

# NÂNG CAO ĐỘ CỨNG VÀ KHẢ NĂNG CHỐNG MÀI MÒN CỦA LỚP MẠ ĐIỆN HỢP KIM Zn-Ni GIA CƯỜNG GRAPHENE VÀ ỚNG NANO CARBON

Đến tòa soạn: 21-05-2025

Nguyễn Xuân Toàn<sup>1,2,3</sup>, Nguyễn Thị Minh Hiền<sup>1</sup>, Mai Thị Phụng<sup>1</sup>, Bùi Huy<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Vân Anh<sup>1</sup>, Lê Hồng Duyên<sup>1</sup>, Tạ Hải Phong<sup>4</sup>, Phạm Hồng Hạnh<sup>1</sup>, Đỗ Chí Linh<sup>1</sup>, Lê Tuấn Minh<sup>1</sup>, Phan Ngọc Minh<sup>1</sup>, Bùi Hùng Thắng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Hóa học Môi trường quân sự, Binh chủng hóa học

<sup>4</sup>Trường Điện - Điện tử, Đại học Bách Khoa Hà Nội

\* Email: thangbh@ims.vast.ac.vn

## SUMMARY

### STUDY ON ENHANCING THE HARDNESS AND WEAR RESISTANCE OF Zn-Ni ALLOY ELECTROPLATING COATINGS REINFORCED WITH GRAPHENE AND CARBON NANO TUBES

This study reported the fabrication of Zn-Ni alloy electroplating coatings reinforced with carbon nanomaterials (CNMs), namely carbon nanotubes (CNT) and graphene (Gr), to enhance their mechanical performance. The CNMs were functionalized with -COOH groups and uniformly dispersed into the electroplating bath to improve stability and prevent agglomeration. Electroplating was carried out on mild steel substrates at a current density of 2 A/dm<sup>2</sup>, temperature of 45 °C, and plating time of 90 minutes, under continuous stirring to ensure homogeneous codeposition of CNMs. The resulting Zn-Ni/CNM composite coatings exhibited a 58.7% increase in hardness and a 4.47-fold improvement in wear resistance compared with conventional Zn-Ni coatings. These remarkable enhancements were attributed to the intrinsic mechanical properties of CNMs and their synergistic role in grain refinement, microstructural stabilization, and defect regulation within the metallic matrix.

**Keywords:** Electroplating, Zn-Ni alloy, carbon nanomaterials, CNT, graphene

## 1. GIỚI THIỆU

Trong điều kiện công nghiệp hiện đại, các chi tiết máy và thiết bị thường xuyên phải hoạt động trong môi trường khắc nghiệt, chịu tác động của ma sát, ăn mòn và biến dạng cơ học, dẫn đến nhu cầu ngày càng tăng về giải pháp bảo vệ bề mặt và kéo dài tuổi thọ làm việc cho vật liệu nền [1]. Trong số các phương pháp bảo vệ bề mặt,

lớp mạ điện hợp kim kẽm-niken (Zn-Ni) được biết đến với độ cứng cao, khả năng chống ăn mòn vượt trội và đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật [2,3,11].

Để tiếp tục nâng cao hiệu quả bảo vệ của lớp mạ Zn-Ni, xu hướng hiện nay là tích hợp các vật liệu nano vào quá trình mạ nhằm tạo ra lớp phủ composite có tính chất ưu việt hơn [4,12,13]. Trong đó, các

vật liệu nano carbon (NC), bao gồm carbon nanotubes (CNT) và graphene (Gr), nổi bật nhờ cấu trúc tinh thể đặc biệt và các tính chất cơ học, điện và hóa học vượt trội [5,14]. Với liên kết cộng hóa trị mạnh giữa các nguyên tử carbon, CNT có mô đun đàn hồi lên tới khoảng 950 GPa và độ bền kéo đạt 100 GPa [6,7], trong khi graphene được ghi nhận với mô đun Young khoảng 1 TPa và độ bền kéo có thể đạt 130 GPa – cho thấy tiềm năng vượt trội trong vai trò vật liệu gia cường [8,9].

Bên cạnh đó, việc bổ sung NC vào lớp mạ không chỉ góp phần nâng cao độ cứng và khả năng chịu mài mòn mà còn cải thiện cấu trúc vi mô, tăng mật độ pha tinh thể và khả năng chống nứt nhờ cơ chế tạo hạt nhân dị thể và phân tán đều trong nền mạ [10,15].

Trên cơ sở đó, nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni gia cường bằng đồng thời cả vật liệu Gr và CNT thông qua quy trình mạ điện đơn giản, nhằm nâng cao các tính chất cơ lý của lớp mạ và đánh giá khả năng ứng dụng của lớp phủ composite trong điều kiện làm việc khắc nghiệt.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu carbon nano

Vật liệu CNT được tổng hợp tại Viện Khoa học vật liệu bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) từ các tiền chất  $C_2H_2$ ,  $N_2$  và  $H_2$ , với đường kính từ 10 đến 30 nm và chiều dài trong khoảng 1–3  $\mu m$ . Vật liệu graphene cũng được chế tạo tại Viện thông qua phương pháp bóc tách pha lỏng từ nguyên liệu graphite sử dụng kỹ thuật siêu âm, thu được các tấm graphene có độ dày từ 5 đến 9 nm và kích thước vảy trong khoảng 80 nm đến 3  $\mu m$ . Nhằm cải thiện khả năng phân tán và tăng độ ổn

định của các vật liệu này trong dung dịch mạ điện, cả Gr và CNT đều được chức năng hóa với nhóm chức  $-COOH$  tại Viện Khoa học vật liệu.

### 2.2. Quá trình mạ điện

Lớp phủ hợp kim Zn-Ni được mạ điện trên các đế thép mềm có kích thước  $50 \times 40 \times 1$  mm. Trong khuôn khổ nghiên cứu này, hàm lượng Gr và CNT được lựa chọn là 0,2 g/L, khi sử dụng đồng thời cả Gr và CNT thì hàm lượng mỗi vật liệu là 0,1 g/L. Quá trình mạ điện diễn ra trong 90 phút với mật độ dòng điện là  $2 A/dm^2$  và nhiệt độ duy trì ở  $45^\circ C$ . Sau quá trình mạ, lớp phủ được rửa sạch lại bằng nước cất để loại bỏ dung dịch mạ còn dư. Cuối cùng, lớp phủ được sấy khô bằng khí nén và thực hiện các phép đo đặc khảo sát tính chất.

**Bảng 1.** Thành phần của dung dịch mạ điện

| TT | Hóa chất sử dụng     | Hàm lượng (g/L) |
|----|----------------------|-----------------|
| 1  | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 60              |
| 2  | $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ | 12              |
| 3  | $Na_2SO_4$           | 24              |
| 4  | NaCl                 | 18              |

### 2.3. Các phương pháp phân tích

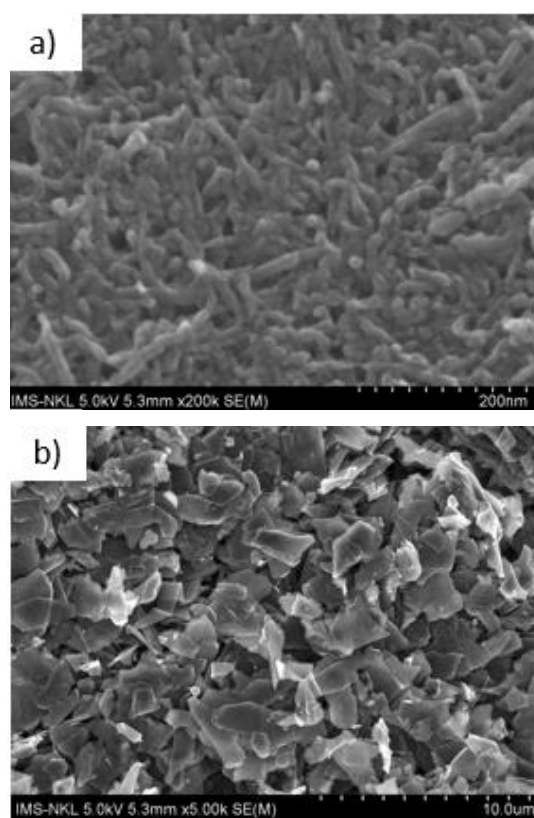
Kính hiển vi điện tử quét S-4800 của Hitachi được sử dụng để đánh giá hình thái học của vật liệu nano carbon và lớp phủ. Phổ tán xạ năng lượng tia X sử dụng phân tích thành phần các nguyên tố của lớp phủ. Độ cứng của lớp phủ được xác định bằng phương pháp đo độ cứng Vickers (tiêu chuẩn TCVN 258). Khả năng chịu mài mòn của vật liệu được đánh giá thông qua thử nghiệm mài mòn bằng thiết bị BEVS 2803 với các điều kiện: tải trọng 0,1N, quãng đường trượt 5cm, tốc độ 20 vòng/phút và bi thử có đường kính 6mm, độ cứng 700 - 900 HV.

Bảng 2. Điều kiện mạ điện

| Mẫu lớp phủ | Thành phần NC |               | Mật độ dòng điện ( $A/dm^2$ ) | Nhiệt độ ( $^{\circ}C$ ) | Tốc độ khuấy (vòng/phút) | Thời gian mạ (phút) |
|-------------|---------------|---------------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|
|             | Vật liệu      | Nồng độ (g/L) |                               |                          |                          |                     |
| Zn- Ni      | -             | -             | 2                             | 45                       | 100                      | 90                  |
| Zn-Ni/CNT   | CNT           | 0,2           |                               |                          |                          |                     |
| Zn-Ni/Gr    | Gr            | 0,2           |                               |                          |                          |                     |
| Zn-Ni/NC    | CNT           | 0,1           |                               |                          |                          |                     |
|             | Gr            | 0,1           |                               |                          |                          |                     |

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) khảo sát hình thái bề mặt của vật liệu nano carbon bao gồm CNT và Gr đã được biến tính chức năng hóa với nhóm chức -COOH và sử dụng trong nghiên cứu này. Sự hiện diện của các nhóm chức hóa học -COOH trên bề mặt giúp tăng cường tính ưa nước và khả năng phân tán của vật liệu nano carbon trong môi trường dung dịch điện phân, qua đó hạn chế hiện tượng kết tụ, chồng lớp vốn thường gặp ở các vật liệu nano carbon chưa biến tính. Điều này đảm bảo CNT và Gr có thể phân bố đồng đều trong dung dịch mạ và đồng kết hiệu quả vào lớp phủ Zn-Ni. Bên cạnh đó, các nhóm chức -COOH còn tạo điều kiện thuận lợi cho tương tác hóa học và liên kết cơ học với nền hợp kim Zn-Ni. Các nhóm chức này có thể hình thành liên kết hydrogen hoặc liên kết ion với các ion kim loại trong dung dịch, từ đó cải thiện độ bám dính và tính ổn định của hạt nano trong ma trận kim loại. Qua đó, lớp mạ composite không chỉ có cấu trúc tinh thể đồng đều, ít khuyết tật mà còn đạt được sự gia tăng đáng kể về độ cứng và khả năng chống mài mòn. Kết quả trên Hình 1a cho thấy CNT có chiều dài ngắn, phân bố đồng đều và có đường kính dao động trong khoảng 100–200 nm, cho thấy khả năng phân tán tốt trong dung dịch mạ điện.

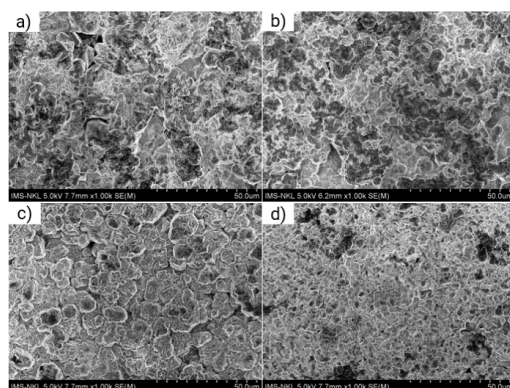


**Hình 1.** Ảnh SEM của: a) CNT-COOH ở độ phóng đại 200.000 lần; b) Gr-COOH ở độ phóng đại 5.000 lần

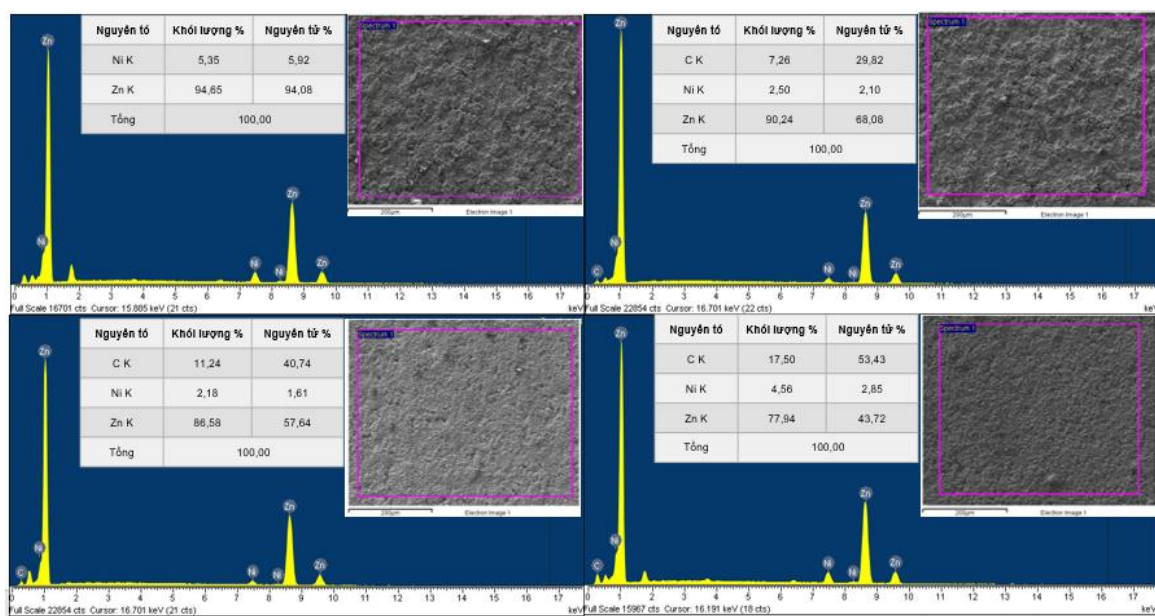
Hình 1b thể hiện đặc trưng hình thái học của graphene với các tấm mỏng, có kích thước từ 2  $\mu m$  đến 5  $\mu m$ , bề mặt phẳng và ít xu hướng kết tụ hoặc chồng lớp, góp phần cải thiện khả năng phân tán đồng đều trong môi trường mạ.

Phân tích ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trong Hình 2 cho thấy sự bổ sung vật liệu

nano carbon vào dung dịch mạ Zn-Ni đã làm cải thiện rõ rệt hình thái bề mặt của lớp phủ. Quan sát trực quan cho thấy kích thước hạt trở nên đồng đều hơn, các hạt tinh thể phân bố dày đặc và liên kết chặt chẽ với nhau, đặc biệt rõ nét ở các mẫu lớp mạ Zn-Ni có gia cường bằng CNT và Gr. Kết quả này cho thấy sự hiện diện của vật liệu nano carbon không chỉ hỗ trợ quá trình tạo mầm hạt mà còn góp phần tinh chỉnh cấu trúc tinh thể, từ đó nâng cao chất lượng hình thái của lớp mạ điện.



**Hình 2.** Ảnh SEM bề mặt các lớp mạ điện ở độ phóng đại 1.000 lần: a) Zn-Ni; b) Zn-Ni/CNTs; c) Zn-Ni/Gr; d) Zn-Ni/NC



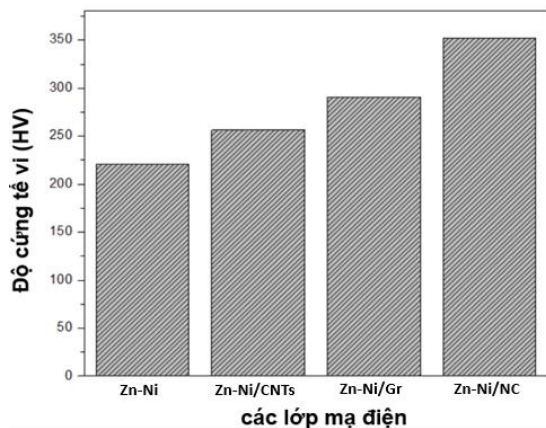
**Hình 3.** Kết quả phân tích EDS của các lớp mạ điện : a) Zn-Ni; b) Zn-Ni/CNTs; c) Zn-Ni/Gr; d) Zn-Ni/NC

Phân tích phổ nhiễu xạ năng lượng (EDS) trong Hình 3 cho thấy sự hiện diện rõ rệt của nguyên tố carbon trong các lớp mạ Zn-Ni sau khi bổ sung vật liệu nano carbon. Cụ thể, hàm lượng carbon trong lớp phủ tăng dần từ 7,26% đến 17,50% khi nồng độ vật liệu nano carbon trong dung dịch mạ tăng lên (Hình 3b–d). Ngược lại, lớp mạ Zn-Ni thu được từ dung dịch không chứa nano carbon (Hình 3a) hoàn toàn không phát hiện tín hiệu carbon. Kết quả này xác nhận rằng vật liệu nano carbon đã được phân tán và tích hợp thành công vào ma trận lớp phủ hợp

kim Zn-Ni, đồng thời hàm lượng carbon trong lớp mạ có quan hệ tỉ lệ thuận với lượng nano vật liệu được bổ sung vào dung dịch mạ.

Hình 4 minh họa rõ ràng hiệu quả của vật liệu nano carbon trong việc cải thiện độ cứng vi mô của lớp mạ điện hợp kim Zn-Ni. Cụ thể, độ cứng Vickers (HV) của lớp mạ Zn-Ni gia cường bằng nano carbon tăng đáng kể so với lớp mạ nền không bổ sung phụ gia. Mức độ cải thiện rõ rệt nhất đạt được khi kết hợp đồng thời CNT (0,1 g/L) và graphene (0,1 g/L), với giá trị độ cứng đạt 350,21 HV, tương ứng với mức

tăng khoảng 58,7% so với lớp mạ Zn-Ni thuần.

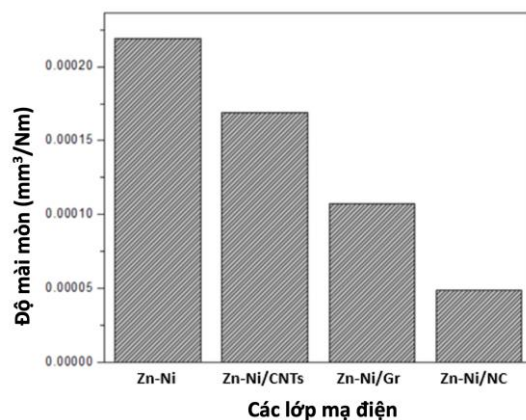


**Hình 4.** Độ cứng tế vi Vicker của các lớp mạ điện đo theo tiêu chuẩn TCVN 258

Kết quả này cho thấy vật liệu nano carbon đã đóng vai trò như một mạng lưới gia cường hiệu quả bên trong lớp phủ, giúp nâng cao khả năng chịu tải và cản trở sự di chuyển lệch mạng trong ma trận kim loại. Ngoài ra, các tương tác cơ học và liên kết hóa học có thể hình thành giữa vật liệu nano và nền hợp kim cũng góp phần cải thiện đáng kể độ bền và độ cứng tổng thể của lớp mạ.

Hình 5 trình bày kết quả đo độ mài mòn của các lớp mạ điện Zn-Ni với và không có sự bổ sung vật liệu nano carbon. Kết quả cho thấy độ mài mòn của lớp mạ giảm đáng kể khi được gia cường bằng các vật liệu nano như CNT và graphene. Cụ thể, độ mài mòn của lớp mạ Zn-Ni thuần là  $2,18 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , trong khi lớp mạ Zn-Ni/NC (tổ hợp CNT và graphene) đạt giá trị thấp nhất chỉ  $4,88 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ . Sự cải thiện này được quy cho nhiều yếu tố cơ chế. Đầu tiên, việc bổ sung vật liệu nano carbon giúp tạo ra một mạng lưới gia cường trong ma trận lớp mạ, góp phần phân bố đồng đều lực tác động trên bề mặt lớp phủ và giảm sự tập trung ứng suất. Thứ hai, CNTs và graphene có đặc tính cơ học ưu việt, giúp cản trở sự di chuyển lệch mạng

và làm chậm quá trình biến dạng của lớp mạ khi chịu tác động mài mòn. Ngoài ra, cơ chế tinh mịn hạt tinh thể, cũng như các liên kết cơ học và hóa học có thể hình thành giữa các vật liệu nano và ma trận kim loại, qua đó nâng cao độ bền tổng thể của lớp phủ. Những yếu tố này góp phần làm giảm độ mài mòn của lớp mạ điện, đồng thời kéo dài tuổi thọ và hiệu suất chịu tải của lớp mạ.



**Hình 5.** Độ mài mòn của các lớp mạ điện đo trên thiết bị BEVS 2803

Các kết quả thu được phù hợp với xu hướng chung về mạ điện nanocomposite được tổng quan bởi nhóm nghiên cứu Albusalih, trong đó nhấn mạnh vai trò của vật liệu nano carbon trong tăng cường tính chất cơ học thông qua cơ chế mạng lưới gia cường truyền tải ứng suất, cản trở sự di chuyển lệch mạng và tinh mịn hạt tinh thể [4]. Đồng thời, nghiên cứu của nhóm Praveen và Venkatesha về lớp phủ Zn-Ni/CNT cũng cho thấy việc bổ sung CNT có thể cải thiện độ cứng/khả năng chịu mài mòn nhờ cấu trúc 1D tạo khung gia cường trong nền kim loại [10]. Điểm nổi bật của công trình này là kết hợp đồng thời vật liệu 1D (CNT) và 2D (graphene) trong cùng bề mạ Zn-Ni, qua đó đạt được hiệu ứng hiệp đồng: CNT đóng vai trò khung và cầu nối gia cường, trong khi graphene như lớp chắn phân tán ứng suất và hạn chế trượt bề mặt; cả hai cùng tăng

mật độ biên hạt và điều hướng cơ chế biến dạng trong nền Zn–Ni.

#### 4. KẾT LUẬN

Nhóm nghiên cứu đã chế tạo thành công lớp mạ điện hợp kim Zn–Ni gia cường CNM. Kết quả cho thấy lớp mạ điện Zn–Ni gia cường bằng vật liệu nano carbon có hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể đồng đều hơn so với lớp mạ thông thường. Đặc biệt, lớp phủ Zn–Ni/NC đạt độ cứng 350,21 HV, tăng 58,7% so với lớp mạ Zn–Ni không gia cường, đồng thời độ mài mòn giảm 4,47 lần, từ  $2,18 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N·m xuống còn  $4,88 \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/N·m. Những kết quả này khẳng định việc gia cường Gr và CNTs vào lớp mạ điện Zn–Ni không chỉ cải thiện cấu trúc vi mô mà còn nâng cao đáng kể độ cứng và khả năng chống mài mòn của lớp phủ, qua đó mở ra tiềm năng ứng dụng của nano carbon trong các lớp phủ bảo vệ.

**Lời cảm ơn:** This work was supported by the Vietnam Academy of Science and Technology (VAST) under the project code UDSPTM.03/23-24.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Urbina M, Rinaldi A, Cuesta-Lopez S, Sobetskii A, Slobozeanu AE, Szakalos P, Largeteau A, (2018). The methodologies and strategies for the development of novel material systems and coatings for applications in extreme environments: a critical review. *Manufacturing Review*, **5**, 9.
- [2] Tian W, Xie FQ, Wu XQ, Yang ZZ, (2009). Study on corrosion resistance of electroplating zinc–nickel alloy coatings. *Surface and Interface Analysis*, **41**(3), 251-254.
- [3] Gavrilă M, Millet JP, Mazille H, Marchandise D, Cuntz JM, (2000). Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and Coatings Technology*, **123**(2-3), 164-172.
- [4] Albusalih D, Weston D, Gill S, Al-Shamani AN, (2024). Review of electroplating techniques of nanocomposites. *AIP Conference Proceedings*, **3092**, 100002.
- [5] Speranza G, (2021). Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications. *Nanomaterials*, **11**(4), 967.
- [6] Popov VN, (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **43**(3), 61–102.
- [7] Gupta N, Gupta SM, Sharma SK, (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, **29**(5), 419–447.
- [8] Papageorgiou D, Kinloch I, Young R, (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, **90**, 75–127.
- [9] Ibrahim A, Klopocinska A, Horvat K, Abdel Hamid Z, (2021). Graphene-based nanocomposites: Synthesis, mechanical properties, and characterizations. *Polymers*, **13**(17), 2869.
- [10] Praveen BM, Venkatesha TV, (2009). Electrodeposition and properties of Zn–Ni–CNT composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, **482**(1–2), 53–57.
- [11] Yi L, Liu S, Wang Z, Sun C, (2024). Controlled compositions in Zn–Ni coatings by anode material selection. *Coatings*, **14**(9), 1119.
- [12] Li S, Song G, Zhang Y, Fu Q, Pan C, (2021). Graphene-reinforced Zn–Ni alloy composite coating on iron substrates by pulsed reverse electrodeposition and its high corrosion resistance. *ACS Omega*, **6**(21), 13728–

- 13741.
- [13] Albusalih D, Weston D, Gill S, Al-Shamani AN, (2024). Review of electroplating techniques of nanocomposites. *AIP Conference Proceedings*, **3092**, 100002.
- [14] Almonti D, Leonardi A, Mantini P, Galluzzi A, De Vanna L, Zucchelli A, Giorgi M, Giorgi R, (2024). Enhanced wear resistance and thermal dissipation of copper–graphene composite coatings by pulsed electrodeposition. *Materials*, **17(23)**, 6017.
- [15] Afzali P, Hadavifar M, Arsalani N, (2025). Single-step electrodeposition of CNT/GO–Zn composites for protective coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, **13**, 1528–1539.