

Nghiên cứu chế tạo lớp mạ composite Ni/ nano- Al_2O_3 bền mài mòn bằng công nghệ mạ xoa

Research on fabrication of wear-resistant Ni/ Al_2O_3 nanocomposite coating by selective electroplating

Đỗ Thanh Tùng^{1,*}, Lê Thu Quý¹, Lê Đức Thành², Nguyễn Anh Dũng¹

¹Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ Hàn và Xử lý bề mặt

²Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng

*Email: dttung1010@gmail.com

Tel: 024.38370354; Mobile: 0988513289

Tóm tắt

Từ khóa:

Công nghệ mạ xoa; Lớp mạ Ni nanocomposite; Nano Al_2O_3 ; Độ bền mài mòn.

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu ban đầu về chế tạo lớp mạ nanocomposite nền Ni có chứa hạt nano Al_2O_3 bằng công nghệ mạ xoa. Ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ mạ tới độ bền mài mòn đã được khảo sát, bao gồm mật độ dòng điện mạ, nhiệt độ dung dịch mạ và hàm lượng hạt nano Al_2O_3 . Kết quả thí nghiệm thu được cho thấy, với sự có mặt của hạt nano Al_2O_3 , độ bền mài mòn của lớp mạ nanocomposite có thể nâng cao hơn 2 lần so với độ bền của lớp mạ niken thường.

Abstract

Keywords:

Selective electroplating; Nickel nanocomposite coating; Al_2O_3 nanoparticles; Wear resistance.

The paper presents our research on fabrication of nickel nanocomposite coating with Al_2O_3 nanoparticles using selective electroplating. The influence to the coating wear resistance of 3 technological plating parameters was investigated including current density, solution temperature and content of the Al_2O_3 nanoparticles. The obtained experimental results showed that the presence of Al_2O_3 nanoparticles would increase the wear resistance of the traditional nickel coating more than twice.

Ngày nhận bài: 07/07/2018

Ngày nhận bài sửa: 14/9/2018

Ngày chấp nhận đăng: 15/9/2018

1. GIỚI THIỆU

Mạ xoa là sự phát triển mới của công nghệ mạ điện, sử dụng bút xoa và dung dịch mạ được cấp trực tiếp lên bề mặt chi tiết [1]. Các thiết bị cần thiết bao gồm: một nguồn điện điều khiển, cấp điện âm cho chi tiết mạ và điện áp dương cho bút xoa; bơm dung dịch và một số thiết bị phụ trợ khác. Phương pháp này không những tăng năng suất của quá trình mà còn nâng cao được chất lượng lớp mạ so với các phương pháp mạ điện khác. Mạ xoa được ứng dụng phổ biến trong các ngành phụ trợ công nghiệp nhằm chế tạo lớp bảo vệ chi tiết máy; phục hồi, sửa chữa các lớp mạ cũ mà không cần mất các chi phí tháo lắp máy di chuyển về xưởng mạ [1].

Lớp mạ xoa niken hình thành bởi các ion niken dễ kết tủa, lớp mạ niken có độ cứng cao, chịu mài mòn, chống gỉ tốt..., vì vậy lớp mạ niken được áp dụng từ rất sớm, phổ biến rộng rãi. Hiện nay dung dịch mạ xoa niken và hợp kim niken có hơn 20 loại, trong đó mạ niken đặc biệt, mạ niken nhanh, mạ hợp kim Ni-W, Ni-P... được áp dụng nhiều nhất. Trong dung dịch mạ xoa niken, dung dịch mạ tính axit cho lớp mạ mịn [1].

Hiện nay, lớp phủ nanocomposite đang nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu, một số công bố về những lớp phủ Ni-P nanocomposite chất lượng cao, ứng dụng trong lĩnh vực bảo vệ chống mài mòn và ăn mòn cho các chi tiết thép. Với các hạt nano-SiO₂, Rabizadeh và cộng sự [3] sử dụng các hạt kích thước 20 nm phân tán trong dung dịch mạ thương mại, với chất khử là NaH₂PO₂ dưới sự trợ giúp của sóng siêu âm. Màng phủ có tốc độ tạo màng 10 - 12 μm/giờ và các hạt nano chiếm khoảng 2% thể tích lớp phủ. Dong và các cộng sự [4] cũng thu được lớp phủ Ni-P/nano-SiO₂ composite với các hạt kích thước 10 - 20 nm được biến tính bề mặt bằng γ-aminopropyltrimethoxysilane. Sau khi mạ, các lớp phủ được xử lý nhiệt ở 400°C trong 1 giờ. Lớp phủ thu được có chiều dày 17 μm, chặt xít và không có vết nứt.

Các nghiên cứu của Lingzhong Du và cộng sự về Ni/Al₂O₃ nanocomposite cho biết độ cứng lớp mạ gia tăng khi mật độ hạt nano Al₂O₃ gia tăng, Với giá trị hàm lượng hạt nano Al₂O₃ 20g/l thì độ cứng, độ chịu mài mòn của lớp phủ cao hơn 60% so với lớp mạ Ni tinh khiết [5].

Với các hạt kích thước nm trong lớp phủ Ni composite, việc đưa các hạt nano có độ cứng rất lớn (SiC, Al₂O₃, kim cương) vào bên trong lớp phủ Ni-P thì độ cứng của composite được cải thiện rất nhiều, qua đó nâng cao độ bền mài mòn [6]. Khi đưa các hạt nano-SiO₂ vào lớp phủ Ni-P (2% thể tích) thì độ cứng của lớp mạ cũng tăng lên từ 785 HV đến 970 HV [3], có thể đạt tới giá trị 1340 HV [4].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã thực hiện các thí nghiệm nhằm tạo ra lớp mạ composite có thêm các hạt cứng kích thước nano nhằm tăng tính chịu mài mòn, ăn mòn cho lớp mạ nền Ni, khả năng bảo vệ chi tiết máy.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dung dịch mạ

Quá trình mạ được thực hiện lần lượt theo 6 bước công nghệ chính với các dung dịch được sử dụng nêu ở Bảng 1 dưới đây, trong đó các dung dịch LDC 01, LDC 02 và LDC 03 do hãng LDC (Mỹ) cung cấp.

Bảng 1. Các dung dịch dùng trong thực nghiệm

Bước thực hiện	Làm sạch điện phân	Hoạt hóa lần 1	Hoạt hóa lần 2	Nước rửa làm sạch	Mạ lót	Mạ Ni/Al ₂ O ₃
Loại dung dịch	LDC 01	LDC 02	LDC 03	Nước RO	Niken đặc biệt	Niken nhanh

2.2. Thiết bị mạ xoa

Các thí nghiệm trong nghiên cứu này sử dụng hệ thống thiết bị mạ xoa LDC - 100A của Mỹ với các cực điện làm bằng than chì có kích thước là 65 x 45 x 20 mm.

Quá trình mạ có sử dụng thiết bị ARE (Ý) với khả năng gia nhiệt lên đến 300°C và tốc độ khuấy 8000 rpm dùng để gia nhiệt dung dịch và khuấy phân tán hạt Al₂O₃ vào dung dịch mạ.

2.3. Hạt nano Al_2O_3

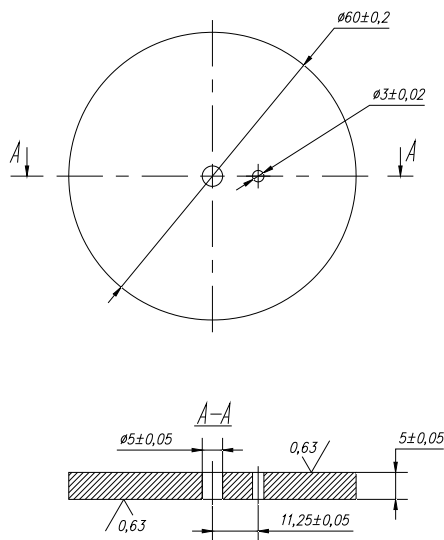
Hạt nano sử dụng trong nghiên cứu có dạng nano $\alpha-Al_2O_3$ (độ tinh khiết 99,85%; kích thước hạt ~150 nm) của hãng Inframat Advanced Materials - USA.

Hạt Al_2O_3 được sấy ở $100^{\circ}C$ trong 1 giờ, sau đó đem cân lấy khối lượng chính xác cho vào dung dịch mạ. Hỗn hợp được xử lý trên máy khuấy từ trong 18 giờ trước khi mạ để đảm bảo các hạt phân tán đều trong dung dịch.

2.4. Mẫu thí nghiệm và thiết bị đánh giá độ bền mài mòn

Các mẫu dùng để mạ lên có kích thước như nêu ở Hình 1. Mẫu thực nghiệm là thép C45, mài phẳng hai mặt đạt độ nhám cấp 8.

Quá trình thử nghiệm mài mòn khô dưới tải trọng không đổi được tiến hành trên hệ thống đa năng UMT - 3MT (Hình 2) tại Bộ môn Cơ học máy, Khoa Cơ khí, Đại học Lê Quý Đôn.



Hình 1. Mẫu thực nghiệm mạ



Hình 2. Thiết bị đo độ mòn UMT - 3MT

Thiết bị thử nghiệm hoàn toàn tự động điều khiển động cơ và thu thập dữ liệu bằng máy tính với phần mềm CETR độc quyền, được cài đặt môi trường Window 2000/XP. Dữ liệu thử nghiệm tự động tính toán và hiển thị trong thời gian thực và lưu lại trong máy.

Tiến hành thử nghiệm với mô hình chốt trên đĩa theo tiêu chuẩn ASTM G99-17 [10]. Mẫu trên là chốt được làm bằng thép không gỉ 1X18H9T (0.1% C, 18% Cr, 9% Ni, ~1% Ti). Các mẫu được đo cùng một chế độ như trong Bảng 2.

Bảng 2. Chế độ chạy máy đo độ mài mòn lớp phủ

STT	Chế độ	Đơn vị	Thông số
1	Lực tác dụng	N	10
2	Bán kính từ tâm mẫu tới đầu thử	mm	7,5
3	Tốc độ quay của mẫu	vòng/phút	150
4	Thời gian đo	s	180
5	Độ cứng đầu mài	HRC	63

2.5. Kế hoạch thực nghiệm

Mục tiêu: Xác định các thông số công nghệ để chế tạo lớp mạ composite Ni/Al₂O₃ bền mài mòn bằng phương pháp mạ xoa.

Chất lượng lớp mạ composite phụ thuộc rất nhiều vào dung dịch mạ, vật liệu nano và chế độ công nghệ mạ. Nhóm tác giả tiến hành các thí nghiệm xác định miền khảo sát và bước đầu đưa ra các chế độ công nghệ mạ xoa tạo lớp phủ Ni/ nano-Al₂O₃. Dung dịch mạ và vật liệu composite sẽ được lựa chọn theo kết quả của các nghiên cứu khác đã công bố.

Ba thông số công nghệ được nhóm tác giả lựa chọn trong nghiên cứu này là:

- + Mật độ dòng điện mạ;
- + Nhiệt độ dung dịch mạ;
- + Hàm lượng hạt Al₂O₃ trong dung dịch mạ.

Chất lượng lớp mạ được đánh giá thông qua giá trị tốc độ mòn (là một yếu tố quan trọng của lớp phủ nhằm bảo vệ chống mài mòn).

2.5.1. Các thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát

Thực hiện các thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát lần lượt đối với 3 thông số chế độ công nghệ mạ xoa tạo lớp mạ composite Ni/ nano- Al₂O₃ với các giá trị ban đầu được lựa chọn dựa trên cơ sở các nghiên cứu đã công bố [3-9]. Các giá trị thăm dò của thông số khảo sát trước được sử dụng vào các thí nghiệm tiếp theo để thăm dò miền khảo sát cho thông số khác.

a. Thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát đối với mật độ dòng điện (D_c).

Thực hiện các thí nghiệm với các giá trị lựa chọn như sau [5, 6, 8, 9]:

- + Hàm lượng Al₂O₃: M = 10 g/l
- + Nhiệt độ dung dịch mạ được lựa chọn ban đầu theo nhiệt độ phòng: T = 30⁰C
- + Mật độ dòng điện mạ D_c = 10 ÷ 50 A/dm², với 05 giá trị bước thay đổi là 10 A/dm².

b. Thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát đối với nhiệt độ dung dịch mạ.

Thực hiện các thí nghiệm với các giá trị lựa chọn sau: mật độ dòng điện mạ sử dụng kết quả của các thí nghiệm trên; hàm lượng Al₂O₃ là 10 g/l; nhiệt độ dung dịch từ 30⁰C – 60⁰C với 04 giá trị và bước thay đổi là 10⁰C .

Với các thí nghiệm có chế độ công nghệ giống thí nghiệm đã thực hiện ta sử dụng lại kết quả để tiết kiệm thời gian và nguyên vật liệu.

c. Thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát đối với hàm lượng hạt Al₂O₃ trong dung dịch mạ

Thực hiện các thí nghiệm với các giá trị lựa chọn sau: mật độ dòng điện; nhiệt độ dung dịch sử dụng kết quả của các thí nghiệm trên; hàm lượng hạt Al₂O₃ thay đổi từ 5-25 g/l với 5 giá trị và bước thay đổi là 5 g/l.

2.5.2. Thực nghiệm xác định chế độ công nghệ mạ xoa tạo lớp mạ composite Ni/ nano-Al₂O₃

Căn cứ vào kết quả các thí nghiệm thăm dò, nhóm nghiên cứu lựa chọn các khoảng thông số chế độ để thực nghiệm chế tạo lớp mạ và đánh giá sự ảnh hưởng tương tác giữa chúng.

Lựa chọn phương án thực nghiệm bậc 1 hai mức thí nghiệm thêm 3 thí nghiệm tại tâm. Ma trận thực nghiệm được đưa ra ở Bảng 3 [2].

Các mức thí nghiệm sẽ được xác định bằng các thí nghiệm thăm dò. Nếu thực nghiệm bậc 1 không thỏa mãn sẽ tiến hành các thực nghiệm bậc 2.

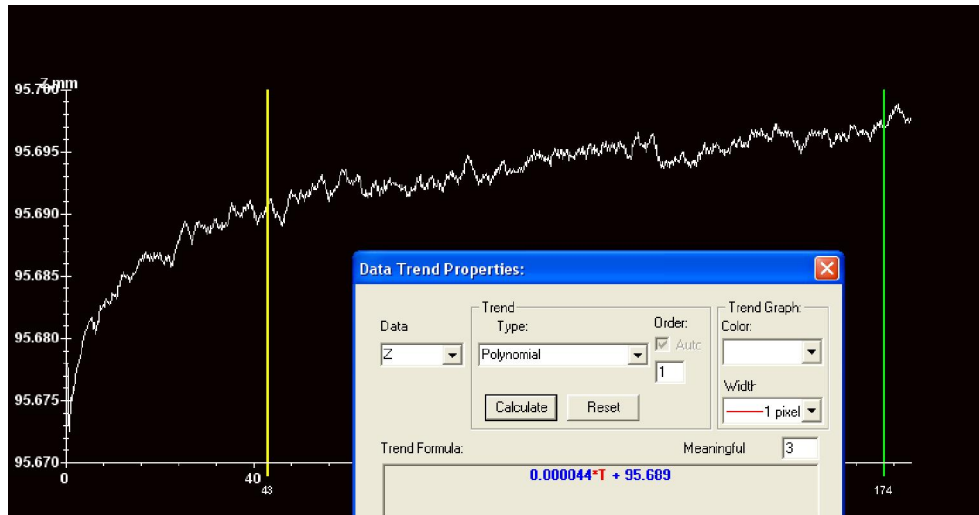
Bảng 3. Bảng phương án thực nghiệm

TT	Ký hiệu mẫu	D _c	M	T
1	TN1	-1	-1	-1
2	TN2	1	-1	-1
3	TN3	-1	1	-1
4	TN4	1	1	-1
5	TN5	-1	-1	1
6	TN6	1	-1	1
7	TN7	-1	1	1
8	TN8	1	1	1
9	TN9	0	0	0
10	TN10	0	0	0
11	TN11	0	0	0

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các thí nghiệm thăm dò xác định miền khảo sát

Tiến hành đo tốc độ mòn theo nguyên lý chốt trên đĩa ASTM G99-17 theo thời gian thực trên hệ thống đa năng UMT - 3MT với phần mềm **CETR** bản quyền đã tự động tính toán và cho kết quả về giá trị tốc độ mòn mm/s.

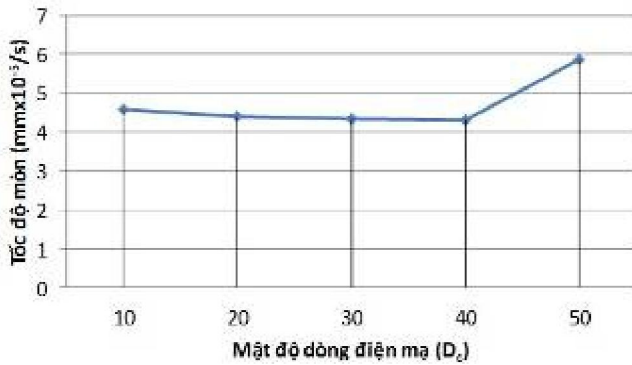


Hình 3. Đồ thị mòn mẫu mạ thăm dò số 2 với D_c = 20 A/dm²; M = 10 g/l; T = 30⁰C

Hình 3 thể hiện giá trị mòn được phần mềm tính toán là $4,4 \times 10^{-5}$ (mm/s); Trong thời gian đầu thí nghiệm, tốc độ mòn thay đổi không đều, tại giây thứ 43 tốc độ mòn trở đều hơn nhưng do độ nhám bề mặt nên các giá trị có sự thay đổi nên đường cong mòn trở thành đường nhấp nhô.

Mỗi lần đo mẫu thí nghiệm mài mòn, chúng ta thu được kết quả về giá trị tốc độ mòn và đồ thị mòn tương tự như Hình 3.

Các kết quả thu được đã thể hiện ảnh hưởng của 3 thông số là mật độ dòng điện, nhiệt độ dung dịch, hàm lượng hạt Al₂O₃ đến tốc độ mài mòn của lớp mạ, được biểu diễn lần lượt qua các đồ thị nêu ở các Hình 4, 6, 8.

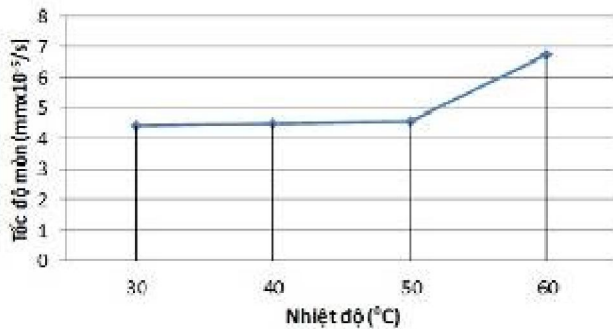


Hình 4. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến tốc độ mòn



Hình 5. Mẫu mạ $D_c = 50 \text{ A}/\text{dm}^2$

Đồ thị Hình 4 cho thấy, khi mật độ dòng điện tăng thì tốc độ mài mòn của các mẫu có xu hướng giảm dần. Tuy nhiên khi tăng $D_c = 50 \text{ A}/\text{dm}^2$ thì xuất hiện tình trạng lớp mạ bị mờ, gai xốp và tốc độ mài mòn lại tăng cao hơn so với các giá trị $D_c = 10 - 40 \text{ A}/\text{dm}^2$ (Hình 5).



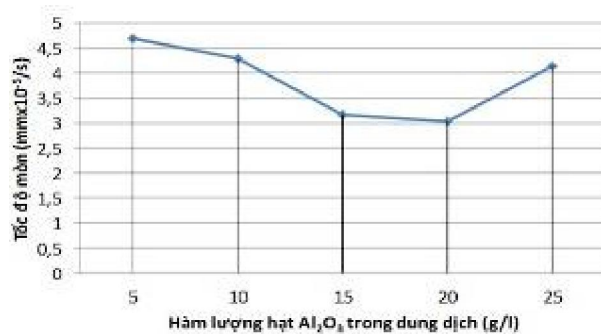
Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch mạ đến tốc độ mòn



Hình 7. Mẫu mạ ở nhiệt độ 60°C

Đồ thị Hình 6 cho thấy, nhiệt độ trong khoảng $30-50^{\circ}\text{C}$ ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ mài mòn. Khi nhiệt độ dung dịch tăng lên 60°C thì tốc độ mài mòn của lớp mạ cũng tăng lên 1,5 lần so với các mẫu còn lại. Tuy nhiên, lớp mạ xuất hiện tình trạng bị cháy ngả sang màu vàng chứ không còn mịn như các mẫu mạ với dung dịch có nhiệt độ từ 30°C đến 50°C (Hình 7).

Đồ thị Hình 8 cho thấy, khi hàm lượng các hạt nano $\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong dung dịch mạ tăng trong khoảng 5-20 g/l thì tốc độ mài mòn của các mẫu có xu hướng giảm dần nhưng khi hàm lượng tăng lên 25 g/l thì tốc độ mài mòn lại tăng lên. Điều này có thể được giải thích như sau: khi tăng hàm lượng hạt nano trong dung dịch thì ban đầu hàm lượng hạt kết tủa vào trong lớp mạ tăng rất nhanh, sau đó bắt đầu có xu hướng ổn định (bão hòa hạt rắn trong lớp mạ).



Hình 8. Ảnh hưởng của hàm lượng hạt Al_2O_3 đến tốc độ mòn

3.2. Nghiên cứu thử nghiệm chế tạo lớp phủ nanocomposite Ni/Al₂O₃

Các kết quả các thí nghiệm thăm dò cho phép xác định được miền khảo sát các thông số chế độ chính để thử nghiệm chế tạo lớp phủ composite Ni/nano- Al₂O₃ như sau:

- Mật độ dòng điện mạ: $D_c = 20 - 40 \text{ (A/dm}^2\text{)}$
- Hàm lượng hạt Al₂O₃: $M = 10 - 20 \text{ (g/l)}$
- Nhiệt độ dung dịch mạ: $T = 30 - 50 \text{ (}^\circ\text{C)}$

Thực hiện các thí nghiệm theo các phương án nêu ở Bảng 3 và tiến hành đo tốc độ mòn, thu được các kết quả nêu ở Bảng 4.

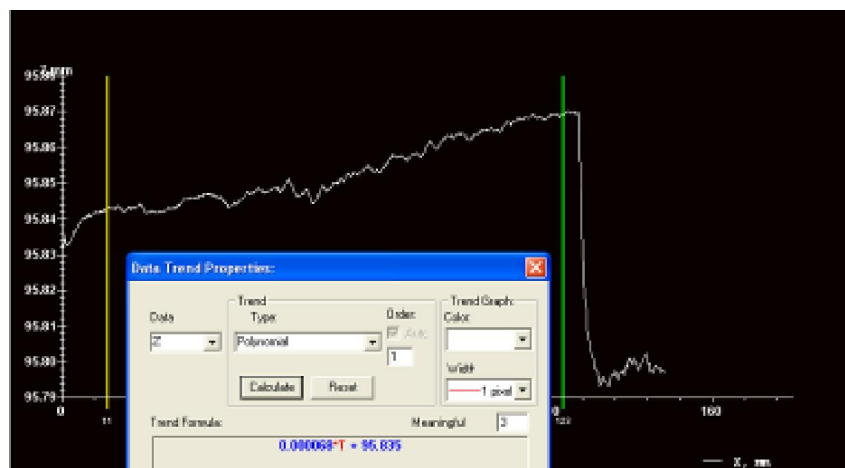
Bảng 4. Kết quả đo tốc độ mài mòn của các mẫu thực nghiệm

TT	Ký hiệu mẫu	D _c (A/dm ²)	M (g/l)	T (°C)	Tốc độ mài mòn (mm/s)
1	TN1	20	10	30	4,4 x 10 ⁻⁵
2	TN2	40	10	30	4,32 x 10 ⁻⁵
3	TN3	20	20	30	4,15 x 10 ⁻⁵
4	TN4	40	20	30	3,08 x 10 ⁻⁵
5	TN5	20	10	50	4,56 x 10 ⁻⁵
6	TN6	40	10	50	4,3 x 10 ⁻⁵
7	TN7	20	20	50	3,86 x 10 ⁻⁵
8	TN8	40	20	50	3,04 x 10⁻⁵
9	TN9	30	15	40	3,17 x 10 ⁻⁵
10	TN10	30	15	40	3,21 x 10 ⁻⁵
11	TN11	30	15	40	3,24 x 10 ⁻⁵

Các kết quả thí nghiệm được xử lý tối ưu bằng phần mềm Modde 5.0 và đã tính toán xác định được chế độ công nghệ mạ xoa cho tốc độ mài mòn thấp nhất (tương ứng với mẫu TN-8) như sau:

- Mật độ dòng điện mạ $D_c = 40 \text{ A/dm}^2$
- Hàm lượng hạt Al₂O₃ trong dung dịch $M = 20 \text{ g/l}$
- Nhiệt độ dung dịch mạ $T = 50^\circ\text{C}$

3.3. Thử nghiệm mẫu mạ Ni không có hạt Al₂O₃ cùng chế độ mạ với chế độ tối ưu



Hình 9. Đồ thị thí nghiệm mài mòn của mẫu mạ niken không chứa nano-Al₂O₃

Tiến hành mạ mẫu Ni dùng cùng dung dịch, thiết bị và chế độ như mẫu mạ tối ưu nêu trên. Kết quả thí nghiệm đối với mẫu mạ Ni nêu ở Hình 9 cho thấy tốc độ mài mòn đạt $6,8 \times 10^{-5}$ mm/s, tức là gấp 2,2 lần tốc độ mài mòn của mẫu mạ nanocomposite ở chế độ tốt nhất TN-8.

4. KẾT LUẬN

Qua các nghiên cứu thực nghiệm về ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ mạ xoa composite Ni/nano- Al_2O_3 , chúng ta rút ra một số kết luận như sau:

- 14 thí nghiệm thăm dò đã chế tạo được lớp mạ xoa composite Ni/nano- Al_2O_3 và xác định được các miền khảo sát ảnh hưởng của 3 thông số công nghệ mạ xoa chính tới độ bền mài mòn khô: mật độ dòng điện $D_c = 20 \div 40 \text{ A/dm}^2$; nhiệt độ dung dịch mạ $T = 30 \div 50^\circ\text{C}$; hàm lượng hạt nano Al_2O_3 $M = 10 \div 20 \text{ g/l}$.

- Đã xác định được bộ thông số chế độ mạ xoa tạo được lớp mạ xoa composite Ni/nano- Al_2O_3 có độ bền mài mòn tốt nhất là: Mật độ dòng điện mạ $D_c = 40 \text{ A/dm}^2$; Hàm lượng hạt Al_2O_3 trong dung dịch $M = 20 \text{ g/l}$; Nhiệt độ dung dịch mạ $T = 50^\circ\text{C}$.

- Lớp mạ xoa composite Ni/nano- Al_2O_3 có thể nâng cao độ bền mài mòn gấp hơn 2 lần so với lớp mạ Ni thường.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn các đồng nghiệp tại Bộ môn Cơ học máy - Khoa Cơ khí - Trường Đại học Lê Quý Đôn và Viện Kỹ thuật Nhiệt đới - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam đã hỗ trợ, giúp đỡ trong quá trình nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Văn Lộc, (2012), *Công nghệ mạ đặc biệt*, NXB Bách khoa, Hà Nội.
- [2]. Nguyễn Minh Tuyền, (2005), *Quy hoạch thực nghiệm*, NXB KH & KT Hà Nội.
- [3]. U.S. Patents 4,547,407 and 4,906,532.
- [4]. D. Dong, X.H. Chen, W.T. Xiao, G.B. Yang, P.Y. Zhang (2009), "Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings", *Applied Surface Science*, 7051–7055.
- [5]. Lingzhong Du, Binshi Xu, Shiyun Dong, Hua Yang, Yixiong Wu, (2005), "Preparation, microstructure and tribological properties of nano- Al_2O_3 /Ni brush plated composite coatings", (192), 311 - 316.
- [6]. Taher Rabizadeh, Saeed Reza Allahkaram, (2011), "Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles", *Materials and Design*, (32), 133-138.
- [7]. Leon L. Shaw, Daniel Goberman, Ruiming Ren, Maurice Gell, Stephen Jiang, You Wang, T. Danny Xiao, Peter R. Strutt, (2000), "The Dependency of Microstructure and Properties of Nanostructured Coatings on Plasma Spray Conditions", *Surface and Coatings Technology*, 1-8.
- [8]. A. Sadeghzadeh-Attar, G. AyubiKia, M. Ehteshamzadeh, (2016), "Improvement in tribological behavior of novel sol-enhanced electroless Ni-P-SiO₂ nanocomposite coatings", *Surface & Coatings Technology*, (307), 837–848.
- [9]. Bin Wua, Bin-shi Xu, Bin Zhang, Yao-hui Lü, (2007), "Preparation and properties of Ni/nano- Al_2O_3 composite coatings by automatic brush plating", *Surface and Coatings Technology*, (201), 6933–6939.
- [10]. ASTM G99-17 "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus".