



## بهینه‌سازی شرایط آبکاری پوشش کروم از حمام کروم سه ظرفیتی و بررسی تأثیر زبری سطح زیرلایه

سیدوحید 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 نانو فناوری

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

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

### چکیده

در این مقاله به مطالعه شرایط بهینه‌سازی برخی پارامترهای مهم آبکاری مانند زبری سطح زیرلایه، دانسیته جریان آبکاری و زمان آبکاری به منظور دستیابی به پوششی یکنواخت و ضخامت مناسب پرداخته شده است. به منظور بررسی اثر زبری سطح بر روی فرآیند آبکاری، نرخ رسوب پوشش در شرایط مختلف اندازه‌گیری و نحوه‌ی رسوب‌نشینی ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که یکنواختی بیشتر پوشش در زبری سطح Ra برابر ۰/۳۲۵ میکرومتر، جریان ۱۰ آمپر بر دسی‌مترمربع و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه بدست آمد. همچنین زبری سطح اثر چشمگیری در نرخ رسوب پوشش کروم و همچنین شرایط بهینه آبکاری داشت به گونه‌ای که در زبری سطح-های بالاتر به چگالی جریان‌های بالاتری برای آبکاری نیاز است.

**کلمات کلیدی:** آبکاری کروم سه ظرفیتی، زبری سطح زیرلایه، دانسیته جریان، زمان آبکاری، نرخ رسوب

<sup>۱</sup>. s.vahidmoosavi@yahoo.com

## مقدمه

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 است. کروم شش ظرفیتی ناپایدار و واکنش پذیر است و برای موجودات زنده مضر می‌باشد. 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. استفاده فراوان این عنصر در صنعت و با توجه به خطرات زیست محیطی که این عناصر بعد از بازگشت به طبیعت دارند، سازمان‌های حامی محیط زیستی را بر آن داشته تا در سال‌های اخیر فرآیند پوشش کاری کروم سخت را محدود کرده و یا حتی ممنوع کنند. 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 [۱-۴].

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی توسط محققان در راستای ایجاد پوشش کروم سه ظرفیتی با خواص و شرایط مناسب آبکاری شده است. در سال ۲۰۰۷ با بررسی اثر جریان پالسی و مستقیم بر روی آبکاری کروم سه ظرفیتی این نتیجه حاصل شد که افزایش کارایی جریان، با جریان مستقیم بیشتر ممکن می‌باشد و همچنین سرعت چرخش بهینه‌ای را برای کاتد چرخان ارائه شد [۵]. در سال ۲۰۱۱، بررسی اثر وجود فرمیک اسید و کاربامید به عنوان عامل کمپلکس، منجر به تولید نانو کامپوزیتی با سختی بالا (در حد کروم سخت) و مقاوم به سایش شد [۶]. در همان سال راه حلی برای مشکلات بوجود آمده در آبکاری کروم سه ظرفیتی ارائه گردید. براساس این طرح با استفاده از لیگاندهای مناسب و پوشش دهی همزمان با عناصر دیگر، پوششی با کیفیت و خواص سایشی مناسب بدست آمد [۷-۱۰].

از جمله مشکلات آبکاری کروم سه ظرفیتی، عدم یکنواختی ضخامت و همچنین چسبندگی کم آن به زیرلایه می‌باشد. مشکل یکنواختی، با ایجاد شرایط بهینه و مشکل عدم چسبندگی معمولاً با ایجاد زبری روی سطح زیرلایه مرتفع می‌شود. در این پژوهش سعی شده است شرایط بهینه‌ای برای سه پارامتر مهم از قبیل زبری سطح زیرلایه، دانسیته جریان آبکاری و زمان آبکاری با هدف ایجاد پوششی یکنواخت به منظور کارایی بهتر معرفی شود و همچنین تاثیر زبری سطح بر نرخ رسوب ارزیابی گردد.

## 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 و 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 آن جلوگیری می‌کند.

به منظور جلوگیری از آلودگی الکترولیت، از آند گرافیتی استفاده شده است. فاصله بین آند و کاتد ثابت و برابر ۵ سانتی‌متر و برای ایجاد تلاطم در محلول به دلیل جلوگیری از کمبود یون در اطراف کاتد از همزن مغناطیسی با سرعت ثابت ۱۲۰ دور بر دقیقه استفاده شده است. دمای حمام و pH نیز ثابت و به ترتیب برابر ۲۵ درجه سانتیگراد و ۱/۷ در نظر گرفته شد و جریان نیز از نوع مستقیم می‌باشد.

زیرلایه‌های مورد استفاده در این آزمایش مس خالص و علت انتخاب آن، در دسترس بودن، ارزان بودن و کاربرد بسیار بالای آن در صنعت و همچنین امکان ایجاد آن بر روی انواع فلزات و نافلزات می‌باشد. نمونه‌ها به صورت ورقه‌هایی با ضخامت یک میلی‌متر تهیه شدند که توسط دستگاه پانچ به قرص‌های دایره‌ای شکل به قطر ۱/۲ سانتی‌متر تبدیل گردید. روی نمونه‌ها، سه سطح زبری متفاوت ایجاد شده است. زبری‌ها توسط سمباده ۶۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ ایجاد گردیدند. میانگین Ra ها به ترتیب (۰/۷۴۱، ۰/۳۲۵، ۰/۲۷۵) میکرومتر بود. برای زدودن مواد آلی نظیر روغن و یا گریس، ابتدا نمونه به مدت یک دقیقه داخل الکل قرار گرفت و سپس از حمام التراسونیک با توان ۶۵۰ وات به مدت ۳۰ ثانیه استفاده گردید. در پایان، کمی قبل از انجام عملیات آبکاری، نمونه به مدت ۳۰ ثانیه در اسید کلریدریک ۱۵ درصد حجمی قرار داده شد.

طراحی آزمایش، تحلیل آماری و ارزیابی شرایط بهینه با الگوی تاگوچی و توسط نرم‌افزار Minitab، نسخه ۱۸ انجام شده است. هدف، رسیدن به پوششی یکنواخت و ضخامت مناسب است. نحوه انتخاب سطوح به گونه‌ای بوده که ابتدا پایین‌ترین سطحی که پوشش قابل قبولی بدست آید انتخاب و سپس بالاترین سطح نیز به همین صورت انتخاب شده و سپس سطوح میانی بر حسب تعداد سطوح انتخابی، مشخص شدند. در حین عملیات آبکاری وزن نمونه به همراه پوشش اندازه‌گیری شد و نمودار آن بر حسب زمان و یا به عبارتی نرخ رسوب رسم گردید و نحوه رسوب‌نشینی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت تصویربرداری از سطح پوشش و به منظور شناسایی فاز و ساختار کریستالی از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای بررسی یکنواختی پوشش، نمونه‌ها برش داده شده و در اپوکسی مانت گردید و سپس سطح مقطع نمونه با میکروسکوپ نوری مشاهده گردید.

## نتایج و بحث

نتایج حاصل از آزمایش ضخامت و اطلاعات آماری آن در جدول ۲ آورده شده است. میانگین ضخامت ها محاسبه و انحراف معیار آن بدست آمد. ضریب تغییرات از تقسیم انحراف معیار بر میانگین ضربدر ۱۰۰ محاسبه شد. ضریب تغییرات می تواند معیاری از یکنواختی پوشش باشد.

خروجی نرم افزار برای بهینه سازی شرایط آبکاری با هدف یکنواختی بیشتر، مربوط به شرایط با چگالی جریان ۱۰ آمپر بر دسی مترمربع، زبری سطح با  $Ra = 0.325$  میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه می باشد. همانطور که در جدول ۲ ملاحظه می شود، شرایط ذکر شده دارای پوششی با ضریب تغییرات کمتر و لذا یکنواخت تر می باشد. نمونه  $T_3$  با شرایط چگالی جریان ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع، زبری سطح  $0.325$  میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه به عنوان نمونه بهینه معرفی شد.

با بررسی های انجام شده مشخص گردید نرخ رسوب و ضخامت پوشش در زبری سطح متفاوت دارای تغییر چشمگیری است. نمودارهای نرخ رسوب با اندازه گیری نقطه به نقطه ی وزن نمونه در زمان های مختلف برای نمونه های با زبری سطح و چگالی جریان های متفاوت، در شکل ۱ نشان داده شده است. وزن نمونه های پوشش دار از وزن نمونه های بدون پوشش تقسیم بر سطح بدست می آید.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود نرخ رسوب برای زبری های مختلف متفاوت است. زبری سطح می تواند یکی از علل تفاوت در مقدار بهینه چگالی جریان در منابع مختلف باشد. با توجه به شکل ۱ ملاحظه می شود که در جریان های بالا، نرخ رسوب در نمونه ی با زبری سطح بالا، بیشتر است. علت این امر می تواند تغییر مساحت سطح باشد. با وجود یکسان بودن سطح ظاهری (قرص با قطر ۱/۲ سانتی متری)، سطح اصلی با وجود پستی و بلندی های زیاد در مقیاس میکرومتری، می تواند چندین برابر سطح ظاهری باشد. در شکل ۱ ب نیز نمودار نرخ رسوب کروم در جریان ۱۰ آمپر بر دسی مترمربع ترسیم شده است. همانطور که ملاحظه می شود در جریان های پایین نرخ رسوب برای سطوح با زبری کمتر، بیشتر است.

در آزمایشات انجام شده مشاهده شد که با افزایش پتانسیل در زمان های زیاد، فلز رسوب کرده به تدریج به اکسید فلز تبدیل می شود و مقاومت الکتریکی را به شدت افزایش می دهد و دستگاه برای ایجاد جریان ثابت، پتانسیل را افزایش می دهد. افزایش پتانسیل تا جایی ادامه می یابد که اغلب فلز رسوب کرده به اکسید فلز که نیمه رسانا است تبدیل می شود و پوشش دهی متوقف می گردد. لذا برای افزایش ضخامت پوشش کروم در آبکاری در حمام حاوی کروم سه ظرفیتی باید از جریان های پایین استفاده کرد. البته ناگفته نماند کاهش چگالی جریان حد داشته و پایین تر از آن رسوب نشینی فلز انجام نخواهد شد.

همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می شود از پوشش در زمان های مختلف آبکاری، توسط میکروسکوپ نیروی اتمی تصویربرداری شده است. قبل از شروع عملیات آبکاری شیارهای ایجاد شده به خوبی مشخص است. بعد شروع آبکاری همانطور که از نمودارهای نرخ رسوب مشخص بود، رسوب نشینی با سرعت بالایی شروع شده و ابتدا شیارها توسط فلز رسوب پر شده و بعد از هم سطح شدن شیارها، اتم ها در مکان های مستعد رشد نشسته و به

صورت ستونی رشد کردند. همانطور که در شکل ۳ ملاحظه می شود پوشش بدست آمده به صورت به آمورف می باشد.

با بررسی تغییرات پتانسیل در زمان های مختلف آبکاری انتظار میرفت که اتفاقی نظیر رشد غیریکنواخت یا تغییری در مورفولوژی پوشش در نقاط حوالی ۵۰۰ ثانیه بیافتد که می تواند ناشی از رشد غیریکنواخت پوشش یا تشکیل میکروترک های معروف پوشش کروم باشد. با تصویربرداری از سطح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۴) میکروترک ها به خوبی مشخص می باشد.

### نتیجه گیری

(۱) نمونه با شرایط چگالی جریان ۱۰ آمپر بر دسی مترمربع، زبری سطح (Ra) ۰/۳۲۵ میکرومتر و زمان آبکاری ۶۰ دقیقه به عنوان نمونه بهینه آبکاری انتخاب شد. نمونه بهینه با میانگین ضخامت حدود ۴۰ میکرومتر و ضریب تغییرات ۰/۴، بیشترین ضخامت را داشته و دارای یکنواختی بهتری نسبت به نمونه های دیگر بود

(۲) نرخ رسوب اندازه گیری شد و نشان داد زبری سطح زیر لایه تأثیر فراوانی بر روی تعیین شرایط بهینه دارد. در زبری های سطح بالاتر، به چگالی جریان های بالاتری در عملیات آبکاری نیاز است

### مراجع

۱. متالورژی، گ.م.، آبکاری کرم سخت. ۱۳۷۰: انتشارات جهاد دانشگاهی صنعتی شریف
۲. durney, I.j., *electroplating engineering handbook*, ed. 4. 1971, U.S: Van nostrand reinhold
۳. metallurgists, I.o., *Effects of surface on behaviour of metals*. 1979, london.
۴. vanatabe, t., *Electrodeposition the materials science of coatings and substrates*, ed. 2. 1990: Macmillan Publishing Company.
۵. J.H. Chang, F.Y.H., M.J. Liao, C.A. Huang, *A study of direct- and pulse-current chromium electroplating on rotating cylinder electrode (RCE)*. Applied Surface Science, 2007: p. 6829–6834.
۶. V.S. Protsenko, F.I.D., V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, M. Kim b, J.Y. Lee, *Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath*. Thin Solid Films, 2011: p. ۳۸۳–۳۸۰ .
۷. Roberto Giovanardi, G.O., *Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions*. Surface & Coatings Technology, 2011: p. 3947–3955.
۸. Association, T.N.W.M.O., *Pollution Prevention Technology Profile Trivalent Chromium Replacements for Hexavalent Chromium Plating*. 2003, The Occupational Safety and Health Administration.
۹. Chen-En Lu, N.-W.P., Kung-Hsu Hou, Chun-Chieh Tseng, *The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium*. Applied Surface Science, 2013: p. 544– 551.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

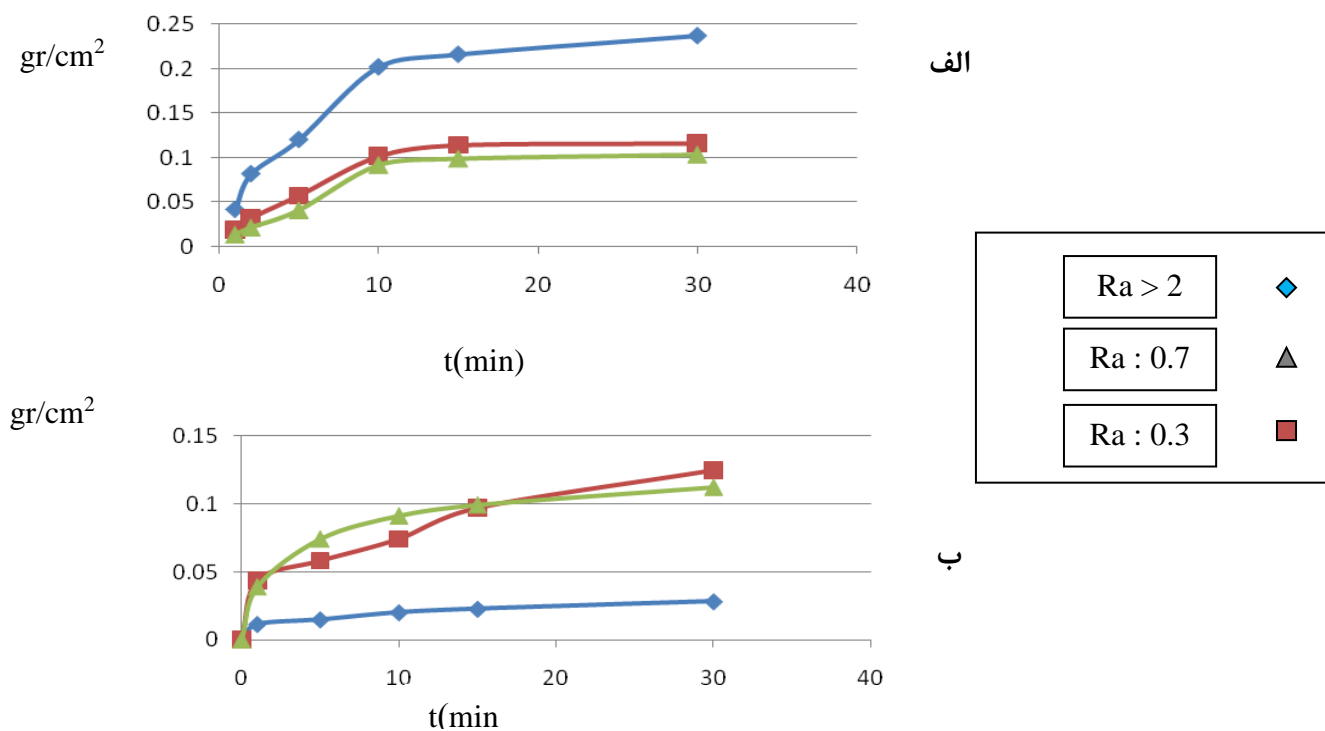
۱۰. Ching An Huang, Y.W.L., Chi Yu, Chun-Chen Yang *Role of carbon in the chromium deposit electroplated from a trivalent chromium-based bath*. *Surface & Coatings Technology* :۲۰۱۱ ,p. 3461–3466.

جدول ۱: اجزاء حمام کروم سه ظرفیتی مورد استفاده

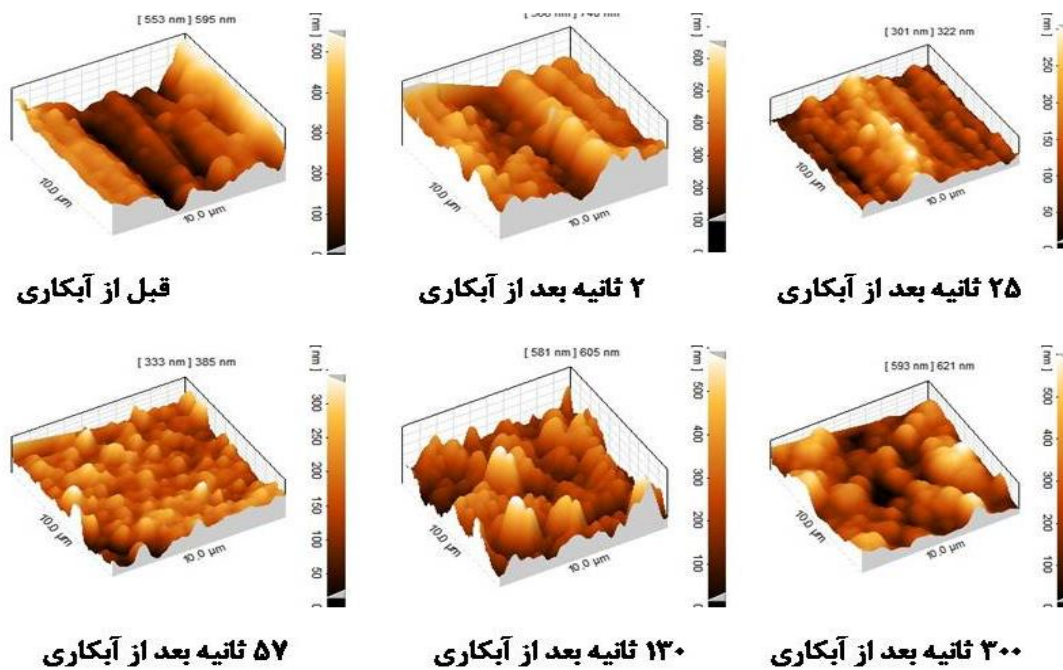
نقش	مقدار	اجزا حمام
منبع کروم	۰/۵ مولار	CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
منبع کربن	۰/۸ مولار	HCOOH
عامل بافر	۰/۰۶۵ مولار	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
کنترل pH	۱ مولار	KCl
کنترل pH	۱ مولار	NH <sub>4</sub> Cl
عامل ضد اکسایش کروم	۱۰ گرم بر لیتر	NH <sub>4</sub> Br
منبع Al <sup>3+</sup> برای رسوب و توزیع یکنواخت	۸ گرم بر لیتر	AlCl <sub>3</sub>

جدول ۲: نتایج آزمون ضخامت سنجی و یکنواختی پوشش

ضریب تغییرات	انحراف معیار	میانگین ضخامت (μm)	زبری سطح (μm)	زمان آبکاری (دقیقه)	چگالی جریان (A/dm <sup>2</sup> )	شماره نمونه آزمایش
۰/۴۶	۰/۸۳۶	۱/۸	۰/۲۷۶	۲۰	۱۰	T <sub>1</sub>
۰/۲۵	۱/۴۶	۵/۸	۰/۷۴۱	۴۰	۱۰	T <sub>2</sub>
۰/۰۴	۱/۶۴	۴۰/۲	۰/۳۲۵	۶۰	۱۰	T <sub>3</sub>
۰/۱۸	۱/۱۴	۶/۴	۰/۳۲۵	۲۰	۲۰	T <sub>4</sub>
۰/۱۹	۵/۳۹	۲۸	۰/۷۴۱	۴۰	۲۰	T <sub>5</sub>
۰/۳۲	۲/۰۷	۶/۴	۰/۲۷۶	۶۰	۲۰	T <sub>6</sub>
۰/۳۸	۷/۰۲	۱۸/۴	۰/۷۴۱	۲۰	۳۰	T <sub>7</sub>
۰/۲۵	۲/۵۵	۱۰	۰/۲۷۶	۴۰	۳۰	T <sub>8</sub>
۰/۴۰	۸/۲۵	۲۰/۲	۰/۳۲۵	۶۰	۳۰	T <sub>9</sub>



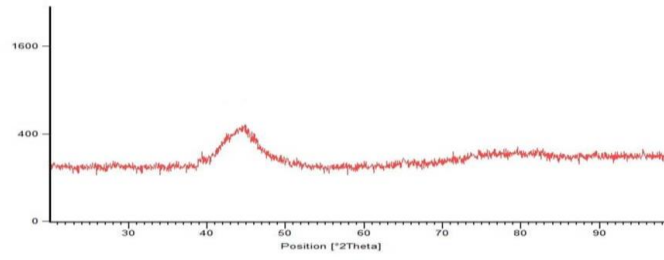
شکل ۱: نمودار نرخ رسوب با جریان‌های الف (۴۰ و ب) ۱۰ آمپر بر دسی متر مربع و با زبری‌های متفاوت



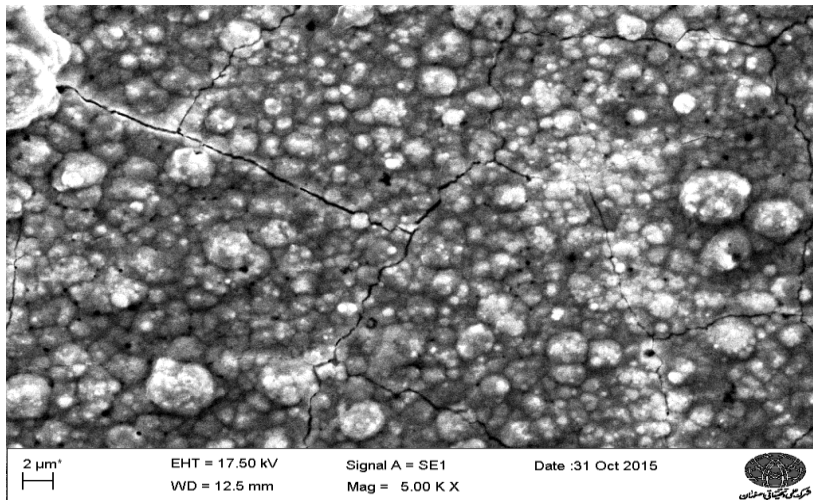
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح در مراحل مختلف آبکاری



شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۳: آزمون پراش پرتوی ایکس



شکل ۴: تشکیل میکروتَرَک‌ها بعد گذشت حدود ۵۰۰ ثانیه از زمان شروع آبکاری