

اثر پارامترهای آبکاری پالسی بر میزان رسوب ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن /اکسید سریم

فاطمه سعيدپور

دانشکده مهندسی مواد، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۲/۱۸)

چکیده: اخیراً، پوششهای نیکل-تنگستن (Ni-W) بهعنوان یک لایه مقاوم به خوردگی، مقاوم در برابر سایش و دارای سختی بالا توسط بسیاری از محققین مورد بررسی قرار گرفته اند. با این حال، برای بهبود عملکرد این پوششها، از ذرات تقویت کننده و تشکیل کامپوزیت نیز استفاده می شود. بنابراین در این کار تحقیقاتی پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن تقویت شده با ذرات اکسید سریم (CeO2) به روش آبکاری الکتریکی با جریان پالسی بر روی فلز مس خالص ایجاد شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، ریز ساختار، ترکیب شیمیایی و ضخامت پوشش اعمالی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز اشعه ایکس (XRD) برای تعیین فازهای تشکیل شده در پوشش اعمالی استفاده شد. اثر پارامترهای فرایند آبکاری پالسی شامل درصد زمان روشنایی، فرکانس و شکل موج جریان بـر روی میـزان هم رسوبی ذرات تقویت کننده در زمینه نیکل-تنگستن مورد بررسی قرار گرفت. تاییز نشان داد درصد افزایش زمان روشنایی تا افزایش فرکانس تا ۵۰۰ هر تز و استفاده از جریان پالسی شامل درصد زمان روشنایی، فرکانس و شکل موج جریان بـر روی میـزان افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هر تو رو سنایی تا ۲۰ می یکه مور بر می قرار گرفت. تاییز نشان داد درصد افزایش زمان روشنایی تا ۲۰ درصد، تعیین فازهای تشکیل شده در این تقویت کننده در زمینه نیکل مور بررسی قرار گرفت. تاییز نشان داد درصد افزایش زمان روشنایی تا ۲۰ درصد، افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هر تز و استفاده از جریان پالسی با شکل موج مربعی باعث رسوب ذرات بیشتری در پوشش شد. پوشش کامپوزیتی تحت این شرایط بهینه، با توزیع یکنواخت از ذرات تقویت کننده، ضخامت یکنواخت و چسبندگی بسیار خوب به زیرلایه، تشکیل شد.

واژههای کلیدی: آبکاری الکتریکی پالسی، پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید سریم، درصد زمان روشنایی، فرکانس، شکل موج.

Effect of Pulse Electroplating Parameters on the Deposition of Reinforcing Particles in Ni-W/CeO₂ Composite Coating

F. Saeidpour*

Department of Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, North Khorasan Province. Iran

ABSTRACT

Recently, nickel-tungsten (Ni-W) coatings have been investigated by many researchers as a corrosion-resistant, wear-

* مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: f.saeidpour@esfarayen.ac.ir

۱- مقدمه

resistant, and high-hardness layer. However, reinforcing particles is also used to form composite and improve the performance of these coatings. Therefore, in this research work, Ni-W composite coating reinforced with CeO₂ particles was formed by electroplating method with pulse current on pure copper metal. The microstructure, chemical composition, and thickness of the applied coating were investigated using field emission scanning electron microscope (FESEM). X-ray diffraction (XRD) was used to determine the phases formed in the applied coating. The effect of the parameters of the pulse plating process, including duty cycle, frequency, and waveform was investigated on the coprecipitation of reinforcing particles in the Ni-W matrix. The results showed that increasing duty cycle up to 70%, increasing the frequency up to 100 Hz, and using pulsed current with a square wave shape caused more particles to deposit in the coating. Under these optimal conditions, the composite coating was formed with uniform distribution of reinforcing particles, uniform thickness, and very good adhesion to the substrate.

Keywords: Pulse electroplating, Ni-W/CeO2 composite coating, Duty cycle, Frequency, Waveform.

مقاومت در برابر خوردگی این پوشش آلیاژی داشتهاند (۱۱-۶). آبکاری الکتریکی روشی است که برای تھیے اپن یوشش ای کامیوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است که در این روش ذرات بی اثر با فلز/ آلیاژ بهمنظور افـزایش سـختی، سـایش و خـواص خوردگی پوشش ها که کاربرد زیادی در صنایع دارد، همزمان بر روی زیرلایه رسوب میکنند (۱۲ و ۱۳). میزان ذرات موجود در یک پوشش ممکن است اساساً بر خواص آن تـ أثیر بگـ ذارد (۱۴). در حالي كه اكثر يوشش هاي آبكاري شده معمولاً با استفاده از روش های سنتی تشکیل می شوند و دارای درصد ذرات نسبتاً کمی هستند، اما استفاده از روش های آبکاری الکتریکی مانند آبكاري الكتريكي با جريان يالسي أمي تواند با هزينه كمي چالش اصلی این پوشش ها را که دستیابی به درصد بالای ذرات تقويت كننده است را برطرف كند (١٧-١٥). جريان پالسي بر انتقال جرم و بار در طول فرآیند آبکاری تأثیر می گذارد. نتایج تحقيقات انجام شده نشان مےدهـد كـه اسـتفاده از روش أبكـارى يالسي منجر به يوشش هاي ريزدانه نيكل -تنگستن مي شود. محتواي تنگستن را در يوشش افزايش ميدهد. همچنين باعث تشکيل یوشش هایی با خواص خوردگی و سختی بهتر می شود (۲۱–۱۸).

تغییر در پارامترهای آبکاری با جریان پالسی ممکن است بر پارامترهای جنبشی تأثیر بگذارد و در نتیجه منجر به خواص متفاوت آلیاژ نیکل-تنگستن و پوششهای میکرو/نانوکامپوزیتی آن شود. بنابراین در این پژوهش پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن تقویت شده با ذرات اکسید سریم به روش آبکاری الکتریکی با جریان پالسی بر روی فلز مس خالص تشکیل شد آلیاژهای نیکل-تنگستن اخیرا به عنوان یک گزینه مناسب برای جایگزینی پوشش های کروم سخت شش ظرفیتی مطرح شدهاند. این آلیاژها علاوه بر سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت به خوردگی بالاتر در مقایسه با پوشش های پایه کروم، برای محیط زیست نیز خطری ندارند به همین دلیل می توانند جانشین مناسبی برای پوشش های پایه کروم که خطرناک برای محیط زیست می باشند، محسوب شوند (۱). از پوشش های نیکل-تنگستن تشکیل شده به روش آبکاری الکتریکی به عنوان الکترود کاری در واکنش آزاد شدن هیدروژن و پیلهای سوختی نیز استفاده می شود (۲ و ۳).

یاماساکی در سال ۲۰۰۰ طی پژوهشی به این مهم دست یافت که پوشش نیکل-تنگستن تشکیل شده به روش آبکاری الکتریکی زمانی آمورف است که محتوای تنگستن آن بیش از ۲۰ درصد باشد (۴). در سال ۲۰۱۱، آرگاناراز و همکارانش خواص شیمیایی، مکانیکی و خوردگی پوشش نیکل-تنگستن تولید شده به روش آبکاری الکتریکی را مورد بررسی قرار داد و نشان داد که پوشش نیکل-تنگستن علاوه بر سختی بالا، مقاومت خوبی در برابر خوردگی نیز دارد (۵). علاوه بر این، بسیاری از محققان به منظور بهبود خواص و عملکرد این پوشش ها، به طور هدفمند خصوصیات و ساختار آنها را مورد تقویتکننده مانند دی اکسید تیتانیوم، اکسید سریم، کاربید سیلیسیم، کاربید تیتانیوم، کربن و اکسید آلومینیوم سعی بر بهبود

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط عملکرد برای آبکاری پالسی

پوشش کامپوزیتی Ni-W/CeO2 بر روی زیر لایه مسی			
۳۲ g/l	سولفات نيكل(NiSO4.6H2O)		
۶۶ g/l	تنگستات سدیم(H4Na2O6W)		
۱۱۸ g/l	سيترات سديم (C6H9Na3O9)		
•/•••¥ g/l	سديم لوريل سولفات (SLS)		
۲۰ g/l	اکسید سریم(CeO2)		
٨/٣	pH		
۶°C	دما		
نيكل خالص	آند		
همزن مغناطيسي	همزن		
۶mA/dm ²	دانسيته جريان		
۲۰ دقیقه	زمان		

و سپس اثر پارامترهای فرایند آبکاری پالسی شامل ضریب کارکرد (درصد برقراری جریان در یک چرخه)، فرکانس و شکل موج بر روی میزان هم رسوبی ذرات تقویت کننده در زمینه نیکل-تنگستن بررسی شده است.

۲– مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق مسی با خلوص ۹۹/۹۹ درصد، به عنوان زیر لایه جهت پوشش دهی به روش آبکاری الکتریکی با جریان پالسی استفاده شد. از این فلز قطعاتی به ابعاد ۲× ۱۰× ۲۰ میلی متر تهیه شد. نمونه با کاغذ سنباده تا شماره ۲۵۰۰ پولیش و در استون با دستگاه آلتراسونیک چربی گیری شدند. قبل از شروع فرایند آبکاری نمونه ها در محلول اسید کلریدریک 7.2 درصد وزنی به مدت ۲۰ ثانیه اسید شویی شدند. این نمونه ها بهعنوان کاتد در نظر گرفته شده و از یک قطعه نیکل خالص به ایجاد ۵×۲۰×۲۰ میلی متر نیز به عنوان آند استفاده شد. ترکیب شده است. محلول الکترولیت که یک سوسپانسیون حاوی ذرات تقویت کننده بود، به مدت ۲۰ دقیقه در آلتراسونیک قرار داده شد تا ذرات آگلومره شده از هم جدا شوند. سپس جهت

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۴۱، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

پايدارى بيشتر، سوسيانسيون به مدت ٢٢ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور کنترل pH، اسید سـولفوریک و هیدروکسید آمونیوم مورد استفاده قـرار گرفتنـد. بـرای آبکـاری الکتریکی با جریان پالسی از تجهیزاتی که طرحی از آن در شکل (۱) نشان داده شده است، استفاده شد. مطابق شکل (۱) فانکشن ژنراتور، اسیلوسکوپ، مولتی متر، دیود، کاتـد (مـس خـالص) و آند (نیکل خالص) توسط سیم های رابط به یکدیگر متصل شده و سلول الکتروشیمیایی را برای انجام فرایند آبکاری با جریان پالسی تشکیل دادند. آند و کاتـد در داخـل محلـول الکترولیـت قرار گرفته و با روشن کردن فانکشن ژنراتور ولتاژ مورد نظر برای تولید جریان ثابتی اعمال گردید که مقدار این جریان توسط مولتی متر خوانده می شد. با استفاده از اسیلوسکوپ نیز شکل موج، فرکانس و درصد زمان روشنایی مشخص شـد. بـه این ترتیب با در نظر گرفتن زمان لازم فرایند آبکاری شروع شد. در این آزمایش نیز بشر حاوی محلول الکترولیت، آنـد و کاتـد داخل ظرف آب قرار گرفته و بر روی همزن مغناطیسی که قابلیت افزایش دما را دارد قرار داده شد، تـا سـرعت هـمزدن و دمای مورد نظر در محلول تنظیم شود.

اثر پارامترهای فرایند آبکاری پالسی شامل: ضریب عملکرد^۲، فرکانس^۵ و شکل موج^۶ بر روی میزان همرسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا آزمایش های مورد نظر برای فرایند آبکاری به وسیله نرم افزار مینی تب^۷ و به روش تاگوچی^۸ طراحی شدند (جدول ۲). بعد از آبکاری بهترین پوشش برای نمونه ردیف ۶ (شکل موج مربعی، فرکانس ۱۰۰ و ضریب عملکرد ۷۰ درصد) به دست آمد. حالت بهینه با استفاده از نتایج آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۹ و طیفسنجی نویز^{۱۱} به دست آمده از تحلیل نتایج تاگوچی تعیین شد. سپس با نویز^{۱۱} به دست آمده از تحلیل نتایج تاگوچی تعیین شد. سپس با تابت نگه داشتن سایر متغیرها، اثر هر پارامتر طبق جدول (۳) بر تعیین شد. برای بررسی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه



شکل ۱- شماتیکی از تجهیزات مورد استفاده برای انجام فرایند آبکاری الکتریکی با جریان پالسی: (a): فانکشن ژنراتور، (b): مولتی متر، (c): اسیلوسکوپ، (b): آند، (e): کاتد، (f): محفظه آبکاری، (g): هیتر و همزن مغناطیسی، (h): ظرف حمام آب و (i): دماسنج (۱۷).

فركانس (هرتز)	ضریب کارکرد (درصد)	شکل موج	رديف
۵۰	٣٠	مربعي	١
۵۰	۵۰	سينوسى	۲
۵۰	٧٠	مثلثى	٣
١٠٠	٣٠	سينوسى	۴
١٠٠	۵۰	مثلثى	۵
١٠٠	٧٠	مربعي	*9
1000	٣٠	مثلثى	٧
1000	۵۰	مربعي	٨
1000	٧٠	سينوسى	٩

جدول ۲– جدول آزمایش های طراحی شده بهوسیله روش تاگوچی برای تعیین پوشش بهینه

(*) شرايط پوشش بهينه.

توسط ابزار برشی خاصی خراشیده شد. سپس سطح خراشیده شده تحت بررسی چشمی قرار گرفت. ۲- آزمون برش شبکهای^{۱۲} که روشی ساده و عملی برای ارزیابی چسبندگی سیستمهای پوشش دهی تک و چند لایه است طبق استاندارد 2017) ASTM D3359 انجام شد. ابتدا با ابزار برشی مناسب طرحی مشبک بر روی لایه پوششی تا رسیدن به زیرلایه ایجاد شد و با برس در جهت پوشش داده شده بهینه، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و برای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش از آناییز پراش اشعه ایکس^{۱۲} استفاده شد. برای تعیین میزان چسبندگی پوشش به زیر لایه دو نوع آزمون بر روی نمونههای پوشش داده شده انجام شد: ۱- بر مبنای انجام آزمون چسبندگی به روش خراشیدن^{۱۳} طبق

اسـتاندارد ASTM B571 سـطح نمونـه پوشـش داده شـده

تشكيل شده با جريان پالسی					
شکل موج	فركانس (هرتز)	ضریب کارکر (درصد)	پارامترهای متغییر		
مربعي	100	٣٠			
مربعي	100	۵۰	درصد زمان روشنايي		
مربعي	100	٧٠			
مربعي	۵۰	٧٠			
مربعي	100	٧٠	فركانس		
مربعي	1000	٧٠			
مربعي	100	٧٠			
سينوسى	100	٧٠	شکل موج		
مثلثى	100	٧٠			

جدول ۳– آزمایشهای تأثیر پارامترهای درصد زمان روشنایی، فرکانس و شکل موج جریان بر میزان همرسوبی ذرات در پوششهای

پرتو ایکس وجود عناصر نیکل، تنگستن، سریم، اکسیژن و مـس را نشان میدهـد کـه حـاکی از تشـکیل موفقیـتآمیـز پوشـش کامپوزیتی است. بهدلیل نازک بودن پوشش اعمالی، عنصر مـس زیر لایه نیز در نتیجه آنالیز قابل مشاهده است.

توزیع عناصر نیکل، تنگستن، سریم و اکسیژن در سطح نمونه پوشش داده شده به وسیله آنالیز عنصری صفحهای^{۱۵} در شکل (۳) نشان داده شده است. این آنالیز نیز وجود ذرات اکسید سریم و توزیع آنها در سطح پوشش را اثبات می کند.

شکل (۴) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (۴- الف) و آنالیز عنصری خطی^{۹۲} (۴- ب) از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده را نشان میدهد. تصویر مقطعی عرضی نشاندهنده این است که پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی به زیرلایه داشته و هیچگونه تخلخل و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نمیشود. ضخامت پوشش تشکیل شده بر روی تمام سطح زیر لایه فولادی تقریباً یکنواخت و برابر ۴ میکرومتر تعیین شد. آنالیز عنصری خطی نیز ضخامت پوشش و توزیع خطی عناصر در مقطع عرضی پوشش را نشان میدهد. این آنالیز نیز وجود تنگستن و سریم در زمینه نیکل در مقطع پوشش تشکیل شده را نشان میدهد. این دادهها حاکی از قطری ۵ مرتبه بر روی برش های ایجاد شده کشیده شد. سپس نوار چسب پرماسل روی منطقه برش چسبانده و از روی سطح جدا شد. ناحیه برش خورده با ذره بین نورانی تحت بررسی قرار گرفت.

۳– نتایج و بحث

۳–۱– بررسی ریزساختار و ترکیب پوشش

شکل (۲) تصویر آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۲ – الف وب) و نتیج به تحلی ل طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (شکل ۲ – ج) پوشش کامپوزیتی تشکیل شده در شرایط بهینه (شکل موج مربعی، فرکانس ۱۰۰ و ضریب عملکرد ۷۰ درصد) بر روی زیر لایه مسی را نشان می دهد. همانگونه که در شکل (۲ – الف) مشاهده می شود ذرات اکسید سریم به صورت یکنواخت و همگن در زمینه نیکل –تنگستن پراکنده شده اند. پوشش اعمالی کاملاً متراکم است و هیچگونه تخلخل و پوشش داده شده در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۲ – ب) نشان می دهد که میانگین اندازه ذرات تقویت کننده در سطح پوشش می دهد که میانگین اندازه ذرات تقویت کننده در سطح پوشش



شکل ۲– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف و ب) و تحلیل طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (ج) از سطح نمونه پوشش داده شده با کامپوزیت نیکل–تنگستن/اکسید سریم.

(۱۱۱۱) نیکل در این کار پژوهشی در زاویه کمتر یعنی حدود ۴۳/۹ درجه انتقال یافته است. دلیل این امر اعوجاج شبکه بهدلیل افزایش اتمهای تنگستن به شبکه نیکل و حضور ذرات تقویت کننده اکسید سریم در زمینه نیکل است. فاز اکسید سریم با پیکهای ضعیفی در الگوی آنالیز پراش اشعه ایکس مشاهده میشود. وجود این پیکهای کوچک نشاندهنده درصد کم ذرات تقویتکننده در پوشش است (حدود ۱۵ درصد). سریم می باشد. نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس نشان می دهد (شکل ۵) که محلول جامد نیکل (تنگستن) تشکیل شده است. زیرا پیکی برای تنگستن در نتیجه آنالیز مشاهده نشد که نشان می دهد اتمهای تنگستن در شبکه کریستالی مکعبی مرکز وجوه پر^{۱۷} نیکل حل شده و محلول جامد تشکیل دادهاند. در مقایسه با الگوی آنالیز پراش اشعه ایکس نیکل خالص که صفحه (۱۱۱) در زاویه ۲۴/۵ درجه است (۱۲)، صفحه کریستالی



شکل ۳– آنالیز صفحهای عناصر: (الف) نیکل، (ب) تنگستن، (ج) سریم و (د) اکسیژن از سطح نمونه پوشش داده شده.

لایه پوشش تشکیل شده در شـرایط بهینـه حـدود ۴ میکرومتـر 🦳 نتیجه آزمون چسـبندگی بـه روش خراشـیدن (شـکل ۶) نشـان است و عمق نفوذ اشعه ایکس بیشتر از ۱۰ میکرومتر میباشـد 👘 می دهد هیچگونه عیبی نظیر کنده شدن لایه ای پوشش از سـطح مشاهده نمی شود.

پیکهایی از زیر لایه مسی نیز قابل مشاهده است زیرا ضخامت ۳۰۰ – ۲۰۰ نتایج آزمون چسبندگی بنابراین فاز زیرلایه را نیز شناسایی کـرده کـه در الگـوی آنـالیز پراش اشعه ایکس قابل مشاهده است.



شکل ۴–(الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و (ب) آنالیز عنصری خطی از سطح مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده.



شکل ۵– الگوی آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح نمونه پوشش داده شده.

۳–۳– بررسی تأثیر پارامترهای آبکاری پالسی بر میزان رسوب ذرات تقویت کننده تاکنون مکانیزمهای مختلفی برای همرسوبی ذرات در پوشش های کامپوزیتی ارائه شده است. انتقال ذرات به سمت کاتد می تواند به دلیل: ۱- نیروی الکتروفورسیس^{۱۸} ۲- به دام افتادن مکانیکی ۳– جذب و ۴– نفوذ همرفتی باشد. در سال بر مبنای آزمون چسبندگی به روش برش شبکهای (شکل ۷)، چسبندگی تشکیل شده در کلاس B4 قرار دارد. یعنی درصد پوشش کنده شده در اثر آزمون کمتر از ۵ درصد میباشد. نتیجه هر دو نوع آزمون چسبندگی نشان میدهد که پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/کسید سریم دارای چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه مسی میباشد.



شکل ۶– تصویر سطح نمونه پوشش داده شده پس از آزمون چسبندگی به روش خراشیدن.



شکل ۷– تصویر سطح نمونه پوشش داده شده پس از آزمون چسبندگی به روش برش شبکهای.

می شوند (۲۳). هرچند تاکنون اصلاحات زیادی روی آن صورت گرفته است. در سال ۱۹۸۳ زاهاوی و هازان یک مدل سه مرحهای را برای همرسوبی ذرات بیان کردند که مرحله اول شامل انتقال ذره از محلول به سمت کاتد، مرحله دوم جذب ذره به سطح کاتد و مرحله سوم دفن ذرات به وسیله رسوب یون های فلزی بود (۲۴ و ۲۵). در سال ۱۹۸۷ سلیس مدلی ارائه نمود که از مفاهیم احتمالی برای تعیین احتمال رسوب ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی در یک چگالی جریان مشخص، استفاده کرد (۲۶). در این مدل انتقال جرمی ذرات متناسب با انتقال جرمی یون ها به سمت کاتد است. این مدل با اندازه ذرات ۵۰/۰ میکرومتر به اثبات رسید (۲۳ و ۲۷). در سال ۱۹۹۳ هاوانگ مدل گاگلیمی را بسط داد (۲۸). برای این کار از محدوده دانسته جریان های پایین، متوسط و بالا استفاده کرد. ۱۹۷۲ گاگلیمی مدلی را ارائه نمود که انتقال ذرات به وسیله دو فرایند انتقال ذرات به وسیله جذب و نیروی الکتروفورسیس را توضیح می داد (۲۲). این مدل میتواند تأثیر غلظت ذرات و چگالی جریان را روی میزان همرسوبی ذرات تعیین کند. این مدل اثرات هیدرودینامیکی ذرات را در نظر نمی گیرد. گاگلیمی موفق شد مکانیزم جذب دو مرحله ای را پیشنهاد دهد که نتایج مربوط به کسر حجمی ذرات معلق در محلول و کسر حجمی ذرات رسوب کرده در پوشش را توسط تئوری جذب لانگمر^{۹۱} توضیح دهد. اولین مرحله این مکانیزم جذب ضعیف نام دارد که طی آن ذرات همراه با یونهای فزی روی سطح کاتد جذب میشوند. مرحله دوم جذب قوی می باشد که تحت تأثیر میدان الکتریکی است. در این مرحله واکنش های الکتروشیمیایی باعث جذب قوی می شرید. ذرات پس از جذب قوی با ادامه



شکل ۸– تأثیر درصد زمان روشنایی بر میزان همرسوبی ذرات اکسید سریم در پوشش کامپوزیتی نیکل–تنگستن/اکسید سریم.

در این مدل همرسوبی ذرات در پوشش های کامپوزیتی شامل: ۱- انتقال ذرات به سطح کاتد توسط نیروی همرفتی، ۲- جذب ضعیف ذرات روی سطح و ۳- همرسوبی ذرات به وسیله احیاء یون های می باشد. این مدل روی کامپوزیت کبالت/کسید سیلیسیم با اندازه ذرات ۳ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفت. در سال ۲۰۰۲ برکات مدل گاگلیمی را بسط داد (۲۹). در این مدل فاکتور اصلاح کننده ای را در نظر گرفتند که بتواند تأثیر جذب و شرایط هیدرودینامیکی را نیز در نظر بگیرد.

با توجه به تئورهای ارائه شده تأثیر پارامترهای درصد زمان روشنایی، فرکانس و شکل موج جریان بر روی میزان رسوب ذرات تقویتکننده اکسید سریم در پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/کسید سریم مورد بررسی قرار گرفت:

۳-۳-۱- ضریب کارکرد (درصد برقـراری جریـان در یـک چرخه)

نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (نمودار شکل ۸) نشان می دهد که با افزایش ضریب کارکرد تا ۷۰ درصد، ذرات تقویت کننده در پوشش افزایش یافته است. اما با افزایش بیشتر ضریب کارکرد تا ضریب کارکرد ۱۰۰درصد (فرایند آبکاری با جریان مستقیم ۲۰)، درصد ذرات رسوب کرده در پوشش های کامپوزیتی مقداری کاهش را نشان می دهد. ضریب

کارکرد در فرایند آبکاری با جریان پالسی از طریـق معادلـه زیـر بهدست میآید:

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \tag{1}$$

کے در آن ton زمان روشنایی و toff زمان خاموشی است. همان طور كه قبلاً ذكر شد به دليل نيروي الكتروفورسيس، يونهاي آزاد فلزي نسبت به ذرات تقويت کننده تحرک بيشتري دارند. همواره بین یـون هـای آزاد فلـزی و ذرات تقویـت کننـده جهت رسوب بر روی کاتد رقابت وجود دارد. از آنجایی که در زمان روشنایی به دلیل تحرک پذیری بیشتر یون های فلزی میران رسوبدهمی آن ها بیشتر است و در زمان خاموشمی شرایط يون های فلزی و ذرات تقویت کننده برای رسوب دهمی یکسان می باشد. بنابراین زمان خاموشی جهت رسوب بیشتر ذرات می تواند مفید باشد. به عبارت دیگر کاهش زمان روشنایی باعث افزایش میزان همرسوبی می شود. از سوی دیگر اگر زمان خاموشی از یک حدی بیشتر شود، ذرات قبل از دفن شدن در پوشش در طی زمان خاموشی کنده شده و میزان همرسوبی کاهش می یابد. می توان گفت اگر درصد زمان روشنایی از یک حدى كمتر شود ميزان همرسوبي ذرات كـاهش مـي يابـد (٣٠). بنابراین یک حد بهینه برای ضریب کـارکرد وجـود دارد کـه در کمتر و بیشتر از این حد میزان همرسوبی ذرات کاهش می یابد. بیشینه غلظت ذرات در پوشش زمانی بهدست می آید که



شکل ۹- تأثیر فرکانس بر میزان همرسوبی ذرات اکسید سریم پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید سریم.

۳-۳-۲ فرکانس نتايج أناليز طيفسنجي پراش انرژي اشعه ايكس(نمودار شكل ۹) نشان می دهد، ابتدا با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هر تـز، درصد ذرات تقويتكننده در يوشش افزايش يافته اما در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز کاهش در مقدار ذرات رسوب کرده در یوشش های کامیوزیتی مشاهده می شود. همان طور که در بخشی قبل ذکر شد میزان همرسوبی به درصد زمان روشنایی و خاموشی بستگی دارد. با تغییر فرکانس هیچ تغییری در مدت زمان کل روشنایی و یا خاموشی اتفاق نمی افتد اما مدت زمان روشنایی و خاموشی در یک سیکل تغییر می کند (۳۱). طبق گزارشات چن و همکارانش با افزایش فرکانس، همواره میزان همرسوبي ذرات افزايش مي يابد. دليل اين امر را چنين عنوان کردهاند که با کاهش فرکانس، زمان خاموشی در هر سیکل بيشتر مي شود بنابراين احتمال كنده شدن ذرات به علت هم زدن حمام، افزایش می یابد (۳۸). در نتیجه مقدار همرسوبی ذرات كمتر مي شود. اما مطابق با مطالعات چن و همكارانش، افزايش فركانس بيش از حد مشخصي، ميزان همرسوبي ذرات را كاهش می دهد. زیرا در فرکانس های خیلی بالا، زمان روشـنایی در هـر سیکل بسیار کاهش می یابد. بنابراین ذرات در حین زمان روشنایی کم، دچار جذب قوی نمی شوند و در زمان خاموشی به راحتی کنده می شوند. به همین دلیل میزان همرسوبی ذرات کاهش می یابد. در این پژوهش نیز ابتدا با افزایش فرکانس تا

ضخامت لایه رسوب داده شده در یک سیکل برابر قطر ذرات باشد. بنابراین هر چه قطر ذرات بیشتر باشد، ضریب کارکرد برای رسیدن به مقدار همرسوبی بالاتر نیز باید بیشتر باشد (۳۱). به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که یک ضریب کارکرد بهینه براي رسيدن به بالاترين ميزان همرسوبي ذرات وجـود دارد كـه به قطر ذرات تقویت کننده بستگی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده برای تغییرات درصد ذرات تقویت کننده بر حسب ضریب کارکرد در فرایند آبکاری پالسی، حد بحرانبی ضریب کارکرد برای همرسوبی ذرات اکسید سریم در پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/ اکسید سریم برابر ۷۰ درصد تعیین شد. درصورتی که در تحقیقات سایرین که پوشش های کامپوزیتی با ذرات تقویت کننده با اندازه نانو رسوب دهی شده اند، ضریب کارکرد کمتر به عنوان درصد ضریب کارکرد در نظر گرفته شده است (۳۲). تعدادی از محققان نشان داده اند که کاهش اندازه ذرات تقویتکننده باعث کاهش میزان هم رسوبی ذرات در پوشش کامپوزیتی می گردد و ذرات با اندازه کوچکتر سختتر در زمینه فلزی رسوب میکنند(۳۳ و ۳۴). اما برای تعیین اثر انـدازه ذرات تقویتکننده بر روی میزان همرسوبی نیاز به تحقیقات و بررسی پارامترهای بیشتری است و در این زمینه توصیه شده است که به جای مقایسه درصد وزنبی یا حجمی ذرات تقويتكننده، تعداد ذرات در واحد حجم يا جـرم تعيـين گـردد (TO-TV)



شکل ۱۰ - شکل موج جریان پالسی یکسویه و پارامترهای مرتبط [۲۲].

خوشه و بزرگتر شدن دارند و در نتیجه اندازه ذرات تقویت کننده رسوب کرده در زمینه فلزی پوشش کاهش می یابد. این ذرات ریز و پراکنده می توانند در پوشش به عنوان مکانهای جوانهزایی عمل کرده و باعث کاهش اندازه دانه پوشش گردند.

۳-۳-۳- شکل موج جریان

نحوه تغییر جریان نسبت به زمان را شکل موج جریان می نامند. شکل موج های مربعی، سینوسی و مثلثی شکل در الکترولیز پالسی مورد استفاده قرار می گیرند. جریان های پالسی با شکل موج مربعی (به صورت متقارن و نامتقارن) در الکترولیز از کاربرد بیشتری برخوردارند. جریان های پالسی یک سویه رایج ترین شکل موج جریان پالسی مورد استفاده در الکترولیز است (شکل ۱۰). در این شکل موج، جریان عبوری در زمان برقراری جریان صرفا کاتدی یا آندی (برحسب نوع الکترولیز مورد نظر) است.(۲۵) پارامترهای شکل (۱۰) عبارتند از: شدت جریان حداکثر (ip)، شدت جریان متوسط (i)، زمان برقراری جریان (ton) و زمان قطع جریان (tor). شدت جریان است. در نشان دهنده جریان عبوری در زمان برقراری جریان است. در زمان قطع جریان عبوری برابر صفر است.

نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (نمودار

۱۰۰ هرتز میزان همرسوبی افزایش یافت که علت آن می تواند این باشد که در فرکانس های پایین زمان خاموشی بالاست. بنابراین احتمال کنده شدن ذرات به علت هم زدن محلول آبکاری افزایش می یابد. در نتیجه میزان همرسوبی کاهش می یابد. اما افزایش فرکانس بیش از حد (۱۰۰۰ هرتز)، باعث می شود تا درصد زمان روشنایی در یک سیکل بسیار کم شـود و در نتیجه جذب قوی ذرات کاهش یافته و میزان همرسـوبی نیز کمتر شود (۳۹). اجواردی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ اثر فرکانس را بر روی میزان همرسوبی ذرات اکسید تیتانیم در زمینه نیکل بررسی کردند، نتایج آن ها در توافق با نتایج پژوهش حاضر است و رونـد مشابهی در میـزان همرسـوبی ذرات تقویت کننده در پوشش را نشان می دهد (۴۰). نتایج پژوهشی که توسط داس و همکارانش در سال ۲۰۲۲ بر روی پوشش نانوکامپوزیتی نیکل-تنگستن/بر انجام شد، نشان داد فرکانس نقش مهمی در حرکت ذرات تقویتکننده بهسمت کاتـد و همرسـوبی ذرات دارد (۴۱). آنها نشان دادنـد کـه افزایش فرکانس تا 100 هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی ذرات بر در زمینه نیک ا - تنگستن شده است. از آنجا که فرکانس بالاتر مدت زمان روشنایی و خاموشی را در یک سیکل کاهش میدهد، بنابراین ذرات تقویتکننده را دچار اختلال میکند. بنابراین ذرات شانس کمتری برای تشکیل





شکل ۱۱– تأثیر شکل موج بر میزان همرسوبی ذرات اکسید سریم پوشش نیکل–تنگستن/اکسید سریم.

۴- نتیجه گیری
پوشش کامپوزیتی نیکل -تنگستن/اکسید سریم بر روی زیرلایه مسی به روش آبکاری الکتریکی با جریان پالسی با موفقیت تشکیل شد و نتایج زیر حاصل شد؛
۱- افزایش ضریب کارکرد تا ۷۰ درصد باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر از ۷۰ درصد تا ۱۰۰ درصد (معرسوبی استفاده از جریان مستقیم) میزان همرسوبی کاهش یافت؛
۲- افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰ درصد (معرسوبی کاهش یافت)
۳- افزایش میزان همرسوبی کاهر میزان همرسوبی کاهش یافت میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز باعث کاهش یافت (میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۲۰۰۰ هرت (مقایسه با شکل موج های سینوسی و مثلثی باعث میزان همرسوبی ذرات بیشتری در پوشش ها شد.

تشکر و سپاسگزاری نویسنده از مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین به دلیل حمایت مالی جهت انجام این کار پژو هشی کمال سپاس قدار دانی را دارد. شکل ۱۱) نشان میدهد میزان همرسوبی ذرات تقویت کننـده در پوشش کامپوزیتی بهترتیب در پوشش،های تشکیل شده با شکل موجهای جریان،ای مربعی، سینوسی و مثلثی کاهش یافته است. از آنجایی که در همه آزمایش ها در محدودهای از دانسیته جريان انجام شدند كه عامل كنترل كننده فرايند رسوب دهمي انتقال بار مي باشد، يعنى با افزايش دانسيته جريان همواره ميزان همرسوبی یون های فلزی و ذرات تقویت کننده افزایش می یابد بنابراین هر چه در فرایند آبکاری پالسی، دانسیته جریان مدت زمان بیشتری در مقدار بیشینه خود قرار گیرد، یون های فلزی بیشتری احیا شده و ذرات بیشتری از حالت جـذب ضـعیف بـه حالت جذب قوی تبدیل می شوند (۳۹ و ۴۲). با توجه به اینکه شکل موجهای جریان مربعی، سینوسی و مثلثی بهترتیب مدت زمان های بیشتری در دانسیته جریان بالا قرار می گیرند در نتیجه به ترتیب دارای میزان همرسوبی بیشتری نیز می باشند. تحقیق انجام شده توسط حیدری و همکارانش (۴۳) بر روی کامپوزیت نیکل/کاربید سیلیسیم نیز نشان داد که شکل موج مربعی نسبت به شکل موجهای سینوسی و مثلثی مقدار همرسوبی بیشـتری از ذرات تقویتکننده را در پوشش نیکل نشان میدهد.

واژەنامە

2. pulss current electroplating

1. hydrogen evolution reaction (HER)

- 3. function generator
- 4. duty cycle
- 5. frequency
- 6. wave form
- 7. Minitab
- 8. Taguchi method
- 9. field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
- 10. energy dispersive X-ray (EDX)
- 11. X-ray diffraction (XRD)
- Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rezvanian AR, Torabinejad V, Sabour Rouhaghdam AR. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. Surface and Coatings Technology. 2016;307:978-1010.
- Popczyk M, Łosiewicz B. Production and structure of Ni-W and Ni+W coatings. Solid State Phenomena. 2015;228:153-7.
- Sheng M, Weng W, Wang Y, Wu Q, Hou S. Co-W/CeO₂ composite coatings for highly active electrocatalysis of hydrogen evolution reaction. Journal of Alloys and Compounds. 2018;743:682-90.
- Yamasaki T, Tomohira R, Ogino Y, Schlossmacher P, Ehrlich K. Formation of ductile amorphous and nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition. Plating and Surface Finishing. 2000;87(5):148-52.
- 5. Argañaraz MPQ, Ribotta SB, Folquer ME, Gassa LM, Benítez G, Vela ME, et al. Ni–W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. Electrochimica Acta. 2011;56(17):5898-903.
- Li B, Zhang W, Zhang W, Huan Y. Preparation of Ni-W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition. Journal of Alloys and Compounds. 2017;702:38-50.
- Zhang X, Qin J, Das MK, Hao R, Zhong H, Thueploy A, et al. Co-electrodeposition of hard Ni-W/diamond nanocomposite coatings. Scientific Reports. 2016;6(1):22285.
- 8. He Z, Zhou Y, Wang Y, Guo P, Jiang W, Yao C, et al. Preparation and properties of Ni-W-P-TiO₂ nanocomposite coatings developed by a sol-enhanced electroplating method. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2021;44.
- 9. Choi JH, Gyawali G, Dhakal DR, Joshi B, Lee SW. Electrodeposited Ni–W–TiC composite coatings: effect of tic reinforcement on microstructural and tribological properties. Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2020;33(4):573-82.
- Li B, Zhang W, Li D, Wang J. Electrodeposition of NiW/ZrO₂ nanocrystalline film reinforced by CeO₂ nanoparticles: Structure, surface properties and corrosion resistance. Materials Chemistry and

- 12. signal/noise
- 13. chisel/knife
- 14. cross-cut
- 15. elemental mapping (EDS)
- 16. EDX line scan analysis 17. face centered cubic (FCC)
- 18. electrophoresis
- 19. Langmuir adsorption model
- 20. direct current electroplating

مراجع

Physics. 2019;229:495-507.

- Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam ARS, Torabinejad V. Electrodeposition of Ni–W– Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure. Journal of Alloys and Compounds. 2016;666:217-26.
- Li B, Li D, Mei T, Zhang W. Fabrication and optimization of Ni-W/ZrO₂-CeO₂ composite coating for enhanced hardness and corrosion resistance. Results in Physics. 2019;13:102375.
- 13. Farzaneh MA, Zamanzad-Ghavidel MR, Raeissi K, Golozar MA, Saatchi A, Kabi S. Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings. Applied Surface Science. 2011;257(13):5919-26.
- 14. Portela DG, Porto MB, de Almeida Neto AF. Parameters variation on Ni–Co–W coating electroplating to evaluate improvements in morphology and corrosion resistance. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. 2019;41(12):574.
- 15. Mulukutla M, Singh A, Harimkar SP. Microstructure and wear behaviour of pulse electrodeposited alumina nanoparticle reinforced Co–W nanocomposite coatings. Transactions of the IMF. 2012;90(6):316-23.
- 16. Saeidpour F, Zandrahimi M, Ebrahimifar H. Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect. International Journal of Hydrogen Energy. 2019;44(5):3157-69.
- Saeidpour F, Zandrahimi M, Ebrahimifar H. Pulse Electrodeposition of Cobalt/Zirconia Coatings: Oxidation and Electrical Performance of Ferritic Stainless Steel Interconnects. Oxidation of Metals. 2020;93(1):87-104.
- Mizushima I, Tang PT, Hansen HN, Somers MAJ. Residual stress in Ni–W electrodeposits. Electrochimica Acta. 2006;51(27):6128-34.
- Hu F, Chan KC. Deposition behaviour and morphology of Ni–SiC electro-composites under triangular waveform. Applied Surface Science. 2005;243(1):251-8.

- 20. Hou K-H, Chen Y-C. Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni–W/Al₂O₃ composite coatings. Applied Surface Science. 2011;257(15):6340-6.
- 21. Zhou H-h, Liao Z-w, Fang C-x, Li H-x, Bin F, Song X, et al. Pulse electroplating of Ni-WP coating and its anti-corrosion performance. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2018;28(1):88-95.
- 22. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. Journal of The Electrochemical Society. 1972;119(8):1009.
- 23. Gyftou P, Pavlatou EA, Spyrellis N. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites. Applied Surface Science. 2008;254(18):5910-6.
- Zahavi J, Hazan J. Electrodeposited nickel composites containing diamond particles. Plat Surf Finish. 1983;70(2):57-61.
- Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. Surface and Coatings Technology. 2006;201(1):371-83.
- 26. Celis JP, Roos JR, Buelens C. A mathematical model for the electrolytic codeposition of particles with a metallic matrix. Journal of The Electrochemical Society. 1987;134(6):1402.
- Wang S-C, Wei W-CJ. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. Materials Chemistry and Physics. 2003;78(3):574-80.
- 28. Hwang, Woo-Seok, and Hyun Chul Park. Finite element modeling of piezoelectric sensors and actuators. AIAA Journal. 1993;31(5):930–37.
- Berçot P, Peña-Muñoz E, Pagetti J. Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. Surface and Coatings Technology. 2002;157(2):282-9.
- Rai PK, Gupta A. Investigation of surface characteristics and effect of electrodeposition parameters on nickel-based composite coating. Materials Today: Proceedings. 2021;44:1079-85.
- 31. Lee H-K, Lee H-Y, Jeon J-M. Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. Surface and Coatings Technology. 2007;201(8):4711-7.
- 32. Gyftou P, Pavlatou EA, Spyrellis N. Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites. Applied Surface Science. 2008;254(18):5910-6.

- 33. Zimmerman AF, Palumbo G, Aust KT, Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. Materials Science and Engineering: A. 2002;328(1):137-46.
- 34. Lee H-K, Lee H-Y, Jeon J-M. Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. Surface and Coatings Technology. 2007;201(8):4711-7.
- Wang S-C, Wei W-CJ. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite. Materials Chemistry and Physics. 2003;78(3):574-80.
- Gyftou P, Stroumbouli M, Pavlatou EA, Asimidis P, Spyrellis N. Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles. Electrochimica Acta. 2005;50(23):4544-50.
- 37. Pavlatou EA, Stroumbouli M, Gyftou P, Spyrellis N. Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits. Journal of Applied Electrochemistry. 2006;36(4):385-94.
- Chen L, Wang L, Zeng Z, Xu T. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni–Al₂O₃ composite coatings. Surface and Coatings Technology. 2006;201(3):599-605.
- 39. Bakhit B. Akbari A. A comparison study between saccharin and nano-SiC particles influences on the properties of Ni-Co alloy coatings electrodeposited by sediment codeposition technique. Journal of Surface Science and Engineering. 2014; 19(36): 19-36. .(In Persian)
- 40. Lajevardi S, Shahrabi T. Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni– TiO₂ nanocomposite coatings. Applied Surface Science. 2010;256(22):6775-81.
- 41. Das M, J U S, Kamal S, Widiadita Y, Mahamud A, Saito T, et al. Effect of pulse electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Ni–W/B nanocomposite coatings. Nanomaterials. 2022;12:1871.
- 42. Saeidpour F. Investigating the oxidation and electrical behavior of Crofer 22APU steel coated with Co/Y₂O₃ and Co/ZrO₂ composites by electroplating method. PhD thesis. Shahid Bahonar University. 2019.(In Persian)
- 43. Heidari G, Tavakoli H, Khoie S. Nano SiC-Nickel composite coatings from a sulfamat bath using direct current and pulsed direct current. Journal of Materials Engineering and Performance. 2010;19:1183-8.