

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM



Nguyễn Thị Huệ

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH ĐÁNH GIÁ ĐỘ BỀN ẪN MÒN
CHO LỚP MÀNG ANODE NHÔM CÓ CHỨA NANO SILICA
ỨNG DỤNG TRÊN CÁC LINH KIỆN PHỤ TÙNG Ô TÔ XE
MÁY

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Thành phố Hà Nội - Năm 2024

NGUYỄN THỊ HUỆ

HÓA PHÂN TÍCH

NĂM 2024

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Huệ

**NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH ĐÁNH GIÁ ĐỘ BỀN ẪN MÒN CHO
LỚP MÀNG ANODE NHÔM CÓ CHỨA NANO SILICA ỨNG
DỤNG TRÊN CÁC LINH KIỆN PHỤ TÙNG Ô TÔ XE MÁY.**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8440118

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. Nguyễn Thị Thanh Hương

Thành phố Hà Nội - Năm 2024

LỜI CAM ĐOAN

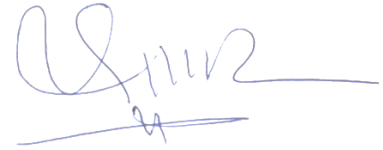
Tôi xin cam đoan bản luận văn thạc sĩ này là do tôi thực hiện cùng với sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Thị Thanh Hương.

Tất cả các nội dung, số liệu, hình ảnh minh họa, kết quả đưa ra trong bản luận văn đều trung thực, khách quan, đầy đủ nguồn gốc, rõ ràng.

Tôi xin cam đoan về tính trung thực và hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật nếu vi phạm về bản luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn !

Người cam đoan



Nguyễn Thị Huệ

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên để hoàn thành được khóa luận thạc sĩ này tôi xin được gửi lời cảm ơn sâu sắc đến toàn thể các thầy cô giáo trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, nơi đã giúp đỡ tôi trang bị kiến thức về ngành mà tôi đang và vẫn gắn bó.

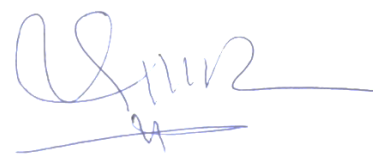
Với lòng kính trọng và biết ơn em xin được gửi lời cảm ơn chân thành đến cô TS. Nguyễn Thị Thanh Hương đã rất nhiệt tình hướng dẫn, chỉ bảo em trong suốt quá trình hoàn thiện luận văn này.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, đặc biệt là các thầy cô trong Học viện đã giảng dạy và truyền đạt cho em những kiến thức quan trọng và bài học bổ ích trong đoạn thời gian được học tập tại Học viện.

Bằng sự động viên, tạo điều kiện từ gia đình cũng như sự cố gắng của bản thân tôi đã nỗ lực nghiên cứu, tìm hiểu để không chỉ trên lý thuyết mà ứng dụng cả thực tiễn và bản luận văn này. Tuy nhiên trong quá trình làm cũng không tránh khỏi những thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý của các thầy, các cô để kiến thức của em được hoàn thiện hơn nữa và việc nghiên cứu của em được ứng dụng một cách tốt nhất trong công việc, trong đời sống xã hội.

Em xin chân thành cảm ơn !

Tác giả luận văn



Nguyễn Thị Huệ

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	3
1.1. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH ANOT NHÔM	3
1.1.1. Lớp barie	5
1.1.2. Lớp oxit xốp	6
1.1.3. Dung dịch sử dụng anot	9
1.1.4. Sự thay đổi chiều dày màng oxit trong quá trình anode	10
1.1.5. Ảnh hưởng của loại hợp kim tới tốc độ hình thành màng	11
1.1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ tạo màng.....	11
1.1.7. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới sự phát triển của màng	12
1.1.8. Ảnh hưởng của nồng độ axit.....	13
1.1.9. Tạo mẫu cho lớp màng.....	14
1.1.10. Sealing lớp màng anot (sealing).....	15
1.1.11. Cấu tạo bề anot.....	16
1.1.12. Kỹ thuật mắc đồ gá	18
1.2. GIỚI THIỆU VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI.	18
1.2.1. Ăn mòn kim loại.....	18
1.2.2. Phương pháp bảo vệ và chống ăn mòn cho kim loại	20
1.3. TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANO SILICA.	21
1.3.1. Giới thiệu về silica	21
1.3.2. Tính chất của nano silica.....	22
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	23
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	23
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	24
2.2.1. Nguyên vật liệu	24
2.2.2. Vật liệu nghiên cứu	24
2.2.3. Tạo mẫu thử nghiệm	24
2.2.4. Các phương pháp, thiết bị nghiên cứu	27
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	32
3.1. Kết quả đánh giá ngoại quan phân tán nano silica trong dung dịch và sản phẩm sau khi thụ động.	32
3.2. Kết quả hình ảnh lớp anode tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau.....	35

3.3. Kết quả độ cứng sản phẩm sau khi anot ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.	37
3.4. Kết quả phân tích XRF màng thụ động niken acetate-nanosilica.....	37
3.5. Thử nghiệm phun muối các mẫu thụ động niken-nanosilica với các điều kiện anode ở các nhiệt độ khác nhau.....	39
3.6. Kết quả đo tổng trở EIS.....	41
3.7. Cơ chế bảo vệ của màng thụ động niken acetate chứa nano silica	42
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	43
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	44

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

SEM: Kính hiển vi điện tử quét

XRF: Huỳnh quang tia X

EIS: Tổng trở điện hóa

NK: Niken acetate

NS: Niken acetate-nanosilica

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất lớp barie.....	5
Bảng 1.2. Dung dịch sử dụng anot hoá nhôm.....	9
Bảng 1.3. Thành phần, chế độ một số dung dịch anot hoá tạo lớp xốp.....	10
Bảng 2.1. Thành phần và điều kiện làm việc của bề anot nhôm[34].....	25
Bảng 2.2. Dung dịch niken acetate-nano silica ở các điều kiện pH khác nhau..	27
Bảng 2.3. Điều kiện thử nghiệm phun muối (JIS 8502:1999) [34]	30
Bảng 3.1. Thời gian xuất hiện lắng tủa của nanosilica ở các pH khác nhau	32
Bảng 3.2. Kết quả độ cứng và độ dày lớp màng anot nhôm.	37
Bảng 3.5. Thời gian xuất hiện gỉ trắng trên các mẫu nhôm anot.....	40
Bảng 3.6. Kết quả tổng trở của NS (có nano silica) và NK không nano silica. .	42

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Hình mô tả các giai đoạn tạo thành lớp oxit khi anot hóa [27].....	3
Hình 1.2. Ảnh minh họa lớp màng Al_2O_3 tạo thành trong quá trình anot hoá [28]	4
Hình 1.3. Cơ chế tạo lớp barie [9].....	5
Hình 1.4. Minh họa lớp xốp [29]	7
Hình 1.5. Hình ảnh lỗ xốp tạo thành trong quá trình anot hoá Al với các điều kiện khác nhau [30].....	7
Hình 1.6. Sự thay đổi thế và dòng trong quá trình anot hoá Al	8
Hình 1.7. Quá trình bịt kín lỗ xốp bằng nước [31]	8
Hình 1.8. Sự thay đổi chiều dày màng theo thời gian anot [32]	10
Hình 1.9. Ảnh hưởng của loại hợp kim bị anot hoá tới tốc độ tạo màng [32]....	11
Hình 1.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ hình thành màng.....	12
Hình 1.11. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới quá trình hình thành màng [32]	12
Hình 1.12. Lớp anode hoá nhôm bị cháy do sử dụng cường độ dòng cao	13
Hình 1.13. Ảnh hưởng của nồng độ axit tới quá trình hình thành màng [32]	14
Hình 1.14. Minh họa kỹ thuật tạo màu bằng thuốc nhuộm [34].....	14
Hình 1.15. Kỹ thuật tự nhuộm màu lớp màng [34].....	15
Hình 1.16. Kỹ thuật nhuộm màu bằng điện ly [34]	15
Hình 1.17. Mặt cắt ngang lớp màng được bịt kín [35].....	16
Hình 1.18. Cấu tạo bề anot hoá trong tài liệu của jpoynner.....	17
Hình 1.19. Cách thức lắp chi tiết đúng.....	18
Hình 1.20. Cách thức lắp chi tiết đúng [34].....	18
Hình 1.21. Các dạng liên kết của nhóm Si-O trên bề mặt silica [8]	22
Hình 1.22. Sự kết tụ các hạt silica [8]	22
Hình 1.23. Hình ảnh các dạng kết tụ của nano silica [8]	23
Hình 2.1. Hình ảnh sản phẩm nghiên cứu ứng dụng.....	24
Hình 2.1. Quy trình anode hóa nhôm sẽ tại Công ty TNHH ANOFA [34].....	25
Hình 2.2. Bảng chỉ đạo thao tác tại công đoạn anode của công ty [34].....	25
Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo dung dịch thụ động niken acetate chứa nanosilica.....	26
Hình 2.4. Các mẫu dung dịch niken acetate – nano silica tại pH khác nhau	27
Hình 2.5. Tủ thử nghiệm phun muối [34]	30
Hình 3.1. Hình ảnh kết tủa của nano silica ở pH = 4; pH = 5.....	32

Hình 3.2. Các mẫu dung dịch ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.	33
Hình 3.3: Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dung dịch mẫu số 8, 9	34
Hình 3.4. Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dd mẫu số 10, 11	34
Hình 3.5. Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dd mẫu số 12	34
Hình 3.6. Sản phẩm anode ở ĐK 1 và thụ động	35
Hình 3.7. Sản phẩm anode ở ĐK 2 và thụ động	35
Hình 3.8. Sản phẩm anode ở ĐK 3 và thụ động	35
Hình 3.9. Ảnh SEM lớp anode ở 3 điều kiện nhiệt độ khác nhau	36
Hình 3.10. Hình thái học bề mặt màng thụ động NK và NS	36
Hình 3.11. Phổ XRF của mẫu NK.....	38
Hình 3.12. Phổ XRF của mẫu NS.	38
Hình 3.13. Mẫu anode thụ động trước thử nghiệm.	39
Hình 3.14. Mẫu anode thụ động sau 24 giờ phun muối.....	40
Hình 3.15. Mẫu anode thụ động sau 48 giờ phun muối.....	40
Hình 3.16. Phổ tổng trở dạng Nyquist của Al_2O_3 nano trong dung dịch NaCl 3,5%.....	42
Hình 3.17. Phổ tổng trở Nyquist của Al_2O_3 không nano.....	42
Hình 3.18. Quá trình keo tụ nanosilica trong dung dịch axit.	42
Hình 3.19. Các chất trợ phân tán giúp hỗ trợ phân tán nanosilica trong dung dịch	43
Hình 3.20. Quá trình xảy ra trong màng thụ động.	43

MỞ ĐẦU

Lý do chọn đề tài

Nhôm là nguyên liệu phổ biến dùng cho công nghệ sản xuất các linh kiện phụ tùng trong ô tô và xe máy. Ưu điểm của nhôm là chúng có hình thức đẹp, nhẹ, giá thành thấp. Tuy nhiên, nhôm vẫn có một số nhược điểm đó là độ cứng thấp, khả năng chịu ăn mòn còn thấp. Để đáp ứng được thị hiếu của người tiêu dùng thì bề mặt nhôm cần được xử lý. Có nhiều cách cải tiến tính chất của nhôm để đáp ứng được thị hiếu người tiêu dùng như sử dụng kỹ thuật anode hoá, sơn phủ, tạo hợp kim...

Nhận thấy ứng dụng ngày càng gia tăng của nhôm cho các sản phẩm trong ngành công nghiệp phụ trợ đặc biệt là những doanh nghiệp sản xuất linh kiện - phụ kiện ô tô và xe máy xuất khẩu, cho nên dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Thị Thanh Hương, tôi thực hiện nghiên cứu **“NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH ĐÁNH GIÁ ĐỘ BỀN ĂN MÒN CHO LỚP MÀNG ANODE NHÔM CÓ CHỨA NANO SILICA ỨNG DỤNG TRÊN CÁC LINH KIỆN PHỤ TÙNG Ô TÔ XE MÁY”**

Mục đích nghiên cứu

Phân tích, xác định được độ bền ăn mòn của lớp màng anode nhôm thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) và niken acetate-nanosilica (NS).

Nội dung nghiên cứu

- Lựa chọn các điều kiện thích hợp để chế tạo dung dịch thụ động có chứa nanosilica
- Chế tạo mẫu anode nhôm thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) và niken acetate-nanosilica (NS).
- Thử nghiệm gia tốc phun muối trung tính mẫu anode nhôm thụ động NS, NK.
- Đánh giá độ bền ăn mòn của mẫu anot hóa thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) và niken acetate-nanosilica (NS) bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa.

Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

- Nhiều liên kết kim loại sẽ yếu đi sau quá trình oxy hoá, trừ nhôm. Nhôm sẽ trở nên cứng hơn và bền hơn sau khi trải qua một công đoạn được gọi là “anodizing” (điện phân các anode). Anodizing bao gồm công đoạn nhúng nhôm vào bể anodized. Tấm nhôm sẽ trở thành tập hợp của các anode cực dương và bề

hoá chất là tập hợp của các cực âm. Dòng điện chạy qua bề anodized, làm oxy hoá bề mặt của nhôm. Bề mặt oxy hoá tạo thành một lớp vỏ bọc cứng thay cho lớp nhôm thông thường ở bề mặt tấm nhôm. Kết quả của quá trình này cho ra đời một loại liên kết nhôm cực mạnh gọi là nhôm anode (anodized aluminium).

- Quá trình anodizing có thể tăng chiều dày của lớp oxide lên cỡ micromet lớp anode khá mỏng dễ bị tổn hại trong quá trình làm việc. Để tăng độ bền giữ và độ ổn định cho cấu trúc màng oxide của lớp anode, người ta dùng niken acetate phủ bên ngoài lớp oxide tạo thành sau khi kết thúc quá trình anode. - Tỷ lệ dị ứng với niken ở nữ giới chiếm khoảng 15% - 17% và nam giới là khoảng 3%, chi phí cho hóa chất này rất cao, thời gian. Do vậy, nghiên cứu nâng cao độ bền ăn mòn cho lớp màng anode nhôm- có chứa nano silica là một nghiên cứu rất triển vọng để thay thế cho niken acetate, giảm giá thành sản phẩm.

Những đóng góp của luận văn

- Chế tạo thành công dung dịch thụ động có sử dụng hệ phân tán nanosilica ở pH = 9 và nhiệt độ dung dịch là > 90 độ. Thời gian thụ động là 10 phút . Dung dịch thụ động không bị kết lắng và vẫn giữ được kích thước nano silica là 23 nm ÷ 30 nm.

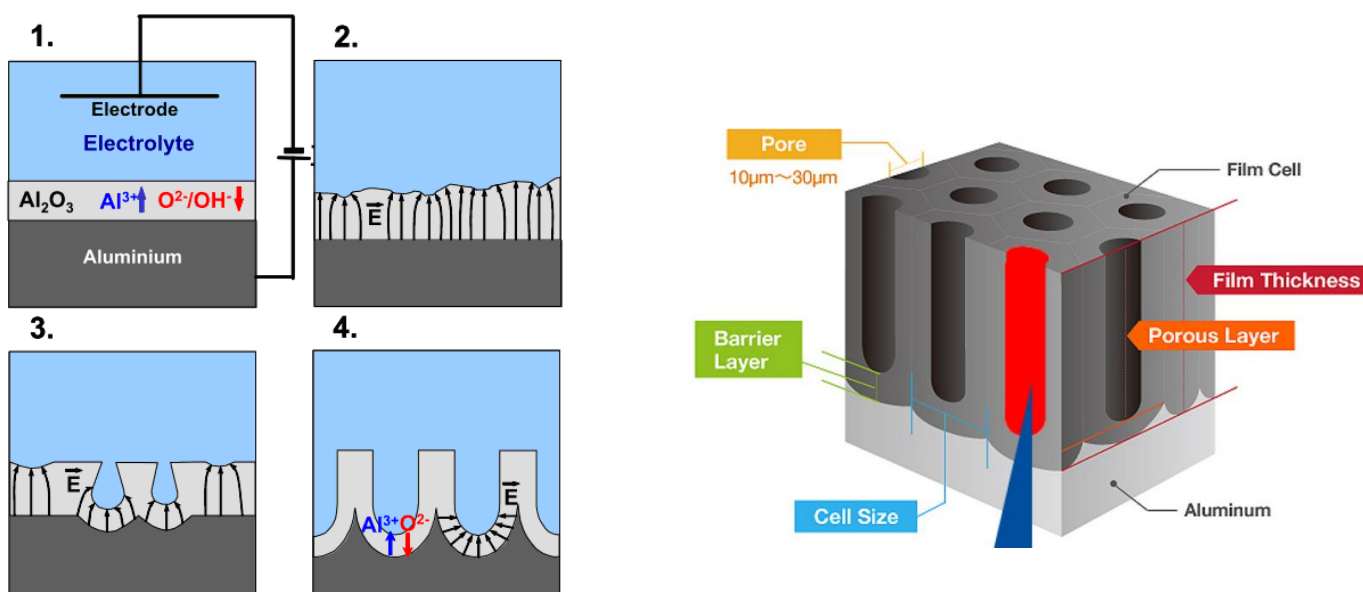
- Xác định được độ bền ăn mòn của lớp màng anode nhôm thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) đạt 48 giờ phun muối xuất hiện gỉ và niken acetate-nanosilica (NS) 246 giờ phun muối chưa xuất hiện gỉ.

NỘI DUNG

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. CƠ SỞ HÓA LÝ CỦA QUÁ TRÌNH ANOT NHÔM

Khi đầu nối nhôm vào cực dương như hình 1.1 (sử dụng dòng điện một chiều) thì nhôm sẽ bị anot hóa. Quá trình anot sẽ tạo một lớp màng oxit trên bề mặt nhôm, vì lớp màng này rất cứng và trơ về mặt hoá học cho nên nếu thực hiện đúng kỹ thuật trong một thời gian hợp lý thì lớp màng oxit tạo thành sẽ tăng độ cứng cho nhôm và bảo vệ nhôm ở bên trong lớp màng.

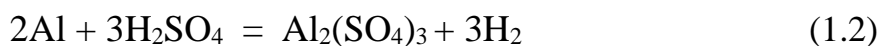


Hình 1.1. Hình mô tả các giai đoạn tạo thành lớp oxit khi anot hóa [27]

Khi nhúng nhôm vào dung dịch điện phân ở anot nhôm có quá trình hòa tan điện hóa nhôm :



Đồng thời nhôm tác dụng với dịch điện phân theo phản ứng



Diễn ra đồng thời với quá trình hòa tan nhôm là quá trình giải phóng oxi theo phản ứng :



Quá trình giải phóng oxi có thể qua các bước:

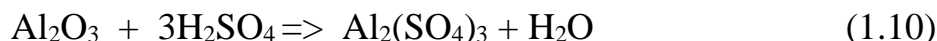




Các sản phẩm tạo ra O^{2-} , O phản ứng với nhôm anot (sản phẩm cần oxi hóa)



Quá trình hình thành lớp oxit nhôm nhanh chóng, quá trình hòa tan lớp oxit cũng sẽ đồng thời xảy ra:



Quá trình hòa tan lớp oxit này sẽ tạo ra các lỗ xốp. Ở catot, quá trình khử :

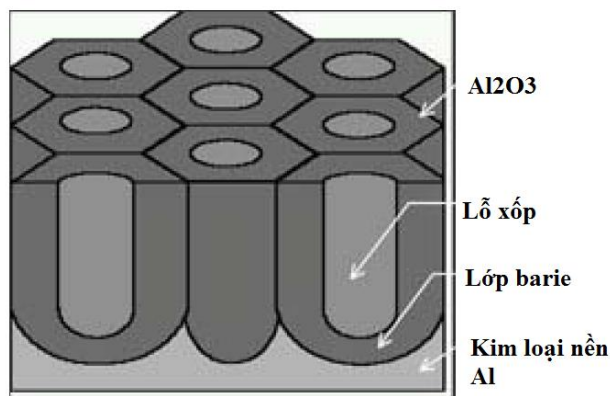


Khi lỗ xốp được hình thành: O^{2-} , O khuếch tán qua màng ở đáy các lỗ xốp và tạo ra Al_2O_3 . Phần này sẽ tiếp tục gia tăng làm dày thêm lớp oxit. Đồng thời phần lớp oxit ở phía trên sẽ bị hòa tan, phía trên các lỗ xốp có dạng hình côn.

Trong các lỗ xốp có các phản ứng hydrat hóa



Quá trình anode hoá sẽ tạo ra cấu trúc hai lớp oxit trên bề mặt sản phẩm nhôm bị anode hoá như trên hình 1.2, lớp phía ngoài xốp có nhiều lỗ và phía trong là lớp lớp Al_2O_3 không có lỗ, có điện trở rất lớn gọi là lớp barie.



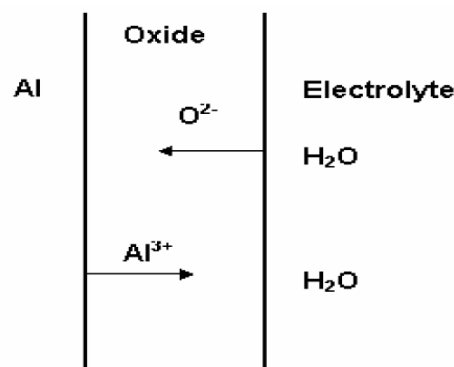
Hình 1.2. Ảnh minh họa lớp màng Al_2O_3 tạo thành trong quá trình anot hoá [28]

Dung dịch được chọn để anot hoá phải là dung dịch mà không hoà tan được Al_2O_3 , hoặc nếu có hoà tan được màng Al_2O_3 thì cũng ở tốc độ rất chậm so với tốc độ tạo thành màng. Thành phần dung dịch tùy thuộc người chế tạo màng muốn thích lớp màng xốp hay lớp màng barie phát triển. Lớp màng barie thường dễ phát triển trong các môi trường trung tính, ở môi trường này Al_2O_3 rất khó bị hoà tan ví dụ như các dung dịch : amonium borate, phosphate,.... Lớp màng xốp thường phát triển ưu thế trong các dung dịch axit, ở môi trường này thì Al_2O_3 vừa bị hoà

tan và cũng đồng thời vừa phát triển. Dung dịch ứng dụng rộng nhất là dung dịch axit loãng H_2SO_4 1M, một số dung dịch dùng cho trường hợp riêng đó là dung dịch có các thành phần như oxalic acid, phosphoric acid.

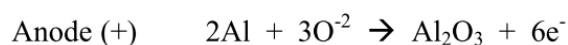
1.1.1. Lớp barie

Khi bề mặt nhôm bị bao phủ bởi một lớp oxit thì màng này sẽ có điện trở rất lớn và ngăn không cho dòng điện đi qua trừ khi hiệu điện thế tăng $1 \div 2$ V. Để tạo thành lớp barie thì cần một điện trường lớn hơn 1V/nm (V/ chiều dày màng), hay cách nói khác là khi tăng dần điện thế thì chưa đến được một giới hạn nhất định thì sẽ không có dòng. Vượt thế qua giá trị tới hạn này thì lực điện trường đủ sức để di chuyển ion Al^{3+} và O^{2-} xuyên qua lớp oxit để tạo thành màng barie. Dòng điện qua màng là dòng di chuyển các ion âm, những ion này sẽ phản ứng để tạo ra lớp màng barie. Các anion oxi sẽ di chuyển qua màng oxit để phản ứng với Al tại bề mặt phân chia Al- Al_2O_3 để tạo nên lớp màng oxit. Còn trên catot thì xảy ra quá trình khử H^+ thành H_2 . Quá trình này được minh họa ở hình 1.3 ở dưới :



Hình 1.3. Cơ chế tạo lớp barie [9]

Phản ứng tạo lớp màng barie



Tính chất lớp màng barie được thống kê ở bảng 1.1 :

Bảng 1.1. Tính chất lớp barie

Thông số	Đơn vị đo	Giá trị
Khối lượng riêng	g/cm^3	3,89
Độ xốp	%	0
Màu sắc		Trắng ngà

Độ bền uốn	Mpa	379
Mô đun đàn hồi	Gpa	375
Mô đun trượt	Gpa	152
Độ bền nén	Mpa	2600
Độ cứng	Kg/mm ²	1440
Nhiệt độ nóng chảy	°C	1750
Hệ số dẫn nhiệt	W/m°K	35
Hệ số giãn nở nhiệt	10 ⁻⁶ /°C	8,4

Lớp barie bền với nhiều loại hoá chất trong khoảng pH từ 5 ÷ 10 cho nên lớp này có khả năng bền với nhiều tác nhân ăn mòn.

Do bền nhiệt nên nó có thể được sử dụng ở nhiệt độ dưới 300 °C.

Cách điện tốt, sẽ bị dẫn điện nếu có điện thế 20 ÷ 40 V/μm. có hằng số điện môi từ 8 ÷ 10.

1.1.2. Lớp oxit xốp

Lớp oxit xốp thường được chế tạo trong các dung dịch axit, vì thế dung dịch này sẽ thường chứa nhiều muối nhôm do hoà tan nhôm. Lớp này có thể dễ dàng tổng hợp ở chiều dày 100 μm, chiều dày có thể lớn hơn lớp barie 100 lần. Trái với màng barie thì việc sử dụng điện thế cao trong chế tạo lớp này là không cần thiết. Trong quá trình anode Al luôn bị hoà tan.

Phản ứng anot

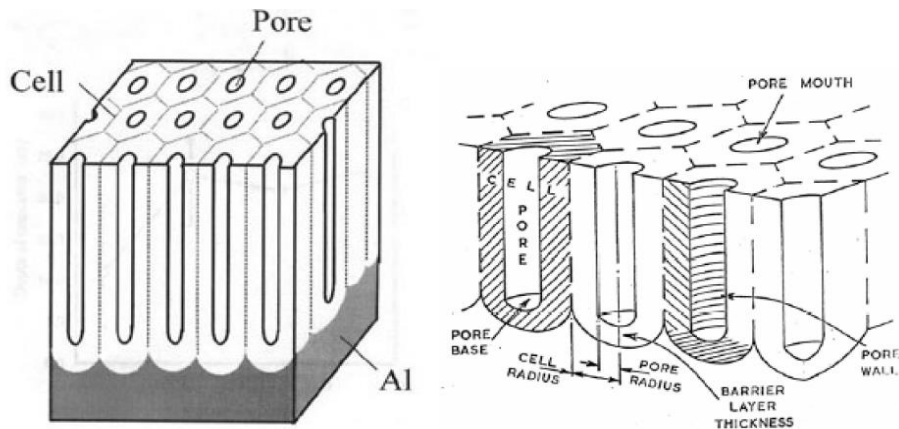


Phản ứng catot



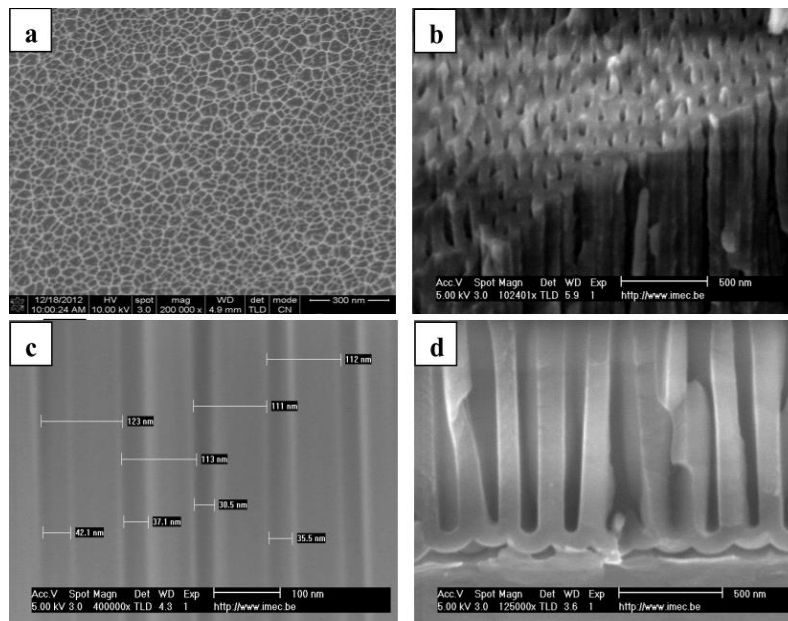
Lớp xốp tạo thành thường có lỗ và hình 6 cạnh, điều này được thể hiện ở hình 1.4. Trong nhiều trường hợp cấu trúc các lỗ xốp có thể bị rối loạn (khác nhau về kích thước các lỗ). Kích thước lỗ, đường kính lỗ phụ thuộc vào thành phần dung dịch, điện thế, nhiệt độ. Kích thước cell và pore trong dung dịch H₃PO₄ thường lớn hơn so với trong dung dịch H₂SO₄, nếu tăng thế thì kích thước cell sẽ tăng. Kích thước cell tăng tỷ lệ so với tăng thế (tuyến tính). Kích thước mỗi lỗ (cell) thường nằm trong khoảng 50 ÷ 300 nm, đường kính lỗ (pore) thường có giá trị khoảng 1/3 kích thước lỗ. Trong dung dịch axit H₂SO₄ thì thường nếu chiều dày

màng $20 \div 50 \mu\text{m}$ thì nếu kích thước lỗ $40 \div 60 \text{ nm}$ thì đường kính lỗ (pore) thường có giá trị là 20 nm . Đáy các lỗ là lớp barie.



Hình 1.4. Minh hoạ lớp xốp [29]

Một số hình ảnh hiển vi điện tử (SEM) lớp màng oxit tạo thành trong một số dung dịch được thể hiện ở hình 1.5:

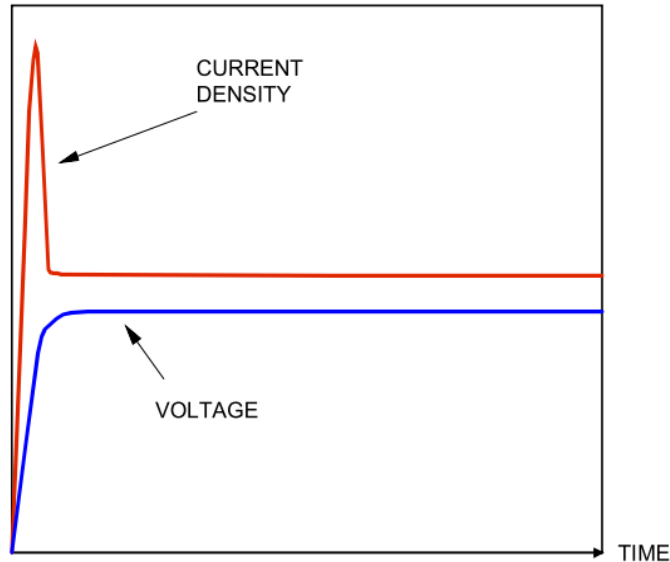


Hình 1.5. Hình ảnh lỗ xốp tạo thành trong quá trình anot hoá Al với các điều kiện khác nhau [30]

- Trong dung dịch H_2SO_4 1M; 2,5 V.
- Trong dung dịch oxalic acid 0,3 M; 40 V.
- Trong dung dịch oxalic acid 0,3 M; 11 mA/cm^2
- Trong dung dịch H_3PO_4 0,75 M; 80 V.

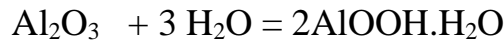
Khi thực hiện quá trình anode hoá thì ở đáy các lỗ xốp này thì dòng sẽ đi qua nhiều vì khoảng cách giữa kim loại và dung dịch điện phân là ngắn nhất. Điện trường ở vị trí này cũng đều nhất và mạnh nhất. Do đó dưới tác dụng của dòng điện các ion đi qua vị trí này để tạo thành màng oxit nhôm. Quá trình tạo màng sẽ

làm cho chiều cao của mỗi lỗ sẽ tăng dần (chiều dày màng) nhưng bề dày thành lỗ và kích thước của lỗ không đổi. Vì chiều dày lớp barie là không đổi cho nên dòng và thế dương như cũng không đổi. Điều này được thể hiện rõ hơn qua đồ đặc ở hình 1.6 :

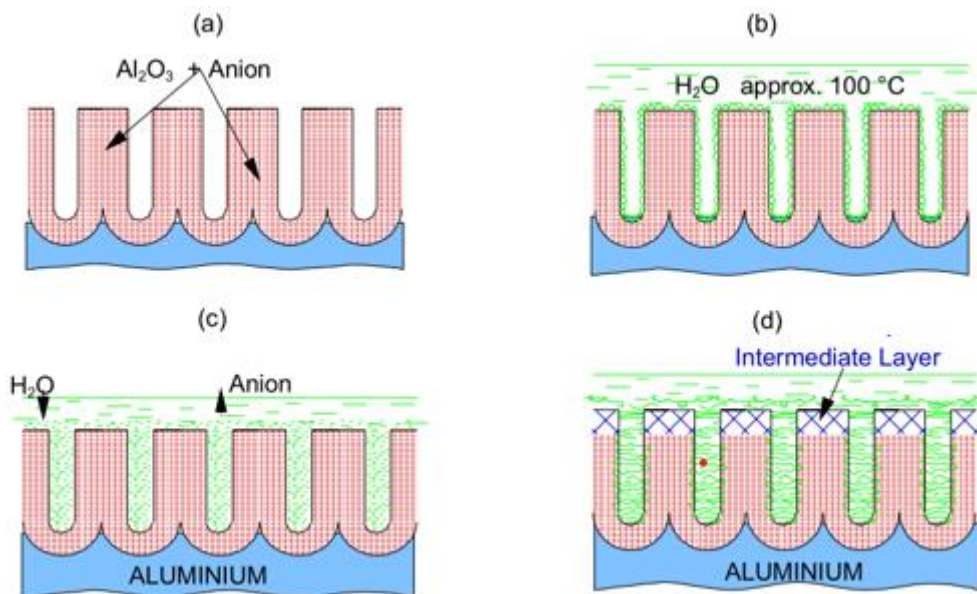


Hình 1.6. Sự thay đổi thế và dòng trong quá trình anot hoá Al

Lớp màng xốp này sẽ không có tính ứng dụng nhiều nếu không có biện pháp bịt lỗ. Một biện pháp bịt lỗ thường dùng là sử dụng nước nóng



Quá trình bịt này tạo thành lớp màng không thấm nước và tương đối bền với môi trường. Hình 1.7 mô tả quá trình bịt lỗ bằng nước được minh họa.



Hình 1.7. Quá trình bịt kín lỗ xốp bằng nước [31]

1.1.3. Dung dịch sử dụng anot

Có thể thống kê một số loại dung dịch sử dụng trong một số trường hợp cụ thể như bảng 1.2:

Bảng 1.2. Dung dịch sử dụng anot hoá nhôm

Loại dung dịch	Lĩnh vực ứng dụng
H ₂ SO ₄ Oxalic acid SULPHO-ORGANIC ACIDS CHROMIC ACID	Bảo vệ, trang trí
CHROMIC ACID H ₃ PO ₄	Xử lý bề mặt (tiền xử lý)
CITRIC ACID BORIC ACID	Tạo lớp barie ứng dụng trong công nghệ tụ điện (ELECTROLYTIC CAPACITORS)

+ Dung dịch tạo lớp barie

Phần lớn dung dịch loại này nhằm vào mục đích tạo lớp có nhiều tụ điện, mục đích bảo vệ. Dung dịch là amonium tartrate và boric acid. Nồng độ dung dịch thường 3 % Ammonium tartrate và làm việc ở pH 5,5. Dung dịch tạo ra hệ thống tụ ứng dụng (electrolytic capacitor) thường là boric acid 10% vận hành ở 100 °C. Một số dung môi hữu cơ cũng dùng để tạo lớp màng này ví dụ như dung môi có thành phần cơ bản là dimethyl formamide.

+ Dung dịch để tạo lớp xốp

Thành phần một số dung dịch này được thể hiện ở bảng 1.3. Dung dịch axit H₂SO₄ được sử dụng phổ biến hơn cả. Nói chung là lớp xốp dễ tạo màu.

Dung dịch H₂CrO₄ thường dùng CrO₃ ở nồng độ 30 ÷ 50 g/L, điện thế sử dụng 40 ÷ 50 V. Mật độ dòng 0,1 ÷ 0,5 A/dm², nhiệt độ 40 °C.

Oxalic acid được sử dụng ở Nhật và Châu Âu trong lĩnh vực này. Giá thành của nó đắt hơn so với sử dụng axit H₂SO₄, điện năng tiêu tốn cũng nhiều hơn, đồng thời chúng cũng độc hại hơn.

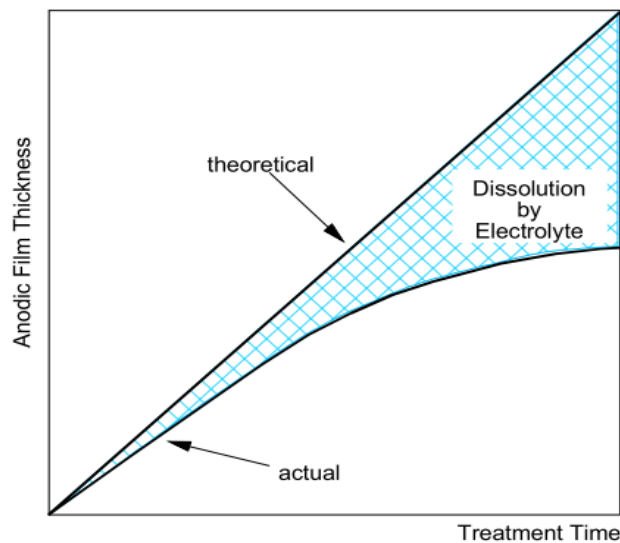
Bảng 1.3. Thành phần, chế độ một số dung dịch anot hoá tạo lớp xốp

TYPE OF ELECTROLYTE	CONCENTRATION (%)	CURRENT DENSITY A/dm ²	VOLTAGE (V.DC)	TEMP. (°C)	TIME (min)	COLOUR OF ANODIC FILM
SULPHURIC ACID	15-20	1-2	12-20	18-25	5-60	COLOURLESS
OXALIC ACID (Elosal GX)	3-5	1-2	40-60	18-20	40-60	YELLOW
CHROMIC ACID (Bengough-Stuart)	2,5-3 (CrO ₃)	0,1-0,5	0-50	40	10-60	OPAQUE -GREY

Dung dịch axit H₃PO₄ thường hiếm khi sử dụng trong lĩnh vực anot để tạo lớp màng có tính bảo vệ và trang trí. Chúng thường được sử dụng làm tiền xử lý để gắn bám với một lớp khác tốt hơn (lớp phủ hữu cơ chẳng hạn). Tập đoàn Boeing sử dụng chế độ 10 ÷ 12 % H₃PO₄, điện thế 10 ÷ 15 V, Nhiệt độ 21÷24 °C, thời gian 20 ÷ 25 phút.

1.1.4. Sự thay đổi chiều dày màng oxit trong quá trình anode

Sự thay đổi chiều dày màng trong quá trình anode hoá được trên hình 1.8:



Hình 1.8. Sự thay đổi chiều dày màng theo thời gian anot [32]

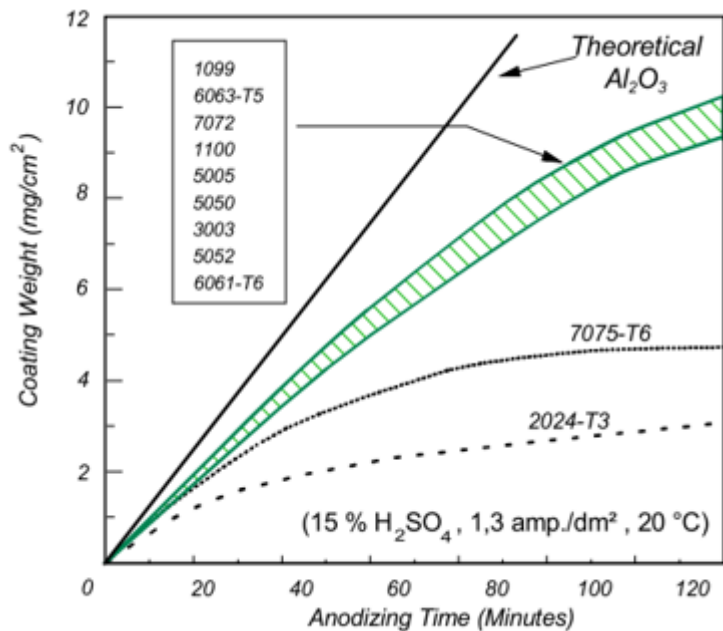
Theoretical : đường tính toán lý thuyết

Actual : đường thay đổi theo thực tế

Ở trên hình 1.8 có thể thấy chiều dày màng phát triển gần như tỷ lệ tuyến tính với thời gian anot hoá. Điều này cũng có vẻ phù hợp với sự giải thích quá trình hình thành màng ở mục 1.1.2. Lúc đầu màng phát triển rất nhanh sau đó tốc độ phát triển chậm lại một chút.

1.1.5. Ảnh hưởng của loại hợp kim tới tốc độ hình thành màng

Sự ảnh hưởng này được thể hiện trên hình 1.9 :



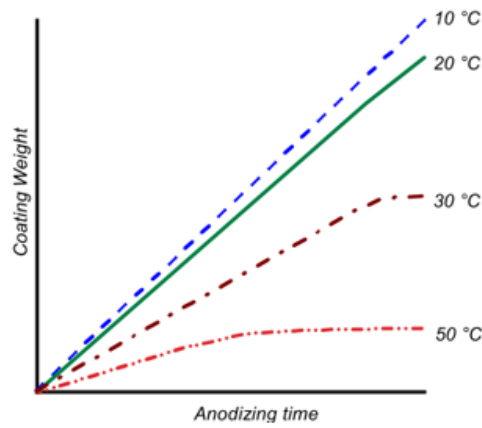
Hình 1.9. Ảnh hưởng của loại hợp kim bị anot hoá tới tốc độ tạo màng [32]

Nói chung hợp kim 5xxx, 6xxx cho các lớp màng có tính bảo vệ và trang trí tốt. Hợp kim 7xxx thì còn cho lớp màng chất lượng tốt hơn. Hợp kim 2xxx thì cho lớp màng có tính chất kém hơn cả.

Một số thành phần trong hợp kim thì dễ bị hoà tan nên nhanh tạo lỗ trong quá trình anot ví dụ như β Al-Mg. Nhưng một số thì lại rất khó tan như là các hạt silicon. Những phần như FeAl₃, α Al-Fe-Si thì thường chỉ bị hoà tan một phần trong quá trình anode, điều này chúng sẽ làm xấu màu sắc của lớp màng hoặc chính chúng làm cho lớp màng trở nên không liên tục.

1.1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ tạo màng.

Sự ảnh hưởng này được thể hiện trên hình 1.10, trên hình cho thấy nhiệt độ thấp thì tốc độ tạo màng nhanh. Điều này có thể được giải thích là tăng nhiệt độ thì dung dịch anode hoà tan màng nhanh nên làm chiều dày màng giảm. Hơn thế nữa cấu trúc lớp oxit tạo thành là rất xốp và mềm.

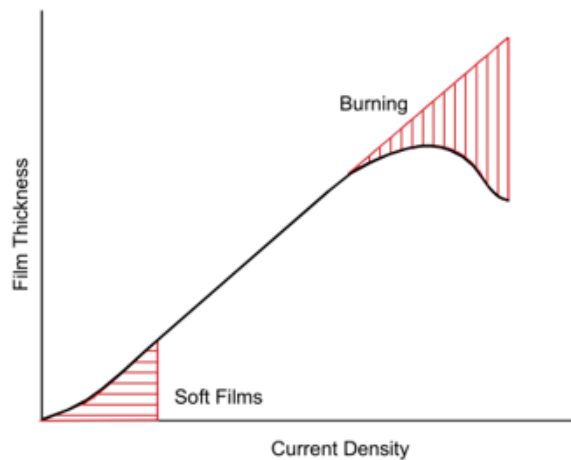


Hình 1.10. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ hình thành màng

Ở nhiệt độ thấp thường quá trình anot sẽ tạo lớp màng cứng, thông thường người ta sẽ sử dụng mật độ dòng cao và khuấy trộn mạnh ở chế độ này. Đối với lớp màng phục vụ cho mục đích bảo vệ và trang trí thì thường sử dụng dải nhiệt độ từ $15 \div 25$ °C. Nhà máy Miracle sử dụng nhiệt độ $18 \div 22$ °C. Một lưu ý nữa là khi sử dụng ở nhiệt độ cao thì điện năng tiêu thụ dường như cũng cao hơn.

1.1.7. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới sự phát triển của màng

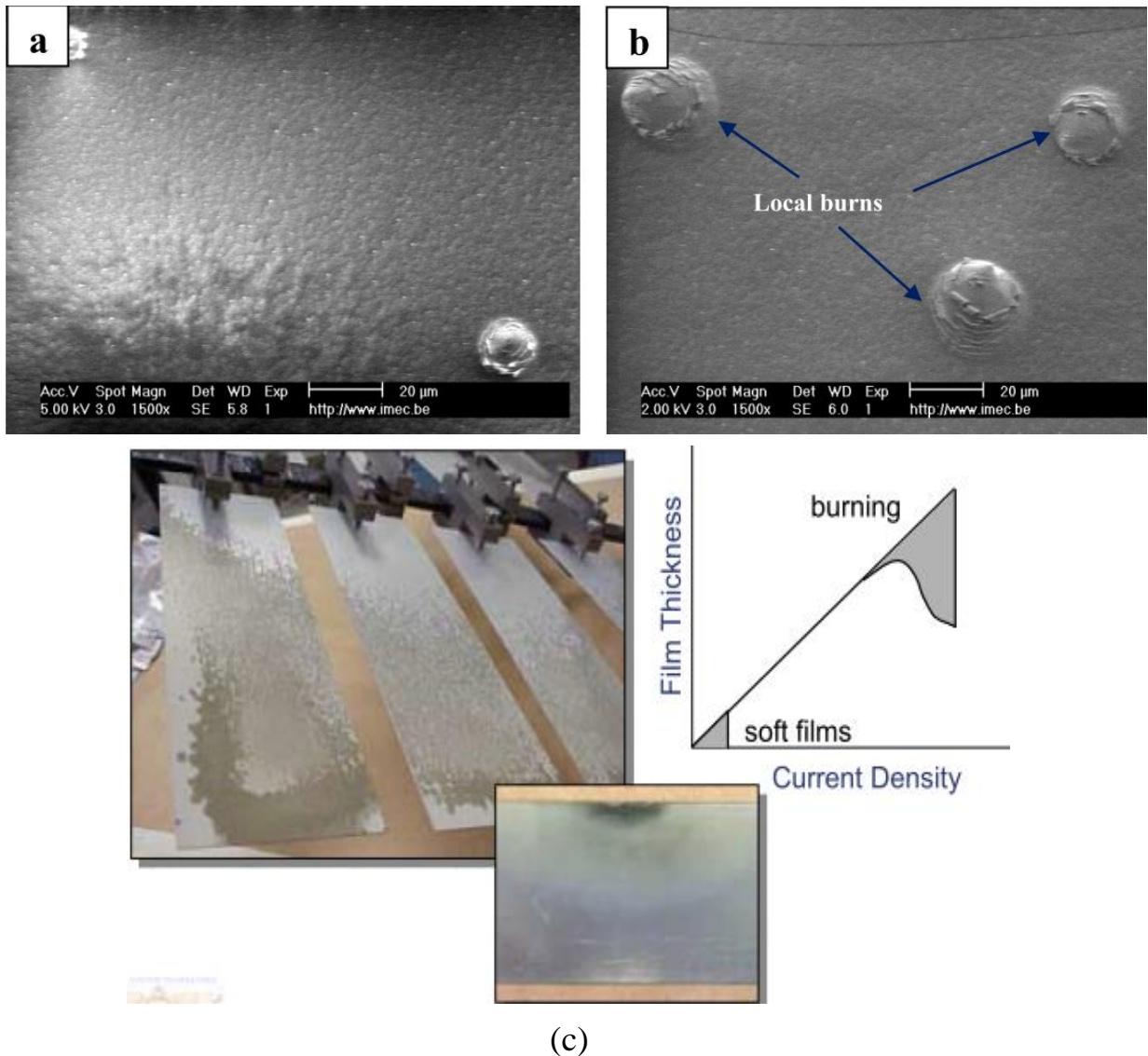
Sự ảnh hưởng của mật độ dòng được thể hiện trên hình 1.11:



Hình 1.11. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới quá trình hình thành màng [32]

Burning : cháy ; Soft : mềm

Mật độ dòng thông thường sử dụng từ $1 \div 2$ A/dm². Thậm chí có thể sử dụng là 3 A/dm². Dưới 1 A/dm² thì lớp màng tạo thành xốp và mềm thậm chí là mỏng. Khi mật độ dòng tăng thì tốc độ tạo thành màng sẽ nhanh hơn tốc độ hoà tan màng, lớp màng tạo thành cứng hơn và ít xốp hơn. Nếu mật độ dòng cao chúng có xu hướng bị cháy (có thể do sự quá nhiệt cục bộ tại một vùng do dòng lớn), hình 1.12 minh họa lớp anot bị cháy. Nếu cần tạo lớp bảo vệ có hình thức đẹp thì sử dụng dòng 1 A/dm² là hợp lý.



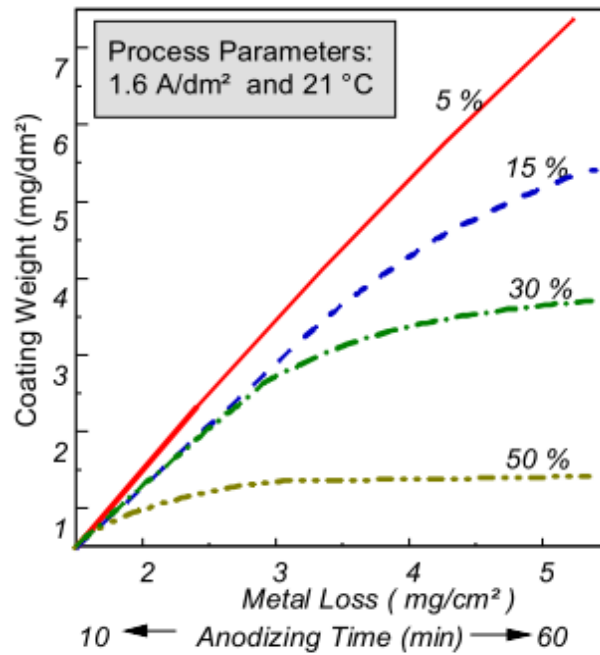
(c)

Hình 1.12. Lớp anode hoá nhôm bị cháy do sử dụng cường độ dòng cao

- a) Ảnh SEM lớp anode hoá nhôm bị cháy khi sử dụng chế độ 1M sulfuric acid; 40 mA/cm^2 (chấm tròn là chỗ bị cháy).
- b) Ảnh SEM lớp anot hoá Al bị cháy khi sử dụng chế độ 1M sulfuric acid ; 50 mA/cm^2 (chấm tròn là chỗ bị cháy).
- c) Hình ảnh quang học lớp anot hoá bị cháy [33]

1.1.8. Ảnh hưởng của nồng độ axit

Sự ảnh hưởng này được thể hiện trên hình 1.13 :



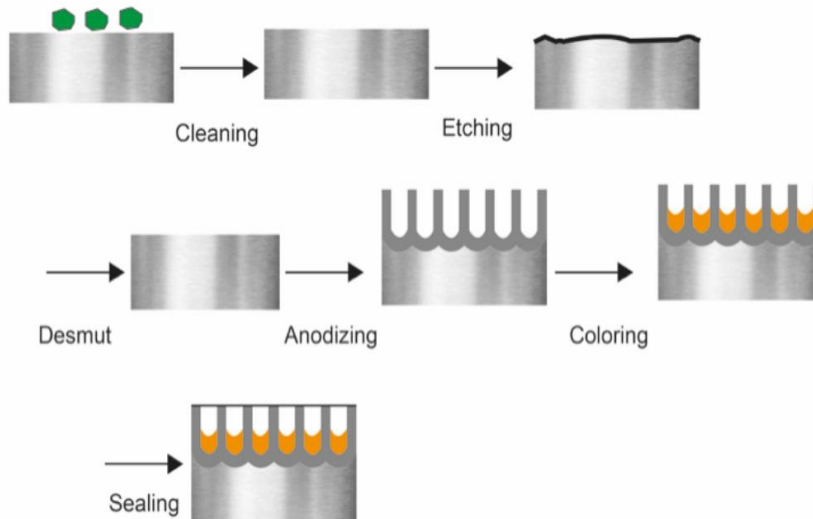
Hình 1.13. Ảnh hưởng của nồng độ axit tới quá trình hình thành màng [32]

Nhìn chung sự ảnh hưởng này cũng giống như nhiệt độ nhưng nó lại ít tác động hơn so với nhiệt độ. Tăng nồng độ axit sẽ làm tăng tốc độ hoà tan màng oxit nhôm tạo thành.

1.1.9. Tạo màu cho lớp màng

Một số kỹ thuật tạo màu cho lớp màng

- Kỹ thuật thuốc nhuộm : Hình 1.14 minh họa phương pháp

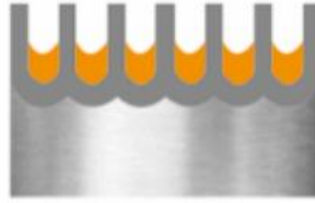


Hình 1.14. Minh họa kỹ thuật tạo màu bằng thuốc nhuộm [34]

1) Nhôm; 2) Oxit nhôm; 3) Thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm sẽ hấp phụ lên màng và có thể tiến sâu vào trong màng 3÷ 4 μm .

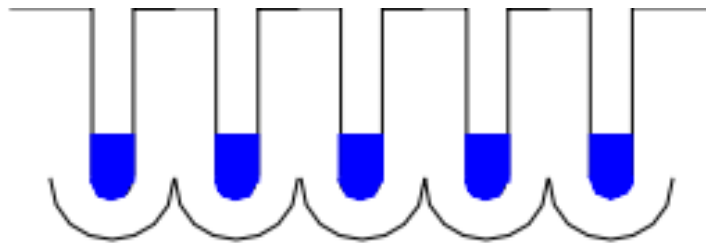
- Kỹ thuật tự nhuộm màu: Hình 1.15 minh họa phương pháp



Hình 1.15. Kỹ thuật tự nhuộm màu lớp màng [34]

Theo kỹ thuật này thì chất màu có luôn trong dung dịch điện phân hoặc nằm ngay trong hợp nhôm dùng làm anode. Ví dụ dùng axit $H_2C_2O_4$ thì chính bản thân chất này cũng tạo màu luôn cho lớp oxit. Có thể hiểu cơ bản là chất màu nằm đều trong toàn bộ màng.

- Kỹ thuật nhuộm màu bằng điện ly: Hình 1.16 minh họa phương pháp



Hình 1.16. Kỹ thuật nhuộm màu bằng điện ly [34]

Cơ sở phương pháp là sử dụng dòng điện để điện phân kết tủa kim loại vào trong lỗ. Các kim loại kết tủa trong lỗ có thể là Sn, Ni, Co...

1.1.10. Sealing lớp màng anot (sealing).

Đây gần như là công đoạn cuối cùng của quá trình anot. Sử dụng dung dịch bịt kín nói chung ít làm thay đổi thành phần màng (thành phần màng chỉ tăng thêm lượng nước $4 \div 10 \%$). Khi bịt bằng nước đa phần các lỗ xốp bị kín, điều này được minh họa ở hình 1.7 ở trên. Tính chất của lớp màng về cơ bản sau khi bịt nước như sau :

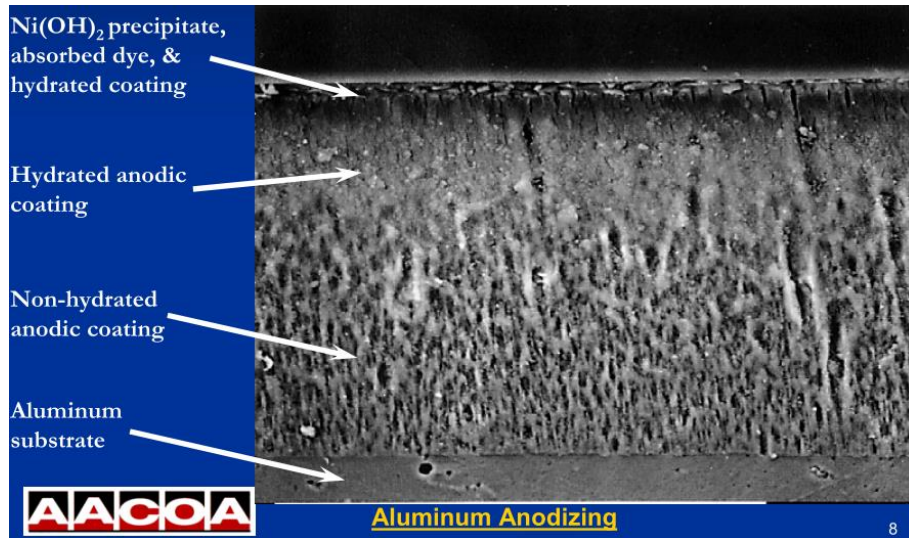
- Tăng khả năng chống ăn mòn
- Giảm sự bám giữ của thuốc nhuộm
- Giảm sự biến đổi màu (bloom)
- Tăng điện trở màng
- Giảm độ cứng, khả năng chống mài mòn
- Giảm sự bám dính của sơn

Bịt kín thường thực hiện trong nước cất (nước DI) ở nhiệt độ $95 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Tại pH = 6, thời gian từ $2 \div 3$ phút/ μm . Một số tạp chất như phosphates, fluorides có thể cản trở quá trình bịt kín.

Một số muối kim loại cũng hay dùng để bịt kín. Các muối này sẽ hấp phụ lên lớp phủ, chúng tạo ra kết tủa hydroxit để bịt kín. Các muối Nickel, cobalt được sử dụng nhiều trong lĩnh vực này. Chúng làm giảm đáng kể sự mất màu khi sử dụng kỹ thuật thuốc nhuộm.

Dichromat cũng được dùng trong một số trường hợp để bịt kín chống ăn mòn.

Dung dịch bịt kín thông dụng thường chứa fluoride và muối Niken. Hình ảnh lớp anot được bịt kín thể hiện trên hình 1.17 :



Hình 1.17. Mặt cắt ngang lớp màng được bịt kín [35]

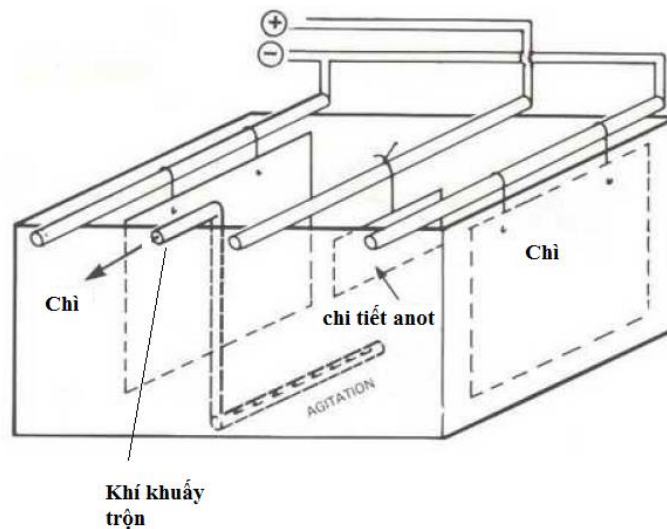
Trên hình 1.17 có thể thấy phần trên của lớp màng không còn thấy lỗ xốp xuất hiện.

1.1.11. Cấu tạo bề anot

+ Vật liệu làm bề

Có nhiều loại vật liệu có thể dùng để làm bề như chì bọc thép, thép inoc, gỗ bọc chì, bê tông bọc sợi thủy tinh, bề nhựa. Nếu bề làm bằng kim loại thì có thể sử dụng bề làm catot nhưng cần lưu ý khoảng cách với mẫu để anot, nếu gần sẽ gây ngắn mạch. Tuy nhiên khi sử dụng cách này có nhiều vấn đề do cường độ điện trường không đều dẫn đến lớp màng oxit tạo thành cũng không đều nên khi chuyển sang công đoạn nhuộm màu dễ gây sai màu.

Phương pháp sử dụng vật liệu trơ làm bề được thông dụng hơn. Các vật liệu này có thể là PVC, polypropylene, sợi thủy tinh. Một số cấu trúc bề được tổng hợp tham khảo thể hiện trên hình 1.18.



Hình 1.18. Cấu tạo bể anot hoá trong tài liệu của jpoyer

Trong bể hình 1.18 có hệ thống sục khí. Quá trình anot nếu không sục khí thì tốc độ tạo màng là 0,0001 in/10 phút còn nếu có sục khí thì tốc độ tạo màng có thể 0,0001 in/6,5 phút (1 in = 25,4 mm). Catot của bể làm bằng chì.

+ **Vật liệu làm catot**

Vật liệu làm catot có thể làm bằng nhôm, chì, cacbon, thép inoc nhưng thông dụng nhất vẫn là sử dụng nhôm vì chúng tiêu hao ít điện năng. Bố trí catot thường không nên dài hơn cao hơn so với vật liệu(chì tiết bị anot) để tránh tập trung quá nhiều điện trường ở các đầu chì tiết bị anot hoặc là các chì tiết anot phía đáy. Các loại hợp kim nhôm 6063, 6101 thường được sử dụng.

+ **Hệ thống điều khiển nhiệt của bể**

Hệ thống nên không chế nhiệt độ dao động trong khoảng $\pm 2^{\circ}\text{F}$, chính các đường ống làm mát này có thể bố trí để thực hiện việc khuấy trộn.

+ **Khuấy trộn**

Tác dụng của chúng là tránh bị quá nhiệt cục bộ, có thể khuấy bằng sục khí, bơm, khuấy cơ học. Sục khí thường ít được dùng vì dễ bị nhiễm dầu.

+ **Đồ gá**

Thường làm bằng nhôm hoặc titan. Nếu sử dụng nhôm thì nên chọn loại hợp kim 6063; 6061, sau mỗi lần làm việc thì cần phải bóc lớp oxit tạo thành trên đồ gá loại này. Nếu sử dụng titan thì giá thành sẽ đắt nhưng không cần phải bóc lớp anot hóa trên đồ gá này. Lưu ý nếu đồ gá dẫn điện kém sẽ làm cho chì tiết anot hóa bị cháy.

+ **Nguồn điện**

Nói chung tùy thuộc vào loại dung dịch trong bể mạ để chọn loại nguồn cho phù hợp. Nếu sử dụng dung dịch H_2SO_4 thì cần nguồn tới 35 V nhưng nếu sử

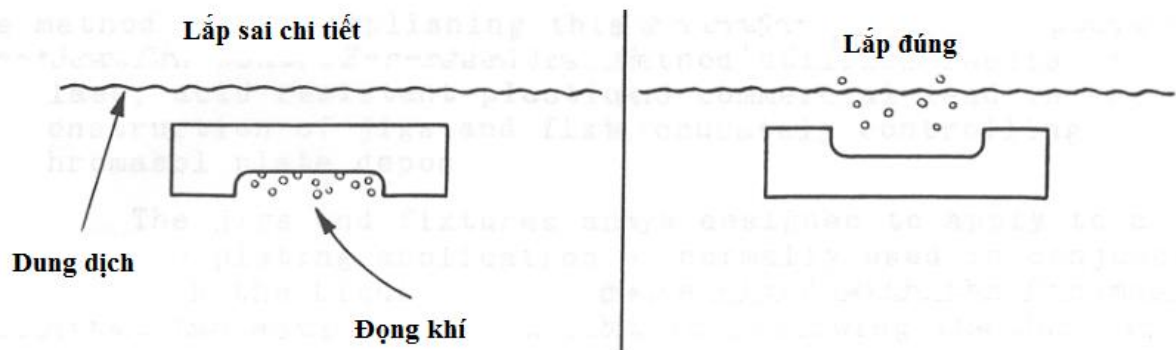
dụng dung dịch H_3PO_4 hoặc $H_2C_2O_4$ thì có thể cần tới nguồn 150 V. Dòng cung cấp cũng đủ lớn để chọn chế độ dòng cho phù hợp.

Nguồn điện chọn cũng cần có một số tính năng như chế độ dòng không đổi, chế độ thế không đổi ...

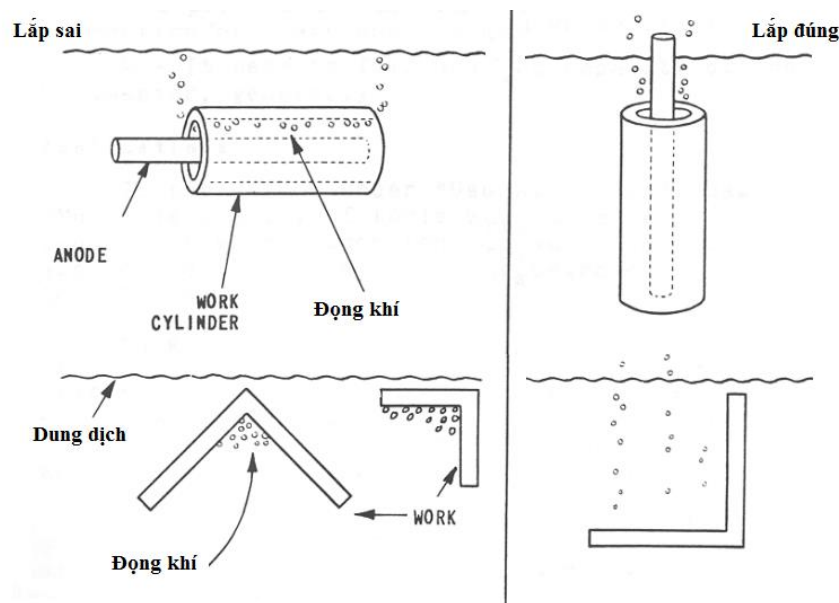
1.1.12. Kỹ thuật mắc đồ gá

Một số nguyên tắc lắp trong sử dụng anot hoá :

+**Nguyên tắc thứ nhất:** lắp đảm bảo giảm thiểu đọng khí, đọng dung dịch vào chi tiết được thể hiện trên hình 1.19 và 1.20.



Hình 1.19. Cách thức lắp chi tiết đúng



Hình 1.20. Cách thức lắp chi tiết đúng [34]

+ **Nguyên tắc thứ hai :** khi lắp là cố gắng đảm bảo cường độ điện trường đồng đều trên toàn bộ chi tiết vì nơi nào nhiều điện trường thì nơi đó lớp phủ sẽ dày.

1.2. GIỚI THIỆU VỀ ĂN MÒN KIM LOẠI.

1.2.1. Ăn mòn kim loại

a) Khái niệm

Ăn mòn kim loại là sự phá hủy kim loại hoặc hợp kim do tác dụng của các chất trong môi trường xung quanh. Kim loại bị oxi hóa thành ion dương.



b) Các dạng ăn mòn kim loại

Có 2 dạng ăn mòn kim loại: ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa. Ăn mòn hóa học là phản ứng oxi hóa – khử của xảy ra trên bề mặt kim loại với môi trường xung quanh. Trong đó các electron của kim loại được chuyển trực tiếp đến các chất trong môi trường. Một điểm quan trọng của ăn mòn hóa học là các sản phẩm được hình thành trong phản ứng giữa kim loại và các chất có trong môi trường bao phủ xung quanh bề mặt kim loại, do đó ngăn cách kim loại tiếp xúc trực tiếp với môi trường và bảo vệ cho kim loại hạn chế bị ăn mòn tiếp [1].

Ăn mòn điện hoá là ăn mòn kim loại xảy ra trong môi trường điện li, trong đó sự oxi hóa của kim loại và sự khử của các chất oxi hóa không chỉ xảy ra trong một phản ứng trực tiếp mà còn nhờ sự dẫn điện, quá trình oxi hóa xảy ra phức tạp ở nhiều vị trí khác nhau trên nền bề mặt của sản phẩm kim loại [1-4].

Với các hợp kim được tạo ra từ nhiều nguyên tố kim loại có điện thế và điện cực khác nhau khi hoạt động trong môi trường chất điện li hình thành các pin điện hóa. Mỗi tinh thể hoặc mỗi hạt tạp chất có thể hình thành một pin nhỏ. Ở những chỗ nối giữa các kim loại với nhau, ở những điểm tiếp xúc giữa các kim loại, giữa các vị trí có cấu trúc khác nhau của cùng một kim loại cũng có khả năng hình thành những pin nhỏ. Hoạt động của pin sẽ dẫn đến sự oxi hóa dần dần khối kim loại. Sự phá hủy kim loại theo cơ chế ăn mòn điện hóa xảy ra rất phổ biến trong tự nhiên. Trong thực tế phần lớn các kim loại bị ăn mòn theo cơ chế điện hóa. [10,12,13]

Quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra gồm 3 bước cơ bản:

+ Quá trình anode hóa

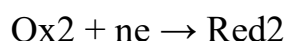
+ Quá trình cathode

+ Quá trình dẫn điện.

- Oxy hóa điện hóa gọi là quá trình anode, trong đó ion kim loại (chất khử) chuyển vào dung dịch và giải phóng điện tử:



- Quá trình khử được gọi là quá trình Cathode, trong đó các chất oxy hóa (ox- thường là H^+ hoặc là O_2) nhận “e” do kim loại bị ăn mòn giải phóng ra :



Chất oxi hóa thường gặp là H^+ hoặc O_2

Trong môi trường axit: $O_2 + 4 H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$

Trong môi trường trung tính: $O_2 + 2 H_2O + 4e \rightarrow 4 OH$

Quá trình dẫn điện, các “e” do kim loại ăn mòn giải phóng sẽ di chuyển từ nơi có phản ứng anode tới nơi có phản ứng cathode, còn các ion dịch chuyển trong dung dịch. Như vậy, khi kim loại bị ăn mòn sẽ xuất hiện vùng cathode và vùng anode.

1.2.2. Phương pháp bảo vệ và chống ăn mòn cho kim loại

Có nhiều cách để chống ăn mòn cho kim loại, bằng việc sử dụng và kết hợp các cách để bảo vệ kim loại và còn phụ thuộc vào rất nhiều những yếu tố: tính chất của kim loại, môi trường của kim loại đang được đưa vào sử dụng, những nguyên nhân và cơ chế của quá trình ăn mòn kim loại đó....

Một số phương pháp như sau:

- + Dùng chất ức chế.
- + Điện hóa.
- + Bảo vệ kim loại khỏi môi trường.

a) Phương pháp dùng chất ức chế vào môi trường

Trong quá trình sản xuất bổ xung thêm chất ức chế vào dung dịch ăn mòn để làm giảm tốc độ của quá trình ăn mòn kim loại. Thực tế, với những chất ức chế trên được dùng phổ biến để bảo vệ kim loại hạn chế tiếp xúc với dung dịch như các thiết bị máy móc ngưng tụ, hệ thống máy làm lạnh, nồi hơi, ... Chất ức chế có thể là hỗn hợp chất hữu cơ : urê, cromat, amin, hợp chất dị vòng, nitrit... Một vài chất ức chế có thể phản ứng với môi trường điện ly hoặc kim loại và sản phẩm ăn mòn được hình thành tạo ra lớp màng bao phủ bề mặt kim loại. Ngoài ra, còn có thể thay đổi những tính chất của môi trường bằng cách bỏ đi các chất có tính chất xâm thực [18-19,26].

b) Phương pháp điện hóa

Trong dung dịch điện ly khi 2 kim loại tiếp xúc với nhau, kim loại nào hoạt động mạnh hơn sẽ bị ăn mòn và nó sẽ trở thành điện cực âm của pin điện hóa. Còn điện cực dương sẽ là kim loại kém hoạt động hơn, nghĩa là không bị ăn mòn. Ví dụ, để bảo vệ các vỏ tàu bằng thép, ta nối chúng với các khối kẽm, magie. Khi đó sẽ tạo thành những pin điện hóa lớn, trong đó kim loại được bảo vệ đóng vai trò catode, còn các khối kẽm, magie... đóng vai trò anode, chúng sẽ bị oxi hóa và do đó bị ăn mòn thay cho kim loại bảo vệ.

c, Tạo bề mặt cách li kim loại khỏi môi trường.

Trong lĩnh vực công nghiệp phương pháp bảo vệ kim loại phổ biến là dung lớp phủ có độ bám dính tốt, độ cứng cao, ít bị ăn mòn hoặc bị ăn mòn với tốc độ chậm hơn so với ăn mòn kim loại của lớp phủ cần được bảo vệ để ngăn cách kim loại khỏi môi trường. Có thể dùng lớp sơn, vecni, dầu mỡ, chất polime hoặc có thể là lớp mạ bằng những kim loại bền với không khí và nước như crom, thiếc,... Lớp phủ bảo vệ có bản chất là ở chỗ cô lập kim loại với tác dụng của môi trường xâm thực.

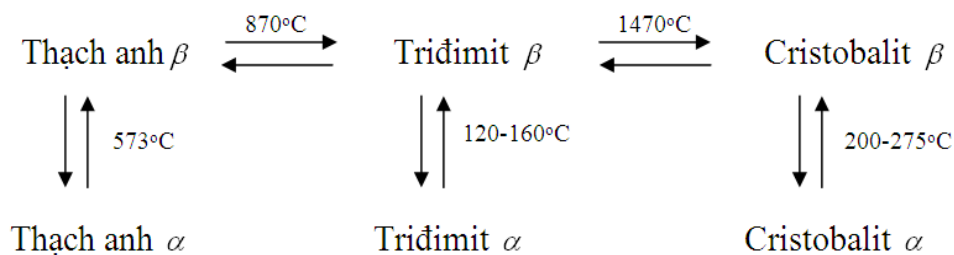
Có nhiều loại lớp phủ nhưng ta có thể chia thành ba loại chính như sau:

- + Lớp phủ là kim loại
- + Lớp phủ phi kim loại.
- + Lớp phủ hữu cơ.

1.3. TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT CỦA NANO SILICA.

1.3.1. Giới thiệu về silica

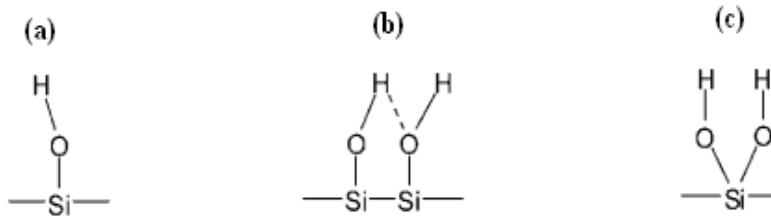
Silic dioxide hay còn gọi là Silica, là một oxit của silic – Sau oxi thì đây là nguyên tố phổ biến thứ 2 trên trái đất và tồn tại dưới dạng silica là chủ yếu. Silica thường không hòa tan trong nước, không màu hoặc có màu trắng. Silica có cấu trúc mạng lưới không gian 3 chiều trong đó mỗi nguyên tử oxi nằm ở đỉnh còn Si nằm ở tâm của tứ diện đều. Ba dạng thù hình của tinh thể silica chính là: tridimit, thạch anh, và cristobalit. Mỗi dạng thù hình này lại có hai dạng: dạng α bền ở nhiệt độ thấp và dạng β bền ở nhiệt độ cao. Ngoài ba dạng thù hình chính trên, SiO_2 còn tồn tại ở một số dạng phụ khác: dạng ẩn tích, vô định hình. Sơ đồ biến đổi hình dạng tinh thể của SiO_2 :



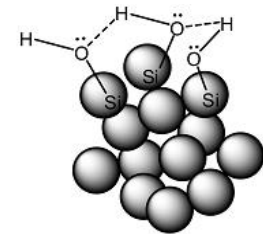
Tất cả các dạng tinh thể đều gồm các nhóm tứ diện SiO_4 kết nối với nhau qua các nguyên tử O chung. Trong tứ diện SiO_4 , nằm ở tâm của hình tứ diện là nguyên tử Si, nằm ở đỉnh của hình tứ diện là liên kết cộng hóa trị với 4 nguyên tử O. Nằm ở hai tứ diện khác nhau mỗi nguyên tử O lại có liên kết với 2 nguyên tử Si. Góc liên kết của O-Si-O là 109° , độ dài của liên kết Si-O là $1,61\text{A}^\circ$.

Cấu trúc nanosilica là một mạng lưới 3 chiều và những nhóm silanol (Si-

OH), siloxan (Si-O-Si) được tạo ra trên bề mặt của nanosilica. Do có nhóm (Si-OH) trên bề mặt nên những hạt silica có khả năng hút nước ngay ở nhiệt độ thường và rất dễ kết tụ. Bề mặt của silica được thể hiện bởi 3 dạng silanol: silanol đơn (a), silanol liên kết hidro và nhóm bên cạnh (b), silanol ghép đôi (c) được mô tả bởi hình 1.21 và 1.22 như sau:



Hình 1.21. Các dạng liên kết của nhóm Si-O trên bề mặt silica [8]



Hình 1.22. Sự kết tụ các hạt silica [8]

Những nhóm (Si-OH) trên bề mặt của hạt silica liên kết và tập hợp nhau lại bằng liên kết hidro, dẫn đến tạo thành một khối. Liên kết này giúp cho các hạt silica kết tụ với nhau ngay cả khi bị khuấy trộn mạnh mặc dù không có phản ứng với nền.

1.3.2. Tính chất của nano silica

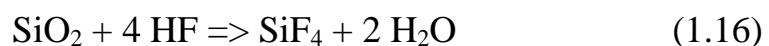
• Tính chất vật lý

Tinh thể SiO_2 sôi ở 2230°C và nóng chảy ở 1713°C , không hòa tan trong nước. Trong tự nhiên, SiO_2 chủ yếu tồn tại ở dưới dạng là thạch anh trong suốt, không màu. Cát là SiO_2 có chứa nhiều tạp chất [5-8]

Ở trạng thái nóng chảy, SiO_2 chuyển thành chất lỏng không có màu, làm lạnh dạng chất lỏng này ta có thể thu được khối SiO_2 vô định hình trong suốt gần giống thủy tinh.

• Tính chất hóa học

SiO_2 chỉ phản ứng được với axit HF, do vậy lợi dụng tính chất này để người ta có thể khắc chữ hoặc tạo hình lên đồ bằng thủy tinh:



SiO_2 tan trong dung dịch kiềm hoặc tan trong muối cacbonat của kim loại kiềm nóng chảy tạo thành silicat: $\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \Rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (1.17)



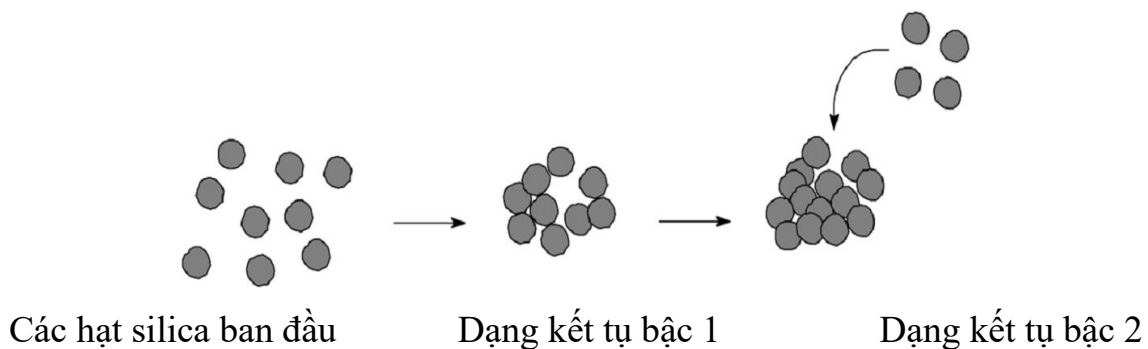
Silica cacbua (SiC) được tạo thành khi nung SiO_2 và than cốc theo một tỉ lệ nhất định ở trong lò điện khoảng $2000 \div 2500^\circ\text{C}$. Silica cacbua có cấu trúc tinh thể gần giống kim cương đó là chúng rất cứng và bền, có thể chịu được nhiệt độ

rất cao. Silica cacbua được dùng để làm vật liệu chịu lửa, chất bán dẫn, chất mài.

Tính chất đặc biệt của silica [15-17, 20,21, 25]

Bề mặt silica có diện tích lớn và tương đối nhẵn, vì vậy có khả năng tiếp xúc vật lý với nền lớn. Hai nhóm siloxan và silanol có mặt có ảnh hưởng rất lớn đến ứng dụng và tính chất của bề mặt silica. SiO_2 có thể tồn tại trong nhiều dạng, và mỗi dạng thể hiện tính những chất vật lý, hóa học khác nhau. Các nhóm siloxan (-Si-O-Si) trên bề mặt của SiO_2 sẽ làm SiO_2 không thể hút nước, khả năng hút nước của SiO_2 chỉ xuất hiện khi trên bề mặt có các nhóm silanol (Si-OH).

Bằng phản ứng hydroxyl hóa nhóm (-Si-O-Si) thành (Si-OH), Silica kỵ nước có thể được chuyển thành SiO_2 ưa nước. Phản ứng này có thể làm ngược lại, silica ưa nước có thể chuyển thành silica kỵ nước bằng phản ứng đề hydroxyl hóa hoặc đun nóng ở nhiệt độ $> 300\text{ }^\circ\text{C}$. Bề mặt của silica trung bình có 5-6 nhóm silanol trên 1nm^2 nên nó có tính ưa nước, các nhóm siloxan còn lại không tham gia phản ứng.



Hình 1.23. Hình ảnh các dạng kết tụ của nano silica [8]

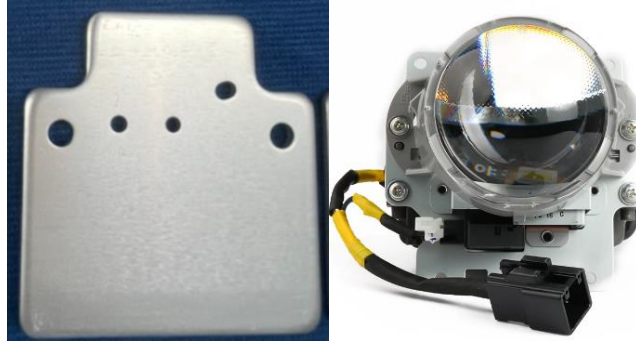
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu tập trung vào việc phân tích đánh giá độ bền ăn mòn lớp màng anode nhôm thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) và niken acetate-

nanosilica (NS).

Sản phẩm nghiên cứu ứng dụng : Tấm tản nhiệt bằng nhôm của đèn xe ô tô “ – mã sản phẩm '10056-8M002 “ , tên sản phẩm “07W LED-HL HEAT/SINK” của tập đoàn Koito – Nhật Bản.



Hình 2.1. Hình ảnh sản phẩm nghiên cứu ứng dụng

2.2. Phương pháp nghiên cứu.

2.2.1. Nguyên vật liệu

Các hoá chất được sử dụng trong nghiên cứu là hoá chất tinh khiết (P): H_2SO_4 , HNO_3 , NH_4OH , $NaCl$, có xuất xứ từ Trung Quốc. Các dung dịch được pha bằng nước cất hoặc nước khử ion.

Dung dịch thụ động FUKO-FS08 chế tạo tại Claint

Nanosilica | SiO_2 của AMS. Kích thước hạt $20 \div 30$ nm, nồng độ 50 g/L

C12-14 alcohol ethoxylate AE7 (AE7) của Trung Quốc

2.2.2. Vật liệu nghiên cứu

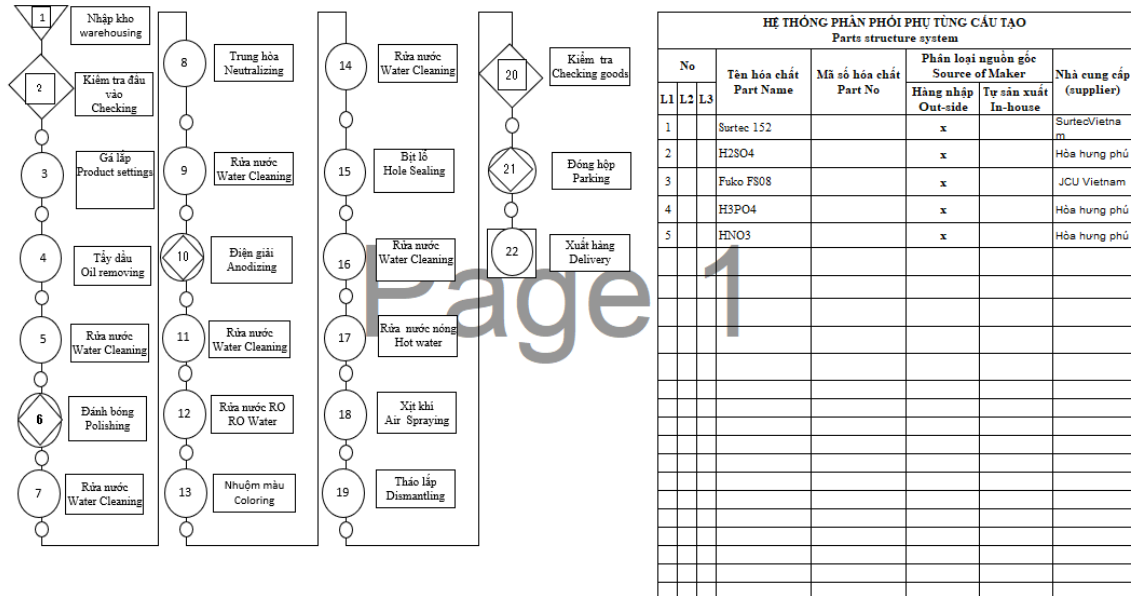
Mẫu thí nghiệm: tấm nhôm anode theo tiêu chuẩn MIL-A-8625: tiêu chuẩn công nghiệp của Mỹ.

2.2.3. Tạo mẫu thử nghiệm

2.2.3.1. Anode hóa mẫu nhôm

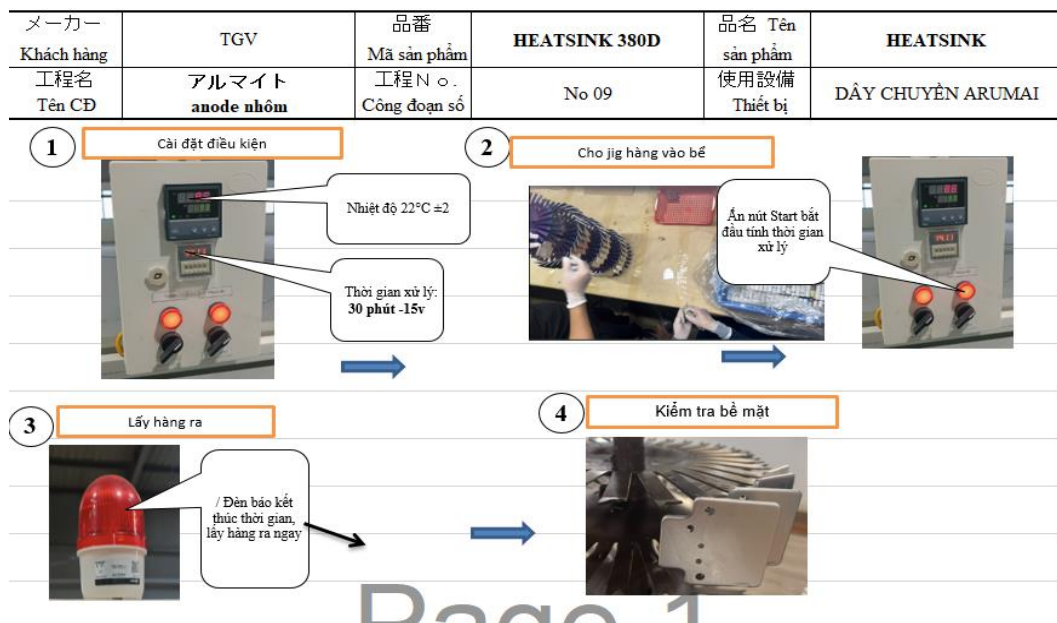
Mẫu nhôm được anode hóa theo quy trình anode hóa tại Công ty TNHH ANOFA (Hình 2.1). Thành phần và điều kiện làm việc của bể anot nhôm (Bảng 2.1). Dây chuyền anode tại công ty TNHH ANOFA theo tiêu chuẩn MIL-A-8625 tiêu chuẩn công nghiệp của Mỹ.

SƠ ĐỒ HỆ THỐNG CÔNG ĐOẠN/PROCESS FLOW CHART



Hình 2.1. Quy trình anode hóa nhôm sẽ tại Công ty TNHH ANOFA[34]

Quá trình anode tuân thủ tiêu chuẩn công việc của công ty ANOFA



Hình 2.2. Bảng chỉ đạo thao tác tại công đoạn anode của công ty [34]

Bảng 2.1. Thành phần và điều kiện làm việc của bể anot nhôm [34]

Thông số	Nồng độ và điều kiện làm việc		
	ĐK 1	ĐK 2	ĐK 3
H ₂ SO ₄	18 % ÷ 20 %	18 % ÷ 20 %	18 % ÷ 20 %
Nhiệt độ	3 °C ÷ 5 °C	18 °C ÷ 20 °C	30 °C ÷ 35 °C

Dòng điện	1,5A/ 1dm ²	1,5A/ 1dm ²	1,5A/ 1dm ²
Thời gian	30 phút	30 phút	30 phút
Chế độ đảo trộn	Có sục khí	Có sục khí	Có sục khí

Lớp anode tạo thành đạt được chiều dày trung bình khoảng 20÷ 25 μm .

Mẫu nhôm sau khi anode được rửa nước nhiều lần trong dòng nước chảy để loại bỏ hết dung dịch bám trên sản phẩm trước khi đem đi thụ động.

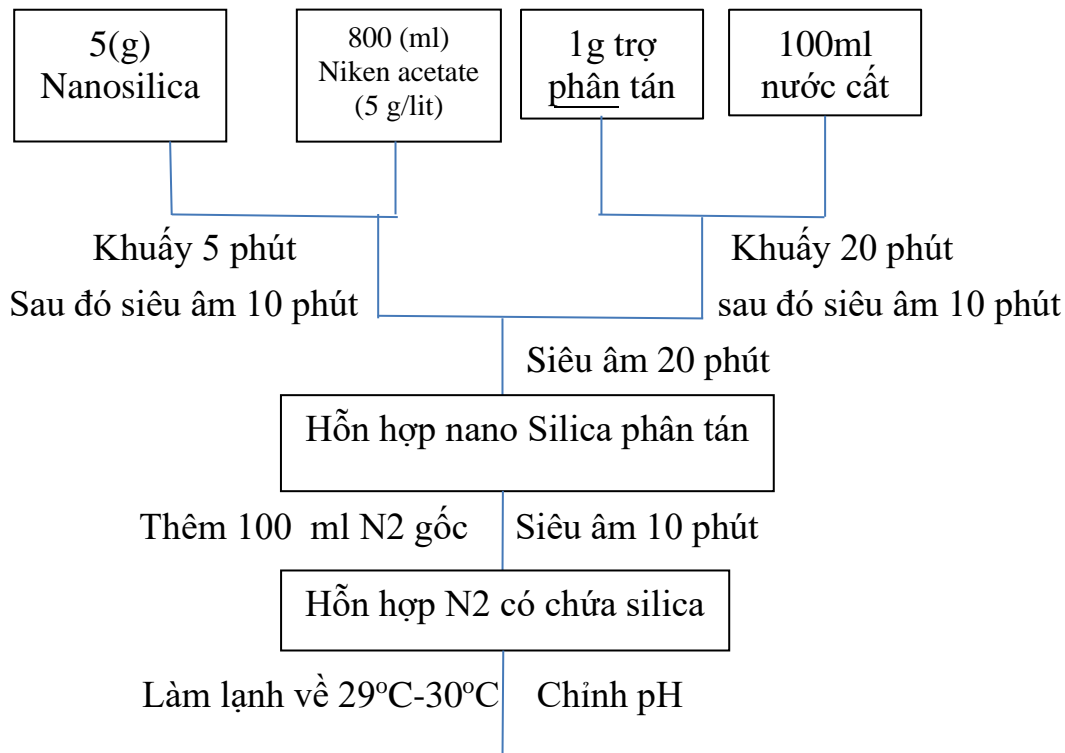
Các mẫu anode nhôm thụ động trong các dung dịch thụ động với thời gian nhúng dung dịch thụ động là 10 phút, ở điều kiện nhiệt độ khác nhau mỗi loại 05 mẫu, sau đó được sấy 10 phút ở 80 °C .

Ký hiệu mẫu: mẫu thụ động trong dung dịch niken acetate (ký hiệu NK) và niken acetate có chứa nano silica (ký hiệu NS).

2.2.3.2. Thụ động lớp nhôm anode hóa

2.2.3.2.1. Chế tạo dung dịch thụ động Niken acetate chứa nanosilica và pha chế các dung dịch thụ động khác từ dung dịch gốc

Chế tạo dung dịch thụ động niken acetate- nano silica theo sơ đồ hình 2.3.



Hình 2.3. Sơ đồ chế tạo dung dịch thụ động niken acetate chứa nanosilica

Dung dịch niken acetate – nano silica ở các điều kiện pH khác nhau được đánh số mỗi cốc tương ứng với các giá trị pH khác nhau của các hệ phân tán: 4; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 tại bảng 2.2 để chọn pH phù hợp cho sự phân tán nanosilica dung

dịch thụ động niken acetate [22-24]. pH của các dung dịch được đo bằng máy đo pH, điều chỉnh bằng acid acetic và NH_4OH .

Bảng 2.2. Dung dịch niken acetate – nano silica ở các điều kiện pH khác nhau.

STT	Tên mẫu	Kí hiệu
1	Nanosilica phân tán trong dd pH = 4, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 1
2	Nanosilica phân tán trong dd pH = 5, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 2
3	Nanosilica phân tán trong dd pH = 6, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 3
4	Nanosilica phân tán trong dd pH = 7, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 4
5	Nanosilica phân tán trong dd pH = 8, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 5
6	Nanosilica phân tán trong dd pH = 9, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 6
7	Nanosilica phân tán trong dd pH = 10, hàm lượng 5 g/L	Mẫu 7



Hình 2.4. Các mẫu dung dịch niken acetate – nano silica tại pH khác nhau

Dung dịch niken acetate – nano silica ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau được đánh số mỗi cốc tương ứng với các giá trị nhiệt độ khác nhau của các hệ phân tán: 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C. Ký hiệu tương ứng: Mẫu 8, Mẫu 9, Mẫu 10, Mẫu 11, Mẫu 12. Các mẫu dung dịch thụ động được đặt trên bếp đun đến nhiệt độ theo yêu cầu, có dùng timer nhiệt để kiểm soát nhiệt độ.

2.2.4. Các phương pháp, thiết bị nghiên cứu

2.2.4.1. Phương pháp đánh giá bằng mắt thường

Các dung dịch thụ động sau khi pha chế ở nồng độ làm việc 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 khi thụ động và sấy, ngoại quan màng thụ động được đánh giá bằng mắt thường. Các chỉ tiêu về độ bóng, màu sắc, độ đồng đều và hiện tượng màng thụ động bị mây mờ được ghi lại.

2.2.4.2. Nghiên cứu hình thái học bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM – Scanning Electron Microscope)

Kính hiển vi điện tử quét hoạt động theo nguyên tắc: electron thứ cấp phát xạ nhờ các electron của súng điện tử có năng lượng cao hơn bắn vào bề mặt của mẫu khảo sát [11]. Số lượng electron thứ cấp phát xạ càng nhiều nếu bề mặt mẫu bị lồi lên càng lớn và ngược lại khi bề mặt lõm xuống, tương ứng với những điểm sáng – tối được ghi lại trên ảnh. SEM đã trở thành một kỹ thuật được dùng thường xuyên trong nghiên cứu vật liệu rắn vô cơ cũng như hữu cơ. Phương pháp này càng có hiệu quả khi phân tích đồng thời các tia X đặc trưng hoặc các điện tử Auger phát ra từ bề mặt mẫu. Trong cả hai trường hợp thông tin về thành phần nguyên tố sẽ được tăng lên. Năng suất phân giải của kính hiển vi điện tử quét bị giới hạn bởi kích thước của chùm tia điện tử chiếu vào mẫu. Độ khuếch đại lớn nhất của SEM cỡ 10^5 tương ứng với năng suất phân giải khoảng $6 \div 3$ nm tùy thuộc vào loại nguồn phát xạ electron. Kỹ thuật SEM có thể dùng cho nhiều mục đích như: nghiên cứu hình thái học bề mặt, sự tăng kích thước, thành phần nguyên tố của sản phẩm ăn mòn (kết hợp với phân tích tia X đặc trưng - EDX), hoặc sự phân bố sản phẩm ăn mòn trên bề mặt mẫu,...

Phân tích hình thái, cấu trúc của các mẫu anode nhôm và anode nhôm thụ động bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM – Jeol 6490 Nhật Bản), Viện Hóa học - Vật liệu.

2.2.4.3. Phương pháp đo độ cứng

Phương pháp đo độ cứng Vicker là Phương pháp đo độ cứng mang lại độ chính xác và độ tin cậy cao nhất. Được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm và trong các ngành công nghiệp. Chúng ta có thể sử dụng thiết bị đo độ cứng Vicker để đo độ cứng với độ chính xác cao cho tất cả các loại kim loại cứng và mềm như: sắt, thép, gang, đồng, nhôm, hợp kim các loại...

Phương pháp đo độ cứng vicker rất thích hợp để sử dụng trong các trường hợp sau: đo độ cứng lớp xi mạ trên vật liệu, đo độ cứng các chi tiết cơ khí có kích thước nhỏ, đo độ cứng với độ chính xác cao.

Độ cứng được đo trên máy đo độ cứng tại công ty Anofa

2.2.4.4. Phương pháp phổ XRF

XRF huỳnh quang tia X – là kỹ thuật quang phổ được ứng dụng chủ yếu trong các mẫu chất rắn, trong đó sự phát xạ tia X thứ cấp được sinh ra bởi sự kích thích các điện tử của mẫu bằng nguồn phát tia X. Dựa vào việc ghi lại phổ tia X

mà phân tích được thành phần, nồng độ của mẫu. XRF có độ chính xác cao, có khả năng phân tích được nhiều nguyên tố và không làm mẫu bị phá hủy. Định tính, định lượng nhanh chóng các nguyên tố, thành phần có trong mẫu như: Mẫu rắn, mẫu lỏng, bột....

Nguyên lý: Ở chế độ cơ bản, nguyên tử được cấu tạo bởi nhân và các lớp Electron (điện tử) xung quanh (K, L, M, N).

Khi bắn tia X mang năng lượng lớn vào mẫu – nguyên tử: Mức năng lượng này lớn hơn nhiều so với năng lượng liên kết các lớp electron cấu tạo nên nguyên tử, xảy ra hiện tượng điện tử các lớp điện tử bao quanh nhân K,M.. bị bắn ra. Do bị trống nên các photon lớp kế tiếp nhảy lại để lấp các lỗ trống mà Photon bị đẩy ra ngoài. Sự chuyển dịch các photon mang năng lượng này sẽ phát ra năng lượng-phát sáng gọi là hiện tượng Huỳnh quang. Mỗi một nguyên tố khi phát xạ sẽ có một phổ khác nhau, và cường độ màu sẽ đặc trưng cho hàm lượng của nguyên tố trong mẫu . Máy quang phổ huỳnh quang tia XRF, với ứng dụng xác định hàm lượng, thành phần nguyên tố kim loại, phi kim tồn tại trong mẫu.

Các mẫu được đo trên máy quang phổ huỳnh quang tia XRF tại Viện Khoa học Vật liệu.

2.2.4.5. Phương pháp thử nghiệm phun muối trung tính

Thử nghiệm mù muối là thử nghiệm ăn mòn gia tốc mà tạo ra sự phá hủy ăn mòn đối với các vật liệu thử nghiệm [14]. Đây là phương pháp thử nghiệm ăn mòn phổ biến và đã được tiêu chuẩn hóa, được sử dụng để kiểm tra khả năng chống ăn mòn của vật liệu và lớp phủ bề mặt. Sự xuất hiện các sản phẩm ăn mòn được đánh giá sau một khoảng thời gian xác định trước. Thời gian thử nghiệm phụ thuộc vào khả năng chống ăn mòn của lớp phủ; nói chung, lớp phủ càng bền ăn mòn thì thời gian thử nghiệm càng lâu trước khi xuất hiện sự ăn mòn. Khả năng bền ăn mòn của lớp phủ được đánh giá bằng thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn JIS H 8502:1999 (sử dụng thiết bị phun muối tại công ty Anofa).

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



Hình 2.5. Tủ thử nghiệm phun muối [34]

Bảng 2.3. Điều kiện thử nghiệm phun muối (JIS 8502:1999) [34]

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	$35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	$47 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	2 ml/giờ/ 80 cm^2

Đánh giá mẫu thử nghiệm theo thời gian xuất hiện gỉ. Các mẫu anode nhôm và anode nhôm thụ động với số mẫu để kiểm tra cho mỗi loại: 5 mẫu.

2.2.4.6. Phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS).

Phương pháp nghiên cứu không phá hủy mẫu, được sử dụng để nghiên cứu động học và cơ chế của quá trình điện hóa. Phổ tổng trở điện hóa có thể được biểu diễn dưới hai dạng giản đồ:

- Giản đồ Nyquist: Phổ tổng trở được biểu diễn trên mặt phẳng phức với trục hoành và trục tung tương ứng với phần thực (Z') và phần ảo ($-Z''$) của số phức Z , mỗi giá trị của tổng trở ứng với một giá trị tần số f .

- Giản đồ Bode: Phổ tổng trở được biểu diễn dưới dạng $\log |Z|$ theo $\log f$ và ϕ theo $\log f$.

Bình điện hóa có thể coi như một mạch điện bao gồm những thành phần chủ yếu sau: Điện dung của lớp kép, coi như một tụ điện phẳng C_{lk} mắc song song với tổng trở Faraday Z_f và tất cả mắc nối tiếp với điện trở thuần (R_{dd}), đặc trưng cho điện trở dung dịch giữa điện cực làm việc và điện cực so sánh.

$$\text{Tổng trở lớp kép: } Z_c = -j/C_{lk} \cdot \omega \quad (2.9)$$

Tổng trở Faraday Z_f , tổng trở tổng của bình điện hóa:

$$Z_t = R_{dd} + Z_f/(1 + j\omega C_{lk}Z_f) \quad (2.10)$$

Ở tần số cao khi $\omega \rightarrow \infty$ thì tổng trở tổng tương ứng với giá trị điện trở dung dịch R_{dd} .

Phương pháp phổ tổng trở được áp dụng để nghiên cứu khả năng bảo vệ của màng nhôm anot hóa.

Phổ tổng trở được đo trên máy đo điện hóa Biologic nhiều kênh tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Dung dịch: NaCl 3.5%

Bình điện hóa bao gồm:

- Điện cực làm việc là mẫu mẫu Al_2O_3 nano và Al_2O_3 không chứa nano.
- Điện cực đối Platin.
- Điện cực so sánh: Điện cực Calomen bão hòa.

Khoảng tần số đo: 100 KHz – 10 mHz, biên độ điện thế 10mV. Các phép đo được thực hiện ở thế ăn mòn.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả đánh giá ngoại quan phân tán nano silica trong dung dịch và sản phẩm sau khi thụ động.

Phân tán nanosilica trong nước với các điều kiện pH dung dịch và hàm lượng nanosilica là 50 g/L thông qua quá trình phân tán bằng sóng siêu âm với công suất 30 W và tần số 20 kHz. Đánh giá ngoại quan về sự lắng tủa, theo dõi thời gian xuất hiện lắng tủa ở mỗi hệ phân tán để đánh giá sơ bộ điều kiện pH dung dịch. Kết quả hình 3.1 cho thấy tại pH = 4 và pH = 5 xuất hiện kết tủa ngay sau khi siêu âm, tại pH 6; 7; 8; 9; 10 ngay sau khi siêu âm không xuất hiện lắng tủa, sau một thời gian theo dõi bắt đầu thấy xuất hiện tủa. Thời gian xuất hiện lắng tủa thể hiện trong bảng 3.1.



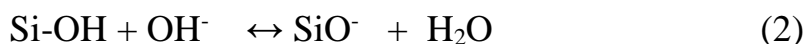
Hình 3.1. Hình ảnh kết tủa của nano silica ở pH = 4; pH = 5

Bảng 3.1. Thời gian xuất hiện lắng tủa của nanosilica ở các pH khác nhau

Tên mẫu	M1- pH = 4	M2- pH = 5	M3- pH = 6	M4- pH = 7	M5- pH = 8	M6- pH = 9	M7- pH = 10
Thời gian xuất hiện lắng tủa (giờ)	0	0	120	240	300	> 490	350

Như vậy bằng phương pháp đánh giá ngoại quan ta xác định được nanosilica phân tán tương đối tốt với pH = 7; 8 ; 9 ;10. Trong đó pH = 9 là thời gian xuất hiện lắng tủa chậm nhất.

Khả năng hòa tan của nanosilica trong dung dịch với một giá trị pH nhất định phụ thuộc vào điện tích bề mặt. Điện tích bề mặt xuất hiện trong quá trình ngâm tại các vị trí có nhóm silanol trên bề mặt trở nên ngâm nước. Độ lớn của điện tích bề mặt này phụ thuộc vào nồng độ H^+ và OH^- trong dung dịch. Quá trình ion hóa, tùy thuộc vào độ pH, có thể mô tả bởi các phản ứng sau:



Tiếp theo, xảy ra phản ứng của các các tâm (SiOH_2^+ , SiO^-) với NO_3^- và NH_4^+ trong dung dịch:



SiO_2 trong nước có mật độ điện tích tăng tỷ lệ thuận với PH và được tích điện âm khi $\text{pH} \geq 1,8$. Do đó, chúng ta có thể bỏ qua phản ứng (1) và (3) liên quan đến việc hình thành các tâm mang điện tích dương và sự có mặt của $[\text{SiO}^-]$ và $[\text{SiO}^- \dots \text{NH}_4^+]$ chiếm ưu thế. Điện tích bề mặt là do sự đóng góp của hai nhóm này. Độ ổn định của hệ keo đạt được trong môi trường kiềm.

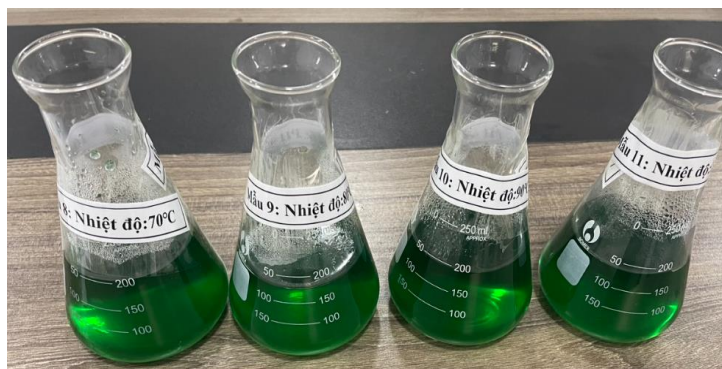
Ngoài ra, khi pH tăng, do sự nén của lớp kép và lớp khuếch tán, đến một mức độ nào đó có sự hình thành ion silicat HSiO_3^- làm hòa tan một phần các hạt.

Bằng cách đánh giá ngoại quan đã xác định được nanosilica có thời gian xuất hiện lắng tủa chậm nhất và phân tán tương đối tốt với $\text{pH} = 9$.

Ở $\text{pH} = 9$ số hạt có kích thước nhỏ nhất (23 nm) và hạt giữ được kích thước nano chiếm hàm lượng phần trăm lớn nhất. Hạt nanosilica phân tán nhỏ càng nhiều thì khi đưa vào màng càng đạt hiệu quả cao.

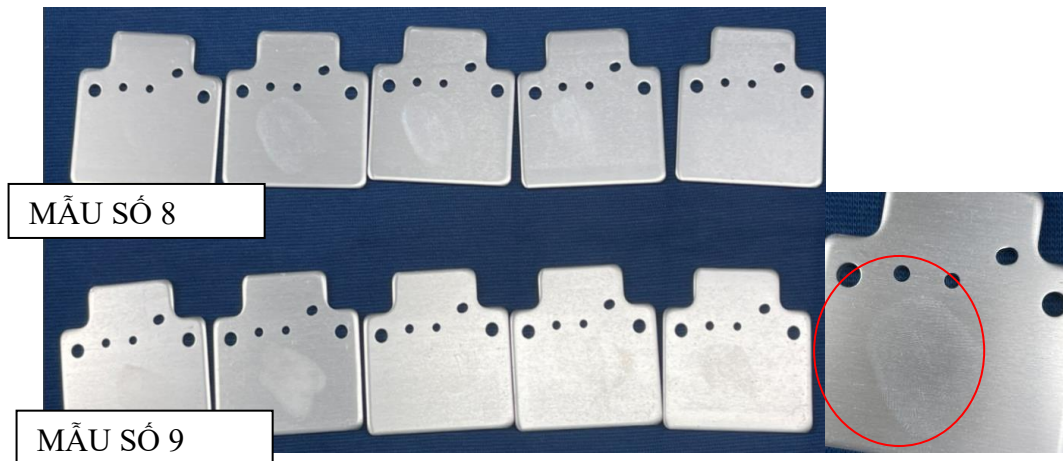
=> Phân tán nanosilica với $\text{pH} = 9$ và hàm lượng 50 g/L sự phân tán đạt được là tốt nhất.

Sau khi lựa chọn được dung dịch thụ động niken acetate- nano silica có hàm lượng nano silica phân tán ở $\text{pH} = 9$, có hàm lượng 50 g/L. Lựa chọn nhiệt độ phù hợp cho sự phân tán nanosilica trong dung dịch thụ động niken acetate trên hình 3.2 và đánh giá ngoại quan sản phẩm anode sau khi nhúng vào dung dịch thụ động tại các giá trị nhiệt độ khác nhau của các hệ phân tán: 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C.

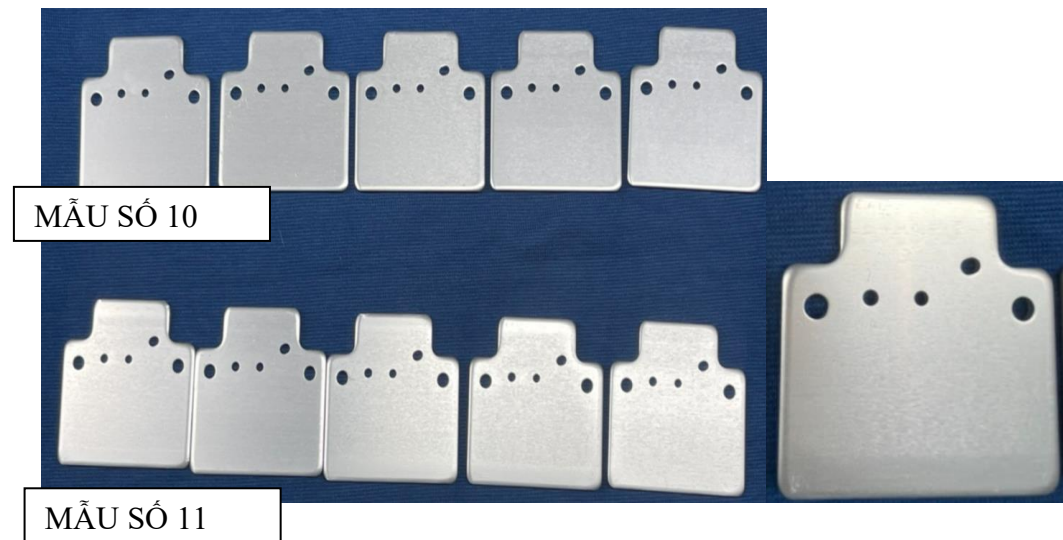


Hình 3.2. Các mẫu dung dịch ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.

Sản phẩm sau khi thụ động ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên hình 3.3; hình 3.4 và hình 3.5.



Hình 3.3: Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dung dịch mẫu số 8, 9



Hình 3.4. Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dd mẫu số 10, 11



Hình 3.5. Sản phẩm nhôm sau khi anode thụ động trong dd mẫu số 12

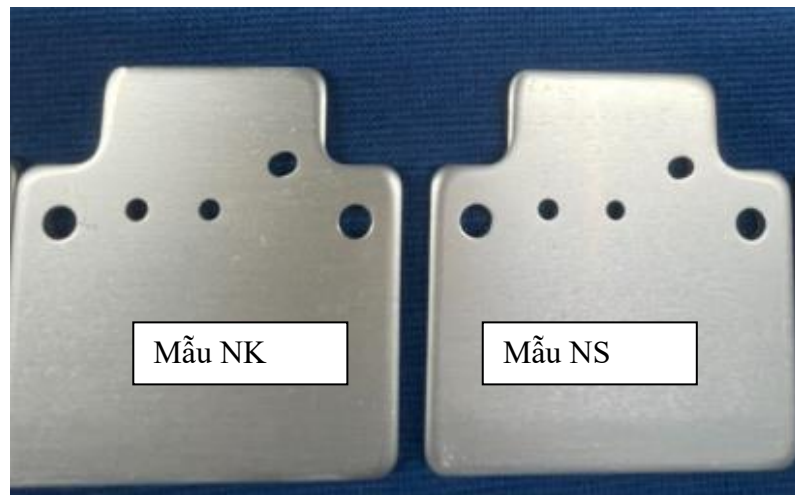
Các mẫu anode nhôm thụ động trong các dung dịch ở điều kiện nhiệt độ khác nhau mỗi loại 05 mẫu, được sấy 10 phút ở 80 °C. Kết quả cho thấy bề mặt sản phẩm sau thụ động đồng đều về màu sắc, các mẫu số 8 và 9, bề mặt sản phẩm rất dính, sau khi cầm sản phẩm vẫn in hình vân tay lên trên bề mặt. Ở các mẫu số 10, 11 và 12 bề mặt sản phẩm đồng đều, khô ráo, không dính, và không in dấu vân tay trên bề mặt sản phẩm. Ở mẫu số 10, nhiệt độ là 100 °C bằng nhiệt độ sôi

của nước, nước bốc hơi, hạn chế tầm nhìn, công nhân khó thao tác trên dây chuyền.

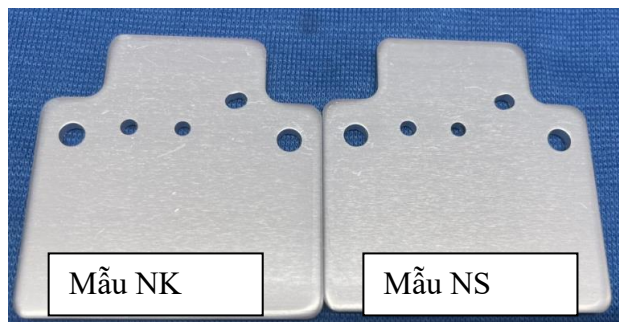
Như vậy bằng phương pháp đánh giá ngoại quan sản phẩm anode sau khi nhúng vào dung dịch thụ động ta xác định được nhiệt độ dung dịch $> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ phù hợp để đưa vào sản xuất thực tế.

3.2. Kết quả hình ảnh lớp anode tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau

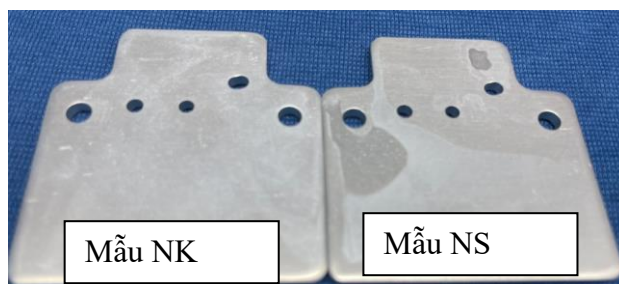
Các mẫu thụ động trong dung dịch niken acetate (ký hiệu là NK) và niken acetate có chứa nano silica ở các điều kiện 1 (ĐK 1) hình 3.6, điều kiện 2 (ĐK 2) hình 3.7, điều kiện 3 (ĐK 3) hình 3.8



Hình 3.6. Sản phẩm anode ở ĐK 1 và thụ động



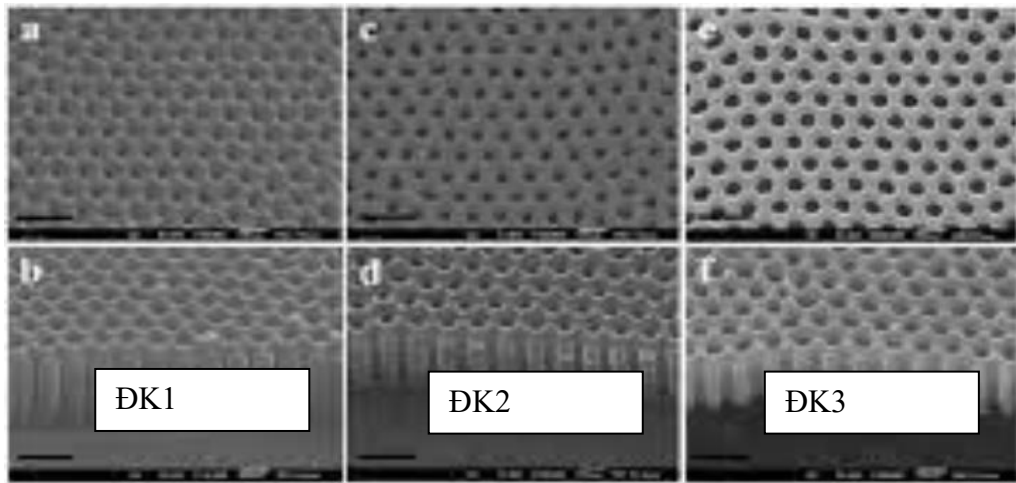
Hình 3.7. Sản phẩm anode ở ĐK 2 và thụ động



Hình 3.8. Sản phẩm anode ở ĐK 3 và thụ động

Nhận xét: Trên hình 3.6, sản phẩm anode khi chạy ở ĐK1 ($3\text{ }^{\circ}\text{C} \div 5\text{ }^{\circ}\text{C}$), sản phẩm có màu vàng nhạt là màu tự nhiên của nhôm khi anode ở điều kiện lạnh.

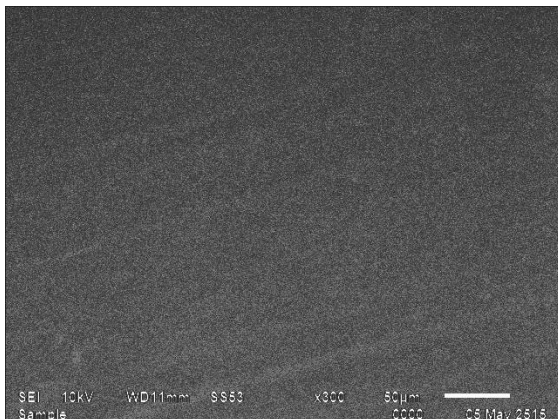
Hình 3.7 sản phẩm anode khi chạy ở ĐK2 ($18\text{ }^{\circ}\text{C} \div 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), sản phẩm có màu trắng bóng là màu tự nhiên của nhôm khi anode ở điều thường. Hình 3.8, sản phẩm anode khi chạy ở ĐK3 ($30\text{ }^{\circ}\text{C} \div 35\text{ }^{\circ}\text{C}$), sản phẩm có màu xám, bề mặt sản phẩm bị cháy, không sử dụng được.



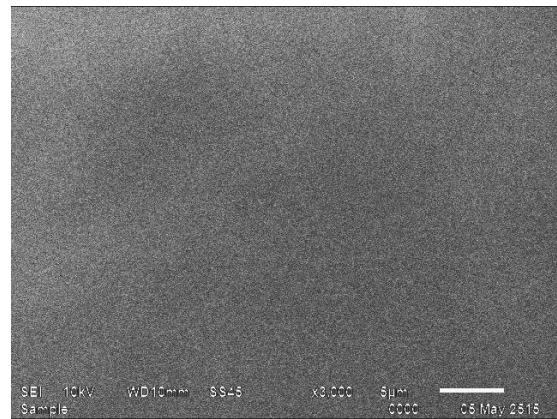
Hình 3.9. Ảnh SEM lớp anode ở 3 điều kiện nhiệt độ khác nhau

Từ hình 3.9, cho thấy ở ĐK 1 lớp lỗ tạo thành nhỏ hơn, cấu trúc lớp anode đặc khít hơn, ở ĐK 2 lớp anode có cấu trúc xếp hơn, còn ĐK 3 lớp anode có cấu trúc xếp nhất.

Hình thái học các mẫu anode không thụ động và anode thụ động trong các dung dịch thụ động niken (II) và Niken (II) chứa nanosilica được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).



Màng thụ động Niken acetate
(NK)



Màng thụ động Niken acetate-nano
silica (NS)

Hình 3.10. Hình thái học bề mặt màng thụ động NK và NS

Trên hình 3.10, có thể thấy bề mặt tất cả các màng thụ động đồng đều, không bị nứt gãy, không bị loang, bề mặt mịn.

Giữa lớp màng thụ động có chứa nano silica và lớp màng thụ động không có nano thì rất khó để phân biệt được, chưa quan sát được sự phân tán của nanosilica

trong các lớp màng thụ động.

3.3. Kết quả độ cứng sản phẩm sau khi anot ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau.

Bảng 3.2 trình bày kết quả đo độ cứng và độ dày lớp anode sau khi thụ động niken acetate và niken acetate có chứa nano silica.

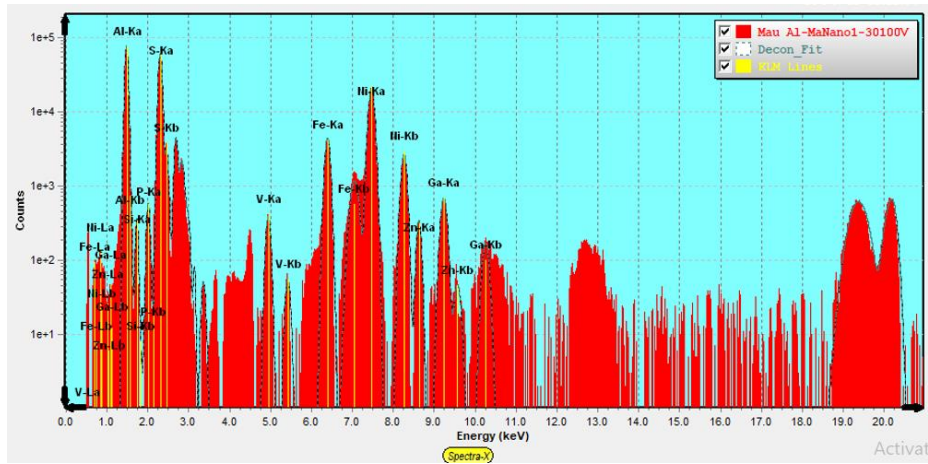
Bảng 3.2. Kết quả độ cứng và độ dày lớp màng anot nhôm.

ĐK	Ngoại quan sản phẩm		Độ dày lớp anode (μm)		Kích thước lỗ tạo thành (μm)		Độ cứng sản phẩm (HV)	
	NK	NS	NK	NS	NK	NS	NK	NS
ĐK1	Ngà vàng	Ngà vàng	22.5	22.5	45	45	415	506
ĐK2	Trắng bóng	Trắng bóng	20	20	73	73	320	401
ĐK3	Xám cháy	Xám cháy	23	23	82	82	200	286

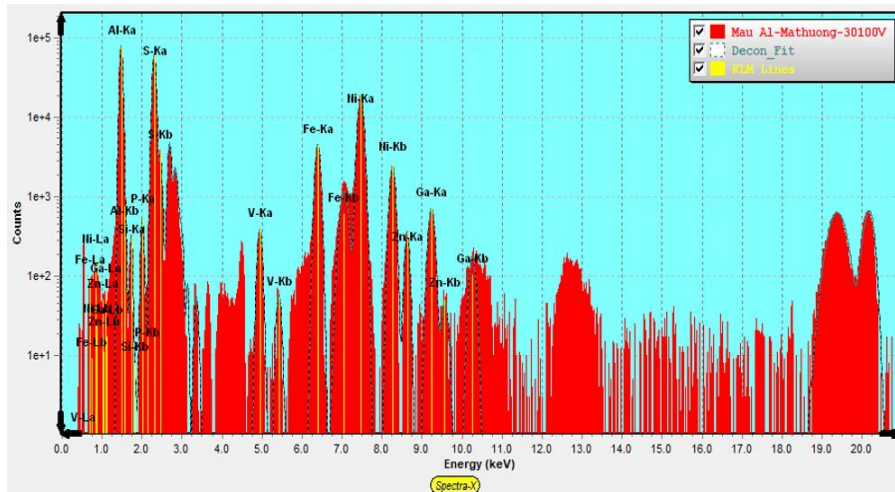
Từ bảng 3.2, cho thấy sản phẩm nhôm sau anode thụ động niken acetate và niken acetate có chứa nano silica có ngoại quan giống nhau. Màu sắc của sản phẩm nhôm anode thay đổi theo nhiệt độ, nhiệt độ càng thấp màu càng chuyển sang ngà vàng, còn ở nhiệt độ cao bề mặt sản phẩm bị cháy xám. Nhiệt độ càng cao thì kích thước lỗ anode tạo thành càng lớn. Lớp anode thụ động nano silica có độ cứng lớn hơn độ cứng bề mặt sản phẩm thụ động không chứa nano silica.

3.4. Kết quả phân tích XRF màng thụ động niken acetate-nanosilica

Để xác định sự có mặt của nanosilica trong màng thụ động, bằng việc xác định sự có mặt của nguyên tố silic, tỉ lệ nguyên tố silic trên bề mặt màng thụ động, nhằm giải thích cơ chế của hiệu ứng tăng khả năng bảo vệ đồng thời thêm yếu tố để khẳng định đã đưa thành công nanosilica lên màng thụ động, các phân tích XRF được tiến hành.



Hình 3.11. Phổ XRF của mẫu NK.



Hình 3.12. Phổ XRF của mẫu NS.

Bảng 3.3. Hàm lượng % nguyên tố Si và Ni của các màng thụ động

Hàm lượng, %	Mẫu	NK	NS
Al		75,429	74,989
Si		0,345	0,397
P		0,312	0,374
S		23,146	23,401
V		0,032	0,032
Fe		0,176	0,176
Ni		0,541	0,612
Zn		0,006	0,006
Ga		0,013	0,013
Tổng		100	100

Từ bảng 3.3 và hình 3.11; hình 3.12 cho thấy mẫu NK có 75,429 % Al,

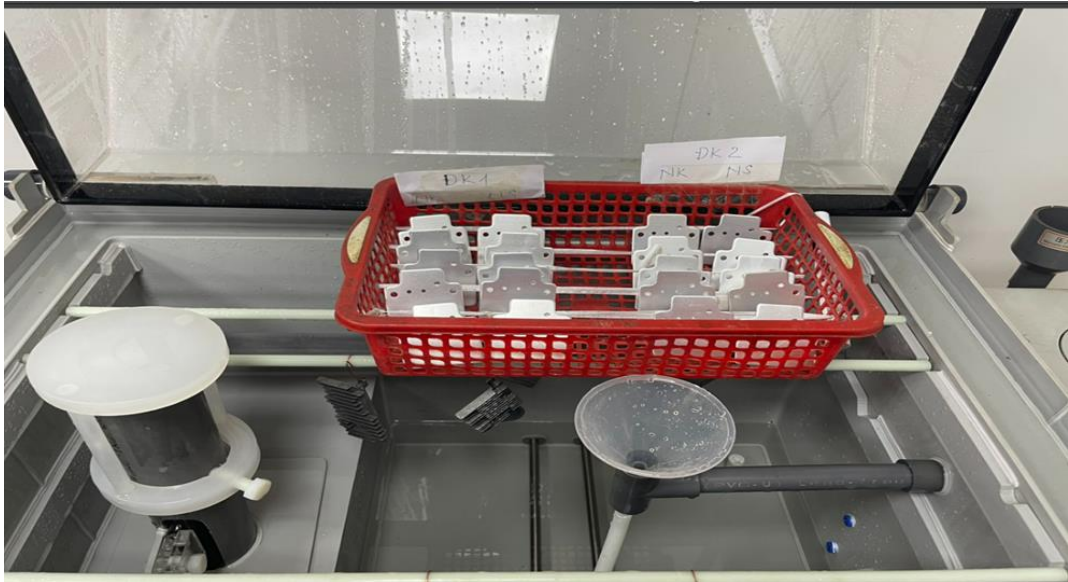
0,345 % Si và 0,541 % Ni. Mẫu NS có 74,989 % Al, 0,397 % Si và 0,612 % Ni. Lớp anode được thụ động trong dung dịch có chứa nano silica có hàm lượng silic cao hơn so với lớp anode thụ động trong dung dịch không có nano silica.

3.5. Thử nghiệm phun muối các mẫu thụ động niken-nanosilica với các điều kiện anode ở các nhiệt độ khác nhau.

Ảnh chụp các mẫu nghiên cứu với thời gian phun muối khác nhau được trình bày trên các hình 3.13 ÷ 3.15.



Hình 3.13. Mẫu anode thụ động trước thử nghiệm.



Hình 3.14. Mẫu anode thụ động sau 24 giờ phun muối.



Hình 3.15. Mẫu anode thụ động sau 48 giờ phun muối

Thời gian xuất hiện gỉ trắng bề mặt và trên vết rạch các mẫu thử nghiệm sau thử nghiệm phun muối tại bảng 3.5.

Bảng 3.5. Thời gian xuất hiện gỉ trắng trên các mẫu nhôm anot

Mẫu	Thời gian xuất hiện gỉ bề mặt (giờ)		Thời gian xuất hiện gỉ trên vết rạch (giờ)	
	NK	NS	NK	NS
ĐK 1	120	384	42	206
ĐK2	48	246	28	144

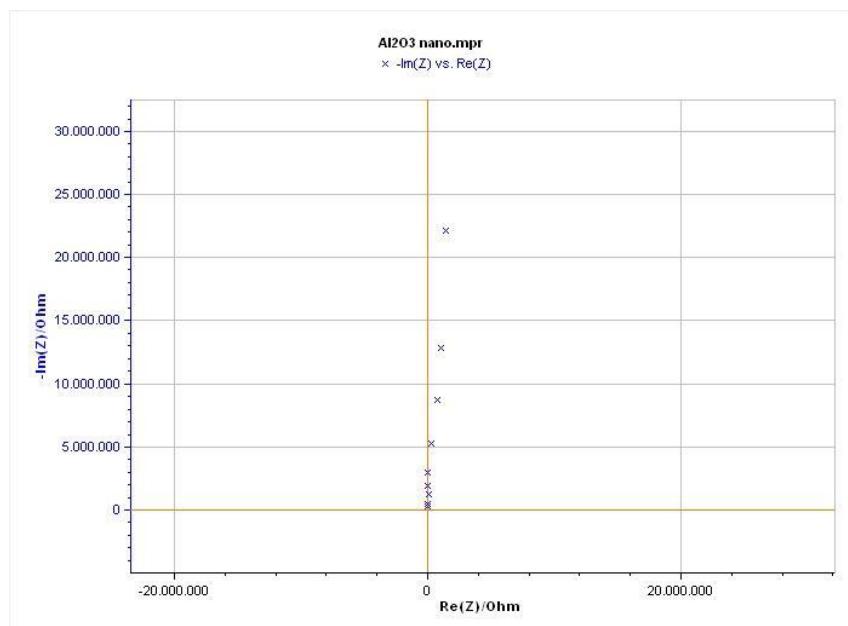
Kết quả thử nghiệm phun muối trung tính cho thấy, mẫu anode nhôm theo tiêu chuẩn MIL-A-8625 xuất hiện gỉ trắng trên bề mặt sau 48 giờ đầu phun muối. Mẫu thụ động Niken acetate - nanosilica sau 246 giờ phun muối chưa xuất hiện

gi. Tất cả các màng thụ động sau khi anode có nanosilica đều có thời gian xuất hiện gỉ lâu hơn so với màng thụ động không chứa nanosilica. Với các màng thụ động Niken acetate có chứa nanosilica (có rạch) thời gian xuất hiện gỉ lâu so với lớp anode.

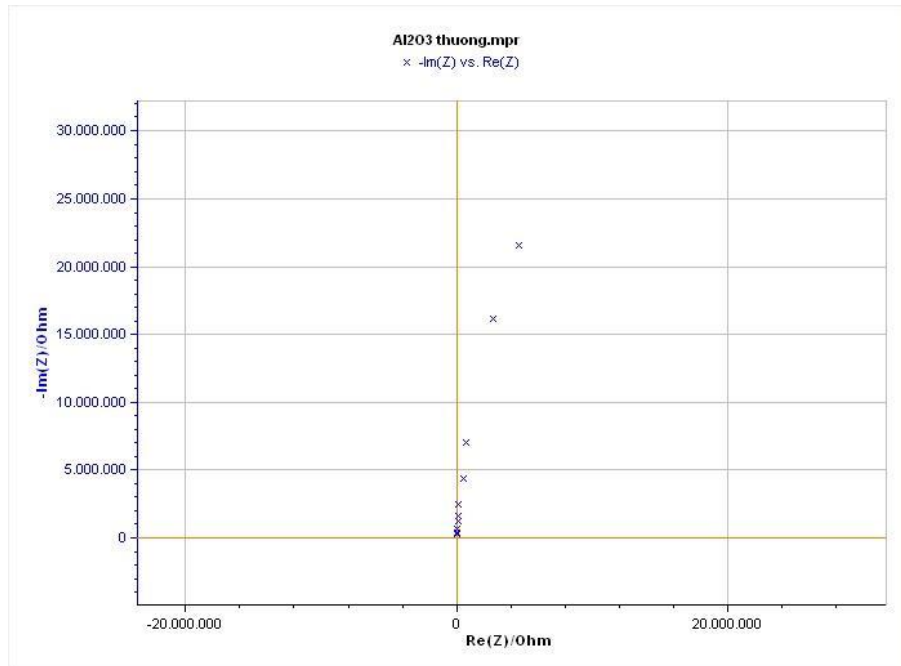
Như vậy, việc tạo lớp màng thụ động đã nâng cao độ bền ăn mòn của sản phẩm anode nhôm. Và khi đưa thêm nanosilica vào màng niken acetate đã có tác động rõ rệt đến độ bền ăn mòn của màng. Sự ảnh hưởng này phụ thuộc vào việc nanosilica đưa vào phân tán tốt hay không. Độ bền ăn mòn kém hơn nếu phân tán nano silica không tốt. Nguyên nhân do ảnh hưởng bởi sự keo tụ nanosilica khi đưa vào môi trường pH quá thấp. Độ bền cao hơn nếu nano silica được phân tán tốt, điều này đã cho thấy hiệu quả của nanosilica làm tăng khả năng bảo vệ của màng thụ động niken acetate.

3.6. Kết quả đo tổng trở EIS

Để nghiên cứu khả năng bảo vệ kim loại mẫu NS có nano và NK không nano chúng tôi tiến hành đo EIS các mẫu trong dung dịch NaCl 3,5%.



Hình 3.16. Phổ tổng trở dạng Nyquist của Al₂O₃ nano trong dung dịch NaCl 3,5%.



Hình 3.17. Phổ tổng trở Nyquist của Al₂O₃ không nano

Bảng 3.6. Kết quả tổng trở của NS (có nano silica) và NK không nano silica.

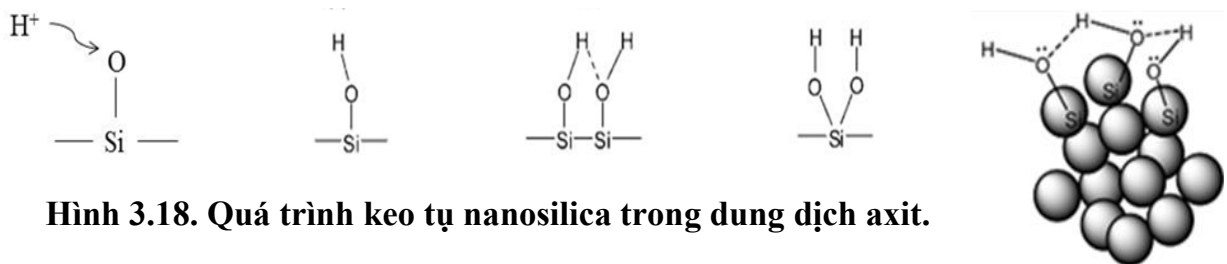
Mẫu	NS	NK
R1 (Ohm)	2259	574,1
C2 (F)	$5,20 \times 10^{-12}$	$7,08 \times 10^{-12}$
R2 (Ohm)	233.200.000	58.180.000

Kết quả từ bảng 3.6 cho thấy mẫu NS giá trị điện trở 2259 Ohm cao hơn gấp 3,9 lần so với mẫu NK không chứa nano (giá trị điện trở 574,1 Ohm).

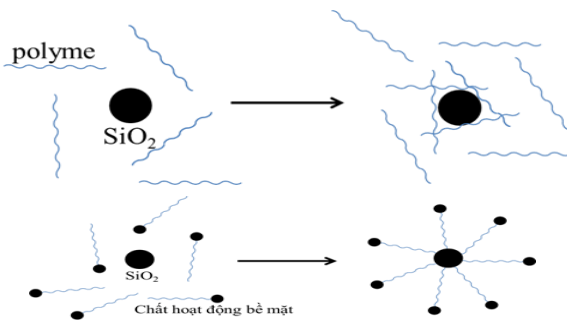
Kết quả đo tổng trở điện hóa tương đồng với kết quả thử nghiệm gia tốc phun mù muối.

3.7. Cơ chế bảo vệ của màng thụ động niken acetate chứa nano silica

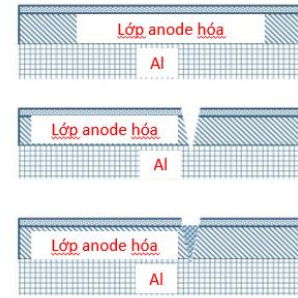
Dựa theo các tài liệu tham khảo và kết thu được từ quá trình thực nghiệm đưa ra dự đoán các cơ chế xảy ra trong các quá trình như sau:



Hình 3.18. Quá trình keo tụ nanosilica trong dung dịch axit.



Hình 3.19. Các chất trợ phân tán giúp hỗ trợ phân tán nanosilica trong dung dịch



Hình 3.20. Quá trình xảy ra trong màng thụ động.

Hình 3.18. Hình ảnh mô tả quá trình keo tụ của nanosilica trong dung dịch axit (PH thấp) do tính chất của silica. Hình 3.19. Các hạt nano silica được bao phủ xung quanh bởi các chất trợ phân tán, ngăn cản tương tác môi trường với silica, làm chậm quá trình chuyển nhóm (- SiO) thành (-SiOH), hạn chế quá trình silica keo tụ trong môi trường axit. Hình 3.20. Màng thụ động được hình thành trong môi trường axit nên chứa một lượng ion H^+ dư nhất định, quá trình sấy khô màng làm nồng độ H^+ tăng lên, xảy ra quá trình tương tác của silica với H^+ trong màng tạo ra sự chuyển đổi -SiO thành -SiOH.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận văn với mục tiêu phân tích đánh giá độ bền ăn mòn lớp màng anode nhôm thụ động trong dung dịch niken acetate (NK) và niken acetate-nanosilica (NS). Qua thời gian thực nghiệm, đề tài thu được những kết quả như sau:

1. Từ kết quả đo phân bố kích thước hạt đã xác định được nanosilica phân tán trong nước tốt nhất ở điều kiện pH = 9 với hàm lượng là 50 g/L, kích thước hạt nano silica có được là 23nm và lớn nhất là 30nm.

2. Chế tạo thành công dung dịch thụ động có sử dụng hệ phân tán nanosilica ở pH = 9 và nhiệt độ dung dịch là > 90 độ. Thời gian thụ động là 10 phút . Dung dịch thụ động không bị kết lắng và vẫn giữ được kích thước nano silica là 23 nm ÷ 30 nm.

3. Nanosilica được cho vào dung dịch thụ động niken acetate không làm thay đổi màu sắc, độ đồng đều, độ bóng của lớp màng thụ động bên ngoài bề mặt sản phẩm. Lớp NS có độ cứng lớn hơn độ cứng bề mặt sản phẩm NK.

4. Từ kết quả thử nghiệm gia tốc phun muối trung tính mẫu NS (246 giờ phun muối chưa xuất hiện gỉ) có độ bền ăn mòn cao hơn mẫu NK (48 giờ phun muối xuất hiện gỉ).

5. Từ kết quả đo tổng trở điện hóa mẫu anot hóa sau thụ động qua dung dịch có chứa nano silica có khả năng chống ăn mòn cao hơn gấp 3,9 lần so với mẫu anot hóa không có nano silica.

KIẾN NGHỊ

Dựa vào những kết quả đã đạt được trong luận văn, một số định hướng phát triển tiếp theo của đề tài có thể bao gồm:

- Tiếp tục nghiên cứu về độ bền ăn mòn của lớp màng anode nhôm thụ động trên cơ sở phối hợp với một số chất khác nhằm tăng hiệu quả và tính ổn định của dung dịch thụ động có chứa nano silica.

- Nghiên cứu tính kinh tế của sản phẩm trên quy mô lớn và tăng cường hiệu suất sản xuất để tăng tính cạnh tranh trên thị trường của sản phẩm.

- Tiếp tục nghiên cứu để đưa sản phẩm vào sản xuất và sản xuất thương mại ra thị trường.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Lê Minh Đức (2008), Bài giảng Công nghệ điện hoá – ăn mòn, Đại học Đà Nẵng.

[2]. Trần Minh Hoàng (2005), Mạ điện, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.

[3]. Nguyễn Đức Hùng (1989), Sổ tay kỹ thuật mạ, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.

[4]. Nguyễn Đức Hùng, Mai Xuân Đông (2002), Ăn mòn kim loại và chống ăn mòn kim loại, *Nhà xuất bản quân đội nhân dân*, Hà Nội.

[5]. Nguyễn Hữu Phú (2006), Hóa lý và Hóa keo, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.

- [6]. Phan Thế Anh, Vũ Thị Thu Hà, Huỳnh Anh Hoàng, Nguyễn Đình Lâm (2009), “Tạo hình và nghiên cứu đặc tính siêu kỵ nước của vật liệu Composite C-CNT”, *Tạp chí Hóa học*, tr. 310-315.
- [7]. La Thế Vinh, La Văn Bình (2006), “Ảnh hưởng của chất biến tính đến cấu trúc của hệ polyme vô cơ Aluminosilicat”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ các trường đại học kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội*, tr. 110-113.
- [8]. Trịnh Minh Đạt (2012), Báo cáo khoa học tổng kết đề tài cấp Bộ Xây dựng: “Nghiên cứu chế tạo màng phủ kỵ nước không màu, đa tính năng từ nano silica (nano SiO₂) ứng dụng bảo vệ bề mặt, các công trình xây dựng mỹ thuật và trang trí ngoài trời”, Viện Vật liệu Xây dựng.
- [9]. Ngô Hoàng Giang (2006), Nhuộm màu điện hóa màng nhôm anot hóa bằng chế độ xung trong dung dịch muối vô cơ, Luận án tiến sĩ kỹ thuật, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, tr.57-80.
- [10]. Phan Thị Bình (2006), Điện hóa ứng dụng, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
- [11]. Hồ Việt Quý (2005), Các phương pháp phân tích công cụ trong Hóa học hiện đại, *Nhà xuất bản Sư phạm*.
- [12]. Trịnh Xuân Sén (2006), Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Chương 8. Các phương pháp xác định tốc độ ăn mòn kim loại, *Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội*.
- [13]. Trương Ngọc Liên (2004), Ăn mòn và bảo vệ kim loại, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
- [14]. TCVN 7699-2-52:2007, Thử nghiệm môi trường - Thử nghiệm Kb – thử nghiệm sương muối chu kỳ.
- [15]. E. Gonzalez, J. Pavez, I. Azocar, J.H. Zagal, X. Zhou, F. Melo, G.E. Thompson, M.A. Páez (2011), “A silanol-based nanocomposite coating for protection of AA-2024 aluminium alloy”, *Electrochimica Acta*.
- [16]. E. Roussi, A. Tsetsekou, A. Skarmoutsou, C.A. Charitidis, A. Karantonis (2013), “Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-silicate coatings integrating corrosion inhibitors”, *Surface & Coatings Technology*.
- [17]. N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Duran, M. Aparicio, Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024, *Corrosion Science*

- [18]. M. Nanna, G.P. Bierwagen (2004), “Mg-rich coatings: A new paradigm for Cr-free corrosion protection of Al aerospace alloys”, *Journal of Coatings Technology and Research*, 1(2),
- [19]. D. Battocchi, G.P. Bierwagen (2011), “Electrochemical behaviour of a Mg-rich primer in the protection of Al alloys”, *Corrosion Science*.
- [20]. Silica: viscous sintering, <http://www.rug.nl/research/portal>
- [21]. E. Bergna (1994), *Colloidal silica: Fundamentals and Applications*, edited by A. C. Society.
- [22]. Frenkel (1945), “Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension”, *Journal of Physics-USSR*, 9,
- [23]. De, Nicholson (1999), “Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition”, *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11),
- [24]. Besra, Uchikoshi, Suzuki, Sakka (2010), “Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC Electrophoretic deposition (EPD)”, *Journal of the European Ceramic Society*,
- [25]. R. Zandi-zand , A. Ershad-langroudi, A. Rahimi (2005), “Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection”, *Progress in Organic Coatings*
- [26]. Yan Liua, Dezhi Sun, Hong You, Jong Shik Chung (2005), “Corrosion resistance properties of organic–inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy”, *Applied Surface Scienc*.
- [27]. <https://www.silcotek.com/blog/what-is-anodized-aluminum-and-can-anodized-aluminum-be-coated>
- [28]. <https://www.iqsdirectory.com/articles/aluminum-anodizing/anodized-aluminum.html>
- [29]. <https://encyclopedia.pub/entry/6730>
- [30]. https://www.researchgate.net/figure/SEM-micrographs-of-AAO-nanostructures-fabricated-under-hard-anodizing-conditions-a-and_fig2_328776018
- [31]. <https://aluminium-guide.com/en/anodirovanie-alyuminiya-napolnenie-anodnogo-pokrytiya/>
- [32]. <https://aluminium-guide.com/en/anodirovanie-alyuminiya-texnologicheskie-parametry/>

[33].<https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/surface-finishing/introduction-to-anodizing-aluminum/>

[34]. Internal training documents of Anofa Co., Ltd.

[35].<https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/highly-selfassembled-nanotubular-aluminum-oxide-by-hard-anodization/B974597A4329E6711E0B4F40ED991200>