

LỰA CHỌN NỒNG ĐỘ AXIT AXETIC THÍCH HỢP CHO DUNG DỊCH THỤ ĐỘNG Cr(III)

Hoàng Thị Hương Thủy¹, Vũ Hồng Nam²

TÓM TẮT

Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ axit axetic trong dung dịch thụ động Cr(III) đến màu sắc, khối lượng và độ bền ăn mòn của màng thụ động trên nền thép mạ kẽm. Kết quả cho thấy, nồng độ axit axetic trong dung dịch có ảnh hưởng lớn tới khối lượng và độ bền ăn mòn của màng thụ động. Nồng độ axit axetic 6ml/l là thích hợp cho dung dịch thụ động Cr(III). Nồng độ axit axetic cao hơn sẽ làm cho bề mặt của lớp thụ động bị mờ và không làm tăng độ bền ăn mòn.

Từ khóa: Dung dịch thụ động Cr(III), kẽm, độ bền ăn mòn.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp thụ động Cr(VI) hay Cr(III) được sử dụng phổ biến để cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho lớp mạ kẽm [6,8]. Trong thụ động Cr(VI), axit axetic được thêm vào dung dịch để tăng chiều dày màng trong các trường hợp cần phải đưa chiều dày màng lên cỡ 1000-1500 nm [8]. Hiện nay, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, dung dịch và lớp thụ động có chứa ion Cr^{6+} có độc tính cao và có khả năng gây ung thư, chi phí xử lý nước thải cao [9]. Để thay thế lớp thụ động Cr^{6+} , nhiều dung dịch thụ động khác nhau được đề xuất, trong đó được quan tâm nhất là các dung dịch chứa ion Cr^{3+} [1,2,3,4,7]. Trong phương pháp thụ động Cr(III), axit axetic chưa được đưa vào dung dịch thụ động [3,4,7] hoặc chỉ có trong phần chuẩn bị dung dịch [1,2], chưa có bất kỳ một nghiên cứu nào nói lên ảnh hưởng của nó đến màu sắc, khối lượng và độ bền ăn mòn của màng thụ động. Do đó, trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả lựa chọn nồng độ axit axetic thích hợp cho dung dịch thụ động Cr(III) sử dụng để thụ động cho lớp mạ kẽm trên nền thép.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

2.1.1. Tạo mẫu thử nghiệm

Mẫu thí nghiệm: thép cacbon kích thước 100 x 50 x 1,2mm được đánh bóng bằng giấy ráp, tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ, sau đó được mạ kẽm (theo quy trình ULTIMAT AZ của hãng Enthone) trong bể mạ có dung tích 25 lít với thành phần và chế độ mạ được trình bày ở bảng 1.

^{1,2} Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

Bảng 1. Thành phần và chế độ mạ kẽm

ZnCl ₂	60g/l	NH ₄ Cl	250g/l
AZA	30ml/l	AZB	1,5ml/l
pH	4,8 - 5,4	Nhiệt độ	Thường
D _k	2A/dm ²	Thời gian	30 phút
Anot	Kẽm 99,995%	Chế độ đảo trộn	Đung đưa catot

Lớp mạ kẽm đạt được chiều dày trung bình 13μm.

Pha chế dung dịch: DD₀ là dung dịch thụ động Cr(III) có thể tích 1 lít với thành phần cơ bản trình bày trong bảng 2. Từ DD₀, pha chế các dung dịch từ DD₁ đến DD₆ là các dung dịch thụ động Cr(III) có chứa thêm axit axetic lần lượt là 1ml, 2ml, 4ml, 6ml, 8ml và 10ml.

Các hoá chất được sử dụng là hoá chất tinh khiết (P) có xuất xứ từ Trung Quốc. Các dung dịch được pha bằng nước cất.

Bảng 2. Thành phần cơ bản của dung dịch thụ động Cr(III)

Cr(III) (ở dạng Cr ₂ (SO ₄) ₃ . 6H ₂ O)	5g/l
Chất tạo phức	6g/l
Co(II) (ở dạng CoSO ₄ .7H ₂ O)	2g/l
pH	2-2,5
Thời gian nhúng	60s
Nhiệt độ	20-30°C

pH của dung dịch sau khi thêm axit axetic được đo bằng máy đo pH METERLAB pHM210 và được điều chỉnh bằng HNO₃ hoặc NH₄OH.

Thụ động lớp mạ kẽm: mẫu mạ kẽm được hoạt hoá trong dung dịch HNO₃ 0,5% thể tích trong 3-5s. Tiến hành thụ động các mẫu lần lượt trong dung dịch thụ động Cr(III). Sau khi thụ động, mẫu được rửa bằng nước, nước cất, xi khô và sấy 30 phút ở nhiệt độ 80°C.

2.1.2. Phương pháp thử nghiệm

Màng thụ động sau khi đã sấy khô được để 48h trong bình hút ẩm, sau đó được đánh giá màu sắc bằng mắt thường.

Xác định khối lượng màng thụ động bằng cân phân tích SHIMADZU AEG-220G với độ chính xác 0,0001g:

m₀ - khối lượng của mẫu thép trước khi mạ.

m₁ - khối lượng của mẫu sau khi mạ kẽm.

m₂ - khối lượng của mẫu sau khi thụ động.

m₃ - khối lượng của mẫu khi bóc lớp thụ động.

Tiến hành bóc lớp thụ động trong dung dịch CrO₃ 200g/l, nhiệt độ 80°C, thời gian 1 phút. Sau đó, mẫu được rửa sạch, sấy khô ở nhiệt độ 80°C, thời gian 30 phút và cân lại khối lượng (*m₃*). Khối lượng màng thụ động được tính theo công thức sau: $\Delta m_a = (m_2 - m_3) \cdot 1000 \text{ (mg)}$ [1].

Trong quá trình thụ động kẽm bị tan mất một phần vào dung dịch, khối lượng kẽm hòa tan được tính như sau: $\Delta m_b = (m_1 - m_3) \cdot 1000 \text{ (mg)}$ [2]

Độ bền ăn mòn của lớp thụ động được xác định bằng phương pháp phun muối (NSS) theo tiêu chuẩn JIS H 8502:1999 trong tủ muối Q - FOG CCT 600 (Mỹ) với điều kiện thử nghiệm được trình bày trên bảng 3 [5].

Bảng 3. Điều kiện thử nghiệm muối

pH dung dịch	Nồng độ NaCl	Áp suất phun	Nhiệt độ kiểm tra	Nhiệt độ bồn bão hoà	Tốc độ phun
6,5 - 7,2	5%	1,0 Atm	$35 \pm 2^\circ\text{C}$	$47 \pm 2^\circ\text{C}$	2ml/giờ/80cm ²

Số mẫu thử nghiệm cho mỗi loại: tối thiểu 3 mẫu.

2.2. Kết quả, thảo luận

2.2.1. Màu sắc màng thụ động

Các mẫu thụ động sau khi sấy được quan sát trực tiếp bằng mắt thường trên bề mặt mẫu. Kết quả trình bày trên bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ axit axetic đến màu sắc màng thụ động

Nồng độ axit axetic, ml/l	Màu sắc màng thụ động
0	Vàng nhạt
1	Vàng - Hồng nhạt
2	Xanh nước biển - Vàng
4	Hồng - Vàng
6	Xanh lá cây - Hồng
8	Xanh lá cây, mờ mép mẫu
10	Xanh lá cây, mờ mép mẫu

Khi tăng nồng độ axit axetic, màu sắc của các màng thụ động có sự thay đổi. Sự thay đổi màu sắc nói lên sự tăng đáng kể chiều dày màng thụ động [9]. Khi nồng độ axit axetic tăng đến 8ml/l, có hiện tượng mờ mép mẫu và vết mờ có chiều hướng rộng hơn khi nồng độ axit axetic tăng thêm. Điều này cho thấy, nồng độ axit axetic ảnh hưởng đến độ dày màng thụ động nhưng chỉ trong phạm vi cho phép, nếu quá giới hạn đó khả năng bám dính của màng với nền giảm ảnh hưởng đến ngoại quan của sản phẩm.

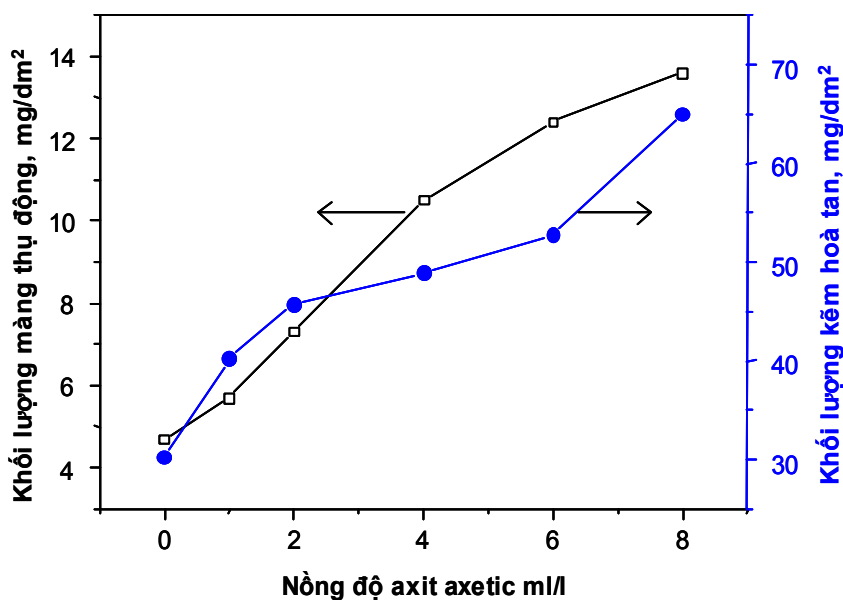
2.2.2. Khối lượng màng thụ động

Tiến hành khảo sát khối lượng màng thụ động khi thay đổi nồng độ axit axetic trong dung dịch thụ động, sự thay đổi khối lượng màng thụ động và khối lượng kẽm hoà tan của màng thụ động được thể hiện trên bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nồng độ axit axetic đến khối lượng màng thụ động và khối lượng kẽm hòa tan

Nồng độ axit axetic, ml/l	Khối lượng màng thụ động, mg/dm^2	Khối lượng kẽm hòa tan, mg/dm^2
0	4,7	4,4
1	5,7	6,7
2	7,3	8,1
4	10,5	8,8
6	12,4	9,4
8	13,6	12,9

Qua bảng trên cho thấy, khi tăng nồng độ axit axetic trong dung dịch thụ động, ảnh hưởng rất lớn đến khối lượng lớp thụ động và tổng lượng kẽm bị hòa tan khỏi nền. Khối lượng của lớp thụ động tăng gần như tuyến tính, khi nồng độ axit axetic tăng lên 8 ml/l, khối lượng lớp thụ động tăng lên gần gấp 3 so với khi không có mặt axit axetic. Khi tăng nồng độ axit axetic trong dung dịch thụ động, tổng lượng kẽm bị hòa tan khỏi nền tăng, tuy nhiên không tuyến tính. Khối lượng kẽm hòa tan có xu hướng tăng nhanh khi tăng nồng độ axit axetic từ 4 lên 8ml/l (hình 1).



Hình 1. Thay đổi khối lượng màng thụ động và khối lượng kẽm hoà tan theo nồng độ axit axetic trong dung dịch

2.2.3. Thử nghiệm mù muối

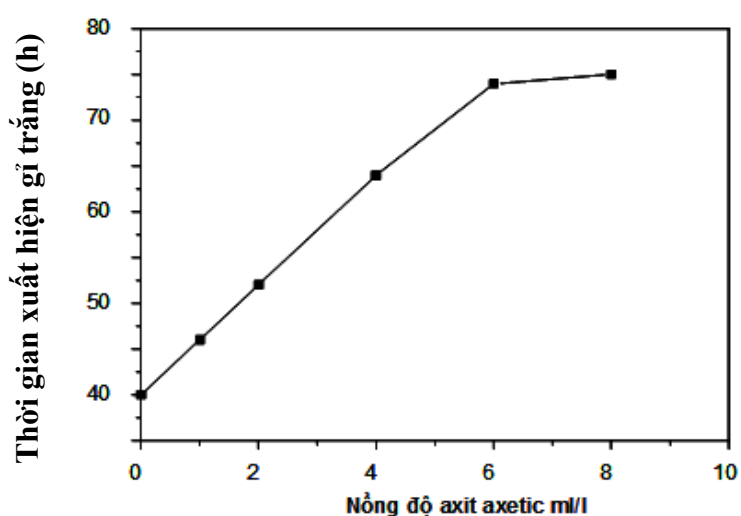
Ảnh chụp và kết quả đánh giá thời gian xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt mẫu nghiên cứu được thể hiện trên hình 2, hình 3 và bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ axit axetic đến thời gian xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt mẫu

Nồng độ axit axetic, ml/l	Thời gian xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt, giờ
0	40,0
1	45,5
2	52,5
4	64,6
6	74,9
8	75,0



Hình 2. Mẫu thử động trước phun muối và khi xuất hiện gỉ trắng



Hình 3. Ảnh hưởng nồng độ axit axetic trong dung dịch đến thời gian xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt

Khi tăng nồng độ axit axetic đến 6ml/l, độ bền ăn mòn của mẫu thụ động tăng tuyến tính, kết quả này tương thích với sự tăng khối lượng màng thụ động. Còn khi nồng độ axit axetic tăng đến 8ml/l độ bền ăn mòn gần như không tăng mặc dù khối lượng màng thụ động tăng (hình 3). Điều này có thể giải thích, khi tăng độ dày màng thụ động khả năng bám dính của màng với nền giảm, độ xốp của màng tăng lên nên độ bền ăn mòn không tăng.

3. KẾT LUẬN

Qua khảo sát về màu sắc, khối lượng, độ bền ăn mòn của lớp thụ động Cr^{3+} trên nền thép mạ kẽm khi có mặt axit axetic trong dung dịch thụ động, chúng tôi đi đến những kết luận sau:

Khi tăng nồng độ axit axetic trong dung dịch thụ động, khối lượng màng thụ động tăng đồng thời với sự tăng của khối lượng kẽm hoà tan và màu sắc cũng thay đổi theo chiều hướng tăng chiều dày màng thụ động. Độ bền ăn mòn của màng thụ động cũng tăng khi nồng độ axit axetic tăng từ 0 - 6ml/l.

Sự tăng của khối lượng màng thụ động và sự thay đổi màu sắc nói lên sự tăng đáng kể chiều dày màng khi có mặt của axit axetic.

Khi tăng nồng độ axit axetic đến (8ml/l) độ bền ăn mòn gần như không tăng, bề mặt của lớp thụ động bị mờ mép mẫu.

Nồng độ axit axetic 6ml/l là lựa chọn thích hợp cho dung dịch thụ động.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Thị Thanh Hương, Lê Bá Thắng (2014), *Độ bền ăn mòn của màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm*, Tạp chí Hóa học. 52 (6B) tr.124-127.
- [2] Nguyễn Thị Thanh Hương, Lê Bá Thắng, Trương Thị Nam, Nguyễn Văn Chiến, Nguyễn Văn Khương, Lê Đức Bảo (2015), *Nghiên cứu hình thái, cấu trúc của màng thụ động Cr^{3+} trên lớp mạ kẽm*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ. 53 (2) tr.221-230.
- [3] J. Diaddario, L. Leonard and M. Marzano (2003), *Trivalent chromate conversion coating*, US patent No 20030145909.
- [4] Grasso L., Fantoli A.S. and all (2006), *Corrosion resistance of Cr(III) based conversion layer on zinc coatings in comparison with a traditional Cr(VI) based passivation treatment*, La Metallurgia Italiana pp.31-39.
- [5] Japanese industrial standard JIS H 8502:1999.
- [6] P. Preikschat, R.Ransen and P. Hulser, (2001), *Chromium(VI) - free conversion layer and process for producing the same*, US patent No 6287704.
- [7] Wei-Kun Chen, Ching-Yuan Bai, Chung-Ming Liu, Chao-Sung Lin, Ming-Der Ger (2010), *The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys*, Applied Surface Science 256, pp.4924-4929.

- [8] L.F.G William (1978), *The effect of chromate content on the corrosion of chromated zinc electroplate on steel*, Surface Technology 7, tr.113-127.
- [9] Zaki N (2007), *Trivalent chrome conversion coating for zinc and zinc alloys*, Metal Finishing 105, tr.425-435.

CONCENTRATION RANGE OF ACETIC ACID FOR CR(III)- BASED CONVERSION SOLUTIONS

Hoang Thi Huong Thuy, Vu Hong Nam

ABSTRACT

In this paper, we examined the effect of acetic acid concentration in the Cr(III)-based conversion solutions on the color, mass and corrosion durability of the coatings of zinc coated steel. The results showed that the concentration of acetic acid solution has a major influence on the mass and corrosion durability of based conversion coatings. The acetic acid concentration of 6ml/l is suitable for Cr(III)-based conversion coatings. Higher concentrations of acetic acid will blur the surface of the based conversion coatings and does not increase corrosion durability.

Keywords: *Cr(III)-based conversion coatings, zinc, corrosion durability.*