

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

فاطمه سعیدپور

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 گرفته‌اند. با این حال، برای بهبود عملکرد این پوشش‌ها، از ذرات تقویت کننده و تشکیل کامپوزیت نیز استفاده می‌شود. بنابراین در این کار تحقیقاتی پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن تقویت شده با ذرات اکسید سریم (CeO_2) به روش آبرکاری 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 آبرکاری پالسی شامل درصد زمان روشنایی، فرکانس و شکل موج جریان بر روی میزان هم رسوبی ذرات تقویت کننده در زمینه نیکل-تنگستن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد درصد افزایش زمان روشنایی تا ۷۰ درصد، افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هرتز 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: آبرکاری 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/ CeO_2 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 مکاتبات، پست الکترونیکی: f.saeidpour@esfarayen.ac.ir

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 co-precipitation 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.

۱- مقدمه

مقاومت در برابر خوردگی این پوشش آلیاژی داشته‌اند (۱۱-۶).

آبکاری الکتریکی روشی است که برای تهیه این پوشش‌های کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است که در این روش ذرات بی اثر با فلز/ آلیاژ به منظور افزایش سختی، سایش و خواص خوردگی پوشش‌ها 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 تأثیر بگذارد (۱۴). درحالی‌که اکثر پوشش‌های آبکاری شده معمولاً با استفاده از روش‌های سنتی تشکیل می‌شوند و دارای درصد ذرات نسبتاً کمی هستند، اما استفاده از روش‌های آبکاری الکتریکی مانند آبکاری الکتریکی با جریان پالسی^۲ می‌تواند با هزینه کمی چالش اصلی این پوشش‌ها را که دستیابی به درصد بالای ذرات تقویت‌کننده است را برطرف کند (۱۷-۱۵). جریان پالسی بر انتقال جرم و بار در طول فرآیند آبکاری تأثیر می‌گذارد. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از روش آبکاری پالسی منجر به پوشش‌های ریزدانه نیکل-تنگستن می‌شود. محتوای تنگستن را در پوشش افزایش می‌دهد. همچنین باعث تشکیل پوشش‌هایی با خواص خوردگی و سختی بهتر می‌شود (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 اخیراً به عنوان یک گزینه مناسب برای جایگزینی پوشش‌های کروم سخت شش ظرفیتی مطرح شده‌اند. این آلیاژها علاوه بر سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت به خوردگی بالاتر در مقایسه با پوشش‌های پایه کروم، برای محیط زیست نیز خطری ندارند به همین دلیل می‌توانند جانشین مناسبی برای پوشش‌های پایه کروم که خطرناک برای محیط زیست می‌باشند، محسوب شوند (۱). از پوشش‌های نیکل-تنگستن تشکیل شده به روش آبکاری الکتریکی به عنوان الکتروود کاری در واکنش آزاد شدن هیدروژن^۱ و پیل‌های سوختی نیز استفاده می‌شود (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 پوشش‌ها، به طور هدفمند خصوصیات و ساختار آن‌ها را مورد مطالعه قرار داده‌اند. در یکی از این روش‌ها با استفاده از ذرات تقویت‌کننده مانند دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید سریم، کاربید سیلیسیم، کاربید تیتانیوم، کربن و اکسید آلومینیوم سعی بر بهبود

پایداری بیشتر، سوسپانسیون به مدت ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور کنترل pH، اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم مورد استفاده قرار گرفتند. برای آبکاری 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، کاتد (مس خالص) و آند (نیکل خالص) توسط سیم‌های رابط به یکدیگر متصل شده و سلول الکتروشیمیایی را برای انجام فرایند آبکاری با جریان پالسی تشکیل دادند. آند و کاتد در داخل محلول الکترولیت قرار گرفته و با روشن کردن فانکشن ژنراتور^۳ ولتاژ مورد نظر برای تولید جریان ثابتی اعمال گردید که مقدار این جریان توسط مولتی متر خوانده می‌شد. با استفاده از اسیلوسکوپ نیز شکل موج، فرکانس و درصد زمان روشنایی مشخص شد. به این ترتیب با در نظر گرفتن زمان لازم فرایند آبکاری شروع شد. در این آزمایش نیز بشر حاوی محلول الکترولیت، آند و کاتد داخل ظرف آب قرار گرفته و بر روی همزن مغناطیسی که قابلیت افزایش دما را دارد قرار داده شد، تا سرعت هم‌زدن و دمای مورد نظر در محلول تنظیم شود.

اثر پارامترهای فرایند آبکاری پالسی شامل: ضریب عملکرد^۴، فرکانس^۵ و شکل موج^۶ بر روی میزان هم‌رسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا آزمایش‌های مورد نظر برای فرایند آبکاری به وسیله نرم‌افزار 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 پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۰} و مقدار مینیمم نسبت سیگنال به نویز^{۱۱} به دست آمده از تحلیل نتایج تاگوچی تعیین شد. سپس با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، اثر هر پارامتر طبق جدول (۳) بر روی میزان هم‌رسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی تعیین شد. برای بررسی مورفولوژی سطح و ضخامت نمونه

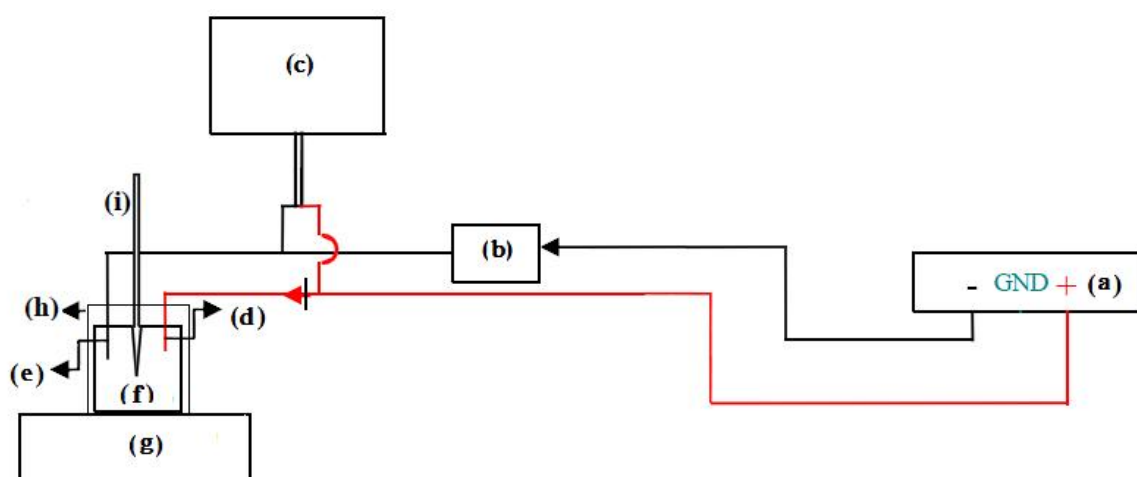
جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط عملکرد برای آبکاری پالسی

پوشش کامپوزیتی Ni-W/CeO ₂ بر روی زیر لایه مسی	
سولفات نیکل (NiSO ₄ .6H ₂ O)	۳۲ g/l
تنگستات سدیم (H ₄ Na ₂ O ₆ W)	۶۶ g/l
سیترات سدیم (C ₆ H ₉ Na ₃ O ₉)	۱۱۸ g/l
سدیم لوریل سولفات (SLS)	۰/۰۰۰۲ g/l
اکسید سریم (CeO ₂)	۲۰ g/l
pH	۸/۳
دما	۶۰C
آند	نیکل خالص
هم‌زن	همزن مغناطیسی
دانسیته جریان	۶mA/dm ²
زمان	۲۰ دقیقه

و سپس اثر پارامترهای فرایند آبکاری پالسی شامل ضریب کارکرد (درصد برقراری جریان در یک چرخه)، فرکانس و شکل موج بر روی میزان هم‌رسوبی 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، به‌عنوان زیر لایه جهت پوشش‌دهی به روش آبکاری الکتریکی با جریان پالسی استفاده شد. از این فلز قطعاتی به ابعاد ۱۰ × ۱۰ × ۲ میلی‌متر تهیه شد. نمونه با کاغذ سنباده تا شماره ۲۵۰۰ پولیش و در استون با دستگاه آلتراسونیک چربی‌گیری شدند. قبل از شروع فرایند آبکاری نمونه‌ها در محلول اسید کلریدریک 7.2 درصد وزنی به مدت ۲۰ ثانیه اسید شویی شدند. این نمونه‌ها به‌عنوان کاتد در نظر گرفته شده و از یک قطعه نیکل خالص به ابعاد ۲۰ × ۲۰ × ۵ میلی‌متر نیز به‌عنوان آند استفاده شد. ترکیب الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق در جدول (۱) آورده 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



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

جدول ۲- جدول آزمایش‌های طراحی شده به وسیله روش تاگوچی برای تعیین پوشش بهینه

ردیف	شکل موج	ضریب کارکرد (درصد)	فرکانس (هرتز)
۱	مربعی	۳۰	۵۰
۲	سینوسی	۵۰	۵۰
۳	مثلثی	۷۰	۵۰
۴	سینوسی	۳۰	۱۰۰
۵	مثلثی	۵۰	۱۰۰
*۶	مربعی	۷۰	۱۰۰
۷	مثلثی	۳۰	۱۰۰۰
۸	مربعی	۵۰	۱۰۰۰
۹	سینوسی	۷۰	۱۰۰۰

(*): شرایط پوشش بهینه.

توسط ابزار برشی خاصی خراشیده شد. سپس سطح خراشیده شده تحت بررسی چشمی قرار گرفت.

۲- آزمون برش شبکه‌ای^{۱۴} که روشی ساده و عملی برای ارزیابی چسبندگی سیستم‌های پوشش‌دهی تک و چند لایه است طبق استاندارد (ASTM D3359 (2017) 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 آنالیز 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 استاندارد ASTM B571 سطح نمونه پوشش داده شده

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

تشکیل شده با جریان پالسی

پارامترهای متغییر	ضریب کارکر (درصد)	فرکانس (هرتز)	شکل موج
درصد زمان روشنایی	۳۰	۱۰۰	مربعی
	۵۰	۱۰۰	مربعی
	۷۰	۱۰۰	مربعی
فرکانس	۷۰	۵۰	مربعی
	۷۰	۱۰۰	مربعی
	۷۰	۱۰۰۰	مربعی
شکل موج	۷۰	۱۰۰	مربعی
	۷۰	۱۰۰	سینوسی
	۷۰	۱۰۰	مثلثی

پرتو ایکس وجود عناصر نیکل، تنگستن، سریم، اکسیژن و مس را نشان می‌دهد که حاکی از تشکیل موفقیت‌آمیز پوشش کامپوزیتی است. به دلیل نازک بودن پوشش اعمالی، عنصر مس 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 می‌کند.

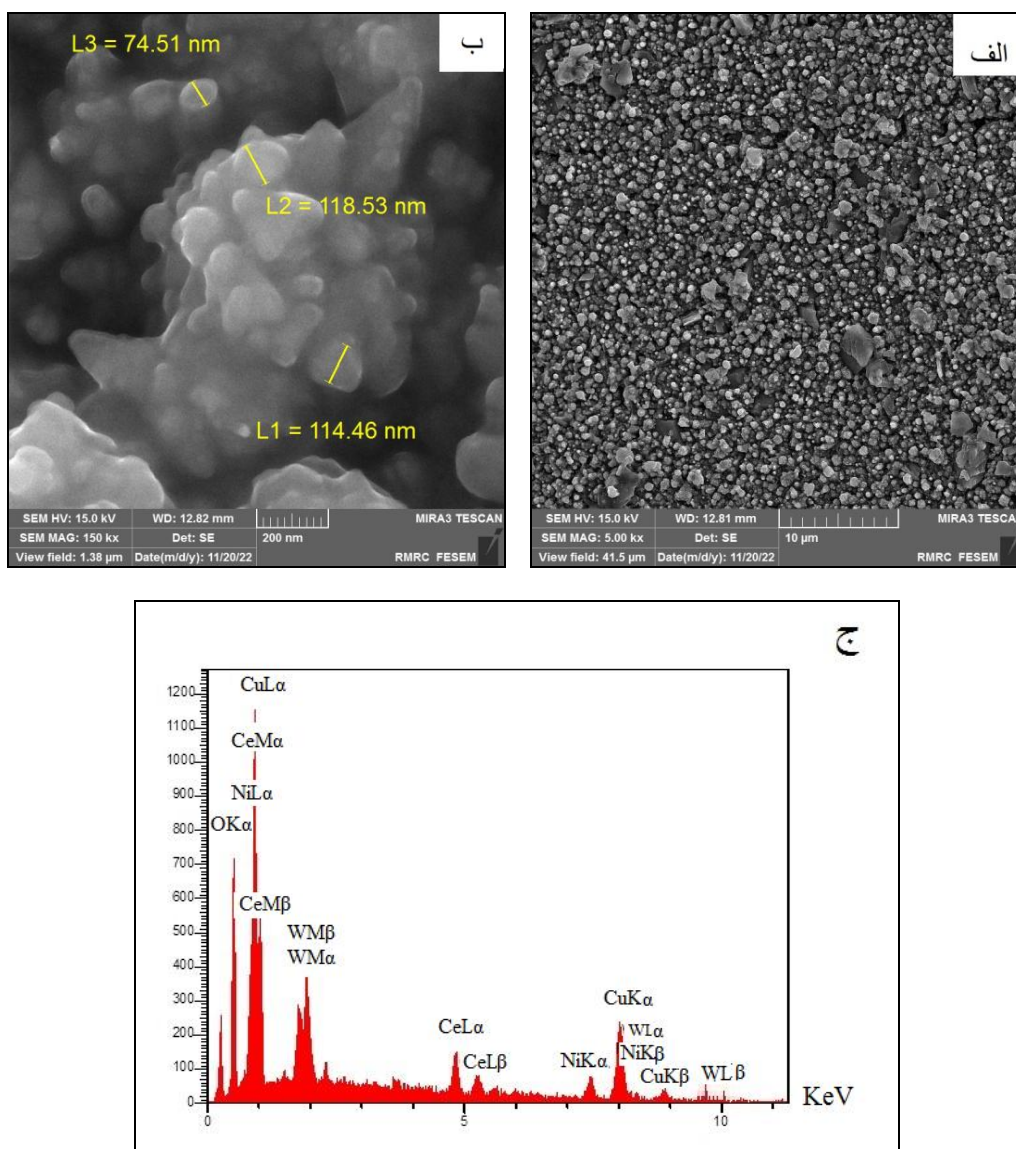
شکل (۴) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (۴-الف) و آنالیز عنصری خطی^{۱۶} (۴-ب) از مقطع عرضی نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد. تصویر مقطعی عرضی نشان‌دهنده این است که پوشش ایجاد شده چسبندگی کاملی به زیرلایه داشته و هیچ‌گونه تخلخل و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نمی‌شود. ضخامت پوشش تشکیل 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 تشکیل موفقیت‌آمیز پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید

قطری ۵ مرتبه بر روی برش‌های 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

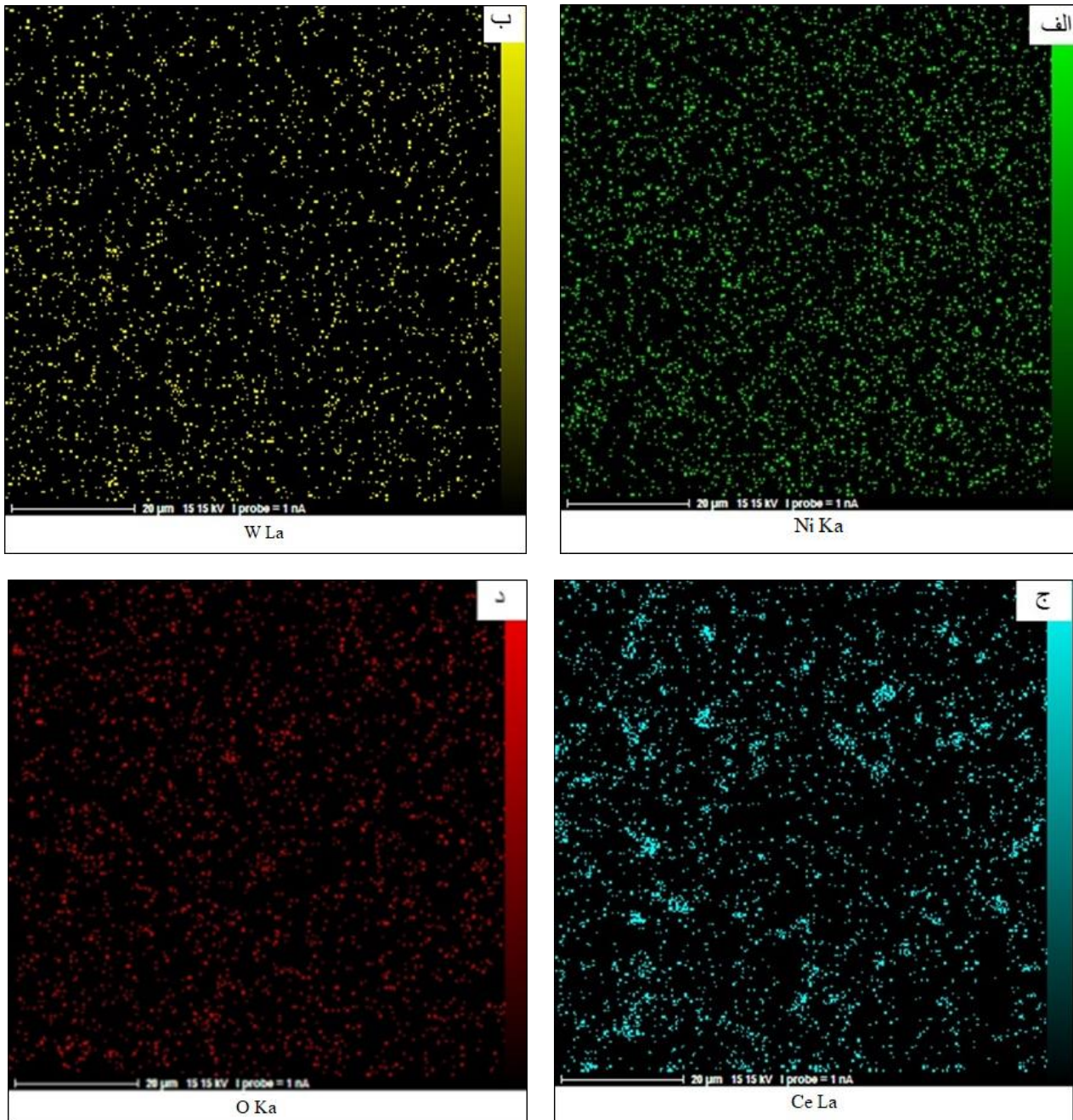
شکل (۲) تصویر آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۲-الف و ب) و نتیجه تحلیل طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (شکل ۲-ج) پوشش کامپوزیتی تشکیل شده در شرایط بهینه (شکل موج مربعی، فرکانس ۱۰۰ و ضریب عملکرد ۷۰ درصد) بر روی زیر لایه مسی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل (۲-الف) مشاهده می‌شود ذرات اکسید سریم به‌صورت یکنواخت و همگن در زمینه نیکل-تنگستن پراکنده شده‌اند. پوشش اعمالی کاملاً متراکم است و هیچ‌گونه تخلخل و حفره‌ای در آن دیده نمی‌شود. تصاویر تهیه شده از سطح نمونه پوشش داده شده در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۲-ب) نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات تقویت‌کننده در سطح پوشش ۱۰۰ نانومتر است. دقت در این شکل نشان می‌دهد که ذرات مقداری گلومره شده‌اند. نتیجه تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی



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.

(۱۱۱) نیکل در این کار پژوهشی در زاویه کم‌تر یعنی حدود ۴۳/۹ درجه انتقال یافته است. دلیل این امر اعوجاج شبکه به دلیل افزایش اتم‌های تنگستن به شبکه نیکل و حضور ذرات تقویت‌کننده 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 می‌باشد. نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد (شکل ۵) که محلول جامد نیکل (تنگستن) تشکیل شده است. زیرا پیک برای تنگستن در نتیجه آنالیز مشاهده نشد که نشان می‌دهد 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 ۴۴/۵ درجه است (۱۲)، صفحه کریستالی

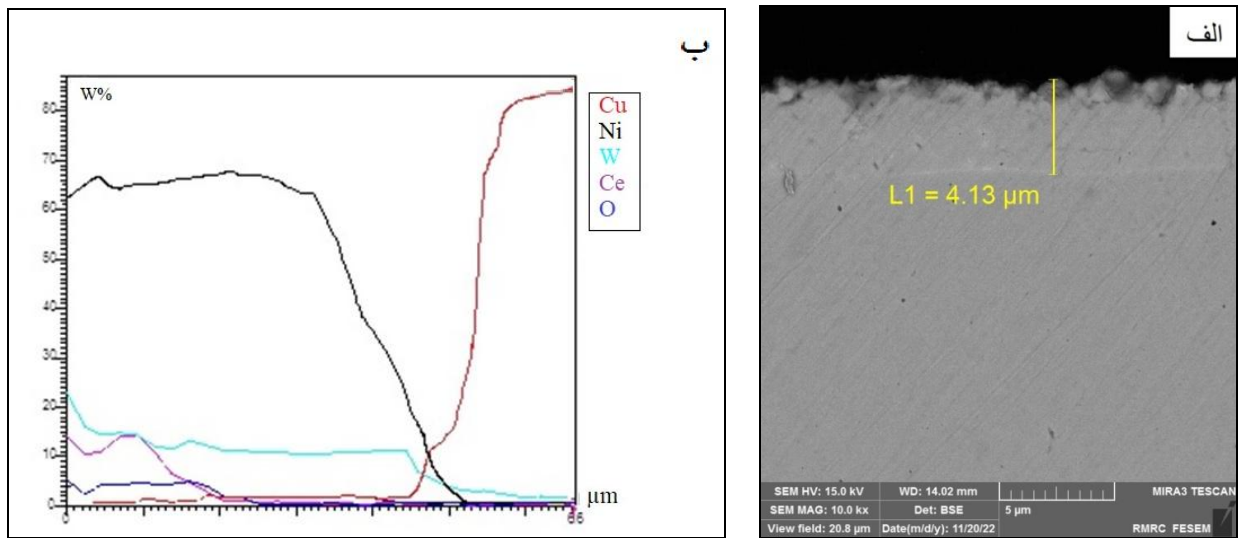


شکل ۳- آنالیز صفحه‌ای عناصر: (الف) نیکل، (ب) تنگستن، (ج) سریم و (د) اکسیژن از سطح نمونه پوشش داده شده.

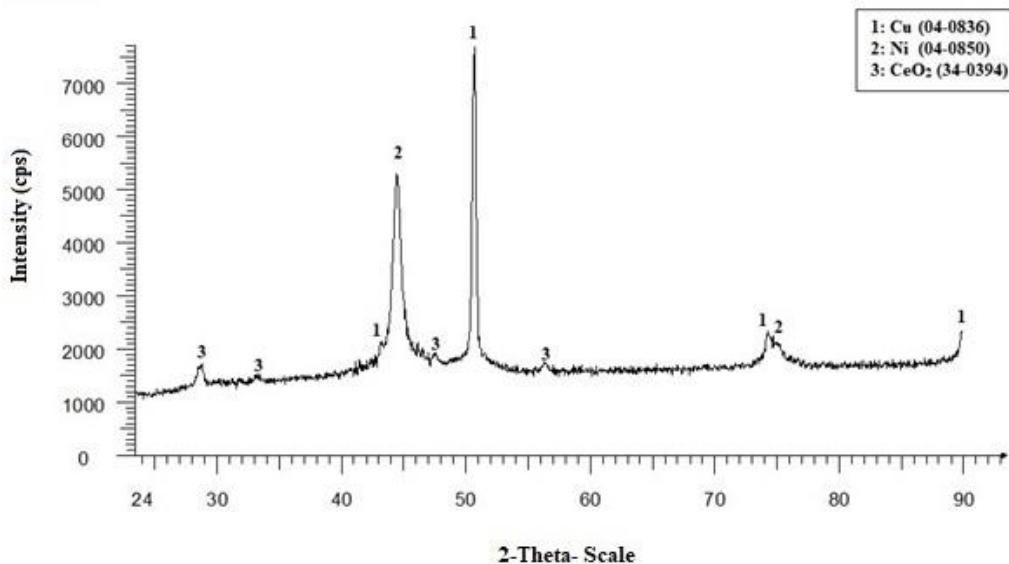
۳-۲- نتایج آزمون چسبندگی

نتیجه آزمون چسبندگی به روش خراشیدن (شکل ۶) نشان می‌دهد هیچ‌گونه عیبی نظیر کنده شدن لایه‌ای پوشش از سطح مشاهده نمی‌شود.

پیک‌هایی از زیر لایه مسی نیز قابل مشاهده است زیرا ضخامت لایه پوشش تشکیل شده در شرایط بهینه حدود ۴ میکرومتر است و عمق نفوذ اشعه ایکس بیشتر از ۱۰ میکرومتر می‌باشد بنابراین فاز زیر لایه را نیز شناسایی کرده که در الگوی آنالیز 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.

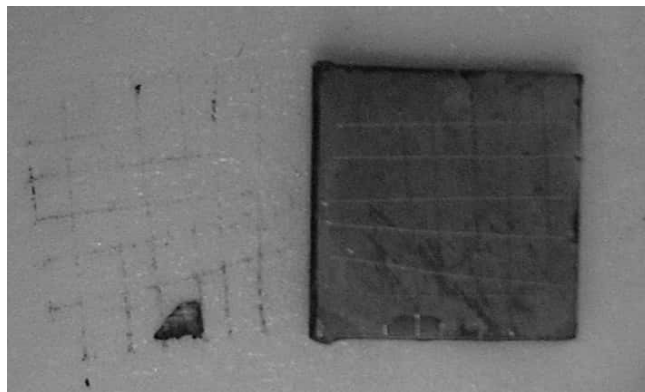
۳-۳- بررسی تأثیر پارامترهای آبکاری پالسی بر میزان رسوب ذرات تقویت کننده

تاکنون مکانیزم‌های مختلفی برای هم‌رسوبی ذرات در پوشش‌های کامپوزیتی ارائه شده است. انتقال ذرات به سمت کاتد می‌تواند 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/اکسید سریم دارای چسبندگی بسیار خوبی به زیرلایه مسی می‌باشد.



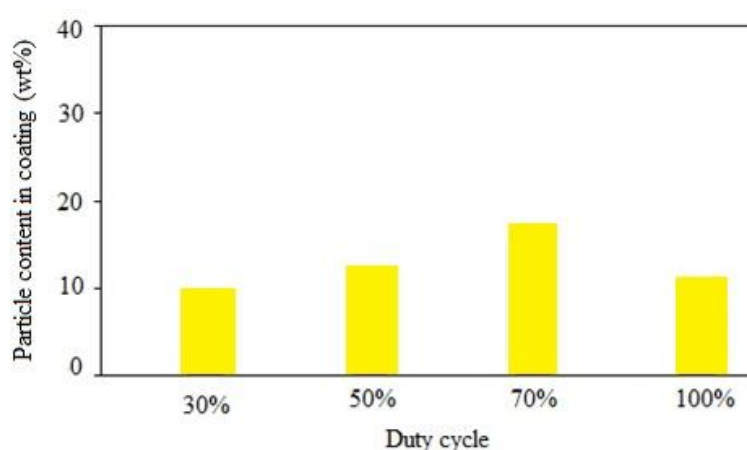
شکل ۶- تصویر سطح نمونه پوشش داده شده پس از آزمون چسبندگی به روش خراشیدن.



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

می‌شوند (۲۳). هرچند تاکنون اصلاحات زیادی روی آن صورت گرفته است. در سال ۱۹۸۳ زهاوی و هازان یک مدل سه مرحله‌ای 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 یون‌های فلزی بود (۲۴ و ۲۵). در سال ۱۹۸۷ سلیس مدلی ارائه نمود که از مفاهیم احتمالی برای تعیین احتمال رسوب ذرات تقویت‌کننده در پوشش کامپوزیتی در یک چگالی جریان مشخص، استفاده کرد (۲۶). در این مدل انتقال جرمی ذرات متناسب با انتقال جرمی یون‌ها به سمت کاتد است. این مدل روی کامپوزیت‌های مس/اکسید آلومینیوم و طلا/اکسید آلومینیوم با اندازه ذرات ۰/۰۵ میکرومتر به اثبات رسید (۲۳ و ۲۷). در سال ۱۹۹۳ هاوانگ مدل گالیمی را بسط داد (۲۸). برای این کار از محدوده دانسیته جریان‌های پایین، متوسط و بالا استفاده کرد.

۱۹۷۲ گالیمی مدلی را ارائه نمود که انتقال ذرات به وسیله دو فرایند انتقال ذرات به وسیله جذب و نیروی الکتروفورسیس را توضیح می‌داد (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 نمی‌گیرد. گالیمی موفق شد مکانیزم جذب دو مرحله‌ای 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^{۱۹} 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 می‌باشد که تحت تأثیر میدان الکتریکی است. در این مرحله واکنش‌های الکتروشیمیایی باعث جذب قوی می‌شوند. ذرات پس از جذب قوی با ادامه رسوب‌گذاری یون‌های فلزی در لایه فلزی تشکیل شده، دفن



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

کارکرد در فرایند آبکاری با جریان پالسی از طریق معادله زیر به دست می آید:

$$\theta = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (1)$$

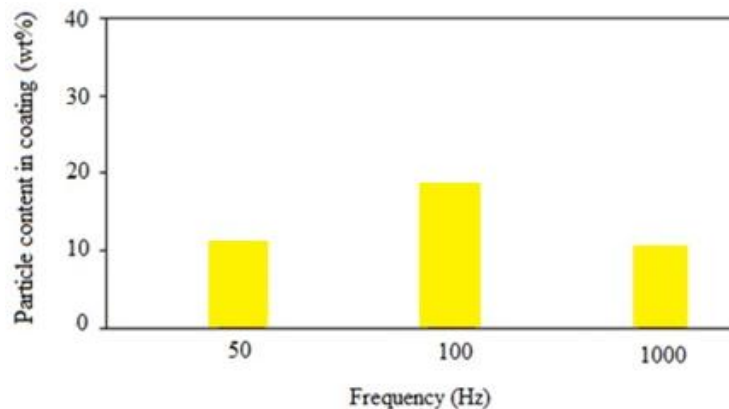
که در آن t_{on} زمان روشنایی و t_{off} زمان خاموشی است. همان طور که قبلاً ذکر شد به دلیل نیروی الکتروفورسیس، یون های آزاد فلزی نسبت به ذرات تقویت کننده تحرک بیشتری دارند. همواره بین یون های آزاد فلزی و ذرات تقویت کننده جهت رسوب بر روی کاتد رقابت وجود دارد. از آنجایی که در زمان روشنایی به دلیل تحرک پذیری بیشتر یون های فلزی میزان رسوب دهی آنها بیشتر است و در زمان خاموشی شرایط یون های فلزی و ذرات تقویت کننده برای رسوب دهی 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 حدی کمتر شود میزان همرسوبی ذرات کاهش می یابد (۳۰). بنابراین یک حد بهینه برای ضریب کارکرد وجود دارد که در کمتر و بیشتر از این حد میزان همرسوبی ذرات کاهش می یابد. بیشینه غلظت ذرات در پوشش زمانی به دست می آید که

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/اکسید سیلیسیم با اندازه ذرات ۳ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفت. در سال ۲۰۰۲ برکات مدل گاکلیمی 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 تقویت کننده اکسید سریم در پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید سریم مورد بررسی قرار گرفت:

۳-۳-۱- ضریب کارکرد (درصد برقراری جریان در یک 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 ۱۰۰ درصد (فرایند آبکاری با جریان مستقیم^۲)، درصد ذرات رسوب کرده در پوشش های کامپوزیتی مقداری کاهش را نشان می دهد. ضریب

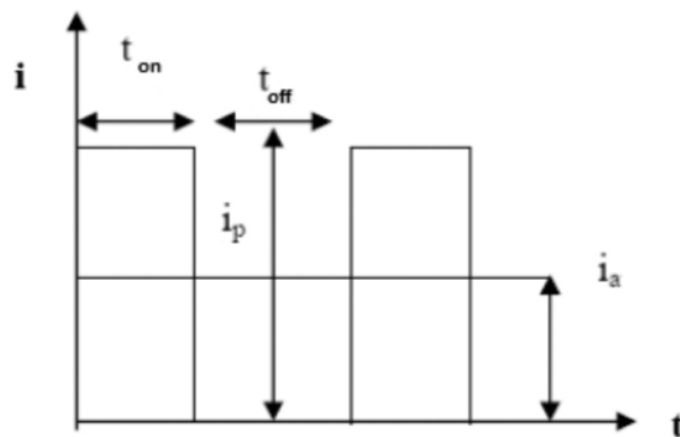


شکل ۹- تأثیر فرکانس بر میزان همرسوبی ذرات اکسید سریم پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید سریم.

۳-۳-۲- فرکانس

نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی اشعه ایکس (نمودار شکل ۹) نشان می‌دهد، ابتدا با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هرتز، درصد ذرات تقویت‌کننده در پوشش افزایش یافته اما در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز کاهش در مقدار ذرات رسوب کرده در پوشش‌های کامپوزیتی مشاهده می‌شود. همان‌طور 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 خاموشی اتفاق نمی‌افتد اما مدت زمان روشنایی و خاموشی در یک سیکل تغییر می‌کند (۳۱). طبق گزارشات چن و همکارانش با افزایش فرکانس، همواره میزان همرسوبی ذرات افزایش می‌یابد. دلیل این امر را چنین عنوان کرده‌اند که با کاهش فرکانس، زمان خاموشی در هر سیکل بیشتر می‌شود بنابراین احتمال کنده شدن ذرات به علت هم‌زدن حمام، افزایش می‌یابد (۳۸). در نتیجه مقدار همرسوبی ذرات کمتر می‌شود. اما مطابق با مطالعات چن و همکارانش، افزایش فرکانس بیش از حد مشخصی، میزان همرسوبی ذرات را کاهش می‌دهد. زیرا در فرکانس‌های خیلی بالا، زمان روشنایی در هر سیکل بسیار کاهش می‌یابد. بنابراین ذرات در حین زمان روشنایی کم، دچار جذب قوی نمی‌شوند و در زمان خاموشی به راحتی کنده می‌شوند. به همین دلیل میزان همرسوبی ذرات کاهش می‌یابد. 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 می‌توان نتیجه گرفت که یک ضریب کارکرد بهینه برای رسیدن به بالاترین میزان همرسوبی ذرات وجود دارد که به قطر ذرات تقویت‌کننده بستگی دارد. با توجه به نتایج به دست آمده برای تغییرات درصد ذرات تقویت‌کننده بر حسب ضریب کارکرد در فرایند آبکاری پالسی، حد بحرانی ضریب کارکرد برای همرسوبی ذرات اکسید سریم در پوشش کامپوزیتی نیکل-تنگستن/اکسید سریم برابر ۷۰ درصد تعیین شد. در صورتی که در تحقیقات سایرین که پوشش‌های کامپوزیتی با ذرات تقویت‌کننده با اندازه نانو رسوب‌دهی شده‌اند، ضریب کارکرد کمتر به عنوان درصد ضریب کارکرد در نظر گرفته شده است (۳۲). تعدادی از محققان نشان داده‌اند که کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده باعث کاهش میزان هم رسوبی ذرات در پوشش کامپوزیتی می‌گردد و ذرات با اندازه کوچک‌تر سخت‌تر در زمینه فلزی رسوب می‌کنند (۳۳ و ۳۴). اما برای تعیین اثر اندازه ذرات تقویت‌کننده بر روی میزان همرسوبی نیاز به تحقیقات بررسی پارامترهای بیشتری است و در این زمینه توصیه شده است که به جای مقایسه درصد وزنی یا حجمی ذرات تقویت‌کننده، تعداد ذرات در واحد حجم یا جرم تعیین گردد (۳۵-۳۷).



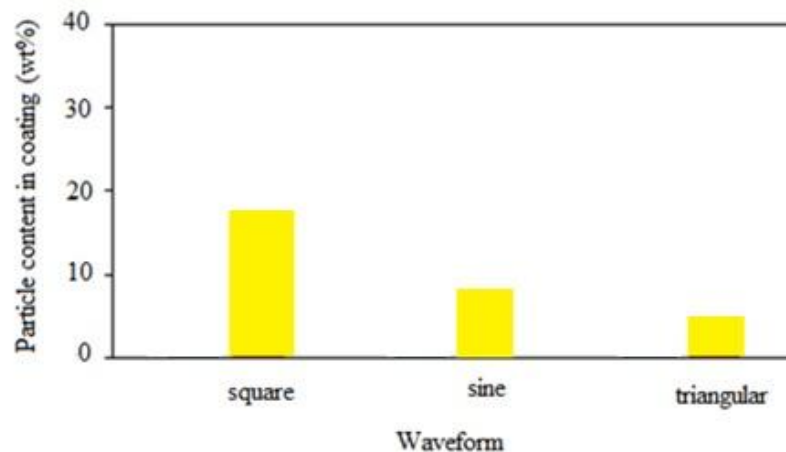
شکل ۱۰- شکل موج جریان پالسی یکسویه و پارامترهای مرتبط [۲۲].

خوشه و بزرگتر شدن دارند و در نتیجه اندازه ذرات تقویت‌کننده رسوب کرده در زمینه فلزی پوشش کاهش می‌یابد. این ذرات ریز و پراکنده می‌توانند در پوشش به‌عنوان 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 می‌نامند. شکل موج‌های مربعی، سینوسی و مثلثی شکل در الکترولیز پالسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. جریان‌های پالسی با شکل موج مربعی (به صورت متقارن و نامتقارن) در الکترولیز از کاربرد بیشتری برخوردارند. جریان‌های پالسی یک سویه رایج‌ترین شکل موج جریان پالسی مورد استفاده در الکترولیز است (شکل ۱۰). در این شکل موج، جریان عبوری در زمان برقراری جریان صرفاً کاتدی یا آنودی (برحسب نوع الکترولیز مورد نظر) است. (۲۵) پارامترهای شکل (۱۰) عبارتند از: شدت جریان حداکثر (i_p)، شدت جریان متوسط (i_a)، زمان برقراری جریان (t_{on}) و زمان قطع جریان (t_{off}). شدت جریان حداکثر نشان‌دهنده جریان عبوری در زمان برقراری جریان است. در زمان قطع جریان، جریان عبوری برابر صفر است. نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (نمودار

۱۰۰ هرتز میزان هم‌رسوبی افزایش یافت که علت آن می‌تواند این باشد که در فرکانس‌های پایین زمان خاموشی بالاست. بنابراین احتمال کنده شدن ذرات به علت هم‌زدن محلول آبکاری افزایش می‌یابد. در نتیجه میزان هم‌رسوبی کاهش می‌یابد. اما افزایش فرکانس بیش از حد (۱۰۰۰ هرتز)، باعث می‌شود تا درصد زمان روشنایی در یک سیکل بسیار کم شود و در نتیجه جذب قوی ذرات کاهش یافته و میزان هم‌رسوبی 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 آن‌ها در توافق با نتایج پژوهش حاضر است و روند مشابهی در میزان هم‌رسوبی ذرات تقویت‌کننده در پوشش را نشان می‌دهد (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 به سمت کاتد و هم‌رسوبی ذرات دارد (۴۱). آن‌ها نشان دادند که افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هرتز باعث افزایش میزان هم‌رسوبی ذرات بر در زمینه نیکل-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 شانسی 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 آبرکاری 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 (استفاده از جریان مستقیم) میزان همرسوبی کاهش یافت؛

۲- افزایش فرکانس تا ۱۰۰ هرتز باعث افزایش میزان همرسوبی شد ولی افزایش بیشتر فرکانس تا ۱۰۰۰ هرتز باعث کاهش میزان همرسوبی شد؛

۳- استفاده از جریان پالسی با شکل موج مربعی در 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 پژوهشی کمال سپاس قدر دانی را دارد.

شکل ۱۱) نشان می دهد میزان همرسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی به ترتیب در پوشش های تشکیل شده با شکل موج های جریان های مربعی، سینوسی و مثلثی کاهش یافته است. از آنجایی که در همه آزمایش ها در محدوده ای از دانسیته جریان انجام شدند که عامل کنترل کننده فرایند رسوب دهی انتقال بار می باشد، یعنی با افزایش دانسیته جریان همواره میزان همرسوبی یون های فلزی و ذرات تقویت کننده افزایش می یابد بنابراین هر چه در فرایند آبرکاری پالسی، دانسیته جریان مدت زمان بیشتری در مقدار بیشینه خود قرار گیرد، یون های فلزی بیشتری احیا شده و ذرات بیشتری از حالت جذب ضعیف به حالت جذب قوی تبدیل می شوند (۳۹ و ۴۲). با توجه به اینکه شکل موج های جریان مربعی، سینوسی و مثلثی به ترتیب 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 موج های سینوسی و مثلثی مقدار همرسوبی بیشتری از ذرات تقویت کننده را در پوشش نیکل نشان می دهد.

واژه نامه

1. hydrogen evolution reaction (HER)

2. pulss current electroplating

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)
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

1. Allahyarzadeh MH, Aliofkhaezrai M, Rezvanian AR, Torabinejad V, Sabour Rouhaghdam AR. Ni-W electrodeposited coatings: Characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307:978-1010.
2. Popezyk M, Łosiewicz B. Production and structure of Ni-W and Ni+W coatings. *Solid State Phenomena*. 2015;228:153-7.
3. 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.
4. 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.
6. 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.
7. 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.
10. 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 Physics*. 2019;229:495-507.
11. Allahyarzadeh MH, Aliofkhaezrai 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.
12. 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.
17. 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.
18. Mizushima I, Tang PT, Hansen HN, Somers MAJ. Residual stress in Ni-W electrodeposits. *Electrochimica Acta*. 2006;51(27):6128-34.
19. 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.
24. Zahavi J, Hazan J. Electrodeposited nickel composites containing diamond particles. *Plat Surf Finish*. 1983;70(2):57-61.
25. 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.
27. 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.
29. 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.
30. 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.
35. 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.
36. 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.
38. 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.