

Kết quả cho thấy mẫu 0, không chứa phụ gia, lớp mạ thô, ráp, bề mặt sần sùi. Đối với mẫu 1 và mẫu 2, bổ sung phụ gia AZB và AZA (10-20 mL/L) cho lớp mạ nhám, độ bóng không tốt. Mẫu 3, bổ sung 30 mL/L AZA, cho lớp mạ bóng đẹp. Khi tiếp tục bổ sung thêm AZA, mẫu 4 xuất hiện các vết sần ở 3,5-5,1 A và nhám ở mép mẫu. Mẫu 5, ở 3,5-5,1A, lớp mạ nhám, độ bóng không đồng đều, xuất hiện những vết đen trên bề mặt của cả 2 mẫu. Do đó, chúng tôi lựa chọn AZA tối ưu là 30 mL/L để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 4. Thành phần dung dịch mạ kẽm với lượng phụ gia AZA thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5	Dung dịch số 6
ZnCl ₂ , g/L	60	60	60	60	60	60
NH ₄ Cl, g/L	250	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	0	10	20	30	40	50
AZB, mL/L	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	5	5	5	5	5	5
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30	30
Ký hiệu lớp mạ	Mẫu 0	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4	Mẫu 5



Hình 6. Hình thái bề mặt của mẫu 0; mẫu 1; mẫu 2 và mẫu 3.

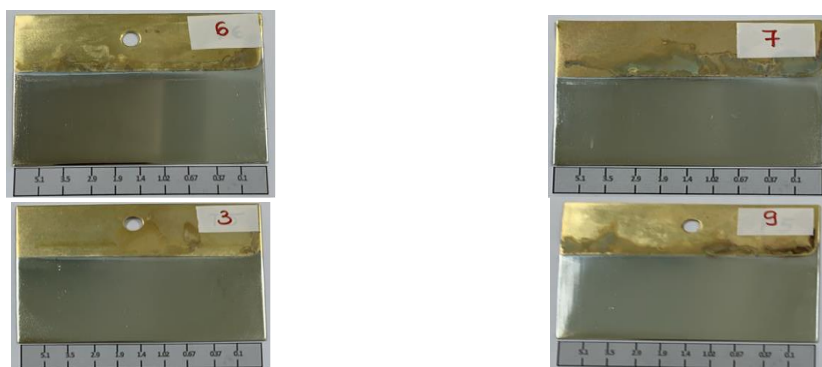
3.5. Ảnh hưởng của lượng phụ gia AZB

Ảnh hưởng của hàm lượng AZB được tiến hành với thành phần đơn dung dịch và điều kiện mạ cụ thể ở bảng 5 dưới đây.

Bảng 5. Thành phần dung dịch mạ kẽm với lượng phụ gia AZB thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
ZnCl ₂ , g/L	60	60	60	60	60
NH ₄ Cl, g/L	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	0,5	1	1,5	2	2,5
pH	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu lớp mạ	Mẫu 6	Mẫu 7	Mẫu 3	Mẫu 9	Mẫu 10

Kết quả cho thấy mẫu 6, mẫu 7 chứa 0,5-,1,0 mL/L AZB, lớp mạ có độ bóng không đồng đều, lớp mạ có hiện tượng nhám nhẹ ở các góc. Mẫu 3, bổ sung 30 mL/L AZA, 1,5 mL AZB cho lớp mạ bóng đẹp. Khi tiếp tục bổ sung thêm AZB, mẫu 9 và mẫu 10 lớp mạ có hiện tượng bị sọc ở mật độ đồng 5,1A. Do đó, chúng tôi lựa chọn AZB tối ưu là 1,5 mL/L để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.



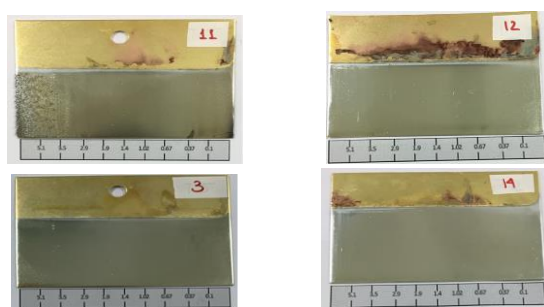
Hình 7. Hình thái bề mặt của mẫu 6; mẫu 7; mẫu 3 và mẫu 9.

3.6. Ảnh hưởng của hỗn hợp phụ gia AZA và AZB

Ảnh hưởng của hàm lượng AZA, AZB được tiến hành với thành phần đơn dung dịch và điều kiện mạ cụ thể ở bảng 6 dưới đây.

Bảng 6. Thành phần dung dịch mạ kẽm với nồng độ AZA và AZB thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
ZnCl ₂ , g/L	60	60	60	60	60
NH ₄ Cl, g/L	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	10	20	30	40	50
AZB, mL/L	0,5	1	1,5	2	2,5
pH	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu lớp mạ	Mẫu 11	Mẫu 12	Mẫu 3	Mẫu 14	Mẫu 15



Hình 8. Hình thái bề mặt của mẫu 11; mẫu 12; mẫu 3 và mẫu 14.

Kết quả phân tích cho thấy, mẫu 11 bề mặt mẫu thô ráp, nhám không có tính thẩm mỹ, mẫu 12 bề mặt mẫu không nhám nhẹ, các góc và cạnh của mẫu độ bóng phân bố không đồng đều. Mẫu 3 được bổ sung đủ phụ gia cho ra lớp mạ bóng đẹp. Mẫu mạ 14 và 15 xuất hiện các sọc trên bề mặt mẫu trong khoảng mật độ 5,1A.

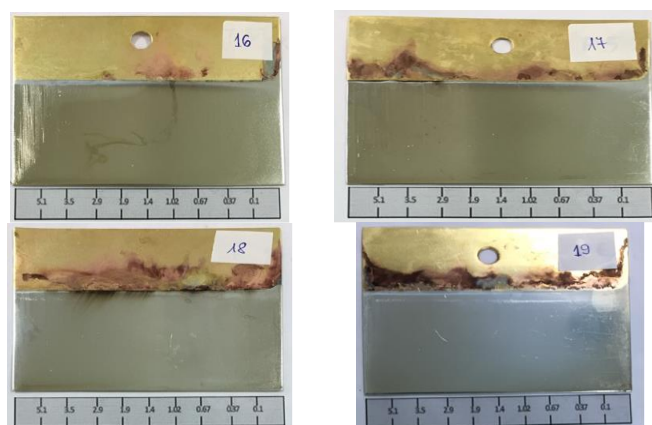
Như vậy, việc bổ sung thêm phụ gia có ý nghĩa quan trọng đối với dung dịch mạ, nó ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng mẫu mạ.

3.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chất lượng mẫu mạ được tiến hành với điều kiện mạ cụ thể ở bảng 7 dưới đây.

Bảng 7. Thành phần dung dịch mạ kẽm với nhiệt độ thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
ZnCl ₂ , g/L	60	60	60	60	60
NH ₄ Cl, g/L	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Nhiệt độ, °C	10	20	30	40	50
Ký hiệu lớp mạ	Mẫu 16	Mẫu 17	Mẫu 18	Mẫu 19	Mẫu 20



Hình 9. Hình thái bề mặt của mẫu 16; mẫu 17; mẫu 18 và mẫu 19.

Kết quả phân tích cho thấy, mẫu 16 bề mặt mẫu có hiện tượng xỉn và độ bóng không tốt ở các cạnh của mẫu mạ, do ở nhiệt độ thấp muối trong dung dịch sẽ bị kết tinh một phần. Trong khi đó, mẫu 17 và mẫu 18 cho bề mặt mẫu mạ bóng đẹp. Mẫu 19 và mẫu 20 lần lượt thử nghiệm tại nhiệt độ 40 °C và 50 °C, ở nhiệt độ cao, lượng phụ gia đã bị bay hơi một phần dẫn đến bề mặt mẫu xỉn màu và có độ bóng không đồng đều. Do đó, nhiệt độ tối ưu là 30 °C.

3.8. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến chất lượng mẫu mạ được tiến hành với điều kiện mạ cụ thể ở bảng 7 dưới đây.

Bảng 8. Thành phần dung dịch mạ kẽm với pH thay đổi.

Thành phần và chế độ mạ	Dung dịch số 1	Dung dịch số 2	Dung dịch số 3	Dung dịch số 4	Dung dịch số 5
ZnCl ₂ , g/L	60	60	60	60	60
NH ₄ Cl, g/L	250	250	250	250	250
AZA, mL/L	30	30	30	30	30
AZB, mL/L	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH	4	4,5	5	5,5	6
Nhiệt độ, °C	30	30	30	30	30
Ký hiệu lớp mạ	Mẫu 21	Mẫu 22	Mẫu 23	Mẫu 24	Mẫu 25



Hình 10. Hình thái bề mặt của mẫu 21; mẫu 22; mẫu 23 và mẫu 24.

Kết quả phân tích cho thấy, mẫu 21 xuất hiện các khoảng sọc ở mép mẫu từ 1,02 - 5,1 A, mẫu 22 khoảng sọc xuất hiện từ 2,9 - 5,1 A ở mép mẫu. Mẫu 23 bề mặt mẫu bóng, đẹp không thấy xuất hiện khoảng sọc. Mẫu 24 bề mặt mẫu tương đối đẹp, có xuất hiện nhám nhỏ trong khoảng 5,1 A. Mẫu 25 bề mặt mẫu xuất hiện khoảng sọc trong khoảng từ 0,1 - 0,37 A và nhám trong khoảng từ 5,1 A. Như vậy, pH tối ưu là 5.

4. KẾT LUẬN

Nồng độ muối ($ZnCl_2$, NH_4Cl), phụ gia (AZA, AZB), nhiệt độ và pH của dung dịch mạ có ảnh hưởng rất rõ rệt đến hình thái lớp mạ kẽm. Việc thay đổi tỷ lệ của các yếu tố này có ảnh hưởng trực tiếp tới độ bóng, độ nhám, độ đồng đều và màu sắc của lớp mạ. Đơn thành phần và điều kiện làm việc phù hợp nhất để có lớp mạ kẽm bóng, đều, đẹp như sau: $ZnCl_2$ 60 g/L, NH_4Cl 250 g/L, AZA 30 mL/L, AZB 1,5 mL/L; nhiệt độ 20 – 30 °C; pH 5,0 - 5,3.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ của Đề án: “Hoàn thiện công nghệ mạ kẽm thụ động Cr(III) tự động tạo ra lớp phủ có độ bền ăn mòn cao trên các linh kiện phụ tùng ô tô, xe máy đáp ứng được nhu cầu sản xuất công nghiệp hỗ trợ trong nước.”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Minh Hoàng, “Công nghệ mạ điện,” NXB Khoa học và Kỹ thuật, tr. 35-40, (1998).
- [2]. Trần Minh Hoàng, Nguyễn Văn Thanh, Lê Đức Tri, “Sổ tay mạ điện,” NXB Khoa học và Kỹ thuật, tr. 121-156, (2003).
- [3]. Nguyễn Văn Lộc, “Công nghệ mạ điện,” NXB Giáo dục, tr. 117-129, (2005).
- [4]. Nguyễn Khương, “Những quy trình kỹ thuật mạ kim loại và hợp kim”, Tập 1, 2, NXB Khoa học và Kỹ thuật, (2006).

ABSTRACT

Study of the effect of some technological factors on the surface morphology of galvanized layers using Hull method

This paper uses Hull method with acid coating solution by 1-way current plating technique to determine the appropriate technological conditions. The results show that the salt concentration, additive ratio, temperature and pH of the plating solution have a very clear influence on the surface morphology of the plating. The components in the optimal coating solution are as follows: $ZnCl_2$ 60 g/L, NH_4Cl 250 g/L, AZA 30 mL/L, AZB 1.5 mL/L; 20 – 30 °C; pH 5.0 - 5.3.

Keywords: Electrochemical; Corrosion; Hull cell.