

## بررسی مقایسه‌ای اثر چگالی جریان آبکاری بر اندازه دانه پوشش‌های نانوکریستالی نیکل و نیکل-تنگستن

بهار بهرامی فرد<sup>۱</sup>، علی محمد رشیدی<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۰، ش ص: ۴۴-۳۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۰)

### چکیده

چگالی جریان آبکاری یکی از متغیرهای اساسی فرایند تولید برای کنترل ریزساختار و خواص پوشش‌های نانوکریستال ایجاد شده با فرایند آبکاری است. مکانیزم اثرگذاری این متغیر بر اندازه دانه‌های پوشش تک عنصری ممکن است متفاوت از پوشش آلیاژی باشد. برای بررسی این موضوع، پوشش‌های نیکل و نیکل-تنگستن با استفاده از فرایند آبکاری در محدوده چگالی جریان  $0.1-15 \text{ mA/cm}^2$  روی زیرلایه مسی اعمال شدند. ساختار پوشش‌ها با پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی گردید. طبق نتایج حاصل، با افزایش چگالی جریان در پوشش‌های نیکل-تنگستن، درصد وزنی تنگستن کم شده و تا چگالی جریان  $6.0 \text{ mA/cm}^2$ ، میانگین اندازه دانه‌ها در حدود  $5 \text{ nm}$  ثابت باقی ماند اما در مقادیر بیش از آن، افزایش چگالی جریان منجر به ایجاد پوشش با دانه‌های درشت تری شد. در مقایسه با اثر چگالی جریان آبکاری بر اندازه دانه‌های پوشش نانوکریستال نیکل-تنگستن، در پوشش نانوکریستال نیکل رفتاری متفاوت مشاهده شد به گونه‌ای که میانگین اندازه دانه‌های پوشش با افزایش چگالی جریان آبکاری در ابتدا طبق یک رابطه توانی معکوس کاهش یافته و پس از آن تغییر محسوس نداشت. بر اساس اثر چگالی جریان و مقدار یون‌های تنگستن احیاء شده بر فرایندهای جوانه‌زنی و رشد، علت این تفاوت رفتار توضیح داده شد. همچنین با معرفی کمیت جریان نسبی احیاء و محاسبه آن با استفاده از منحنی‌های ولتاژ-جریان، چگونگی اثر چگالی جریان بر مقدار تنگستن در پوشش نانوکریستال نیکل-تنگستن مدل شد.

**واژه‌های کلیدی:** اندازه دانه، پوشش نانوکریستال، چگالی جریان آبکاری، پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- دانشیار، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

\*- نویسنده مسئول مقاله: rashidi1347@razi.ac.ir

## پیشگفتار

یکی از موضوعات جذاب برای پژوهشگران مراکز علمی و صنعتی در سال‌های اخیر، اثر متغیرهای آبکاری بر مورفولوژی سطحی، اندازه دانه‌ها، بافت مرجح و ترکیب شیمیایی و خواص مختلف پوشش‌های نانوکریستال ایجاد شده با فرایندهای آبکاری الکتریکی است [۵-۱]. با وجود شناخته بودن فرایندهای آبکاری و متغیرهای آن و استفاده گسترده از این فرایندها در صنعت، ایجاد پوشش‌های نانوکریستال، مستلزم دانشی فراتر از دانش موجود در باره روش‌های متداول صنعتی است، زیرا تنها در شرایط کنترل شده خاصی امکان تهیه پوشش‌های نانوکریستال با ویژگی‌های مطلوب وجود دارد [۶]. ایجاد پوشش‌های نانوکریستال با ویژگی‌های مطلوب، نیازمند شناخت اثر متغیرهای آبکاری بر ویژگی‌های ساختاری پوشش‌ها است. یکی از راه‌های کسب چنین شناختی انجام بررسی‌های مقایسه‌ای است، به خصوص هنگامی که یک متغیر مستقل مانند چگالی جریان، همزمان بر چند متغیر وابسته مانند اندازه دانه‌ها و ترکیب شیمیایی اثر می‌گذارد. در چنین مواردی، بررسی مقایسه‌ای بین پوشش عنصری و پوشش آلیاژی می‌تواند به درک بهتر متغیر اثرگذار کمک نماید.

پوشش‌های آمورف و نانوکریستال نیکل-تنگستن از جمله پوشش‌هایی هستند که به دلیل داشتن سختی بالا، مقاومت به سایش عالی و مقاومت به خوردگی مناسب همراه با پایداری ساختاری تا دماهای بالا (حدود  $700^{\circ}\text{C}$ ) مورد توجه وافر پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در دنیای امروز استفاده از پوشش‌های کروم سخت به دلیل ناسازگاری با مقررات زیست محیطی، با محدودیت جدی روبرو بوده و لذا پوشش‌های نیکل-تنگستن می‌توانند جایگزین مناسبی برای این پوشش‌ها باشند [۷].

در مورد پوشش‌های آمورف و نانوکریستال نیکل-تنگستن تحقیقات متنوعی انجام شده است [۸-۱۹]. طبق تحقیقات رئیسی و همکاران [۸-۱۰]، افزایش چگالی جریان و جابجائی آن از ناحیه "کنترل شونده توسط فعالیت" به ناحیه "کنترل شونده توسط نفوذ"، موجب تغییر مورفولوژی پوشش از گل کلمی به گره‌ای، افزایش اندازه دانه‌ها، تغییر بافت مرجح از {۲۲۰}

به {۲۰۰} و کاهش مقدار تنگستن در پوشش Ni-W شد. استوجک و همکاران [۱۱] با کنترل چگالی جریان در محدوده  $10\text{mA/cm}^2$  -  $40\text{mA/cm}^2$  پوشش‌های حاوی  $11\text{at}\%$  -  $21\text{at}\%$  تنگستن را تهیه کردند. آنها در تحقیقات دیگری [۱۲] نشان دادند با افزایش راندمان آبکاری، مقدار تنگستن پوشش کم و اندازه دانه‌ها زیاد گردید. راندمان آبکاری تابع غلظت یون نیکل در محلول آبکاری و چگالی جریان بوده و بهترین راندمان جریان آبکاری در چگالی جریان  $70\text{mA/cm}^2$  تعیین شد. نتایج تحقیقات هو و همکاران [۱۳] نیز حاکی از کاهش اندازه دانه‌ها با افزایش مقدار تنگستات سدیم در محلول آبکاری و به تبع آن افزایش مقدار تنگستن پوشش بود. طبق گزارش چیان‌پایروت و همکاران [۱۴] با کاهش چگالی جریان آبکاری با پالس معکوس مقدار تنگستن پوشش تا  $1\text{at}\%$  ۲۲ افزایش یافته و دانه‌ها تا ابعاد پنج نانومتر ریز شده‌اند. از طرفی گزارش ایندیکا و همکاران [۱۵] حاکی از عدم تغییر محسوس اندازه دانه و ترکیب شیمیایی پوشش نیکل-تنگستن با افزایش چگالی جریان در مقادیر بیش از  $30\text{mA/cm}^2$  است. برعکس گزارش‌های فوق، نتایج ارائه شده توسط الیاس و همکاران [۱۶ و ۱۷] و همچنین سریرامان و همکاران [۱۸] نشان دهنده افزایش مقدار تنگستن [۱۶-۱۸] و کاهش اندازه دانه‌ها در پوشش‌های Ni-W با افزایش چگالی جریان آبکاری است [۱۸]. بناچی و همکاران [۱۹] اثر pH محلول آبکاری و پتانسیل اعمالی را بررسی نموده و دریافتند در ابتدا با افزایش pH تا  $6\text{V}$  (vs. CSE) و قدر مطلق پتانسیل اعمالی تا  $1/2\text{at}\%$  مقدار تنگستن تا  $32\text{at}\%$  افزایش یافته و پس از آن کم شده است. با توجه به رابطه پتانسیل و چگالی جریان (مثلاً رابطه تافل) می‌توان گفت طبق نتایج تحقیق بناچی و همکاران [۱۹] با افزایش چگالی جریان در ابتدا مقدار تنگستن پوشش‌های Ni-W زیاد شده و سپس کاهش یافته است.

موردی که به عنوان نمونه در سطور پیشین به آنها اشاره شد به خوبی گویای این موضوع هستند که در خصوص اثر چگالی جریان بر اندازه دانه‌ها و ترکیب شیمیایی پوشش‌های نانوکریستال نیکل-تنگستن هنوز

اعمال پوشش نیکل- تنگستن و نیکل خالص ارائه شده است. سطح پوشش و سطح مقطع برش خورده آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل TESCAN mira3 مجهز به سیستم آنالیز ترکیب شیمیایی با طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) بررسی شد. ساختار بلوری پوشش با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با پراش سنج Philips مدل PW1730 با لامپ کاندی مس ( $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ) مورد مطالعه واقع گردید.

برای تعیین اندازه دانه‌ها با استفاده از نتایج XRD، ابتدا برای هر نمونه داده‌های مربوط به شدت پرتو پراش یافته پیک با بیشینه شدت و زاویه پراش به ترتیب به فرم  $y = I/I_{max}$  و  $x = 2\theta - 2\theta_0$  نرماله شد. در اینجا،  $I_{max}$  بیشینه شدت پرتو و  $\theta_0$  زاویه پراش متناظر با این شدت است. سپس با استفاده از نرم افزار متلب، معادله بهترین منحنی گوسی منطبق شده بر پیک با بیشینه شدت تعیین گردید و با استفاده از آن در  $y = 0.5$  مقدار پهنای پیک با بیشینه شدت نمونه‌های آبکاری شده و یک نمونه نیکل آنیل شده میکروکریستال محاسبه شد. مطابق دستورالعمل مرجع [۲۰]، برای هر نمونه پهنای خالص ناشی از اندازه دانه و میکروکرنش با استفاده از رابطه گوسی-گوسی (رابطه ۱) به دست آمد. در نهایت با استفاده از معادله شرر (رابطه ۲) میانگین اندازه دانه‌ها (کریستالیت‌ها) بر حسب نانومتر تعیین شد.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (1)$$

$$d_{(nm)} = 0.09\lambda_{k\alpha} / (\beta \cdot \cos\theta_0) \quad (2)$$

### نتایج و بحث

در شکل ۱ نمونه‌ای از تصاویر SEM سطح پوشش‌های نیکل خالص و نیکل تنگستن آبکاری شده در دو چگالی جریان مختلف ارائه شده است. در نیکل خالص مورفولوژی سطحی یک مورفولوژی تپه‌مانند با شکل هندسی چند ضلعی منتظم بوده و افزایش چگالی جریان منجر به شکل‌گیری تپه‌های درشت‌تری شده است. این مشاهدات با تحقیقات پیشین [۲۳-۲۱] هم‌خوان است. در پوشش نیکل-تنگستن در بزرگنمایی کم، سطح پوشش صاف بوده و در بزرگنمایی‌های بالا

اجماع نظری وجود نداشته و انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه ضروری است. این تحقیق با هدف یافتن پاسخی برای چرایی اختلاف نتایج گزارش شده انجام شد.

کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این تحقیق مشابه کار رئیسی و همکاران [۸-۱۰] است با یک وجه تمایز و آن استفاده از ماده افزودنی ساخارین به عنوان تنش‌زدا و ریزکننده دانه است که سبب گردید برخی نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر، متفاوت از نتایج گزارش شده توسط آنها باشد. همچنین بررسی مقایسه‌ای نتایج به دست آمده نشان می‌دهد چگونگی اثر چگالی جریان بر اندازه دانه‌ها در پوشش تک عنصری نیکل متفاوت از پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن است. علاوه بر این، با توجه به مفهوم چگالی جریان جزئی<sup>۱</sup> [۷]، کمیت جدید "چگالی جریان نسبی"<sup>۲</sup> معرفی و تغییرات آن با چگالی جریان اعمالی با استفاده از منحنی‌های ولتاژمتری بررسی شده است. بر اساس آن، چگونگی اثر چگالی جریان بر ترکیب شیمیایی پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و علت احتمالی تفاوت نتایج گزارش شده به متفاوت بودن محدوده "چگالی جریان نسبی احیاء" نسبت داده شده است.

### مواد و روش‌ها

ابتدا سطح قطعات مسی با ابعاد  $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  به‌وسیله سمباده تا گرید ۲۵۰۰ آماده‌سازی شد و پس از شستشو با آب و الکل، با قراردادن به مدت ۲۰s در محلول  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  (به نسبت مساوی) فعال گردید و بعد از آن سطح نمونه‌ها با اعمال جریان مستقیم با چگالی جریان‌های مختلف از  $1 \text{ mA/cm}^2$  تا  $15 \text{ mA/cm}^2$  به مدت ۶۰min در دمای محیط آبکاری شد. در طول فرایند آبکاری برای پیشگیری از افزایش دمای وان آبکاری و کنترل آن در محدوده  $1 \pm 25^\circ\text{C}$ ، مقداری محلول تازه با دمای حدود  $10^\circ\text{C}$  به وان آبکاری اضافه گردید. ترکیب شیمیایی وان آبکاری مورد استفاده برای ایجاد پوشش نیکل نانوکریستال همان ترکیب مورد استفاده در تحقیقات قبلی [۱] بود. در جدول ۱ ترکیب حمام‌های آبکاری مورد استفاده برای

2- Relative partial current density of reduction

1-Partial current density

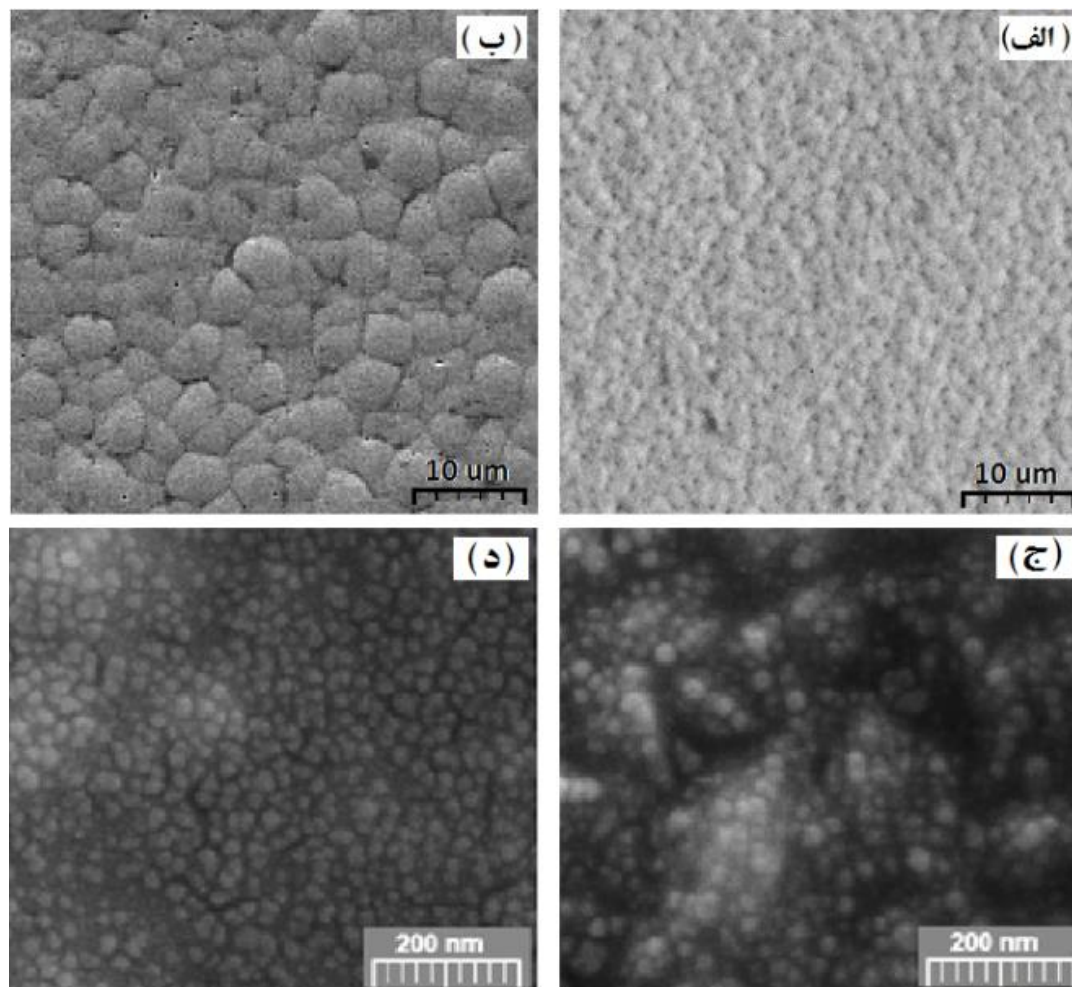
نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (شکل ۲) نشان می‌دهد برای پوشش‌های نیکل، در چگالی جریان‌های مختلف، پیک مربوط به سه دسته از صفحات کریستالی FCC ظاهر شد. اما برای پوشش آلیاژ Ni-W در چگالی جریان‌های تا  $60 \text{ mA/cm}^2$  فقط پیک مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱) مشاهده گردید، که نشان می‌دهد پوشش به دست آمده ترکیبی از ساختار آمورف و دانه‌های ریز کریستالی است. مطابق شکل ۲-الف با افزایش چگالی جریان آلیاژ Ni-W به مقادیر بالاتر از  $60 \text{ mA/cm}^2$  دیگر صفحات کریستالی نیز پدیدار شده‌اند. به عبارت بهتر، افزایش چگالی جریان آبکاری سبب پیشرفت تبدیل ساختار آمورف به کریستالی شده است.

ناهمواری‌ها خود را نشان می‌دهند. با افزایش چگالی جریان از ناهمواری‌های سطح کاسته شده و جزیره‌های با مورفولوژی شبه‌گرد حالت منظم‌تری یافته‌اند. این جزیره‌ها احتمالاً مجموعه‌ای از دانه‌های نانوکریستالی هستند که در یک زمینه آمورف ایجاد شده‌اند.

در شکل ۲-الف نمونه‌هایی از الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده طی پراش سنجی پوشش‌های نیکل خالص و نیکل تنگستن ایجاد شده با اعمال چگالی جریان‌های مختلف ارائه شده است. دیده می‌شود در همه نمونه‌ها جهت مرجح رشد، جهت {۱۱۱} بوده است. علت متفاوت بودن جهت مرجح در نمونه‌های تهیه شده در تحقیق حاضر با گزارش رئیسی و همکاران [۸-۱۰] استفاده از ساخارین در حمام آبکاری است که موجب تغییر جهت مرجح و همچنین مورفولوژی سطحی و ریزتر شدن دانه‌ها می‌شود [۲۳-۲۵].

#### جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری مورد استفاده برای ایجاد پوشش‌های نیکل خالص و نیکل-تنگستن

پوشش دهی نیکل خالص			
نام ماده	فرمول شیمیایی	مقدار (mole/l)	دیگر شرایط
سولفات نیکل	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$9/33 \times 10^{-1}$	<p>pH = 4 T = 328 K t = 60 min V = 1-2.5 V i = 30-90 mA/cm<sup>2</sup></p>
کلرید نیکل	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1/26 \times 10^{-1}$	
اسید بوریک	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$4/85 \times 10^{-1}$	
ساخارین	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	$2/43 \times 10^{-2}$	
پوشش دهی نیکل-تنگستن			
نام ماده	فرمول شیمیایی	مقدار (mole/l)	دیگر شرایط
سولفات نیکل	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4/6 \times 10^{-2}$	<p>pH = 7.5 T = 298 K t = 60 min V = 1.5-3.0 V i = 15-90 mA/cm<sup>2</sup></p>
تنگستات سدیم	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1/55 \times 10^{-1}$	
سیترات سدیم	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5/0 \times 10^{-1}$	
کلرید آمونیوم	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$5/0 \times 10^{-1}$	
برمید سدیم	$\text{NaBr}$	$1/5 \times 10^{-1}$	
اسید بوریک	$\text{H}_3\text{BO}_3$	۱	
ساخارین	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	$8/2 \times 10^{-2}$	



شکل ۱- تصاویر SEM سطح نمونه‌های نیکل آبرکاری شده با چگالی جریان الف)  $30 \text{ mA/cm}^2$ ، ب)  $60 \text{ mA/cm}^2$ ، و نیکل-تنگستن آبرکاری شده با چگالی جریان ج)  $15 \text{ mA/cm}^2$ ، د)  $60 \text{ mA/cm}^2$

نیکل، در پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن با افزایش چگالی جریان آبرکاری پهنای پیک پرتو ایکس پرش یافته از صفحات کریستالی (۱۱۱) کاهش یافته و مقدار این کاهش در چگالی جریان‌های بالاتر از  $60 \text{ mA/cm}^2$  مشهودتر است.

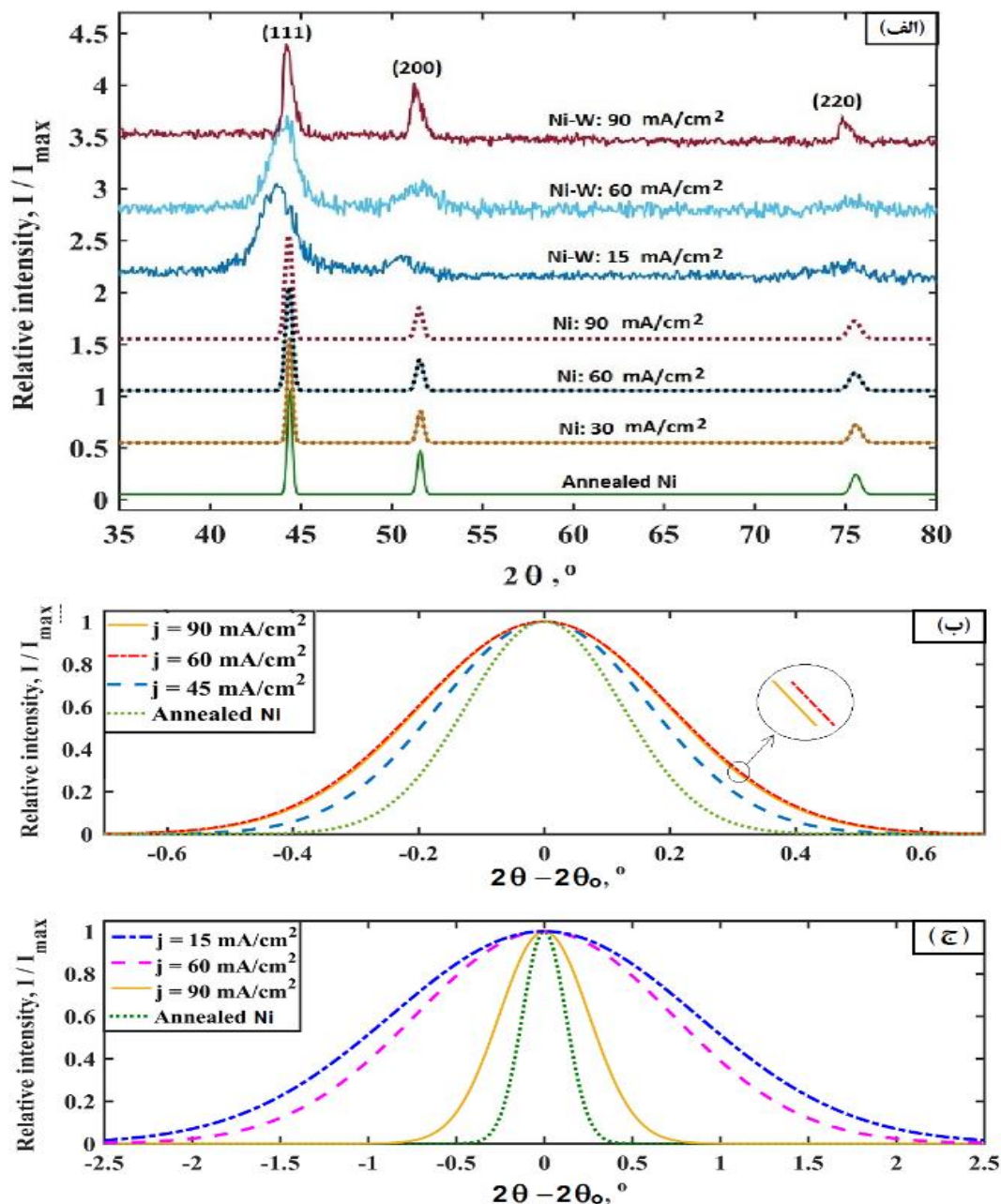
براساس پهنای پیک نرماله شده پرتو ایکس پرش یافته از صفحات کریستالی (۱۱۱) و با استفاده از رابطه شرر اندازه دانه پوشش‌های نانوکریستال نیکل خالص و پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن محاسبه شد. نتایج بر حسب چگالی جریان اعمالی در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق این شکل اثر چگالی جریان بر اندازه دانه پوشش نیکل خالص و پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن بر عکس هم است، بگونه‌ای که در اولی افزایش

یکی از اثرات تغییر چگالی جریان تغییر اندازه دانه‌ها (کریستالیت‌ها) در مواد نانوکریستال است که به صورت تغییر پهنای پیک جهت مرجع در نصف ارتفاع پیک (FWHM)<sup>۱</sup> خود را نشان می‌دهد. این موضوع در شکل ۲-الف برای نمونه‌های آبرکاری شده نیکل خالص واضح نیست. لذا در شکل ۲-ب و ۲-ج منحنی گوسی انطباقی بر پیک صفحات (۱۱۱) بر حسب  $2\theta - 2\theta_0$  بازترسیم شده تا اثر زاویه پرش بر موقعیت پیک حذف شده و صرفاً تفاوت‌های مربوط به پهنای پیک باقی مانده و بهتر مشاهده شوند. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش چگالی جریان اعمالی تا  $60 \text{ mA/cm}^2$  سبب افزایش پهنای پیک در پوشش نیکل خالص شده و افزایش بیشتر آن اثر محسوسی نداشته است. اما بر خلاف پوشش

<sup>1</sup> - Full width at half maximum

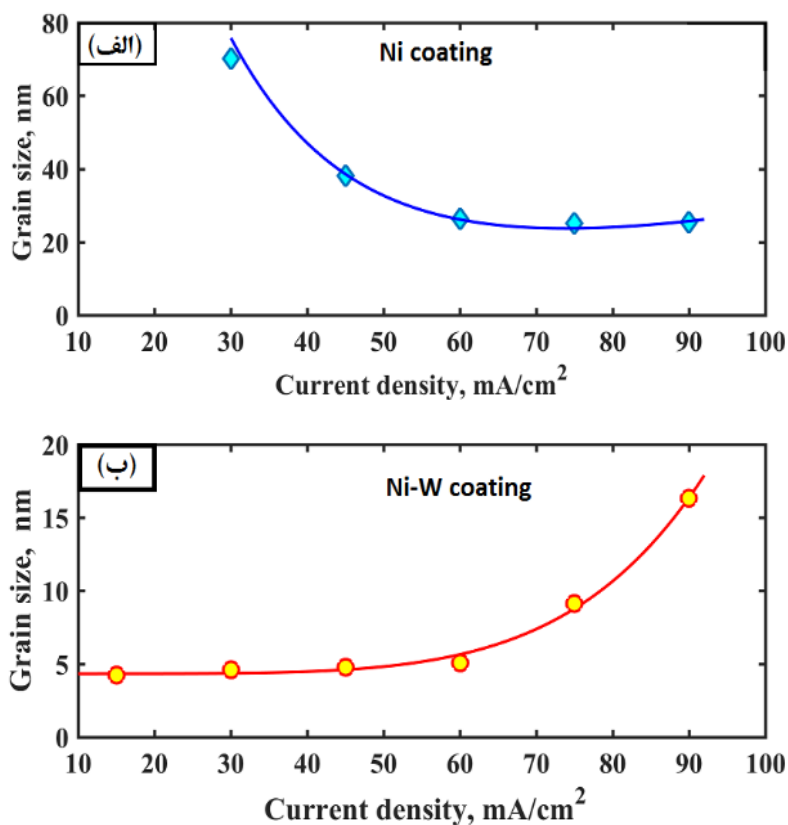
در شکل ۴ نمونه‌ای از آنالیز EDX پوشش‌های Ni-W تهیه شده در چگالی جریان‌های مختلف ارائه گردیده و بر اساس نتایج کمی چنین آنالیزی، تغییر درصد وزنی تنگستن در پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن بر حسب تغییر چگالی جریان آبکاری در شکل ۵ ترسیم شده است. دیده می‌شود با افزایش چگالی جریان آبکاری مقدار تنگستن از حدود ۱۴wt% تا زیر ۲۰٪ کاهش یافته است.

چگالی جریان سبب به دست آمدن پوشش ریزدانه‌تر شده و در دومی موجب بلوری شدن ساختار آمورف اولیه و درشت‌تر شدن دانه‌های این ساختار بلوری گردیده است. علل ریز شدن اندازه دانه‌ها با افزایش چگالی جریان قبلاً تشریح و اثر چگالی جریان بر اندازه دانه‌ها مدل شده است [۶ و ۲۶]. برعکس شدن این موضوع در فرایند آبکاری پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن را می‌توان به غلبه اثر حضور عنصر سنگین تنگستن مربوط دانست.

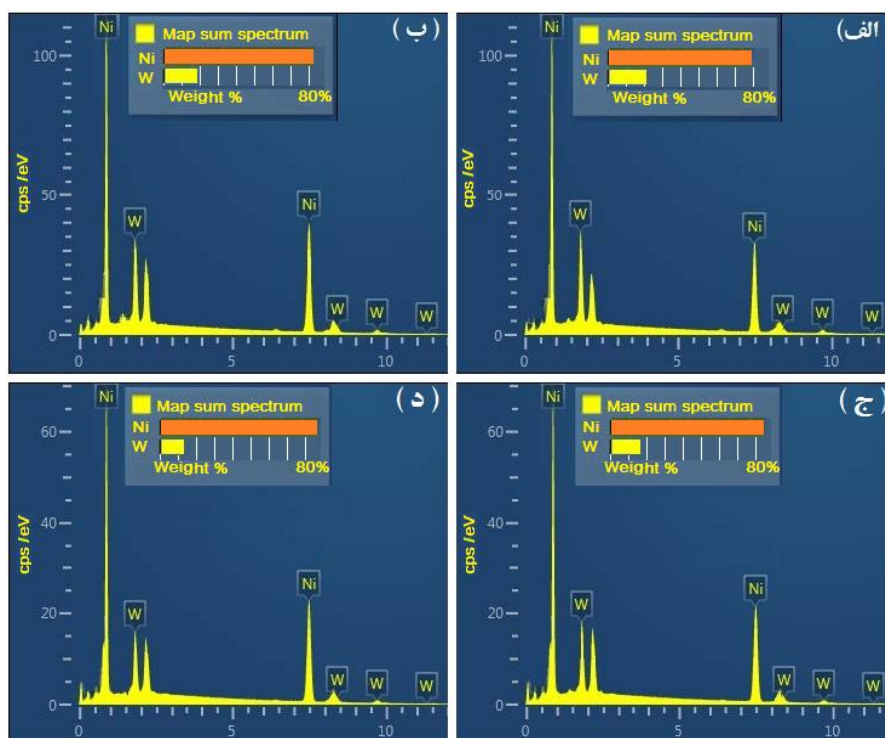


شکل ۲- نمونه‌هایی از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پوشش‌های نیکل و نیکل-تنگستن (الف) و مقایسه پیک نرماله شده پرتو ایکس پراش یافته از صفحات کریستالی (۱۱۱) پوشش نیکل خالص (ب) و نیکل-تنگستن (ج) آبکاری شده در چند چگالی جریان مختلف

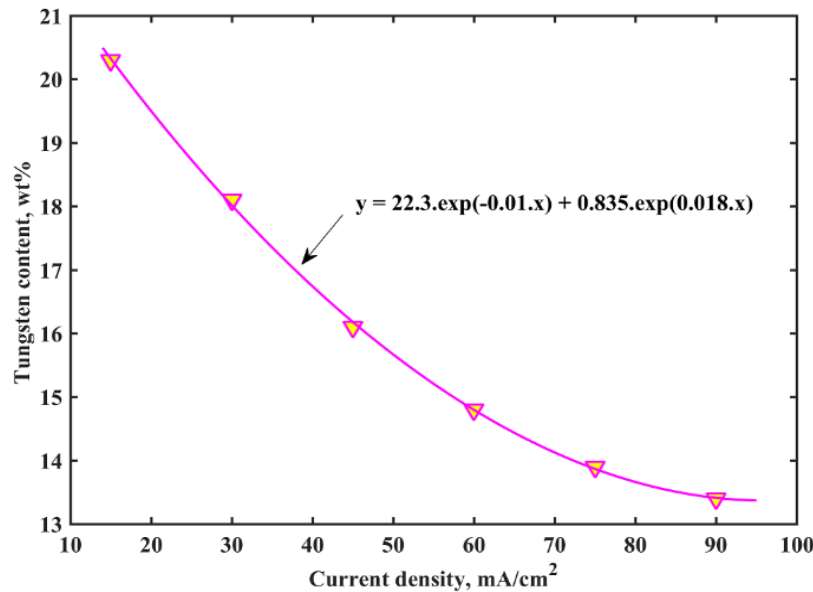




شکل ۳- تغییر میانگین اندازه دانه پوشش الف) نیکل خالص و ب) نیکل-تنگستن با چگالی جریان آبرکاری



شکل ۴- آنالیز EDX پوشش نیکل-تنگستن آبرکاری شده با چگالی جریان الف) ۰.۱۵ mA/cm<sup>2</sup> ب) ۰.۳۰ mA/cm<sup>2</sup> ج) ۰.۴۵ mA/cm<sup>2</sup> د) ۰.۹۰ mA/cm<sup>2</sup>



شکل ۵- تغییر درصد وزنی تنگستن پوشش نیکل-تنگستن با چگالی جریان اعمالی طی فرایند پوشش‌دهی

خالص و نیکل-تنگستن ارائه شده توسط میزوشیما [۲۷] (بازترسیم شده در شکل ۶-الف) مورد بررسی قرار داد.

طبق رابطه فاراده تعداد اتم‌هائی که در واحد زمان بر روی سطح زیرلایه احیاء می‌شوند با مقدار جریانی که صرف احیاء یون‌های همان عنصر می‌گردد (چگالی جریان جزئی)، متناسب است. بنابراین درصد اتمی عنصر در پوشش نیز با نسبت "مقدار جریان احیاء عنصر مفروض  $i$ ،  $(j_i)$  به مجموع جریان صرف شده برای احیاء همه عناصر فلزی موجود در پوشش" متناسب است. در ادامه از این کمیت با عنوان "جریان نسبی احیاء عنصر  $i$ " یاد می‌شود. با فرض اینکه مجموع جریان احیاء همه عناصر فلزی متناسب با جریان اعمالی  $(j_{app})$  است، می‌توان نوشت:

$$i (wt\%) \propto j_r \propto j_i / j_{app} \quad (3)$$

در جایی که  $j_r$  جریان نسبی احیاء عنصر مفروض  $i$  است. با این فرض که جریان احیاء عنصر نیکل  $(j_{Ni})$  و جریان اعمالی  $(j_{app})$  معادل جریان آزمون ولتامتری شکل ۶-الف است، مقدار جریان نسبی احیاء عنصر نیکل محاسبه شد. تغییرات این جریان بر حسب جریان اعمالی برای ایجاد پوشش Ni-W در شکل ۶-ب ترسیم شده است. مشاهده می‌گردد با افزایش جریان اعمالی در ابتدا مقدار جریان نسبی احیاء عنصر نیکل کاهش یافته، سپس زیاد شده و در نهایت مستقل از جریان اعمالی ثابت باقی مانده است. بنابراین افزایش یا کاهش

با کاهش چگالی جریان طی فرایند پوشش‌دهی با آبکاری، ولتاژ اضافی و به تبع آن جوانه‌زنی کاهش یافته که می‌تواند به درشت‌تر شدن دانه‌ها منجر گردد (همانند آنچه در آبکاری نیکل خالص رخ می‌دهد) [۶]. اما از طرفی، چون اتم‌های احیاء شده تنگستن بر روی سطح زیرلایه نسبت به اتم‌های احیاء شده نیکل از قدرت تحرک به مراتب کمتری برخوردار هستند، حضور آنها مانند سد بر سر راه حرکت اتم‌های نیکل عمل کرده و حرکت اتم‌های آنها بر روی سطح را با مشکل مواجه می‌سازد. چون نرخ رشد جوانه‌های کریستالی ایجاد شده طی آبکاری به نرخ پیوستن اتم‌ها به جوانه‌ها وابسته است، لذا حضور مقدار بیشتر تنگستن در پوشش سبب می‌شود راه نفوذ سطحی اتم‌های نیکل به طرف جوانه‌ها سد شده و لذا رشد جوانه‌ها به کندی صورت گیرد. این سبب می‌گردد بر خلاف پوشش نیکل خالص، در پوشش نیکل-تنگستن با کاهش چگالی جریان، دانه‌ها ریزتر شوند. در واقع اثر چگالی جریان توسط رقابت افزایش سرعت نفوذ سطحی ناشی از کاهش مقدار اتم‌های تنگستن و تامین انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی با پتانسیل اضافی کنترل می‌شود و تا زمانی که اثر اولی غالب باشد، با افزایش چگالی جریان، اندازه دانه‌ها مانند شکل ۳-ب افزایش می‌یابد.

اثر چگالی جریان آبکاری بر ترکیب شیمیائی پوشش نیکل-تنگستن را می‌توان بر اساس نمودارهای ولتامتری نیکل



۱- میانگین اندازه دانه پوشش تک عنصری نیکل با افزایش چگالی جریان آبکاری تا  $60 \text{ mA/cm}^2$  کاهش یافته و بعد از آن تغییری نکرد.

۲- میانگین اندازه دانه‌ها در پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن در چگالی جریان‌های آبکاری تا  $60 \text{ mA/cm}^2$  کمتر از  $15 \text{ nm}$  بوده و بعد از آن با زیاد شدن چگالی جریان افزایش یافت.

۳- با افزایش چگالی جریان آبکاری از  $15 \text{ mA/cm}^2$  تا  $90 \text{ mA/cm}^2$ ، درصد وزنی تنگستن در پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن طبق یک رابطه اکسپونانسیلی مرتبه دوم از  $20 \text{ wt\%}$  تا  $13/4 \text{ wt\%}$  کاهش یافت.

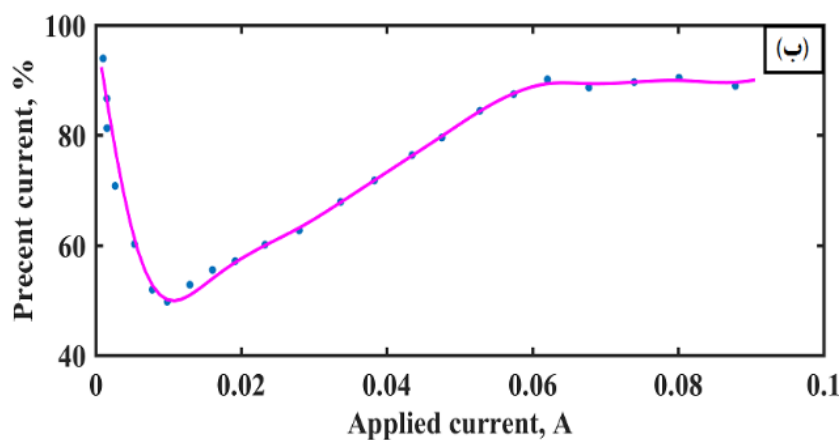
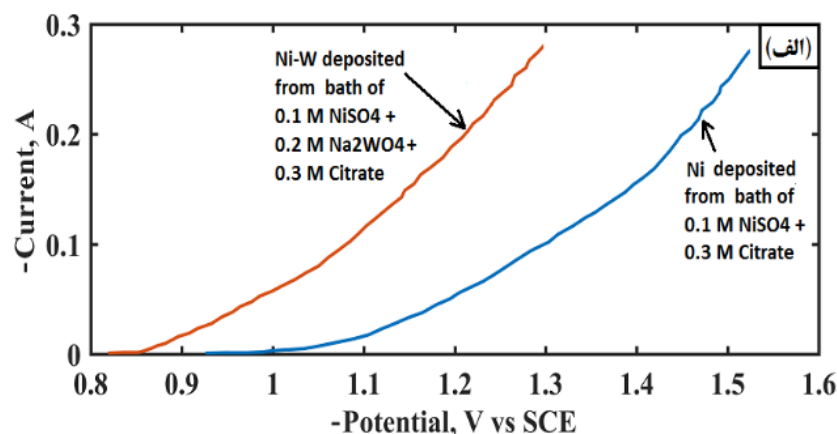
۴- با استفاده از منحنی‌های ولتامتری اجزاء سازنده حمام آبکاری و محاسبه چگالی جریان نسبی احیاء عناصر فلزی، پیش‌بینی جهت اثر چگالی جریان بر ترکیب شیمیایی پوشش حاصل از فرایند آبکاری امکان‌پذیر است.

مقدار نیکل(تنگستن) در پوشش‌های Ni-W تابع شرایط آزمایش و عواملی است که منحنی ولتامتری اجزاء سازنده پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهند و احتمالاً به همین دلیل نتایج گزارش شده توسط محققین مختلف با هم متفاوت است.

هرچند مدل ارائه شده قادر به توضیح علل گزارش نتایج متفاوت توسط محققین مختلف است، با این حال بررسی دامنه اعتبار این مدل و بسط و توسعه آن نیازمند بررسی و آزمایش‌های بیشتری است.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر چگالی جریان آبکاری بر اندازه دانه پوشش نیکل خالص و اندازه دانه و ترکیب شیمیایی نیکل-تنگستن مورد مطالعه قرار گرفت. برای بیان اثر چگالی جریان آبکاری بر ترکیب شیمیایی پوشش نیکل-تنگستن کمیت جریان نسبی احیاء معرفی و تغییر آن با جریان اعمالی بررسی شد. طبق نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه‌گیری نمود:



شکل ۶- الف) نمودار ولتامتری احیاء نیکل خالص از حمام سولفات نیکل + سیترات و احیاء آلیاژ نیکل-تنگستن از حمام سولفات نیکل + تنگستات سدیم + سیترات [۲۷]، ب) تغییر جریان نسبی احیاء نیکل از حمام سولفات نیکل-تنگستات بر حسب جریان اعمالی طبق مدل پیشنهادی (رابطه ۳)

**References:**

- ۱- م. کاظمی خالدي، ا.ع. آماده، ه. مرادی، "بررسی مقاومت به خوردگی رسوب الکتریکی نانوساختار نیکل-کبالت"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۱، ص ۴۹-۵۵، پائیز ۱۳۸۹.
- ۲- س. پولادی، م.ح. شریعت، م.ا. بحرالعلوم، "لایه نشانی آلیاژ Ni-Zn-P/nano SiC و نانوکامپوزیت از یک حمام جدید به روش آبکاری الکتریکی و بررسی ویژگی‌های خوردگی آن"، مجله مواد نوین، جلد ۲، شماره ۲، ص ۲۷-۴۱، زمستان ۱۳۹۰.
- ۳- ص. کفاش یزدی، م.ا. بحرالعلوم، "بررسی تاثیر دانسیته جریان و غلظت مواد افزودنی بر خواص پوشش نانو ساختار روی تولید شده به روش آبکاری الکتریکی"، مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۱، ص ۳۴-۲۳، پائیز ۱۳۹۱.
- ۴- س. فضلی، م.ا. بحرالعلوم، "تشکیل پوشش پرم الوی نانو کریستالی به روش آبکاری الکتریکی و بهینه سازی شرایط سطحی پوشش آلیاژی"، مجله مواد نوین، جلد ۶، شماره ۳، ص ۹۹-۸۹، بهار ۱۳۹۵.
- ۵- ز. غافری، ش. شرفی، م.ا. بحرالعلوم، "تولید، مشخصه یابی ساختاری و ارزیابی خواص مغناطیسی پوشش‌های نانوساختار آهن-کبالت-تنگستن تهیه شده به روش آبکاری الکتریکی"، مجله مواد نوین، جلد ۷، شماره ۱، ص ۴۴-۳۱، پائیز ۱۳۹۵.
- 6- A.M. Rashidi, "A Galvanostatic Modeling for Preparation of Electrodeposited Nanocrystalline Coatings by Control of Current Density", *Journal of Materials Science and Technology*, Vol. 28, No. 12, pp.1071-1076, 2012.
- 7- N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E.J. PodlahaMurphy, "Modern Trends in Tungsten Alloys Electrodeposition with Iron Group Metals", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 48, No. 6, pp. 491-520, 2012.
- 8- S. Kabi, K. Raeissi, A. Saatchi, "Effect of polarization type on properties of Ni-W nanocrystalline electrodeposits", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 39, pp. 1279-1285, 2009.
- ۹- م. کیشان رودباری، ک. رئیسی، م.ع. گل‌عذار، "بررسی تاثیر عنصر آلیاژی تنگستن بر ساختار و خواص خوردگی پوشش‌های نانوساختار نیکل"، پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، ۳-۴ آبان ۱۳۹۰.
- 10- M.A. Farzaneh, M.R. Zamanzad-Ghavid, K. Raeissi, M.A. Golozar, A. Saatchi, S. Kabi, "Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp.5919-5926, 2011.
- 11- A. Królikowski, E. Plonska, A. Ostrowski, M. Donten, Z., Stojek, "Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 13, pp.263-275, 2009.
- 12- H. Cesiulis, A. Baltutiene, M. Donten, M. Donten, Z. Stojek, "Increase in rate of electrodeposition and in Ni(II) concentration in the bath as a way to control grain size of amorphous/nanocrystalline Ni-W alloys", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No. 4, pp. 237-244, 2002.
- 13- K. Hou, Y. Chang, S. Chang, C. Chang, "The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni-W alloy coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 518, No. 24, pp.7535-7540, 2010.
- 14- A. Chianpairot, G. Lothongkum, C.A. Schuh, Y. Boonyongmaneerat, "Corrosion of nanocrystalline Ni-W alloys in alkaline and acidic 3.5 wt.% NaCl solutions", *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 3, pp.1066-1071, 2011.
- 15- P. Indyka, E. Beltowska-Lehman, L. Tarkowski, A. Bigos, E. Garcia-Lecina,

- “Structure characterization of nanocrystalline Ni–W alloys obtained by electrodeposition”, *Journal of Alloys and Compounds*, 590, pp.75-79, 2014.
- 16- L. Elias, A.C. Hegde, “Electrodeposition of laminar coating of Ni-W alloy and their corrosion behaviour”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 283, pp.61-69, 2015.
- 17- L. Elias, K. Scott, A.C. Hegde, “Electrolytic Synthesis and Characterization of Electrocatalytic Ni-W alloy”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, No. 11, pp. 4182-4191, 2015.
- 18- K.R. Sriraman, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri, “Corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–W and Ni–Fe–W alloys”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 460–461, pp.39–45, 2007.
- 19- M. Benaicha, M. Allam, A. Dakhouche, M. Hamla, “Electrodeposition and Characterization of W-rich NiW Alloys from Citrate Electrolyte”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 11, pp. 7605 – 7620, 2016.
- 20- S.C. Tjong, H. Chen, “Nanocrystalline materials and coatings”, *Materials Science & Engineering R*, Vol. 45, No. 1-2, pp. 1-88, 2004.
- 21- B. Lv, Z. Hu, X. Wang, B. Xu, “Electrodeposition of nanocrystalline nickel assisted by flexible friction from an additive-free Watts bath”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 270, pp.123–131, 2015.
- 22 -J. Panek, A. Budniok, “Production and electrochemical characterization of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 14, pp.6478-6483, 2007.
- 23- A.M. El-Sherik, U. Erb, “Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition”, *Journal of Materials Science*, Vol. 30, No. 22, pp.5743-5749, 1995.
- 24- E. Moti, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, “Electrodeposition of nanocrystalline nickel by using rotating cylindrical electrodes”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111, No. 2-3, pp.469–474, 2008.
- 25- A.M. Rashidi, A. Amadeh, “The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, No. 3, pp.353–358, 2009.
- 26- A.M. Rashidi, A. Amadeh, “The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 16, pp.3772–3776, 2008.
- 27- I. Mizushima, Ph.D Thesis, Technical University of Denmark, DTU, December 2006.

