

Phần 2

KIỂM TRA ĐO ĐẠC TRONG QUÁ TRÌNH MẠ

14. KIỂM TRA KHẢ NĂNG PHÂN BỐ CỦA DUNG DỊCH MẠ

Nguyên lý

Chiều dày lớp mạ thường không đồng đều trên bề mặt của một vật mạ, nhất là vật mạ có hình thù phức tạp, lớp mạ có chỗ dày, chỗ mỏng, thậm chí có chỗ không được mạ. Khả năng phân bố chiều dày lớp mạ trên bề mặt đồng đều đến mức nào được nghiên cứu, đánh giá qua *khả năng phân bố của dung dịch mạ*. Vậy khả năng phân bố (KNPB) của dung dịch mạ là gì?

KNPB của dung dịch mạ là một chỉ số cho biết dung dịch đó có khả năng sinh ra lớp mạ dày đều đến mức nào trên bề mặt vật có hình thù phức tạp. Nó phụ thuộc vào

phân bố dòng điện trên catot, vào cách biến đổi của hiệu suất dòng điện theo mật độ dòng điện.

Phân bố dòng điện lại phụ thuộc vào tính cách và mức độ biến đổi của điện thế catot theo mật độ dòng điện (tức độ phân cực catot), vào độ dẫn điện của dung dịch và vào các yếu tố hình học trong bể mạ (hình dạng, kích thước và vị trí tương đối của các cực với nhau và với bể mạ ...). Phân bố dòng điện quả là phức tạp nhưng có thể biểu thị bằng biểu thức sau :

$$i_g / i_x = k [1 - \Delta \varphi / E] \quad (1)$$

trong đó i – mật độ dòng điện, A/dm² hay mA/cm²;

φ – điện thế catot, V;

$\Delta \varphi = \varphi_x - \varphi_g$ – độ biến đổi điện thế catot theo mật độ dòng điện, V;

g, x – chỉ phần catot ở gần và ở xa anot (hình 35);

$E = iR$ – điện thế rơi trong dung dịch giữa catot và anot, V;

R – điện trở dung dịch, Ωcm³;

$k = l_x / l_g$ – tỷ số khoảng cách (l) giữa hai phần catot xa và gần anot, cm; cũng bằng $k = R_x / R_g$

- tỷ số điện trở dung dịch tại các khoảng cách khác nhau giữa hai phần catot xa và gần anot.

Từ phương trình (1) thấy rằng :

$$\text{Trường hợp } \Delta\varphi = \varphi_x - \varphi_g = 0 ,$$

$$\text{thì } i_g / i_x = k = l_x / l_g$$

ta có *phân bố dòng điện sơ cấp* và nó chỉ phụ thuộc vào các thông số hình học. Cách phân bố dòng điện như vậy sẽ rất không đều trên catot giữa chỗ gần và xa anot.

Trường hợp $\Delta\varphi > 0$ thì $i_g / i_x < k$, ta có *phân bố dòng điện thứ cấp*. Cách phân bố dòng điện này đồng đều hơn trên bề mặt catot.

Vậy phân bố dòng điện thứ cấp luôn đồng đều hơn phân bố dòng điện sơ cấp, đó là do có sự can thiệp của độ phân cực $\Delta\varphi$ (yếu tố điện hoá).

Tốc độ tổng của quá trình catot được thể hiện bằng mật độ dòng điện catot i_c . Nhưng riêng tốc độ mạ (hay tốc độ tăng trọng lượng m lớp mạ) lại phụ thuộc vào cả mật độ dòng điện i và hiệu suất dòng điện H , cho nên *phân bố kim loại* sẽ phải là :

$$m_g / m_x = i_g H_g / i_x H_x \quad (2)$$

Mà bản thân H lại cũng phụ thuộc khá phức tạp vào i (đồng biến, nghịch biến hay không đổi theo i). Vì vậy

phân bố kim loại (hay mức độ dày đồng đều của lớp mạ ở mọi chỗ) sẽ phụ thuộc đồng thời vào rất nhiều yếu tố, như : hình dạng và kích thước vật mạ, cách bố trí các cực trong bể mạ, độ dẫn điện của dung dịch, độ phân cực của điện cực trong dung dịch, cách thức biến đổi của H theo i ... Cho nên khi thay đổi một thành phần dung dịch hay một chế độ mạ nào đó sẽ ảnh hưởng đến một hay nhiều yếu tố nói trên, và đều làm cho phân bố kim loại biến đổi theo.

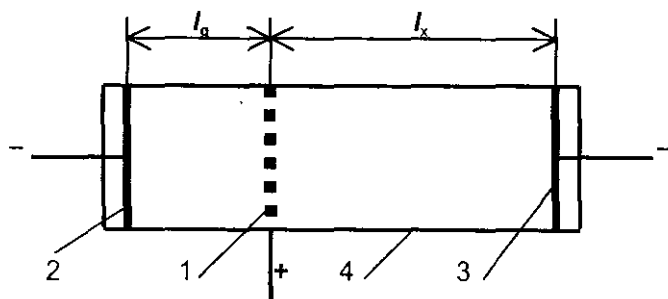
Để đánh giá một dung dịch mạ có KNPB (PB) tốt hay xấu, tức có khả năng cho phân bố kim loại đồng đều nhiều hay ít, người ta dùng công thức sau :

$$PB = 100 [k - (m_g / m_x)] / k, \quad \% \quad (3)$$

Theo (3) thì PB càng lớn khi $m_g / m_x \rightarrow 1$, tức khi $m_g = m_x$. Vậy dung dịch mạ nào có trị số PB càng lớn thì có khả năng cho lớp mạ dày đều ở mọi nơi trên bề mặt catot.

Thiết bị và cách đo

Thiết bị đo KNPB chính là thiết bị mạ thông thường, chỉ riêng bể mạ là có cấu tạo đặc biệt. Có nhiều kiểu cấu tạo bể mạ để đo KNPB của dung dịch mạ. Ở đây xin giới thiệu một kiểu có cấu tạo đơn giản, dễ thực hiện nhất (hình 35).



Hình 35 Sơ đồ bể điện phân đo khả năng phân bố

1- anot; 2- catot gần; 3- catot xa; 4- bể mạ.

Bể mạ có chiều dài 30 cm, rộng 6 cm, chiều cao 12 cm. Kích thước anot và catot bằng nhau và gần bằng tiết diện ngang của bể mạ. Hai catot đặt sát vách nhỏ ở hai đầu bể đối diện nhau. Anot có nhiều lỗ thủng để đối lưu dung dịch giữa hai bên và được đặt song song với các catot tại vị trí như hình vẽ sao cho tỷ số khoảng cách giữa anot với hai catot là $k = l_x / l_g = 2$.

Cân hai catot trước và sau khi mạ sẽ tìm được trọng lượng kim loại đã mạ lên mỗi catot là m_x và m_g . Từ đó sẽ tính được giá trị khả năng phân bố PB của dung dịch mạ theo công thức (3).

Chú ý

Để tăng độ chính xác của phép đo cần đảm bảo kích thước hai catot gần đúng bằng tiết diện ngang của bể. Tốt nhất là cạnh đứng của catot chỉ cách thành lớn của bể mỗi bên 2 – 3 mm.

Khi $m_g = m_x$, tức chiều dày lớp mạ ở mọi nơi trên catot đều bằng nhau, hay phân bố kim loại đạt mức độ lý tưởng, thì theo công thức (3) giá trị bằng số cao nhất của PB lại phụ thuộc vào k . Trong trường hợp $k = 2$ như thí nghiệm nói trên thì giá trị cao nhất của PB chỉ là 50%.

Muốn PB không phụ thuộc vào k và giá trị cao nhất của PB phải là 100% khi $m_g / m_x = 1$ (tức phân bố kim loại lý tưởng), còn $PB = 0\%$ khi $m_g / m_x = k$ (tức phân bố kim loại không khác gì phân bố dòng điện sơ cấp) và $PB = -100\%$ khi $m_g / m_x = \infty$ (tức không có lớp mạ tại chỗ catot xa) để tiện so sánh trong công việc khảo sát, nghiên cứu thì dùng công thức (4) sau :

$$PB = 100 [k - (m_g / m_x)] / k - 2 + (m_g / m_x), \quad \% \quad (4)$$

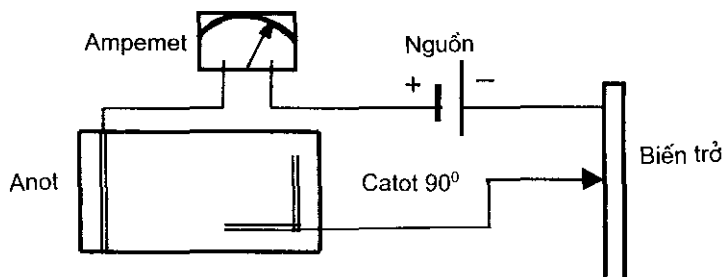
15. KIỂM TRA KHẢ NĂNG PHỦ CỦA DUNG DỊCH MẠ

Khả năng phủ của dung dịch mạ là khả năng mà dung dịch có thể cho lớp kết tủa kim loại che kín bề mặt vật mạ đến mức độ nào. Người ta quy ước thể hiện năng lực này bằng số phần trăm bề mặt của một catot bẻ gấp 90^0 được lớp mạ che phủ sau khi mạ từ dung dịch cần nghiên cứu.

Khả năng phủ đặc biệt quan trọng đối với trường hợp cần một lớp mạ che kín được toàn bộ bề mặt phức tạp của vật mạ cho dù có chỗ lớp mạ rất mỏng. Thực nghiệm cho thấy giữa khả năng phân bố và khả năng phủ của dung dịch mạ có quan hệ gần gũi với nhau.

Xác định khả năng phủ từ bình mạ hình hộp đặc biệt như hình 36 có kích thước 100 x 60 x 80 mm. Anot phẳng. Catot dài 100 mm, rộng 50 mm, bẻ gấp 90^0 ở giữa, đặt vào bể mạ (như hình 36) và thông điện trong 1,5 – 2 h theo mật độ dòng điện quy định phù hợp với dung dịch nghiên cứu.

Sau khi rửa, sấy, duỗi thẳng catot ra và đo giá trị khả năng phủ bằng số % diện tích (mặt trong) catot được phủ.



Hình 36. Sơ đồ đo khả năng phủ của dung dịch mạ điện.

Dung dịch có khả năng phủ tốt thì 100% diện tích (một mặt) có lớp mạ che phủ. Ngược lại lớp mạ sẽ bị lở tại góc bẻ 90°. Đo và tính phần trăm diện tích phủ bằng thước tự tạo như sau : lấy miếng nhựa trong, dùng mũi nhọn vạch các đường kẻ song song cách nhau 10 mm theo hai chiều vuông góc nhau, sẽ được tấm nhựa kẻ ô vuông, mỗi ô 10 mm x 10 mm = 100 mm². Áp tấm nhựa lên mẫu mạ và đếm số ô vuông ứng với chỗ có lớp mạ phủ. Từ đó tính ra phần trăm diện tích được phủ. Số phần trăm diện tích được phủ càng cao, khả năng phủ của dung dịch càng lớn.

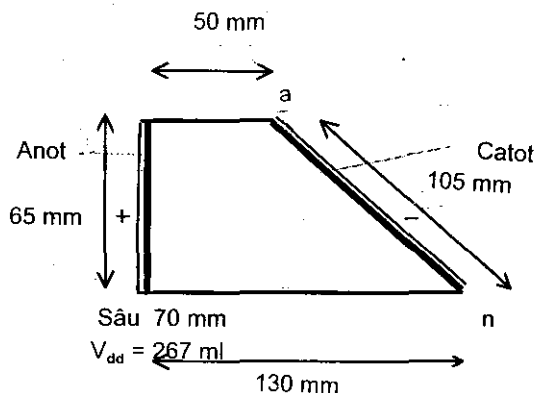
16. KIỂM TRA DUNG DỊCH MẠ BẰNG BÌNH HULL

Chất lượng của lớp mạ phụ thuộc đồng thời vào nhiều yếu tố như : nồng độ dung dịch và tạp chất, phụ gia, độ pH, nhiệt độ, mật độ dòng điện, hình dạng của vật mạ, của anot, của bể mạ và chế độ thủy động của dung dịch... Vì vậy muốn điều khiển chất lượng lớp mạ phải khống chế đồng thời cả *dung dịch mạ* lẫn *cách thức tiến hành quá trình mạ*. Trong đó quan trọng nhất vẫn là *dải mật độ dòng điện thích hợp*; trong dải này sẽ cho lớp mạ đạt chất lượng tốt : bóng, không gai nhám, cấu trúc đồng đều ... Nhưng làm cách gì mà biết ngay là cần phải khống chế, hiệu chỉnh những yếu tố nào một cách kịp thời trong lúc đang sản xuất để thu được lớp mạ tốt ?

Bình Hull cho phép làm được điều đó. Nó được dùng để kiểm tra, đánh giá nhanh chóng chất lượng lớp mạ phụ thuộc vào những yếu tố nào để kịp thời điều chỉnh.

Bình Hull chính là một bể mạ thí nghiệm nhỏ, có hình dạng và kích thước đặc biệt như hình 37, được mắc vào sơ đồ mạ và chỉ cần tiến hành mạ một mẫu duy nhất đã có thể cho ngay kết quả cần kiểm tra.

Catot đặt nghiêng trong bình Hull cho phép tạo ra một dải mật độ dòng điện từ nhỏ đến lớn ngay trên 1 catot trong một lần thí nghiệm. Dòng điện không đổi I đưa vào bình được chọn trong khoảng từ 1 đến 5 A tùy từng loại dung dịch. Mật độ dòng điện cục bộ i_x (mA/cm²) tại điểm x trên catot (tính từ đầu a gần anot nhất) được xác định theo công thức :



Hình 37 Bình Hull

$$i_x = 10 \cdot I \cdot (a - b \cdot \log_{10} x) \quad (5)$$

trong đó i_x – mật độ dòng điện cục bộ tại một điểm trên catot có khoảng cách x kể từ điểm a, mA/cm² ;

x – khoảng cách dọc theo catot tính từ đầu gần anot nhất, cm;

a và b – hằng số bình, nếu bình Hull có dung tích 267 ml thì chúng lần lượt bằng 5,1 và 5,24.

Catot bằng đồng thau, kích thước 8 cm x 10 cm.

Đầu (a) gần anot, điện trở qua dung dịch nhỏ nên mật độ dòng điện cục bộ sẽ lớn. Đầu (n) xa anot, điện trở qua dung dịch lớn nên mật độ dòng điện cục bộ sẽ nhỏ. Từ phương trình (5) cho các giá trị của x lần lượt bằng $a, b, c, \dots m, n$ sẽ tính được các i_x tương ứng và xây dựng thành thước Hull (hình 38) rất tiện cho sử dụng. Chỉ cần đặt thước này dọc theo catot đã mạ sẽ biết ngay chất lượng mạ như độ đồng đều, độ nhẵn, độ bóng ... phụ thuộc vào mật độ dòng như thế nào. Các số chỉ mật độ dòng điện của thước này ứng với dải phân bố dòng điện sơ cấp, tuy không thật phù hợp lắm với mọi dung dịch mạ (nhất là dung dịch phức xyanua) nhưng riêng với dung dịch mạ kền nó cho kết quả rất tốt.

Thấy rằng khi chọn $I = 2A$ thì trên catot mật độ dòng điện cục bộ i_x sẽ trải rộng thành một dải từ 2,5 đến 85 mA/cm², tức là bao trùm lên dải mật độ dòng điện thích hợp của hầu hết các loại dung dịch mạ.

Dòng điện I , A	Mật độ dòng điện I_x , A/dm ²													
	Vị trí x trên catot Hull													
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
1	5	4	3	2	1,5	1,25	1	0,15	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
2	10	8	6	4	3	2,5	2	1,5	1	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1
3	15	12	9	6	4,5	3,75	3	2,25	1,5	1,2	0,9	0,6	0,3	0,15
5	25	20	15	10	7,5	6,25	5	3,75	2,5	2	1,5	1	0,5	0,25

Hình 38 Thước Hull

Bình Hull có thể kiểm tra, đánh giá các tính chất sau của lớp mạ như : độ bóng và dải mật độ dòng điện mạ bóng; mật độ dòng điện bắt đầu làm cháy lớp mạ; độ dẻo (giòn) lớp mạ; khả năng phủ kín và khả năng phân bố của dung dịch; thành phần hợp kim... phụ thuộc mật độ dòng điện như thế nào.

Bình Hull cũng được dùng để phát hiện các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của lớp mạ như : ảnh hưởng của phụ gia; của chất bóng; của cân bằng hoá chất; nhiệt độ; tạp chất; xử lý than hoạt tính; lọc ...

Hiện nay bình Hull được làm từ các vật liệu vạn năng để thử nghiệm cho mọi dung dịch như polyetylen, sứ... được trang bị thêm thiết bị đun nóng, bơm, khuấy... và được cải tiến thành rất nhiều dạng khác nhau như :

- Mật độ dòng điện thể tích trong bình Hull lớn hơn trong bể mạ sản xuất, cho nên đối với bình Hull 267 ml sau vài ba lần mạ mẫu thử thành phần dung dịch sẽ thay đổi rất nhiều so với lúc đầu. Vì vậy đôi khi người ta dùng loại bình Hull lớn hơn để giảm bớt sự biến động nói trên. Loại bình Hull lớn có kích thước như sau : hai cạnh đáy hình thang 112 và 212 mm, cạnh vuông góc 80 mm, cạnh nghiêng 127 mm, chiều sâu 90 mm. Thể tích dung dịch

1000 ml. Diện tích catot 125 x 95 mm. Các hằng số trong công thức (5) là $a = 3,26$, $b = 3,4$. Cường độ dòng điện I chọn trong khoảng 1 – 8 A.

- Bình Hull loại tháo đáy hoặc khoan thủng nhiều lỗ trên thành bình được nhúng thẳng vào bể mạ sản xuất để thí nghiệm kiểm tra dung dịch một cách trực tiếp ngay tại hiện trường. Loại bình Hull này thường dùng cho trường hợp cần mật độ dòng điện lớn như mạ crom ...

- Bình Hull có catot cắt rời thành các dải nhỏ để dễ dàng đo được phân bố mật độ dòng điện cục bộ thực và phân bố kim loại trên catot. Loại này được dùng để nghiên cứu trong các phòng thí nghiệm.

- Bình Hull có dạng cong là một phần của hình vành khăn dùng để tạo ra và tính toán dải phân bố dòng điện thứ cấp cũng như để đo định lượng khả năng phân bố và quan sát định tính các dung dịch mạ trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu...

Người thợ mạ thường xuyên dùng bình Hull để kiểm tra, so sánh... giúp cho việc duy trì sự làm việc bình thường của bể mạ cũng như khắc phục các sự cố được chính xác và kịp thời giống như người thợ điện vẫn dùng đồng hồ vạn năng trong công việc hằng ngày của mình vậy.

17. ĐO CHIỀU DÀY VÀ ĐIỆN THẾ TỪNG LỚP KẼN TRONG HỆ MẠ ĐA LỚP.

Trong công nghệ mạ hiện đại, phục vụ cho ngành công nghiệp ô tô, xe máy... đòi hỏi chất lượng rất cao, nên lớp mạ bảo vệ – trang sức thường phải là một hệ mạ đa lớp như một trong các hệ mạ sau :

1. Nền / Ni bán bóng / Ni bóng / Cr;
2. Nền / Ni bán bóng / Ni bóng / Ni composit / Cr vi xốp;
3. Nền / Ni bán bóng / Ni hoạt tính / Ni bóng / Ni composit / Cr vi xốp.

trong đó : nền có thể là thép, đồng, kẽm đúc ...

Ni bán bóng (Ni_{bb}) chiếm chiều dày lớn nhất, có độ kín cao, không chứa lưu huỳnh (S), dẻo, thế điện hoá khá dương.

Ni bóng (Ni_b) mỏng hơn, độ kín thấp, độ san bằng cao nên cho lớp mạ rất bóng, có chứa S nên thế điện hoá âm hơn lớp Ni_{bb} , nó đóng vai trò như một anot hy sinh để bảo vệ lớp Ni_{bb} nên làm tăng tuổi bảo vệ cho cả hệ mạ.

Ni composit (Ni_c) là lớp Ni bóng, mỏng ($1-2,5\mu m$), có chứa rất nhiều hạt phi kim rất mịn nhô lên khỏi bề mặt để tạo nên lớp crom vi xốp khi mạ chống lên nó, làm tăng thời hạn bảo vệ cho hệ mạ.

Ni hoạt tính (Ni_h) là lớp Ni mỏng, bóng, chứa nhiều S nhất, thế điện hoá của nó âm hơn cả, nên nó là anot hy sinh để bảo vệ lớp Ni_b bên ngoài cũng như lớp Ni_{bb} bên trong. Cho nên hệ mạ 3 vừa bảo vệ được lâu dài vừa giữ được vẻ đẹp bền lâu, không bị mờ dần theo thời gian làm việc như hệ mạ 2.

Vậy khả năng bảo vệ của hệ mạ phụ thuộc không chỉ vào chiều dày tổng của hệ cũng như chiều dày của riêng từng lớp Ni trong hệ mà còn phụ thuộc vào hiệu số điện thế giữa chúng nữa. Do đó vấn đề đặt ra là cần phải đo đạc, kiểm tra một cách nhanh chóng, tiện lợi chiều dày của riêng từng lớp, thế điện hoá của mỗi lớp cũng như hiệu số điện thế giữa chúng để đánh giá chất lượng sản phẩm cũng như để điều chỉnh các thông số kỹ thuật trong quá trình sản xuất được kịp thời. Đó là lý do xuất hiện của phương pháp này.

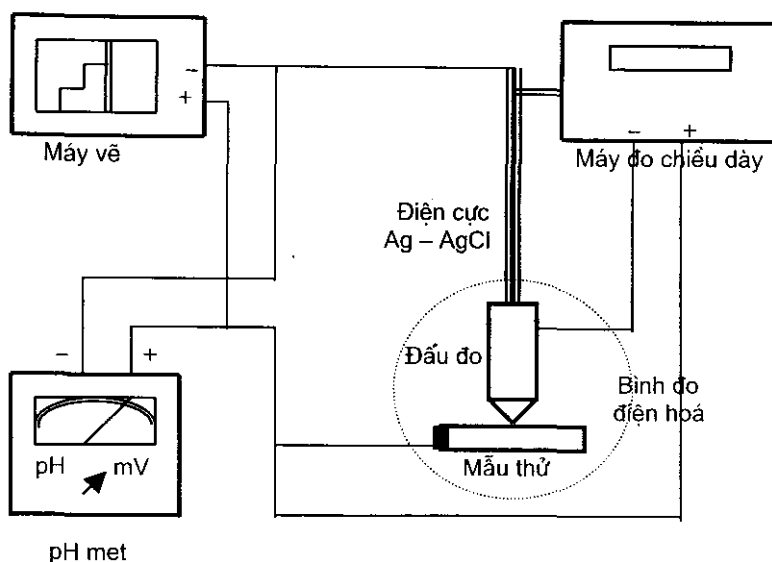
Nguyên lý

Mỗi kim loại, thậm chí mỗi chủng loại của cùng một kim loại, đều có một giá trị điện thế hoà tan anot đặc trưng riêng của mình trong một dung dịch nào đó. Điện thế này được duy trì cho đến khi nó hoà tan hết rồi đến lượt kim loại khác dưới nó lộ ra và bị hoà tan anot ứng với một giá trị điện thế đặc trưng khác. Các điện thế anot này được đo từ một bình đo điện hoá nhờ điện cực so sánh Ag – AgCl (phụ lục 4). Từ thời gian hoà tan τ ở một điện thế không đổi có thể tính ra chiều dày của kim loại hoà tan tương ứng theo định luật Faraday nếu biết diện tích hoà tan S , đương lượng điện hoá q và tỷ trọng riêng γ của kim loại hoà tan (phụ lục 1) cũng như hiệu suất dòng điện H của quá trình hoà tan anot. Công việc tính toán này do máy đo chiều dày đảm nhiệm và cho ngay kết quả cuối cùng.

Thiết bị

Mẫu thử (anot) và điện cực so sánh Ag – AgCl từ bình đo điện hoá nối đồng thời đến các máy đo chiều dày, máy vẽ và milivonmét (hoặc pH mét). Máy vẽ và milivonmét có cùng chức năng và bổ sung cho nhau trong việc phát hiện ,

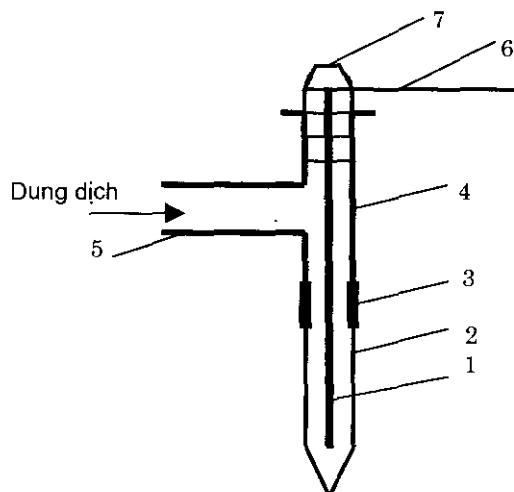
đo đạc và ghi lại các giá trị điện thế và biến thiên điện thế trong quá trình hoà tan anot của hệ mạ đa lớp (hình 39).



Hình 39 Sơ đồ thiết bị đo đồng thời chiều dày và điện thế của riêng từng lớp Ni trong hệ mạ đa lớp.

Bình đo điện hoá gồm có : dung dịch điện giải (bảng 12) đảm bảo cho hiệu suất dòng điện anot 100%; điện cực so sánh đặt gần bề mặt anot để đo điện thế; anot đã biết diện tích và ống khuấy sục dung dịch tại anot để tránh phân cực nồng độ. Ống khuấy được kết hợp với điện cực so sánh như

ở hình 40, tất cả được lồng vào trong catot ống (đầu đo). Dung dịch B cũng đồng thời được xem là dung dịch của điện cực so sánh Ag – AgCl (phụ lục 4), nên rất tiện lợi.



Hình 40 Ống sức khuấy dung dịch kết hợp với điện cực so sánh

1– điện cực so sánh; 2– ống thủy tinh; 3– ống nối; 4– ống nhựa teflon; 5– ống nối đến máy bơm dung dịch; 6– dây nối điện đến máy vẽ và milivonmet; 7– nắp.

Thao tác

1. Bật điện máy đo chiều dày, milivonmet và máy ghi trước khi đo vài ba phút cho máy nóng lên;
2. Chỉnh lại các máy theo hướng dẫn của nhà cung cấp máy trước khi đo;
3. Nếu mẫu thử có lớp mạ Cr ở trên cần phải loại bỏ trước bằng HCl đặc, rửa, sấy khô;
4. Đặt anot, catot vào bình rồi gá bình đo vào đúng vị trí của mạch đo;
5. Rót dung dịch vào bình và đặt ống khuấy kiêm điện cực so sánh vào giữa catot ống (đầu đo);
6. Kiểm tra kỹ lại mạch điện;
7. Khởi động đồng thời máy đo chiều dày và máy vẽ;
8. Quan sát đồ thị trên máy vẽ để xác định lớp Ni nào đang được hoà tan, đồng thời đọc giá trị điện thế (milivon) của lớp đó trên milivonmet. Hiệu số điện thế (mV) giữa các lớp Ni được xác định bằng đồ thị do máy vẽ ghi lại (hình 38). Khi một lớp Ni khác được bắt đầu hoà tan thì trên đồ thị xuất hiện một bước nhảy (bậc) điện thế, lúc này cần đọc giá trị chiều dày tương ứng trên máy đo chiều dày.
9. Khi hệ mạ đã hoà tan hết, nên trơ ra, hãy tắt máy vẽ và dòng điện dùng để hoà tan anot từ máy đo chiều dày.

Bảng 12 Chất điện giải hoà tan anot Ni và đo điện thế

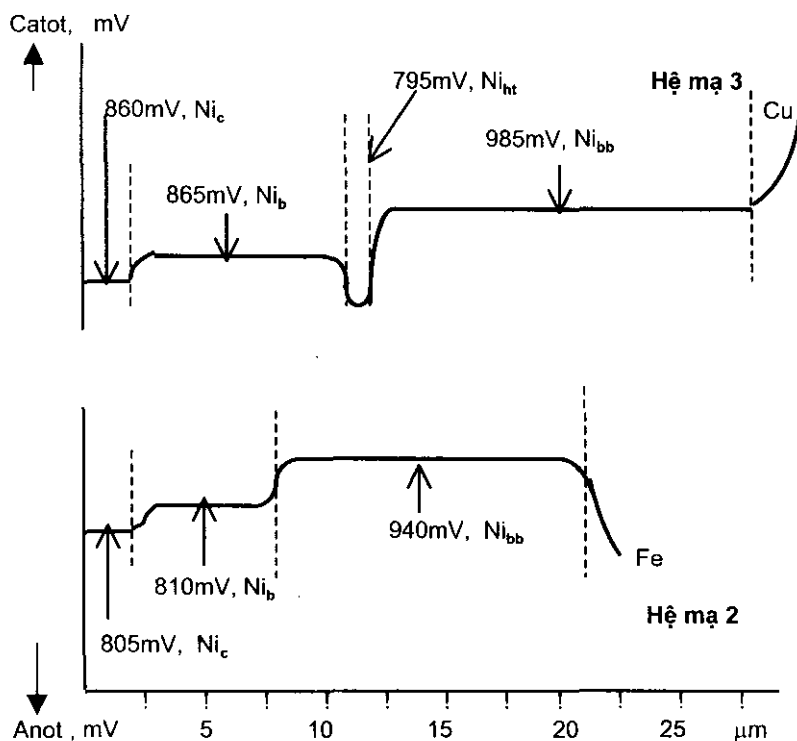
Dung dịch	Thành phần	Chú thích
A	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/l NaCl 50 g/l H_3BO_3 25 g/l pH 3	Cho kết quả tốt
B	HCl 10% thể tích	Cho kết quả tốt; cho hiệu số điện thế lớn hơn A 6%.

Hình 41 trình bày hai dạng đồ thị thu được từ máy vẽ đối với trường hợp hoà tan mẫu thử có hệ mạ loại 2 trên nền thép và trường hợp hoà tan mẫu thử có hệ mạ loại 3 trên nền đồng ; cả hai trường hợp đều tiến hành trong dung dịch A.

Các điểm cần chú ý :

- Milivonmet và máy vẽ phải có tổng trở đầu vào ít nhất là 1 megaôm để tránh dòng điện lớn đi qua cặp anot – điện cực so sánh;
- Milivonmet có thể dùng loại pH mét, milivonmet điện tử hay milivonmet transistor hiện số ... miễn là có

tổng trở đầu vào lớn và có thang chia đến ± 1100 mV hoặc hơn thế.



Hình 41 Đồ thị *Chiều dày - Điện thế* của hệ mạ đa lớp Ni

Dung dịch A (bảng 10); điện cực so sánh Ag – AgCl.

- Hiệu số điện thế giữa các lớp Ni rất bé nên khó phát hiện chỉ bằng milivonmet. Máy ghi X – T hay máy vẽ trơn sẽ giúp khắc phụ nhược điểm này. Tốc độ vẽ khoảng 2 cm/ph.

- Điện thế nguồn cung cấp cho các thiết bị này phải thật ổn định để tránh gây nhiễu các kết quả đo.

- Thành phần và nồng độ dung dịch thay đổi tại không gian giữa anot và điện cực so sánh cũng như trạng thái bề mặt anot thường gây ra nhiễu khi đo; cần bơm dung dịch đủ liều lượng và tốc độ vào đó để khắc phục hiện tượng này.

- Kết quả cho thấy hiệu số điện thế giữa các lớp Ni trong hệ mạ đa lớp phải đạt 100 mV (dùng điện cực so sánh bạc và dung dịch A) mới có tác dụng bảo vệ tốt.

- Những biến động trong dung dịch mạ do bảo dưỡng kém hoặc điều chỉnh không đúng trong quá trình sản xuất sẽ cho các lớp Ni trong hệ đa lớp có giá trị hiệu số điện thế biến đổi khác đi làm ảnh hưởng đến chất lượng trang sức và bảo vệ của chúng.

18. XÁC ĐỊNH TỶ LỆ KIM LOẠI TRONG HỢP KIM MẠ HAI NGUYÊN

Thông thường muốn biết thành phần hợp kim điện kết tủa phải tiến hành phân tích hoá học hay vật lý sau khi mạ. Mục 18 này giới thiệu cách xác định định lượng cho một số hợp kim hai nguyên được tiến hành ngay trong quá trình mạ, không cần phải phân tích như thông lệ.

Phương pháp này gồm các bước được tiến hành trước và sau mạ cũng như ngay trong lúc đang mạ như sau :

Bước 1 – Xác định điện lượng Q đã đi qua bể trong quá trình gian mạ.

Có thể xác định Q bằng điện lượng kế đồng như sau : mắc nối tiếp điện lượng kế đồng với bể mạ, anot và catot đều bằng đồng, catot được cân trước và sau khi mạ để tính ra lượng đồng m_{Cu} đã kết tủa lên catot :

$$m_{Cu} = m_{sau} - m_{trước} \quad , \quad g$$

Từ đó tính ra tổng điện lượng Q đã đi qua mạch :

$$Q = m_{Cu} / 1,185 \quad , \quad Ah$$

trong đó 1,185 (g/Ah) – đương lượng điện hoá của Cu^{2+} (phụ lục 1).

Dung dịch điện lượng kế đồng gồm có các chất sau :
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 125 g/l; H_2SO_4 25 g/l; rượu etylic 50 ml/l;
mật độ dòng catot 1 – 2 A/dm² ; nhiệt độ phòng; hiệu suất
dòng điện 100%.

Nếu dòng điện thông qua bể mạ được giữ không đổi thì có thể dùng đồng hồ đo cường độ dòng điện và thời gian để xác định Q . Công việc này dễ dàng thực hiện nhờ một galvanostat.

$$Q = \int_0^{\tau} I.d\tau \quad , \quad \text{Ah}$$

Bước 2 – Đo lượng khí hydro thoát ra từ catot bằng cách hứng tất cả bọt khí catot vào miệng ống đo khí chứa đầy dung dịch mạ và úp ngược lên mặt thoáng của bể mạ. Bọt khí vào ống đo sẽ chiếm vị trí cao nhất và đẩy dung dịch tụt dần xuống. Vạch chia độ của ống đo cho phép biết được thể tích khí hydro V (ml) thoát ra từ catot. Từ thể tích này tính ra lượng điện tương ứng Q_H đã dùng để giải phóng hydro :

$$Q_H = V / 418 \quad , \quad \text{Ah}$$

trong đó 418 (ml/Ah) – đương lượng điện hoá của hydro.

Từ đó tính ra hiệu suất dòng điện H của hợp kim :

$$H = (Q - Q_H).100 / Q \quad \%$$

Bước 3 – Cân vật mạ trước và sau khi mạ bằng cân phân tích để xác định trọng lượng lớp mạ m (gam).

Hàm lượng y (%) của một trong các thành phần của hợp kim mạ được tính như sau :

$$y = q_y (q.Q.H / m - 100) / (q - q_y) \quad \%$$

trong đó q_y và q – đương lượng điện hoá (g/Ah) của hai thành phần trong hợp kim mạ (phụ lục 1).

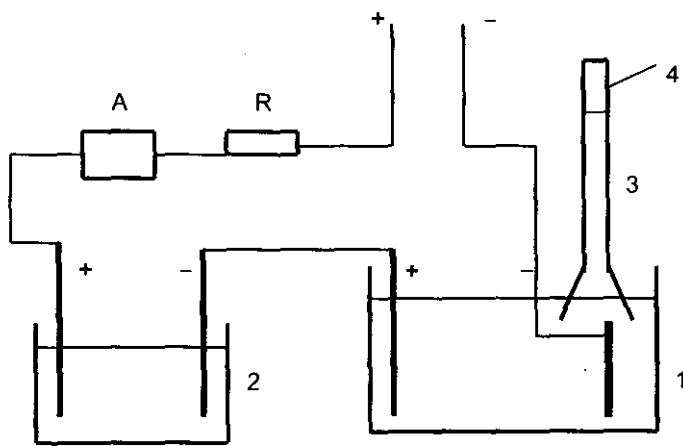
Thành phần thứ hai của hợp kim có hàm lượng $(100 - y) \%$.

Sơ đồ thiết bị của phương pháp này được trình bày trong hình 42.

Để tăng độ chính xác của phép đo cần chú ý :

- Đương lượng điện hoá của các nguyên trong hợp kim càng khác nhau, độ chính xác của phép đo càng cao.
- Sai số do áp suất khí hydro trong ống đo không giống điều kiện tiêu chuẩn, do hydro bị hấp phụ vào hợp kim hay tan vào dung dịch là rất nhỏ. Kết quả thu được giữa phương pháp này và phương pháp phân tích hoá học

gần trùng nhau. Sai số của phương pháp này nhỏ hơn 5%, sai số của phương pháp phân tích hoá học khoảng 1%.



Hình 42. Sơ đồ thiết bị xác định tỷ lệ kim loại trong hợp kim

1 – bể mạ; 2 - điện lượng kế; 3 - ống đo khí hydro;
4 – khí hydro; A - ampe kế; R – biến trở.

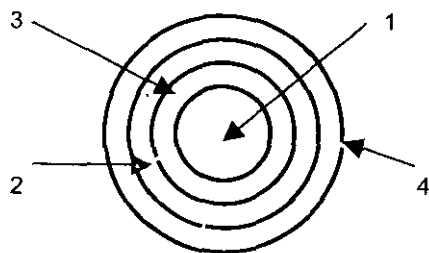
19. XÁC ĐỊNH THÀNH PHẦN HỢP KIM MẠ BẰNG ĐIỆN CỰC ĐĨA – VÒNG QUAY

Kỹ thuật điện cực đĩa – vòng quay (Rotating Ring – Disk Electrode – RRDE) có hai mục đích :

- Khống chế chặt chẽ được chế độ dòng chảy trong bể mạ, để tạo điều kiện sinh ra lớp mạ hợp kim có thành phần ổn định, nên rất thích hợp cho mạ hợp kim từ tính.
- Dùng để xác định thành phần hợp kim và hiệu suất dòng điện phụ thuộc vào các thông số điện phân.

Phương pháp điện cực đĩa – vòng quay cho kết quả nhanh, độ chính xác cao, dễ thực hiện, giá thành hạ nên có thể sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm nghiên cứu khoa học.

Hình 43 vẽ bề mặt của điện cực đĩa – vòng quay. Đó là một điện cực hình vòng xoắn bao quanh một điện cực hình đĩa nhưng cách điện với nhau và với dung dịch ở thân điện cực. Trong điện cực kép này, mỗi điện cực được phân cực khác nhau và làm việc độc lập để thực hiện các nhiệm vụ riêng của mình.



Hình 43 Mặt điện cực đĩa – vòng quay

1 - đĩa; 2 - vòng; 3 và 4 - cách điện.

Trong một bình điện hoá ba cực gồm điện cực đối (C) bằng bạch kim, điện cực so sánh calomel bão hoà (xem phụ lục 4), còn điện cực đĩa – vòng quay đóng vai trò của một điện cực làm việc (W) kép, tất cả được nối với thiết bị bipotentiostat. Bipotentiostat có nhiệm vụ khống chế, điều khiển đồng thời điện cực đĩa và điện cực vòng làm việc theo các điện thế như nhau hay khác nhau tùy yêu cầu, tự động ghi lại giá trị các dòng điện đi qua hai cực này. Thiết bị này có thể buộc hai điện cực làm việc dưới chế độ galvanostatic hay potentiodynamic một cách độc lập nhau, điện thế trên

mỗi cực được quét theo chu kỳ hay giữ ở giá trị không đổi tùy yêu cầu.

Trong mạ điện, kỹ thuật điện cực đĩa – vòng quay cùng với bipotentiostat đã được dùng để nghiên cứu các hợp kim Ni – Fe, Sn – Ni, Ni – Cu, Co – Cu ... Sau đây sẽ trình bày kỹ thuật này đã được sử dụng để nghiên cứu hợp kim Ni – Fe như thế nào trong việc xác định thành phần hợp kim, chiều dày lớp mạ, hiệu suất dòng điện cũng như mật độ dòng điện riêng phần của từng phản ứng xảy ra trong quá trình mạ hợp kim này... để minh họa cách ứng dụng của phương pháp vào một trường hợp cụ thể. Đối với trường hợp này, điện cực đĩa bằng Pt có bán kính 0,25 cm, điện cực vòng xuyên cũng bằng Pt có bán kính trong và ngoài là 0,2755 cm và 0,358 cm.

Thoạt tiên hợp kim Ni – Fe được mạ theo chế độ galvanostatic lên điện cực đĩa trong một dung dịch mạ và theo một chế độ mạ cần nghiên cứu. Điện thế điện cực đĩa E_m đo bằng điện cực calomel và được ghi lại liên tục trong suốt thời gian mạ. Điện lượng Q_m đã dùng cho quá trình mạ lên điện cực đĩa được đo và tính theo công thức :

$$Q_m = \int_0^{\tau} I.d\tau \quad , \quad Ah$$

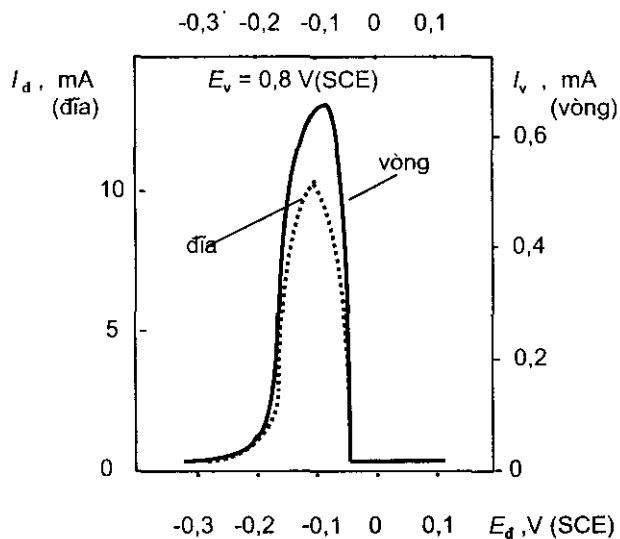
trong đó I - dòng điện mạ, A;

τ - thời gian mạ, h;

Q_m được xác định như ở mục 18.

Sau đó chuyển điện cực đã mạ sang bình khác chứa dung dịch HCl 0,2 M và phân cực anot cho điện cực đĩa để hoà tan hợp kim theo chế độ potentiodynamic, đồng thời cũng phân cực anot cho điện cực vòng đến điện thế đủ dương và không đổi (0,8 V/SCE) để oxy hoá ion Fe^{2+} (tan từ điện cực đĩa và ly tâm qua điện cực vòng) thành ion Fe^{3+} trong điều kiện không chế khuếch tán. Thấy rằng trong quá trình này, toàn bộ điện lượng đến điện cực đĩa Q_d đều được dùng vào việc hoà tan hợp kim để sinh ra Fe^{2+} và Ni^{2+} và toàn bộ điện lượng đến điện cực vòng Q_v đều được dùng vào việc oxy hoá tất cả ion Fe^{2+} đã tan ra từ điện cực đĩa thành ion Fe^{3+} . Thực vậy, hình 44 đã xác nhận điều này. Tại điện thế $-0,3$ V trong dung dịch HCl 0,2 M chưa xảy ra hiện tượng thoát hydro và chưa hoà tan hợp kim NiFe trên đĩa, dòng điện trong vòng chưa xuất hiện ($I_v = 0$). Khi quét thế trên đĩa về phía dương hơn, hydro vẫn chưa thể giải phóng được, nhưng hợp kim NiFe bị hoà tan ($I_v > 0$) và chỉ cho ra Fe^{2+} (vì chỉ khi nào quét thế lên trên $+0,3$ V (SCE)

mới đủ để sinh ra Fe^{3+}). Lớp mạ bị hoà tan toàn bộ vào lúc điện thế đĩa được quét đến cỡ 0 V (SCE), chứng cứ là dòng điện trên vòng I_v lại giảm đến 0.



Hình 44 Sơ đồ điện thế hoà tan potentiodynamic hợp kim NiFe

Tốc độ quay đĩa lúc hoà tan 2500 vg/ph; dung dịch HCl 0,2 M; điện thế trên vòng cố định tại 0,8 V(SCE); điện thế trên đĩa được quét từ - 0,3 V đến +1,5 V (SCE), tốc độ quét 2 mV/s.

Các điện lượng Q_d và Q_v đều tính được từ các giá trị đo đạc I và τ như đã làm đối với Q_m ở trên và đều do máy thực hiện.

Từ các số liệu này sẽ tính được thành phần hợp kim mạ và nhiều kết quả khác nữa như trình bày dưới đây :

- Hiệu suất dòng điện mạ H :

$$H = 100. Q_d / Q_m, \quad \%$$

- Điện lượng để kết tủa riêng phần Fe vào hợp kim :

$$Q_{Fe} = 2 Q_v / N$$

trong đó N – hệ số tập hợp của thiết bị, bằng 0,398.

- Điện lượng để kết tủa riêng phần Ni vào hợp kim :

$$Q_{Ni} = Q_d - Q_{Fe}$$

- Điện lượng để giải phóng hydro :

$$Q_H = Q_m - Q_d$$

- Hàm lượng (% nguyên tử) của Fe trong hợp kim :

$$\chi_{Fe} = 100. Q_{Fe} / Q_d$$

- Hàm lượng (% nguyên tử) của Ni trong hợp kim :

$$\chi_{Ni} = 100 - \chi_{Fe}$$

- Trọng lượng lớp mạ hợp kim :

$$m_{hk} = q_{Ni} \cdot Q_{Ni} + q_{Fe} \cdot Q_{Fe}, \quad g$$

trong đó q - đương lượng điện hoá (phụ lục 1).

- Chiều dày lớp mạ hợp kim :

$$\delta = 10^4 (q_{Ni} \cdot Q_{Ni} / S \cdot \gamma_{Ni}) + 10^4 (q_{Fe} \cdot Q_{Fe} / S \cdot \gamma_{Fe}), \quad \mu m$$

trong đó γ - tỷ trọng kim loại (phụ lục 1);

S - diện tích điện cực đĩa, cm^2 .

- Dòng điện riêng phần của phản ứng kết tủa Ni khi mạ :

$$i_{\text{Ni}} = Q_{\text{Ni}} / \tau \quad , \quad \text{A}$$

- Dòng điện riêng phần của phản ứng kết tủa Fe khi mạ :

$$i_{\text{Fe}} = Q_{\text{Fe}} / \tau \quad , \quad \text{A}$$

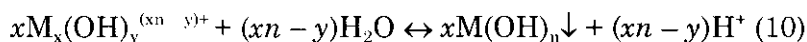
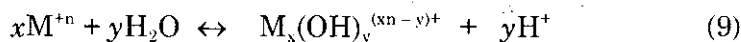
- Dòng điện riêng phần của phản ứng giải phóng hydro khi mạ :

$$i_{\text{H}} = Q_{\text{H}} / \tau \quad , \quad \text{A}$$

trong đó τ - thời gian mạ , h.

20. ĐO *IN-SITU* pH TẠI BỀ MẶT ĐIỆN CỰC

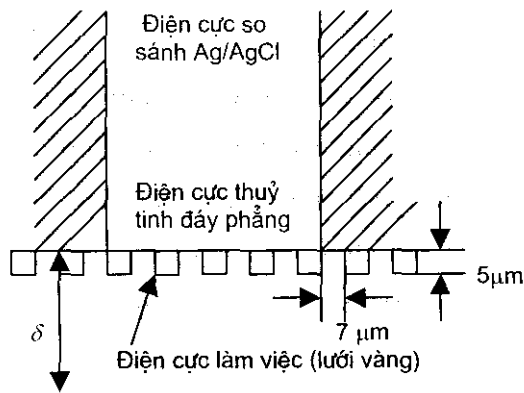
Khi mạ các kim loại hay hợp kim có điện thế tiêu chuẩn dưới 0,0V thường có các phản ứng sau xảy ra cùng một lúc trên bề mặt catot tại lớp kép (dày cỡ 10 – 100 Å):



Phản ứng (7) và (8) tiêu thụ H^+ hay sinh OH^- làm tăng pH tại bề mặt catot (pH_{bm}).

Phản ứng (9) và (10) sinh ra H^+ (làm giảm pH_{bm}) và hydroxit kết tủa. Nếu hai phản ứng này không đủ “sức” chống lại mức độ tăng pH_{bm} của hai phản ứng trên thì lớp mạ sẽ bị lẫn hydroxit do (10) sinh ra. Khi mạ hợp kim tất phải có nhiều M^{+n} khác nhau nên số phản ứng tương tự như (9) và (10) sẽ còn nhiều hơn và pH_{bm} còn biến động phức tạp hơn nữa. Sự biến động về nồng độ các chất diễn ra trong lớp khuếch tán quanh điện cực.

Vậy pH_{bm} chịu tác động của rất nhiều yếu tố và thường có trị số rất khác với pH của dung dịch (pH_{da}) đến vài ba đơn vị pH, thậm chí còn hơn nữa. Hành vi biến động của pH_{bm} ảnh hưởng trực tiếp đến cơ chế phản ứng catot, đến thành phần và chất lượng kết tủa catot ... Vì vậy trong nhiều trường hợp nghiên cứu cần thiết phải đo pH_{bm} này để làm sáng tỏ các vấn đề về lý thuyết cũng như thực tế.



Hình 45 Mặt cắt điện cực lưới vàng mỏng ép sát với điện cực thủy tinh đáy phẳng.

pH_{bm} ghi nhận bằng điện cực thủy tinh qua các lỗ lưới;
 δ - chiều dày lớp khuếch tán.

Để đo pH tại bề mặt điện cực ngay khi đang mạ (đo *in-situ*) phải dùng điện cực thủy tinh có cấu tạo đặc biệt như trình bày ở hình 45.

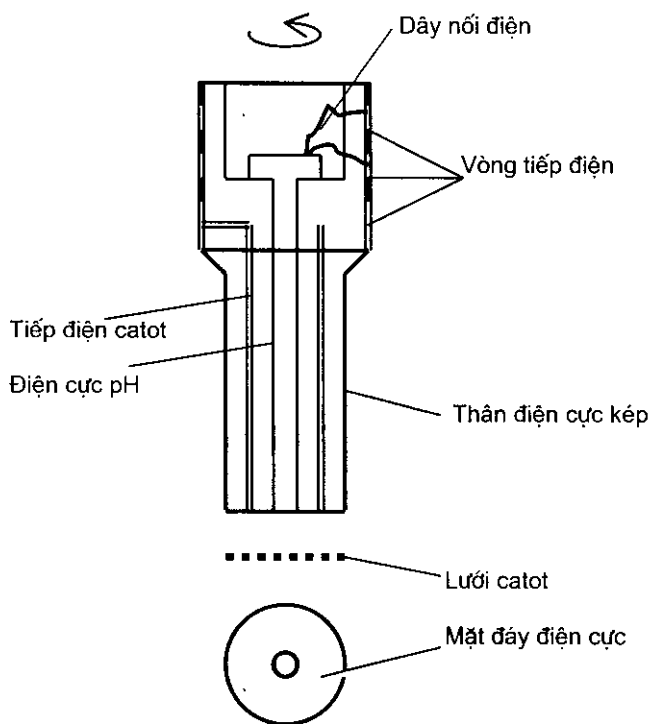
Lưới vàng (hay kền) là điện cực làm việc được áp sát lên đáy phẳng của điện cực thủy tinh và được nối điện với một potentiostat hay galvanostat tùy theo yêu cầu của thí nghiệm. Mất lưới và chiều dày lưới phải bé hơn chiều dày δ của lớp khuếch tán (δ từ vài ba đến cỡ chục μm tùy nồng độ, nhiệt độ, chế độ đối lưu ...) để đo được chính xác, nhất là khi cho điện cực quay.

Điện cực thủy tinh sẽ cảm nhận được sự thay đổi nồng độ H^+ bên trong các mắt lỗ của điện cực và cho biết giá trị pH trung bình của chúng. Nếu lưới rất mỏng và lỗ lưới rất nhỏ so với chiều dày lớp khuếch tán δ của ion H^+ thì pH đo được có thể xem là pH_{bm} thực tế.

Vì đo đồng thời của hàng trăm mắt lỗ một lúc nên tín hiệu đo khá mạnh và nhiễu cũng khá lớn. Cấu tạo điện cực như vậy không làm cản trở trường thế và dòng chảy nên kỹ thuật này có thể dùng được nhiều cách khuấy khác nhau như sục khí, cánh khuấy, quay ...

Hình 46 trình bày một loại điện cực quay để đo pH_{bm} . Lưới vàng áp sát vào đáy phẳng của điện cực thủy tinh, nối

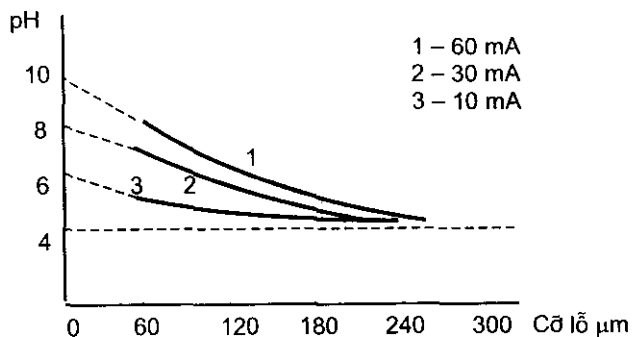
điện thông qua vòng góp ở phía trên. Các điện cực catot, điện cực pH được ghép chung lại, cấu tạo và vận hành tương tự như các điện cực quay thông thường khác, chế độ dòng chảy cũng diễn ra như ở các điện cực quay khác.



Hình 46 Mặt cắt điện cực pH quay để đo pH bề mặt liên kết với điện cực làm việc là lưới mỏng catot.

Khi dùng dòng điện không đổi đưa vào điện cực lưới và không quay khuấy dung dịch thì pH ghi được nhờ điện cực thủy tinh sẽ có giá trị tăng đều đặn theo chiều giảm kích thước lỗ của điện cực lưới (hình 47).

Ngoại suy các đường của đồ thị đến kích thước lỗ bằng 0 sẽ tìm được giá trị pH đúng tại bề mặt điện cực phẳng, rắn và được xem là pH_{bm} lý tưởng.



Hình 47 Giá trị pH đo bằng điện cực lưới vàng có kích thước lỗ khác nhau tại các mật độ dòng điện khác nhau

Để làm được điều này phải tiến hành một số thí nghiệm đo pH với nhiều lưới catot có kích thước lỗ nhỏ dần để vẽ thành đồ thị “pH – kích thước lỗ” rồi ngoại suy đến

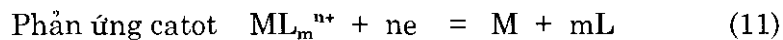
kích thước lỗ bằng không để xác định giá trị tuyệt đối của pH_{bm} như đã nói ở trên. Kích thước lỗ trên mỗi lưới phải bằng nhau, vì lỗ to nhỏ khác nhau trên một lưới catot sẽ gây sai số lớn.

Kỹ thuật đo pH_{bm} này tương đối đơn giản và cho kết quả lặp lại khá cao.

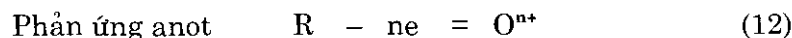
21. ĐO TỐC ĐỘ MẠ HOÁ HỌC

Các phương pháp không điện hoá như cân trọng lượng kết tủa thu được, đo điện trở màng, đo ánh sáng xuyên qua màng ... chỉ thực hiện sau khi kết thúc quá trình mạ. Phương pháp điện hoá ngược lại cho phép đo tốc độ mạ tức thời (*in - situ*) nên có thể từ đó mà điều khiển, khống chế tự động được quá trình mạ hoá học. Sau đây xin giới thiệu các phương pháp điện hoá đang được dùng để nghiên cứu về mạ hoá học.

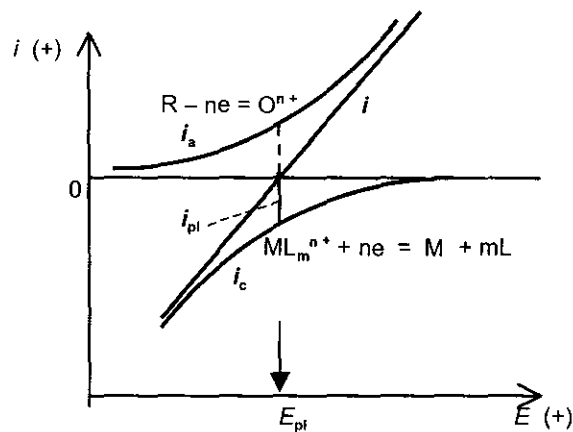
Khi xảy ra quá trình mạ hoá học thì ion phức kim loại ML_m^{n+} sẽ được chất R khử thành nguyên tử kim loại M, đồng thời chất khử R bị oxy hoá thành dạng O^{n+} . Các phản ứng này có bản chất của các phản ứng điện hoá, nó gồm có các phản ứng catot và phản ứng anot riêng biệt, xảy ra đồng thời trên cùng một bề mặt nền cần mạ :



với dòng điện riêng phần là i_c

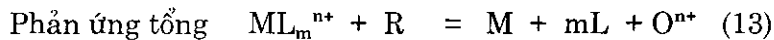


với dòng điện riêng phần là i_a



Hình 48 Sơ đồ điện thế và dòng điện mạ hoá học

i – dòng điện tổng; i_a – dòng điện riêng phần anot; i_c – dòng điện riêng phần catot; i_{pl} – dòng điện mạ hoá học tại thế mạ hoá học E_{pl} .



với dòng điện tổng là i

Khi hệ ở trạng thái cân bằng, điện thế E của hệ là điện thế hỗn hợp và cũng chính là điện thế mạ hoá học E_{pl} , còn $i_c = i_a$, nên dòng điện tổng $i = 0$, có nghĩa là dòng điện mạ hoá học $i_{pl} = 0$. Hình 48 mô tả rõ những điều này.

21.1 Phương pháp điện trở phân cực

Biết rằng tốc độ tức thời i_{pl} của quá trình mạ hoá học tỷ lệ nghịch với điện trở phân cực R_p của toàn dung dịch:

$$R_p = K / i_{pl} \quad (14)$$

trong đó K – hằng số, thể hiện bản chất của dung dịch, xác định được bằng thực nghiệm.

Mặt khác cũng lại biết bằng phương pháp điện hoá, khi cho phân cực nhẹ quanh giá trị E_{pl} một đại lượng nhỏ ΔE sẽ có dòng điện tổng thực $\Delta i = |i_c - i_a|$.

Vậy tỷ số $\Delta E / \Delta i$ ắt phải là R_p . Từ đó ta có :

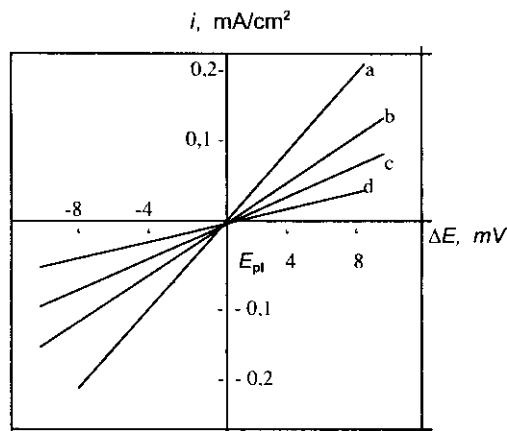
$$\Delta E = R_p \cdot \Delta i \quad (15)$$

Nếu (15) tuyến tính thì việc xác định R_p trở nên rất dễ dàng vì nó chính là hệ số góc của của đường thẳng $\Delta E - \Delta i$. Từ đó sẽ tính được tốc độ mạ i_{pl} theo phương trình (14).

Cách thực hiện :

- Lấy một số dung dịch mạ Co hoá học có nồng độ chất khử khác nhau làm ví dụ đo đạc (xem chú thích hình 49);
- Xác định E_{pl} cho từng dung dịch trên bằng cách đo điện thế lúc mới nhúng điện cực mạ vào và chưa phân cực ngoài;

- Cho phân cực nhẹ quanh giá trị E_{pl} bằng một đại lượng ΔE khá nhỏ;
- Vẽ các đường $\Delta E - \Delta i$ lên cùng một đồ thị. Giá trị E_{pl} của các đường đều đặt chung tại điểm gốc đồ thị (hình 49).

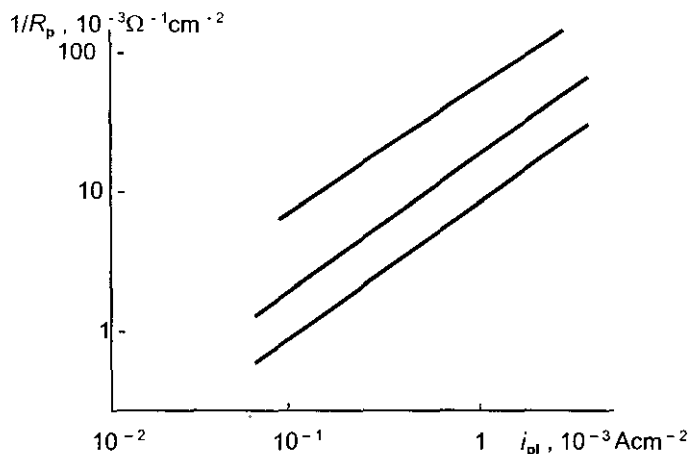


Hình 49. Quan hệ $i - E$ trong hệ mạ Co hoá học khi cho phân cực tại $\Delta E \leq \pm 8 \text{ mV}$.

Dung dịch gồm $0,5 \text{ M CoSO}_4$, $0,2 \text{ M}$ xitrat, $0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ với các nồng độ DEAB: a = $0,005 \text{ M}$, $E_{pl} = -0,834 \text{ V}$; b = $0,013 \text{ M}$, $E_{pl} = -0,790 \text{ V}$; c = $0,025 \text{ M}$, $E_{pl} = -0,754 \text{ V}$; d = $0,063 \text{ M}$, $E_{pl} = -0,714 \text{ V}$.

- Nhận thấy trong miền $\Delta E \leq \pm 8 \text{ mV}$ thì phương trình (15) tuyến tính;

- Xác định hệ số góc để biết R_p từ hình vẽ các đường thẳng $\Delta E - \Delta i$ nói trên. Độ nghiêng R_p giảm dần khi tăng nồng độ chất khử diethylamin boran DEAB.



Hình 50 Đường quan hệ logarit giữa $1/R_p$ với i_{pl}

Giá trị i_{pl} lấy theo phương pháp trọng lượng. Có thể thay R_p bằng điện trở chuyển điện tích R_t của phương pháp tổng trở.

- Từ (14) có thể viết $1/R_p = i_{pl} / K$, vậy $1/K$ là hệ số góc của đường thẳng $\log (1/R) - \log i_{pl}$. Cần phải tìm K , cách làm như sau :
- Lập đồ thị logarit giữa $1/R$ và i_{pl} như hình 50, trong đó giá trị i_{pl} phải lấy từ một thí nghiệm khác, thường là theo

phương pháp trọng lượng. Sau đó xác định hệ số góc $1/K$ rồi tính ra giá trị của K .

- Tính tốc độ mạ hoá học i_{pl} theo phương trình (14).

Phương pháp này cho kết quả trùng hợp với phương pháp trọng lượng.

21.2 Phương pháp tổng trở xoay chiều

Giống như một hệ ăn mòn, mạ hoá học cũng có tổng trở được biểu diễn bằng mạch tương đương như hình 51, trong đó C_d là điện dung lớp kép, R_c và R_a là điện trở chuyển điện tích của phản ứng catot và phản ứng anot, R_s là điện trở dung dịch giữa điện cực có thể hỗn hợp (hay thể mạ hoá học) và điện cực đối.

Tổng trở của bình điện phân là :

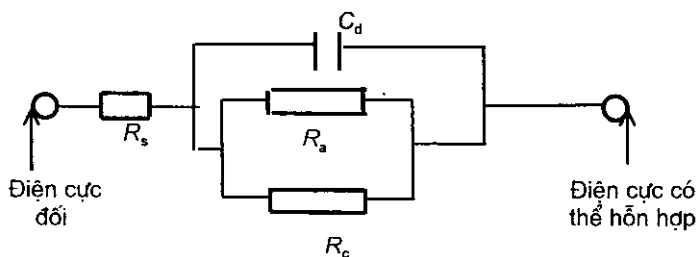
$$Z(j\omega) = R_s + R_t / (1 + j\omega C_d R_t) \quad (16)$$

trong đó ω – tần số của tín hiệu AC;

$$j = \sqrt{-1}$$

R_t – điện trở tương đương của các điện trở chuyển điện tích R_c và R_a :

$$1/R_t = 1/R_c + 1/R_a$$



Hình 51 Sơ đồ mạch tương đương cho một hệ có thể hỗn hợp

C_d – điện dung lớp kép; R_s – điện trở dung dịch; R_a – điện trở chuyển điện tích anốt; R_c – điện trở chuyển điện tích catốt; R_t – điện trở chuyển điện tích tương đương của R_a và R_c .

Tổng trở Z phụ thuộc vào tần số ω của tín hiệu xoay chiều AC thể hiện qua phổ Bode được trình bày trên hình

52. Tại các cực trị của tần số sẽ có quan hệ sau :

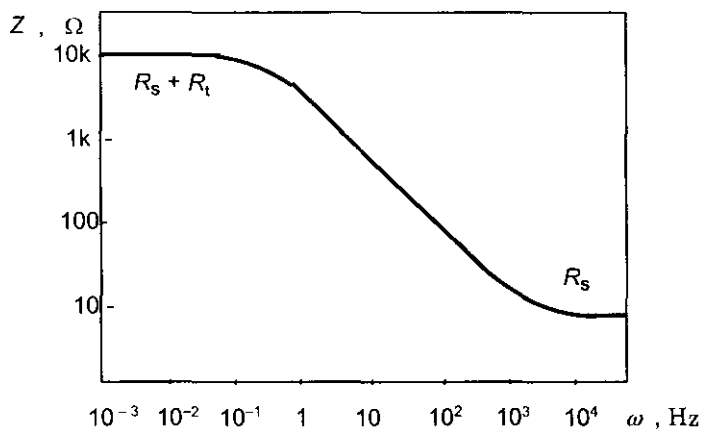
khi $\omega \rightarrow \infty$ thì $Z \rightarrow R_s$

khi $\omega \rightarrow 0$ thì $Z \rightarrow R_s + R_t$

Vậy $R_t = [Z]_{\omega \text{ thấp}} - [Z]_{\omega \text{ cao}}$

R_t đo được theo cách này cũng tỷ lệ nghịch với tốc độ mạ i_{pl} như điện trở phân cực R_p (mục 21.1) và cũng cho

kết quả rất khớp với phương pháp trọng lượng. Từ đó sẽ tính ra tốc độ mạ i_{pl} theo quan hệ :



Hình 52 Sự phụ thuộc của tổng trở Z vào tần số ω

$$R_t = i_{pl} / K \quad (17)$$

trong đó K – hằng số, đặc trưng cho dung dịch, xác định bằng thực nghiệm như ở hình 50.

Chú ý : phương pháp này chỉ dùng cho trường hợp không bị khuếch tán khống chế ở các phản ứng riêng phần catot và/hoặc anot. Nếu có khuếch tán khống chế (dù chỉ là một phần nhỏ) phải thêm vào Z thành phần *tổng trở*

Warburg ở tần số thấp, lúc đó sẽ phức tạp hơn nhiều. Muốn tránh hiện tượng khống chế của khuếch tán phải chọn ω có giá trị thấp thích hợp.

21.3 Phương pháp coulstatic

Phương pháp này được áp dụng để đo *in situ* điện trở phân cực R_p theo phương trình :

$$i_{pl} / K = 1 / R_p$$

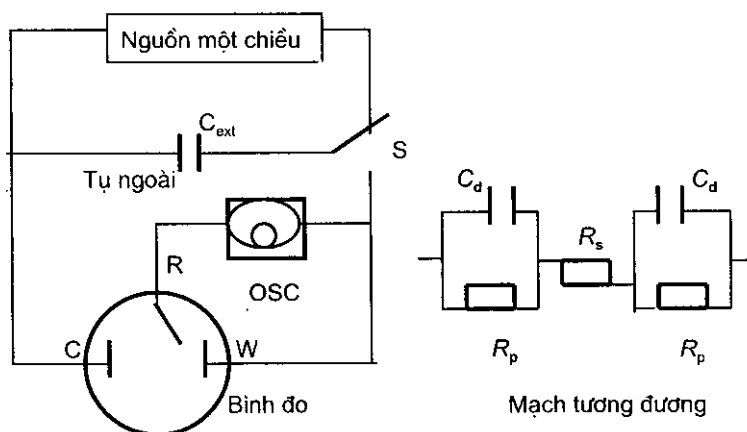
trong đó K xác định theo cách đã nói ở hình 50, từ đó tính ra tốc độ mạ i_{pl} .

Ưu điểm của phương pháp này là đo đạc rất nhanh (chưa đến 1 s) và R_p đo được không bị ảnh hưởng bởi điện trở dung dịch R_s .

Sơ đồ đo được trình bày trong hình 53 : Hai điện cực C và W giống hệt nhau, đặt trong bình đo điện hoá chứa dung dịch mạ hoá học, điện cực R để giám sát biến thiên điện thế của cực W (hay của C) nhờ dụng cụ đo điện thế OSC. Đầu tiên nạp một điện lượng Δq rất nhỏ vào tụ ngoài C_{ext} từ nguồn một chiều, sau đó chuyển tiếp điểm S để cấp hết Δq từ C_{ext} vào điện dung lớp kép C_d . Nếu

$C_{\text{ext}} < C_d$ thì hầu hết Δq chỉ dùng vào việc nạp điện cho lớp kép (không có phản ứng nào xảy ra). C_d được nạp điện lượng Δq nên điện thế tăng lên từ $E_{\text{pl}} \rightarrow E_{t=0}$, tức từ thế hỗn hợp (hay thế mạ hoá học) lên điện thế bắt đầu quá trình mạ hoá học. Do đó có thể viết :

$$E_{t=0} - E_{\text{pl}} \equiv \eta_o = - \Delta q / C_d \quad (18)$$



Hình 53 Sơ đồ mạch đo coulometric

Điện cực đối C và điện cực làm việc W giống nhau. C_d - điện dung lớp kép; R_s - điện trở dung dịch; R_p - điện trở phân cực; R - điện cực so sánh.

Điện dung lớp kép C_d được xem là hằng số nếu giá trị của quá thế rất nhỏ : $\eta_o < 10 \text{ mV}$.

Tiếp đó Δq tích trong lớp kép được tiêu thụ cho phản ứng mạ, nói cách khác tụ điện lớp kép phóng điện qua điện trở phân cực R_p . Quá thế (η) giảm theo thời gian phóng điện có thể diễn tả bằng biểu thức :

$$\eta_t = \eta_o \exp(-t / C_d R_p)$$

trong đó η_t – quá thế tại thời điểm t .

Phương trình này có thể viết lại dưới dạng logarit :

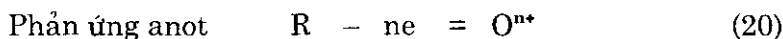
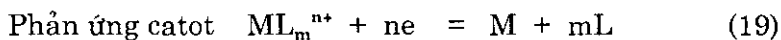
$$\log \eta_t = \log \eta_o - t / 2,3 C_d R_p$$

Đường thẳng $\log \eta_t - t$ này cắt trục tung tại $\lg \eta_o$, căn cứ vào giá trị $\log \eta_o$ xác định được từ đồ thị sẽ tính ra η_o , rồi tìm C_d nhờ phương trình (18).

Từ độ nghiêng $- 1/2,3 C_d R_p$ của đường thẳng này đo và tính ra điện trở phân cực R_p rồi dựa vào phương trình $i_{pl} / K = 1/R_p$ để tính ra tốc độ mạ i_{pl} .

22. ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC BỀ MẶT NỀN TRONG MẠ HOÁ HỌC

Để quá trình mạ hoá học được tiến hành cần phải làm cho hai phản ứng (19) và (20) đồng thời xảy ra :



Động lực thúc đẩy quá trình mạ hoá học là tác dụng xúc tác đối với phản ứng (20) của một kim loại nào đó có trên bề mặt mạ. Nếu bản thân kim loại nền vốn đã có tác dụng xúc tác với phản ứng (20) thì không cần phải tác động gì thêm. Trường hợp nền cần mạ là phi kim hay nền là kim loại nhưng không có tính xúc tác cho phản ứng (20) thì phải hoạt hoá nền trong dung dịch muối của kim loại nào đó có tính xúc tác. Thường dùng muối SnCl_2 và/hoặc PdCl_2 vào việc này. Các ion kim loại của muối nói trên sau khi hoạt hoá sẽ được khử tại bề mặt nền thành các nguyên tử kim loại phân bố đều khắp trên bề mặt vật cần mạ và đóng vai trò là các trung tâm xúc tác cho phản ứng (20). Một khi

phản ứng (20) đã xảy ra sẽ tạo điều kiện cho phản ứng (19) cũng diễn ra và nguyên tử kim loại mạ M xuất hiện : quá trình mạ hoá học được tiến hành.

Nhiều trường hợp phải nghiên cứu đánh giá hoạt tính xúc tác của bề mặt nền sau khi được hoạt hoá xem nó đạt đến mức độ nào, có đảm bảo được yêu cầu mong muốn của quá trình mạ hoá học hay không. Có nhiều phương pháp đánh giá, sau đây là một số ví dụ .

22.1 Phương pháp điện hoá đánh giá hoạt tính bề mặt

Xét trường hợp mạ Ni hoá học lên nền chất dẻo hay nền đồng. Bản thân Ni có tác dụng xúc tác phản ứng (20), nhưng chất dẻo và đồng đều không xúc tác được cho quá trình mạ Ni hoá học tại thời điểm đầu nên phải hoạt hoá nền chất dẻo hay nền đồng bằng dung dịch $\text{PdCl}_2 + \text{SnCl}_2$. Kết quả là thu được các nguyên tử Pd và Sn phân bố đều trên bề mặt nền chất dẻo hay nền đồng làm trung tâm xúc tác cho phản ứng (20). Tùy thành phần dung dịch và chế độ

hoạt hoá mà hoạt tính bề mặt sẽ khác nhau nên tốc độ mạ và chất lượng lớp mạ sẽ khác nhau. Vì vậy cần phải kiểm tra, đánh giá mức độ hoạt tính này.

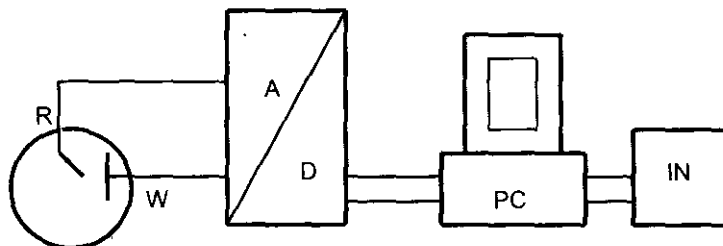
Cách làm :

- Nền đã xử lý xong đem hoạt hoá trong dung dịch PdCl_2 0,1 – 10 g/l, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 – 100 g/l, HCl (1,18) 25 – 120 ml/l, KCl 28 – 100 g/l; nhiệt độ phòng, thời gian 3 – 10 ph;
- Xử lý tiếp trong dung dịch natri hypophosphat 5 – 15% trong 2 – 5 ph để khử các muối thành các nguyên tử Pd và Sn bám trên bề mặt nền thành các trung tâm xúc tác;
- Đặt nền đã hoạt hoá vào bình đo điện hoá hai cực có chứa dung dịch mạ Ni hoá học (hình 54);
- Đo và ghi biến thiên điện thế của nền theo thời gian $E - t$, E là thế hỗn hợp. Thiết bị đo như ở hình 54.

Lúc đầu Pd và Sn xúc tác cho phản ứng (20), điện tử e sinh ra cung cấp cho phản ứng (19) làm Ni kết tủa. Hai phản ứng này tạo ra thế hỗn hợp E (xem hình 48).

Sau đó, nguyên tử Ni vừa mới kết tủa sẽ thay thế dần Pd và/hoặc Sn để xúc tác cho phản ứng (2), và phản ứng (1) lại được tiếp tục để sinh ra Ni. Cứ thế cho đến khi trên

bề mặt chỉ còn một mình Ni đảm nhận vai trò xúc tác. Lúc đó hai phản ứng (1) và (2) này sẽ tạo ra thế hỗn hợp khác, đó là E' .

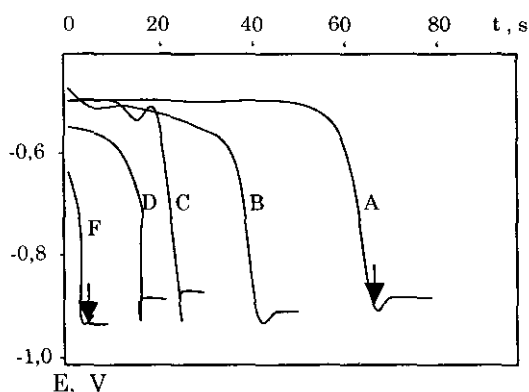


Hình 54 Sơ đồ thiết bị đo $E - t$

R - điện cực so sánh; W - điện cực mạ cần đo E; A/D - bộ chuyển đổi tín hiệu tương tự ra tín hiệu số và ngược lại; PC - máy tính và phần mềm tương thích; IN - máy in.

E và E' có giá trị khác nhau. E thay đổi theo thời gian t kể từ thời điểm nhúng vật vào dung dịch mạ cho đến khi Ni đã phủ kín hết các trung tâm hoạt động của Pd và Sn, tức trong thời gian có mặt cả ba loại trung tâm xúc tác là Ni, Pd và Sn. Còn E' không thay đổi, do bề mặt luôn chỉ có một mình Ni làm xúc tác. Vì vậy lúc đầu điện thế E giảm dần theo thời gian cho đến khi $E = E'$ thì điện thế

không giảm nữa. Điểm bắt đầu có điện thế không đổi chính là thời điểm bắt đầu diễn ra quá trình mại hoá học tự xúc tác (vị trí mũi tên trong hình 55). Thời điểm bắt đầu chuyển sang mại hoá học tự xúc tác càng sớm có nghĩa là bề mặt càng hoạt tính cao. Trong hình 55 cho thấy mẫu thí nghiệm F hoạt tính mạnh hơn mẫu thí nghiệm A.



Hình 55 Sự phụ thuộc vào thời gian t của thế hỗn hợp E

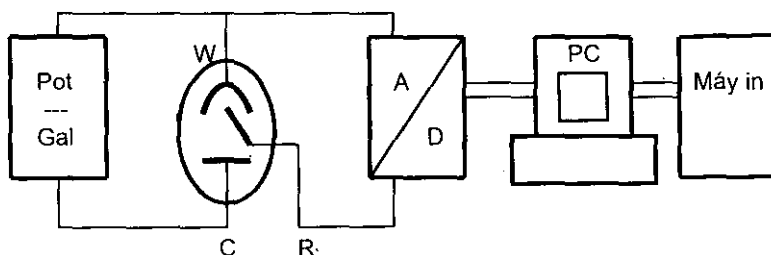
Các mẫu mại A...F hoạt hoá trong các dung dịch có nồng độ khác nhau.

22.2 Phương pháp voltametry đánh giá hoạt tính bề mặt nền

Xét trường hợp dùng nền là vàng được hoạt hoá bằng dung dịch $\text{PdCl}_2 + \text{SnCl}_2$ trước khi mạ hoá học lên nó. Cần xét xem tác dụng hoạt hoá của Pd hay Sn mạnh hơn và diễn biến của chúng ra sao.

Cách làm :

- Nhúng nền vàng đã làm sạch bề mặt vào dung dịch hoạt hoá gồm có PdCl_2 và SnCl_2 như đã nói ở 22.1;



Hình 56 Sơ đồ thiết bị đo theo phương pháp voltametry

Pot/Gal – máy potentiostat/galvanostat ; WCR – bình đo điện hoá ba cực; A/D – máy chuyển đổi tín hiệu; PC – máy tính.

- Rửa nước để thủy phân PdCl_2 và SnCl_2 thành dạng keo bám chặt lên bề mặt nền;
- Nhúng nền vào bình đo điện hoá chứa HCl có nồng độ khác nhau để thực hiện các khảo sát khác nhau;
- Lắp mẫu thử vào bình đo điện hoá ba cực theo sơ đồ thiết bị đo trình bày ở hình 56, trong đó W là điện cực nghiên cứu, C là điện cực đối, R là điện cực so sánh.
- Quét thế lên điện cực nghiên cứu từ $-0,5$ đến $1,0$ V, tốc độ quét $0,1$ V/s. Khi quét đạt đến điện thế của phản ứng nào thì phản ứng ấy xảy ra, dòng điện i của phản ứng ấy tăng lên và tạo thành pic, mỗi pic là một phản ứng. Đo và ghi biến thiên i theo E .

Kết quả đo được thể hiện trên hình 57. Đường *a* đo biến thiên dòng i khi quét thế, dung dịch HCl 1M. Đường *b* đo biến thiên dòng i khi quét thế, dung dịch HCl 6M.

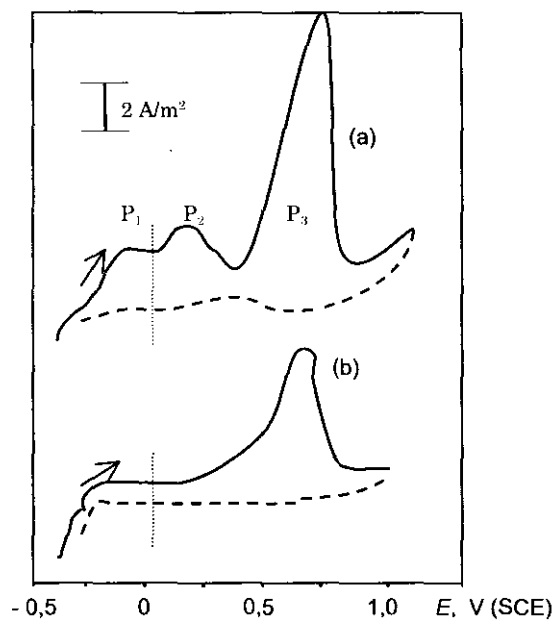
Đường a :

Từ potentiostat quét thế theo hướng anot nên bề mặt nền Au đặt trong dung dịch HCl (1M) sẽ phải xảy ra các quá trình oxy hoá, vì vậy :

Pic P_1 tất phải ứng với quá trình nhả hấp phụ của Sn^{2+} hay hoà tan của Sn thành Sn^{+2} (ở điện thế âm nhất);

Pic P_2 ứng với sự oxy hoá Sn^{2+} thành Sn^{4+} (phụ lục 3);

Pic P_3 ứng với sự hoà tan của Pd (ở điện thế dương nhất, nhưng chưa đủ để hoà tan nền Au).



Hình 57 Voltammogram tại 0,1 V/s trên điện cực Au

Sau khi hoạt hoá bằng dung dịch xúc tác, mẫu được xử lý : (a) - trong dung dịch HCl 1 mol/l; (b) - trong dung dịch HCl 6 mol/l. Đường liền - quét anot sau khi hoạt hoá và xử lý HCl. Đường đứt - quét anot không qua khâu nhúng hoạt hoá.

Độ lớn của pic nói lên lượng chất hoạt hoá có trên bề mặt nền, cũng là độ hoạt tính của chất đó. Vậy Pd có hoạt tính xúc tác lớn hơn Sn nhiều (đường *a*, hình 57).

Đường b :

Khi bình đo chứa dung dịch HCl đặc hơn (6 M) đã làm Sn tan khỏi bề mặt, nên P_1 và P_2 biến mất trên đồ thị, chỉ còn các trung tâm xúc tác Pd, tuy nhiên HCl đặc cũng làm tan mất một ít Pd, nên pic của Pd không lớn như trước nữa (đường *b*, hình 57).

Các đường đứt trong hình 57 là kết quả thực hiện trên mẫu đối chứng không qua hoạt hoá trong dung dịch $\text{Pd} + \text{Cl}$, nên không thấy có pic nào xuất hiện, tức bề mặt không có hoạt tính xúc tác.

Phụ lục

Phụ lục 1 Hằng số vật lý của một số nguyên tố

Nguyên tử	Ký hiệu ion	Trọng lượng nguyên tử	Tỷ trọng γ , g/cm ³	Đương lượng hoá học C	Đương lượng điện hoá, g/Ah
Nhôm	Al ³⁺	26,98	2,69	8,99	0,335
Sắt	Fe ²⁺	55,85	7,86	27,925	1,042
Vàng	Au ⁺	197	19,3	187,21	7,358
	Au ³⁺	197	19,3	65,73	2,453
Cadimi	Cd ²⁺	112,40	8,64	56,2	2,097
Coban	Co ²⁺	58,94	8,8	29,47	1,100
Đồng	Cu ⁺	63,54	8,93	31,77	1,186
	Cu ²⁺	63,54	8,93	63,54	2,372
Asen	As ³⁺	74,91	5,78	24,97	0,932
Kẽm	Ni ²⁺	58,71	8,8	29,345	1,095
Thiếc	Sn ²⁺	118,70	7,28	59,35	2,214
	Sn ⁴⁺	118,70	7,28	29,675	1,107
Platin	Pt ⁴⁺	195,09	21,4	48,80	1,821
Rhodi	Rh ³⁺	102,91	12,3	34,30	1,280
Chì	Pb ²⁺	207,21	11,34	103,60	3,865
Bạc	Ag ⁺	107,88	10,50	107,88	4,025
Antimon	Sb ⁵⁺	121,76	6,69	24,352	0,909
Crom	Cr ⁶⁺	52,01	7,1	8,67	0,3235
Kẽm	Zn ²⁺	65,38	7,14	32,69	1,2196

Phụ lục 2 Nguyên lý phổ tổng trở điện hoá EIS

Khi cho một tín hiệu thế xoay chiều hình sin có biên độ U_0 , tần số góc $\omega = 2\pi f$ (f là tần số) đi qua một hệ thống điện hoá, trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện phản hồi hình sin có biên độ I_0 cùng tần số góc ω nhưng lệch pha một góc ϕ so với tín hiệu thế đặt vào :

$$\tilde{U} = U_0 \sin \omega t$$

$$\tilde{I} = I_0 \sin (\omega t + \phi)$$

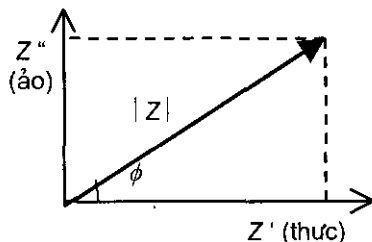
Theo định luật Ohm có thể định nghĩa tổng trở Z như sau :

$$Z = \tilde{U} / \tilde{I} = f(\omega)$$

Tính chất của tổng trở $Z(\omega)$:

- $Z(\omega)$ là một vectơ có modul $|Z|$ và góc pha ϕ ;
- $Z(\omega)$ là một hàm phức : $Z(\omega) = Z' + jZ''$

Hình dưới là biểu diễn hình học của $Z(\omega)$ trên mặt phẳng phức.



Ta có :

$$Z'' = |Z| \sin \phi$$

$$Z' = |Z| \cos \phi$$

và

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$$

Khảo sát đặc tính tần số $Z = f(\omega)$ cho phép xác định các đại lượng $|Z|$; Z' ; Z'' và ϕ ($\phi = \arctg(Z''/Z')$).

Tổng trở Z gồm các thành phần điện trở, dung kháng, cảm kháng. Nhờ kỹ thuật xử lý toán học có thể tính được giá trị của C_k , R_Ω , R_{ct} , R_w ... đến các thông số động học cuối cùng của hệ điện hoá (i_0 , k_0 , D ...). Các kết quả nhận được thường biểu diễn dưới dạng đồ thị và được gọi là phổ hay đường.

**Phụ lục 3 Điện thế điện cực tiêu chuẩn ở 25°C
của một số kim loại**

<i>Kim loại</i>	<i>Điện cực</i>	<i>Điện thế tiêu chuẩn, V (SHE)</i>
Liti	Li^+ / Li	- 3,045
Kali	K^+ / K	- 2,925
Calxi	$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	- 2,866
Natri	Na^+ / Na	- 2,714
Mage	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	- 2,363
Nhôm	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	- 1,662
Titan	$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	- 1,628
Mangan	$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	- 1,180
Kẽm	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	- 0,762
Crom	$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	- 0,744
Sắt	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	- 0,440
Cadimi	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	- 0,403
Coban	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	- 0,277
Kền	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	- 0,250
Thiếc	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	- 0,136
Chì	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	- 0,126
Hydro	$2\text{H}^+ / \text{H (Pt)}$	0,000
Thiếc (IV)	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$	+ 0,150
Antimon	$\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}$	+ 0,300
Bitmut	$\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$	+ 0,226
Đồng (II)	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+ 0,337
Đồng (I)	Cu^+ / Cu	+ 0,521
Bạc	Ag^+ / Ag	+ 0,799
Thủy ngân	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	+ 0,854
Vàng	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	+ 1,408

Phụ lục 4 **Điện thế các điện cực so sánh ở 25°C**
(so với điện thế điện cực hydro tiêu chuẩn – 1M)

Tên điện cực	Hệ thống điện hoá	Điện thế, V
Hydro tiêu chuẩn SHE	$\text{Pt} \mid \text{H}_2(1\text{atm}) \mid \text{HCl } 1,18\text{M}$	0,000
Calomel bão hoà SCE	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl bão hoà}$	0,244
Calomel tiêu chuẩn	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl } 1,0 \text{ M}$	0,283
Calomel 0,1 M KCl	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl } 0,1 \text{ M}$	0,336
Bạc clorua bão hoà	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl bão hoà}$	0,199
Bạc clorua 3,5 M KCl	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl } 3,5 \text{ M}$	0,205
Bạc clorua tiêu chuẩn	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl } 1 \text{ M}$	0,222

Tài liệu tham khảo

1. Trần Minh Hoàng, Nguyễn Văn Thanh, Lê Đức Tri. Sổ tay Mạ điện. NXB Khoa Học và Kỹ thuật. Hà Nội. 2003.
2. Trần Minh Hoàng. Công nghệ Mạ điện. NXB Khoa học và Kỹ thuật. Hà Nội. 2001.
3. Trần Minh Hoàng . Thí nghiệm chuyên ngành Điện hoá. Đại Học Bách khoa Hà Nội xuất bản. 2001.
4. Trần Minh Hoàng. Điện hoá học bề mặt. Đại học Bách Khoa Hà Nội xuất bản. 2003.
5. Trương Ngọc Liên. Điện hoá lý thuyết. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội. 2000.
6. A.T Vagramian, Z.A. Solovieba. Metodu Issledovaniia Electro – osajdeniia Metallov. Moskva .1960.
7. H.T. Kudriavseb, P.M. Viacheslavov. Praktikum po prikladnoi elektrokhami. Khimia. 1973.
8. A.A. Gerasimenco, M.P. Cryvaruchko. Opredelehenie Sootnoseniia Metallov v Dvukhcomponhentuikh Splavakh, Osajdaemuikh Elektrokhimicheskim Metodom. Zasita metallov. 1997. Tom 33, No 4 , 444 – 446.
9. Galvano – Organo. Traitements de Surface. 4.1991. N° 615.
10. C.Kerr, D.Barker, E.C.Walsh.Studies of Porosity in Electroless Nickel Deposits on Ferrous Substrates. Trans IMF. 1996, 74(6), 214.

11. J.Jackson, D.A. Swalheim. The Hull Cell – An Indispensable Tool. Plating and Surface Finishing. 5-1978.
12. J. Lee, T.W. Chapman. Secondary Current Distribution in a Curvilinear Hull Cell. J. Electrochem. Soc. V.145. 9 . 1998.
13. E.P. Harbulak. Simultaneous thickness and Electrochemical Potential Determination of Individual Layer in Multilayer Nickel Deposits. Plating and Surface Finishing. 2 – 1980.
14. H. Felgenbaum, R. Well. Structure–Internal Stress Relationships In the Early Stages of Nickel Electrodeposition. Plating and Surface Finishing. 5 - 1979.
15. C. Kerr, D. Barker, F.C. Walsh. Studies of Porosity in Electroless Nickel Deposits on Ferrous Substrates. Trans IMF, 1996, 74(6), 214.
16. C. Kerr, D. Barker, F.C. Walsh. Porosity and Corrosion Rate Measurements for Electroless Nickel Deposits on Steel Using Electrochemical techniques. Trans IMF, 1997, 75 (2), 81.
17. C. Bocking *FIMF*. The Testing of Electrodeposits (I). Trans IMF. 1996, 74(5), 182.
18. P. Leisner, M.E. Benzon. Porosity Measurements on Coatings. Trans IMF 1997, 75(2), 88.
19. D.F. Wei, I Chatterjee, D.A. Jone. Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy. Corrosion. Vol. 51, No.21995.

20. J. Grandle, S.Taylor. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a method to Evaluate Coated Aluminum Beverage Containers. Part 2. Corrosion. Vol. 53, No.5. 1997.
21. C.Marikkannu, P.B. Srinivasan, S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan. Evaluation of Chromate Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Trans IMF 1995. 73(1). 34.
22. P.C. Adricacos, L.T.Romankiw. Advances in Electrochemical Science and Engineering. V.3 VCH. Weinheim, 1994. 56 and 277.
23. P.C. Adricacos, C.Arena, J. Tabib, J. Dukovic, L.T. Romankiw. Electrodeposition of NiFe alloys. P1. J. Electrochem. Soc. Vol. 136. N° 5. 1989. 1336 – 1340.
24. H. Deligiani, L.T. Romankiw. In – situ Surface pH Measurement During Electrolysis Using a Rotating pH Electrode. IBM J. Res. Develop. Vol 37. N° 2. 1993.
25. J.K. Dennis, T.E. Such. Nickel and Chromium Plating. Butterworths. 1986.

Mục lục

	<i>Trang</i>
Lời nói đầu	3
 <i>Phần 1</i>	
<i>Kiểm tra chất lượng lớp mạ, sơn, phủ</i>	5
1. Kiểm tra hình dáng bên ngoài lớp mạ	7
2. Kiểm tra chiều dày lớp mạ, sơn, phủ	11
3. Kiểm tra độ xốp lớp mạ	54
4. Kiểm tra độ bền ăn mòn của lớp sơn, mạ	70
5. Kiểm tra độ gắn bám của lớp mạ	91
6. Kiểm tra độ cứng lớp mạ	105
7. Kiểm tra độ bền mài mòn của lớp mạ	110
8. Kiểm tra độ giòn của lớp mạ	112
9. Kiểm tra độ bóng lớp mạ	115
10. Kiểm tra ứng suất nội của lớp mạ	128
11. Kiểm tra độ thấm hydro của lớp mạ	135
12. Đánh giá lớp sơn, phủ bằng phương pháp phổ tổng trở điện hoá EIS	143
13. Đánh giá lớp sơn, phủ bằng phổ tổng trở dòng xoay chiều ACI	152

Phần 2
Kiểm tra đo đạc trong quá trình mạ 156

14. Kiểm tra khả năng phân bố của dung dịch mạ	156
15. Kiểm tra khả năng phủ của dung dịch mạ	162
16. Kiểm tra dung dịch mạ bằng bình Hull	164
17. Đo chiều dày và diện thế từng lớp kền trong hệ mạ đa lớp	170
18. Xác định tỷ lệ kim loại trong hợp kim mạ hai nguyên	179
19. Xác định thành phần hợp kim mạ bằng điện cực đĩa – vòng quay	183
20. Đo <i>in – situ</i> pH tại bề mặt điện cực	190
21. Đo tốc độ mạ hoá học	196
22. Đánh giá hoạt tính xúc tác bề mặt nền trong mạ hoá học	207
Phụ lục	216
Tài liệu tham khảo	220
Mục lục	223