

TRẦN MINH HOÀNG

# MẠ ĐIỆN



----- NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT  
Hà Nội - 1999

*Chiu trách nhiệm xuất bản :* PGS. PTS TÔ DĂNG HẢI  
*Biên tập :* NGUYỄN KIM ANH  
*Vẽ bìa :* HƯƠNG LAN

$\frac{6.6C4.5}{KHKT - 99}$  41 - 123 - 99

---

In 1000 cuốn khổ 14,5 x 20,5, tại Xi nghiệp in Bưu Điện.

Số xuất bản : 41 - 123, ngày 4/3/1999.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 4/1999.

# Mục lục

Lời nói đầu	Trang 3
Mục lục	4
<b>Chương 1. Sự hình thành lớp mạ điện</b>	<b>7</b>
1.1. Điều kiện tạo thành lớp mạ điện	7
1.2. Cơ chế tạo thành lớp mạ điện	10
1.3. Thành phần chất điện giải	16
1.4. Chế độ điện phân	25
1.5. Vật liệu nền và sự thoát hydro	29
1.6. Mạ hợp kim	32
1.7. Quá trình anot	37
<b>Chương 2. Phân bố chiều dày lớp mạ</b>	<b>40</b>
2.1. Phân bố dòng điện	40
2.2. Phân bố kim loại	43
2.3. Khả năng phân bố của dung dịch	44
2.4. Khả năng phủ kín	46
2.5. Phân bố tế vi và san bằng	46
2.6. Xác định khả năng phân bố	49
2.7. Các biện pháp làm cho lớp mạ dày đều	51
<b>Chương 3. Tính chất cơ lý của lớp mạ</b>	<b>54</b>
3.1. Ứng suất nội	57
3.2. Độ bền và độ dẻo	59

3.3.	Độ cứng	61
3.4.	Độ bám	62
3.5.	Độ xốp	64
<b>Chương 4. Gia công bề mặt kim loại trước khi mạ</b>		<b>66</b>
4.1.	Gia công cơ học	66
4.2.	Tẩy dầu mỡ	68
4.3.	Tẩy gỉ	71
4.4.	Tẩy nhẹ	73
4.5.	Rửa	73
4.6.	Tẩy bóng điện hóa và hóa học	74
<b>Chương 5. Mạ kẽm</b>		<b>79</b>
5.1	Mạ kẽm trong dung dịch axit	79
5.2	Mạ kẽm trong dung dịch phức	83
5.3	Hoàn thiện lớp mạ kẽm	87
<b>Chương 6. Mạ đồng</b>		<b>90</b>
6.1.	Mạ đồng trong dung dịch axit	91
6.2.	Mạ đồng trong dung dịch phức	97
<b>Chương 7. Mạ kẽm</b>		<b>102</b>
7.1.	Tính chất và ứng dụng	102
7.2.	Đặc điểm của mạ kẽm	103
7.3.	Mạ kẽm từ dung dịch sunfat	103
7.4.	Phân bố chiều dày lớp mạ kẽm	107
7.5.	Quá trình anot và anot kẽm	108
7.6.	Mạ kẽm bóng	109
7.7.	Các công nghệ mạ bóng	112

<b>Chương 8</b>	<b>Mạ crom</b>	<b>115</b>
8.1.	Tính chất và ứng dụng	115
8.2.	Đặc điểm của quá trình mạ crom	116
8.3.	Cơ chế quá trình mạ crom	117
8.4.	Anot và quá trình anot	119
8.5.	Cấu tạo và tính chất lớp mạ crom	120
8.6.	Mạ crom từ dung dịch có anion sunfat	121
8.7.	Mạ crom từ dung dịch tự điều chỉnh	124
8.8.	Các loại lớp mạ crom	125
<b>Chương 9.</b>	<b>Mạ hóa học</b>	<b>128</b>
9.1.	Công nghệ mạ hóa học	128
9.2.	Cơ chế phản ứng mạ hóa học	134
9.3.	Xúc tác cho phản ứng mạ hóa học	137
9.4.	Tốc độ của quá trình mạ hóa học	142
9.5.	Mạ kền hóa học	147
9.6.	Mạ đồng hóa học	150
Tài liệu tham khảo		156

## Chương 1

### Sự hình thành lớp mạ điện

#### 1.1. ĐIỀU KIỆN TẠO THÀNH LỚP MẠ ĐIỆN

Mạ điện là một công nghệ điện phân. Quá trình tổng quát là :

- Trên anot xảy ra quá trình hòa tan kim loại anot :



- Trên catot, cation phóng điện thành nguyên tử kim loại

mạ :



Thực ra các quá trình này xảy ra theo nhiều bước liên tiếp nhau, bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Ví dụ, quá trình catot có thể gồm các bước sau :

- Cation hydrat hóa  $M^{n+}.mH_2O$  di chuyển từ dung dịch vào bề mặt catot.

- Cation mất vỏ hydrat ( $mH_2O$ ), vào tiếp xúc trực tiếp với bề mặt catot (hấp phụ).

- Điện tử ( $e$ ) từ catot đi vào vành điện tử hóa trị của cation, biến nó thành nguyên tử kim loại trung hòa (phóng điện) ở dạng hấp phụ.

- Các nguyên tử kim loại này hoặc sẽ tạo thành mầm tinh thể mới, hoặc tham gia nuôi lớn mầm tinh thể đã sinh ra trước đó. Mầm phát triển dần thành tinh thể. Tinh thể kết thành lớp mạ.

Tốc độ chung của quá trình catot (1.2) nhanh hay chậm là do tốc độ chậm nhất của một trong các bước trên quyết định. Mọi trở lực của các bước trên đều được thể hiện ở độ phân cực catot (quá thế catot  $\eta_c$ ), tức là điện thế catot dịch về phía âm hơn một lượng  $\eta_c$  so với cân bằng :

$$\eta_c = \varphi_{cb} - \varphi \quad (1.3)$$

trong đó  $\varphi_{cb}$  - điện thế cân bằng của catot, V;

$\varphi$  - điện thế phân cực của catot (đã có dòng  $i$ ), V.

Giữa phân cực catot (quá thế catot) và cấu trúc kết tủa (lớp mạ) có quan hệ chặt chẽ với nhau: *Phân cực catot càng lớn, tinh thể càng nhỏ mịn.*

Vậy: mọi yếu tố kỹ thuật làm tăng phân cực catot đều cho cấu trúc tinh thể lớp mạ được tinh tế hơn, nhỏ mịn hơn.

Tùy bản chất của các *trở lực* gây ra đối với quá trình điện cực mà người ta phân biệt thành các dạng quá thế khác nhau: quá thế khuếch tán, quá thế chuyển đổi, quá thế kết tinh, quá thế nồng độ, quá thế hóa học, quá thế điện hóa ... Trong mạ điện thường gặp các loại quá thế sau:

### 1.1.1. Quá thế khuếch tán $\eta_{kt}$

Quá thế khuếch tán phát sinh khi nồng độ cation trong lớp kép giảm mà khuếch tán không bù kịp. Phân cực khuếch tán được tính bằng phương trình:

$$\eta_{kt} = (RT/nF) \ln(C_1/C_0) \quad (1.4)$$

trong đó  $C_1$  - nồng độ cation của kim loại kết tủa trong lớp sát catot;

$C_0$  - nồng độ cation ấy trong khối dung dịch;

$n$  - hóa trị trao đổi của cation;

$R$  - hằng số khí (8,314 J/mol<sup>o</sup>K);

$T$  - nhiệt độ tuyệt đối, <sup>o</sup>K;

$F$  - hằng số Faraday (96500 culong).

Lại biết:  $C_1 = C_0 (1 - i/i_{gh})$  (1.5)

trong đó  $i$  - mật độ dòng điện làm phân cực điện cực;

$$i_{gh} - \text{mật độ dòng giới hạn: } i_{gh} = KC_0; \quad (1.6)$$

$K$  - hằng số.

Thay (1.5) vào (1.4) ta được:

$$\eta_{kt} = (RT/nF) \ln(1 - i/i_{gh}) \quad (1.7)$$

Chú thích: Nếu ta theo quy ước: quá thế luôn luôn là đại lượng dương, thì các phương trình (1.4), (1.7) ... viết cho trường hợp catot đều phải lấy giá trị dương của vế phải.

Từ phương trình (1.7) ta có các nhận xét sau:

- Trong mạ điện luôn luôn phải dùng  $i < i_{gh}$ , nhưng trong sản xuất, để tăng tốc độ mạ thường có xu hướng tranh thủ dùng  $i \rightarrow i_{gh}$ . Khi đó  $(1 - i/i_{gh}) \rightarrow \varepsilon$ , hay  $\ln(1 - i/i_{gh}) \rightarrow \infty$ . Tức là dùng  $i$  càng cao thì  $\eta_{kt}$  càng lớn.

- Khi tăng nhiệt độ  $T$  thì  $\eta_{kt}$  tăng, nhưng  $i_{gh}$  cũng tăng, và thường có kết cục  $\eta_{kt}$  giảm.

- Khi tăng cường độ khuấy thì  $i_{gh}$  tăng, dẫn tới  $\eta_{kt}$  giảm.

Vậy tăng  $T$  và khuấy thường làm cho kết tủa gồm các tinh thể thô, to, do hiệu ứng giảm  $\eta_{kt}$  ưu thế hơn.

- Quá thế khuếch tán giữ phần chủ yếu trong quá thế nồng độ (phân cực nồng độ)  $\eta_{nd}$ .

### 1.1.2. Quá thế chuyển đổi

Quá thế chuyển đổi phát sinh do chậm khử vô hydrat hoặc các ligand trong nội cầu phức hay chậm phóng điện (cho-nhận điện tử) ... nó được xác định bằng công thức Tafel :

$$\eta = a + b \lg i \quad (1.8)$$

trong đó  $i$  - mật độ dòng,  $A/dm^2$  ;

$a, b$  - các hằng số, xác định bằng thực nghiệm.

Nếu khâu phóng điện là chậm nhất, ta có quá thế điện hóa

$\eta_{dh}$ .

### 1.1.3. Quá thế kết tinh $\eta_k$

Quá thế kết tinh phát sinh do nguyên tử kim loại vừa được giải phóng chậm tham gia kết thành mạng lưới tinh thể. Quá thế kết tinh có quan hệ với dòng điện trao đổi  $i_0$  của kim loại ấy.

Quan hệ giữa quá thế kết tinh  $\eta_k$ , dòng điện trao đổi  $i_0$  và cỡ hạt tinh thể thể hiện rất rõ trong các trường hợp kết tủa kim loại từ dung dịch muối đơn (vì khi đó các quá thế nồng độ, điện hóa ... đều bé).

Các cứ vào giá trị quá thế kết tinh  $\eta_k$  chia kim loại thành 3 nhóm như trong bảng 1.1.

Thấy rằng quá thế kết tinh  $\eta_k$  phụ thuộc vào bản chất kim loại và tỷ lệ ngược với dòng trao đổi  $i_0$ .

Vậy quá thế chung của cả quá trình catot  $\eta_c$  bằng tổng các quá thế nồng độ  $\eta_{nd}$ , quá thế điện hóa  $\eta_{dh}$  và quá thế kết tinh  $\eta_k$  :

$$\eta_c = \eta_{nd} + \eta_{dh} + \eta_k \quad (1.9)$$



**Bảng 1.1. Quan hệ giữa quá thế kết tinh, dòng trao đổi và cỡ hạt**

Nhóm	$i_0, A/cm^2$	$\eta_k, V$	Chiều dài tinh thể, cm
Ag, Cd, Sn ...	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-3}$	$> 10^{-3}$
Bi, Cu, Zn ...	$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-2}$	$10^{-3} - 10^{-4}$
Co, Fe, Ni ...	$10^{-5} - 10^0$	$10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-6}$

Do đó, điện kết tủa kim loại trên catot sẽ diễn ra khi nào điện thế catot dịch khỏi vị trí cân bằng và chuyển về phía âm một đại lượng  $\eta$ , đủ để khắc phục các trở lực nói trên

## 1.2. CƠ CHẾ TẠO THÀNH LỚP MẠ ĐIỆN

### 1.2.1. Điều kiện xuất hiện tinh thể

Lớp mạ điện có cấu trúc tinh thể rất điển hình, vì thế trong quá trình khử catot các kim loại được gọi là quá trình *điện kết tủa* kim loại, mà trong thực tế thường gọi là *mạ điện*. Lớp mạ có cấu trúc tinh thể càng nhỏ mịn, chặt sít, thì chất lượng của nó càng cao.

Cũng như các quá trình kết tinh từ dung dịch qua bão hòa, từ chất nóng chảy ... động học quá trình điện kết tinh cũng bị chi phối bởi hai yếu tố chính: *tốc độ tạo mầm* tinh thể (hay các trung tâm kết tinh) và *tốc độ phát triển* các mầm ấy. Tốc độ tạo mầm lớn hơn sẽ cho tinh thể nhỏ mịn, chặt sít. Tốc độ triển mầm lớn hơn sẽ cho tinh thể thô, to, xốp.

Trường hợp kết tinh từ dung dịch quá bão hòa thì yếu tố quyết định tốc độ xuất hiện mầm tinh thể là *độ quá bão hòa*  $\beta$  của dung dịch, biểu thị bằng tỷ số:

$$\beta = C/C_*$$

trong đó  $C$  - nồng độ của dung dịch quá bão hòa;

$C_*$  - nồng độ cân bằng của dung dịch bão hòa.

$\beta$  càng lớn hơn 1, tốc độ tạo mầm càng lớn và do đó tinh thể trong kết tủa càng nhỏ.

Trường hợp kết tinh từ chất nóng chảy thì *độ quá nguội* của pha lỏng giữ vai trò của  $\beta$  nói trên.

Trường hợp điện kết tủa kim loại trên catot thì yếu tố quyết định tốc độ xuất hiện mầm tinh thể  $\beta$  là tỷ số giữa mật độ dòng điện catot  $D_c$  và dòng điện trao đổi  $i_0$ :

$$\beta = D_c / i_0 \quad (1.10)$$

**Chú thích :** Trong kỹ thuật mạ điện hay dùng ký hiệu  $D_c$ ,  $D_a$  để chỉ mật độ dòng điện catot hoặc anot.

Vì dòng điện trao đổi  $i_0$  phụ thuộc vào bản chất kim loại (bảng 1.1), nên ở cùng một mật độ dòng điện catot  $D_c$  thì kim loại nào có  $i_0$  bé hơn sẽ cho lớp mạ có tinh thể nhỏ mịn hơn, và ngược lại.

Đối với cùng một kim loại ( $i_0 = \text{const}$ ), nếu tăng mật độ dòng catot  $D_c$  (trong một giới hạn nào đó) cũng sẽ được tinh thể nhỏ mịn.

Liên hệ với phương trình Tafel :

$$\eta = a + \text{blg}D_c \quad (1.11)$$

thấy rằng  $i_0$  (ẩn trong  $a$ ) và  $D_c$  đều ảnh hưởng đến phân cực catot  $\eta$ . Vậy nếu  $i_0$  và  $D_c$  đã có thể làm tăng được  $\beta$  thì cũng sẽ phải làm tăng  $\eta$ , bởi lẽ tăng  $\beta$  hoặc  $\eta$  đều cho cùng một kết quả là kết tủa tinh thể nhỏ mịn.

Suy rộng ra, mọi yếu tố làm tăng phân cực catot đều cho lớp mạ có tinh thể nhỏ mịn, và ngược lại. Trong thực tế điện phân có rất nhiều yếu tố (ngoài  $i_0$  và  $D_c$ ) ảnh hưởng đến phân cực catot. Cho nên nếu chọn được thành phần dung dịch, chế độ điện phân, điều kiện công nghệ ... làm tăng phân cực catot đến mức độ thích hợp cũng đều thu được kết tủa có cấu tạo tinh thể và chất lượng lớp mạ theo ý muốn.

## 1.2.2. Quá trình hình thành tinh thể và tổ chức tinh thể

**a. Hình thành tinh thể :** Không phải mọi mầm tinh thể sinh ra đều được phát triển thành tinh thể cả. Chỉ những mầm có kích thước lớn hơn một ngưỡng nào đó mới có khả năng phát triển tiếp thành tinh thể được. Để sinh ra được mầm đạt hoặc vượt ngưỡng ấy đòi hỏi phải có một quá thế bổ sung (tức cần cung thêm năng lượng), điều đó có thể thực hiện được nếu bề mặt điện cực bị thụ động nhẹ. Khi tinh thể lớn lên (triển mầm) chỉ đòi hỏi một quá thế bình thường (không cần quá thế bổ sung nữa) vì bề mặt tinh thể ở trạng thái hoạt động. Các tinh thể này thường được nuôi lớn đến cỡ  $10^{-5} - 10^{-4}$  cm. Hình thù của chúng không giống hết nhau, vì trong lúc triển mầm chúng tự chèn ép lẫn nhau mà biến dạng đi.

Mầm phát triển thành tinh thể diễn ra như sau : Giả sử tinh thể có kiểu ô mạng là hình khối đơn giản như hình 1.1; các