

MÀNG THỤ ĐỘNG TRÊN LỚP PHỦ CẤU TRÚC NANO Ni VÀ Ni-Cu TRONG DUNG DỊCH BORAT

PASSIVE FILMS FORMED ON THE NANOSTRUCTURED Ni AND Ni-Cu COATINGS IN THE BORATE SOLUTION

ĐỖ QUANG QUẬN*, CÙ HUY CHÍNH

Khoa Đóng tàu, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: quandang.dt@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Màng thụ động hình thành trên lớp phủ cấu trúc nano Ni và Ni-Cu trong dung dịch borat đã được khảo sát. Mật độ khuếch tán khuyết điểm (D_0) ở màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni được xác định bằng $2,17 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ và Ni-Cu là $1,76 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$. Chiều dày màng thụ động và mật độ khuếch tán khuyết điểm hình thành trên lớp phủ Ni-Cu thấp hơn trên lớp phủ Ni; điều đó chỉ ra rằng, lớp phủ Ni-Cu có khả năng chống ăn mòn tốt hơn lớp phủ Ni trong dung dịch borat.

Từ khóa: Màng thụ động, cấu trúc nano, khuyết điểm, dung dịch borat, chống ăn mòn.

Abstract

Passive films formed on the nanostructured Ni and Ni-Cu coatings in the borate solution were investigated. The diffusion of the point defects (D_0) in the passive film formed on the Ni coating was calculated to be $2.17 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ and $1.76 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ for Ni-Cu. The thickness of passive film and the diffusion of the point defects on passive film formed Ni-Cu coating lower than that from the Ni coating; this means, in the borate solution, the Ni-Cu coating more corrosion resistant than the Ni coating.

Keywords: Passive film, nanostructured, point defect, borate solution, corrosion.

1. Giới thiệu

Màng thụ động hình thành trên kim loại, hợp kim là chủ đề nóng với lịch sử hơn 100 năm qua [1]. Hầu hết các màng thụ động đều mang tính chất bán dẫn, khảo sát đặc tính này cùng với các đặc tính điện, điện hóa của màng thụ động đã được tiến hành để tìm hiểu sự sinh trưởng và phá vỡ của màng thụ động [2, 3]. Đây cũng là đặc trưng cho hành vi ăn mòn của kim loại và hợp kim khi tiếp xúc với môi trường phản ứng. Hiện nay giới khoa học đồng ý rằng màng thụ động là một màng oxit với các khuyết điểm là lỗ trống kim

loại, ôxy và kim loại xen lẫn. Theo mô hình khuyết điểm (PDM), mô hình đề xuất nghiên cứu cho màng thụ động, mô tả sự hình thành, phát triển và phá vỡ màng thụ động [1]. Theo mô hình này, mật độ khuyết điểm và sự dịch chuyển của các khuyết điểm này trong màng thụ động, được xác định là gốc của sự phá vỡ của màng thụ động [2-4]. Mật độ và đặc tính dịch chuyển của khuyết điểm có thể được biểu thị một cách định lượng bằng mật độ khuếch tán của khuyết điểm (D_0) [5-7].

Trong công trình [8] nhóm tác giả đã trình bày kết quả nghiên cứu về đặc điểm màng thụ động trên các lớp phủ cấu trúc nano Ni-Cu được tổng hợp từ phương pháp mạ điện xung hình thành trong dung dịch 0,3M NaCl. Trong bài báo này, các tác giả tiếp tục trình bày kết quả nghiên cứu cho màng thụ động hình thành từ các lớp phủ Ni (#1) và Ni-Cu (#2) [8] trong dung dịch borat. Thông qua mô hình khuyết điểm, nghiên cứu đặc điểm màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni-Cu và Ni, đưa ra nguyên lý chống ăn mòn dựa trên khảo sát màng thụ động hình thành trên các lớp phủ khảo sát.

2. Thí nghiệm

2.1. Các phép đo điện hóa

Các lớp phủ Ni và Ni-Cu sau khi tổng hợp xong được rửa sạch bằng nước cất rồi sấy khô. Dùng cao cu non chuẩn bị bề mặt kích thước $10 \times 10 \text{mm}^2$. Dung dịch borat 0,1M H_3BO_3 + 0,025M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ thêm 0,01M NaCl và nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$ được sử dụng cho các phép đo điện hóa, tạo màng thụ động. Các nghiên cứu [8-11] công bố khả năng chống ăn mòn của Ni và hợp kim của Ni là rất nhạy cảm với NaCl. Lượng 0,01 M NaCl được thêm vào dung dịch borat để thuận tiện cho việc so sánh đặc tính ăn mòn của hai lớp phủ trong dung dịch này, mà vẫn đảm bảo sự khác biệt về đặc tính của lớp màng thụ động hình thành trên chính hai lớp phủ này so với công trình trước [8]. Máy đo điện hóa Zahner IM6ex, với 3 điện cực được sử dụng, trong đó: điện cực thử, điện cực đối và điện cực tham chiếu là lớp phủ Ni-Cu, tấm Pt ($20 \times 15 \times 1 \text{mm}^3$) và điện cực

Ag/AgCl (bão hòa KCl), theo thứ tự. Kết quả từ phép đo phân cực hằng điện thế tạo màng thụ động ở 100, 200, 300, 400, 500 và 600 mV_{SHE} (standard hydrogen electrode) được sử dụng kết hợp với kết quả từ phép đo Mott-Schottky (M-S) để tính toán mật độ khuếch tán khuyết điểm D_0 .

2.2. Thành phần màng thụ động

Phép đo quang phổ tia điện tử XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) được sử dụng để xác định các thành phần của màng thụ động. Nguồn phát là điện cực Al K α . Định lượng thành phần màng thụ động được tổng hợp bằng phần mềm XPSPeak4.1.

3. Kết quả thảo luận

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

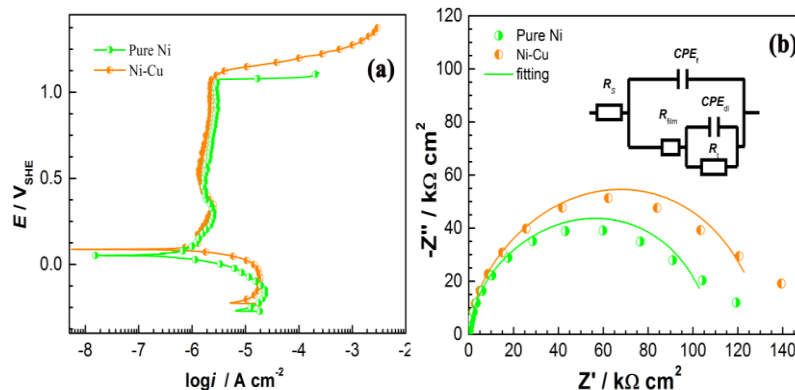
Kết quả phép đo phân cực (Hình 1a) và đo trở kháng (hình 1b) cho các lớp phủ trong dung dịch borat thêm 0,01M NaCl ở $30 \pm 1^\circ\text{C}$, cho thấy lớp phủ Ni-Cu có khả năng chống ăn mòn tốt hơn so với lớp phủ Ni. Kết quả này thống nhất với kết quả nghiên cứu ở công trình [8] lớp phủ cấu trúc nano Ni-Cu có khả năng chống ăn mòn tốt hơn lớp phủ Ni.

3.2. Thành phần của màng thụ động

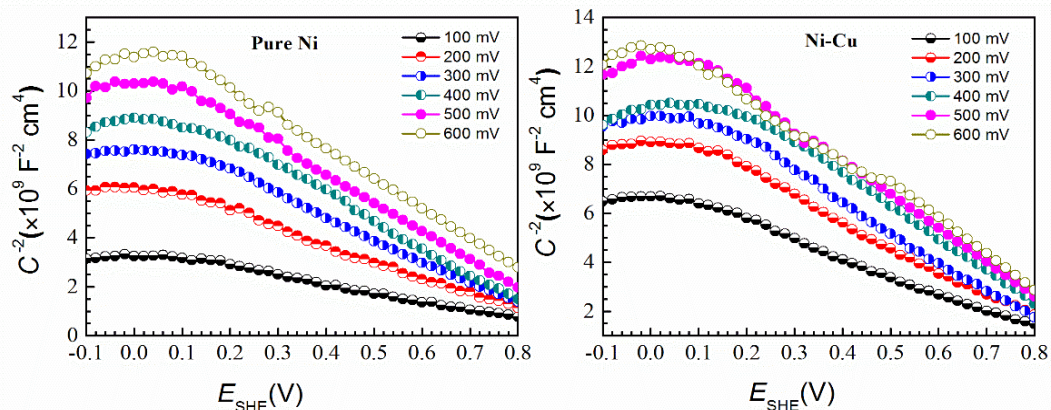
Thành phần của màng thụ động được khảo sát bằng kỹ thuật quang phổ tia điện tử (XPS) cho màng thụ động hình thành từ lớp phủ Ni và Ni-Cu ở điện thế 600 mV_{SHE}. So với kết quả trong công trình [8], màng thụ động với đỉnh Ni cũng có các thành phần NiO và Ni(OH)₂, tuy nhiên đỉnh Cu chỉ có và Cu₂O trên màng thụ động từ lớp phủ Ni-Cu. Kết quả được tổng hợp trong Bảng 1.

3.3. Mật độ khuếch tán khuyết điểm trong màng thụ động

Với mục tiêu khảo sát màng thụ động hình thành trên các lớp phủ, phép đo phân cực hằng điện thế được thực hiện ở các điện thế hình thành 100, 200, 300, 400, 500 và 600 mV_{SHE}. Phép đo M-S đã được thực hiện (Hình 2), kết quả chỉ ra cả hai lớp phủ đều có biểu hiện tính chất bán dẫn kiểu p điều này phù hợp với các công bố trước đây cho màng thụ động hình thành trên Ni và hợp kim Ni [5, 12] do màng thụ động được hình thành trong dung dịch borat. Trong công trình [8] đặc tính của màng thụ động được hình thành từ hai lớp



Hình 1. Đặc tính ăn mòn điện hóa lớp phủ Ni-Cu và lớp phủ Ni trong dung dịch borat thêm 0,01 M NaCl (a) phép đo phân cực và (b) phép đo trở kháng



Hình 2. Đồ thị M-S cho màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni và lớp phủ Ni-Cu sau 12 giờ trong dung dịch borat thêm 0,01 M NaCl ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$

phủ này trong dung dịch 0,3M NaCl đã được khảo sát và thảo luận với tính chất bán dẫn kiểu n.

Theo mô hình khuyết điểm [1], thì mật độ khuyết điểm N_a (acceptor concentration) và điện thế hình thành màng thụ động E_f có quan hệ theo công thức sau:

$$N_a = \omega_1 \cdot \exp(-b \cdot E_f) + \omega_2 \quad (1)$$

Từ kết quả phép đo M-S (Hình 2) thu được quan hệ giữa N_a và E_f (Hình 3): $N_a = [56,92 \times \exp(-0,009E_f) + 9,199] \times 10^{20}$ cho màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni. $N_a = [19,14 \times \exp(-0,01E_f) + 8,596] \times 10^{20}$ cho màng thụ động hình thành từ lớp phủ Ni-Cu.

Với kết quả này, các màng thụ động khảo sát hoàn toàn phù hợp theo mô hình khuyết điểm PDM (the point defect model). Sikora [1] chỉ ra rằng ω_2 theo công thức (1) có liên quan đến mật độ khuếch tán khuyết điểm D_0 theo phương trình vận chuyển Nernst-Planck (2):

$$D_0 = -\frac{J_0}{2K\omega_2} = \frac{i_{ss}RT}{4eF\omega_2\varepsilon_L} \quad (2)$$

Trong công thức (2) R , T , e , F là các hằng số, thông số kỹ thuật [1], i_{ss} mật độ dòng trung bình của màng thụ động và ε_L cường độ điện trường.

Để xác định i_{ss} , phép đo phân cực hằng điện thế đã được tiến hành. Theo kết quả từ phép đo phân cực hằng điện thế (Hình 4), các màng thụ động hình thành từ hai lớp phủ Ni và Ni-Cu theo các điện thế 100, 200, 300, 400, 500 và 600 mV_{SHE}. Dòng điện trên các màng thụ động đạt đến trạng thái ổn định trong thời gian khảo sát (12 giờ) và các đường cong mật độ dòng trên màng thụ động có hình dạng tương tự như nhau. Điều này có nghĩa các màng thụ động đã được hình thành và ổn định ở điện thế kích thích trong 12 giờ. Theo hình vẽ bên trong Hình 4, i_{ss} đo được là 19,1 nA/cm² và 15,22 nA/cm² cho màng thụ động hình thành từ lớp phủ Ni và Ni-Cu, theo thứ tự.

Chiều dày màng thụ động (L_{SS}) có quan hệ với E_f và ε_L theo công thức (3) [1]:

$$L_{SS} = \frac{1}{\varepsilon_L} (1 - \alpha) E_f + B \quad (3)$$

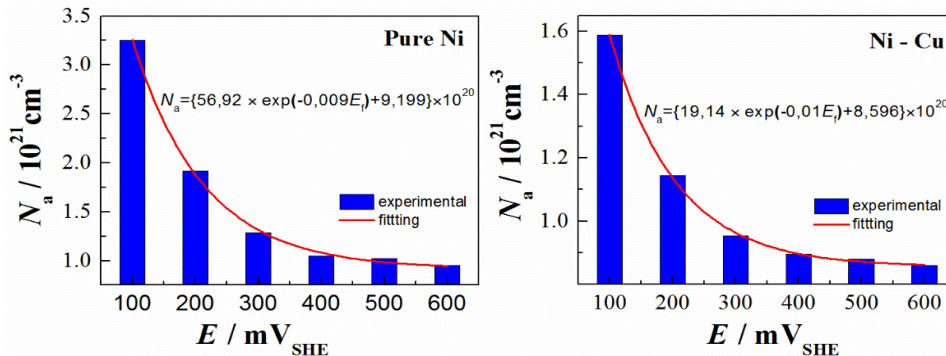
Trong đó: α độ phân cực của giao diện màng thụ động với dung dịch thử nghiệm ($\alpha = 0,5$) [13], B là hằng số.

Chiều dày màng thụ động L_{SS} được xác định theo công thức (4) [5]:

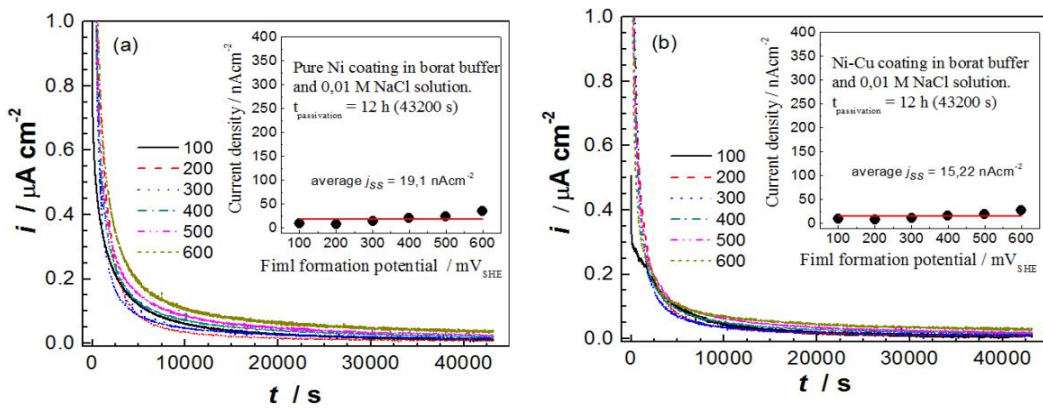
$$L_{SS} = QM/(zFApr) \quad (4)$$

Bảng 1. Tỷ lệ phần trăm nguyên tử, nguyên tố của màng thụ động hình thành trên lớp phủ nano Ni và Ni-Cu sau 12 giờ thụ động ở 600 mV_{SHE} trong dung dịch borat thêm 0.01M NaCl ở 30 ± 1°C

Lớp phủ	Tỉ lệ Ni:Cu	Ni2p3/2	
		Ni(OH) ₂ (%)	NiO (%)
Ni		29,1	70,9
Ni-Cu	14,099	26,95	73,05



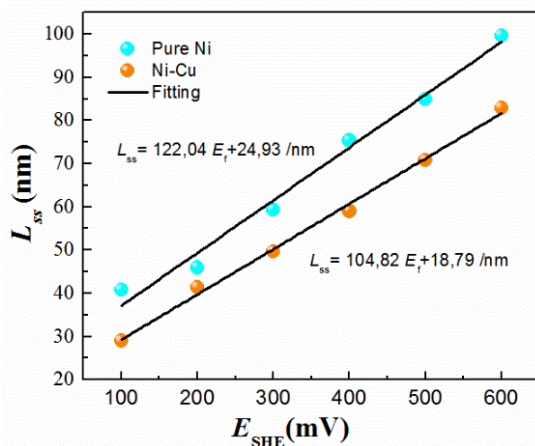
Hình 3. Mật độ khuyết điểm N_a và điện thế hình thành màng thụ động E_f trên (a) lớp phủ Ni và (b) lớp phủ Ni-Cu



Hình 4. Kết quả đo phân cực hằng điện thế và xác định mật độ dòng trung bình màng thụ động được hình thành trên (a) lớp phủ Ni và (b) lớp phủ Ni-Cu

Trong đó: Q điện lượng hình thành màng thụ động ở các điện thế khác nhau (100, 200, 300, 400, 500 và 600 mV_{SHE}), z số điện tử trao đổi, r thông số về độ nhám bề mặt ($r = 3,5$ [14]), $A = 1 \text{ cm}^2$, $M_{(NiO)} = 74,69 \text{ g/mol}$ and $\rho_{(NiO)} = 6,8 \text{ g/cm}^3$ [15].

Chiều dày màng thụ động L_{ss} hình thành trên hai lớp phủ Ni và Ni-Cu có qua hệ với điện thế hình thành màng thụ độ E_f như hàm số theo Hình 5. Hệ số góc được xác định là 122,04 nm/V và 104,82 nm/V cho màng thụ động hình thành từ lớp phủ Ni và lớp phủ Ni-Cu, theo thứ tự (Hình 5). Kết quả chiều dày màng thụ động hình thành trên hai lớp phủ chỉ ra rằng lớp phủ Ni-Cu ức chế phát triển của màng thụ động tốt hơn so với lớp phủ Ni. ϵ_L được xác định: $0,389 \times 10^5 \text{ V/cm}$ cho màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni và $0,41 \times 10^5 \text{ V/cm}$ cho màng thụ động từ lớp phủ Ni-Cu.



Hình 5. Chiều dày màng thụ động theo các điện thế hình thành

Mật độ khuếch tán khuyết điểm D_0 được xác định: $2,17 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ cho màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni và $1,76 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ cho màng thụ động hình

thành trên lớp phủ Ni-Cu. Màng thụ động trên lớp phủ Ni-Cu với trị số D_0 thấp và độ dày màng thụ động nhỏ hơn so với màng thụ động trên lớp phủ Ni, điều này chỉ ra rằng sự hình thành, phát triển và khuếch tán khuyết điểm ở màng thụ động trên lớp phủ Ni-Cu được ức chế tốt hơn. Nói cách khác, khả năng chống ăn mòn của lớp phủ Ni-Cu tốt hơn so với Ni trong dung dịch borat thêm 0,01M NaCl.

Kết quả từ phép đo EDS với tỉ lệ nguyên tố Cu trong lớp phủ Ni-Cu đạt trị số 3,87% [8], kết quả từ kết phép đo XPS (Bảng 1) thì tỉ lệ nguyên tố Cu trong màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni-Cu lại đạt trị đến số 6,63 %. Điều này chỉ có thể được giải thích, trong quá trình hình thành màng thụ động các nguyên tố trên lớp phủ đều bị tan ra tuy nhiên mức độ tan của Ni cao hơn nhiều so với Cu. Trong màng thụ động trên lớp phủ Ni-Cu nguyên tố Cu ở dạng ion Cu^+ , ion hóa trị thấp tham gia vào màng thụ động có tác dụng làm giảm mật độ khuyết điểm, giảm độ khuếch tán khuyết điểm làm màng thụ động nhỏ gọn hơn [8, 16]. So sánh hai màng thụ động hình thành trên hai lớp phủ Ni và Ni-Cu trong dung dịch borat thêm 0,01 M NaCl, từ kết quả xác định chiều dày màng thụ động và D_0 , nguyên tố Cu tham gia vào màng thụ động Ni-Cu dưới dạng ion Cu^+ có thể được coi là nguyên nhân làm giảm chiều dày và mật độ khuếch tán khuyết điểm của màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni-Cu so với màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni.

4. Kết luận

Lớp phủ Ni và Ni-Cu có cấu trúc Nano được khảo sát khả năng ăn mòn và đặc tính màng thụ động hình thành trên các lớp phủ bằng dung dịch borat thêm 0,01M NaCl.

Màng thụ động hình thành trên lớp phủ Ni và Ni-

Cu đều có tính chất kiểu p.

Chiều dày màng thụ động tăng cùng với giá trị điện thế hình thành màng thụ động.

Mật độ khuếch tán khuyết điểm trong màng thụ động Ni cao hơn $2,17 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ so với $1,76 \times 10^{-17} \text{cm}^2/\text{s}$ trong màng thụ động từ Ni-Cu.

Ion hóa trị thấp (Cu^+) tham gia vào màng thụ động trên lớp phủ Ni-Cu ức chế sự phát triển màng thụ động trên lớp phủ này mạnh hơn so với lớp phủ Ni.

Công bố này được sử dụng cho đề tài nghiên cứu khoa học thuộc Trường Đại học Hàng hải Việt Nam năm học 2019-2010: “Đánh giá sự ăn mòn của lớp phủ Niken-Đồng thông qua khảo sát đặc tính màng thụ động”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E. Sikora, J. Sikora, D.D. Macdonald, *A new method for estimating the diffusivities of vacancies in passive films*, Electrochim Acta, Vol.41, pp. 783-789, 1996.
- [2] L.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, *A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II . Chemical Breakdown and Pit Initiation*, J Electrochem Soc, Vol. 128, pp.1194-1198, 1981.
- [3] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, *A Point Defect Model for Anodic Passive Films: I . Film Growth Kinetics*, J Electrochem Soc, Vol.128, pp.1187-1194, 1981.
- [4] D.D. Macdonald, *The Point Defect Model for the Passive State*, J Electrochem Soc, Vol.139, pp. 3434-3449, 1992.
- [5] J. Katic, M. Metikos-Hukovic, I. Milosev, *Ionic and Electronic Conductivity of the Anodic Films on Nickel*, J Electrochem Soc, Vol.162, C767-C774, 2015.
- [6] H. Jang, K.N. Oh, S. Ahn, H. Kwon, *Determination of the diffusivity of cation vacancy in a passive film of Ni using Mott-Schottky analysis and in-situ ellipsometry*, Met Mater Int, Vol.20, pp.277-283, 2014.
- [7] L. Liu, Y. Li, F.H. Wang, *Influence of grain size on the corrosion behavior of a Ni-based superalloy nanocrystalline coating in NaCl acidic solution*, Electrochim Acta, Vol.53, pp.2453-2462, 2008.
- [8] Q. Do, H. An, G. Wang, G. Meng, Y. Wang, B. Liu, J. Wang, F. 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.
- [9] D. Han, Y.M. Jiang, C. Shi, B. Deng, J. Li, *Effect of temperature, chloride ion and pH on the crevice corrosion behavior of SAF 2205 duplex stainless steel in chloride solutions*, J Mater Sci, Vol.47, pp. 1018-1025, 2012.
- [10] S. Ahn, H. Kwon, D.D. Macdonald, *Role of chloride ion in passivity breakdown on iron and nickel*, J Electrochem Soc, Vol.152, B482-B490, 2005.
- [11] S. Hiromoto, A.P. Tsai, M. Sumita, T. Hanawa, *Effect of chloride ion on the anodic polarization behavior of the Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 amorphous alloy in phosphate buffered solution*, Corros Sci, Vol.42, pp.1651-1660, 2000.
- [12] J.L. Lv, M. Yang, K. Suzuki, H. Miura, Y.B. Zhang, *Comparison of corrosion resistance of electrodeposited pure Ni and nanocrystalline Ni-Fe alloy in borate buffer solution*, Mater Chem Phys, Vol.202, pp.15-21, 2017.
- [13] G.Z. Meng, Y.W. Shao, T. Zhang, Y. Zhang, F.H. Wang, *Synthesis and corrosion property of pure Ni with a high density of nanoscale twins*, Electrochim Acta, Vol.53, pp. 5923-5926, 2008.
- [14] K. Zeng, D. Zhang, *Evaluating the effect of surface modifications on Ni based electrodes for alkaline water electrolysis*, Fuel, Vol.116, pp. 692-698, 2014.
- [15] F. Vicente, J. Gregori, J.J. García-Jareño, D. Giménez-Romero, *Cyclic voltammetric generation and electrochemical quartz crystal microbalance characterization of passive layer of nickel in a weakly acid medium*, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol.9, pp.684-690, 2005.
- [16] Q. Do, H. An, G. Meng, W. Li, L.-C. Zhang, Y. Wang, B. Liu, J. Wang, F. Wang, *Low-valence ion addition induced more compact passive films on nickel-copper nano-coatings*, Journal of Materials Science & Technology, Vol.35, pp.2144-2155, 2019.

Ngày nhận bài:	06/01/2020
Ngày nhận bản sửa:	30/01/2020
Ngày duyệt đăng:	13/02/2020