



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002847

(51)⁷ **C25D 3/56; C25D 3/22**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00600

(22) 31/12/2019

(45) 25/03/2022 408

(43) 25/02/2020 383A

(73) Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Nhà A 13, số 18, Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà
Nội

(72) Nguyễn Thị Thanh Hương (VN); Lê Bá Thắng (VN); Nguyễn Văn Chiến (VN); Lê
Đức Bảo (VN); Nguyễn Văn Khương (VN); Trương Thị Nam (VN).

(54) QUY TRÌNH TẠO RA LỚP PHỦ HỢP KIM KẼM - NIKEN - NANO SILIC OXIT TRÊN
NỀN THÉP CACBON

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tạo ra lớp phủ hợp kim ZnNi- nano SiO₂ trên nền thép cacbon bao gồm các bước sau: phân tán nano silic oxit trong nước bằng cách pha dung dịch nước có môi trường pH =9, phân tán nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào dung dịch nước bằng cách cho từ từ nano silic oxit vào dung dịch nước và khuấy bằng máy khuấy từ và tiến hành rung siêu âm hệ phân tán để thu được hệ phân tán nano silic oxit trong nước; chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách: hòa tan NH₄Cl trong nước nóng 60°C, hòa tan ZnCl₂ với nước rồi cho vào dung dịch NH₄Cl nóng, hòa tan NiCl₂ với nước, hòa tan H₃BO₃ riêng trong nước nóng 60°C rồi đổ chung vào dung dịch trên thêm nước đến thể tích đã tính để thu được dung dịch mạ ZnNi; chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi- nano SiO₂ bằng cách: rót các dung dịch nêu trên với nhau và khuấy, rồi bổ sung nước để thu được dung dịch mạ với thành phần như sau: nano silic oxit 5g/L, ZnCl₂ 60g/L, NH₄Cl 250g/L NiCl₂ 150g/L, H₃BO₃ 20g/L, và điều chỉnh pH = 5,6 và dung siêu âm hệ dung dịch này; và (iv) mạ dung dịch mạ ZnNi-nano SiO₂ thu được ở bước (iii) nêu trên lên nền vật liệu thép cacbon để thu được lớp phủ ZnNi- nano SiO₂ trên nền thép cacbon.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực vật liệu nano ứng dụng trong bảo vệ chống ăn mòn kim loại, cụ thể giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tạo ra lớp phủ hợp kim ZnNi-nano SiO₂ trên nền thép cacbon.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Lớp mạ Cd được dùng trong các ngành công nghiệp quốc phòng và hàng không nhờ khả năng bảo vệ chống ăn mòn siêu việt của nó. Các mối quan tâm về sức khỏe và môi trường gia tăng dẫn tới hình thành các luật lệ nghiêm ngặt, mà hạn chế việc sử dụng Cd ở dạng bất kỳ do bề mạ Cd trên nền xianua và các hợp chất Cd gây ung thư. Khí thải chứa bụi Cd có thể gây nguy hiểm cho sức khỏe con người và hướng dẫn hiện nay của OSHA (Occupational Safety and Health Administration- Cơ quan Quản lý an toàn và sức khỏe nghề nghiệp) rất nghiêm ngặt liên quan đến việc sử dụng Cd. Những hạn chế này đã dẫn tới sự phát triển các lớp phủ hợp kim trên cơ sở Zn thân thiện môi trường như Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Al và Zn-Fe-Co, Zn-Ni.

Lớp mạ điện hóa hợp kim ZnNi là một trong những vật liệu đang được quan tâm bởi các nhà khoa học cũng như các nhà công nghiệp ở chỗ các kết quả nghiên cứu đều cho thấy hợp kim ZnNi có độ bền ăn mòn lớn hơn rất nhiều so với lớp mạ kẽm đặc biệt là với lớp mạ có thành phần Ni 14% thành phần khối lượng. Trên thế giới, nhiều trung tâm nghiên cứu về kỹ thuật mạ kim loại ở những nước công nghiệp phát triển ngày càng quan tâm tới lớp mạ tổ hợp điện hóa, viết tắt là CEP (Combination electroplating) hay còn gọi là lớp mạ composit. Đó là lớp mạ điện hóa bình thường, nhưng bên trong cấu tạo các hạt cực nhỏ của một hay vài chất, những hạt này đồng kết tủa cùng kim loại từ một huyền phù. Huyền phù được tạo ra bằng cách trộn lẫn một lượng bột xác định vào dung dịch mạ. Các loại hạt thường dùng là Al₂O₃, SiC hoặc TiC, ZrC, TaC hoặc các loại ôxit như TiO₂, SiO₂, ZrO₂... có kích thước rất nhỏ (từ 0,01 μm đến 4 μm). Các hạt bột trơ này khi tham gia vào lớp mạ sẽ làm thay đổi các đặc tính

hóa lý của kim loại mạ. Các nghiên cứu gần đây cho thấy các dạng lớp mạ tổ hợp trên cơ sở Ni và Zn đang rất được chú ý. Với lớp mạ tổ hợp trên cơ sở Ni, sự góp mặt của các hạt trơ đã khiến cấu trúc của lớp mạ thay đổi rõ rệt, nhưng chúng cũng tỏ ra hữu hiệu trong việc khả năng bền nhiệt, bền cơ khí cũng như độ cứng và khả năng chịu mài mòn so với các lớp mạ Ni, hơn nữa độ bền ăn mòn của chúng cũng được cải thiện rõ rệt. Các đặc tính điện hóa và vi cấu trúc của chúng đã được tìm hiểu khá kỹ trong nhiều nghiên cứu.

Do nhu cầu cần cải thiện độ bền của các lớp phủ đối với các môi trường có độ xâm thực cao là rất lớn do yêu cầu kéo dài tuổi thọ làm việc an toàn của các thiết bị công nghiệp ngày càng tăng. Mạ composit là một công nghệ gia cố bề mặt mới có giá trị, được dùng để nhận các lớp phủ composit mà cho phép cùng kết tụ các hạt vô cơ và hữu cơ vào lớp phủ để nâng cao các tính chất bề mặt. Một số nghiên cứu cho thấy rằng các hạt được nhúng vào bằng phương pháp điện hóa truyền các tính chất đặc biệt cho các lớp phủ composit được chế tạo, mà có thể đáp ứng được các yêu cầu công nghiệp như độ bền mài mòn, tự bôi trơn, và độ bền ăn mòn. Hiện tại và trong tương lai gần, các loại hạt nano quan trọng nhất là các oxit đơn giản như Al_2O_3 , TiO_2 , và SiO_2 đã được dùng trong các ứng dụng. Mạ điện Zn-Ni- SiO_2 đã tạo ra sự quan tâm trong những năm qua do các tính chất hấp dẫn của lớp phủ Zn-Ni- SiO_2 . Việc đưa hợp kim này vào thực tiễn công nghiệp đang được nghiên cứu sâu rộng. Hơn nữa, người ta thấy rằng việc thay đổi thành phần hóa học của bề mạ, các điều kiện và các thông số mạ có thể làm thay đổi một khoảng rộng các tính chất của lớp phủ nhận được.

Các hạt SiO_2 ưa nước nên khó kết hợp vào bề mặt catot, cùng kết tụ các hạt nano SiO_2 vào các lớp phủ hợp kim Zn-Ni trong điều kiện dòng một chiều để cải thiện các tính chất bề mặt và độ bền ăn mòn trong môi trường xâm thực.

Các công bố (Study of Zn-Ni Alloy Coatings Modified by Nano- SiO_2 Particles Incorporation, International Journal of Corrosion Volume 2012, Corrosion Protection of Electrodeposited Multilayer Nanocomposite Zn-Ni- SiO_2 Coatings, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013, Vol.

49, No. 2, pp. 161–167) đã đề xuất các quy trình tạo ra lớp phủ nanocomposit Zn–Ni–SiO₂ trên nền thép. Các quy trình này đề xuất tạo ra lớp phủ nanocomposit từ bề mặt sulfat trong môi trường pH thấp. Tuy nhiên, khi nghiên cứu các quy trình này, các tác giả thấy rằng khi môi trường chứa sulfat và pH thấp, các hạt nano silic oxit dễ bị kết tụ thành đám nên khi đi vào lớp mạ sẽ không đồng đều. Nguyên nhân là do sự có mặt của nhóm silanol trên bề mặt nên các hạt silic oxit có khả năng hút nước ngay ở nhiệt độ phòng và dễ dàng kết tụ, do vậy việc phân tán nano silic oxit trong dung dịch mạ ở pH thấp rất khó khăn. Ngoài ra, bề mặt dùng cực là Ni hoặc Zn sẽ bị tan nhiều hơn trong môi trường pH thấp do đó bề mặt sulfat lượng Ni hoặc Zn sẽ bị thay đổi. Độ ổn định nồng độ dung dịch bề mặt sulfat sẽ thấp. Vật liệu mạ thường là thép nên trong quá trình mạ, nếu người vận hành không bật nguồn điện thì lượng Fe tan nhiều vào bề mặt có độ pH thấp, từ đó dẫn đến việc xuất hiện lượng tạp chất Fe là không tốt cho bề mặt gây ra giảm độ bền ăn mòn cho vật liệu mạ. Do đó, vẫn cần có quy trình tạo ra lớp phủ ZnNi-SiO₂ đơn giản, hiệu quả và giúp độ ổn định bề mặt.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm khắc phục các vấn đề còn tồn tại nêu trên, cụ thể giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình tạo ra lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO₂ trên nền thép cacbon, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) phân tán nano silic oxit vào trong nước bằng cách bổ sung từ từ một lượng hạt nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào môi trường nước pH =9 trong điều kiện khuấy từ và rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nano silic oxit trong nước;

b) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách hòa tan NH₄Cl vào nước nhiệt độ 60°C, tiếp đó lần lượt hòa tan ZnCl₂, NiCl₂ với nước rồi bổ sung vào dung dịch NH₄Cl thu được, cuối cùng hòa tan H₃BO₃ trong nước nhiệt độ 60°C rồi bổ sung vào dung dịch, khuấy đều thu được dung dịch mạ ZnNi;

c) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi-nano SiO₂ bằng cách bổ sung hệ phân tán nano silic oxit trong nước vào dung dịch mạ ZnNi thu được ở trên và khuấy đều

kết hợp rung siêu âm, điều chỉnh pH=5,6 và nồng độ sao cho thu được dung dịch mạ với thành phần bao gồm: nano silic oxit 5 g/L, ZnCl_2 60g/L, NH_4Cl 250g/L NiCl_2 150g/L, H_3BO_3 20g/L thu được dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 ; và

d) tạo lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO_2 trên nền thép cacbon bằng cách tiến hành mạ thép cacbon bằng dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 thu được ở trên để thu được lớp phủ Zn-Ni-nano SiO_2 được phủ đều trên bề mặt thép cacbon cần bảo vệ.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là biểu đồ thể hiện sự phân bố kích thước hạt nano silic oxit trong các hệ phân tán có pH khác nhau.

Hình 2 là biểu đồ thể hiện sự phân bố kích thước hạt nano silic oxit trong dung dịch ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 3 là ảnh chụp độ đo độ dày lớp ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 4 là hình ảnh lớp mạ hợp kim ZnNi (a) và lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO_2 (b) dưới kính hiển vi.

Hình 5 là ảnh chụp phổ tán xạ EDX mẫu ZnNi.

Hình 6 là ảnh chụp phổ tán xạ EDX mẫu ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 7 là phổ hồng ngoại của nano silic oxit.

Hình 8 là phổ hồng ngoại của lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 9 là phổ XRD của lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 10 là biểu đồ thể hiện đường cong phân cực của lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO_2 .

Hình 11 là ảnh chụp lớp mạ hợp kim trước khi phun muối của (A) hợp kim ZnNi, (B) hợp kim ZnNi - nano SiO_2 và sau khi thử nghiệm phun muối (C) hợp kim ZnNi, (D) hợp kim ZnNi - nano SiO_2 .

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể có viện dẫn đến các hình vẽ kèm theo, tuy nhiên, những

phương án và các ví dụ thực hiện này chỉ nhằm làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm giới hạn phạm vi yêu cầu bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Các hoá chất được sử dụng trong nghiên cứu, ví dụ NiCl_2 , ZnCl_2 , NH_4Cl , H_3BO_3 , NaCl , HCl là các hợp chất tinh khiết có bán trên thị trường. Nước được sử dụng làm nền môi trường sử dụng nước cất hoặc nước khử ion.

Nano silic oxit được sử dụng là loại nano silic oxit có kích thước hạt 12nm, vật liệu này là sản phẩm có bán trên thị trường, chẳng hạn sản phẩm có tên thương mại là Aerosil 200 (Bi).

Quy trình tạo ra lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO_2 trên nền thép cacbon theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước: a) phân tán nano silic oxit vào trong nước; b) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi; c) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 ; và d) tạo lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO_2 trên nền thép cacbon.

Trong bước phân tán nano silic oxit vào trong nước bằng cách bổ sung từ từ một lượng hạt nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào môi trường nước pH =9 trong điều kiện khuấy từ và rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nano silic oxit trong nước.

Tốt nhất là lượng nano silic oxit được phân tán với hàm lượng 5g/l. Từ kết quả phân bố kích thước hạt trong hệ phân tán khi thay đổi hàm lượng nano silic oxit cho thấy hàm lượng 5g/l nano silic oxit thu được số lượng hạt kích thước nhỏ là nhiều nhất và kích thước hạt chính cũng đạt được nhỏ nhất. Hàm lượng 5 g/L sự phân tán đạt được là tốt nhất.

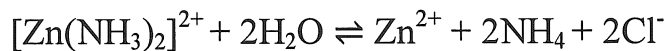
Bảng 1: Phân bố kích thước hạt nano silic oxit trong hệ phân tán

Hàm lượng nano silic oxit	2 g/L	3 g/L	4 g/L	5 g/L	6 g/L
%q- kích thước 58nm	0,451	0,457	0,497	0,800	0,561
Kích thước chính (μm)	0,16243	0,16450	0,15471	0,11316	0,14468

Trong bước chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách hòa tan NH_4Cl vào nước nhiệt độ 60°C. Tiếp đó lần lượt hòa tan ZnCl_2 , NiCl_2 với nước rồi bổ sung vào dung dịch NH_4Cl thu được này. Cuối cùng hòa tan H_3BO_3 trong nước nhiệt độ 60°C rồi bổ sung vào dung dịch, khuấy đều thu được dung dịch mạ ZnNi.

NH_4Cl là muối dẫn điện đồng thời là chất tạo phức, nồng độ NH_4Cl có ảnh hưởng cơ bản lên quá trình catốt: tăng độ dẫn điện, tăng hiệu suất dòng, tăng khả năng phân bố kim loại mạ, tăng độ phân cực catốt.

Trong dung dịch mạ chúng phân ly thành cation phức $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ bền



Lựa chọn nồng độ ZnCl_2 60g/L và NH_4Cl 250g/L và NiCl_2 150g/L để duy trì tỷ số giữa nồng độ Zn và nồng độ ion Clơ trong dung dịch tối ưu là: 3,8 (tỷ lệ nồng độ NH_4Cl và ZnCl_2 là 4,1) và đảm bảo lớp mạ hợp kim ZnNi-nano SiO_2 tạo ra có thành phần Ni từ 12-16,4 % và có thành phần đồng nhất 1 pha $\gamma\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Hơn nữa, với đặc tính của nano silic oxit là các hạt mang điện tích âm do đó các ion kẽm hoặc niken bao quanh các hạt để tạo cho chúng điện tích bề mặt dương toàn bộ điều này có thể dẫn đến cùng kết tụ ở catot tích điện âm. Lớp mạ ZnNi là lớp mạ catot. Do đó, cùng kết tụ các hạt nano silica vào các lớp phủ hợp kim Zn-Ni trong điều kiện dòng một chiều. Loại oxit này có tính ưa nước, vì vậy nó luôn tương tác với chất điện ly, do đó xảy ra sự hấp phụ hóa học và vật lý của các ion điện ly vào hạt. Sự hấp phụ này và thành phần bề mặt hạt ban đầu quyết định điện tích bề mặt của hạt, mà tạo ra một lớp kép các ion điện ly xung quanh hạt. Lớp kép đóng một vai trò quan trọng trong các tương tác giữa các hạt với nhau và cũng như giữa các hạt và điện cực.

H_3BO_3 là chất đệm ổn định pH, có tác dụng duy trì pH ở một khoảng xác định. Để thu được lớp mạ mịn cần duy trì môi trường pH 5,6 để nano silic oxit phân tán tốt mà không xuất hiện lắng tủa ngay sau khi kết thúc siêu âm. Vì pH của dung dịch mạ pH thấp sẽ làm cho các hạt nanosilica dễ bị kết tụ thành đám và việc phân tán nano silic oxit trong dung dịch mạ ở pH thấp rất khó khăn do đó các hạt SiO_2 khi đi vào lớp mạ sẽ không đồng đều.

Trong bước chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 bằng cách bổ sung hệ phân tán nano silic oxit trong nước vào dung dịch mạ ZnNi thu được ở trên để tạo thành phức hợp và khuấy đều kết hợp rung siêu âm. Điều chỉnh pH=5,6 và nồng độ các thành phần có trong dung dịch được điều chỉnh bằng cách bổ sung

nước cất sao cho nano silic oxit 5 g/L, ZnCl_2 60g/L, NH_4Cl 250g/L NiCl_2 150g/L, H_3BO_3 20g/L thu được dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 .

Trong bước tạo lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO_2 trên nền thép cacbon bằng cách tiến hành mạ thép cacbon bằng dung dịch mạ ZnNi-nano SiO_2 thu được ở trên để thu được lớp phủ Zn-Ni-nano SiO_2 được phủ đều trên bề mặt thép cacbon cần bảo vệ.

Cơ chế đồng kết tủa nano silic vào lớp mạ kim loại được xác định là quá trình đồng kết tủa các hạt vào các lớp kim loại đang mạ. Mô hình gồm năm bước liên tiếp được xác định là: (1) hình thành các đám mây ion kim loại xung quanh các hạt (trong khối chất điện ly, khoảng cách tính bằng cm), (2) đổi lưu hướng về cực âm qua biên thủy động lực tới lớp khuếch tán (lớp đổi lưu có chiều dài mm), (3) khuếch tán qua biên nồng độ tới lớp điện kép (lớp khuếch tán có kích thước hàng trăm μm), (4) hấp phụ lên bề mặt cực âm trong lớp điện kép (lớp điện kép có kích thước nm) và cuối cùng (5) khử các ion kim loại ở cực âm và các hạt bị mắc trong lớp kim loại đang hình thành.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Đánh giá ảnh hưởng của độ pH đến khả năng phân tán và độ ổn định của hệ phân tán nano silic oxit

Chuẩn bị 5 ống nghiệm, đánh số mỗi ống nghiệm tương ứng với các giá trị pH khác nhau của các hệ phân tán: 6; 7; 8; 9; 10. Sau đó cho vào mỗi ống nghiệm 20 mL hệ phân tán nano silic oxit trong nước ở các giá trị pH khác nhau ngay sau khi siêu âm. Quan sát sự lắng tủa, sự phân lớp của hệ phân tán. Theo dõi theo thời gian hệ bắt đầu bị lắng tủa. Các dung dịch mạ sau khi pha chế được quan sát về màu sắc dung dịch, dung dịch trong hay tồn tại các hạt lơ lửng, có hay không có hiện tượng lắng cặn. Sau đó đo phân bố kích thước hạt của nano silic oxit bằng phương pháp phân tích cỡ hạt bằng tán xạ laze sử dụng máy phân tích cỡ hạt LA-950V2/Horiba với dải đo $0,01 \mu\text{m} \div 3000 \mu\text{m}$, độ phân giải $< 0,01 \mu\text{m}$.

Kết quả theo dõi sự lắng tủa của các hệ phân tán ở điều kiện pH khác nhau

Kết quả theo dõi sự lắng tủa của các hệ phân tán được tổng hợp trên Bảng 2:

Bảng 2. Thời gian xuất hiện lắng tủa của nano silic oxit ở các pH khác nhau

pH	6	7	8	9	10
Thời gian xuất hiện lắng tủa (giờ)	120	192	240	> 480	360

Ở các môi trường phân tán có pH 6-10, không xuất hiện lắng tủa ngay sau khi kết thúc siêu âm, sau một thời gian theo dõi bắt đầu thấy xuất hiện lắng tủa.

Như vậy bằng đánh giá ngoại quan đã xác định được nano silic oxit phân tán tương đối tốt trong môi trường nước có pH = 7; 8; 9; 10, đặc biệt tốt nhất ở môi trường pH=9 theo giải pháp hữu ích.

Kết quả phân bố kích thước hạt khi phân tán nano silic oxit ở các điều kiện pH khác nhau

Kích thước hạt có ảnh hưởng trực tiếp tới độ ổn định của dung dịch và ảnh hưởng đến màng thụ động chứa nano silic oxit. Kích thước hạt nano silic oxit không chỉ phụ thuộc vào kích thước hạt ban đầu, mà còn phụ thuộc điều kiện phân tán, trạng thái bề mặt của các hạt.

Đánh giá ngoại quan xác định được nano silic oxit phân tán tương đối tốt ở các pH bằng 7; 8; 9; 10. Tiến hành đo phân bố kích thước hạt các hệ phân tán nano silic oxit ở các pH 7; 8; 9; 10. Hệ sau khi phân tán nano silic oxit để ổn định ở điều kiện thường trong 24 giờ, sau đó tiến hành siêu âm 15 phút trước khi đo phân bố kích thước hạt. Kết quả thu được cụ thể trên Hình 1. Có thể thấy rằng từ kết quả phân tán cùng hàm lượng 5 g/L nano silic oxit trong nước ở các pH khác nhau cho thấy kích thước các hạt nano silic oxit đã có sự thay đổi nhiều so với kích thước sản xuất đưa ra ban đầu (kích thước nano silic oxit của nhà sản xuất là 12 nm). Kích thước hạt nhỏ nhất thu được sau khi phân tán ở các hệ phân tán đều là 58 nm.

Bảng 3. Hàm lượng phần trăm các hạt nano silic oxit kích thước 58 nm và kích thước < 100 nm tồn tại trong hệ phân tán pH khác nhau

pH	7	8	9	10
%q - hạt kích thước 58 nm	0,474	0,505	0,8	0,525
% hạt kích thước < 100nm	13,52	14,709	55,885	15,569
Kích thước hạt chính (nm)	172	172	100	172

Theo Hình 1 và bảng 3, trong các hệ phân tán có pH thay đổi là 7; 8; 9; 10 thì với pH = 9 số hạt có kích thước nhỏ nhất (58 nm) và hạt giữ được kích thước nano chiếm hàm lượng phần trăm lớn nhất. Hạt nano silic oxit phân tán nhỏ càng nhiều thì khi đưa vào màng càng đạt hiệu quả cao. Vì vậy, giải pháp hữu ích đề xuất chọn pH của hệ phân tán là 9 và hàm lượng nano silic oxit 5 g/L.

Kết quả đo thế Zeta của hệ phân tán nano silic oxit trong nước

Qua kết quả đo phân bố kích thước hạt có thể thấy được nano silic oxit phân tán tốt nhất ở điều kiện pH = 9 và với hàm lượng nano silic oxit là 5 g/L. Tiến hành đo thế Zeta của hệ phân tán có độ pH=9 để xác định độ ổn định của hệ keo phân tán. Kết quả thu được thế Zeta của hệ là -32,6 mV, chứng tỏ hệ phân tán ổn định tương đối tốt.

Ví dụ 2. Đánh giá lớp mạ ZnNi-nano SiO₂

Để đánh giá chất lượng lớp mạ ZnNi-nano SiO₂, tiến hành thử nghiệm với lớp mạ ZnNi (đối chứng) và lớp mạ ZnNi - nano SiO₂ theo giải pháp hữu ích (thử nghiệm).

Các dung dịch mạ với thành phần như nêu trong bảng 4 dưới đây được chuẩn bị.

Bảng 4. Thành phần các dung dịch mạ

Thành phần	Đối chứng	Thử nghiệm
NiCl ₂	180g/l	150g/l
ZnCl ₂	60g/l	60g/l
NH ₄ Cl	250g/l	250g/l
H ₃ BO ₃	20g/l	20g/l
Nano SiO ₂	0 g/l	5 g/l

Trình tự tạo ra lớp mạ ZnNi và ZnNi - nano SiO₂ bao gồm các công đoạn sau:

Công đoạn 1. Các mẫu thép được tẩy dầu mỡ bằng dung dịch 60 g/L UDYPREP-110EC (ENTHONE), nhiệt độ từ 50 đến 80 °C, thời gian từ 5 đến 10 phút.

- Công đoạn 2. Các mẫu thép được rửa sạch bằng nước.

Các mẫu thép được tẩy gỉ hóa học trong dung dịch HCl 10% thể tích, urotropin 3,5 g/L, nhiệt độ thường, thời gian từ 2 đến 5 phút.

Công đoạn 3. Các mẫu thép được rửa sạch bằng nước.

Công đoạn 4: Các mẫu thép được hoạt hóa trong dung dịch HCl 5% thể tích, nhiệt độ thường, thời gian 5 giây.

Công đoạn 5: Các mẫu thép được treo trong bể mạ với chế độ mạ điện phân: Mật độ dòng điện $DK = 3 \text{ A/dm}^2$; thời gian mạ 20 phút; nhiệt độ dung dịch mạ 30°C; Khuấy trộn dung dịch mạ bằng cách dùng đĩa catốt dọc theo trục song song với hai anốt; khoảng cách giữa catốt và anốt là 10 cm.

Công đoạn 6: Các mẫu thép đã được phủ lớp mạ hợp kim ZnNi-nano SiO₂ được nhấc ra và rửa nước nhiều lần trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch mạ bám trên sản phẩm.

Công đoạn 7: Các mẫu thép đã được phủ lớp mạ hợp kim ZnNi-nano SiO₂ được rửa sạch bằng nước và sấy khô.

Các tính chất của dung dịch mạ và của lớp mạ thu được được đánh giá qua các thử nghiệm nêu dưới đây và các kết quả được thể hiện trên các hình vẽ từ Hình 2 đến Hình 10. Cụ thể như sau:

Hình thái học các mẫu mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂ được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Đo chiều dày lớp mạ: Chiều dày lớp mạ được đo tại mặt cắt ngang của mẫu, tiến hành đo độ dày tại 5 vị trí trên ảnh và lấy giá trị trung bình.

Mẫu được đo trên thiết bị kính hiển vi quang học Aviovert 40MAT, tại Trung tâm Đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu.

Phương pháp nhiễu xạ tia X được áp dụng để phân tích thành phần pha của lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂.

Độ bền ăn mòn của lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp thử nghiệm muối. Trong nghiên cứu này, các tác giả của giải pháp hữu ích lựa chọn tiêu chuẩn thử nghiệm là JIS H8502:1999 với các điều kiện thử nghiệm như sau:

Thiết bị được sử dụng: Q – FOG CCT 600 (Hoa Kỳ).

Điều kiện thử nghiệm phun muối trung tính:

- pH dung dịch: $6,5 \div 7,2$
- Nồng độ NaCl: 5%
- Áp suất phun: 1,0 Atm
- Nhiệt độ kiểm tra: $35 \div 37\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Nhiệt độ bồn bão hòa: $47 \div 49\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tốc độ phun: 2 ml /giờ/80 cm²

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

Đánh giá mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn JIS 8502:1999.

Đo đường cong phân cực

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.

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 2 mV/s.

Bảng 5. Phân bố kích thước hạt silic oxit trong dung dịch ZnNi - nano SiO₂

Kích thước hạt nhỏ nhất (nm)	Phần trăm kích thước hạt nhỏ nhất (%)
87	0,140
150	1,948
172	2,902

Từ Hình 2 và bảng 5 cho thấy, kích thước hạt nhỏ nhất của nano silic oxit trong dung dịch ZnNi - nano SiO₂ là 87 nm. Kích thước hạt nano silic oxit trong dung dịch mạ lớn hơn so với kích thước hạt nano silic oxit phân tán trong nước (58 nm). Điều này có thể được giải thích như sau: nano silic oxit dễ dàng bị keo tụ tại pH thấp hơn, khi tiến hành phân tán nano silic oxit trong dung dịch thụ động ở pH ~ 5,6 các hạt nano silic oxit sẽ kết hợp với nhau tạo nên hạt to hơn.

Độ dày lớp thấm mạ được đo tại mặt cắt ngang của mẫu, lấy giá trị trung bình. Độ dày của lớp mạ ZnNi - nano SiO₂ trong ví dụ 7 được thể hiện trên Hình 3, và có độ dày nằm trong khoảng từ 12,46 ÷ 16,56 μm .

Trên hình 4, có thể thấy lớp mạ hợp kim có cấu trúc tinh thể hình tháp pha γ , tinh thể nhỏ mịn và chặt.

Từ các hình 5 Phổ tán xạ EDX mẫu ZnNi và hình 6 Phổ tán xạ EDX mẫu ZnNi - nano SiO₂ cho thấy lớp mạ hợp kim ZnNi không thấy sự xuất hiện nguyên tố Si, lớp mạ ZnNi - nano SiO₂ có sự xuất hiện nguyên tố Si. Kết quả này cho thấy đã đưa thành công nano silic oxit vào lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂.

Bảng 6. Hàm lượng % nguyên tố Zn; Ni và Si của các lớp mạ

Lớp mạ Hàm lượng, %	ZnNi đối chứng	ZnNi - nano SiO ₂ thử nghiệm
Ni	14,41	16,37
Zn	85,59	83,32
Si	0	0,32

Kết quả phân tích EDX được thể hiện trong bảng 6 cho thấy lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂ có sự xuất hiện của nguyên tố Si với tỉ lệ trung bình silic trên bề mặt 0,32%. Lớp mạ hợp kim ZnNi không thấy sự xuất hiện của nguyên tố Si. Điều đó chứng tỏ đã đưa được nano silic oxit vào trong lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂ và có cấu trúc 1 pha $\gamma\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$.

Để xác định sự có mặt của nano silic oxit trong lớp mạ hợp kim tiến hành đo phổ hồng ngoại các mẫu lớp mạ hợp kim ZnNi (đối chứng) và ZnNi - nano SiO₂ (thử nghiệm).

Tiến hành phân tích FTIR nano silic oxit để xác định các dải số sóng đặc trưng cho nano silic oxit. Kết quả thu được được thể hiện trên các Hình 7 và Hình 8 và cụ thể như sau: các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong silic oxit xuất hiện rõ trên phổ IR – Hình 7. Pic rộng vùng 3000- 3750 cm⁻¹ ứng với dao động hóa trị của nhóm OH và nước trong mẫu. Pic ở 1637 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm dao động biến dạng của nước. Pic nhọn, với cường độ mạnh ở khoảng 1112 cm⁻¹; pic yếu ở 808 cm⁻¹ và mạnh ở 474 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng, dao động hóa trị đối xứng và dao động biến dạng của nhóm Si-O. Do FTIR ta xác định được các dải hấp thụ đặc trưng cho các dao động của Si-O. Từ Hình 8 cho thấy kết quả đo IR ở mẫu ZnNi - nano SiO₂ cho kết quả có các đỉnh hấp thụ ở xung quanh số sóng 1112 cm⁻¹; 808 cm⁻¹ là các dao động của Si-O. Từ kết quả phân tích phổ hồng ngoại lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂ cho thấy:

- Trong lớp mạ hợp kim ZnNi đều không thấy sự xuất hiện Si.
- Trong lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂ xuất hiện các nhóm liên kết của silic. Từ đó cho thấy, đã đưa thành công nano silic oxit vào màng thụ động.

Hình 9 trình bày các mẫu XRD đối với lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNiSi. Không có sự thay đổi đáng kể về lượng pha trong phổ từ việc cho thêm vào bề mặt các hạt nano silic oxit. Chỉ có các đường nhiễu xạ của kẽm và pha γ của hợp kim ZnNi quan sát được.

Các kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc tinh thể của lớp mạ hợp kim chỉ có các đường nhiễu xạ của kẽm và pha γ Ni₅Zn₂₁ quan sát được.

Hình 10 là biểu đồ đường cong phân cực của các lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂, trong dung dịch NaCl 3,5%. Mật độ dòng ăn mòn của các lớp phủ bởi phương pháp ngoại suy Tafel, kết quả được thể hiện trong bảng 7.

Bảng 7. Điện thế ăn mòn và tốc độ ăn mòn biểu kiến của lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂

Mẫu	E _{corr} , mV/SCE	i _{corr} , A/cm ²
ZnNi	- 740	1,75.10 ⁻⁶
ZnNi - nano SiO ₂	- 720	1,70.10 ⁻⁶

Kết quả thu được bước đầu cho phép đánh giá được ảnh hưởng của hàm lượng Ni trong lớp mạ cũng như ảnh hưởng của các hạt nano silic oxit tới giá trị điện thế ăn mòn của lớp mạ. Hàm lượng Ni trong lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂ tăng dẫn đến điện thế ăn mòn tăng, thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương cho thấy sự thay đổi tỷ lệ thành phần trong hợp kim và độ bền ăn mòn cao hơn so với lớp mạ hợp kim ZnNi.

Kết quả thử nghiệm mù muối

Ảnh chụp các mẫu nghiên cứu với thời gian phun muối khác nhau được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8. Thời gian xuất hiện gỉ đỏ trên các mẫu

Mẫu	Thời gian xuất hiện gỉ đỏ (giờ)
ZnNi	650
ZnNi - nano SiO ₂	900

Kết quả thử nghiệm mù muối cho thấy sau 96 giờ phun muối liên tục gỉ trắng đã xuất hiện trên các lớp mạ hợp kim ZnNi và ZnNi - nano SiO₂. Giữa các lớp mạ có và không có nano silic oxit sự khác biệt rõ rệt về mật độ xuất hiện điểm gỉ trắng. Kết quả thể hiện trên Hình 11. Hình 11 là ảnh chụp lớp mạ hợp kim trước khi phun muối của (A) hợp kim ZnNi, (B) hợp kim ZnNi - nano SiO₂ và sau khi thử nghiệm phun muối (C) hợp kim ZnNi, (D) hợp kim ZnNi - nano SiO₂.

Sau 900 giờ phun muối lớp mạ hợp kim ZnNi - nano SiO₂ xuất hiện gỉ đỏ.

Kết quả thử nghiệm mù muối thể hiện trên bảng 8 cho thấy: Độ bền phun muối lớp mạ hợp kim chứa nano silic oxit cao hơn so với lớp mạ hợp kim không chứa nano silic oxit.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tạo ra lớp phủ hợp kim ZnNi-nano SiO₂ trên nền thép cacbon, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

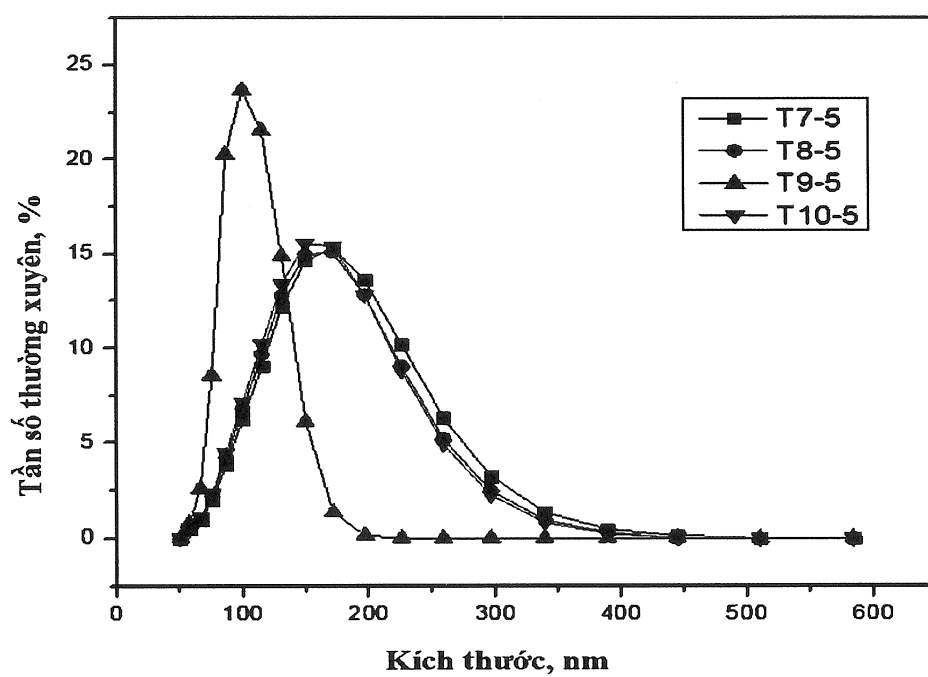
a) phân tán nano silic oxit vào trong nước bằng cách bổ sung từ từ một lượng hạt nano silic oxit có kích thước hạt 12 nm vào môi trường nước pH =9 trong điều kiện khuấy từ và rung siêu âm ở tần số 20 kHz để thu được hệ phân tán nano silic oxit trong nước;

b) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi bằng cách hòa tan NH₄Cl vào nước nhiệt độ 60°C, tiếp đó lần lượt hòa tan ZnCl₂, NiCl₂ với nước rồi bổ sung vào dung dịch NH₄Cl thu được, cuối cùng hòa tan H₃BO₃ trong nước nhiệt độ 60°C rồi bổ sung vào dung dịch, khuấy đều thu được dung dịch mạ ZnNi;

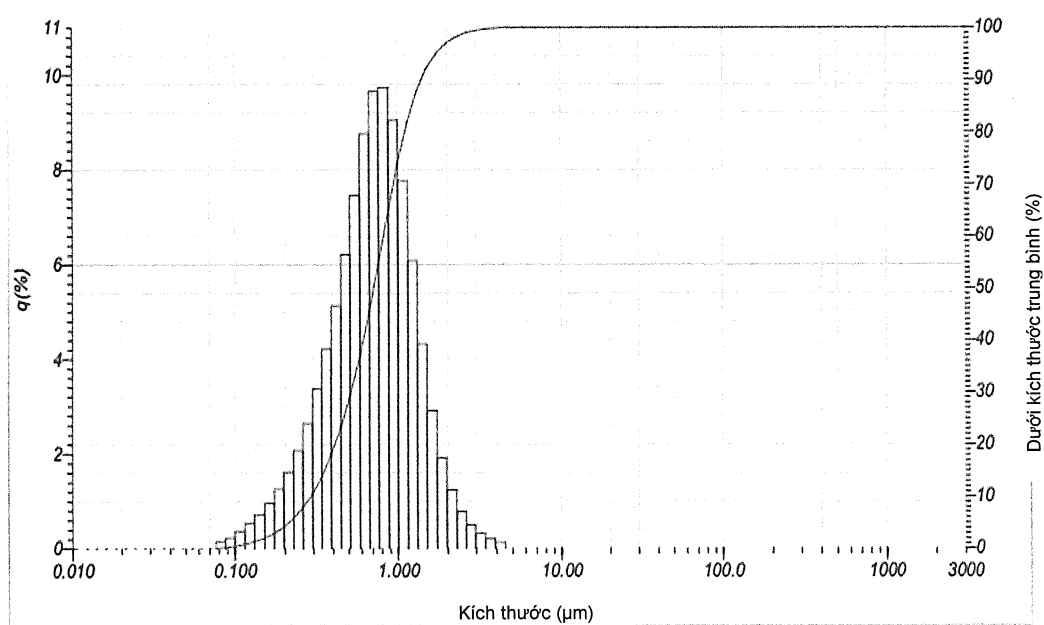
c) chuẩn bị dung dịch mạ ZnNi-nano SiO₂ bằng cách bổ sung hệ phân tán nano silic oxit trong nước vào dung dịch mạ ZnNi thu được ở trên và khuấy đều kết hợp rung siêu âm, điều chỉnh pH=5,6 và nồng độ sao cho thu được dung dịch mạ với thành phần bao gồm: nano silic oxit 5 g/L, ZnCl₂ 60g/L, NH₄Cl 250g/L NiCl₂ 150g/L, H₃BO₃ 20g/L thu được dung dịch mạ ZnNi-nano SiO₂; và

d) tạo lớp phủ hợp kim Zn-Ni-nano SiO₂ trên nền thép cacbon bằng cách tiến hành mạ thép cacbon bằng dung dịch mạ ZnNi-nano SiO₂ thu được ở trên để thu được lớp phủ ZnNi-nano SiO₂ được phủ đều trên bề mặt thép cacbon cần bảo vệ.

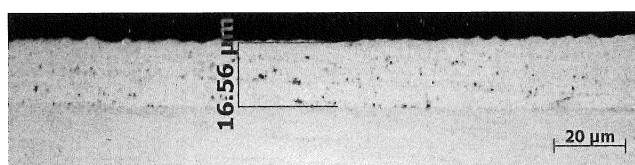
HÌNH 1



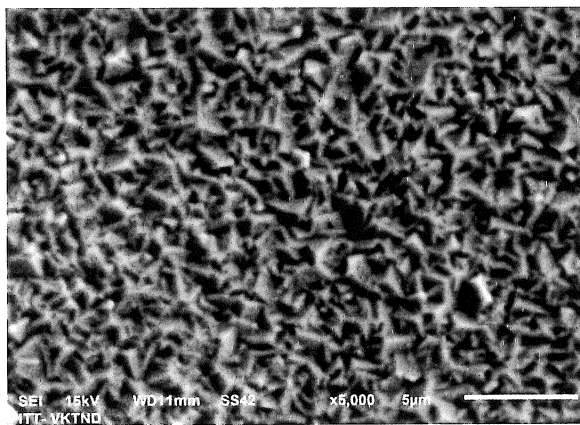
HÌNH 2



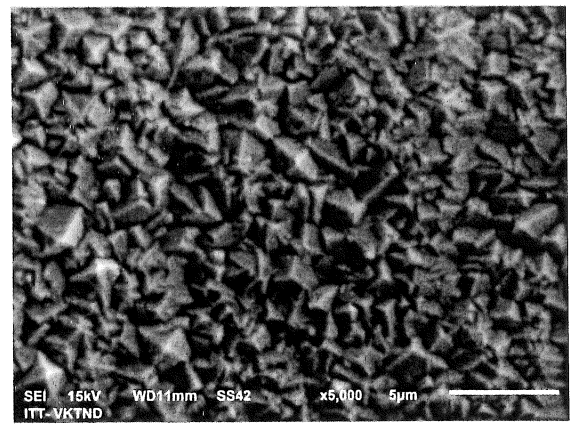
HÌNH 3



HÌNH 4

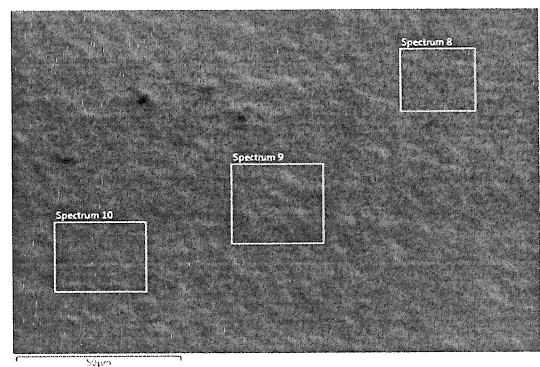
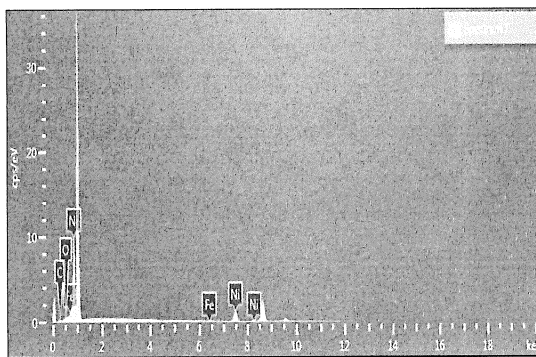


(A)

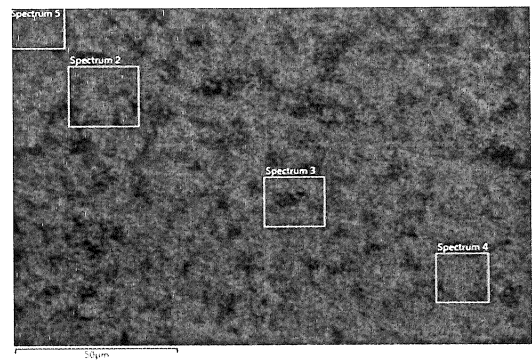
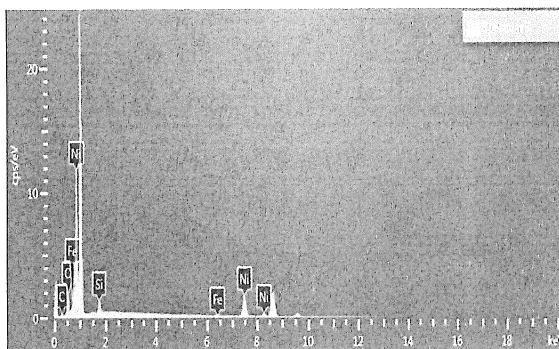


(B)

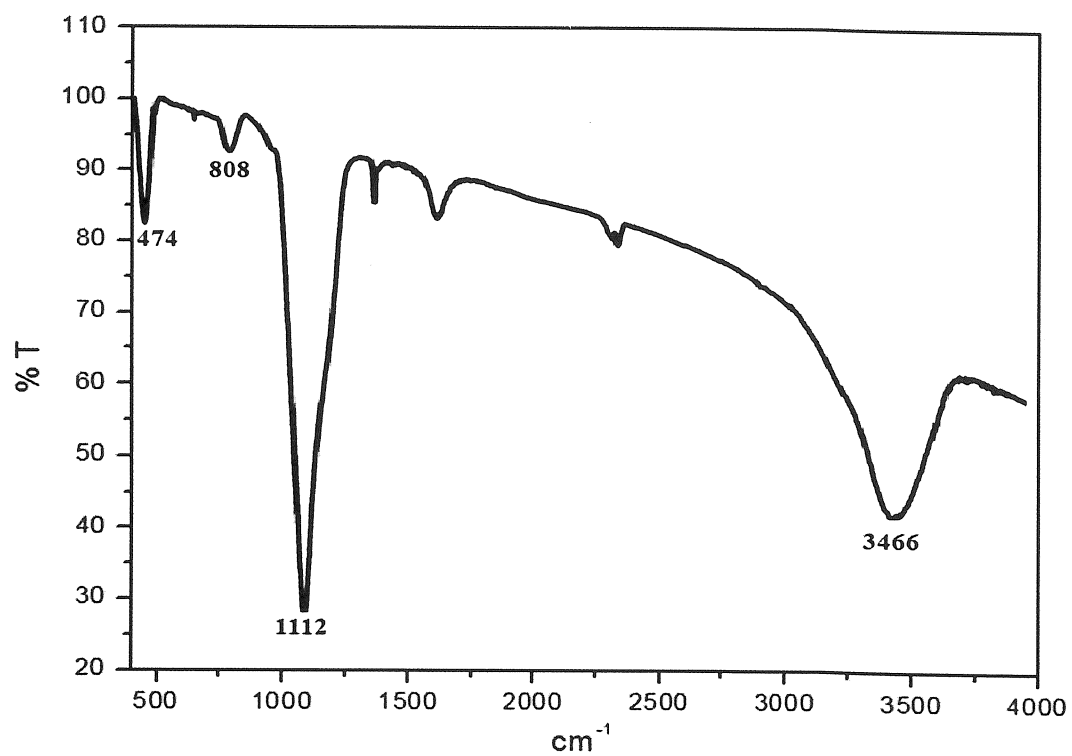
HÌNH 5



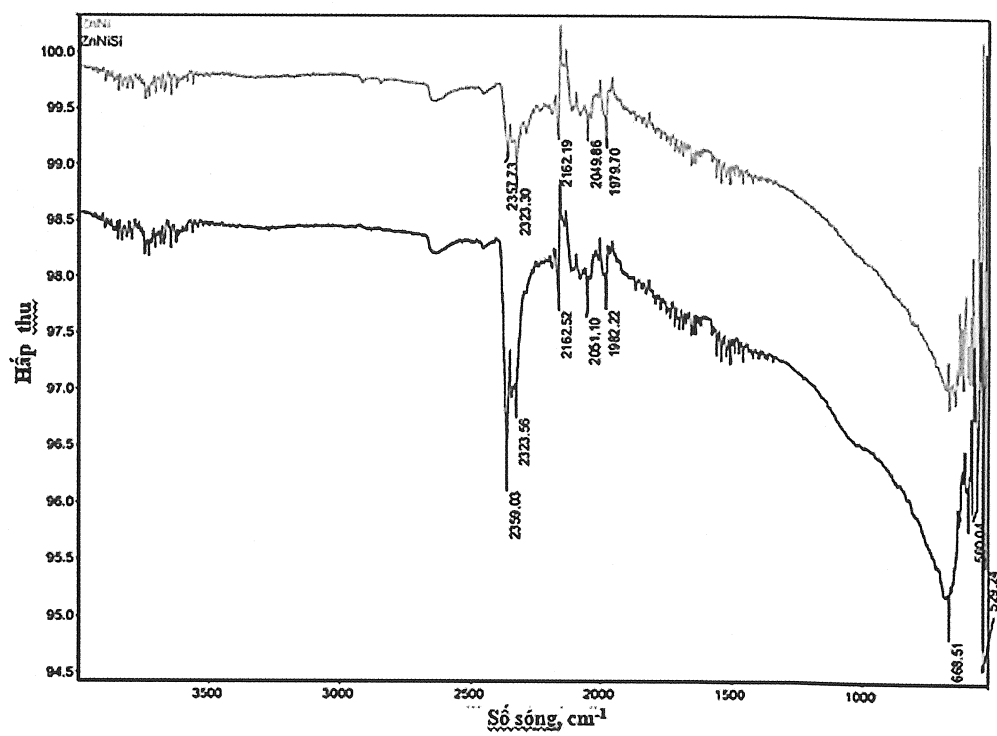
HÌNH 6



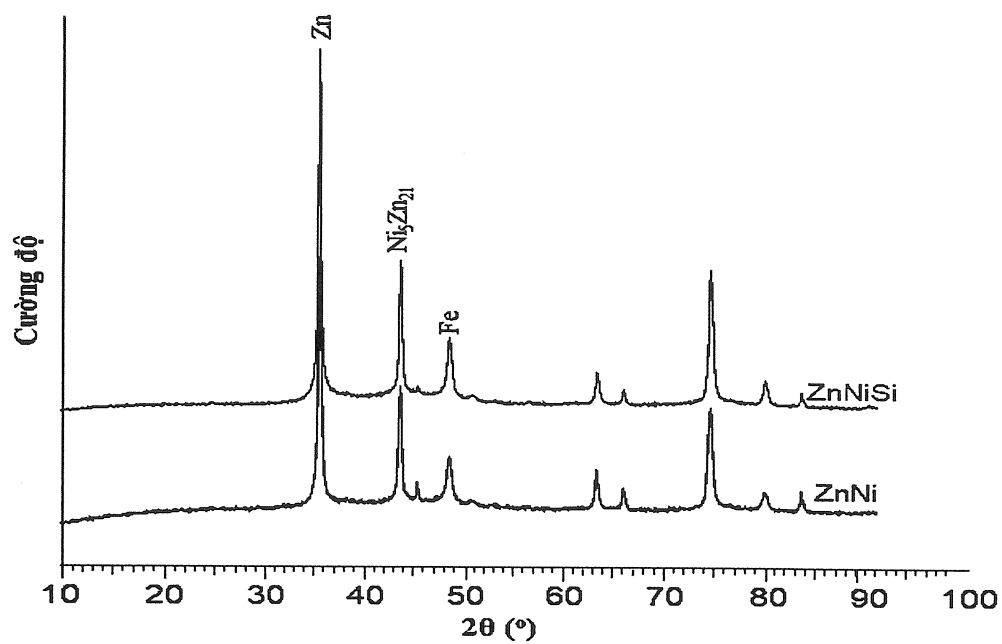
HÌNH 7



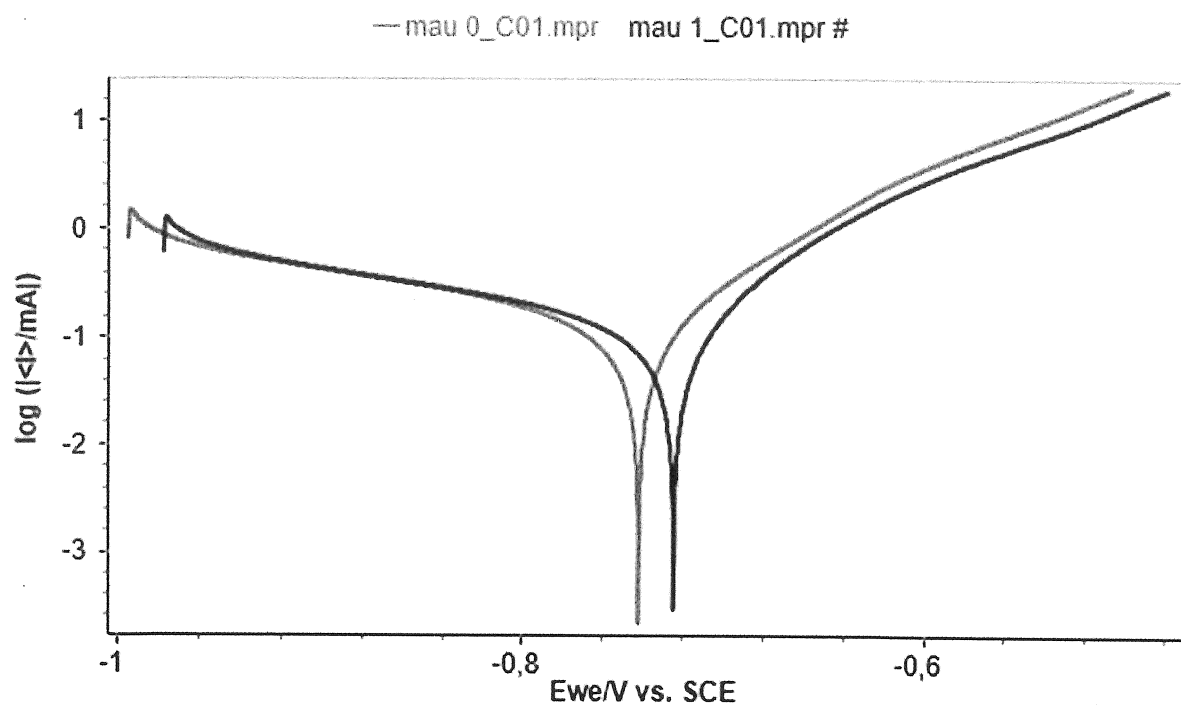
HÌNH 8



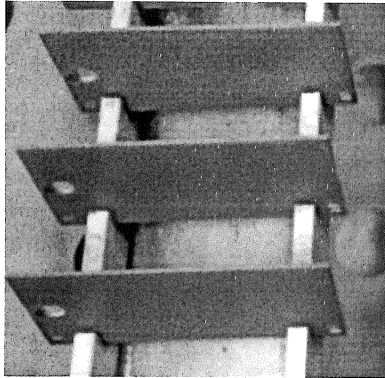
HÌNH 9



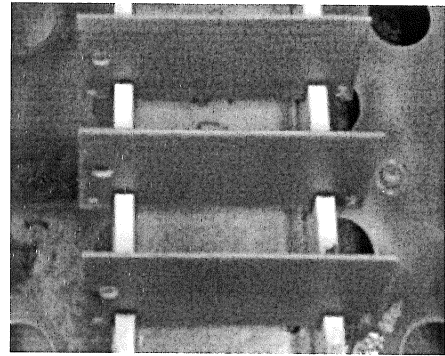
HÌNH 10



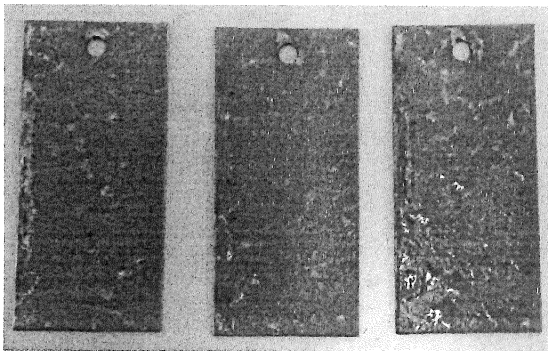
HÌNH 11



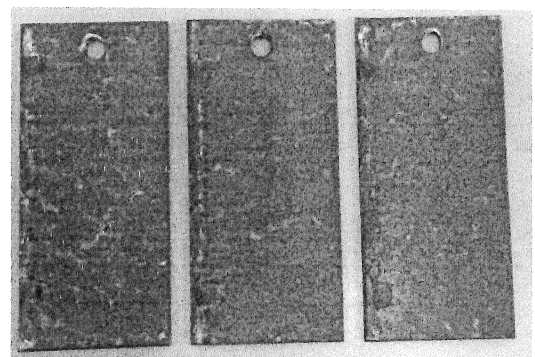
(A)



(B)



(C)



(D)