

CÔNG NGHỆ MẠ ĐIỆN HÓA KHÔNG SỬ DỤNG BỂ MẠ

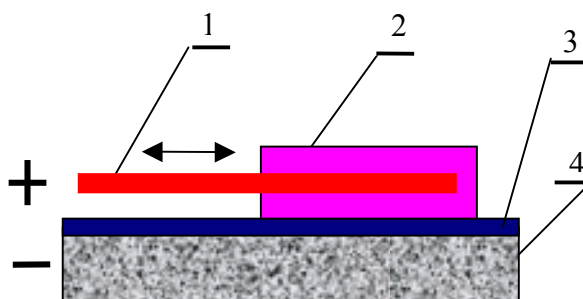
NGUYỄN ĐỨC HÙNG, NGUYỄN DUY KẾT

I. MỞ ĐẦU

Công nghệ mạ điện hóa thông dụng đều được thực hiện bằng hệ thống gồm: điện cực; các bể mạ dùng để chứa dung dịch điện li và hóa chất thích hợp cho xử lý vật mạ; nguồn điện cung cấp các dạng dòng mạ; các thiết bị phụ trợ và hỗ trợ nhằm ổn định nhiệt độ, pH, thành phần,... Song trong thực tế có nhiều đối tượng không thể áp dụng công nghệ mạ điện hóa thông thường như: các vật mạ có kích thước, khối lượng lớn; các sản phẩm chỉ cần mạ chọn lọc tại một số chi tiết hoặc diện tích nhất định; mạ phục hồi, sửa chữa các sản phẩm đã lắp đặt không thể tháo dỡ, mạ nhiều màu với các kim loại khác nhau trên một sản phẩm... Để khắc phục các hạn chế trên, công nghệ mạ điện hóa không sử dụng bể mạ (MĐHKSDBM) đã được nghiên cứu phát triển và ngày càng tỏ ra hiệu quả trong các lĩnh vực ứng dụng cho công nghiệp quốc phòng, hàng không, vũ trụ, điện tử, ô tô, cũng như các công trình văn hóa [1].

II. ĐẶC ĐIỂM

Mạ điện hóa không sử dụng bể mạ vẫn giữ bản chất các quá trình công nghệ và phản ứng điện cực như mạ điện thông thường, song được nghiên cứu cải tiến và thay đổi với đặc điểm cơ bản là: chỉ tiết được mạ cục bộ diện tích nhỏ với tiếp xúc chọn lọc, điện cực được di chuyển liên tục; quá trình mạ thường không liên tục không chỉ trên toàn bộ bề mặt vật mạ mà ngay cả ở mỗi diện tích nhỏ. Sơ đồ mô tả quá trình mạ được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý mạ điện hóa không dùng bể mạ

1. Anốt di động trên bề mặt;
2. Lớp vật liệu mang dung dịch điện li;
3. Lớp kim loại mạ;
4. Bề mặt vật cần mạ.

Dung dịch điện li trong tài liệu [2] được bổ sung phụ gia và điều chỉnh độ nhớt thích hợp để thấm vào lớp vật liệu 2 bọc xung quanh anốt 1, tại những điểm tiếp xúc giữa dung dịch và vật mạ 4 lớp mạ 3 sẽ được tạo thành. Trong quá trình mạ, anốt được di chuyển lần lượt liên tục từ

vùng này sang vùng khác với thời gian dừng tại một điểm không quá 15 giây. Tùy theo hình dạng vật mạ, bề mặt anot có thể có hình dáng kích thước khác nhau.

So với mạ thông thường MĐHKSBM có những khác biệt sau:

- Do quá trình mạ không liên tục, nên dung dịch mạ phải có khả năng giữ bề mặt luôn luôn hoạt tính không bị thụ động, đảm bảo lớp mạ không bị phân lớp, bong rộp.

- Dung dịch mạ phải có khả năng cung cấp đủ ion kim loại cần cho phản ứng điện cực với mật độ dòng cao (thường gấp 3 - 5 lần mạ thông thường mới đảm bảo được tốc độ mạ) và khoảng mật độ dòng cho phép rộng vì tại vùng gần vị trí anot tiếp xúc quá trình mạ vẫn xảy ra với tốc độ chậm hơn. Để đảm bảo yêu cầu này các dung dịch MĐHKSBM thường có nồng độ lớn và sử dụng những phụ gia thích hợp làm giảm phân cực, chống cháy, gai, hoạt tính bề mặt vật mạ.

- Dung dịch mạ cần có độ nhớt phù hợp để giữ được trên lớp vật liệu mang và giảm thiểu sự thất thoát do chảy trôi làm hao phí dung dịch và ảnh hưởng tới bề mặt chi tiết mạ. Trong thành phần dung dịch cần bổ sung chất keo dẫn, hoặc sử dụng dung dịch ở dạng gel được chọn sao cho không ảnh hưởng tới quá trình điện cực.

- Vật liệu mang dung dịch điện li phải có khả năng hấp phụ dung dịch cao, giữ được lượng lớn các chất phản ứng nhưng bền hóa học, bền nhiệt, bền điện hóa, không tham gia phản ứng hóa học hoặc điện hóa với bề mặt mạ.

Các chủng loại mạ điện hóa thông thường đã và đang được nghiên cứu ứng dụng vào công nghệ MĐHKSBM như: mạ vàng nguyên chất cũng như vàng hợp kim, mạ bạc bóng, mờ, mạ các kim loại quý platin, paladi, rودي và các kim loại thông dụng (Ni, Zn, Cu,...), đặc biệt ngay cả crom là kim loại rất dễ bị thụ động cũng đã có thể mạ được bằng công nghệ MĐHKSBM.

III. KẾT QUẢ ỨNG DỤNG VÀ THẢO LUẬN

1. Mạ vàng không dùng bề mạ

Vàng là kim loại quý, đắt chỉ phí đầu tư ban đầu lớn, vì vậy công nghệ MĐHKSBM có ý nghĩa kinh tế rất lớn nhất là khi mạ chi tiết lớn, đơn chiếc vì công nghệ này cần ít dung dịch, không phải chi phí xử lý thu hồi dung dịch mạ.

a. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Dung dịch nghiên cứu có thành phần theo bảng 1

Bảng 1. Thành phần các dung dịch nghiên cứu mạ vàng

Kí hiệu	Thành phần (g/l)				
	Au ⁺ trong KAu(CN) ₂	H ₂ C ₂ O ₄	HCOOH	pH	Chất keo
S ₁	15 - 25	60		4,5	
S ₂	15 - 25	60	40	4,5	15

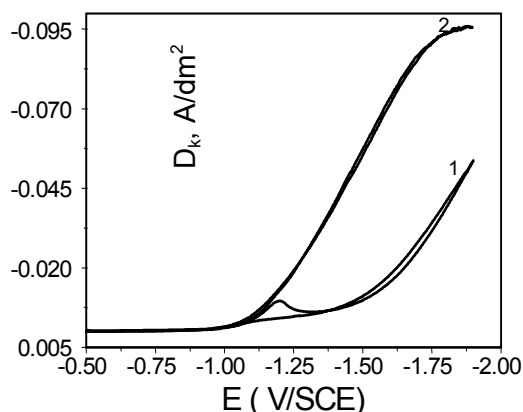
Dung dịch nghiên cứu dựa trên cơ sở dung dịch mạ vàng trong môi trường axit sử dụng chất đệm là hệ axit oxalic-oxalat, muối phức vàng với cyanua được điều chế từ vàng nguyên chất, chất hoạt hóa bề mặt và tăng tốc độ mạ là axit formic, chất làm tăng độ nhớt dung dịch phù

hợp với công nghệ mạ MĐHKSDDBM được tự chế tạo. Các phương pháp quét thể tuần hoàn, chụp hiển vi điện tử quét được sử dụng để nghiên cứu quá trình điện cực và cấu trúc của lớp mạ.

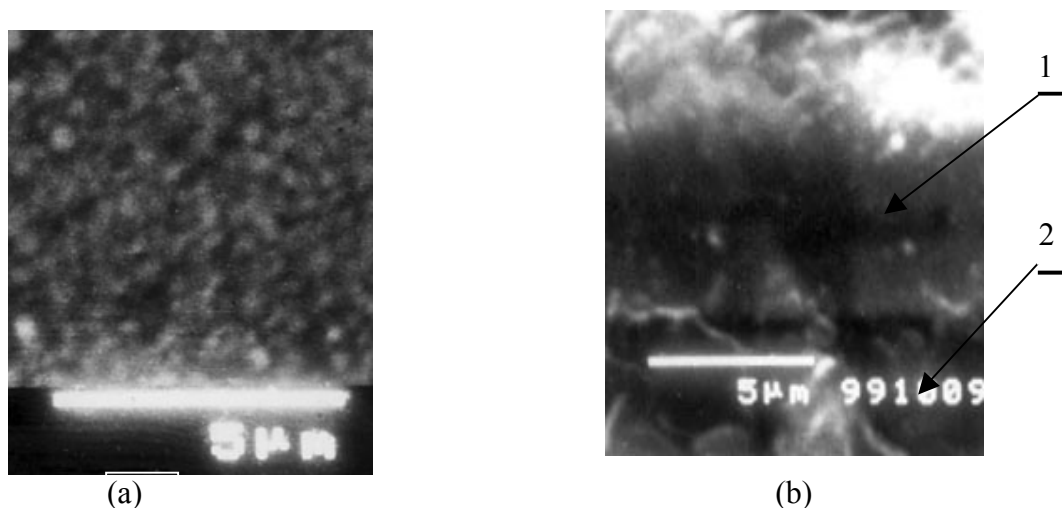
b. Kết quả và thảo luận

Đường cong phân cực của hai dung dịch S_1 và S_2 được trình bày trên hình 2.

Khi có mặt axit formic đường cong phân cực chuyển dịch rõ rệt về phía dương, do làm tăng hoạt tính bề mặt vật mạ, ngoài ra axit formic còn là chất chống gai chấy lớp mạ nên cho phép mạ được ở mật độ dòng cao [2, 3]. Mật độ dòng mạ cực đại cho phép tới 10 A/dm^2 vì vậy tốc độ mạ có thể đạt tới $60 \text{ }\mu\text{m/h}$, lớp mạ hình thành ngay khi di chuyển anốt tiếp xúc với bề mặt mạ.



Hình 2. Đường cong phân cực dung dịch mạ vàng
1 - trong dung dịch S_1 ; 2 - trong dung dịch S_2



Hình 3. Ảnh SEM bề mặt lớp mạ vàng theo công nghệ MĐHKSDDBM
A - Bề mặt; b - Mặt cắt ngang: 1. Lớp mạ vàng; 2. Lớp mạ bạc lót

Dung dịch có độ nhớt cao nên không bị chảy khi thao tác mạ. Trong quá trình mạ ion Au^+ bị nghèo dần nên tốc độ mạ chậm, khi đó phải dừng mạ và thêm dung dịch. Dung dịch mạ ở cốc chung cũng bị loãng dần nên cần định kỳ bổ sung muối vàng và điều chỉnh pH. Để đảm

bảo lớp mạ đồng đều cần chú ý thao tác cả về tiếp xúc anốt cũng như thay thế dung dịch. Do không tính được chính xác mật độ dòng điện nên cần duy trì một điện thế ổn định, phù hợp với kiểu dáng anốt. Khi lượng dung dịch lấy quá nhiều hoặc thao tác không hợp lý (áp anốt quá mạnh, dung dịch loãng...) dung dịch sẽ bị cháy, làm ảnh hưởng tới bề mặt chưa mạ, cần phải xịt rửa kịp thời. Chiều dày lớp mạ phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc giữa anốt và vật mạ, có thể mạ với chiều dày mong muốn mà vẫn đảm bảo chất lượng về độ bóng cũng như độ bám dính của lớp mạ. Ảnh SEM chụp bề mặt và mặt cắt ngang lớp mạ được trình bày trên hình 3

Hình 3 cho thấy lớp mạ vàng liên kết tốt với lớp mạ bạc lót và mặc dù chiều dày tới 10 μm lớp mạ cũng không bị nứt, phân lớp, bong tróc.

2. Ứng dụng công nghệ MĐHKSDMB

a. Đặc điểm sản phẩm

Sản phẩm mạ là tượng Phật được đúc theo công nghệ cổ truyền từ hợp kim đồng có kích thước lớn: cao 1,4 m, chiều rộng lớn nhất 0,8m, nặng hơn 300 kg (hình 4). Thành phần của hợp kim không đồng đều chứa nhiều tạp chất đặc biệt là chì nên rất khó tẩy rửa, bề mặt dễ bị xám đen khi tiếp xúc với các hóa chất: axit, cyanua... Do đúc tự nhiên trong khuôn đất nên sản phẩm nhiều rỗ khí, rỗ xỉ khó khăn cho khâu mạ.

b. Lựa chọn kết cấu lớp mạ

Lớp mạ vàng tuy có độ bền oxy hóa cao nhưng có ái lực rất mạnh với đồng kim loại [5] nên đồng dễ khuếch tán vào lớp mạ vàng làm lớp mạ bị tối. Vì vậy để đảm bảo yêu cầu trang trí và bảo vệ cho sản phẩm kết cấu lớp mạ hợp lý là: lớp lót Ag 10 μm , lớp mạ vàng 1 μm và lớp ngoài cùng sơn phủ bằng lớp sơn trong 2K để tăng cường bảo vệ cho lớp mạ vàng không bị mài mòn.

c. Xử lý rỗ

Các vết rỗ trên bề mặt sản phẩm rất khó phát hiện sau khi đánh bóng, nhưng sau khi xử lý bề mặt tiến hành mạ bạc theo công nghệ MĐHKSDMB một lớp mỏng các vết rỗ sẽ xuất hiện rất rõ. Các vết rỗ được trám bằng keo dẫn điện và đánh bóng đến phẳng như nền sau đó mạ bạc lần thứ hai.

d. Mạ bạc bằng công nghệ MĐHKSDMB

Để mạ bạc cần sử dụng hai dung dịch: dung dịch mạ sơ cấp và dung dịch mạ tốc độ cao. Thành phần các dung dịch được trình bày trong bảng 2.



Hình 4. Tượng Phật sau khi mạ vàng hoàn chỉnh

Bảng 2. Thành phần dung dịch mạ bạc bằng công nghệ MĐHKSDMB

Tên dung dịch	Thành phần (g/l)			
	Ag ⁺ trong Kag(CN) ₂	NaCN _{Tự do}	Chất làm bóng	Chất keo
Mạ sơ cấp	2 - 4	100	1 - 2	15
Mạ tốc độ cao	100 - 150	100	3 - 5	15

Chất làm bóng được chế tạo trên cơ sở chiết xuất từ mecaptobenzothiazol (xúc tiến M) có bổ sung một số chất làm mềm và san bằng, chất tạo keo dùng chung cho cả mạ bạc và vàng. Lớp mạ bạc từ các dung dịch trên bằng công nghệ mạ MĐHKSDMB cho chất lượng tốt, lớp mạ bóng, bám chắc với nền.

g. Mạ vàng bằng công nghệ MĐHKSDMB

Lớp mạ bạc được gia công bóng bổ sung sau đó mạ vàng theo thành phần và công nghệ mục 1, phần III. Dung dịch mạ vàng khi rơi vào bề mặt lớp mạ bạc có thể làm cho lớp mạ bị đen, xám vì vậy nên mạ từ dưới lên trên. Công nghệ mạ vàng MĐHKSDMB có ưu việt: tốc độ mạ nhanh, lớp mạ vàng bóng màu vàng kim đẹp.

Bằng các giải pháp công nghệ trên các tượng Phật và tượng Trần Hưng Đạo đã được thực hiện thành công mạ vàng trang trí vừa tăng tính thẩm mỹ vừa bảo đảm độ bền màu, bền trong môi trường có tác động ăn mòn với chi phí dung dịch thấp mà vẫn đảm bảo chất lượng sản phẩm.

IV. KẾT LUẬN

- Công nghệ MĐHKSDMB có cùng nguyên lý mạ điện hóa nhưng được cải tiến về công cụ, thành phần và chế độ công nghệ để thực hiện hợp lý các phản ứng điện hóa nhanh không cần sử dụng bể mạ đã tỏ ra có nhiều hiệu quả trong kỹ thuật, đời sống cần phải tiếp tục nghiên cứu ứng dụng.

- Các công nghệ MĐHKSDMB với kim loại bạc và vàng lên nền đồng đúc đã giải quyết được yêu cầu chất lượng, mỹ thuật và hiệu quả kinh tế cho các tác phẩm văn hóa, nghệ thuật.

- Công nghệ MĐHKSDMB có nhiều triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt hiệu quả cao trong việc mạ trang trí các vật mạ có diện tích bề mặt và trọng lượng lớn, đơn chiếc như các tượng đài của các công trình văn hóa để góp phần nâng cao giá trị thẩm mỹ và độ bền về thời gian cho công trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Schlesinger, M. Paunovic - Modern Electroplating, 4th Edition, Hardcover, August 2000.
2. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay kỹ thuật mạ, NXBKHK&KT, Hà Nội, 1989.
3. Nguyễn Duy Kết, Trần Trọng Hiếu, Nguyễn Đức Hùng - Mạ hợp kim vàng - niken tốc độ cao, Tạp chí Khoa học, Kỹ thuật và Công nghệ quân sự **12** (9) (2003) 90-95
4. United States Patent: 5,169,414, Dec. 1992 and 4,615,774, Oct 1986.
5. Nguyễn Duy Kết, Nguyễn Tiến Sơn, Nguyễn Đức Hùng - Mạ hợp kim hai cấu tử AuCu, Tạp chí Nghiên cứu Khoa học, Kỹ thuật và Công nghệ quân sự **12** (5) (2003) 94-99.

SUMM ARY

ELECTROPLATING WITHOUT IMMERSION TANKS

A new method of electroplating without immersion in eletrolyte bath is used with concentrated solutions and innert mobilelectrode on selective area of cathode. The electrolyte is absorbed in porous material wrapped around an mobileanode as brush. This Electrobrushplating was used for deposition of gold and silver on very big, large and heavy copper alloys objects such as historic Monument and Buddhabody with most economical effect.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 28 tháng 2 năm 2005

Viện Hóa học - Vật liệu – Môi trường, Bộ Quốc phòng.