

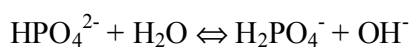
NGHIÊN CỨU DUNG DỊCH MẠ BẠC PHÓTPHÁT KHÔNG SỬ DỤNG XYANUA TỰ DO VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI CHẤT LƯỢNG LỚP MẠ

MAI VĂN PHƯỚC⁽¹⁾, NGÔ HOÀNG GIANG⁽¹⁾, NGUYỄN VĂN TÚ⁽¹⁾,
PHẠM THỊ PHƯƠNG⁽¹⁾, NGÔ THỊ THANH LAN⁽²⁾, VŨ MINH THÀNH⁽¹⁾

1. MỞ ĐẦU

Lớp mạ bạc hoặc hợp kim bạc thường được sử dụng trong ngành mỹ nghệ, trang trí, hay trong công nghiệp điện, điện tử để mạ các chi tiết, tiếp điểm dẫn điện, mạch in... [1÷3]. Công nghệ mạ bạc truyền thống sử dụng dung dịch mạ có chứa muối bạc và muối xyanua tự do dễ gây độc và ô nhiễm môi trường nên các dung dịch mạ bạc chứa nhiều xyanua bị cấm hoặc hạn chế sử dụng tại một số nước công nghiệp phát triển. Việc thay thế hợp chất xyanua trong các dung dịch mạ bạc thu hút sự quan tâm của các nhà điện hóa [5÷7]. Những nghiên cứu gần đây chỉ ra các dung dịch mạ bạc không chứa xyanua tự do cho lớp mạ có các tính chất cơ lý, hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn tương đương lớp mạ bạc truyền thống, đặc biệt đối với các chi tiết làm tiếp điểm, dẫn điện hoặc mạ trang trí [4, 8].

Một trong các dung dịch mạ bạc trên cơ sở hệ muối đệm photphat (K_2HPO_4/KH_2PO_4) không chứa xyanua tự do đã được nghiên cứu cho thấy hiệu quả và nhiều đặc tính ưu việt như: Chất lượng lớp mạ tốt, dung dịch ổn định, dễ vận hành, đặc biệt là ít độc hại đối với người mạ và môi trường [3, 7]. Trong dung dịch, các anion $Ag(CN)_2^-$ và $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} tạo thành tổ hợp phức và phản ứng phóng điện từ phức này tạo kết tủa bạc trên catốt. Do vậy, tính chất lớp mạ sẽ phụ thuộc rất lớn vào điện thế trên điện cực, hay trực tiếp là mật độ dòng điện. Ngoài vai trò tạo phức với muối bạc, hệ muối của photphat có tác dụng tạo tính đệm cho dung dịch và tăng độ dẫn điện, khả năng phân bố. Với các tỷ lệ thích hợp hỗn hợp muối KH_2PO_4 và K_2HPO_4 có thể tạo ra những mức pH ổn định trong khoảng $pH = 6,8 \div 7,2$. Muối KH_2PO_4 và K_2HPO_4 trong môi trường axit sẽ cho ion OH^- , còn trong môi trường kiềm tạo ra ion H^+ làm ổn định pH của dung dịch:



Tùy thuộc vào hàm lượng của KH_2PO_4 và K_2HPO_4 và nhiệt độ, dung dịch sẽ có giá trị pH khác nhau.

Trong bài báo này, các tác giả trình bày một số kết quả nghiên cứu dung dịch mạ bạc hệ muối photphat không chứa xyanua tự do, khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như mật độ dòng, nhiệt độ và thành phần dung dịch mạ đến chất lượng lớp mạ, định hướng thay thế dung dịch mạ bạc chứa xyanua truyền thống.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

2.1.1. Các hóa chất và thiết bị

Hóa chất bao gồm: AgNO_3 , KCN , K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , KOH , H_3PO_4 tinh khiết (PA).

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

Dung dịch mạ bạc được lựa chọn khảo sát có thành phần là: $5\div 20 \text{ g/L Ag}^+$ dạng $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + 35\div 80 \text{ g/L KH}_2\text{PO}_4 + 100\div 160 \text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$. Chạy điện ở mật độ dòng catot $0,01\div 0,05 \text{ A/dm}^2$, thời gian $90\div 120$ phút, nhiệt độ 50°C .

2.1.2. Chuẩn bị mẫu đo và chế độ mạ

Đối với mẫu đo ảnh SEM, phân tích EDX, XRD được mạ trên vật liệu đồng đỏ có diện tích 1 cm^2 , thời gian mạ 30 phút, ở các điều kiện mạ khác nhau.

Các mẫu trước khi mạ được đánh bóng bằng giấy ráp với độ mịn 400, 600, 1500 và 2000 (Nhật Bản), tẩy sạch dầu mỡ trong dung dịch kiềm trước khi mạ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

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

Mẫu phân tích Ronghen (RXD) được đo trên thiết bị X'Pert Pro.

Nghiên cứu điện hóa được thực hiện trên thiết bị Autolab 30 (Hà Lan). Đường cong phân cực được đo trong hệ điện hóa gồm 3 điện cực với điện cực so sánh là điện cực calomen, điện cực làm việc là điện cực đồng có diện tích 1 cm^2 . Đường cong phân cực catot (quét từ điện thế cân bằng về phía âm) được quét trong khoảng $-0,4$ đến $-1,5\text{V}$, tốc độ quét 10mV/s .

Chiều dày lớp mạ và hiệu suất của quá trình mạ được tính toán theo phương pháp đo khối lượng của chi tiết trước và sau khi mạ, được so sánh khi mắc nối tiếp với Culông kế đồng [2].

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới chất lượng lớp mạ bạc từ dung dịch photphat

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ bạc kim loại đến chất lượng lớp mạ

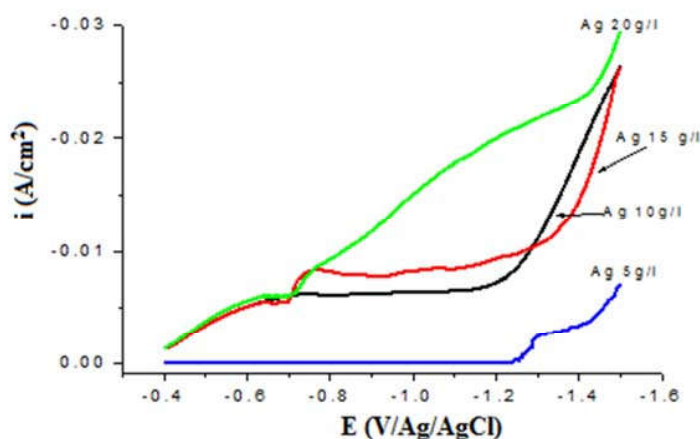
Dung dịch nghiên cứu, khảo sát có thành phần: $5\div 20 \text{ g/L Ag}^+(\text{KAg}[\text{CN}]_2) + 30\text{g/L KH}_2\text{PO}_4 + 160 \text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$. Quá trình mạ thực hiện ở mật độ dòng $0,4\text{A/dm}^2$, sử dụng điện cực lưới titan làm anốt, đun nóng dung dịch đến nhiệt độ $60\div 65^\circ\text{C}$, thời gian mạ 30 phút. Kết quả khảo sát được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ bạc đến chất lượng lớp mạ

STT	Nồng độ Ag^+	Chất lượng lớp mạ	Chiều dày lớp mạ (μm)	Hiệu suất (H %)
1	5	Lớp mạ thô, gai	4,25	92,42
2	10	Lớp mạ sáng, mịn	6,35	85,65
3	15	Lớp mạ sáng, mịn	6,68	93,12
4	20	Lớp mạ phân bố kém, thô, xốp	7,02	90,06

Từ bảng 1 cho thấy, khi nồng độ bạc thấp ($< 5 \text{ g/L}$) mật độ dòng điện mạ thấp, tốc độ mạ chậm, tuy nhiên hiệu suất dòng điện cao. Khi nồng độ bạc lớn ($\geq 20 \text{ g/L}$) thì tốc độ mạ tăng, có thể mạ được ở mật độ dòng cao, tuy nhiên khả năng phân bố của dung dịch giảm. Như vậy khoảng nồng độ thích hợp của dung dịch là $10\div 15 \text{ g/L Ag}^+$ và ở nồng độ 15 g/L Ag^+ cho hiệu suất và chất lượng lớp mạ tốt nhất, do vậy tiến hành cố định nồng độ Ag^+ là 15 g/L .

Đường cong phân cực catot của các dung dịch có nồng độ Ag^+ khác nhau được trình bày trên hình 1.



Hình 1. Đường cong phân cực của dung dịch mạ bạc ở các nồng độ khác nhau

Khi nồng độ bạc trong dung dịch là 5 g/L thì độ phân cực là lớn nhất. Khi tăng hàm lượng Ag lên $10\div 15 \text{ g/L}$ thì độ phân cực giảm đi. Khi hàm lượng tăng lên 20 g/L độ phân cực giảm đi rất lớn, khi thực hiện mạ từ dung dịch có nồng độ này sẽ được tốc mạ lớn, tuy nhiên lớp mạ thô xốp vì ion bạc dễ phóng điện, phức $\text{KAg}[\text{CN}]_2$ kém bền hơn.

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ K_2HPO_4 và KH_2PO_4

Ảnh hưởng của hàm lượng K_2HPO_4 khi thực hiện mạ ở dung dịch có thành phần: $15 \text{ g/L Ag}^+ (\text{KAg}[\text{CN}]_2) + 30 \text{ g/L KH}_2\text{PO}_4 + \text{X g/L K}_2\text{HPO}_4$ trong đó X thay đổi từ $100\div 180 \text{ g/L}$, mật độ dòng điện mạ $0,4 \text{ A/dm}^2$, nhiệt độ dung dịch $60\div 65^\circ\text{C}$ được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ K_2HPO_4 đến hiệu suất dòng điện và tính chất lớp mạ

STT	$C_{K_2HPO_4}$ (g/L)	Hiệu suất dòng điện H %	Chiều dày lớp mạ (μm)	Chất lượng lớp mạ
1	100	84,12	6,18	Lớp mạ bị xám, xốp, phân bố không đều.
2	120	90,78	6,95	Lớp mạ xốp.
3	140	93,12	7,21	Lớp mạ trắng mịn
4	160	91,43	7,02	Lớp mạ trắng mịn
5	180	90,96	7,18	Lớp mạ trắng mịn

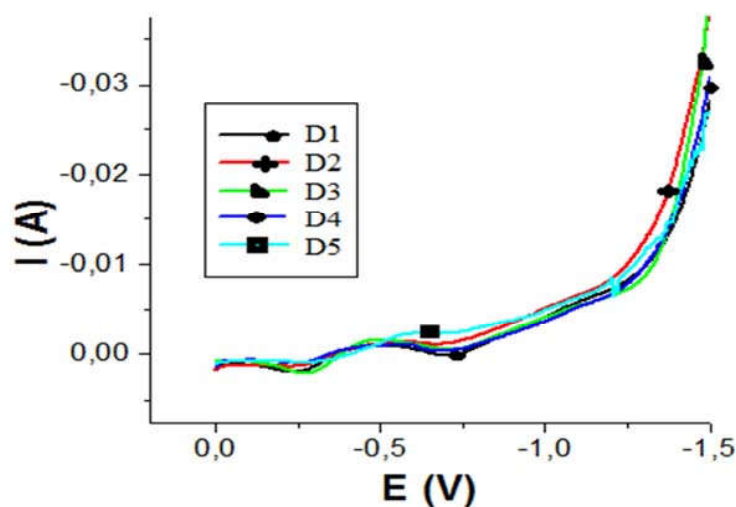
Từ kết quả cho thấy tốc độ tăng lên khi nồng độ K_2HPO_4 tăng, điều đó thể hiện rõ qua sự thay đổi có quy luật của chiều dày lớp mạ. Trong khi đó hiệu suất dòng thay đổi không đáng kể. Khi tăng nồng độ K_2HPO_4 từ 100 đến 140 g/L, hiệu suất dòng điện tăng lên, tiếp tục tăng nồng độ K_2HPO_4 lên 180 g/L hiệu suất dòng giảm xuống. Lớp mạ đạt yêu cầu kỹ thuật trong khoảng nồng độ K_2HPO_4 từ 140÷180 g/L. Lớp mạ đạt chất lượng tốt đồng thời với hiệu suất dòng điện cao khi hàm lượng K_2HPO_4 ở giá trị 140g/L, do vậy trong các thí nghiệm sau nhóm tác giả lựa chọn dung dịch K_2HPO_4 ở nồng độ này.

Trên bảng 3 trình bày ảnh hưởng của nồng độ KH_2PO_4 khi thực hiện mạ trong dung dịch có thành phần: 15 g/L $Ag^+(KAg[CN]_2)$ + 140 g/L K_2HPO_4 + X g/L KH_2PO_4 trong đó X thay đổi từ 20÷40 g/L, mật độ dòng điện mạ 0,4 A/dm², nhiệt độ dung dịch 60÷65°C.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ KH_2PO_4 đến hiệu suất và tính chất lớp mạ

STT	$C_{KH_2PO_4}$ (g/L)	Hiệu suất dòng điện H%	Chiều dày lớp mạ (μm)	Chất lượng lớp mạ
1	20	90,16	6,95	Lớp mạ bị xám, phân bố không đều.
2	25	90,25	7,01	Lớp mạ xốp, khả năng phân bố kém.
3	30	93,12	7,21	Lớp mạ trắng mịn
4	35	91,38	7,18	Lớp mạ trắng mịn
5	40	90,43	7,08	Lớp mạ trắng mịn.

Khi nồng độ KH_2PO_4 tăng, hiệu suất dòng tăng và quá trình mạ có thể đạt đến hiệu suất 93,12%. Nhưng nếu tiếp tục tăng nồng độ KH_2PO_4 thì hiệu suất dòng lại giảm. Lớp mạ thu được trắng mịn, không bị thô, xốp ở nồng độ KH_2PO_4 từ 30÷40 g/L và ở nồng độ 30 g/L cho hiệu suất, chất lượng lớp mạ tốt nhất, do vậy nhóm tác giả lựa chọn KH_2PO_4 ở nồng độ này cho các thí nghiệm sau.



Hình 2. Đường cong phân cực của dung dịch có nồng độ muối photphat khác nhau

D1: dd 40 g/L KH_2PO_4 + 140g/L K_2HPO_4 ; D2: dd 35 g/L KH_2PO_4 + 140 g/L K_2HPO_4 ; D3: dd 30 g/L KH_2PO_4 + 140 g/L K_2HPO_4 ; D4: dd 25 g/L KH_2PO_4 + 140 g/L K_2HPO_4 ; D5: dd 20 g/L KH_2PO_4 + 140 g/L K_2HPO_4 .

Đường cong phân cực của các dung dịch khi thay đổi nồng độ muối photphat được thể hiện ở hình 2. Trong đó KH_2PO_4 và K_2HPO_4 đóng vai trò đệm pH của dung dịch trong khoảng nồng độ KH_2PO_4 từ 20÷40 g/L, các đường cong phân cực thay đổi không đáng kể, không ảnh hưởng tới quá trình phóng điện của ion Ag^+ .

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng điện và nhiệt độ dung dịch

3.1.3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu suất và tính chất lớp mạ

Khảo sát mạ ở các mật độ dòng điện khác nhau từ 0,2 ÷ 0,6 A/dm², thời gian mạ 30 phút trong dung dịch mạ bạc có thành phần: 15 g/L Ag^+ ($\text{KAg}[\text{CN}]_2$) + 30 g/L KH_2PO_4 + 140 g/L K_2HPO_4 . Kết quả thu được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của mật độ dòng tới hiệu suất và chất lượng lớp mạ

STT	D_c (A/dm ²)	Hiệu suất dòng điện H %	Chiều dày lớp mạ (μm)	Chất lượng lớp mạ
1	0,2	88,32	3,81	Lớp mạ trắng, phân bố không đều.
2	0,3	91,87	6,95	Lớp mạ trắng mịn
3	0,4	93,12	7,21	Lớp mạ trắng mịn
4	0,5	86,77	6,96	Lớp mạ trắng mịn
5	0,6	72,62	6,18	Lớp mạ xốp

Từ kết quả cho thấy nếu mật độ dòng nhỏ hiệu suất dòng điện thấp, khi tăng mật độ dòng thì hiệu suất tăng, nhưng đến một giá trị nhất định khi tiếp tục tăng mật độ dòng thì hiệu suất dòng lại giảm.

Như vậy, có thể chọn mật độ dòng mạ trong khoảng $0,3 \div 0,5 \text{ A/dm}^2$ cho lớp mạ trắng sáng, mịn, đẹp, không bị gai, xốp và ở mật độ dòng $0,4 \text{ A/dm}^2$ cho hiệu suất tốt nhất, do vậy trong các nghiên cứu sau, nhóm tác giả lựa chọn chế độ mạ mật độ dòng $0,4 \text{ A/dm}^2$.

3.1.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất dòng điện và chất lượng lớp mạ

Nhiệt độ là một trong những yếu tố có ảnh hưởng lớn đến quá trình mạ của hệ phức photphat. Lớp mạ trắng, mịn hay thô, ngả màu một phần do nhiệt độ quyết định. Mặt khác, tốc độ mạ cũng bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ, nhiệt độ càng cao tốc độ mạ càng nhanh. Để khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ, cố định thành phần dung dịch và các chế độ mạ như sau: Mật độ dòng $0,4 \text{ A/dm}^2$, thành phần dung dịch 15 g/L Ag^+ , $30 \text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$; $140 \text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$ rồi tiến hành mạ ở các khoảng nhiệt độ khác nhau từ $30 \div 80^\circ\text{C}$. Kết quả khảo sát được thể hiện trong bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất và chất lượng lớp mạ

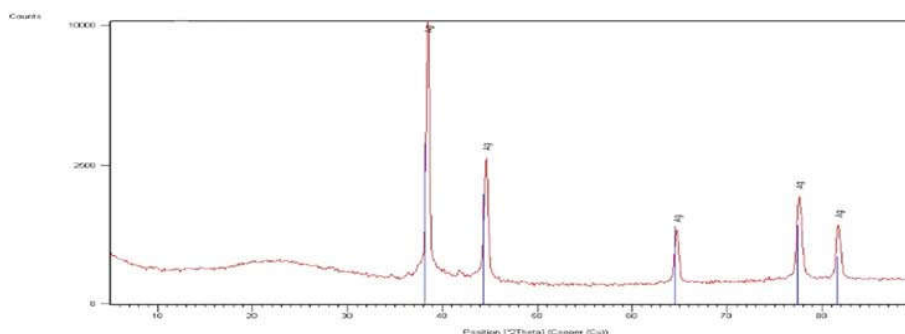
STT	T ($^\circ\text{C}$)	Hiệu suất dòng điện H %	Chiều dày lớp mạ (μm)	Chất lượng lớp mạ
1	30	74,58	6,35	Lớp mạ bị xám, bột gai, xốp.
2	40	80,96	6,94	Lớp mạ thô
3	50	92,53	7,05	Lớp mạ trắng thô
4	60	93,12	7,21	Lớp mạ trắng mịn
5	70	94,29	7,14	Lớp mạ trắng mịn
6	80	94,31	7,26	Lớp mạ trắng mịn

Kết quả cho thấy nhiệt độ càng cao thì chiều dày lớp mạ càng tăng, điều đó thể hiện tốc độ mạ tăng lên khi tăng nhiệt độ. Hiệu suất dòng điện cũng tăng dần theo chiều tăng của nhiệt độ. Lớp mạ đạt yêu cầu trong khoảng nhiệt độ từ $60 \div 80^\circ\text{C}$. Tuy nhiên khi tăng nhiệt độ dung dịch lên cao thì sẽ làm tiêu tốn năng lượng đốt nóng, đồng thời làm dung dịch bay hơi gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng tới sức khỏe người lao động. Để đảm bảo tiết kiệm năng lượng đun nóng dung dịch, an toàn môi trường có thể mạ ở khoảng nhiệt độ $60 \div 65^\circ\text{C}$ là phù hợp.

3.2. Phân tích cấu trúc, hiển vi điện tử quét, phân tán xạ năng lượng bề mặt lớp mạ thu được

3.2.1. Phân tích Ronghen

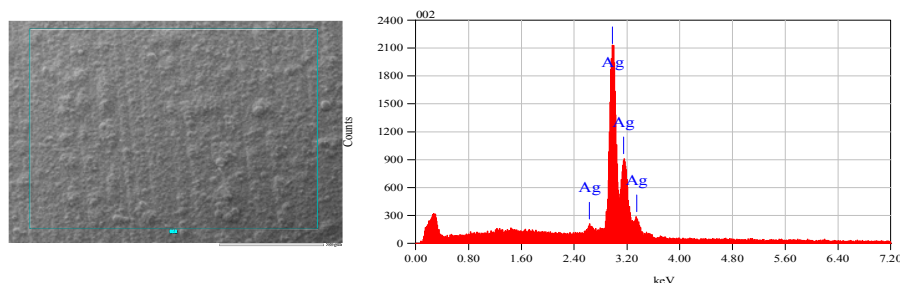
Kết quả phân tích ảnh Ronghen (XRD) của mẫu ở chế độ mạ: mật độ dòng $0,4\text{A/dm}^2$, thành phần dung dịch 15 g/L Ag^+ , $30\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$, $140\text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$, nhiệt độ: 60°C được chỉ ra ở trên hình 3, mẫu có xuất hiện pic của kim loại bạc (Ag) rất đặc trưng [8].



Hình 3. Giảm đồ XRD của mẫu mạ bạc

3.2.2. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét, phổ tán xạ năng lượng (SEM-EDX)

Kết quả phân tích ảnh SEM-EDX của mẫu mạ được chỉ ra ở trên hình 4. Trên ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy ở điều kiện công nghệ mạ đã chọn cho lớp mạ mịn, bóng. Phổ phân tích EDX cho thấy lớp mạ chứa 100% bạc, điều này cho thấy lớp mạ chứa kim loại bạc rất tinh khiết.



Hình 4. Ảnh SEM và phổ EDX của mẫu mạ bạc

4. KẾT LUẬN

Thành phần và chế độ thích hợp của dung dịch mạ bạc từ muối photphat, không chứa xyanua tự do là: Mật độ dòng $0,4\text{ A/dm}^2$, thành phần dung dịch 15 g/L Ag^+ ; $30\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$; $140\text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$, nhiệt độ 60°C .

Với các kết quả phân tích SEM-EDX, XRD cho thấy lớp mạ bạc thu được có độ tinh khiết cao. Lớp mạ thu được sáng, mịn, điều này cho thấy dung dịch trên có triển vọng ứng dụng trong việc thay thế dung dịch mạ bạc chứa xyanua truyền thống, giúp hạn chế sử dụng hợp chất xyanua độc hại đối với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đức Hùng, *Hoàn thiện công nghệ mạ đồng, niken, vàng, bạc trang trí bảo vệ các công trình văn hoá*, Đề tài Hội Khoa học kỹ thuật, Viện Hóa học-Vật liệu, 2008-2009.
2. Nguyễn Văn Lộc, *Công nghệ mạ điện*, Nhà xuất bản Giáo dục, 2005.
3. Trần Minh Hoàng, *Công nghệ mạ điện*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2001.
4. David G. Foster, Yonathan Shapir, Jacob Jorne, *Scaling of roughness in silver electrodeposition*, Journal of The Electrochemical Society, 2003, 150(6):375-380.
5. Edward Hradil, Hana Hradil, *Non-Cyanide bright silver electroplating bath therefor, silver compounds and method of making silver compounds*, United States Patent, 4, 246, 077, Jan. 20, 1981.
6. Feng-Zhang Ren, Li-tao YIN, Shan-Shan Wang, A.A. Volinsky, Bao-Hong Tian, *Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 23, 2013, p.3822-3828
7. Electrochemical products Inc, *Non-cyanide alkaline silver plating*, data technical, E-Brite 50/50.
8. Enthol-OMI. Silver-plating. <http://enthone.com/Industries>.

SUMMARY

STUDYING ON PHOSPHATE SILVER PLATING WITH NON-FREECYANIDE SOLUTION AND FACTORS AFFECTING ON THE QUALITY OF THE SILVER PLATINGS

The conditions and chemical composition of the non-freecyanide solution to silver plating had been investigated. The solution is well distributed. The quality of the plating is similar to the plating with free cyanide plating solution. Therefore, non- free cyanide phosphate solution could be replacing by the traditional cyanide silver plating. The appropriate composition and plating conditions are: 15 g/L Ag^+ ; 30 g/L KH_2PO_4 ; 140 g/L K_2HPO_4 ; current density 0.4 A/dm²; temperature 60÷65°C. The received silver platings are pure, bright and smooth.

Keywords: Silver plating, Non cyanide plating, Phosphate plating solution.

Nhận bài ngày 05 tháng 5 năm 2017

Hoàn thiện ngày 9 tháng 10 năm 2017

⁽¹⁾ *Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học - Công nghệ Quân Sự*

⁽²⁾ *Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp Hà Nội*