Tạp chí Hóa học, **55**(1): 116-120, 2017
DOI: 10.15625/0866-7144.2017-00428

Ảnh hưởng của xử lý nhiệt tới các tính chất của lớp mạ NiP điện hóa

Lê Thanh Liêm, Trịnh Hồng Dương, Hoàng Thị Bích Thủy*

Viện Kỹ thuật Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 01-8-2016; Chấp nhận đăng 06-02-2017

Abstract

Electroplating NiP coatings are used on metallic components to enhance their hardness, wear resistance, corrosion resistance, and durability. Further improvement in properties can be obtained by heat treatments at various temperatures. This paper deals with electroplating NiP coatings which are heat treated at various temperature. The properties of coatings were investigated such as microhardness, wear resistance and corrosion resistance. The morphology and structural properties of the coatings were analyzed by optical microscope and X-ray diffraction (XRD) measurements. The Vickers hardness tests were performed on the surface of the NiP coatings. Taber Abraser tests were used to assess their wear resistance. The corrosion resistance of the samples was investigated through potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), salt spray testing. It is indicated that heat treatments have a positive influence on properties of electroplating NiP coatings.

Keywords. Electrodeposition, NiP alloy, Hard nickel film, Corrosion, Electroplating.

1. MỞ ĐẦU

Lớp mạ hợp kim NiP có thể được chế tạo bằng phương pháp hóa học hay mạ điện từ các dung dịch muối kim loại và các hợp chất hypophotphite. Các lớp mạ hợp kim chứa từ 9-12 % P có độ cứng, khả năng chống ăn mòn rất cao và các tính chất này tăng lên khi các lớp mạ NiP được xử lý nhiệt. Việc cải thiện các tính chất của lớp mạ NiP là rất cần thiết để giải quyết các yêu cầu và đòi hỏi ngày càng cao của các ngành công nghiệp ô tô, hóa dầu, nhựa, quang học, nguyên tử, điện tử, máy tính, dệt, thực phẩm và in,… [1].

Bài báo này trình bày ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt tới các tính chất của lớp mạ hợp kim NiP. Mục đích của quá trình xử lý nhiệt nhằm làm thay đổi cấu trúc tinh thể của các lớp mạ NiP được tạo ra bằng phương pháp mạ điện hóa. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể của lớp mạ NiP phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung mẫu. Mối liên hệ giữa các chế độ xử lý nhiệt và cấu trúc của lớp mạ cũng như độ cứng và độ bền mài mòn, ăn mòn của nó được thảo luận trong bài báo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị mẫu và hóa chất

Điện cực dùng trong thí nghiệm là thép C45, được cắt theo diện tích cần mạ. Mẫu thép trước khi mạ được mài thô, mài tinh, tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ và rửa sạch.

Bể mạ được pha với thành phần dung dịch gồm 0,2 M $NiSO_4$, 0,4 M H_3BO_3, 0,7 M NaCl, 0,2 M NaH_2PO_2, 0,1 g/L BKT, pH = 2,5. Lớp mạ được tạo thành ở mật độ dòng 1 A/dm^2, nhiệt độ 60 °C trong thời gian 1 giờ. Lớp mạ hợp kim NiP tạo ra được xử lý nhiệt lần lượt ở các chế độ: không nung, 200, 300, 400 và 500 ^oC trong thời gian 1 giờ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Hình thái bề mặt và thành phần pha của các lớp mạ NiP được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi quang học, phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Phổ XRD được đo trên máy nhiễu xạ tia X-D8 Advance của hãng Bruker (Đức).

- Cơ tính của lớp mạ được đánh giá dựa trên độ cứng và chỉ số mài mòn Taber. Độ cứng của mẫu mạ được đo theo phương pháp đo độ cứng HV theo tiêu chuẩn ASTM E92 và JIS Z2244 với tải trọng của mũi kim cương là 50 g [2, 3]. Chỉ số mài mòn Taber của các mẫu mạ được đo theo tiêu chuẩn ASTM B733 trên mẫu 100×100 mm với các thông số: bánh mài loại CS-10, tải trọng mỗi bên 1.000 g và tốc độ quay mẫu 70 vòng/phút, thử nghiệm 6 chu kỳ ứng với 6.000 vòng quay [4]. Khối lượng của mẫu được đo sau mỗi chu kỳ. Chỉ số mài mòn Taber (TWI) được xác định theo công thức TWI = (A-B)/C, trong đó, A là khối lượng ban đầu (mg), B là khối lượng

cuối (mg), C là số chu kỳ mài mòn mẫu.

- Độ bền ăn mòn của các lớp mạ NiP được đánh giá dựa trên đường cong phân cực và phổ tổng trở điện hóa (EIS) của mẫu mạ trong dung dịch NaCl 3,5%. Sử dụng bình đo điện hóa 3 điện cực với điện cực phụ platin, điện cực so sánh Ag/AgCl. Đường cong phân cực được đo bằng phương pháp thế động với điện thế quét trong khoảng $E_{ăm}$ ±500 mV, tốc độ quét thế 5 mV/s. Tốc độ ăn mòn được xác định bằng phương pháp ngoại suy Tafel từ đường cong E-lgi nhận được. Phổ EIS được đo tại điện thế ăn mòn của mẫu mạ với biên độ điện thế 5 mV, tần số từ 100.000 Hz đến 10 mHz. Phương pháp phun mù muối cũng được sử dụng để đánh giá khả năng chống ăn mòn của các lớp mạ NiP theo tiêu chuẩn ASTM B117. Dung dịch muối được phun có nồng độ 50±5 g/L với pH từ 6,5 đến 7,2, điều kiện nhiệt độ 35 ^oC và áp suất 110 kPa. Các mẫu mạ NiP đã xử lý ở các nhiệt độ khác nhau được theo dõi bằng cách chụp ảnh bề mặt theo các khoảng thời gian như sau khi đưa vào tủ: ban đầu, 2, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 360 và 480 giờ [5].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hình thái bề mặt, thành phần pha của các lớp mạ được xử lý nhiệt

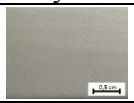
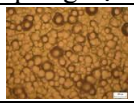
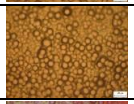
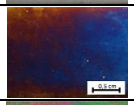
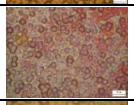
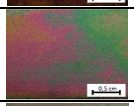
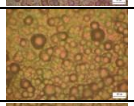
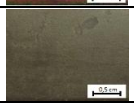
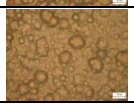
Bề mặt lớp mạ sau khi nung được chụp lại bằng máy ảnh kỹ thuật số và kính hiển vi quang học phóng đại 1.000 lần. Hình ảnh của các lớp mạ NiP được xử lý ở các nhiệt độ nung khác nhau được thể hiện trong bảng 1.

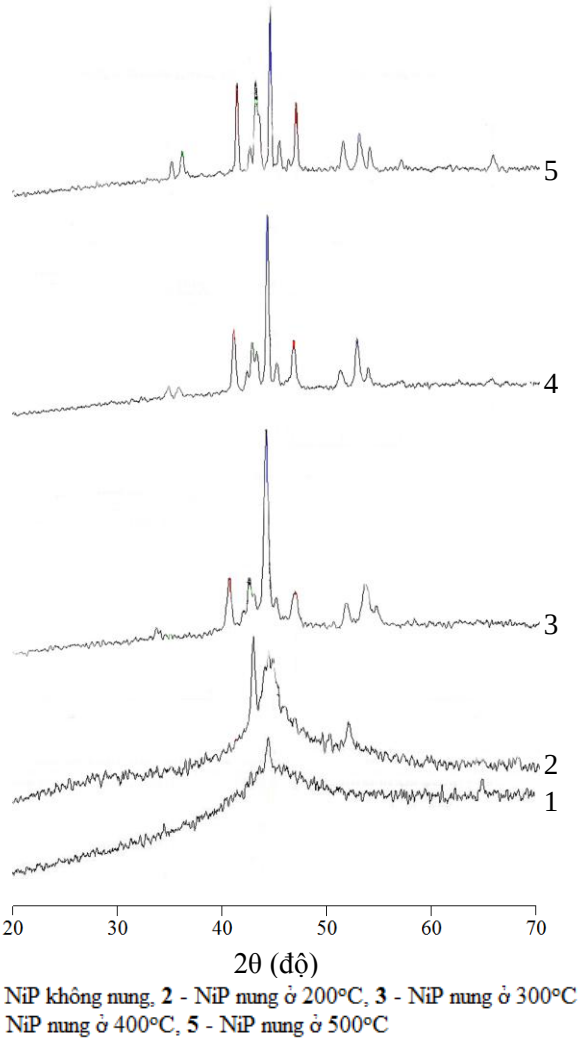
Từ kết quả hình ảnh trong bảng 1 cho thấy, màu sắc lớp mạ có sự thay đổi theo nhiệt độ nung. Lớp mạ NiP không được xử lý nhiệt và lớp mạ được nung ở 200 ^oC có màu xám mờ và đồng đều. Khi được nung lên 300 ^oC, lớp mạ tối dần, chuyển sang màu nâu đến tím than. Với mẫu nung ở 400 ^oC, lớp mạ NiP chuyển sang màu xanh lá mạ đến hồng. Với mẫu nung ở 500 ^oC, màu sắc lớp mạ NiP lại chuyển về màu xám tối.

Sự thay đổi màu sắc của lớp mạ có thể là do ảnh hưởng của nhiệt độ nung đã làm thay đổi cấu trúc của lớp mạ. Trong đó có sự thay đổi cấu trúc tinh thể lớp mạ theo các nhiệt độ xử lý khác nhau. Qua ảnh kính hiển vi kim tương cũng quan sát thấy được ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc hạt của lớp mạ NiP. Khi nung ở nhiệt độ cao lớp mạ chuyển từ cấu trúc bán vô định hình sang cấu trúc dạng tinh thể.

Với lớp mạ NiP không được xử lý nhiệt, phổ XRD không có pic đặc trưng chứng tỏ lớp mạ có cấu trúc bán vô định hình hoặc vô định hình. Tuy nhiên, khi được xử lý nhiệt, phổ XRD của mẫu NiP nung ở 200^oC bắt đầu có pic cao hơn so với nền cho thấy cấu trúc lớp mạ NiP đã bắt đầu có sự chuyển dần sang trạng thái tinh thể.

Bảng 1: Ảnh phóng đại bề mặt của lớp mạ NiP sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau

Mẫu mạ NiP	Ảnh bề mặt mẫu	
	Ảnh chụp bằng máy ảnh	Ảnh chụp hiển vi quang học
Không nung		
Nung 200 ^oC		
Nung 300 ^oC		
Nung 400 ^oC		
Nung 500 ^oC		



Hình 1: Phổ XRD của các mẫu mạ NiP được xử lý nhiệt khác nhau

Quan sát phổ XRD của các lớp mạ NiP cho thấy thành phần pha chủ yếu bao gồm Ni, Ni_3P.

Khi tăng dần nhiệt độ nung, các pic trong phổ XRD của các mẫu NiP càng cao và rõ nét hơn, chứng tỏ sự biến đổi cấu trúc của các lớp mạ sang dạng tinh thể tăng lên. Quan sát phổ XRD của các mẫu mạ NiP được nung ở 400 ^oC, 500 ^oC nhận thấy số lượng và chiều cao pic thay đổi không nhiều. Điều đó thể hiển lớp mạ NiP nung ở 400 ^oC đã có sự biến đổi sang dạng cấu trúc tinh thể hoàn toàn.

3.2. Cơ tính của các lớp mạ

3.2.1. Độ cứng

Độ cứng của lớp mạ Ni-P được đo theo phương pháp HV với tải trọng của mũi kim cương là 50 g lực. Phép đo thực hiện trực tiếp trên bề mặt lớp mạ.

Kết quả đo độ cứng được trình bày trong bảng 2. Từ số liệu đo được cho thấy khi tăng nhiệt độ nung, độ cứng của các lớp mạ cũng tăng theo. Khi chưa nung, độ cứng của lớp mạ đạt giá trị 539 HV. Càng tăng nhiệt độ nung, giá trị độ cứng của các lớp mạ càng cao. Với mẫu được nung ở 500 ^oC, độ cứng đạt giá trị 764 HV cao hơn rất nhiều (41,74 %) so với mẫu không nung. Sự tăng độ cứng của các lớp mạ xử lý nhiệt được giải thích bởi sự biến đổi pha từ hợp kim NiP dạng vô định hình thành hợp kim cứng dạng tinh thể Ni_3P. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể này thể hiện rất rõ khi chúng ta nghiên cứu phổ XRD của các lớp mạ NiP trước và sau khi được xử lý nhiệt ở các chế độ khác nhau đó là sự xuất hiện của các pic nhiễu xạ mới thể hiện sự hình thành của các tinh thể Ni_3P bên cạnh các pic nhiễu xạ của tinh thể Ni. Theo hệ thức Hall-Petch thể hiện mối liên hệ giữa kích thước tinh thể với độ cứng lớp mạ thì khi kích thước tinh thể Ni càng lớn và kích thước tinh thể Ni_3P nhỏ sẽ làm độ cứng của lớp mạ tăng lên [6, 7]. Do đó, cải thiện được độ cứng của lớp mạ NiP.

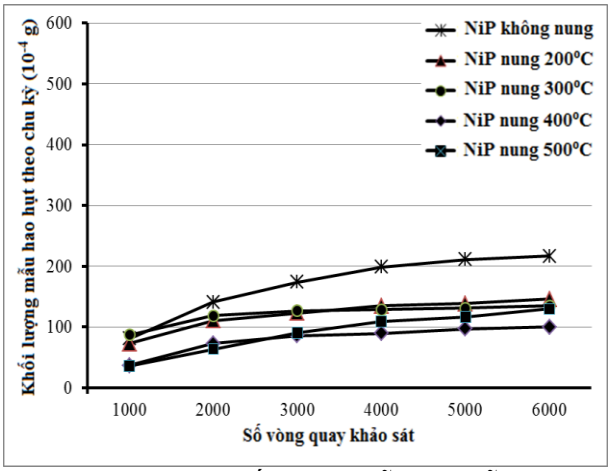
Bên cạnh đó, độ cứng của lớp mạ NiP càng cao khi tăng nhiệt độ xử lý thể hiện những ảnh hưởng tích cực của quá trình xử lý nhiệt tới cơ tính của lớp mạ. Điều đó chứng tỏ khi tăng nhiệt độ nung, cấu trúc tinh thể của lớp mạ NiP đã chuyển sang dạng tinh thể (Ni_3P) và tinh thể Ni hoàn chỉnh hơn.

Bảng 2: Độ cứng của các lớp mạ NiP xử lý nhiệt

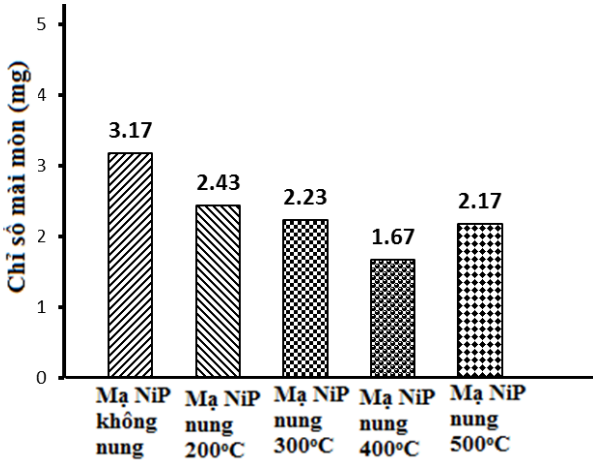
Mẫu	Độ cứng (HV)	Độ tăng độ cứng so với mẫu chưa nung (%)
Không nung	539	0
200^{o}C	612	13,54
300^{o}C	667	23,75
400^{o}C	720	33,58
500^{o}C	764	41,74

3.2.2. Độ bền mài mòn

Độ bền mài mòn của các lớp mạ được đo theo phương pháp Taber. Độ giảm khối lượng mẫu sau mỗi chu kỳ mài mòn được cho trong hình 2 và biểu đồ thể hiện chỉ số mài mòn của các mẫu mạ được cho trong hình 3. Từ các hình 2 và 3 nhận thấy, độ giảm khối lượng của các mẫu NiP được xử lý nhiệt khác nhau không nhiều nhưng thấp hơn nhiều so với độ giảm khối lượng của mẫu NiP không được xử lý nhiệt. Điều đó chứng tỏ nhiệt độ xử lý mẫu có ảnh hưởng tới độ bền mài mòn của các lớp mạ NiP, các mẫu mạ NiP được xử lý nhiệt có độ bền mài mòn tốt hơn so với khi không được xử lý nhiệt.



Hình 2: Độ giảm khối lượng mẫu sau mỗi chu kỳ mài mòn của các mẫu mạ NiP được xử lý nhiệt khác nhau



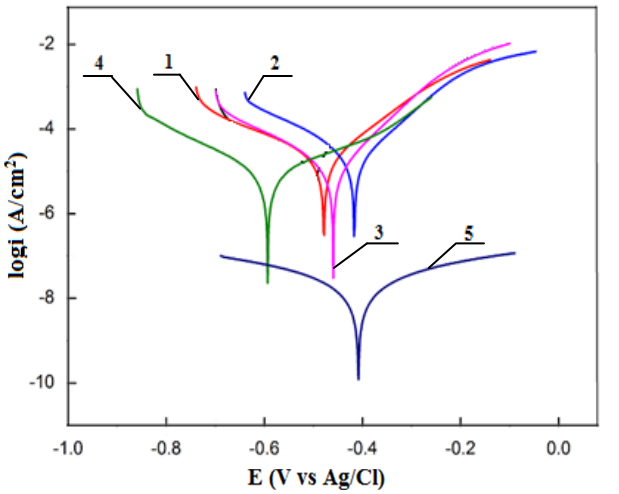
Hình 3: Biểu đồ biểu diễn chỉ số mài mòn của các mẫu mạ NiP được xử lý nhiệt khác nhau

Từ số liệu thu được nhận thấy mẫu mạ NiP được nung ở 400 ^oC có khối lượng hao hụt là bé nhất nên thể hiện khả năng chịu mài mòn là tốt nhất. Sự cải thiện khả năng chịu mài mòn của các lớp mạ NiP được xử lý nhiệt so với lớp mạ NiP không được xử lý nhiệt là do khi xử lý nhiệt cấu trúc lớp mạ NiP đã chuyển từ trạng thái vô định hình sang cấu trúc tinh

thể hoàn chỉnh. Sự hình thành các đa tinh thể Ni, Ni_3P trong lớp mạ có kích thước lớn nhỏ không đều nên khi bị mài mòn chúng bị biến dạng với các mức độ khác nhau và các hạt tinh thể này cản trở biến dạng lẫn nhau, các hạt nhỏ có tổng diện tích biên hạt lớn hơn sẽ cản trượt mạnh hơn nên sẽ làm tăng độ bền của vật liệu [8]. Chính vì vậy, khả năng chịu mài mòn của các mẫu mạ NiP xử lý nhiệt được tăng lên.

3.3. Độ bền ăn mòn của các lớp mạ

Độ bền ăn mòn của lớp mạ được đánh giá qua đường cong phân cực, phổ tổng trở và thử nghiệm phun mù muối. Kết quả đo được biểu diễn trên hình 4 và 5. Ta thấy mẫu mạ NiP có đường cong phân cực dịch chuyển mạnh về phía mật độ dòng nhỏ hơn so với điện cực thép nền. Và khi các mẫu mạ NiP được xử lý ở nhiệt độ càng cao thì điện thế ăn mòn của lớp mạ tạo ra dịch chuyển về phía dương hơn và tốc độ ăn mòn giảm đi (xem bảng 3), cho thấy độ bền ăn mòn của lớp mạ hợp kim NiP xử lý nhiệt được tăng lên.



1 - NiP không nung, **2** - NiP nung 200°C, **3** - NiP nung 300°C
4 - NiP nung 400°C, **5** - NiP nung 500°C

Hình 4: Đường cong phân cực của các mẫu mạ NiP khác nhau trong dung dịch NaCl 3,5 %

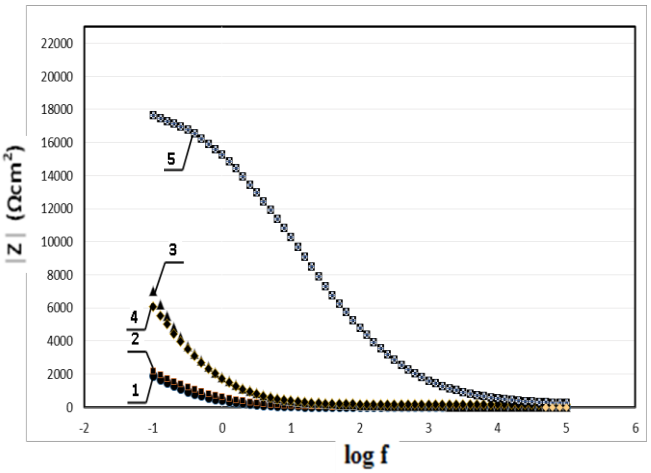
Phép ngoại suy Tafel được sử dụng để xác định điện thế và dòng ăn mòn từ điểm giao nhau của các đường cong phân cực catốt và anốt. Kết quả đo được cho trong bảng 3.

Các mẫu khi nung ở nhiệt độ lớn hơn 300 ^oC khả năng chống ăn mòn bắt đầu tăng lên rõ rệt. Đối với mẫu nung ở 500 ^oC trong 1 giờ, tốc độ ăn mòn là bé nhất thể hiện khả năng chống ăn mòn là tốt nhất.

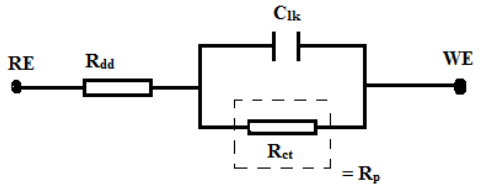
Phổ tổng trở (EIS) giản đồ Bode và sơ đồ mạch tương đương của các mẫu mạ NiP khác nhau được thể hiện trong hình 5. Kết quả nhận được từ phép đo tổng trở cũng cho thấy qui luật tương tự. Phổ Bode của mẫu mạ NiP không nung có giá trị tổng trở nhỏ nhất, tương ứng với điện trở chuyển điện tích nhỏ hay tốc độ ăn mòn lớn nhất. Khi được xử lý nhiệt thì các mẫu mạ NiP có phổ tổng trở với cung tròn lớn hơn, hay điện trở chuyển điện tích tăng lên. Các mẫu NiP được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ 200, 300, 400 ^oC có cung rộng gần tương đương nhau ứng với điện trở chuyển điện tích lớn xấp xỉ nhau. Nói cách khác, độ bền ăn mòn của các lớp mạ NiP này là xấp xỉ nhau. Mẫu NiP được xử lý ở nhiệt độ 500 ^oC có cung rộng nhất nên khả năng chống ăn mòn là tốt nhất [9].

Bảng 3: Điện thế và tốc độ ăn mòn của các mẫu mạ NiP khác nhau trong dung dịch NaCl 3,5%

Mẫu	$E_{ăm}$ (mV)	$i_{ăm}$ (µA)
NiP không nung	-476,420	7,01
NiP nung 200 ^oC	-414,150	6,05
NiP nung 300 ^oC	-457,710	3,93
NiP nung 400 ^oC	-592,020	3,51
NiP nung 500 ^oC	-412,430	0,024



1 - NiP không nung, **2** - NiP nung ở 200°C, **3** - NiP nung ở 300°C
4 - NiP nung ở 400°C, **5** - NiP nung ở 500°C



Hình 5: Phổ tổng trở giản đồ Bode và sơ đồ mạch tương đương của các mẫu mạ NiP khác nhau trong dung dịch NaCl 3,5 %

R_p là điện trở phân cực, C_{lk} là điện dung lớp kép, R_{ct} là điện trở chuyển điện tích, R_{dd} là điện trở dung dịch, WE là điện cực làm việc, RE là điện cực so sánh

Kết quả khảo sát độ bền ăn mòn của các lớp mạ NiP bằng phương pháp phun muối sau 480 giờ (20 chu kỳ) trên thiết bị Q-FOG Cyclic Corrosion Tester CCT 600 của hãng Q-lab (Mỹ) được cho trong

bảng 4.

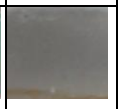
Các mẫu mạ NiP ít có sự biến đổi bề mặt, cho thấy tốc độ ăn mòn trên lớp mạ NiP thấp. Ở mẫu mạ Ni-P chưa được nung và được nung ở 200 ^{o}C, màu sắc bề mặt biến đổi không đồng đều và thể hiện rõ sau 480 giờ phun muối. Các mẫu NiP nung ở 300, 400 và 500 ^{o}C màu sắc bề mặt không thay đổi nhiều.

Tuy nhiên, sau 20 chu kỳ thử nghiệm phun mù muối, trên bề mặt mẫu không xuất hiện gỉ nâu đỏ chứng tỏ nền thép chưa bị ăn mòn. Điều này cho thấy lớp mạ NiP có độ kín cao, quá trình ăn mòn không xuống tới lớp nền mà chỉ diễn ra trên bề mặt làm thay đổi màu sắc các lớp mạ NiP.

Cùng với các kết quả đo tổng trở điện hóa và đường cong phân cực cho thấy lớp mạ hợp kim NiP có khả năng chống ăn mòn tốt và tính chất này tăng theo nhiệt độ xử lý sau khi mạ.

Khả năng chống ăn mòn của các lớp mạ hợp kim NiP tăng lên khi tăng nhiệt độ xử lý. Mẫu mạ NiP khi được xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C có tốc độ ăn mòn nhỏ nhất. Kết quả thử nghiệm phun mù muối cho thấy tất cả các mẫu mạ NiP được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau hay không được xử lý nhiệt thì trên bề mặt mẫu đều chưa xuất hiện gỉ nâu đỏ sau thời gian 480 giờ phun mù muối, cho thấy các lớp mạ NiP có độ kín cao nên có khả năng bảo vệ tốt các kim loại nền trong môi trường ăn mòn mạnh.

Bảng 4: Ảnh bề mặt các mẫu mạ NiP sau 480 giờ thử nghiệm phun mù muối trong dung dịch NaCl

Thời gian	Mẫu NiP chưa nung	Mẫu NiP nung ở 200 ^{o}C	Mẫu NiP nung ở 300 ^{o}C	Mẫu NiP nung ở 400 ^{o}C	Mẫu NiP nung ở 500 ^{o}C
Ban đầu					
24 giờ					
168 giờ					
360 giờ					
480 giờ					

4. KẾT LUẬN

Quá trình xử lý nhiệt có ảnh hưởng tới hình thái bề mặt, thành phần pha của các lớp mạ NiP. Khi chưa được xử lý nhiệt, cấu trúc của lớp mạ NiP ở dạng vô định hình. Sau khi đã xử lý nhiệt ở 200 ^{o}C lớp mạ NiP bắt đầu chuyển dần sang dạng tinh thể và chuyển dần sang dạng tinh thể hoàn chỉnh khi các mẫu được nung ở 300, 400 và 500 ^{o}C.

Khi được xử lý nhiệt, các tính chất của lớp mạ NiP (độ cứng, độ chịu mài mòn, chống ăn mòn) tốt hơn so với mẫu không được xử lý nhiệt. Độ cứng và độ chịu mài mòn, khả năng chống ăn mòn của các lớp mạ tăng lên khi tăng nhiệt độ nung: độ cứng và khả năng chống ăn mòn cao nhất khi mẫu được xử lý nhiệt ở 500 ^{o}C và khi nung ở 400 ^{o}C độ chịu mài mòn của mẫu mạ NiP là tốt nhất.

Lời cám ơn. *Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ đề tài ĐT.10.14/ĐMCNKK.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G. O. Mallory, J. B. Hajdu. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, William Andrew (1990).
2. ASTM E92. *Standard Test Methods for Vickers Hardness of Metallic Materials*, ASTM International,West Conshohocken, PA (2016).
3. JIS Z2244. *Vickers Hardness Test - Test Method*, (2009).
4. ASTM B733-04. *Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel Phosphorus Coatings on Metal* (2009).
5. ASTM B117-16. *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, ASTM International, West Conshohocken, PA (2016).
6. Z. H. Cao, L. Wang, K. Hu, Y. L. Huang, X. K. Meng. *Microstructural evolution and its influence on creep and stress relaxation in nanocrystalline Ni*, Acta Mater., **60**, 6742-6754, (2012).
7. V. Vitry, A. Sens, A.-F. Kanta, F. Delaunois. *Wear and corrosion resistance of heat treated and as-plated Duplex NiP/NiB coatings on 2024 aluminum alloys*, Surface and Coatings Technology P. 3421-3427, 206 (2012).
8. Lê Công Dưỡng. *Vật liệu học*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật (1997).
9. Fang Shao, Kai Yang, Huayu Zhao, Chenguang Liu, Liang Wang, Shunyan Tao. *Effects of inorganic sealant and brief heat treatments on corrosion behavior of plasma sprayed Cr_2O_3-Al_2O_3 composite ceramic coatings*, Surface and Coatings Technology P. 8-15, 276 (2015).

Liên hệ: **Hoàng Thị Bích Thủy**
Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.
E-mail: thuy.hoangthibich1@hust.edu.vn. Điện thoại: 0912573910 / 0438680122.