

# بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Cr/SiC از حمام کروم سه ظرفیتی بر زیرلایه فولادی در محلول ۳/۵ درصد NaCl

مجید زارع پور<sup>۱</sup>، احسان صائب نوری<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

<sup>۲</sup> استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران.

\* نویسنده مسئول: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۹/۲۸

## چکیده

پوشش‌های کامپوزیتی کروم سه ظرفیتی بدلیل خواص زیست محیطی و خواص مکانیکی بالا جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت شامل کروم شش ظرفیتی هستند. در این پژوهش از فرایند آبرکاری الکتریکی با جریان پالسی برای تولید پوشش کروم از حمام کروم سه بر روی زیر لایه فولادی استفاده شده است. شرایط متغیر در آبرکاری، چگالی جریان، زمان آبرکاری و زبری سطح در نظر گرفته شد به همین منظور جهت پیدا کردن شرایط بهینه آبرکاری برای ایجاد پوشش کروم سه با هدف بیشترین ضخامت و یکنواختی از طراحی آزمایش به روش تاگوجی استفاده شد. در ادامه پس از مشخص شدن شرایط بهینه آبرکاری با اضافه نمودن ذرات SiC در مقادیر مختلف ۵ و ۱۵ گرم برلیتر به حمام حاوی یون کروم سه، پوشش کامپوزیتی کروم - کاربید سیلیسیوم بر روی سطح ایجاد گردید و رفتار خوردگی پوشش کروم و پوشش کامپوزیتی با درصدهای ۵ و ۱۵ گرم برلیتر کاربید سیلیسیوم از طریق تستهای امپدانس خوردگی و تافل مورد مطالعه قرار گرفت. طبق نتایج حاصل از طراحی آزمایش نمونه با چگالی جریان پالسی ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح (Ra) ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبرکاری ۶۰ دقیقه به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد که بیشترین ضخامت معادل ۴۰ میکرون را دارا بود. در ادامه جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش، از نمونه‌ها تستهای تافل و امپدانس الکتروشیمیایی بعمل آمد که مطابق با نتایج بدست آمده از تستهای تافل و معادل سازی نتایج امپدانس، سرعت خوردگی در پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش کروم بدون ذرات SiC افزایش یافت همچنین با افزایش درصد SiC در پوشش کامپوزیتی از ۵ به ۱۵ نیز سرعت خوردگی افزایش یافت.

**کلمات کلیدی:** پوشش‌های کامپوزیتی کروم/کاربید سیلیسیوم، کروم سه ظرفیتی، آبرکاری پالسی، طراحی آزمایش؛

# Investigating the Electrochemical Corrosion Behavior of Cr/SiC Composite Coatings from the Trivalent Chromium bath on the Steel Substrate in 3/5% NaCl Solution

M zarepour <sup>1</sup>, E. saebnoori<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> MSc Student, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

<sup>2</sup> Assistant Professor, Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran.

\* Corresponding Author: saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

Submission: 2016, 07, 19      Acceptance: 2016, 12, 18

## Abstract

Trivalent Chromium Composite Coatings Have Been a Proper Replacement for Hard Chromium Coatings Including Chromium VI due to Their Environmental and Mechanical Properties .in this Study the Process of Pulsed Current Electroplating has Been Utilized in Order to Produce Chromium Coating from Chromium III bath to Apply on Steel Substrate. Current Density, Plating Time and Surface Roughness Were Considered as a Variable Conditions. For This Purpose and in Order to Apply a Coating in Optimum Conditions of Plating, With the Aim of Increasing The Thickness and Uniformity of Coating, Taguchi Experimental Design Was Used. By Addition of Various Amounts of SiC 15, 5 gr/li to Containing Bath in Optimum Conditions of Plating the Corrosion Behavior of Chromium Coating and Composite Coating with 5 and 15 gr/lit of SiC was Studied by Impedance a Tafel tests .Base onThe Results, Samples With Pulse Current of 10 amp/dm<sup>2</sup>, Roughness of 325 Micrometer and Duration of 60 Minutes Have Been Considered the Optimized Samples Which Has the Thickest Coating of 40 Microns .Further More in Order to Study the Corrosion of the Coating Impedance and Tafel test Have Been Carried Out .Base on the Electrochemical Parameters Obtained From Tafel and Impedance , Corrosion Rate of Composite Coating in Relation With Chromium Coating Without SiC Has Increased. With the Increasing SiC in Composite Coating from 5 to 15 The Corrosion Rate Has Increased.

**Keywords:** Cr-SiC Composite Coatings, Trivalent Chromium, Pulsed Current Electroplating, Design of Experiment<sup>4</sup>

## مقدمه

در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ نیز لیان سعی کرد پوششی کریستالی از حمام حاوی کروم سه ظرفیتی با تنظیم شرایط و بدون نیاز به عملیات حرارتی ایجاد کند. لیان هم از حمام کلرایدی و هم سولفاتی استفاده نمود. شرایط در نظر گرفته شده شامل جریان ۷/۷ آمپر بر دسی متر مربع در دماهای به ترتیب ۵۵ و ۱۵ درجه سانتیگراد بود. که در هر دو حالت پوشش بدست آمده به صورت آمورف می‌باشد [۵] و [۶]. رفتار خوردگی پوشش‌های کروم سه ظرفیتی نیز در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. زنگ و همکارانش در سال ۲۰۰۶ به بررسی رفتار خوردگی پوشش آبکاری کروم / فسفر با استفاده از حمام کروم سه ظرفیتی پرداخته‌اند. رفتار خوردگی نمونه‌های مسی در حضور پوشش در محلول ۱۰٪ از اسید کلریدیک مورد بررسی قرار گرفته است. مطابق با نتایج بدست آمده، در منحنی‌های پلاریزاسیون از نمونه در حضور پوشش‌های مختلف و پارامترهای الکتروشیمیایی، پتانسیل خوردگی برای پوشش‌های کروم/فسفر و کروم / کربن بالاتر از پوشش کروماته است. این امر را می‌توان به حضور کاربیدها و فسفیدهای کروم نسبت داد که به عنوان یک عامل کاتدی عمل می‌کنند [۷].

در این پژوهش، تولید پوشش‌های کروم سه ظرفیتی به وسیله فرآیند آبکاری پالسی بر زیرلایه فولادی و مشخص نمودن شرایط بهینه آبکاری از طریق طراحی آزمایش به روش تاگوچی و تاثیر افزایش ذرات SiC بر روی رفتار خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش تاثیر نوع و شکل جریان پالسی، شکل حمام، اثر تغییر اندازه دانه‌های SiC مورد بررسی قرار نگرفته است.

## مواد و روش تحقیق

مواد تشکیل دهنده حمام و نقش هریک از اجزا در آبکاری کروم سه ظرفیتی در جدول ۱ ارائه شده است.

پوشش کروم سخت به خاطر خواص منحصر به فرد و مناسبی که دارد یکی از پرکاربردترین پوشش‌ها در صنعت می‌باشد ولی ترکیبات حمام کروم سخت شامل کروم شش ظرفیتی می‌باشد. کروم شش ظرفیتی ناپایدار و واکنش پذیر و به عبارت دیگر برای موجودات زنده مضر است. استنشاق بخار این عنصر خطر ابتلا به سرطان روده و کبد را به همراه دارد و در صورت تماس پوستی منجر به آسیب‌های پوستی می‌شود. لذا یافتن جایگزینی مناسب به جای این پوشش گامی مثبت در جهت حفظ محیط زیست و کاهش خطرات و تلفات انسانی در صنعت خواهد بود. پوشش‌های کروم سه ظرفیتی می‌تواند پوششی مناسب برای جایگزینی و سازگار با محیط زیست باشد [۱]. پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه فلزی رسوب دهی شده به روش الکتروشیمیایی به همراه ذرات تقویت کننده غیر فلزی دارای مقاومت بسیار خوبی در برابر سایش هستند [۲]. توزیع ذرات میکرونی یا زیر میکرونی در فلز می‌توند منجر به بهبود استحکام فلز و خواص خوردگی شود. ذرات جاسازی شده را می‌توان طوری انتخاب کرد که خصوصیات مکانیکی، الکتریکی، پیزوالکتریکی یا مغناطیسی خاصی در پوشش نازک بوجود آید. ذرات سرامیکی بطور خاص می‌توانند سختی را در مواد فلزی بطور قابل ملاحظه ای افزایش دهند [۳]. یکی از مهمترین ذرات تقویت کننده، کاربید سیلیسیم است که در این پژوهش هم مورد استفاده قرار گرفت. کاربید سیلیسیم ماده‌ای است که از پیوند کوالانسی بین اتم‌های Si و C و به شکل لایه‌های دو اتمی تشکیل شده است. این لایه‌ها مولکول‌های SiC را تشکیل می‌دهند که به صورت چهار وجهی جهت گیری نموده‌اند. در این مولکول‌ها طول پیوند بسیار کوتاه بوده و در نتیجه استحکام پیوند بسیار بالا است. این امر موجب می‌شود که پایداری شیمیایی و مکانیکی SiC بسیار بالا [۴].

جدول ۱ - اجزا حمام کروم سه ظرفیتی [۱]: [۸]

نقش	مقدار	اجزا حمام
منبع کروم	۱۳۳ گرم بر لیتر	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
منبع کربن	۲۵ میلی لیتر بر لیتر	HCOOH
عامل بافر	۲۰ میلی لیتر بر لیتر	$\text{H}_3\text{BO}_3$
pH کنترل	۷۵ گرم بر لیتر	KCl
pH کنترل	۵۴ گرم بر لیتر	$\text{NH}_4\text{Cl}$
عامل ضد اکسایش کروم	۱۰ گرم بر لیتر	$\text{NH}_4\text{Br}$
منبع $\text{Al}^{+3}$ برای رسوب و توزیع یکنواخت	۸ گرم بر لیتر	$\text{AlCl}_3$
عامل تقویت کننده و کامپوزیتی (۳-۵ $\mu\text{m}$ )	۵ گرم بر لیتر	SiC
	۱۵ گرم بر لیتر	

طبق بررسی و مطالعات انجام شده دامنه پارامترهای آزمایش اول تعیین گردید. چگالی جریان در دامنه ۱۰ تا ۳۰ آمپر بر دسی متر مربع، زمان آبکاری در رنج ۲۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه مشخص شد. لازم به ذکر است در کمتر از این زمان لایه قابل توجهی تشکیل نخواهد شد و بیشتر از این زمان لایه ایجاد شده اکسید خواهد شد. زبری سطح نیز در سه مقدار متفاوت تعیین گردید. سه عامل انتخاب شده در سه سطح مورد آزمایش قرار گرفت. هدف از ایجاد سه سطح بدست آوردن تأثیر زبری سطح بر پارامترهای آزمایش و کیفیت پوشش است. (جدول ۳)

جدول ۳ - عامل‌ها و سطوح آزمایش اول

سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	
چگالی جریان مثبت (آمپر بر دسی متر مربع)	۱۰	۲۰	۳۰
زمان (دقیقه)	۲۰	۴۰	۶۰
زبری سطح زیر لایه (Ra) بر حسب میکرومتر	۰/۲۷۶	۰/۳۲۵	۰/۷۴۱

جهت اندازه‌گیری زبری سطح نمونه از دستگاه زبری سنج ۲۲۴ ELCOMETER استفاده شد. طبق الگوی تاگوچی تعداد ۹ آزمایش برای برای سه عامل با سه سطح باید انجام بگیرد. با احتساب ۲ بار تکرار برای هر آزمایش جمعا ۱۸ آزمایش انجام گرفت. پارامترهای متغیر مورد آزمایش قرار گرفت و مقادیر بهینه بدست آمد. در این پژوهش از یک منبع جریان پالسی و با دامنه جریان ۳۰ آمپر در قسمت مثبت و دامنه جریان ۵ آمپر در قسمت منفی و فرکانس بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ هرتز و تولرانس ۰/۱ آمپر استفاده شده است. در این آزمایشات جریان مثبت متغیر در نظر گرفته شده و جریان منفی صفر و فرکانس ۱۰۰۰ هرتز در نظر گرفته شده و در تمامی آزمایشات ثابت می‌باشد. در این پژوهش برای تعیین ضخامت نمونه‌ها از دستگاه میکرومتر استفاده گردیده است. روند کار بدین صورت است که سطح نمونه به پنج قسمت تقسیم شده ضخامت قبل و بعد از پوشش اندازه‌گیری گردید. ضخامت بعد از پوشش از طریق مقطع زدن سطح و با استفاده از میکروسکوپ نوری و دستگاه میکرومتر اندازه‌گیری شد. جهت بررسی ضخامت ایجاد شده ضخامت میانگین اندازه‌گیری شد و انحراف معیار و در نهایت ضریب تغییرات که برابر با تقسیم انحراف معیار بر میانگین ضریب ۱۰۰ می‌باشد مشخص گردید. ضریب تغییرات می‌تواند معیاری از یکنواختی پوشش باشد. در ادامه جهت بررسی بیشتر

در این پژوهش جهت ساخت محفظه حمام از پنج قطعه‌ی پلی اتیلنی استفاده شده است. در طراحی این محفظه دقت شده تا محفظه به طور کامل آب‌بندی شده و فاصله آند و کاتد در طول آزمایش ثابت باشد و در صورت نیاز بتوان فاصله را تغییر داد. علت استفاده از جنس پلی‌اتیلن، عدم انجام واکنش محفظه و مقاومت آن در برابر مواد اسیدی تشکیل‌دهنده‌ی حمام الکترولیتی می‌باشد. در این پژوهش زیرلایه قرص‌های دایره‌ای شکل فولادی (ST۳۷) با قطر ۵ سانتی متر و ضخامت ۱ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به زیاد بودن پارامترهای آبکاری جهت رسیدن به حالت بهینه شرایط آبکاری از روش طراحی آزمایش استفاده شد. طراحی آزمایش، تحلیل آماری (تحلیل نویز به سیگنال) و ارزیابی شرایط بهینه نیز توسط نرم‌افزار Minitab، نسخه ۱۸ انجام شده است. مراحل این پژوهش شامل دو قسمت می‌باشد:

۱- پیدا کردن شرایط بهینه آبکاری به منظور ایجاد پوشش کروم سه با بیشترین ضخامت و یکنواختی و بررسی رفتار خوردگی پوشش بهینه کروم ایجاد شده  
۲- اضافه کردن ذرات SiC به حمام کروم سه در مقادیر مختلف ۵ و ۱۵ گرم بر لیتر و ایجاد پوشش کامپوزیتی با شرایط بهینه به‌دست آمده در مرحله اول، مشخصه یابی و بررسی رفتار خوردگی

در این پژوهش برخی پارامترهای آبکاری ثابت و برخی متغیر در نظر گرفته شده است. پارامترهای متغیر مورد آزمایش شامل:  
۱- چگالی جریان آبکاری ۲- زمان آبکاری ۳- زبری سطح زیرلایه متغیرهای بالا برای رسیدن به شرایط بهینه طراحی شده است. هدف، رسیدن به پوششی یکنواخت با چسبندگی مطلوب و ضخامت مناسب است و پارامترهای ثابت نیز به عنوان شرایط آبکاری در نظر گرفته شد. پارامترها و شرایط ثابت حمام آبکاری مطابق با جدول ۲ است.

جدول ۲ - پارامترها و شرایط پوشش‌دهی در حمام آبکاری

پارامتر	مقدار
نوع آند	گرافیتی
فاصله بین آند و کاتد	۵ سانتی‌متر
نوع تلاطم	همزن مغناطیسی
دما	۲۸ سانتیگراد
pH	۱/۸
نوع جریان	مستقیم
سرعت همزن	۱۲۰ دور بر دقیقه

جدول ۴ - نحوه انجام آزمایش ارایه شده توسط نرم‌افزار Minitab

شماره آزمایشات	سطح زمان	سطح زبری سطح	سطح چگالی جریان
T <sub>1</sub>	۱	۱	۱
T <sub>2</sub>	۱	۲	۲
T <sub>3</sub>	۳	۲	۱
T <sub>4</sub>	۲	۱	۲
T <sub>5</sub>	۲	۳	۱
T <sub>6</sub>	۲	۲	۳
T <sub>7</sub>	۳	۱	۳
T <sub>8</sub>	۳	۳	۲
T <sub>9</sub>	۱	۲	۳

جدول ۵ - نمایش سطح، عامل و نتایج

شماره نمونه آزمایش	میانگین ضخامت (μm)	انحراف معیار	ضریب تغییرات
T <sub>1</sub>	۱/۸	۰/۸۳۶	۰/۴۶
T <sub>2</sub>	۵/۸	۱/۴۶	۰/۲۵
T <sub>3</sub>	۴۰/۲	۱/۶۴	۰/۰۴
T <sub>4</sub>	۶/۴	۱/۱۴	۰/۱۸
T <sub>5</sub>	۲۸	۵/۳۹	۰/۱۹
T <sub>6</sub>	۶/۴	۲/۰۷	۰/۳۲
T <sub>7</sub>	۱۸/۴	۷/۰۲	۰/۳۸
T <sub>8</sub>	۱۰	۲/۵۵	۰/۲۵
T <sub>9</sub>	۲۰/۲	۸/۲۵	۰/۴۰

خروجی نرم‌افزار برای بهینه‌سازی شرایط آبکاری با هدف یکنواختی و ضخامت بیشتر، مربوط به شرایط با چگالی جریان ۱۵ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح با Ra ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه می‌باشد. همانطور که در جدول ۵ ملاحظه می‌شود، طبق نتایج آزمایش بعمل آمده نمونه T<sub>3</sub> با شرایط چگالی جریان ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه به عنوان نمونه بهینه معرفی شد. در ادامه پژوهش نمونه T<sub>3</sub> بعنوان نمونه بهینه انتخاب و جهت بررسی بیشتر شرایط بهینه نرخ رسوب در چگالی متفاوت و زبری متفاوت اندازه‌گیری گردید.

### نرخ رسوب

با بررسی‌های انجام شده مشخص گردید نرخ رسوب در زبری

شرایط بهینه آبکاری از اندازه‌گیری نقطه به نقطه‌ی وزن نمونه در زمان‌های مختلف برای نمونه‌های با زبری سطح متفاوت و با چگالی جریان‌های متفاوت استفاده شد. وزن نمونه‌های پوشش‌دار از وزن نمونه‌های بدون پوشش کم شده و تقسیم بر سطح گردید. و نمودارها گرم بر سانتی‌متر مربع برحسب زمان رسم گردید. در مرحله نهایی از تحقیق، آزمون خوردگی شامل آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی از نمونه‌های فولادی همراه با پوشش آبکاری کروم در غیاب و حضور ذرات SiC در محلول ۳/۵٪ از NaCl مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌ها بوسیله دستگاه پتانسیو استات مدل ۲۲۷۳ parstat که به یک سل سه الکترودی شامل نمونه، الکتروود مرجع Ag/AgCl Sat. و الکتروود کمکی (سیم پلاتینی) متصل بود، انجام شد. جهت انجام آزمون پلاریزاسیون تافل محدوده تغییرات پتانسیل ±۰/۳ ولت نسبت به پتانسیل خوردگی و نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انتخاب گردیده است. جهت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی محدوده فرکانس از ۱۰۰ KHZ تا ۱۰ MHz در نظر گرفته شد.

### نتایج و بحث

نتایج بدست آمده شامل: تعیین شرایط بهینه‌ی آبکاری و بررسی ضخامت و یکنواختی پوشش می‌باشد. در ادامه اضافه کردن ذرات SiC به حمام با شرایط بهینه قبل، و بررسی رفتار خوردگی آن می‌باشد.

### تعیین شرایط بهینه آبکاری

با توجه به اهمیت کیفیت و کمیت پوشش در آبکاری با هدف ضخامت بیشتر و یکنواختی بهتر همچنین جلوگیری از هدر رفت مواد آزمایشی و پیدا کردن شرایط بهینه آبکاری از طراحی آزمایش تاگوجی استفاده شده است. با توجه به تعداد فاکتورهای موثر در آزمایش (سه فاکتور) و تعداد سطوح در نظر گرفته شده آرایه استاندارد پیشنهادی نرم‌افزار L9 در نظر گرفته شد (جدول ۴). طبق این آرایه و همچنین در نظر گرفتن دو نمونه برای هر آزمایش تعداد نمونه‌ها ۱۸ عدد در نظر گرفته شد. با هدف بیشترین ضخامت و یکنواختی پوشش، آزمایش‌ها طبق الگوی مشخص شده انجام و از هر نمونه در ۵ نقطه بوسیله میکرومتر دیجیتال قبل و بعد از پوشش دهی، ضخامت‌گیری شد. میانگین ضخامت‌ها محاسبه و انحراف معیار آن بدست آمد. ضریب تغییرات از تقسیم انحراف معیار بر میانگین ضرب در ۱۰۰ محاسبه شد. ضریب تغییرات می‌تواند معیاری از یکنواختی پوشش باشد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌کنید نمونه‌های شماره ۳، ۵ و ۷ دارای بیشترین میزان ضخامت می‌باشند. نتایج آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Minitab در الگوی تاگوجی قرار داده شد و مورد تحلیل قرار گرفتند.

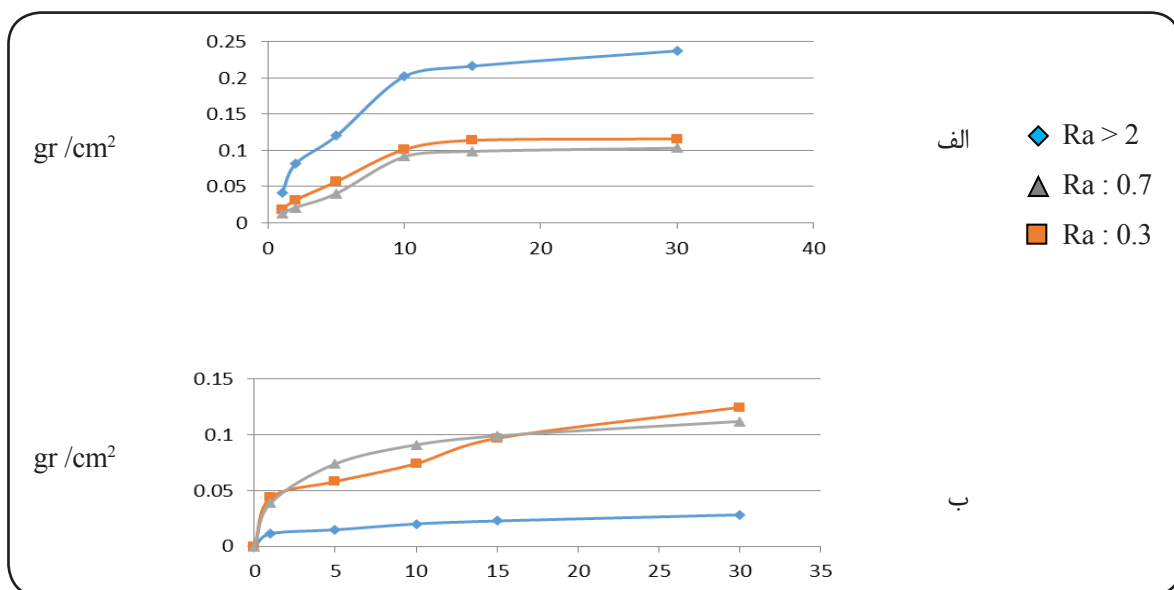
البته ناگفته نماند کاهش چگالی جریان حد داشته و پایین تر از آن رسوب‌نشینی فلز انجام نخواهد شد.

### نحوه‌ی رسوب‌نشینی و مورفولوژی

برای بررسی بیشتر و تحلیل نحوه رسوب‌نشینی و مورفولوژی، نمونه بهینه در زمان‌های خاص توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت و برای بدست آوردن میانگین ارتفاع و زبری از نرم‌افزار DME استفاده شد. جدول ۶ مشخصات نمونه در زمان‌های مختلف آبکاری و شکل ۲ روند تغییرات زبری سطح و میانگین ارتفاع و همچنین متوسط اندازه جوانه‌ها را نمایش می‌دهد. مطابق جدول ۶، کمترین متوسط ارتفاع با کمترین میانگین زبری در زمان آبکاری ۵۷ و ۳۰۰ ثانیه مشاهده می‌شود. همچنین تصاویر AFM گرفته شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که بعد از ۵۷ ثانیه، شیارهای اولیه کاملاً پر شده و سطح زیرلایه از کروم پوشیده شده است. از این مرحله به بعد کروم فلزی بروی لایه‌های اولیه کروم رسوب می‌کند. نمودارهای پتانسیل - جریان در این مرحله صعود ناگهانی پتانسیل خواهد داشت. به عبارت دیگر انرژی لازم برای احیای کروم در پتانسیل‌های بالاتر امکان‌پذیر می‌باشد. در این نمونه متوسط ارتفاع حدود ۳۷۰ نانومتر و زبری Ra اندازه‌گیری شده توسط دستگاه برابر ۳۷ نانومتر می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، زبری سطح در حال کاهش است. شکل ۴ رسوب کروم ۳۰۰ ثانیه بعد از شروع فرآیند آبکاری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است ناهمواری‌های بوجود آمده دوباره مسطح‌تر شده و رسوبات کروی شکل بزرگ‌تر شده‌اند. این نقطه در نمودار پتانسیل - زمان با افزایش پتانسیل همراه است. زبری متوسط Ra اندازه‌گیری شده توسط دستگاه در حدود ۴۳ نانومتر و متوسط ارتفاع در حدود ۳۳۰ نانومتر می‌باشد.

سطح متفاوت دارای تغییر چشمگیری در ضخامت و نرخ رسوب پوشش دارد. نمودارهای نرخ رسوب با استفاده از اندازه‌گیری نقطه به نقطه‌ی وزن نمونه در زمان‌های مختلف برای نمونه‌های با زبری سطح متفاوت و با چگالی جریان‌های متفاوت انجام گردید. وزن نمونه‌های پوشش‌دار از وزن نمونه‌های بدون پوشش کم شده و تقسیم بر سطح می‌شود لذا نمودارها دارای دو محور گرم بر سانتی متر مربع و زمان می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۱ (الف) مشاهده می‌شود نرخ رسوب برای زبری‌های مختلف سطح متفاوت است. زبری سطح می‌تواند یکی از علل تفاوت در معرفی مقدار بهینه چگالی جریان در منابع باشد. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که در جریان‌های بالا نرخ رسوب در نمونه‌ی با زبری سطح بالا، بیشتر است. علت این امر می‌تواند تغییر مساحت اصلی سطح باشد. با وجود یکسان بودن سطح ظاهری سطح اصلی با وجود پستی و بلندی‌های زیاد در مقیاس میکروسکوپی، می‌تواند حتی چندین برابر سطح ظاهری باشد. در شکل ۱ (ب) نیز نمودار نرخ رسوب کروم در جریان ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع ترسیم شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در جریان‌های پایین نرخ رسوب برای سطوح با زبری کمتر، بیشتر است. با این تفاوت که زبری و چگالی جریان متفاوت بوده است. با دقت به شکل ۱ ملاحظه می‌شود در همه نمودارها نرخ رسوب با گذر زمان کاهش می‌یابد و حتی به صفر می‌رسد و به همین خاطر با افزایش زمان نمی‌توان ضخامت پوشش را افزایش داد اما در نمونه‌های با زبری کمتر و چگالی جریان پایین‌تر ملاحظه می‌شود که با وجود کم شدن نرخ رسوب با گذر زمان، نرخ رسوب صفر نشده و با شیب اندکی افزایش می‌یابد. لذا افزایش ضخامت پوشش در جریان‌های کمتر ممکن خواهد بود.

لذا برای افزایش ضخامت پوشش کروم در آبکاری در حمام حاوی کروم سه ظرفیتی باید از جریان‌های پایین استفاده کرد.

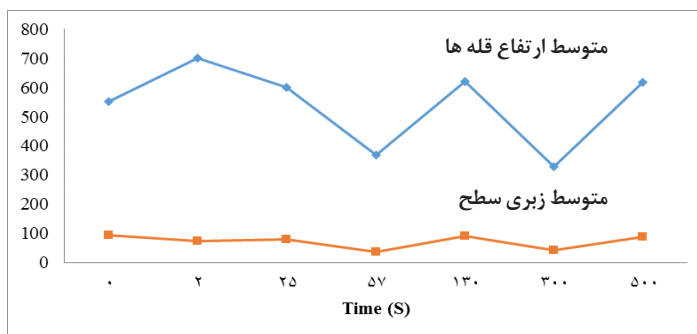


شکل ۱ - نمودار نرخ رسوب کروم با جریان‌های الف) ۴۰ و ب) ۱۰ آمپر بر دسی‌متر مربع و با زبری‌های متفاوت.

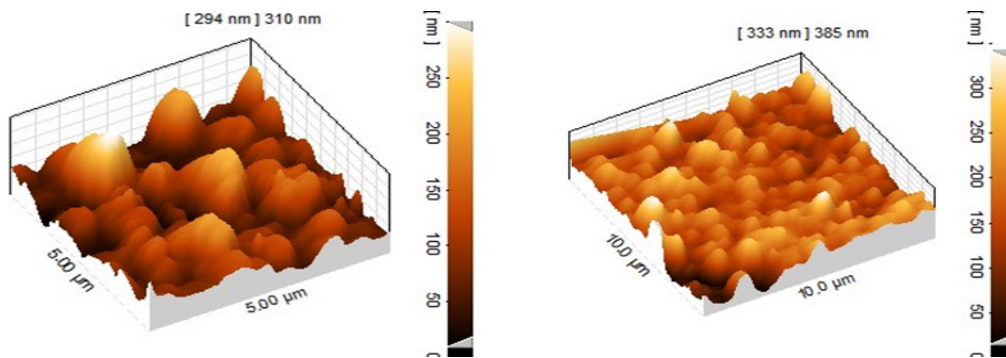


جدول ۶ - مشخصات نمونه‌ها در زمان‌های مختلف آبرکاری

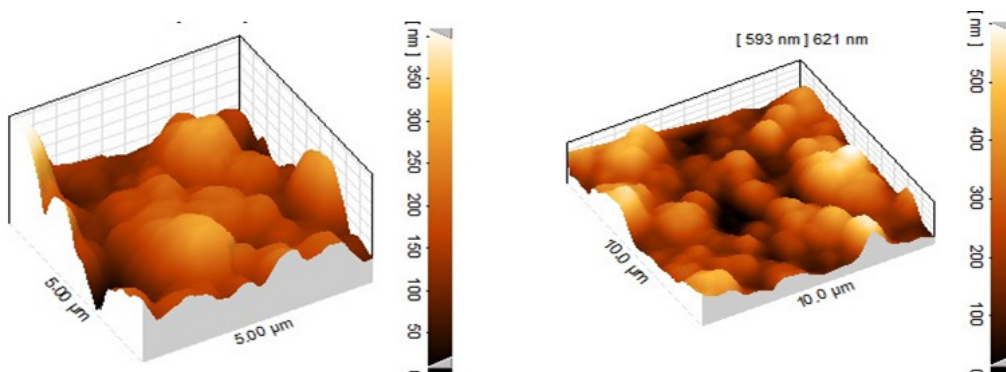
Ra (nm)	متوسط ارتفاع (nm)	زمان آبرکاری
۹۴	۵۵۲	قبل آبرکاری
۷۵	۷۰۰	۲ ثانیه
۷۸	۶۰۰	۲۵ ثانیه
۳۷	۳۷۰	۵۷ ثانیه
۹۱	۶۲۰	۱۳۰ ثانیه
۴۳	۳۳۰	۳۰۰ ثانیه
۸۷	۶۱۷	۵۰۰ ثانیه



شکل ۲ - نمودار تغییر زبری سطح (Ra) و میانگین ارتفاع قله‌ها.



شکل ۳ - تصویر AFM دو بعدی و سه بعدی ۵۷ ثانیه پس از شروع فرآیند آبرکاری در مقیاس‌های ۵ و ۱۰ میکرومتر.



شکل ۴ - تصویر AFM دو بعدی و سه بعدی ۳۰۰ ثانیه پس از شروع فرآیند آبرکاری در مقیاس‌های الف) ۵ و ب) ۱۰ میکرومتر.

## پوشش‌های کامپوزیتی با SiC

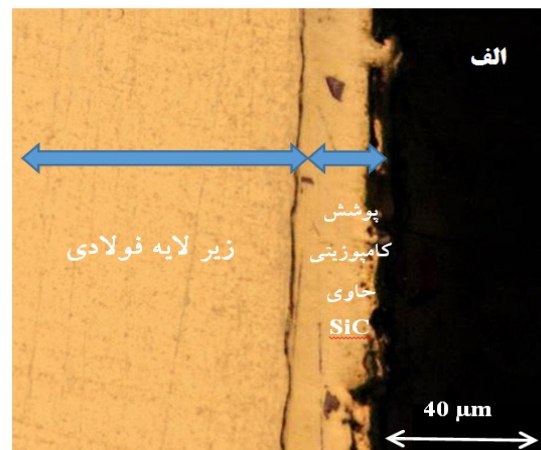
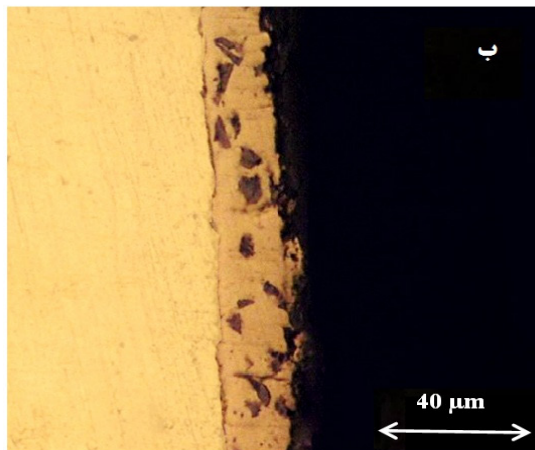
با توجه به اطلاعاتی که در قسمت‌های قبل به دست آمده است بهترین پارامترهای برای پوشش کروم سه ظرفیتی بدست آمده که بر طبق اطلاعات بدست آمده نمونه با شرایط چگالی جریان ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح (Ra) ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه به عنوان نمونه بهینه معرفی گردید. نمونه بهینه با میانگین ضخامت حدود ۴۰ میکرومتر و ضریب تغییرات ۰/۰۴، بیشترین ضخامت را داشته و دارای یکنواختی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر بود. بعد از این مرحله با اضافه کردن ذرات SiC پوشش کامپوزیتی کروم سه ظرفیتی SiC ذرات ایجاد کرده که به تحلیل این نمونه‌ها پرداخته می‌شود. تصاویر میکروسکوپ نوری که از مقطع پوشش بدست آمده است در شکل ۵ (الف - ب) آورده شده است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ذره تقویت کننده در حمام، میزان هم‌نشست ذرات در پوشش افزایش می‌یابد. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، این پوشش‌ها به واسطه نوع فرآیند از صافی سطحی خوبی برخوردار نیستند. تصویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی پوشش‌های دارای ۵ و ۱۵ درصد SiC در پوشش کروم سه ظرفیتی در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که در این تصاویر قابل ملاحظه است با افزایش غلظت ذره تقویت کننده در حمام، میزان هم‌نشست ذرات نیز در پوشش افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه در این تصاویر توزیع همگن میکروذرات SiC در ۵ درصد از SiC است. اما با افزایش غلظت ذرات SiC در حمام به ۱۵ g/l تجمع موضعی ذرات در سطح پوشش مشاهده می‌گردد. از آنجایی که مورفولوژی ذرات SiC به صورت غیر منظم و با لبه‌های تیز است، احتمال جوانه زنی ترک در پوشش وجود دارد (شکل ۷ و ۸). وجود ترک در سطح

پوشش اثر منفی بر خواص خوردگی پوشش خواهد داشت.

## بررسی رفتار خوردگی

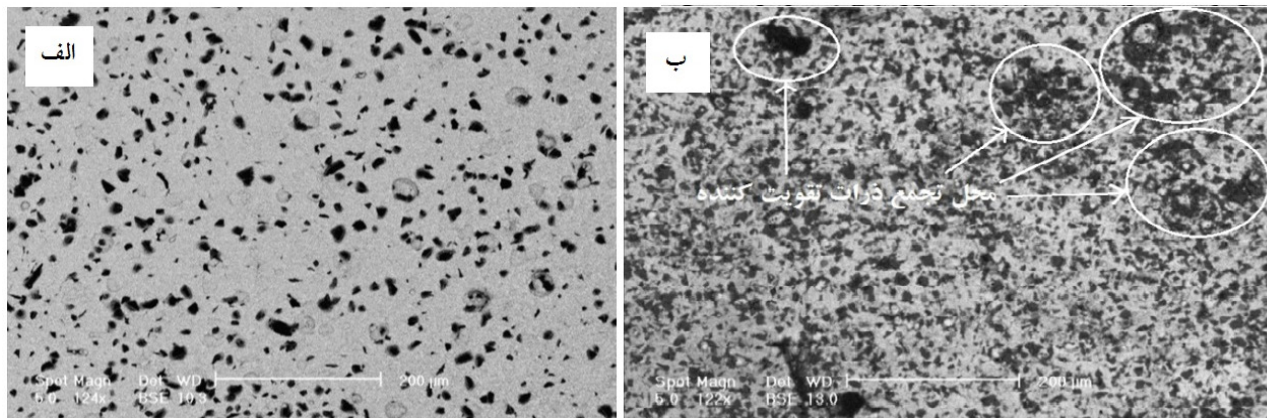
در مرحله نهایی از تحقیق، آزمون‌های خوردگی بر روی نمونه‌های فولادی در غیاب و حضور SiC در پوشش کرومات در محلول NaCl مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل از نمونه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی از آزمون پلاریزاسیون تافل، در جدول ۷ آورده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون، در نمونه بدون حضور SiC، نمودار تافل این پوشش رفتار اکتیو از خود نشان می‌دهد که می‌توان به خوردگی درون حفره‌های موجود بر روی پوشش نسبت داد.

مطابق با نتایج پلاریزاسیون تافل از نمونه با ۵٪ SiC، یک رفتار فعال قابل مشاهده است که می‌توان به خوردگی فعال درون حفرات اشاره کرد. در نمودار تافل در پتانسیل حدود ۲۵- میلی ولت یک کاهش جریان با افزایش پتانسیل مشاهده می‌شود که می‌توان به وجود محصولات خوردگی بر روی سطح نسبت داد که با افزایش پتانسیل، این محصولات از روی سطح جدا می‌شود و مجدداً دانسیته جریان با افزایش پتانسیل، افزایش می‌یابد. بر اساس رفتار پلاریزاسیون تافل نمونه همراه با ۱۵٪ SiC، یک رفتار خوردگی فعال مشاهده می‌شود که اثبات کننده خوردگی در درون حفره‌های موجود بر روی سطح پوشش است. مطابق با شکل ۹، در پتانسیل حدود صفر ولت، در نمودار تافل، کاهش دانسیته جریان مشاهده می‌شود که می‌توان به وجود محصولات خوردگی بر روی سطح نسبت داد که با افزایش پتانسیل، این محصولات از سطح جدا شده و روند قبلی ادامه می‌یابد.



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ نوری مربوط به مقطع پوشش نمونه‌های: (الف) دارای ۵ گرم SiC، (ب) دارای ۱۵ گرم SiC.

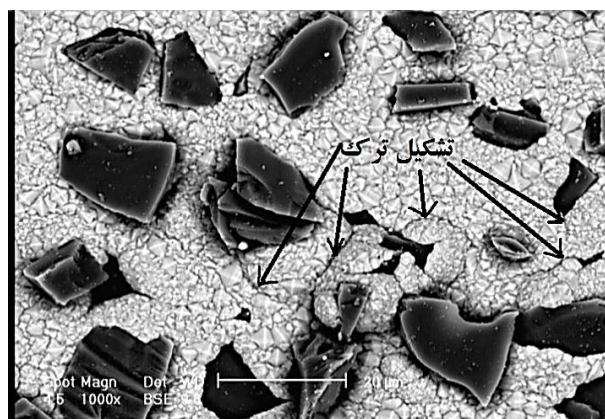




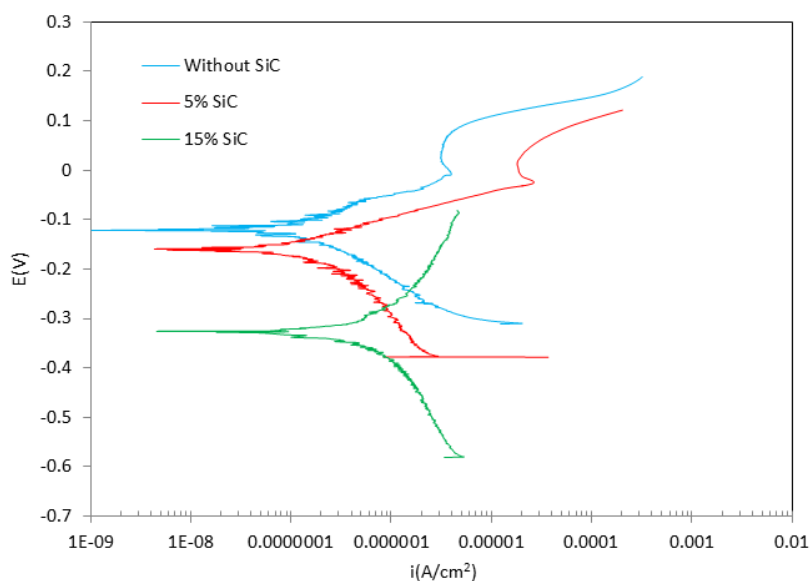
شکل ۶ - تصویر SEM از مورفولوژی پوشش‌های دارای الف) ۵ گرم SiC و ب) ۱۵ گرم SiC.



شکل ۸ - تصویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش ۱۵ گرم SiC و تجمع ذرات SiC در قسمت برآمدگی.



شکل ۷ - تشکیل ترک در اثر نشست ذرات تقویت کننده در سطح پوشش.



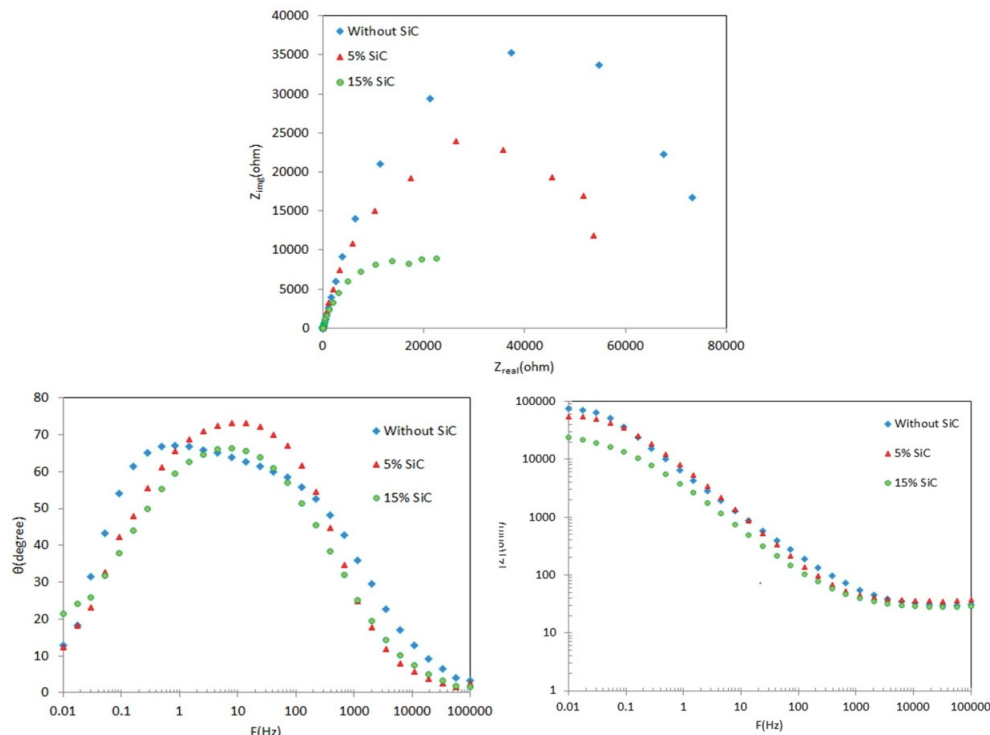
شکل ۹ - منحنی‌های پلاریزاسیون از نمونه‌های فولادی در حضور پوشش در محیط ۳/۵٪ از NaCl.

می‌شود. مقدار مقاومت داخل حفرات ( $R_{por}$ )، با توجه به مدار معادل بدست آمده، در حدود ۸۸۹۸۰ اهم است. امپدانس کل آن با توجه به نمودار بد مقاومتی ۱۰۵ هرتز است که مقاومت کل در برابر خوردگی را نشان می‌دهد. پهنای قله در نمودار بد فاز نیز نمایانگر پایداری لایه موجود است که هرچه این پهنای بیشتر باشد پایداری بیشتر لایه را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج امپدانس نمونه همراه با ۵٪ SiC، رفتار پوشش، مشابه با نمونه بدون SiC است و دارای یک ثابت زمانی است که مربوط به خوردگی حفره‌های موجود بر روی سطح پوشش می‌باشد. امپدانس کل برای این نمونه حدود  $۸ \times 10^4$  اهم می‌باشد. هرچه مقدار امپدانس کل، بالاتر باشد، مقاومت به خوردگی بالاتری بدست می‌آید. برای نمونه با ۱۵٪ SiC، دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود که حلقه‌ی اول همانند نمونه‌های قبلی نشان دهنده‌ی خوردگی از درون حفره‌های موجود در سطح پوشش است و حلقه دوم مربوط

در ادامه، رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی در شرایط مختلف، توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست، بد مقاومتی و بد فاز حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، در شکل ۱۰، نشان داده شده است. برای تحلیل داده‌های حاصل از منحنی‌های نایکوئیست و شبیه‌سازی رفتار خوردگی، بایستی نتایج بدست آمده را با یک مدار الکتريکی معادل، مطابقت داد. مدار معادل برای نمونه در غیاب SiC و در حضور ۵٪ SiC، در شکل ۱۱ و برای نمونه با ۱۰٪ SiC در شکل ۱۲، نشان داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده ناشی از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز، در جدول ۸ آورده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده، در نمونه بدون ذرات SiC، با توجه به نمودارهای امپدانس، یک ثابت زمانی نشان داده شده است که مربوط به خود پوشش است. این پوشش دارای تخلخل بوده و خوردگی پوشش از داخل حفرات پوشش آغاز

جدول ۷ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون

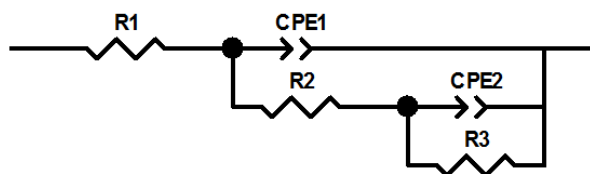
Coat	$E_{corr}$ (mv)	$I_{corr}$ (A)	$\beta_c$ (mv)	$\beta_a$ (mv)
Without SiC	-۱۱۶	$1/16 \times 10^{-7}$	۱۰۵	۸۱
5% SiC	-۱۵۵/۵۹	$1/38 \times 10^{-7}$	۱۱۲/۵	۶۴/۷۷
15% SiC	-۳۲۲/۳۸	$3 \times 10^{-7}$	۱۱۸/۹	۹۲/۷۷



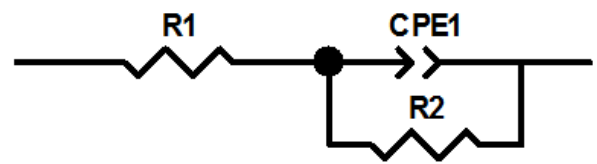
شکل ۱۰ - منحنی‌های بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از نمونه‌های فولادی در حضور پوشش در محیط ۳/۵٪ NaCl.

رویشی (SEM) از نمونه‌های مختلف پس از آزمون‌های خوردگی، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش میزان SiC در پوشش کامپوزیتی، مقدار خوردگی افزایش یافته است. با این حال، با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی، خوردگی در هر سه نمونه رخ داده است که در شکل، نشان داده شده است.

به نفوذ است که با وجود محصولات خوردگی در درون حفره‌ها، نفوذ یون‌های مخرب را از درون محلول به داخل برای رسیدن به سطح و یا نفوذ یون‌های سطح خورده شده (سطحی که در حال خورده شدن است) به درون محلول را با مشکل مواجه می‌کند. این نمونه به دلیل اینکه امپدانس کل کمتری نسبت به نمونه‌های قبلی دارد (۱۰۴ × ۳ اهم) مقاومت به خوردگی آن کمتر از نمونه‌های قبلی است. در مرحله نهایی از تحقیق، تصاویر میکروسکوپ الکترونی



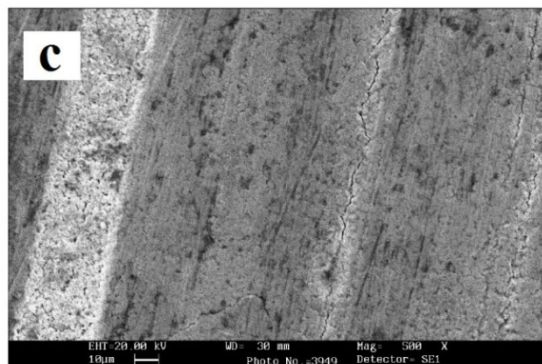
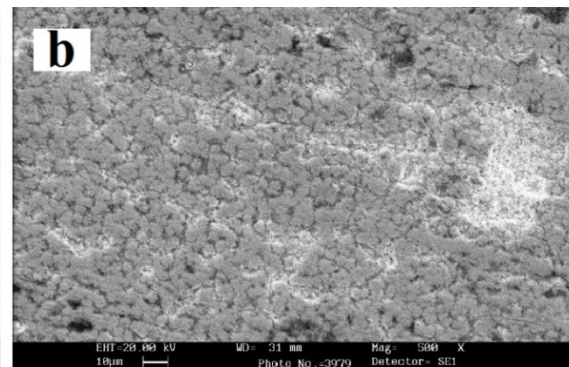
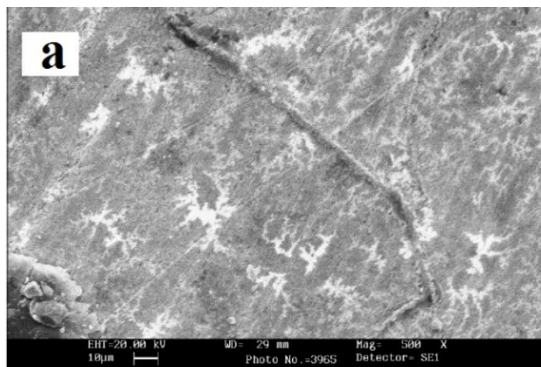
شکل ۱۲ - مدار معادل برای نمونه در حضور ۵٪ SiC.



شکل ۱۱ - مدار معادل برای نمونه در غیاب و حضور ۵٪ SiC.

جدول ۸ - پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

coat	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_{coat}$ (F)	$R_{por}$ ( $\Omega$ )	$C_{diff}$ (F)	$R_{diff}$ ( $\Omega$ )
Without SiC	۳۰/۲۲	$۳/۷۳ \times 10^{-۵}$	۸۹۸۰	---	---
5% SiC	۳۵/۴۹	$۲/۹۲ \times 10^{-۵}$	۵۹۳۹۵	---	---
15% SiC	۲۸/۶۸	$۶/۶۱ \times 10^{-۵}$	۲۰۱۴۲	$۴/۴۱ \times 10^{-۴}$	۴۰۰۰



شکل ۱۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی پس از آزمون خوردگی برای نمونه در (a) غیاب SiC و حضور (b) ۵٪ SiC و (c) ۱۵٪ SiC.

## نتیجه گیری

- ۱- نمونه با شرایط چگالی جریان پالسی ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح (Ra) ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبکاری ۵۷ ثانیه به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید.
- ۲- نمونه بهینه با میانگین ضخامت حدود ۴۰ میکرومتر و ضریب تغییرات ۰/۰۴، بیشترین ضخامت را داشته و دارای یکنواختی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر بود.
- ۳- مطابق با مقادیر نرخ رسوب اندازه‌گیری شده، زبری سطح زیرلایه تأثیر فراوانی بر روی تعیین شرایط بهینه دارد. در زبری‌های سطح بالاتر، به چگالی جریان‌های بالاتری در عملیات آبکاری نیاز است.
- ۴- برای پوشش در حضور مقادیر مختلف از SiC، با افزایش غلظت ذره تقویت کننده در حمام، میزان هم‌نشست ذرات در پوشش افزایش یافته و افزایش درصد SiC به ۱۵ درصد باعث تجمع موضعی ذرات و ایجاد ترک در پوشش و کاهش خواص خوردگی می‌گردد.
- ۱۰- مطابق با نتایج پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی با افزایش مقدار SiC در پوشش از صفر به ۵ و ۱۵ درصد، سرعت خوردگی افزایش می‌یابد.

## مراجع

- [۱] م. قربانی، پوشش دادن فلزات، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹۱)، صفحه ۸ و ۹.
- [۲] ف. کارگر، آبکاری در مقیاس نانو، چرتکه، (۱۳۹۰)، صفحه ۱۲ و ۱۳.
- [3] Ching, C. K. L and Y. Chao, Hardness Variation and Corrosion Behavior of As - Plated and Annealed Cr-Ni Alloy Deposits Electroplated in a Trivalent Chromium - Based bath, Surface & Coatings Technology, (2009), Pp. 3686-3691.
- [۴] ع. محمدی، پوشش نانو کامپوزیتی کروم سه ظرفیتی با ذرات کاربید تنگستن، دانشگاه تهران، تهران (۱۳۸۸)، صفحه ۲۶-۲۲.
- [5] L.N. Aimin Liang, Qiao Liu, Junyan Zhang, Structure Characterization and Tribological Properties of Thick Chromium Coating Electrodeposited From a Cr(III) Electrolyte, Surface & Coatings Technology, (2013), Pp. 23-26.
- [6] Q.L. Aimin Liang, Bin Zhang, Liwei Ni, Junyan Zhang, Preparation of Crystalline Chromium Coating on Cu Substrate Directly by DC Electrodepositing From Wholly Environmentally Acceptable Cr(III) Electrolyte, Materials Letters, (2014), Pp. 131-134.
- [7] Zeng, A, Liang, A and Zhang, J, Electrochemical Corrosion Behavior of Chromium - Phosphorus Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Baths, Electrochimica Acta 53, (2008), Pp. 7344-7349.
- [8] Kwon, S. C, Characterization of Intermediate Cr-C layer Fabricated by Electrodeposition in Hexavalent and Trivalent Chromium Baths, Surface and Coatings Technology, (2004). Pp. 15-19