پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
پژوهشگاه مواد و انرژی
مهرماه ۱۳۹۳
انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

آبکاری الکتریکی پوشش نانو ساختار کروم سخت در حمام سولفاتی کروم سه ظرفیتی

محمد قادری[1]

[1]. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، نجف آباد، ایران

چکیده

در تحقیق حاضر از حمام با ترکیبات سولفات کروم شامل نمک کروم (III)، سدیم سولفات، آلومینیم سولفات، بوریک اسید، فورمیک اسید، کربامید (اوره) و فعال کننده سطح استفاده شده است. حمام با استفاده از آندهای دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید منگنز و یا آندهای پلاتانایز تیتانیم بدون جداکردن اجزاء آند و کاتد انجام گرفت. در این تحقیق اثر ترکیب حمام و شرایط آنالیز روی بازده جریان رسوب کروم مطالعه شد. در زمان طولانی با ترکیب شیمیایی بهینه و شرایط آنالیز مطلوب، هیچ تغییر عمده‌ای در سرعت رسوب‌گذاری ایجاد نشده است. سرعت آبکاری حدود ۰/۸ µm/min می‌باشد. ساختار تشکیل شده در این روش با ابعاد نانو و بصورت براق و صاف با ضخامت ۵ میکرومتر ایجاد شده است. مقدار سختی پوشش (Cr^{+3}) اساساً هیچ تفاوت عمده‌ای با پوشش (Cr^{+6}) ندارد.

واژه‌های کلیدی: حمام کروم سه ظرفیتی، کروم سختی، آبکاری الکتریکی، میکروسختی.

[1] -mo.ghaderi@yahoo.com, +989133170248

مقدمه

آبکاری الکتریکی کروم سخت (H-Cr) کاربرد فراوانی در صنعت مردن امروزی به‌علت خواص شگفت انگیز فیلم کروم نظیر مقاومت به سایش، خوردگی، سختی بالا، ضریب اصطکاک کم و غیره دارد. ضخامت رسوبات کروم سخت معمولاً بین چند ده تا چند صد میکرون متغیر است. به‌طورکلی آبکاری کروم از محلول اسید کرومیک رسوب می‌یابد که حاوی جز سمی Cr^{+6} است. لازم به ذکر است که آبکاری الکتریکی کروم شش ظرفیتی به‌علت بازده جریان کم با دیگر فرایندهای آبکاری متفاوت است. مقدار بازده جریان در حمام آبکاری کروم شش ظرفیتی معمولاً بیشتر از ۱۰ تا ۲۰٪ نمی‌باشد. سرعت رسوب پوشش کروم حدود ۰/۱ تا $\mu m.min^{-1}$ ۰/۵می‌باشد.

به دلیل مشکلات زیست محیطی استفاده از ترکیبات Cr^{+6} در صنایع حذف شده است. از این‌رو فرآیند رسوب کروم بر مبنای کروم سه ظرفیتی که به عنوان پوشش‌های محیط زیست دوست توسعه یافته است. چند نکته برای بهبود شرایط آبکاری الکتریکی کروم سه ظرفیتی سخت پیشنهاد شده است [۷-۱]. باید توجه داشت که حمام آبکاری کروم سه ظرفیتی باید همیشه به اندازه کافی پایدار باشد (حداقل در مقایسه با حمام کروم شش ظرفیتی). بعلاوه، آبکاری پوشش کروم سه ظرفیتی با ضخامت‌های زیاد مشکل می‌باشد. گزارش شده است که سرعت آبکاری کروم با گذشت زمان کاهش می‌یابد و بعد از گذشت چند ده دقیقه سرعت آبکاری بشدت افت می‌یابد [۸]. درحالیکه بازده جریان الکتریکی و سرعت آبکاری در حمام پوشش کروم شش ظرفیتی با گذشت زمان پایدار است.

در سال‌های اخیر حمام کروم سه ظرفیتی حاوی ترکیبات همزمان دو جزء فرمیک اسید و اوره پیشنهاد شده است [۱۲-۹]. این حمام‌ها اجازه می‌دهد پوشش‌ها ضخیم با بازده جریان بالا (بالای ۳۵ تا ۴۰٪) بدست آید. نتایج اصلی بررسی ما در این پژوهش، مطالعه فرآیند آبکاری الکتریکی کروم با استفاده از حمام کروم سه ظرفیتی شامل اوره و فرمیک اسید می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

آبکاری کروم در یک بشر شیشه‌ای با پایداری حرارتی بالا و با یک چگالی جریان ثابت انجام شد. آبکاری روی یک فویل مس مانت شده در اپکسی و با مساحت ۱/۷۷ cm^2 انجام گرفت. پیش ازآبکاری سطح کاتد با اکسید منیزیم پیش عملیات شد و به مدت چند دقیقه در محلول اسید هیدروکلریدریک و آب با نسبت ۱:۱ اچ شد و سپس با آب مقطر شستوشو داده شده است. الکترولیز با استفاده از سه آند تیتانیم دی‌اکسید، منیزیم دی‌اکسید و پلاتانایز تیتانیم انجام گرفت [۱۴،۱۳]. بر روی این آندها اکسیداسیون الکتریکی و تبدیل یون Cr^{+3} به Cr^{+6} با سرعت کم اتفاق می‌افتد. بنابراین آبکاری کروم بدون جداسازی اجزای آند و کاتد انجام می‌شود.

جریان موثر و سرعت آبکاری الکتریکی کروم با استفاده از اندازه‌گیری کولن سطح مس و محاسبات مربوطه انجام شد. تکرار پذیری بازده جریان و نیز سرعت آبکاری برای هر ترکیبات حمام ۶ مرتبه اندازه‌گیری شد.

غلظت یون‌های کروم سه ظرفیتی توسط روش طیف سنجی نوری اندازه‌گیری شد. مقدار pH حمام با استفاده از روش پتانسیومتریک معمولی کنترل شد. به‌منظور ثابت نگه داشتن pH حمام در صورت نیاز با افزودن H_2SO_4 و NaOH میزان pH حمام تنظیم و کنترل شد. مورفولوژی سطح پوشش با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EVO-40XVP ارزیابی شد. ولتاژ ۱۵ kV برای بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌ها انتخاب شد. آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) با دستگاه مدل DRON-3 و با آند تک کریستال Cu-Kα انجام گرفت. اندازه‌گیری سختی پوشش‌ها توسط روش ویکرز (HV) با استفاده از دستگاه PMT-3 و با اعمال ۱۰۰ گرم بار بر روی سطح مقطع پوشش‌ها اندازه‌گیری شد. متوسط مقدار سختی با میانگین ۱۰ مرتبه آزمایش گزارش شده است.

نتایج و بحث

تاثیر ترکیب شیمیایی حمام و شرایط الکترولیز بر بازده جریان و سرعت رسوب‌گذاری

در آزمایشات اولیه ترکیبات اصلی حمام را برای بدست آمدن حداکثر ضخامت پوشش کروم بدست آمده و در جدول ۱ آورده شده است. سولفات کروم به عنوان منبع یون کروم سه ظرفیتی می‌باشد. فورمیک اسید و کاربامید (اوره) نقش عامل کمپلکس کننده را دارند. سدیم سولفات، آلومینیوم سولفات نقش نمک‌های هادی و بوریک اسید نقش بافر را بازی می‌کند. سدیم دودسیل سولفات به عنوان فعال کننده سطح استفاده می‌شود. تاثیر اجزای اصلی حمام بر روی بازه جریان و سرعت رسوب گذاری و همچنین شرایط الکترولز شرح داده شده است. بازه جریان واکنش رسوب کروم تابعی از غلظت Cr^{+3} در حمام است که در شکل ۱ نشان داده شده است. بازه جریان با افزایش مقدار یون‌های کروم در حمام افزایش می‌یابد. ظاهراً حداکثر بازه جریان در غلظت ۱ mol/L یون Cr^{+3} می‌باشد.

باید توجه داشت کیفیت رسوب با کاهش غلظت یون کروم کاهش می‌یابد. بنابراین بهترین شرایط آبکاری مطالعه شده در این تحقیق در غلظت کروم سه ظرفیت ۱ mol/L بدست آمده است. بازه جریان رسوب کروم وابستگی شدیدی به غلظت اوره و غلظت اسید فرمیک دارد (شکل۲). کیفیت سطح رسوب کروم بستگی به مقدار اوره در حمام دارد. آزمایشات نشان می‌دهد مقدار ۰/۳ mol/L اوره باعث تشکیل پوشش‌های تیره و نیمه براق می‌شود و مقدار بیش از ۰/۷ mol/L اوره پدیده سوختگی روی سطح پوشش اتفاق می‌افتد. وقتی مقدار اوره ۰/۵ mol/L باشد رسوبی صاف و براق ایجاد می‌شود. بنابراین بهترین نتیجه بدست آمده در این تحقیق غلظت ۰/۵ mol/L اوره تشخیص داده شده است. اثر مشابهی با غلظت اسید فرمیک در کیفیت سطحی پوشش‌ها بدست آمد. بهینه‌ترین غلظت فرمیک اسید در حمام آبکاری الکترولیت حدود ۰/۵ mol/L بدست آمد. افزایش pH حمام منجر به افزایش بازه جریان و نیز افزایش سرعت آبکاری می‌شود (شکل ۳-الف). بالاترین مقدار pH (≥۱/۷) پوشش بصورت تیره و بشدت کدر تشکیل شده است. بنابراین بهترین مقدار pH حدود ۱/۵ بدست آمده است. افزایش چگالی جریان کاتدی و کاهش دما منجر به افزایش بازده جریان رسوب کروم می‌شود (شکل ۳-

ب). باید توجه داشت که کاهش دمای حمام باعث کاهش رسوب‌گذاری (برای تولید پوشش براق دما حمام $30^{\circ}C$ کافی می‌باشد) می‌شود. بنابراین ما فکر کردیم دمای $35^{\circ}C$ بهترین شرایط را دارد. وقتی چگالی جریان کاتدی بیش از $25\ A/dm^2$ باشد، کیفیت سطحی کاهش می‌یابد. در این چگالی جریان، سطح رسوب پوشش زبر و به اندازه کافی براق نمی‌باشد. بهترین چگالی جریان برای آبکاری بین ۱۵ تا $20\ A/dm^2$ تعیین شده است. همانطور که گفته شد بازده جریان در حمام کروم سه ظرفیتی با گذشت زمان تغییر می‌کند. بنابراین سرعت رسوب الکتریکی عمدتاً به زمان آبکاری بستگی دارد. این ویژگی در عمل بسیار مهم و مطلوب است.

مرفولوژی سطح رسوب

شکل ۴ مرفولوژی سطح پوشش کروم را توسط میکروسکوپ الکترون روبشی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ضخامت پوشش حدود $10\ \mu m$ است. سطح پوشش حاوی تعداد زیادی اشکال کروی با ابعاد متفاوت در مقیاس میکرون می‌باشد. اگر ضخامت پوشش زیاد (بیش از $100\mu m$) باشد تغییرات قابل توجهی در تصاویر SEM ایجاد می‌شود (شکل ۴-ب). در این حالت کره‌های سطحی رشد کرده و زبری سطح و میکروترک‌های سطحی پدیدار می‌شود. افزون براین، لکه‌های سیاه رنگ روی سطح ایجاد می‌شود که ما آن را ناخالصی‌های موجود در حمام پوشش تشخیص دادیم.

ساختار پوشش

مطابق با نمودار شکل ۵، پوشش‌های کروم حاوی دو نوع حالت آمورف و میکروساختار یا نانو ساختار می‌باشد. همانطور که گفته شد ساختار پوشش کروم سه ظرفیتی مطالعه شده دارای ساختار نانو می‌باشد که اینها مناطقی با اتم‌های منظم در زمینه فلز پوشش با ابعاد ۳ تا $5\ nm$ می‌باشد.

سختی پوشش

تاثیر برخی از پارامترها بر روی سختی پوشش در شکل ۶ آورده شده است. از داده‌های بدست آمده هنگامی‌که چگالی جریان از ۱۵ تا $25\ A/dm^2$ افزایش می‌یابد، سختی پوشش نیز افزایش یافته است. سختی پوشش با افزایش دمای حمام کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش pH به‌میزان ناچیزی کاهش یافته است. سختی پوشش کروم سه ظرفیتی ثابت می‌کند که نسبت به پوشش کروم شش ظرفیتی قابل مقایسه است.

آزمون آبکاری طولانی مدت

به منظور بررسی امکان ادامه آبکاری پوشش کروم در حمام سه ظرفیتی کروم، آزمون آبکاری طولانی مدت به مدت دو ماه انجام گرفت (همراه با بازیابی و تعویض دوره‌ای حمام آبکاری). حمام آبکاری یک لیتر در نظر گرفته شد و الکترولیز با استفاده از آند پلاتینایز تیتانیوم بدون جداسازی اجزای آند و کاتد انجام گرفت. چگالی جریان آند و کاتد بترتیب ۲۰ و $10\ A/dm^2$ انتخاب شد. الکترولیز هر روز (به‌استثناء روزهای تعطیل) به‌مدت ۶

ساعت انجام می‌شد. نمونه کاتدی به‌طور مداوم هر ۲ یا ۳ ساعت تعویض می‌شد. ضخامت نهایی لایه کروم ۱۰۰-۱۵۰µm بدست آمد. اندازه‌گیری‌های pH حمام حداقل دو بار در روز انجام گرفت و در صورت نیاز با افزودن سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید در ۱/۵ تنظیم شد. با کاهش مقدار یون کروم و دیگر اجزای موجود در حمام در طی الکترولیز، اقدامات لازم جهت نگهداری و پایداری اجزای حمام انجام گرفته است. تنظیم مقدار کروم (III) هر هفته انجام گرفت. از داده‌های بدست آمده در این آزمون مشخص شد که حمام کروم سه ظرفیتی می‌تواند طی دراز مدت بدون کاهش قابل توجه در بازده جریان، آبکاری شود. امکان پوشش‌دهی کروم به مدت طولانی (حدود ۲ ماه) در حمام سه ظرفیتی در این تحقیق تایید شده است.

نتیجه‌گیری

۱) ترکیب حمام و شرایط الکترولیز بر روی بازده جریان واکنش رسوب کروم تاثیر دارد. سطح پوشش‌ها، مرفولوژی سطح و سختی پوشش در حمام (۱ mol/L^1 Cr^{+3}) شامل ترکیبات همزمان فرمیک اسید و اوره به عنوان عامل کمپلکس کننده بررسی و مطالعه شده است.

۲) کیفیت بالا، براقی و صافی سطح پوشش کروم ضخیم می‌تواند در حمام با ترکیبات بهیه تشکیل شود. سرعت رسوب‌گذاری در حین الکترولیز به‌طور عمده تغییر نمی‌کند. سرعت رسوب بین ۰/۵ تا ۱ $\mu m/min^1$ بدست آمده است. غیاب هالوژن‌های خطرناک و سمی که در حمام کروم وجود دارد خود یک مزیت بزرگ می‌باشد. استفاده از آندهای دی‌اکسید تیتانیم-منگنز یا آندهای ساخته شده از پلاتینایز تیتانیوم اجازه می‌دهد آبکاری الکتریکی کروم بدون جدا کردن اجزای آندی و کاتدی صورت گیرد.

۳) رسوب پوشش‌های کروم از حمام پیشنهاد شده ساختار نانوکریستالی دارد. سختی آنها اساساً هیچ فرقی با پوشش‌های کروم (VI) ندارد.

۴) آزمون آبکاری در مدت زمان طولانی که حدود مدت دو ماه طول کشید است. امکان پوشش‌دهی کروم در حمام سه ظرفیتی در این تحقیق تایید شده است.

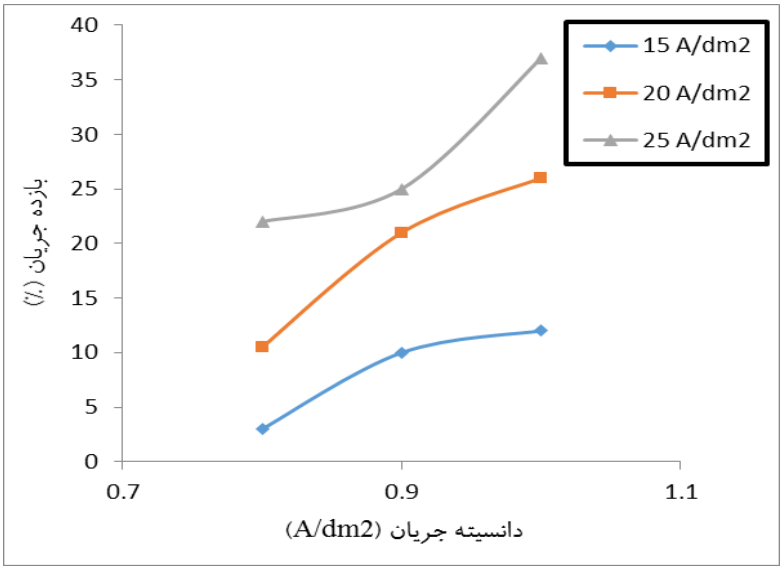
مراجع

1. Eugénio, S., et al., *Electrodeposition of black chromium spectrally selective coatings from a Cr(III)–ionic liquid solution.* Thin Solid Films, 2011. **519**(6): p. 1845-1850.
2. Feng, H., et al., *Study of single-metal multi-nanometer electrodeposition chromium layer.* International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(2): p. 1114-1118.
3. Ferreira, E.S.C., C.M. Pereira, and A.F. Silva, *Electrochemical studies of metallic chromium electrodeposition from a Cr(III) bath.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013. **707**(0): p. 52-58.
4. Giovanardi, R. and G. Orlando, *Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions.* Surface and Coatings Technology, 2011. **205**(15): p. 3947-3955.
5. Hamid, Z.A., *Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt.* Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(22): p. 3442-3449.

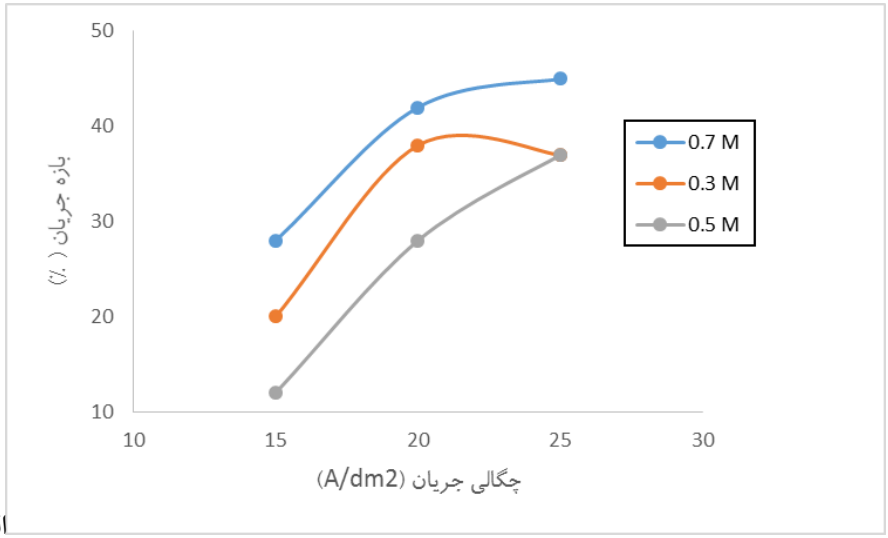
6. Li, B., A. Lin, and F. Gan, *Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex.* Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2578-2586.
7. Phuong, N.V., et al., *The effects of pH and polyethylene glycol on the Cr(III) solution chemistry and electrodeposition of chromium.* Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(21): p. 4349-4355.
۸. قادری، م، منیرواقفی، س.م، سعیدی، ع، بررسی رفتار پوشش قالب ریخته گری مداوم ذوب آهن اصفهان، چهاردهمین سمینار مهندسی سطح، اصفهان، مهر ۱۳۹۲,
9. Phuong, N.V., et al., *Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process.* Microchemical Journal, 2011. **99**(1): p. 7-14.
۱۰. صراف، ش، آقاجانی، ح، محبوبی، ف، بررسی اثر دما، چگالی جریان و نوع جریان پالسی بر ترک‌های ایجاد شده در فرآیند آبکاری کروم سخت، هفتمین همایش علمی دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی ایران، تهران، ۱۳۸۶.
۱۱. قادری، م، منیرواقفی، س.م، بررسی خوردگی داغ بر پوشش قالبهای مسی ریخته گری مداوم ذوب آهب اصفهان، چهاردهمین کنکره ملی خوردگی خوردگی، تهران، اردیبهشت ۱۳۹۲.
12. Protsenko, V. and F. Danilov, *Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds.* Electrochimica Acta, 2009. **54**(24): p. 5666-5672.
13. Protsenko, V.S., et al., *Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath.* Thin Solid Films, 2011. **520**(1): p. 380-383.

جدول ۱: ترکیب و شرایط رسوب الکتریکی کروم.

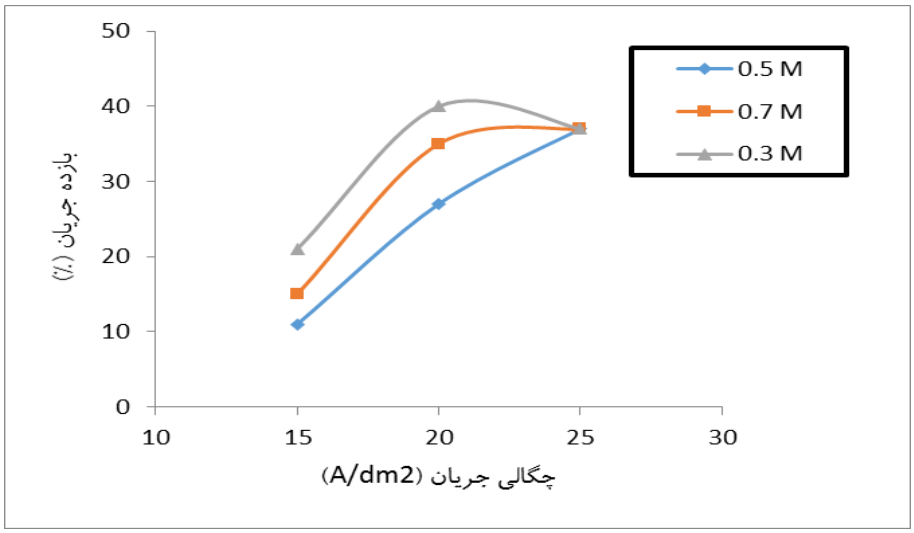
ترکیب حمام	غلظت (mol/L)	شرایط
نمک سولفات کروم	۱/۰	pH:۱/۲ تا ۱/۸
HCOOH	۰/۵	دما ۲۰-۳۰°C
$CO(NH_2)_2$	۰/۵	چگالی جریان: ۱۰-۲۵ A/dm^2
$Al_2(SO_4)_3\ 18H_2O$	۰/۱۵	
Na_2SO_4	۰/۳	
H_3BO_3	۰/۵	
سدیم دوسیل سولفات	۰/۱ g/l	



شکل ۱: تاثیر غلظت یون Cr^{+3} بر بازده جریان رسوب الکتریکی کروم. ترکیبات حمام (در غلظت ثابت Cr^{+3}) ۰/۵ M HCOOH، ۰/۵ M $CO(NH_2)_2$، ۰/۱۵ M $Al_2(SO_4)_3\ 18H_2O$، ۰/۵ M H_3BO_3، ۰/۳ M Na_2SO_4، ۰/۱ g/l سدیم دودسیل سولفات. زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه، pH: ۱/۵ دما: ۳۵°C

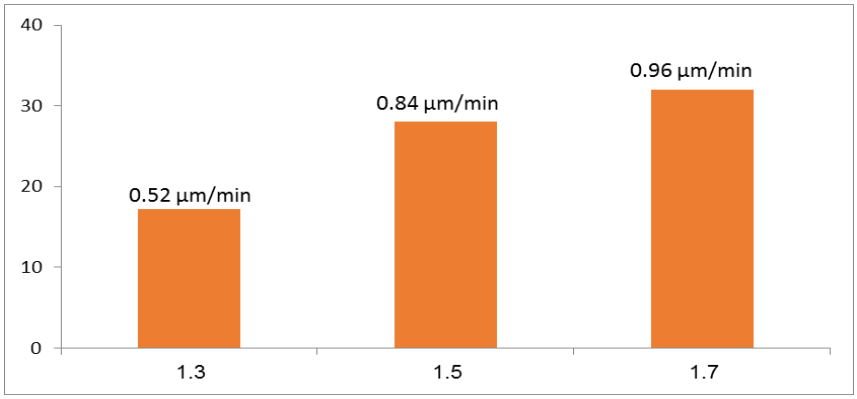


الف

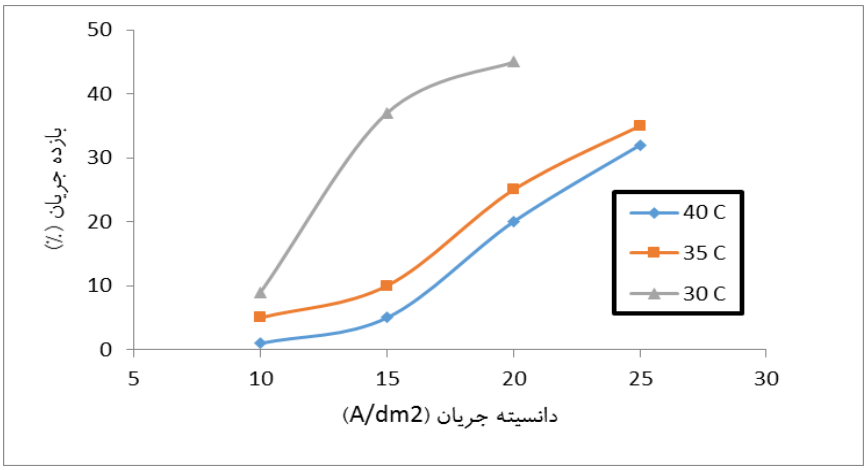


ب

شکل ۲: تاثیر غلظت‌های مختلف؛ الف) اوره ب) فرمیک اسید بر روی بازده جریان رسوب الکتریکی کروم در جریان‌های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ A/dm2. ترکیبات حمام شامل ۰/۵ M HCOOH، ۰/۵ M $CO(NH_2)_2$، ۰/۱۵ M $Al_2(SO_4)_3$ $18H_2$، ۰/۳ M Na_2SO_4، ۰/۵M H_3BO_3، ۰/۱ g/l سدیم دودسیل سولفات. زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه، pH: ۱/۵ دما: ۳۵℃

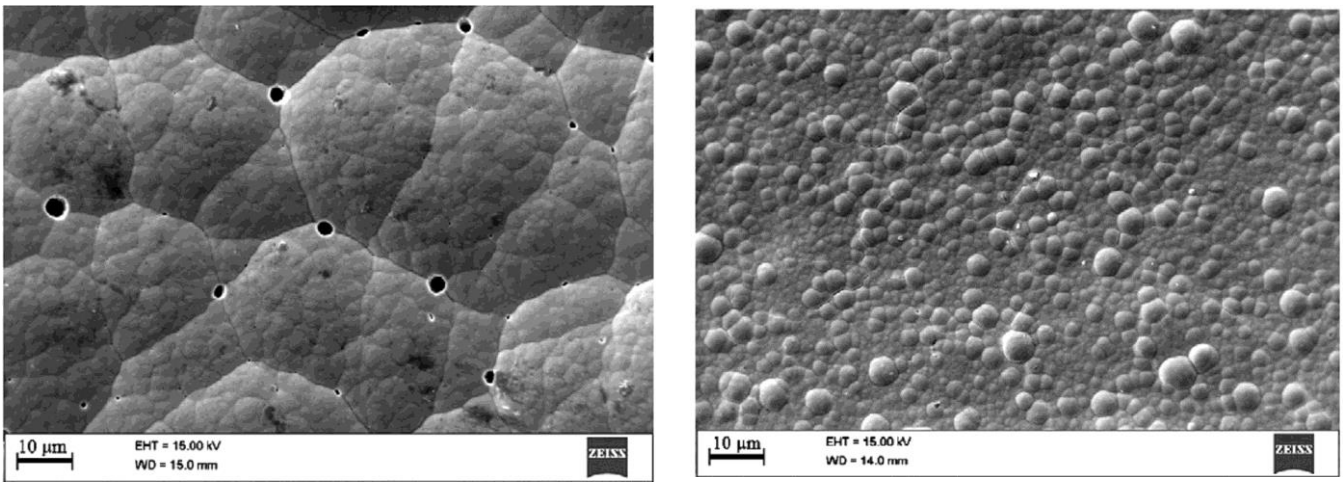


الف



ب

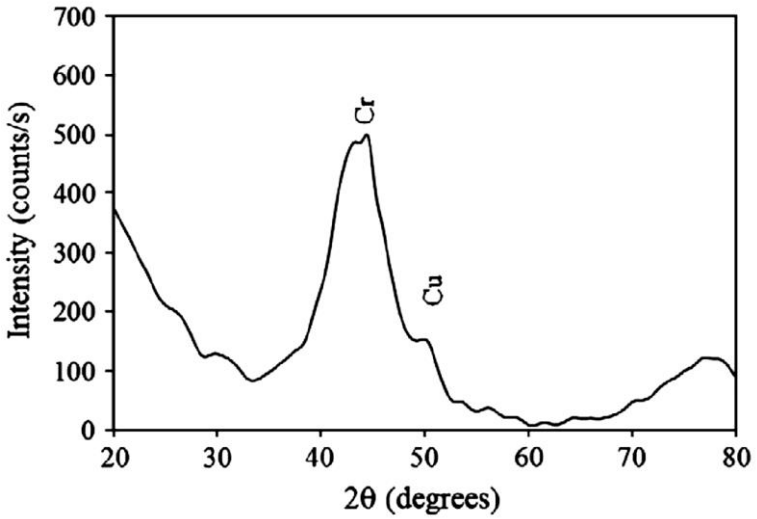
شکل ۳: تاثیر چگالی جریان پوشش‌دهی بر؛ الف) pH و ب) دما حمام.



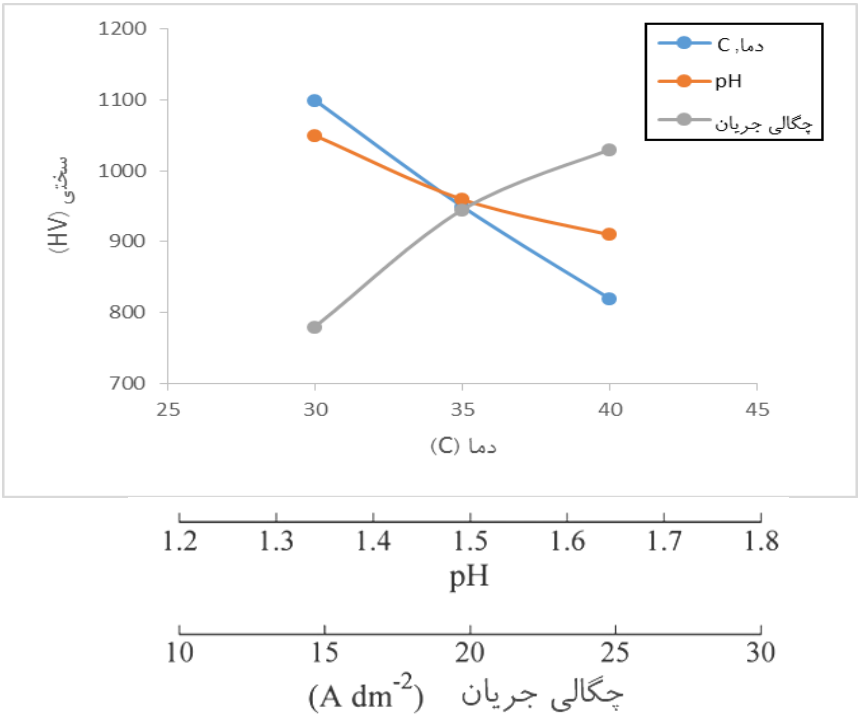
ب الف

شکل ۴: تصاویر SEM بدست آمده از سطح پوشش رسوب الکتریکی کروم با ضخامت؛ الف) ۱۰، ب) ۱۲۰µm

دما: ۳۵℃ و pH: ۱/۵



شکل ۵: الگوی EXD پوشش در حمام با چگالی جریان ۲۰ A/dm^2، دما: ۳۵℃ و pH: ۱/۵



شکل ۴: تاثیر دما، pH و چگالی جریان بر روی سختی پوشش رسوب الکتریکی کروم