

KHẢO SÁT SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG TẠP CHẤT Fe^{2+} , Cu^{2+} TRONG BỂ MẠ KẼM ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA LỚP MẠ

INFLUENCE OF Fe (II), Cu (II) ION IMPURITIES OF THE ZINC COATING

Phạm Thị Thu Giang^{1,*},
Nguyễn Thị Thanh Hương², Nguyễn Ngọc Ánh¹

TÓM TẮT

Bài báo này khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng tạp chất Fe^{2+} , Cu^{2+} trong bể mạ kẽm đến màu sắc, độ bóng, độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm. Với hàm lượng $Fe^{2+} \geq 3g/l$, $Cu^{2+} \geq 0,1g/l$ lẫn trong bể mạ làm cho lớp mạ kẽm bị tối, xuất hiện vân màu đen loang trên bề mặt làm ảnh hưởng đến tính thẩm mỹ và độ bền ăn mòn của lớp mạ.

Từ khóa: Tạp chất Fe^{2+} , Cu^{2+} ; bể mạ kẽm; lớp mạ kẽm.

ABSTRACT

This article examines the effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} impurity content in galvanized tanks on the color and gloss of zinc coating. With the contents of $Fe^{2+} \geq 3g/l$, $Cu^{2+} \geq 0.2g/l$ in the galvanized bath makes the dark galvanized layers, black appearance on the surface would affect the aesthetics and corrosion resistance of the coating

Keywords: Impurity Fe^{2+} , Cu^{2+} ; zinc coating; galvanized coatings.

¹Khoa Công nghệ Hóa, Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: phamthugiang78@hau.edu.vn

Ngày nhận bài: 10/01/2019

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 06/5/2019

Ngày chấp nhận đăng: 15/8/2019

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, lớp mạ kẽm là một trong các lớp phủ kim loại được sử dụng nhiều nhất để bảo vệ cho thép cacbon do giá thành thấp, có khả năng bảo vệ catot cho thép. Lớp mạ kẽm có thể tạo được từ nhiều phương pháp khác nhau: mạ điện, nhúng nóng, phun phủ..., trong đó mạ điện chiếm ưu thế với các chi tiết nhỏ, sử dụng trong điều kiện khí quyển, không yêu cầu tuổi thọ quá cao [1, 3].

Trong quá trình mạ kẽm hiện nay có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng tới chất lượng của lớp mạ. Một trong những yếu tố đó là tạp chất thường là một số ion kim loại trong dung dịch mạ có ảnh hưởng mạnh tới chất lượng của lớp mạ. Trong công nghiệp, các sản phẩm mạ thường là các kim loại dễ bị ăn mòn trong môi trường xâm thực như sắt, đồng... và quá trình mạ do sự sơ xuất của công nhân mà các kim loại mạ bị rơi rớt xuống bể mạ không thể kiểm soát được đã sinh ra các tạp chất. Các ion tạp chất nào có điện

thế dương hơn kẽm sẽ được giải phóng trên catot cùng với kẽm. Các tạp chất này lại thường có quá thế hydro trên chúng thấp hơn trên kẽm (nhất là Co, Cu, Fe, Ag...) nên sẽ tạo thành những điểm chỉ cho hydro thoát ra làm giảm mạnh hiệu suất dòng điện, nhưng nguy hại hơn là tạo thành các vết rỗ sọc hoặc sùi, bột... làm hỏng lớp mạ. Lớp mạ nhiễm tạp chất thường có tính thẩm mỹ kém chất lượng thấp không đảm bảo yêu cầu. Vì vậy để nâng cao chất lượng, tính thẩm mỹ và năng suất cho quá trình mạ kẽm [2, 4], bài báo này khảo sát ảnh hưởng của tạp chất Fe^{2+} , Cu^{2+} trong bể mạ kẽm đến màu sắc, độ bóng và độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Ống chuẩn EDTA 0,1N (Trung Quốc)
- Giấy đo pH
- NH_4Cl tinh thể (Trung Quốc)
- $ZnCl_2$ tinh thể (Trung Quốc)
- Phụ gia AZA, AZB (Trung Quốc)
- Thiết bị: Nguồn điện sơ cấp (hình 1), Bình Test Hull 250ml (hình 2), thiết bị phun mù muối Q - FOG CCT 600 (Mỹ), máy đo điện hóa Biologic nhiều kênh, cân phân tích bốn số (Germany), các loại pipet, buret, bình tam giác, cốc, bình định mức.



Hình 1. Nguồn điện sơ cấp



Hình 2. Bình Test Hull 250ml

2.2. Chuẩn bị dung dịch mạ và phân tích thành phần trong dung dịch mạ

2.2.1. Cách pha dung dịch trong bể mạ

Chuẩn bị một thùng đựng 4 lít dung dịch mạ. Cân 1kg NH_4Cl và 240g $ZnCl_2$, cho vào thùng thêm nước cất, khuấy

đều và định mức thành 4 lít dung dịch. Nồng độ muối NH₄Cl: 250g/l và muối ZnCl₂: 60g/l.

2.2.2. Phân tích xác định hàm lượng ZnCl₂ và NH₄Cl

* *Cách xác định nồng độ ZnCl₂*: Dùng pipet 1ml hút chính xác 1ml dung dịch mạ cho vào cốc 250ml, thêm 15 - 20ml nước cất, 10ml dung dịch đệm pH = 10 hoặc 1ml NH₄OH, 0,3g chỉ thị ETOO (0,1% trong NaCl tinh thể). Dung dịch sẽ có màu tím hồng. Chuẩn độ bằng dung dịch EDTA 0,1N cho đến khi màu tím hồng chuyển sang màu xanh. Lượng dung dịch EDTA 0,1N tiêu tốn là V₁. Nồng độ ZnCl₂ được tính theo công thức sau: [ZnCl₂] = V₁ × 6,8145 (g/l)

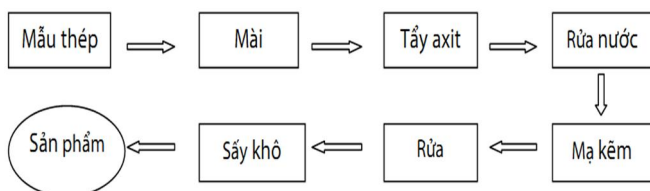
* *Cách xác định nồng độ NH₄Cl*: Dùng pipet 1ml lấy chính xác 0,5ml dung dịch mạ cho vào cốc 250ml, sau đó thêm 15 - 20 giọt nước cất, 5 - 10 giọt dung dịch K₂Cr₂O₇, pH = 6,5 - 8 (điều chỉnh bằng NaOH). Chuẩn độ bằng cách nhỏ từ từ dung dịch AgNO₃ 0,1N đến khi xuất hiện kết tủa màu đỏ (Ag₂CrO₄). Lượng dung dịch AgNO₃ dùng chuẩn độ là V₂. Nồng độ NH₄Cl được tính theo công thức sau:

$$[NH_4Cl] = (V_2 \cdot \frac{N_2}{V_2} - V_1 \cdot \frac{N_1}{V_2}) \cdot 53,5g/l$$

- Trong đó: N₁ - Nồng độ của dung dịch EDTA
- N₂ - Nồng độ của dung dịch AgNO₃
- V₁ - Số ml dung dịch EDTA 0,1N
- V₂ - Số ml dung dịch AgNO₃ 0,1N

2.3. Sơ đồ quy trình mạ và khảo sát ảnh hưởng của tạp chất (Fe²⁺, Cu²⁺)

2.3.1. Quy trình mạ kẽm được thực hiện theo sơ đồ hình 3.



Hình 3. Sơ đồ quy trình mạ kẽm amon

2.3.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của tạp chất (Fe²⁺, Cu²⁺)

* *Chế tạo các dung dịch mạ nhiễm Fe²⁺*: Dung dịch mạ được thêm lần lượt các hàm lượng Fe²⁺ từ 1g/l đến 6g/l và tiến hành mạ từng mẫu tương ứng với cường độ dòng điện là 1A thực hiện mạ trong 10 phút, thí nghiệm trên bình Hull 250ml và kết luận, so sánh sự ảnh hưởng của nồng độ Fe²⁺ khác nhau đến màu sắc của lớp mạ.

* *Chế tạo các dung dịch mạ nhiễm Cu²⁺*: Thực hiện tương tự như thí nghiệm xét ảnh hưởng của hàm lượng sắt nhưng với đồng thêm vào dung dịch mạ lần lượt các hàm lượng Cu²⁺ từ 0,1g/l đến 0,3g/l và tiến hành mạ với cường độ dòng điện là 1A thực hiện mạ trong 10 phút, so sánh sự ảnh hưởng của nồng độ Cu²⁺ đến màu sắc của lớp mạ.

2.4. Đánh giá độ bền ăn mòn của lớp mạ bằng phương pháp đo đường cong phân cực và thử nghiệm mù muối

* *Đo đường cong phân cực của lớp mạ*: Tính chất điện hóa của lớp mạ được nghiên cứu bằng phương pháp phân

cực thế động trên máy đo điện hóa Biologic nhiều kênh, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, với hệ 3 điện cực: mẫu nghiên cứu có diện tích 1cm², điện cực đối platin, điện cực so sánh calomen bão hòa, đo trong dung dịch NaCl 3,5% thông khí tự nhiên, tốc độ quét 2mV/s.

* *Phương pháp thử nghiệm mù muối*: Thiết bị được sử dụng: Q - FOG CCT 600 (Mỹ), Viện Kỹ thuật nhiệt đới; Số mẫu thử nghiệm cho mỗi loại: tối thiểu 3 mẫu; Đánh giá mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn JIS 8502:1999 - tiêu chuẩn thử nghiệm dành cho công nghiệp của Nhật Bản.

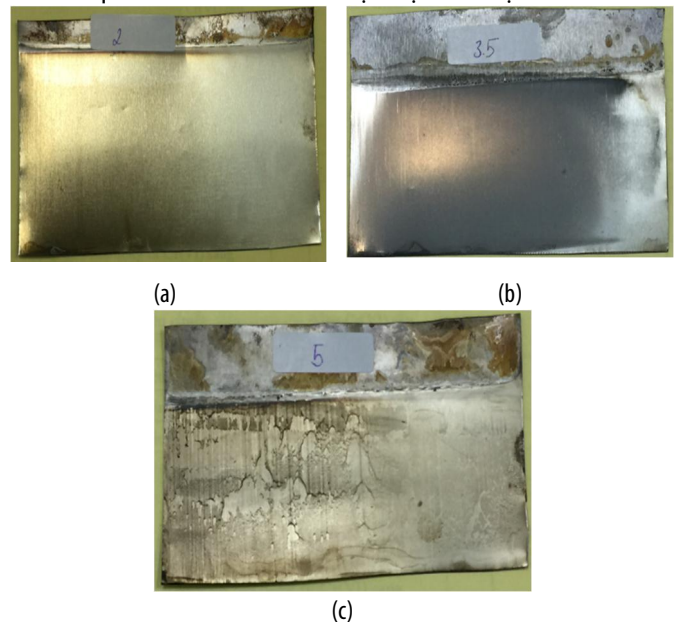
Điều kiện thử nghiệm phun muối trung tính: pH dung dịch: 6,5 ÷ 7,2; nồng độ NaCl: 5%; áp suất phun: 1,0atm; nhiệt độ kiểm tra: 35 ÷ 37°C; nhiệt độ bồn bão hòa: 47 ÷ 49°C; tốc độ phun: 2ml /giờ/80cm².

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của tạp chất Fe²⁺, Cu²⁺ trong bể mạ đến tính thẩm mỹ của lớp mạ kẽm

3.1.1. Khảo sát lớp mạ khi dung dịch không có tạp chất và có tạp chất

Kết quả test Hull các mẫu mạ được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Hình ảnh mẫu mạ sau khi test Hull dung dịch không có tạp chất (a); có tạp chất Fe²⁺ (b) và có tạp chất Cu²⁺ (c)

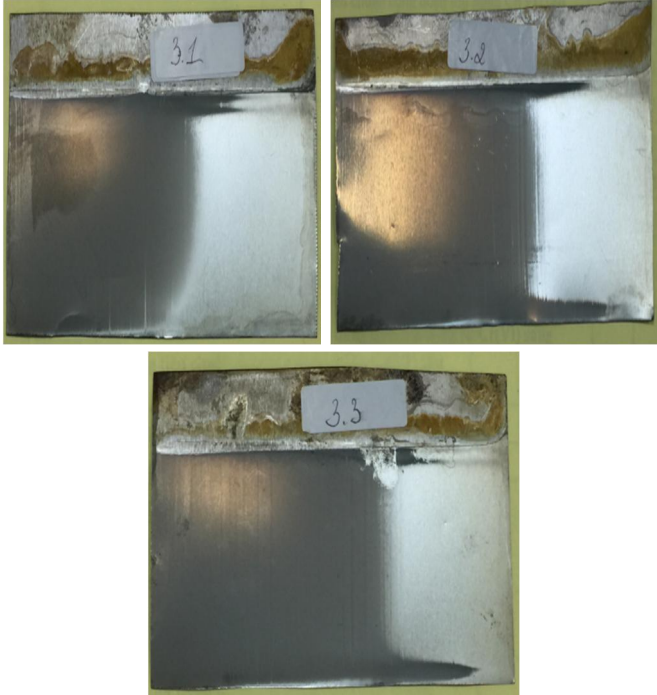
Từ hình ảnh ở hình 4 cho thấy, khi dung dịch mạ bị nhiễm tạp chất làm cho bề mặt lớp mạ bị tối khi nhiễm tạp chất Fe, nổi vân đen loang khi nhiễm tạp chất Cu. Điều này là do khi thực hiện quá trình mạ các ion Cu²⁺, Fe²⁺ có trong dung dịch đã thực hiện phản ứng điện hóa cùng ion Zn²⁺ tạo nên lớp mạ kẽm bị pha tạp các kim loại làm ảnh hưởng đến tính thẩm mỹ của lớp mạ kẽm.

3.1.2. Ảnh hưởng của tạp chất Fe²⁺, Cu²⁺ đến độ bóng của lớp mạ

* *Dung dịch mạ bị nhiễm Fe²⁺*

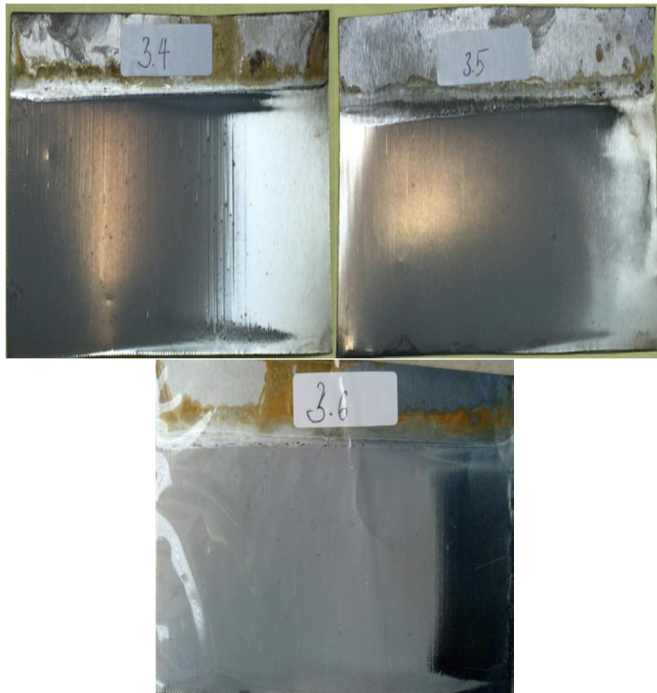
+ Nếu nồng độ tạp chất Fe²⁺ ≤ 3g/l thì dung dịch mạ bị tối, vẫn đảm bảo bề mặt mạ nhẵn. Tuy nhiên lớp mạ không

được sáng và bóng. Kết quả lớp mạ khi dung dịch bị nhiễm tạp Fe^{2+} (nồng độ $Fe^{2+} \leq 3g/l$) được thể hiện trên hình 5.



Hình 5. Sản phẩm mạ bị nhiễm Fe^{2+} với hàm lượng: 1g/l(3.1); 2g/l (3.2); 3g/l (3.3)

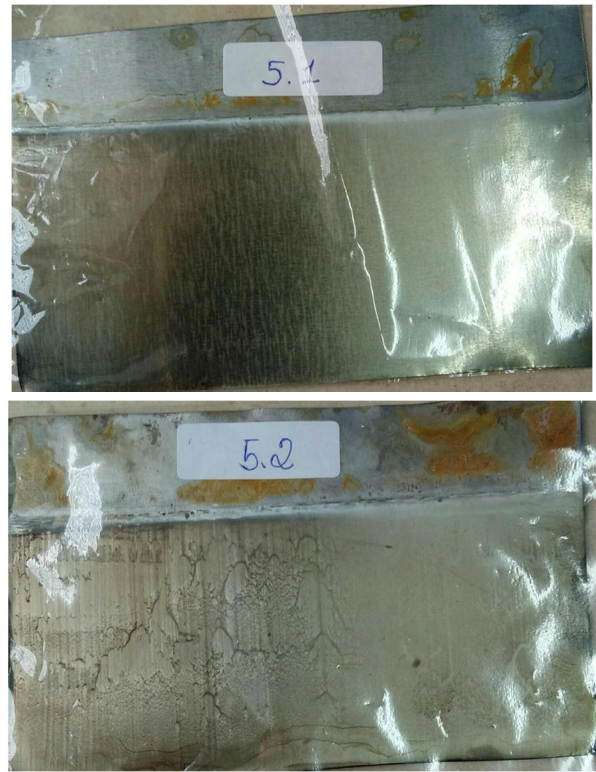
+ Nếu nồng độ tạp chất $Fe^{2+} > 3g/l$ sẽ cho lớp mạ xám, sùì, có gai (hình 6).



Hình 6. Sản phẩm mạ bị nhiễm Fe^{2+} với hàm lượng: 4g/l (3.4); 5g/l (3.5); 6g/l (3.6)

* Dung dịch bị nhiễm Cu^{2+}

Kết quả lớp mạ tối và bị đen khi dung dịch bị nhiễm tạp Cu^{2+} được thể hiện trên hình 7.



Hình 7. Sản phẩm mạ bị nhiễm Cu^{2+} với hàm lượng: 0,1 g/l (5.1); 0,2 g/l (5.2)

Như vậy, khi hàm lượng tạp chất $Cu^{2+} \geq 0,2g/l$ và hàm lượng $Fe^{2+} \geq 3g/l$ có trong dung dịch mạ kẽm sẽ ảnh hưởng rất lớn đến bề mặt lớp mạ về độ bóng, độ nhẵn và độ ăn mòn.

3.2. Ảnh hưởng của tạp chất Fe^{2+} , Cu^{2+} đến độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm

3.2.1. Kết quả đo phân cực

Bảng 1. Điện thế ăn mòn và tốc độ ăn mòn biểu kiến của Zn

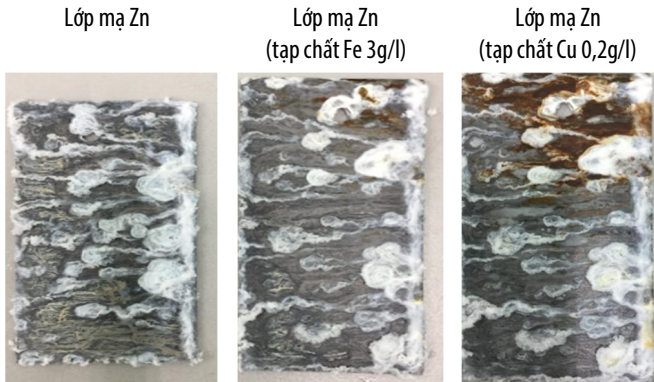
Mẫu	E_{corr} mV/SCE	Mật độ dòng ăn mòn, A/cm ²
Lớp mạ Zn	-1100	$2,12 \cdot 10^{-6}$
Lớp mạ Zn (tạp chất Fe 3 g/l)	-1075	$1,85 \cdot 10^{-5}$
Lớp mạ Zn (tạp chất Cu 0,2 g/l)	-1070	$1,80 \cdot 10^{-5}$

Đo đường cong phân cực của lớp mạ hợp kim cho phép xác định điện thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn, từ đó có thể dự đoán độ bền của vật liệu. Kết quả đo phân cực (bảng 1) cho thấy, mật độ dòng ăn mòn của lớp mạ Zn không bị nhiễm tạp chất đạt giá trị nhỏ nhất $2,12 \cdot 10^{-6} A/cm^2$, trong khi đó lớp mạ Zn bị nhiễm tạp chất sắt và đồng đều cho kết quả mật độ dòng ăn mòn lớn hơn gấp 10 lần ($1,85 \cdot 10^{-5} A/cm^2$ và $1,80 \cdot 10^{-5} A/cm^2$). Điều này chứng tỏ độ bền ăn mòn của lớp mạ kẽm bị giảm đi khi dung dịch mạ bị lẫn tạp chất sắt, đồng.

3.2.2. Kết quả phun muối

Thử nghiệm mù muối là một trong những phương pháp thử nghiệm gia tốc được sử dụng rộng rãi nhất để đánh giá độ bền ăn mòn của lớp phủ trên kim loại. Mục đích của thử nghiệm mù muối là so sánh độ bền ăn mòn

của các mẫu trong cùng một lần thử nghiệm hoặc đánh giá sự khác biệt giữa mẫu thử và mẫu đã thử nghiệm trước đây. Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn tiêu chuẩn thử nghiệm là JIS H8502:1999, đây là tiêu chuẩn thử nghiệm dành cho công nghiệp của Nhật Bản. Kết quả phun muối trong cùng điều kiện và thời gian của các mẫu mạ (hình 8) cho thấy, lớp mạ Zn (tạp chất Cu 0,2g/l) độ bền ăn mòn kém nhất % gỉ đỏ trên bề mặt mẫu sau 72 giờ phun muối là nhiều nhất. Trong khi đó lớp mạ kẽm không chứa tạp chất chưa xuất hiện gỉ đỏ; lớp mạ kẽm chứa tạp chất sắt đã xuất hiện gỉ đỏ nhưng ít hơn so với lớp mạ kẽm chứa tạp chất đồng.



Hình 8. Kết quả phun muối trong cùng điều kiện và thời gian của các mẫu mạ

4. KẾT LUẬN

Tạp chất là các ion Fe^{2+} (hàm lượng $Fe^{2+} \geq 3g/l$), Cu^{2+} (hàm lượng $Cu^{2+} \geq 0,2g/l$) lẫn trong bể mạ kẽm đều gây ảnh hưởng không tốt đến tính chất của lớp mạ về màu sắc, độ bóng và độ bền ăn mòn. Mật độ dòng ăn mòn của lớp mạ kẽm (chứa tạp chất Cu) có giá trị $1,80.10^{-5}A/cm^2$ cao nhất và % gỉ đỏ sau 72 giờ phun muối là nhiều nhất.

Nghiên cứu khảo sát này là cơ sở cho những nghiên cứu sâu hơn về tính chất cơ lý của lớp mạ khi nhiễm tạp chất và khả năng chịu ăn mòn của lớp mạ để từ đó định hướng cách xử lý trong trường hợp dung dịch mạ bị nhiễm tạp chất là các ion kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U L.E. Morón, Alia Méndez, F. Castañeda, J.G. Flores, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, G. Trejo, 2011. *Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure*. Surface & Coatings Technology 205, P4985–4992
- [2]. U. Haque, A.Khan and M.U.Ahmad, 2007. *Additive for bright zinc deposition*. Jour.Chem.Soc.rak. August, P 373-380.
- [3]. X.G. Zhang, 1996. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Plenum Press, P125-156
- [4]. Shams Anwar, Yahui Zhang and Faisal Khan, 2018. *Electrochemical behaviour and analysis of Zn and Zn–Ni alloy anti-corrosive coatings deposited from citrate baths*. Royal society of chemistry, V8, P28861-28873.
- [5]. Nguyễn Văn Lộc, 2001. *Kỹ thuật mạ điện*. NXB Giáo dục.
- [6]. Trần Hiệp Hải, 2005. *Phản ứng điện hóa và ứng dụng*. NXB Giáo dục.
- [7]. Nguyễn Khương, 1993. *Những quy trình kỹ thuật mạ kim loại và hợp kim - Tập 1*. NXB Khoa học và kỹ thuật.

AUTHORS INFORMATION

Pham Thi Thu Giang¹, Nguyen Thi Thanh Huong², Nguyen Ngoc Anh¹

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry

²Institute of Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology