ایجاد پوشش کروم سیاه بر روی آلومینیوم به روش آبکاری الکتریکی

عبدا.. افشار
استادیار

دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه صنعتی شریف

چکیده

کروم سیاه به علت ظاهر سیاه جذاب، مقاومت خوردگی و پایداری حرارتی بالا دارای کاربردهای تزئینی و تکنیکی مختلفی است. این پوشش را در سطوحی که نیاز به خواص جذب نور و حرارت بالا دارند، مورد استفاده قرار می‌دهند. در این پروژه پوشش کروم سیاه را با ترکیب شیمیایی، زمان و دانسیته جریان های آبکاری مختلف بر روی فلز پایه آلومینیومی ایجاد نموده و خواص مختلف آن از جمله: ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، چسبندگی، پایداری حرارتی، نوری و مقاومت خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است.

نتایج حاصل نشان می‌دهد که در دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان ۵ دقیقه بهترین پوشش حاصل شده است. ضخامت این پوشش یك میکرون بوده و دارای چسبندگی و مقاومت خوردگی بسیار خوب با ضریب جذب نور بالایی می باشد.

Black Chromium Plating on Aluminium

A. Afshar
Assistant Professor

Metallurgical Engineering Department Sharif University of Technology

Abstract

The Black chromium, due to its attractive black surface, corrosion resistance and high thermal stability, has many decorative and technical usage. This coating is applied to the surfaces requiring a good admittance and high temperature application.

In this project black chromium was applied to aluminium surface at various bath compositions, time and current densities. The coating properties such as chemical composition, morphology, adhesion, thermal stability and corrosion resistance have been studied. The results show an optimum condition at 25 A/dm^2 and 5 minutes. The coating thickness was one micron and it has a good adhesion, corrosion resistance and high admittance coefficient.

فهرست لغات کلیدی

Chromium, Black Chromium, Chromium Electroplating, Electroplating on Aluminium

مقدمه

در سال های اخیر، به علت افزایش تولید انرژی بدون آلودگی های محیطی و بهبود سلامت کارگران، استفاده از سطوح منتخب خورشیدی گسترش زیادی یافته است. [۲ و ۱] این سطوح دارای خاصیت جذب نور، انعکاس و نشر متغیری در نواحی مادون قرمز حرارتی و خورشیدی می باشند و جهت تبدیل تابش خورشیدی به انرژی حرارتی مفید است. [۳ و ۲] این سطوح را می توان با استفاده از پوشش های سیاه رنگ که دارای ضریب جذب بالا در طول موج های خورشیدی، و شفاف در طول موج های بالاتر بوده بر روی یک فلز پایه منعکس کننده اشعه مادون قرمز بالا مانند آلومینیوم، مس و نقره ایجاد نمود. [۴ و ۳] جذب خورشیدی (α) و نشر حرارتی (ε) دو پارامتر اصلی جهت ارزیابی منتخب بودن این پوشش ها است. [۵] این پوشش ها را می توان با استفاده از روش های مختلفی مانند تبدیل شیمیایی (Chemical Conversion Coating)، جرقه ای (Sputtering) و آبکاری الکتریکی (Electroplating) ایجاد نمود. [۷ و ۶] پوشش های کروم سیاه علاوه بر منتخب بودن دارای پایداری حرارتی بالا، مقاومت خوردگی خوب و عمر کاری زیاد بوده و در حال حاضر در فاکتورهای خورشیدی به عنوان سطوح جاذب به طور گسترده تا دمای $350^{\circ}C$ مورد استفاده قرار می گیرد. [۸] این پوشش را می توان از دو روش Sputtering و آبکاری الکتریکی تهیه نمود. و پوشش های ایجاد شده از این دو روش دارای ترکیب شیمیایی، ساختار متالورژیکی و خواص نوری مشابهی می باشد، و لیکن به علت گران بودن روش Sputtering، تقریباً تمامی پوشش های کروم سیاه از روش آبکاری الکتریکی تهیه می گردند. [۹] مطالعاتی که بر روی ساختار میکروسکوپی این پوشش ها صورت گرفته نشان می دهد که ذرات خیلی کوچک کروم در زمینه اکسید کروم تشکیل شده است. [۱۱ و ۱۰ و ۸] جهت ایجاد پوشش کروم سیاه حمام های آبکاری مختلفی وجوددارد که بیشتر این حمام ها دارای معایبی می باشند و در نتیجه کاربرد آنها محدود می گردد. [۱۴ و ۱۳ و ۱۲] عمده عیوب این حمام ها شرایط آبکاری آن از جمله دانسیته جریان بالا، درجه حرارت نسبتاً پایین، ایجاد پوشش با رنگ خاکستری تیره، غلظت بحرانی کاتالیست فلوراید و وجود یون سولفات می باشد.

جهت به دست آوردن پوشش کروم سیاه با نتایج بهتر، لایه ای از نیکل براق بین فلز پایه و پوشش کروم سیاه ایجاد می نمایند، نیکل براق میزان نشر حرارتی راکاهش داده و راندمان کلکتور خورشیدی را افزایش می دهد. [۱۵ و ۳] بنابراین پارامترهایی مانند: زمان آبکاری، دانسیته جریان، غلظت محلول، درجه حرارت محلول و.... که در کیفیت و ساختار لایه ایجاد شده و خواص جذب نوری و نشر مؤثر هستند، مورد مطالعه قرار گیرد. [۱۶ و ۱۰]

روش تحقیق

الف ـ تهیه و آماده سازی نمونه ها

نمونه های مورد آزمایش با ابعاد ۱/۰×۲×۴ میلی متر از ورق آلومینیوم ۱۱۰۰ تهیه و سپس یک سوراخ کوچک جهت سیم های اتصال در بالای آنها تعبیه گردیده است. باتوجه به اینکه چگونگی سطح، نقش عمده ای در کیفیت پوشش ایجاد شده دارد، نمونه های تهیه شده در ابتدا توسط محلول ۲۳ گرم بر لیتر کربنات سدیم + ۲۳ گرم بر لیتر تری فسفات سدیم در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ دقیقه چربی گیری و اسیدشویی شده و آنگاه به وسیله محلول اسید نیتریک پنجاه درصد حجمی در دمای محیط به مدت ۳۰ ثانیه دوده زدایی شده اند، جهت صیقل کاری و براق نمودن سطح نمونه ها از روش پوشش الکتریکی در محلول اسید فسفریک هفتاد درصد حجمی استفاده شده است. [۱۷]

ب ـ ایجاد پوشش کروم سیاه

به دلیل فعال بودن فلز آلومینیوم و ایجاد لایه اکسیدی بر روی آن در مجاورت هوا، امکان ایجاد پوشش با کیفیت مطلوب امکان پذیر نمی باشد، بنابراین توسط زینکاته کردن یک پوشش موقت محافظ قبل از آبکاری سطح ایجاد گردیده و فرآیند زینکات دو مرحله ای بوده و در دمای محیط صورت گرفته است و مدت زمان زینکات در مرحله اول ۶۰ ثانیه و در مرحله دو ۹۰ ثانیه می باشد.

پس از ایجادلایه زینکات، یک لایه نازک مس بااستفاده از حمام سیانوری رقیق در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و

دانسیته جریان دو آمپر بر دسی متر مربع ایجاد شده است. باتوجه به اینکه نیکل مناسب ترین پوشش زیرین برای تهیه کروم است، یک لایه نیکل براق با استفاده از حمام وات بر روی پوشش مسی ایجاد گردیده است. [۱۷ و ۳] جهت جلوگیری از روئین شدن سطح پوشش نیکل براق، عملیات آبکاری الکتریکی کروم سیاه بلافاصله صورت گرفته است. جهت تعیین ترکیب محلول آبکاری کروم سیاه از حمام استاندارد اسید کرومیک، اسید استیک استفاده شده است. برای انتخاب حمام مناسب، اثر غلظت یون کروم شش ظرفیتی (اسید کرومیک)، کروم سه ظرفیتی (ساکاروز)، غلظت اسید استیک و یون آهن سه ظرفیتی بر کیفیت پوشش بررسی گردیده و با توجه به نتایج حاصل حمام با ترکیب:

اسید کرومیک (۴۵۰g/l) + اسید استیک (۳۰۰g/l) + ساکاروز (۴g/l) + یون آهن سه ظرفیتی (۱۰g/l)

جهت ادامه آزمایش ها انتخاب گردیده است. آزمایش ها در زمان های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه و دانسیته جریان های ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ آمپر بر دسی متر مربع صورت گرفته است.

ج - کنترل کیفیت پوشش

کنترل کیفی پوشش های کروم سیاه ایجاد شده توسط روش های: مشاهدات چشمی، چسبندگی، مقاومت خوردگی، مورفولوژی سطحی، آنالیز شیمیایی، اندازه گیری ضخامت، سیکل پایداری حرارتی و بررسی منحنی های انعکاس صورت گرفته است.

اندازه گیری ضخامت و بررسی مورفولوژی توسط میکروسکوپ های نوری و الکترونی (SEM) انجام شده است. از استاندارد B571-91 جهت بررسی چسبندگی پوشش بهره گیری شده است. [۱۹] آنالیز شیمیایی پوشش توسط اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام شده است. از تست پاشش نمک (Salt Spray) جهت بررسی مقاومت خوردگی پوشش استفاده گردیده است. [۲۰] جهت تعیین پایداری حرارتی پوشش، ابتدا نمونه های پوشش داده شده را به مدت ۸ ساعت در کوره الکتریکی با اتمسفر معمولی در دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد نگهداری و آنگاه در کوره سرد نموده اند. این سیکل حرارتی ۱۰ بار تکرار شده است. [۸ و ۲]

جهت بررسی خواص انعکاس، جذب و نشر پوشش، از دستگاه UV/VIS/NIR اسپکترومتر استفاده شده است. [۲۱ و ۱۵ و ۸ و ۵ و ۳] منحنی های انعکاس بر حسب طول موج رسم گردیده و مدار ضریب جذب خورشیدی (α_λ) از قانون Kirchhoff که به صورت ذیل است، محاسبه شده است. [۳]

$$\alpha_\lambda = 1 - R_\lambda \qquad (۱)$$

در این رابطه:

ضریب جذب در طول موج $\alpha_\lambda = \lambda$

ضریب انعکاس در طول موج $R_\lambda = \lambda$

نتایج و بحث

بررسی های انجام شده توسط X-Ray Image , Line Scan و XRD تشکیل لایه های یکنواخت زینکات، نیکل و کروم را بر روی آلومینیوم مورد تأیید قرار داده اند. پوشش کروم سیاه ازدانه های ریز کروم فلزی تشکیل شده است، شکل ۱ ساختار این پوشش را که تحت شرایط دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۵ دقیقه ایجاد شده است را نشان می دهد. بررسی های انجام شده توسط سایر محققین امکان ایجاددانه های دندریتی و کروی را در شرایط خاص نیز نشان داده است. [۸] این محققین علاوه بر کروم فلزی، کمی اکسید کروم نیز مشاهده نموده اند. نتایج به دست آمده از آزمایش پایداری حرارتی نشان می دهد که در پوشش های ایجاد شده در دانسیته جریان های ۲۰ و ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان های آبکاری کمتر از ۱۵ دقیقه هیچگونه تغییراتی ایجاد نشده است، در حالی که این پوشش ها در دانسیته جریان های ۳۰ و ۴۰ آمپر بر دسی متر مربع در زمان آبکاری ۱۵ دقیقه پوسته پوسته گردیده اند که احتمالاً در اثر افزایش ضخامت و تمرکز تنش این پدیده بوجود آمده است. آزمایش بررسی چسبندگی پوشش های ایجاد شده نشان می دهد که افزایش دانسیته جریان و زمان آبکاری به دلیل افزایش ضخامت پوشش سبب کاهش چسبندگی شده و در نتیجه کنده می گردد.

در زمان های آبکاری کمتر از ۱۵ دقیقه و دانسیته جریان های ۲۰ و ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع هیچگونه عدم چسبندگی مشاهده نگردیده است و این موضوع با پایداری حرارتی این پوشش ها کاملاً هماهنگ می باشد.

ضخامت پوشش ایجاد شده با افزایش دانسیته جریان و زمان آبکاری افزایش می یابد. تا دانسیته جریان

۲۵ آمپر بر دسی متر مربع سرعت رشد پوشش نسبتاً آهسته بوده و لیکن در دانسیته جریان های ۳۰ و ۴۰ آمپر بر دسی متر مربع به سرعت رشد می نمایند. شکل ۲ منحنی تغییرات ضخامت را نسبت به دانسیته جریان در زمان ثابت آبکاری ۱۵ دقیقه نشان می دهد. در یک دانسیته جریان ثابت (۲۵ آمپر بر دسی متر مربع)، سرعت رشد پوشش نسبت به زمان آبکاری با یک سرعت تقریباً یکنواخت صورت می پذیرد. شکل ۳ منحنی تغییرات ضخامت را نسبت به زمان آبکاری در دانسیته جریان ثابت ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع نشان می دهد. شکل ۴ ضخامت پوشش کروم سیاه ایجاد شده در دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۱۵ دقیقه را نشان می دهد. نتایج به دست آمده از بررسی خوردگی پوشش های ایجاد شده نشان می دهد که این پوشش ها در مقابل خوردگی مقاوم بوده و اثری از خوردگی ملاحظه نگردیده است. باتوجه به اینکه ضخامت پوشش ایجاد شده بر مقدار انعکاس و جذب نور مؤثر می باشد، آزمایش های انجام شده نشان می دهند که پوشش های ایجاد شده در دانسیته جریان های مختلف در زمان آبکاری ۱۵ دقیقه، به دلیل تغییر ضخامت دارای درصد جذب نوری تقریباً متفاوتی می باشند و ماکزیمم جذب در دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع می باشد، شکل ۵ منحنی های درصد ضریب جذب را نسبت به دانسیته جریان و ضخامت نشان می دهد.

نتیجه گیری

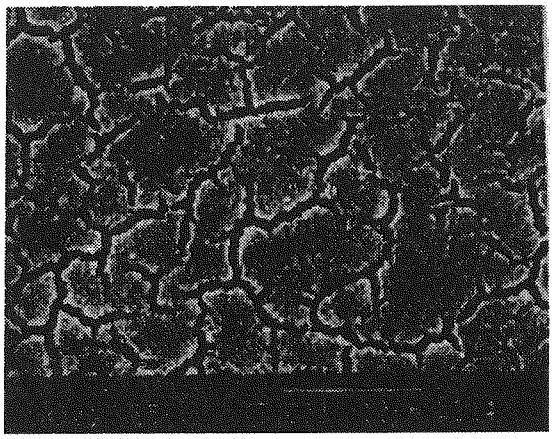
۱ ـ پوشش کروم سیاه با کیفیت مناسب را می توان بر روی نیکل براق ایجاد شده بر روی آلومینیوم از روش آبکاری الکتریکی ایجاد نمود.

۲ ـ بهترین پایداری حرارتی، در پوشش کروم سیاه ایجاد شده در شرایط دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۵ دقیقه می باشد. ضخامت این پوشش یک میکرون بوده و دارای چسبندگی و مقاومت خوردگی خوبی می باشد. بنابراین از این پوشش جهت کاربردهای خورشیدی در دمای بالا می توان استفاده نمود.

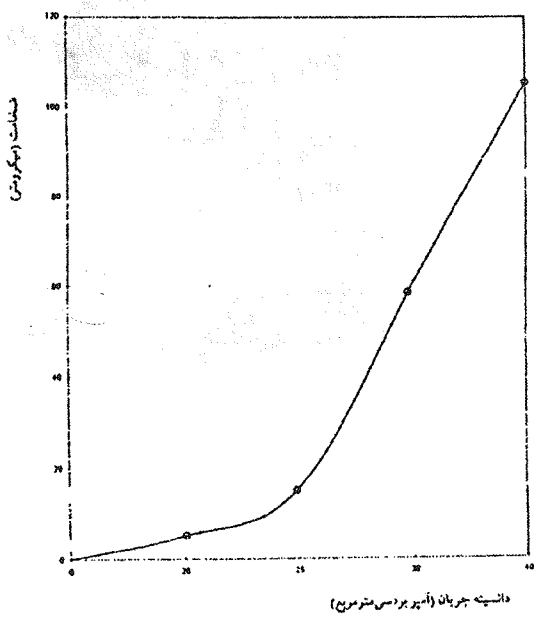
۳ ـ بهترین ضریب جذب خورشیدی برای پوشش کروم سیاه ایجاد شده و در دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۱۰ دقیقه می باشد.

تشکر و قدردانی

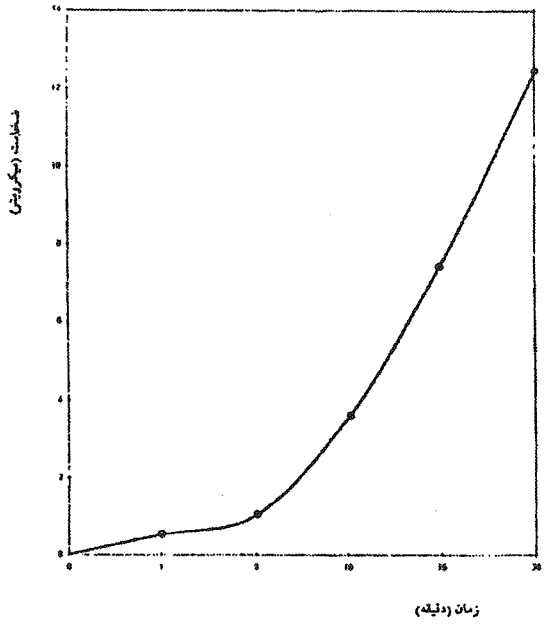
از سرکار خانم مهندس زهرا احمدی که در اجرای این پروژه زحمات زیادی را کشیده اند، تشکر می گردد. همچنین از مرکز پژوهش های شیمی و مهندسی شیمی ایران که امکان اندازه گیری ضرایب انعکاس و جذب پوشش های ایجاد شده را فراهم نموده اند سپاسگزاری می شود. از سرکار خانم لیلا رهبر که زحمت تایپ این مقاله را متحمل شده اند قدردانی می گردد.



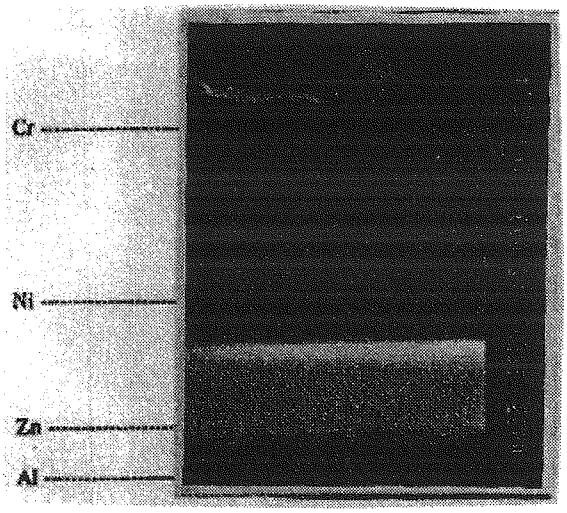
شکل (۱) ساختار پوشش کرم سیاه (دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۵ دقیقه).



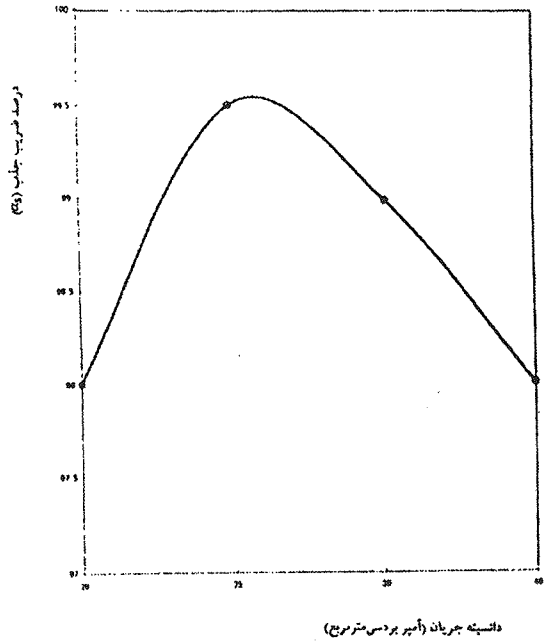
شکل (۲) منحنی تغییرات ضخامت پوشش نسبت به دانسیته جریان (زمان آبکاری ۱۵ دقیقه).



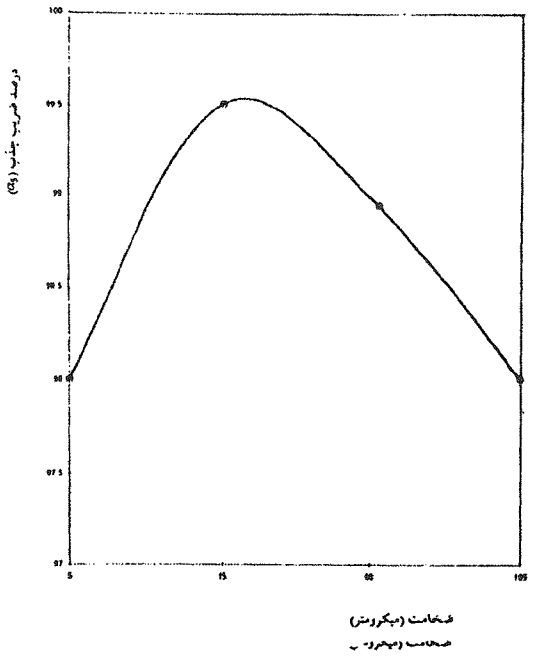
شکل (۳) منحنی تغییرات ضخامت پوشش نسبت به زمان آبکاری (دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع).



شکل (۴) مقطع میکروسکوپ الکترونی نمونه با پوشش (دانسیته جریان ۲۵ آمپر بر دسی متر مربع و زمان آبکاری ۱۵ دقیقه).



(الف)



(ب)

شکل (۵) منحنی تغییرات ضریب جذب پوشش کرم سیاه (زمان آبکاری ۱۵ دقیقه) نسبت به : الف ـ دانسیته جریان ب ـ ضخامت پوشش .

مراجع

[1] S. John and PR. Thangavelu, Bulletin of Electrochemistry, 6, 2, PP. 250, 1990.

[2] S. John and S. Guruvialh, Metal Finishing , PP. 19-22, Aug. 1989.

[3] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta, "Solar Selective Surface" John Wiley & Sons, 1986.

[4] R. B. Pettit and R.R. Sowel, J. Vac. Sci. Tech., 13, 2, PP, 296, 1976.

[5] S. Tsuda and Y. Asano, Proc, Conf. On The Metal Finishing, 1978.

[6] D. M. Mattox, J. Vac. Sci. Tech., 13, 1, PP. 127, 1976.

[7] T. Tanaka, Solar Energy, PP. 97-104, 1980.

[8]P.M. Driver, R. W. Jones and C. I. Riddiford. Solar Energy, 19, PP. 301, (1977).

[9] C. C. John and S. A. Spura, Applied Phy. Letters, 30, 10, PP. 611-513, (May 1977).

[10] S. W. Hogg and G. B. Smith, J., Phys. D. Appl. Phys., 10, 1863, (1977).

[11] G. L. Harding , Thin Solid Film, 38, PP. 109-115, (1976).

[12] G. E. Oleson and R. M Woods, "Black Chromium Plating Process", U. S. Patent. 3720588, (1973).

[13] J. B. Nelson, "Method and Electrolytes for Electrodeposition Black Chromium", U.S. Patent 3511759, (1970).

[14] K. S. Willson, "Process of Black Chromium Plationg", U.S. Patent 362435, (1971).

[15] G. E. Mcdonald, Solar Energy, 17, PP. 119, (1975).

[16] G. B. Smith, J. Phys. D. Appl. Pys., 10, L39-L42, (1977).

[17] Electrodeposition HandBook, (1992).

[18] W. G. Zelley, J. of Elect. Soci., PP. 143-150, (April 1650).

[19] ASTM Standard , B571 - 91.

[20] B. S. Standard, B. S. 1224.

[21] K. J. Cathre, Metal Finishing, PP. 57-62, (Oct. 1978).