

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

Trần Văn Hậu

**NGHIÊN CỨU CHÉ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
LỚP MẠ ĐIỆN NANO GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GRAPHEN**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: 944012801QTD

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ

Hà Nội – 2021

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Nguyễn Phương Hoài Nam
2. TS. Bùi Hùng Thắng

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại..... vào hồigiờ.....ngày.....tháng.....năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin – Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội.

MỞ ĐẦU

Ngày nay, công nghệ bề mặt được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành, nhiều lĩnh vực để tạo ra lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại khỏi tác động của các yếu tố bên ngoài như hiện tượng mài mòn do ma sát, hiện tượng ăn mòn kim loại, các hiện tượng đã góp phần gây ra những tổn thất rất lớn về kinh tế. Thông thường, các chi tiết máy luôn hoạt động liên tục trong các điều kiện làm việc khắc nghiệt như trong buồng đốt ở nhiệt độ cao hoặc trong các khu công nghiệp đầy bụi bẩn và hóa chất, điều này dẫn đến tuổi thọ của động cơ và chi tiết máy giảm đi đáng kể do các hiện tượng bị ăn mòn hoặc bị mài mòn do ma sát. Các thiệt hại sẽ không thể phục hồi hoặc có thể phục hồi với chi phí bảo dưỡng, thay thế linh kiện cao nhưng hiệu suất giảm so với ban đầu. Vì vậy, bài toán đặt ra cho các nhà sản xuất là làm sao để kiểm soát các hiện tượng ăn mòn và mài mòn bề mặt kim loại nhằm nâng cao tuổi thọ cho động cơ và chi tiết máy. Điều này cho thấy rằng vấn đề bảo vệ bề mặt kim loại khỏi các tác động ăn mòn do môi trường hoặc các tác động mài mòn do ma sát đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực công nghệ bề mặt. Sử dụng hợp lý những công nghệ bề mặt có thể ngăn chặn hoặc ít nhất là làm chậm lại quá trình ăn mòn và mài mòn.

Mạ điện là phương pháp được cho là đơn giản, dễ thiết lập, phù hợp với chi phí kinh tế thấp. Đây là một phương pháp cũ thường được dùng trong những quy trình kỹ thuật bề mặt để bảo vệ vật liệu nền khỏi tác động của môi trường. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng lớp mạ điện để lựa chọn vật liệu thích hợp để tạo nên lớp mạ, một số kim loại điển hình dùng cho mạ điện như: kẽm, đồng, niken, crôm, sắt, bạc, vàng... Trong đó, Ni là một

trong những vật liệu được sử dụng khá phổ biến bởi vật liệu niken có tính chất cơ học cao (450 ÷ 500 MPa), khả năng ổn định, chống ăn mòn lớn. Để nâng cao các tính chất cơ lý của lớp mạ điện người ta đã sử dụng các vật liệu cấu trúc nano để làm tăng tính chất cơ học, chất lượng lớp mạ điện, giúp nâng cao độ cứng, độ bền và khả năng chống mài mòn và ăn mòn cho lớp mạ điện.

Vật liệu graphen cấu trúc nano sở hữu những tính chất cơ học vượt trội so với các vật liệu khác và được đánh giá là vật liệu bền nhất với mô-đun Young là 1 TPa, sức bền nội tại 130 GPa. Những chỉ số đó cho thấy độ bền cơ học của graphen lớn hơn 200 lần so với thép A36. Graphen là vật liệu vô cùng nhẹ, diện tích bề mặt lớn 2630 m²/g và tương đối trơ về mặt hóa học. Sự kết hợp giữa graphen và kim loại niken để tạo ra lớp mạ điện nhằm mục đích cải thiện những tính chất về cơ học, chống mài mòn và chống ăn mòn... đang là hướng nghiên cứu còn khá mới mẻ và đầy triển vọng phù hợp với xu thế nghiên cứu của quốc tế. Với lý do đó, chúng tôi chọn đề tài "**Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của lớp mạ điện nano gia cường vật liệu graphen**" để thực hiện luận án tiến sĩ của mình.

Mục tiêu của luận án: là chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen với các tính chất cơ học được cải thiện, khả năng chống mài mòn và chống ăn mòn được nâng cao so với lớp mạ điện niken thông thường.

Bố cục của luận án: Ngoài phần Mở đầu, Kết luận, Danh mục công bố và Tài liệu tham khảo, nội dung chính của luận án được trình bày trong bốn chương.

- Chương 1: Giới thiệu về vật liệu graphen và công nghệ chế tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen.

- Chương 2: Trình bày phương pháp thực nghiệm chế tạo, khảo sát tính chất của vật liệu gia cường và các lớp mạ điện nano compozit

- Chương 3: Trình bày kết quả nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu GNPs, GNPs sau khi nghiền và GNPs-COOH.

- Chương 4: Trình bày kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc và tính chất của lớp mạ điện Ni, Ni/GNPs và Ni/GNPs-COOH.

CHƯƠNG 1. GIỚI THIỆU VỀ VẬT LIỆU GRAPHEN VÀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO LỚP MẠ ĐIỆN NIKEN GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GRAPHEN

Vật liệu Gr cấu trúc nano đang nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu trong nhiều năm gần đây bởi vật liệu này đang sở hữu những đặc tính cơ-lý đặc biệt và vượt trội so với các vật liệu khác. Vì vậy vật liệu Gr có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong nhiều lĩnh vực, một trong số các tiềm năng đó là ứng dụng làm thành phần gia cường cho vật liệu compozit như polymer, kim loại, hoặc gốm. Tuy nhiên, do tính chất trơ về mặt hóa học nên vật liệu Gr cần được biến tính bề mặt với các nhóm chức thích hợp để đảm bảo sự tương thích đối với từng ứng dụng gia cường cụ thể. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng đã trình bày chi tiết các phương pháp chế tạo lớp mạ điện niken và các cơ chế gia cường của vật liệu compozit kim loại bao gồm cơ chế truyền tải lực, cơ chế vòng Orowan, cơ chế hệ số giãn nở nhiệt không cân bằng, hiệu ứng Hall-Petch. Một số kết quả đạt được của các nhóm nghiên cứu về lớp mạ điện niken gia cường bằng vật liệu Gr cấu trúc nano từ năm 2013 đến năm 2020 được tổng hợp và trình bày. Những nội dung đã trình bày ở chương này được sử dụng làm cơ sở để

nghiên cứu và so sánh với lớp mạ điện chế tạo được, đồng thời là cơ sở để giải thích về các cơ chế gia cường của vật liệu Gr đối với lớp mạ điện Ni chế tạo được trong luận án.

CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO, KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU GIA CƯỜNG VÀ CÁC LỚP MẠ ĐIỆN NANO COMPOZIT

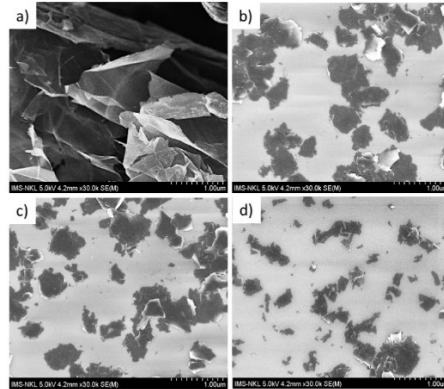
Trong chương này, chúng tôi đã trình bày chi tiết quá trình chế tạo các lớp mạ Ni, lớp mạ điện niken gia cường vật liệu GNPs không biến tính (Ni/GNPs) và vật liệu niken gia cường vật liệu GNPs biến tính (Ni/GNPs-COOH) bao gồm việc thay đổi kích thước vật liệu GNPs bằng thiết bị nghiền bi năng lượng cao với các thời gian nghiền từ 1 giờ đến 5 giờ tương ứng với các loại vật liệu GNPs1, GNPs2, GNPs3, GNPs4, GNPs5, biến tính bề mặt vật liệu GNPs sau khi nghiền với các thời gian khác nhau, phân tán các loại vật liệu GNPs-COOH (bao gồm GNPs1-COOH, GNPs2-COOH, GNPs3-COOH, GNPs4-COOH, GNPs5-COOH) vào dung dịch mạ điện và tiến hành mạ điện. Các kỹ thuật được sử dụng trong quá trình mạ điện cũng được trình bày chi tiết bao gồm quá trình gia công xử lý bề mặt kim loại nền, các thông số về nhiệt độ, mật độ dòng điện, độ pH... Quá trình khảo sát, nghiên cứu về cấu trúc bề mặt, tính chất của các vật liệu GNPs, GNPs1, GNPs2, GNPs3, GNPs4, GNPs5, khả năng phân tán và độ ổn định của các loại vật liệu GNPs-COOH trong nước cất cũng như các phép phân tích về cấu trúc và tính chất bao gồm độ cứng tế vi, tính chất chống mài mòn và chống ăn mòn của các lớp mạ điện Ni, Ni/GNPs và các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH (bao gồm Ni/GNPs1, Ni/GNPs2, Ni/GNPs3, Ni/GNPs4,

Ni/GNPs5) đã chế tạo trong luận án được thực hiện kỹ càng và chi tiết.

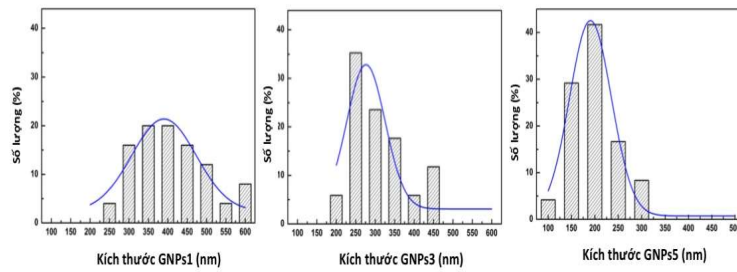
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU GNPs, GNPs SAU KHI NGHIỀN VÀ GNPs-COOH

3.1. Ảnh hưởng của thời gian nghiền bi năng lượng cao đến hình thái học bề mặt và đặc trưng cấu trúc của vật liệu GNPs

3.1.1. Hình thái học bề mặt của vật liệu GNPs



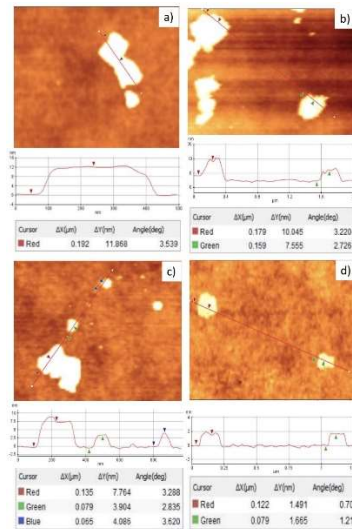
Hình 3.1. Hình ảnh FESEM của vật liệu a) GNPs, b) GNPs1, c) GNPs3, d) GNPs5



Hình 3.2. Thống kê kích thước của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền

Dưới tác dụng của những va chạm mang năng lượng cao của hệ bi trong quá trình nghiền, vật liệu GNPs bị vỡ ra thành từng mảnh nhỏ với kích thước từ vài chục đến vài trăm nanomet (Hình 3.1). Hình ảnh FESEM (Hình 3.1) và phổ thống kê kích thước vật liệu (Hình 3.2) cho thấy sự thay đổi của kích thước của vật liệu GNPs theo các thời gian nghiền khác nhau, thời gian nghiền càng lâu kích thước vật liệu càng nhỏ. Tuy nhiên bề mặt vật liệu GNPs sau khi nghiền xuất hiện nhiều vết đứt gãy, điều này chứng tỏ quá trình nghiền bi đã ảnh hưởng đến bề mặt của vật liệu GNPs.

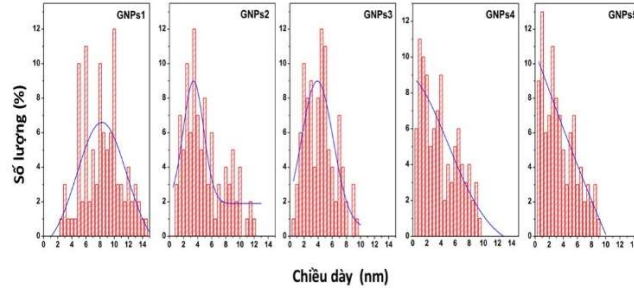
3.1.2. Sự thay đổi chiều dày của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền



Hình 3.3. Hình ảnh AFM của vật liệu a) GNPs, b) GNPs1, c) GNPs3, d) GNPs5

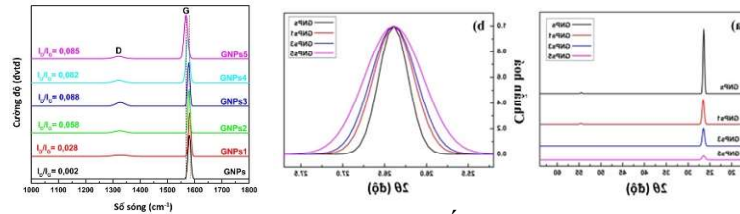
Kết quả AFM (Hình 3.3) và thống kê độ dày (Hình 3.4) cho thấy chiều dày của vật liệu GNPs giảm dần theo thời gian nghiền.

Sau 5 giờ nghiền, chiều dày vật liệu GNPs phân bố từ 0,5 nm đến 4 nm, trong đó kích thước 1 nm chiếm số lượng lớn nhất trên 12%. Các kết quả trên cho thấy quá trình nghiền bi năng lượng cao có khả năng bóc tách vật liệu GNPs thành các tấm mỏng hơn một cách hiệu quả.

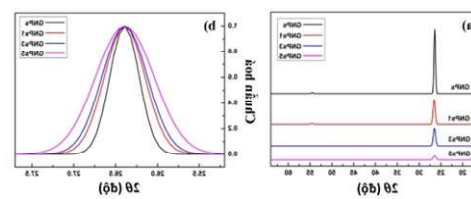


Hình 3.4. Thống kê độ dày của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền

3.1.3. Đánh giá tác động của quá trình nghiền bi đến cấu trúc vật liệu GNPs



Hình 3.5. Phổ Raman của vật liệu GNPs với các thời gian nghiền khác nhau



Hình 3.6. a) Kết quả XRD của vật liệu GNPs trước và sau khi nghiền, b) Định nhiễu xạ (002) của vật liệu GNPs trước và sau khi nghiền đã chuẩn hoá

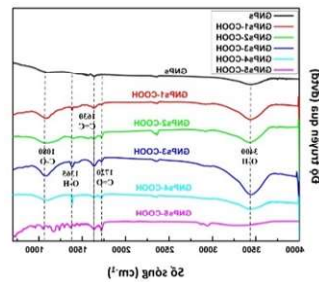
Kết quả Raman (Hình 3.5) cho thấy những sai hỏng trong cấu trúc của vật liệu GNPs do quá trình nghiền bi gây ra là không đáng kể. Bên cạnh đó, kết quả XRD (Hình 3.6) cho thấy quá trình

nghiên bi năng lượng cao đã làm cho vật liệu GNPs bóc tách thành các lớp mỏng hơn mà không gây ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc của vật liệu GNPs.

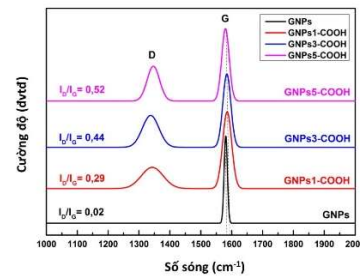
3.2. Đặc trưng của vật liệu GNPs-COOH

3.2.1. Đặc trưng về thành phần nhóm chức của vật liệu

Vật liệu GNPs sau khi biến tính được gắn các nhóm chức –COOH thể hiện thông qua phổ FTIR (Hình 3.7) với sự xuất hiện của các đỉnh hấp thụ tại các số sóng 3400 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm chức –COOH. Đối với vật liệu GNPs không biến tính, hầu như không xuất hiện các đỉnh hấp thụ tại các bước sóng kể trên.



Hình 3.7. Phổ hấp thụ hồng ngoại của GNPs-COOH



Hình 3.8. Phổ Raman của các loại vật liệu GNPs sau khi biến tính

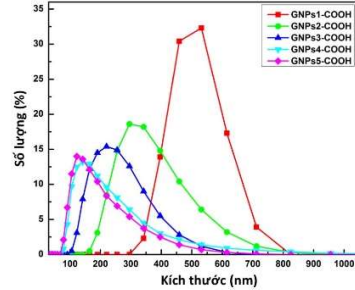
3.2.2. Đặc trưng về cấu trúc của vật liệu GNPs-COOH

Quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc của vật liệu GNPs sau khi nghiền. Kết quả Raman (Hình 3.8) cho thấy rằng các loại vật liệu GNPs1, GNPs3, GNPs5 sau khi biến tính đều xuất hiện các đỉnh sai hỏng D tại số sóng 1340 cm^{-1} với các tỉ lệ sai hỏng I_D/I_G lần lượt là 0,29; 0,44 và 0,52 tương ứng với các loại vật liệu GNPs1-COOH, GNPs3-COOH và GNPs5-COOH. Điều này chứng tỏ rằng quá trình biến tính đã tác động và hình

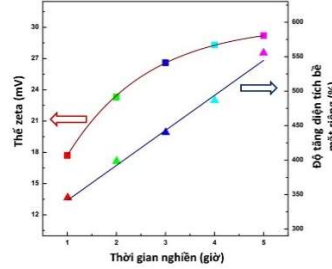
thành nên các sai hỏng trong cấu trúc mạng của vật liệu GNPs sau khi nghiền

3.3. Kết quả nghiên cứu khả năng phân tán và độ ổn định của vật liệu GNPs-COOH

3.3.1. Phổ phân bố kích thước hạt của vật liệu GNPs-COOH



Hình 3.9. Phổ phân bố kích thước hạt của vật liệu GNPs-COOH



Hình 3.10. Thế zeta và diện tích bề mặt riêng của vật liệu GNPs theo thời gian nghiền

Kết quả đo (Hình 3.9) cho thấy phổ kích thước của vật liệu GNPs giảm dần theo thời gian nghiền, vật liệu GNPs sau khi nghiền đến 5 giờ đã đạt đến trạng thái bão hòa với kích thước trên 400 nm giảm dần, chỉ chiếm 2,5% số lượng, trong khi đó số lượng vật liệu có kích thước khoảng 120 nm chiếm phần lớn với 15% số lượng. Bên cạnh đó phổ phân bố kích thước còn cho thấy vật liệu GNPs-COOH phân tán vào trong môi trường nước khá đồng đều và không có bất kỳ hiện tượng kết đám nào xảy ra giữa các vật liệu GNPs với nhau.

3.3.2. Đánh giá độ ổn định phân tán của vật liệu GNPs-COOH trong môi trường nước

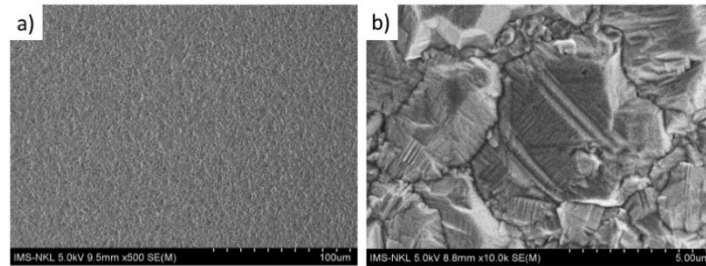
Đồ thị Hình 3.10 cho thấy giá trị độ lớn của thế zeta tăng dần theo thời gian nghiền từ 17 mV đối với vật liệu GNPs1-COOH

đến 29,2 mV đối với vật liệu GNPs5-COOH. Kết quả này được quy cho quá trình nghiền bi năng lượng cao đã làm giảm kích thước và chiều dày của vật liệu GNPs làm diện tích bề mặt riêng của vật liệu GNPs tăng lên dẫn đến số lượng nhóm chức -COOH liên kết với vật liệu GNPs nhiều hơn qua đó làm tăng khả năng phân tán của vật liệu GNPs trong môi trường nước.

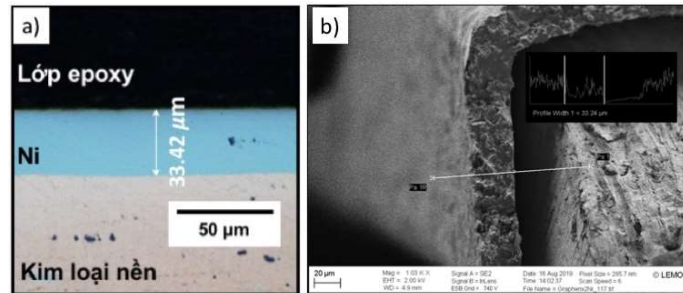
CHƯƠNG 4. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CỦA LỚP MẠ ĐIỆN Ni, Ni/GNPs, Ni/GNPs-COOH

4.1. Đặc trưng cấu trúc và tính chất của lớp mạ điện niken

4.1.1. Cấu trúc và thành phần của lớp mạ điện niken

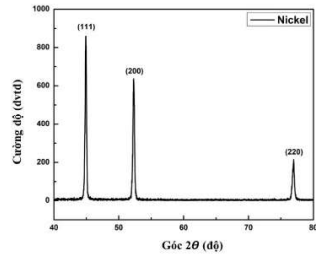


Hình 4.1. Hình ảnh FESEM bề mặt lớp mạ điện Ni ở a) Độ phân giải 0,5 k, b) Độ phân giải 10 k

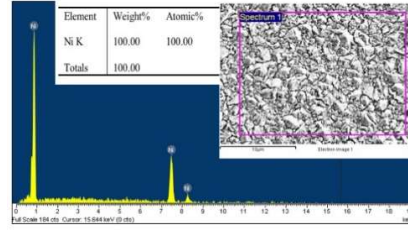


Hình 4.2. Kết quả đo độ dày của lớp mạ điện niken a) Hình ảnh quang học, b) Hình ảnh SEM

Hình 4.1. là ảnh FESEM bề mặt lớp mạ điện Ni với độ đồng đều cao (Hình 4.1a), kích thước hạt Ni lên đến vài micron (Hình 4.1b). Hình 4.2 là kết quả đo độ dày của lớp mạ điện Ni, kết quả cho thấy lớp mạ điện Ni có độ dày khoảng 30,42 μm khi đo trên kính hiển vi quang học và độ dày khoảng 33,24 μm khi đo trên ảnh SEM.



Hình 4.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp mạ điện niken



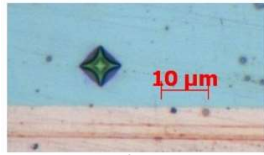
Hình 4.3. Phổ tán sắc năng lượng phân tích thành phần lớp mạ điện Ni

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4.3) cho thấy sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu Ni, với sự tạo mầm hình thành tinh thể Ni theo các mặt phẳng mạng (111), (200) và (220). Từ giản đồ XRD của lớp mạ điện Ni, kích thước trung bình của tinh thể Ni tính toán được là 25,62 nm

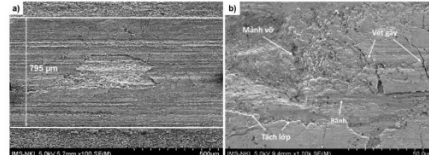
Kết quả phân tích thành phần (Hình 4.4) chỉ ra rằng thành phần lớp mạ điện Ni có thành phần kim loại niken chiếm 100% khối lượng tại nhiều vị trí khảo sát khác nhau trên bề mặt lớp mạ điện. Kết quả này cho thấy lớp mạ điện niken chế tạo được có độ tinh khiết cao, không chứa bất kỳ thành phần tạp chất nào.

4.1.2. Đặc tính cơ-lý của lớp mạ điện Ni

4.1.2.1. Độ cứng lớp mạ điện Ni



Hình 4.5. Ảnh FESEM bề mặt của rãnh mài mòn của lớp mạ điện niken a) độ phân giải 0,1 k, b) độ phân giải 1k

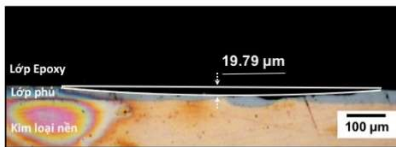


Hình 4.6. Ảnh FESEM bề mặt của rãnh mài mòn của lớp mạ điện niken a) độ phân giải 0,1 k, b) độ phân giải 1k

Hình 4.5. là ảnh quang học mũi đâm đo độ cứng lớp mạ điện Ni. Kết quả đo độ cứng là giá trị trung bình độ cứng của 20 điểm đo trên bề mặt vật liệu Ni. Kết quả chỉ ra rằng lớp mạ điện Ni có độ cứng là 187 ± 7 HV.

4.1.2.2. Kết quả đánh giá về tính chất mài mòn của lớp mạ điện Ni

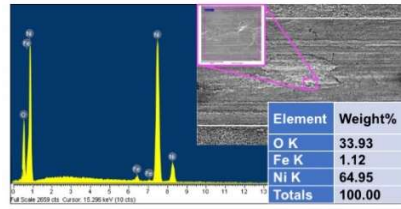
Hình ảnh FESEM (Hình 4.6) cho thấy độ rộng rãnh mài mòn của lớp mạ điện Ni có giá trị $795 \mu\text{m}$, bề mặt bị phá hủy nặng nề khi bị mài mòn với sự xuất hiện nhiều vết cắt sâu và bị bong tróc cả mạng lớn, những dấu hiệu này cho thấy bề mặt bị mài mòn nặng theo cơ chế bám dính.



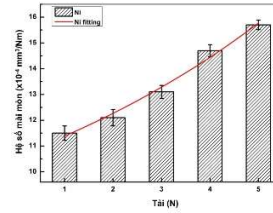
Hình 4.4. Ảnh quang học mặt cắt ngang của rãnh mài mòn của lớp mạ điện niken

Kết quả nghiên cứu mặt cắt ngang của rãnh mài mòn Hình 4.7 cho thấy độ sâu lớn nhất của rãnh mài mòn là $19,79 \mu\text{m}$. Phân tích thành phần (Hình 4.8) tại rãnh mài mòn xuất hiện hai thành phần khác là oxy và sắt với tỉ lệ khối lượng lần lượt là 33,93% và

1,12%. Kết quả này cho thấy quá trình mài mòn đã hình thành lớp oxit trên bề mặt bên cạnh thành phần sắt do một số mảnh vỡ của đầu bi của thiết bị kiểm tra độ mài mòn để lại trên bề mặt rãnh.



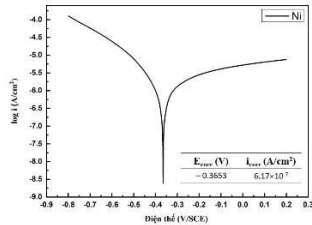
Hình 4.5. Phân tích thành phần EDS trên rãnh mài mòn của lớp mạ điện niken



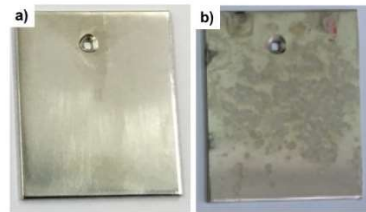
Hình 4.6. Độ mài mòn của lớp mạ điện niken đối với các tải khác nhau

Kết quả tính toán độ mài mòn của lớp mạ điện Ni cho thấy rằng với điều kiện tải 1 N độ mài mòn là $11,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ trong khi ở điều kiện tải 5 N độ mài mòn lên đến $15,7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

4.1.2.3. Kết quả đánh giá khả năng bị ăn mòn của lớp mạ điện Ni



Hình 4.10. Đường cong phân cực của lớp mạ điện Ni

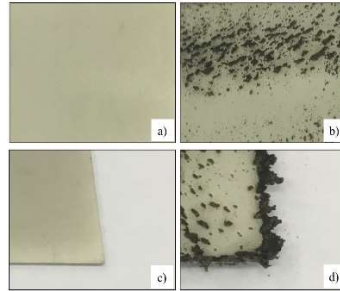


Hình 4.7. Hình ảnh quang học của lớp mạ điện niken a) trước và b) sau khi thử nghiệm phun muối trong 96 giờ

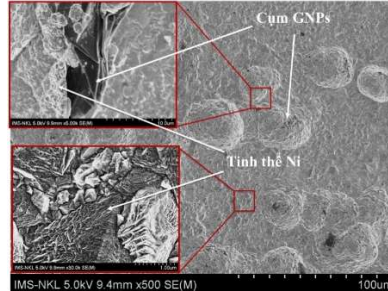
Từ đường cong phân cực (Hình 4.10) thế ăn mòn và mật độ dòng ăn mòn được xác định với các giá trị lần lượt là -0,3653 V

và $6,17 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Bên cạnh đó kết quả thử nghiệm phun muối trong 96 giờ cho thấy lớp mạ điện có độ tổn hao khối lượng là 27,5 mg. Hình ảnh quang học (Hình 4.11) cho thấy dấu hiệu ăn mòn mạnh trên bề mặt lớp mạ điện sau khi thử nghiệm phun muối.

4.2. Đặc trưng cấu trúc và tính chất cơ học của lớp mạ điện Ni/GNPs



Hình 4.12. Ảnh quang học của lớp mạ điện tại các vị trí biên và tâm của lớp mạ a) Ni, b) Ni/GNPs

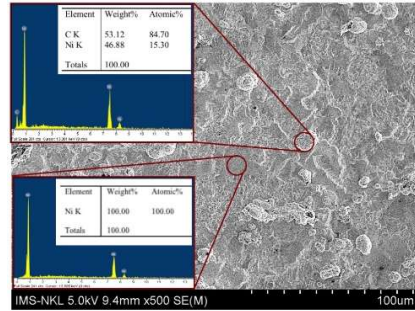


Hình 4.13. Hình ảnh FESEM bề mặt của lớp mạ điện Ni/GNPs

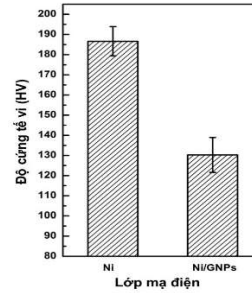
Hình 4.12 cho thấy lớp mạ điện Ni có bề mặt mịn, đồng đều ở tất cả các vị trí biên và tâm trong khi đó lớp mạ điện Ni/GNPs có bề mặt sần sùi, không đồng nhất, thành phần GNP tập trung thành các cụm lớn trên toàn bộ bề mặt lớp mạ điện Ni/GNPs và tập trung dày đặc tại các vị trí biên của lớp mạ điện. Hình 4.13 cho thấy bề mặt lớp mạ điện Ni/GNPs có cấu trúc không đồng đều với nhiều cụm lớn phân bố rời rạc, các cụm lớn này đa số là các tấm GNP kích thước lớn kết dính lại với nhau.

Phép phân tích EDS (Hình 4.14) cho thấy tại các vị trí mặt phẳng của lớp mạ điện Ni/GNPs thành phần niken chiếm 100% về khối lượng, ngược lại tại các vị trí là cụm lớn, hàm lượng

cácbon chiếm đến 53,12%. Các kết quả này cho thấy lớp mạ điện Ni/GNPs có hàm lượng cácbon phân bố không đồng đều, phần lớn chỉ tập trung thành cụm.



Hình 4.14. Kết quả phân tích EDS tại các vị trí khác nhau trên bề mặt lớp mạ điện Ni/GNPs



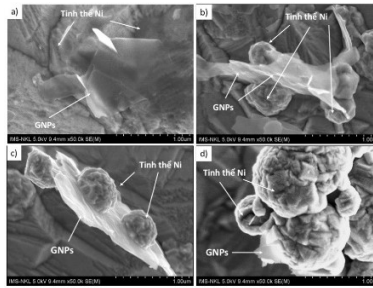
Hình 4.15. Đồ thị so sánh độ cứng của lớp mạ điện Ni và lớp mạ điện Ni/GNPs

Đồ thị (Hình 4.15) cho thấy lớp mạ điện Ni có độ cứng là 187 HV, trong khi độ cứng của lớp mạ điện Ni/GNPs giảm xuống còn 130 HV. Điều này chứng minh vật liệu GNPs không biến tính không có khả năng tăng cường độ cứng cho lớp mạ điện Ni do vật liệu GNPs trợ về mặt hóa học nên không có khả năng phân tán đồng đều trong dung dịch mạ điện, điều này dẫn đến sự phân bố vật liệu GNPs bên trong lớp mạ điện Ni/GNPs không đồng đều, hình thành nên cấu trúc xốp, làm giảm độ sít chặt trong cấu trúc tinh thể, dẫn đến giảm độ cứng của lớp mạ điện tạo thành.

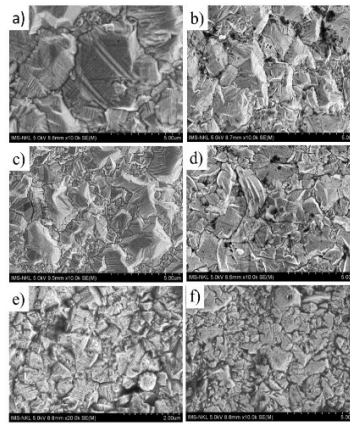
4.3. Đặc trưng cấu trúc và tính chất cơ học của lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

4.3.1. Các đặc trưng bề mặt của lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

4.3.1.1. Hình thái học bề mặt và cơ chế tạo mầm tinh thể Ni trên lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH



Hình 4.17. Ảnh FESEM của lớp mạ điện a) Ni/GNPs1 khi chưa hình thành tinh thể trên bề mặt vật liệu GNPs và quá trình tạo mầm tinh thể niken trên bề mặt vật liệu GNPs của các lớp mạ điện b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs3, d) Ni/GNPs5



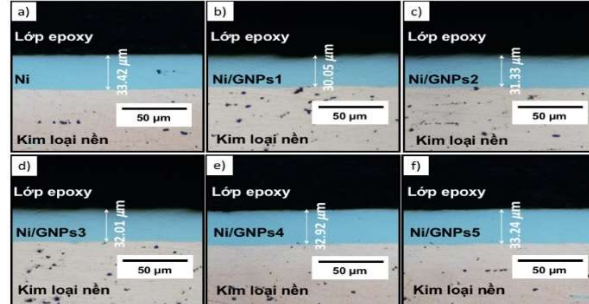
Hình 4.18. Hình ảnh bề mặt của lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs2, d) Ni/GNPs3, e) Ni/GNPs4, f) Ni/GNPs5

Hình 4.17 cho thấy vật liệu GNPs5 kích thước nhỏ đóng vai trò vừa tạo mầm hình thành tinh thể niken vừa ngăn chặn quá trình phát triển lớn lên của tinh thể niken, đồng thời hạn chế sự hình thành các nếp gấp trong quá trình mạ điện. Điều này làm giảm cấu trúc xốp và tăng độ sít chặt cho lớp mạ điện. Hình 4.18 cho thấy kích thước các hạt niken giảm dần đồng thời độ đồng đều về kích thước của các hạt niken tăng dần khi giảm kích thước vật liệu GNPs. Điều này đã chứng minh rằng khi sử dụng vật liệu GNPs-COOH có kích thước nhỏ làm thành phần gia cường thì kích thước hạt niken hình thành càng bé và càng đồng đều.

4.3.1.2. Đánh giá mặt cắt ngang của lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

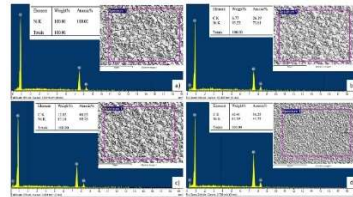
Hình 4.19 cho thấy độ dày của các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH bé hơn so với lớp mạ điện Ni thuần. Điều này chứng minh sự có mặt của thành phần GNPs-COOH trong dung dịch Watts

đã làm giảm nhẹ hiệu suất dòng điện của quá trình mạ điện. Khi sử dụng vật liệu GNPs5-COOH làm chất gia cường thì chiều dày lớp mạ điện Ni/GNPs5 lớn hơn so với các vật liệu gia cường khác, chứng tỏ vật liệu GNPs5-COOH cho hiệu suất dòng điện cao hơn so với các vật liệu còn lại

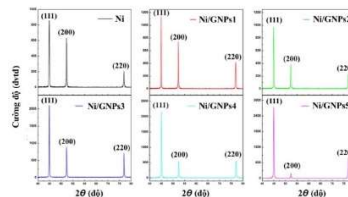


Hình 4.19. Hình ảnh quang học mặt cắt ngang của các lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs2, d) Ni/GNPs3, e) Ni/GNPs4, f) Ni/GNPs5

4.3.1.3. Đặc trưng cấu trúc và thành phần của lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH



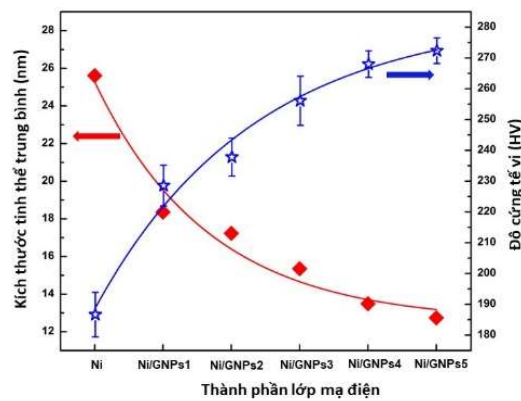
Hình 4.20. Kết quả phân tích EDS của các lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs2, d) Ni/GNPs5



Hình 4.21. Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs2, d) Ni/GNPs3, e) Ni/GNPs4, f) Ni/GNPs5

Hình 4.20 cho thấy rằng, với lớp mạ điện Ni thuần thành phần niken chiếm 100% khối lượng. Đối với lớp mạ điện

Ni/GNPs-COOH, hàm lượng cacbon chiếm từ 6,77% đến 16,41% theo khối lượng của các lớp mạ điện tùy thuộc vào kích thước vật liệu GNPs-COOH đã sử dụng. Kích thước vật liệu GNPs càng nhỏ thì hàm lượng cacbon bên trong lớp mạ điện càng cao. Biểu đồ XRD (Hình 4.21) cho thấy sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của thành phần niken đối với tất cả các lớp mạ điện. Tuy nhiên sự có mặt của thành phần GNPs bên trong nền kim loại niken đã làm hướng ưu tiên phát triển tinh thể dọc theo mặt phẳng (200) giảm so với mặt phẳng (220). Với kích thước vật liệu GNPs-COOH càng nhỏ thì định hướng ưu tiên phát triển tinh thể dọc theo mặt phẳng (200) càng giảm.



Hình 4.22. Độ cứng tế vi và kích thước tinh thể niken trung bình của lớp mạ điện Ni và lớp mạ điện Ni gia cường vật liệu GNPs-COOH

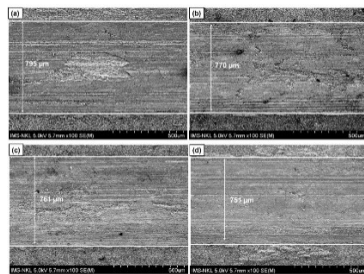
Dựa vào biểu đồ XRD kết hợp với phương trình Debye-Scherrer, kích thước tinh thể trung bình của các lớp mạ điện được tính toán (Hình 4.22). Kết quả cho thấy vật liệu GNPs-COOH càng bé thì kích thước tinh thể trung bình của niken càng nhỏ.

4.3.2. Đặc trưng độ cứng của lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

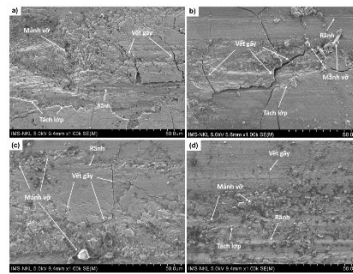
Kết quả đo độ cứng (Hình 4.22) cho thấy lớp mạ điện Ni độ cứng đo được là 187 HV, đối với lớp mạ điện Ni/GNPs1, Ni/GNPs2, Ni/GNPs3, Ni/GNPs4, Ni/GNPs5 độ cứng đo được lần lượt là 229 HV, 238 HV, 256 HV, 268 HV và 273 HV. Lớp mạ điện Ni/GNPs5 có độ cứng cao nhất và cao hơn 47% so với lớp mạ điện Ni. Điều này được giải thích do sự phân tán đồng đều của vật liệu GNPs5-COOH trong dung dịch Watts dẫn đến sự phân bố đồng đều của vật liệu này bên trong nền kim loại niken. Bên cạnh đó, việc sử dụng GNPs5-COOH đã giảm kích thước hạt cũng như kích thước tinh thể trung bình của niken dẫn đến việc hình thành hiệu ứng mịn hạt..

4.3.3. Đặc trưng chống mài mòn của các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

4.3.3.1. Hình thái học bề mặt của rãnh mài mòn



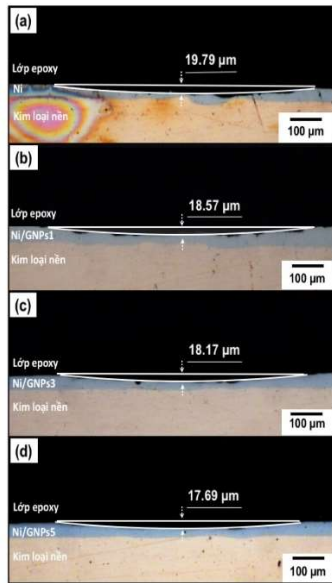
Hình 4.23. Hình ảnh FESEM của bề mặt rãnh mài mòn ở độ phân giải thấp của các lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs3, d) Ni/GNPs5



Hình 4.24. Hình ảnh FESEM ở độ phân giải cao bề mặt của rãnh mài mòn của các lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs3, d) Ni/GNPs5

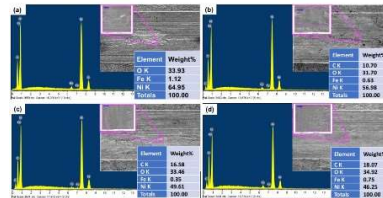
Hình 4.23 cho thấy bề mặt lớp mạ điện Ni bị phá hủy nghiêm trọng do quá trình mài mòn gây ra, tuy nhiên mức độ phá hủy

giảm dần khi sử dụng vật liệu gia cường kích thước bé. Hình thái bề mặt rãnh mài mòn của lớp mạ điện Ni/GNPs5 mịn hơn, các rãnh cắt nhỏ và nông hơn, dấu hiệu bong tróc bé. Hình 4.24 cho thấy rõ ràng hơn về tính chất chống mài mòn của vật liệu GNPs-COOH kích thước bé khi sự phá hủy bề mặt của các lớp mạ điện giảm đi đáng kể, các vết gãy có xu hướng thu hẹp lại, bề mặt mài mòn trở nên mịn hơn, bề mặt ít bị bong tróc hơn.

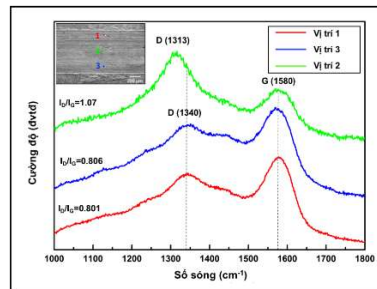


Hình 4.25. Hình ảnh quang học mặt cắt ngang của rãnh mài mòn của lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs3, d) Ni/GNPs5

Hình ảnh mặt cắt ngang của rãnh mài mòn (Hình 4.25) cho thấy lớp mạ điện Ni, rãnh mài mòn có độ sâu là 19,79 μm. Trong khi đó, các lớp mạ điện Ni/GNPs1, Ni/GNPs3, Ni/GNPs5 có độ



Hình 4.26. Kết quả phân tích EDS trên bề mặt của rãnh mài mòn của các lớp mạ điện a) Ni, b) Ni/GNPs1, c) Ni/GNPs3, d) Ni/GNPs5



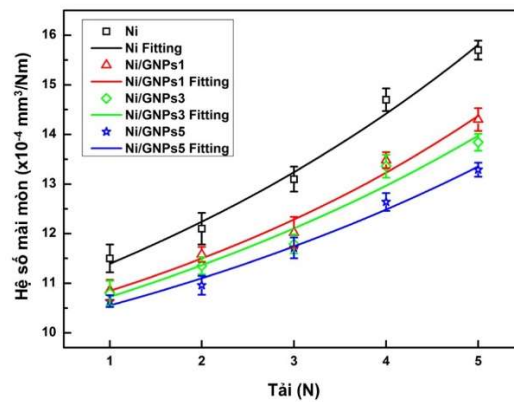
Hình 4.27. Quang phổ Raman của vật liệu GNPs tại các vị trí khác nhau trên rãnh mài mòn của lớp mạ điện Ni/GNPs5

sâu rãnh mài mòn lần lượt là 18,57 μm ; 18,17 μm ; 17,69 μm tương ứng.

4.3.3.2. Phân tích thành phần tại rãnh mài mòn của các lớp mạ điện

Hình 4.26 cho thấy quá trình kiểm tra độ mài mòn bề mặt của các lớp mạ điện đã để lại một số mảnh vỡ của bi thử và bề mặt bị oxy hóa đáng kể. Ngoài ra hàm lượng cacbon trên bề mặt các rãnh mài mòn tăng dần từ 10,70% đến 18,07% tương ứng với các lớp mạ điện Ni/GNPs1 và Ni/GNPs5. Nguyên nhân được cho là lớp mạ điện Ni/GNPs5 có hàm lượng cacbon cao hơn. Kết quả Raman (Hình 4.27) cho thấy vật liệu GNPs5 tại tâm rãnh mài mòn bị sai hỏng trong cấu trúc lớn trong khi tại các vị trí biên của rãnh mài mòn, mức độ sai hỏng của vật liệu GNPs thấp hơn. Điều này cho thấy quá trình mài mòn diễn ra mạnh tại tâm rãnh mài mòn.

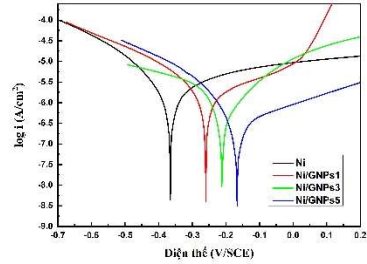
4.3.3.3. Sự ảnh hưởng của kích thước vật liệu GNPs-COOH đến độ mài mòn của các lớp mạ điện



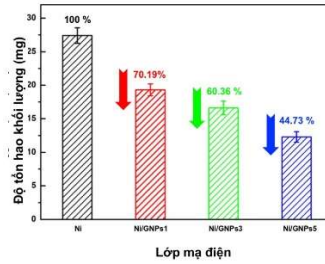
Hình 4.28. Độ mài mòn của lớp mạ điện Ni và các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH

Hình 4.28 cho thấy lớp mạ điện niken gia cường vật liệu GNP_s5-COOH có khả năng tăng cường tính chất chống mài mòn tốt hơn vật liệu GNP_s3-COOH và GNP_s1-COOH. Ngoài ra, sự ảnh hưởng của kích thước vật liệu GNP_s-COOH lên độ mài mòn của các lớp mạ điện được quan sát rõ nhất ở điều kiện tải 5 N.

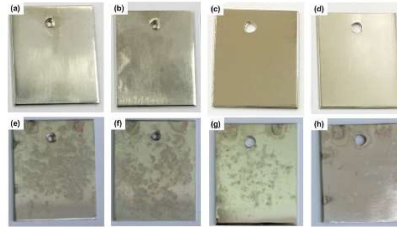
4.3.4. Đặc trưng chống ăn mòn của lớp mạ điện niken gia cường vật liệu GNP_s-COOH



Hình 4.29. Đường cong phân cực của các lớp mạ điện Ni và Ni/GNP_s-COOH



Hình 4.31. Độ tổn hao khối lượng của các lớp mạ điện sau quá trình thử nghiệm phun muối với thời gian 96 giờ



Hình 4.30. Hình ảnh quang học của các lớp mạ điện trước thử nghiệm phun muối a) Ni, b) Ni/GNP_s1, c) Ni/GNP_s3, d) Ni/GNP_s5 và sau khi thử nghiệm phun muối e) Ni, f) Ni/GNP_s1, g) Ni/GNP_s3, h) Ni/GNP_s5 với thời gian thử nghiệm là 96 giờ

Các hệ số bao gồm thể ăn mòn, mật độ dòng ăn mòn rút ra từ Hình 4.29 cho thấy lớp mạ điện Ni/GNP_s5 có tính chất chống

ăn mòn tốt nhất với các giá trị $i_{\text{corr}} = 1,16 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ và $E_{\text{corr}} = -0,1661 \text{ V}$, trong khi đó các giá trị i_{corr} và E_{corr} của các lớp mạ điện Ni/GNPs1 và Ni/GNPs3 lần lượt là $5,50 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ và $-0,2582 \text{ V}$; $3,93 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ và $-0,2109 \text{ V}$ phản ánh khả năng chống ăn mòn thấp hơn của của các lớp mạ điện Ni/GNPs1 và Ni/GNPs3. Các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH đều có tính chất chống ăn mòn tốt hơn lớp mạ điện Ni thuần. Dựa vào Hình 4.30 có thể nhận thấy rằng lớp mạ điện Ni bị ăn mòn lớn nhất trong khi lớp mạ điện Ni/GNPs5 ít bị ăn mòn nhất. Đánh giá độ tổn hao khối lượng (Hình 4.31) cho thấy lớp mạ điện Ni mất mát lớn nhất với 27,5 mg, trong khi lớp mạ điện Ni/GNPs5 mất mát ít nhất với 12,3 mg giảm đến 55,27 % so với lớp mạ điện Ni thuần.

KẾT LUẬN

Kết quả chính của luận án thể hiện qua các nội dung sau và đây cũng là những đóng góp mới của luận án:

1. Vật liệu GNPs5 sau khi nghiên 5 giờ có kích thước 200 nm, chiều dày 1,49 nm, diện tích bề mặt riêng tăng 555% và ít bị sai hỏng trong cấu trúc nano. Vật liệu GNPs5-COOH đạt đến trạng thái phân tán ổn định với giá trị thế zeta đo được là 29,2 mV.
2. Lớp mạ điện Ni/GNPs có độ cứng tế vi là $130 \pm 8 \text{ HV}$ thấp hơn 57 HV so với lớp mạ điện Ni. Các lớp mạ điện Ni/GNPs-COOH đều có độ cứng cao hơn lớp mạ điện Ni thuần từ 42 HV đến 86 HV phụ thuộc vào kích thước vật liệu GNPs-COOH đã sử dụng.
3. Lớp mạ điện Ni/GNPs5 có các đặc tính cơ lý tốt hơn các lớp mạ điện còn lại với độ cứng lớn nhất (273 HV), độ mài mòn thấp nhất ($13,2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$), tính chất chống ăn mòn

mòn tốt nhất với giá trị mật độ dòng ăn mòn là $1,16 \times 10^{-7}$ A/cm², thế ăn mòn là -0,1661 V; độ tổn hao khối lượng do quá trình ăn mòn gây ra sau thử nghiệm phun muối là thấp nhất, giảm đến 55,27% so với lớp mạ điện Ni thuần.

Các kết quả chính hoàn thành các mục tiêu, nội dung nghiên cứu đã đề ra của luận án. Các kết quả này đã được đăng ký sở hữu trí tuệ, công bố trên các tạp chí quốc tế uy tín, tạp chí quốc gia và các hội nghị khoa học chuyên ngành.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

Danh mục công bố trên tạp chí quốc tế uy tín

1. Tran Van Hau, Pham Van Trinh, Nguyen Phuong Hoai Nam, Vu Dinh Lam, Phan Ngoc Minh and Bui Hung Thang (2019), Enhanced Hardness of Niken Coating Reinforced Functionalized Carbon Nanomaterials via an Electrodeposition Technique, Mater. Res. Express 6 0850c4 (IF = 1.929)
2. Tran Van Hau, Pham Van Trinh, Nguyen Phuong Hoai Nam, Nguyen Van Tu, Vu Dinh Lam, Doan Dinh Phuong, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang (2020), Electrodeposited niken–graphene nanocomposite coating: effect of graphene nanoplatelet size on its microstructure and hardness, RSC. Adv. 10 22080-22090 (IF = 3.119)
3. Tran Van Hau, Pham Van Trinh, Nguyen Phuong Hoai Nam, Nguyen Van Tu, Phan Nguyen Duc Duoc, Doan Dinh Phuong, Vu Dinh Lam, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang (2021), Electrodeposited niken–graphene nanocomposite coating: influence of graphene nanoplatelets size on wear resistance and anti-corrosion property, Appl. Nanosci. 11 11481-1490 (IF=2.880)

Danh mục công bố trên tạp chí quốc gia

1. Trần Văn Hậu, Phạm Văn Trình, Nguyễn Phương Hoài Nam, Cao Thị Thanh, Vũ Đình Lâm, Phan Ngọc Minh, Bùi Hùng Thắng (2019), Ứng dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao để nâng cao hiệu quả phân tán vật liệu graphen đa lớp trong chất lỏng, Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên, Tập 128, số 1C, 35-42

Danh mục công bố tại hội nghị trong nước và quốc tế

1. Tran Van Hau, Nguyen Viet Phuong, Vu Dinh Lam, Phan Ngoc Hong, Phan Hong Khoi, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang, (2018), Enhancing Metallic Hardness by Using The Nickel-Graphene Nanocomposite Coating, Proceedings of ACCMS-Theme Meeting on Multiscale Modelling of Materials for Sustainable Development (ACCMS-TM 2018), 7-9th September 2018, Hanoi, Vietnam, pp. 232.
2. Tran Van Hau, Nguyen Viet Phuong, Vu Dinh Lam, Phan Ngoc Hong, Phan Hong Khoi, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang, (2018), Effect of multiwalled carbon nanotubes concentrations on hardness, thickness and the surface morphology of nickel-graphene/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite coating, Proceedings of 3rd International workshop on corrosion and protection of materials, 18-21st, Hanoi, Vietnam, pp. 68.
3. Tran Van Hau, Nguyen Viet Phuong, Vu Dinh Lam, Phan Ngoc Hong, Phan Hong Khoi, Phan Ngoc Minh, Bui Hung Thang, (2018), Enhancing of hardness and corrosion resistance nickel coating by using the graphene/multi-walled carbon nanotubes additive, Proceedings of The 9th International workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, November 7 -11, Ninh Binh, Vietnam, pp. 212-213

Danh mục đăng ký sáng chế được Cục Sở hữu Trí tuệ chấp nhận đơn

STT	Tác giả	Tên đăng ký sáng chế	Số đơn	Quyết định chứng nhận đơn
1	Bùi Hùng Thắng, Trần Văn Hậu, Phạm Văn Trình, Nguyễn Phương Hoài Nam, Phan Ngọc Minh, Vũ Đình Lâm	Quy trình công nghệ ché tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu ống nano cacbon	1-2018- 05837	Cục Sở hữu Trí tuệ cấp ngày 23 tháng 01 năm 2019
2	Bùi Hùng Thắng, Trần Văn Hậu, Phạm Văn Trình, Nguyễn Phương Hoài Nam, Phan Ngọc Minh, Vũ Đình Lâm	Quy trình công nghệ ché tạo lớp mạ điện niken gia cường vật liệu graphen	1-2018- 05838	Cục Sở hữu Trí tuệ cấp ngày 23 tháng 01 năm 2019
3	Bùi Hùng Thắng, Trần Văn Hậu,	Quy trình công nghệ ché tạo lớp	1-2019- 00971	Cục Sở hữu Trí tuệ cấp

	Nguyễn Phương Hoài Nam, Phan Ngọc Minh, Vũ Đình Lãm	mạ điện niken gia cường vật liệu graphen và ống nano cácbon		ngày 29 tháng 03 năm 2019
4	Bùi Hùng Thắng, Trần Văn Hậu, Nguyễn Phương Hoài Nam, Phan Ngọc Minh, Vũ Đình Lãm	Thiết bị và quy trình chế tạo lớp mạ điện kim loại gia cường vật liệu nano ứng dụng công nghệ rung siêu âm	1-2019- 01259	Cục Sở hữu Trí tuệ cấp ngày 12 tháng 04 năm 2019

