

ẢNH HƯỞNG CỦA Ce ĐẾN HIỆU ỨNG CHẶN VỊ TRÍ Ở LỚP MÀNG THỤ ĐỘNG HÌNH THÀNH TRÊN LỚP PHỦ Ni-Cu SITE-BLOCKING EFFECT OF Ce ON THE PASSIVE FILM FORMED ON Ni-Cu COATINGS

ĐỖ QUANG QUẬN*, CÙ HUY CHÍNH

Khoa Đóng tàu, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: quandq.dt@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Các lớp phủ Ni-Cu đã được tổng hợp bằng kỹ thuật mạ điện xung từ dung dịch chứa 0, 150, 190 và 230mg/L xeri sulfat. Tác động của Ce với lớp phủ Ni-Cu đến tổ chức tế vi và khả năng ăn mòn điện hóa được kiểm tra. Màng thụ động hình thành trên lớp phủ được kiểm tra thành phần. Các kết quả chỉ ra rằng, lớp phủ Ni-Cu được tổng hợp từ 190 mg/L xeri sulfat trong bể mạ cho khả năng chống ăn mòn tốt nhất, Ce phân bố gần bề mặt phân cách (lớp phủ/màng thụ động) đã phát sinh hiệu ứng “chặn vị trí” ngăn sự dịch chuyển ra ngoài của các lỗ trống oxy và dịch chuyển lỗ trống ion dương vào trong. Sự có mặt của Ce làm tăng cường khả năng chống ăn mòn của lớp phủ Ni-Cu.

Từ khóa: Chống ăn mòn, màng thụ động, lớp phủ Ni-Cu, phân cực điện động, lỗ trống.

Abstract

In this work, Ni-Cu coatings were obtained using the pulse current electrodeposition technique from electrolyte with 0, 150, 190 and 230mg/L ceric sulfate. The modification of Ce on microstructure and electrochemical of Ni-Cu coatings were examined. The composition of the passive film forms on samples were examined. The results demonstrate that Ni-Cu coating synthesized from 190 mg/L ceric sulfate in the bath shows the best corrosion resistance, Ce accumulates close to the interface (coating/passive film) and gives rise to a “site-blocking” effect on the outward transport of the oxygen vacancies and inward transport of cation vacancies. Ce accumulation enhances the corrosion resistance of Ni-Cu coatings.

Keywords: Corrosion, passive film, Ni-Cu coating, polarization, vacancies.

1. Giới thiệu

Vai trò và ảnh hưởng của đất hiếm đến sự tăng cường khả năng chống ăn mòn cho kim loại đã được

rất nhiều nhà nghiên cứu quan tâm. Việc bổ sung Ce vào thép không gỉ có thể tăng cường khả năng chống ăn mòn và các đặc tính khác đã được công bố. Jeon và cộng sự [1] báo cáo việc bổ sung Ce vào thép không gỉ duplex và lớp màng oxit xeri hình thành trên bề mặt thép có tác dụng làm giảm sự xuất hiện các hố ăn mòn và cải thiện khả năng chống ăn mòn rõ cho thép không gỉ duplex. Một nghiên cứu khác chỉ ra rằng việc bổ sung Ce vào thép không gỉ 27Cr-7Ni có thể ức chế sự ăn mòn tinh giới giữa các hạt, làm giảm ảnh hưởng xấu do việc chuyển biến về pha [2]. Hơn nữa, Ce thường được sử dụng như một chất ức chế ăn mòn hoặc làm lớp bảo vệ cho kim loại, Matter và nhóm nghiên cứu [3] công bố việc bổ sung Ce^{3+} có thể ức chế đáng kể sự ăn mòn của hợp kim AA2024 trong dung dịch Cl nồng độ thấp. Li và nhóm nghiên cứu [4, 5] báo cáo rằng Ce (IV) có thể ức chế đáng kể sự ăn mòn của thép cán nguội trong dung dịch H_2SO_4 và axit photphoric.

Ở các nghiên cứu trước [6, 7] kết quả chỉ ra rằng với sự có mặt của Cu trong lớp phủ Ni-Cu sẽ làm tăng khả năng chống ăn mòn của hợp kim Ni-Cu so với lớp phủ Ni. Với mục tiêu nâng cao thời gian sử dụng của thiết bị, yêu cầu đặt ra với các hợp kim đó là khả năng chống ăn mòn cao hơn trong môi trường sử dụng thiết bị. Ở bài báo này nhóm nghiên cứu tiếp tục khảo sát và nghiên cứu về tăng cường khả năng chống ăn mòn lớp phủ hợp kim Ni-Cu với sự tham gia của Ce.

2. Thí nghiệm

2.1. Tổng hợp các lớp phủ

Các mẫu trong nghiên cứu này được tổng hợp từ các dung dịch chứa 184 g/L $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 6,25 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 87 g/L $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, 0,5 g/L $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, 15 g/L H_3BO_3 và hàm lượng $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ tương ứng cho 04 mẫu khảo sát lần lượt là 0, 150, 190, 230 mg/L. Các lớp phủ được tổng hợp trên chất nền là thép Q420 [7] kích thước 25mm×35mm×5mm. Kỹ thuật mạ điện xung được sử dụng với các thông số: nhiệt độ bể mạ 60°C, chu kỳ khả dụng 50%, mật độ dòng điện mạ 7,5A/dm² và thời gian mạ 30 phút. Cực dương trong nghiên cứu này

được sử dụng là điện cực Ni tinh khiết (99,9%) với kích thước 60mm×40mm×10mm.

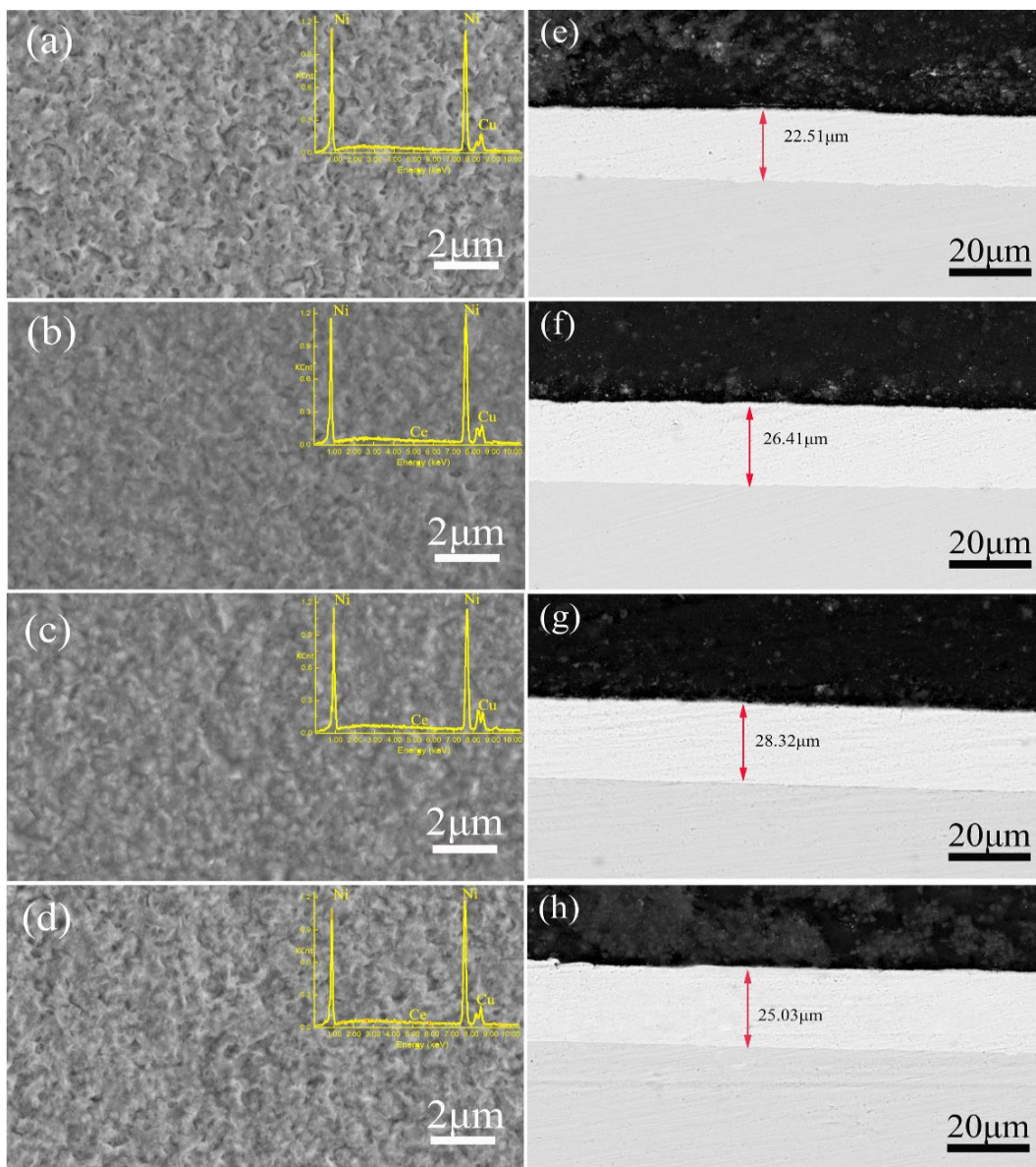
2.2. Các phép đo cấu trúc tế vi, thành phần màng thụ động

Trong nghiên cứu này các mẫu được thực hiện các phép đo cấu trúc tế vi bằng kính hiển vi điện tử quét trên bề mặt (SEM), hình ảnh cấu trúc các lớp phủ thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua mẫu khảo sát (TEM) và cấu trúc tinh thể được thực hiện thông qua phép đo nhiễu xạ XRD. Thành phần lớp phủ được thực hiện bằng phép đo quang phổ năng lượng (EDS) được mô tả trong [7]. Mẫu khảo sát sau khi tạo màng

thụ động bằng phân cực hằng điện thế sẽ thực hiện đo quang phổ tia điện tử (XPS) như mô tả trong [6, 7].

2.3. Các phép đo điện hóa

Các mẫu tổng hợp trong nghiên cứu này được chuẩn bị với kích thước bề mặt 10×10mm² để thực hiện phép đo điện hóa. Dung dịch sử dụng trong nghiên cứu này là NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25±1°C. Thiết bị sử dụng thực hiện cho các phép đo điện hóa và điện cực đo được mô tả trong [6]. Trong bài báo này dung dịch 0,2M NaCl được sử dụng để làm rõ hơn kết quả phép đo phân cực điện hóa.

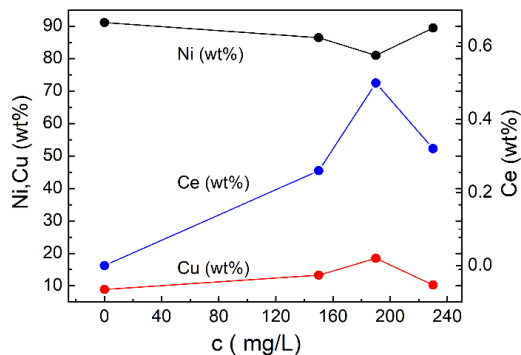


Hình 1. Ảnh chụp SEM bề mặt và mặt cắt ngang các mẫu được tổng hợp từ (a) (e) 0, (b) (f) 150, (c) (g) 190 và (d) (h) 230mg/L $Ce(SO_4)_2$

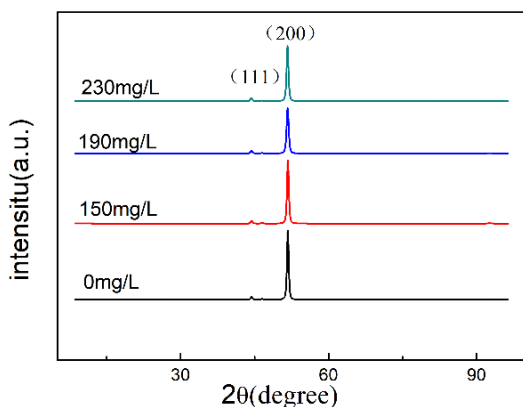
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổ chức tế vi các lớp phủ

Hình 1 cho thấy hình thái bề mặt và mặt cắt của các lớp phủ Ni-Cu từ các bể mạ với lượng xeri sulfate là 0, 150, 190 và 230mg/L. Kết quả từ Hình 1a-d cho thấy, với lớp phủ với hàm lượng xeri sulfate bằng 0 mg/L, bề mặt có nhiều lỗ kim trên bề mặt, còn ở các mẫu còn lại bề mặt đồng nhất. Điều này được lý giải, các lỗ kim phát sinh do sự thoát khí trong quá trình mạ điện. Có thể thấy rằng sự có mặt của xeri sulfate trong dung dịch mạ đã cải thiện độ đồng đều bề mặt lớp phủ. Hình 1e-h cho thấy mặt cắt ngang các lớp phủ, tất cả các lớp phủ liên kết chặt chẽ với phôi và có độ dày đồng nhất. Kết quả phép đo EDS (Hình 1) và phân tích số liệu EDS (Hình 2) cho thấy các nguyên tố Ni, Cu và Ce đều xuất hiện ở các mẫu tổng hợp với sự tham gia của xeri sulfate trong dung dịch mạ. Hàm lượng Ce lần lượt là 0, 0,26, 0,50 và 0,32% cho các lớp phủ được tổng hợp từ 0, 150, 190 và 230mg/L xeri sulfate trong bể mạ theo thứ tự. Từ kết quả EDS cho thấy đã tổng hợp thành công các lớp phủ Ni-Cu với sự tham gia của Ce.



Hình 2. Tỷ lệ thành phần các nguyên tố ở các lớp phủ

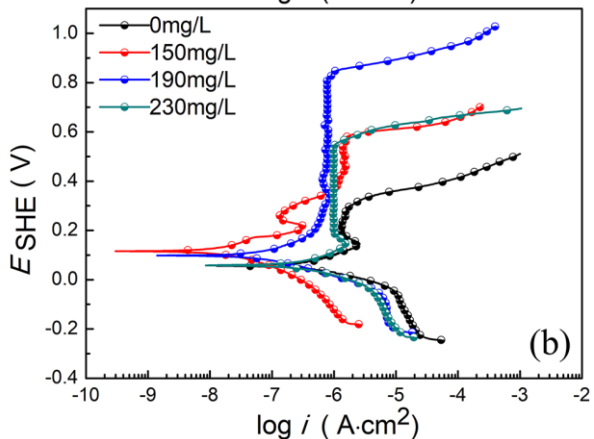
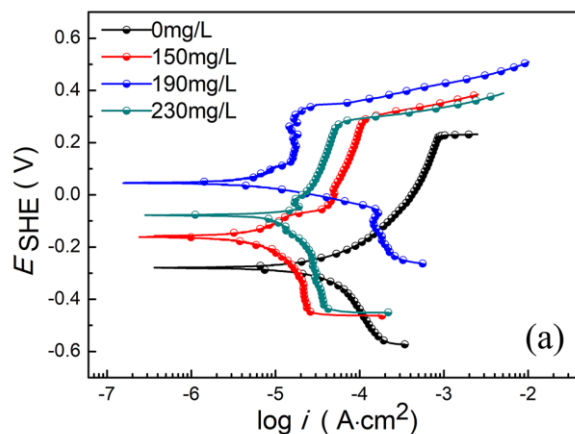


Hình 3. Kết quả XRD của các lớp phủ

Kết quả XRD (Hình 3) cho thấy rằng việc bổ sung xeri sulfate không làm thay đổi cấu trúc hạt của lớp phủ Ni-Cu, mà chỉ thay đổi kích thước hạt. Kết quả XRD cho thấy hai đỉnh ở 2θ giá trị $44,5^\circ$ và $51,7^\circ$, tương ứng với định hướng hạt theo (111) và (200) của pha γ . Kích thước hạt trung bình của các lớp phủ Ni-Cu được tính bằng công thức của Scherrer [8] và kết quả là cỡ hạt trung bình của các lớp phủ lần lượt là 47, 42, 39 và 44nm tương ứng với hàm lượng xeri sulfate trong bể mạ lần lượt là 0, 150, 190 và 230mg/L. Khi kích thước hạt càng nhỏ thì bề mặt càng mịn (lỗ nhỏ). Kết quả này là phù hợp với bề mặt lớp phủ từ 190 mg/L xeri sulfate (Hình 1c) có bề mặt đồng đều nhất.

3.2. Đặc tính ăn mòn điện hóa của các lớp phủ

Từ phép đo phân cực trong các dung dịch thử nghiệm 3,5% NaCl (Hình 4a) và 0,2M NaCl (Hình 4b) ở 25°C , kết quả cho thấy lớp phủ Ni-Cu được tổng hợp từ dung dịch thêm 190mg/L xeri sulfate có khả năng chống ăn mòn tốt nhất trong các lớp phủ. Kết quả này là phù hợp với kết quả chụp SEM bề mặt các mẫu và phép đo XRD với bề mặt đồng đều nhất và cỡ hạt là nhỏ nhất trong các mẫu được tổng hợp.



Hình 4. Đặc tính ăn mòn điện hóa các lớp phủ trong dung dịch thử (a) 3,5% và (b) 0,2M NaCl

3.3. Thành phần của màng thụ động

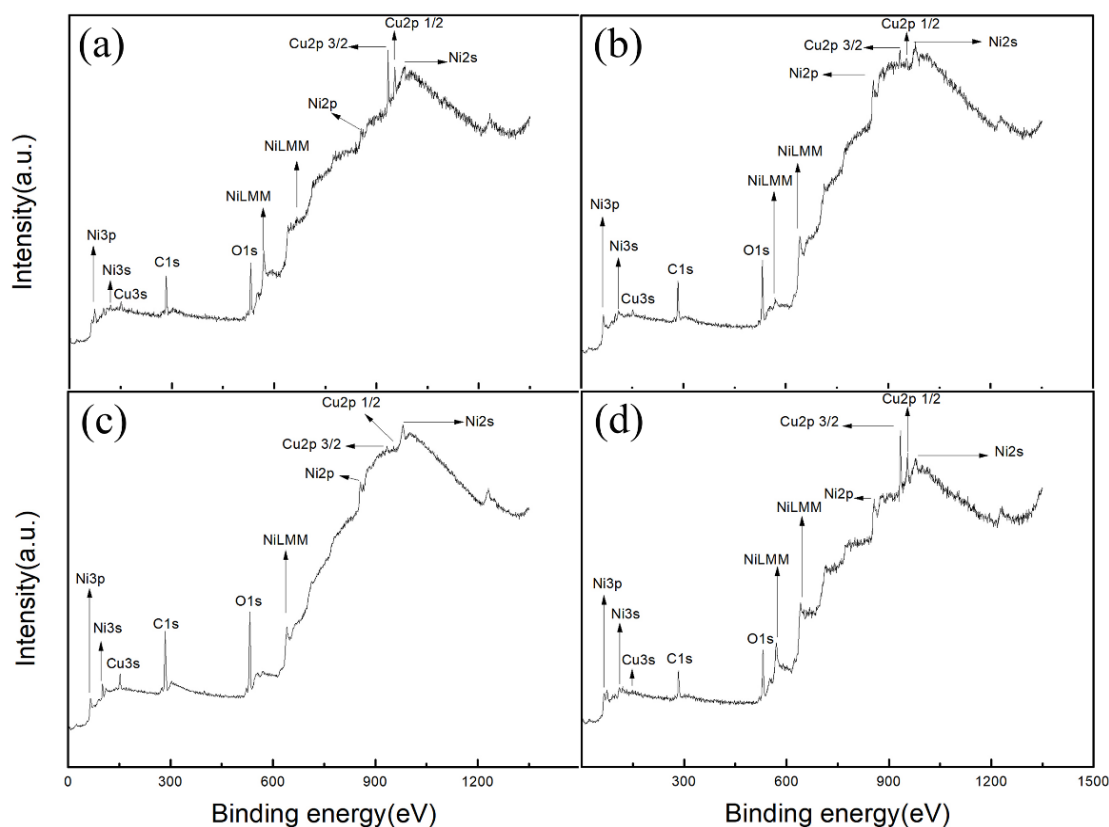
Thành phần màng thụ động hình thành trên các lớp phủ được xác định bằng phép đo quang phổ tia điện tử XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Các màng thụ được hình thành trong dung dịch 3,5% NaCl ở 25°C thời gian 30 phút với điện thế 150mV_{SHE} (điện cực hydro tiêu chuẩn). Từ kết quả đo thành phần màng thụ động (Hình 5), có thể thấy rằng các lớp phủ đều có đỉnh Ni, đỉnh Cu tuy nhiên tất cả màng thụ động hình thành trên các lớp phủ không xuất hiện đỉnh Ce.

Để xác định Ce trong màng thụ động và lớp phủ, kỹ thuật chụp kính hiển vi điện tử truyền dẫn TEM được sử dụng để quan sát cấu trúc và thành phần của màng thụ động. Ở nội dung này với tỉ lệ % Ce cao nhất trong các lớp phủ (Hình 2) mẫu được tổng hợp từ dung dịch chứa 190 mg/L xeri sulfat được tiếp tục khảo sát. Để khảo sát sự thay đổi cục bộ của thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể hoặc sự thay đổi về độ dày của các lớp khác nhau kỹ thuật chụp trường tối hình xuyên (HAADF-STEM) [9] được sử dụng. Hình 6a, cho thấy một lớp dính tập trung FA (focused adhere layer) tiếp đến là màng thụ động và lớp phủ. Ở Hình 6b, kết quả chỉ ra rằng màng thụ động ổn định và đồng nhất đã được hình thành trên bề mặt của lớp phủ với

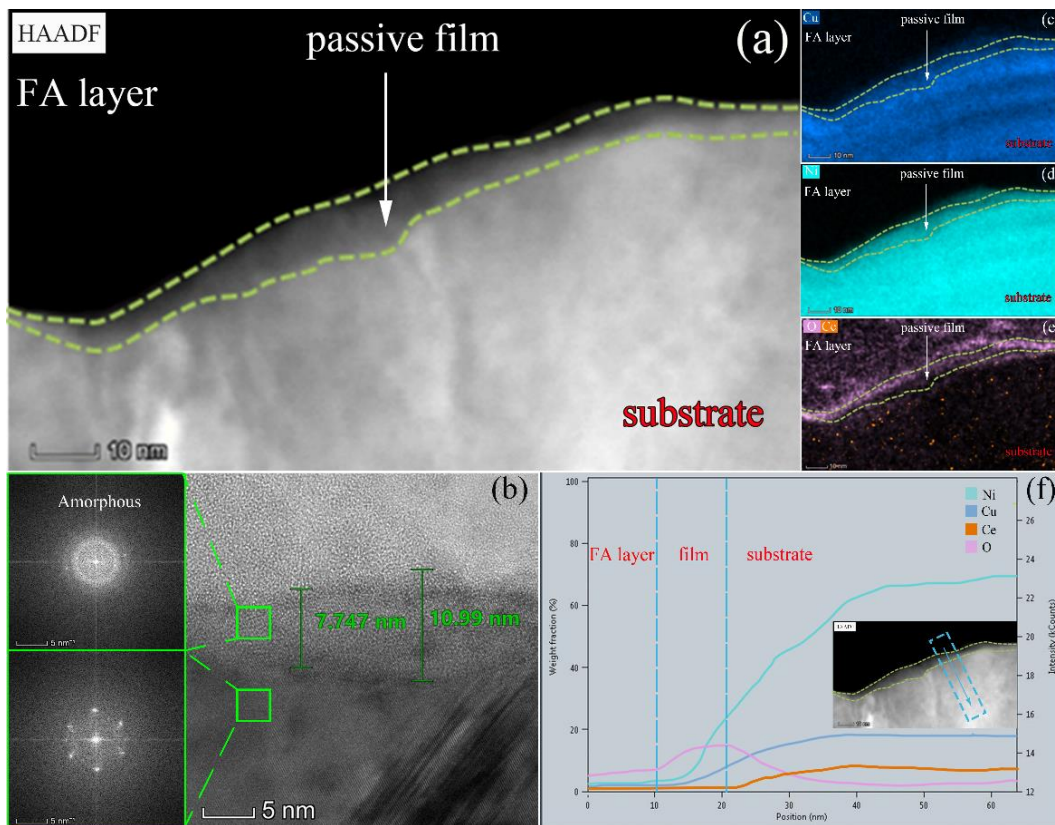
độ dày cỡ 10nm với một cấu trúc vô định hình (amorphous), khác biệt hoàn toàn với lớp phủ (cấu trúc đa tinh thể). Hơn nữa, mặt phân cách giữa màng thụ động và lớp phủ chỉ có thể được phân biệt bằng độ sáng và tối của hình ảnh không có khe hở rõ ràng, điều này chứng tỏ rằng màng thụ động và lớp phủ có lực liên kết tốt.

Hình 6c-e hiển thị kết quả đo EDS bằng kỹ thuật TEM của các mẫu sau phân cực hằng điện thế 30 phút ở 150mV_{SHE} trong dung dịch thử nghiệm. Hình 6c và d cho thấy một lượng đáng kể Ni và Cu tồn tại trong cả màng thụ động và lớp phủ Ni-Cu, chứng tỏ rằng màng thụ động là màng oxit của Ni và Cu, phù hợp với kết quả XPS (Hình 5).

Ở Hình 6e kết quả chỉ ra rằng lớp phủ Ni-Cu gần ranh giới, có một lượng nhỏ quang phổ Ce được phát hiện và không xuất hiện quang phổ Ce trong màng thụ động. Điều này cho thấy ở ranh giới lớp phủ Ni-Cu và màng thụ động có chứa một lượng Ce và màng thụ động không chứa Ce. Tổng hợp quang phổ cho vùng đánh dấu (Hình 6f) bao gồm quang phổ cho lớp FA, màng thụ động (độ dày cỡ 10nm) và lớp phủ.



Hình 5. Kết quả phép đo XPS cho các lớp phủ từ (a) 0, (b) 150, (c) 190 và (d) 230mg/L Ce(SO₄)₂



Hình 6. Kết quả ảnh chụp TEM cho lớp phủ Ni-Cu tổng hợp từ 190 mg/L $Ce(SO_4)_2$ trong bể mạ (a) hình ảnh trường tối hình xuyên (HAADF), (b) ảnh TEM biến đổi lớp phủ và màng thụ động (FFT), quang phổ năng lượng EDS (c) Cu, (d) Ni, (e) O, Ce và (f) tổng hợp kết quả EDS cho HAADF ở vùng đánh dấu

Kết quả XPS (Hình 5) có thể thấy chắc chắn rằng không tồn tại ôxít xeri trong màng thụ động. Với kết quả EDS (Hình 6e), có thể quan sát thấy Ce ở ranh giới của màng thụ động và lớp phủ Ni-Cu. Bán kính nguyên tử của Ce lớn hơn đáng kể của Ni và Cu, vì vậy mà Ce rất khó di chuyển từ giao diện kim loại/màng thụ động sang giao diện màng thụ động/dung dịch. Do đó, không phát hiện sự hiện diện của Ce ở màng thụ động. Trong một số công bố cho kim loại ứng dụng nhiệt độ cao, các nhóm nghiên cứu đã thêm một số nguyên tố đất hiếm (La, Ce, và Y) vào hợp kim để tạo ra “hiệu ứng nguyên tố phản ứng”, hiệu ứng này được giải thích cho sự nâng cao khả năng chống oxy hóa của thép [10, 11]. Với lý thuyết “hiệu ứng nguyên tố phản ứng” và thực tế từ kết quả xác định thành phần vật chất ở màng thụ động và lớp phủ (Hình 6) chỉ có thể giải thích rằng Ce không dịch chuyển vào màng thụ động mà phân bố ở ranh giới bề mặt kim loại /màng thụ động, sự phân bố này sẽ cản trở sự dịch chuyển các chất nền ra màng thụ động cũng như cản trở sự dịch chuyển của các lỗ trống oxy, lỗ trống ion ở màng thụ động, hiệu ứng “chặn vị trí”. Như vậy sự

tham gia của Ce vào lớp phủ Ni-Cu có tác dụng ngăn cản sự dịch chuyển vật chất giữa lớp phủ và màng thụ động, các lỗ trống là tiền đề khởi phát hốc, lỗ ăn mòn qua đó tăng cường khả năng chống ăn mòn của lớp phủ Ni-Cu.

4. Kết luận

Các lớp phủ Ni-Cu được thực hiện bằng kỹ thuật mạ điện xung với các dung dịch mạ với các hàm lượng xeri sulfat khác nhau. Sự bổ sung Ce vào lớp phủ Ni-Cu có tác dụng nâng cao khả năng chống ăn mòn của lớp phủ Ni-Cu.

Kết quả phép đo phân cực điện hóa trong dung dịch 3,5% và 0,2M NaCl chỉ ra lớp phủ được tổng hợp từ 190mg/L xeri sulfat trong bể mạ cho khả năng chống ăn mòn tốt nhất.

Hàm lượng Ce lần lượt là 0, 0,26, 0,50 và 0,32% cho các lớp phủ và kích thước hạt trung bình của các lớp phủ Ni-Cu lần lượt là 47, 42, 39 và 44nm cho các lớp phủ được tổng hợp từ 0, 150, 190 và 230mg/L xeri sulfat trong bể mạ theo thứ tự.

Bổ sung Ce không tạo ra pha mới. Ce phân bố gần

mặt phân cách giữa màng thụ động với lớp phủ và tạo ra hiệu ứng “chặn vị trí”, hiệu ứng nâng cao khả năng chống ăn mòn của lớp phủ Ni-Cu khi có sự tham gia của Ce.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT20-21.22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Soon Hyeok Jeon, Soon Tae Kim, Min Seok Choi, Ji Soo Kim, Kwang Tae Kim, Yong Soo Park, *Effects of cerium on the compositional variations in and around inclusions and the initiation and propagation of pitting corrosion in hyperduplex stainless steels*, Corrosion Science, Vol.75, pp.367-375, 2013.
- [2] Soon Hyeok Jeon, Do Haeng Hur, Hye Jin Kim, Yong Soo Park, *Effect of Ce addition on the precipitation of deleterious phases and the associated intergranular corrosion resistance of 27Cr-7Ni hyper duplex stainless steels*, Corrosion Science, Vol. 90, pp.313-322, 2015.
- [3] E. A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova, V. Kozhukharov, *Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration*, Corrosion Science, Vol. 62, pp.22-33, 2012.
- [4] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Guannan Mu, *Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution*, Corrosion Science, Vol.52, pp.1167-1178, 2010.
- [5] Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Guannan Mu, *Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and 3,4-dihydroxybenzaldehyde on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution*, Corrosion Science, Vol.51, pp.2639-2651, 2009.
- [6] Đỗ Quang Quận, Cù Huy Chính, *Màng thụ động trên lớp phủ cấu trúc nano Ni và Ni-Cu trong dung dịch borat*, Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải, Số 62, tr.26-30, 2020.
- [7] Quangquan Do, Hongze An, Guoxing Wang, Guozhe Meng, Yangqiu Wang, Bin Liu, Junyi Wang, Fuhui Wang, *Effect of cupric sulfate on the microstructure and corrosion behavior of nickel-copper nanostructure coatings synthesized by pulsed electrodeposition technique*, Corrosion Science, Vol.147, pp.246-259, 2019.
- [8] Julian R. H. Ross, *Chapter 5 - Catalyst Characterization*, in: J.R.H. Ross (Ed.) *Contemporary Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, pp. 121-132, 2019.
- [9] X. Y. San, B. Zhang, B. Wu, X. X. Wei, E. E. Oguzie, X. L. Ma, *Investigating the effect of Cu-rich phase on the corrosion behavior of Super 304H austenitic stainless steel by TEM*, Corrosion Science, Vol.130, pp.143-152, 2018.
- [10] Liangliang Wei, Jiahao Zheng, Liqing Chen, Raja Devesh Kumar Misra, *High Temperature Oxidation Behavior of Ferritic Stainless Steel Containing W and Ce*, Corrosion Science, Vol.142, pp.79-92, 2018.
- [11] Q. Pang, Z. L. Hu, D. L. Sun, *The influence of Ce content and preparation temperature on the microstructure and oxidation behavior of Ce-modified Cr coating on open-cell NiCrFe alloy foam*, Vacuum, Vol.129, pp.86-98, 2016.

Ngày nhận bài:	22/12/2020
Ngày nhận bản sửa:	06/01/2021
Ngày duyệt đăng:	17/01/2021