

Nghiên cứu mạ crom từ dung dịch phức Cr(III) 1- Điều kiện kết tủa lớp mạ có bề mặt cảm quan phù hợp

Nguyễn Xuân Huy^{1,*}, Nguyễn Duy Kết², Lê Xuân Quế³

¹Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Bộ Công thương

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện KH&CN Quân sự, Bộ Quốc phòng

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, VAST

Nhận ngày 08 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 09 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Tính chất quan trọng nhất của lớp mạ crom trang trí là có bề mặt “bắt mắt” đáp ứng yêu cầu thị hiếu. Tính chất này có thể quan sát và đánh giá cảm quan bằng mắt thường, thông qua quan sát bề mặt sản phẩm, hoặc ảnh chụp giới thiệu sản phẩm. Ngoài ra, đối với lớp mạ crom trang trí hoàn thiện, còn các tính chất khác, như độ bám dính, độ cứng, thành phần, độ bền ăn mòn ... cần được nghiên cứu xác định trước khi đưa ra ứng dụng. Tuy nhiên trong quá trình nghiên cứu mạ crom trang trí còn có những yêu cầu bắt buộc khác cần tuân thủ, trong đó đặc biệt là yêu cầu bảo vệ môi trường. Vì vậy bề mạ crom với Cr(VI) độc hại, đã bị cấm sử dụng ở nhiều nước trên thế giới, được thay thế bằng bề mạ Cr(III). Bài báo này giới thiệu kết quả khảo sát tìm điều kiện phù hợp cho quá trình mạ crom trang trí từ bề mạ phức Cr(III), hướng tới nghiên cứu hoàn thiện quá trình mạ Cr(III) thân thiện môi trường.

Từ khóa: Mạ trang trí Cr(III), mạ Cr(III), mạ crom từ bề mạ phức Cr(III).

1. Mở đầu

Lớp mạ crom có độ bóng cao, độ bền cơ học lớn, được sử dụng trong rất nhiều lĩnh vực: làm lớp mạ trang sức, bảo vệ chống ăn mòn và mạ crom cứng chống mài mòn dùng trong công nghiệp. Lớp mạ crom được ứng dụng nhiều trong thực tế và khó có thể tìm được các lớp mạ kim loại khác thay thế được lớp mạ crom [1-3].

Để tạo ra lớp mạ crom ban đầu thường sử dụng dung dịch mạ Cr(VI), lớp mạ thu được

có những tính chất tốt đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật. Tuy nhiên Cr(VI) rất độc hại, là tác nhân oxy hóa mạnh, gây ô nhiễm môi trường, nguy hại đối với sức khỏe. Dung dịch mạ Cr⁶⁺ đã bị cấm sử dụng ở nhiều nơi trên thế giới, do đó, nghiên cứu tạo lớp mạ crom từ hệ dung dịch Cr(III) thay thế dung dịch mạ Cr(VI) là vấn đề đang được thế giới hết sức quan tâm [4, 5].

Công nghệ mạ crom từ dung dịch hợp chất crom hoá trị 3 được bắt đầu nghiên cứu từ rất sớm. Từ năm 1854 Robert phát minh ra phương pháp mạ điện crom hóa trị ba, nhưng vì lý do khác nhau việc nghiên cứu công nghệ mạ crom hóa trị ba diễn ra chậm. Từ những

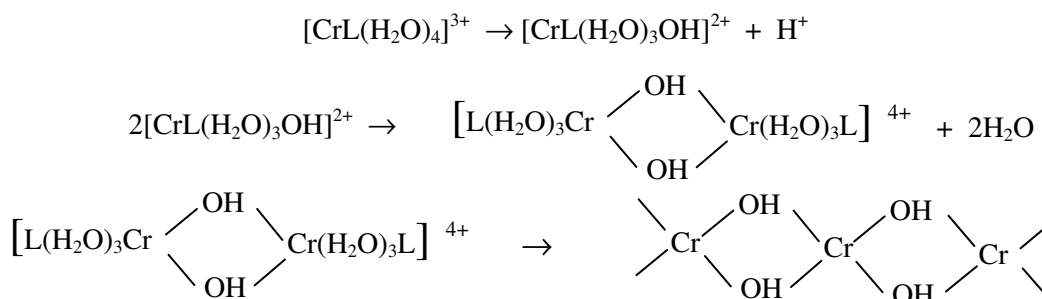
*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-932279555
Email: huynx.lht@gmail.com

năm 1970, với những tiến bộ trong khoa học và công nghệ, quá trình mạ crom từ dung dịch muối crom hoá trị 3 có nhiều bước tiến mới.

Sau những năm 1980, các nhóm nghiên cứu quá trình mạ crom hóa trị ba bắt đầu phát triển. Năm 1981 ở Anh, W.Canning phát triển một quá trình mạ dựa trên muối crom hóa trị ba sulfat. Đến năm 1990, công nghệ mạ crom hóa trị ba đã bắt đầu phát triển nhanh chóng. Trong những năm gần đây, một số sản phẩm dung dịch mạ crom 3+ thương mại ra đời

nhưng chỉ đáp ứng được một phần nhất định về chất lượng ứng dụng mạ trang trí.

Các dung dịch mạ crom hoá trị ba được nghiên cứu có thành phần cơ bản là muối Cr(III), các chất dẫn điện, chất đệm, chất hoạt động bề mặt đặc biệt trong các dung dịch mạ chất tạo phức là thành phần quan trọng quyết định khả năng tạo thành lớp mạ [4]. Có thể sử dụng nhiều loại chất tạo phức khác nhau như muối format, axetat, ure, aminoaxetic axit... [4 - 6]. Theo tài liệu [8, 9], phản ứng tạo phức xảy ra như sau:



Trong đó, L là các phối tử như: nước, glicin, formic...

Bài báo này giới thiệu kết quả mạ crom từ dung dịch phức Cr(III) trên nền đồng và một số tính chất của lớp mạ.

2. Thực nghiệm

2.1. Hoá chất và dụng cụ

2.1.1. Các hoá chất và chuẩn bị dung dịch mạ

a. Hoá chất

Hóa chất dùng để pha chế dung dịch mạ nghiên cứu được sử dụng là hoá chất tinh khiết của Trung Quốc độ tinh khiết loại AR. Các hoá chất sử dụng bao gồm: crom sunfat, axit aminoaxetic, amoni sunfat, axit boric, kali

bromua, dung dịch amoniac, dung dịch axit sunfuric.

b. Pha chế dung dịch mạ

Pha dung dịch mạ crom 3+ là một trong những bí quyết công nghệ, quy trình pha phụ thuộc vào tác nhân tạo phức. Pha chế dung dịch theo các bước sau:

- Cân axit boric pha trong 700ml nước cất, khuấy và gia nhiệt ở 70-75°C cho đến khi H₃BO₃ tan hoàn toàn trong nước (Dung dịch A).

- Cân muối Crom (III) sunfat Cr₂(SO₄)₃.6H₂O cho vào dung dịch A khuấy trong 30 phút (Dung dịch B).

- Cân các chất tạo phức cho vào dung dịch B, khuấy và gia nhiệt ở 75°C trong 3 giờ (Dung dịch C).

- Hòa tan hoàn toàn chất dẫn điện $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ với 200 ml nước cất (Dung dịch D).

- Rót từ từ dung dịch D vào dung dịch C, khuấy và gia nhiệt ở 75°C trong 30 phút.

- Thêm lượng chất thấm ướt bề mặt, tiếp tục khuấy trong 30 phút

- Định mức dung dịch 1000ml bằng nước cất

2.1.2. Dụng cụ

- Cốc thủy tinh 250, 500, 1000ml

- Bình định mức 1000ml

- Nhiệt kế, giấy giáp, chổi lông

- Cân phân tích

- Máy khuấy từ và gia nhiệt

- Tủ sấy

2.2. Khảo sát tác động của một số thông số

Phân cực dòng tĩnh được sử dụng để mạ crom. Mật độ dòng được khảo sát trong khoảng rộng từ $5\text{A}/\text{dm}^2$ đến $8\text{A}/\text{dm}^2$ ở nhiệt độ $T = 40^\circ\text{C}$, độ pH 3,5, thời gian mạ $t = 20$ phút.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ được thực hiện ở 20°C ; 30°C ; 40°C ; 50°C ; 60°C , cùng điều kiện pH = 3,5 A/dm^2 , mật độ dòng $D_c = 7,0 \text{ A}/\text{dm}^2$, thời gian mạ $t = 20$ phút.

Tác động của pH được khảo sát trong khoảng pH = 2,5 đến 5,0, cách 0,5, cùng điều kiện nhiệt độ $T = 40^\circ\text{C}$, mật độ dòng $D_c = 7\text{A}/\text{dm}^2$, thời gian mạ $t = 20$ phút.

Độ pH được điều chỉnh bằng axit H_2SO_4 hoặc dung dịch NH_4OH .

Tổng hợp kết quả thu được xây dựng được hệ mạ Cr(III): bề mạ với thành phần phù hợp, chế độ mạ với mật độ dòng, pH, nhiệt độ và

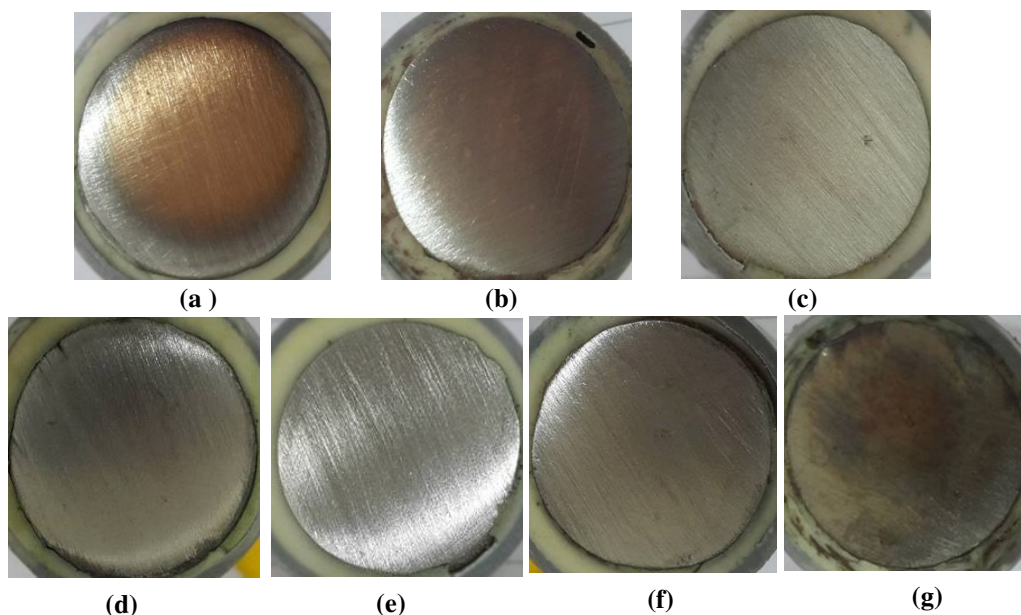
thời gian mạ, cho quá trình nghiên cứu hoàn thiện tiếp theo.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện

Trong hình 1 là ảnh chụp bề mặt các mẫu crom được mạ với mật độ dòng khác nhau. Các mẫu từ (a) đến (g) được mạ ở cùng điều kiện nhiệt độ $T = 40^\circ\text{C}$, pH 3,5, thời gian mạ $t = 20$ phút, với mật độ dòng tương ứng lần lượt là $J (\text{A}/\text{dm}^2) = 5,0 ; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0$.

Tất cả các mẫu đều tạo lớp mạ, chúng tỏ trong khoảng $J = 5,0 \div 8,0\text{A}/\text{dm}^2$, dung dịch có khả năng làm việc. Tuy nhiên chất lượng của chúng khác nhau. Đối với mẫu (a) sử dụng mật độ dòng là $5\text{A}/\text{dm}^2$, lớp mạ thu được rất mỏng, chủ yếu hình thành ở xung quanh rìa ngoài điện cực. Khi mật độ tăng lên $5,5 \text{ A}/\text{dm}^2$, tốc độ phóng điện nhanh hơn, lượng kim loại kết tủa trên (b) nhiều hơn nhưng vẫn chưa đủ lấp kín bề mặt. Tiếp tục tăng mật độ dòng lên $6,0$ và $6,5 \text{ A}/\text{dm}^2$, mẫu (c) và (d), lớp Cr sắp xếp đặc sít hơn, lớp mạ trắng sáng hơn so với mẫu (a) và (b) nhưng vẫn khá mỏng. Đến mẫu (e), được mạ ở mật độ dòng $7,0 \text{ A}/\text{dm}^2$, có màu trắng sáng, bóng về cảm quan đạt được yêu cầu kỹ thuật. Tuy nhiên với mẫu (h) và (g) được mạ ở mật độ dòng lần lượt là $7,5$ và $8,0 \text{ A}/\text{dm}^2$, lớp mạ có hiện tượng xốp, bột không bám dính, bề mặt có hiện tượng lên hoa (mẫu (g)); nguyên nhân do tốc độ phóng điện xảy ra nhanh, lượng Cr sinh ra trên bề mặt không kịp kết tinh, tạo nên hiện tượng lớp mạ bị “cháy” xốp.



Hình 1. Mẫu crom mạ ở các mật độ dòng khác nhau

(a) 5,0A/dm²; (b) 5,5A/dm²; (c) 6,0A/dm²; (d) 6,5A/dm²; (e) 7,0A/dm²; (f) 7,5A/dm²; (g) 8,0 A/dm²

So sánh hình ảnh các lớp mạ nhận thấy ở mật độ dòng là 7A/dm² (ảnh e - hình 1) cho lớp mạ có độ thẩm mỹ cao nhất.

3.2. Ảnh hưởng của độ pH trong dung dịch mạ

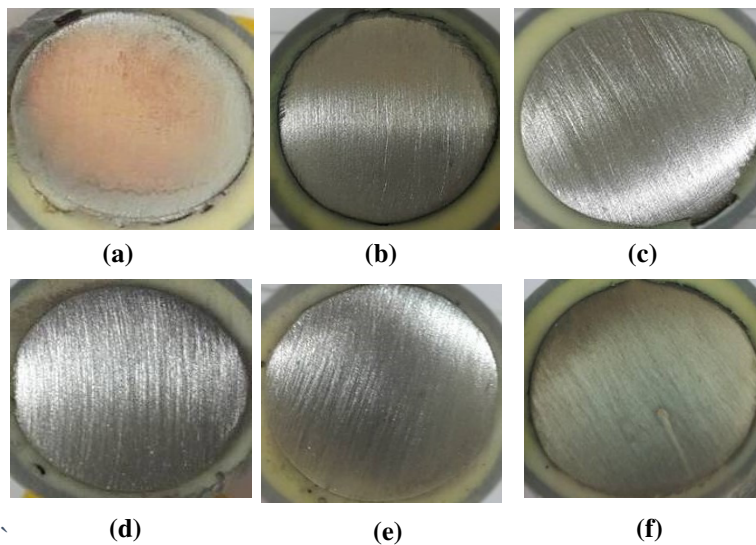
Ảnh bề mặt các mẫu crom sản phẩm mạ ở các độ pH khác nhau được giới thiệu trong hình 2. Các mẫu từ (a) đến (f) được ở cùng điều kiện nhiệt độ $T = 40^{\circ}\text{C}$, mật độ dòng $D_c = 7\text{A/dm}^2$, thời gian mạ $t = 20$ phút, nhưng trong dung dịch lần lượt có pH = 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0, hình 2.

Với pH = 2,5 lớp mạ mỏng, phủ không hoàn toàn bề mặt của mẫu, về cơ bản không đạt yêu cầu mạ trang trí. Đối với mẫu pH = 3,0, lớp mạ đã có sự khác biệt rõ rệt, màu sáng, độ che phủ tốt hơn nhưng chưa hoàn toàn phủ kín mẫu. Đối với mẫu pH = 3,5, lớp mạ phủ kín toàn bộ diện tích bề mặt mẫu, màu sắc trắng sáng, bóng về cảm quan đáp ứng

mẫu trang trí. Với mẫu pH = 4,0 lớp mạ có xu hướng bị tối màu hơn. Tiếp tục tăng pH lên 4,5 và 5,0 lớp mạ bắt đầu xuất hiện vết rỗ, nhất là pH 5,0 lớp mạ bị mờ.

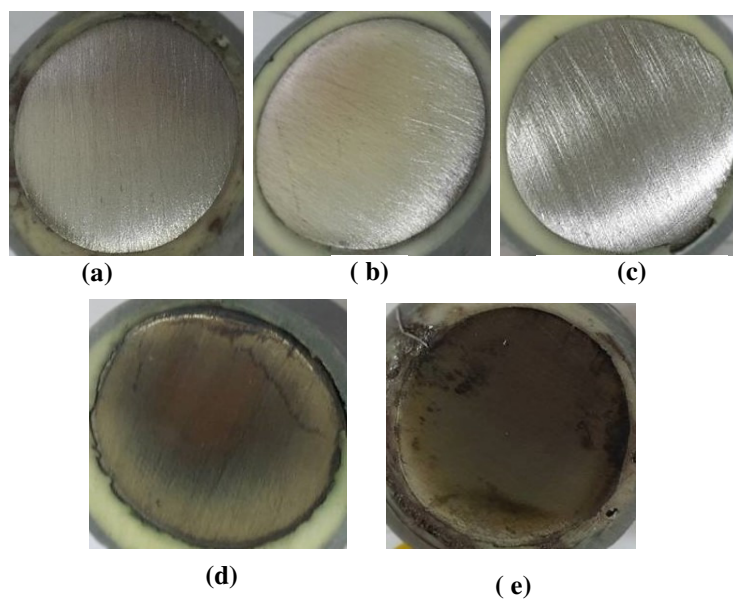
So sánh các lớp mạ thu được ở độ pH khác nhau, có thể thấy mẫu tiến hành mạ ở pH = 3,5 (ảnh c hình 2) là đảm bảo về mặt thẩm mỹ, thích hợp nhất để sử dụng làm lớp mạ trang trí.

Để ổn định và duy trì độ pH của dung dịch trong phạm vi mong muốn cần thêm các phụ gia gọi là chất đệm. Có thể sử dụng các bộ đệm sẵn như phosphat, citrat hoặc hệ đệm borat, trong đó axit boric được đề xuất là cho đạt hiệu quả cao nhất (Hình 3).



Hình 2. Mẫu mạ crom trong dung dịch có pH khác nhau.

(a) pH = 2,5; (b) 3,0; (c) 3,5; (d) 4,0; (e) 4,5; (f) 5,0.



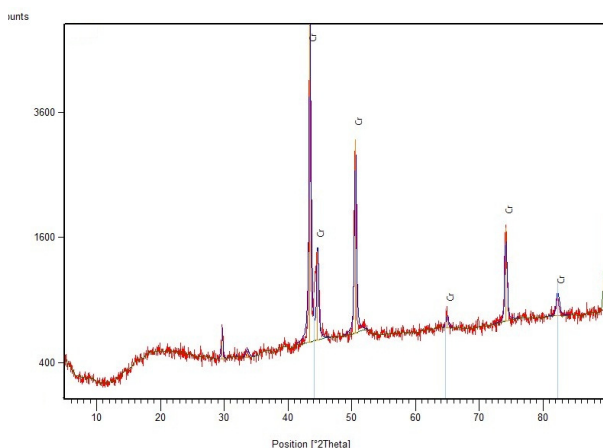
Hình 3. Mẫu crom được mạ ở nhiệt độ khác nhau.

(a) $t = 20^{\circ}\text{C}$; (b) 30°C ; (c) 40°C ; (d) 50°C ; (e) 60°C

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh bề mặt các mẫu crom sản phẩm được mạ ở các nhiệt độ khác nhau được giới thiệu trong hình 3. Các mẫu từ (a) đến (e) được mạ ở cùng điều kiện pH = 3,5 A/dm², mật độ dòng Dc=7,0 A/dm², thời gian mạ t = 20 phút, với nhiệt độ mạ lần lượt là 20°C; 30°C; 40°C; 50°C; 60°C.

Ở nhiệt độ 20°C, các tinh thể Crom được phủ lên bề mặt tương đối đồng đều, lớp mạ có màu trắng sáng, tuy nhiên còn mỏng. Tăng nhiệt độ lên 30°C – 40 °C, bề mặt lớp mạ có chất lượng tốt hơn, lớp mạ phủ kín hoàn toàn bề mặt vật liệu, có độ trắng sáng cao. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao hơn, 50 °C và 60 °C, chất lượng bề mặt lớp mạ có màu xám hơn rất nhiều so với các mẫu mạ trước, có hiện tượng cháy sém ở nhiệt độ 60°C.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp mạ.

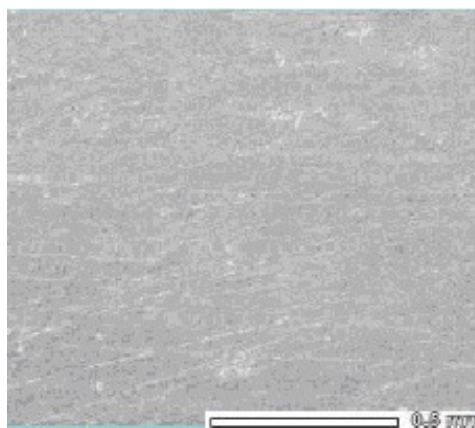
Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy lớp mạ là kim loại crom với các pic tinh thể đặc trưng, hình 4. Bề mặt mẫu mịn đồng đều chứng tỏ phân bố dòng mạ tốt, hình 5.

Mẫu sản phẩm mạ được phân tích thành phần bằng phương pháp EDX. Phổ EDX và tỉ lệ Cr trong sản phẩm lớp mạ crom 3 được giới thiệu trong hình 6 và bảng 1. Thành phần kim

Cũng giống như pH và mật độ dòng điện có khoảng giá trị phù hợp để mạ được sản phẩm chất lượng, nhiệt độ mạ đảm bảo được chất lượng nằm trong khoảng từ 30÷45° C, chọn lấy giá trị nhiệt độ 40°C (ảnh c hình 3) là phù hợp.

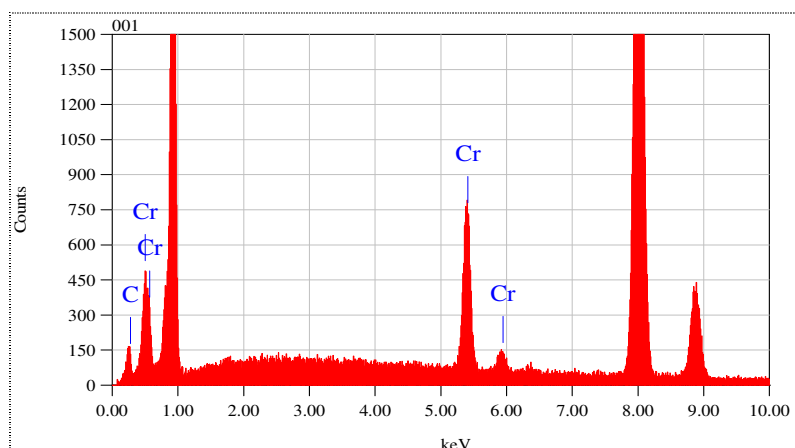
3.4. Lớp mạ crom

Như vậy điều kiện mạ phù hợp nhất là pH mạ 3,5, mật độ dòng 7,0 A/dm², nhiệt độ 40°C, thời gian mạ 20 phút. Sau khi mạ ở điều kiện mạ được chọn này, mẫu sản phẩm được rửa sạch bằng nước cất và còn kỹ thuật, sấy khô bằng không khí nóng, bảo quản trong gói giấy phân tích. Sau đó mẫu được đo nhiễu xạ tia X, xác định thành phần theo phương pháp EDX và chụp ảnh bề mặt.



Hình 5. Ảnh SEM chụp bề mặt lớp mạ.

loại crom trong lớp mạ chiếm tỉ lệ 92,43%, cacbon chiếm 7,57% - lưu ý là thành phần C luôn có mặt trong lớp mạ Cr(III) [2-4]. Cacbon tồn tại trong lớp mạ xen lẫn vào các tinh thể kim loại crom, không ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể crom, đến màu sắc, độ sáng của lớp mạ. Thành phần C này có nguồn gốc từ chất tạo phức [7].



Hình 6. Phổ EDX của mẫu mạ Cr từ dung dịch mạ Cr³⁺.

Bảng 1. Tỷ lệ hàm lượng nguyên tố crom trong lớp mạ Cr từ dung dịch mạ Cr³⁺

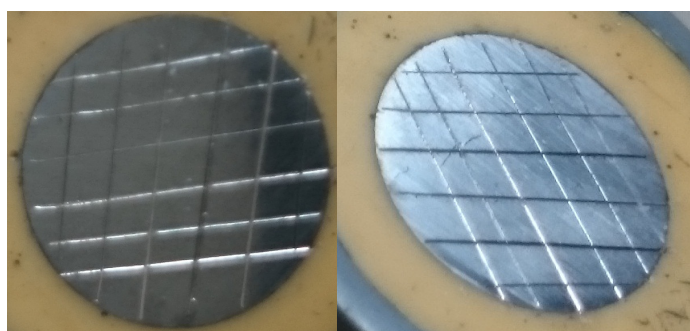
STT	Tên nguyên tố	Mức năng lượng (eV)	Phần trăm khối lượng (%)	Sai số
1	C	0,277	7,57	± 0,28
2	Cr	5,411	92,43	± 0,14
Tổng			100	

Để đánh giá độ bám dính của lớp mạ có thể sử dụng nhiều phương pháp như bẻ gấp, gạch khía..., trong nghiên cứu này chọn phương pháp gạch khía [10].

Phương pháp này sử dụng một mũi kim loại nhọn khía vào bề mặt mẫu mạ các đường

khía cách nhau 1-2mm, tại các ô nhỏ lớp mạ vẫn bám chắc vào bề mặt nền đảm bảo không bong tróc. Từ hình 7 có thể thấy mẫu đảm bảo về độ bám đối với nền kim loại bằng đồng, đáp ứng được điều kiện về độ bám của lớp mạ trang trí.

Qua những khảo sát về lớp mạ crom từ dung dịch mạ sử dụng chất tạo phức axit amin oxalic, các kết quả so với một số công trình nghiên cứu trước đây như trong tài liệu [6]. Chất lượng lớp mạ đã được cải thiện, các mẫu mạ được trong điều kiện thực tế có thể áp dụng ngay trong lĩnh vực mạ trang trí bên ngoài lớp mạ niken.



Hình 7. Hình ảnh mẫu mạ kiểm tra độ bám theo phương pháp gạch khía.

4. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH, mật độ dòng, nhiệt độ đến chất lượng cảm quan của lớp mạ crom trong dung dịch phức Cr(III), đã chọn được điều kiện mạ phù hợp là: pH = 3,5, nhiệt độ 40 °C, mật độ dòng mạ $J = 7,0A/dm^2$. Sản phẩm lớp mạ crom từ bề mạ phức Cr(III) với điều kiện mạ được chọn phù hợp trên đây có màu sắc trang trí tốt, về cảm quan đảm bảo chất lượng lớp mạ crom trang trí. Lớp mạ có độ bám dính, phân bố đáp ứng yêu cầu.

Điều kiện thực nghiệm trên đây được chọn cho nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố nồng độ Cr(III), tỉ lệ chất tạo phức và một số tác nhân khác, đến quá trình khử Cr(III) tạo lớp mạ crom trang trí thân thiện môi trường.

Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Minh Hoàng (2000), "Mạ điện", NBX KH & KT, Hà Nội.
- [2] Nguyễn Khương (2006), "Mạ điện, tập II", NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
- [3] J.K. Dennis, T.E. Such, (1993), "Nickel and Chromium Plating", Woodhead Publishing, 3rd Edition, Cambridge.
- [4] N.V. Mandich, D.L. Snyder, (2000), "Electrodeposition of Chromium", in: Modern Electroplating, Ed. M. Schlesinger, M. Paunovic, John Wiley & Sons, Inc., New York
- [5] Elisabete S.C. Ferreira, C.M. Pereira, A.F. Silva, (2013), "Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath", Journal of Electroanalytical Chemistry 707
- [6] Đặng Thành Đạt, (2010), "Nghiên cứu khả năng mạ crom từ dung dịch muối Cr(III) với tác nhân tạo phức axit aminoaxetic bằng phương pháp điện phân", Tuyển tập báo cáo khoa học, Hội nghị khoa học, ĐHQG Tp.HCM, III-P-2.1.
- [7] Aimin Liang, Junyan Zhang, (2012), "Why the decorative chromium coating electrodeposited from trivalent chromium electrolyte containing formic acid is darker", Surface & Coatings Technology 206 - 3614-3618.
- [8] J. Mc Dougall, M. El-Sharif, S. Ma, (1998), "Chromium electrodeposition using a chromium (III) glycine complex", Journal of applied electrochemistry 28 - 929-934.
- [9] Anil Baral, Robert Engelken, (2005), "Modeling, Optimization, and Comparative Analysis of Trivalent Chromium Electrodeposition from Aqueous Glycine and Formic Acid Baths", Journal of The Electrochemical Society, 152 (7) C504-C512.
- [10] Trần Minh Hoàng (2004), "Kiểm tra đo đạc trong mạ điện", NBX KH & KT, Hà Nội.

Electrochemical Cr Deposition in Cr(III) Complex Solution 1. Precipitate Conditions for Suitable Organoleptic Surface

Nguyen Xuan Huy¹, Nguyen Duy Ket², Le Xuan Que³

¹Hanoi university of industry, MOIT

²Institute for chemistry and materials-Science and technology institute of Military, MOD

³Institute for tropical technology, VAST

Abstract: The most important properties of decorative chromium plating surface is "eye-catching" meeting the tastes. This property can be observed and sensory evaluated with the naked

eyes, through observation surface of the products, or product descriptions shots. Also, for chromium plating decoration, the other properties, such as adhesion, hardness, composition and corrosion durability should be studied before deciding application aspects. However in the process of researching decorative chromium plating, there are other mandatory requirements to be complied with, in particular to environmental protection requirements. Chrome bath with toxic Cr(VI), has been banned from the use in many countries around the world, to be replaced by Cr(III) complex bath. This paper introduces the survey results to find suitable conditions for the decorative chromium electroplating from Cr(III) complex bath, towards perfecting Cr(III) plating process friendly to environment.

Keywords: Electroplating trivalent chromium, electroplating from Cr(III) complex bath.