



CÁC PHƯƠNG PHÁP GIA CÔNG HÓA

MỤC LỤC

CHƯƠNG 3	74
CÁC PHƯƠNG PHÁP	75
Hình 3.1. Cắt lẹm trong gia công hóa.....	78
Fe = u/d	78
Chi tiết gia công.....	78
Lớp bảo vệ.....	78
<i>Hình 3.2: Trình tự các bước phay hóa</i>	79
Hình 3.3 Trình tự các bước gia công tạo phôi hóa.....	82
Hình 3.5. Trình tự các bước gia công quang hóa.....	85
Những yêu cầu cần thiết trước khi gia công quang hóa:.....	85
Phôi	85
Chất khắc hóa.....	85
Một số sản phẩm gia công quang hóa:	86
Hình 3.6. Độ tinh xảo của sản phẩm được gia công bằng phương pháp quang hóa.	87
Phương pháp mạ hóa học nhờ phản ứng trao đổi.	87
$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu\downarrow + Fe^{2+}$	87
Phương pháp mạ hóa tiếp xúc.	87
$Me^{Ze+} + Ze \rightarrow Me\downarrow$	87
Phương pháp tạo lớp mạ nhờ phản ứng khử hóa học.	88
Phương pháp tạo lớp mạ nhờ xúc tác.	88
<i>Đối với các chi tiết thép không gỉ và thép bền axit.</i>	89
<i>Đối với các loại thép X18H9T có thể tiến hành tẩy dầu mỡ theo các bước sau:</i>	89
Phương pháp 1	92
Phương pháp 2	92
Bảng 3.8.	97
Mạ niken	97
Muối niken : $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	97
Phân loại mạ niken	98
$Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni\downarrow + 2H^+$	99
Anh hưởng của các tham số lên quá trình mạ niken hóa.	99
Anh hưởng của các chất trong dung dịch lên quá trình mạ niken.	99
<i>Anh hưởng của $NiCl_2$</i>	99
Anh hưởng của nồng độ CH_3COONa lên tốc độ mạ.	100
Anh hưởng của chất kích thích lên tốc độ mạ niken.	100
Anh hưởng của chất tạo phức, chất đệm lên quá trình mạ niken hóa học.	102
<i>Chất làm ổn định dung dịch mạ niken.</i>	102
Anh hưởng các tham số làm việc lên quá trình mạ niken hóa học	102
<i>Anh hưởng của kim loại nền lên quá trình mạ niken.</i>	103
$Al - 3e \rightarrow Al^{3+}$	103
Mạ đồng.	104
Mạ đồng trao đổi.	105
Mạ thiếc.	106
Mạ thiếc tiếp xúc.	106
Mạ crom (Cr).	107
Mạ crom hóa học cho đồng và hợp kim đồng.	107
Mạ crom hóa học cho các chi tiết sắt (Fe), thép.	108
Mạ sắt (Fe)	109
Mạ Cadimi (Cd).	109
Mạ bạc.	110
Mạ vàng.	110
a. Tính chất và ứng dụng.	111
b. Tạo lớp dẫn điện lên nền vật liệu phi kim loại.	111

c. Tăng chiều dày lớp mạ.	112
d. Phân loại.	112
<i>Mạ khuôn</i>	112
<i>Mạ chế tạo bán phẩm</i>	112
<i>Mạ bảo vệ và trang trí</i>	113
<i>Mạ kim loại lên sứ kỹ thuật điện, thủy tinh, thạch anh</i>	113
Bảng 3.18. Thành phần huyền phù để tạo màng kết dính.	118

CHƯƠNG 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP GIA CÔNG HÓA

3.1 NGUYÊN LÝ GIA CÔNG HÓA

Người ta sử dụng phương pháp gia công bằng hóa học trong trường hợp không thể cắt gọt kim loại bằng máy công cụ thông thường do vật liệu có độ cứng cao, giòn, có hình dạng kích thước phức tạp.

Phương pháp gia công hóa là một phương pháp gia công không truyền thống trong đó vật liệu được tách ra khi tiếp xúc trực tiếp với một chất khắc hoá mạnh, tạo ra hình dạng trên kim loại nhờ tác dụng của axit mạnh hay chất kiềm (ở trong nước), lấy phần cắt bỏ đi trên chi tiết gia công để tạo ra một chi tiết chính xác. Phương pháp gia công này được ứng dụng ngay sau chiến tranh thế giới thứ hai, đầu tiên là trong công nghiệp sản xuất máy bay. Nhiều loại hóa chất khác nhau được dùng để bóc vật liệu từ một chi tiết gia công bằng nhiều cách khác nhau. Tùy theo nhu cầu mà người ta có thể ứng dụng phay hóa, tạo phôi hóa, khắc hóa và gia công quang hóa.

Gia công bằng hóa học tạo ra được hình dạng kích thước như mong muốn trên chi tiết gia công nhờ sự tác dụng của hóa học để lấy đi một phần hay toàn bộ lớp kim loại. Những vùng không cần gia công sẽ dùng một tấm chắn (masking) để che lại.

3.2 KHẢ NĂNG VÀ CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ.

Phương pháp gia công hóa gồm nhiều bước tùy theo nhu cầu ứng dụng và dạng gia công. Các bước thực hiện thường là:

- **Làm sạch:** Bước đầu tiên là nguyên công làm sạch chi tiết để đảm bảo cho vật liệu được bóc đi đồng đều từ bề mặt gia công.
- **Tạo lớp bảo vệ:** Một lớp phủ bảo vệ được đắp lên một số phần nào đó của bề mặt chi tiết. Lớp bảo vệ này được làm bằng vật liệu có khả năng chống lại tác động ăn mòn của chất khắc hóa. Vì vậy nó sẽ được phủ lên những phần bề mặt không cần gia công.
- **Khắc hóa:** Đây là bước bóc vật liệu. Khi chi tiết được nhúng chìm trong dung dịch khắc hóa, những phần của chi tiết không có lớp bảo vệ sẽ bị tác động hóa học. Phương pháp ăn mòn thường dùng là biến vật liệu gia công (ví dụ như kim loại) thành muối hòa tan trong dung dịch khắc hóa và do đó vật liệu được bóc đi khỏi bề mặt. Sau khi một khối lượng vật liệu mong muốn được bóc đi, chi tiết được lấy ra khỏi dung dịch khắc hóa và được rửa sạch.
- **Loại bỏ lớp bảo vệ:** Lớp bảo vệ được bóc ra khỏi bề mặt chi tiết.

Hai bước trong gia công hóa có ảnh hưởng đáng kể về mặt phương pháp, vật liệu, các thông số gia công là bước tạo lớp bảo vệ và bước khắc hóa.

Những vật liệu của lớp bảo vệ thường là neoprene, polivinyl chloride, polyethylene và các polymer khác. Lớp bảo vệ có thể được thực hiện bằng một trong ba phương pháp sau đây:

1. Cất và bóc.
2. Kháng quang.
3. Kháng khung lưới.

Trong phương pháp cắt và bóc: lớp bảo vệ được phủ lên toàn bộ chi tiết bằng cách đắp, sơn hay phun sương với chiều dày khoảng $0,025 \div 0,125$ mm. Sau khi lớp bảo vệ đông cứng lại, người ta dùng dao cắt và bóc bỏ đi lớp bảo vệ tại những vùng của chi tiết cần được gia công. Nguyên công cắt lớp bảo vệ được thực hiện bằng tay, dẫn hướng dao bằng một tấm dưỡng mẫu. Phương pháp cắt và bóc thường được sử dụng cho những chi tiết lớn, số lượng sản phẩm ít với độ chính xác không cao. Phương pháp này có sai số thường lớn hơn $\pm 0,125$ mm.

Phương pháp kháng quang: sử dụng các kỹ thuật chụp ảnh để thực hiện bước tạo lớp bảo vệ. Các vật liệu của lớp bảo vệ này có chứa những hóa chất cảm quang. Chúng được phủ lên bề mặt của chi tiết và tiếp nhận ánh sáng qua một âm bản của các vùng cần được khắc hóa. Sau đó người ta dùng những kỹ thuật rửa ảnh để bóc đi các vùng này của lớp bảo vệ. Quá trình này sẽ để lại lớp bảo vệ trên những bề mặt của chi tiết cần được bảo vệ và những vùng còn lại của chi tiết không được bảo vệ sẽ bị khắc hóa. Các kỹ thuật tạo lớp phủ kháng quang thường được sử dụng để sản xuất những chi tiết nhỏ với số lượng lớn và dung sai khắc khe, có thể nhỏ hơn $\pm 0,0125$ mm.

Trong phương pháp kháng khung lưới: lớp bảo vệ được sơn lên trên bề mặt chi tiết gia công qua một tấm lưới làm bằng lụa hoặc thép không rỉ. Gắn với tấm lưới này là một khuôn tô (stencil) nhằm tránh cho những vùng cần khắc hóa khỏi bị sơn. Vì vậy lớp bảo vệ được sơn lên những vùng của chi tiết không cần gia công. Phương pháp kháng khung lưới thường được dùng cho những ứng dụng trung gian giữa hai phương pháp tạo lớp bảo vệ trên về mặt độ chính xác, kích thước chi tiết và sản lượng. Dung sai đạt được của phương pháp này vào khoảng $\pm 0,075$ mm.

Sự lựa chọn chất khắc hóa phụ thuộc vào vật liệu của chi tiết gia công, chiều sâu mong muốn và tốc độ bóc vật liệu, các yêu cầu về độ nhám bề mặt. Các chất khắc hóa cũng phải phù hợp với loại chất bảo vệ để đảm bảo rằng vật liệu lớp bảo vệ không bị tác động hóa học bởi chất khắc hóa. Bảng 3.1 liệt kê một số vật liệu của chi tiết được gia công bằng phương pháp hóa với các chất khắc hóa thường dùng cho những loại vật liệu này. Trong bảng cũng bao gồm tốc độ thấm và hệ số khắc. Những thông số này sẽ được giải thích ở phần sau.

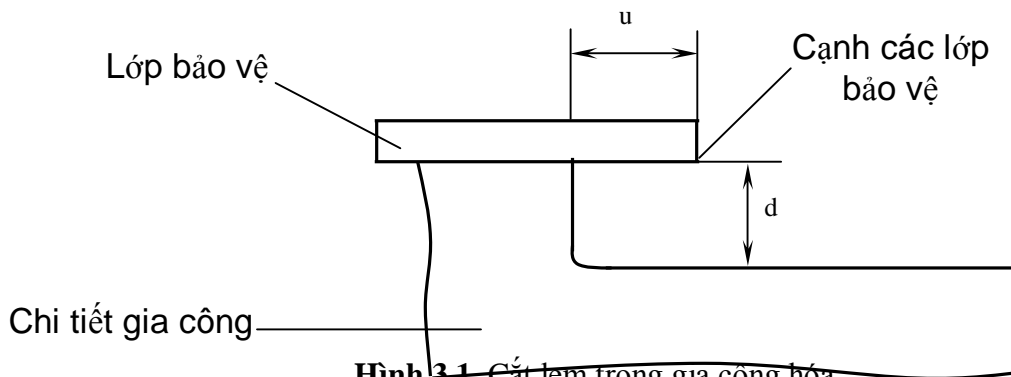
Tốc độ bóc vật liệu trong gia công hóa thường được biểu thị bằng tốc độ thấm (mm/phút), là tốc độ tác động hóa học vào vật liệu của chi tiết gia công bởi chất khắc được hướng thẳng vào bề mặt. Tốc độ thấm không bị ảnh hưởng bởi diện tích bề mặt. Các tốc độ thấm được liệt kê trong bảng 3.1 là các giá trị điển hình cho vật liệu gia công và chất khắc đã cho.

Bảng 3.1. Các vật liệu gia công thường dùng và các chất khắc trong gia công hóa, với tốc độ thấm vào chi tiết điển hình.

Vật liệu gia công	Chất khắc hóa	Tốc độ thấm (mm/ph)	Hệ số khắc
Nhôm	FeCl_3	0,020	1,75
Hợp kim nhôm	NaOH	0,025	1,75
Đồng và hợp kim đồng	FeCl_3	0,050	2,75
Magnesium và các hợp kim	H_2SO_4	0,038	1,0
Silicon	$\text{HNO}_3, \text{HF}, \text{H}_2\text{O}$	rất chậm	

Thép trung bình	HCL,HNO ₃	0,025	2,0
Titanic	HF	0,025	1.0
Hợp kim Titan	HNO ₃ , HF	0,025	1.0

Chiều sâu cắt trong gia công hoá có thể đến 12,5mm cho những tấm chi tiết bằng kim loại của máy bay. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp ứng dụng gia công hóa, chiều sâu yêu cầu chỉ vài phần nghìn milimét hay thậm chí ít hơn. Cùng với tác động thấm vào chi tiết, quá trình khắc hóa cũng xảy ra phía dưới mặt bên của lớp bảo vệ như được minh họa ở hình 3.1



Hình 3.1. Cắt lẹm trong gia công hóa.

Hiệu ứng này được gọi là cắt lẹm và phải được tính đến khi thiết kế lớp bảo vệ để phần cắt phát sinh có kích thước xác định được. Đối với một vật liệu gia công cho trước, lượng cắt lẹm có quan hệ trực tiếp với chiều sâu cắt. Hằng số tỉ lệ đối với vật liệu này được gọi là hệ số khắc và được xác định như sau:

$$Fe = u/d$$

Trong đó:

- Fe - hệ số khắc.
- u - lượng cắt lẹm (mm).
- d - chiều sâu cắt (mm).

Các kích thước u và d được định nghĩa trong hình 3.1. Trong gia công hóa, các vật liệu khác nhau sẽ có các hệ số khắc khác nhau và chúng được trình bày trong bảng 3.1.

3.3. PHAY HÓA.

3.3.1 Giới thiệu.

Phay hóa là một kỹ thuật được dùng để tạo ra hình dạng cho kim loại để đạt được độ dung sai chính xác cao nhờ tác dụng hóa học.

Quá trình gia công sẽ lấy đi những lớp kim loại trên những diện tích tương đối lớn để làm giảm trọng lượng của những tấm kim loại (là những chi tiết quan trọng trong máy bay và tên lửa). Hình 3.2 cho thấy nếu ta dùng các kỹ thuật gia công vụn năng thì khó mà thực hiện được.

Những chi tiết có dạng côn, chiều sâu cắt đa dạng đều có thể gia công được bằng phương pháp phay hóa.

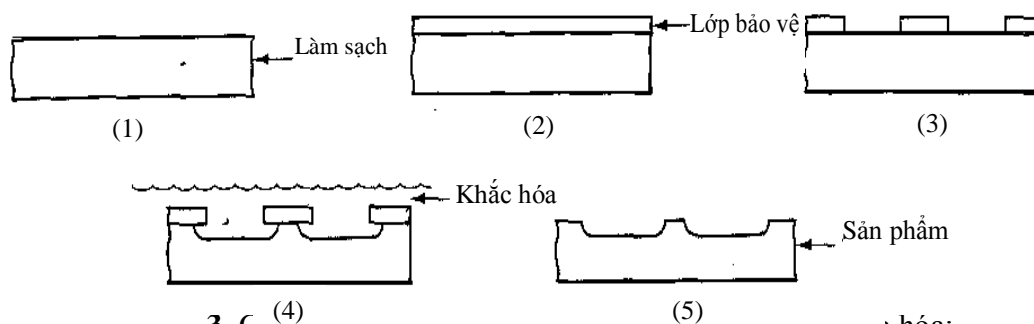
3.3.2 Nguyên lý gia công.

Phay hóa là phương pháp gia công hóa đầu tiên được thương mại hóa. Trong suốt chiến tranh thế giới lần thứ hai, một công ty sản xuất máy bay của Mỹ đã bắt đầu sử dụng phay hóa để bóc kim loại tạo ra các chi tiết của máy bay. Ngày nay, phay hóa vẫn còn được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp hàng không để bóc vật liệu của các cánh và các tấm thân máy bay nhằm làm giảm bớt trọng lượng.

Phay hóa được dùng cho các chi tiết lớn mà trong quá trình gia công cần bóc đi một lượng kim loại khá nhiều. Phương pháp cắt và bóc lớp bảo vệ thường được sử dụng. Người ta

dùng một tấm dưỡng mẫu để cắt và phải chú ý đến hiện tượng cắt lẹm phát sinh trong quá trình khắc hóa. Trình tự các bước của quá trình gia công được trình bày ở hình 3.3.

Phương pháp phay hóa là một quá trình trong đó chi tiết được nhúng vào trong một chất ăn mòn (thường là chất hòa tan kiềm mạnh) khi đó nhờ tác dụng của phản ứng hóa học nó sẽ lấy đi những lớp kim loại. Thời gian nhúng phải được kiểm tra cẩn thận. Những vùng không gia công phải dùng vật liệu bảo vệ (tấm chắn) không có tác dụng phản ứng với chất ăn mòn.



3. C Hình 3.3 Nguyên lý gia công phay hóa. : hóa;
5. Bọc lớp bảo vệ và làm sạch bề mặt sản phẩm.

• **Độ nhám bề mặt**

Phay hóa tạo ra độ nhám bề mặt thay đổi theo các vật liệu gia công khác nhau. Bảng 3.2 cung cấp một vài giá trị mẫu. Độ nhám bề mặt phụ thuộc vào chiều sâu thấm. Khi chiều sâu thấm tăng thì độ nhám sẽ thấp hơn và gần với giá trị lớn hơn của phạm vi cho ở bảng 3.2.

Bảng 3.2 Độ nhám bề mặt gia công trong phay hóa.

Vật liệu gia công	Độ nhám bề mặt (μm)
Nhôm và hợp kim nhôm	1,8 ÷ 4,1
Magnesium	0,8 ÷ 1,8
Thép trung bình	0,8 ÷ 6,4
Titan và hợp kim titan	0,4 ÷ 2,5

3.3.3 Các bước gia công.

- Lau chùi: phải lau thật sạch toàn bộ chi tiết.
- Tạo tấm chắn: sau khi lau và để khô, chi tiết được phủ một lớp vật liệu bảo vệ. Có thể dùng cọ, con lăn, nhúng hoặc xịt.
- Vạch dấu và tẩy rửa: một chi tiết mẫu được đặt lên trên chi tiết cần gia công và vùng diện tích tiếp xúc với chất ăn mòn sẽ được đặt nằm ngoài tiếp và lớp vật liệu bảo vệ sẽ được tẩy bỏ đi.

- Ăn mòn: chi tiết sẽ được nhúng vào trong chất ăn mòn để thực hiện quá trình gia công.
- Xả và tẩy dung môi : sau khi gia công xong, chi tiết được xả trong nước và sau đó để vào trong bồn dung môi để tẩy lớp màng bảo vệ ra khỏi chi tiết.

3.3.4 Đặc điểm và phạm vi ứng dụng.

• Ưu điểm.

- Có thể gia công nhiều chi tiết đồng thời.
- Chi phí cho dụng cụ thấp.
- Không có sự cong vênh hay méo mó.
- Có thể gia công những đường viền hay tạo hình dạng cho những chi tiết đã gia công xong.
- Có thể gia công đồng thời cả hai cạnh của một chi tiết.
- Không để lại bavias.
- Bất cứ loại vật liệu nào (kể cả trạng thái của nó) đều có thể gia công được.
- Kích thước của chi tiết có thể dựa vào kích thước của bồn nhúng.
- Những chi tiết mỏng 0,375 mm không có điểm tựa cũng có thể gia công được.
- Khi cắt ở chiều sâu 12mm dung sai đạt được là $\pm 0,075$ mm.

• Nhược điểm.

- Không thể gia công lỗ.
- Quá trình cắt chậm, mất nhiều thời gian.
- Độ nhám bề mặt ở những chỗ ăn mòn sâu không đạt được như khi gia công bằng máy vạn năng.
- Rất khó đạt được kích thước cạnh bên.
- Chiều sâu cắt giới hạn (12mm) độ sắc bén bên trong không đạt được.
- Đòi hỏi vật liệu gia công phải có vật liệu đồng nhất. Khó đạt được kết quả cao đối với chi tiết hàn.
- Hơi ăn mòn gây ra sự ăn mòn lớn.
- Nhôm là vật liệu duy nhất có thể gia công dễ dàng bằng phay hóa.

• Phạm vi ứng dụng.

Được ứng dụng chủ yếu trong ngành hàng không:

- Các cánh cửa máy bay.
- Vỏ của tên lửa.
- Cánh máy bay trực thăng.
- Bình áp suất hình cầu.
- Các tấm bản kiến trúc.

- Những tấm vách ngăn hình cầu, côn, parabol của tên lửa.

3.4. TẠO PHÔI HÓA.

3.4.1 Nguyên lý gia công.

Phương pháp tạo phôi hóa áp dụng hiện tượng ăn mòn hóa học để tiến hành cắt những chi tiết kim loại dạng tấm rất mỏng, có độ dày nhỏ đến khoảng 0,025mm hay cắt những mẫu phức tạp khác. Trong cả hai trường hợp, những phương pháp dập và đột truyền thống không gia công được, vì lực dập sẽ làm hư hỏng tấm kim loại hay chi phí dụng cụ cao hoặc vì cả hai lý do.

Những phương pháp được sử dụng để phủ lớp bảo vệ trong tạo phôi hóa thường là phương pháp kháng quang hay phương pháp kháng khung lưới. Phương pháp kháng quang được sử dụng cho những mẫu cắt nhỏ, phức tạp và dung sai khắc nghiệt. Các trường hợp khác thì dùng phương pháp kháng khung lưới. Vì trong tạo phôi hóa kích thước của chi tiết thường là nhỏ nên người ta không sử dụng phương pháp cắt và bóc lớp bảo vệ.

Trong trường hợp sử dụng phương pháp kháng khung lưới, các bước trong tạo phôi hóa được trình bày trong hình 3.4. Vì khắc hóa diễn ra trên cả hai mặt của chi tiết trong tạo phôi hóa nên điều quan trọng là quá trình tạo lớp bảo vệ phải đảm bảo độ chính xác giữa hai mặt. Nếu không, sự ăn mòn vào chi tiết theo các hướng đối diện sẽ không đều nhau. Điều này đặc biệt nghiêm trọng đối với các chi tiết cỡ nhỏ và các mẫu phức tạp.

Khi dùng phương pháp kháng quang thì có thể đạt sai số $\pm 0,0025$ mm trên vật liệu có chiều dày 0,025 mm. Khi chiều dày của vật liệu tăng lên thì sai số cho phép cũng tăng lên. Những phương pháp tạo lớp phủ kháng khung lưới không được chính xác bằng phương pháp kháng quang. Vì vậy khi đòi hỏi dung sai khắc khe trên chi tiết thì nên dùng phương pháp kháng quang để thực hiện bước tạo lớp bảo vệ.

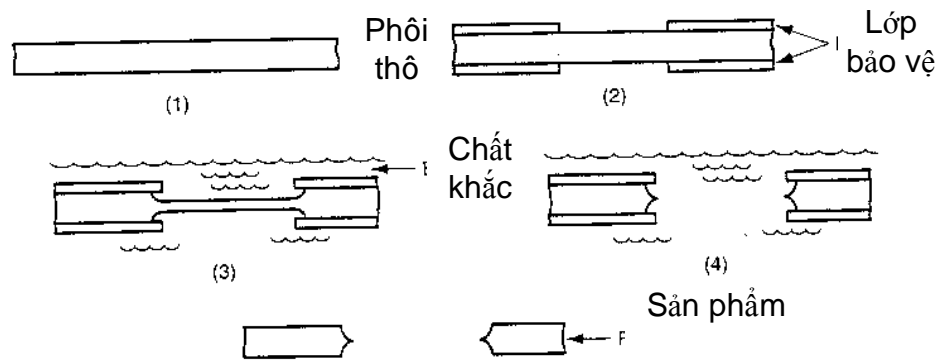
3.4.2 Các bước gia công.

1. Sử dụng axit hoặc chất kiềm để lau sạch bề mặt chi tiết gia công. Sau khi khô, phun hay nhúng lên bề mặt chi tiết một lớp cảm quang (nhạy sáng). Sau đó, lớp này sẽ khô đi và lưu hóa.
2. Một tấm kính ảnh (photographic plate) có kích thước theo yêu cầu được đặt trên bề mặt chi tiết gia công và được để lộ ra ngoài ánh sáng tia cực tím. Sau đó hình ảnh được hình thành. Những phần không để lộ sáng sẽ bị phân hủy trong suốt quá trình hình thành trên.
3. Chi tiết gia công tiếp tục được đặt lên trên một vòi phun ăn mòn. Thông thường sử dụng vòi phun nhiều hơn sử dụng phương pháp nhúng bởi vì tỉ lệ ăn mòn cao hơn và kiểm soát được dung sai. Trong quá trình ăn mòn, đầu phun di chuyển tới lui và khay giữ đầu phun dao động để cho chi tiết gia công tiếp xúc hoàn toàn trong quá trình ăn mòn.

Thời gian ăn mòn đối với kim loại có bề dày 0,0025 mm là hơn 3 phút và đối với kim loại dày hơn 0,25mm thì khoảng 1 giờ.

4. Sau khi ăn mòn, chất cảm quang sẽ tan ra cùng với dung môi và kim loại cũng sẽ lẫn vào trong nước ấm và khô đi.

5. Chi tiết thành phẩm sau đó sẽ được kiểm tra lại.



1. Làm sạch chi tiết.
2. Tạo lớp bảo vệ bằng cách sơn qua khung lưới.
3. Khắc một phần.
4. Khắc toàn bộ.
5. Bóc lớp bảo vệ, làm sạch sản phẩm.

3.4.3 Ưu điểm.

- Có thể gia công được các vật liệu có độ cứng cao và giòn.
- Không để lại bavaria ở các cạnh.
- Có thể gia công những vật liệu cực mỏng mà không bị biến dạng.
- Chi phí thay đổi thiết kế thấp.
- Chi phí cho dụng cụ cắt và gá đặt thấp.
- Chi tiết được thiết kế sẽ được tạo ra trong vài giờ (tạo mẫu nhanh).
- Trạng thái và ứng suất của kim loại không đổi.
- Quá trình gia công cho phép khả năng thiết kế linh hoạt.

3.4.4 Nhược điểm.

- Hơi ăn mòn gây ra sự ăn mòn cao.
- Đòi hỏi phải có công nhân kỹ thuật lành nghề.
- Cần có một thiết bị kính ảnh tốt.
- Quá trình gia công tương đối chậm. Lượng kim loại lấy đi không quá 0,025 mm/phút.
- Không gia công được các kim loại dày. Độ giới hạn chiều dày chi tiết gia công vào khoảng 1,5 mm.
- Dung sai tỉ lệ thuận với độ dày kim loại.
- Độ sắc bén không cao.

3.4.5 Phạm vi ứng dụng.

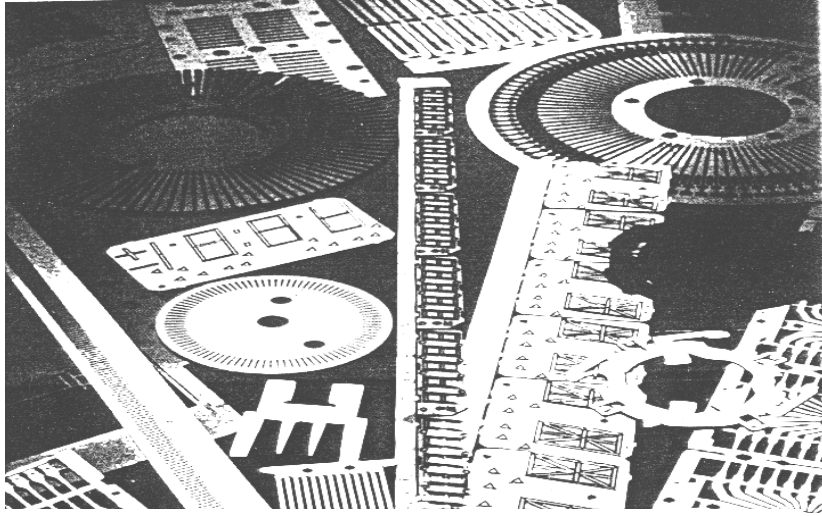
Những ứng dụng của phương pháp tạo phôi hóa thường được giới hạn cho những vật liệu mỏng hay những chi tiết phức tạp.

Chiều dày vật liệu lớn nhất vào khoảng 0,76 mm. Tương tự, những vật liệu được tôi cứng và giòn có thể gia công bằng tạo phôi hóa khi mà các phương pháp gia công cơ chắc chắn sẽ làm gãy vỡ chi tiết gia công.

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi trong ngành hàng không và điện tử để gia công những chi tiết nhỏ, cực mỏng và phức tạp.

Đối với những vật liệu có độ dày lớn hơn 1,5 mm thì không nên dùng phương pháp này. Tuy nhiên trong thực tế có thể gia công kim loại với độ dày lớn hơn.

Hình 3.4 cho thấy một số chi tiết được gia công bằng phương pháp tạo phôi hóa.



Hình 3.4 Các chi tiết được làm bằng tạo phôi hóa.

3.5. KHẮC HÓA.

Khắc hóa là một phương pháp gia công hóa dùng để tạo ra các bảng tên và các tấm phẳng khắc chữ hoặc hình ảnh minh họa trên một mặt. Những bảng và tấm này cũng có thể được gia công trên máy khắc truyền thống hay những phương pháp tương tự. Khắc hóa có thể được dùng để tạo ra những tấm bảng có chữ chìm hoặc nổi bằng cách đảo ngược các phần cần khắc của tấm. Tạo lớp bảo vệ được thực hiện bằng phương pháp kháng quang hoặc kháng khung lưới.

Trình tự khắc hóa diễn ra tương tự như các phương pháp gia công hóa khác, ngoại trừ một nguyên công điền đầy tiếp theo sau. Mục đích điền đầy là để tạo lớp sơn hay lớp phủ khác trên các vùng chìm được hình thành khi khắc. Sau đó tấm này được nhúng chìm trong dung dịch làm hòa tan lớp bảo vệ nhưng không tác động vào vật liệu phủ vì vậy khi lớp bảo vệ mất đi, lớp phủ còn lại trong những vùng được khắc, làm nổi bật mẫu gia công.

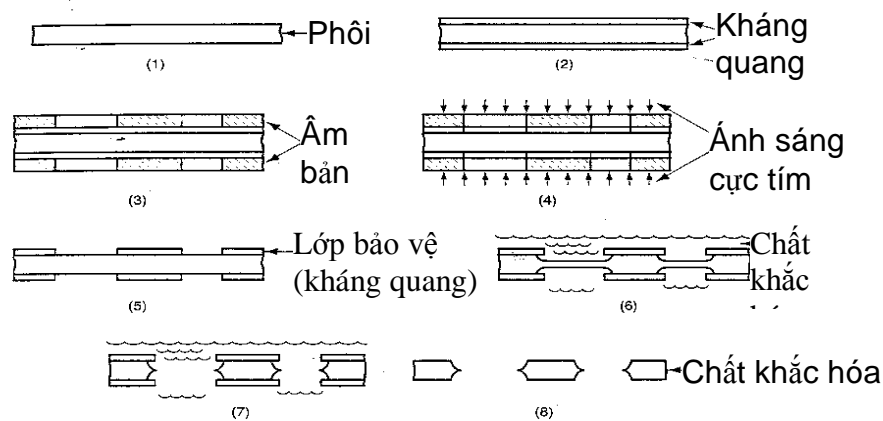
3.6. GIA CÔNG QUANG HÓA.

a. Nguyên lý gia công.

Gia công quang hóa (Photochemical Machining - PCM) là phương pháp gia công hóa mà trong đó phương pháp kháng quang tạo lớp phủ được sử dụng để gia công kim loại khi đòi hỏi dung sai khác khe hay mẫu phức tạp trên những chi tiết phẳng. Gia công quang hóa cũng được dùng rộng rãi trong công nghiệp điện tử để sản xuất các mạch phức tạp trên những sản phẩm bán dẫn. Chính công nghệ này tạo ra những mạch tích hợp qui mô lớn (VLSI) trong vi điện tử.

Hình 3.5 giới thiệu trình tự các bước gia công quang hóa:

- Sản phẩm được thiết kế bởi phần mềm CAD, sau đó dữ liệu được chuyển sang máy tạo phim.
- Có nhiều cách phơi sáng hình ảnh mong muốn. Hình vẽ thể hiện âm bản tiếp xúc với bề mặt của lớp bảo vệ trong quá trình phơi sáng. Đó là phương pháp in tiếp xúc. Các phương pháp in ảnh khác cũng có thể được thực hiện thông qua một hệ thống thấu kính để phóng to hay thu nhỏ kích thước của mẫu in trên bề mặt lớp bảo vệ. Những vật liệu kháng quang thông dụng thì nhạy với ánh sáng cực tím, nhưng không phản ứng với ánh sáng có những bước sóng khác. Vì vậy nếu hệ thống chiếu sáng tại nơi gia công đạt yêu cầu thì không cần thiết phải thực hiện những bước gia công trong môi trường khác như ở phòng tối. Sau khi hoàn thành nguyên công tạo lớp phủ thì các bước còn lại giống như các phương pháp gia công hóa khác.



1. Làm sạch phôi;
2. Tạo lớp bảo vệ bằng phương pháp sơn;
3. Đạc âm bản lên trên lớp bảo vệ;
4. Phơi ra ánh sáng cực tím;
5. Bóc lớp bảo vệ tại những vùng được khắc axit;
6. Khắc hóa một phần;
7. Khắc hóa toàn phần.
8. Bóc lớp bảo vệ và làm sạch sản phẩm.

Những yêu cầu cần thiết trước khi gia công quang hóa:

- Bản vẽ có đầy đủ kích thước và dung sai.
- Các tính chất của vật liệu được sử dụng.
- Số lượng và các yêu cầu kỹ thuật khác của chi tiết.

b. Mối quan hệ giữa đường kính lỗ gia công với chiều dày vật liệu.

Nói chung, trong gia công quang hóa, đường kính lỗ (D) không thể nhỏ hơn bề dày kim loại gia công. Tuy nhiên, mối quan hệ này sẽ thay đổi khi chiều dày chi tiết gia công thay đổi. Bảng 3.3 cho thấy mối quan hệ chính xác của hai đại lượng này:

Bảng 3.3. Mối quan hệ giữa đường kính lỗ gia công với chiều dày vật liệu.

Chiều dày kim loại (mm)	Đường kính nhỏ nhất của lỗ gia công (mm)
0,025 – 0,127	0,1016
≥ 0,127	≥ 110% chiều dày kim loại

Thực tế trong gia công kích thước lỗ có thể có thể cao hơn:

Bảng 3.4. Đường kính lỗ gia công trong thực tế.

Chiều dày kim loại (mm)	Đường kính lỗ thực tế (mm)	Đường kính giới hạn (mm)
0,0254	0,1016	0,0254
0,127	0,1524	0,0381
0,1778	0,2032	0,0381
0,254	0,2928	0,0508
0,508	0,6604	0,0762

Những đặc tính khác của quá trình gia công như chiều dài, chiều rộng gia công cũng tương tự như đường kính lỗ.

Mối quan hệ của khoảng cách giữa 2 lỗ với chiều dày vật liệu: đây không phải là một vấn đề đặc biệt trong gia công quang hóa, có thể tham khảo trong bảng sau:

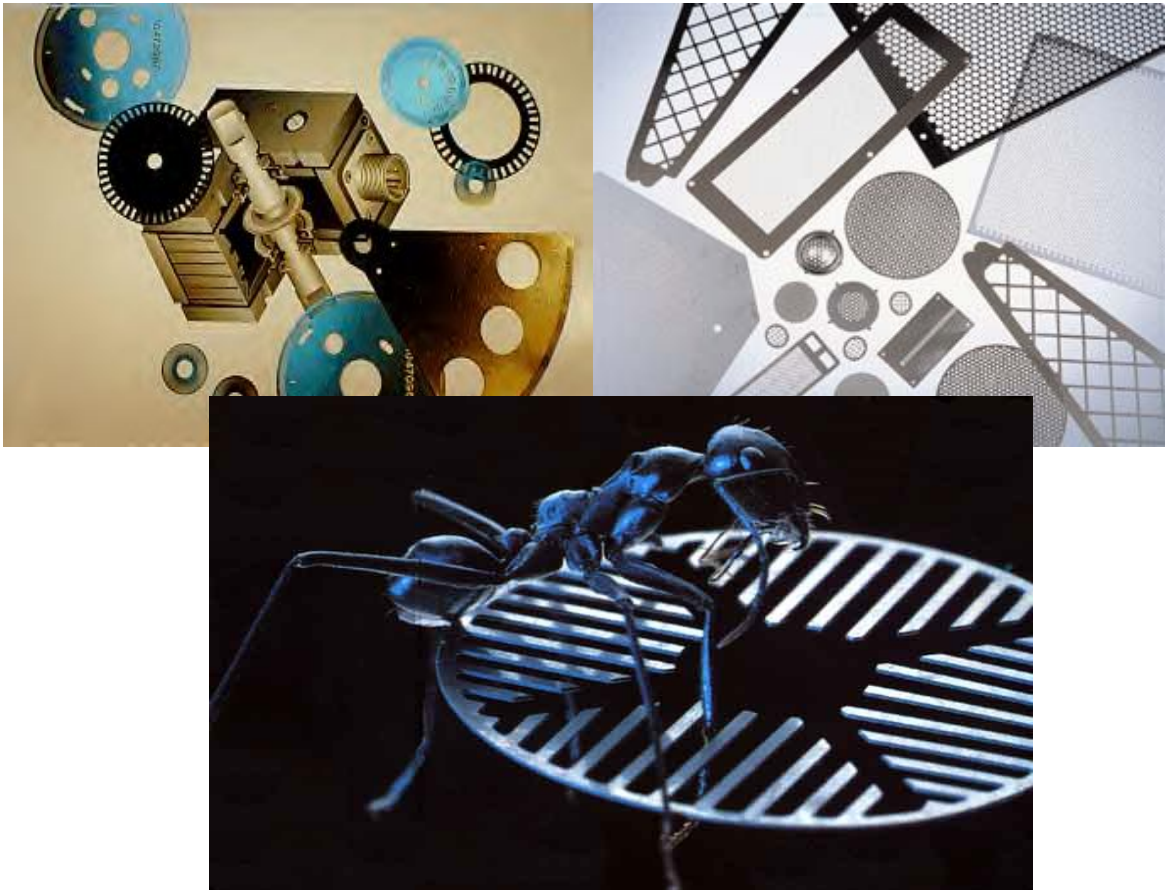
Bảng 3.5. Mối quan hệ giữa chiều dày vật liệu với khoảng cách giữa 2 lỗ.

Chiều dày vật liệu (mm)	Khoảng cách giữa hai lỗ (mm)
$\leq 0,127$	\geq chiều dày
$\geq 0,127$	$\geq 1,25$ lần chiều dày

c. Ưu điểm của phương pháp gia công quang hóa.

- Gia công quang hóa không cần sử dụng những dụng cụ và khuôn truyền thống, giảm chi phí cho dụng cụ và khuôn.
- Có thể gia công những chi tiết có hình dạng phức tạp.
- Dễ dàng thay đổi mẫu mã sản phẩm, rất lý tưởng cho việc tạo mẫu.
- Không làm thay đổi tính chất kim loại.
- Không tạo ứng suất dư.
- Bề mặt gia công đạt độ chính xác cao (10% bề dày vật liệu gia công).
- Phạm vi gia công cho bề dày kim loại rộng từ 0,127mm đến 16 mm.
- Phù hợp với tất cả các kim loại bao gồm: nhôm, magiê, hợp kim đồng, thép lò xo, thép không gỉ, hợp kim niken và những kim loại khác.

Một số sản phẩm gia công quang hóa:



Hình 3.6. Độ tinh xảo của sản phẩm được gia công bằng phương pháp quang hóa.

3.7 MẠ HÓA.

3.7.1 Nguyên lý gia công.

Phương pháp tạo lớp mạ kim loại và hợp kim lên bề mặt các chi tiết nhờ phản ứng hóa học, không dùng nguồn điện một chiều bên ngoài được gọi là phương pháp mạ hóa học.

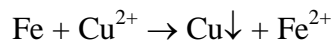
Mạ hóa học có thể tiến hành trên bề mặt kim loại cũng như phi kim. Trong nhiều trường hợp, bề mặt chi tiết quá phức tạp, nhiều rãnh sâu, kích thước hẹp, mạ điện không phủ hết, hoặc tạo lớp mạ quá mỏng, thì khi đó sử dụng mạ hóa học sẽ cho lớp mạ đồng đều, đạt yêu cầu.

Mạ hóa học ngày càng được ứng dụng rộng rãi, đặc biệt trong các ngành kỹ thuật vô tuyến, vi điện tử, kỹ thuật tên lửa cũng như trong công nghệ kim loại hóa các phi kim và mạ đúc điện.

Hiện có bốn phương pháp mạ hóa học được sử dụng:

Phương pháp mạ hóa học nhờ phản ứng trao đổi.

Trong phương pháp này kim loại nền có điện thế tiêu chuẩn âm hơn kim loại mạ, nên khử được ion kim loại mạ có trong dung dịch. Ví dụ có thể mạ đồng lên thép nhờ phản ứng trao đổi :



Các chi tiết bằng thép, gang sau khi làm bóng, tẩy dầu, mỡ, tẩy gỉ, nhúng trực tiếp vào CuSO_4 đã axit hóa, phản ứng trao đổi trên sẽ diễn ra, tạo lớp phủ đồng (Cu) trên toàn bộ bề mặt chi tiết. Lớp mạ hóa học nhờ phản ứng trao đổi thường rất mỏng khoảng từ $0,02 - 0,5\mu\text{m}$ và được sử dụng như lớp mạ trang trí. Tốc độ lớp mạ phụ thuộc vào nồng độ muối kim loại, nhiệt độ và sự chênh lệch điện thế tiêu chuẩn của lớp kim loại mạ và kim loại nền.

Cấu trúc tinh thể lớp mạ phụ thuộc vào tốc độ mạ và cường độ khuấy trộn dung dịch. Tốc độ mạ càng lớn nếu chênh lệch điện thế tiêu chuẩn giữa kim loại mạ và kim loại nền càng lớn.

Trong thực tế, phương pháp mạ trao đổi chỉ sử dụng cho những kim loại có điện thế tiêu chuẩn gần nhau. Ví dụ như mạ thiếc (Sn), đồng (Cu), niken (Ni) lên sắt, thép.

Phương pháp mạ hóa tiếp xúc.

Lớp mạ thu được từ phương pháp mạ hóa tiếp xúc phải có hai điều kiện:

1. Kim loại mạ có điện thế tiêu chuẩn dương lớn hơn kim loại nền.
2. Phải có một kim loại khác có độ âm điện cao hơn kim loại nền tiếp xúc với kim loại nền ngay trong dung dịch mạ.

Về bản chất lớp mạ tiếp xúc được xem như lớp mạ điện hóa. Nguồn điện được hình thành do hai kim loại tiếp xúc nhau trong dung dịch điện phân. Kim loại nền đóng vai trò catod, trên đó ion kim loại mạ bị khử điện thành kim loại tạo lớp mạ.



Kim loại tiếp xúc đóng vai trò anod, bị oxi hóa ion của nó tan vào dung dịch.

Phương pháp tiếp xúc cho lớp mạ có độ dày cao hơn phương pháp trao đổi, tuy nhiên tốc độ hình thành lớp mạ diễn ra tương đối chậm. Phương pháp mạ tiếp xúc chủ yếu sử dụng để mạ những chi tiết nhỏ trong thùng mạ quay, có độ dày lớp mạ khoảng $1 - 2\mu\text{m}$.

Phương pháp tạo lớp mạ nhờ phản ứng khử hóa học.

Trong phương pháp này người ta thường dùng chất khử hữu cơ để khử ion kim loại mạ. Sự khử ion kim loại từ muối đơn diễn ra nhanh, lớp mạ tạo ra xốp, dễ bong nên thực tế người ta sử dụng muối phức của kim loại mạ. Tùy thuộc độ bền ion phức của kim loại mạ, điện thế của chất khử, nồng độ muối phức, nồng độ chất khử, pH dung dịch, nhiệt độ mà tốc độ lớp mạ nhanh hay chậm. Phản ứng khử tạo lớp mạ chỉ bắt đầu khi cho chất khử vào dung dịch và diễn ra trong toàn bộ thể tích dung dịch mạ. Phương pháp khử tạo lớp mạ có hiệu quả kinh tế thấp do phải sử dụng một lượng hóa chất lớn hơn rất nhiều so với yêu cầu tạo lớp mạ.

Phương pháp khử tạo lớp mạ chủ yếu dùng để mạ đồng (Cu), bạc (Ag), vàng (Au) lên các chi tiết chất dẻo, thủy tinh, sứ kỹ thuật và các phi kim khác.

Phương pháp tạo lớp mạ nhờ xúc tác.

Lớp mạ hóa học xúc tác là trường hợp riêng của phương pháp khử. Thành phần dung dịch mạ, nồng độ muối kim loại, chất khử và nồng độ của nó cũng như các thành phần phụ gia khác được chọn sao cho dung dịch mới pha chế dù ở nhiệt độ cao, phản ứng khử cũng không xảy ra. Phản ứng khử tạo lớp mạ chỉ thực sự diễn ra khi dung dịch tiếp xúc với chất xúc tác có mặt trên bề mặt chi tiết mạ. Chất xúc tác cho phản ứng khử tạo lớp mạ có thể là bản thân kim loại nền như trong trường hợp mạ niken hóa học cho sắt (Fe), nhôm (Al), kẽm (Zn), magiê (Mg) và coban (Co).

Trong trường hợp kim loại không có khả năng xúc tác như đồng và hợp kim của nó (thau) thì có thể dùng nhôm, sắt, kẽm, coban làm chất xúc tác. Bản thân lớp mạ niken hóa học cũng là chất xúc tác cho phản ứng khử ion Ni^{2+} trong dung dịch, nhờ vậy quá trình khử Ni^{2+} tạo lớp mạ liên tục diễn ra, làm dày lớp mạ theo yêu cầu.

Trong trường hợp mạ đồng và niken lên chất dẻo hoặc các phi kim thì chất xúc tác là các kim loại quý như vàng (Au), bạc (Ag), platin (Pt), paladi (Pd), trong đó paladi có hoạt tính cao nhất và rẻ tiền hơn vàng và platin nên được sử dụng phổ biến nhất. Bằng cách sử dụng chất xúc tác thích hợp có thể tạo được lớp mạ hóa học có độ dày theo yêu cầu như lớp mạ điện.

So với mạ điện, mạ hóa học không những tạo được lớp mạ đồng đều ngay trên bề mặt có cấu hình rất phức tạp mà còn mạ được kim loại ngay trên bề mặt các phi kim.

Phương pháp mạ hóa học có nhược điểm là định kỳ phân tích, bổ sung các hóa chất, thiết bị mạ phức tạp, đắt tiền, giá thành cao.

3.7.2 Mạ hóa kim loại bằng phương pháp khử.

Muối có ion kim loại hòa tan sẽ trao đổi điện tử với chất khử ngay trên bề mặt mạ. Khi kim loại được kết tủa trên bề mặt vật mạ một lớp dày 1 μm và cả trong toàn bộ dung dịch với tốc độ nhanh thì gọi là quá trình khử không xúc tác, hoặc là quá trình khử không khống chế được. Có ý nghĩa kỹ thuật hơn cả là phương pháp khử có xúc tác bằng bề mặt vật mạ, vì nhờ đó có thể đạt được lớp mạ dày như mạ điện mà không mất kim loại quý do phản ứng trong dung dịch.

So với mạ điện, mạ hóa học có ưu điểm ở chỗ: lớp mạ có chiều dày rất đều, nhất là vật mạ có cấu hình phức tạp; song nhược điểm là quá trình mạ đòi hỏi phải thường xuyên bổ sung dung dịch và giá thành cao. Trong các kim loại có khả năng mạ hóa, mạ hóa Ni và Cu có ý nghĩa kỹ thuật hơn cả.

Các giai đoạn thu lớp mạ hóa học bằng phương pháp khử bao gồm:

- a. Chuẩn bị bề mặt chi tiết mạ.

- b. Chuẩn bị dung dịch mạ.
- c. Gia công nhiệt, gia công cơ khí lớp mạ.

a. Chuẩn bị bề mặt chi tiết trước khi mạ.

Để thu lớp mạ hóa học có chất lượng cao, có độ bám dính tốt với bề mặt chi tiết, cần phải đảm bảo bề mặt chi tiết thật sạch, bằng phẳng, đồng nhất. Để gia công bề mặt các chi tiết ta có thể sử dụng các phương pháp cơ học, phương pháp hóa học, vật lý học và phương pháp điện hóa. Việc chọn các phương pháp thích hợp để có bề mặt chi tiết đạt chất lượng cao hoàn toàn tùy thuộc vào bản chất vật liệu nền. Các phương pháp gia công bề mặt chi tiết để mạ hóa học cũng hoàn toàn giống như các phương pháp gia công bề mặt chi tiết để mạ điện, vì thế ta có thể sử dụng tất cả các phương pháp gia công bề mặt chi tiết trước khi mạ điện. Trong phần này chỉ trình bày cụ thể một số trường hợp nhằm tạo thuận lợi cho những người muốn áp dụng mạ hóa học vào thực tế nghiên cứu và sản xuất.

1. Chuẩn bị các bề mặt chi tiết bằng thép.

Đối với các chi tiết thép không gỉ và thép bền axit.

Ví dụ thép, max: IX13, X18H9T tiến hành gia công bề mặt theo các giai đoạn sau:

- Phun cát nhẹ.
- Gia công anod điện hóa trong dung dịch 10 - 15% NaOH, $t = 60 - 70^{\circ}\text{C}$, $I_K = 5 - 10 \text{ A/dm}^2$. Catod là tấm thép cacbon, thời gian điện phân 5 - 10 phút cho tới khi toàn bộ bề mặt chi tiết bị bao phủ đồng đều một lớp mỏng hung đỏ. Trong trường hợp sau khi điện phân bề mặt chi tiết có nhiều vùng ánh sáng kim, cần phải loại bỏ lớp phủ màu hung đỏ bằng cách nhúng chi tiết vào dung dịch axit HCl loãng (1:1) cho tới khi toàn bộ lớp phủ bị hòa tan, ta lập lại quá trình anod hoá chi tiết như trên.
- Rửa chi tiết trong nước lạnh.
- Tẩy lại chi tiết trong dung dịch axit HCl (1:1) ở nhiệt độ phòng, trong 5 - 10 giây.
- Nhanh chóng treo chi tiết vào dung dịch mạ đã chuẩn bị sẵn.

Đối với các loại thép X18H9T có thể tiến hành tẩy dầu mỡ theo các bước sau:

- Rửa, chải chi tiết trong dung môi (xăng).
- Tẩy dầu mỡ trong dung dịch có thành phần:

Soda khan	50 g/l
Trinatriphôphat	50 g/l
Xút	10 g/l
Na_2SiO_3 (30°B)	5 g/l
t	70 - 80°C
Thời gian	10 12 ph
- Rửa lần lượt bằng nước nóng, nước lạnh.
- Gia công điện hóa catod trong dung dịch 20% NaOH ở 70 - 80°C, $I_K = 12 - 15 \text{ A/dm}^2$, thời gian 5 - 6 ph đến khi toàn bộ bề mặt chi tiết xuất hiện lớp mỏng màu xanh đều khắp.
- Rửa trong nước lạnh.

- Trung hòa trong dung dịch HCl trong thời gian 3 – 5 giây.

Đối với các loại thép bền nhiệt như 15XMΦKP, 15XM2ΦX5 có thể tiến hành tẩy dầu mỡ theo các giai đoạn:

- Tẩy, chải trong xăng.
- Tẩy tiếp trong dung dịch có thành phần: Na₃PO₄ 50g/l, NaOH 30g/l, Na₂CO₃ 20g/l.
- Rửa lần lượt trong nước nóng, nước lạnh.
- Tẩy gỉ trong dung dịch axit HCl (1:1) trong 30 – 40 giây, rồi nhúng trực tiếp chi tiết vào dung dịch mạ đã chuẩn bị sẵn.

Để nâng cao độ bám dính lớp mạ với bề mặt kim loại nền, đồng thời tăng tính chất bảo vệ của lớp mạ Ni-P, người ta tiến hành thụ động hóa bề mặt kim loại nền trước khi mạ hóa học. Có hai phương pháp:

Phương pháp thứ nhất: Nhúng chi tiết thép vào dung dịch HNO₃ 60% hay cao hơn trong thời gian 30 – 60 giây ở 3 – 8°C.

Phương pháp thứ hai: Gia công bề mặt thép trong dung dịch kiềm có thành phần:

NaOH	150g/l
NaNO ₂	300 g/l
FeSO ₄	0,5 g/l
T	106 – 114°C

Mẫu mạ Ni-P có độ dày 20 μm, sau khi thử nghiệm độ bền ăn mòn đã thấy: mẫu mã với nền thép không thụ động xuất hiện 2,8 vết ăn mòn trên 1 cm², trong khi đó mẫu được thụ động theo phương pháp thứ nhất có 0,38 vết ăn mòn trên 1 cm², còn phương pháp thụ động thứ hai là 0,05 vết trên 1 cm².

2. Chuẩn bị bề mặt các chi tiết đồng và hợp kim đồng.

- Bề mặt các chi tiết từ đồng và hợp kim đồng cần mài nhẵn, đánh bóng.
- Chải sạch các chi tiết bằng kem hay bột giặt tổng hợp.
- Tẩy dầu mỡ điện hóa trong dung dịch có thành phần trình bày ở bảng 3.6, sau đó rửa kỹ.
- Tẩy lại trong dung dịch axit HCl 3-5% hay axit H₂SO₄ 5-10%.
- Rửa kỹ chi tiết.
- Tẩy lại trong dung dịch 100-120g/l axit HNO₃ 63% trong 2-3 giây ở nhiệt độ phòng.
- Rửa kỹ và nhanh chóng treo chi tiết vào dung dịch đã chuẩn bị sẵn.

Bảng 3.6 : Thành phần dung dịch để tẩy dầu, mỡ điện hóa cho các chi tiết đồng (Cu) và hợp kim của nó.

Thành phần	Nồng độ (g/l)	Điều kiện làm việc			Ap dụng
		I _k (A/dm ²)	T(°C)	Thời gian (ph)	

NaOH	35-50	3-5	60-70	3-10	Chỉ có tác dụng tẩy sạch dầu, mỡ anod hay catod
Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ SO ₄	20-25				
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	35-50				
NaOH	10-15	3-8	65-70	3-5	Tẩy dầu, mỡ và làm bóng bề mặt
Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ SO ₄	5-10				
Na ₃ PO ₄ 12H ₂ O	5-10				
KCN	1-2				
NaOH	5-10	1-1,5	40-50	≈3	Tẩy dầu, mỡ và làm bóng bề mặt
Na ₂ CO ₃ 10 H ₂ SO ₄	20-30				
NaCN	10-20				

3. Chuẩn bị bề mặt các chi tiết từ nhôm và hợp kim của nhôm.

Đối với nhôm và hợp kim nhôm cần phải loại trừ hoàn toàn lớp oxit Al₂O₃ trên bề mặt và ngăn ngừa có hiệu quả sự tái lập lớp oxit này.

Đối với đa số hợp kim nhôm sau khi đã mài, đánh bóng phun cát để làm nhám bề mặt, người ta tiến hành tẩy dầu mỡ trong dung môi hữu cơ, ví dụ như dung môi tricloetylen. Cũng có thể tẩy dầu mỡ điện hóa trong dung dịch kiềm yếu có thành phần:

Na ₂ CO ₃ H ₂ O	23 g/l
Na ₃ PO ₄	15 g/l
NaCN	10 g/l

Tẩy dầu catod ở I_K = 2-4 A/dm², điện thế 6V, nhiệt độ 18-25⁰ C, thời gian 1 phút.

Các chi tiết chưa đánh bóng được tẩy dầu mỡ trong dung dịch có thành phần:

NaOH	50 g/l
Na ₃ PO ₄	100 g/l

Tẩy dầu catod ở I_K = 3-5 A/dm² điện thế 6V, t = 18-25⁰c, thời gian 1 phút.

Tiến hành tẩy gỉ nhằm loại bỏ hoàn toàn Al₂O₃ và một vài thành phần vi lượng của hợp kim có tác dụng làm giảm độ bám dính của lớp mạ Ni-P với kim loại nền. Thành phần dung dịch và các tham số làm việc để tẩy gỉ cho hợp kim nhôm được trình bày ở bảng 3.7.

- Sau khi tẩy gỉ trong các dung dịch bảng 3.7, làm sáng bề mặt chi tiết trong dung dịch HNO₃ (1,4) pha loãng theo tỷ lệ 1:1.

Bảng 3.7. Một số dung dịch để tẩy gỉ cho hợp kim nhôm.

Loại hợp kim nhôm (Theo tiêu chuẩn Nga)	Dung dịch	Nồng độ (g/l)	Điều kiện làm việc	
			T(⁰ C)	Thời gian (s)
Al 116	H ₂ SO ₄ (1,84)	180-200	80-85	45-60
Ak-2; AK-4;AK-6	NaOH	30-50	70-75	45-60
AA-3;AA-3A	NaOH	30-50	30-50	45-60

Đối với các hợp kim nhôm đúc, có chứa silic (Si) thường làm sáng trong dung dịch có chứa 650 ml/l HNO₃ (1,4) và 350 ml/l dung dịch HF (40%) thời gian 5-10 s.

- Rửa sạch chi tiết.
- Lập lại quá trình tẩy gỉ như trên một lần nữa.
- Nhúng chi tiết vào dung dịch “ Zincat” có thành phần:

NaOH	500 g/l
ZnO	100 g/l

Hay: NaOH 500 g/l
ZnSO₄ .7H₂O 100 g/l

Thời gian 1 phút, nhiệt độ phòng.

Trong quá trình “Zincat”, những phần bề mặt đóng vai trò anod, nhôm (Al) bị hòa tan, còn các phần bề mặt đóng vai trò catod, kẽm (Zn) màu xám tro đồng nhất.

Nếu hợp kim nhôm chứa 10% magie, quá trình “Zincat” thường được tiến hành trong dung dịch NaOH 40-50% và 30% ZnSO₄.

Hợp kim nhôm có hàm lượng đồng (Cu) cao, có thể tiến hành “Zincat” trong dung dịch chứa NaOH 500 g/l. Còn ZnO được thay thế bằng một lượng tương đương ZnSO₄. Nếu trong hợp kim nhôm có mạt silic (Si) thì cần thêm vào dung dịch “Zincat” 5 ml dung dịch HF (40%).

Quá trình “Zincat” thường tiến hành ở nhiệt độ phòng. Tốc độ “Zincat” lớn nhất trong 15 giây đầu. Sau đó tốc độ quá trình “Zincat” giảm dần.

Lớp “Zincat” có màu xám sáng, mịn hạt, đồng nhất trên toàn bộ bề mặt chi tiết.

Trong trường hợp lớp “Zincat” không đạt, cần phải loại bỏ nó bằng cách nhúng trong dung dịch HNO₃ (1,4) pha loãng (1:1), rửa sạch và lập lại quá trình “Zincat”.

Đối với hợp kim nhôm max J1 và J16 (Liên bang Nga) quá trình “Zincat” lập lại 2 lần. Lần 1 nhúng trong dung dịch “Zincat” 25-30 s, tẩy lớp “Zincat” được tạo ra trong dung dịch axit HNO₃ (1:1), lập lại quá trình “Zincat” bằng cách nhúng trong dung dịch “Zincat” 10-12 s.

Đối với hợp kim nhôm chứa magie (Mg) hay chứa đồng thời magie và silic (Si) cần gia công “Zincat” 2 lần trong dung dịch “Zincat” có thành phần:

NaOH 500 g/l
ZnO 100 g/l
FeCl₂ 1 g/l
KNaC₄H₄O₆ 10 g/l

Sau khi “Zincat”, chi tiết được chải rửa sạch và nhanh chóng treo ngay vào dung dịch mạ niken đã chuẩn bị sẵn. Các chi tiết sau khi “Zincat” có thể mạ điện hoặc mạ hóa học trực tiếp lên nó. Trong cả hai trường hợp, lớp mạ có độ bám tốt lên bề mặt hợp kim nhôm.

Trong thực tế, để mạ niken hóa học ngoài phương pháp “Zincat”, người ta còn sử dụng một số phương pháp chuẩn bị bề mặt hợp kim nhôm như sau:

Phương pháp 1

- Tẩy gỉ (Al₂O₃) trong dung dịch NaOH 10% ở 70-80°C trong 30 giây.

- Tẩy gỉ điện hóa trong dung dịch:

NaOH 3-5 g/l
Na₃PO₄ 40-50 g/l
Na₂SiO₃ 20-30 g/l

Ở I_A = 2 A/dm²

t = 20°C, trong thời gian 30s.

- Rửa nước nóng (80-90°C).

- Rửa trong nước lạnh.

- Tẩy lại trong dung dịch HCl 5% ở t = 17-20°C sau đó chi tiết không cần rửa, nhúng trực tiếp vào dung dịch mạ niken hóa học.

Phương pháp 2

- Tẩy dầu trong dung dịch Na₂CO₃ 30 g/l, Na₃PO₄ 30 g/l.

- Rửa nước.

- Tẩy gỉ trong dung dịch HF 10%.

- Rửa nước.

- Tẩy gỉ trong dung dịch HNO₃ (1:1) trong 30 giây.
- Rửa sạch và nhúng chi tiết vào dung dịch mạ hoặc có thể loại bỏ lớp gỉ trong dung dịch HNO₃ 20% và dung dịch HF (40%) 1,3%.

Bề mặt chi tiết sau khi tẩy gỉ phải có màu xám sáng, cần rửa kỹ chi tiết trước khi nhúng vào dung dịch mạ niken hóa học. Chi tiết sau khi tẩy gỉ đặt trong không khí hay trong nước, lớp oxit có thể lập lại, lớp mạ sẽ bị tróc, nếu không lập lại quá trình tẩy gỉ một lần nữa.

Trong nhiều trường hợp, để lớp mạ niken hóa học bám tốt, không bong tróc, người ta thường nhúng chi tiết sau khi tẩy gỉ vào dung dịch hoạt hóa sau:

NiSO ₄ .7H ₂ O	220 g/l
NH ₄ F	20-40 g/l
HF (1,19)	120 ml/l

Trong thời gian 30 sec, sau đó nhúng trực tiếp chi tiết vào dung dịch mạ niken hóa học.

4. Tẩy gỉ cho các chi tiết titan và hợp kim titan.

Có thể tiến hành bằng phương pháp điện hóa (trên anod và catod) trong các dung dịch đã nêu trên. Trong thực tế sản xuất có thể sử dụng qui trình kỹ thuật sau đây để mạ Ni-P trên titan và hợp kim của nó:

Tẩy dầu, mỡ trong dung môi hữu cơ.

Tẩy gỉ trong hỗn hợp axit HNO₃ và HF ở nhiệt độ phòng, thời gian 5 phút.

- Rửa trong dòng nước lạnh.
- Tẩy gỉ anod trong dung dịch chứa HF 15%, êtylenglycol 79%, H₂O 6%, nhiệt độ 55-60⁰C . I_A=5,2-5,4 A/dm². Cần khuấy trộn chất điện giải.

Catod là grafit, đồng (Cu) hay niken thời gian điện phân 15-20 phút, chi tiết sau khi tẩy gỉ, nhúng trực tiếp vào dung dịch mạ niken hóa học. Có thể gia công anod chi tiết titan trong dung dịch có thành phần:

Dung dịch HF (40%)	200 ml
ZnF ₂	100 g
Etylenglycol	800 ml

Catod làm từ grafit, thời gian 5-10 phút, nhiệt độ 20-25⁰C, điện thế 18V, I_A – 5 A/dm²

Đôi khi để bảo vệ bề mặt titan không bị oxy hóa, bề mặt thường được phủ lên một lớp đồng (Cu), kẽm (Zn) bằng phương pháp mạ tiếp xúc hoặc phủ màng TiF₄ hay TiH₄.

Để tạo màng TiF₄ người ta gia công chi tiết titan trong dung dịch chứa 875 ml CH₃COOH và 125 ml dung dịch HF (48%).

Để tạo màng TiH₄ (titanhidrua) người ta gia công các chi tiết titan trong dung dịch H₂SO₄ hoặc dung dịch HCl.

Độ dày lớp TiH₄ thu được khi gia công titan trong dung dịch HCl, thời gian 1h là 15-20 μm, còn gia công trong dung dịch H₂SO₄ 40% ở 80⁰C là 3-5 μm.

Có thể tạo màng TiH₄ bằng phương pháp hóa học hoặc điện hóa. Để mạ niken hóa học các chi tiết chế tạo từ hợp kim titan loại BT-1 người ta tiến hành theo các giai đoạn sau:

- Chải sạch, thổi không khí khô nóng để loại khỏi bề mặt bụi và các chất bẩn khác.
- Tẩy dầu mỡ trong xăng.

Làm khô bằng không khí nén.

- Chải sạch bề mặt.
- Tẩy gỉ bề mặt trong dung dịch axit HCl đậm đặc ở nhiệt độ phòng trong 2-3 giờ.
- Rửa bằng dòng nước chảy.

Trong trường hợp tẩy gỉ bằng dung dịch HCl, có tạo trên bề mặt chi tiết lớp mỏng màu tím, cần tiến hành tẩy gỉ lại trong một bể khác với dung dịch HCl đậm đặc, sau đó rửa kỹ bằng nước lạnh.

- Nhúng chi tiết trong dung dịch NiCl_2 10% ở 65°C , thời gian 2 phút, sau đó treo chi tiết vào dung dịch mạ niken hóa học.

5. Chuẩn bị bề mặt chi tiết từ hợp kim magiê.

Tương tự như trong trường hợp nhôm và hợp kim của nó, phải loại bỏ lớp gỉ phủ trên bề mặt chi tiết và ngăn ngừa sự tái tạo lại nó. Có thể đạt được yêu cầu trên bằng cách tạo lớp kẽm (Zn) trung gian trên bề mặt chi tiết magiê.

Để đảm bảo lớp mạ Ni-P bám tốt trên bề mặt theo các giai đoạn sau:

- Tẩy dầu, mỡ catod trong dung dịch NaOH 15 g/l và 25 g/l Na_2CO_3 .
- Rửa trong dòng nước nóng, nước lạnh.
- Tẩy gỉ.

Đối với hợp kim magiê đúc, cần tẩy gỉ trong dung dịch CrO_3 280 g/l, 25 ml HNO_3 (1,4) và 8ml/l dung dịch HF (40%) hoặc trong dung dịch axit octophosphoric 85%. Đối với hợp kim magiê đã định hình, cần tẩy gỉ trong dung dịch có thành phần CrO_3 180 g/l, NaNO_3 30 g/l, CaF_2 25 g/l, thời gian 0,5-2p, nhiệt độ phòng.

Đối với các chi tiết cơ khí chính xác chế tạo từ hợp kim magiê, cần tẩy gỉ trong dung dịch CrO_3 120 g/l trong thời gian 2-10ph.

- Hoạt hóa bề mặt chi tiết 2ph ở nhiệt độ phòng, trong dung dịch chứa 250 g/l axit octophosphoric 85% và 100 g/l NaF (hay KF).
- Tạo lớp kẽm (Zn) tiếp xúc trên bề mặt chi tiết trong dung dịch có thành phần:

ZnSO_4	45 g/l
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$	210 g/l.
KF	7 g/l (hay NaF 5 g/l)
Na_2CO_3	5 g/l

Chuẩn bị hòa tan ZnSO_4 trong nước, nung lên $60-70^\circ\text{C}$, thêm từng lượng nhỏ $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vào dung dịch, thoát dầu xuất hiện kết tủa trắng bông, khuấy, kết tủa sẽ hòa tan. Sau đó thêm vào dung dịch NaF và Na_2CO_3 điều chỉnh pH=10,2 – 10,4.

Các chi tiết từ magiê thường được nhúng vào dung dịch “Zincat” trong 3-5ph. Hợp kim magiê với nhôm (Al) nhúng 5-7ph. Có thể dùng nước máy không có sắt và crôm để pha chế dung dịch “Zincat”.

Thực nghiệm chứng tỏ trong 5ph đầu, lớp “Zincat” tăng nhanh nhất, sau đó quá trình chậm lại. Sự tăng nhiệt độ từ $40-90^\circ\text{C}$, độ dày lớp “Zincat” tăng nhanh nhất, sau đó chậm lại.

Sự tăng nhiệt độ từ $40-90^\circ\text{C}$, độ dày lớp “Zincat” tăng từ 2,5-5 lần, tùy thuộc thành phần hợp kim.

Quá trình gia công bề mặt hợp kim magiê để mạ niken hóa học có thể không thông qua giai đoạn “Zincat”. Trong trường hợp này chi tiết sau khi chải sạch khỏi chất bẩn, có thể gia công lần lượt trong các giai đoạn sau:

1. Thu động hóa bằng 1 trong 2 dung dịch sau:

- a) CrO_3 2 mol/l
- NaNO_3 0,6 mol/l
- HNO_3 0,75 mol/l

b) H_3PO_4 13,2 mol/l ở nhiệt độ phòng, thời gian 2ph. Lớp photphat hay crômat tạo ra ngăn cản chi tiết tác dụng trực tiếp với nước.

2. Trong dung dịch HF 6,6 mol/l (hay NaF) ở nhiệt độ phòng, thời gian 5ph.

3. Trong các dung dịch $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,25 mol/l ở 65°C , thời gian 3ph.

4. Chuẩn bị bề mặt chi tiết từ các phi kim.

Để đảm bảo lớp mạ hóa học Ni-P, Co-P, đồng (Cu) và những kim loại khác bám tốt trên các phi kim như sứ kỹ thuật điện, chất dẻo, cần phải tiến hành làm nhám tế vi bề mặt, tăng độ nhạy, hoạt hóa bề mặt.

Trong hàng loạt trường hợp, những phần bề mặt chi tiết không cần mạ, cần cách ly các phần này không cho tiếp xúc với dung dịch mạ. Các phần bề mặt cần cách ly phải chải sạch, làm khô, dùng bút lông quét lên đó 2-3 lớp nhựa Peclovynyl (nhựa PVC đã Clo hóa) hoặc vecni, sơn, mỗi lần quét cần phơi khô 40-60ph ở nhiệt độ phòng hoặc 15-20ph ở 75°C trong tủ sấy.

Để cô lập phần bề mặt chi tiết có thể sử dụng băng keo, nút (khi cô lập bên trong ống) chế từ nhựa PE để dán, che phủ các bộ phận này.

Sau khi kết thúc mạ có thể loại bỏ các màng trên bằng cách nhúng chi tiết vào nước sôi 8-10ph hoặc ngâm vào dung môi thích hợp.

b. Chuẩn bị dung dịch mạ.

Dung dịch mạ hóa học được chuẩn bị với yêu cầu sao cho khi chưa nhúng chi tiết vào dung dịch phản ứng khử tạo lớp mạ không tự xảy ra. Phản ứng khử tạo lớp mạ chỉ thực sự diễn ra trên bề mặt chi tiết, khi nhúng chi tiết vào dung dịch mạ.

Trước khi pha chế dung dịch mạ, bề mạ phải được tẩy sạch dầu, mỡ, bụi bám cũng như các hợp chất hóa học khác. Có thể sử dụng nước máy sạch, không có hợp chất sắt, crôm và những nguyên tố kim loại khác. Đun nóng nước lên $60-70^\circ\text{C}$, lần lượt cho vào bể các muối niken, các phụ gia đệm, tạo phức, sau đó đun nóng dung dịch lên $85-90^\circ\text{C}$ và chỉ thêm natrihypôphôphit NaH_2PO_2 vào trước khi nhúng chi tiết vào bể mạ. Chất tạo phức anhydric malêic rất ít tan trong nước lạnh, cần đun nóng chảy nó ở $55-60^\circ\text{C}$ rồi chuyển vào nước với lượng 1,5-2 ml/l. Trong dung dịch anhydric malêic tác dụng với nước thành axit malêic, vì thế pH dung dịch thường đạt đến 3,7. Ta có thể dùng dung dịch NaOH 2% và dung dịch axit CH_3COOH để điều chỉnh pH dung dịch mạ.

c. Những đặc điểm của quá trình mạ niken hóa học và sự tái sinh dung dịch mạ.

Trong quá trình mạ niken hóa học cần phải kiểm tra thường xuyên độ pH và nhiệt độ dung dịch mạ. Trong suốt thời gian làm việc, cần phải giữ dung dịch trong suốt, màu sắc không biến đổi, nồng độ muối kim loại, nồng độ H^+ cần duy trì ở điều kiện tối ưu.

Để điều chỉnh dung dịch axit ma niken, cần phải rút các chi tiết khỏi dung dịch mạ, làm nguội và rót sang một bể mạ khác. Đối với dung dịch kiềm, cần thiết phải điều chỉnh dung dịch để nồng độ photphit trong giới hạn 300-350 g/l. Để điều chỉnh dung dịch mạ, cần đun nóng dung dịch, lọc qua vải clorin, sau đó làm lạnh đến $55-60^\circ\text{C}$, bổ sung vào dung dịch mạ các muối niken, natrihypophôphic và cá cấu tử khác. Các chất cần bổ sung, thường ở dạng dung dịch, ví dụ $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 600g/l; NaH_2PO_2 600 g/l; NaCH_3COO 200 g/l; NaOH 2%.

Để điều chỉnh dung dịch kiềm mạ niken có thành phần:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45 g/l
NaH_2PO_2	25 g/l
NH_4Cl	40 g/l
Natrilimônát	25 g/l
pH	8-9

Thường sử dụng các dung dịch sau:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 g/l
NaH_2PO_2	400 g/l
NH_4Cl	50 g/l

Natrilimônat 45 g/l
Dùng dung dịch NH₄OH 25 %.

Sự bổ sung vào dung dịch mạ được thực hiện bằng cách: cứ 1g niken (Ni) kết tủa cần bổ sung 5g NiCl₂ và 5g NaH₂PO₂.

Các chất phụ gia tạo phức, các chất đệm, chất ổn định bị hao hụt chủ yếu do khi rút các chi tiết mạ ra ngoài kéo theo một lượng dung dịch mạ. Cần kiểm tra pH của dung dịch nhờ máy pH hay giấy pH. Để điều chỉnh pH có thể dùng dung dịch NH₄OH 25% hay dung dịch axit axêtic và axit xitric.

Sự tái sinh dung dịch toàn phần cần phải tiến hành loại photphit ra khỏi bể, phân tích thành phần dung dịch mạ và bổ sung các thành phần bị hao hụt.

Photphit được loại bằng cách sử dụng nhựa trao đổi ion có kết hợp với phương pháp hoá học để làm kết tủa photphit và lọc loại bỏ chúng. Ví dụ có thể dùng FeCl₃ thêm vào dung dịch mạ giàu photphit HPO₃²⁻, tạo thành hợp chất phức không tan Na₂Fe(OH)(HPO₃)₂.20H₂O, hợp chất này dễ dàng được lọc và loại bỏ.

Đối với dung dịch axit có thành phần:

NiCl₂.6H₂O 25g/l
NaH₂PO₂ 30g/l
NaCH₃COO 20 g/l
Glyxêrin 30 g/l

Người ta tiến hành loại photphit bằng cách thêm vào dung dịch 1g netriphotphit Na₂HPO₃; 2,2g FeCl₃. Kết quả cho thấy khoảng 60 – 65% photphit tổng cộng bị loại khỏi dung dịch và đồng thời làm mất đi 2,5g NaH₂PO₂ (khoảng 15%), hệ quả là làm giảm tốc độ mạ xuống 5 – 6%, sau khi bổ sung NaH₂PO₂ vào dung dịch đạt 30 g/l. Không chỉ khôi phục tốc độ mạ mà còn nâng tốc độ mạ lên 18 – 20%.

Khi sử dụng dung dịch axit để mạ niken ở pH = 5, t = 95°C chứa 10g natriglycôlat (OH-CH₂-COONa).

Khi tiến hành tái sinh dung dịch nhờ FeCl₃, kết quả cho thấy lượng photphit đã bị loại gần 40%, dung dịch trở nên trong suốt và hàm lượng NaH₂PO₂, độ pH, tốc độ mạ, chất lượng lớp mạ được bảo toàn.

Người ta tiến hành tái sinh dung dịch axit mạ niken có chức chất tạo phức là axit C₃H₆O₃, axit prôpiôníc C₃H₆O₂, axit xuxinic C₄H₆O₄ và axit malic C₄H₆O₅ bằng cách cho dung dịch qua cột trao đổi ion, sau đó cho tiếp vào dung dịch này các hydrôxyt hay cacbônát kim loại kiềm thổ (ví dụ MgCO₃, Ca(OH)₂) và có kết hợp với phương pháp lọc.

Ví dụ :

1. Dung dịch axit (pH = 4,6) có thành phần :

NiSO₄.7H₂O 22,5g/l
NaH₂PO₂ 24,5 g/l
Axit lactic 27 – 36 g/l
Chì sunfua 0,01 – 0,001 g/l

2. NiSO₄.7H₂O 19,7 – 22,5 g/l

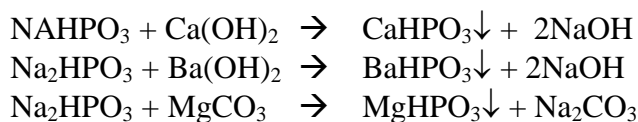
NaH₂PO₂ 24 g/l
Axit lactic 27 – 36 g/l
Axit prôpiôníc C₃H₆O₂ 2,2 g/l
Chì sunfua 0,01 – 0,001 g/l

3. NiSO₄.7H₂O 22,5 g/l

NaH₂PO₂ 24 g/l

Axit lactic	18 g/l
Axit xuxinic	7,1 g/l
Chì sunfua	0,01 – 0,001 g/l
4. NiSO ₄ .7H ₂ O	19,7 g/l
NaH ₂ PO ₂	24,5 g/l
Axit xuxinic	23,6 g/l
Axit malêic	80 g/l
Chì sunfua	0,01 – 0,001 g/l

Quá trình tiến hành tái sinh các dung dịch trên bằng cách sau: thoát đầu cho dung dịch cần tái sinh qua cột trao đổi ion, ở đó niken bị tách, sau đó cho dung dịch qua một thùng chính nung nóng 60 – 65⁰C, cho vào dung dịch Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ hay MgCO₃ sẽ diễn ra các phản ứng sau :



Làm lạnh dung dịch xuống dưới 5⁰C, sau đó cho sục khí CO₂ vào những muối không hòa tan sẽ được lọc loại bỏ (ví dụ CaHPO₃).

Sau khi quá trình mạ kết thúc, người ta chuyển dung dịch qua bể 2 để tiến hành quá trình tái sinh dung dịch theo niken. Anod là tấm niken có bề mặt rất nhỏ theo điều kiện 1dm² bề mặt anod trên 1lít dung dịch. Mật độ dòng catod 25 – 30 A/dm², nhiệt độ giới hạn 50⁰C trong suốt thời gian điện phân. Sự hòa tan anod sẽ tích lũy niken trong dung dịch dưới dạng muối, 1g niken bổ sung vào dung dịch cần 1Ah/l.

Cần phải thường xuyên kiểm tra quá trình niken hòa tan và niken kết tủa. Sau khi kết thúc quá trình tái sinh, cần lọc dung dịch, loại bỏ kết tủa CaHPO₃ và chuyển dung dịch đã được lọc trở lại bể mạ thứ nhất.

Bảng 3.8.

Dung dịch	Các số liệu phân tích hóa học		Dung dịch chưa điều chỉnh NaH ₂ PO ₂		Dung dịch sau khi điều chỉnh NaH ₂ PO ₂ (30 g/l)	
	Phôt-phit	Hypô-phôtphit	Tốc độ mạ (μm/h)	Chất lượng lớp mạ	Tốc độ mạ (μm/h)	Chất lượng lớp mạ
Trước khi loại phôtphit	71.9	18.1	17.4	Bóng cùng với các dải mờ	20.6	Bóng sáng
Sau khi loại một phần phôtphit	29.6	15.6	16.6	Mờ	21.9	Bóng sáng

d. Một số phương pháp mạ lên nền kim loại bằng phương pháp khử.

Ma niken

Dung dịch mạ hóa niken gồm có :

Muối niken : NiSO₂.7H₂O, NiCl₂.6H₂O

Chất tạo phức nhằm làm giảm nồng độ ion kim loại tự do, liên kết với sản phẩm phân hủy hoặc sản phẩm phản ứng và giữ ổn định dung dịch. Chất tạo phức ảnh hưởng đến tốc độ mạ hóa, tính chất lớp mạ và độ bền của dung dịch. Các chất tạo phức thường dùng là các axit xitronic, axit glucolic, axit propionic ...

Chất khử thường dùng là natri hipophotphit.

Các chất ổn định là những hợp chất lưu huỳnh hữu cơ, lượng rất nhỏ nhưng có tác dụng kìm chế quá trình phân hủy dung dịch muối kim loại.

Các chất tạo bóng thường là các hợp chất hữu cơ.

Trong quá trình mạ hóa học niken, ngoài phản ứng chính tạo niken kim loại, còn có phản ứng phụ giữa H_2PO_2 và H_2O , quá trình photphat hóa lớp mạ niken (có khi đến 10%P). các phản ứng này làm thay đổi giá trị pH nhanh nên phải thường xuyên bổ sung kiềm NaOH. Lượng photpho trong lớp mạ cũng sẽ tăng khi nồng độ photphat tăng, pH giảm và nhiệt độ giảm.

Quá trình mạ hóa niken cũng có thể thực hiện bằng chất khử hidrazin, dimetylamin boran $(CH_3)_2.NH.BH_3$ trong dung dịch kiềm để tạo thành lớp mạ hóa hợp kim Ni-B.

Mạ hóa học niken cần bề mặt xúc tác là các kim loại Ni, Co, Rd và Pd. Mạ hóa niken trên bề mặt Fe, Al, Mg, Ti là do quá trình trao đổi ion để tạo thành lớp niken đầu tiên làm xúc tác cho quá trình mạ hóa tiếp. Muốn mạ niken hóa học lên nền đồng, bạc thì các kim loại này phải cho tiếp xúc với kim loại hoạt hóa hơn như Fe, Al. Với các kim loại nền là Cd, Zn, Sb, Pb không thể mạ hóa niken trực tiếp được. Mạ hóa niken được ứng dụng rộng rãi cho những trường hợp không mạ điện được, đặc biệt là các vật mạ có cấu hình phức tạp, cần lớp mạ dày đồng đều, có độ bền chịu mài mòn cao và chống ăn mòn tốt. Do quá trình thẩm photpho tạo thành Ni_3P , lớp mạ hóa niken có thể đạt đến độ cứng 500 – 700 kp/mm². Lớp mạ hóa niken có độ chính xác cao được dùng cho những máy trong kỹ thuật in.

Thành phần và chế độ mạ hóa học niken được trình bày ở bảng 3.8.

Bảng 3.9. Thành phần và chế độ mạ niken.

Thành phần	Hàm lượng (g/l)			Tác dụng
$NiSO_4.7H_2O$	20 – 30			
$NiCl_2.6H_2O$		30	30	Cung cấp Ni^{2+}
$NaH_2PH_2H_2O$	10-20		10	
$Na_2S_2O_3$		10		Chất khử
Natri xitrat		100		
Natri gluconat	30-40			Chất tạo phức
Natri hidroxit axetat			50	
NH_4Cl		50		
pH	4 - 5	8-9	4-6	
Nhiệt độ °C	90-95	90	95	
Tốc độ mạ $\mu m/h$	15-20			

Phân loại mạ niken

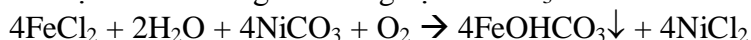
1. Mạ niken trao đổi

Mạ niken nhờ phản ứng trao đổi cho lớp mạ mỏng 0,1 μm thực hiện trực tiếp trên thép. các chi tiết bằng thép sau khi gia công bề mặt được nhúng trực tiếp vào dung dịch có thành phần sau :

$NiCl_2.6H_2O$	600 g/l
H_3BO_3	30 g/l
pH	3.5 - 4.5
Nhiệt độ	79°C

Cần khuấy liên tục.

Ở các nước công nghiệp phát triển, quá trình mạ niken trao đổi thường được thực hiện trong các thiết bị tự động hóa. trong thiết bị này quá trình làm giàu NiCl_2 và làm nghèo FeCl_2 diễn ra liên tục nhờ bổ sung vào dung dịch NiCO_3 :



Kết tủa FeOHCO_3 được lọc và loại bỏ.

2. Mạ niken tiếp xúc.

Mạ niken tiếp xúc cho đồng (Cu) và hợp kim của nó thường diễn ra trong dung dịch :

$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 320 g/l

Axit xitric 15 g/l

NH_4Cl 66,5 g/l

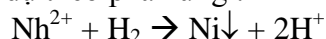
Nhiệt độ 100°C

Kim loại tiếp xúc thường dùng là nhôm (Al) hay thiếc (Sn)

3. Mạ niken xúc tác.

Mạ niken xúc tác được nghiên cứu và ứng dụng rất nhiều ở các nước công nghiệp phát triển.

Quá trình hình thành lớp mạ trên bề mặt chi tiết nhờ phản ứng khử Ni^{2+} bằng các chất khử thích hợp. Ví dụ theo phản ứng :



Phản ứng khử Ni^{2+} hóa học được tiến hành trong dung dịch chứa đồng thời muối phản ứng niken và chất khử. Quá trình khử ion Ni^{2+} có tính chất xúc tác, nghĩa là phản ứng khử ion Ni^{2+} chỉ xảy ra khi có mặt chất xúc tác. Các kim loại coban (Co), sắt (Fe), nhôm (Al) và chính bản thân kim loại niken (Ni) là những chất xúc tác cho quá trình khử Ni^{2+} . Phản ứng khử Ni^{2+} tạo lớp mạ tự diễn ra trên chính bề mặt kim loại xúc tác và bản thân niken hay lớp mạ niken. Quá trình hình thành lớp mạ niken diễn ra liên tục cho đến khi đạt được độ dày cần thiết. Đối với các kim loại không có khả năng xúc tác cho phản ứng khử Ni^{2+} như đồng (Cu) và hợp kim của nó, phản ứng khử Ni^{2+} không diễn ra và dĩ nhiên không hình thành được lớp mạ, trong trường hợp này người ta thường dùng các kim loại xúc tác, cho tiếp xúc nhanh với đồng hay hợp kim của nó trong dung dịch nhằm mục đích xúc tác cho phản ứng khử Ni^{2+} tạo lớp mạ sơ cấp niken, lớp mạ niken sơ cấp lại xúc tác cho phản ứng khử Ni^{2+} tiếp tục làm lớp mạ dày lên theo thời gian.

Anh hưởng của các tham số lên quá trình mạ niken hóa.

Những tham số chính ảnh hưởng lên quá trình mạ niken hóa học gồm : nồng độ, bản chất chất tham gia vào quá trình mạ như muối niken hòa tan, chất đệm, chất tạo phức, chất ổn định, độ pH, bản chất kim loại nền, nhiệt độ dung dịch, tác dụng siêu âm, điện trường có tần số cao.

Anh hưởng của các chất trong dung dịch lên quá trình mạ niken.

Anh hưởng của NiCl_2

Sự thay đổi nồng độ NiCl_2 từ 10 – 60 g/l làm tăng chậm tốc độ khử Ni^{2+} , ở nồng độ NiCl_2 60 g/l tốc độ mạ đạt giá trị cực đại, sau đó giảm cùng với sự tăng nồng độ NiCl_2 theo các số liệu thí nghiệm dưới đây:

Bảng 3.10. Sự ảnh hưởng của nồng độ NiCl_2 đến tốc độ khử Ni^{2+} .

Nồng độ NiCl_2 (g/l)	10	15	20	30	40	50	60	90	00
Tốc độ tăng lớp mạ ($\mu\text{m}/\text{h}$)	12.5	13.3	13.6	14.5	14.6	14.5	14.7	13.8	3.8

Sự phụ thuộc tốc độ mạ vào nồng độ NiCl_2 trong dung dịch axit có chứa nồng độ CH_3COONa xác định và nồng độ NaH_2PO_2 khác nhau.

Khi sử dụng NiSO_4 trong dung dịch với chất khử NaH_2PO_2 20 g/l và nồng độ CH_3COONa 10 g/l. Sự tăng nồng độ NiSO_4 từ 30-120 g/tốc độ mạ tăng từ 9 – 11 $\mu\text{m}/30$ phút. Tốc độ mạ đạt giá trị cực đại ở nồng độ NiSO_4 100 g/l.

Anh hưởng của nồng độ NaH_2PO_2 lên tốc độ mạ niken hóa học.

Trong dung dịch NiSO_4 100 g/l sự tăng nồng độ NaH_2PO_2 từ 10 – 30 g/l dẫn đến sự tăng tốc độ mạ từ 10 – 20 $\mu\text{m}/30$ phút, sau đó nếu tiếp tục tăng nồng độ NaH_2PO_2 tốc độ mạ niken giảm. Thực nghiệm chứng tỏ tốc độ mạ đạt giá trị cực đại khi tỷ số mol NaH_2PO_2 đạt giá trị 0,5 – 0,6.

Anh hưởng của nồng độ CH_3COONa lên tốc độ mạ.

Thực nghiệm xác nhận nồng độ CH_3COONa có ảnh hưởng mạnh lên tốc độ mạ niken. Ở các điều kiện ổn định, cùng với sự tăng nồng độ CH_3COONa , tốc độ mạ đi qua cực đại. Nồng độ CH_3COONa còn ảnh hưởng đến hình thức bên ngoài của lớp mạ. Ở nồng độ CH_3COONa 10 g/l lớp mạ bóng sáng, ở nồng độ 20 g/l lớp mạ niken xốp, còn ở nồng độ CH_3COONa 30 g/l, lớp mạ xám tối.

Trong dung dịch kiềm mạ niken sự thay đổi nồng độ muối niken có ảnh hưởng nhỏ lên đến tốc độ mạ, tuy nhiên khi nồng độ muối niken lớn có ảnh hưởng xấu đến hình thức bên ngoài lớp mạ.

Anh hưởng của nồng độ NaH_2PO_2 lên tốc độ mạ niken trong dung dịch kiềm là như sau :

Nồng độ NaH_2PO_2 (g/l)	2	4	10	50
Tốc độ mạ ($\mu\text{m}/\text{h}$)	0.8	1.5	6.1	16.5

Ta thấy rõ từ các số liệu trên là cùng với sự tăng nồng độ NaH_2PO_2 tốc độ mạ niken tăng, tuy nhiên không được sử dụng nồng độ NaH_2PO_2 lớn, vì điều này thường gây ra sự phân rã dung dịch nhanh chóng.

Trong dung dịch :

NiCl_2	45 g/l
Natrilimônat	45 g/l
NH_4Cl	50 g/l
PH	8 – 9
t°	88-90 $^\circ\text{C}$
Tài lượng	0,3 dm^2/l

Sự tăng nồng độ NaH_2PO_2 từ 5 – 20 g/l dẫn đến sự tăng tốc độ mạ từ 5 – 20 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Trong dung dịch chứa :

NiCl_2	30 g/l
Natrilimônat	100 g/l
NH_4Cl	50 g/l
pH	9
t°	82 $^\circ\text{C}$

Nồng độ NaH_2PO_2 thay đổi 10, 15, 20 g/l dẫn đến sự tăng tốc độ mạ tương ứng : 5,3; 7,8 và 9,4 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Như vậy trong dung dịch kiềm mạ niken, tốc độ mạ tăng tỷ lệ với tăng nồng độ NaH_2PO_2 .

Anh hưởng của chất kích thích lên tốc độ mạ niken.

Chất kích thích là những chất có tác dụng làm tăng tốc độ khử Ni^{2+} bằng cách hoạt hóa NaH_2PO_2 và đồng thời có tác dụng ngăn ngừa liên kết giữa chất tạo phức và chất ổn định. Thường dùng muối của các axit dicabôxylic no, mạch thẳng và không bị thay thế làm chất kích thích. Trong thực tế thì thường sử dụng các chất sau đây làm chất kích thích: axit lactic, axit malonic, axit xuxunic, axit adipic.

Các aminoaxit như axit aminoaxetic và axit propionic cũng được dùng làm chất kích thích.

Anh hưởng bản chất, nồng độ chất kích thích lên tốc độ mạ niken được đặc trưng bằng các đường cong trên hình 10.

Các đường cong trên hình 10 chứng tỏ axit glycolic, tactic, falic, aminoaxit, aslxylic có ảnh hưởng lên tốc độ khử ion Ni^{2+} và đều đi qua cực đại. Giá trị cực đại phụ thuộc bản chất chất kích thích. Tốc độ khử ion Ni^{2+} đạt giá trị cực đại lớn nhất khi sử dụng axit lactic, còn giá trị khử ion Ni^{2+} có giá trị cực đại giảm đi khi sử dụng axit glycolic và axit xuxinic. Sự xuất hiện điểm cực đại trên đường cong biểu diễn tốc độ khử Ni^{2+} phụ thuộc bản chất và nồng độ các chất kích thích, chứng tỏ chất kích thích chỉ có tác dụng, có hiệu quả trong một giới hạn nồng độ nhất định.

Các số liệu từ bảng 3.11 chứng tỏ sự tăng đồng thời nồng độ natri axetat và natrihypôphôtphit NaH_2PO_2 dẫn đến sự tăng tốc độ khử. Thực nghiệm đã xác nhận tốc độ khử Ni^{2+} tỷ lệ thuận với lượng khí hydro (H_2) thoát ra đồng thời.

Bảng 3.11. Thể tích khí hydro (H_2) thoát ra từ các dung dịch mạ niken có thành phần khác nhau.

Thành phần	Nồng độ (g/l)	Thể tích khí H_2 (ml)	
		Sau 30 ph	Sau 1h
Natri hypôphôtphit	10	27	27
Natrihypôphôtphit +	10	49	54
+ Natri axetat	8		
Natrihypôphôtphit +	10	39	52
+ Natri xuxinat	10		
Natrihypôphôtphit	30	33	34
Natrihypôphôtphit +	30	65	65
+ Natri axetat	8		
Natrihypôphôtphit +	30	71	74
+ Natri xetat	20		
Natrihypôphôtphit +	30	54	56
+ Natri xuxinat	10		
Natrihypôphôtphit +	30	50	65
+ Natri xuxinat	20		

Từ bảng 3.11 ta nhận thấy sự có mặt chất kích thích đã làm tăng gấp đôi lượng khí H_2 thoát ra so với trường hợp không dùng chất kích thích. Sự thêm vào dung dịch mạ niken hóa học muối natriaxetat, natri xuxinat hoặc natri tactrat với lượng 10 – 20 g/l làm tăng tốc độ khử ion Ni^{2+} từ 2 – 3 lần, hệ số sử dụng natrihypôphôtphit tăng từ 26 – 29 đến 39 – 41%. Trong nhiều thí nghiệm đã xác nhận cùng với NaH_2PO_2 có thêm vào dung dịch mạ niken muối natrikaltactrat và một số chất ổn định khác đã làm tăng rõ rệt hệ số sử dụng natrihypôphôtphit.

Anh hưởng của chất tạo phức, chất đệm lên quá trình mạ niken hóa học.

Các chất tạo phức có khả năng tạo với ion Ni^{2+} những phức chất bền, có tác dụng ngăn ngừa kết tủa niken photphit $NiHPO_3$. Chất đệm có tác dụng điều chỉnh pH trong khoảng thích hợp. Các chất tạo phức thường dùng là các axit ôxicacboxylic hoặc muối của chúng, ví dụ axit glycolic ($OH-CH_2-COOH$), axit propanoic, axit xitric, axit malic ...

Ví dụ dung dịch có thành phần :

$NiCl_2$	25 g/l
NaH_2PO_2	30 g/l
CH_3COONa	20 g/l
Glyxin	30 g/l

Ở đây glyxin đóng vai trò chất tạo phức. Dung dịch có khả năng làm việc một thời gian dài ở pH tối ưu 5, khi nồng độ HPO_3^{2-} đạt tới 85 g/l dung dịch bắt đầu kết tủa trắng. Tốc độ mạ trung bình của dung dịch trên là 15 $\mu\text{m/h}$, dung dịch làm việc liên tục 8h. Khi thay natriaxetat bằng axit malic $HCOO-CHOH-CH_2-COOH$ khoảng 30 – 35 g/l dung dịch trở nên trong suốt, có khả năng làm việc ở nồng độ HPO_3^{2-} tới 200 g/l và tốc độ mạ cũng tăng lên.

Trong dung dịch kiềm mạ niken với sự có mặt của natrixitrat và amôniac, nồng độ HPO_3^{2-} có thể đạt tới 350-400 g/l, dung dịch có khả năng làm việc lâu dài, nhưng cần phải hiệu chỉnh thành phần dung dịch.

Việc sử dụng muối của các aminôaxit như axit aminôaxêtic, axit aminôprôpionic (alaxin), axit aminôbutyric, axit aminôđiaxêtic, axit aminôtriaxêtic làm chất tạo phức và tỷ lệ nồng độ mol ion Ni^{2+} và các aminôaxêtic từ 0,5 – 0,6 sẽ làm chậm sự tích lũy ion photphit HPO_3^{2-} trong dung dịch cho phép mạ niken ở khoảng pH trung hòa hay kiềm yếu, nhiệt độ làm việc của dung dịch 98 – 99°C, tốc độ mạ được nâng cao, có thể mạ liên tục trong một thời gian dài.

Chất làm ổn định dung dịch mạ niken.

Chất ổn định có tác dụng bảo đảm lượng kim loại (Ni) tối đa được sử dụng cho cấu tạo lớp mạ và loại trừ hoàn toàn ion Ni^{2+} bị khử trên thành bề mạ và bị khử thành bột niken rơi xuống đáy bể. Tỷ lệ lượng kim loại (Ni) kết tủa tạo lớp mạ và lượng niken tổng cộng thoát ra do quá trình khử ion Ni^{2+} là tiêu chuẩn để đánh giá tính ổn định của dung dịch mạ niken hóa học. Tác dụng chủ yếu của chất ổn định là cô lập các photphit không cho nó tác dụng với các thành phần khác trong dung dịch. Người ta thường sử dụng các chất phản xúc tác với một lượng nhỏ làm chất ổn định. Các chất ổn định được hấp thu lên các tiểu phân keo hình thành trong quá trình phản ứng, điều này có tác dụng ngăn chặn không để các tiểu phân keo biến thành các trung tâm xúc tác, trên đó niken có thể kết tủa và vì vậy ngăn ngừa được sự phân rã của dung dịch. Trong thực tế sản xuất người ta thường dùng chì sunfua PbS , thiourê $(NH_2)_2CS$, natrihiôsulfat $(Na_2S_2O_3)$, chì crômat $(PbCrO_4)$, bitmutsunfua (BiS) làm chất ổn định cho quá trình mạ niken hóa học.

Để hạn chế độ xốp của lớp mạ người ta thường dùng natrihiôsulfat thay cho chì crômat. Sự thêm chì crômat đồng thời với natrihiôsulfat làm tăng tốc độ mạ từ 10 đến 14,5 lên 17 $\mu\text{m/h}$, còn sự tiêu hao hypôphotphit cho 1 g niken kết tủa hạ xuống 2 lần từ 11,7 g xuống còn 5-5,7 g.

Anh hưởng các tham số làm việc lên quá trình mạ niken hóa học

Anh hưởng của độ pH:

Thực nghiệm chứng tỏ ở $pH < 2.5$ phản ứng tạo lớp mạ niken không diễn ra, cùng với tăng pH tốc độ mạ tăng lên, mặc dù khả năng phân rã dung dịch cũng tăng lên. Đối với mỗi loại

dung dịch mạ niken hóa học có một giá trị pH tối ưu. Ở đó tốc độ khử Ni^{2+} đạt giá trị cực đại. Ở giá trị pH tối ưu, các chất đệm, chất tạo phức, chất ổn định được giữ ở trạng thái thích hợp nhất cho phản ứng khử Ni^{2+} .

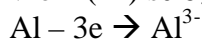
Hiệu quả của các chất phụ gia được xác định bằng bản chất, nồng độ của chúng trong mỗi loại dung dịch và chỉ được xác định bằng thực nghiệm. Độ pH có ảnh hưởng lớn đến hệ số sử dụng natrihypôphôphit, đặc biệt trong trường hợp có các chất phụ gia hữu cơ. Tỷ lệ phần trăm (%) sử dụng natrihypôphôphit trong các dung dịch có phụ gia hữu cơ, chỉ có ý nghĩa khi giá trị pH trong giới hạn 5.2 – 5.6. sự tăng tốc độ mạ niken chỉ trong trường hợp các chất phụ gia có tác dụng giữ pH trong giới hạn mà quá trình ôxi hóa hypôphôphit được gia tốc và đồng thời tăng tốc độ thoát hydro nguyên tử. Tốc độ mạ niken cực đại chỉ trong trường hợp nồng độ các chất phụ gia và natrihypôphôphit đạt giá trị tối ưu trong khoảng pH thích hợp. Nếu nồng độ các chất phụ gia nhỏ hơn giá trị tối ưu, tốc độ mạ sẽ giảm, đồng thời chất lượng lớp mạ cũng giảm theo (lớp mạ mờ và tối). Độ tan của photphit HPO_3^{2-} phụ thuộc pH của dung dịch. Trong dung dịch không chứa chất tạo phức, ở các giá trị pH khác nhau, độ tan photphit HPO_3^{2-} sẽ có giá trị nhỏ hơn khi có mặt các chất phụ gia tạo phức. Trong các dung dịch axit mạ niken, pH được giữ trong giới hạn sau : trong trường hợp không có muối của axit hữu cơ pH = 3,5 với sự thêm natrixitrat pH = 4,2. Đối với muối natri của axit glycolic quay trái ở nồng độ 39 và 78g/l, giá trị pH tương ứng sẽ là 5 và 5,7.

Sự loại bỏ kịp thời các photphit HPO_3^{2-} từ dung dịch mạ có thể nâng cao khả năng làm việc và kéo dài thời gian sử dụng chúng. Do độ tan của niken photphit giảm cùng với tăng độ axit của dung dịch và cùng với sự tăng nhiệt độ, nên có thể loại bỏ niken photphit bằng cách lọc nóng.

Anh hưởng của kim loại nền lên quá trình mạ niken.

Quá trình khử Ni^{2+} bằng NaH_2PO_2 chỉ xảy ra trên các kim loại xúc tác cho phản ứng khử này. Các kim loại có khả năng xúc tác cho phản ứng khử Ni^{2+} bằng NaH_2PO_2 là coban (Co) niken (Ni), sắt (Fe), nhôm (Al), paladi (Pd). Để mạ niken cho các kim loại không có khả năng xúc tác như đồng và hợp kim của nó, platin cần cho chi tiết mạ tiếp xúc với các kim loại xúc tác ngay trong dung dịch mạ. Khi mạ niken hóa học cho chì (Pb) người ta cho chì tiếp xúc với nhôm (Al) trong dung dịch mạ.

Sự tiếp xúc giữa hai kim loại có bản chất khác nhau trong một chất điện giải sẽ làm xuất hiện nguyên tố ganvani, trong đó kim loại có độ âm điện cao hơn sẽ đóng vai trò anốt, còn kim loại kia đóng vai trò catod. Trong ví dụ trên nhôm(Al) đóng vai trò anod và chì (Pb) đóng vai trò catod. Nhôm (Al) sẽ bị ôxi hóa :



Nhôm (Al) chuyển điện tử đến bề mặt chì P(Pb) ở đó sẽ thực hiện phản ứng khử : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$.

Nguyên tố ganvani hoạt động sẽ tạo lớp mạ niken sơ cấp trên bề mặt chì và lớp mạ niken này có tác dụng xúc tác cho quá trình khử Ni^{2+} tiếp theo, làm dày lớp mạ theo thời gian.

Một phương pháp khác cũng thường được ứng dụng mạ niken hóa học cho các kim loại không có khả năng tự xúc tác bằng cách nhúng kim loại nền vào dung dịch $PbCl_2 + HCl$, tiến hành ở nhiệt độ phòng trong thời gian 15-20 sec, trên bề mặt của kim loại nền sẽ xuất hiện lớp đơn nguyên tử paladi (Pd) đủ để xúc tác cho phản ứng khử Ni^{2+} tiếp theo. Trong 1 l dung dịch chứa 0,01g Pd có thể xử được 200 dm² bề mặt chi tiết kim loại nền. Trong bảng 3.12 trình bày

khả năng xúc tác quá trình mạ niken và coban trên các kim loại đồng (Cu), thau, platin (Pt), vàng (Au), bạc (Ag) bằng sự xúc tác của các kim loại có độ âm điện cao hơn trong các dung dịch mạ axit và kiềm. Sự xử lý paladi tương tự như trên cho khả năng tạo lớp mạ hóa học niken và coban trên đồng (Cu), thau, platin (Pt), vàng (Au) và bạc (Ag).

Bảng 3.12. Tác dụng xúc tác và xử lý paladi trong quá trình mạ niken và coban trong các dung dịch axit và kiềm.

Những kim loại không tự xúc tác	Dùng kim loại xúc tác			Xử lý trong PdCl ₂ + HCl		
	K, Ni	A, Ni	K,Co	K, Ni	A, Ni	K, Co
Đồng (Cu)	+	+	+	+	+	+
Thau	+	+	+	+	+	+
Platin (Pt)	+	+	+	-	-	-
Vàng (Au)	+	+	+	+	+	+
Bạc (Ag)	+	+	+	-	-	-

Dấu (+) : Chỉ khả năng mạ được.

(-) : Không có khả năng mạ.

K, Ni : Dung dịch kiềm mạ niken

A, Ni : Dung dịch axit mạ niken

K, Co : Dung dịch kiềm mạ coban.

Bản chất kim loại nền có ảnh hưởng lên tốc độ mạ niken hóa học. Người ta tiến hành mạ niken hóa học cho nhiều loại thép khác nhau trong dung dịch có thành phần.

NiCl₂ 21 g/l

NaH₂PO₂ 24 g/l

CH₃COONa 10 g/l

pH 5

Thu được tốc độ mạ khác nhau trên các mẫu thép khác nhau. Sau khi mạ bề mặt các mẫu thép một lớp Ni-P lượt đầu, tốc độ mạ niken tiếp theo sẽ bằng nhau trên các loại thép khác nhau.

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ mạ niken hóa học.

Sự hình thành lớp mạ Ni-P chậm ở khoảng nhiệt độ 45 – 50°C, cùng với sự tăng nhiệt độ dung dịch, tốc độ mạ Ni-P tăng lên, thường đạt tốc độ cực đại ở khoảng 98 – 99°C. Sự có mặt trong thành phần dung dịch các chất phụ gia đóng vai trò đệm, tạo phức, ổn định và glyxêrin (5 – 6g/l) cho phép tiến hành quá trình mạ ở 102 – 103°C với tốc độ mạ đạt đến 60 µm/h.

4. Ảnh hưởng của siêu âm lên tốc độ mạ niken.

Khi sử dụng dung dịch axit có thành phần :

NiCl₂.6H₂O 17 g/l

NaH₂PO₂ 20 g/l

CH₃COONa 8 g/l

Đặt trong trường siêu âm có tần số 1000 Khz, tốc độ mạ đạt đến 60 µm/h, trong khi không có siêu âm, tốc độ mạ chỉ đạt 12 µm/h. Sự giảm nhiệt độ, dù có mặt trường siêu âm, tốc độ mạ niken vẫn giảm, tuy nhiên ở 50°C, trong trường siêu âm, tốc độ mạ đạt đến 15 – 18 µm/h. Tính ổn định của dung dịch giảm cùng với sự tăng nồng độ các cấu tử. Tác dụng của siêu âm lên tốc độ mạ niken trong dung dịch kiềm không rõ rệt.

Mạ đồng.

Dung dịch mạ hóa đồng gồm có :

- Muối CuSO_4 .
- Các chất tạo phức với đồng trong dung dịch kiềm là tatarat, gluconat, lactat, xitrat, EDTA ... Độ bền và cấu trúc của phức sẽ ảnh hưởng đến tốc độ mạ hóa học đồng và cấu trúc của lớp đồng mạ.
- Chất khử là fomandehit.
- Chất ổn định là những hợp chất hữu cơ như dextrin, gielatin, xianua cũng như các hợp chất lưu huỳnh và selen.

Phản ứng khử ion đồng từ phức thành đồng kim loại và các phản ứng phụ làm cho pH của dung dịch giảm, nên trong quá trình mạ hóa học đồng phải thường xuyên bổ sung NaOH. Thành phần và chế độ các dung dịch mạ hóa học đồng được trình bày ở bảng 3.13.

Bảng 3.13. Thành phần và chế độ các dung dịch mạ hóa đồng.

Thành phần	Hàm lượng g/l		Tác dụng
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5-10	30	Cung cấp Cu^{2+}
NaOH	4-5	80	On định dung dịch
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5-10		
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$		150	Tạo phức
HCHO	5-10	7	Chất khử
Chất ổn định	Vết		
PH	12-13	12	
Nhiệt độ °C	20-30	Phòng	
Tốc độ mạ $\mu\text{m/h}$	1-2	8	

Ứng dụng mạ đồng hóa học.

Mạ đồng hóa học được sử dụng trong kỹ thuật mạ đúc điện (galvanoplasty), nhằm để tách các bản sao kim loại từ các tác phẩm điêu khắc, cũng có thể dùng trong kỹ thuật tạo khuôn các chi tiết phức tạp. Lớp mạ đồng hóa học còn dùng để bảo vệ các chi tiết bằng thép khỏi thấm cacbon.

Lớp mạ đồng hóa học được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật kim loại hóa chất dẻo và mạ đồng hóa học cho các phi kim khác. Để kim loại hóa chất dẻo, trước tiên phải mạ một lớp đồng hóa học tạo lớp dẫn điện, sau đó mới mạ điện các kim loại khác lên nó.

Mạ đồng trao đổi.

Mạ đồng trao đổi coi như phương pháp tạo lớp mạ trang trí trên các chi tiết bằng thép. Các chi tiết bằng thép (Fe) sau khi đã chuẩn bị bề mặt, nhúng trực tiếp vào 1 trong 2 dung dịch ở bảng 3.14.

Bảng 3.12. Thành phần, tham số mạ đồng hóa học trao đổi.

Thành phần và tham số	Dung dịch mạ đồng trao đổi	
	1	2
Thành phần		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	5-10	50
H_2SO_4 (1,84) (ml)	-	50
Tham số :		
Nhiệt độ (°C)	Nhiệt độ phòng	40-60

Thời gian (ph)	1-5	1-5
PH	-	4-5

3. Mạ đồng tiếp xúc.

Mạ đồng tiếp xúc được dùng chủ yếu cho các chi tiết bằng thép, lớp mạ có độ bám tốt hơn lớp mạ đồng trao đổi. Các chi tiết nhỏ sau khi quay bóng, có thể tiến hành mạ tiếp xúc trong các bể mạ quay. Trong thùng mạ quay người ta trộn các vụn nhôm (Al) hay kẽm (Zn) với các chi tiết sắt thép, tương tự như mạ thiếc tiếp xúc đã trình bày ở phần trên. Dung dịch mạ đồng tiếp xúc có hai thành phần, khi dùng trộn đều thể tích (I) và (II) với lượng bằng nhau (bảng 3.15).

Bảng 3.15. Thành phần và tham số dung dịch mạ đồng tiếp xúc.

<i>Thành phần dung dịch</i>	<i>Nồng độ</i>
<i>Dung dịch I:</i>	
K ₂ Cr ₂ O ₇ .4H ₂ O	375 g/l
NaOH	200 g/l
<i>Dung dịch II :</i>	
CuSO ₄ .5H ₂ O	75 g/l
<i>Tham số mạ :</i>	
Nhiệt độ	20°C
Thời gian nhúng (phút)	15-120

Mạ thiếc.

Mạ thiếc trao đổi lên bề mặt chi tiết sắt, thép (Fe) thường cho lớp mạ mỏng, nhưng có thể hàn được.

Bề mặt chi tiết bằng sắt, thép được đánh bóng, tẩy dầu mỡ, tẩy gỉ, rửa sạch rồi nhúng trực tiếp vào dung dịch :

SnCl ₂ .2H ₂ O	2.3 g/l
Al.NH ₄ (SO ₄) ₂	15 g/l
Nhiệt độ	100°C
Thời gian	3-5 ph

Trường hợp mạ các chi tiết nhỏ, có thể sử dụng thùng mạ quay, tốc độ 10 vòng/phút. Thời gian mạ 30 – 50 ph. Ta có thể sử dụng lưới thép mạ kẽm, chứa các chi tiết, nhúng trực tiếp vào bể mạ, đảo, lắc liên tục. Một lít dung dịch có thành phần trên mạ được 50 cm² bề mặt chi tiết.

Mạ thiếc tiếp xúc.

Phương pháp mạ thiếc tiếp xúc được dùng để mạ các chi tiết đồng, thau. Các chi tiết được quay bóng, đồng thời tẩy dầu, mỡ, tẩy, gỉ, rửa thật sạch, đem mạ quay hay mạ nhúng 1 trong 3 dung dịch ở bảng 3.16.

Bảng 3.16. Các dung dịch mạ thiếc tiếp xúc.

Thành phần dung dịch và các tham số	Dung dịch mạ		
	1	2	3

	Thành phần (g/l)		
SnCl ₂ .2H ₂ O	30	25	5-8
NaOH	60	-	-
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	-	10	-
CS(NH ₂) ₂	-	-	34-45
H ₂ SO ₄ (1.84)	-	-	30-40
Nhiệt độ (°C)	90	80	18-25
Thời gian (h)	2-4	2-4	18-25
Tốc độ (vòng/phút)	10	10	-

Khi sử dụng dung dịch 1, cần thêm vào thùng mạ quay các vụn nhôm (Al), khoảng 25% khối lượng chi tiết. Dung dịch 2 thì thêm vào thùng mạ quay các vụn kẽm chiếm 40% khối lượng chi tiết. Dung dịch 3 thường sử dụng để mạ nhúng, cứ 1 cm² bề mặt chi tiết, cần 3 cm³ dung dịch. Sau 15-30 ph nhúng độ dày lớp mạ đạt 1 μm. Dung dịch 3 thường để mạ thiếc lên các mạch in đã mạ lót đồng.

Có thể dùng 1lít dung dịch 1 và 2 để mạ 50 cm² bề mặt chi tiết. Khi hàm lượng thiếc (Sn) trong dung dịch giảm còn 3g/l cần phải thay dung dịch mới. Các chi tiết nhỏ có thể cho vào lưới PE hay PP nhúng và lắc đều. Lớp mạ thiếc thường sáng bạc, không có các vết đen và không xì xì, thiếc bám đều, liên tục trên khắp bề mặt.

Cách pha chế dung dịch :

- Hòa tan SnCl₂ vào lượng nước cất.
- Đối với dung dịch 1: ta hòa tan lượng NaOH vào nước cất, rồi rót từ từ vào dung dịch SnCl₂ khuấy cho hòa tan hoàn toàn kết tủa.
- Đối với dung dịch 2 : Hòa tan NaKC₄H₄O₄.4H₂O trong nước cất rồi thêm vào dung dịch SnCl₂
- Đối với dung dịch 3 : Hòa tan lượng H₂SO₄ (1,84) vào nước, sau đó rót từ từ vào dung dịch SnCl₂ rồi thêm thiourê (NH₂)₂CS.

Mạ crôm (Cr).

Trong những thập kỷ gần đây, người ta cố gắng tìm phương pháp mạ crôm hóa học bằng phương pháp khử tương tự như mạ niken hóa học. Có hàng loạt dung dịch mạ được đề nghị sử dụng để mạ crôm hóa học cho các kim loại.

Mạ crôm hóa học cho đồng và hợp kim đồng.

CrF ₃	7 g/l
CrCl ₂	1,2 g/l
Natri xitrat	8,5 g/l
Natri hypôphôphit	8,5 g/l
Nước cất thêm đủ	1 l

Cách pha chế : dùng bình sứ hay nhựa rắn, rót vào đó 0,5 l nước cất, đun đến 65°C. hòa tan các chất theo thứ tự trên, cuối cùng thêm NaH₂PO₂ để nguội, thêm nước cất đến 1l. Trước khi mạ đun nóng dung dịch lên 70 – 80°C.

Mạ crôm hóa học cho các chi tiết sắt (Fe), thép

CrF ₃	17 g/l
CrCl ₂	1,4 g/l
Natri xitrat	8,5 g/l
Axit axêtic đóng băng	14 ml
Dung dịch NaOH 20%	14 ml
NaH ₂ PO ₂	8,5 g/l

Dung dịch làm việc ở 70 – 87°C. Dung dịch pha chế như đã trình bày ở dung dịch trên, nhưng axit axetic và dung dịch NaOH được cho vào sau cùng.

Trong thực tế người ta còn sử dụng các dung dịch sau để mạ crôm hóa học:

Cr(CH ₃ COO) ₃	30 g/l
Ni(CH ₃ COO) ₂	1 g/l
NH ₂ -CH ₂ -COONa	40 g/l
CH ₃ COONa.3H ₂ O	20 g/l
CH ₃ COOH (đóng băng)	14 ml
Dung dịch NaOH 20%	14 ml
NaH ₂ PO ₂	10-20 g/l
pH	4-6
Nhiệt độ	99°C
Tốc độ mạ	2,5 μm/h

Dung dịch có thể làm việc liên tục 8h, sau đó cần bổ sung NaH₂PO₂ 2,8 g/l và 2,5 ml/h CH₃COOH đóng băng, thêm dung dịch NaOH 20% để pH = 4 – 6.

Chế độ làm việc: Sau 4 giờ cần lọc dung dịch bằng máy lọc tự động và cần bổ sung vào dung dịch 1/2 lượng tất cả các cấu tử, trong điều kiện như vậy dung dịch có thể làm việc liên tục vài ngày đêm. Quá trình mạ crôm hóa học thường kèm theo thoát khí hydro (H₂). Thực nghiệm cho thấy sự thêm vào dung dịch axit oxalic (COOH-COOH) hoặc muối của nó làm tăng tốc độ mạ như dung dịch sau:

CrF ₃	16 g/l
CrCl ₃	1 g/l
CH ₃ COONa.3H ₂ O	10 g/l
NaH ₂ PO ₂	10 g/l
NaCOO-COONa	4.5 g/l
pH	4-6
Nhiệt độ	75-90°C

Hay dung dịch:

CrF ₃	16 g/l
CrCl ₃	1 g/l
Natri xitrat	10 g/l
NaH ₂ PO ₂	10 g/l
NaCOO-COONa	9 g/l
pH	8-10
Nhiệt độ	75-90°C

Tốc độ mạ hai dung dịch vừa trình bày có thể đạt 7,5 μm/h. Lớp mạ thu được đặc khít không xốp, độ bám tốt, có màu xám, sau khi đánh bóng, lớp mạ trở nên bóng sáng. Khi làm việc với các hợp chất flo nên đề phòng tính độc hại của chúng.

Mạ sắt (Fe)

Để mạ sắt hóa học có thể sử dụng dung dịch có thành phần sau :

FeCl ₂ hay FeSO ₄	30 g/l
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	25-100 g/l
NaH ₂ PO ₂	10 g/l

Có thể thay C₄H₄O₆.4H₂O bằng NaCOO-COONa hay natri xitrat với lượng 25-100 g/l. Dung dịch làm việc ở pH 11-12, nhiệt độ 50°C.

Để tạo lớp mạ hợp kim sắt – niken (Fe – Ni) ta sử dụng dung dịch có thành phần :

FeCl ₂	40 – 60 g/l
NaH ₂ PO ₂	10 g/l

Tùy thuộc hàm lượng niken trong lớp mạ mà ta thêm lượng NiCl₂ vào nhiều hay ít. Để tạo lớp mạ hợp kim Fe – Co hay Fe – Cr có thể thay NiCl₂ bằng muối CoCl₂ bằng muối CrCl₂. Ngoài ra người ta còn thêm vào các dung dịch trên một trong các muối NaCOO – COONa, natri xitrat hay natrikalitactrat với lượng 50 – 60 g/l, nhiệt độ làm việc 70 – 90°C, tốc độ kết tủa có thể đạt 9,2 μm/h.

Mạ Cadimi (Cd).

Lớp mạ cadimi hóa học trên thép cacbon thu được nhờ phương pháp khử từ dung dịch kiềm:

CdCl ₂	0.065 mol/l
Trilon B	0.195 mol/l
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	0.65 mol/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.004 mol/l
NaOH	6. Mol/l
NaH ₂ PO ₂	0.228 mol/l
pH	10
Nhiệt độ	105-107°C

Một lít dung dịch mạ được 2dm². Tốc độ mạ có thể đạt cực đại với nồng độ CdCl₂ 0.065 mol/l, trilon B 0.191 – 0.221 g/l. Sự thay đổi nồng độ CdCl₂ và trilon B có thể làm thay đổi tốc độ mạ. Quá trình mạ nên sử dụng nồng độ NaOH trong giới hạn 2,5 – 7.0 mol/l. nồng độ NaOH vượt quá 7 mol/l chất lượng lớp mạ giảm. Amôni sunfat (NH₄)₂SO₄ làm tăng tốc độ quá trình mạ. Ở nồng độ (NH₄)₂SO₄ 0,006 mol/l, nồng độ NaH₂PO₂ vượt quá 0,342 mol/l làm chậm tốc độ mạ, phản ứng khử Cd²⁺ trong dung dịch trên chỉ bắt đầu ở nhiệt độ 90°C. sự tăng nhiệt độ 90 – 107°C làm tăng tốc độ.

Mạ bạc.

Phương pháp mạ hóa học bạc (phản ứng tráng gương bạc) lên nền phi kim loại bằng chất khử nhạy fomandehit xảy ra rất nhanh nên chỉ trong một thời gian rất ngắn lớp mạ hóa bạc có thể đến 1 μm.

Để hạn chế phản ứng khử bạc xảy ra trong lòng dung dịch, tiết kiệm bạc, hai dung dịch AgNO₃ trong amoniac và dung dịch chất khử fomandehit được phun trực tiếp lên bề mặt vật mạ. Ngoài ra cũng có thể dùng chất khử là dung dịch glucoza 5% hoặc dung dịch đường sacaroza hoặc đường 200 g/l.

Mạ vàng.

Dung dịch mạ hóa học vàng lên nền đồng, niken và đồng thau có thành phần:

Au (KauCN ₂)	6 g/l
KOH	7 g/l
KCN	6.5 g/l (chất làm bền)
NaBH ₄	0.4 g/l (chất khử)
Nhiệt độ	95 – 98°C
Tốc độ mạ	2 – 3 μm/h

Chiều dày lớp mạ có thể đạt được đến 7 – 10 μm.

3.7.3 Mạ hóa học loại bằng phương pháp trao đổi ion.

Với phương pháp trao đổi ion, kim loại nền âm điện hơn Me₁ sẽ nhường điện tử cho ion của ion kim loại Me₂ⁿ⁺ trong dung dịch, và đi vào dung dịch dạng Me₁ⁿ⁺. Quá trình trao đổi ion sẽ dừng khi bề mặt kim loại nền (hoặc có lớp kim loại tiếp trên bề mặt kim loại nền) bị che kín hoàn toàn. Dung dịch muối thường và phức đều mạ được. So với phương pháp khử, phương pháp trao đổi ion ít được sử dụng hơn, vì lớp mạ mỏng (nhỏ hơn 1 μm). Mạ hóa trao đổi ion có ý nghĩa thực tiễn hơn cả là mạ thiếc, rồi đến mạ đồng, kẽm, bạc, vàng, và thủy ngân (bảng 3.17).

Bảng 3.17. Các thông số khi mạ một số kim loại.

Kim loại mạ	Kim loại nền	Kim loại tiếp xúc	Thành phần dung dịch	Nồng độ (g/l)
Sn	Cu hoặc hợp kim đồng (thau)	Al	NaOH Na ₂ SnO ₃ .3H ₂ O	9,4
	Al	-		4-9
Cu	Fe	-	H ₂ SO ₄	10
	Al	Fe	CuSO ₄ .5H ₂ O	10
Zn	Al, Mg, Ti	-	Dung dịch kiềm xianua như dung	

			dịch mạ điện	
Cd	Zn	Al	Kiểm xianua (60 ⁰ C)	
			CdCl ₂	30
			KCN	40
			NaOH	60
Ag	Cu hoặc hợp kim Cu	(Al)	Kiểm xianua như dung dịch mạ điện	
Au	Cu hoặc hợp kim Cu, Ag, Ni, thép không gỉ		Kiểm xianua như dung dịch mạ điện	
Hg	Cu hoặc hợp kim của đồng (đồng thau)		Kiểm xianua hay HNO ₃	

3.7.4. Mạ hóa học lên nền vật liệu phi kim loại.

a. Tính chất và ứng dụng.

Mạ kim loại lên vật liệu phi kim loại tạo khả năng kết hợp được những ưu điểm của cả hai loại vật liệu: lớp mạ kim loại và vật liệu nền phi kim loại, đặc biệt là nền nhựa cao phân tử như ABS (acrylnitrybutadien styrol), PS (polisttryrol), PP (polipropylen), PE (polietylen), PVC (polivinyllorua) và bakelit cũng như các vật liệu vô cơ như thủy tinh, thạch anh, gốm, sứ... Vì lực liên kết giữa lớp kim loại và vật liệu phi kim loại có khả năng tạo được nhiều lỗ xốp trên bề mặt sau khi xử lý nhám, như nhựa ABS, độ bám có thể lớn hơn với các vật liệu PS, PVC đến 5-20 lần. Bằng những biện pháp xử lý tăng cường đặc biệt để tạo lớp chuyển tiếp, người ta cũng có thể làm tăng độ bám của kim loại lên nền vật liệu phi kim loại thông dụng.

Kim loại hóa vật liệu phi kim loại được ứng dụng phổ biến trong những lĩnh vực: kỹ nghệ chép hình điện hóa; chế tạo khuôn bằng phương pháp điện hóa chế tạo bán thành phẩm điện phân (lá kim loại, lưới kim loại); mạ trang trí và bảo vệ vật liệu phi kim loại.

Công nghệ kim loại hóa bề mặt vật liệu phi kim loại có những ưu điểm:

- Tiết kiệm kim loại.
- Giảm trọng lượng và khối lượng sản phẩm.
- Vật liệu nền không bị ăn mòn.
- Năng suất rất cao.
- Không cần các công đoạn gia công cơ khí khi chế tạo sản phẩm nhựa.
- Cho phép mở rộng lĩnh vực để chế tạo những chi tiết sản phẩm có cấu hình phức tạp.

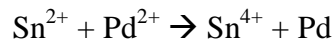
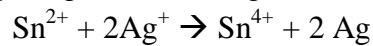
b. Tạo lớp dẫn điện lên nền vật liệu phi kim loại.

Để tạo lớp dẫn điện dày 0,2-0,5μm lên nền vật liệu phi kim loại, có thể sử dụng những phương pháp như sau:

- Phương pháp cơ học: tạo lớp sơn có bột graphit, bột kim loại quý. Lớp dẫn này thuận lợi cho quá trình mạ đồng bằng dung dịch axit và thường được ứng dụng cho các vật liệu gốm, sứ, thạch cao, sáp.
- Phương pháp vật lý như: bay hơi trong chân không các kim loại: Cu, Au, Ag, Al hoặc nhiệt phân các hợp chất cacbonyl Ni(CO)₆ hay nhúng vào các kim loại nóng chảy. Hạn chế của phương pháp này là phải có thiết bị phức tạp hoặc vật liệu phải bền nhiệt.

- Phương pháp hoá học: dựa vào phản ứng khử muối kim loại từ dung dịch chủ yếu trên bề mặt vật liệu phi kim loại đã được xử lý sạch dầu mỡ, nhám hoá và được cấy những mầm kim loại quý có khả năng hoạt hoá quá trình mạ hoá học. Quá trình tạo nhám vật liệu bằng dung dịch sau: H₂SO₄ (1,84g/ml) 1200g/g, CrO₃ 10-15g/l; NaF 0,5 –1g/l trong thời gian 10-15 ph tại nhiệt độ 40-70⁰C, có thể tạo được những lỗ xốp trên bề mặt sâu 0,5 –1µm.

Sau khi rửa sạch nước nhiều lần, người ta tiến hành khử Cr⁶⁺ trong các lỗ xốp của bề mặt nhựa bằng dung dịch NaHSO₃ 20% (hoặc bằng các dung dịch H₂O₂ hidrazin, Fe²⁺). Việc tạo nhám bề mặt các vật liệu silicat phải cần hàm lượng F⁻ đến 2g/l. Quá trình tạo mầm hoạt hoá được thực hiện nhờ các phản ứng khử muối của kim loại quý: PdCl₂ hoặc AgNO₃ qua hai giai đoạn: hàm sản phẩm bằng dung dịch khử như SnCl₂, NaH₂PO₂ hoặc dẫn xuất hidrazin rồi nhúng vào muối kim loại quý. Người ta cũng có thể làm theo thứ tự ngược lại : thấm ướt bằng muối của kim loại quý rồi nhúng sản phẩm vào dung dịch khử. Các phản ứng tạo mầm hoạt hoá là:



c. Tăng chiều dày lớp mạ.

Vì mạ hoá học chỉ đạt đến chiều dày có hạn (1µm) nên thường phải mạ điện để tăng thêm chiều dày kim loại đáp ứng những nhu cầu sử dụng của các loại sản phẩm. Các dung dịch mạ điện tạo được lớp mạ có ứng suất nội nhỏ và mạ được ở nhiệt độ thấp thường được ứng dụng để mạ lên vật liệu phi kim loại.

Các lớp mạ ngoài và mạ lót thường dùng là:

- Đồng mờ, đồng bóng (có thể nhuộm màu).
- Đồng/niken bán bóng đến bóng như gương.
- Đồng/niken/crôm mờ đến bóng như gương.
- Đồng/niken/ đồng thau bóng.
- Niken bán bóng đến bóng như gương.
- Niken/crôm bán bóng đến bóng như gương;
- Đồng/kim loại quý (Ag,Au.....) mờ đến bóng.

d. Phân loại.

Ma khuôn

Kỹ thuật mạ cho phép chép lại hình để chế tạo khuôn âm bản dày đến hơn 10mm từ nguyên bản hoặc từ mẫu hình bằng các vật liệu kim loại hoặc phi kim loại. Để dễ tách lớp mạ ra khỏi nguyên bản kim loại, người ta nhúng mẫu vào các dung dịch để tạo lớp mỏng như keo (gielatin hoặc lòng trắng trứng) hợp chất crom (Na₂Cr₂O₇) hoặc các hợp chất có lưu huỳnh (Na₂S).

Những yêu cầu kỹ thuật của lớp mạ khuôn là: bề mặt phẳng; ứng suất nội nhỏ; lớp mạ mịn; xếp lớp không định hướng.

Mạ khuôn được ứng dụng rộng rãi trong các ngành kỹ thuật: công nghiệp chế tạo dụng cụ và máy; công nghệ ăn lát; chế tạo đĩa hát; kỹ thuật răng; công nghiệp đồ chơi và văn hoá phẩm.

Ma chế tạo bán phẩm.

Bán thành phẩm là kim loại (Cu, Ni,) được chế tạo theo phương pháp mạ, rồi tách gián đoạn hoặc liên tục từ catot dụng tang trống quay bằng Ti hoặc hợp kim crôm. Chiều dày của lá kim loại sẽ phụ thuộc vào đường kính của tang trống catod, mật độ dòng catod và tốc độ tách lá kim loại. Lưới kim loại được chế tạo bằng phương pháp mạ lên catod phẳng hoặc dạng trống quay có bề mặt đã kẻ ô hoặc chấm điểm bằng vật liệu cách điện. Khi chiều dài đạt yêu cầu thì lưới kim loại được tách ra khỏi catod nền.

Mạ bảo vệ và trang trí.

Mạ kim loại để bảo vệ và trang trí cho vật liệu phi kim loại, phải đòi hỏi có độ bám tốt và bền. Đối với những sản phẩm nghệ thuật yêu cầu lớp mạ phải mỏng, phẳng để đảm bảo giữ được bản sắc của nguyên bản.

Các dung dịch mạ điện để tăng chiều dày.

- Mạ đồng thường dùng dung dịch axit gốc sunfat hoặc gốc floborat. Để tăng độ cứng (đến 100kp/mm²), độ bám, độ mịn của lớp mạ đồng, người ta thường bổ sung vào dung dịch mạ các chất thêm chất hữu cơ: trietylamin; phenol hoặc axit phenolsunfonic. Lớp mạ đồng axit được dùng để chế tạo khuôn thổi, khuôn nhựa, bản in, lá đồng hoặc mạ lớp lót.
- Mạ niken thường hay sử dụng dung dịch sunfat hoặc sunfamat người ta thường dùng các chất thêm: sacarin, paratoluol, các axit sunfonic thơm hoặc lượng ít CoSO₄ hay CoCl₂. Lớp mạ niken được sử dụng để chế tạo khuôn thổi khuôn rót hoặc khuôn ép nhựa và kim loại, để chế tạo bản in, khuôn đĩa hát, lá, lưới niken và phục hồi chi tiết máy.
- Mạ sắt còn ít được sử dụng trong kỹ thuật mạ cho vật liệu phi kim loại. Dung dịch mạ sắt clorua hoặc floborat được dùng để chế tạo khuôn có kích thước lớn hoặc mạ bù mạ phục hồi.

e. Một số biện pháp mạ hoá lên nền vật liệu phi kim.

Mạ kim loại lên sứ kỹ thuật điện, thủy tinh, thạch anh.

Quy trình mạ niken hoá lên sứ kỹ thuật bao gồm các giai đoạn: làm nhám tế vi bề mặt sứ, làm tăng độ nhạy trong dung dịch SnCl₂ + HCl: hoạt hoá bề mặt trong dung dịch kim loại quý (PdCl₂); tạo lớp mạ niken bằng phương pháp khử, sấy khô.

* Làm nhám tế vi bề mặt sứ kỹ thuật.

Có thể tiến hành bằng phương pháp cơ học hoặc hoá học. Làm tăng độ nhạy bề mặt sứ bằng cách nhúng chi tiết sứ vào dung dịch SnCl₂ + HCl. Hoạt hóa bề mặt sứ, tức là tạo những trung tâm xúc tác cho phản ứng mạ hoá học. Hoạt hóa bề mặt sứ tiến hành bằng cách nhúng chi tiết bằng sứ vào dung dịch PdCl₂. Ion Pd²⁺ sẽ bị khử bởi Sn(OH)Cl hiện diện sẵn trên bề mặt sứ, tạo thành những tinh thể rất nhỏ Pd phân tán khắp bề mặt chi tiết sứ, tạo thành các trung tâm xúc tác cho các quá trình kết tủa kim loại trong giai đoạn mạ hoá học.

Gia công nhám bề mặt sứ: Nếu bề mặt sứ có độ nhẵn cao, có thể làm nhám chúng bằng phương pháp phun cát, với bột côrunđum điện hoá, loại hạt 8-12, áp suất nén 1,5 atm, sau đó dùng không khí sạch nén thổi vào để loại bỏ các hạt bụi cát.

Nếu chi tiết thủy tinh hay thạch anh có thể làm nhám tế vi chúng trong dung dịch HF + NH₄F, thời gian nhúng 1-10 ph ở nhiệt độ thường.

Bề mặt chi tiết phi kim loại có độ nhám tế vi, có ý nghĩa hình thành trên khắp bề mặt chúng những ‘ổ trứng’ với kích thước khoảng 10⁻³ mm, có tác dụng nâng cao độ bám dính của lớp kim loại mạ hóa học với vật liệu nền.

Mạ niken hóa học cho sứ cao tần được tiến hành theo quy trình sau:

- Tẩy dầu, mỡ trong dung dịch tẩy rửa thích hợp, thường tiến hành ở nhiệt độ 50-60⁰C, thời gian 5-10 ph, sau đó rửa sạch lần lượt trong nước nóng, nước lạnh.
- Làm tăng độ nhạy trong dung dịch SnCl₂ nồng độ 70g/l, axit HCl (1,19) 40ml/l, chất thấm ướt 1g/l ở 20⁰C, thời gian 5ph, sau đó rửa trong nước axit hóa và phơi khô trong không khí.
- Hoạt hóa chi tiết trong dung dịch PdCl₂ 1g/l, pH = 3, ở 20⁰C trong 5ph, sấy khô bằng không khí nóng.
- Nhúng chi tiết trong dung dịch natrihypôphit 5%, 30giây, sau đó rửa sạch.
- Hoạt hóa chi tiết lần thứ 2 trong dung dịch PdCl₂ ở trên, sấy khô chi tiết trong không khí nóng và nhúng trong dung dịch Ca(H₂ PO₂)₂ 30g/l, thời gian 1-5ph ở nhiệt độ thường, hoặc có thể nhúng trong dung dịch có thành phần NiCl₂ 215g/l, NaH₂PO₂ 20g/l, natriliônát 45g/l, NH₄Cl 50g/l, thêm dung dịch NH₄OH loãng đến pH = 8 – 8,5, thời gian 10 - 30 giây, nhiệt độ 80 –85⁰c. Trong thời gian nhúng, quá trình phủ niken hóa học sơ cấp được thực hiện. Sau đó chi tiết rửa kỹ trong nước nóng và nhúng trực tiếp vào dung dịch 3 thành phần :

1. NiCl₂ 150g/l
Natriliônát 75g/l
NH₄Cl 50g/l
2. Natrihypôphit 200g/l
3. Dung dịch NH₄OH 25% thêm vào đến pH = 8 – 8,5.

Trước khi dùng mới trộn chung 3 dung dịch trên với nhau. Có thể sử dụng dung dịch sau thay thế cho dung dịch trên:

- | | |
|----------------------------------|-------------------|
| NiCl ₂ | 30g/l |
| NaH ₂ PO ₂ | 10g/l |
| Natriliônát | 60g/l |
| NH ₄ CL | 50g/l |
| pH | 9 |
| Nhiệt độ | 85 ⁰ C |

1dm² bề mặt nhúng trong một lít dung dịch, tốc độ mạ 0,2µm/h.

Mạ niken hóa học cho sứ có thể sử dụng dung dịch axit có thành phần :

- | | |
|----------------------------------|-------|
| NiCl ₂ | 30g/l |
| NaH ₂ PO ₂ | 10g/l |
| Glycôl | 10g/l |
| pH | 5 |

1dm² nhúng trong 1l dung dịch, tốc độ mạ 0,2 5µm/h

Các chi tiết từ stêatit, ticon, sau khi xử lý bề mặt bằng phương pháp hoá học như đã mô tả ở trên, có thể tiến hành mạ niken hóa học trong dung dịch axit có thành phần :

- | | |
|----------------------------------|-----------|
| NiCl ₂ | 20g/l |
| NaH ₂ PO ₂ | 10g/l |
| NaCH ₃ COO | 8g/l |
| pH | 4,5 – 5,5 |

Nhiệt độ 80 – 85°C

Các chi tiết thạch anh có bề mặt nhẵn, sau khi phun cát và xử lý bề mặt, có thể mạ niken trong dung dịch axit :

NiCl ₂	6 - 8g/l
Ca(H ₂ PO ₂) ₂	8 – 10g/l
NaCH ₃ COO	5 – 6 g/l
pH	5,4 – 5,6

Nhiệt độ 80 – 82°C , 1dm² nhúng trong 1 lít dung dịch. Lớp mạ niken trên các chi tiết có thể đạt độ dày 1μ m sau 8 phút.

Các chi tiết jerit được tẩy dầu mỡ trong dung dịch 20% Na₂CO₃, rồi rửa trong nước cất nóng, sau đó tẩy rửa tiếp trong dung dịch C₂H₅OH + HCl (1,19) theo tỷ lệ thể tích 1:1.

Cần rửa sạch các chi tiết hoạt hóa bề mặt trong dung dịch 0,5 – 1g/l Pd Cl₂, pH – 3,5, tiến hành ở nhiệt độ phòng, thời gian 20 – 30 giây, hong khô chi tiết trong không khí, sau đó chi tiết được hoạt hóa lần 2 như lần đầu và mạ niken hóa học trong dung dịch :

NiCl ₂	30g/l
NaH ₂ PO ₂	25g/l
NH ₄ Cl	35g/l
Natrixuxinat	10g/l
Dung dịch NH ₄ OH 25%	30ml/l
pH	8 – 8,5

Dung dịch trên chia ra trong hai bể: bể thứ nhất dùng mạ lượt đầu ở 90 – 92°C, thời gian 10 – 12ph, 1dm² nhúng trong 1lít dung dịch, độ dày lớp mạ Ni – P có thể đạt 1,5 - 2μm. Trong giai đoạn mạ sơ cấp có một lượng nhỏ PdCl₂ bị khử bởi NaH₂PO₂ tạo thành Pd kim loại rơi vào dung dịch, làm giảm tính hoạt hóa của nó, vì vậy bể lượt đầu không nên sử dụng kích thước lớn.

Sau khi mạ niken lượt đầu, chi tiết được chải sạch trong nước cất và treo vào dung dịch mạ niken ở bể thứ 2 trong 30 – 50ph, độ dày lớp mạ có thể đạt 7 - 8μ m.

Công nghệ mạ niken hóa học hai giai đoạn như trên thường được áp dụng cho tất cả các chi tiết chế tạo từ jerit với lớp hợp hóa paladi, sau đó có thể tiếp tục mạ điện niken.

Độ bám lớp mạ niken hoá học có thể đạt 60 – 70 KG/cm², đủ bền đảm bảo cho lớp mạ điện sử dụng có hiệu quả trong thực tế.

f. Mạ hoá học lên chất dẻo.

Để kim loại hoá chất dẻo, trước tiên phải làm nhám tế vi bề mặt chất dẻo bằng phương pháp cơ học, hoá học nhằm mục đích tăng độ bám dính lớp mạ với vật liệu nền.

Ví dụ: để làm nhám tế vi bề mặt chi tiết từ nhựa êpôxi hay pôlieste người ta sử dụng phương pháp phun cát ở áp suất 2,1 – 2,8kG/cm², kích thước hạt 35 μm, khoảng cách từ vòi phun đến bề mặt chi tiết từ 15-20cm, thời gian phun 15giây. Với các vật liệu dẻo bền hơn cần phun ở áp suất cao hơn, từ 5-5,5kG/cm², cỡ hạt 100-200μm, thời gian 20-25 giây. Sau khi phun cát, cần thổi không khí, nén, sạch để loại bỏ các hạt bụi còn sót lại, tiến hành rửa bằng cách dùng vòi phun nước, tẩy dầu, mỡ hoá học trong dung dịch có thành phần:

Sôđa khan	30g/l
Na ₃ PO ₄	20g/l
Chất thấm ướt	3g/l

Nhiệt độ 50-60⁰C

Thời gian 10-15 ph

Làm nhám tế vi bề mặt chi tiết bằng phương pháp hoá học trong dung dịch có hai thành phần chính: một là axit H₂SO₄, thành phần thứ hai là anhydric crômíc CrO₃. Trong các hỗn hợp như vậy, đồng thời với việc tẩy sạch bề mặt, có sự ôxi hoá tiêu huỷ các phần tử kém bền hơn trên bề mặt chi tiết chất dẻo, làm cho bề mặt có vô số “ổ trứng” có kích thước 1µm, phân bố đều khắp bề mặt sẽ có tác dụng nâng cao độ bám dính lớp mạ lên vật liệu dẻo.

Trong nhiều trường hợp có thể thay CrO₃ bằng kalibicrômát K₂Cr₂O₇ hay natribicrômát Na₂Cr₂O₇, ngoài ra người ta còn đưa thêm vào dung dịch các chất hoạt động bề mặt, ví dụ để làm nhám tế vi bề mặt ABS, bakêlic và một số chất dẻo khác có thể sử dụng dung dịch có thành phần trọng lượng: axit H₂SO₄ 77 – 92%, CrO₃ 1–4,7%, nước 6 – 21,8% chất hoạt động bề mặt 0,1 – 0,2%. Khối lượng riêng của chung dịch từ 1,69 – 1,74g/cm³ (ở nồng độ thấp hơn quá trình diễn ra chậm), nhiệt độ tiến hành 20-70⁰C, thời gian 0,5 – 30ph. Crôm trong dung dịch phải có số ôxi hoá +6. Sự tích lũy crôm có số ôxi hoá +3 sẽ làm giảm khả năng tác dụng của dung dịch. Sau khi xử lý trong dung dịch trên, cần rửa kỹ chi tiết trong nước nóng, để trung hoà các vết axit và loại bỏ các hợp chất crôm, cần nhúng chi tiết 5sec trong dung dịch 10-15% NaOH ở 70 –100⁰C. Sau đó cần trung hoà các vết kiềm trên bề mặt chi tiết bằng cách nhúng vào dung dịch HF 10% trong thời gian 30sec và rửa bằng nước cất 5-6sec. Cách xử lý bề mặt như trên thường đạt độ thấm ướt 100%.

Trong một vài trường hợp người ta còn thêm vào dung dịch xử lý hoá học trên một lượng axit H₃PO₄. Ví dụ dung dịch xử lý hoá học có thành phần.

H ₂ SO ₄ (1,84)	150ml
K ₂ Cr ₂ O ₇	10g/l
H ₃ PO ₄ (1,7)	50ml
Nước cất	80ml
Nhiệt độ	70 ⁰ C
Thời gian	10ph

Để xử lý các este xenlulô người ta thường sử dụng dung dịch có thành phần:

H ₂ SO ₄ (1,84)	100ml
K ₂ Cr ₂ O ₇	15g/l
Nước cất	30ml

Cũng có trường hợp người ta xử lý este xenlulô bằng dung dịch 5 –10% NaOH trong C₂H₅OH ở 60⁰C. Đôi khi nhằm mục đích nâng cao độ bám dính của lớp mạ sau khi xử lý trong dung dịch H₂SO₄ + K₂Cr₂O₇ người ta loại bỏ lớp dung dịch mỏng bám trên bề mặt chất dẻo bằng luồng không khí nén, nóng, sau đó nung chi tiết 10-20ph ở một nhiệt độ thích hợp.

Để làm nhám tế vi bề mặt ABS người ta thường sử dụng dung dịch bão hoà CrO₃ hay K₂Cr₂O₇ trong axit H₂SO₄ (1,84). Trong các dung dịch khác người ta còn thêm vào một lượng nhỏ KMnO₄ hay KBrO₃, ví dụ hai dung dịch sau đây thường được sử dụng :

1. CrO ₃	50g/l
H ₂ SO ₄ (1,84)	810ml
Nước	250ml
KMnO ₄	5g/l
2. CrO ₃	50g/l
H ₂ SO ₄ (1,84)	810ml

Nước	250ml
KBrO ₃	5g/l

Các chi tiết chế từ polistyren (PS) được xử lý trong dung dịch chứa 150g/l CrO₃ và 10ml H₂SO₄ (1,84) ở 65⁰C trong 20ph.

Sau khi xử lý, chi tiết được rửa sạch và nhúng vào dung dịch có thành phần.

NaOH	50g/l
Natrimêtasilicat	20g/l
Natripirôphôtphat	20g/l
Chất hoạt động bề mặt	1g/l
Nhiệt độ	90 ⁰ C
Thời gian	10ph

Các chi tiết từ nhựa acrylônitrilstyren thường được xử lý trong dung dịch chứa CrO₃ 150g/l, natribiflorua 75g/l ở 80⁰C trong thời gian 15 phút, sau đó rửa chúng rồi chuyển vào dung dịch:

NaOH	50g/l
Natrimêtasilicat	20g/l
Natripirôphôtphat	20g/l
Chất hoạt động bề mặt	1g/l
Nhiệt độ	90 ⁰ C
Thời gian	10ph

Các chi tiết từ teflon thường được xử lý trong dung dịch chứa 23 g natri kim loại (Na) và 128g naphtalen (C₁₀H₈) hoà tan trong /1g tetrahydrofuran (C₄H₈O).

Trước khi dùng, dung dịch cần được khuấy liên tục 2 giờ trong bình phản ứng ở nhiệt độ phòng, sau đó rửa chi tiết trong dung môi, làm khô và nhúng vào dung dịch làm tang độ nhay.

Ngoài ra người ta có thể xử lý teflon trong dung dịch 1% natri kim loại trong amôniac lỏng, thời gian xử lý 10-30 giây. Sau khi xử lý chi tiết được rửa trong axêton và sấy khô.

Các chất dẻo aminôplastic thường được rửa trong dung dịch 10% HCl, sau đó xử lý trong dung dịch 1% phèn amôni sắt NH₄Fe(SO₄)₂, 12H₂O ở 90⁰C và 3ph trong dung dịch 2% CuSO₄ ở 30⁰C.

Các chất dẻo từ phenolformadêhyt xử lý trong dung dịch axit HNO₃ hay H₃PO₄ (85%) ở 60⁰C.

Các chất dẻo từ phenol thường tiến hành xử lý trong dung dịch 30g natribiflorua tan trong 1lít dung dịch HNO₃ ở nhiệt độ phòng, thời gian 3ph, sau khi rửa nhúng vào dung dịch 15g/l NaOH + 25g/l natrimêtasilicat, chất hoạt động bề mặt 1g/l, tiến hành ở nhiệt độ phòng, thời gian 5ph.

Đối với các chất dẻo không thể mạ kim loại trực tiếp theo phương pháp xử lý bề mặt như trên, người ta thường phủ lên bề mặt nhựa một lớp mỏng chất kết dính, có độ nhớt một số chất có khả năng kết dính cao với kim loại mạ cũng như vật liệu nền.

Người ta thường dùng các loại nhựa nhiệt rắn pôliamit, êpôxy, phenol-formalđêhyt, urê formalđêhyt, nhựa ankyd, poliamid, pôlietan và pôlieste để tạo màng. Không sử dụng chất độn trong trường hợp kim loại hoá các chi tiết từ nhựa phenol, các chất đồng trùng hợp, vinylaxêtat, axêtatxenlulô, thuỷ tinh, vải thuỷ tinh. Phương pháp tiến hành là dùng chổi quét hay dùng máy phun, phủ lên bề mặt các chi tiết cần kim loại hoá lớp vecni mà thành phần chính là một trong số các nhựa nhiệt rắn kể trên, độ dày lớp vecni khoảng 25-125µm, chờ đông rắn đến một giai đoạn

thích hợp, tùy thuộc loại vật liệu dẻo mà ta tiến hành kim loại hoá ở một nhiệt độ và áp suất thích hợp.

Lớp mỏng dính kết có sử dụng chất độn là một màng mỏng có cấu tạo vào đó các hạt bột như ôxít sắt Fe_3O_4 , côrunđum điện (α hay β Al_2O_3), bột đá mài, bảo đảm để bề mặt lớp dính kết có độ nhám tế vi đủ cao. Các loại bột pha trộn vào vecni tạo màng phải có khả năng phân tán cao. Kích thước các loại hạt bột từ 0,1 đến vài micrômet.

Để thu được lớp kết dính có độ nhám tế vi cao, phải sử dụng hợp lý các loại bột tan trong axit hay trong nước. Ví dụ: bột $CaCO_3$, bột $NaCl$. Sau khi phủ lên chi tiết màng các chất kết dính có chứa chất độn $CaCO_3$, $NaCl$, đem sấy khô, nhúng chi tiết vào dung dịch axit hay nước, các hạt $CaCO_3$ hay $NaCl$ hoà tan vào dung dịch axit, nước, để lại trên bề mặt vô số những “ổ trũng”, có kích thước cùng bậc với các hạt bột.

Để tạo màng có chất độn, thường sử dụng các loại nhựa có tính keo trong dung dịch ví dụ pôlivinylêlorua (PVC), côlôxilic, poliamid, êpoxi và polieste. Sau khi trộn các chất độn, các chất tạo keo vào dung môi thích hợp, người ta phun hay quét hỗn hợp huyền phù này lên bề mặt chi tiết.

Dung môi để hoà tan nhựa tạo màng thường dùng là axêton $CH_3-CO-CH_3$, tôluen $CH_3-C_6H_5$, xylen $(CH_3)_2-C_6H_4$, hay hỗn hợp giữa các dung môi này. Sau khi quét lớp kết dính, sấy khô trong chân không ở nhiệt độ thích hợp để nhựa đông rắn, sau đó mạ niken hoá học, rửa chi tiết, sấy khô và nung nóng đến nhiệt độ đông rắn hoàn toàn.

Trong trường hợp mạ đồng hoá học lên chất dẻo, lớp kết dính bao gồm nhựa nhiệt rắn, chất làm dẻo và chất độn có khả năng phân tán cao, đồng thời là chất xúc tác cho quá trình mạ đồng hoá học, ví dụ các loại bột Ti , Al , Ca , Fe , Co , Zn , TiO_2 , CuO_2 hoặc hỗn hợp vài ba chất trong số này.

Trong trường hợp dùng chất độn Cu_2O , sau khi xử lý trong axit H_2SO_4 , Cu^+ bị khử đến đồng kim loại (Cu). Hàm lượng bột trong vecni thường là 80%.

Bảng 3.18 trình bày thành phần huyền phù để tạo màng kết dính trên bề mặt chất dẻo.

Bảng 3.18. Thành phần huyền phù để tạo màng kết dính.

Thành phần	Dung dịch			
	1	2	3	4
Chất độn	100	100	100	100
Keo 5φ	100	-	-	-
C_2H_5OH	100	-	-	-
Dung dịch nitrôclôđion 10%	-	-	-	100
Dung dịch nhựa polieste 20% trong đicloetan	-	400	-	-
Mêtylen clorua	-	50	-	-
Nhựa CBX 49	-	-	80	-
Dicloetan	-	50	-	-
Dibutylphtalat	1	-	15	16
Axêton	-	-	100	-
Tôluen	-	-	300	-
Butyl axêtat	-	-	100	-

Dung môi 646	-	-	-	300
--------------	---	---	---	-----

Thành phần cơ bản của hỗn hợp huyền phù để tạo màng kết dính trên các phi kim là khác nhau. Đối với các chi tiết từ hêtinac (một loại nhựa cách điện) pôliamid, sứ, thạch anh nên dùng chất độn là bột ôxít sắt Fe_3O_4 , côrunđum điện, bột đá mài, bột talk, titan điôxít có khả năng phân tán cao trong dung dịch:

Chất tạo màng	100g
Chất tạo màng (keo 5φ)	100g/l
Rượu	100g
Đibutylphtalat	2g

Đối với chất dẻo capron, thủy tinh hữu cơ, lapxan, chất độn cũng là Fe_3O_4 100g. Chất tạo màng là:

Dung dịch 20% polieste trong đicloetan	400 g
Metylenclorua	50 g
Đicloetan	50 g

Đối với nhựa PVC và triaxêtatxenlulô, chất độn cũng có thể là:

Fe_3O_4	100g
Chất tạo màng là nhựa	
CBX49 (Liên Xô cũ)	80 g
Đibutylphtalat	15 g
Axêton	100 g
Tôluen	300 g
Butylaxêtat	100 g