



## بهبود سختی و ریزساختار پوشش‌های کروم سه ظرفیتی در حین عملیات حرارتی

سید وحید موسوی<sup>۱</sup>، بهروز موحدی<sup>۲</sup>، سعید اخوان<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فناوری های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

<sup>۲</sup>. دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم و فناوری های نوین، گروه مهندسی نانوفناوری

<sup>۳</sup>. شرکت صنایع هواپیماسازی ایران (هسا)

### چکیده

در این پژوهش به مطالعه اثر عملیات حرارتی بر روی پوشش کروم بدست آمده از حمام حاوی کروم سه ظرفیتی، بر سختی و ریزساختار پوشش، پرداخته شده است. پوشش کروم بهبود یافته می‌تواند جایگزین پوشش کروم سخت که از لحاظ زیست محیطی مخرب است، گردد. پوشش کروم سه ظرفیتی با ساختار آمورف، با استفاده از روش طراحی آزمایش با پارامترهای دما و زمان عملیات حرارتی و نوع سرمایش آنیل گردید. نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین میزان سختی مربوط به پوشش آنیل شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان آنیل ۱ ساعت و سرد کردن در کوره می‌باشد. دلیل افزایش سختی ایجاد پوشش کامپوزیتی به صورت ایجاد نانو کریستال‌های کروم و کاربید کروم در درون فاز زمینه با ساختار آمورف است.

**کلمات کلیدی:** آبکاری کروم سه ظرفیتی، عملیات حرارتی، میکرو سختی، کاربید کروم

<sup>1</sup>. s.vahidmooosavi@yahoo.com

## مقدمه

پوشش کروم سخت یکی از پرکاربردترین پوشش‌ها در صنعت می‌باشد ولی ترکیبات حمام کروم سخت شامل کروم شش ظرفیتی می‌باشد. کروم شش ظرفیتی ناپایدار و واکنش‌پذیر و به عبارت دیگر برای موجودات زنده مضر است [۱].

در سال‌های اخیر تلاش زیادی برای جایگزین کردن پوشش مناسبی به جای پوشش کروم سخت شده است. یکی از جایگزین‌ها، کروم سه ظرفیتی می‌باشد. این پوشش سازگار با محیط زیست اما دارای خواص مکانیکی پایین‌تری نسبت به کروم سخت است. اخیراً محققان با بهینه کردن شرایط و مواد، سعی در ایجاد پوشش‌دشته‌اند که بتواند خواص مناسبی داشته باشد. لذا در سالهای اخیر گرایش به استفاده از کروم سه ظرفیتی به جای کروم شش ظرفیتی افزایش یافته است. از چالش‌های مهم این روش آن است که استفاده از کروم سه ظرفیتی به کارآمدی کروم شش ظرفیتی نبوده و خواص ضعیف‌تری نسبت به آن از خود نشان داده است. لذا با تلاش برای بهبود خواص مکانیکی به خصوص سختی پوشش کروم حاصل از حمام کروم سه ظرفیتی می‌توان مشکلات زیست‌محیطی بوجود آمده را مرتفع نمود [۲].

در سال ۲۰۰۵ با کامپوزیت کردن کروم سه ظرفیتی با ذرات کاربید تنگستن، خواص سایشی این پوشش تا حدی افزایش یافت [۳]. در سال ۲۰۰۶ با بررسی اثرات ذرات  $Al_2O_3$  و  $SiC$  با وجود اگزالات کروم، ساختار پوشش مورد بررسی قرار گرفت [۴]. محققان در این مقاله با افزایش پتانسیل اضافی کاتدی، کارایی جریان را افزایش دادند. در سال ۲۰۰۸ پوشش  $Cr - Al_2O_3$  به همراه  $Al^{3+}$  ایجاد شد و خواص سایشی، خستگی و شکست به طور چشمگیری بهبود یافت [۵]. در همان سال با استفاده از نانو تیوب‌های کربنی به عنوان ویسکر، پوششی با سختی و کیفیت بالا ساخته شد [۶]. در سال ۲۰۱۱ محققان با بررسی اثر فرمیک اسید و کاربامید به عنوان عامل کمپلکس، موفق به تولید نانو کامپوزیتی با سختی بالا (در حد کروم سخت) و مقاوم به سایش بالا شدند [۷]. در سال ۲۰۱۲ پوشش کامپوزیتی  $WC-Cr$  با جریان پالسی ساخته شد که منجر به بهبود خواص سایشی نسبت به کروم تزئینی در شرایط بهینه بود [۸].

در این پژوهش سعی شده تا با بهینه سازی عملیات حرارتی بر پوشش کروم حاصل از حمام حاوی کروم سه ظرفیتی و ایجاد ساختار نانو کامپوزیتی سختی پوشش افزایش یابد.

## مواد و روش تحقیق

مواد تشکیل دهنده حمام مورد استفاده در جدول ۱ ارائه گردیده است. هر یک از اجزا نقش خاصی در فرآیند آبکاری دارند. از کروم کلراید در محلول الکترولیتی به عنوان منبع تامین کننده کروم سه ظرفیتی، از فرمیک اسید برای بهبود فرآیند آبکاری و همچنین به عنوان منبع کربن استفاده می‌شود. از آنجا که با انجام واکنش، غلظت یون هیدروژن تغییر می‌کند، لذا pH که یک عامل مهم در فرآیند آبکاری است

در حال تغییر است. برای کنترل pH در یک سطح معین از اسید بوریک به عنوان عامل بافر برای کنترل تغییرات ناگهانی pH در محلول استفاده می‌شود. برای افزایش یا کاهش pH از پتاسیم کلراید، پتاسیم هیدروکسید و اسید کلریدریک استفاده می‌شود. در بسیاری از موارد یون کروم قبل از رسوب اکسید می‌شود. برای جلوگیری از این موضوع می‌توان از آمونیوم برمید به عنوان عامل ضد اکسایش استفاده کرد. برم موجود در محلول قبل از کروم اکسید شده و از اکسید شدن کروم جلوگیری می‌کند. متغیرهای ثابت آبکاری در جدول ۲ نشان داده شده است.

پوشش کروم بدست آمده دارای ضخامتی در حدود ۴۰ میکرومتر بوده و ساختار آن آمورف است. برای بهبود خواص پوشش از الگوی طراحی آزمایش تاگوچی با متغیرهای دما و زمان عملیات حرارتی و همچنین نوع سرمایش عملیات حرارتی استفاده شده است. عامل‌ها و سطوح طراحی آزمایش در جدول ۳ نشان داده شده است. برای بررسی ساختار پوشش بدست آمده از عملیات حرارتی، پوشش تحت آنالیز پراش اشعه ایکس قرار گرفت. میکروسختی پوشش اندازه‌گیری شد و سپس با ارائه‌ی نتایج به نرم افزار minitab شرایط عملیات حرارتی بهینه گردید و تکرارپذیری آن آزمایش شد. سطح مقطع و سطح پوشش بهینه و خام با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

#### نتایج و بحث

نتایج آزمایش میکروسختی نمونه در شرایط مختلف در جدول ۴ آورده شده است. عدد سختی بر حسب ویکرز و با بار ۲۵ گرم و زمان نشست ۱۰ ثانیه است. مقدار پارامترهای بهینه برای آزمایش عملیات حرارتی به منظور افزایش سختی، آزمایش با دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد زمان ۶۰ دقیقه و سرد کردن آرام در کوره اعلام شد. شرایط بهینه مشخص و تکرارپذیری آن تایید شد. سختی نمونه‌ی بهینه در حدود ۸۲۰ ویکرز بود.

اثرات پروب سختی‌سنجی با بارهای متفاوت بر روی سطح پوشش مورد بررسی قرار گرفت مشخص شد در نمونه‌های آمورف و یا عملیات حرارتی شده در دما و زمان کم، تافنس شکست بهتر از نمونه‌های کریستالی است. اندازه دانه‌ها از رابطه ویلیامسون-هال محاسبه شده است.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود کریستاله شدن فاز آمورف نیازمند دما و زمان می‌باشد و دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد شروع می‌شود. فاز کاربید کروم در دماهای پایین‌تر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل نشده و برای ایجاد آن نیاز به دماهای بالاتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد به همراه زمان کافی برای تشکیل کاربیدها است. با مقایسه شکل ۱ و جدول ۴ این نتیجه بدست می‌آید که تشکیل فاز کریستالی به افزایش میزان سختی پوشش کمک می‌کند و با افزایش دما و زمان عملیات حرارتی و ایجاد کاربیدهای ریز کروم درون فاز کریستالی سختی نیز بهبود می‌یابد. افزایش بیش از ۶۰۰ درجه سانتیگراد منجر به کاهش چسبندگی، سوختگی پوشش و کاهش خواص مکانیکی شد.

تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه‌ی بهینه در بزرگمایی‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود میکروترک‌های ایجاد شده در فرآیند آبکاری بعد از عملیات حرارتی نیز وجود

دارند. بیشترین میزان سختی پوشش‌های گزارش شده توسط نوان<sup>۱</sup> [۹] و در حدود ۱۶۳۶ ویکرز بوده است. علت این تفاوت با نتایج این پژوهش‌ها این است که آزمایش سختی با وسیله‌ی نانو فرو رونده توسط نوان انجام شده است. بیشترین سختی بگزارش شده توسط زنگ<sup>۲</sup> [۵ و ۶] نیز در حدود ۹۰۰ ویکرز بود که با مشابه نتیجه‌ی این پژوهش است. این نمونه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱ ساعت عملیات حرارتی شده بود. سرعت سرمایش و تاثیر پارامترهای عملیات حرارتی بر روی تشکیل فازها مورد بررسی قرار نگرفته است.

برای بررسی اثر عملیات حرارتی بر روی پوشش سطح مقطع پوشش قبل و بعد از عملیات حرارتی با میکروسوپ الکترونی رویشی مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳ سطح مقطع نمونه قبل از عملیات حرارتی می‌باشد. با مقایسه‌ی تصاویر سطح مقطع پوشش، قبل و بعد از عملیات حرارتی، مشخص می‌شود که عملیات حرارتی، چسبندگی پوشش را کاهش می‌دهد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، علت کاهش چسبندگی ایجاد فازهای جدید و تنش‌ها در زیرلایه می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

(۱) با بررسی تاثیر پارامترهای عملیات حرارتی نظیر دما و زمان عملیات حرارتی و همچنین نحوه‌ی سرمایش بر روی تشکیل فازها و خواص آن، مشخص شد که با انجام عملیات حرارتی، فاز آمورف کروم به فاز کریستالی تبدیل شده و در برخی شرایط کاربرد کروم نیز تشکیل می‌شود.

(۲) کریستالی شدن فاز آمورف و همچنین ایجاد کاربرد کروم نیازمند دما و زمان کافی است.

(۳) نمونه‌ی پهنه‌ی معرفی شده با هدف افزایش سختی، نمونه‌ی یا شرایط: دمای عملیات حرارتی ۶۰۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۶۰ دقیقه و سرد کردن در کوره است. نمونه پهنه دارای سختی در حدود ۸۲۰ ویکرز بود که درمقایسه‌ی با نمونه‌ی عملیات حرارتی شده که دارای سختی در حدود ۴۰۰ ویکرز است بهبود چشمگیری داشت.

(۴) عملیات حرارتی با وجود افزایش سختی باعث کاهش چسبندگی پوشش می‌شود.

### مراجع

۱. گ.م. متالورژی، آبکاری کرم سخت، انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی شریف ۱۳۷۰.

۲. م. قربانی پوشش دادن فلزات، انتشارات علمی دانشگاه شریف ۱۳۹۱.

۳. Z. Abdel Hamid, Electrodeposition and characterization of chromium-tungsten carbide composite coatings from a trivalent chromium bath, surface and interface analysis, (2005).

۴. N.A.P. E. N. Lubnin, and Yu. M. Polukarov, Chromium Electroplating from Sulfate-Oxalate Solutions Containing Nanoparticles of Alumina and Silicon Carbide, new materials and coating, (2007).

<sup>1</sup> S.C. Kwon

<sup>2</sup> Z.Zeng

۵. A.L. Zhixiang Zeng, Junyan Zhang, Electrochemical corrosion behavior of chromium-phosphorus coatings electrodeposited from trivalent chromium baths, *Electrochimica Acta*, (2008) 7344–7349.
۶. Z.Zeng. Bin liu , Y.L. , Mechanical properties of hard Cr-MWNT composite coatings, *Surface & Coatings Technology*, (2009) 3610–3613.
۷. Danilov, F.I 2001. Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Appl. Surf. Sci.*: 257
۸. Rezaei-Sameti, M 2012. The effects of pulse electrodeposition parameters on morphology, hardness and wear behavior of nano-structure Cr-WC composite coatings. *J. Mol. Struct.*: 23.
۹. S.C. Kwon, Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths, *Surface and Coatings Technology*, (2004).

جدول ۱: اجزاء حمام کروم سه ظرفیتی

نقش	مقدار	اجزا حمام
منع کروم	۰/۵ مولار	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
منع کربن	۰/۸ مولار	$\text{HCOOH}$
عامل بافر	۰/۰۶۵ مولار	$\text{H}_3\text{BO}_3$
کنترل pH	۱ مولار	$\text{KCl}$
کنترل pH	۱ مولار	$\text{NH}_4\text{Cl}$
عامل ضد اکسایش کروم	۱۰ گرم بر لیتر	$\text{NH}_4\text{Br}$
منع $\text{Al}^{3+}$ برای توزیع یکنواخت	۸ گرم بر لیتر	$\text{AlCl}_3$

جدول ۲: شرایط آبکاری کروم

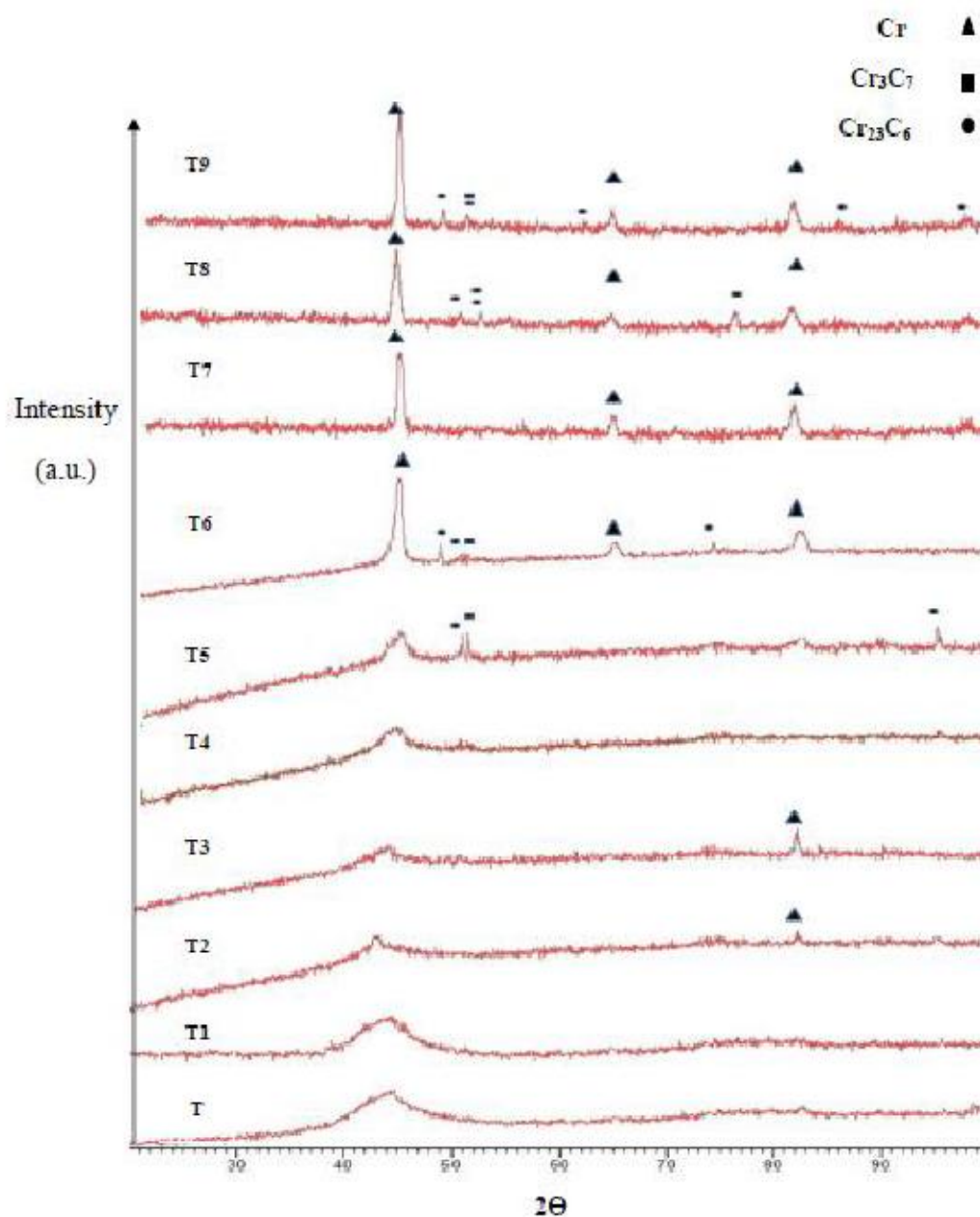
مقدار	پارامتر
گرافیتی	نوع آند
۵ سانتی متر	فاصله بین آند و کاتد
همزن مغناطیسی	نوع تلاطم
مس	نوع زیرلایه
۲۸ سانتیگراد	دما
۱/۷	pH
مستقیم	نوع جریان
۱۲۰ دور بر دقیقه	سرعت همزن
۱۵ آمپر بر دسی متر مربع	چگالی جریان

جدول ۳: عامل‌ها و سطوح آزمایش

	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
دمای عملیات حرارتی بر حسب سانتیگراد	۲۵۰	۴۲۵	۶۰۰
زمان عملیات حرارتی بر حسب دقیقه	۲۰	۴۰	۶۰
نحوه سرمایش	در آب	در هوا	در کوره

جدول ۴: نتایج میکروسختی

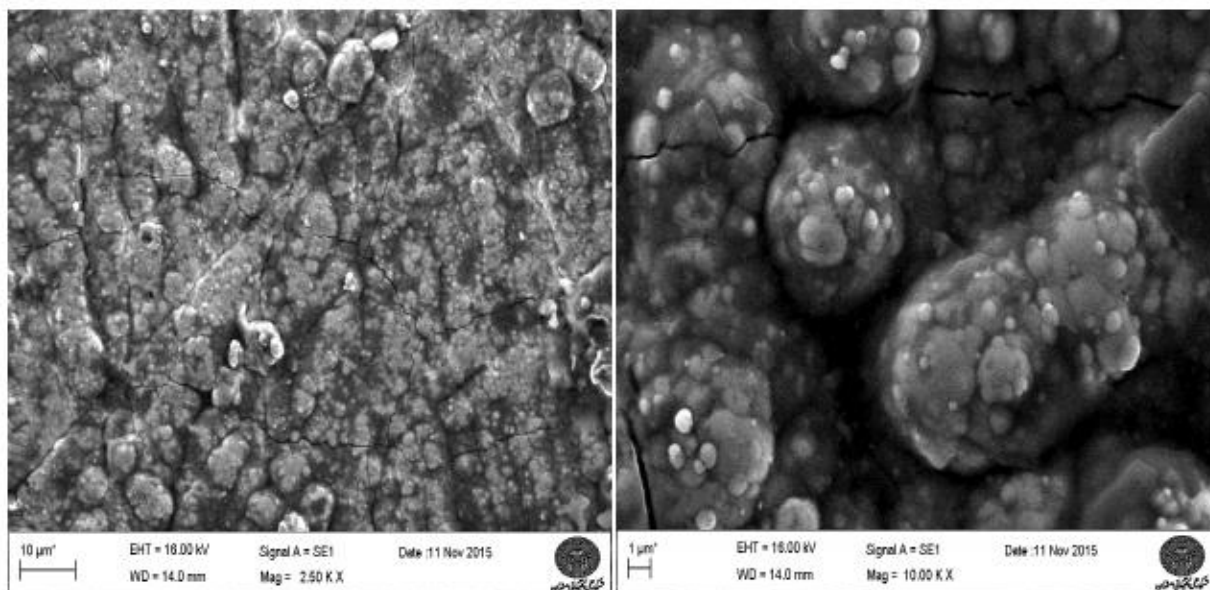
اندازه دانه	ساختار کریستالی	میکروسختی Hv	دمای عملیات حرارتی (سانتیگراد)	زمان عملیات حرارتی (دقیقه)	نحوه سرمایش	آزمایشات
	آمورف	۳۹۵	عملیات حرارتی نشده			T
	آمورف	۴۲۰	۲۵۰	۲۰	در کوره	T۱
	آمورف	۴۰۲	۲۵۰	۴۰	در هوا	T۲
	آمورف	۴۳۰	۲۵۰	۶۰	در آب	T۳
	آمورف	۳۹۱	۴۲۵	۲۰	در هوا	T۴
	آمورف کریستالی	۵۱۲	۴۲۵	۴۰	در آب	T۵
۳۰ nm	کریستالی	۸۱۶	۴۲۵	۶۰	در کوره	T۶
۷۰ nm	کریستالی	۶۲۴	۶۰۰	۲۰	در آب	T۷
nm ۱۰۰ <	کریستالی	۶۹۰	۶۰۰	۴۰	در کوره	T۸
nm ۱۰۰ <	کریستالی	۷۱۷	۶۰۰	۶۰	در هوا	T۹



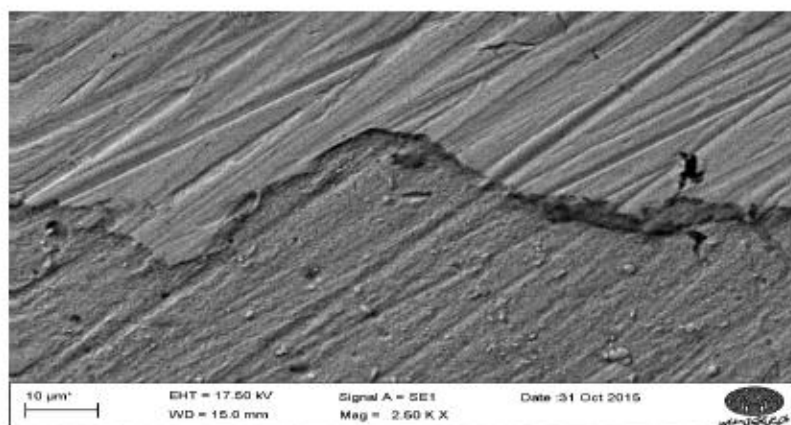
شکل ۱: نتایج آنالیز XRD برای نمونه‌های (T) بدون عملیات حرارتی و (T1-T9) عملیات حرارتی شده طبق الگو



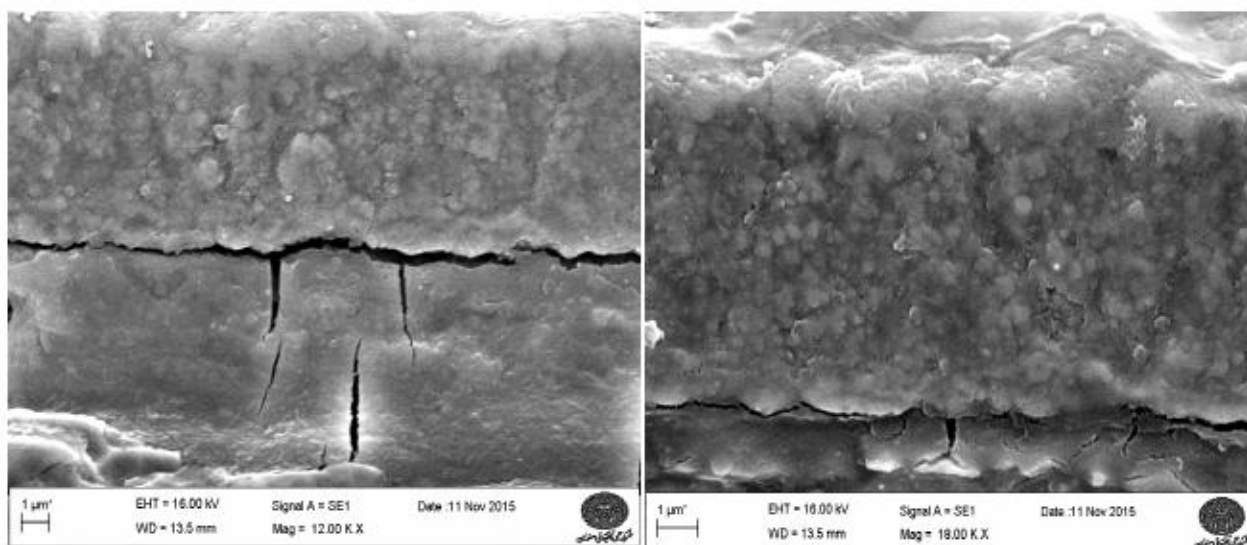
شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی سطح نمونه پهنه‌ی عملیات حرارتی شده با بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی سطح مقطع پوشش قبل از عملیات حرارتی



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی سطح مقطع پوشش پهنه در بزرگنمایی‌های مختلف

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح