

Nghiên cứu mạ niken-volfram compozit định hướng thay thế lớp mạ crôm cứng

Nguyễn Văn Chiến¹, Nguyễn Văn Tú^{2*}

¹Khoa Công nghệ hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Ngày nhận bài 28/3/2017; ngày chuyển phản biện 18/4/2017; ngày nhận phản biện 5/5/2017; ngày chấp nhận đăng 9/5/2017

Tóm tắt:

Thời gian gần đây, lớp mạ hợp kim niken-volfram (Ni-W) phát triển và có tiềm năng thay thế cho lớp mạ crôm cứng để ứng dụng trong kỹ thuật. Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện, công nghệ mạ đến tính chất cơ lý, thành phần hóa học của lớp mạ Ni-W. Các kết quả phân tích SEM-EDS đã chỉ ra, lớp mạ Ni-W có thành phần W từ 4,5 đến 14,2% và hàm lượng W phụ thuộc vào mật độ dòng. Khi hàm lượng W trong hợp kim khoảng 10,3-14,2%, độ cứng hợp kim đạt 880 kG/mm² và có thể ứng dụng thay thế lớp mạ crôm cứng.

Từ khóa: Hợp kim Ni-W, mạ Ni-W, Ni-W compozit.

Chỉ số phân loại: 2.5

Study on nickel-tungsten composite plating oriented to replace hard chromium plating layers

Van Chien Nguyen¹, Van Tu Nguyen^{2*}

¹Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry

²Institute of Chemistry - Materials, Institute of Military Science and Technology

Received 28 March 2017; accepted 9 May 2017

Abstract:

Nowadays, nickel-tungsten plating process has a high potential of alternating the electroplating of hard chromium in engineering applications. In this work, mechanical properties and chemical composition of the Ni-W coating have been investigated. The results show that the electrodeposits have the W contents of 4.5, 8.6, 10.7, 14.2, and 10.3% at the current densities of 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, and 1.0 A/dm², respectively. Moreover, the alloys with the W contents of 10.3-14.2% exhibit the hardness about 880 kG/mm².

Keywords: Ni-W alloy, Ni-W composite, Ni-W plating.

Classification number: 2.5

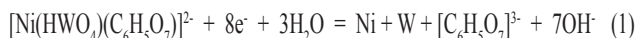
Mở đầu

Lớp mạ crôm có nhiều ưu điểm về tính chống ăn mòn, chịu mài mòn và ma sát. Lớp mạ crôm cứng có cấu tạo và tổ chức khác với crôm đúc, có độ cứng và chịu mài mòn rất cao, dùng để mạ phục hồi những chi tiết bị mài mòn như xi lanh, pittông, chi tiết máy, khuôn ép nhựa... [1, 2]. Công nghệ mạ crôm truyền thống là từ dung dịch mạ có axit crômíc (Cr(VI)) và ion sunfat. Tuy nhiên, do việc sử dụng hóa chất trên cơ sở hợp chất Cr(VI) gây độc (tác nhân gây ung thư) nên tại nhiều nước công nghiệp phát triển hiện nay người ta đưa ra các quy định hạn chế hoặc cấm sử dụng hợp chất Cr(VI) để cromat hóa cho lớp mạ kẽm, nhôm hoặc hợp kim, cũng như dung dịch mạ crôm. Vì vậy, việc thay thế hoặc sử dụng hạn chế hợp chất Cr(VI) trong các dung dịch mạ crôm hoặc sử dụng các lớp mạ có tính chất thay thế lớp mạ từ dung dịch chứa Cr(VI), hoặc mạ crôm từ dung dịch Cr(III) đang thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước và quốc tế [3-10]. Những nghiên cứu gần đây chỉ ra các lớp mạ hợp kim niken-volfram, coban-volfram có các tính chất cơ lý, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn tương đương lớp mạ crôm cứng, đặc biệt đối với các chi tiết làm việc ở điều kiện chịu ma sát và nhiệt độ cao [11-15]. Đối với mạ hợp kim Ni-W, các nghiên cứu cho thấy dung dịch amonicitrat [3] dễ sử dụng, hiệu quả và có nhiều đặc tính ưu việt khác. Cơ chế tạo hợp kim Ni-W compozit trong dung dịch phức chứa muối citrat đã được các tác giả trước đây nghiên cứu [3, 8] và giải thích theo cơ chế sau:

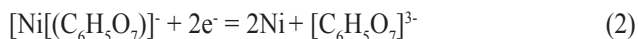
Trong dung dịch, các anion WO_4^{2-} (volframát) và $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (citrat) tạo thành tổ hợp phức dạng:

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvantu882008@yahoo.com

$H^+ + WO_4^{2-} + C_6H_5O_7^{3-} \rightarrow [HWO_4](C_6H_5O_7)]^{4-}$ hoặc kết hợp với Ni^{2+} thành $[(Ni)(HWO_4)(C_6H_5O_7)]^{2-}$ và phản ứng phóng điện từ phức này, tạo kết tủa đồng thời Ni-W.



Ngoài ra, đối với Ni^{2+} , có thể phóng điện trực tiếp từ phức $Ni(C_6H_5O_7)_2$, tạo kết tủa Ni kim loại.



Do vậy, thành phần hợp kim Ni-W, tính chất lớp mạ sẽ phụ thuộc rất lớn vào điện thế xảy ra trên điện cực, hay trực tiếp là mật độ dòng điện.

Trong bài báo này, bước đầu chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu dung dịch mạ hợp kim Ni-W từ dung dịch muối citrat, khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng đến thành phần hóa học và tính chất cơ lý, định hướng thay thế lớp mạ crom cứng truyền thống.

Thực nghiệm

Hóa chất, thiết bị

Các hóa chất sử dụng bao gồm: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, Na_2WO_4 , $Na_3C_6H_5O_7$, $(NH_4)_2SO_4$, HCl, NH_4OH (loại tinh khiết phân tích PA).

Các thiết bị bao gồm: Dụng cụ thủy tinh, thiết bị gia nhiệt, chỉnh lưu.

Dung dịch mạ hợp kim Ni-W được lựa chọn khảo sát có thành phần là: 60-80 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ + 50 g/l Na_2WO_4 + 60-80 g/l $Na_3C_6H_5O_7$ (natri citrat) + 60 g/l $(NH_4)_2SO_4$. Chỉnh pH = 6 đến 7 bằng axit HCl loãng, chạy điện ở mật độ dòng catot 0,01-0,05 A/dm², thời gian 90-120 phút, nhiệt độ 65°C.

Chuẩn bị mẫu đo và chế độ mạ

Đối với mẫu đo ảnh SEM, phân tích EDS, XRD được mạ trên vật liệu đồng hồ có diện tích khả kiến 2 cm², thời gian mạ 30 phút, ở các chế độ mật độ dòng khác nhau.

Đối với mẫu đo độ cứng, độ mài mòn được mạ trên mẫu chuẩn làm bằng vật liệu thép 9XC, tổng hai mặt mạ (3163,55 mm²), được mạ trong thời gian 90 và 60 phút, tương ứng ở mật độ dòng 0,1 A/dm² và 0,3 A/dm². Riêng mẫu mạ crom cứng được mạ trong dung dịch và chế độ như sau: CrO_3 250 g/l, H_2SO_4 2,5 g/l, Cr^{3+} khoảng 3-5 g/l, nhiệt độ 55°C, mật độ dòng 30 A/dm², thời gian 30 phút, chi tiết mẫu chuẩn tương tự mẫu mạ hợp kim Ni-W.

Các mẫu trước khi mạ được đánh bóng qua giấy giáp số mịn, chủng loại 400, 600, 1500 và 2000 (Nhật Bản).

Phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại được sử

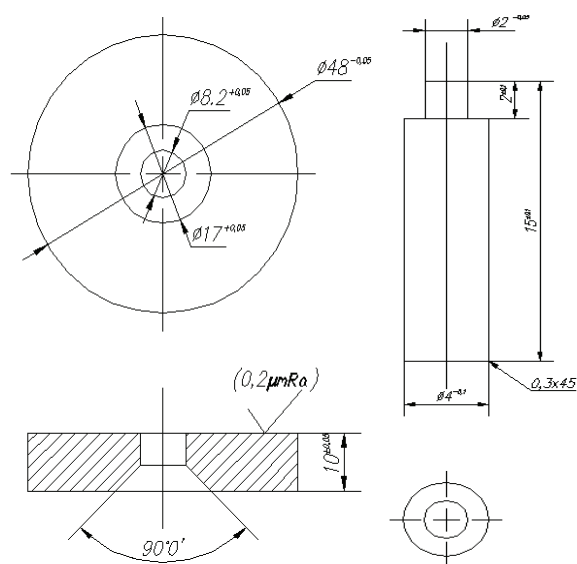
dụng để phân tích đánh giá chất lượng lớp mạ Ni-W composit. Dưới đây giới thiệu sơ lược các phương pháp đo và thiết bị đo sử dụng đánh giá, phân tích chất lượng lớp mạ.

Chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), kết hợp phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được phân tích trên thiết bị JSM 6610 LA-Jeol (Nhật Bản) tại Viện Hóa học - Vật liệu. Các mẫu xác định thành phần bằng phương pháp EDS đều được phân tích ở 3 vùng khác nhau trên bề mặt, thành phần của mẫu là giá trị trung bình của 3 số liệu đo.

Mẫu phân tích Ronghen (RXD) được đo trên thiết bị X'Pert Pro tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Mẫu đo chịu mài mòn, đo theo tiêu chuẩn ASTM-G77:2010, đo khả năng chịu mài mòn trượt của vật liệu sử dụng mẫu xoay tròn.

Chốt là thép 9XC được nung ở nhiệt độ (870±5°C), sau đó tôi trong dầu đạt độ cứng 62-64 HRC và ram thấp ở nhiệt độ 170±5°C đạt độ cứng 61-63 HRC. Đĩa làm bằng thép 9XC.



Hình 1. Chốt và đĩa đo độ mài mòn.

Cường độ mòn của vật liệu được tính theo công thức:

$$\text{Cường độ mòn} = \frac{V}{NS}$$

$$\text{Với: } V \text{ là thể tích mài mòn } (V = \frac{M-m}{\gamma})$$

trong đó M là khối lượng mẫu trước khi thử (g); m là khối lượng mẫu sau khi thử (g); γ là tỷ trọng mẫu thử (g/cm³);

N: Tải trọng (N);

S: Quãng đường trượt ($S = n \times 2 \times \pi \times R$ (mm)), trong đó n là tổng số vòng quay (lần); R là bán kính trượt (mm).

Mẫu được đo trên thiết bị TE 97 Friction and Wear Demonstrator (Anh) của Phòng thí nghiệm vật liệu kỹ thuật cao thuộc Viện Cơ khí năng lượng và mỏ. Mẫu được đo ở điều kiện tải trọng sử dụng 20 N, tốc độ quay 10 vòng/phút.

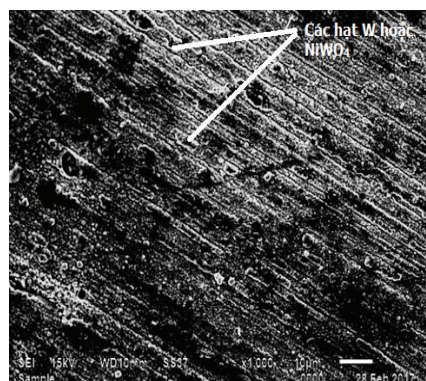
Độ cứng của lớp mạ được xác định theo phương pháp Vicker - được coi là phương pháp chuẩn đo độ cứng kim loại. Các tính toán của phương pháp thử Vicker không phụ thuộc kích cỡ của đầu thử. Đầu thử có thể sử dụng cho mọi loại vật liệu. Phép thử sử dụng một mũi thử kim cương hình chóp 4 cạnh có kích thước tiêu chuẩn, góc giữa các mặt phẳng đối diện là $136^\circ (\pm 3^\circ)$.

Mũi thử được ấn vào vật liệu dưới tác dụng của các tải trọng 100 N. Lớp mạ được xác định độ cứng trên thiết bị đo Struers tại Học viện Kỹ thuật quân sự.

Kết quả và thảo luận

Phân tích ảnh SEM-EDS

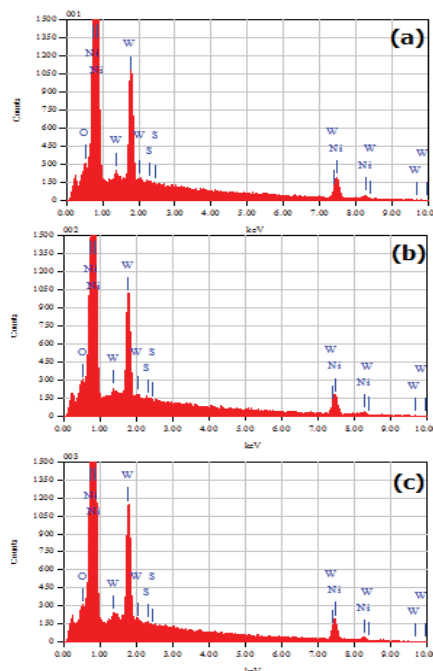
Kết quả phân tích ảnh SEM-EDS của mẫu mạ được chỉ ra ở trên hình 2, 3 và bảng 1. Từ đó cho thấy lớp mạ có chứa 4,5-14,2% khối lượng W, phụ thuộc vào mật độ dòng sử dụng. Lớp mạ ngoài thành phần chính là Ni và W còn có các tạp chất khác là nguyên tố O, S chiếm tỷ lệ nhỏ khoảng 0,4 % khối lượng (phổ EDS hình 3). Theo M. Obradović [9] và N. Eliaz [10], sự có mặt của tạp chất O, S trong lớp mạ được giải thích do sự cộng kết và đồng kết tủa của các hợp chất dạng WO_4^{2-} , SO_4^{2-} có mặt trong lớp mạ.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu mạ Ni-W, ở mật độ dòng 0,3 A/dm².

Mật độ dòng có ảnh hưởng lớn tới thành phần W có trong lớp mạ, ở mật độ dòng 0,5 A/dm², thu được lớp mạ có chứa hàm lượng W cao nhất (14,2%). Khi tăng mật độ dòng lớn hơn 0,5 A/dm², hàm lượng W có xu hướng giảm dần, điều này được giải thích có liên quan đến cơ chế phóng điện trong dung dịch phức. Ở mật độ dòng nhỏ

(nhỏ hơn 0,5 A/dm²), quá trình phóng điện giải phóng W kim loại từ dung dịch phức khó khăn hơn sự phóng điện của Ni^{2+} từ dung dịch phức, cho nên khi tăng mật độ dòng sẽ tăng hàm lượng W trong thành phần lớp mạ. Nhưng khi mật độ dòng tăng quá 0,5 A/dm², quá trình phóng điện của cả WO_4^{2-} , Ni^{2+} từ dung dịch phức đều tăng, nhưng quá trình phóng điện của Ni^{2+} ở mật độ dòng lớn ưu tiên hơn, nên hàm lượng Ni trong hợp kim sẽ tăng khi mật độ dòng điện lớn hơn 0,5 A/dm².



Hình 3. Phổ EDS của mẫu mạ Ni-W composit, ở chế độ mạ khác nhau: (a) 0,1 A/dm²; (b) 0,3 A/dm² và (c) 0,5 A/dm², thành phần dung dịch mạ: 60-70 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ + 50 g/l Na_2WO_4 + 60-80 g/l $Na_2C_2O_4$ + 60 g/l $(NH_4)_2SO_4$, pH = 6-7.

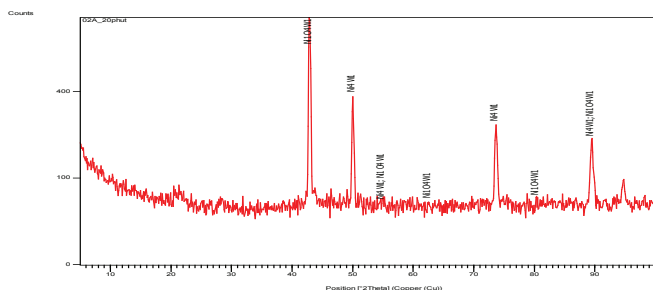
Bảng 1. Thành phần % nguyên tố trong lớp mạ Ni-W composit phụ thuộc mật độ dòng.

Tên mẫu, chế độ mạ	Ni (%)	W (%)	Khác (%)
0,1 A/dm ²	95,1	4,5	0,4
0,2 A/dm ²	91,1	8,6	0,3
0,3 A/dm ²	89,1	10,7	0,2
0,5 A/dm ²	85,5	14,2	0,3
1,0 A/dm ²	89,5	10,3	0,2

Ảnh SEM trên hình 2 cho thấy, các hạt W hoặc $NiWO_4$ phân bố đồng đều trên lớp mạ, điều này chỉ ra lớp mạ Ni-W dạng composit (sẽ được nghiên cứu thêm bằng phương pháp phân tích Ronghen).

Phân tích Ronghen

Kết quả phân tích ảnh Ronghen (XRD) của mẫu mạ được chỉ ra ở hình 4. Từ trên hình chỉ rõ, mẫu có xuất hiện pic của kim loại Ni, W, $NiWO_4$ rất đặc trưng. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu được công bố trước đây, cũng như ảnh SEM ở trên [8].



Hình 4. Phổ XRD của mẫu mạ Ni-W composit ở chế độ mạ 0,2 A/dm², thành phần dung dịch mạ: 60-70 g/l NiSO₄.6H₂O + 50 g/l Na₂WO₄ + 60-80 g/l Na₃C₆H₅O₇ (natri citrat) + 60 g/l (NH₄)₂SO₄, pH = 6-7.

Đo độ cứng, độ mài mòn

Kết quả đo độ cứng và độ mài mòn của lớp mạ có hàm lượng W 10,7% (khối lượng) được cho ở bảng 2. Bảng 2 chỉ ra, lớp mạ Ni chứa W (10,7%) cải thiện đáng kể độ cứng, độ mài mòn. Nguyên nhân cải thiện độ cứng của lớp mạ được giải thích là do sự có mặt của W, tạo hợp chất NiWO₄, hoặc W kim loại làm tăng độ cứng so với lớp mạ Ni (thông thường lớp mạ Ni đơn chất từ dung dịch Watt có độ cứng khoảng 200, hoặc trên cơ sở dung dịch Watt có bổ sung chất mạ bóng, có độ cứng khoảng 400 (kg/mm²)) [3]. Sự có mặt của các hợp chất NiWO₄ hoặc kim loại W tạo thành hợp chất dạng composit làm thay đổi cấu trúc tinh thể của niken, tương tự các quá trình mạ Ni composit với các chất trơ như Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SiC, ZrO₂, WC, BN, CNTs (carbon nano tube), kim cương (diamond)... để cải thiện tính chất cơ lý [13, 15, 16].

Bảng 2. Tính chất cơ lý của lớp mạ Ni-W composit có chứa 10% W.

Tên mẫu	Độ cứng (kg/mm ²)	Khối lượng trước khi đo (g)	Khối lượng sau khi đo (g)	Giảm khối lượng (mg)
Cr cứng	1000	132,5114	132,5113	1
Ni-W (4,5%)	600	132,7920	132,7915	5
Ni-W (10,7%)	880	131,4687	131,4686	1

Kết luận

Việc nghiên cứu, khảo sát lớp mạ Ni-W composit chịu mài mòn định hướng ứng dụng cho lớp mạ crom cứng bước đầu cho kết quả khả quan, tạo được lớp mạ Ni-W có hàm lượng W đạt từ 4,5-14,2%. Với dung dịch mạ có thành phần và chế độ sau: 60-80 g/l NiSO₄.6H₂O + 50 g/l Na₂WO₄ + 60-80 g/l Na₃C₆H₅O₇ (natri citrat) + 60 g/l (NH₄)₂SO₄, pH = 6-7, mật độ dòng catot 0,1-1,0 A/dm², nhiệt độ 65-70°C, cho lớp mạ có thành phần ổn định, bóng, mịn và hàm lượng W có trong lớp mạ phụ thuộc vào

mật độ dòng điện. Lớp mạ Ni-W thu được có chất lượng tốt, cải thiện độ cứng, chịu mài mòn so với lớp mạ Ni, độ cứng đạt 88% so với lớp mạ crom cứng truyền thống. Với kết quả này, lớp mạ hợp kim Ni-W có triển vọng thay thế lớp mạ crom truyền thống cho các chi tiết cơ khí chịu mài mòn.

Trong khuôn khổ bài báo, các tác giả mới nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ dòng đến thành phần, tính chất cơ lý của lớp mạ, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu các yếu tố thành phần dung dịch, nhiệt độ, pH ảnh hưởng tới chất lượng lớp mạ và công bố trong các công trình tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Minh Hoàng (2001), *Công nghệ mạ điện*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [2] Nguyễn Văn Lộc (2005), *Công nghệ mạ điện*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [3] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, V. Torabinejad, A.R. Sabour Rouhaghdam (2016), "Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications", *Surface & Coatings Technology*, **307**, pp.978-1010.
- [4] Nguyễn Thị Thanh Hương, Lê Bá Thắng, Trương Thị Nam, Nguyễn Văn Chiến (2015), "Nghiên cứu hình thái, cấu trúc của màng thụ động Cr³⁺ trên nền mạ kẽm", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ (VAST)*, **53(2)**, tr.221-230.
- [5] Patrick Benaben (2011), "An Overview of Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Solutions", *Products finishing magazine*, PE online.
- [6] Nguyen Xuan Huy, Nguyen Duy Ket, Le Xuan Que (2016), "A novel study on chromium electrochemical deposition from Cr(III)-glycine complex solution", *International Journal of Development Research*, **6(11)**, pp.10308-10312.
- [7] Matsui, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi (2013), "Effect of additives on tensile properties of bulk nanocrystalline Ni-W alloys electrodeposited from a sulfamate bath", *Mater. Lett.*, **99**, pp.65-67.
- [8] S. Kabi, K. Raeissi, A. Saatchi (2009), "Effect of polarization type on properties of Ni-W nano-crystalline electrodeposits", *J. Appl. Electrochem*, **39**, pp.1279-1285.
- [9] M. Obradović, R. Stevanović, A. Despić (2003), "Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte", *J. Electroanal. Chem.*, **552**, pp.185-196.
- [10] N. Eliaz, E. Gileadi (2007), "The mechanism of induced codeposition of Ni-W alloys", *ECS Trans.*, pp.337-349.
- [11] N. Eliaz, E. Gileadi (2008), "Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals", *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, pp.191-301.
- [12] Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.C. Kwon (2003), "Influence of boric acid on the electrodeposition process and structures of Ni-W alloy coating", *Surf. Coat. Technol.*, **173**, pp.259-264.
- [13] M. Hashemi, S. Mirdamadi, H. Rezaie (2014), "Effect of SiC nanoparticles on microstructure and wear behavior of Cu-Ni-W nanocrystalline coating", *Electrochim. Acta*, **138**, pp.224-231.
- [14] G.S. Tasić, U. La njevac, M.M. Tasić, M.M. Kaninski, V.M. Nikolić, D.L. Žugić, V.D. Jović (2013), "Influence of electrodeposition parameters of Ni-W on Ni cathode for alkaline water electrolyser", *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, pp.4291-4297.
- [15] K.H. Hou, Y.C. Chen (2011), "Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al₂O₃ composite coatings", *Appl. Surf. Sci.*, **257**, pp.6340-6346.
- [16] Viet Hue Nguyen, Thi Anh Thi Ngo, Hong Hanh Pham, Ngoc Phong Nguyen (2013), "Nickel composite plating with fly ash as inert particle", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **23**, pp.2348-2353.