

PHƯƠNG PHÁP GIẢM BONG NÚT LỚP MÀNG NIKEN TRÊN BỀ MẶT ĐIỆN CỰC TRỞ TITAN TRONG QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN

Đến Tòa soạn 28-6-2007

PHẠM ĐỨC THẮNG, LƯU MINH ĐẠI, TÔ DUY PHƯƠNG
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

The experiments producing nickel by the way of electrolyzing nickel sulfate were resulted. The researches had been conducted with the concentration of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution about 200 g/l, electric current density about 5 A/dm² and electric potential about 5 V. The electrolyse of nickel sulfate had been gained some thin nickel plates on the surface of inert titanium cathodes. The results showed that the peeling & cracking places have a distribution of large amount of rough inclusions with grain sizes from 5 to 10 μm . In the edges of thin nickel plates there were high irregular electric current density, therefore the thickness of plate is also different leading to the difference of surface tension in thin plate margins and making crack of nickel plate margin. The use of SLS-1 compound as follows $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3$ according to fixed proportion to permit dissolving almost all inclusions, the retained inclusion quantity was very small smooth only about 1 μm . The result had been gained whole thin nickel plates.

I - MỞ ĐẦU

Một trong những phương pháp để thu nhận được catốt môi cho điện phân niken từ niken sunfat là sử dụng điện cực trở titan. Quá trình mạ niken tạo lớp màng trên toàn bộ bề mặt catốt titan trong dung dịch điện ly khi chưa đạt đủ độ dày rất dễ bị bong, nứt vì một số nguyên nhân, yếu tố khác nhau.

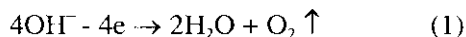
Để khống chế hiện tượng bong nứt màng mỏng niken, chúng tôi nghiên cứu để ra giải pháp công nghệ và đã tạo ra được các tấm niken mỏng khoảng 0,25 mm trên bề mặt catốt trở titan phẳng, mịn không bị khuyết tật, hàm lượng niken đạt trên 99%Ni theo số liệu phân tích của Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

II - THỰC NGHIỆM

1. Cơ sở của quá trình điện phân niken

Màng niken trên bề mặt điện cực titan được hình thành trong quá trình điện phân muối niken sunfat dư axit diễn ra như sau:

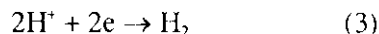
ở cực dương-anốt trở, kim loại không bị hoà tan, các anion OH^- bị oxi hóa nhường điện tích theo phản ứng (1).



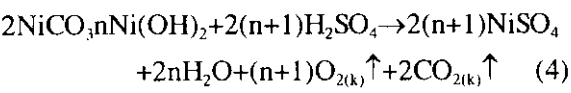
Ở cực âm – trên bề mặt catốt môi, cation Ni^{2+} bị khử thành niken kim loại theo phản ứng.



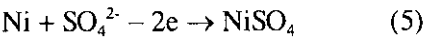
Đồng thời xảy ra phản ứng thoát hiđrô theo phản ứng (3).



Nếu quá trình điện phân có sử dụng anốt trở (điện cực là tấm titan dày khoảng 3 - 4 mm) làm cực dương, cation Ni^{2+} được bổ sung thông qua phản ứng hoà tan muối cacbonat bazơ niken nhờ lượng axit sunfuric dư theo phản ứng (4).



Trong quá trình mạ, cation Ni^{2+} được bổ sung thông qua phản ứng hoà tan anốt vào dung dịch điện ly thông qua phản ứng (5) ở cực dương.



2. Tạo màng niken trên bề mặt điện cực titan bằng phương pháp điện phân ở các điều kiện khác nhau

Để bảo đảm điều kiện ban đầu đồng nhất, sử dụng cùng một loại dung dịch niken sunfat với nồng độ khoảng 200 g/l $\text{NiSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$, mật độ

dòng khoảng 5 A/dm², điện áp 5 V, tỷ lệ diện tích bề mặt giữa anốt và catốt xấp xỉ 2, không sử dụng hệ thống lọc tuần hoàn. Cả hai quá trình được tiến hành theo từng đợt thí nghiệm điện phân tạo màng niken trên bề mặt điện cực titan như trình bày ở bảng 1.

Từ bảng 1 cho thấy trong cả hai trường hợp, sau một vài đợt đầu tiên các đợt tiếp theo màng niken có hiện tượng tự nứt rách và bong khỏi bề mặt titan. Đã tiến hành chụp ảnh phân tích thành phần, hình thái và tạp chất nhờ các thiết bị và các phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử AAF (Nhật Bản), quang phổ phát xạ plasma ICTMF của Mỹ, phân tích vi điện tử quét Hitachi S-4800 và kính hiển vi quang học Axiovert 100X.

Bảng 1: Chế độ thực nghiệm các đợt điện phân tạo màng niken trên điện cực titan

Đợt thực nghiệm Phương Pháp	Đợt No. 1	Đợt No. 2-3	Đợt No. 4	Đợt No. 5
Phương pháp 1 Điện phân với anốt Ni	Tạo màng trong thời gian 6 giờ, thu được tấm niken dày khoảng 0,25 mm	Tạo màng trong thời gian 6 giờ, thu được tấm niken dày khoảng 0,25 mm	Tạo màng đến thời điểm bị rách và bong khỏi bề mặt titan, thời gian từ 1 đến 2 giờ, độ dày từ 0,05 đến 0,1 mm	Sau khi xử lý dung dịch bằng hợp chất SLS-1 tiếp tục điện phân tạo màng thu được tấm niken như ở No. 1 và 2
Phương pháp 2 Điện phân với anốt trơ. (Nguồn cấp ion Ni: $\text{NiCO}_3.n\text{Ni}(\text{OH})_2$ - Thu được từ bã thải công nghiệp mạ niken	Tạo màng trong thời gian 6 giờ, thu được tấm niken dày khoảng 0,25 mm	Tạo màng đến thời điểm bị rách và bong khỏi bề mặt titan, thời gian từ 1 đến 2 giờ, độ dày từ 0,05 đến 0,1 mm	Tạo màng đến thời điểm bị rách và bong khỏi bề mặt titan, thời gian từ 0,5 đến 1 giờ, độ dày từ 0,02 đến 0,05 mm	Sau khi xử lý dung dịch bằng hợp chất SLS-1 tiếp tục điện phân tạo màng thu được tấm niken như ở No. 1

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các mẫu chế tạo theo phương pháp 2 được lấy ở chỗ tiếp giáp với nứt rách; đã tiến hành

phân tích EDX mặt cắt của màng niken bị nứt rách so sánh với màng niken không bị rách. Kết quả phân tích được cho thấy ở hình 1.

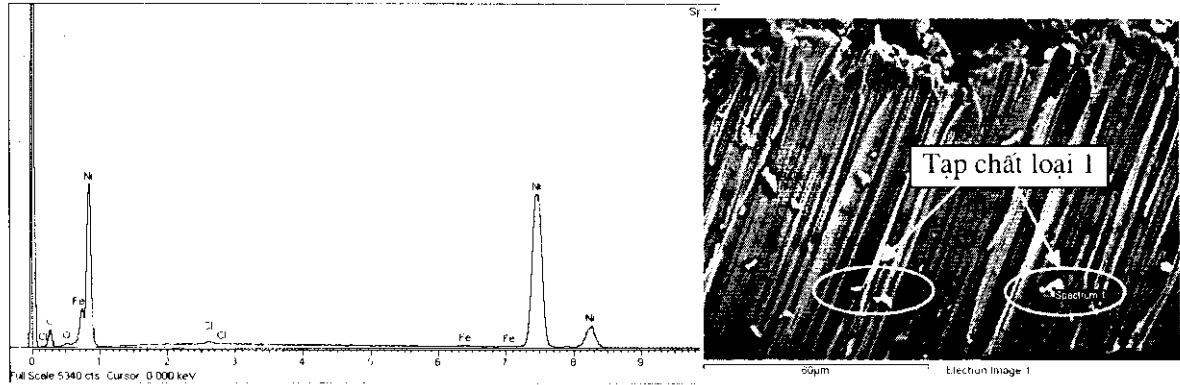
Project Notes: Mặt cắt tiếp giáp mép rách
(màng niken theo phương pháp 2)

Spectrum processing: No peaks omitted

Processing option: All elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 3

Standard:
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight, %	Atomic, %
C K	16,94	49,15
O K	0,91	1,98
Cl K	0,28	0,27
Fe K	0,21	0,13
Ni K	81,66	48,46
Totals	100,00	



Hình 1 trình bày kết quả phân tích phổ EDX mặt cắt tiếp giáp mép nứt rách (màng niken theo phương án 2), ảnh SEM mặt cắt và thành phần tạp chất dưới dạng hạt mịn.

Từ hình 2 cho thấy, ở những chỗ nứt rách có các tạp chất màu trắng kích thước khoảng 3 - 5 μm phân bố dày trên toàn bộ tiết diện của màng niken từ rìa mép vào, đặc biệt là ở các vùng rìa mép thì các tạp chất thô hơn. Kết quả phân tích cũng cho thấy thành phần của hạt tạp chất khá phức tạp, gồm nhiều nguyên tố như Ni (81,66%), C (16,94%), Cl (0,28%), O₂ (0,91%), Fe (0,21%) kết thành.

Ảnh quét EDX cũng cho thấy lượng tạp chất (tạm gọi là tạp chất loại 1) khá lớn đã xâm nhiễm và phân bố tương đối đều trên khắp mặt cắt. Kích thước trung bình của tạp chất là những vi hạt được phát sinh trong quá trình điện phân

khoảng 3 đến 5 μm . Thời kỳ đầu của quá trình điện phân dung dịch còn sạch cho phép chế tạo tấm màng được nguyên vẹn. Tuy nhiên, trong suốt quá trình điện phân dưới tác dụng của dòng điện các vi hạt tạp chất được hình thành, kết hợp lại và xuất hiện càng nhiều theo thời gian. Những tạp chất này khi dính bám vào bề mặt của màng niken trên điện cực titan sẽ là nguyên nhân hình thành ứng lực nội sinh khiến tấm màng tự rách, bong khỏi bề mặt điện cực trơ. Nếu không có cách xử lý loại bỏ thì chúng sẽ xâm nhiễm trầm trọng vào các lớp niken điện phân và hậu quả bong rách tất yếu sẽ xảy ra như đã nêu ở trên.

Để giải quyết vấn đề này, các tác giả đã nghiên cứu sử dụng hỗn hợp chất SLS-1 để bổ sung vào dung dịch điện phân, nhờ đó đã điện phân ở đợt 5 chế tạo được các tấm màng niken

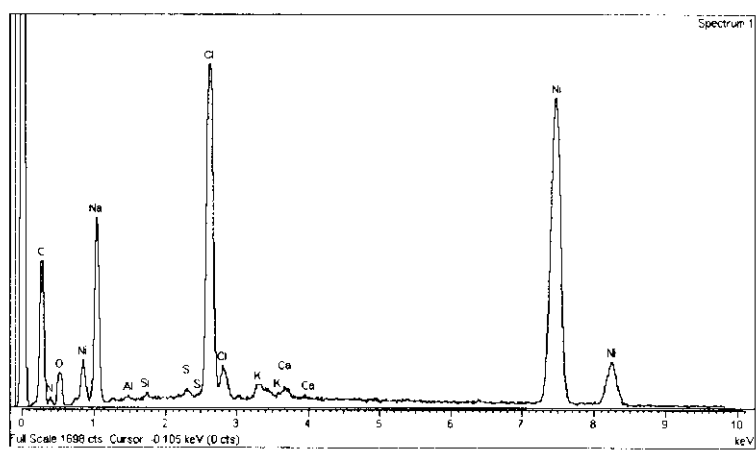
nguyên vẹn như ở đợt 1 và 2. Các kết quả phân tích EDX mẫu điện phân đợt 5 được thể hiện

như hình 2 (a và b) dưới đây:

Project Notes: Mặt cắt ở tấm màng nguyên vẹn không bị rách (màng niken theo phương án 2) được chế tạo ở đợt 5, phương án 2
Spectrum processing:
No peaks omitted
Processing option: All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 6
Standard:
C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
N Not defined 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM
K MAD-10 Feldspar 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM



Element	Weight, %	Atomic, %
C K	52,84	75,09
N K	0,00	0,00
O K	6,84	7,30
Na K	9,71	7,21
Al K	0,11	0,07
Si K	0,10	0,06
S K	0,10	0,05
Cl K	7,11	3,42
K K	0,23	0,10
Ca K	0,22	0,09
Ni K	22,74	6,61
Totals	100,00	



Hình 2: Mặt cắt ở tấm màng nguyên vẹn, không bị rách được chế tạo ở đợt 5, phương án 2

Hình 2 cho thấy khi sử dụng hợp chất SLS-1 quá trình điện phân theo đợt 5 ở phương án 2 các rìa mép phẳng, mịn không gợn, bong. Trên mặt tấm mỏng niken điện phân chỉ có ít tạp chất á nhỏ mịn.
Như vậy để loại trừ yếu tố bong, nứt do tạp chất gây bẩn dung dịch điện ly, trước lần điện phân đợt 4 đã bổ sung vào dung dịch hợp chất SLS-1; đó là hỗn hợp $H_2SO_4 + KC_{12}H_{25}SO_3$ theo

một tỷ lệ nhất định, cho phép hoà tan các tạp chất vi hạt loại 1. Nhờ hỗn hợp này đợt điện phân 4 đã thu được tấm màng niken nguyên vẹn. Các đợt điện phân tiếp theo cũng cho kết quả tốt tương tự sau khi dung dịch được xử lý bằng hợp chất SLS-1. Các tạp chất loại 1 sau xử lý hợp chất SLS-1 còn lại ít nhỏ mịn, mật độ thấp nên không ảnh hưởng nhiều đến độ bền của tấm màng.

Trên hình còn cho thấy các hạt thô xuất hiện, nhưng mật độ thấp nên không đủ gây bong nứt tấm màng. Từ đó cũng có thể thấy tồn tại một số hạt (gọi là tạp chất loại 2) với thành phần rất phức tạp được tổng hợp nên trong quá trình điện phân và hỗn hợp SLS-1 không loại bỏ được hết. Về tạp chất loại 2, thiết nghĩ cần có sự nghiên cứu sâu hơn để giải thích tại sao SLS-1 không thể hoà tan được chúng. Có thể nhận biết trước hết do dung dịch điện ly được bổ sung hợp chất loại bỏ được phần lớn tạp chất loại 1 đã làm thay đổi hoạt tính của niken, cũng do vậy đã phần nào giảm được sức căng màng mỏng niken khi hình thành, nên đã loại trừ được bong nứt.

Như vậy, sau mỗi đợt điện phân chỉ cần xử lý hóa chất để hoà tan các tạp chất vi hạt là có thể tạo được tấm màng niken nguyên vẹn với độ dày tùy ý. Phương pháp xử lý này tương đối đơn giản, không đòi hỏi phải dừng quá trình điện phân và có thể thao tác vào bất kỳ thời điểm nào cần thiết.

Tuy nhiên sau một số đợt lượng tạp chất kích thước lớn – các tạp chất loại 2 (từ 5 – 10 μm , khó tiêu hủy bằng hóa chất) tích tụ nhiều dần và xâm nhập nhiều hơn gây ra bong nứt rách cho tấm màng. Quá trình điện phân phải tạm dừng, dung dịch điện ly bắt buộc phải xử lý bằng các biện pháp tổng hợp với thời gian kéo dài tối thiểu 24 giờ.

Kết quả nghiên cứu này đã được áp dụng vào sản xuất niken ổn định trong thời gian qua.

IV - KẾT LUẬN

- Với nồng độ dung dịch niken sunfat $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được duy trì khoảng 200 g/l và mật độ dòng khoảng 5 A/dm², điện thế khoảng 5 V có thể chế tạo tấm màng niken nguyên vẹn qua một hoặc 2 đợt đầu tiên. Sau một thời gian điện phân dung dịch điện ly bị nhiễm bẩn, không thể

thu được tấm màng niken nguyên vẹn.

- Dưới tác dụng của dòng điện các vi hạt tạp chất (loại 1 và loại 2) trong dung dịch điện ly được hình thành càng nhiều theo thời gian. Như vậy có thể ghi nhận sự tồn tại của hai loại tạp chất này. Sự xuất hiện và dính bám của chúng vào bề mặt màng niken dẫn tới sự hình thành ứng lực nội sinh là nguyên nhân gây bong rách màng niken trên bề mặt điện cực titan.

- Khi bổ sung hợp chất SLS-1 ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3$) vào dung dịch điện phân với nồng độ thích hợp sẽ hoà tan các tạp chất loại 1 gây bẩn dung dịch hoặc khiến chúng nhỏ mịn lại (nhỏ hơn 1 μm) nhờ đó giảm tối đa tác nhân gây bong nứt. Kết quả thu được các tấm màng niken nguyên vẹn.

- Khi số lượng tạp chất loại 2 đủ lớn thì bắt buộc phải dừng quá trình điện phân để làm sạch dung dịch bằng các biện pháp tổng hợp khác (vấn đề này sẽ được các tác giả đề cập đến ở các công trình sau).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đinh Phạm Thái, Nguyễn Kim Thiết. Lý thuyết các quá trình luyện kim. Điện phân, Nxb. Giáo dục (1997).
2. Nguyễn Văn Lộc. Kỹ thuật mạ điện, Nxb. Công nhân Kỹ thuật Hà Nội (1978).
3. Việt Trường và Phương Hiệp. Kỹ thuật mạ, Nxb. Giao thông vận tải Tp. Hồ Chí Minh (2004).
4. A. Volsky, E. Sergievskaya. Theory of Metallurgical Processes - Pyrometallurgical Processes, Mir Publishers, Moscow 1978.
5. Lưu Minh Đại, Phạm Đức Thắng. Tuyển tập báo cáo Hội nghị KHCN Tuyển khoáng Toàn quốc lần thứ II, Hà Nội-11/2005, Tr. 87 - 95.