

تأثیر زمان روشن و خاموش بر روی ساختار کریستالی و خواص پوشش‌های کرم سخت حاصل از آبکاری الکتریکی با جریان منقطع

سید علیرضا سقائیان نژاد

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد اصفهان

احمد ساعتچی

علیرضا نصر اصفهانی و سعید رضا بخشی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان

(دریافت : ۸۹/۱۲/۱۴ - پذیرش : ۹۰/۲/۲۴)

چکیده

در این تحقیق پوشش کرم از حمام استاندارد آبکاری کرم در شرایط کاری یکسان توسط جریان مستقیم و منقطع تهیه گردید. تأثیر پارامترهای جریان منقطع از جمله زمان روشن و خاموش بر روی ساختار کریستالی، مورفولوژی سطحی و سختی پوشش مورد مطالعه قرار گرفت. جهت بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و برای بررسی مورفولوژی سطحی از میکروسکوپ الکترونی استفاده گردید. نتایج حاصل از XRD حاکی از آن است که کرم بتا (هیدرید کرم) با شبکه کریستالی هگزاگونال در آبکاری منقطع ایجاد می‌گردد؛ لیکن با افزایش زمان خاموشی میزان کرم بتا در ساختار رو به افزایش بوده تا جایی که مورفولوژی پوشش را تحت تأثیر قرار داده و آن را از حالت هرمی مثلثی شکل در سیکل کاری ۵۰ درصد، به حالت مکعبی در سیکل کاری ۲۰ درصد تبدیل کرده است که این امر منجر به افت خواص پوشش گردیده است.

واژه های کلیدی: پوشش الکتروشیمیایی کرم، آبکاری منقطع، سیکل کاری، XRD.

Effect of on time and off time on the crystal structure and properties of hard chromium pulse electrodeposition

A. R. Saghalian Nejad

Department of Material Engineering, Islamic Azad University, Najafabad Branch

A. Nasr Esfahani and S. R. Bakhshi

Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, Isfahan

A. Saatchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

(Received 4 March 2011, accepted 14 May 2011)

Abstract

The present research deals with the synthesizing of chromium coating by pulse and direct current from standard bath chromium in the same condition. Crystal structure, morphology and hardness of fabricated coatings were controlled by varying processing parameter including on time and off time.

X-ray diffraction and scanning electron microscopy were employed to evaluate the phase identification and surface morphology of coating. It was found that β -chromium with hexagonal structure forms in pulse plating; however with an increase in off time, the amount of β -chromium in the structure was increased. Finally the coating morphology was affected and varied from trigonal pyramidal like in 50% duty cycle to cubic structure in 20% and caused a decrease in coating properties.

Keywords: *Chromium Electrochemical Coating, Pulse Plating, Duty Cycle, XRD.*

alisaghalian@gmail.com E-mail of corresponding author:

مقدمه

دارای مقادیر زیادی از هیدروژن می‌باشد. به نظر می‌رسد اختلاف در نتایج پژوهشگران مختلف، ناشی از این حقیقت است که آن‌ها اثر تغییرات پارامترهای جریان منقطع بر روی ساختار کریستالی رسوب حاصل را بطور جداگانه بررسی نکرده‌اند. از این رو هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای جریان منقطع بر روی ساختار کریستالی، مورفولوژی و خواص پوشش‌های حاصل می‌باشد.

مواد و روش آزمایش‌ها

در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد $2 \times 5 \text{ cm}^3 \times 0.1$ به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای انجام آبکاری مساحت $2 \times 2 \text{ cm}^2$ آن انتخاب و بقیه با استفاده از نوار چسب پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد رعایت شود. مراحل آماده سازی نمونه‌ها در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. فرایند آماده سازی نمونه‌ها جهت پوشش دهی

فرایند	مشخصات
پولیش	سنباده‌های ۲۸۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و پولیش با نمد
چربی زدایی	محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم و پتاسیم
اسید شویی	محلول ۱۰٪ اسید سولفوریک
مرحله نهایی	شستشو با آب مقطر، الکل و خشک کردن
حکاکی آندی	چگالی جریان 25 A/dm^2 به مدت ۱ دقیقه

برای جلوگیری از اکسیداسیون و افزایش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده سازی وارد حمام آبکاری شدند. برای پوشش دهی از یک دستگاه تولید جریان منقطع با شکل موج مربعی استفاده شد. در تمام آزمایشات سعی شده است شرایط آبکاری، ثابت در نظر گرفته شود. بدین منظور از محلول استاندارد آبکاری کرم سخت با شرایط مندرج در جدول (۲) استفاده شد. بعد از تهیه حمام و قبل از شروع آبکاری، لازم است عملیات پیرسازی محلول انجام شود. بر اساس اینکه حضور ۵ تا ۱۰ گرم بر لیتر کرم سه ظرفیتی در محلول آبکاری

آبکاری الکتریکی کرم سخت یکی از روش‌هایی است که بطور گسترده برای افزایش مقاومت به خوردگی و سایش سطوح قطعات صنعتی به کار می‌رود [۱]. این پوشش به لحاظ مقاومت به سایش خوب و ضریب اصطکاک پایین بطور وسیع در صنایع پتروشیمی، خودرو و هوا و فضا برای کاربردهایی مانند اجزای داخلی موتورهای احتراق، سیلندرهای هیدرولیک، غلطک‌ها و ماشین‌های ابزار استفاده شده است [۲]. پوشش کرم سخت بطور معمول دارای ترک‌هایی است که نفوذ گازها و مواد خورنده از میان آن‌ها موجب تخریب فلز پایه و پوشش می‌گردد. بنابراین مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها وابستگی مستقیم به چگالی ترک دارد [۳].

محدود کردن تعداد ترک‌ها در پوشش کرم سخت با دو روش امکان پذیر است: روش اول بکارگیری جریان مستقیم با استفاده از محلول‌های ویژه در محدوده دما و چگالی جریان خاص است [۴]. روش دیگر استفاده از جریان منقطع است. با این روش می‌توان چگالی ترک را به اندازه‌ای کاهش داد که پوشش حاصل عاری از ترک باشد. بطور کلی پوشش‌های حاصل از جریان منقطع دارای تنش‌های کششی کمتری هستند که سبب کاهش سختی این پوشش‌ها گردیده است [۵].

سوتر^۱ [۶]، گزارش داده است که پوشش‌های حاصل از جریان منقطع دارای ساختار ریزتر و ظریف‌تری بوده و سختی و مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش‌های حاصل از جریان مستقیم دارد. مالینین^۲ و همکاران [۶]، ادعا کرده‌اند که استفاده از جریان منقطع باعث افزایش ۱۵ تا ۲۵ درصدی بازده جریان می‌گردد. همچنین آن‌ها معتقدند که رسیدن به یک پوشش براق بدون اینکه مقدار هیدروژن در رسوب افزایش چشمگیری داشته باشد امکان پذیر است. در مقابل تعدادی از محققین بر این باورند که بازده جریان در حالت منقطع کمتر بوده و رسوب حاصل از آن به لحاظ تشکیل هیدریدهای کرم،

^۱. Sutter

^۲. Malinin

برای بررسی و مشاهده مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری و الکترونی استفاده گردید.

ضروری است [۷]، عبور یک جریان بصورت $10 A/h/Lit$ از محلول به این امر کمک خواهد کرد.

جدول ۲. شرایط کارکرد حمام استاندارد کرم

غلظت	ترکیب
اسید کرمیک (CrO_3)	۲۵۰ gr/lit
اسید سولفوریک (H_2SO_4)	۲/۵ gr/lit
دما (درجه سانتی گراد)	50 ± 2
pH	۲
فاصله آند و کاتد	۵ سانتی متر
آند	گرافیت خالص

نتایج و بحث

مورفولوژی و ساختار کریستالی پوشش

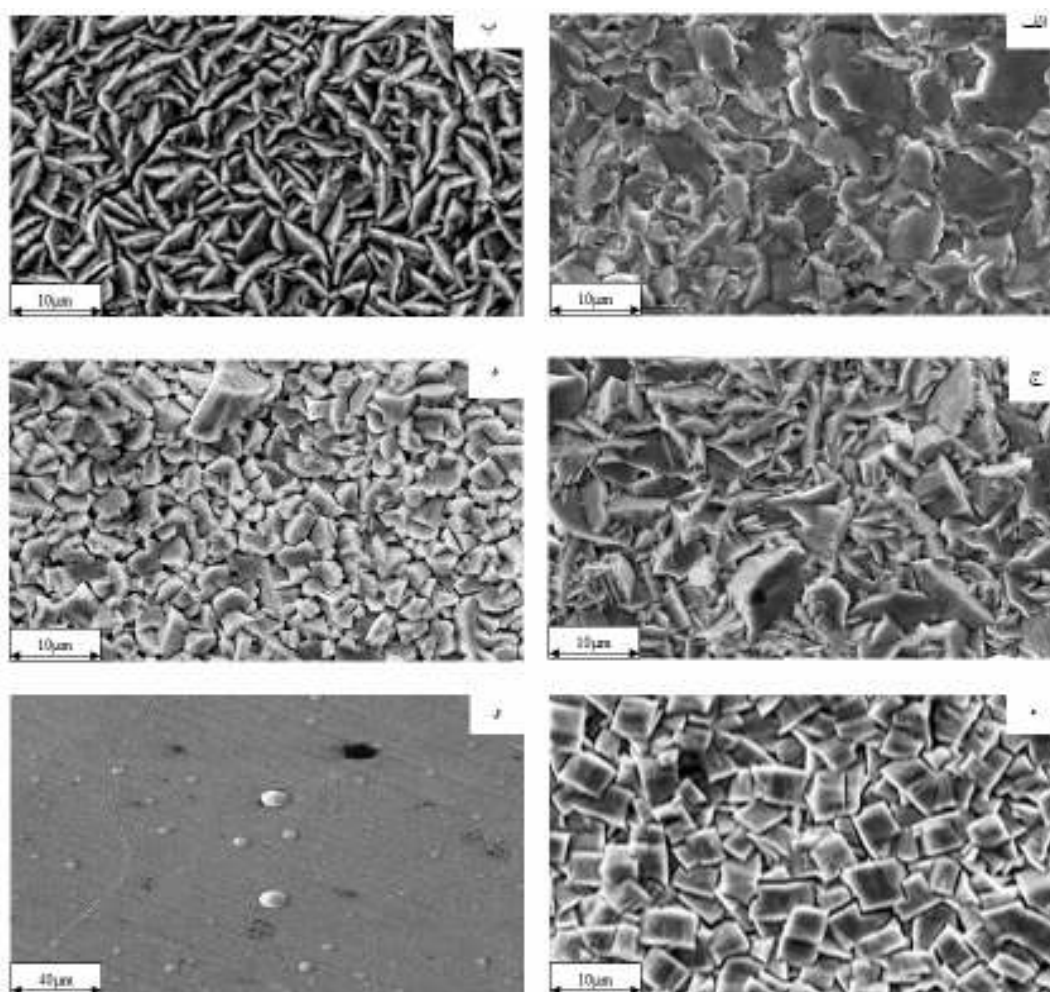
در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه مستقیم و پنج نمونه حاصل از جریان منقطع نشان داده شده است. با بررسی این شکل مشخص می‌شود که در چگالی جریان متوسط $30 A/dm^2$ ، فرکانس ۱۰۰ هرتز و زمان روشنایی ۶ میلی ثانیه، مورفولوژی پوشش بصورت لایه لایه و برگی شکل بوده که با کاهش زمان روشنایی تا ۵ میلی ثانیه ساختار هرمی مثلثی شکل بوجود خواهد آمد. پوشش نیز دارای ترک‌های ریزی است که با کاهش بیشتر زمان روشنایی و در نتیجه افزایش زمان خاموشی از مقدار این مناطق کاسته شده و پوشش بدون ترک با کریستال‌های چهارگوش و مکعبی بوجود آمده است (شکل ۱-ه). علت آن است که بسته به شرایط الکترولیت، کرم می‌تواند در شبکه‌های مختلفی کریستاله شود. کرم در حالت اصلی و پایدار خود به حالت bcc می‌باشد که با تغییر شرایط آبکاری و الکترولیت می‌تواند در شبکه‌های fcc و hcp نیز ظاهر شود. هر دو شبکه اخیر هیدریدهای کرم می‌باشند که بیشتر ناپایدار بوده و تحت شرایط مناسب به کرم فلزی با شبکه bcc و هیدروژن تجزیه خواهند گردید [۶ و ۸].

در اینجا برای بررسی پارامترهای جریان منقطع، در زمان‌های متفاوت روشن و خاموش نمونه‌هایی تهیه گردید که شرایط آن‌ها در جدول (۳) نشان داده شده است. چگالی جریان متوسط آبکاری $30 A/dm^2$ و مجموع زمان‌های روشن و خاموش ۱۰ میلی ثانیه در نظر گرفته شد. لازم بذکر است مدت زمان آبکاری به گونه‌ای انتخاب گردید که مجموع زمان روشن معادل یک ساعت شود.

جهت تعیین فاز کریستالی شکل گرفته در رسوب و تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر آن از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips Xpert-MPD استفاده گردید. میکروسختی سنجی پوشش با استفاده از روش ویکرز با بار ۵۰ گرم و زمان سکون ۱۰ ثانیه از مقطع پوشش صورت پذیرفت.

جدول ۳. شرایط آبکاری نمونه‌ها

نمونه	زمان روشنایی (ms)	زمان خاموشی (ms)	سیکل کاری (%)	فرکانس (Hz)	زمان آبکاری (min)
A	۶	۴	۶۰	۱۰۰	۱۰۰
B	۵	۵	۵۰	۱۰۰	۱۲۰
C	۴	۶	۴۰	۱۰۰	۱۵۰
D	۳	۷	۳۰	۱۰۰	۲۰۰
E	۲	۸	۲۰	۱۰۰	۳۰۰
DC	۰/۹۹	۰/۰۱	۹۹	۹۹۹	۶۰

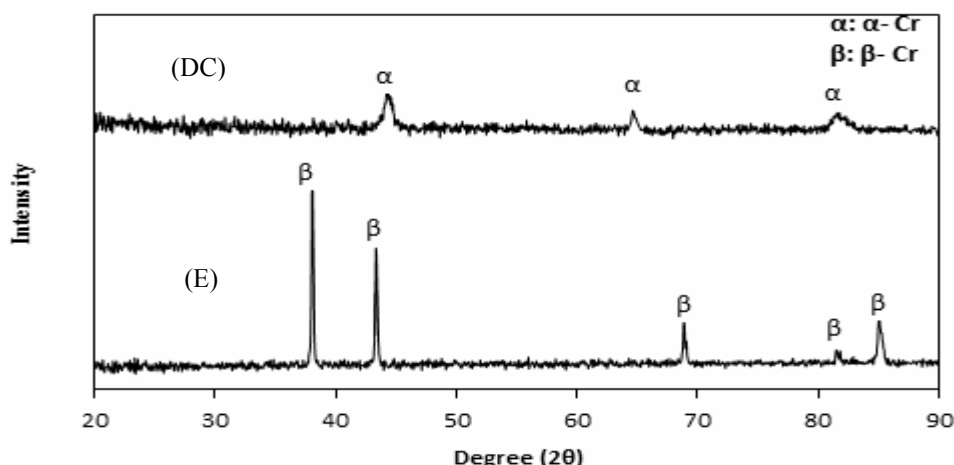


شکل ۱. اثر تغییرات زمان روشن و خاموش بر مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌ها در فرکانس ۱۰۰

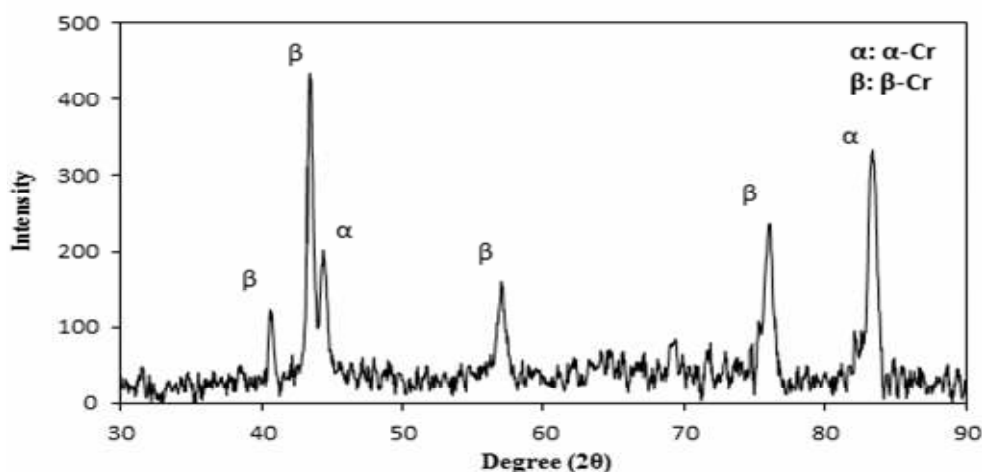
هرتز و چگالی جریان متوسط 30 A/dm^2 (الف) A، (ب) B، (ج) C، (د) D، (ه) E و (و) DC

XRD بر روی نمونه مستقیم (DC) و نمونه‌های B و E حاصل از جریان منقطع صورت پذیرفت که نتایج آن در شکل‌های (۲) و (۳) آمده است. با توجه به نمودار ملاحظه می‌شود در حالت مستقیم تنها فاز رسوب یافته کرم آلفا می‌باشد. این در حالی است که در نمونه E عکس این حالت رخ داده است و تنها فاز موجود در ساختار، کرم بتا می‌باشد. در نمونه B مشاهده می‌شود که هر دو فاز آلفا و بتای کرم موجود می‌باشد. علت این امر ناشی از آن است که زمان خاموشی هنوز به اندازه کافی طولانی نشده که تمامی ساختار را به کرم بتا تبدیل نماید، به همین خاطر ساختار کریستالی مخلوطی از کریستال‌های bcc به همراه هیدریدهای کرمی hcp می‌باشد.

در آبکاری منقطع نیز با تغییرات زمان روشن و خاموش ساختار کریستالی کرم تغییر می‌یابد. بطوری که وقتی زمان خاموشی برابر صفر است (جریان مستقیم)، ساختار کریستالی، کرم آلفا ($\alpha\text{-Cr}$) با شبکه bcc خواهد بود. هنگامی که زمان خاموشی برابر یا بیشتر از ۱ میلی ثانیه شد، کرم بتا ($\beta\text{-Cr}$) با شبکه hcp که بیشتر هیدریدهای کرمی می‌باشند در کنار کرم آلفا بوجود می‌آید [۸]. افزایش زمان خاموشی (کاهش سیکل کاری) منجر به افزایش میزان کرم بتا در ساختار می‌گردد بطوری که در زمان خاموشی ۸ میلی ثانیه کریستال‌های هگزاگونال قسمت اعظم ساختار را به خود اختصاص داده‌اند. با افزایش زمان روشنایی و در نتیجه سیکل کاری، مورفولوژی به حالت مستقیم متمایل شده و چگالی ترک در سطح پوشش نیز افزایش می‌یابد. جهت بررسی فازهای تشکیل شده آزمون



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه مستقیم (DC) و نمونه E حاصل از جریان منقطع

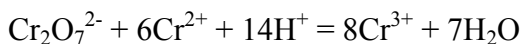


شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه B

واکنش فوق باعث افزایش pH لایه کاتدی خواهد گردید. در آبکاری با جریان مستقیم به دلیل اینکه یون‌های کرم دو ظرفیتی دارای بار مثبت هستند و بطور قوی جذب کاتد شده‌اند، بعید است که مقدار زیادی از آن‌ها به مجاورت لایه کاتدی نفوذ کنند. ولی در آبکاری منقطع بواسطه زمان خاموشی طولانی، تعداد زیادی از یون‌های کرم دو ظرفیتی می‌توانند در لایه کاتدی نفوذ کرده و به حجم محلول انتقال داده شوند و از این رو سبب افزایش pH گردند. بنابراین با افزایش زمان خاموشی، مقدار pH لایه کاتدی افزایش یافته و در نتیجه شرایط برای ایجاد هیدریدهای کرم مهیا شده است. به همین علت مشاهده می‌شود که در نمونه با سیکل کاری ۲۰ درصد قسمت عمده ساختار شامل کریستال‌های هگزاگونال می‌باشد.

اسنیولی^۱ [۹]، پیشنهاد کرده است که ساختار کریستالی پوشش کرم، قبل از هر چیز وابسته به pH لایه کاتدی می‌باشد. کاهش غلظت یون‌های هیدروژن در محلول باعث بالا رفتن pH لایه کاتدی و تشکیل هیدریدهای کرم خواهد گردید.

او همچنین معتقد است که مکانیزم احیاء کرم در یک واکنش چند مرحله‌ای اتفاق می‌افتد؛ بطوری که ابتدا کرم شش ظرفیتی به کرم سه ظرفیتی و سپس به کرم دو ظرفیتی احیاء می‌گردد. سپس در اثر تصاعد گاز هیدروژن در سطح کاتد مقداری از یون‌های کرم دو ظرفیتی از لایه کاتدی به حجم محلول حرکت کرده و منجر به واکنش زیر خواهد گردید:



بررسی سختی پوشش

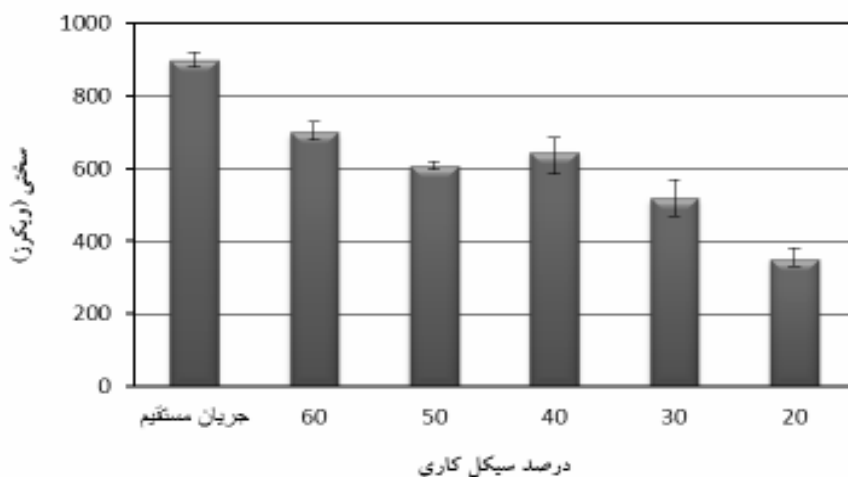
شکل (۴) نتایج حاصل از میکروسختی سنجی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بیشترین سختی مربوط به نمونه حاصل از جریان مستقیم و کمترین سختی مربوط به نمونه E با سیکل کاری ۲۰ درصد می‌باشد. کاهش سختی در نمونه‌های منقطع تحت تأثیر عوامل مختلفی است که بوجود آمدن هیدریدها یکی از آن‌ها می‌باشد. چرا که هیدریدها استحکام مکانیکی پوشش را کاهش و به تدریج در دمای محیط تجزیه شده و باعث ترک دار شدن پوشش می‌گردند.

همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، وجود ترک در پوشش‌های الکتروشیمیایی کرم از خصوصیات ذاتی آن‌ها است. که این امر ناشی از ساختار دندردیتی و پر تنش کرم است. پوشش کرم با ترک خوردن میزان تنش داخلی خود را کاهش می‌دهد [۱۱۰ و ۱۱]. استفاده از جریان منقطع باعث افزایش محل‌های مناسب جوانه زنی در هر سیکل می‌شود. در حقیقت ابتدا با اعمال جریان، جوانه‌هایی در سطح فلز زمینه، به خصوص در نقاط پر تنش و عیوب سطحی ایجاد می‌شود و رشد می‌نماید. با قطع جریان، رشد این بلورها متوقف می‌شود و بعد از زمان استراحت با اعمال دوباره جریان، دوباره جوانه‌هایی روی بلورهای دیگر ایجاد و رشد می‌نماید.

بنابراین اعمال جریان منقطع مانع از رشد دندردیتی بلورهای می‌شود که تنش بالایی دارند و بجای آن بلورهای ریز و هم

محوری تولید می‌کند که تنش داخلی نسبتاً پایینی دارند. افت سختی زیاد زمانی مشاهده می‌شود که زمان استراحت طولانی باشد. در واقع در این زمان فرصت کافی برای ایجاد محل‌های مناسب جوانه زنی ایجاد می‌شود. افزایش جوانه زنی همیشه به معنی ریزتر شدن و هم محور شدن ساختار است [۱۲]. بنابراین با کاهش زمان روشنایی و در نتیجه سیکل کاری، ساختار ریز و هم محوری تولید می‌شود که باعث کاهش تنش داخلی می‌شود. اگرچه مشاهده می‌شود که با کاهش بیشتر زمان خاموشی، با وجود فرآیند نسیل بالا سطحی زیر با ساختاری مکعبی شکل که اغلب شامل هیدریدهای هگزاگونال می‌باشد، بوجود آمده است. بنابراین می‌توان گفت سایر قابلیت‌های جریان منقطع همانند فرآیند تبلور مجدد و پدیده‌های جذب و آزادسازی عناصری مانند هیدروژن و اکسیژن در حین زمان خاموشی تأثیر گذار بوده و صافی سطح پوشش و دیگر خصوصیات آن را تحت تأثیر قرار داده است.

بنابراین استفاده از جریان منقطع به دلیل ویژگی خاص آن (قطع جریان در فواصل زمانی مشخص)، مانع از رشد دندردیتی بلورهای می‌شود که تنش بالایی دارند و بجای آن بلورهای ریز و هم محوری تولید می‌کند که تنش داخلی نسبتاً پایینی خواهد داشت. در بعضی از مراجع [۱۳] گزارش شده است که کاهش سختی به دلیل رشد دانه‌ها توسط فرآیند تبلور مجدد در حین زمان خاموشی است.



شکل ۴. نمودار تأثیر سیکل کاری بر مقدار سختی پوشش در چگالی جریان 30 A/dm^2 و فرکانس ۱۰۰ هرتز B

نتیجه گیری

منابع

- ۱- با افزایش زمان خاموشی ساختار پوشش به تدریج تغییر می‌کند؛ بطوری که در سیکل کاری ۶۰ درصد ساختار از حالت برگی شکل به حالت هرمی مثلثی شکل در سیکل کاری ۵۰ درصد می‌رسد. سپس با کاهش بیشتر سیکل کاری تا ۲۰ درصد ساختاری با دانه‌های چهار گوش و مکعبی بدست می‌آید.
 - ۲- در آبکاری منقطع با تغییرات زمان روشن و خاموش ساختار کریستالی کرم تغییر می‌یابد.
 - ۳- هنگامی که زمان خاموشی برابر صفر است (حالت جریان مستقیم)، ساختار کریستالی، کرم آلفا (α -Cr) با شبکه bcc خواهد بود. لیکن با ایجاد زمان خاموشی کرم بتا (β -Cr) با شبکه hcp در کنار کرم آلفا بوجود می‌آید.
 - ۴- با افزایش زمان خاموشی میزان کرم بتا در ساختار رو به افزایش بوده تا جایی که در سیکل کاری ۲۰ درصد تمامی ساختار شامل کرم بتا می‌باشد.
 - ۵- پوشش حاصل از جریان مستقیم دارای سختی و چگالی ترک بالاتری بوده در حالی که با کنترل پارامترهای جریان منقطع می‌توان به پوشش عاری از ترک رسید.
1. R. F. Guffie, *The handbook of hard chromium plating*, Gardener Publications Inc, (1986), USA.
 2. K. N. Strafford, P. K. Datta and C. G. Googan, *Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance*, Ellis Horwood series in Applied Science and Industrial Technology, (1984), UK.
 3. J. D. Greenwood, *Hard chromium plating*, McGraw Hill, (1989), England.
 4. M. Heydarzadehsohi, A. Kashi and M. Hadavi, *Comparative technological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings*, Journal of Materials Processing Technology, 138(2003)219-222.
 5. C. Yong, M. Kim and S. Kwon, *Characterization of chrome layer formed by pulse plating*, Surface and Coating Technology, 169-170(2003)81-84.
 6. J. S. Kim, R. H. Song, S. Pyun and H. C. Kim, *Corrosion and wear characteristics of pulse plated chromium deposits*, Materials Science, 24(1989)2704-2710.
 7. J. Deninis, and T. Such, *Nickel and chromium plating*, Butterworths pub, (1993), UK.
 8. R.Y. Tsai and S.T. Wu, *Influence of pulse plating on the crystal structure and orientation of chromium*, J. Electrochemical Society, 138(1991)2622-2626.
 9. T. Pearson and K. Dennis, *Effect of pulsed current on the properties of electrodeposited chromium*, Plating and Surface Finishing, 121(1989)64-69.
 10. Z. A. Solov'eva and B.U. Adzhiev, *Internal stresses of chromium coatings measured during electrodeposition*, Surface Technology, 23(1984)57-66.
 11. J. Pina, M. Dias, J. Francois and L. Lebrun, *Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings*, Surface and Coating Technology, 96(1997)148-162.