

精微電化學加工 316L 不銹鋼後電解液中之生成物研究

呂承恩^{1*} 白清源² 葛明德² 劉衮璋³ 洪榮洲⁴

¹國防大學理工學院國防科學研究所應化組

²國防大學理工學院化學及材料工程學系

³金屬工業研究發展中心智慧技術組

⁴金屬工業研究發展中心區域研發服務處

摘 要

精微電化學加工已廣泛應用於金屬材料的加工製造。本研究以 SUS316L 為加工材料，電解液則採用 NaCl 及 NaNO₃ 兩種電解質以比較分析電解液中產物之差異。實驗結果得可知：經電化學加工後 NaCl 電解液中溶有 Fe、Cr 及 Ni 之離子並分散有 Fe(OH)₂、Cr(OH)₃ 與 Ni(OH)₂ 等固體。在硝酸鈉電解液中，使用較的能量容易使 Cr³⁺ 氧化為 Cr⁶⁺；所產生之 Cr⁶⁺ 可利用電解法將 Cr⁶⁺ 還原為 Cr³⁺，使其在陰極處以氫氧化鉻沉澱。電解液中所有之氫氧化物皆可使用過濾法將其排除。

關鍵詞：精微電化學加工，SUS 316L，氯化鈉，硝酸鈉，生成物

On the Products Derived in the Electrolyte from Electrochemical Micro-machining of SS 316L

Chen-En Lu^{1*}, Ching-Yuan Bai², Ming-Der Ger², Chin-Wei Liu³, and Jung-Chou Hung⁴

¹ Graduate School of Defense Science, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University

² Department of Chemical & Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

³ Metal Industries Research & Development Centre, Intelligent Technology Section

⁴ Metal Industries Research & Development Centre, Regional R&D Department

ABSTRACT

Electrochemical micro-machining has been extensively used in metal processing. It was of interest to study the product effect on the electrochemical micro-machining and to diminish this effect by removing the products. In this work, SUS 316L stainless steel was electrochemical micro-machined in NaCl and NaNO₃ electrolytes, respectively to investigate this effect. The experiments revealed that cations such as Fe, Cr, and Ni ions were dissolved in the NaCl and some corresponding solid particles like Fe(OH)₂, Cr(OH)₃, and Ni(OH)₂ were dispersed in the solution. The Cr³⁺ dissolved in NaNO₃ tended to be oxidized to form Cr⁶⁺ in under high voltages. The electrolyte could be treated by reduction of Cr⁶⁺ into Cr³⁺, and to form chromium hydroxide deposited on the cathode. Almost all other metal hydroxides dispersed in the solution could be removed by filtration.

Keywords: Microscopic electrochemical machining; SUS 316L; NaCl; NaNO₃; Product.

文稿收件日期 101.3.5; 文稿修正後接受日期 101.12.25; *通訊作者

Manuscript received March 5, 2012; revised December 25, 2012; *Corresponding author

一、前言

隨著目前產品精緻化、多樣化以及小型化，強調製作過程之智能化、快速化、省能化、精確化以符合現今產品快速淘汰、設計、製造與低成本之趨勢。常見在關鍵製程技術上使用微機電化等技術，以完成在傳統製程上的不足，部份元件上常以半導體製程達更微小之製作與量產[1]。為了製作與改良目前之技術的缺點與瓶頸，開發新型技術與改善舊有技術。近年來精微電化學加工在金屬加工製造上扮演著極為重要的角色，比較眾多特殊微系統加工中，精微電化學加工擁有加工快速、無表面應力集中、表面光潔度高與加工精確度高等優勢，因此具有相當廣泛的應用性、發展潛力無限和極高的附加價值[1]。

精微電化學加工屬於非傳統的加工製程，主要的加工方式如同傳統電化學加工，利用電化學溶解的方式來控制材料中某些部份的溶解，留下極小的形狀與尺寸。，在精密加工上，可以歸類為具有高前瞻性、高應用及商業化的現代化製程。1929Gusseff 率先提出電化學加工技術(ECM)，到 1950 至 1960，此種 ECM 技術已經應用於常用於大型工件、複雜的幾何形狀和高硬度材料成型、表面拋光、去除毛邊與電解銑削，典型的範例如航太工業上渦輪葉片的製造[1]應用。

ECM 之原理主要利用電化學溶解作用，在兩電極間施加穩定電壓，並以電解液 (electrolyte) 為介質，取一具反轉 (inverse coupling) 形狀 [2-3] 做為陰極模具，將陽極 (anode, 或稱工件) 電解溶出製作出所需之形狀產物。

電化學加工之陽極工件與陰極刀具間隔相當近，在兩極之間以電解液充滿，並在陽極工件與正極電源串接，陰極刀具則與負極電源接通，當電流通過電解液時，陽極工件會對應陰極刀具尺寸相同的地方，發生集中於局部的溶解。電解液通常使用 (NaCl, NaNO₃) 等鹽類電解質加水配製而成。利用泵浦將電解液快速充滿於陽極工件與陰極刀具間隙中，產生局部溶解並且將電解液中的產物與熱效應帶離 [4]。近年來電化學加工以走向產品微小、加工精確度高的方向，而精微電化學加工是指電化學溶解工件材料尺寸範圍僅達數毫米或微米之間。電化學加工技術可應用在半導體、光

電、生化、醫藥、精密機械、航太和太空等。

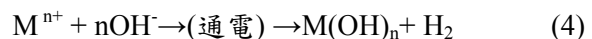
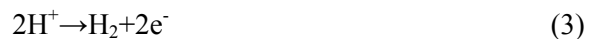
電化學加工會使工件材料損耗並產生電化學生成物改變電解液組成與，當電解液中產物含量太大時，將造成加工間隙阻塞，導致產生短路[4]。所以要採取適當的淨化措施，以控制這種絮狀物的含量，或當電解液損耗後會使加工效率降低，工件容易產生變形等缺點，不同加工材料也會影響到電解液損耗。另外，電解液濃度與溫度分佈不均勻會則會使陰極產生熱應力及應變因而絕緣層剝落造成加工工件幾何形狀變形。

常用的電解液為 NaCl 及 NaNO₃ [5-6]，其電導率比酸性或鹼性溶液為低，但其腐蝕性較小，使用時較為安全。在中性鹽溶液中進行加工時，電解液中的產物有可溶解的金屬離子與不溶性的氫氧化物，反應式如下[7]:

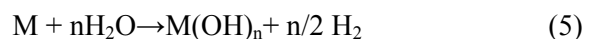
陽極:



陰極:



全反應式:



陽極反應會使工件溶出金屬離子並產生氧氣與，陰極反應則是放氫氣或產生不溶性的氫氧化物。這種金屬氫氧化物以絮狀沈澱物存在於水溶液中，當其含量太大時，將造成加工間隙阻塞，導致產生短路，造成工件變型、加工精確度降低；而水溶液中之金屬離子會影響到電解液導電度，造成加工參數的不準確。所以要採取適當的淨化措施，以控制排除這種絮狀物的含量與水中之金屬離子[8-9]。

本論文以電化學加工中電解液為研究對象，探討不同加工參數下，電解液中所含產物與金屬離子含量之影響，由於尚無相關文獻探討，因此本研究針對電化學加工之產物以重金屬廢水回收加以討論，並對加工後電解液的物理性質與化學性質進行測定，進行電解液所殘留的加工產物的定性分析與溶液中所含金屬離子之定量分析，並模擬與驗證電解液中生成

物與金屬離子之反應機制，探討電化學加工後之電解液去除加工產物與金屬離子之最適操作條件。

二、實驗方法

2.1 實驗材料

實驗採用 20×20 mm² 的 SUS 316L 不銹鋼試片進行電化學加工。

2.2 試片準備與前處理

試片經下列三種前處理步驟，依順序為：(1)脫脂，(2)鹼洗，(3)酸洗。

(1)脫脂：在室溫下、使用丙酮浸泡基材 2 分鐘進行脫脂，脫脂完畢後，使用純水清洗。

(2)鹼洗：使用氫氧化鈉溶液進行鹼洗，溶液濃度為 30g/L、溫度為 25°C、處理時間為 30 秒，鹼洗完畢後，使用純水清洗基材。

(3)酸洗：使用鹽酸溶液進行酸洗，溶液濃度為 10%、溫度為室溫、處理時間為一分鐘，酸洗完畢後，使用純水清洗基材。

2.2 電化學加工處理製作

以前處理後的 SUS 316L 不銹鋼試片為陽極，紅銅為陰極，進行電化學加工處理。試片於電解液中進行加工。加工完畢之後隨即以去離子水沖洗。

2.2 電化學加工組成與操作條件

使用氯化鈉(15%)或硝酸鈉(15%)，配製電化學加工之電解液。操作條件為(25°C、加工時間 1、10、30、60 min、加工電壓 5 與 10 V)，被加工件之反應面積小於或等於 5 cm²。

2.2 測試方法與分析

電解液以感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasma, ICP)分析 SUS 316L 工件溶解之金屬離子(Fe、Cr、Ni)含量。

電解液中之固體產物以能量散佈分析儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析元素成分。

以分光光度計(Spectrophotometer)分析電

解液中 Cr³⁺與 Cr⁶⁺之含量。

以黏度儀(Viscometer)測量電解液中未含固體產物與含固體產物之黏度。

三、結果與討論

3.1 不同電解液對生成物之影響

以兩種電解液氯化鈉及硝酸鈉電解液進行實驗，經電化學加工後，圖 1 為 SUS 316L 材料中在不同電解液與加工參數之表面形貌圖，圖 1(a)顯示在氯化鈉電解液中如，SUS 316L 材料邊緣有很明顯的腐蝕現象，中間部分有被溶蝕的痕跡；而圖 1(b)中經 10V 加工後材料邊緣已被溶除，且具有孔蝕形貌，中間部分同樣有被溶蝕形貌。若以硝酸鈉電解液加工如圖 1(c)(d)，圖中並無氯化鈉電解液所造成明顯的孔蝕、溶蝕或溶除的痕跡，只有微弱之加工痕跡存在。

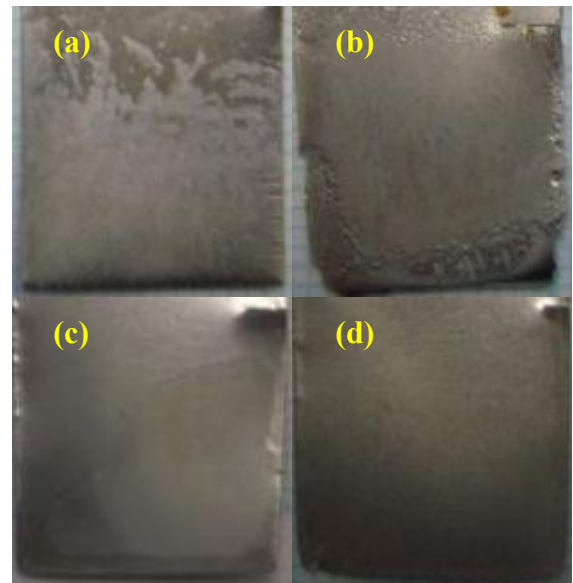


圖 1. 在不同電解液與不同參數加工後，SUS 316L 之表面形貌；(a) 氯化鈉、5 V，(b) 氯化鈉、10 V，(c) 硝酸鈉、5 V，(d) 硝酸鈉、10 V

在 SUS 316L 材料中以兩種電解液氯化鈉及硝酸鈉進行實驗，若以電壓 5V 與 10V 進行比較分析，由圖 2(a)(b)為氯化鈉中經電化學加工後電解液之顏色變化，在圖 1(a)與(b)對應 SUS316L 材料有腐蝕與孔蝕現象，而在電壓為 5V 時電解液顏色呈現黃色，當電壓提高至 10V 時電解液則呈現黑褐色，因電壓上升 SUS316L 材料溶解的量也隨之提高，因此在

電解液中會有較大量之生成物產生，EDS 分析電解液所含產物之結果列於中，由表 1 數據得知 SUS316L 材料溶解下之成分會有 Fe、Cr、Ni，且 O 含量很高，顯示在電解液中的生成物應為 Fe、Cr、Ni 的氧化物或氫氧化物。

圖 2(c)(d)為硝酸鈉中經電化學加工後電解液之外觀，在 5V 之電壓下，電解液所呈現的顏色為黃色，而當電壓提高至 10V 時電解液則轉變成橘紅色。SUS 316L 在硝酸鈉溶液中腐蝕的成度不如在氯化鈉電解液中嚴重，所以硝酸鈉電解液的顏色較淡。

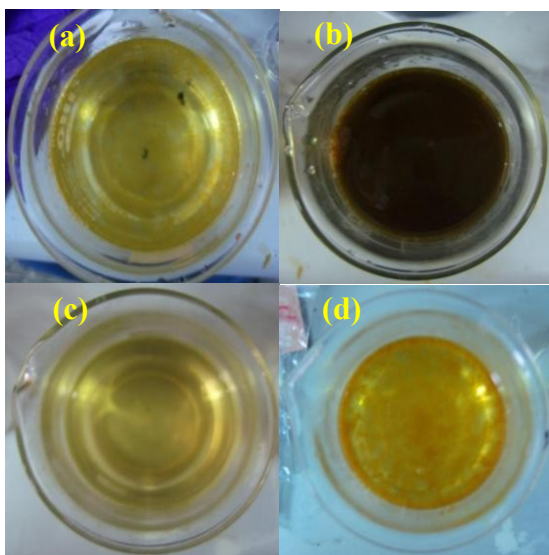


圖 2. 在不同電解液與不同參數加工後之電解液形貌；(a) 氯化鈉、5 V，(b) 氯化鈉、10 V，(c) 硝酸鈉、5 V，(d) 硝酸鈉、10 V

表 1. 在不同電解液與不同參數加工後之生成物成分

| 電解液 元素 | 加工電壓 5V | | 加工電壓 10V | |
|-----------|---------|-------------------|----------|-------------------|
| | NaCl | NaNO ₃ | NaCl | NaNO ₃ |
| Fe | 33.56 | 41.36 | 35.62 | 42.38 |
| Cr | 8.91 | 14.35 | 5.01 | 13.65 |
| Ni | 14.32 | 11.68 | 11.65 | 11.66 |
| O | 43.21 | 32.61 | 47.72 | 32.31 |
| Total(%) | 100 | 100 | 100 | 100 |

圖 3 為 SUS 316L 不同電解液與加工參數之金屬溶出 ICP 檢測圖，電解液中金屬離子濃度，由圖 3 可知 Fe、Cr、Ni 之成分在氯化鈉電解液中都有較明顯的離子溶於電解液中，在氯化鈉中，由於 Fe、Cr、Ni 元素容易被氯離子攻擊而溶出形成金屬離子，由表 2 中可知使用氯化鈉為電解液時，加工之電流比硝酸鈉為電解液時大，相較下氯化鈉對加工材料損耗率較大，所溶出之離子也較多，當電解時間增加，離子溶出量也相對增加；在硝酸鈉電解液中不銹鋼材料所含的 Cr 進行腐蝕，所以在圖 3(c)(d) 中，硝酸鈉電解液含有大量 Cr 離子溶在其中，當時間增加，Cr 離子在硝酸鈉電解液中的溶出量，遠多於在氯化鈉電解液中溶出之量。此外，電解液的 pH 值，在加工後皆有上升的趨勢，其原因為陰極處會有大量氫氣產生，水中之 OH⁻因而大量增加而使 pH 值上升。由表 2 中之數據比較，可知氯化鈉為電解液時其 pH 值上升較少，原因在於電解溶出之 Fe 與 Ni 離子很快與 OH⁻產生 Fe(OH)₂ 與 Ni(OH)₂ 的生成物，在陰極產生之 OH⁻很快消耗，所以 pH 值上升較少。而硝酸鈉之電解液因陰極處產生的 OH⁻離子沒有 Fe 與 Ni 離子來消耗，所以 pH 值上升較多。

由圖 3 中得知，在各種不同條件之電解液中，Cr 離子之含量皆比 Fe 及 Ni 離子之含量高。這是因為 Cr 離子溶於水後很容易跟水發生水合反應，生成十分穩定的 [Cr(H₂O)₆]³⁺ [10-13] 水合物，在此一狀態下，不論施加多大的電流，Cr 離子僅能少量的還原成金屬態或氧化態，因此大部分會以離子方式存於電解液中。

表 2. 不同加工參數對電解液之影響

| SUS316L(5cm ²) 電解液 | 加工電壓 5V | | 加工電壓 10V | |
|-----------------------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| | NaCl | NaNO ₃ | NaCl | NaNO ₃ |
| 溫度(°C) | 25→26 | 25→25 | 25→26 | 25→25 |
| 電流(A) | 1.23 | 0.67 | 1.24 | 0.65 |
| pH 值 | 7.03→7.54 | 6.5→9.35 | 7.03→7.74 | 6.5→9.95 |

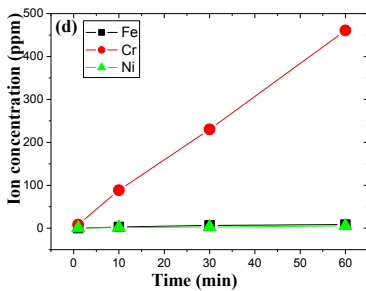
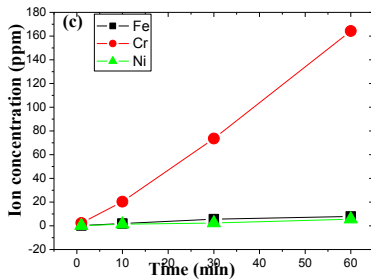
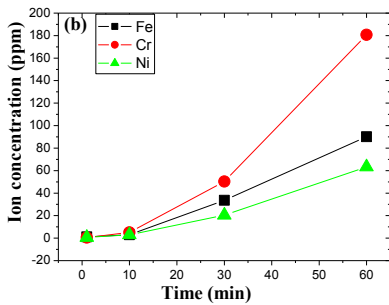
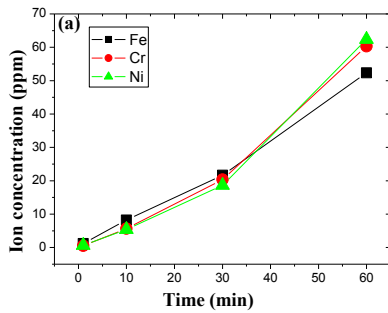


圖 3.不同電解液與不同參數加工後，金屬溶出之 ICP 檢測值；(a) 氯化鈉、5 V，(b) 氯化鈉、10 V，(c) 硝酸鈉、5 V，(d) 硝酸鈉、10 V

圖 4 為 SUS 316L 於不同電解液與加工參數加工後，電解液過濾前後之黏度圖，在圖 4 中未過濾前電解液以氯化鈉之黏度最大，隨加工時間的增加所產生之生成物也相對提高，因此電解液之黏度也隨之升高，由圖 4(a)中可看出在氯化鈉電解液中加工參數 10V 之黏度最

大。由圖 2(b)亦可知，在 10 V 條件下加工後的氯化鈉電解液所含產物最多，因此電解液的黏度也最大；而硝酸鈉電解液所含的產物較少，多為離子存於電解液中(如圖 3(c)(d))。將生成物過濾後如圖 4(b)，水之黏度為 1cp，而經過過濾後之電解液，在不同的條件下都呈現相似的黏度，顯示電解液中之離子濃度對黏度無明顯影響，只有生成物之多寡決定黏度之大小。

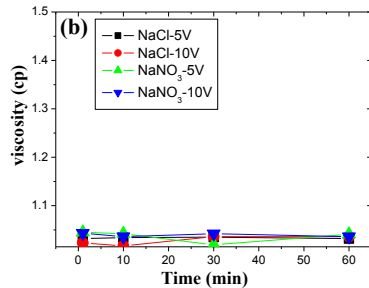
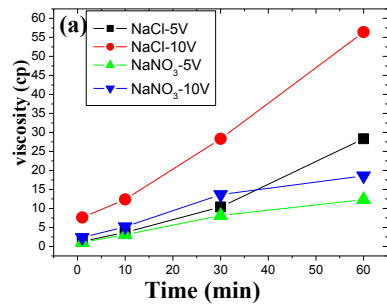


圖 4.不同電解液 (a)過濾前與 (b)過濾後之黏度

SUS 316L 不銹鋼之主要成分為 Fe、Cr、Ni，其中 Cr 危害較大。鉻雖為人體所需的微量元素之一，但具有相當強的毒性，在空氣中鉻濃度為 0.15~0.3 mg/m³ 時，會造成鼻中隔膜穿孔，飲用水中含鉻濃度在 0.1 mg/L 以上時，就會使人嘔吐，侵害腸道和腎臟。在灌溉水中濃度為 0.1 mg/L 以上時，就會使水稻萌芽生長受到抑制，無論三價或六價鉻的化合物都會使水體自淨能力受到一定程度的抑制 [8]。隨電化學加工的時間增加，SUS 316L 不銹鋼所溶出之 Cr 離子越多，圖 5 為加工 60 分鐘之電解液中 Cr³⁺與 Cr⁶⁺的比較圖，在圖中可知氯化鈉之電解液無 Cr⁶⁺產生，相對的在硝酸鈉中會有大量之 Cr³⁺氧化為 Cr⁶⁺，原因是硝酸鈉是一氧化劑，在加工時容易使 Cr³⁺氧化為 Cr⁶⁺，造成電解液含有大量六價鉻。

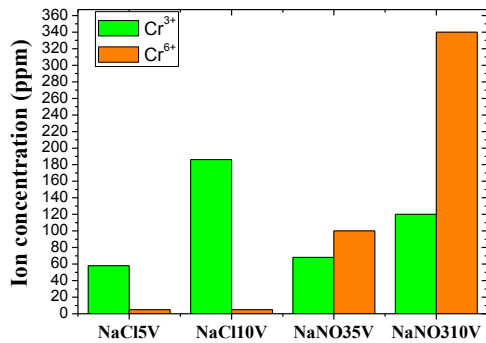
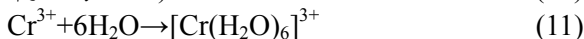
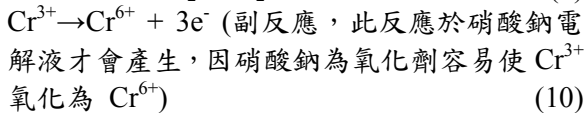


圖 5.不同電解液與參數加工後電解液中 Cr³⁺與 Cr⁶⁺之比較

綜觀上述所有實驗結果，可發現不同參數加工後所得之生成物在含量上有差異，但其成分卻類似，以下為 SUS316L 電化學加工時可能發生之反應：

陽極：

加工材料在陽極產生：

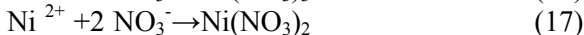
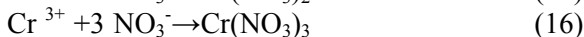
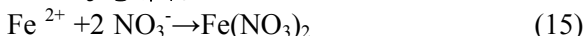


加工材料在陽極與不同電解液反應：

NaCl 電解液：



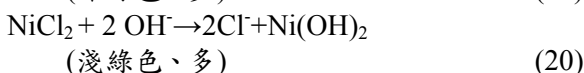
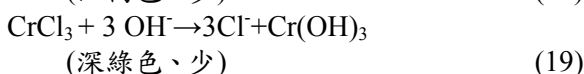
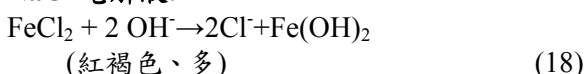
NaNO₃ 電解液：



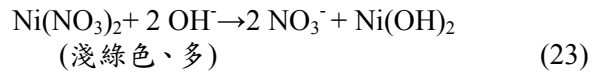
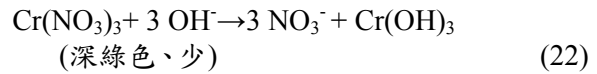
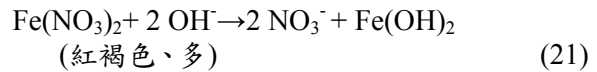
陰極：

陽極處產生之化合物與陰極處之 OH⁻反應產生：

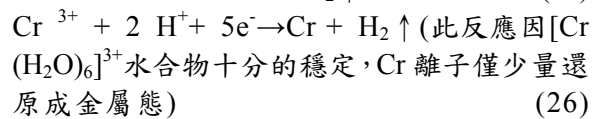
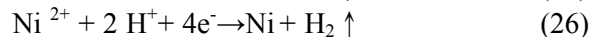
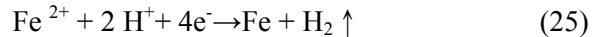
NaCl 電解液：



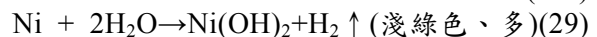
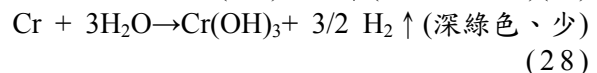
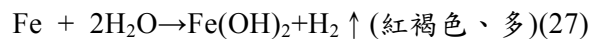
NaNO₃ 電解液：



陰極處之金屬還原：



由上列式子可導出全反應式：



經上述推導與表 1 之結果得知，在陰極處會產生金屬氫氧化物與微量金屬。

由於電化學加工後，溶液中會有金屬離子與其氫氧化物生成，當固態氫氧化物含量太多時，將造成加工間隙阻塞，導致產生短路，造成工件變型、加工精確度降低；而水溶液中之金屬離子會影響到電解液導電度，造成加工參數的不準確，且生成物與金屬離子會對環境造成危害，所以要回收處理並採取適當的淨化措施，以控制絮狀物與金屬離子的含量[8-9]。

由於 Fe 與 Ni 會在加工後產生氫氧化物，可使用過濾法將其產生之生成物脫水後形成濾餅而排除，而 Cr 之氫氧化物所產生之量較少，可隨 Fe 與 Ni 之生成物一同去除，Ni 與 Fe 離子可通以 1~3V 之電壓將其還原於陰極表面或是產生氫氧化物排除；Cr 離子溶於水後很容易跟水發生水合反應，生成 [Cr(H₂O)₆]³⁺ [10-13]，且使用硝酸鈉電解液加工時，會使 Cr³⁺ 氧化為 Cr⁶⁺，造成電解液中含有大量六價鉻，因此想要排除 Cr⁶⁺ 離子必需在電解液中加入有機鹽，將其離子轉變成氫氧化物，並沉澱過濾將其移除，但此法去除率不高，不但會破壞電解液使其無法再使用，又會造成二次污染。所以本研究利用電解法將 Cr⁶⁺ 還原為 Cr³⁺，電解改變陰陽極面積差在陰極處還原 Cr³⁺，而陰極處大量析氫，使界面處 OH⁻ 增加與 Cr³⁺ 離子結合產生氫氧化鉻沉澱，再以過濾法將其排除。電解法對於水中的重金屬的確有

很好的去除效果，特別是對 Cr^{6+} 部分有特別的去除效果或者是選擇性的去除效果，此法可用以配合去除其他重金屬，達到將每種重金屬都能夠獨立去除，以達到分項回收的目標，減少液體廢棄物的數量，達到資源減量並回收再利用的目的。

四、結 論

- (1) 在氯化鈉電解液中，經電化學加工後，SUS 316L 材料邊緣有很明顯的腐蝕現象，中間部分有被孔蝕與溶蝕的痕跡；在硝酸鈉電解液中加工後，材料並無明顯的孔蝕或溶蝕現象，只有部份材料溶除的痕跡。
- (2) 經電化學加工後電解液中會有 Fe、Cr 及 Ni 之金屬離子產生，Fe 與 Ni 離子可通以 1~3V 之電壓將其還原於陰極表面或是產生氫氧化物排除。因 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 水合物十分穩定，Cr 離子僅能少量的還原成金屬態。
- (3) 在不同的條件下，電化學加工之電解液，經過濾後都呈現相似的黏度，顯示電解液中之離子濃度對黏度無明顯影響。而電解液中生成物之多寡將決定其黏度之大小。
- (4) Fe、Ni 及 Cr 會在加工後產生氫氧化物，分別為 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 與 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。可使用過濾法將生成物脫水後形成濾餅而排除。
- (5) 在氯化鈉電解液中無六價鉻產生，而在硝酸鈉電解液中加工，因硝酸鈉屬於氧化劑，容易促使 Cr^{3+} 氧化為 Cr^{6+} ；所產生之 Cr^{6+} 必須再利用電解法將 Cr^{6+} 還原為 Cr^{3+} ，電解改變陰陽極面積差在陰極處還原 Cr^{3+} ，而陰極處大量析氫，使界面處 OH^- 增加， OH^- 與 Cr 離子結合產生氫氧化鉻沉澱，再以過濾法將其排除。

誌 謝

本文承金屬工業研究發展中心智慧技術組經費補助，特此誌謝。

參考文獻

- [1] Bhattacharyya, B., Munda, J., and Malapati, M., "Advancement in Electrochemical Micro-Machining," International Journal of Machine Tools & Manufacture, vol. 44, pp. 1577-1578, 2004.
- [2] Jung, W. P., Shi, H. R., and Chong, N. C., "Pulsed Electrochemical Deposition for 3D Micro Structuring," International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Vol. 6, No.4, pp.49-53, 2005.
- [3] Zhu, D. and Xu, H. Y., "Improvement of Electrochemical Machining Accuracy by Using Dual Pole Tool," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 129, pp. 15-18, 2002.
- [4] 賴耿陽譯，電解加工與化學加工，復文書局，第 98-100 頁，1971。
- [5] Hewidy, M. S., Ebeid, S. J., El-Taweel, T. A., and Youssef, A. H., "Modeling the Performance of ECM assisted by low frequency vibrations," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 189, pp. 467-469, 2007.
- [6] Lohrengel, M. M., KlÜppel, I., Rosenkranz, C., Bettermann, H., and Schultze, J. W., "Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO_3 ," Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 3203-3211, 2003.
- [7] Lohrengel, M. M. and Rosenkranz, C., "Microelectrochemical surface and product investigations during electrochemical machining (ECM) in NaNO_3 ," Corrosion Science, vol. 47, pp. 785-794, 2005.
- [8] 王紹文、姜鳳有，重金屬廢水治理技術，冶金工業出版社，1993。
- [9] Kiyama, M., "Conditions for the formation of Fe_3O_4 by the air oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspensions," Bulletin of the Chem. Society of Japan, Vol. 47, pp. 1646~1650, 1974.
- [10] Song, Y. B. and Chin, D. T., "Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process," Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 349-356, 2002.

- [11] Zeng, Z., Sun, Y., and Zhang, J., “The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid,” *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, pp. 331–334, 2009.
- [12] Zeng, Z., Liang, A., and Zhang, J., “A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating,” *Recent Patents on Materials Science*, Vol. 2, pp. 50-57, 2009.
- [13] Protsenko, V. and Danilov, F., “Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds,” *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 5666–5672, 2009.