

Influence of Current Waveform on the Microstructure and Surface Morphology of Electrodeposited Nickel-Tungsten Alloy Coating

Abolfazl Babakhani*, Hamed Soleymani, Seyed Abdolkarim Sajjadi and Ghasem Barati Darband

Materials Science and Engineering Group, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

* Corresponding author, Email: babakhani@um.ac.ir

ABSTRACT

Introduction and Objectives: In this study, the effect of electrical current waveform (direct, pulse, and pulse reverse) on the microstructure, chemical composition, crack formation, and corrosion behavior of (Ni-W) alloy coatings obtained by electrodeposition from an additive-free acidic bath was investigated.

Materials and Methods: Coatings were deposited on plain carbon steel substrates at a constant current density using direct current, pulse current and pulse reverse current modes. Surface morphology and cross-sectional microstructure were examined by FESEM, crack density was quantified through digital image analysis, chemical composition was determined by EDS, phase structure and lattice parameter were analyzed by XRD, and corrosion behavior was evaluated by potentiodynamic polarization testing in 3.5 wt.% NaCl solution.

Results: The direct current coating exhibited the highest tungsten content but also the highest crack density and the highest corrosion current density. The pulsed coatings showed lower crack densities and lower corrosion current densities. In the pulse reverse coating, despite having the lowest tungsten content, no detectable surface cracks were observed in the examined regions and exhibited the lowest corrosion current density. A correlation was observed between crack density and corrosion current density, indicating that structural integrity, is the dominant factor governing the corrosion behavior of these coatings. XRD results confirmed the formation of a single-phase Ni-W solid solution and a markedly higher residual stress in the direct current coating compared to the other coatings.

Conclusion: Current waveform engineering, particularly the use of pulse reverse current, is an effective strategy-without the need any stress-reducing chemical additives-for simultaneously achieving a uniform microstructure, a crack-free surface, and corrosion resistance in Ni-W alloy coatings.

Keywords: Electrodeposition, Nickel–tungsten alloy coating, Pulse reverse current, Surface crack density, Corrosion resistance, Residual stress.

How to Cite: Babakhani A, Soleymani H, Sajjadi SA, Barati Darband Gh. Influence of current waveform on the microstructure and surface morphology of electrodeposited nickel-tungsten alloy coating. J Adv Mater Eng. 2027;46(4):1–18 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.46.4.1207>

تأثیر شکل موج الکتریکی بر ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش‌های آلیاژی نیکل - تنگستن (Ni-W) ایجادشده به روش رسوب‌نشانی الکتریکی

ابوالفضل باباخانی*^{ID}، حامد سلیمانی، سید عبدالکریم سجادی^{ID} و قاسم براتی دربند^{ID}

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

*نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: babakhani@um.ac.ir

چکیده

مقدمه و اهداف: در این پژوهش، اثر شکل موج جریان الکتریکی (مستقیم، پالسی و پالسی معکوس) بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی، تشکیل ترک و رفتار خوردگی پوشش‌های آلیاژی نیکل - تنگستن حاصل از رسوب‌نشانی الکتریکی در حمام اسیدی فاقد افزودنی، بررسی شد.

مواد و روش‌ها: پوشش‌ها روی زیرلایه فولاد ساده کربنی، در دانسیته جریان ثابت با اعمال جریان مستقیم، پالسی و پالس معکوس تهیه شدند. ریزساختار و مورفولوژی سطح به همراه تصویربرداری مقطعی با FESEM بررسی و چگالی ترک با تحلیل تصویری، ترکیب شیمیایی با EDS، ساختار فازی و پارامتر شبکه با XRD و رفتار خوردگی با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl ارزیابی شد.

یافته‌ها: پوشش ایجادشده با جریان مستقیم، بیشترین مقدار تنگستن، چگالی ترک و بالاترین دانسیته جریان خوردگی را نشان داد. پوشش‌های پالسی چگالی ترک کمتر و دانسیته جریان خوردگی پایین‌تری داشتند. نمونه پوشش جریان پالس معکوس، باوجود کمترین مقدار تنگستن، در محدوده موردبررسی عاری از ترک بوده و کمترین دانسیته جریان خوردگی را از خود نشان داد. ارتباط میان چگالی ترک و دانسیته جریان خوردگی نشان می‌دهد که یکپارچگی ساختاری، عامل غالب کنترل رفتار خوردگی این پوشش‌ها است. نتایج XRD، تشکیل فاز محلول جامد نیکل - تنگستن و تنش پسماند به مراتب بالاتر را در نمونه ایجادشده با روش جریان مستقیم نسبت به سایر نمونه‌ها را تأیید کرد.

نتیجه‌گیری: مهندسی شکل موج جریان، به‌ویژه استفاده از جریان پالسی معکوس، بدون نیاز به افزودنی شیمیایی کاهشده تنش، ابزاری مؤثر برای دستیابی هم‌زمان به ریزساختار یکنواخت، سطح عاری از ترک و مقاومت به خوردگی در پوشش‌های Ni-W است.

واژه‌های کلیدی: رسوب‌نشانی الکتریکی، پوشش آلیاژی نیکل - تنگستن، جریان پالسی معکوس، چگالی ترک سطحی، مقاومت به خوردگی، تنش پسماند.

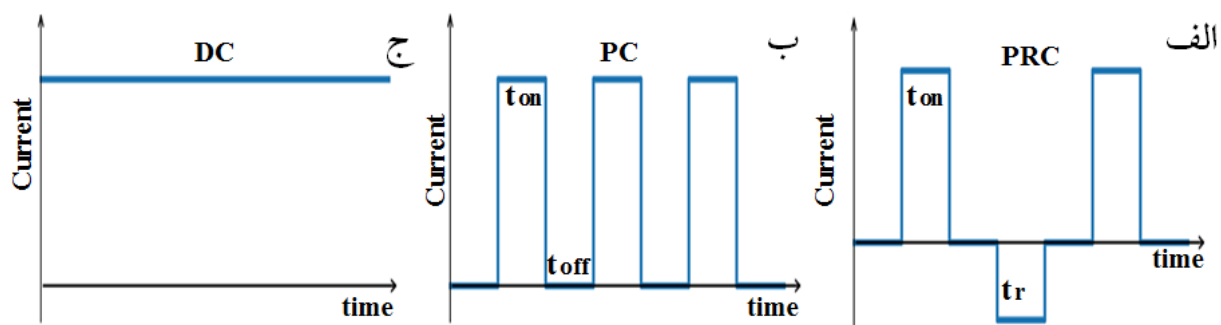
۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای به منظور جایگزینی پوشش‌های متداول و پرخطر زیست‌محیطی با پوشش‌هایی دارای عملکرد حفاظتی برتر و آلودگی کمتر صورت گرفته است (۱-۶). در این میان، پوشش‌های آلیاژی نیکل-تنگستن (Ni-W) به دلیل برخورداری از خواص مناسب در برابر خوردگی، پایداری حرارتی مطلوب و ریزساختار نانوکریستالی، گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در صنایع هوافضا، خودروسازی، تولید انرژی و پتروشیمی معرفی شده‌اند. پوشش‌های پایه نیکل عمدتاً به دو روش رسوب‌نشانی الکتریکی و الکترولس تولید می‌شوند. الله‌یارزاده و همکاران (۳)، در یک مقاله مروری، کاربردهای صنعتی و اقتصادی پوشش‌های نانو کریستالی Ni-W در حوزه‌های مقاومت به سایش و خوردگی، الکتروکاتالیز تولید هیدروژن، تجهیزات میکرومکانیکی و میکروالکتروشیمیایی و همچنین پوشش‌های مقاوم به دمای بالا برشمرده‌اند. ویسکر و همکاران (۶) نیز مقاومت مکانیکی و خوردگی مطلوبی را برای این پوشش‌ها گزارش کرده‌اند. چیان پایروت و همکاران (۷)، نشان دادند که نرخ خوردگی پوشش‌های نانو کریستالی Ni-W در محیط‌های قلیایی بیشتر از محیط‌های اسیدی است. همچنین، روپرت و چوه بیان کردند که با کاهش اندازه دانه، خواص سایشی آلیاژ Ni-W به‌طور محسوسی بهبود می‌یابد (۵). باوجود این مزایا، خواص عملکردی پوشش‌های Ni-W به‌شدت به پارامترهای فرآیند رسوب‌نشانی وابسته است. تشکیل ترک، یکی از چالش‌های اصلی این پوشش‌ها گزارش شده است. مهالینگام و همکاران (۴)، با بررسی تأثیر جریان پالسی و جریان مستقیم بر ریزساختار و مورفولوژی پوشش Ni-W-P در حمام اسیدی گلوکونات نشان دادند که پوشش‌های حاصل از جریان پالسی دارای ترکیبی از خواص بهینه همراه با سختی مناسب بوده و می‌توانند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم‌سخت باشند. پژوهش سعیدپور (۸)، نشان داد تغییرات در پارامترهای پالس آبکاری و شکل موج الکتریکی با میزان رسوب ذرات در پوشش کامپوزیتی نیکل تنگستن ارتباط دارد. به‌طورکلی، نوع و نحوه

اعمال جریان الکتریکی یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی پوشش‌های Ni-W است (۹). در فرآیند رسوب‌نشانی الکتریکی، سه شیوه اصلی اعمال جریان شامل جریان مستقیم^۲، جریان پالسی^۳ و جریان پالسی معکوس^۴ وجود دارد که هرکدام، حتی در شرایط ترکیب شیمیایی یکسان حمام، به تشکیل پوشش‌هایی با ویژگی‌های متفاوت منجر می‌شوند. طرحواره این سه نوع جریان برحسب زمان در شکل (۱) ارائه شده است.

در پوشش‌های Ni-W، معمولاً از حمام‌های آبی حاوی سولفات نیکل و سدیم تنگستات تولید می‌شوند و در برخی مطالعات استفاده از سدیم سیترات به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده برای تسهیل رسوب هم‌زمان نیکل و تنگستن استفاده شده است (۳ و ۱۰). اله‌دادی و همکاران (۱)، با بررسی تأثیر پارامترهای پالسی آبکاری بر ساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-W-TiC نشان دادند که افزایش فرکانس و چرخه وظیفه به بهبود مقاومت خوردگی پوشش منجر می‌شود. بااین‌حال، تولید پوشش‌های آلیاژی Ni-W به روش رسوب‌نشانی الکتریکی، معمولاً با بروز ترک همراه است. عواملی نظیر تجزیه آب و آزادسازی هیدروژن، تردی هیدروژنی، تنش‌های پسماند همچنین دانسیته جریان نامناسب ازجمله عوامل مؤثر در جوانه‌زنی و رشد ترک در این پوشش‌ها هستند (۴، ۳، ۱۱ و ۱۲). در پژوهشی دیگر، تأثیر پارامترهای آبکاری پالسی بر خواص پوشش‌های Ni-W بررسی شد. نتایج نشان داد که اگرچه آبکاری پالسی نسبت به حالت جریان مستقیم باعث کاهش در محتوای تنگستن و بازده جریان کاتدی می‌شود، اما به دلیل ایجاد ساختار ریزدانه‌تر، کاهش عیوب و یکنواختی بیشتر سطح، سختی و مقاومت به خوردگی پوشش را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد (۱۳).

بررسی پیشینه پژوهش نشان می‌دهد که در بیشتر مطالعاتی که موفق به تولید پوشش‌های Ni-W عاری از ترک شده‌اند، دستیابی به این هدف مستلزم افزودن مواد کمکی کاهنده تنش پسماند به حمام آبکاری^۵ بوده است (۱۰ و ۱۳-۱۵). در این پژوهش، اثر شکل موج جریان اعمالی بر مورفولوژی، ترکیب



شکل ۱- طرحواره جریان‌های الکتریکی مختلف برحسب زمان: الف) جریان پالس معکوس ب) جریان پالس ج) جریان مستقیم.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام رسوب‌نشانی الکتریکی

ترکیب شیمیایی	مقدار g/l	فرمول شیمیایی
سولفات نیکل شش‌آبه	۲۰۰	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
کلرید نیکل شش‌آبه	۵۰	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
سدیم تنگستات	۴۵	Na_2WO_4
بوریک اسید	۳۰	H_3BO_3
تری‌سدیم سیترات	۲۰	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

جدول ۲- ترکیب شیمیایی ورق فولادی زیرلایه استفاده‌شده جهت رسوب‌نشانی الکتریکی

عنصر	کربن	منگنز	سیلیسیم	فسفر	گوگرد	مس	نیکل	آهن
درصد وزنی	۰/۱۱	۰/۷۵	۰/۲۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۱۵	۰/۲	باقیمانده

با شماره‌های ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ پولیش شدند. پس از شستشو، به‌منظور فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها در محلول اسید کلریدریک ۳۰ درصد اسیدشویی و سپس با آب مقطر شستشو داده شدند. بلافاصله پس از شستشو، نمونه‌ها به حمام آبکاری منتقل شدند تا از تشکیل لایه‌های اکسیدی ثانویه جلوگیری شود. به‌منظور رسوب‌نشانی پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن، از یک الکترولیت آبی حاوی نمک‌های نیکل و تنگستن استفاده شد که مطابق گزارش‌های پیشین، شامل سولفات نیکل و نمک‌های محلول تنگستن است (۳). ترکیب شیمیایی حمام آبکاری مورد استفاده در این پژوهش در جدول (۱) و ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول (۲) ارائه شده است.

شیمیایی، تشکیل ترک و رفتار خوردگی در پوشش‌های آلیاژی Ni-W، در یک حمام اسیدی سولفات-سیتراته و بدون استفاده از افزودنی‌های کاهنده تنش پسماند، به‌صورت نظام‌مند بررسی شده است و درنهایت، مجموعه‌ای از پارامترهای بهینه فرآیندی جهت دستیابی به پوشش‌هایی با ریزساختار یکنواخت و عاری از ترک ارائه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

زیرلایه مورد استفاده در این پژوهش، ورق‌ای از فولاد ساده کربنی بود. آماده‌سازی سطح مطابق استاندارد ASTM B183 انجام شد. نمونه‌ها ابتدا به‌صورت مکانیکی و مرحله‌ای با استفاده از سنباده

جدول ۳- پارامترهای اعمال جریان در فرآیند رسوب‌نشانی الکتریکی

کد نمونه	نوع جریان	دانسیته جریان کاتدی (A/dm ²)	دانسیته جریان آنودی (A/dm ²)	زمان اعمال جریان (T _f , ms)	زمان خاموش/معکوس (T _{R or off} , ms)	فرکانس (Hz)	چرخه وظیفه (%)
DC	مستقیم	۳	-	-	-	۰	۱۰۰
PC0.5	پالس	۳	-	۱	۱	۵۰۰	۵۰
PC0.9	پالس	۳	-	۱۱	۱	۸۳	۹۱
PRC	پالس معکوس	۳	۳	۱۴	۲	۶۲	۸۷

مستقیم، پالسی و پالسی معکوس انجام گرفت. بر اساس نتایج پژوهش وامسی و همکاران (۱۷)، درباره تأثیر زمان پالس معکوس در بازه میلی‌ثانیه‌ای بر ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش‌های Ni-W، نشان داد که افزایش زمان پالس معکوس موجب کاهش بازده می‌شود. با توجه به سایر مطالعات پیشین، برای حمام واتز پارامترهای فرآیند مطابق جدول (۳) انتخاب گردید (۲). دانسیته جریان سه آمپر بر دسی مترمربع با هدف دستیابی به نرخ رسوب‌دهی مناسب برای کاربرد صنعتی انتخاب گردید. دو سطح چرخه، وظیفه متفاوت برای جریان پالسی PC0.5 و PC0.9، به‌منظور تفکیک اثر مستقل چرخه وظیفه در برابر پالس معکوس انتخاب گردید.

۳-۲- بررسی ریزساختار و آنالیز فازی

به‌منظور بررسی مورفولوژی سطح و ارزیابی وجود ترک در پوشش‌ها، تصویربرداری سطحی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشر میدان^۶ (مدل MIRA3 TESCAN) با آشکارساز الکترون برگشتی^۸ در ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلوولت انجام شد. تصویربرداری مقطعی با میدان دید ۴۶/۱ میکرومتر برای بررسی ضخامت پوشش و عمق نفوذ ترک نیز انجام گرفت. برای تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌ها از آنالیز پراکندگی انرژی پرتو ایکس^۹ استفاده شد. چگالی طول ترک با پردازش تصویر روی تصاویر با بزرگنمایی و تفکیک‌پذیری یکسان محاسبه شد.

با توجه به این‌که محور اصلی طراحی این پژوهش مقایسه سه شکل موج DC، PC و PRC است، آنالیز فازی با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس^{۱۰} برای نمونه‌های 0.5PC، DC و PRC

مقدار pH محلول در محدوده ۴ تا ۴/۵ کنترل گردید. انتخاب pH اسیدی در این پژوهش، برخلاف بازه خنثی تا قلیایی که در حمام‌های آمونیاکی (۱۳ و ۲۴)، Ni-W آگاهانه صورت گرفت. با توجه به اینکه pH اسیدی واکنش تولید هیدروژن و تنش پسماند را افزایش می‌دهد (۱۶)، این شرایط به‌عنوان آزمون سخت‌گیرانه برای کارایی روش PRC انتخاب شد. ضمناً شیمی ساده، ارزان‌تر، عدم تبخیر آمونیاک، جبران مکرر pH نسبت به حمام‌های قلیایی و پایداری بلندمدت pH، از دیگر مزایای استفاده از سولفات-کلریدی-سیترا به نسبت به سایر حمام‌های نظیر سیترات آمونیاکی و حمام‌های پیروفسفاتی و حمام گلوکونات است. در این حمام، سولفات نیکل به‌عنوان منبع یون نیکل و سدیم تنگستات به‌عنوان منبع یون تنگستن استفاده شد. آند از جنس نیکل خالص انتخاب شد. اسید بوریک، به‌عنوان عامل بافر و تری‌سدیم سیترات، به‌منظور عامل کمپلکس‌کننده^۶ به حمام افزوده شد. دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد نیز مطابق بازه بهینه گزارش شده برای حمام‌های واتز در مطالعات مشابه انتخاب شد (۱۰). دمای الکترولیت در طول فرآیند رسوب‌نشانی با استفاده از همزن مغناطیسی مجهز به سیستم گرم‌کن، در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به‌صورت ثابت نگه‌داری شد. مدت‌زمان رسوب‌نشانی برای تمامی نمونه‌ها ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

۲-۲- پارامترهای الکتریکی

به‌منظور اعمال جریان الکتریکی در فرآیند رسوب‌نشانی، از منبع تغذیه‌ای با قابلیت تولید جریان مستقیم، جریان پالسی و جریان پالسی معکوس استفاده شد. نمونه‌سازی تحت سه نوع جریان

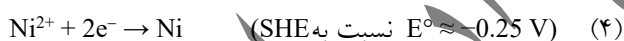
اندازه‌گیری شد. سپس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^{۱۴} انجام گرفت. پارامترهای خوردگی شامل پتانسیل خوردگی^{۱۵} و دانسیته جریان خوردگی^{۱۶}، از منحنی پلاریزاسیون و با استفاده از روش برون‌یابی تافل^{۱۷} استخراج شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سازوکار تشکیل پوشش آلیاژی نیکل- تنگستن

رسوب‌نشانی الکتریکی تنگستن از محلول‌های آبی، به‌تنهایی و بدون حضور فلزات گروه آهن، به دلایل سینتیکی و ترمودینامیکی امکان‌پذیر نیست. این پدیده که اولین بار توسط برنر شناسایی و نام‌گذاری شد، به حالتی اطلاق می‌شود که فلزی که به‌تنهایی از محلول آبی خود قابل رسوب‌دهی نیست مانند W یا Mo، تنها در حضور یک فلز گروه آهن Fe، Co یا Ni و به‌صورت آلیاژی روی کاتد رسوب می‌کند (۱۹ و ۲۰)؛ آلیاژهای Ni-W مورد استفاده در این پژوهش نیز از همین دسته هستند. واکنش‌های نیمه‌سلولی اصلی که در سطح کاتد رخ می‌دهند عبارت‌اند از:

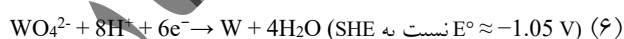
- رابطه (۴)، واکنش احیاء نیکل و مقدار تقریبی پتانسیل آن نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژنی^{۱۸} را نشان می‌دهد.



- رابطه (۵)، واکنش احیاء هیدروژن است که به‌صورت موازی در حمام رخ می‌دهد.



- رابطه (۶) که واکنش احیاء تنگستن در محیط اسیدی است.



از آنجا که پتانسیل احیاء استاندارد WO_4^{2-} (حدود ۱/۰۵- ولت) به‌مراتب منفی‌تر از پتانسیل احیاء Ni^{2+} (حدود ۰/۲۵- ولت) است، احیاء مستقیم و هم‌زمان این دو گونه بدون واسطه از نظر ترمودینامیکی دشوار خواهد بود. مطالعات پیشین نشان می‌دهند که رسوب هم‌زمان Ni-W از طریق تشکیل یک کمپلکس واسطه سه‌جزئی نیکل- سیترات- تنگستات با فرمول تقریبی

به‌عنوان نماینده هر شکل موج در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، در بازه زاویه‌ای، با گام اندازه‌گیری ۰/۰۱ درجه و با استفاده از آند مس ($\text{Cu K}\alpha$) انجام شد تا تفاوت فازی یا بلوری میان انواع جریان بررسی شود. پارامتر شبکه، از میانگین موقعیت پیک‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) فاز FCC با استفاده از قانون براگ محاسبه و اندازه بلورک با معادله شرر (رابطه ۱) که در آن D اندازه بلورک، K ضریب شکل ($K=0.9$)، λ طول‌موج پرتو ایکس، β عرض پیک در نیم ارتفاع^{۱۱}، θ زاویه براگ است. FWHM برای سه پیک (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برآورد شد.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

طبق رابطه استاندارد ارائه‌شده در مطالعات مشابه (۱۸)، برای پوشش‌های پایه نیکل تنش پسماند تقریبی با استفاده از حالت خاص $\psi=0$ مدل تنش دوجته پراش پرتو ایکس برآورد شد. بر اساس رابطه (۲)، با فرض هم‌سانگردی پوشش و حالت تنش دوجته متساوی ($\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma$) و با توجه به عدم دسترسی به داده چندزاویه‌ای (ψ) در این پژوهش، از حالت خاص $\psi=0$ اسکن متقارن ($\theta-2\theta$)، استفاده شد که به رابطه ساده‌شده (۳) منتهی می‌شود که در آن $E=200 \text{ GPa}$ و $\nu=0/31$ ، مقادیر استاندارد نیکل بالک و ε_0 از جابجایی پیک (۲۰۰) نسبت به نیکل خالص بدون تنش محاسبه شد. لازم به ذکر است که استفاده از مقادیر بالک به‌جای مقادیر واقعی مدول کشسانی پوشش یک تقریب است.

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{-E\varepsilon_0}{2\nu} \quad (3)$$

۲-۴- آزمون الکتروشیمیایی

جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl در دمای محیط با استفاده از دستگاه Gill AC ساخت شرکت ACM Instrument انجام شد. در ابتدا، پتانسیل مدارباز^{۱۲} نمونه‌ها نسبت به الکتروود مرجع^{۱۳} نقره/ کلرید نقره (Ag/AgCl)، تا رسیدن به شرایط پایدار

$[Ni(WO_4)(Cit)(H)]^{2-}$ ، صورت می‌گیرد که در آن یون نیکل علاوه بر یک جزء آلیاژی، نقش کاتالیزور احیای تنگستن را نیز ایفا می‌کند (۱۳). این سازوکار واسطه‌ای برای سامانه مشابه Ni-Mo نیز توسط پادلاها و لاندولت تأیید شده است (۲۱) و با توجه به حضور تری‌سدیم سیترات در حمام مورد استفاده در پژوهش حاضر، به عنوان سازوکار غالب رسوب‌دهی در این کار نیز قابل استناد است.

علاوه بر سازوکار تشکیل آلیاژ، نحوه تشکیل ترک در این پوشش‌ها نیز اهمیت دارد. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که علت اصلی ترک خوردگی در پوشش‌های Ni-W، ناشی از تجمع تنش کششی پسماند ناشی از تحول هیدروژن در سطح کاتد و نفوذ اتم‌های هیدروژن به داخل شبکه پوشش (توده هیدروژنی) است (۱۴). در روش پالس معکوس، اعمال جریان آندی کوتاه به حذف هیدروژن جذب شده از سطح کاتد کمک کرده و در کاهش تنش پسماند مؤثر است (۲۲) که به طور مستقیم به کاهش یا حذف ترک منجر می‌شود. این یافته با نتایج ریزساختاری بخش (۳-۲) همین پژوهش کاملاً هم‌راستا است.

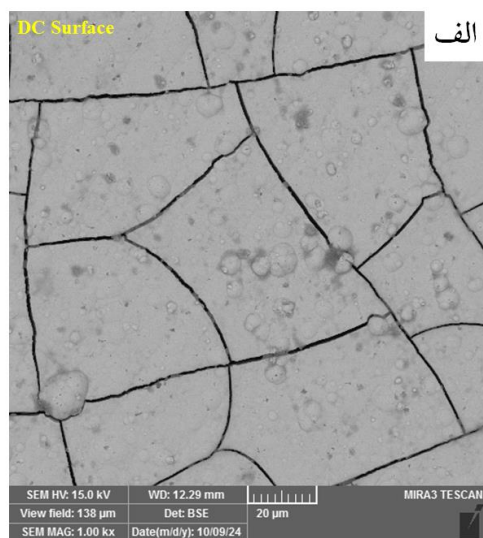
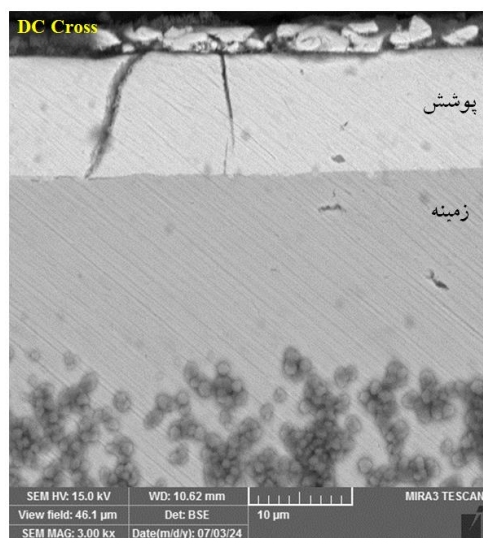
تشکیل پوشش آلیاژی نیکل - تنگستن در فرآیند رسوب‌نشانی الکتریکی مورد استفاده در این پژوهش، ناشی از احیای هم‌زمان یون‌های نیکل و تنگستات موجود در الکترولیت است. یون‌های نیکل از منبع سولفات نیکل و یون‌های تنگستات از منبع سدیم تنگستات تأمین شده و فرآیند رسوب روی الکترود کاتدی (الکترو منفی) انجام می‌گیرد؛ به طوری که آلیاژ به صورت فلزی بر سطح کاتد تشکیل می‌شود.

۳-۲- ساختار سطحی پوشش

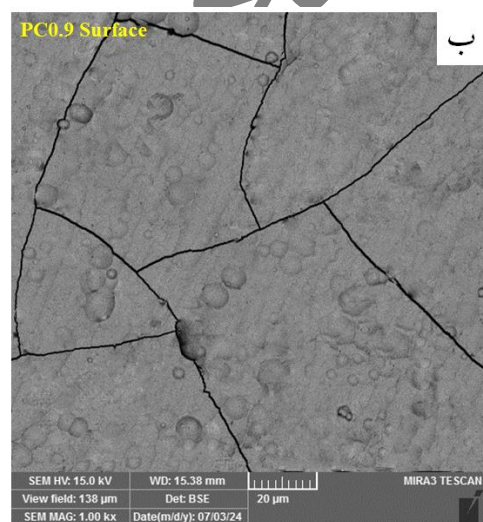
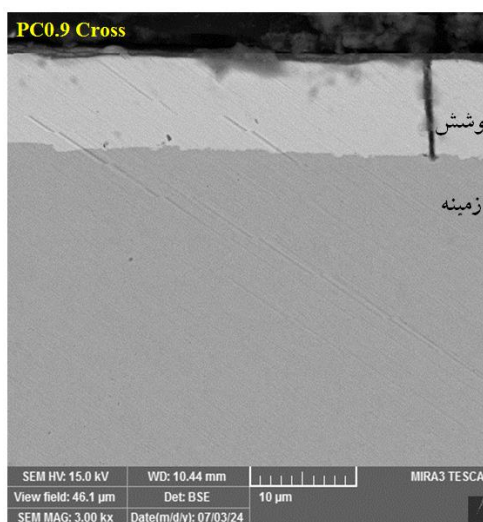
مورفولوژی سطحی و تصویر سطح مقطع عرضی پوشش‌های حاصل از شرایط مختلف رسوب‌نشانی ارائه شده در جدول (۳)، در شکل (۲) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، فرآیند رسوب‌نشانی از نظر نحوه اعمال جریان به سه دسته کلی جریان مستقیم، جریان پالسی و جریان پالسی معکوس قابل تقسیم‌بندی است. تصاویر تهیه شده از سطح پوشش‌ها به منظور

بررسی مورفولوژی و ارزیابی وجود ترک‌های سطحی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌ها به جز نمونه رسوب داده شده با روش پالسی معکوس، ترک‌های سطحی مشاهده می‌شود.

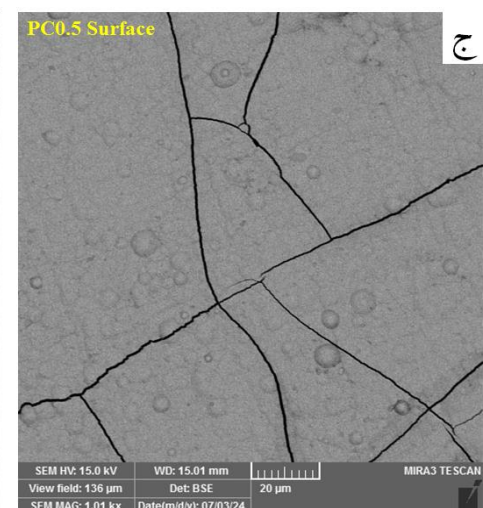
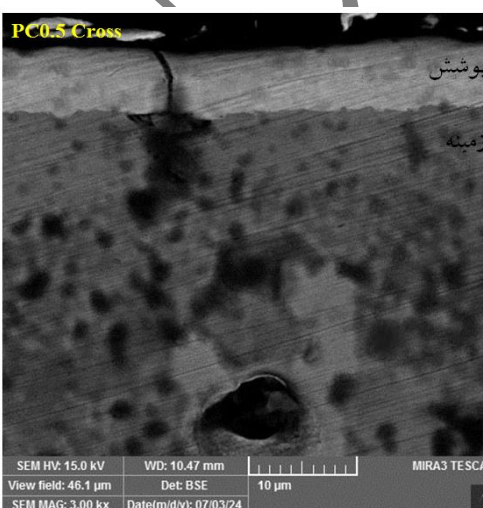
در روش جریان مستقیم، جریان الکتریکی به صورت پیوسته و با مقدار ثابت برای مدت زمان مشخص به سلول الکتروشیمیایی اعمال می‌گردد. این روش امکان تشکیل پوشش‌های نسبتاً ضخیم را در زمان کوتاه فراهم می‌سازد، اما به دلیل رشد نامنظم دانه‌ها، تجمع تنش‌های پسماند و افزایش غلظت یون‌ها در لایه دوگانه الکتریکی، پوشش‌های حاصل از این روش مستعد تشکیل ترک و حفره هستند (۲۳). همان‌طور که در تصویر مربوطه مشاهده می‌شود، سطح پوشش ایجاد شده با جریان مستقیم دارای ترک‌های درشت و پیوسته است که بیانگر تنش‌های بالای ایجاد شده در حین رشد پوشش است. در روش جریان پالسی، جریان الکتریکی به صورت موجی و در چرخه‌های متناوب روشن و خاموش اعمال می‌شود. در این روش، در بازه خاموش بودن جریان، بار الکتریکی ذخیره شده در لایه دوگانه تخلیه شده و توزیع مجدد یون‌ها در مجاورت سطح کاتد صورت می‌پذیرد (۲۳). این فرآیند موجب کنترل بهتر سینتیک رشد پوشش و در نتیجه بهبود کیفیت آن نسبت به روش DC می‌شود. با این حال، نتایج تجربی نشان می‌دهد که زمان‌های واقعی شارژ و تخلیه لایه دوگانه می‌تواند تحت تأثیر سایر پارامترهای فرآیندی نظیر دما، ترکیب الکترولیت و هم‌زدن محلول تغییر کند. تصاویر مربوط به نمونه‌های رسوب داده شده با روش پالسی نشان می‌دهد که اگرچه ترک‌ها همچنان بر سطح پوشش وجود دارند، اما اندازه و شدت آن‌ها نسبت به پوشش حاصل از جریان مستقیم کاهش یافته و ترک‌ها ظریف‌تر شده‌اند. در روش جریان پالسی معکوس، جریان کاتدی برای یک بازه زمانی مشخص اعمال شده و سپس به مدت معین به جریان آندی (معکوس) تغییر می‌یابد. این چرخه می‌تواند در بازه‌های زمانی میلی‌ثانیه یا ثانیه تنظیم شود و تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی و خواص عملکردی پوشش از جمله مقاومت به خوردگی و کیفیت سطحی داشته باشد. در نمونه‌های



الف



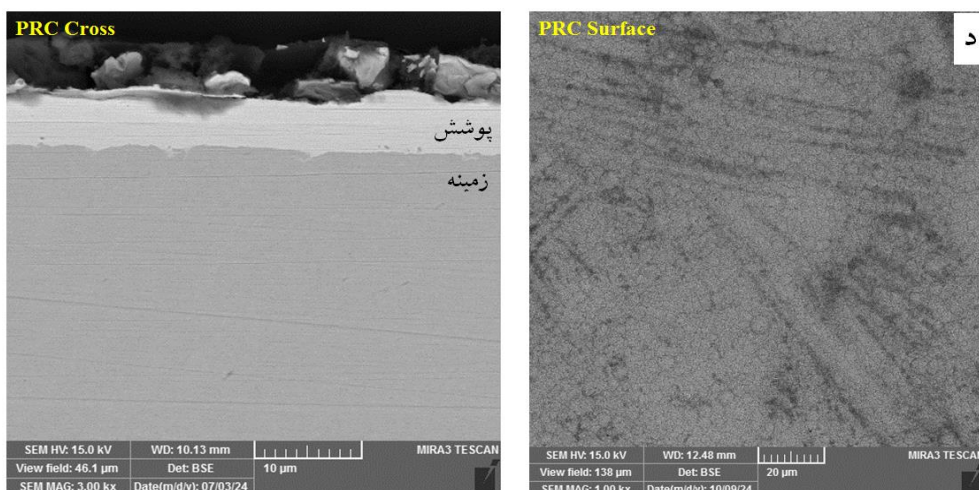
ب.



ج

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی و سطح مقطع نمونه‌های مختلف:

الف) نمونه پوشش DC، ب) نمونه پوشش PC0.9، ج) نمونه پوشش PC0.5، د) نمونه پوشش PRC.



ادامه شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح رویی و سطح مقطع نمونه‌های مختلف: الف) نمونه پوشش DC، ب) نمونه پوشش PC0.9، ج) نمونه پوشش PC0.5، د) نمونه پوشش PRC.

جدول ۴- چگالی ترک و ضخامت پوشش در نمونه‌های مختلف

نمونه	چگالی ترک (mm/mm ²)	ضخامت پوشش (μm)	عمق ترک (مقطعی)
DC	۴۱/۷۹	۱۲/۶	تا مرز زیرلایه
PC0.9	۳۲/۸۵	۷/۷	تا مرز زیرلایه
PC0.5	۳۰/۰۱	۶/۶	تا مرز زیرلایه
PRC	مشاهده نشد حدود صفر	۵/۲	بدون ترک قابل تشخیص

نامطلوب نظیر حباب‌های هیدروژنی، اکسیدها و ترکیبات جذب‌شده بر سطح کاتد شوند که این امر ممکن است به بهبود چسبندگی، کاهش تنش‌های پسماند و کیفیت نهایی پوشش تاثیرگذار باشد (۲۲). بر این اساس، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که روش جریان پالسی معکوس، مؤثرترین روش برای دستیابی به پوشش‌های آلیاژی نیکل- تنگستن با ریزساختار یکنواخت و عاری از ترک در شرایط فرآیندی موردبررسی است. در جدول (۴)، چگالی ترک و ضخامت پوشش در نمونه‌های مختلف ارائه شده است. تحلیل کمی تصاویر با تفکیک‌پذیری یکسان برای هر سه نمونه DC، PC0.9 و PC0.5، نشان داد چگالی طول ترک، به ترتیب ۴۱/۷۹، ۳۲/۸۵ و ۳۰/۰۱ میلی‌متر بر میلی‌مترمربع است؛ یعنی چگالی ترک در DC حدود ۳۰ درصد

رسوب داده‌شده با این روش، سطح پوشش کاملاً عاری از ترک بوده و مورفولوژی دانه‌ها نسبت به دو روش دیگر ظریف‌تر و یکنواخت‌تر مشاهده می‌شود. این نتایج با گزارش الهیارزاده و همکاران (۱)، همخوانی دارد که نشان داد اعمال پالس آندی کوتاه، منجر به تشکیل دانه‌های ریز و یکنواخت در پوشش‌های Ni-W می‌شود (۲ و ۳). اعمال جریان معکوس موجب تخلیه مؤثر بار الکتریکی لایه دوگانه و توزیع مجدد سریع یون‌ها در نزدیکی سطح الکتروود می‌گردد. این پدیده از ایجاد تغییرات موضعی pH، تشدید تردی هیدروژنی، تشکیل رسوبات ناخواسته، هیدریدها یا اکسیدها و درنهایت ناپایداری ترکیب شیمیایی پوشش جلوگیری می‌کند (۲۳). همچنین، پالس‌های آندی کوتاه می‌توانند موجب حذف یا جدا شدن گونه‌های

جدول ۵- بار الکتریکی محاسبه شده برای نمونه های مختلف

کد نمونه	نوع جریان	ضخامت پوشش (μm)	بار خالص (C/dm^2)	بار آندی (C/dm^2)	بار کاتدی (C/dm^2)
DC	مستقیم	۱۲/۶	۸۱۰۰	۰	۸۱۰۰
PC0.9	پالسی (۹۱٪)	۷/۷	۷۳۷۱	۰	۷۳۷۱
PC0.5	پالسی (۵۰٪)	۶/۰	۴۰۵۰	۰	۴۰۵۰
PRC	پالسی معکوس	۵/۲	۵۹۹۴	-۱۰۵۳	۷۰۴۷

PRC به طور محسوسی کمتر از PC0.9 است. این تفاوت را می توان به دو عامل اصلی نسبت داد:

۱. اثر انحلال آندی: در نمونه PRC، اگرچه بار کاتدی تنها حدود ۴/۴ درصد کمتر از PC0.9 است، اما اعمال جریان آندی به میزان $1053 \text{ C}/\text{dm}^2$ موجب انحلال بخشی از پوشش رسوب کرده در طول پالس های معکوس می شود. این پدیده که به عنوان اثر انحلال آندی شناخته می شود، بخش قابل توجهی از بار کاتدی را خنثی کرده و عملاً بازده فرآیند را کاهش می دهد.

۲. کاهش بازده جریان کاتدی در PRC: علاوه بر انحلال آندی، اعمال پالس های معکوس می تواند بر سینتیک واکنش های کاتدی تأثیر بگذارد. همچنان که پژوهش وامسی و همکاران (۱۷) درباره تأثیر زمان پالس معکوس در بازه میلی ثانیه ای بر ریزساختار و خواص مکانیکی پوشش های Ni-W، نشان داد که افزایش زمان پالس معکوس موجب کاهش بازده می شود. می توان بر اساس ضخامت اندازه گیری شده پوشش ها، به صورت کیفی نتیجه گرفت که ترتیب بازده جریان در نمونه های مختلف به صورت زیر است:

$$\text{DC} > \text{PC0.9} > \text{PC0.5} > \text{PRC}$$

این ترتیب با داده های ضخامت در جدول (۴) همخوانی داشته و نشان می دهد که اگرچه نمونه PRC دارای بار کاتدی قابل توجهی است $7047 \text{ C}/\text{dm}^2$ ، اما به دلیل تلفات ناشی از انحلال آندی و کاهش بازده کاتدی، ضخامت نهایی آن به طور قابل ملاحظه ای کمتر از نمونه های DC و PC0.9 است. این یافته، یکی از چالش های فرآیند PRC را آشکار می سازد.

بیشتر از هر دو شرایط پالسی است، درحالی که این دو شرایط پالسی به رغم چرخه وظیفه متفاوت (۵۰ در برابر ۹۱ درصد)، چگالی ترک نسبتاً نزدیکی نشان می دهند.

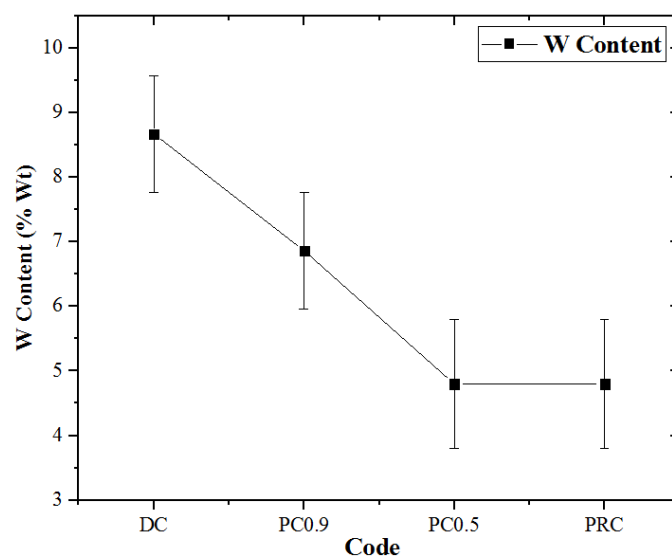
۳-۳- تحلیل بار الکتریکی و بازدهی جریان

به منظور درک بهتر ارتباط بین پارامترهای الکتریکی و ضخامت پوشش ها، بار الکتریکی کل عبوری از سلول در طول فرآیند رسوب نشانی برای هر نمونه محاسبه گردید. با توجه به روابط الکتروشیمیایی، بار کاتدی (Q_c) و بار آندی (Q_a) بر حسب کولن (C) بر اساس چگالی جریان بر حسب آمپر بر دسی متر مربع (A/dm^2) و زمان مؤثر اعمال جریان بر حسب ثانیه (s) بر اساس رابطه (۷) محاسبه شدند؛ نتایج این محاسبات در جدول (۵) ارائه شده است.

$$Q = I \times t \quad (7)$$

همان گونه که مشاهده می شود، نمونه DC با بیشترین بار خالص $8100 \text{ C}/\text{dm}^2$ دارای بیشترین ضخامت پوشش معادل ۱۲/۶ میکرومتر است. این امر به دلیل اعمال پیوسته جریان و عدم وجود زمان خاموشی، حداکثر زمان مؤثر را برای احیای یون های فلزی فراهم می آورد. در مقابل، نمونه PC0.5 با کمترین بار خالص $4050 \text{ C}/\text{dm}^2$ ، به دلیل چرخه وظیفه پایین (۵۰ درصد)، کمترین ضخامت را در میان نمونه های پالسی بدون جریان معکوس نشان می دهد.

نکته قابل تأمل، مقایسه نمونه های PC0.9 و PRC است. با وجود این که بار کاتدی این دو نمونه بسیار نزدیک به یکدیگر است، به ترتیب $7371 \text{ C}/\text{dm}^2$ و $7047 \text{ C}/\text{dm}^2$ ، ضخامت پوشش



شکل ۳- تغییرات مقدار تنگستن اندازه‌گیری شده توسط آنالیز EDS در پوشش Ni-W در نمونه‌های مختلف.

۳-۴- ترکیب شیمیایی پوشش

مطالعات پیشین نشان داده‌اند که تنگستن خالص را نمی‌توان از محلول‌های آبی به صورت مستقیم رسوب داد؛ با این حال تنگستن در حضور فلزات گروه آهن نظیر آهن (Fe)، نیکل (Ni) یا کبالت (Co)، به صورت آلیاژی قابل رسوب‌دهی است (۲۵). شکل (۳) تغییرات مقدار تنگستن در نمونه‌های مختلف که با استفاده از آزمون آنالیز ترکیب شیمیایی به روش EDS به دست آمده است را نشان می‌دهد. این نمودار تغییرات درصد وزنی (W%) تنگستن موجود در پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن بوده و بیانگر تأثیر مستقیم نوع جریان و چرخه وظیفه بر ترکیب شیمیایی پوشش است. بررسی نتایج آزمون ترکیب شیمیایی نشان می‌دهد که بیشترین مقدار تنگستن مربوط به نمونه پوشش داده شده با جریان مستقیم (نمونه با چرخه وظیفه ۱۰۰ درصد) و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه تهیه شده با جریان پالسی معکوس (نمونه با چرخه وظیفه ۸۷ درصد) است. پوشش‌های حاصل از جریان پالسی با چرخه وظیفه‌های میانی، مقادیر حد واسطی از تنگستن را در ترکیب خود نشان می‌دهند. این روند به وضوح بیانگر آن است که شکل موج جریان الکتریکی اعمالی و پارامترهای پالسی، نقش تعیین‌کننده‌ای در تغییرات مقدار تنگستن موجود، در پوشش

آلیاژی Ni-W دارد.

ترکیب شیمیایی آلیاژ در گام نخست به فرآیند انتقال یونها در لایه دوگانه الکتریکی واقع در فصل مشترک کاتد-الکترولیت وابسته است. میزان انتقال یونها تابعی از تحرک یونی^{۱۹} و غلظت یونها در این ناحیه است. غلظت یونها نیز به پارامترهایی نظیر دانسیته جریان، زمان پالس، دمای محلول، میزان اغتشاش الکترولیت و غلظت کلی یونها در حمام آبکاری وابسته است. تحرک‌پذیری یونی نشان‌دهنده سرعت حرکت یون فلزی از لایه دوگانه به سمت سطح کاتد در حین فرآیند رسوب‌نشانی است. بر این اساس، می‌توان فرض نمود که کمپلکس سیترات نیکل در مقایسه با کمپلکس‌های تنگستات موجود در محلول، از تحرک یونی بالاتری برخوردار است؛ بنابراین، در شرایط فرآیندی یکسان، نرخ انتقال و احیای نیکل بیشتر از تنگستن بوده و در نتیجه درصد نیکل در ترکیب پوشش از مقدار تنگستن فراتر می‌رود. این رفتار در مطالعات پیشین نیز گزارش شده است (۲۴).

بر اساس نتایج گزارش شده توسط لی و همکاران (۲۶)، غلظت نیکل و تنگستن در پوشش‌های Ni-W به طور معناداری به دانسیته جریان وابسته است. آن‌ها نشان دادند که با افزایش دانسیته جریان، مقدار تنگستن در ترکیب پوشش کاهش می‌یابد. این

پدیده به کاهش بازده جریان نسبت داده می‌شود که عمدتاً ناشی از تشدید واکنش احیای هیدروژن در دانسیته جریان‌های بالا است. آزادسازی هیدروژن در سطح الکتروود می‌تواند موجب افزایش موضعی pH در فصل مشترک کاتد-الکتروولیت شده و در نتیجه، پایداری کمپلکس‌های تنگستن در لایه دوگانه کاهش یافته و حضور یون‌های تنگستن در ناحیه فعال رسوب‌نشانی محدود گردد.

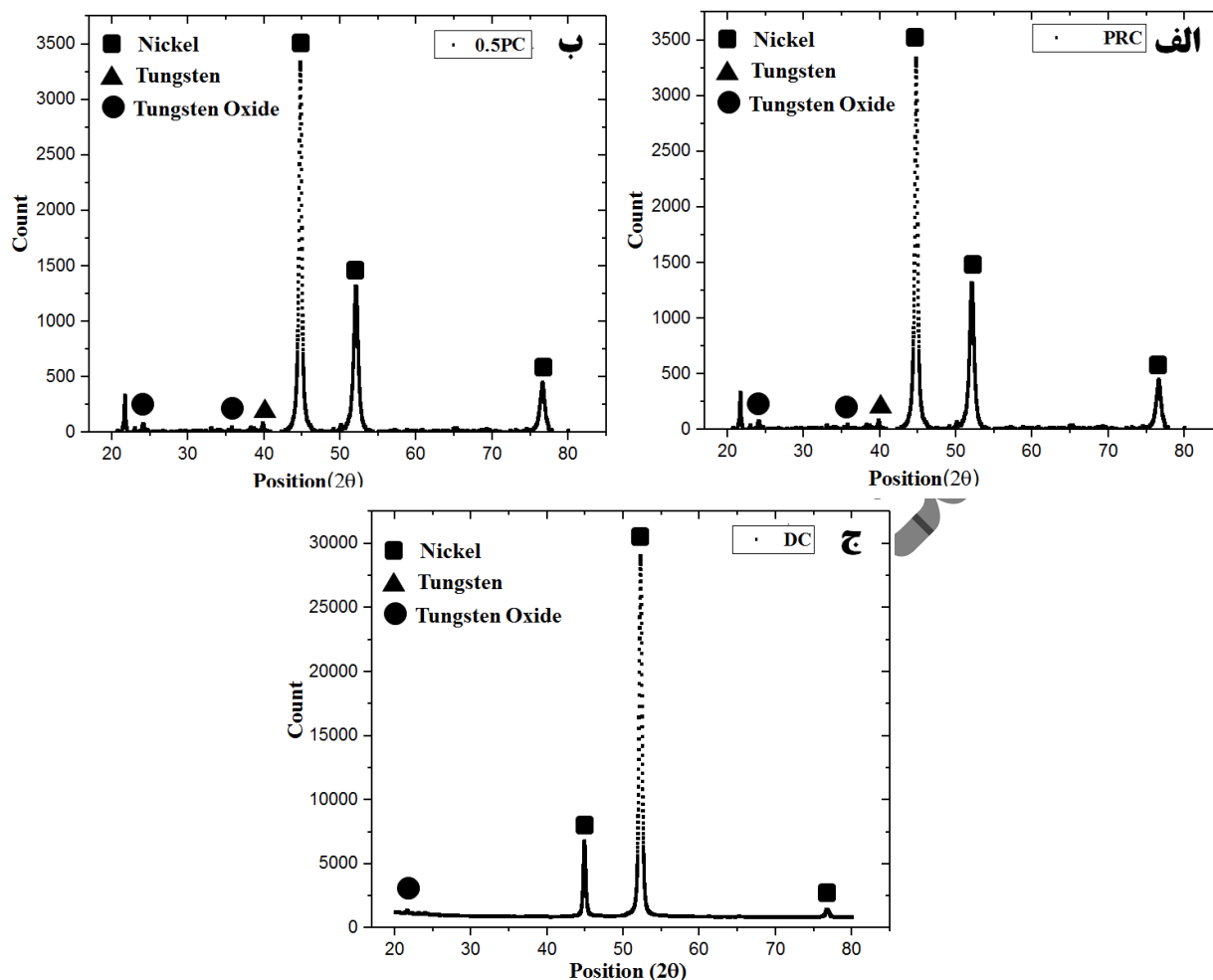
علاوه بر دانسیته جریان، زمان پالس معکوس نیز اثر قابل توجهی بر ترکیب شیمیایی پوشش دارد. مطالعات شریرام و همکاران (۲۴)، نشان داد هنگامی که زمان پالس معکوس از حدی فراتر رود، مقدار تنگستن در پوشش آلیاژی Ni-W به‌طور محسوسی کاهش می‌یابد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که اعمال پالس معکوس با زمان طولانی، منجر به انحلال یا حذف انتخابی تنگستن از پوشش در حال رشد می‌شود. همچنین نتایج آن‌ها نشان داد که افزایش زمان پالس معکوس از پنج میلی‌ثانیه موجب کاهش درصد وزنی تنگستن از حدود ۲۶ درصد به ۱۴ درصد شده است. نتایج وامسی و همکاران (۱۷)، نشان می‌دهد که استفاده از روش پالسی معکوس در رسوب‌نشانی آلیاژی Ni-W، می‌تواند به انحلال ترجیحی تنگستن در الکتروولیت منجر شود.

این رفتار بر اساس سینتیک الکتروشیمیایی انحلال آندی، قابل تبیین است. طی پالس آندی (معکوس)، هر دو فلز رسوب‌یافته در معرض اکسایش قرار می‌گیرند، اما پتانسیل احیای استاندارد تنگستن ($E^\circ \approx -1.05 \text{ V}$) نسبت به SHE برای $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$ به مراتب منفی‌تر از پتانسیل احیای نیکل ($E^\circ \approx -0.25 \text{ V}$) نسبت به SHE برای Ni^{2+}/Ni است. به بیان دیگر، پتانسیل اکسایش استاندارد تنگستن ($\text{W}/\text{WO}_4^{2-}$) با حدود $+1.05$ ولت، به‌طور محسوسی مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش نیکل (Ni/Ni^{2+}) با حدود $+0.25$ ولت است. این اختلاف پتانسیل‌های استاندارد می‌تواند از نظر ترمودینامیکی تمایل بیشتر تنگستن به اکسایش را نشان دهد اما به تنهایی برای اثبات انحلال ترجیحی تنگستن کافی نیست؛ بنابراین کاهش تنگستن مشاهده شده در این تحقیق به‌عنوان پیامدی محتمل از ترکیب کاهش بار کاتدی مؤثر در نمونه‌های

PC و PRC و انحلال آندی ترجیحی نواحی غنی از تنگستن تفسیر می‌شود. تشکیل و تحول لایه‌های اکسیدی سطحی تنگستن نظیر WO_3 ، در طی پالس آندی می‌تواند در رفتار انحلال آندی مؤثر باشد (۲۷).

علاوه بر این، گزارش شده است که در پوشش‌های با ضخامت کمتر، معمولاً از زمان‌های پالس معکوس طولانی‌تر استفاده می‌شود که این امر می‌تواند اثر حذف ترجیحی تنگستن را تشدید کند (۲۸). با توجه به موارد مطرح شده می‌توان نتیجه گرفت که کاهش مقدار تنگستن در پوشش PRC، به اثر ترکیبی کاهش بار کاتدی مؤثر و انحلال انتخابی بخشی از گونه‌های غنی از تنگستن در طی نیم چرخه آندی نسبت داد. لذا با توجه به ماهیت رسوب Ni-W و وابستگی سینتیک رسوب و انحلال تنگستن به pH، کمپلکس شدن و پتانسیل اعمالی، نسبت دادن این کاهش صرفاً به پتانسیل‌های استاندارد کافی نیست؛ بنابراین، در شرایط حاضر، انحلال آندی ترجیحی به‌عنوان یک سازوکار محتمل پیشنهاد می‌شود.

شکل (۴)، الگوهای XRD نمونه‌های DC، 0.5PC و PRC را نشان می‌دهد. در هر سه نمونه، دو پیک اصلی در محدوده 2θ (44.7° – 44.8°) و (52.2° – 52.4°) درجه متناظر با صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) فاز FCC نیکل و یک پیک ضعیف‌تر صفحه (۲۲۰) نزدیک محدوده (76.6° – 76.7°) درجه مشاهده شد. بررسی دقیق موقعیت‌های نظری پراش تنگستن فلزی (40.3° ، 58.3° و 58.2° درجه) و اکسید تنگستن در محدوده 2θ برابر با (۲۳ تا ۲۴ درجه) نشان داد شدت سیگنال در این نقاط، در هر سه نمونه، زیر پنج درصد پیک اصلی و در محدوده نويز پس‌زمینه است. شایان ذکر است این سیگنال ضعیف با درصد وزنی تنگستن اندازه‌گیری شده توسط EDS (شکل ۳) همبستگی مثبت نشان نمی‌دهد، نمونه DC با بیشترین درصد وزنی اندازه‌گیری شده (8.67% درصد)، کمترین سیگنال را در این نقاط نشان داد که این نوسانات ریز از فاز بلوری مجزای تنگستن ناشی نمی‌شوند یا به عبارت دیگر در حد تشخیص XRD فاز مجزایی مشاهده نمی‌شود. با توجه به تأیید قطعی حضور عنصری تنگستن در پوشش توسط EDS، این یافته‌ها



شکل ۴- نتایج آزمون آنالیز فازی نمونه پوشش ایجادشده با استفاده از روش پالس معکوس:
الف) نمونه PRC ب) نمونه 0.5PC ج) نمونه DC.

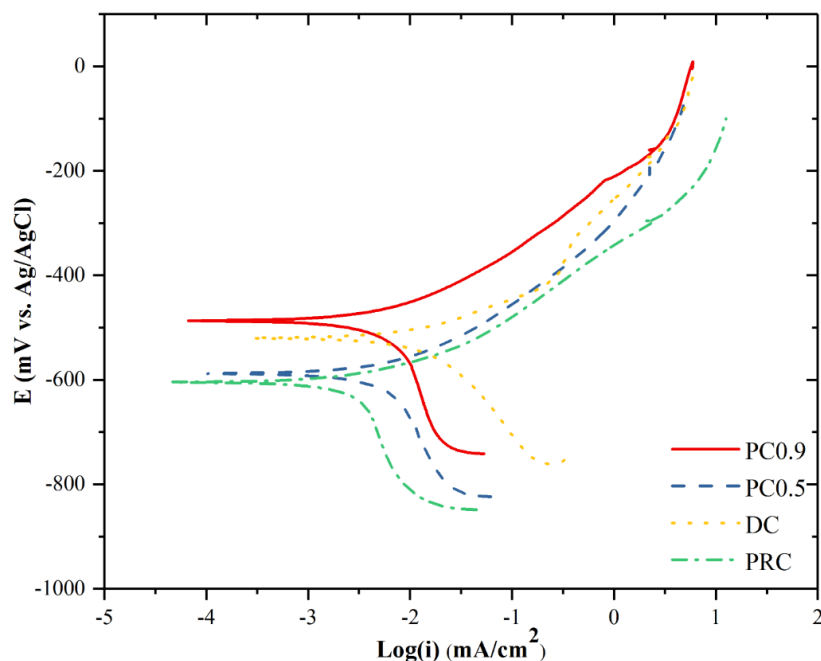
متفاوت تحت جریان مستقیم دو مقایسه با جریان پالسی/پالسی معکوس است. تنش کششی پسماند تقریبی برای PC، DC و PRC، به ترتیب در حدود ۲۰۶۰، ۱۰۲۵ و ۱۰۲۵ مگاپاسکال برآورد شد. لازم به ذکر است که مقادیر تنش پسماند XRD این پژوهش تنها بر پایه یک بازتاب بلوری (۲۰۰) به دست آمده‌اند؛ طبق گزارش‌های مشابه (۱۸)، چنین برآوردی می‌تواند با نتایج روش‌های تکمیلی مانند نانوفوروروندگی که میانگین همه فازها/جهت‌گیری‌ها را پوشش می‌دهد تفاوت داشته باشد. این روند با نتایج چگالی ترک ($DC \gg PC \sim PRC$)، کاملاً هم‌جهت است، هرچند روش تک زاویه (نه $\sin^2\psi$ کامل) یک تقریب محسوب می‌شود. در جدول (۶)، نتایج حاصل از آزمون XRD

نشان می‌دهند تنگستن در این محدوده غلظت (زیر ۹ درصد وزنی) عمدتاً به صورت محلول جامد جانشینی در شبکه FCC نیکل حل شده است، نه به صورت فاز فلزی یا اکسیدی مجزا، رفتاری که در آلیاژهای Ni-W با غلظت پایین تا متوسط تنگستن به طور گسترده گزارش شده است (۱۵).

اندازه بلورک محاسبه شده به روش شرر برای DC (میانگین $20/8$ نانومتر)، به طور محسوس بزرگ‌تر از PC ($16/5$ نانومتر) و PRC ($15/9$ نانومتر) است که می‌تواند شاهد کمی مینی بر ریزدانه‌تربودن پوشش‌های PC/PRC نسبت به DC باشد. تفاوت بافت کریستالی (غالبیت صفحه (۲۰۰) در DC در برابر غالبیت (۱۱۱) در PC و PRC) نیز نشان‌دهنده سازوکار رشد بلوری

جدول ۶- خلاصه نتایج آزمون XRD و EDS

نمونه	درصد وزنی تنگستن	موقعیت پیک صفحه (۱۱۱)	موقعیت پیک صفحه (۲۰۰)	میانگین	اندازه بلورک ظاهری	تنش پسماند
		(2θ)	(2θ)	(a, Å)	(nm)	(MPa)
DC	۸/۶۷	$44/85^\circ$	$52/21^\circ$	۳/۵۰۰	۲۰/۸	~ ۲۰۶۰
PC0.5	۴/۸	$44/71^\circ$	$52/03^\circ$	۳/۵۱۱	۱۶/۵	~ ۱۰۲۵
PRC	۴/۸	$44/81^\circ$	$52/03^\circ$	۳/۵۰۸	۱۵/۹	~ ۱۰۲۵



شکل ۵- نتایج آزمون پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف PC0.5، PC0.9 و PRC.

۳-۵- رفتار الکتروشیمیایی پوشش

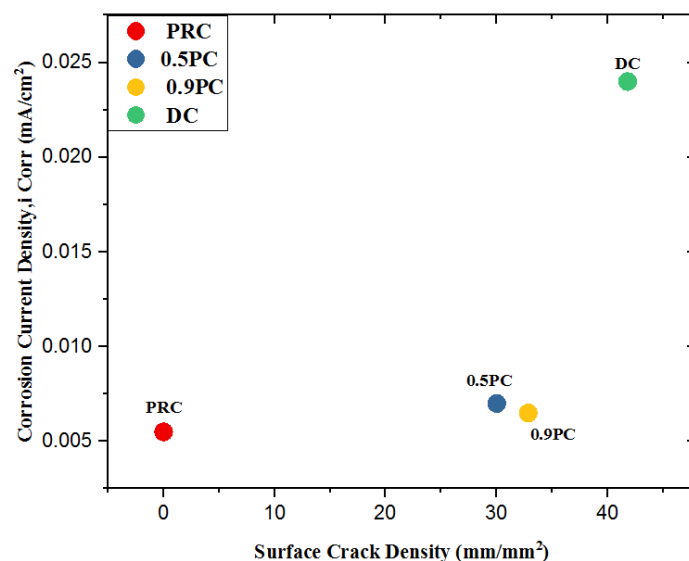
شکل (۵)، نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد و مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون در جدول (۷) ارائه شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کمترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به نمونه PRC است که در بررسی‌های ریزساختاری هیچ‌گونه ترک سطحی در آن مشاهده نشد. در مقابل، بیشترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به پوشش تولیدشده با جریان مستقیم (DC) است که دارای بیشترین ترک و ناهمگنی سطحی بود.

مطالعات متعددی در زمینه رفتار خوردگی پوشش‌های

جدول ۷- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

کد نمونه	دانسیته جریان خوردگی	پتانسیل خوردگی
	i_{corr}	E_{corr}
	(mA/cm ²)	(mV)
PC0.5	0.007 ± 0.002	-۵۸۷
PC0.9	0.0065 ± 0.002	-۴۹۰
PRC	0.0055 ± 0.002	-۵۰۰
DC	0.024 ± 0.003	-۵۱۸

و مقدار تنگستن تعیین شده بر اساس آزمون EDS برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد.



شکل ۶- ارتباط بین دانسیته ترک و دانسیته جریان خوردگی.

هر سه به مرز پوشش/زیرلایه می‌رسند؛ بنابراین تفاوت i_{corr} را نمی‌توان صرفاً به وجود/عدم وجود مسیر ترک- زیرلایه نسبت داد. شکل (۶)، رابطه بین چگالی طول ترک سطحی و دانسیته جریان خوردگی هر نمونه را نشان می‌دهد. میان سه نمونه دارای شبکه ترک (DC, PC0.9, PC0.5)، یک‌روند صعودی بین چگالی ترک و i_{corr} مشاهده می‌شود. نمونه PRC، فاقد هرگونه شبکه ترک قابل تشخیص، پایین‌ترین i_{corr} را نیز نشان داد. توجیه محتمل برای i_{corr} به‌مراتب بالاتر DC، ترکیب دو عامل مستقل و هم‌راستا است. چگالی ترک‌های سطحی محسوباً بالاتر و ضخامت به‌مراتب بیشتر پوشش DC، ۱۲/۶ میکرومتر در برابر ۵-۸ میکرومتر که با تنش پسماند تجمعی بالاتر سازگار با نتایج XRD همراه است. این هم‌راستایی بین سه اندازه‌گیری کاملاً مستقل (تحلیل تصویری ریزساختار، XRD و آزمون الکتروشیمیایی)، شاهد قابل‌اتکایی برای ادعای اصلی این پژوهش فراهم می‌کند، این نتایج بیانگر آن است که یکپارچگی ساختاری و کیفیت مورفولوژی سطح نقش تعیین‌کننده‌تری نسبت به مقدار تنگستن در کنترل رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-W دارند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر شکل موج جریان الکتریکی بر ریزساختار

نیکل- تنگستن انجام‌شده است. ویسکر و همکاران (۶) گزارش کردند که با افزایش مقدار تنگستن درپوشش، پتانسیل خوردگی به‌سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌شود، درحالی‌که سیرامان و همکاران (۲۹) در تحقیقی مشابه روندی معکوس را مشاهده کرده و افزایش مقدار تنگستن را عامل انتقال پتانسیل خوردگی به‌سمت مقادیر مثبت‌تر دانسته‌اند. نتایج پژوهش حاضر نیز نشان می‌دهد که رابطه مستقیمی میان مقدار تنگستن و پتانسیل خوردگی وجود ندارد. این موضوع را می‌توان به تأثیر هم‌زمان عواملی نظیر ترک‌های سطحی، یکنواختی پوشش و مورفولوژی سطح نسبت داد.

در خصوص دانسیته جریان خوردگی، علی‌مددی و همکاران (۲۲) نشان دادند که حضور ترک و ناپیوستگی در ساختار پوشش می‌تواند موجب افزایش قابل‌توجه i_{corr} شود. همچنین فرزانه و همکاران (۳۰) گزارش کردند که ویژگی‌های مورفولوژیکی و یکپارچگی سطحی پوشش تأثیر بیشتری بر رفتار خوردگی نسبت به تغییرات جزئی ترکیب شیمیایی دارند. نتایج این پژوهش نیز این یافته‌ها را تأیید می‌کند، به‌طوری‌که نمونه PRC باوجود دارا بودن مقدار کمتری تنگستن، به دلیل ساختار متراکم، ریزدانه و عاری از ترک، کمترین دانسیته جریان خوردگی را نشان داد. بررسی تصاویر مقطعی نشان داد ترک‌های DC، PC0.9 و PC0.5

مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی و رفتار خوردگی پوشش‌های آلایزی نیکل- تنگستن حاصل از رسوب‌نشانی الکتریکی در حمام اسیدی فاقد افزودنی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نوع جریان اعمالی نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل ویژگی‌های ساختاری و عملکردی پوشش‌ها دارد. استفاده از جریان پالسی معکوس (PRC) منجر به تشکیل پوشش‌هایی یکنواخت، ریزدانه و عاری از ترک شد، درحالی‌که پوشش‌های حاصل از جریان مستقیم (DC) دارای ترک‌های گسترده و ناهمگنی سطحی بودند. بهبود کیفیت ساختاری پوشش در شرایط PRC را می‌توان به توزیع یکنواخت‌تر چگالی جریان، کاهش تنش‌های پسماند تخمینی و وقوع فرآیندهای متناوب انحلال-رسوب مجدد در طی پالس‌های معکوس نسبت داد.

بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها نشان داد که اعمال جریان پالسی معکوس، موجب کاهش مقدار تنگستن از ۸/۶۷ درصد وزنی در پوشش حاصل از جریان مستقیم به ۴/۸۰ درصد وزنی می‌شود. این رفتار به انحلال ترجیحی تنگستن در طول پالس‌های معکوس و کاهش غلظت مؤثر یون‌های تنگستن در مجاورت سطح کاتد نسبت داده می‌شود. باوجود این کاهش، نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که نمونه PRC کمترین دانسیته جریان خوردگی را دارا است، درحالی‌که پوشش DC بیشترین مقدار i_{corr} را از خود نشان داد.

این پژوهش، برخلاف بیشتر مطالعات مشابه که صرفاً به مقایسه کیفی DC/PC/PRC بسنده می‌کنند، چهار شاهد کمی را در یک سامانه Ni-W اسیدی فاقد افزودنی هم‌راستا نشان داد:

۱. ارتباط بین چگالی طول ترک سطحی اندازه‌گیری شده ($PC0.5 \approx 30$ mm/mm² , $PC0.9 \approx 32/9$, $DC \approx 42/8$) و

دانسیته جریان خوردگی

۲. برآورد اولیه تنش پسماند بر اساس نتایج XRD، نشان داد که تنش موجود در نمونه DC بسیار بیشتر از مقادیر برآوردشده برای نمونه‌های PC و PRC است که با همان روند چگالی

ترک هم‌جهت است.

۳. تأیید مقطعی نفوذ ترک تا مرز زیرلایه، در هر سه نمونه دارای ترک که نشان می‌دهد تفاوت شدت جریان خوردگی ناشی از تراکم یا چگالی ترک است، نه صرفاً وجود یا عدم وجود مسیر ترک تا زیرلایه؛

۴. کاهش بازده جریان کاتدی هم‌زمان توجیه‌کننده کاهش ضخامت پوشش و تغییرات ترکیب شیمیایی در این توالی است.

نکته حائز اهمیت آن است که پوشش عاری از ترک PRC بدون استفاده از افزودنی کاهنده تنش پسماند، صرفاً از طریق مهندسی پارامترهای پالس معکوس به دست آمده است؛ بااین حال ضخامت کم و درصد پایین‌تر مقدار تنگستن در این پژوهش نسبت به برخی گزارش‌ها (۱۳) و بازده جریان نسبتاً پایین دو محدودیت عملی هستند که بهینه‌سازی هم‌زمان آن‌ها با حفظ ساختار عاری از ترک، می‌تواند موضوع مطالعات تکمیلی در این حوزه باشد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مراتب قدردانی خود را از آزمایشگاه خوردگی گروه مهندسی مواد دانشگاه فردوسی برای انجام این پژوهش اعلام می‌دارند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

حامد سلیمانی: جمع‌آوری داده، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله، مدیریت منابع. ابوالفضل باباخانی: راهنمایی پروژه، اعتبارسنجی نتایج. سید عبدالکریم سجادی: ایده‌پردازی پروژه، راهنمایی پروژه. قاسم براتی دربند: راهنمایی پروژه، ایده‌پردازی.

1. electroplating
2. direct current (DC)
3. pulse current (PC)
4. pulse reversible current (PRC)
5. electroplating bath
6. complex agent
7. field emission scanning electron microscope (FESEM)
8. backscattered electrons (BSE)
9. energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)
10. x-ray diffraction (XRD)
11. full width at half maximum (FWHM)
12. open circuit potential (OCP)
13. reference electrode
14. potentiodynamic polarization (PDP)
15. corrosion potential (E_{Corr})
16. corrosion current density (i_{Corr})
17. tafel extrapolation
18. standard hydrogen electrode (SHE)
19. mobility

مراجع

1. Allahdadi A, Rastegari S, Jalalian Karazmoudeh N. The influence of pulse plating parameters on the structure and corrosion behavior of Ni-W-TiC nanocomposite coatings. *J Mater Eng Perform*. 2025;34(7):6253-64. <https://doi.org/10.1007/s11665-024-09562-9>
2. Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rezvanian AR, Torabinejad V, Sabour Rouhaghdam AR. Ni-W electrodeposited coatings: characterization, properties and applications. *Surf Coat Technol*. 2016;307:978-1010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.052>
3. Allahyarzadeh MH, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam ARS, Torabinejad V. Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure. *J Alloys Compd*. 2016;666:217-26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.031>
4. Mahalingam DK, Bera P. Characterization and microhardness of Ni-W-P coatings electrodeposited with gluconate bath. *Surf Interfaces*. 2021;22:100769. <https://doi.org/10.1016/j.surfint.2020.100769>
5. Rupert TJ, Schuh CA. Sliding wear of nanocrystalline Ni-W: Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scaling. *Acta Mater*. 2010;58(12):4137-48. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.005>
6. Wasekar NP, Hebalkar N, Jyothirmayi A, Lavakumar B, Ramakrishna M, Sundararajan G. Influence of pulse parameters on the mechanical properties and electrochemical corrosion behavior of electrodeposited Ni-W alloy coatings with high tungsten content. *Corros Sci*. 2020;165:108409. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108409>
7. Chianpairot A, Lothongkum G, Schuh CA, Boonyongmaneerat Y. Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5wt.% NaCl solutions. *Corros Sci*. 2011;53(3):1066-71. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.12.001>
8. Saeidpour F. Effect of pulse electroplating parameters on the deposition of reinforcing particles in Ni-W/CeO₂ composite coating. *J Adv Mater Eng*. 2022;41(3):63-77 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.41.3.1004>
9. 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 J Braz Soc Mech Sci. Eng*. 2019;41(12):574. <https://doi.org/10.1007/s40430-019-2081-4>
10. Anne BR, Shaik S, Basu A, Ramakrishna R VSM. Review on electrodeposited Ni-W based composite coatings in high-temperature applications concerning oxidation behavior. *Met Mater Int*. 2024;30(6):1441-58. <https://doi.org/10.1007/s12540-023-01609-1>
11. Baldessin C, Nepel T, Neto A. The influence of Ni and Co concentration in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties. *Can. J Chem Eng*. 2017;96. <https://doi.org/10.1002/cjce.23076>
12. Portela D, Nepel T, Martins Costa J, Neto A. Two-stages electrodeposition for the synthesis of anticorrosive Ni-W-Co coating from a deactivated nickel bath. *Mater Sci Eng B*. 2020;260:114611. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114611>
13. Chen Y-H, Huang S-J, Booncam J, Liang J-T, Lin H-E. Influence of pulse parameters on microstructure and corrosion characteristics of electrodeposited Ni-W alloy coating. *Mater Today Commun*. 2024;38:108486. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108486>
14. Mizushima I, Tang P, Hansen H, Somers M. Residual stress in Ni-W electrodeposits. *Electrochim Acta*. 2006;51:6128-34. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.053>
15. Eliaz N, Sridhar TM, Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochim Acta*. 2005;50(14):2893-904. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.038>
16. da Silva CRP, Costa JD, de Almeida AF, de Santana RAC, Campos ARN, Alves JJN, et al. Chemical composition variation of the Ni-W alloy as a function of parameters used in the electrodeposition process. *J Appl Electrochem*. 2024;54(3):611-23. <https://doi.org/10.1007/s10800-023-01992-y>
17. Vamsi MVN, Wasekar NP, Sundararajan G. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-W alloy coatings. *Surf Coat Technol*. 2017;319:403-14. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.03.074>

18. Omar N, Köster F, Hahn F, Bund A. Residual stress of annealed electroless and electrodeposited nickel phosphorous layers incorporated with amorphous boron particles. *J Mater Sci Eng*. 2025;20(1):40. <https://doi.org/10.1186/s40712-025-00250-7>
19. Brenner A. Variation in the composition of electrodeposited alloys with the composition of the bath. In: *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Vol. 1. New York: Academic Press; 1963. p. 75–121.
20. Brenner A. Some theoretical aspects of complexing agents and addition agents in alloy plating. In: *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Vol. 1. New York: Academic Press; 1963. p. 388–408.
21. Podlaha E, Landolt D. Induced codeposition: I. An experimental investigation of Ni-Mo alloys. *J Electrochem Soc*. 1996;143(3):885–92. <https://doi.org/10.1149/1.1836553>
22. Alimadadi H, Ahmadi M, Aliofkhazraei M, Younesi SR. Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni–W alloy. *Mater Des*. 2009;30(4):1356–61. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.06.036>
23. Chandrasekar MS, Pushpavanam M. Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications. *Electrochim Acta* 2008;53(8):3313. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.054>
24. Shreeram DD, Li S, Bedekar V, Cong H, Doll GL. Effect of reverse pulse time on electrodeposited Ni-W coatings. *Surf Coat Technol*. 2017;325:386–96. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.037>
25. Bathini L, Prasad MJNV, Wasekar NP. Development of continuous compositional gradient Ni-W coatings utilizing electrodeposition for superior wear resistance under sliding contact. *Surf Coat Technol*. 2022;445:128728. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128728>
26. Lee S, Choi M, Park S, Jung H, Yoo B. Mechanical properties of electrodeposited Ni-W thin films with alternate W-rich and W-poor multilayers. *Electrochim Acta* 2015;153:225–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.190>
27. Armstrong RD, Edmondson K, Firman RE. The anodic dissolution of tungsten in alkaline solution. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1972;40(1):19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80122-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80122-0)
28. Dean JA, editor. *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill; 1992.
29. Sriraman KR, Ganesh Sundara Raman S, Seshadri SK. Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys. *Mater Sci Eng A* 2007;460–461:39–45. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.055>
30. 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. *Appl Surf Sci*. 2011;257(13):5919–26. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.008>