

ẢNH HƯỞNG CỦA pH VÀ NỒNG ĐỘ CÁC CATION KIM LOẠI ĐẾN HIỆU SUẤT DÒNG ĐIỆN VÀ HÌNH THÁI BỀ MẶT LỚP MẠ CROM THU ĐƯỢC TỪ DUNG DỊCH MẠ CHỨA Cr(III)

EFFECT OF pH AND CONCENTRATION OF CATIONS TO CURRENT EFFICIENCY AND MORPHOLOGY OF Cr(III) COATINGS OBTAINED FROM Cr(III)-CONTAINING BATH

Nguyễn Văn Tài^{1*}, Phạm Hoàng Khoa², Nguyễn Văn Cường¹, Ngô Quang Hiếu¹,
Huỳnh Thanh Thuởng¹, Hoàng Minh Thuận³

¹Trường Đại học Cần Thơ

²Sinh viên đại học - Khoa Công nghệ - Trường Đại học Cần Thơ

³Trường Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

*Tác giả liên hệ: nvtai@ctu.edu.vn; nvtai87@gmail.com

(Nhận bài: 20/01/2022; Chấp nhận đăng: 25/3/2022)

Tóm tắt - Nghiên cứu đã đưa ra những dung dịch mạ phù hợp cho quá trình mạ điện hóa Cr(III) để thu được lớp mạ có chất lượng tốt, và hiệu suất dòng điện cao. Kết quả thu được cho thấy, dung dịch mạ chứa 1,25 M Na₂SO₄ hoặc 0,94 M MgSO₄ hoặc 0,25 M Al₂(SO₄)₃ sẽ cho lớp mạ Crom tốt hơn, không có các lỗ rỗng và vết nứt tế vi xuất hiện trên bề mặt lớp mạ. Bên cạnh đó, dung dịch mạ chứa Na₂SO₄ hoặc MgSO₄ cho hiệu suất dòng điện cao hơn so với dung dịch mạ chứa Al₂(SO₄)₃. Ngoài ra, pH cũng ảnh hưởng lớn đến quá trình mạ và cần được xác định. Với pH khoảng 1, không có lớp mạ xuất hiện trên vật liệu nền, nhưng khi pH tăng lên đến 2 lớp mạ trở nên mờ và xuất hiện nhiều vết bẩn. Vì thế, pH được lựa chọn cho quá trình mạ Cr(III) là 1,7±0,1.

Từ khóa - Mạ điện hóa; Cr(III); Cation kim loại; Hiệu suất dòng điện

1. Đặt vấn đề

Trong lĩnh vực cơ khí, khi máy hay cụm máy làm việc các chi tiết máy có sự chuyển động trượt tương đối với nhau, ở đó các bề mặt chi tiết làm việc cần có hệ số ma sát trượt thấp, độ cứng cao nhằm hạn chế sự mài mòn dưới ảnh hưởng của lực ma sát. Đồng thời, các chi tiết máy vận hành trong thời gian dài không khô bị mài mòn, trầy xước hay gỉ sét. Hơn nữa, khi chi tiết máy làm việc trong môi trường có chứa tác nhân gây ăn mòn như môi trường axit, kiềm, muối (nồng độ cao), khi đó bề mặt chi tiết sẽ bị ăn mòn nhanh chóng dẫn đến chi tiết máy bị sai lệch về hình dạng, về kích thước. Những sai lệch này làm cho hiệu quả làm việc của chi tiết máy bị giảm đi đáng kể, thậm chí bị hư hỏng nặng. Để khắc phục những hậu quả do mài mòn tương đối giữa các cặp chi tiết tương quan hay sự ăn mòn (hóa học, điện hóa), chi tiết máy được phủ một lớp bảo vệ trên bề mặt với độ cứng cao và khả năng chống ăn mòn tốt.

Mạ Crom được biết đến như một công nghệ phổ biến để tạo lớp bảo vệ bề mặt cho chi tiết. Mạ Crom có nhiều ưu điểm tối ưu như: Lớp mạ Crom rất cứng (có thể đạt trên 50 HRC), khả năng chịu nhiệt cao và khả năng chống ăn mòn cực tốt nên được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực chế tạo máy. Mặt khác, lớp mạ Crom bóng, đẹp cùng với độ ổn

Abstract - The aim of this study is to explore the optimum baths for trivalent chromium electrodeposition to obtain chromium coatings with a good morphology, and high current efficiency. Results show that, the coatings without pores, pinholes and micro cracks can be obtained from the baths added with 1.25 M Na₂SO₄ or 0.94 M MgSO₄ or 0.25 M Al₂(SO₄)₃. In addition, the baths with addition of Na⁺ or Mg²⁺ indicate the higher current efficiency in comparison to the baths with addition of Al³⁺. In parallel, pH value also affects the Cr(III) electroplating process, in which there is no any coating can be observed on the surface substrate as pH of the bath around 1 while the coating becomes dark and blur as pH higher than 2. Thus, the pH values in range of 1.6 to 1.8 are considered as the suitable values for the Cr(III) electrodeposition.

Key words - Electroplating; Cr(III); Cation; Current efficiency

định hóa học cao và không bị biến đổi theo thời gian. Nhờ các ưu điểm nổi bật nêu trên, quá trình mạ Crom đã được ứng dụng phổ biến trong công nghiệp mạ ô tô, mạ các chi tiết máy, dụng cụ y tế,... [1].

Mạ Crom truyền thống sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(VI) để tạo lớp mạ Crom trên bề mặt chi tiết do yêu cầu kỹ thuật không quá phức tạp, chi phí vận hành cũng không cao và lớp mạ Crom thu được có bề dày tương đối lớn (có thể lên đến vài chục đến trăm μm). Tuy nhiên, mạ Cr(VI) lại mang đến những ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường mà đặc biệt là sức khỏe của con người. Cr(VI) dễ gây ra các chứng bệnh ung thư trên cơ thể người, đặc biệt là trên da xuất hiện nhiều vết sần gây ngứa do tiếp xúc với Cr(VI). Tại các nước phát triển như Mỹ hoặc các quốc gia ở châu Âu, Cr(VI) được liệt vào danh sách chất gây ô nhiễm nguy hiểm bởi nó là một chất gây ung thư và có thể tử vong nếu nuốt phải [2].

Công nghệ mạ Crom sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(III) thân thiện hơn với môi trường và cơ thể người đã được nghiên cứu rộng rãi để thay thế dần cho công nghệ mạ Crom truyền thống (sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(VI)). Tuy nhiên, công nghệ mạ Crom sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(III) vẫn còn là công nghệ non trẻ, còn tồn tại nhiều vấn

¹ Can Tho University (Nguyen Van Tai, Nguyen Van Cuong, Ngo Quang Hieu, Huynh Thanh Thuong)

² Undergraduate Student - College of Engineering Technology, Can Tho University (Pham Hoang Khoa)

³ Hung Yen University of Technology and Education (Hoang Minh Thuan)

đề cần được cải thiện để nâng cao tính hiệu quả. Thứ nhất, quá trình mạ điện Cr(III) cho hiệu suất dòng điện không cao, dẫn đến khó tạo ra được lớp mạ dày hoặc phải mạ trong thời gian rất dài [4]. Thứ hai, quá trình oxy hóa ion Cr^{3+} để tạo thành ion Cr^{6+} xảy ra gần cực dương, dẫn đến nhiễm bẩn trong bể điện hóa [5]. Thứ ba, sự xuất hiện của nhiều lỗ rỗng với những kích thước khác nhau và các vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ được coi là các tác nhân chính gây sự ăn mòn [6]. Hơn nữa, sự phức tạp của các phản ứng trong quá trình điện hóa làm giảm tính ổn định của cấu trúc phức hợp Cr(III), từ đó ảnh hưởng đáng kể đến độ ổn định của dung dịch mạ [7]. CS Lin [8] đã nghiên cứu và chế tạo thành công lớp mạ Crom thông qua việc sử dụng dung dịch mạ chứa 0,39 M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$; 3,72 M NH_4COOH ; 0,8 M KCl với việc bổ sung axit thiosalicylic 0-8,3 mM. Tuy nhiên, bề mặt lớp mạ còn xuất hiện nhiều vết nứt tự do và hiệu quả dòng điện rất thấp (dưới 5%). Trong khi đó, Kyu Hwan Lee [9] đã nghiên cứu và cải thiện đáng kể hiệu quả dòng điện (tăng lên khoảng 30%) qua việc sử dụng dung dịch mạ chứa 0,5 M $Cr_2(SO_4)_3$ như một nguồn Cr^{3+} ; 1 M HCOOH như một chất tạo phức; 0,7 M H_3BO_3 như một chất đệm; 2g/L PEG làm chất hoạt động bề mặt; 1 M NH_4Cl và 1 M KCl làm chất dẫn hỗn hợp. Nhưng tiếc là hình thái bề mặt lớp mạ còn xuất hiện khá nhiều vết nứt tế vi với các kích thước khác nhau. Những vấn đề tồn tại vừa đề cập ở trên sẽ gây ra những khó khăn nhất định cho việc áp dụng và mở rộng quy trình mạ Cr(III).



Hình 1. Chi tiết máy được phủ lớp mạ Crom [3]

Li và cộng sự [10] đã chỉ ra rằng, thành phần hóa học của dung dịch mạ đóng vai trò rất quan trọng cho quá trình mạ Cr(III). Các chất tạo phức được sử dụng trong dung dịch mạ chứa Cr(III) như axit oxalic, axit glycolic, axit formic, ... sẽ kích thích khả năng hoạt động điện hóa của tổ chức phức hợp Cr^{3+} , $[(Cr(H_2O)_6]^{3+}$, qua đó giúp cho quá trình khử Cr^{3+} diễn ra thuận lợi hơn. Ở hình thái bình thường, Cr(III) tồn tại dưới dạng cấu trúc tự nhiên $Cr^{3+} \cdot 6H_2O$ rất ổn định, dường như trở về các phản ứng điện hóa. Nhờ sự xuất hiện của chất tạo phức mà khoảng cách giữa các nguyên tử H_2O và ion Cr^{3+} được đẩy xa nhau, từ đó làm tăng khả năng hoạt động điện hóa cho tổ chức phức hợp. Với nồng độ của chất tạo phức (sử dụng axit formic, HCOOH) tăng dần từ 0,3 M đến 0,5 M, hiệu suất dòng điện cũng tăng theo tỷ lệ thuận với sự tăng của nồng độ axit formic [11]. Nồng độ của axit formic được kiến nghị sử dụng cho quá trình mạ Cr(III) là vào khoảng 0,5 M.

Ngoài ra, các thông số điều kiện của quá trình mạ Cr(III) bao gồm nhiệt độ, mật độ dòng điện và pH cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình mạ Cr(III). Các nghiên cứu trước đây đã đưa ra khoảng nhiệt độ phù hợp cho quá trình

điện hóa Cr(III) vào khoảng 25°C đến 40°C [11]. Nhiệt độ quá thấp dẫn đến độ nhớt của dung dịch mạ cao gây ra khó khăn cho quá trình mạ, trong khi nhiệt độ quá cao sẽ kích thích quá trình tạo khí H_2 tại điện cực âm và cấu trúc phức hợp của Cr(III) trở nên kém ổn định. Mật độ dòng điện của quá trình mạ Cr(III) được xác định sơ bộ dễ dàng qua thiết bị Hull Cell, dựa vào đánh giá chiều dài lớp mạ bám trên vật liệu nền. Mật độ dòng điện được kiến nghị sử dụng từ 4 A/dm² đến 7 A/dm². Giá trị của pH được xem là yếu tố ảnh hưởng phức tạp nhất đến quá trình mạ Cr(III) do tính ổn định rất kém của pH trong suốt quá trình mạ. Chỉ số pH có thể tăng rất nhanh trong quá trình mạ và rất khó kiểm soát hay điều chỉnh trong lúc đang thực hiện quá trình mạ. Do đó, giá trị thực và độ ổn định của pH trong dung dịch mạ chưa được xác định thích đáng (dung dịch mạ có pH là 2,5 nhưng sau 2 giờ tại điều kiện thông thường có thể giảm xuống dưới 1,5). Axit boric thường được sử dụng để giúp cân bằng pH trong suốt quá trình mạ.

Trong nghiên cứu này, thành phần hóa học của dung dịch mạ Cr(III) được hoàn thiện thông qua việc thêm lần lượt các cation kim loại khác nhau vào dung dịch mạ. Các cation kim loại đến từ các muối của Na_2SO_4 , $MgSO_4$ và $Al_2(SO_4)_3$ với những nồng độ khác nhau (tính toán dựa theo lực ion của dung dịch) được khảo sát bằng thí nghiệm nhằm xác định các loại dung dịch mạ phù hợp cho quá trình mạ Cr(III). Sau khi tiến hành quá trình mạ, chất lượng của bề mặt lớp mạ được đánh giá thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM). Sau đó, hiệu suất dòng điện của quá trình mạ cũng được tính toán, phân tích và thảo luận. Đồng thời, pH thích hợp cho quá trình mạ Cr(III) cũng được xác định cẩn thận trong nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp thí nghiệm

Quá trình mạ Cr(III) được tiến hành bằng phương pháp mạ điện hóa trên máy điện hóa Potentiostat/Galvanostat Model 273A (USA) gồm 3 điện cực không có vách ngăn giữa điện cực dương và điện cực âm cho dung dịch mạ. Điện cực dương làm bằng lưới titan được phủ trên bề mặt một lớp platinum, vật liệu nền nối tại cực âm được làm bằng tấm đồng thau mỏng với kích thước là 20x50 mm (rộng x dài), điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa - saturated calomel electrode (SCE). Vật liệu nền trước tiên được mài bóng trên máy mài bóng mẫu thí nghiệm với giấy mài có số lần lượt là 180, 400, 800, 1200, 2000 và 4000. Sau đó, vật liệu nền được ngâm trong dung dịch etanol và đặt trong máy rửa siêu âm, rồi rửa sạch lại bằng DI water. Dung dịch mạ nền ban đầu chứa các ion Cr^{3+} được hòa tan từ muối clorua ($CrCl_3$) với sự có mặt của chất tạo phức (axit formic), chất đệm pH (axit boric), chất hoạt động bề mặt (natri dodecyl sulfat) làm chất thấm ướt, bảo đảm cho dung dịch mạ bám đều trên bề mặt vật liệu nền và khí H_2 hình thành nhanh chóng thoát ra khỏi bề mặt vật liệu nền. Sau đó, dung dịch mạ nền ban đầu được thêm riêng biệt, lần lượt các muối (Na_2SO_4 , hoặc $MgSO_4$, hoặc $Al_2(SO_4)_3$ với những nồng độ khác nhau để đánh giá sự ảnh hưởng của các cation kim loại. Thông số điều kiện của quá trình mạ gồm nhiệt độ (T, °C), thời gian mạ (t, phút), mật độ dòng điện (J, A/dm²) và pH được tổng hợp và trình bày trong

Bảng 1. Dung dịch mạ S_{Na5} cùng với các thông số điều kiện mạ thông nhất ($T=30^{\circ}C$, $t= 15$ phút, $J= 5$ A/dm²) được sử dụng để xác định giá trị pH cho quá trình mạ Cr(III). Thành phần hóa học chi tiết của dung dịch mạ cũng được tóm tắt trong Bảng 1. Lực ion của dung dịch được dùng làm đại lượng chuẩn để tính toán các nồng độ mol/l cho các loại cation kim loại khác nhau được thêm vào dung dịch mạ nền. Lực ion của dung dịch được tính theo công thức 2.1:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i * z_i^2 \quad (2.1)$$

với, I là lực ion của dung dịch (mol/l); C_i là nồng độ mol/l của các ion; z là số điện tích của ion.

Chuẩn bị dung dịch mạ Cr(III) là một trong yếu tố quan trọng nhằm tạo ra cấu trúc phức hợp của Cr^{3+} trước khi tiến hành mạ điện. Quá trình chuẩn bị dung dịch mạ Cr(III) được tiến hành lần lượt qua các bước chuẩn bị như bên dưới (các thành phần hóa học được tính toán dựa theo thể tích dung dịch là 750 ml).

Bảng 1. Thành phần hóa học của dung dịch mạ Cr(III)

Ký hiệu	Thành phần hóa học	Lực ion của dung dịch	Điều kiện thí nghiệm
S_f	0,5 M $CrCl_3$, 0,5 M $HCOOH$, 0,5 M H_3BO_3 , 3,5 mM sodium dodecyl sulfate	7,0	$T= 30^{\circ}C$; Thời gian: 15 phút; Mật độ dòng điện: 5 A/dm ² ; pH: 1,7
S_{Na1}	$S_f + 0,25$ M Na_2SO_4	7,75	
S_{Na2}	$S_f + 0,5$ M Na_2SO_4	8,50	
S_{Na3}	$S_f + 0,75$ M Na_2SO_4	9,25	
S_{Na4}	$S_f + 1$ M Na_2SO_4	10,00	
S_{Na5}	$S_f + 1,25$ M Na_2SO_4	10,75	
S_{Mg1}	$S_f + 0,19$ M $MgSO_4$	7,75	
S_{Mg2}	S_f với 0,38 M $MgSO_4$	8,50	
S_{Mg3}	S_f với 0,56 M $MgSO_4$	9,25	
S_{Mg4}	$S_f + 0,75$ M $MgSO_4$	10,00	
S_{Mg5}	$S_f + 0,94$ M $MgSO_4$	10,75	
S_{Al1}	$S_f + 0,05$ M $Al_2(SO_4)_3$	7,75	
S_{Al2}	$S_f + 0,05$ M $Al_2(SO_4)_3$	8,50	
S_{Al3}	$S_f + 0,05$ M $Al_2(SO_4)_3$	9,25	
S_{Al4}	$S_f + 0,05$ M $Al_2(SO_4)_3$	10,00	
S_{Al5}	$S_f + 0,05$ M $Al_2(SO_4)_3$	10,75	
S_{Na5}	$S_f + 1,25$ M Na_2SO_4	10,75	pH: 1; 1,35; 1,7; 2
Thông số kỹ thuật của chất sử dụng	$CrCl_3.6H_2O$ (độ tinh khiết 93%, Hayashi Pure Chemical Industries, Australia); H_3BO_3 và $HCOOH$ (Showa Chemical Company, Japan); Sodium dodecyl sulfate (Hayashi Pure Chemical Industries, Australia); Na_2SO_4 (độ tinh khiết 97%, Showa Chemical Company, Japan); $MgSO_4$ (độ tinh khiết 99,5%, Showa Chemical Company, Japan); Al_2SO_4 (độ tinh khiết 98%, Showa Chemical Company, Japan); $NaOH$ (độ tinh khiết 96%, Showa Chemical Company, Japan).		

Bước 1: Cho 400ml nước cất vào bình chứa 1000 ml, sau đó cho muối $CrCl_3$ vào bình chứa. Nung nóng dung dịch đến nhiệt độ $70^{\circ}C$ ($\pm 5^{\circ}C$), khuấy đều dung dịch, đảm bảo muối được tan hoàn toàn.

Bước 2: Cho axit $HCOOH$ vào bình chứa và cân chỉnh

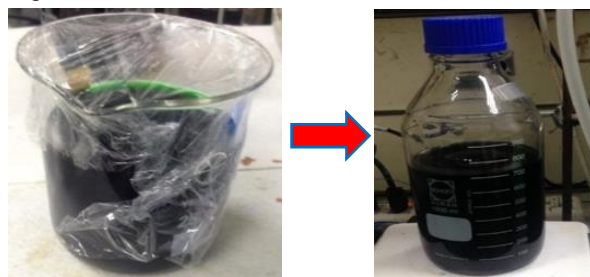
pH bằng dung dịch $NaOH$ loãng để đạt pH=1. Đồng thời thêm nước cất vào bình chứa đạt 650 ml, giữ dung dịch 2 đến 3 ngày để tạo phức cho dung dịch.

Bước 3: Dung dịch $NaOH$ loãng được nhỏ từ từ vào bình chứa để đạt pH=1,7 ($\pm 0,05$). Đồng thời, thêm nước cất vào dung dịch mạ để đạt mức 700 ml. Sau đó, tiếp tục khuấy đều và kiểm tra pH thường xuyên (1 ngày kiểm tra ít nhất 2 lần), cho đến khi pH ổn định.

Bước 4: Thêm muối Na_2SO_4 , hoặc $MgSO_4$, hoặc $Al_2(SO_4)_3$ vào bể chứa, đồng thời cân chỉnh pH=1,7 ($\pm 0,05$), thêm nước cất cho dung dịch mạ đạt 750 ml.

Bước 5: Khuấy dung dịch mạ trong 10-12 ngày để tạo phức hoàn toàn cho dung dịch, bằng cách quan sát sự chuyển màu của dung dịch từ màu xanh lá sang màu tím.

Bước 6: Thêm muối natri dodecyl sulfat, khuấy đều dung dịch, sau đó tiến hành mạ.



Hình 2. Sự thay đổi màu sắc của dung dịch mạ Cr(III) trong quá trình tạo cấu trúc phức hợp

2.2. Phương pháp đánh giá sản phẩm sau khi mạ

Sau khi thực hiện quá trình mạ điện hóa Cr(III), lớp mạ Crom được hình thành và bám trên vật liệu nền. Lớp mạ Crom được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô bằng nhiệt và lưu giữ mẫu trong tủ chân không. Sau đó, hình thái bề mặt của lớp mạ Crom được kiểm tra bằng cách sử dụng kính hiển vi quang học (AmScope 40X-1600X, tại trường Quốc lập trường ương, Đài Loan) và kính hiển vi điện tử quét (FEI, Nova Nano SEM 230, tại trường Quốc lập trường ương, Đài Loan). Sự xuất hiện của quá trình mạ đồng thời (vừa Crom, vừa Al oxit) trong dung dịch mạ có chứa ion Al^{3+} được xác định qua phân tích XRD (XRD, D8 advance X-ray diffraction, Bruker Corporation, Bremen, Germany; tại trường Quốc lập trường ương, Đài Loan) với góc 2θ từ 30 deg đến 80 deg. Ngoài ra, hiệu suất dòng điện được tính toán theo công thức 2.2.

$$\eta\% = (\Delta W_{\text{thực nghiệm}} / \Delta W_{\text{lý thuyết}}) \times 100 \quad (2.2)$$

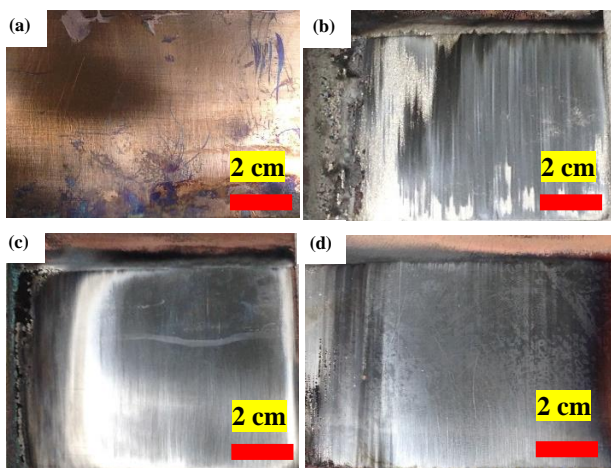
Trong đó, $\Delta W_{\text{thực nghiệm}}$ là sự chênh lệch về khối lượng của vật mẫu trước và sau khi tiến hành thí nghiệm; $\Delta W_{\text{lý thuyết}}$ là sự chênh lệch khối lượng được tính toán theo định luật điện phân Faraday.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình mạ

pH của dung dịch mạ có ảnh hưởng lớn đến sự xuất hiện của lớp mạ Crom trên bề mặt của vật liệu nền. Hình 3 (a-d) biểu diễn cho vật mẫu được mạ từ các dung dịch mạ có pH lần lượt là 1; 1,35; 1,7 và 2 trong thiết bị Hull Cell với các thông số điều kiện mạ tại nhiệt độ $T= 30^{\circ}C$, cường độ dòng điện là 2A và thời gian mạ trong 15 phút. Với pH của dung

dịch mạ là 1, không có bất kỳ lớp mạ Crom nào được bám trên bề mặt của vật liệu nền như thể hiện trên Hình 3a. Khi pH của dung dịch mạ quá thấp làm cho quá trình tạo khí H_2 tại cực âm diễn ra mãnh liệt và làm ức chế phản ứng điện hóa của Cr^{3+} thành Cr kim loại. Hình 3b cho thấy, trên bề mặt vật liệu nền bắt đầu xuất hiện những lớp mạ Crom nhưng chất lượng của lớp mạ Crom còn thấp khi pH của dung dịch mạ được nâng lên 1,35. Trên bề mặt lớp mạ xuất hiện nhiều vết dài màu trắng mờ và lớp mạ rất dễ bong tróc khỏi bề mặt vật liệu nền. Điều này chứng tỏ rằng, khi tăng pH đến 1,35, tính vượt trội của quá trình tạo khí H_2 tại cực âm có dấu hiệu giảm xuống tạo tiền đề để hình thành lớp mạ Crom trên bề mặt vật liệu nền. Khi tiếp tục tăng pH đến 1,7, lớp mạ Crom trên bề mặt vật liệu nền trở nên sáng hơn và hiện tượng bong tróc không còn xuất hiện trên bề mặt vật liệu nền. Qua Hình 3c, pH gần với 1,7 được cho là phù hợp với quá trình mạ Cr(III) mà tại đó quá trình kh (b) Cr^{3+} sang Cr^0 được diễn ra với tỷ lệ cao hơn và có tính cạnh tranh lớn hơn với quá trình tạo khí H_2 tại bề mặt vật liệu nền.



Hình 3. Hình ảnh chụp bằng hiển vi quang học cho lớp mạ Crom thu được từ dung dịch mạ khác nhau: (a) pH tại 1; (b) pH tại 1,35; (c) pH tại 1,7 và (d) pH tại 2

Khi pH tăng thì khoảng cách của các ion Cr^{3+} đến các phân tử H_2O trong tổ chức phức hợp $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ cũng tăng nhờ sự tham gia mạnh mẽ của các $HCOO^-$ vào tổ chức phức hợp [12]. Ở trạng thái thường, khoảng cách giữa Cr^{3+} và các phân tử nước trong phức hợp là 1,99 Å, khoảng cách ngắn này giúp cho liên kết giữa Cr^{3+} và các phân tử nước rất mạnh, do đó quá trình điện hóa rất khó xảy ra. Khi pH của dung dịch mạ tăng lên, các $HCOO^-$ tham gia vào tổ chức phức hợp để thay thế cho các phân tử nước, $[Cr(H_2O)_4CHOO]^+$, thì khoảng cách giữa Cr^{3+} và 4 phân tử nước còn lại lần lượt là 2,157, 2,156, 2,473 và 2,419 Å. Sự tăng khoảng cách giữa Cr^{3+} và 4 phân tử nước trong tổ chức phức hợp sẽ giúp các nguyên tử nước dễ dàng rời khỏi phức hợp, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử từ Cr^{3+} sang Cr^0 . Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng pH lên đến 2 thì lớp mạ Crom thu được có dấu hiệu bắt đầu mờ đi và độ sáng của lớp mạ bị giảm rất rõ rệt. Mặt khác, các vết bẩn (dạng bùn) cũng bắt đầu xuất hiện trên bề mặt lớp mạ như được thể hiện trên Hình 3d. Điều này có thể giải thích là do sự hình thành của phức hợp Hydroxo-Crom $[Cr(H_2O)_n(OH)(HCOO)_m]^{2-m}$ khi pH của dung dịch mạ lên cao. Khi đó, lớp hấp thụ Cr – OHC trở nên dày hơn gây ra sự cản trở quá trình khuếch tán ion từ dung dịch mạ (đặc

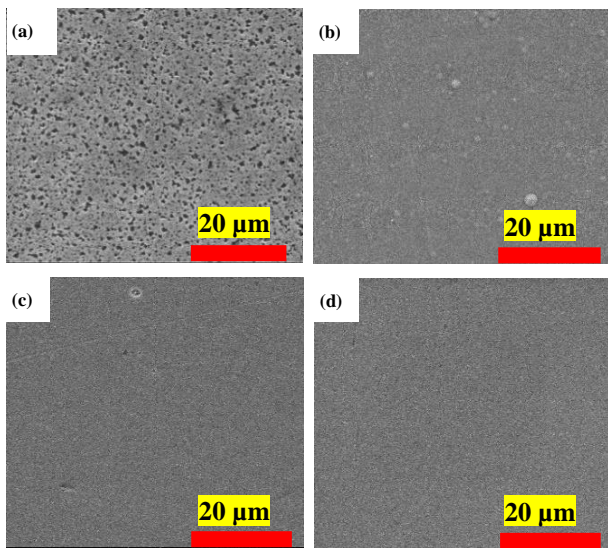
biệt từ trung tâm dung dịch mạ) đến lớp hấp thụ bên ngoài bề mặt vật liệu nền [13]. Từ các kết quả trên cho thấy, pH ảnh hưởng lớn đến sự hình thành lớp mạ Crom trên bề mặt vật liệu nền. pH tại 1,7 ($\pm 0,1$) được cho là phù hợp trong quá trình mạ Cr(III) để thu được lớp mạ Crom với hình thái bề mặt tốt. Quá trình chuẩn bị dung dịch mạ có ý nghĩa vô cùng quan trọng đến việc bình ổn pH dung dịch mạ trong quá trình mạ. Trong nghiên cứu này, dung dịch mạ được kiên nghị khuấy và chuẩn độ pH từ 10 - 12 ngày như mô tả trong phương pháp thí nghiệm.

3.2. Ảnh hưởng của lực ion đến chất lượng bề mặt lớp mạ Crom

Hình 4 (a) thể hiện hình thái bề mặt của lớp mạ Crom thu được từ dung dịch mạ không có sự thêm vào của bất kỳ ion dương nào (gọi là dung dịch S_f) với lực ion dung dịch tương ứng với 7. Quá trình mạ được thực hiện với các thông số điều kiện mạ lần lượt là pH tại 1,7, mật độ dòng điện 5 A/dm² (mật độ dòng điện được lựa chọn thông qua tính toán từ kết quả thu được của thí nghiệm Hull cell) và thời gian mạ trong 15 phút. Kết quả cho thấy, lớp mạ thu được từ dung dịch mạ không thêm các cation kim loại nào xuất hiện rất nhiều lỗ rỗng (lỗ bọt khí) với những kích thước khác nhau phân bố ngẫu nhiên trên toàn bộ bề mặt của lớp mạ. Những lỗ rỗng này ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng bề mặt lớp mạ cũng như tính chất của lớp mạ. Khi chi tiết làm việc trong môi trường có tác nhân gây ăn mòn, các lỗ rỗng được biết đến như kênh dẫn mà từ đó các tác nhân gây ăn mòn xâm nhập vào bên trong lớp mạ, và sau đó phá hủy lớp mạ. Vì thế, việc hạn chế sự xuất hiện của các lỗ rỗng trên bề mặt lớp mạ có ý nghĩa vô cùng quan trọng trong việc đưa ứng dụng mạ Cr(III) từng bước thay thế cho mạ Cr(VI). Sự hình thành các lỗ rỗng trên bề mặt lớp mạ là do quá trình tạo khí H_2 diễn ra mãnh liệt tại bề mặt vật liệu nền. Trong quá trình mạ điện hóa, quá trình tạo H_2 sẽ diễn ra trước so với quá trình tạo ra lớp mạ Crom và duy trì xuyên suốt trong quá trình mạ. Khí H_2 được tạo ra sẽ xâm nhập vào lớp mạ, sau đó bay ra ngoài làm cho lớp mạ có nhiều lỗ rỗng với kích thước khác nhau.

Nhằm nâng cao chất lượng bề mặt lớp mạ, dung dịch mạ được thêm vào riêng biệt các loại cation kim loại khác nhau gồm: Na^+ , Mg^{2+} và Al^{3+} với nồng độ khác nhau thông qua điều chỉnh lực ion của dung dịch. Hình 4 (b) thể hiện hình thái bề mặt lớp mạ thu được từ dung dịch mạ với sự thêm vào ion Na^+ (S_{Na5}) với lực ion là 10,75. Các thông số điều kiện cho quá trình mạ gồm mật độ dòng điện, nhiệt độ, thời gian mạ và pH được giữ nguyên như khi tiến hành mạ đối với dung dịch mạ S_f . Kết quả cho thấy, những lỗ rỗng trên bề mặt lớp mạ dường như đã biến mất hoàn toàn, lớp mạ trở nên mịn, sáng bóng hơn rất nhiều khi so sánh với lớp mạ thu được từ dung dịch S_f . Đồng thời, các vết nứt tế vi cũng không có xuất hiện trên bề mặt lớp mạ. Bên cạnh đó, hình thái bề mặt lớp mạ thu được từ dung dịch mạ với sự thêm vào riêng biệt của từng loại ion Mg^{2+} (S_{Mg5}) và Al^{3+} (S_{Al5}) với cùng chỉ số lực ion là 10,75 được miêu tả trong Hình 4 (c) và 4 (d). Hai lớp mạ thu được cũng thể hiện những kết quả tốt hơn rất nhiều so với lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_f . Mặc dù, lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Al5} không sáng và mịn như lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Na5} và S_{Mg5} , nhưng các lỗ rỗng và vết nứt tế vi cũng không còn xuất hiện trên bề

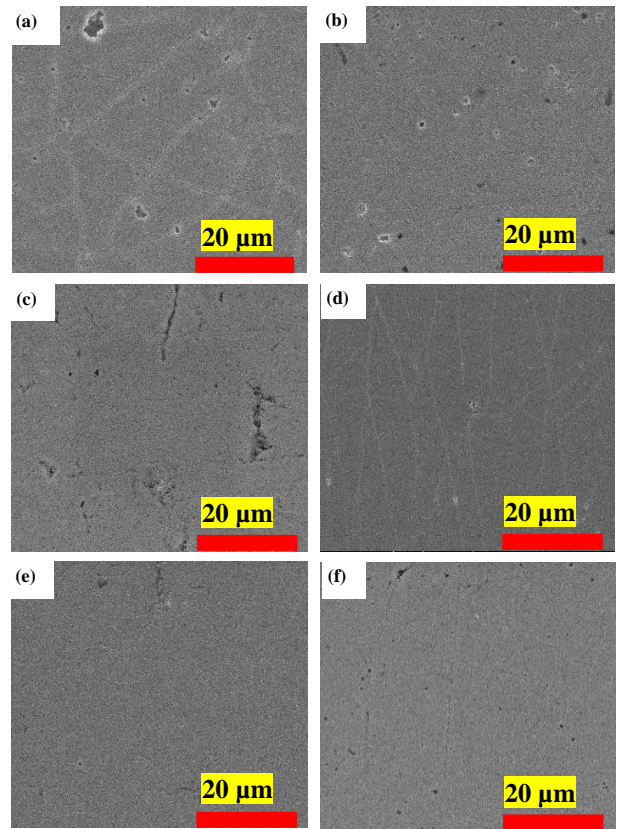
mặt lớp mạ. Việc thêm các cation kim loại vào dung dịch mạ đã có những tác động vô cùng tích cực đến chất lượng của hình thái bề mặt lớp mạ. Điều này có thể giải thích rằng, các cation kim loại được thêm vào dung dịch mạ sẽ tăng độ dẫn điện, tăng khả năng khuếch tán của các ion khác nhau trong dung dịch khi thực hiện quá trình mạ. Các ion H^+ bị cạnh tranh mãnh liệt hơn cho vị trí tập trung gần khu vực vật liệu nền làm cho nồng độ H^+ tại đây giảm đi đáng kể. Do vậy, quá trình tạo khí H_2 tại đây cũng giảm đi rất nhiều, từ đó làm giảm sự xâm nhập của khí H_2 vào bên trong lớp mạ. Lớp mạ mịn, sáng cùng với không có xuất hiện của các lỗ rỗng và các vết nứt tế vi được xem như là những tiêu chí vô cùng quan trọng để đánh giá chất lượng cũng như khả năng ứng dụng của lớp mạ vào trong lĩnh vực công nghiệp. Vì thế, việc thêm các cation kim loại vào dung dịch mạ Cr(III) là vô cùng cần thiết.



Hình 4. Hình ảnh SEM cho hình thái bề mặt của lớp mạ Crom thu được từ những dung dịch mạ khác nhau: (a) từ dung dịch S_f ; (b) từ dung dịch S_{Na5} ; (c) từ dung dịch S_{Mg5} và (d) từ dung dịch S_{Al5}

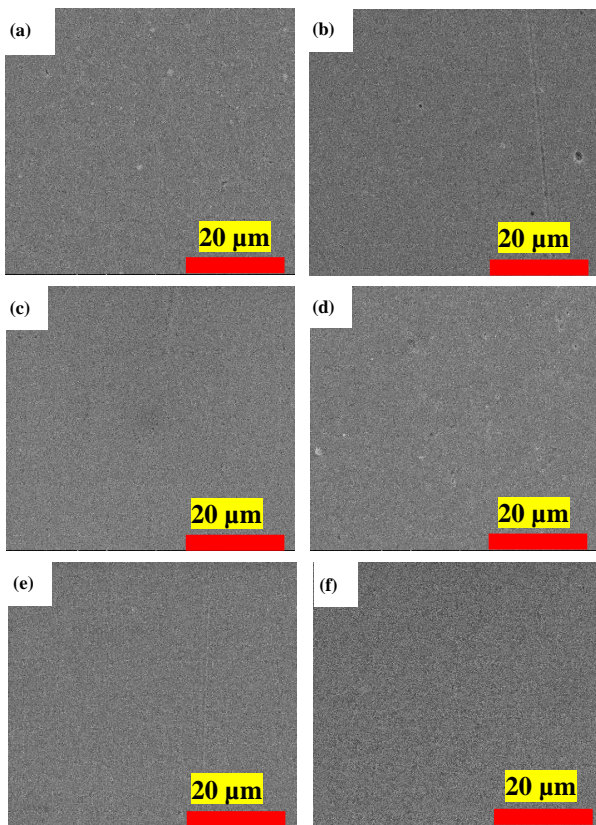
Để hiểu rõ hơn sự ảnh hưởng của việc thêm các ion Na^+ , Mg^{2+} và Al^{3+} vào dung dịch mạ, các ion phía trên được đưa vào dung dịch mạ với những nồng độ khác nhau thông qua điều chỉnh lực ion của dung dịch tại 7,75; 8,5; 9,25 và 10. Khi đó, nồng độ dung dịch của Na_2SO_4 , $MgSO_4$ và $Al_2(SO_4)_3$ được tóm tắt trong Bảng 1. Hình 5 (a-c) miêu tả hình thái bề mặt của lớp mạ Crom thu được từ dung dịch mạ S_{Na1} , S_{Mg1} và S_{Al1} với giá trị lực ion tại 7,75. Trên bề mặt lớp mạ vẫn còn xuất hiện nhiều lỗ rỗng với kích thước khác nhau cùng với nhiều vết nứt rộng phân bố trên lớp mạ. Bên cạnh đó, có thể thấy rằng lớp mạ thu được từ dung dịch mạ có bổ sung muối Mg^{2+} tốt hơn so với lớp mạ thu được từ dung dịch mạ chứa Na^+ . Các lỗ rỗng và vết nứt nhỏ xuất hiện ít hơn trên bề mặt lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Mg1} khi so sánh với lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Na1} . Lớp mạ thu được từ dung dịch S_{Al1} cũng thể hiện ít lỗ rỗng và các vết nứt tế vi, tuy nhiên lớp mạ hơi mờ và tối. Khi tiếp tục tăng giá trị lực ion lên đến 8,5, số lượng các lỗ rỗng và vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ có xu hướng giảm cho cả ba lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Na2} , S_{Mg2} và S_{Al2} , như được thể hiện trong Hình 5 (d-f). Đồng thời, kích thước của các lỗ rỗng và bề rộng của vết nứt tế vi cũng giảm xuống rõ rệt khi so sánh các lớp mạ thu được từ dung dịch mạ có

giá trị lực ion tại 7,75 và 8,5. Qua đó, có thể thấy rằng việc tăng lực ion trong dung dịch mạ mang lại tính hiệu tích cực cho việc cải thiện chất lượng bề mặt lớp mạ.



Hình 5. Hình ảnh SEM cho hình thái bề mặt của lớp mạ Crom thu được từ những dung dịch mạ khác nhau: (a) dung dịch S_{Na1} ; (b) dung dịch S_{Mg1} ; (c) dung dịch S_{Al1} ; (d) dung dịch S_{Na2} ; (e) dung dịch S_{Mg2} ; (f) dung dịch S_{Al2}

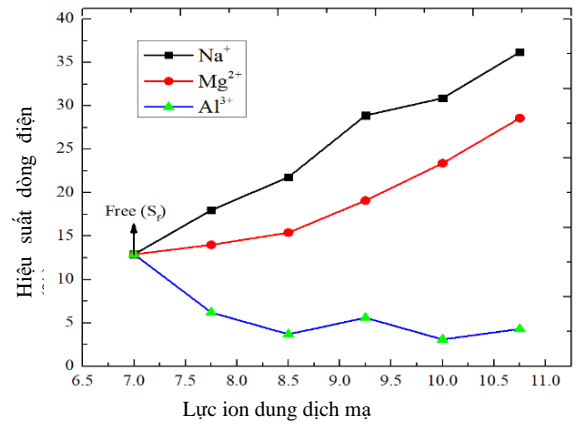
Hình 6 (a-c) thể hiện rằng, các lỗ rỗng trên bề mặt lớp mạ thu được từ dung dịch mạ của S_{Na3} , S_{Mg3} và S_{Al3} gần như biến mất. Tuy nhiên, các vết nứt tế vi vẫn còn tồn tại nhưng bề rộng của vết nứt là rất nhỏ trên bề mặt lớp mạ. Tương tự như đề cập phía trên, lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Mg3} cho hình thái bề mặt tốt hơn lớp mạ thu được từ dung dịch mạ S_{Na3} . Hình 6 (d-f) thể hiện hình thái bề mặt của các lớp mạ thu được từ các dung dịch mạ có giá trị lực ion là 10. Lúc này, tất cả bề mặt lớp mạ đều cho hình thái bề mặt tốt, bề mặt mịn và sáng đạt chất lượng lớp mạ cao. Các lỗ rỗng đã không còn xuất hiện trên bề mặt lớp mạ, trong khi các vết nứt tế vi dường như xuất hiện rất ít và phân bố rải rác trên bề mặt lớp mạ. Khi giá trị lực ion tăng lên đến 10,75 (S_{Na5} , S_{Mg5} và S_{Al5}), các bề mặt lớp mạ thu được đều mịn hơn và sáng hơn so với bề mặt lớp mạ thu được trong các dung dịch mạ trước đó. Hơn nữa, các vết nứt tế vi đã không còn xuất hiện trên bề mặt của các lớp mạ. Như vậy, sự thay đổi của nồng độ ion Na^+ , Mg^{2+} và Al^{3+} bên trong dung dịch mạ có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng bề mặt lớp mạ. Nồng độ của các cation kim loại càng tăng thông qua điều chỉnh giá trị lực ion dung dịch, các lỗ rỗng trên bề mặt lớp mạ sẽ bắt đầu giảm và biến mất hoàn toàn khi giá trị lực ion đạt tại 10. Trong khi, các vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ cũng bắt đầu giảm về số lượng và kích thước bề rộng khi giá trị lực ion tăng từ 7,75 đến 10, nhưng thật sự biến mất hoàn toàn khi giá trị lực ion đạt tại giá trị 10,75.



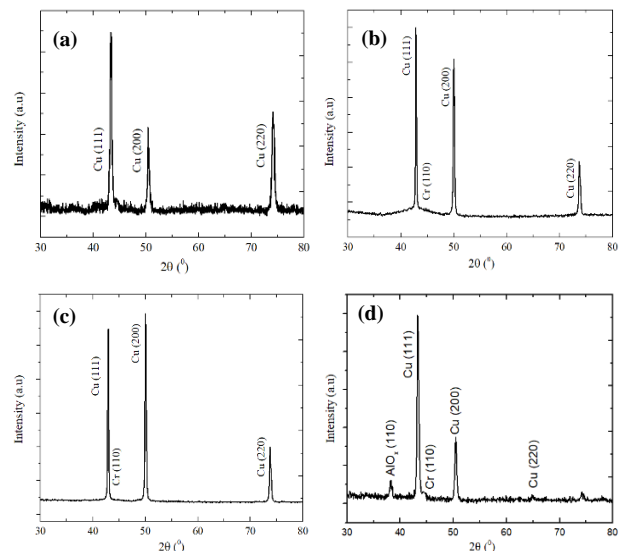
Hình 6. Hình ảnh SEM cho hình thái bề mặt của lớp mạ Crom thu được từ những dung dịch mạ khác nhau: (a) dung dịch S_{Na3} ; (b) dung dịch S_{Mg3} ; (c) dung dịch S_{Al3} ; (d) dung dịch S_{Na4} ; (e) dung dịch S_{Mg4} ; (f) dung dịch S_{Al4}

3.3. Ảnh hưởng của lực ion dung dịch mạ đến hiệu suất dòng điện

Hình 7 thể hiện hiệu suất dòng điện của quá trình mạ Cr(III) đối với nhiều dung dịch mạ khác nhau tương ứng với sự thêm vào của các cation kim loại khác nhau (Na^+ , Mg^{2+} và Al^{3+}). Giá trị của lực ion dùng để đánh giá hiệu suất dòng điện được lựa chọn trong phạm vi từ 7 đến 10,75. Kết quả thu được cho thấy, hiệu suất dòng điện trong các dung dịch mạ chứa Na^+ hoặc Mg^{2+} cao hơn so với các dung dịch mạ chứa Al^{3+} hoặc dung dịch mạ không có sự bổ sung bất kỳ ion nào. Với dung dịch không có sự thêm vào của bất kỳ ion nào (S_f), hiệu suất dòng điện chỉ đạt ở mức khoảng 12,9%. Khi dung dịch mạ được thêm vào với Na^+ tại những nồng độ khác nhau tương ứng với giá trị của lực ion từ 7,75 đến 10,75, hiệu suất dòng điện đã tăng lên đáng kể từ khoảng 18% lên đến 36,2%. Đối với các dung dịch mạ được thêm vào bởi Mg^{2+} thì hiệu suất dòng điện cũng tăng từ 14% đến 28,6% khi giá trị của lực ion tăng từ 7,75 đến 10,75. Tuy nhiên, đối với các dung dịch mạ chứa ion Al^{3+} thì hiệu suất dòng điện lại giảm xuống đáng kể khi nồng độ Al^{3+} tăng lên. Hiệu suất sử dụng dòng điện giảm xuống còn 4,3% khi giá trị lực ion tăng đến 10,75. Qua đó, dễ dàng nhận ra rằng, Na^+ và Mg^{2+} là những cation kim loại thích hợp cho quá trình mạ điện hóa Cr(III) để thu được hiệu suất dòng điện cao. Mặt khác, hiệu suất dòng điện đối với các dung dịch mạ chứa Na^+ cao hơn so với các dung dịch mạ chứa Mg^{2+} trong phạm vi lực ion từ 7,75 đến 10,75. Kết quả này chỉ ra rằng, Na^+ được cho là cation kim loại tốt nhất để thêm vào dung dịch mạ nhằm đạt được hiệu suất dòng điện cao cho quá trình mạ điện hóa của Cr(III).



Hình 7. Ảnh hưởng của lực ion đến hiệu suất dòng điện trong quá trình mạ điện Crom sử dụng dung dịch mạ Cr(III) có lực ion từ 7,75 đến 10,75. Điều kiện: pH = 1,7; hiện hành mật độ $5A/dm^2$, $T = 30^\circ C$, thời gian = 15 phút



Hình 8. Phân tích XRD cho (a) vật liệu nền và lớp mạ thu được từ dung dịch mạ (b) S_{Na4} , (c) S_{Mg4} và (d) S_{Al4} . Điều kiện: pH = 1,7; hiện hành mật độ A/dm^2 , $T = 30^\circ C$, thời gian = 15 phút

Đối với các dung dịch mạ chứa Al^{3+} , hiệu suất dòng điện rất thấp (thậm chí nó còn thấp hơn so với các dung dịch mạ không bổ sung bất kỳ ion nào) và thay đổi không đáng kể khi tăng lực ion từ 7,75 đến 10,75. Điều này có thể là do sự mạ đồng thời của hai quá trình mạ điện hóa Al^{3+} và Cr^{3+} xảy ra tại cực âm khi điện thế nhỏ hơn -1,35 V. Quá trình khử của Al^{3+} thành nhôm oxit xảy ra khi điện thế trong khoảng từ 1 V đến -1,25 V (so với điện cực so sánh SCE), trong khi điện thế xảy ra quá trình khử Cr^{3+} thành Cr^0 là thấp hơn -1,3 V (so với điện cực so sánh SCE). Vì thế, lớp mạ nhôm oxit mỏng sẽ được hình thành và bám trên bề mặt vật liệu nền trước so với lớp mạ Crom [14, 15]". Haleem và cộng sự [15] đã chỉ ra rằng, thành phần của lớp mạ mỏng nhôm thu được gồm có Al và O thông qua phân tích Auger điện tử quét. Tỷ số của O/Al là sắp xỉ với 1.1. Điều này có thể giải thích rằng, Al^{3+} trước tiên bị khử thành Al_2S_3 , sau đó Al_2S_3 bị oxi hóa trong nước tạo thành AlO_x . Lớp nhôm oxit (AlO_x) mỏng này có độ ổn định cao và hoạt động như một lớp bảo vệ bề mặt tốt dẫn đến hạn chế quá trình mạ điện hóa diễn ra tại cực âm. Do vậy, hiệu suất dòng điện của các dung dịch mạ chứa Al^{3+} là rất thấp. Hiệu suất dòng

điện và hình thái của bề mặt lớp mạ được coi là một trong những yếu tố quan trọng để đánh giá sự hiệu quả của quá trình mạ Cr(III). Khi so sánh với một vài nghiên cứu trước đây có thể nhận thấy, dung dịch mạ được bổ sung thêm muối Na_2SO_4 với nồng độ 1,25 M hoặc MgSO_4 với nồng độ 0,94 M trong nghiên cứu này được cho là phù hợp để tổng hợp lớp mạ Crom với hình thái bề mặt đạt chất lượng tốt và đạt được hiệu suất dòng điện cao.

Hình 8 thể hiện cấu trúc của lớp mạ Crom thu được từ dung dịch mạ của $\text{S}_{\text{Na}4}$, $\text{S}_{\text{Mg}4}$ và $\text{S}_{\text{Al}4}$. Với lớp mạ thu được từ dung dịch mạ $\text{S}_{\text{Na}4}$ và $\text{S}_{\text{Mg}4}$ thể hiện cấu trúc dạng tinh thể của Crom với đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta = 43,2$ biểu diễn cho Cr (110). Do góc $2\theta = 43,2$ của đỉnh nhiễu xạ đối với Cr (110) và góc $2\theta = 44$ của đỉnh nhiễu xạ đối với vật liệu nền (Cu (111)) là gần nhau nên để chắc chắn rằng đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 43,2$ là thể hiện cho Crom, vật liệu nền cũng được quét XRD và thể hiện ở Hình 8a. Qua đó, có thể khẳng định rằng, với đỉnh nhiễu xạ thể hiện tại $2\theta = 43,2$ là thể hiện cho tinh thể Crom chứ không phải của vật liệu nền (Cu). Riêng lớp mạ thu được từ dung dịch mạ $\text{S}_{\text{Al}4}$ vừa thể hiện dạng tinh thể của nhôm oxit vừa thể hiện dạng tinh thể của Crom tại góc 2θ lần lượt tại 38,2 và 43,2.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã xác định được chỉ số pH phù hợp cho quá trình mạ Crom thông qua sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(III). pH của dung dịch mạ trong khoảng $1,7 \pm 0,1$ được cho là thích hợp để tiến hành thực hiện quá trình mạ Crom. Bên cạnh đó, sự ảnh hưởng của các cation kim loại (Na^+ , Mg^{2+} và Al^{3+}) khi được thêm vào trong dung dịch mạ đến chất lượng của lớp mạ Crom và hiệu suất dòng điện đã được phân tích cụ thể. Đối với những dung dịch mạ được thêm vào các cation Na^+ hoặc Mg^{2+} , hiệu suất dòng điện được cải thiện dần khi lực ion của dung dịch tăng từ 7,75 đến 10,75 (mol/l). Dung dịch mạ chứa 1,25 M Na_2SO_4 và dung dịch mạ chứa 0,94 M MgSO_4 được cho là phù hợp để tổng hợp lớp mạ Crom với hình thái bề mặt tốt, không có lỗ rỗng và vết nứt tế vi trên bề mặt lớp mạ. Hơn nữa, hiệu suất dòng điện của dung dịch mạ chứa 1,25 M Na_2SO_4 (36,2 %) hoặc chứa 0,94 M MgSO_4 (28,6 %) cũng khá cao so với các nghiên cứu đã thực hiện trước đây. Do đó, dung dịch mạ chứa 1,25 M Na_2SO_4 hoặc 0,94 M MgSO_4 cùng với pH của dung dịch mạ tại $1,7 \pm 0,1$ được kiến nghị để sử dụng cho những nghiên cứu xa hơn về mạ Crom thông qua sử dụng dung dịch mạ chứa Cr(III).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Trinh, "Đặc điểm và ứng dụng của mạ Crom", *hoachatxuongminh.com.vn*, <http://www.hoachatxuongminh.com.vn/dac-diem-va-ung-dung-cua-ma-crom-tt-62.aspx>, Ngày truy cập 10/11/2021.
- [2] S.S. Gaikwad, "Hard Chrome Plating in Chikhali", *Indiamart.com*, <https://www.indiamart.com/proddetail/hard-chrome-plating-21424084688.html>, Ngày truy cập 05/04/2021.
- [3] P.I. Label, P. Label, R. oHS Compliance Engineer, "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment", 2005.
- [4] R. Giovanardi, G. Orlando, "Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions", *Surface and Coatings Technology*, 205(15), 2011, 3947-3955.
- [5] F. Danilov, A. Velichenko, "Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction", *Electrochimica Acta*, 38(2-3), 1993, 437-440.
- [6] H. Ramezani-Varzaneh, S. Allahkaram, M. Isakhani-Zakaria, "Effects of phosphorus content on corrosion behavior of trivalent chromium coatings in 3.5 wt.% NaCl solution", *Surface and Coatings Technology*, 244, 2014, 158-165.
- [7] S. Survilienė, O. Nivinskienė, A. Čėsunienė, A. Selskis, "Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium", *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(6), 2006, 649-654.
- [8] C. Chien, C. Liu, F. Chen, K. Lin, C. Lin, "Microstructure and properties of carbon-sulfur-containing chromium deposits electroplated in trivalent chromium baths with thiosalicylic acid", *Electrochimica acta*, 72, 2012, 74-80.
- [9] N. Van Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J.H. Lee, K.H. Lee, "The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium", *Surface and Coatings Technology*, 206(21), 2012, 4349-4355.
- [10] B. Li, A. Lin, F. Gan, "Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex", *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2006, 2578-2586.
- [11] V. Protsenko, F. Danilov, V. Gordienko, S. Kwon, M. Kim, J. Lee, "Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath", *Thin Solid Films*, 520(1), 2011, 380-383.
- [12] Z. Zeng, Y. Sun, J. Zhang, "The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid", *Electrochemistry Communications*, 11(2), 2009, 331-334.
- [13] N. Mandich, "Chemistry & Theory of Chromium Deposition: Part 1--Chemistry", *Plating and surface finishing*, 84(5), 1997, 108-115.
- [14] M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, P. Taxil, "Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes", *Electrochimica Acta*, 54(22), 2009, 5300-5306.
- [15] N A.A. Haleem, M. Ichimura, "Electrochemical deposition of aluminum oxide thin films from aqueous baths", *Materials letters*, 130, 2014, 26-28.