

CÔNG NGHỆ MẠ XOA VỚI NANO COMPOZIT Ni-TiO₂, SiC

Đào Khánh Dur, Nguyễn Duy Kết, Nguyễn Đức Hùng

Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học Kỹ thuật Quân sự

Đến Tòa soạn 31-5-2010

Abstract

The brush electroplating not only recovers defective areas of machine parts caused by abrasion but also improves the quality of plating surfaces better by using this composite plating solution with inert and rigid particles, especially the nanoparticles such as TiO₂, SiC. The purpose of this article was to determine the solution compositions Ni-TiO₂, Ni-SiC plating in order to enhance the efficiency and the physico-mechanical properties of plating layers. Results showed that using of solution NiCl₂, NH₄Cl, (NH₄)₃C₆H₅O₇ with nanoparticle TiO₂ (5.5 g/l), SiC (4.2 g/l) the plating rate can be increased to 100 mA/dm² and the efficiency as well as the physico-mechanical properties of plating layers was improved.

1. MỞ ĐẦU

Các chi tiết máy hoạt động thường xuyên sẽ bị hao mòn do ma sát [1] làm giảm độ chính xác và chất lượng của thiết bị cũng như sản phẩm do thiết bị tạo ra. Vì vậy đến giới hạn hao mòn nhất định sẽ phải thay thế hoặc sửa chữa phục hồi nhằm giảm chi phí. So với các kỹ thuật phục hồi chi tiết bị mài mòn bằng công nghệ cơ nhiệt như hàn đắp, phun phủ,... công nghệ mạ điện hóa, đặc biệt công nghệ mạ “không phải sử dụng bể mạ” [2] còn được gọi là “mạ xoa” [3] có nhiều lợi thế về đầu tư, tiết kiệm thời gian tháo gỡ, không cần vận chuyển đến xưởng mạ. Vì vậy mạ phục hồi chi tiết máy hư hỏng bằng các kim loại như đồng, niken, crôm đã trở nên phổ biến [3 - 5]. Để tăng tính chất cơ lý của lớp mạ phục hồi, mạ tổ hợp với các hạt trơ, cứng, đặc biệt các hạt có kích thước nanô như SiO₂ [6], TiO₂ [7], Al₂O₃ [8] cacbon graphit [9] hoặc SiC [10] đang được nghiên cứu bằng công nghệ mạ xoa. Nhằm triển khai vào thực tiễn cho công nghệ chế tạo máy ở Việt Nam, bài báo trình bày khả năng tăng tốc độ mạ xoa bằng dung dịch composit Ni-SiC.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hoá chất tinh khiết phân tích (PA): NiCl₂.6H₂O, NH₄Cl, (NH₄)₃C₆H₅O₇, sử dụng để nghiên cứu được nhập từ Trung Quốc còn hạt TiO₂, SiC với kích thước trung bình 10 nm được nhập từ Merk. Điện cực anốt trơ Ti/RuO₂ được chế tạo từ hóa chất RuCl₃ của hãng Mecrk [11]. Thành phần của dung dịch mạ xoa được chọn là:

- NiCl₂.6H₂O: 250 ÷ 550 g/l,
- NH₄Cl: 80 ÷ 550 g/l,
- (NH₄)₃C₆H₅O₇: 30 ÷ 80 g/l,

- TiO₂, SiC: 1 ÷ 6% (trọng lượng).

Các phương pháp nghiên cứu:

- Đo đường cong phân cực (ĐCPC) được thực hiện trên máy Auto Lab 30 của Hà Lan và chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Jenon 66110 của Nhật Bản tại Viện Hóa học - Vật liệu.

- Xác định thành phần các chất của bề mặt vật mạ bằng phổ EDX bằng máy JEOL-JSM-6490LV tại Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam.

- Độ cứng tế vi được xác định trên máy đo độ cứng hiển vi quang học HX 1000 của Trung Quốc tại Viện Công nghệ Tổng cục CNQP.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

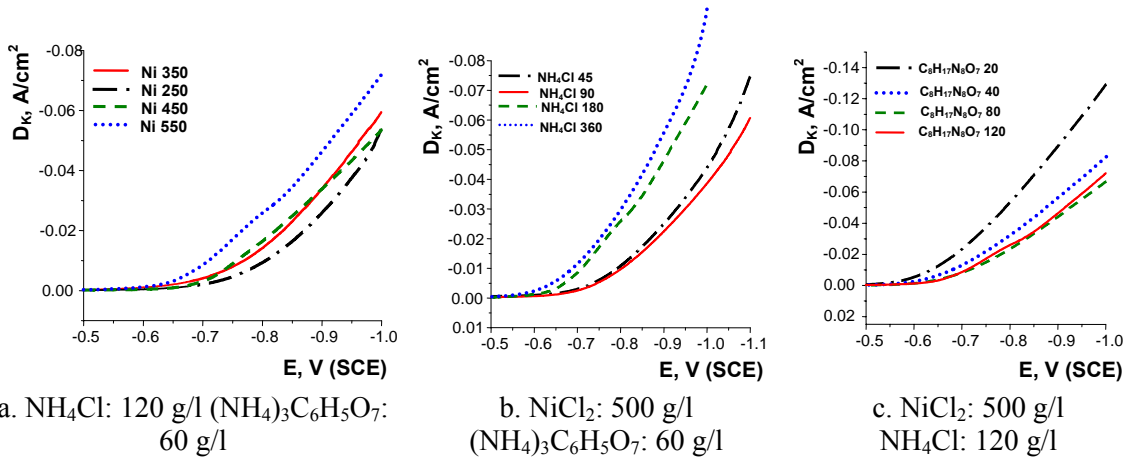
Ảnh hưởng của nồng độ các thành phần được sử dụng trong dung dịch mạ niken tốc độ cao với các chất NiCl₂, NH₄Cl, (NH₄)₃C₆H₅O₇ được trình bày tại hình 1. Kết quả từ hình 1 cho thấy, khi nồng độ các thành phần trong dung dịch mạ tăng đều thay đổi phân cực catốt là cơ sở để điều khiển khả năng mạ. Khi nồng độ NiCl₂ nhỏ (250 g/l) lượng chất tạo phức: NH₄Cl và (NH₄)₃C₆H₅O₇ dư, các phức của niken bền vững, khó phóng điện nên độ phân cực lớn. Khi tăng nồng độ NiCl₂ trong khoảng 350 đến 450 g/l tương ứng với độ bền của phức tương đối ổn định, các đường cong phân cực thay đổi ít.

Khi tăng nồng độ NiCl₂ tới 550 g/l chất tạo phức bị thiếu, phức của niken kém bền nên độ phân cực giảm, vì vậy nếu mạ ở nồng độ này lớp mạ sẽ thô. Từ vị trí các ĐCPC cho thấy nồng độ NiCl₂ phù hợp nằm trong khoảng 450 ÷ 500 g/l.

Trong dung dịch mạ đã chọn, Ni²⁺ nằm ở 2 dạng phức với amôni và xitrat, trong đó hằng số bền của phức niken với xitrat cao hơn nên tỷ lệ của chúng trong

dung dịch cũng cao hơn. Trong khoảng nồng độ NH_4Cl từ 45 đến 90 g/l do lượng xitrat chưa đủ tạo phức hết với Ni^{2+} nên một phần ion Ni^{2+} nằm ở trạng thái tự do, có độ phân cực nhỏ nên tăng nồng độ NH_4Cl sẽ tăng lượng phức của niken với amôni và tăng phân cực. Khi tiếp tục tăng nồng độ NH_4Cl đến khi

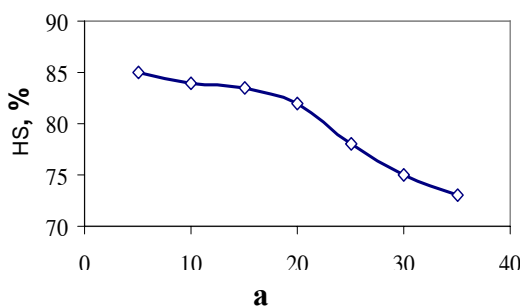
toàn bộ ion Ni^{2+} đã tạo phức hết thì sẽ xảy ra sự chuyển dịch nồng độ phức giữa niken trong phức xitrat bền hơn sang niken trong phức amôni kém bền làm giảm phân cực. Nồng độ NH_4Cl càng cao càng làm giảm phân cực nên nồng độ amôni clorua hợp lý được chọn là 120 g/l ứng với nồng độ NiCl_2 là 500 g/l.



Hình 1: Ảnh hưởng của nồng độ: a. NiCl_2 , b. NH_4Cl và c. $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ đến quá trình catốt của đường cong phân cực với tốc độ quét thế 10mV/s

Khi giữ nguyên nồng độ: $\text{NH}_4\text{Cl} = 120 \text{ g/l}$, $\text{NiCl}_2 = 500 \text{ g/l}$, nhận thấy ứng với nồng độ amôni xitrat tăng từ 20 đến 120 g/l sẽ làm tăng phân cực với mức độ khác nhau. Trong khoảng nồng độ từ 20 đến 40 g/l tăng nồng độ amôni xitrat làm chuyển ion niken từ trạng thái tự do sang trạng thái phức với xitrat có độ bền cao nên độ tăng phân cực của các ĐCPC tăng mạnh. Khi nồng độ amôni xitrat lớn hơn 40 g/l sự tăng nồng độ amoni xitrat chỉ làm chuyển dịch cân bằng giữa hai phức của niken nên mặc dù tăng nồng độ độ phân cực chuyển dịch rất ít.

Dung dịch phức cho phép mạ với mật độ dòng khá cao, tốc độ mạ nhanh. Khi tăng mật độ dòng mạ quá cao hiệu suất dòng điện giảm (hình 2a) và chất lượng lớp mạ sẽ kém (hình 2b). Kết quả trên hình 2 cho thấy dung dịch nghiên cứu có mật độ dòng mạ cho phép cao hơn nhiều so với dung dịch mạ niken thông thường (gấp 7 lần). Trong khoảng mật độ dòng từ $10 \div 20 \text{ A/dm}^2$ hiệu suất dòng điện cao và ổn định trên 80%. Khi mật độ dòng cao hơn 25 A/dm^2 hiệu suất dòng điện giảm, chất lượng lớp mạ kém, lớp mạ bị thô và xốp.



TT	$D_K, \text{A/dm}^2$	Chất lượng lớp mạ
1	5	Mịn, mờ
2	10	Mịn sáng
3	15	Mịn sáng, bán bóng
4	20	Mịn sáng, bán bóng
5	25	Mịn sáng
6	30	Thô

Hình 2: Ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất mạ bề (a) và chất lượng lớp mạ (b)

Những kết quả trên cho thấy dung dịch phức với thành phần các chất NiCl_2 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ cho tốc độ mạ cao thỏa mãn điều kiện sử dụng để mạ xoa.

Hình 3 cho thấy khi cho thêm vào dung dịch mạ các hạt trợ TiO_2 và SiC đường cong phân cực catốt của quá trình mạ niken hầu như không bị ảnh hưởng.

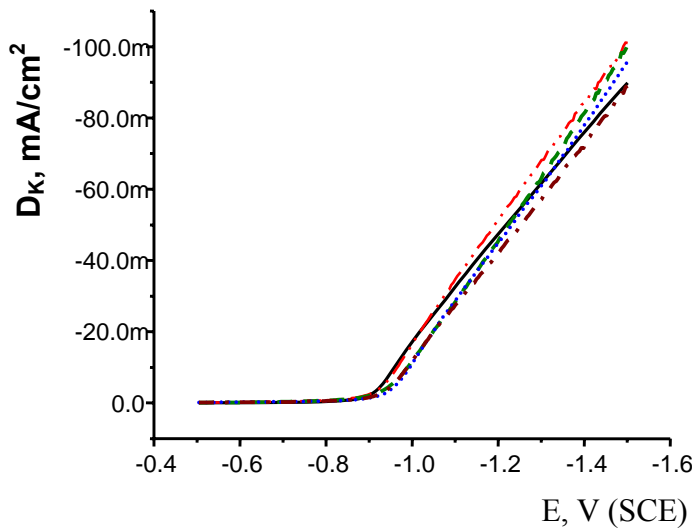
Ảnh hưởng của hàm lượng hạt rắn nano TiO_2 và SiC trong dung dịch mạ niken nhanh đến thành phần của chúng trong lớp mạ được trình bày tại hình 4. Từ hình 4 ta nhận thấy ở cùng một chế độ mạ, khi tăng nồng độ hạt trong dung dịch, ban đầu hàm lượng hạt trong lớp mạ tăng nhanh sau đó có xu hướng ổn định (bão hoà hạt rắn trong lớp mạ). Hàm lượng bão hoà

khi sử dụng hạt TiO_2 vào khoảng 5,5 g/l trong khi của SiC là 4,2 g/l. Khi tăng nồng độ hạt trong dung dịch, các hạt có cơ hội đến bề mặt điện cực nhiều hơn, do đó chúng có nhiều khả năng đồng kết tủa và tăng hàm lượng của chúng trong lớp mạ. Tuy nhiên sự thay đổi hàm lượng hạt trong lớp mạ không tỷ lệ với sự thay đổi của chúng trong dung dịch. Điều này có thể được giải thích do quá trình đồng kết tủa của các hạt rắn vào lớp mạ còn phụ thuộc vào quá trình phóng điện của ion Ni^{2+} trong dung dịch tạo thành kim loại niken để chôn lấp các hạt. Nếu các hạt đến

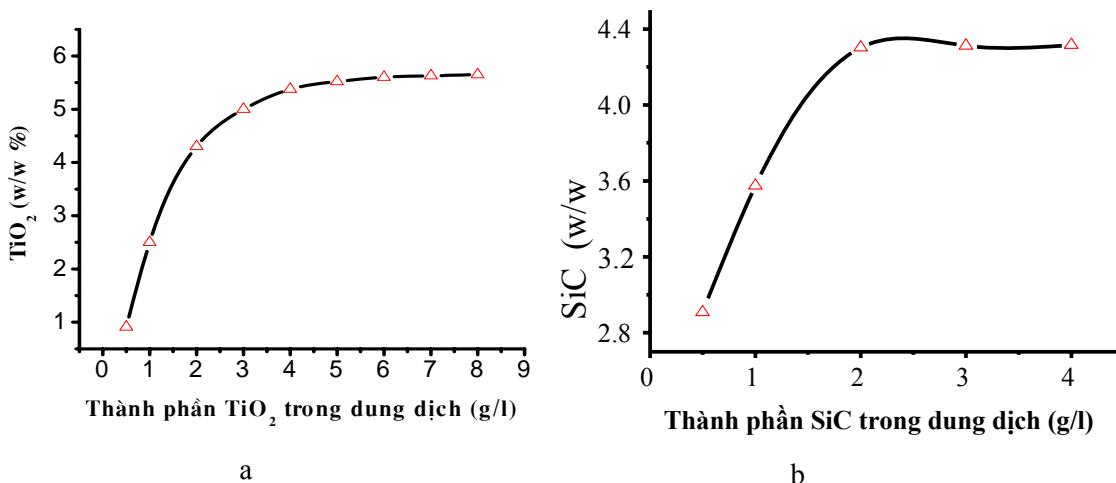
bề mặt điện cực nhiều mà tốc độ tạo thành niken không kịp để chôn lấp thì chúng sẽ lại rời khỏi bề mặt điện cực.

Như vậy dung dịch mạ niken từ dung dịch phức cho phép tạo được lớp mạ tổ hợp kích thước nanô hệ Ni-SiC và Ni-TiO₂. Thành phần tối ưu của hạt TiO_2 là 5,5 g/l, của hạt SiC là 4,2 g/l có thể sử dụng để tạo lớp mạ tổ hợp bằng phương pháp mạ xoa.

Ảnh hưởng của mật độ dòng điện mạ tới thành phần và tính chất lớp mạ niken tổ hợp nanô Ni-TiO₂ và Ni-SiC được trình bày trong hình 5 và bảng 1.



Hình 3: DCPC trong dung dịch mạ xoa hệ NiCl_2 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ với các hàm lượng hạt SiC và TiO_2 khác nhau, tốc độ quét 10mV/s
 — 0 g/l, — 1 g/l SiC 4 g/l SiC — 1 g/l TiO_2 - - - 4 g/l TiO_2



Hình 4: Quan hệ giữa thành phần hạt rắn trong dung dịch và trong lớp mạ niken composit ($D_k = 15\text{A}/\text{dm}^2$). a. Hạt TiO_2 b. Hạt SiC

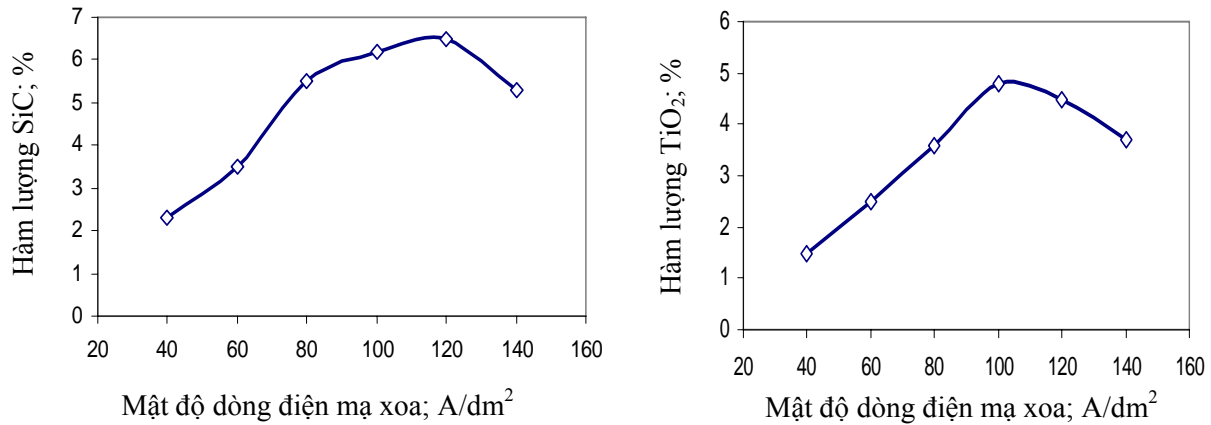
Hình 5 cho thấy ở mật độ dòng thấp tốc độ tạo thành lớp mạ niken nanô composit chậm nên khi các hạt đã bám vào bề mặt lớp mạ không thể giữ được các

hạt và các hạt lại theo dòng chảy hoặc bị khí đẩy ra ngoài vì vậy hàm lượng hạt trong lớp mạ thấp. Khi tăng mật độ dòng điện mạ, khả năng chôn lấp các hạt

vào lớp mạ tăng nên hàm lượng của chúng trong lớp mạ cũng tăng. Khi mật độ dòng quá lớn, kèm theo hiệu suất dòng điện giảm mạnh, khí hydro thoát ra từ bề mặt mạ rất mạnh có tác dụng đẩy các hạt ra khỏi bề mặt nên làm giảm số hạt được chôn lấp công với lượng niken vào nhiều nên thành phần của các hạt trong lớp mạ giảm. Hình 5 cũng cho thấy cùng chế độ

mạ thì hạt SiC có khả năng vào lớp mạ cao hơn so với TiO_2 . Lớp mạ Ni-SiC có thể đạt tới 6,7% trong khi lớp mạ Ni- TiO_2 chỉ đạt cao nhất là 5%.

Ảnh hưởng của chế độ công nghệ mạ xoa đến tính chất và hình thái bề mặt khi có các hạt TiO_2 và SiC kích thước nano trong dung dịch được trình bày tại bảng 1 và hình 6.



Hình 5: Ảnh hưởng của mật độ dòng điện mạ xoa tới hàm lượng hạt TiO_2 và SiC trong lớp mạ tổ hợp

Bảng 1: Ảnh hưởng của mật độ dòng điện mạ xoa niken tổ hợp tới tính chất lớp mạ

TT	Mật độ dòng điện, A/dm^2	Độ cứng, Hv		Hình dạng bề ngoài	
		Ni- TiO_2	Ni-SiC	Ni- TiO_2	Ni-SiC
1	40	400	450	Mịn, mờ	Mịn, mờ
2	60	450	485	Sáng	Sáng
3	80	480	535	Bóng	Bóng
4	100	570	650	Bóng	Bóng
5	120	560	640	Mịn, mờ	Mịn, mờ
6	140	550	580	Mờ	Mờ

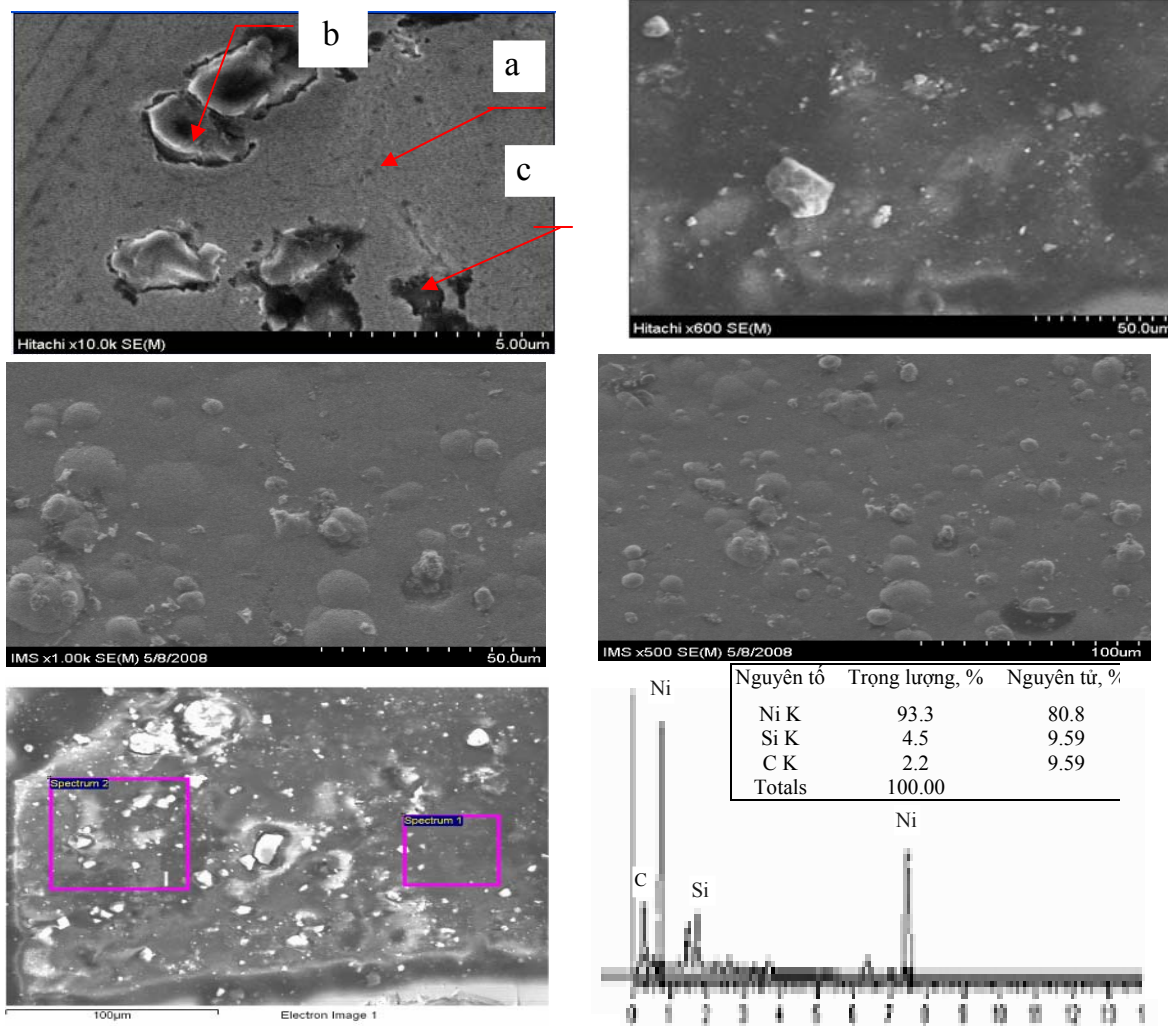
Bảng 1 cho thấy khi có mặt các hạt TiO_2 và SiC kích thước nano trong dung dịch, lớp mạ xoa có độ bóng mịn cao hơn khi mạ niken nguyên chất. Các hạt có kích thước nano lẫn vào lớp mạ đã cải thiện được độ bóng mịn của bề mặt mạ. So sánh độ cứng của lớp mạ tổ hợp với lớp mạ niken nguyên chất thu được theo công nghệ mạ xoa cho thấy độ cứng đã được cải thiện rõ rệt: lớp mạ Ni thông thường trong bể là 270 Hv, mạ Ni xoa là 450 Hv, mạ Ni tổ hợp với TiO_2 là 570 Hv và Ni tổ hợp với SiC có độ cứng cao nhất là 650 Hv do các hạt SiC có độ cứng rất cao được phân bố đồng đều trong lớp mạ. Các hạt TiO_2 cũng làm tăng độ cứng lớp mạ so với khi mạ niken nguyên chất nhưng mức độ tăng không bằng hạt SiC. Sự có mặt của các hạt nano trong lớp mạ cũng cho khả năng mạ với mật độ dòng cao đến $100 \text{ A}/\text{dm}^2$, lớp mạ trở nên bóng mịn hơn.

4. KẾT LUẬN

- Dung dịch mạ xoa niken trên cơ sở sử dụng các chất tạo phức NH_4Cl và amôni xitrat cho khả năng tạo lớp mạ niken có chất lượng tốt và tốc độ mạ nhanh, dễ sử dụng.

- Dung dịch mạ xoa niken khi thêm các hạt SiC và TiO_2 có kích thước cỡ 10 nm với nồng độ trung ứng là 4,2 và 5,5 g/l cho phép tạo được lớp mạ niken tổ hợp Ni-SiC và Ni- TiO_2 bằng công nghệ mạ xoa. Các lớp mạ niken và niken tổ hợp theo công nghệ mạ xoa có tính chất cơ, lý tốt hơn lớp mạ niken thông thường, đặc biệt có độ cứng cao hơn nên hoàn toàn có thể sử dụng để mạ phục hồi chi tiết làm việc trong điều kiện chịu mạ sát lớn.

- Lớp mạ Ni-SiC có độ cứng cao hơn so với lớp mạ Ni- TiO_2 phù hợp cho mục đích chống mài mòn cho chi tiết cơ khí. Thành phần dung dịch và chế độ



Hình 6: Ảnh SEM bề mặt (Trên, phải), mặt cắt ngang (trên, trái, với nới hạt TiO_2 đã bị chôn lấp (a), đang chôn dở (b) và bị bong ra (c) và ảnh SEM của bề mặt với độ phóng đại khác nhau (giữa) và kết quả EDX của lớp mạ Ni-SiC tại vị trí đánh dấu (dưới trái và phải)

mạ xoa niken tổ hợp Ni-SiC tối ưu: NiCl_2 500 g/l; NH_4Cl : 120 g/l; amoni xitrat: 60 g/l; hạt SiC 4,2 g/l, mật độ dòng mạ 100 A/dm².

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Anh Tuấn, Phạm Văn Hùng. Ma sát học, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
2. Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Duy Kết. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 44 (2), 70 - 75 (2006).
3. Đào Khánh Dur. Nâng cao tính năng ma sát của lớp mạ xoa đồng và niken, Luận án tiến sĩ kỹ thuật, ĐHBK HN (2007).
4. P. Gyftou, M. Stroumbouli, A.E. Pavlatou, P. Asimidis, N. Spyrellis. Surface and Coatings Technology, Vol. 156, 214 - 223 (2002).
5. Tài liệu của hãng Diamond composite technology: *Diamond chromium composite plating*, Div. UK Abrasives Inc., 2006.
6. V. B. Singh, Pinky Pandey. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, Vol. 8, 299 - 303 (2005).
7. Denny Thiemi, Andreas Bund. Surface and Coating Technology, Vol. 202, 2976 - 2984 (2008).
8. Bin Wu, Bin-shi Xu, Bin Zhang, Yao-hui Lü. Surface and Coating Technology, Vol. 201, pp 6933-6939, 2007.
9. Bin Wu, Xu hua Yu, Bin Zhang, Bin-shi Xu. Surface and Coating Technology, Vol. 202, 1975 - 1979 (2008).
10. Ming-Der Ger. Materials Chemistry and Physics, Vol. 87, 67 - 74 (2004).
11. Nguyen Duc Hung, Pham Thi Phuong, Nguyen Duy Ket, Nguyen Nhi Tru, Hoang Minh Duc: Electrochemical characterization of Ti/Ru₂O-MnO₂ Electrode, VAST-Proceedings: International scientific conference on chemistry for development and intergration, Hanoi, 838 ÷ 845 (2008).