KẾT TỦA ĐIỆN HÓA HỢP KIM Ag- Cd ỨNG DỤNG TRONG CHẾ TẠO VÀ PHỤC HỒI CÁC TIẾP ĐIỆN

ELECTROPLATING OF Ag-Cd ALLOY FOR MAKING AND REPAIRING OF CONTACT POINTS

Nguyễn Thanh Lộc , Trần Đình Hiến*
Khoa Công Nghệ Vật Liệu, Trường Đại Học Bách Khoa TP. HCM
* Viện Kỹ Thuật Nhiệt Đới & Bảo Vệ Môi Trường
Email: ntloc@hcmut.edu.vn

TÓM TẮT

Hợp kim Ag-Cd được chế tạo bằng kỹ thuật điện hóa, trong dung dịch bể mạ có chứa kalixianua và dầu alizarin với những điều kiện điện phân thích hợp. Ảnh hưởng của chất thêm, tỷ lệ $[Ag^{+}]/[Cd^{2+}]$, mật độ dòng catôt, và nhiệt độ lên thành phần hợp kim và hiệu suất dòng đã được khảo sát. Kết quả thử nghiệm độ bền mài mòn, độ cứng và điện trở tiếp xúc của lớp mạ phụ thuộc vào thành phần Ag trong hợp kim. Hàm lượng Ag từ 45-60% được dùng cho tiếp điểm trượt, từ 70-90% dùng cho tiếp điểm cố định.

ABSTRACT

Ag-Cd alloys are deposited in an electroplating bath containing potassium cyanide and alizarin oil under suitable conditions. The influences of additives, $[Ag^{+}]/[Cd^{2++}]$ ratio, current density and temperature on the deposit composition and cathode current efficiency were investigated.
The resistance to abrasion, hardness, and contact resistance of the electrodeposited Ag-Cd coating depend on Ag content in alloy. The Ag content in alloy should be used from 45% to 60% for slide-contact points and from 70% to 90% for fixed contact points.

GIỚI THIỆU

Cùng với các phương pháp: đúc nóng chảy, luyện kim bột, thẩm thấu, thì mạ hợp kim cũng là một phương pháp chế tạo tiếp điện với các đặc điểm ưu việt của nó. Khoa học và công nghệ hiện đại đòi hỏi nhiều loại vật liệu mới. Mạ hợp kim là phương pháp tạo ra trên bề mặt vật liệu truyền thống một lớp mỏng có tính chất đặc biệt của một vật liệu mới.
Hợp kim Ag-Cd mạ điện được nghiên cứu rộng rãi bởi những ứng dụng của nó trong công nghiệp điện tử và công nghệ chế tạo thiết bị đo. Hợp kim được mạ lên những tiếp điện đòi hỏi có độ bền mài mòn cao, điện trở tiếp xúc nhỏ, khả năng chống ăn mòn trong môi trường khí quyển và khí thải công nghiệp như H_2S, NO_x , SO_2 .
Việc nghiên cứu mạ hợp kim Ag-Cd với mong muốn được ứng dụng vào thực tế, góp phần chủ động trong sản xuất và đa dạng các sản phẩm hợp kim tiếp điện. Gần đây hợp kim Ag-Cd được ứng dụng để chế tạo các tiếp điện trượt của thiết bị Viay trong đánh giá mức độ phân hủy của thuốc phóng, thuốc nổ và phục hồi các tiếp điện của các trạm biến áp, các contactor có cấu hình phức tạp

PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

1.1. Chuẩn bị mẫu

Mẫu mạ: lá thép không gỉ hoặc lá đồng kích thước 25 x 20 x 0,2 mm được làm sạch gỉ, mỡ, rửa trong dung môi, và cân với độ chính xác 0,0001g theo TCVN 4392-86.

1.2. Dung dịch

- Dung dịch mạ được chuẩn bị từ các hóa chất loại P: CdO, $AgNO_3$, KCl, Na_2SO_4 .$10H_2O$, $NiSO_4$, chất thêm là dầu alizarin (H-1).
- Quá trình mạ được tiến hành trong bể mạ 150 ml đặt trong hệ ổn nhiệt NBE 36413, với nguồn chỉnh lưu Philips PE 1643.

1.3. Phân tích thành phần hợp kim và xác định tính năng cơ lý của lớp mạ

- Phân tích thành phần Ag hợp kim theo phương pháp A.P Kreskov
- Hiệu suất dòng điện catôt (HSD) đo bằng điện lượng kế Cu và phân tích hợp kim
- Đo phân cực theo phương pháp potentiostat trên máy đo phân cực - tổng trở AUT. 71527
- Định lượng khả năng phân bố tế vi (SB) theo TCVN 5120 trên máy MITUTOYO SJ – 201

- Khả năng phân bố của dung dịch (PB) đo theo phương pháp Hering – Blum
- Xác định độ cứng theo TCVN 257-85 trên máy EQUOTIP –2
- Đo độ chịu mài mòn và điện trở tiếp xúc trên thiết bị Viay, theo tiêu chuẩn ngành TP-TN
- Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy SIEMENS D5000 tại Viện Khoa Học Vật Liệu.
- Phương trình thực nghiệm được xây dựng theo phương pháp đồ thị.
- Phương pháp đánh giá chất lượng bề mặt lớp mạ hợp kim theo TCVN 4392-86.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1.4. Ảnh hưởng của chất thêm H-1

Điều kiện điện phân:

Ag (tính ra kim loại): (g/l)	10
Cd (tính ra kim loại): (g/l)	33
KCN tự do: (g/l)	20
$NiSO_4 .7H_2O$: (g/l)	4
$Na_2SO_4 .10 H_2O$: (g/l)	40
Nhiệt độ (^0C):	30 ± 2
S_A / S_K:	2 : 1
D_K (A/dm^2):	1,5
Anôt:	lưới platin

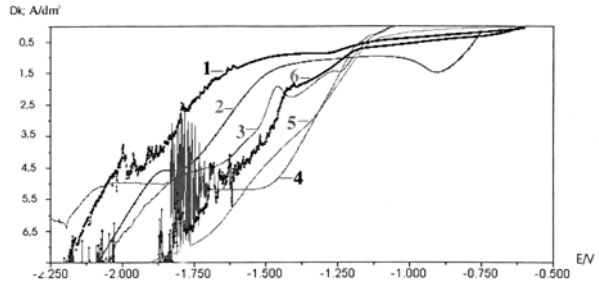
Bảng 1: Ảnh hưởng của chất thêm H-1

N^0	H-1, g/l	HSD, %	PB, %	SB,%	Chất lượng bề mặt
1	0	94	55,94	-28,18	B
2	4	86	59,78	+12,47	B
3	6	82	66,05	+31,80	A
4	8	77	69,72	+51,00	A
5	10	74	62,17	+26,45	B
6	12	72	61,80	+27,70	C

Nhận xét:
1-Khi tăng [H-1] hiệu suất dòng catôt giảm dần từ 94-72%. Chất lượng lớp mạ xấu đi khi [H-1] > 10 g/l.
2-Khi tăng [H-1] phân bố của dung dịch tăng, khi nồng độ H-1 là 8g/l, PB của dung dịch đạt cao nhất 69,72%.
3-Dung dịch không có chất thêm SB< 0. Khi có chất thêm, SB tăng lên theo [H-1] và cao nhất ở [H-1] là 6-8 g/l, tương ứng SB: +31,80 - +51,00%. Ơû [H-1] > 10g/l, SB giảm.
4-Nồng độ thích hợp H-1: 6-8 g/l.

HSD là một trong những yêu cầu quan trọng của quá trình mạ điện. HSD càng cao tính kinh tế, kỹ thuật quá trình càng lớn. HSD liên quan chặt chẽ đến thành phần dung dịch, chế độ điện phân, và biểu hiện qua độ phân cực của điện cực. Nói chung phân cực catôt càng lớn thì ion H^+ càng có khả năng phóng điện mạnh và HSD thoát hợp kim sẽ giảm xuống. Như vậy khi [H-1] tăng sẽ làm tăng quá thế thoát hợp kim, chính vì vậy hydro phóng điện dễ dàng hơn làm cho HSD giảm. Theo kết quả nghiên cứu và những kết luận của các tác giả [3] chỉ rõ khi [H-1] tăng từ 4-8 g/l quá thế tăng từ 70-90 mv. Dung dịch có H-1 lớp mạ sáng nhẵn và mịn hơn (Hình.2)

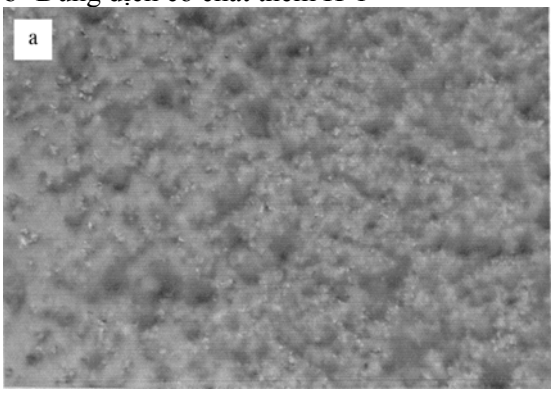
Hình 1: Tổng hợp các đường cong phân cực catôt (dung dịch 3 bảng 2)

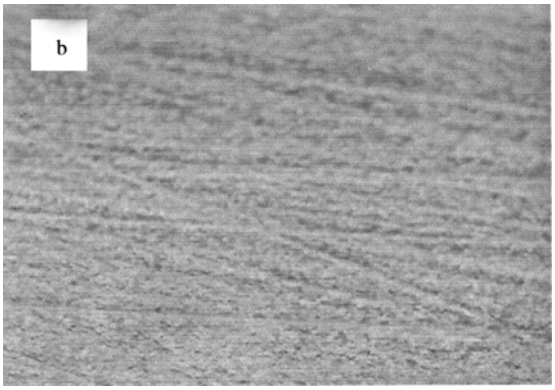


1. dd 10g/l Ag^+ + 8g/l H-1
2. dd 10g/l Ag^+
3. dd 33g/l Cd^{2+} + 8g/l H-1
4. dd 33g/l Cd^{2+}
5. dd Ag^+ + Cd^{2+} + H-1
6. dd Ag^+ + Cd^{2+}

Hình 2: Ảnh kim tương (×200) hợp kim Ag-Cd, với 56%Ag

a- Dung dịch không có chất thêm H-1
b- Dung dịch có chất thêm H-1





1.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ

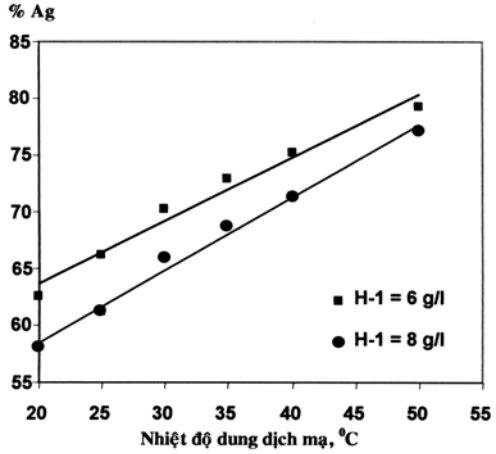
Dung dịch nghiên cứu và chế độ điện phân như mục 3.1
Chất thêm H-1: 6 và 8 g/l
Nhiệt độ dung dịch: 20 – 50 ^{0}C

Khi tăng nhiệt độ hàm lượng Ag trong hợp kim tăng gần như tuyến tính. Kết quả thực nghiệm phù hợp với nghiên cứu của N.S Kurnakov [3]. Từ các số liệu ta có thể rút ra phương trình thực nghiệm để tính toán thành phần %Ag trong hợp kim (y) phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch mạ (t) trong điều kiện trên như sau:

$y_1 = 52,70 + 0,55t$
$y_2 = 45,70 + 0,64t$ (3.1)

0,55 và 0.64 là hệ số nhiệt độ của thành phần Ag trong hợp kim. Nói cách khác khi tăng nhiệt độ lên 1^{0}C hàm lượng Ag trong hợp kim tăng lên 0,55 và 0,64%.

Hình 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch mạ tới thành phần hợp kim



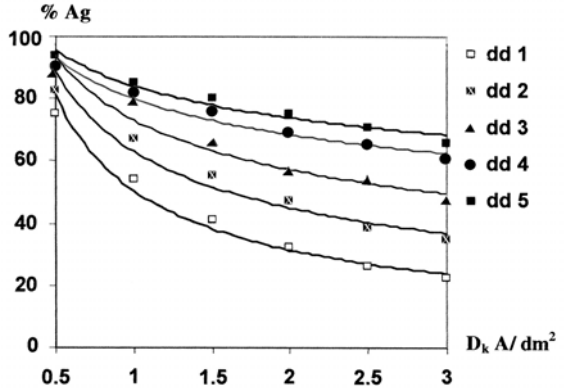
1.6. Ảnh hưởng đồng thời của mật độ dòng catôt DK và tỷ lệ nồng độ ion trong dung dịch $[Ag^+]:[Cd^2]$

Bảng 2: Các dung dịch nghiên cứu

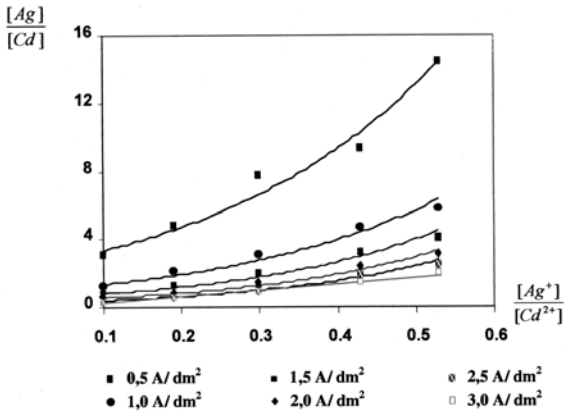
Thành phần dung dịch (g/l)	Dung dịch				
	1	2	3	4	5
Ag (kim loại)	4	7	10	13	15
Cd (kim loại)	39	36	33	30	28
KCN tự do	20	20	20	20	20
$NiSO_4 .7H_2O$	4	4	4	4	4
$Na_2SO_4.10H_2O$	40	40	40	40	40
Chất thêm H-1	8	8	8	8	8
$[Ag^+]:[Cd^{2+}]$	0,10	0,19	0,30	0,43	0,53
$[Ag^+]+[Cd^2]$	43				
Nhiệt độ, ^{0}C: 30 ± 2 Anôt: lưới Pt S_A / S_K : 2 : 1 D_k, A/dm^2: 0,5 – 3,0					

Nhận xét: Theo kết quả nghiên cứu khi tăng mật độ dòng điện catôt thì hàm lượng Ag trong hợp kim và HSD đều giảm xuống. Như vậy khi DK tăng, HSD giảm và giảm cao nhất 13%, nghĩa là qúa thế phóng điện của hydro giảm nhanh hơn so với qúa thế phóng điện của hợp kim. Thành phần hợp kim cũng là một nguyên nhân ảnh hưởng đến điện thế thoát hydro. Mặt khác DK tăng phân cực catot của Ag^+ tăng nhanh hơn so Cd^{2+} (Hình 1), hơn nữa khi tăng tốc độ kết tủa catôt, $[Ag^+]$ hoạt động sát bề mặt điện cực giảm nhanh, vì trong dung dịch $[Ag^+] < [Cd^{2+}]$ đó là những nguyên nhân hàm lượng Ag giảm đi.

Hình 4: Thành phần hợp kim phụ thuộc vào mật độ dòng catôt và thành phần dung dịch.



Hình 5: Thành phần hợp kim phụ thuộc vào thành phần ion kim loại phóng điện trong dung dịch



Trên cơ sở số liệu thực nghiệm xây dựng phương trình tổng quát về ảnh hưởng đồng thời của hai thông số cơ bản nhất trong quá trình mạ hợp kim là mật độ dòng catôt DK và tỷ lệ $[Ag^+]:[Cd^{2+}]$ trong dung dịch tới thành phần hợp kim trong miền khảo sát:

$$\lg\frac{[Ag]}{[Cd]} = 1{,}04 - 0{,}96.\lg D_K + 0{,}98\lg\frac{[Ag^{2+}]}{[Cd^{2+}]}$$

$$+ 0{,}36\lg D_K \lg\frac{[Ag^{2+}]}{[Cd^{2+}]} \qquad (3.2)$$

So sánh giá trị thu được bằng thực nghiệm với các giá trị tương ứng tính theo phương trình (3.2) thấy rằng giá trị bình phương trung bình của độ lệch tương đối giữa chúng là: S = 2,74%. Dựa vào (3.2) có thể dự đoán gần đúng thành phần hợp kim hoặc có thể tìm chế độ và dung dịch mạ cần thiết tạo ra hợp kim có thành phần mong muốn.

1.7. Ảnh hưởng của thành phần hợp kim tới điện trở tiếp xúc.

Bảng 3: Điện trở tiếp xúc được đo ở dòng định mức 200A, lực tiếp xúc tiếp điện 2,1KG

Dung dịch không có chất thêm H-1			
Thành phần HK (50μm)		Sụt áp trên tiếp điện (mv)	Điện trở tiếp xúc (Ω)
%Ag	%Cd		
100	0	62	0,00031
92,06	10,00	64	0,00032
78,08	22,00	68	0,00034
73,18	26,80	120	0,00060
68,12	31,88	127	0,00064
54,10	45,90	180	0,00090
43,12	56,80	220	0,00110
35,14	64,75	340	0,00170
33,17	66,20	860	0,00430
Dung dịch có chất thêm H-1			
%Ag	%Cd		
94,00	6,00	80	0,00040
86,70	13,30	102	0,00051
82,11	17,81	111	0,00055
77,00	23,00	120	0,00060
74,12	25,88	130	0,00065
70,00	30,00	150	0,00075
65,00	45,00	204	0,00102

Nhận xét:
- Hàm lượng Ag trong hợp kim giảm điện trở tiếp xúc tăng. Điện trở tiếp xúc tăng nhanh khi hàm lượng Ag nhỏ hơn 70%.
- Để mạ cho các tiếp điện cố định cần lựa chọn dung dịch và chế độ mạ nhận hợp kim có hàm lượng Ag từ 70 - 90%.

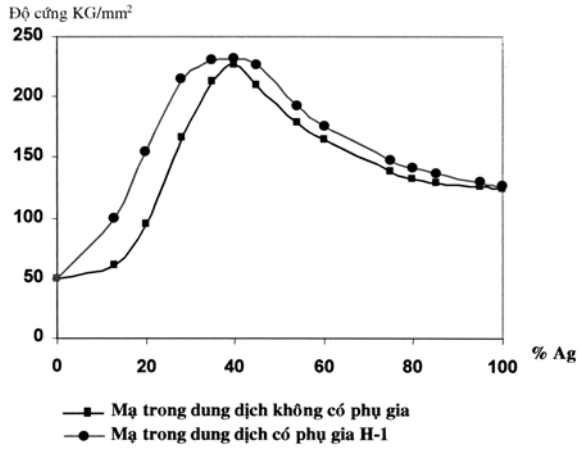
1.8. Ảnh hưởng của thành phần hợp kim tới độ cứng và độ bền mài mòn

Bảng 4: Ảnh hưởng của thành phần hợp kim tới độ cứng và độ bền mài mòn

Ag	Cd	Có H-1	Không Có H-1	Có H-1	Không Có H-1
100	0	126	125	7,0	6,5
95	5	129	126	7,5	6,8
87	13	134	128	8,0	7,2
85	15	136	129	8,8	8,5
82	18	140	131	-	9,7
80	20	142	132	14	13
77	23	144	134	27	16,5
75	25	148	138	-	17,5
66	34	164	-	68	-
62	38	171	-	92	-
60	40	176	165	95	84
55	45	192	-	98	-
54	46	192	178	-	88
45	55	226	210	99	92
40	60	232	226	96	90
35	65	230	212	-	70
30	70	214	160	-	-
20	80	156	70	-	-
15	85	-	60	-	-
0	100	-	50	-	-

Nhận xét:
- Hợp kim có hàm lượng Ag 35-55% có độ cứng cao. Độ cứng cao nhất trong dung dịch có H-1 là 232KG/mm^2, và 226 KG/mm^2 trong dung dịch không có H-1. Thời gian mài mòn lớn nhất không tương ứng với độ cứng cao nhất.
- Hợp kim có cùng thành phần nhưng mạ trong dung dịch có chất thêm hữu cơ H-1 có độ cứng cao hơn và khả năng chịu mài mòn tốt hơn.
- Khả năng chịu mài mòn lớp mạ hợp kim có thể lớn hơn 10 lần so lớp mạ Ag cùng chiều dày. Và cao nhất khi %Ag 45-65%.

Hình 6: Ảnh hưởng thành phần hợp kim tới độ cứng

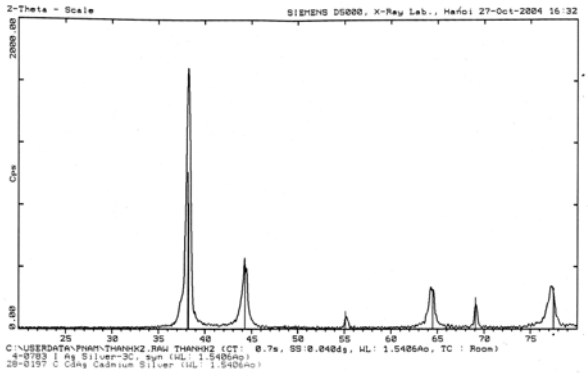


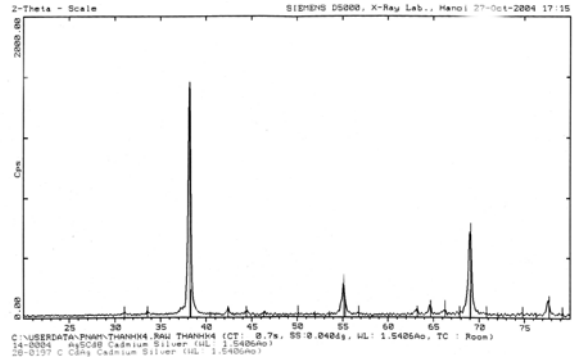
Độ cứng của kim loại mạ lớn hơn kim loại đúc và cán, độ cứng của lớp mạ càng tăng thì độ dẻo

càng giảm. Độ cứng tăng không nhất thiết độ bền mài mòn cũng tăng, vì kim loại chụi mài mòn không những cứng mà còn dẻo nữa.

Quá thế catot có ảnh hưởng quyết định đến thành phần pha của kết tủa. Theo N.X Kurnakov [3] hợp kim mạ điện có thể chứa tất cả các pha mà không phụ thuộc vào trạng thái cân bằng như hợp kim hỏa luyện, hợp kim Ag-Cd có thể tồn tại 8-9 dạng pha khác nhau tuỳ thuộc vào điều kiện điện phân. Hình 7 và 8 là kết quả phân tích (XRD) thành phần pha của hai mẫu hợp kim: 80%Ag, và 50%Ag cho thấy pha CdAg xuất hiện ở cả hai mẫu, dựa vào cường độ vạch phổ ta thấy nó chiếm tỷ lệ chính trong hợp kim số 1. Pha Ag_5Cd_8 (được gọi là pha trung gian) xuất hiện ở mẫu 50%Ag và cho lớp mạ có độ cứng cao nhưng dòn.

Hình 7: Phổ XRD của hợp kim Ag-Cd





Hợp kim 80% Ag; b – Hợp kim 50% Ag

1.9. Kết quả thử nghiệm thực tế

1.9.1. Kết quả thử nghiệm về độ bền mài mòn

Môi trường và chế độ làm việc của tiếp điểm:

Nhiệt độ 106,5^{oC}, môi trường xâm thực NO_2 , CO_2 do phân hủy của thuốc phóng, thuốc nổ, thời gian 7giờ/ngày, 10ngày/mẻ. Tốc độ quay: 30 vòng/phút, bạc chuyển động, má tiếp xúc cố định. Lực lò xo nén má tiếp xúc 0,2KG.

Độ bền làm việc của bạc truyền tín hiệu.

Loạt 1: 25 bạc được mạ hợp kim 85 – 100% Ag có thời gian làm việc từ 3-4 ngày.

Loạt 2: 50 bạc được mạ hợp kim 75 – 85% Ag có thời gian làm việc 3 tháng.

Loạt 3: 50 bạc được mạ hợp kim 60 – 75% Ag có thời gian làm việc 6 tháng.

Loạt 4: 50 bạc được mạ hợp kim 45 – 60% Ag có thời gian làm việc hơn một năm

Trên cơ sở độ bền mài mòn, khả năng làm việc trong môi trường nhiệt độ cao và có tính xâm thực, tùy theo điều kiện làm việc của thiết bị có thể sử dụng kết quả thử nghiệm loại 2,3,4 để chế tạo tiếp điểm trượt có tính năng mong muốn. Loạt 4 cho thời gian làm việc dài nhất.

1.10. Kết quả thử nghiệm về độ sụt áp trên các loại contactor TKC và KM.

Các tiếp điểm contactor đã bị mài mòn và được phục hồi bằng lớp mạ hợp kim Ag-Cd với thành phần Ag 70 – 90%, được thử nghiệm theo công nghệ sửa chữa contactor TPA 72-153 tại nhà máy A41 Không quân: Dòng tải định mức 200A, Lực tiếp xúc 2,2 – 2,3KG

Độ sụt áp trên tiếp điểm: 86 – 90 mv, (theo tiêu chuẩn độ sụt áp ≤150mv)

Với kết quả thử nghiệm về độ sụt áp (hay thông số về điện trở tiếp xúc tương ứng), hợp kim với hàm lượng Ag trên được ứng dụng trong công nghệ phục hồi các thể loại contactor hoặc các điểm tiếp xúc nối cáp, thanh dẫn ắc quy ...

4. KẾT LUẬN

Đưa ra thành phần dung dịch, chế độ điện phân để chế tạo tiếp điện làm việc theo cơ chế nén trượt và cố định:

1- Đối với tiếp điện trượt, [Ag^+]: 7-10 g/l, [Cd^{2+}]: 36 – 33g/l. Hợp kim nhận được chứa 45-60%Ag, độ bền mài mòn lớn hơn 10 lần so lớp mạ Ag cùng chiều dày. Tiếp điện có khả năng làm việc trong môi trường nhiệt độ cao 106^{0}C, bền trong môi trường có tính xâm thực.

2- Đối với tiếp điện cố định, [Ag^+]: 13-15g/l, [Cd^{2+}]: 30-28g/l. Hợp kim nhận được chứa 70-90%Ag, điện trở tiếp xúc và độ sụt áp đạt tiêu chuẩn yêu cầu: từ 0,0004-0,00075Ω, và 70-90 mv.

3- Đã thử nghiệm, ứng dụng kết quả nghiên cứu vào chế tạo và phục hồi các tiếp điện.

MỤC LỤC THAM KHẢO

[1] NGUYỄN XUÂN PHÚ. *Vật liệu kỹ thuật điện,* NXB KHKT, 2000

[2] TRẦN MINH HOÀNG, *Sổ tay mạ điện,* NXB KHKT, 2003

[3] N.P PHÊĐÔCHÉP, *Mạ điện hợp kim,* NXB Metal, 1962 và 1999.

[4] TRẦN ĐÌNH HIẾN, Luận văn Thạc sĩ '*Nghiên cứu mạ hợp kim Fe-Ni"*, ĐHBK, 1991

[5] US 4628165, Electrical contacts and methods of making contacts electrodeposition

[6] B.N AZMAXOP, *Vật liệu học*, NXB Mas, 1986
[7] V.M PHEDOTOVA, Tối ưu trong công nghệ điện hóa, NXB Mas, 1972