



## Surface Morphology and Wear Behaviour of Chromium Coatings Produced by DC and Pulse Electroplating

Alireza Saghaiannejad<sup>1\*</sup>, Alireza Nasr<sup>2</sup>, Ahmad Saatchi<sup>3</sup>

1- M.Sc. Student, Islamic Azad University, Najafabad Branch, Isfahan, Iran

2- Department of Materials Science and Engineering, Malek Ashtar University, Isfahan, Iran

3- Islamic Azad University, Najafabad Branch, Isfahan, Iran

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 May 2010

Accepted 15 Jun. 2010

#### Keywords:

Chromium Electroplate

Pulse Plating

Duty Cycle

Wear

### ABSTRACT

Pulse plating processes are widely used in a variety of industrial applications to improve corrosion resistance and mechanical properties of metals and alloys surfaces. In this study chromium plate is deposited on the surface of a st37 steel plate from a standard chromium plating bath using direct and pulse current electroplating method. Among different pulse parameters, duty cycle was optimized to obtain better properties. Surface morphology and coating thickness were investigated using scanning electron and optical microscopes. Wear properties and friction coefficient were investigated using a pin-on-plate reciprocating wear machine. The results showed that the crystal growth and grain size significantly depend on the duty cycle and on/off time ratio. Decreasing duty cycle, cause to uniform and fine grain size, increased resistant to wear and changing morphology of the coating from needle like to cubic structure.

\*Corresponding author: Alireza Saghaiannejad, [asaghaian@smt.iaun.ac.ir](mailto:asaghaian@smt.iaun.ac.ir)



## بررسی مورفولوژی سطحی و رفتار سایشی پوشش‌های کرم حاصل از آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم و منقطع

سید علیرضا سقائیان نژاد<sup>۱\*</sup>، علیرضا نصر اصفهانی<sup>۲</sup>، احمد ساعتچی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- عضو هیئت علمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

۳- استاد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۳/۲۵ واژگان کلیدی: پوشش الکتروشیمیایی کرم آبکاری منقطع سیکل کاری سایش	آبکاری با جریان منقطع از جمله فرایندهایی است که به طور گسترده برای کاربردهای صنعتی به منظور بهبود مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی فلزات و آلیاژها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق پوشش کرم از حمام آبکاری کرم استاندارد توسط جریان مستقیم و منقطع بر روی سطح یک ورق فولادی از جنس st37 ایجاد شد. از بین پارامترهای جریان منقطع، سیکل کاری مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی مورفولوژی و اندازه‌گیری ضخامت پوشش از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی و جهت بررسی خواص سایشی پوشش از آزمون سایش پین روی صفحه استفاده شد. نتایج نشان داد که ضخامت پوشش و دانه‌بندی آن وابستگی زیادی به سیکل کاری و نسبت زمان روشن و خاموش دارد؛ به طوری که کاهش سیکل کاری، موجب کاهش ضخامت پوشش و ریز شدن دانه‌بندی و تغییر مورفولوژی از حالت هرمی مثلثی شکل به حالت مکعبی و افزایش مقاومت به سایش خواهد شد.

## ۱- مقدمه

حاصل، عاری از ترک باشد. بطور کلی پوشش‌های حاصل از جریان منقطع دارای تنش‌های کششی کمتری هستند که سبب کاهش سختی این پوشش‌ها خواهد شد [۴].

عمده‌ترین عیب پوشش‌های عاری از ترک بدست آمده از آبکاری منقطع، مقاومت سایشی پایین نسبت به پوشش کرم سخت معمول است. مقاومت سایشی کرم سخت معمولی توسط محققان متعددی مطالعه شده است [۵-۸]. براساس این مطالعات، علت مقاومت سایشی بالا و ضریب اصطکاک پایین پوشش کرم سخت حاصل از جریان مستقیم، سختی بالا و انرژی سطحی پایین گزارش شده است [۹]. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مکانیزم اصلی سایش در نمونه‌های ترک‌دار می‌تواند سایش خستگی به همراه سایش خراشان باشد که باعث کنده شدن و شکستن پوشش از مناطق پر تنش می‌شود. در پوشش‌های عاری از ترک حاصل از روش منقطع نیز به نظر می‌رسد مکانیزم سایش از نوع چسبان باشد [۳]. از این رو هدف از این مطالعه، بررسی پارامترهای آبکاری منقطع بر روی مورفولوژی و خواص سایشی پوشش می‌باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد  $2 \times 5 \text{ cm} \times 0.1$  به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای انجام آبکاری مساحت  $2 \times 2 \text{ cm}$  آن انتخاب و مابقی با استفاده از نوار چسب پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد رعایت شود. جنس آند از گرافیت خالص با نسبت سطحی ۲:۱ انتخاب شد. مراحل آماده سازی نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است:

آبکاری کرم سخت به طور گسترده در مقاوم‌سازی سطح قطعات صنعتی در برابر سایش و خوردگی کاربرد دارد [۱]. اغلب کاربردهای صنعتی این پوشش‌ها در صنایع اتومبیل‌سازی، هوا فضا، معدن و غیره برای قطعاتی چون اجزای داخلی موتورهای احتراق، پیستون‌های هیدرلیک، سیلندرها، غلتک‌های نورد و ابزارهای مکانیکی می‌باشد [۱].

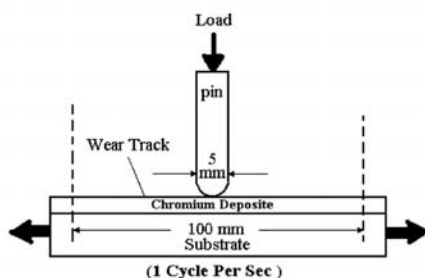
خواص پوشش کرم سخت همچون سختی و چگالی ترک، تابع ترکیب حمام، چگالی جریان و سایر عوامل مؤثر در آبکاری است. علاوه بر این، فرایند آبکاری با جریان مستقیم، تولید هیدریدهای ناپایدار کرم عموماً با ساختار hcp می‌نماید. در نتیجه در حین آبکاری، این هیدریدها بلافاصله به کرم فلزی با ساختار bcc و هیدروژن تجزیه می‌شوند. در اثر این تحول ساختاری، یک انقباض حجمی در پوشش ایجاد می‌شود که باعث بوجود آمدن تنش کششی بسیار زیادی در عرض پوشش خواهد شد و در نهایت موجب ترک دار شدن پوشش می‌شود. تنش‌های کششی با افزایش ضخامت پوشش افزایش می‌یابد که این به نوبه خود دلیل پدید آمدن میکروترک‌هایی در سطح پوشش است. ترک‌ها باعث بوجود آمدن موضعی مناسب برای نفوذ مواد خورنده به داخل پوشش و در نتیجه رسیدن به فلز پایه می‌شوند [۲]. نتایج حاصل از تحقیقات نشان داده است که پارامترهای دما و چگالی جریان، اصلی‌ترین پارامترهای آبکاری برای رسیدن به پوشش مناسب و بدون ترک کرم است [۳]. در سال‌های اخیر، آبکاری الکتریکی با استفاده از جریان منقطع توانسته است این مشکل را رفع نماید. با این روش می‌توان چگالی ترک را به اندازه‌ای کاهش داد که پوشش

و فرکانس می‌باشد که در قالب زمان‌های روشن و خاموش ( $t_{on}-t_{off}$ ) بیان می‌شود. در اینجا برای بررسی سیکل کاری، پوشش‌دهی در شرایط چگالی جریان متوسط  $30 A/dm^2$ ، زمان ۲ ساعت و فرکانس ثابت ۱۰۰ هرتز انجام شد. این در حالی است که سیکل کاری مورد نظر برای ۶ نمونه به صورت ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درصد انتخاب شد. مقاومت سایشی پوشش توسط دستگاه سایش از نوع رفت و برگشتی پین روی صفحه انجام شد (شکل ۱). جنس پین از فولاد یاتاقان با سختی حدود ۸۰۰ ویکرز و سرعت حرکت آن ۰/۲ متر بر ثانیه، تحت بار اعمالی ۲۵ نیوتن و کل مسافت لغزشی ۶۰۰ متر در نظر گرفته شد. تمامی آزمایشات در شرایط خشک و بدون استفاده از روانساز و دمای کاری  $25^{\circ}C$  انجام گرفت. همچنین کاهش وزن هر نمونه پس از هر ۱۰۰ متر مسافت لغزش با دقت ۰/۱ میلی گرم اندازه‌گیری شد. برای بررسی و مشاهده مورفولوژی و سطح مقطع نمونه‌ها از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر سیکل کاری بر ضخامت پوشش

جدول ۳ تأثیر سیکل کاری بر ضخامت پوشش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک آزمایش سایش رفت و برگشتی

Fig. 1. Wear track of pin on plate test.

جدول ۱- فرایند آماده سازی نمونه‌ها جهت پوشش دهی

Table 1. Preparation process of the samples.

process	characteristic
polishing	With grindstone 280, 400, 600, 1000
pickling	NaOH solution 20% weigh
Acid cleaning	Sulfuric acid 10%
rinsing	Distilled water and aseton
Etching	Current density $25 A/dm^2$ , 1 minute

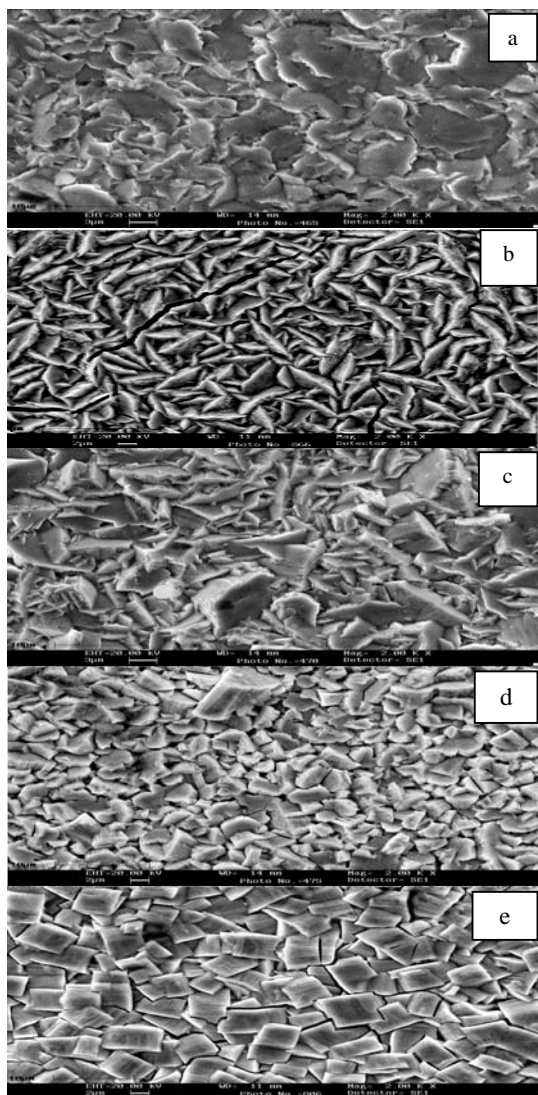
برای جلوگیری از اکسیداسیون سطح و کاهش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده سازی وارد حمام آبکاری شدند. برای پوشش‌دهی از یک دستگاه تولید جریان منقطع با شکل موج مربعی استفاده شد. در تمام آزمایشات سعی شده است شرایط آبکاری ثابت در نظر گرفته شود. بدین منظور از محلول استاندارد آبکاری کرم با شرایط مندرج در جدول ۲ استفاده شد. بعد از تهیه حمام و قبل از شروع آبکاری، لازم است عملیات پیرسازی محلول انجام شود. چرا که برای رسوب پوشش کرم، حضور ۵ تا ۱۰ گرم بر لیتر کرم سه ظرفیتی در محلول آبکاری لازم است [۱۰]. عبور یک جریان معادل  $10 A \cdot h/lit$  از محلول به این امر کمک می‌کند.

از پارامترهای مهم آبکاری با جریان منقطع، سیکل کاری

جدول ۲- شرایط کارکرد حمام استاندارد کرم

Table 2. The conditions of plating bath.

composition	concentration
Chromic acid ( $CrO_3$ )	250 g/l
Sulfuric acid ( $H_2SO_4$ )	2.5 g/l
Temperature ( $^{\circ}c$ )	$50 \pm 2$
pH	2
Distance of electrodes	5 cm
Anode	Pure graphite



شکل ۳- اثر درصد سیکل کاری بر مورفولوژی و ریز ساختار سطحی پوشش در فرکانس ۱۰۰ هرتز، دمای ۵۰°C و سیکل کاری ۲۰ (a) ۳۰ (b) ۴۰ (c) ۵۰ (d) ۶۰ (e)

**Fig. 3.** Effect of duty cycle on morphology of coating in 100 Hz frequency, 50°C temperature a)20 b)50 c)40 d)30 e)20

پوشش نیز دارای ترک‌های ریزی است که با کاهش سیکل کاری از مقدار این مناطق کاسته شده و ساختار پوشش ریزتر شده است. همچنین در سیکل‌های کاری

جدول ۳- تأثیر سیکل کاری بر ضخامت پوشش در مدت زمان ۲ ساعت

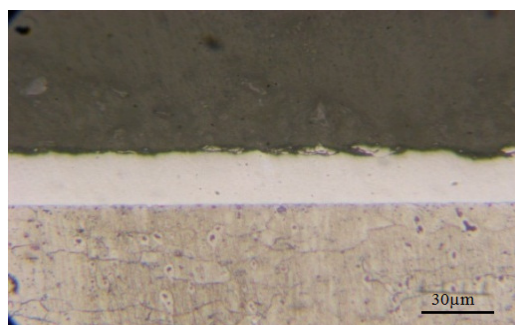
**Table 3.** Effect of duty cycle on thickness in 2 h.

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Duty cycle (%)	$T_{\text{on}}$ (ms)
16	20	2
22	30	3
26	40	4
32	50	5
34	60	6
39	70	7

همانطور که ملاحظه می‌شود افزایش سیکل کاری و زمان روشن موجب افزایش ضخامت پوشش می‌شود. در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش با سیکل کاری ۵۰ درصد نشان داده شده است.

### ۳-۲- مورفولوژی پوشش:

شکل ۳ تصاویر SEM از ساختار سطحی پوشش کرم را در سیکل‌های کاری مختلف نشان می‌دهد. با بررسی این شکل مشخص می‌شود که در چگالی جریان متوسط ثابت  $30 \text{ A/dm}^2$ ، فرکانس ۱۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰ درصد، ساختار پوشش به صورت برگ‌گی شکل و بعضاً هرمی مثلثی شکل می‌باشد.



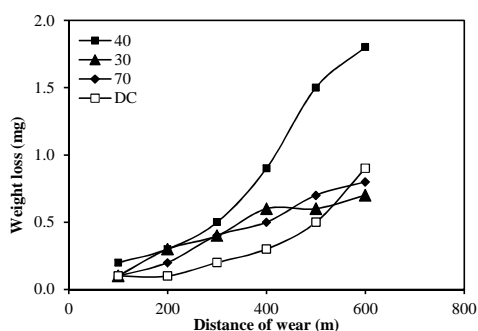
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش با سیکل کاری ۵۰ درصد

**Fig.2.** cross section of coat in 50 % duty cycle

و همچنین خروج هیدروژن که به صورت فیزیکی در پوشش حبس شده است فراهم می‌شود [۱۱]. بنابراین مقدار هیدروژن و همچنین هیدریدهای کرم باقیمانده در پوشش کاهش می‌یابد. لذا مقدار تنش‌های کششی باقیمانده در پوشش (حاصل از تجزیه هیدریدهای باقیمانده و خروج هیدروژن حل شده از شبکه کریستالی کرم) کاهش می‌یابد؛ به نحوی که قادر به ترک‌دار کردن پوشش نمی‌باشد. شایان ذکر است که این نظریه بسیار غالب‌تر از نظریه نخست (کاهش تنش داخلی پوشش به علت تولید ساختار با دانه‌های هم محور) است که به عنوان علت عاری از ترک بودن پوشش‌های حاصل از آبکاری منقطع در مراجع عنوان شده است [۱۱-۱۳].

### ۳-۳- تأثیر سیکل کاری بر رفتار سایشی:

شکل ۴ نتایج حاصل از آزمایش سایش در سیکل‌های مختلف کاری را نشان می‌دهد. با توجه به مورفولوژی سطحی نمونه‌ها، مشاهده می‌شود که در سیکل‌های کاری بالا مانند ۶۰ درصد، سطح پوشش صاف‌تر شده بطوریکه در جریان مستقیم بیشترین صافی سطح را داریم که موجب برآقی و درخشندگی خاص این پوشش شده است.



شکل ۴- نمودار کاهش وزن بر حسب مسافت لغزش در سیکل‌های کاری مختلف

Fig. 4. Weight loss vs. distance of wear in different duty cycle.

پایین مانند ۳۰ و ۲۰ درصد پوشش بدون ترک حاصل شده است. علت آن است که هر چه سیکل کاری زیادتر شود، فرایند آبکاری منقطع به سمت آبکاری مستقیم متمایل می‌شود و بنابراین چگالی ترک در پوشش افزایش می‌یابد.

بطور کلی ترک‌دار شدن پوشش‌های کرم ناشی از تنش زیاد کرم است. پوشش کرم با ترک خوردن میزان تنش داخلی خود را کاهش می‌دهد. استفاده از جریان منقطع باعث افزایش محل‌های مناسب جوانه‌زنی در هر سیکل می‌شود. در حقیقت ابتدا با اعمال جریان، جوانه‌هایی در سطح فلز زمینه، مخصوصاً در نقاط پر تنش و عیوب سطحی ایجاد شده و رشد می‌نمایند. با قطع جریان، رشد این بلورها متوقف می‌شود و بعد از زمان استراحت با اعمال دوباره جریان، دوباره جوانه‌هایی روی بلورهای دیگر ایجاد شده و رشد می‌نمایند. بنابراین اعمال جریان منقطع مانع از رشد دندریتی ساختاری می‌شود که تنش بالایی دارد و بجای آن دانه‌های ریز و هم محوری تولید می‌کند که تنش‌های داخلی نسبتاً پایینی دارند.

افت سختی زیاد موقعی 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 دانه‌های ساختار است. بنابراین با کاهش سیکل کاری، ساختار ریز و هم محوری تولید می‌شود که باعث کاهش تنش داخلی می‌شود [۱۱]. لذا پوشش با ساختاری متشکل از دانه‌های هم محور تنش کمتری دارد که از ترک خوردن آن جلوگیری می‌کند. همچنین با کاهش سیکل کاری و لذا افزایش زمان خاموشی، فرصت بیشتری برای تجزیه هیدریدهای ناپایدار کرم رسوب کرده

کاری تا ۳۰ درصد ساختاری با دانه‌های چهار گوش و مکعبی بدست می‌آید.

۲- افزایش سیکل کاری منجر به افزایش زمان روشنایی و در نتیجه متمایل شدن ساختار به ساختار حاصل از جریان مستقیم می‌شود.

۳- کاهش سیکل کاری باعث کاهش دانسیته ترک در پوشش می‌گردد؛ بطوریکه در سیکل‌های کاری پایین‌تر از ۴۰ درصد پوشش بدون ترک ایجاد می‌شود.

۴- عموماً میزان کاهش وزن نمونه با کاهش سیکل کاری کاهش یافته بطوریکه کاهش وزن نمونه با سیکل کاری ۳۰ درصد پایین‌تر از نمونه‌های با سیکل کاری ۷۰ و ۴۰ درصد و حتی نمونه حاصل از جریان مستقیم است.

#### مراجع

[1] Hallez L., De, petris-wery M, Assoul. M, Feki. M, Ayedi. H. Multicriteria, "Optimization of mechanical and morphological properties of chromium electrodeposits under reverse pulse plating", J Appl. Electrochem., Vol. 37, 2007; pp. 843-52.

[2] Feng H., Zhang Y., Wei Yingliang, Shao. Chen, Feng. Shuo, Chen. Jianmi, Wu. xingbing. "Study of single-metal multi-nanometer electrodeposition chromium layer", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, 2009, pp. 1114-1118.

[3] Heydarzadehsohi M, Kashi A, Hadavi. M., "Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings", J. Materials Processing Technology, Vol. 138, 2003, pp. 219-222.

[4] Choi. Y., Kim. M, Kwon S., "Characterization of chrome layer formed by pulse plating", Surface and Coatings Technology, Vol. 169-170, 2003, pp. 81-84.

این امر باعث می‌شود که در ابتدای سایش، حرکت پین روی سطح پوشش آسانتر و روانتر صورت پذیرد و در نتیجه کاهش وزن بسیار کمی در نمونه‌های حاصل از جریان مستقیم وجود داشته باشد. در نمونه‌های بدست آمده از جریان منقطع ساختار پوشش بصورت متراکم و فشرده‌تر می‌باشد که موجب زبری سطح شده است. در نتیجه با حرکت پین بر روی سطح، مقدار ماده بیشتری از پوشش جدا می‌شود و کاهش وزن افزایش می‌یابد. ولی با ادامه سایش، رفتار سایشی عوض می‌شود؛ بطوریکه بعضی از نمونه‌های منقطع دارای کاهش وزن کمتری نسبت به حالت مستقیم می‌باشد این امر ناشی از آن است که با ادامه سایش ساختار متراکم و فشرده نمونه‌های منقطع باعث مقاومت بیشتری در مقابل ساییدگی می‌گردد. در نمونه‌های منقطع مقاومت سایشی تحت تأثیر زبری سطح و سختی می‌باشد. سختی پایین باعث کاهش تدری پوشش می‌شود چرا که پوشش کرم سخت به خودی خود ترد و شکننده می‌باشد که این امر باعث کنده شدن و خرد شدن پوشش در حین سایش و بوجود آمدن ذرات سایشی که خود عامل سایش می‌باشند می‌گردد. ولی اگر پوشش نرم باشد سایشی از این بابت وجود ندارد و لذا رفتار سایشی بهبود می‌یابد. به همین خاطر کاهش وزن نمونه با سیکل کاری ۳۰ درصد نسبت به سایر نمونه‌ها کمتر است.

#### ۴- نتیجه گیری

۱- با کاهش سیکل کاری ساختار پوشش به تدریج تغییر می‌کند؛ بطوریکه 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

- [10] Deninis J, Such T, "Nickel and chromium plating", Butterworths pub., 81-85, 1993, p. 280-290.
- [11] Turley D.M., Wilson B.A., "Development and Characteristics of Crack-Free Chromium Coatings Produced by Electroplating", Trans. Ins. Met. Finish., Vol. 67, Pt. 4, 1989, pp. 104-108.
- [12] Turley D.M, Wilson B.A., "Chromium Plating of Gun Barrel Sections in a Pumped Through System", Conf. Proc. on Coatings in the Age of Technology-Expo. 88, Queens Land, Aust., 31May - 3June 1988, Ed. DSTO, Australasian Ins. Met. Finish., Aust., 1988, pp. 7-16.
- [13] Pearson T., Dennis J.K., "Effect of Pulsed Current on the Properties of Electrodeposited Chromium", Conf. Proc. on 12th World Congress on Surface Finishing, Paris, 4-7 Oct. 1988, pp. 407-416.
- [5] Fedrizzi L, Rossi S, Bellei F, Deflorian F., "Wear-corrosion of hard chromium coatings", Wear, Vol. 253, 2002, pp. 1173-1181.
- [6] Darbeida A, Von Stebut J, Barthole P, Billiard P, Lelait L, Zacharie G., "Comparative tribological study of chromium coatings with different specific hardness", Surface & Coatings Technology, Vol. 68-69, 1994, pp. 582-590.
- [7] Arieata F, Gawcen D., "Surface topography and wettability of chromium", Surface & Coatings Technology, Vol. 70, 1995, pp. 243-249.
- [8] Arieata F, Gawcen D., "The wettability and durability of chromium plating", Surface & Coatings Technology, Vol. 73, 1995, pp. 105-110.
- [9] Hadavi M, Abdollah-zadeh A, Jamshidi M, "The effect of thermal fatigue on the hardness of hard chromium electroplatings", J. Materials Processing Technology, Vol. 147, 2004, pp. 385-388.