

NGHIÊN CỨU LỚP THỤ ĐỘNG ỨC CHẾ ĂN MÒN ĐA KIM LOẠI Mo/Zr/Ti TRÊN NỀN THÉP

CORROSION INHIBITION OF STEEL BY CHROMIUM-FREE CONVERSION COATING ON INORGANIC (Mo/Zr/Ti)

Dương Thị Hồng Phần¹, Nguyễn Tiến Dũng¹, Lê Minh Đức¹, Đào Hùng Cường²

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; dthphan@dut.udn.vn

²Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng; cuongdh1949@gmail.com

Tóm tắt - Lớp phủ thụ động chứa Mo, Zr và Ti đã được thực hiện thành công trên nền thép bằng cách nhúng trong dung dịch chứa 17g/l Na_2MoO_4 , 8g/l K_2ZrF_6 , 1g/l H_2TiF_6 và pH= 5. Hình thái cấu trúc tế vi của bề mặt và sự hiện diện thành phần nguyên tố Mo/Zr/Ti trên bề mặt thép nền đã được nghiên cứu và xác nhận bằng kính hiển vi điện tử quét kết hợp phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM/EDX). Đường cong phân cực biểu diễn mối quan hệ điện thế và dòng ăn mòn thu được khi có và không có lớp phủ thụ động trên nền thép cho thấy có sự giảm dòng ăn mòn trên bề mặt thép có phủ lớp thụ động này. Mặt khác, khả năng bảo vệ ăn mòn của lớp phủ thụ động còn được khảo sát bằng thiết bị phun sương muối, lớp màng phá hủy hoàn toàn sau thời gian 4 giờ. Lớp phủ thụ động đã tăng cường tính năng chống ăn mòn cho nền thép.

Từ khóa - Na_2MoO_4 ; K_2ZrF_6 ; H_2TiF_6 ; chống ăn mòn; lớp phủ thụ động; thiết bị phun sương muối.

Abstract - Passivation coating containing Mo, Zr and Ti has been successfully applied on steel by dipping it in solution of 17g/l Na_2MoO_4 , 8g/l K_2ZrF_6 , 1g/l H_2TiF_6 and pH= 5. The microscopic structure and the presence of Mo/Zr/Ti on surface of the steel have been studied using Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX). Polarization method, applied to determine the corrosion potential and current of coating with and without passivation layer on the steel, shows that the corrosion current density decreases when using Mo/Zr/Ti coating. On the other hand, the capacity of corrosive protection of passivation coating is also investigated by the salt spray tests. Passivation layer can be completely destroyed after 4 hours of test. The passivation layers can improve the anticorrosion of surface steels.

Key words - Na_2MoO_4 ; K_2ZrF_6 ; H_2TiF_6 ; corrosion protection; passivation coating; salt spray tests.

1. Đặt vấn đề

Thép, một trong những vật liệu phổ biến nhất trên thế giới nhờ vào khả năng chịu lực lớn và độ bền cao. Với hơn 1,3 tỷ tấn được sản xuất hàng năm, sử dụng làm nguyên liệu chính trong ngành xây dựng, công nghiệp cơ khí, phương tiện vận tải và vũ khí [1]. Tuy nhiên, trong các môi trường không khí, trong đất hay trong vùng ngập nước thì thép dễ bị ô-xy hóa, phá hủy và làm giảm tuổi thọ của công trình một cách nhanh chóng. Chính vì vậy, thụ động kim loại là một trong những biện pháp hiệu quả, thông dụng nhất hiện nay để bảo vệ và đảm bảo tính công tác của các cấu kiện thép [2].

Lớp thụ động phủ trên bề mặt thép với mục đích làm tăng độ bám dính của màng hữu cơ với nền thép đồng thời nâng cao khả năng chống ăn mòn cho nền kim loại. Trong đó, lớp phủ thụ động truyền thống cromat trước đây đã được sử dụng rộng rãi trong xử lý bề mặt của thép với khả năng chống ăn mòn cao. Tuy nhiên, hexavalent chromium, Cr (VI) là chất độc hại, gây nguy cơ ung thư ở người và ô nhiễm môi trường cao. Do đó, muối cromat bị cấm sử dụng từ năm 2006 bởi Luật bảo vệ môi trường EU, Tổ chức về hạn chế các chất độc hại RoHS (Restriction Of Hazardous Substances) và theo Cơ quan Bảo vệ Môi Sinh Hoa Kỳ (EPA) [3]. Trong xu thế phát triển bền vững, nhiều lớp phủ chứa các thành phần thân thiện với môi trường được các nhà khoa học trên thế giới tập trung nghiên cứu định hướng thay thế Cr như molybdate, phosphate, Ti/Zr và các nguyên tố đất hiếm [3, 4, 7, 9].

Lớp ức chế ăn mòn molybdate được đánh giá cao về khả năng thay thế cho ion cromat (VI) trong lĩnh vực bảo vệ kim loại bởi không những có khả năng chống ăn mòn tốt tương tự, mà còn là chất ức chế không độc hại, an toàn với môi trường [4]. Tuy nhiên, chất ức chế ăn mòn molybdate chỉ đạt hiệu quả cao hơn khi có mặt của hợp chất oxy hóa. Bên cạnh đó, màng thụ động Ti/Zr cũng được

đánh giá cao về khả năng ức chế ăn mòn trên bề mặt thép trong những thập kỷ gần đây [9, 10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo lớp phủ chứa Mo/Zr/Ti trên nền thép bằng phương pháp hóa học nhằm cải thiện khả năng bảo vệ chất nền dưới tác động của môi trường xâm thực thông qua phương pháp đo đường cong phân cực Tafel, phương pháp mù sương muối. Bên cạnh đó, sử dụng kính hiển vi điện tử quét phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM/EDX) để cung cấp thông tin về cấu trúc tế vi của bề mặt và thành phần nguyên tố lớp phủ đa kim loại.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và dụng cụ thí nghiệm

Các hóa chất K_2ZrF_6 , Na_2MoO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, H_2TiF_6 được cung cấp từ hãng Aldrich, CHLB Đức.

Các loại hóa chất thông thường khác NaOH, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , HNO_3 , các dụng cụ thí nghiệm khác được mua trên thị trường Việt Nam.

2.2. Bài toán quy hoạch thực nghiệm

Bài toán quy hoạch thực nghiệm thiết lập ma trận gồm 27 thí nghiệm dựa trên phần mềm Statgraphics plus XVII.2 để đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng ăn mòn của lớp phủ thụ động (Bảng 1). Các yếu tố ảnh hưởng cần khảo sát bao gồm nồng độ hoạt tính của ZrF_6^{2-} (4; 6 và 8 g/l của K_2ZrF_6), TiF_6^{2-} (1; 4 và 7g/l của H_2TiF_6), MoO_4^{2-} (7; 14 và 21 g/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$) và pH của dung dịch (2; 3,5; 5). Nhiệt độ và thời gian ngâm mẫu trong dung dịch lần lượt là 20°C và 3 phút, được duy trì trong tất cả các thí nghiệm.

2.3. Phương pháp tạo lớp phủ lớp thụ động Mo/Zr/Ti

Mẫu thép thường được chuẩn bị với kích thước (40 x 15 x 1) mm đo đường cong phân cực, (25 x 10 x 1) mm

để phân tích hình ảnh cấu trúc tế vi hoặc (100 x 50 x 1) mm đo độ mù sương muối theo tiêu chuẩn ASTM B117. Mẫu được mài cơ học bằng các loại giấy nhám P-600, P-800 rồi P-1000 sẽ được rửa sạch trong dòng nước chảy rồi ngâm vào dung dịch NaOH (10g/l), Na₂CO₃ (8g/l), Na₃PO₄ (12g/l) trong 30 phút để tẩy dầu mỡ.

Mẫu được rửa sạch bằng nước cất rồi tiếp tục ngâm vào NaOH 5% nhiệt độ (70 – 80°C) trong 30 phút với mục đích hoạt hóa bề mặt. Mẫu rửa lại bằng nước cất và bảo quản trong aceton. Tiến hành ngâm ngập mẫu thép trong dung dịch ức chế với thời gian, nhiệt độ quy định cho 27 thí nghiệm. Mỗi thí nghiệm tiến hành cho ba mẫu thép. Cuối cùng đem mẫu sấy ở nhiệt độ (130 – 140°C) trong 40 phút.

2.4. Các phương pháp nghiên cứu hóa lý đặc trưng

2.4.1. Phương pháp đo đường cong Tafel

Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp phủ qua phép đo đường cong Tafel được thực hiện trên máy điện hóa đa năng PGS-HH10 (Việt Nam) tại phòng thí nghiệm Hóa lý – Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên bình đo 3 điện cực: điện cực làm việc, điện cực đối (thép không gỉ) và điện cực so sánh (Ag/AgCl).

2.4.2. Phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF)

Các phép đo phân tích XRF để xác định thành phần thép nền, lớp phủ thụ động được thực hiện tại Trung tâm Phân tích Phân loại Xuất nhập khẩu, chi nhánh Miền Trung.

2.4.3. Kính hiển vi điện tử quét/ Phổ tán xạ năng lượng tia X (SEM/EDX)

Mẫu được đo tại Trung tâm Đánh giá Hư hỏng Vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu (SEM/EDX Jeol JMS 6400, Japan).

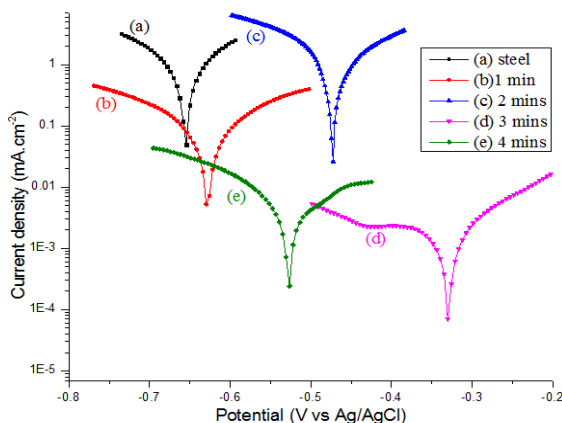
2.4.4. Phương pháp đo độ mù sương muối

Phép đo được tiến hành tại Công ty sơn Hải Vân (SAM-Y90, theo tiêu chuẩn ASTM B117).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định thế ăn mòn (E_{corr}) từ việc đo đường cong phân cực

3.1.1. Khảo sát thời gian ngâm mẫu ảnh hưởng đến thế ăn mòn (E_{corr})



Hình 1. Đường cong phân cực của thép trong dung dịch khi thay đổi thời gian ngâm (a) không ngâm, (b) 1 phút, (c) 2 phút, (d) 3 phút và (e) 4 phút. Tốc độ quét thế 10mV/s

Đường cong Tafel thu được trong dung dịch 21g/l MoO₄²⁻, 8g/l ZrF₆²⁻, 7g/l TiF₆²⁻ và pH = 2 với thời gian

ngâm mẫu khác nhau thể hiện trên Hình 1.

Có thể nhận thấy rằng, khi tăng dần thời gian ngâm mẫu thì dòng ăn mòn đều có xu hướng giảm nhanh chóng và thế ăn mòn dịch chuyển dần sang phía dương hơn so với thép không phủ lớp thụ động ($E_{corr} = -0,65V$). Tiếp tục tăng thời gian ngâm mẫu lên 4 phút thì dòng ăn mòn lại tăng và thế ăn mòn lại dịch chuyển về phía âm hơn ($E_{corr} = -0,53V$). Như vậy, tại thời gian ngâm mẫu là 3 phút ($E_{corr} = -0,33V$) có dòng và thế ăn mòn tốt hơn ngâm mẫu trong 1, 2 và 4 phút ($E_{corr} = -0,62$; $-0,47$ và $-0,53V$). Trong môi trường ăn mòn có chứa các tác nhân gây thụ động nói trên, các phản ứng có thể xảy ra như sau:

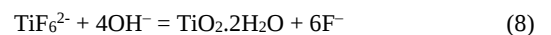
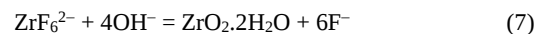
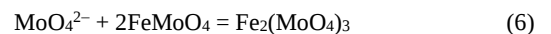
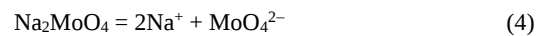
+ Phản ứng anode là phản ứng hòa tan Fe



+ Phản ứng cathode là các phản ứng giải phóng H₂, khử O₂ xảy ra đồng thời trên cathode tùy thuộc môi trường

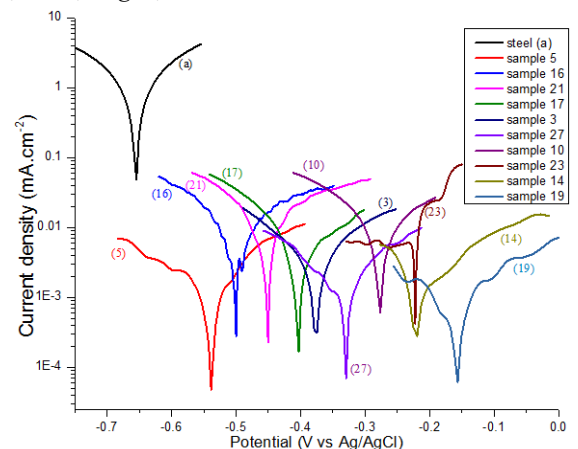


Quá trình hình thành lớp phủ thụ động trên các vùng cathode tế vi của mẫu thép



Điều này có thể giải thích rằng, ban đầu Fe hòa tan nhiều, phản ứng cathode (2) và (3) thuận lợi hơn do lượng electron cung cấp nhiều, dẫn đến pH cục bộ tăng cao. Nhưng sau một thời gian, xung quanh bề mặt mẫu thép, Fe²⁺ trong dung dịch sẽ bão hòa, có sự cạnh tranh kết tủa giữa Mo, Zr, Ti và Fe nên việc hình thành màng trên bề mặt sắt bị giảm xuống làm cho thế ăn mòn chuyển trở lại về phía âm. Do đó, chọn thời gian ngâm mẫu thích hợp nhất là 3 phút.

3.1.2. Thế ăn mòn (E_{corr}) của 27 tổ mẫu trong bài toán quy hoạch thực nghiệm



Hình 2. Đường cong Tafel của 10 tổ mẫu trong bài toán quy hoạch thực nghiệm. Tốc độ quét thế 10mV/s

Dựa vào Hình 2, so với thép nền ($E_{corr} = -0,65V$) thì tất cả lớp phủ ở 27 tổ mẫu thí nghiệm cho thấy thế ăn mòn đều dịch chuyển về phía dương hơn và đồng thời dòng ăn mòn cũng giảm xuống đáng kể. Thế ăn mòn tăng nhiều nhất ở tổ

mẫu 19 ($E_{\text{corr}} = -0,15\text{V}$) và tăng ít nhất là tổ mẫu 22 ($E_{\text{corr}} = -0,54\text{V}$) so với thép nền. Các mẫu còn lại cũng cho kết quả phù hợp với hướng nghiên cứu khi dòng ăn mòn đều giảm và thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương (Bảng 1).

Bảng 1. Nồng độ các chất, độ pH và thế ăn mòn 27 mẫu

Mẫu	MoO_4^{2-} (g/l)	H_2TiF_6 (g/l)	K_2ZrF_6 (g/l)	pH	E_{corr} (V)
1	14,0	4,0	6,0	3,5	-0,39
2	14,0	4,0	6,0	3,5	-0,40
3	14,0	4,0	6,0	3,5	-0,38
4	7,0	1,0	4,0	2,0	-0,30
5	7,0	1,0	4,0	5,0	-0,53
6	7,0	1,0	8,0	2,0	-0,48
7	7,0	1,0	8,0	5,0	-0,26
8	7,0	7,0	4,0	2,0	-0,32
9	7,0	7,0	4,0	5,0	-0,51
10	7,0	7,0	8,0	2,0	-0,29
11	7,0	7,0	8,0	5,0	-0,18
12	14,0	1,0	4,0	2,0	-0,46
13	14,0	1,0	4,0	5,0	-0,34
14	14,0	1,0	8,0	2,0	-0,21
15	14,0	1,0	8,0	5,0	-0,17
16	14,0	7,0	4,0	2,0	-0,50
17	14,0	7,0	4,0	5,0	-0,40
18	14,0	7,0	8,0	2,0	-0,29
19	14,0	7,0	8,0	5,0	-0,15
20	21,0	1,0	4,0	2,0	-0,37
21	21,0	1,0	4,0	5,0	-0,45
22	21,0	1,0	8,0	2,0	-0,54
23	21,0	1,0	8,0	5,0	-0,22
24	21,0	7,0	4,0	2,0	-0,48
25	21,0	7,0	4,0	5,0	-0,25
26	21,0	7,0	8,0	2,0	-0,37
27	21,0	7,0	8,0	5,0	-0,32

Kết quả nghiên cứu quy hoạch thực nghiệm, cho phép thiết lập được một phương trình hồi quy thể hiện sự phụ thuộc E_{corr} vào nồng độ và pH của các chất tham gia. Đây là cơ sở chọn được điều kiện tối ưu để đạt thế ăn mòn cao.

3.2. Kết quả sơ bộ (Bài toán quy hoạch thực nghiệm)

3.2.1. Phương trình hồi quy của 4 yếu tố

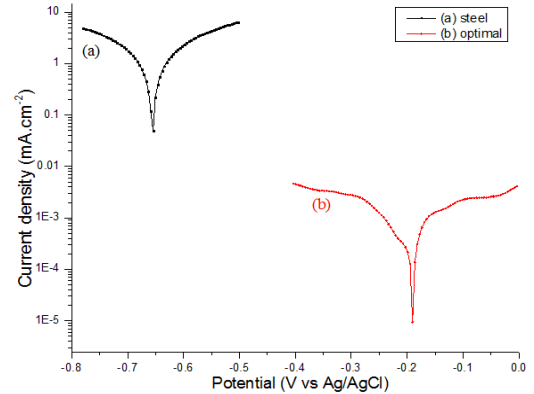
Sau khi sử dụng phần mềm Statgraphics plus XVII.2 cho bài toán quy hoạch thực nghiệm 27 mẫu đã cho ra một phương trình hồi quy:

$$R^2 = 59,8\%$$

$$E_{\text{corr}} = -0,39 - 0,0162[\text{Mo}] + 0,0225[\text{Ti}] + 0,1192[\text{Zr}] + 0,0692\text{pH} - 0,014[\text{Mo}][\text{Ti}] - 0,044[\text{Mo}][\text{Zr}] + 0,076[\text{Mo}]\text{pH} + 0,024[\text{Ti}][\text{Zr}] + 0,004[\text{Ti}]\text{pH} + 0,077[\text{Zr}]\text{pH} - 0,104[\text{Mo}]^2 + 0,15[\text{Ti}]^2$$

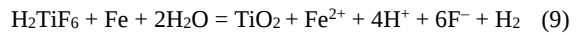
Trên Hình 3 có thể nhận thấy rằng, việc sử dụng lớp phủ thụ động Mo/Zr/Ti rất có hiệu quả trong việc chống ăn

mòn khi so sánh với thép nền. Lớp phủ thụ động ở nồng độ tối ưu MoO_4^{2-} 17g/l, ZrF_6^{2-} 8g/l, TiF_6^{2-} 1g/l và pH=5 làm giảm dòng ăn mòn một cách rõ rệt đồng thời thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn ($E_{\text{corr}} = -0,19\text{V}$) tăng 0,46V.



Hình 3. Đường cong Tafel của thép nền và thép phủ lớp thụ động với dung dịch tối ưu. Tốc độ quét thế 10mV/s

Khi nhúng Fe vào dung dịch tối ưu, các phản ứng xảy ra:



Tạo màng kết tủa do xảy ra phản ứng (5) và (6)

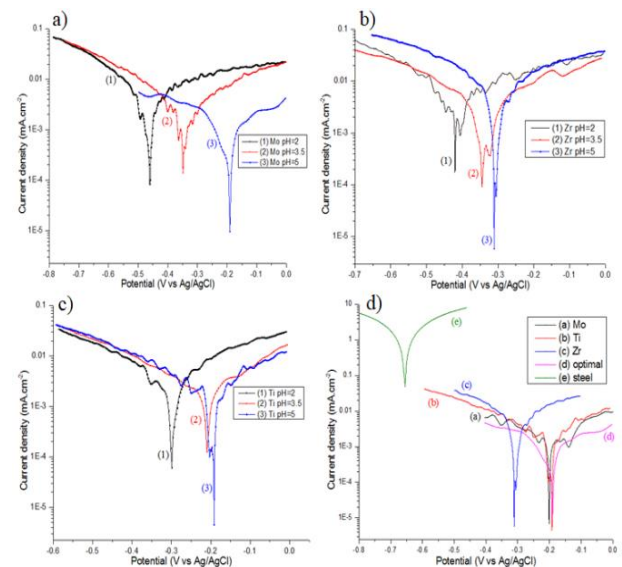
Đồng thời, quá trình thủy phân xảy ra càng làm tăng khả năng tạo màng trên thép đặc biệt khi pH cao sẽ xảy ra phản ứng (7) và (8).

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, ZrO_2 hoặc/ và TiO_2 phát triển tại một số vị trí tâm trên bề mặt Fe và phát triển thành màng [5, 6, 7, 8]. Theo cơ chế này, có thể xảy ra sự cạnh tranh kết tủa trên điện cực Fe. Sự kết hợp của thành phần MoO_4^{2-} , ZrF_6^{2-} và TiF_6^{2-} cho được màng thụ động có tính chất bảo vệ tốt hơn màng chứa Ti và Mo [4] hay Zr và Ti [9].

3.2.2. Khảo sát sự phụ thuộc pH vào thế ăn mòn (E_{corr})

a. Đối với từng nguyên tố (Mo, Ti, Zr)

Đường cong Tafel thu được trong các dung dịch có pH khác nhau được thể hiện;



Đối với MoO_4^{2-} có nồng độ 17g/l

Có thể nhận thấy, khi giá trị pH của dung dịch chứa MoO_4^{2-} tăng lên thì thể ăn mòn cũng tăng theo về phía dương hơn (−0,46V đến −0,2V). Tuy nhiên dòng ăn mòn tại pH=2 và 3,5 không giảm xuống rõ rệt bằng pH=5. Điều này càng khẳng định thêm độ tin cậy của phương trình hồi quy 4 yếu tố khi lựa chọn pH của dung dịch tối ưu.

Đối với K_2ZrF_6 nồng độ 8g/l

Dựa vào Hình 5b, ta thấy tại pH= 2 có thể ăn mòn $E_{\text{corr}} = -0,42\text{V}$, pH= 3,5 thể ăn mòn $E_{\text{corr}} = -0,35\text{V}$ và pH=5 thể ăn mòn $E_{\text{corr}} = -0,31\text{V}$ điều đó cho ta biết được khi pH tăng lên thì thể ăn mòn cũng tăng lên và đồng thời dòng ăn mòn của thép cũng giảm xuống.

Đối với H_2TiF_6 nồng độ 1g/l

Trên Hình 5c cũng cho thấy khi độ pH tăng từ 2 lên 5 thì thể ăn mòn của lớp phủ H_2TiF_6 , 1g/l cũng tăng theo từ −0,3V lên −0,2V (tăng 0,10V). Tuy nhiên, tốc độ dòng ăn mòn thay đổi không theo thể ăn mòn. Dòng ăn mòn tại pH=3,5 là lớn nhất và tại pH = 5 là nhỏ nhất. Điều này càng khẳng định, độ pH có ảnh hưởng rất lớn đến các nồng độ của các dung dịch tối ưu.

b. So sánh đường cong Tafel của từng dung dịch tối ưu riêng lẻ với hỗn hợp dung dịch Mo/Zr/Ti tại pH=5

Khi so sánh với thép nền thì từng dung dịch MoO_4^{2-} , 17g/l; K_2ZrF_6 , 8g/l; H_2TiF_6 , 1g/l và hỗn hợp dung dịch tối ưu khi pH=5 thì tất cả các lớp phủ này đều làm giảm tốc độ ăn mòn một cách nhanh chóng và thể ăn mòn tăng lên đáng kể. Lớp phủ thụ động Mo/Zr/Ti có thể ăn mòn lớn nhất khi so với từng lớp phủ riêng lẻ tại cùng một pH.

3.3. Hình thái học và cấu trúc bề mặt

3.3.1. Kết quả nghiên cứu bằng kỹ thuật XRF

Thép phủ lớp thụ động trong dung dịch tối ưu được chọn và đem đo XRF để phân tích thành phần nguyên tố trên lớp nền thép. Kết quả thể hiện trong Bảng 2 cho thấy Mo/Zr/Ti đều có trên lớp phủ thụ động với hàm lượng khác nhau, nguyên tố Ti có mặt trên lớp phủ nhiều nhất (71,3%) và nguyên tố Zr có hàm lượng tương đối nhỏ (1,7%) có thể chọn chiều dày lớp phủ để quét chưa lớn.

Bảng 2. Thành phần các nguyên tố của lớp phủ thụ động trên nền thép (chiều dày quét 100µm)

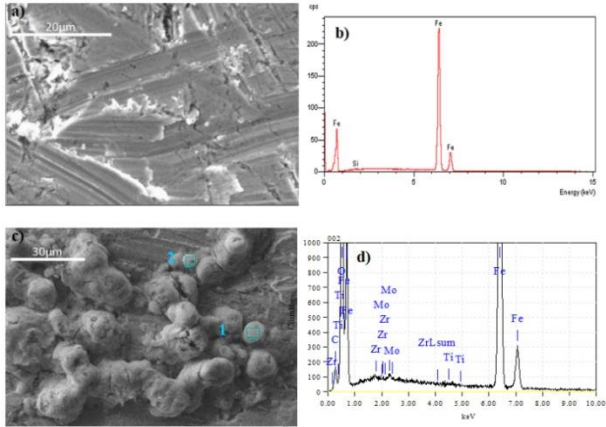
Nguyên tố	Hàm lượng (%)
Mo	26,9219
Zr	1,7487
Ti	71,3294

3.3.2. SEM/EDX

Cấu trúc tế vi và thành phần nguyên tố trên bề mặt mẫu được phân tích trên máy SEM/EDX Jeol JMS 6400. Trên Hình 6a, 6b với mẫu thép ban đầu, có thể nhìn thấy các rãnh sâu do quá trình mài cơ học ở trên bề mặt và chỉ peak thành phần nguyên tố Fe và Si trên mẫu này.

Cấu trúc màng thụ động khá đặc biệt so với ban đầu, nhìn thấy nhiều cấu trúc hạt nhỏ trên bề mặt (Hình 6c). Các vết rãnh sâu do đánh bóng bề mặt mất hẳn. Trong quá trình tạo màng thụ động ở pH= 5, các hợp chất muối của $\text{Fe}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ và oxit của Zr, Ti được tạo thành trên bề mặt

thép dựa vào cơ sở ban đầu là sự có mặt của các peak của các nguyên tố Mo, Zr, Ti, Fe và O (Hình 6d).



Hình 6. SEM/EDX của bề mặt thép trước (a, b) và sau (c, d) khi thụ động trong dung dịch chứa Mo/Zr/Ti

Nhìn vào kết quả EDX (Bảng 3, vị trí 1 và 2 tương ứng trong Hình 6c), ở vùng 2 đã hiển thị rõ 3 thành phần Mo (0,57% tính theo khối lượng), Zr (0,16%), Ti (0,05%). Nhưng vùng 1 chỉ nhìn thấy thành phần Mo (0,89%), Ti (0,19%). Peak của Zr không thể hiện, có thể do cường độ của các peak Fe, Mo, C, O quá mạnh nên che khuất hoặc lượng Zr có thể tham gia lớp phủ khá nhỏ ở vùng này.

Lớp phủ thụ động trên nền thép chủ yếu là các oxit của Zr, Ti và muối của Mo. Sự có mặt của Fe^{2+} trong lớp phủ thụ động có thể tạo nên hợp chất phức $\text{Mo}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_z\text{O}_t$, tạo nên tính bảo vệ cho nền thép [5, 10, 11].

Bảng 3. Thành phần nguyên tố trên vùng 1 và 2 của bề mặt Fe sau khi thụ động

Nguyên tố	%khối lượng	
	Vùng 1	Vùng 2
C	5,33	4,12
O	37,85	39,15
Mo	0,89	0,57
Zr	0,00	0,16
Ti	0,19	0,05
Fe	55,74	55,95
Tổng	100,00	100,00

3.4. Tính kháng ăn mòn

Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ thụ động trên nền thép thể hiện qua phép đo mũ sương muối. Mẫu thép nền và thép có phủ lớp thụ động có kích thước (100 x 50 x 1) mm được đưa vào thiết bị phun muối SAM-Y90 ở dạng sương theo dõi thời gian bắt đầu và kết thúc ăn mòn.

Kết quả cho thấy mẫu thép nền sau 1 giờ đặt vào thiết bị thì toàn bộ bề mặt tấm thép đã phá hủy. Mẫu thép có phủ lớp thụ động bị phá hủy hoàn toàn bề mặt sau 4 giờ đặt mẫu. Như vậy việc phủ lớp thụ động lên thép làm chậm đi thời gian phá hoại, do đó việc bảo vệ thép sẽ tốt hơn.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã xác định được chế độ tạo lớp màng thụ động trên nền thép bằng một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện – nhúng mẫu thép vào dung

dịch thụ động trong 3 phút. Dung dịch gồm 17g/l Na_2MoO_4 , 8g/l K_2ZrF_6 , 1g/l H_2TiF_6 ; pH = 5.

Bằng phép đo điện hóa (đường cong phân cực, đường Tafel) cho thấy màng thụ động có hiệu quả trong việc nâng cao chống ăn mòn cho nền thép thể hiện qua: giảm dòng ăn mòn, chuyển thế điện cực về phía dương hơn.

Các ảnh chụp SEM/EDX cho thấy cấu trúc khá đặc biệt của lớp thụ động và xác định thành phần nguyên tố thể hiện sự có mặt của Mo/Zr/Ti trên nền thép. Tuy nhiên có vùng chưa hiện được rõ sự có mặt Zr, có thể do hàm lượng Zr thấp, các peak của các nguyên tố khác mạnh hơn đã che chắn nên không thể hiện rõ.

Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ thụ động trên nền thép thể hiện qua độ mù sương muối có thời gian ăn mòn lâu hơn gấp 4 lần với thép nền trơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trịnh Xuân Sén, *Ăn mòn và Bảo vệ kim loại*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2006.
- [2] Vale' rie Sauvart-Moynot, Serge Gonzalez, Jean Kittel, Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection, *Progress in Organic Coatings* 63 (2008) 307–315.
- [1] D. Heller, W. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, Effect of phosphate source on the posttreatment and corrosion performance of cerium based conversion coatings on Al 2024-T3, *J. Electrochem. Soc.* 156 (11) (2009) C400.
- [3] Le Minh Duc, Nguyen Thi Huong, Duong Thi Hong Phan, Vu Quoc Trung, Dao Hung Cuong, "Improve the corrosion resistance Ti, Mo", *Tạp chí KH và CN, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, Tập 53-Số 4A, 80-86, 2015 (2nd International Workshop on Corrosion and Protection of Materials 26-29 October 2015, Ha Noi, Viet Nam).
- [4] R. Mohammad Hosseini, A.A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, M. Sarayloo, "The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating", *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 437–446.
- [5] G. Yoganandan, K. Pradeep Premkumar, J.N. Balaraju, "Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy", *Surface & Coatings Technology* 270 (2015) 249–258.
- [6] H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, "The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversioncoatings", *Corrosion Science* 94 (2015) 466–475.
- [7] Konrad Tarka, *Thesis for the degree of licentiate of engineering, Corrosion of painted galvanized steel pretreated with Zr-based thin films*, Chalmers university of technology, Gothenburg, Sweden 2015.
- [8] Lê Minh Đức, Nâng cao khả năng chống ăn mòn của lớp phủ hữu cơ bằng lớp biến tính Zr, Ti, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng*, Số 1(110).2017, 29, 2017.
- [9] O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu and K. Nisancioglu, "Formation and characterisation of Ti – Zr based conversion layers on AA6060 aluminium", *Surf. Coatings Technol.*, vol.184, pp. 278–290, 2004.
- [10] S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, J. Zimmerman, and W. Fristad, "Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment", *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 4, pp. 1912–1924, 2011.

(BBT nhận bài: 18/05/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 07/06/2017)