

NGHIÊN CỨU NHUỘM ĐEN THÉP Ở NHIỆT ĐỘ THƯỜNG

STEEL BLACKENING AT ROOM TEMPERATURE

Nguyễn Nhị Trự, Nguyễn Văn Xô, Nguyễn Thị Ngọc Phượng

Viện Kỹ thuật nhiệt đới và Bảo vệ môi trường

57A Trương Quốc Dung, Phú Nhuận, TPHCM

TÓM TẮT

Báo cáo trình bày kết quả khảo sát quá trình nhuộm đen thép ở nhiệt độ thường (30°C). Lớp phủ chuyển đổi hình thành được đánh giá so sánh với màng nhuộm đen xử lý trong dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao (140-148°C) thông qua đo đặc tính năng cơ lý, kiểm tra tính trang trí (độ bóng và tọa độ màu) và khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Thử nghiệm cho thấy có thể sử dụng quá trình này để tạo lớp nhuộm đen trên nền thép cacbon phù hợp yêu cầu kỹ thuật. Động học và cơ chế của phản ứng tạo màng nhuộm đen ở nhiệt độ thường cũng được bước đầu nghiên cứu và thảo luận. Tốc độ phản ứng nhuộm đen phụ thuộc vào nồng độ tác chất và đặc biệt vào pH dung dịch theo phương trình $V = k[H^+][SeO_3^{2-}][Cu^{2+}]$.

ABSTRACT

Steel blackening process at room temperature (30°C) has been investigated. The physico-mechanical characteristics, decorative appearance (gloss and colour) and protective performance of the obtained conversion coatings have been evaluated and compared with those treated in hot alkali solution (140-148°C). The process can be used for deposition of suitable coatings on carbon steel. Kinetics and mechanism of the blackening reaction has also been investigated and discussed. Reaction rate depends on solution concentration and pH by equation $V = k[H^+][SeO_3^{2-}][Cu^{2+}]$.

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nhuộm đen thép nhằm tạo ra lớp phủ chuyển đổi có khả năng chống ăn mòn tương đối tốt, ít làm thay đổi kích thước và tính năng cơ của bề mặt chi tiết, không gây chói mắt đối với dụng cụ cắt gọt, vũ khí, dụng cụ quang học, có tính thẩm mỹ cao, giá thành lại thấp nên được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp.

Hiện tại có bốn loại công nghệ khác nhau đang được sử dụng để tạo lớp nhuộm đen trên nền thép: *i)* xử lý trong bể muối nóng chảy ở 315°C hoặc cao hơn; *ii)* dùng dung dịch kiềm nóng (140 - 148°C); *iii)* dùng dung dịch kiềm ấm (87 - 93°C) và *iv)* xử lý ở nhiệt độ phòng (20 - 40°C). Công nghệ nhuộm đen ở nhiệt độ phòng còn được gọi là công nghệ oxy hóa lạnh, được khởi xướng từ đầu những năm 1970 và có sự phát triển mạnh mẽ những năm gần đây do các yêu cầu về tiết kiệm năng lượng và giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Trong số các dung dịch nhuộm đen ở nhiệt độ thường thì

dung dịch chứa hợp chất Se thu hút được nhiều sự chú ý nhất của các nhà nghiên cứu và cũng đã được ứng dụng ở một số nước (Hoa Kỳ, Ôxtralia, Trung Quốc,...).

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Khảo sát lựa chọn thành phần dung dịch và động học phản ứng

Phương pháp tối ưu hóa thống kê được sử dụng để khảo sát lựa chọn thành phần dung dịch nhuộm đen [1, 2]. Thành phần dung dịch định hướng dựa theo các tài liệu [3 - 6]. Mô hình Simplex II với hàm số là L (độ sáng trong tọa độ màu) và các biến số là thành phần dung dịch, pH, thời gian, nhiệt độ thực hiện phản ứng. Bài toán tối ưu là tìm vùng không gian thích hợp tại đó cho kết quả L bé nhất (gần với độ đen tuyệt đối nhất).

Động học quá trình phản ứng bước đầu được khảo sát dựa theo sự biến đổi nồng độ các cấu tử theo thời gian [7, 8]. Trong phương pháp

này, giá trị p được giả thiết là bậc phản ứng theo phương trình vi phân:

$$-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[C]}{dt} = k[C]^p \quad (1)$$

Sau đó xác định hàm $f([C])$ biểu diễn theo thời gian thông qua các giá trị thực nghiệm. Nồng độ các chất phân tích theo tài liệu [2, 9]. Tiến hành phân tích hồi quy tuyến tính và nếu đồ thị phụ thuộc là đường thẳng với giá trị tuyệt đối của hệ số tương quan R gần với 1 thì coi như giả thiết đúng.

2.2. Khảo sát thành phần và cấu trúc lớp nhuộm đen

Thành phần lớp nhuộm đen được xác định bằng phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Shimadzu XD - 5A (Nhật Bản) với nguồn bức xạ CuK_α ở bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, điện áp 35 kV , cường độ dòng phát 25 mA .

Các mẫu sau khi nhuộm đen được làm khô, giữ trong bình hút ẩm 24 h , sau đó tiến hành quan trắc bề mặt và chụp ảnh SEM trên máy JSM-5500 (JEOL, Nhật) ở điện thế 10 kV và độ phóng đại $2.000 \times$. Độ dày màng nhuộm đen cũng được đo trên ảnh SEM ở độ phóng đại $1.000 \times$.

2.3 Tính năng cơ lý và khả năng bảo vệ của lớp nhuộm đen

Độ thấm dầu của lớp nhuộm đen được xác định theo TCVN 5025 - 1989, độ bám dính theo TCVN 2097 - 1993, độ bền uốn theo TCVN 2099 - 1993, độ bền va đập theo TCVN 2100 - 1993. Các tiêu chuẩn trên chủ yếu dùng cho màng photphát hóa và màng sơn, nên được áp dụng với một vài biến đổi cho phù hợp với màng oxy hóa.

Độ bền ăn mòn được đánh giá bằng phương pháp phun mù muối ASTM B 117 và nhúng mẫu ASTM G31-72. Tổng trở đo trên máy Autolab PGSTAT 30 FRA2 (Ecochemie, Hà Lan). Các thông số xác định từ phổ tổng trở là điện trở R_s , R_p và điện dung C . Độ biến màu được thử trong tủ chiếu bức xạ mặt trời Solarbox 3000 (Co-Fa-Me-Gra, Italia).

2.4 Xác định tính năng trang trí

Độ màu được đo bằng quang phổ kế Minolta (Nhật) theo tọa độ màu L^*C^*h , trong đó L là độ sáng (lightness), C là cường độ màu (chroma), h là góc màu (hue angle). Vật đen tuyệt đối có tọa độ màu tương ứng 0^*0^*0 . Như vậy, mẫu càng có L gần với giá trị 0 thì càng đen.

Độ bóng được xác định bằng thiết bị BYK Gardner Glossmeter (Đức) ở góc 60° .

Độ đồng đều của màu và độ bóng thể hiện qua độ lệch chuẩn của các giá trị thực nghiệm đối với đường thẳng và tính theo công thức:

$$S_{n,x} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \right]} \quad (2)$$

Với $S_{n,x}$ là độ lệch chuẩn mẫu cho từng giá trị riêng lẻ X_i . Do đó giá trị $S_{n,x}$ càng tiến về 0 thì sai số giữa các phép đo càng thấp, độ đồng đều càng cao.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Lựa chọn thành phần dung dịch

Dung dịch định hướng ban đầu chứa các ion Cu^{2+} , Se^{4+} và hệ đệm axit xitric - xitrat [3 - 6]. Trên bảng 1 là kết quả khảo sát biến thiên độ sáng L theo sự thay đổi nồng độ các biến số các cấu tử chính. Trong quá trình thí nghiệm đã loại bỏ dần những thí nghiệm có L lớn nhất.

Bảng 1. Kết quả tối ưu hóa theo Simplex II

No	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{ g/l}$	$\text{SeO}_2, \text{ g/l}$	Độ sáng L
1	3,50	0,75	40,77
2	6,50	0,75	27,60
3	5,00	1,05	35,17
4	5,00	0,85	36,30
5	5,00	0,85	35,70
6	6,50	1,00	30,30
7	6,50	0,98	39,70
8	6,50	0,98	40,80
9	6,50	0,68	38,10

Kết quả trên cho thấy kéo dài các phép đo từ thí nghiệm 7 đến 9 không đem lại kết quả tốt hơn. Trong số các thí nghiệm thì thí nghiệm thứ 2 cho kết quả tốt nhất với giá trị $L = 27,6$. Vì vậy, quá trình lựa chọn dừng ở thí nghiệm

thứ 9 và lựa chọn kết quả thí nghiệm thứ 2 để tiếp tục khảo sát động học quá trình và đo đặc tính năng màng.

3.2 Động học quá trình phản ứng

Sử dụng kết quả của thí nghiệm thứ 2 của quá trình tối ưu hóa để khảo sát động học phản ứng nhuộm đen. Giả thiết là xảy ra các phản ứng bậc 1 và tiến hành phân tích tính toán sự phụ thuộc $\ln C_0/C$ theo thời gian đồng thời kiểm tra hệ số tương quan R.

Trên bảng 2 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến tình trạng bề mặt màng. Kết quả trên bảng 2 cho thấy khi quan trắc bằng mắt thường màng phủ là tốt nhất ở khoảng pH là 2,8 - 3,2.

Bảng 2. Ảnh hưởng pH đến trạng thái màng

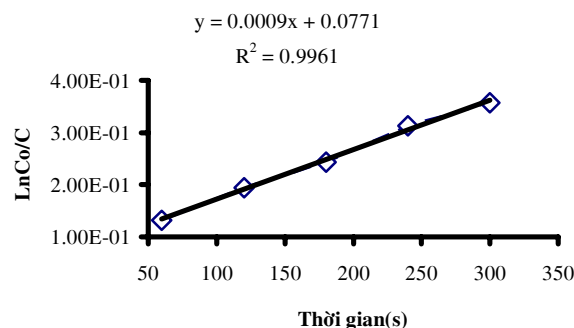
TT	pH	Thời gian, s	Đặc điểm màng nhuộm đen
1	1,8	300	Kết tủa nhiều trong dung dịch
2	2,3	300	Kết tủa nhiều trong dung dịch
3	2,8	300	Màng đen đều, không tủa
4	3,2	300	Màng đen đều, không tủa
5	3,6	300	Màng thô, xuất hiện chấm trắng

Hình 1 - 3 và bảng 3 thể hiện biến thiên nồng độ của các ion Cu, Se và Fe trong dung dịch nhuộm đen theo thời gian phản ứng.

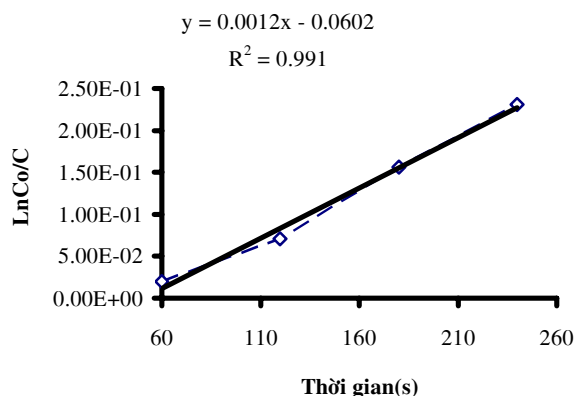
Nói chung sự biến đổi \ln nồng độ của các cấu tử trong dung dịch là tuyến tính với hệ số R rất gần với 1. Ngoài ra mặc dù không phải là một thành phần của dung dịch nhưng biến thiên của hàm lượng Fe cho thấy sự tham gia của nền thép vào quá trình tạo màng phủ chuyển đổi.

Bảng 3. Biến thiên nồng độ theo thời gian

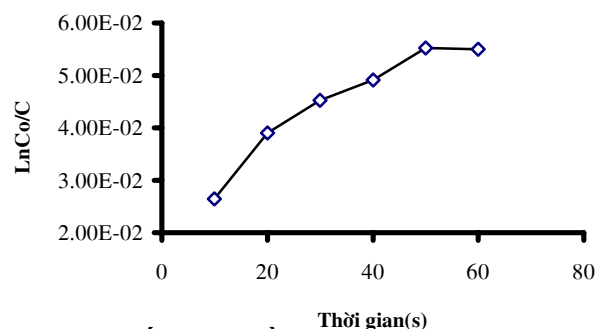
Nồng độ, M	Thời gian, s					
	0	60	120	180	240	300
$C_{Cu} \cdot 10^2$	2,83	2,48	2,33	2,22	2,07	1,98
$C_{Se} \cdot 10^3$	10,2	10,0	9,50	8,73	8,10	-
$\ln(C_{0Cu}/C) \cdot 10$	-	1,32	1,94	2,43	3,13	3,57
$\ln(C_{0Se}/C) \cdot 10^2$	-	1,98	7,11	15,6	2,31	-



Hình 1. Biến thiên nồng độ Cu(II) theo thời gian phản ứng



Hình 2. Biến thiên nồng độ Se(IV) theo thời gian phản ứng



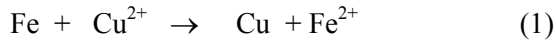
Hình 3. Biến thiên nồng độ Fe theo thời gian phản ứng

Kết quả phân tích XRD cho thấy thành phần sản phẩm nhuộm đen có thông số mạng là: 2,027; 1,729; 1,434 đặc trưng của CuSe, ngoài

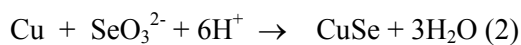
ra còn có một lượng sản phẩm của Fe dạng Wüstite FeO và CuO.

Căn cứ và các số liệu trình bày trong bảng 2 và kết quả xác định thành phần sản phẩm nhuộm đen bằng XRD, bước đầu đề xuất cơ chế hình thành lớp phủ chuyển tiếp trên bề mặt thép cacbon như sau:

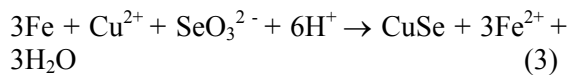
1. Ion Cu^{2+} tác dụng với Fe trong nền thép tạo nên nguyên tử Cu và Fe^{2+} .



2. Nguyên tử Cu tác dụng với SeO_3^{2-} tạo CuSe có màu đen



Phương trình phản ứng tổng:



Các kết quả xác định biến thiên nồng độ Cu(II) và Se(IV) theo thời gian (hình 1 và hình 2) với giá trị hệ số tương quan R tương ứng là 0,996 và 0,991, cùng với sự ảnh hưởng của pH đến sự hình thành màng, cho thấy giả thiết về cơ chế nêu trên là chấp nhận được.

Từ các khảo sát về bậc phản ứng có thể đề xuất phương trình động học của quá trình nhuộm đen như sau:

$$V = k[\text{H}^+][\text{SeO}_3^{2-}][\text{Cu}^{2+}]$$

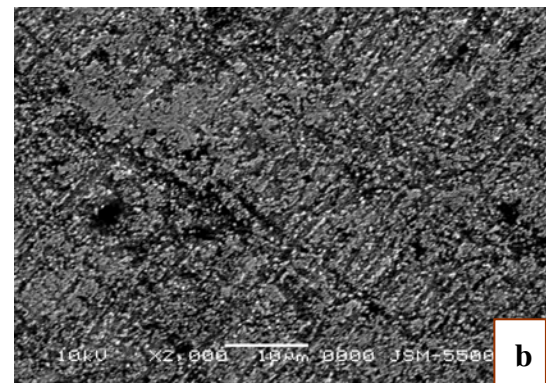
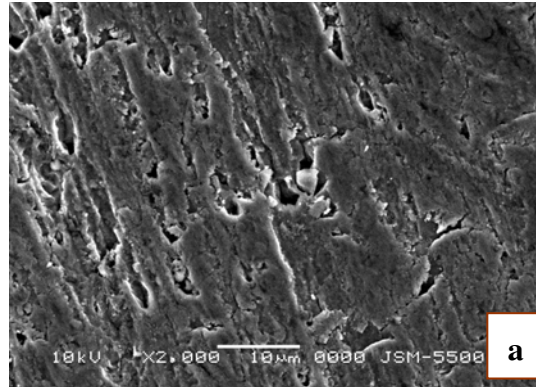
Theo phương trình động học và cơ chế nêu trên có thể thấy rằng nếu pH quá thấp thì phản ứng hình thành CuSe quá nhanh làm sản phẩm kết tủa trong lòng dung dịch, ngược lại nếu pH cao sẽ làm chậm quá trình tạo CuSe và làm xuất hiện kết tủa Fe^{3+} . Một lượng FeO xuất hiện trong màng phủ do có mặt Fe^{2+} .

3.3. So sánh tính năng cơ lý sản phẩm

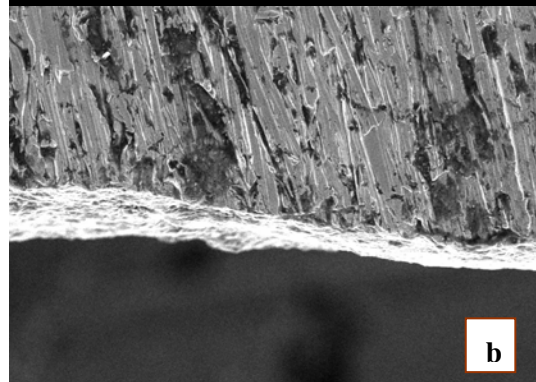
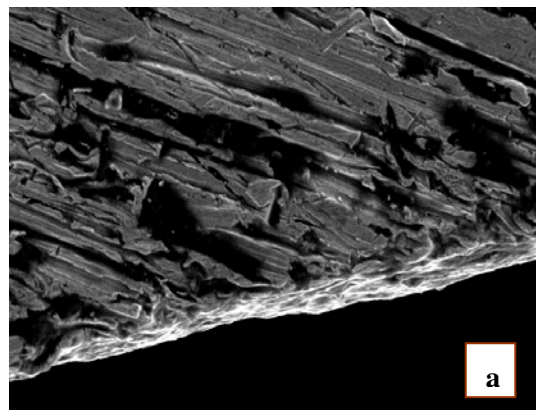
Tính năng của màng nhuộm đen xử lý ở nhiệt độ thường và nhiệt độ cao được so sánh trong các hình 4 - 5 và các bảng 4 - 6.

Bề mặt lớp nhuộm đen ở nhiệt độ thường (hình hình 4b) có cấu trúc đều và mịn hơn so với bề mặt xử lý trong dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao (hình 4a). Kết quả xác định độ lệch chuẩn của

độ sáng và độ bóng cũng khẳng định điều đó (bảng 5).



Hình 4. So sánh bề mặt ảnh chụp SEM (a- nhiệt độ cao; b- nhiệt độ thường)



5	Độ bám dính	100	100
---	-------------	-----	-----

Hình 5. So sánh độ dày màng đo bằng SEM (a- nhiệt độ cao; b- nhiệt độ thường)

Các thông số khác như khả năng chống ăn mòn, tính năng cơ lý của mẫu xử lý ở nhiệt độ phòng nói chung là tương đương, thậm chí là tốt hơn mẫu xử lý trong dung dịch kiềm nóng ở nhiệt độ cao.

Độ dày nhận được ở nhiệt độ phòng (hình 5b) dao động trong khoảng 5,5-6,5 μm cao hơn độ dày màng nhuộm đen xử lý trong dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao 2,0-3,5 μm (hình 5a), nhờ đó tăng được tính năng bảo vệ kim loại nền. Tuy nhiên, khả năng chống ăn mòn của lớp nhuộm đen cũng như các lớp phủ chuyển đổi khác nói chung là không cao. Vì vậy, cần phải tẩm phủ bổ sung để kéo dài thời gian bảo vệ.

Bảng 4. So sánh khả năng chống ăn mòn

No	Thông số	Trị số	
		Nhiệt độ phòng	Nhiệt độ cao
1	R_s, Ω	3,97	4,70
2	R_p, Ω	89,2	87,4
3	C, F	$1,66.10^{-2}$	$1,57.10^{-2}$
4	Nhúng mẫu, h	> 21	> 21
5	Mù muối, $cycle$	> 4	> 4
6	Chiều UV, h	>240	>240

Bảng 5. So sánh khả năng trang trí

Công nghệ	Sn,x bóng	Sn,x sáng	Độ sáng (L)	Độ bóng (%)
T ^o cao	5,19	2,63	29,09	41,20
T ^o thường	0,53	0,94	27,73	29,92

Bảng 6. Tính năng cơ lý màng nhuộm đen

TT	Thông số	Màng nhuộm đen	
		Nhiệt độ thường	Nhiệt độ cao
1	Độ dày, μm	6,5	4,5
2	Độ thấm dầu, g/m^2	3,4	3,2
3	Độ bền uốn	1	1
4	Độ bền va đập, Kg.cm	> 80	> 80

4. KẾT LUẬN

- Có thể sử dụng hệ dung dịch chứa ion Cu, Se và hệ đệm xitric-xitrat để tạo màng nhuộm đen trên nền thép cacbon ở điều kiện nhiệt độ thường với mục đích tăng cường khả năng chống ăn mòn và tính năng trang trí.

- Màng nhuộm đen có độ dày không cao nên không làm thay đổi kích thước, không biến dạng chi tiết cũng như đảm bảo tính năng cơ lý phù hợp. Các trị số tính năng trang trí, chống ăn mòn nói chung tương đương với lớp nhuộm đen truyền thống xử lý bằng dung dịch kiềm ở nhiệt độ cao.

CẢM ƠN: Báo cáo này sử dụng một phần kết quả đề tài “*Xây dựng quy trình nhuộm đen thép ở nhiệt độ thường*” do Sở Khoa học và Công nghệ TPHCM tài trợ. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ quý báu của quý Sở.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cù Thành Long: Cơ sở phương pháp thống kê trong thực nghiệm hóa học, Giáo trình Trường ĐH KHTN TPHCM (2002).
2. Cù Thành Long: Phân tích định lượng bằng các phương pháp hóa học kết hợp với phương pháp xử lý thông kê hiện đại, Giáo trình Trường ĐH KHTN TPHCM (2000).
3. Yang Siwei, Li Li, Liu Jinling, Materials Protection, Vol. 32, No 8 (1999), p. 14.
4. Wu Mengqiang, Zhang Qiyi, Materials Protection. Vol. 35, N1 (2002).
5. Wei Lian, Wei Qia, Yang Xiaoyan, Liu Binggen, Vol.35, N7 (2002).
6. Le livre de l'Acier. 5^e Partie: Traitements de surface et revêtements, Edition Sollac, Groupe Usinor, Paris (1997).
7. Chu Phạm Ngọc Sơn, Lê Thị Nhứt Hoa, Trương Thị Kim Dung, Võ Văn Bé: Thực tập hóa lý hữu cơ, NXB Trường ĐHKHTN TPHCM (1999).
8. André Durupthy, André Casalot, Alain Jaubert, Claude Mensnil: Hóa học, NXB Giáo dục, Hà Nội (2001), tr. 299-336.
9. EPA Test Methods. Method 200.7.