

LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN MẠ CROM

Không nản chí trước nhiều lần thất bại về nghiên cứu mạ crom, năm 1856 A. Geuter đã thành công trong việc mạ crom từ dung dịch axit cromic. Ông sử dụng các dung dịch CrO_3 có nồng độ từ 50 đến 143 g/l để nghiên cứu và rút ra được các kết luận: Khi điện phân, trên anot có oxy thoát ra, còn trên catot axit cromic được khử thành crom kim loại đồng thời có hydro thoát ra. Nhưng sau đó vài năm H. Buft kiểm tra lại thí nghiệm này và đã không thu được crom kim loại trên catot, vì vậy các công bố của A. Geuter bị nghi ngờ là không đúng. Mãi nửa thế kỷ sau các tài liệu của A. Geuter mới được chú ý trở lại, sau khi H.R. Carveth và B.E. Curry công bố công trình mạ crom đầu tiên của mình vào năm 1905.

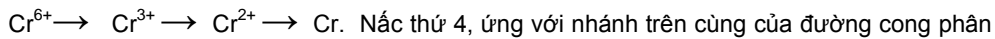
Carveth và Curry là những người đầu tiên khẳng định tác dụng xúc tác của ion SO_4^{2-} đến quá trình điện kết tủa crom từ dung dịch axit cromic và đã kết luận rằng kim loại crom được kết tủa trực tiếp từ ion Cr^{6+} mà nồng độ của nó, theo ý kiến của họ, thường tăng lên rất nhiều trong dung dịch dưới tác dụng của phụ gia H_2SO_4 . Kết quả nói trên của Carveth và Curry đã được J. Voisin kiểm tra lại rất cẩn thận. Voisin đã tốn nhiều công sức để làm sạch axit cromic, loại bỏ đến hết ion SO_4^{2-} ra khỏi hóa chất CrO_3 để pha dung dịch mạ và làm thí nghiệm, cuối cùng đã chứng minh được rằng trong dung dịch axit cromic nếu không có mặt ion SO_4^{2-} thì crom kim loại không thể điện kết tủa được.

Ngay sau đó không lâu F. Salzer đã làm nhiều thí nghiệm để điều chế kim loại crom bằng phương pháp điện giải và đã nhận được ba bằng phát minh tại nhiều nước khác nhau trong các năm 1908 – 1909. Những phát minh này của Salzer cũng đã được F. Foerster kiểm tra và xác nhận tính đúng đắn của nó. Trong phát minh được công nhận tại Đức, Salzer đã dùng dung dịch gồm có 11% Cr_2O_3 , 13% CrO_3 và 12% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Hiệu suất dòng điện của nó rất thấp. Rõ ràng dung dịch này khác xa với các dung dịch mạ crom hiện nay.

Công trình nghiên cứu đầy đủ và tỷ mỉ nhất về công nghệ mạ crom từ dung dịch axit cromic đã được G.J. Sargent tiến hành trong khoảng thời gian từ 1909 đến 1914, nhưng mãi đến năm 1920 mới được công nhận. Sargent đã nghiên cứu nhiều dung dịch có thành phần khác nhau, với những tỷ lệ axit cromic và ion sunfat ($\text{CrO}_3/\text{SO}_4^{2-}$) khác nhau và tiến hành mạ ở các nhiệt độ từ 10 đến 35°C. Ông rất thích dùng nhiệt độ thấp nhằm đạt được hiệu suất dòng điện thoát crom lớn hơn. Cuối cùng Sargent đã đề nghị dùng dung dịch mạ crom gồm 24,5% axit cromic và 0,3% crom sunfat. Thật thú vị là, tuy Sargent đã đề nghị tiến hành mạ dung dịch này tại nhiệt độ 20°C với mật độ dòng điện catot (D_c) là 10 A/dm², thế nhưng nó chẳng khác gì mấy với dung dịch mạ crom có nồng độ trung bình (300 g/l CrO_3) mà hiện nay vẫn đang dùng.

Cùng thời gian ấy và không liên hệ gì với Sargent, E. Liebreich ở Đức (những năm 1930) đã tiến hành một công trình nghiên cứu đồ sộ về điện kết tủa crom từ dung dịch axit cromic. Liebreich đã xác định được các điện thế phân hủy khác nhau từ dung dịch axit cromic.

Ông đã phát hiện trên đường cong phân cực có bốn nhánh rất rõ ràng. Mỗi nhánh của đường cong này tất phải do một quá trình riêng biệt gây ra. Từ đó Liebreich đi đến kết luận rằng việc khử điện hóa axit cromic đến crom kim loại ắt phải xảy ra theo ba nấc liên tiếp như sau:



Nấc thứ 4, ứng với nhánh trên cùng của đường cong phân cực, chủ yếu là do hydro phóng điện gây nên. Liebreich đã bảo vệ luận điểm này của mình bằng cách tiến hành nhiều công trình nghiên cứu tiếp sau đó. Ông đã được tặng nhiều bằng phát minh cho những công trình có tác dụng lớn trong thực tế sản xuất và tạo dựng nên một nền tảng lý luận vững chắc làm cơ sở cho sự phát triển nhanh chóng quá trình điện kết tủa crom trong nhiều lĩnh vực công nghiệp khác nhau ở châu Âu.

Trong khi đó E. Muller sau nhiều nghiên cứu đã khẳng định rằng axit cromic được khử trực tiếp trên catot thành crom kim loại, không qua các nấc trung gian, còn tác dụng của phụ gia xúc tác là làm tan màng catot và tạo nên nhiều lỗ xốp trong màng. Những lý thuyết trái ngược nhau này đã làm dấy lên nhiều nghiên cứu và tranh cãi trong lĩnh vực lý thuyết mạ crom suốt một thời gian dài.

Năm 1924, việc lần đầu tiên mạ được crom bóng trong điều kiện sản xuất đã tạo nên một bước ngoặt quan trọng trong nghiên cứu và ứng dụng công nghiệp. Ở Mỹ, C.G. Fink và C.H. Eldridge bắt đầu từ năm 1930 đã tiến hành nghiên cứu rất bài bản quá trình điện kết tủa crom và khởi thảo ra quy trình công nghệ mạ crom cho sản xuất công nghiệp. Công trình này cũng được tặng bằng phát minh của Mỹ. Họ chính là những tác giả đầu tiên xác định được biểu đồ vùng cho lớp mạ crom bóng phụ thuộc vào mật độ dòng điện catot và nhiệt độ dung dịch mạ.

Sau các sự kiện này, nhịp độ nghiên cứu về quá trình mạ crom được nhân lên nhanh chóng theo kiểu phản ứng dây chuyền. Năm 1948 P. Morisset đã tổng kết được 1100 tài liệu nghiên cứu ứng dụng mạ crom cứng vào công nghiệp sản xuất. Đến năm 1969 số công trình nghiên cứu về mạ crom đã tăng lên hơn ba lần. Mặc dù việc nghiên cứu lý thuyết về điện kết tủa crom rất rầm rộ, nhưng về mặt thực tế sản xuất của quá trình mạ crom lại rất chậm chạp trong việc cải tiến và hoàn chỉnh công nghệ. Nhiều vấn đề lý thuyết của quá trình mạ crom cũng vẫn còn tiếp tục tranh luận dai dẳng và chưa đi đến những kết luận thống nhất.

Một bước tiến quan trọng trong mạ crom vào giữa thế kỷ XX là việc nghiên cứu tìm ra công nghệ mạ crom tự điều chỉnh có năng suất cao, dung dịch của nó chứa đồng thời các anion phụ gia SO_4^{2-} và SiF_6^{2-} làm chất xúc tác. Nồng độ cần thiết của ion sunfat trong dung dịch mạ crom này luôn được điều chỉnh một cách tự động nhờ độ hòa tan có hạn của stronsi sunfat (SrSO_4) dùng dư dưới dạng pha rắn cho vào bể mạ crom.

Một số bước tiến quan trọng khác tiếp theo trong lĩnh vực cải tiến, phát triển mạ crom trang sức – bảo vệ là phát hiện ra công nghệ mạ crom có mạng nứt tế vi, mạ crom hai lớp, mạ crom xốp, mạ crom trên lớp nền composit (nickel sil hoặc nickel dure)...

A.T. Vagramian và tiếp đó là M.A. Sluger ở Liên Xô trong các năm từ 1957 đến 1965 đã nghiên cứu cả lý thuyết và thực hành về mạ crom, đã khẳng định lại Cr^{6+} phóng điện từ màng catot theo ba nấc đồng thời với hydro thoát ra và triển khai nhiều công trình mạ crom vào sản xuất công nghiệp. Iu.Iu. Matulis ở Lithuani trong các thập kỷ 50 và 60 của thế kỷ trước đã có nhiều đóng góp về lý thuyết và về mạ crom bóng...

Sau năm 1979 Hoare (Mỹ) đã đề nghị một cơ chế mới về vai trò tạo phức của xúc tác sunfat. Theo Hoare, sunfat (hay chất xúc tác khác) có tác dụng kép trong việc khử Cr^{6+} thành Cr kim loại, một mặt nó kìm hãm việc khử thành crom kim loại do nó thúc đẩy sinh ra phức chất crom–dicromat, mặt khác nó lại xúc tác cho quá trình khử thành crom kim loại từ phức chất crom–sunfat, tỷ lệ $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 = 100/1$ thích hợp nhất cho quá trình khử này.

Ngày nay khó mà đếm hết được tất cả mọi công trình đã có những đóng góp nhất định vào việc cải tiến, hoàn thiện, nâng cao công nghệ mạ crom. Nhưng để kết luận cho phần tổng quan tóm tắt về lịch sử phát triển mạ crom không thể không nhắc đến ý nghĩa to lớn của các công trình nghiên cứu do E. Muller và cộng sự tiến hành nhằm phát triển về lý thuyết điện kết tủa crom. Muller một mặt đồng ý với các giả thuyết của Sargent và Liebreich về hiện tượng tạo màng catot trong quá trình điện phân dung dịch axit cromic, mặt khác còn chứng minh và khẳng định thêm rằng màng catot này được hình thành từ một hợp chất xác định là crom–cromat, đồng thời còn chứng minh rằng crom kim loại được kết tủa trực tiếp từ axit cromic, tức là từ ion crom hóa trị 6 (Cr^{6+}). Nhiều tranh luận gay gắt giữa Muller và Liebreich về vấn đề lý thuyết mạ crom đã nổ ra và đưa đến sự phân hóa quan điểm của các nhà điện hóa lúc đó, dẫn đến hình thành nên hai trường phái đối lập nhau, do đó đã kích thích, thúc đẩy họ cho ra đời nhiều công trình nghiên cứu khoa học có giá trị trong lĩnh vực này và kéo dài trong nhiều thập kỷ sau đó. Tuy nhiên cho đến nay vẫn còn tồn tại nhiều vấn đề lý thuyết chưa được giải thích rõ ràng, lấy vài ví dụ: tại sao flo và các xúc tác khác cho lớp mạ mờ, tối, nhưng khi có mặt sunfat lại không như vậy nữa? Hoặc tại sao hiệu suất dòng điện thay đổi rất mạnh theo nhiệt độ, mật độ dòng điện catot, nồng độ CrO_3 và tỷ lệ CrO_3 / xúc tác? Hay tại sao flo và một số xúc tác khác lại làm tăng độ cứng lớp crom?...

Về mặt thực tiễn, lớp crom mạ từ dung dịch Cr^{6+} đã thu được nhiều kết quả tốt đẹp, nhưng bản thân hóa chất Cr^{6+} rất độc hại nên từ rất lâu người ta vẫn tìm cách quay lại nghiên cứu mạ crom từ hợp chất Cr^{3+} . Mạ crom từ Cr^{3+} vốn được bắt đầu nghiên cứu trước cả mạ crom từ Cr^{6+} , nhưng chưa thành công. Lý do được cho là Cr^{3+} có bản chất hóa học và điện hóa học rất phức tạp, không giống với các kim loại thông dụng khác như Ni, Fe, Zn... Do trạng thái điện tử của Cr^{3+} đặc biệt nên nó chậm trao đổi điện tử trong quá trình mạ, chậm hình thành phức kim loại, dễ bị thủy phân trên bề mặt điện cực... Sau rất nhiều nghiên cứu, phát minh, cải tiến, chỉnh sửa..., đến năm 1975 một dung dịch mạ crom từ Cr^{3+} lần đầu tiên đã được đưa vào sản xuất thử ở quy mô bán công nghiệp. Năm 1981 mạ crom trang sức – bảo vệ từ dung dịch Cr^{3+} bắt đầu được sử dụng nhiều hơn, rộng rãi hơn vào công nghiệp và cho đến nay nó đã có thể thay thế được một phần lớp mạ crom trang sức – bảo vệ từ Cr^{6+} . Tuy nhiên mạ crom cứng, dày từ Cr^{3+} vẫn còn phải tiếp tục nghiên cứu nhiều hơn

nữa. Việc sử dụng dòng điện đổi chiều để mạ nhằm khắc phục các nhược điểm của quá trình mạ crom từ Cr^{3+} đang là vấn đề thời sự trong lĩnh vực nghiên cứu này.

Một khuynh hướng khác nhằm tránh sử dụng Cr^{6+} độc hại trong việc mạ crom, mấy năm gần đây người ta đã chế tạo thành công một loại *son crom*, phun lên các vật liệu sắt thép, chất dẻo... cho lớp phủ sáng xanh, bóng loáng, giống hệt lớp mạ crom trang sức – bảo vệ.

Ở Việt Nam, mạ crom được người Pháp đưa vào từ cuối những năm 1930 chủ yếu là mạ trang sức – bảo vệ tại các cơ sở cơ kim khí nhỏ lẻ để sản xuất đồ gia dụng, xe đạp... ở Hà Nội và Sài Gòn. Từ thập kỷ 1960 về sau, mạ crom được phát triển mạnh mẽ nhằm phục vụ cho các ngành giao thông vận tải, y tế, mạ crom cứng cũng được áp dụng trong lĩnh vực chế tạo khuôn đúc, phục hồi kích thước cho phụ tùng ô tô, chế tạo máy... Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Viện Kỹ thuật Giao thông, Nhà máy ô tô 3/2... đã triển khai nhiều đề tài nghiên cứu và ứng dụng mạ crom vào sản xuất. Gần đây, đất nước đổi mới, kinh tế phát triển, giao thương rộng rãi với quốc tế, nên công nghệ mạ crom trong nước cũng bắt được chung nhịp với các nước khác. Nhiều công ty nước ngoài sẵn sàng hợp tác, chuyển giao công nghệ và đầu tư sản xuất về mạ điện cho Việt Nam. Tuy nhiên vấn đề tự chủ về vật tư, kỹ thuật, thiết bị cũng như thúc đẩy nghiên cứu về công nghệ, về cơ bản trong lĩnh vực mạ điện nói chung và mạ crom nói riêng đã đến lúc cần được chú trọng hơn, trong đó vấn đề đặc biệt quan trọng là sản xuất phải thân thiện với môi trường cần phải hết sức chú ý.

Chương 1

GIỚI THIỆU VỀ MẠ CROM

1.1. TÍNH CHẤT CỦA KIM LOẠI CROM

Crom (chromium), ký hiệu hóa học Cr, là kim loại tương đối cứng, có màu trắng sáng, ánh xanh, bền hóa cao, nhất là ở nhiệt độ thường, trong không khí hầu như không bị han gỉ. Nung nóng trong oxy sẽ cháy và bắn ra những tia lửa sáng chói. Crom cũng cháy trong kali clorat hoặc kali nitrat. Nó kết hợp trực tiếp với halogen, lưu huỳnh, nitơ, carbonic và silic. Crom hòa tan tương đối dễ trong dung dịch nước của axit clohydric và trong axit sunfuric đặc nóng. Một vài dung dịch muối clorua như đồng clorua, sắt clorua ăn mòn crom rất nhanh. Nhưng crom hoàn toàn không hòa tan, nhất là ở nhiệt độ thường, trong axit nitric đặc hay loãng và trong cường toan đặc hay loãng cũng như vậy. Crom cũng không tan trong dung dịch axit sunfuric loãng và nguội, trong axit photphoric, trong các axit hữu cơ (trừ axit fomic nóng), trong dung dịch kiềm và trong dung dịch của nhiều loại muối khác nhau. Lý do là trong các môi trường này, crom bị thụ động tức khắc và trở nên rất bền vững, khó bị ăn mòn. Crom cũng dễ bị thụ động trong mọi môi trường oxy hóa, kể cả trong không khí, cho dù có lẫn các khí H_2S hay SO_2 .

Mặc dù đã có nhiều lý thuyết khác nhau giải thích về sự thụ động của các kim loại, nhưng đối với crom, tính thụ động hẳn là do lớp oxit Cr_2O_3 rất dễ hình thành một cách nhanh chóng trên toàn bộ bề mặt kim loại này và có cấu tạo rất kín sít, chặt chẽ nên có khả năng chống chịu được nhiều loại môi trường xâm thực. Tuy nhiên oxit này lại dễ hòa tan trong axit HCl, H_2SO_4 và dễ bị khử bằng hydro nguyên tử. Chính vì vậy mà trong môi trường của các axit này cũng như dưới tác dụng của hydro sinh ra trên catot (trong khi mạ crom), bề mặt kim loại crom nhanh chóng được khử thụ động.

Nhờ các tính chất hóa lý đặc biệt như vậy nên crom được sử dụng rộng rãi trong công nghệ mạ điện và nhanh chóng chiếm giữ được vị trí trọng yếu trong công nghiệp mạ điện hiện nay.

Một số các hằng số vật lý, hóa lý của crom kim loại và của lớp mạ crom được liệt kê trong phụ lục 1 ở cuối sách.

1.2. TÍNH CHẤT CỦA LỚP MẠ CROM

Crom kim loại chế tạo bằng phương pháp hỏa luyện chỉ tương đối cứng (cỡ 400 – 500 kg/mm^2 , theo độ cứng Brinell – HB), nhưng crom điện giải (mạ điện) tùy theo điều kiện điện phân lại có độ cứng rất cao (HB từ 900 – 1100 kg/mm^2) và nhiều tính chất cơ lý cũng hoàn toàn khác hẳn, lý do chủ yếu là vì chúng chứa khá nhiều oxy và hydro so với crom hỏa luyện. Crom điện giải ngoài độ cứng cao còn có các đặc điểm nổi bật khác là hệ số ma

sắt bé (0,12, xem phụ lục 1) nên rất bền mài mòn; khó thấm ướt; bản thân crom chống chịu ăn mòn rất tốt; lớp oxit tự nhiên trên bề mặt rất kín sít giữ cho crom luôn trắng xanh, không bị mờ đi theo thời gian; khả năng phản xạ ánh sáng rất lớn (62 – 72%, chỉ thua bạc); gắn bám rất tốt với nhiều loại kim loại nền; làm việc tốt ở nhiệt độ cao đến 350⁰C (quá 450⁰C mới bị đổi sang màu xám)... Do crom điện giải chứa nhiều oxy và hydro nên tỷ trọng của nó không giống tỷ trọng crom hòa luyện và thay đổi theo điều kiện điện phân chế tạo ra nó. Điện trở riêng cũng vậy. Bảng 1.1 cho biết trọng lượng riêng và điện trở riêng của một số kim loại crom điện giải.

Bảng 1.1. Tỷ trọng và điện trở riêng của crom điện giải phụ thuộc vào chế độ mạ

Nhóm lớp mạ crom	Chế độ mạ		Tỷ trọng Cr g/cm³	Điện trở riêng 10⁻⁶ Ω.cm
	D_c A/dm²	Nhiệt độ ⁰C		
Crom mờ (xám)	40	45	6,9	60
Crom bóng	35	55	7,0	60
Crom sữa	20	65	7,1	30
Đã ủ ở 1200 ⁰ C			7,2	10
Crom đúc			7,19	

Nhờ những ưu điểm như vậy nên lớp mạ crom được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật khác nhau. Tuy nhiên lớp mạ crom cũng có những nhược điểm nổi bật là độ giòn cao, ứng suất nội rất lớn nên rất dễ bị rạn nứt, làm hở kim loại nền bên dưới, khiến cho nền bị ăn mòn nếu điện thế của chúng âm hơn điện thế của crom (+0,20 V). Do vậy lớp mạ crom chỉ có thể bảo vệ cho kim loại nền không bị ăn mòn khi bản thân lớp crom (hoặc tổ hợp gồm nhiều lớp mạ trong đó có lớp crom bên ngoài) hoàn toàn kín. Như ta đã biết, điện thế tiêu chuẩn của Cr³⁺/Cr = - 0,7 V, lẽ ra Cr phải là *lớp mạ anot* (giống như kẽm) nghĩa là có thể bảo vệ sắt thép rất tốt (vì điện thế tiêu chuẩn của Fe²⁺/Fe = - 0,44 V, dương hơn của crom) cho dù lớp mạ không hoàn toàn che phủ kín nền sắt thép, nhưng vì crom dễ bị thụ động (như đã nói trên) nên điện thế của nó đã trở nên dương hơn, lên đến +0,20 V và biến thành *lớp mạ catot* so với sắt thép, vì thế nên lớp mạ crom phải che phủ thật kín mới có tác dụng bảo vệ được các kim loại nền có điện thế âm hơn nó (xem phụ lục 4). Để có lớp mạ crom thật kín, đủ bảo vệ nền như vừa nói là khá tốn kém nên trong kỹ thuật sản xuất thường giải quyết bằng cách mạ tổ hợp nhiều lớp, trong đó các lớp lót bên dưới có nhiệm vụ bảo vệ nền, còn lớp crom bên ngoài chủ yếu đảm nhiệm phần trang sức cho sản phẩm mạ.

Tùy theo điều kiện điện phân mà có thể thu được nhiều loại lớp mạ crom khác nhau:

- Lớp mạ crom xám, mờ, giòn... cơ lý tính kém nên ít dùng;
- Lớp mạ crom sữa, lỗ hỏ nhỏ, dẻo, ứng suất bé;

- Lớp mạ crom xốp, chứa dầu bôi trơn tốt, chống bị ma sát khô;
- Lớp mạ crom bóng, độ cứng cao, chịu va đập tốt.
- Lớp mạ crom cứng, có độ dày lớn, chống mài mòn, tăng tuổi thọ sản phẩm mạ...

1.3. CÁC ỨNG DỤNG CỦA LỚP MẠ CROM

Các lớp mạ crom hiện nay theo chức năng sử dụng được chia thành ba nhóm chính: lớp mạ bảo vệ – trang sức; lớp mạ crom bảo vệ và lớp mạ crom cứng dùng trong công nghiệp.

Lớp mạ bảo vệ – trang sức thường yêu cầu phải nhẵn bóng, sáng xanh. Lớp Cr bóng thường mạ rất mỏng (từ 0,25 đến 0,5 μm , rất hiếm khi mạ đến 1,2 μm) được phủ lên các vật bằng kim loại với mục đích làm cho bề mặt sản phẩm kim loại bóng sáng, trắng xanh, lộng lẫy hẳn lên. Loại lớp phủ này thường là một tổ hợp gồm nhiều lớp, được mạ lần lượt chồng lên nhau như Ni – Cr hay Cu – Ni – Cr ... trong đó lớp crom nằm ngoài cùng, giữ vai trò trang sức và tăng độ cứng bề mặt, các lớp phía dưới có nhiệm vụ bảo vệ, chống ăn mòn. Ngày nay, để tăng thêm khả năng bảo vệ hơn nữa cho các hệ mạ tổ hợp đó, người ta đã thay thế lớp Cr bóng thông thường này bằng lớp Cr vi nứt hoặc Cr vi xốp (xem mục 5.3 và 5.4) nhằm tránh hiện tượng ăn mòn cục bộ trong bản thân hệ mạ nên đã kéo dài được thời gian phục vụ của chúng.

Loại lớp mạ bảo vệ – trang sức được dùng nhiều trong công nghiệp sản xuất ô tô, xe máy, xe đạp và các sản phẩm dân dụng khác. Lớp mạ crom bóng trong hệ mạ bảo vệ – trang sức chiếm đến 90% tổng số lớp mạ crom nói chung trong các nước có nền công nghiệp ô tô phát triển. Ngoài ra riêng lớp mạ crom bóng còn được dùng để tăng tuổi thọ cho dụng cụ y tế, thú y, đo lường... Hình 1.1 trình bày một vài sản phẩm mạ crom bảo vệ – trang sức.



a



b

Hình 1.1. Crom bảo vệ – trang sức dùng cho nhiều loại sản phẩm

a – Các bộ phận xe máy; b – Vật gia dụng

Lớp mạ crom bảo vệ thường có thể gồm một hay hai lớp crom, không có lớp mạ lót. Crom bảo vệ một lớp là lớp mạ crom sữa, ít nứt, xốp và phải mạ dày đến cỡ 20 μm . Crom bảo vệ hai lớp dùng cho trường hợp vừa cần chống ăn mòn tốt vừa cần chống va đập cao. Lớp đầu tiên là lớp crom sữa dày 20 μm , lớp thứ hai là crom bóng, chiếm từ 30 – 50% chiều dày lớp mạ tổng. Lớp crom bảo vệ này năng suất thấp, giá thành cao nên chỉ dùng cho những trường hợp thật sự cần thiết, vì vậy ít được phổ biến.

Lớp mạ crom cứng hay lớp mạ công nghiệp thường rất dày (có thể đến 200 μm). Nó được đắp trực tiếp lên kim loại nền, không cần qua các lớp mạ lót như trường hợp mạ bảo vệ – trang sức. Tùy mục đích mà có thể mạ crom sữa, crom xốp, crom bóng... Loại này thường dùng để mạ tăng tính chịu mài mòn cho các dụng cụ cầm tay, các dụng cụ kiểm tra đo lường, mạ phục hồi kích thước cho các chi tiết máy đã mòn (như đầu trục động cơ, máy móc, các cơ cấu chuyển động...), mạ tăng cứng bề mặt cho các chi tiết máy mới, như vòng găng piston của động cơ đốt trong, mạ các dụng cụ cắt gọt, các khuôn cối đúc hay đột dập, các bộ đôi ma sát như xy lanh–piston, các bộ kéo chốt dây kim loại... Hình 1.2 trình bày một vài sản phẩm mạ crom cứng.



a



b

Hình 1.2. Mạ crom cứng cho một số chi tiết ô tô

a – Chốt piston; b – Nắp supap

1.4. ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH MẠ CROM

Mạ crom có nhiều điểm rất khác biệt với các quá trình mạ khác:

- Mạ crom phải tiến hành trong dung dịch là hỗn hợp các axit cromic (H_2CrO_4 và $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) chứ không phải từ dung dịch muối của kim loại kết tủa như đối với trường hợp mạ các kim loại khác. Crom nằm trong các anion là gốc axit rất bền, khó khử điện hóa.

- Dung dịch, ngoài cấu tử chính CrO_3 , nhất thiết phải có mặt các anion xúc tác (còn gọi là anion hoạt hóa hay ion lạ), thường là các anion SO_4^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} ... Không có chúng không thể điện kết tủa crom được và không tiêu thụ theo quá trình phản ứng.

- Nồng độ anion xúc tác phải khống chế chặt chẽ trong một giới hạn nhất định và chỉ được dao động trong một phạm vi rất hẹp mới thu được lớp mạ tốt và cho hiệu suất

dòng điện, vốn đã rất thấp, không xuống thấp thêm nữa. Ví dụ khi dùng xúc tác là sunfat thì nồng độ SO_4^{2-} chỉ được phép dao động quanh giá trị bằng 1/100 nồng độ của CrO_3 .

– Khi mạ crom, điện thế khử ion cromat có giá trị rất âm; hiệu suất dòng điện rất thấp (chỉ 10 – 15%); mật độ dòng điện cần rất lớn (từ 10 đến 120 A/dm², lớn gấp 10 đến 100 lần) so với các quá trình mạ khác.

– Khả năng phân bố rất kém nên lớp kim loại crom phủ trên bề mặt vật mạ có độ dày không đồng đều, lớp mạ hay bị lỗ, chỗ có lớp mạ chỗ không.

– Mạ crom không dùng anot crom hòa tan mà dùng anot trơ bằng hợp kim chì. Khi đó thay vì hòa tan crom kim loại, trên anot đã xảy ra quá trình thoát oxy đồng thời với quá trình oxy hóa Cr^{3+} thành Cr^{6+} .

– Nhiệt độ và mật độ dòng điện catot (D_c) ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu suất dòng điện ($H\%$), đặc biệt là ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và tính chất cơ lý của lớp mạ crom. Chỉ cần thay đổi cặp thông số “nhiệt độ – mật độ dòng điện” là có thể thu được lớp mạ crom mờ xám hay trắng sữa hoặc bóng sáng mà không cần dùng bất cứ một phụ gia bóng nào khác.

– Mạ crom ít nhạy với nhiều tạp chất kim loại và tạp chất hữu cơ. Lớp mạ crom bám rất chắc lên nhiều kim loại như sắt thép, đồng, thau, kền... nhưng các lớp mạ kim loại khác lại gắn bám lên crom rất kém do bề mặt của nó luôn bị thụ động bởi lớp oxit rất bền vững.

Tất cả các điều này có liên quan mật thiết đến cơ chế phóng điện rất đặc biệt của Cr^{6+} trên catot diễn ra trong quá trình điện phân dung dịch axit cromic. Vì vậy để giải thích cặn kẽ các đặc điểm của quá trình này, các nhà khoa học đã miệt mài nghiên cứu qua nhiều thập kỷ và đến nay vẫn còn đang tiếp tục, như đã được trình bày tỷ mỉ tại phần lý thuyết của quá trình điện kết tủa crom từ dung dịch này (xem chương 2).

Do điện kết tủa từ dung dịch axit cromic, trong đó ion crom có hóa trị 6+ là ion có đương lượng điện hóa (0,323 g/Ah) thấp nhất trong các hợp chất của crom, mặt khác do hiệu suất dòng điện kết tủa crom quá thấp (gần như thấp nhất so với các loại mạ khác), cho nên tốc độ mạ crom rất chậm, chỉ bằng 10^{-1} hoặc 10^{-2} tốc độ của các quá trình mạ khác. Hợp chất crom hóa trị 6+ có tính oxy hóa mạnh, độc hại, gây ô nhiễm nguồn nước thải và không khí quanh khu vực sản xuất (khí H_2 và O_2 thoát ra rất mạnh tại hai cực của bể mạ kéo theo mù dung dịch), vì vậy cần nhiều đầu tư và công sức để khắc phục. Vì những lý do đó nên giá thành mạ crom tương đối cao.

Để tránh các phiền phức nói trên, ngày nay người ta đã bước đầu thành công trong việc thay thế một phần lớp mạ crom bóng truyền thống bằng cách mạ crom bóng trang sức từ hợp chất crom hóa trị 3+ không độc hại và phát minh ra loại “sơn crom”, khi phun lên bề mặt sản phẩm sẽ cho lớp phủ có hình thức giống hệt lớp mạ crom bóng trang sức.

1.5. CÁC LOẠI DUNG DỊCH MẠ CROM THÔNG DỤNG

Để tạo ra các loại lớp mạ crom hiện nay đang dùng các loại dung dịch sau:

– Dung dịch tiêu chuẩn được ứng dụng vào công nghiệp từ 1930, thành phần của nó gồm CrO_2 250 g/l, H_2SO_4 2,5 g/l, tỷ số nồng độ giữa hai thành phần này là 100/1. Từ dung dịch tiêu chuẩn có thể tạo ra mọi loại lớp mạ như đã kê trong bảng 1.1. Đến năm 1949 đã áp dụng công nghiệp dung dịch xúc tác kép là sunfat và florua, làm tăng độ cứng và độ chịu mài mòn với tốc độ mạ cao hơn.

– Dung dịch tự điều chỉnh có chất xúc tác ít tan, giữ ổn định nồng độ xúc tác, ít phải kiểm tra phân tích và điều chỉnh nồng độ sunfat hơn. Tuy nhiên chất xúc tác ít tan ở dạng rắn, phần dư lắng xuống đáy bể mạ, lẫn vào mùn cặn và kết lại thành khối lớn, khó tan nên tác dụng tự điều chỉnh kém nhanh nhạy dần. Hiện nay chất xúc tác này được cải tiến thay bằng hệ xúc tác lỏng nên đã phần nào khắc phục được nhược điểm trên.

– Dung dịch cao flo cho độ cứng cao, chất lượng tốt nhưng xâm thực mạnh đối với anot, bộ gia nhiệt, ống làm lạnh, vật liệu lót bể và cả vật đang mạ tại các vùng có mật độ dòng điện cục bộ thấp, làm dung dịch mau nhiễm bẩn tạp chất sắt. Khắc phục bằng cách dùng nồng độ flo thấp hơn; anot dùng loại hợp kim đặc biệt không bị ăn mòn; các bộ trao đổi nhiệt bao phủ bằng teflon để chống ăn mòn; dùng các vật liệu mới (xem phụ lục 15) chống chịu được dung dịch axit cromic.

– Hiện nay nhiều loại xúc tác mới đã được phát minh và ứng dụng vào sản xuất nhằm mục đích nâng cao tốc độ mạ, tăng hiệu suất dòng điện, cho lớp mạ có chất cao và ổn định, hạn chế các nhược điểm của các dung dịch kể trên. Lấy một ví dụ như xúc tác Dura-3000 của Mỹ cho tốc độ mạ rất cao, cấu trúc vi nứt rất hoàn chỉnh, độ cứng lớp mạ rất cao, hoàn toàn không gây xâm thực, rất ổn định và chịu tạp chất tốt.