

بررسی اثر ترکیب شیمیایی و جریان بر روی خواص پوشش‌های Ni-W تهیه شده به روش آبکاری پالسی

سمیه احمدیه

دکتری، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز، تبریز، ایران،
s.ahmadiyah@tabrizu.ac.ir

علی رسولی*

دانشیار، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد دانشگاه تبریز، تبریز، ایران،
a.rasooli@tabrizu.ac.ir

میر قاسم حسینی

استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران،
mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

چکیده

پوشش‌های نیکل- تنگستن با داشتن سختی بالا و مقاومت به خوردگی عالی، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. در این تحقیق پوشش‌های آلیاژی نیکل- تنگستن به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی و در حمام‌هایی با مقادیر مختلف تنگستات و با اعمال چگالی جریان‌های متوسط $10-70 \text{ mA/cm}^2$ روی زیر پایه مسی ایجاد شد. سپس مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌ها با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی انرژی اشعه (EDS) و اندازه دانه با روش طیف سنجی اشعه X (XRD) مطالعه شد. سختی با روش میکرو سختی ویکرز (HV) و مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل با استفاده از تکنیک‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل (Tafel) در محلول $3\% \text{ NaCl}$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط چگالی جریان پوشش‌دهی 70 mA/cm^2 و چرخه کاری 20% و در حمام با غلظت 60 g/l تنگستات سدیم، بالاترین سختی و مقاومت به خوردگی (719 HV و $7.39 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$) حاصل شد. علاوه بر آن با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی از 70 mA/cm^2 تا 10 mA/cm^2 ، مقدار میکرو سختی به 570 HV یافته و مقاومت به خوردگی پوشش تا مقدار $2.78 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ کاهش یافت. **واژه های کلیدی:** آبکاری پالسی، پوشش نیکل- تنگستن، میکروسختی، رفتار الکتروشیمیایی.

The effect of chemical composition and current density on the properties of the pulse plated Ni-W coatings

S. Ahmadiyah

Department of materials engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

A. Rasooli

Department of materials engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

M. Gh. Hosseini

Department of Physical Chemistry, Electrochemistry Research Laboratory, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract

In the last years, Ni-W coatings attracted a lot of attention because of high hardness and excellent corrosion resistance. At the current study, Ni-W coatings with different amounts of tungstate ion concentration and with the current density of $10-70 \text{ mA/cm}^2$ were plated by pulse method on the copper substrates. The morphology and chemical composition of coatings were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDS). Grain size calculations was conducted by means of X-ray diffraction (XRD). The hardness of coatings was analyzed by Vicker's micro hardness tester. Tafel Polarization and electrochemical Impedance methods were used to evaluate the corrosion resistance behavior of the coatings in $3.5\% \text{ NaCl}$ solution. The results displayed that coatings were obtained from the bath with 60 g/l tungstate concentration, current density of 70 mA/cm^2 and duty cycle of 20% showed highest microhardness (719 HV) and maximum corrosion resistance ($7.39 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Also with decreasing the current density from 70 to 10 mA/cm^2 , microhardness decreased to 570 HV and the corrosion resistance declined to $2.78 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Keywords: Pulse electrodeposition, Ni-W coating, Microhardness, Electrochemical behavior.

۱- مقدمه

تغییر پارامترهای فرآیند رسوب دهی که از روش‌های مهم برای اعمال پوشش‌های آلیاژی و کامپوزیتی است [۹-۷]. در سال‌های اخیر مقالات متعددی در زمینه استفاده از جریان پالسی در فرآیندهای آبکاری کامپوزیتی و آبکاری آلیاژی ارائه شده که حاکی از آن است که ساختار و خواص رسوب نهایی در پوشش‌دهی با جریان پالسی نسبت به استفاده از جریان مستقیم بهبود یافته است [۱۳-۱۰]. نصیرپوری و همکاران [۱] بیان کردند در آبکاری پوشش‌های نیکلی از حمام واتس، استفاده از جریان پالسی باعث نفوذ بهتر و بیشتر یون‌های نیکل به سمت کاتد شده و با بهبود انتقال جرم و افزایش نرخ رسوب دهی باعث ایجاد جوانه‌های بیشتر در رسوب و در نهایت کاهش رشد دانه‌های نهایی نیکل می‌شود. همچنین چاندراسکارو پوشاپوانام [۱۴]

پوشش‌های آلیاژی نیکل- تنگستن، به دلیل خواص منحصر به فرد شیمیایی و مکانیکی مانند مقاومت به خوردگی، سایش و سختی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱-۳]. به طوری که امروزه به جای پوشش‌های کروم سخت به دلیل اثرات نامطلوب زیست محیطی و تصفیه پسماندهای محلول‌های آبکاری کروم، هزینه بالا و بازدهی کم آبکاری و همچنین لزوم تهیه به منظور کاهش بافتن اتمسفر حاوی گازهای خطرناک از پوشش‌های آلیاژی نیکل استفاده می‌شود [۶-۴]. روش‌های مختلفی برای اعمال پوشش‌ها وجود دارد که از این میان، روش رسوب‌دهی الکتریکی به علت سادگی و ارزانی، دمای پایین فرآیند و نیز امکان کنترل ضخامت و ترکیب شیمیایی پوشش به وسیله

* نویسنده مکاتبه کننده، آدرس پست الکترونیکی: a.rasooli@tabrizu.ac.ir

نیز اعلام کردند با استفاده از جریان پالسی پوشش‌هایی با چگالی بالا و تخلخل ایجاد می‌شود و همزمان با ریز شدن دانه‌ها خواص پوشش بهبود قابل توجهی می‌کند. جریان پالس شامل سه پارامتر مستقل مدت زمان اعمال پالس (T_{on})، زمان خاموشی پالس (T_{off})، چگالی جریان قله (I_p) و سه پارامتر غیر مستقل چرخه کاری (γ)، فرکانس (f) و چگالی جریان متوسط (I_{av}) است که به ترتیب با روابط (۱) و (۲) و (۳) محاسبه می‌شوند [۱۱]:

$$\gamma = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (1)$$

$$f\left(\frac{1}{s}\right) = \frac{1}{T_{on} + T_{off}} \quad (2)$$

$$I_{av}\left(\frac{mA}{cm^2}\right) = I_p \times \gamma \quad (3)$$

رسوب‌دهی الکتریکی پوشش‌های نیکل-تنگستن از حمام سیتراتی صورت می‌گیرد. این پوشش طی فرآیندی به نام رسوب‌دهی القایی^۱ ایجاد می‌شود، زیرا تنگستن به‌تنهایی نمی‌تواند از محلول‌های آبی راسب شود و برای رسوب شدن آن به صورت آلیاژ، به فلزات گروه آهن همچون آهن، نیکل و کبالت نیاز است. بدین ترتیب با ایجاد کمپلکسی از نیکل و تنگستن، پوشش آلیاژی نیکل-تنگستن ایجاد می‌شود [۱۵]. غلظت تنگستات سدیم در حمام تعیین کننده درصد اتمی تنگستن در پوشش نهایی بوده و بنابراین بررسی آن از اهمیت ویژه ای برخوردار است. از طرفی چگالی جریان یکی از مهم‌ترین متغیرها در رسوب‌دهی الکتریکی است به صورتی که بر سرعت و بازده آبکاری، مورفولوژی و ضخامت پوشش اثر می‌گذارد. در گزارشی لمان و همکاران [۱۶] بیان کردند که در نانو کامپوزیت‌های Ni-W/ZrO₂ با افزایش چگالی جریان، درصد نانو ذرات ZrO₂ در سطح پوشش کاهش یافته و درصد فاز فلزی زمینه که آلیاژی از نیکل و تنگستن است، افزایش می‌یابد. علت این موضوع در حرکت سریع‌تر یون‌ها نسبت به ذرات سنگین ZrO₂ در حمام با اعمال جریان و یا اختلاف پتانسیل بیشتر، بیان شده است. همچنین با افزایش جریان در محدوده ۵۰-۱۱۰ mA/Cm²، نرخ آبکاری افزایش می‌یابد. الیاس و همکاران [۱۷] با بررسی خواص شیمیایی پوشش‌های آلیاژی Ni-W دریافتند که با افزایش جریان به علت افزایش درصد وزنی تنگستن در پوشش، مقاومت به خوردگی پوشش‌ها افزایش می‌یابد که علت آن ریز شدن دانه‌ها در حضور تنگستن و فشرده تر شدن پوشش بیان کردند. از طرفی تحقیقات انجام شده توسط لیمانتو و همکاران [۱۸] حاکی از آن است که با افزایش چگالی جریان، به دلیل اینکه سرعت مهاجرت یون‌های نیکل بیشتر از کمپلکس تنگستن است، مقدار تنگستن در پوشش کاهش می‌یابد. گیواولی و همکاران [۱۹] با بررسی خواص نانو کامپوزیت‌های Ni-W-Si₃N₄ گزارش کردند که با افزایش غلظت تنگستات در حمام به علت افزایش مقدار احیای گاز هیدروژن در حین آبکاری، تخلخل‌هایی به صورت پراکنده در پوشش‌های Ni-W ایجاد می‌شود که خواص سایشی پوشش‌ها را کاهش

می‌دهد. با بررسی‌های انجام شده اثر چگالی جریان و مقدار غلظت تنگستات در حمام بر خواص پوشش‌های آلیاژی نیکل-تنگستن به خصوص بر خوردگی آنها تأثیر بسزایی داشته و نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد که کمتر در مقالات به آن اشاره شده است. در تحقیق حاضر، بعد از ایجاد پوشش Ni-W به روش رسوب‌دهی الکتریکی پالسی، اثر چگالی جریان متوسط و غلظت تنگستات در حمام (که قبلاً کمتر به آن پرداخته شده است)، بر مورفولوژی، مقدار تنگستن رسوب داده شده، سختی و همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها مورد ارزیابی قرار می‌گیرد و مکانیزم اصلی خوردگی سطوح ارایه می‌شود. به علاوه تغییرات سرعت آبکاری و بازدهی کاتدی با تغییر دو پارامتر غلظت تنگستات و چگالی جریان مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای انجام آبکاری، ورق‌های مسی به ابعاد ۱۰×۱۰×۱ میلی‌متر و نیکل خالص به صورت ورق با خلوص ۹۹/۵ درصد به ابعاد ۱۰×۶۰×۴ میلی‌متر به ترتیب به عنوان کاتد و آند استفاده شدند. قبل از آبکاری نمونه‌ها، مراحل آماده سازی شامل شستشو، صیقل کاری، چربی‌گیری، اسیدشویی و آبکشی بر روی تمام نمونه انجام شد. در ابتدا نمونه‌ها با ورق‌های سمباده ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زده و با پودر آلومینا با اندازه تقریبی ۰/۵ میکرومتر صیقل داده شدند. سپس به منظور حذف چربی‌ها و سایر آلودگی‌های سطحی، عملیات چربی‌گیری توسط محلول قلیایی و به مدت ۴ دقیقه بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای از بین بردن اکسیدهای موجود بر روی ورق‌های مسی و همچنین فعال‌سازی سطح برای افزایش چسبندگی، عملیات اسیدشویی روی نمونه‌ها با استفاده از اسید سولفوریک ۱۰ درصد و به مدت یک دقیقه انجام شد. بعد از هر مرحله‌ی چربی‌گیری و اسیدشویی عملیات آبکشی توسط آب مقطر و با پاشش آب روی تمامی سطح ورق انجام شد. بعد از مراحل فوق نمونه‌ها بلافاصله به حمام آبکاری منتقل شده و عملیات پوشش‌دهی روی نمونه‌ها انجام شد.

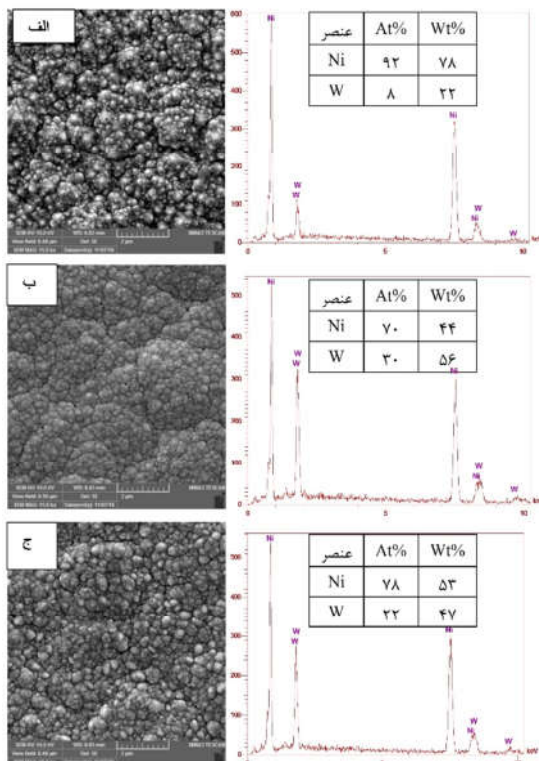
برای ایجاد پوشش Ni-W، غلظت سولفات نیکل، کلرید آمونیوم و سیترات سدیم حمام ثابت نگه داشته شده و دمای حمام ۷۰°C و pH محلول ۹ تنظیم شد (جدول ۱). جهت همگن سازی ترکیب شیمیایی حمام طی آبکاری از همزن مغناطیسی با سرعت همزن ۴۰۰ rpm استفاده شد. برای ارزیابی اثر غلظت تنگستات سدیم در چگالی جریان ثابت ۷۰ mA/Cm²، روی نمونه‌های A، B و C و همچنین برای بررسی اثر چگالی جریان در غلظت ثابت تنگستات ۶۰ g/l روی نمونه‌های D، E و F، مطابق جدول ۱ پوشش کاری انجام شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام و پارامترهای آبکاری در پوشش‌دهی

الکتریکی نیکل-تنگستن

نمونه	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O (g/l)	جریان متوسط (mA/Cm ²)	غلظت مواد شیمیایی در حمام و شرایط آبکاری
A	۲۰	۷۰	NiSO ₄ ·6H ₂ O: ۲۰ g/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O: ۱۴۷g/l NH ₄ Cl: ۲۶ g/l دما: ۷۰°C pH: ۹ مدت زمان آبکاری: ۴۵min %۲۰: چرخه کاری
B	۶۰	۷۰	
C	۸۰	۷۰	
D	۶۰	۱۰	
E	۶۰	۳۰	
F	۶۰	۵۰	

¹ induced co-deposition



شکل ۱- تصویر FESEM و آنالیز EDS پوشش‌های Ni-W با غلظت مختلف تنگستات در حمام الف (۲۰ g/l ب) ۶۰ g/l (ج) ۸۰ g/l

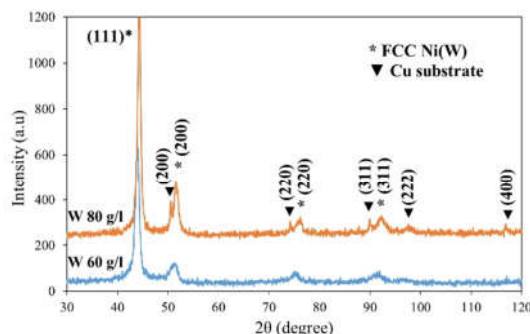
به منظور مطالعه فازی و بررسی اندازه دانه‌های پوشش‌های Ni-W تهیه شده در غلظت‌های مختلف تنگستات در حمام، طیف سنجی اشعه X (XRD) برای نمونه‌های B و C در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که در الگوی پراش نمونه‌ها (شکل ۲) مشاهده می‌شود در نمونه B هیچ قله ای از فلز زیرپایه (مس) دیده نمی‌شود. ضخامت پوشش در این نمونه حدوداً ۲۰ میکرومتر است که مانع ظهور قله‌های مس در طیف سنجی پراش اشعه X می‌شود. هر دو نمونه مورد بررسی، در صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) خود قله‌های بلندی نشان داده‌اند. همچنین صفحه کریستالوگرافی (۱۱۱) در هر دو نمونه دارای بیشترین شدت است که نشان دهنده جهت ترجیحی صفحه (۱۱۱) در این پوشش‌ها می‌باشد. در نظر گرفتن طیف مربوط به پراش پرتو X نیکل خالص از نرم افزار X'Pert HighScore نمونه B شامل یک فاز محلول جامد تنگستن در نیکل با ساختار مکعبی با وجوه مرکز دار (FCC) هستند. زیرا تنگستن با داشتن ساختمان BCC و شعاع اتمی 1.40 \AA نسبت به نیکل با داشتن ساختمان FCC و شعاع اتمی 1.246 \AA حدوداً 1.13 بزرگ‌تر است [۷]. در نتیجه اتم‌های تنگستن بایستی در ساختمان نیکل به صورت جانشینی قرار گیرند. با توجه به بزرگ‌تر بودن شعاع اتم تنگستن نسبت به نیکل، این مسئله منجر به انتقال قله‌های نیکل خالص به سمت چپ یا به عبارتی به سمت زوایای کوچک‌تر می‌شود [۷]. بر اساس الگوی پراش نیکل خالص (الگوی شماره: ۰۱-۱۲۵۸-۰۰) بر اثر انحلال تنگستن در ساختمان نیکل زوایای پراش 59.51° ، 76.08° و 94.09° به میزان به ترتیب 0.16 ، 0.16 و 0.11 درجه به سمت چپ انتقال پیدا کرده‌اند.

پس از انجام آبکاری، نمونه‌ها سریعاً توسط آب مقطر کاملاً شستشو داده شده و توسط جریان هوای گرم خشک شدند. مورفولوژی سطح پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA-TESCAN ساخت کشور چک و آنالیز پوشش‌ها با روش طیف سنجی انرژی پرتوی X (EDS) بررسی شد. برای محاسبه اندازه دانه و فازهای بدست آمده از روش طیف سنجی اشعه X (XRD) و دستگاه D8-Advance ساخت کشور آلمان استفاده شد. نرم افزار X'Pert HighScore جهت فازیابی و تحلیل نتایج XRD به‌کار برده شد. جهت بررسی سختی آزمون میکرو سختی توسط میکرو سختی سنج مدل Novotest T8-MCV ساخت کشور اکرابین و تحت بار اعمالی ۲۵ گرم و مدت زمان ۱۵ ثانیه انجام شد. میانگین سه سختی‌سنجی انجام شده از نواحی مختلف از سطح پوشش‌ها، برابر با مقدار سختی ثبت شده است. بر روی پوشش‌ها انجام شد. آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی شامل طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول $3/5 \text{ wt\% NaCl}$ توسط یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (مدل EG&G PARSTAT 2263) ساخت کشور آمریکا، مجهز به نرم افزار Powersuite انجام شد. در این آزمایش‌ها از یک ورقه پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده شد و تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترود مرجع کالومل (SCE) اندازه‌گیری شد. پیش از اندازه‌گیری امپدانس و پلاریزاسیون تافل، به منظور رسیدن به پتانسیل حالت پایا و تعادل، نمونه‌ها در محلول $3/5 \text{ wt\% NaCl}$ و به مدت یک ساعت غوطه‌ور شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل $\pm 0.25 \text{ V}$ نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش 1 mV/s و آزمون امپدانس نیز در محدوده‌ی فرکانس $10 \text{ mHz} - 100 \text{ KHz}$ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش‌های Ni-W با مقادیر مختلف تنگستات

به منظور بررسی اثر غلظت تنگستات در حمام بر خواص پوشش مورفولوژی سطحی پوشش‌ها و همچنین آنالیز عنصری آن‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی انرژی اشعه X (EDS) مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌های رسوب داده شده با غلظت‌های مختلف تنگستات 20 g/l (نمونه A)، 60 g/l (نمونه B) و 80 g/l (نمونه C) در حمام آبکاری نشان داده شده است.

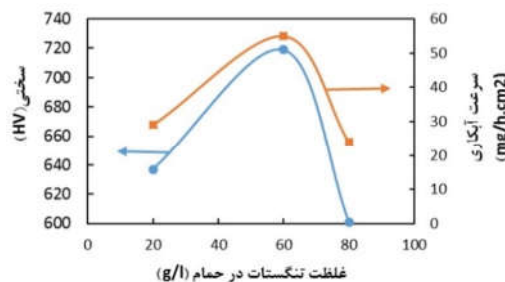


شکل ۲- طیف سنجی اشعه X مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام حاوی الف) ۶۰g/l ب) ۸۰g/l تنگستن سدیم

علاوه بر آن مطالعات [۳] نشان می‌دهد که با افزایش مقدار تنگستن در پوشش، قله‌ها پهن‌تر شده و از شدت آنها کاسته می‌شود که در واقع نشان دهنده ریز دانه شدن ساختار پوشش با اضافه شدن تنگستن به زمینه نیکلی است. برای بررسی این موضوع اندازه دانه‌های پوشش به وسیله رابطه شرر محاسبه شد [۴-۶]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \times \cos\theta_B} \quad (۴)$$

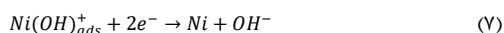
در این رابطه t اندازه کریستال، λ طول موج اشعه X (nm)، θ_B زاویه براگ مربوط به قله بیشینه (درجه) و B عرض قله در نصف شدت بیشینه (رادین) است. طول موج اشعه X برابر با 0.154 nm است. مقادیر θ_B و B نیز از نرم افزار X'Pert HighScor به دست آمد. از طرفی به خاطر جهت گیری ترجیحی پوشش‌های نیکل-تنگستن تنها از صفحات (۱۱۱) برای تعیین اندازه دانه استفاده شد. در واقع با افزایش درصد تنگستن پوشش، نرخ جوانه زنی افزایش پیدا می‌کند که این باعث کاهش اندازه دانه در پوشش Ni-W می‌شود [۳]. محاسبات اندازه دانه (بر اساس رابطه ۴) نشان می‌دهد که نمونه B که حاوی ۳۰ درصد اتمی تنگستن است، دارای اندازه دانه حدوداً 16 nm بوده و ساختار فازی پوشش، به صورت محلول جامد و تک فاز تنگستن در نیکل Ni(W) است. در نمونه C به دلیل نرخ آبکاری کمتر و در نتیجه ضخامت کمتر پوشش حاصل شده، قله‌هایی از فلز زیر پایه (مس) نیز دیده می‌شود. اندازه دانه پوشش فوق حدوداً 21 nm است که به دلیل رسوب کمتر تنگستن نسبت به پوشش قبلی دانه درشت‌تر می‌باشد. در ادامه، اثر غلظت‌های مختلف تنگستن در حمام اولیه بر سختی و بازده کاتدی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصله در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳- سختی و سرعت آبکاری پوشش‌های با غلظت مختلف تنگستن در حمام اولیه

بر اساس شکل ۳ در غلظت 60 g/l (نمونه B)، بازدهی کاتدی بیشترین مقدار را دارد. در این غلظت سرعت هسته زایی بیشینه بوده و کریستال‌ها فرصت کمتری برای رشد دارند و در نتیجه همان‌طور که از نتایج طیف سنجی اشعه X (شکل ۲) حاصل شده است، پوشش فوق (نمونه B) بسیار ریزدانه است. از آنجاکه یون‌های تنگستن به تنهایی قادر به نفوذ نیستند، حضور یون‌های نیکل کمک به ترسیب تنگستن الزامی است. در واقع یون‌های تنگستن از کمپلکس دو فلزی $[\text{Ni}(\text{HCitr})(\text{HWO}_4)]$ ترسیب می‌شود، در حالی که یون‌های نیکل علاوه بر این کمپلکس‌ها از کمپلکس $[\text{Ni}(\text{HCitr})]^+$ نیز احیا می‌شود. در نتیجه درصد نیکل ترسیب شده در پوشش نسبت به تنگستن موجود بیشتر می‌باشد [۲].

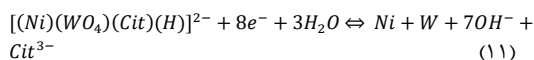
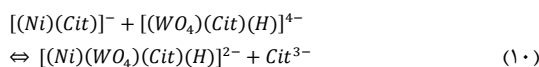
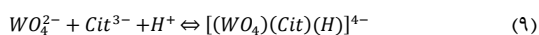
در آبکاری الکتریکی نیکل، ابتدا یون‌های نیکل جذب کاتد می‌شوند و با یون‌های هیدروکسید مطابق با رابطه (۵) می‌دهند و به سبب انجام فرآیند احیا در طی دو مرحله که در معادلات (۶) و (۷) نشان داده شده به تک اتم‌های نیکل تبدیل می‌شوند $[\Delta\lambda]$. سپس تک اتم‌های نیکل در مکان‌های مناسب قرار گرفته و تولید یک لایه رسوب می‌کنند:



معادلات (۶) و (۷) معمولاً به عنوان مراحل تعیین کننده نرخ واکنش در نظر گرفته می‌شوند.

در هم رسوبی القایی نیکل-تنگستن مقدار تنگستن رسوبی علاوه بر غلظت یون تنگستن در الکترولیت، بستگی به نوع یون کمپلکس کننده نیز دارد. سیترات سدیم، به عنوان کمپلکس کننده مناسب در این سیستم آلیاژی کاربرد بسیار دارد [۲، ۶۰].

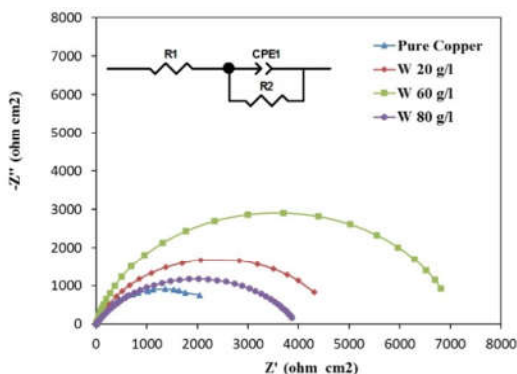
یون‌های سیترات به عنوان لیگاند برای تشکیل کمپلکس سه گانه با نیکل و تنگستن استفاده می‌شوند. در خصوص عملکرد یون‌های کمپلکس ساز در الکترولیت روابط (۸-۱۱) مطرح می‌شود [۶۰]:



بر اساس شکل ۳ مشاهده می‌شود که نمونه B که دارای بالاترین درصد تنگستن است بیشترین سختی را داشته (719 HV) و نمونه C با داشتن کمترین درصد تنگستن، سختی پایینی (601 HV) نشان می‌دهد. این نتایج اثر مثبت تنگستن را در افزایش سختی پوشش تایید می‌کند.

۳-۲- رفتار خوردگی پوشش های Ni-W با مقادیر مختلف تنگستات

برای بررسی اثر ترکیب حمام بر میزان خوردگی پوشش ها، آزمون خوردگی به روش امپدانس و پلاریزاسیون دینامیکی و در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl انجام شد. منحنی های امپدانس به همراه بهترین مدار معادل پیشنهادی که با اطلاعات تجربی انطباق دارد در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴- منحنی های نایکوئیست آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش های حاصل از حمام های با غلظت مختلف تنگستات در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

در مدار معادل پیشنهادی در شکل ۳، R_s مقامت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، و R_{ct} و CPE¹ به ترتیب مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت مربوط به سطح مشترک فلز با پوشش است. مقدار امپدانس عنصر فاز ثابت Z ، با دو پارامتر P و T و مقدار آن با استفاده از رابطه ۵ محاسبه می شود [۲۰]:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (12)$$

که در رابطه (۱۲)، ω فرکانس زاویه ای، $(CPE-T)T$ ظرفیت خازنی و $(CPE-P)P$ ضریب غیر یکنواختی سطح است. به طور کلی هرچه قدر P به یک نزدیک تر باشد میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده آل عمل می کند. هرچه مقدار R_{ct} بزرگ تر باشد، نمونه مورد بررسی در نمودار نایکوئیست شعاع بزرگتری داشته و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتری خواهد داشت. جدول ۲ مقادیر عناصر مدار معادل که از شبیه سازی کردن نمودارها بدست آمده را نشان می دهد.

جدول ۲- مقادیر عناصر مدار معادل بعد از شبیه سازی کردن داده های امپدانس پوشش های Ni-W

نمونه	$R_s(\Omega.cm^2)$	$CPE_{ct}(\mu F.cm^{-2})$	$R_{ct}(K\Omega.cm^2)$
م	۸/۲۹۱	۰/۷۸۱	۲/۶۴۱
A	۴/۷۱۲	۰/۷۸۵	۴/۷۸۱
B	۶/۳۰۱	۰/۸۵۵	۷/۳۹۱
C	۴/۲۴۱	۰/۶۴۴	۳/۲۱۵

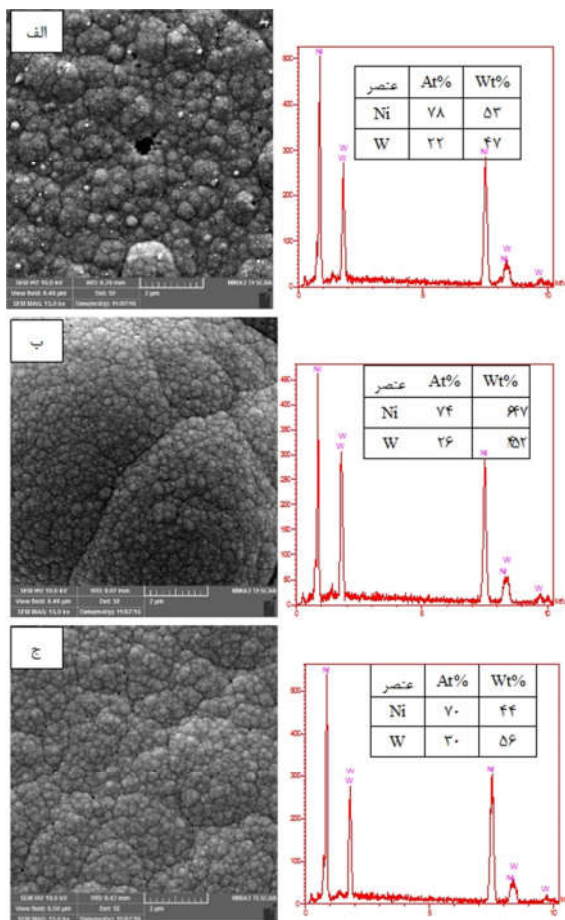
¹Constant Phase Elements

همان طوری که از شکل ۴ مشاهده می شود که نمونه B با داشتن بیشترین شعاع و نمونه C با کمترین شعاع نیم دایره ای به ترتیب بالاترین و کمترین مقاومت به خوردگی را دارند. داده های جدول ۲ نیز حاکی از آن است که نمونه B با داشتن R_{ct} برابر با $7/391 K\Omega cm^2$ و P بالاتر (۰/۸۵۵) بهترین مقاومت به خوردگی را داشته و از یکنواختی سطح بیشتری برخوردار می باشد. به نظر می رسد دلیل اول این مسئله این است که با رسوب بیشتر تنگستن در نمونه B (۳۰ درصد اتمی تنگستن) نسبت به سایر پوشش ها پوششی یکنواخت و متراکم ایجاد می شود (تصاویر SEM شکل ۱) به طوری که با ایجاد ساختاری متراکم، خلل و فرج پوشش کاهش یافته و الکترولیت نمی تواند از پوشش عبور نماید و خوردگی فلز زیر پایه را تسریع نماید. ثانیا مطالعات انجام شده روی خوردگی پوشش های Ni-W نشان دادند با افزایش درصد تنگستن و با ایجاد ترکیبات $NiWO_4$ به صورت فیلم نازکی در سطح پوشش و در نتیجه ایجاد لایه پسیو و محافظتی، سرعت انحلال آندی و در نتیجه سرعت خوردگی کاهش قابل ملاحظه ای می یابد [۶، ۲۴-۲۱]. نمونه B با داشتن بالاترین مقدار تنگستن (۳۰ درصد اتمی بر اساس نتایج حاصل از EDS)، مقادیر بیشتری از اکسید غنی از تنگستن در سطح خود دارد که در نتیجه مقاومت به خوردگی بالایی را در آزمون امپدانس نشان می دهد. به نظر می رسد این مکانیزم اصلی افزایش مقاومت به خوردگی پوشش ها با افزایش مقدار تنگستن در پوشش باشد. ترکیب اکسیدی $NiWO_4$ طی واکنش ۱۳ در سطح پوشش تشکیل می شود [۶]:



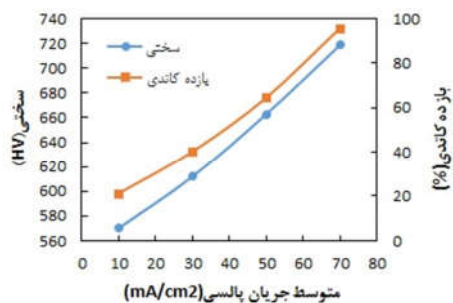
مطالعات سینگ و همکاران [۶] نشان می دهد که هر چه اندازه دانه در پوشش کوچکتر باشد پیوستگی این لایه اکسیدی بیشتر بوده و در نتیجه خاصیت محافظت کنندگی بیشتری در سطح پوشش ایجاد می کند. به نظر می رسد نمونه C با داشتن کمترین مقدار R_{ct} ($K\Omega cm^2$) ۳/۲۱۵ و صافی سطح کمتر (۰/۶۴۴) مقاومت به خوردگی کمتری نسبت به نمونه A و B نشان می دهد. نمونه C به دلیل کمتر بودن نرخ آبرکاری، تراکم کمتری نسبت به نمونه B دارد که در تصویر ج شکل ۱ قابل مشاهده است. و در نتیجه کمترین مقاومت به خوردگی در نمونه C مشاهده می شود.

برای بررسی دقیق تر خوردگی پوشش ها و نیز تایید نتایج امپدانس، منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوشش های Ni-W در شکل ۵ و مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) پوشش ها از منحنی های پلاریزاسیون تعیین و در جدول ۳ گزارش شد. همان طور که در شکل ۵ آورده شد. منحنی تافلی در نمونه B به سمت مقادیر مثبت تر پتانسیل و جریان های کمتر کشیده شده است به طوری که چگالی جریان خوردگی این نمونه $5/115 \mu A/cm^2$ است. در حالی که نمونه C به سمت مقادیر منفی تر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی بیشتر تغییر کرده و نتایج چگالی جریان خوردگی برابر با $\mu A/cm^2$ ۸/۵۰۲ را نشان می دهند. از آنجایی که هر چه جریان خوردگی کمتر باشد پوشش مورد بررسی رفتار خوردگی بهتری دارد، در نتیجه از شکل ۴ به راحتی استنباط می شود که نمونه B و نمونه C به ترتیب بیشترین و کمترین مقاومت به خوردگی را دارند. قابل ذکر است که روند حاصل شده در اندازه گیری های پلاریزاسیون تافلی، نتایج مطالعات EIS را نیز تایید می کند.



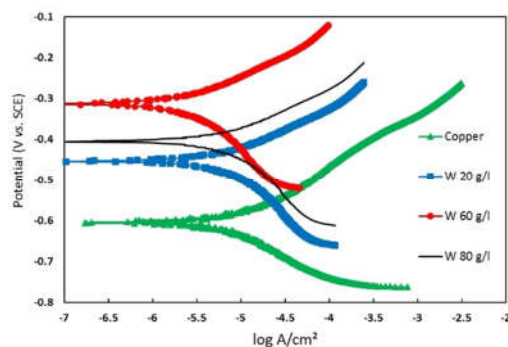
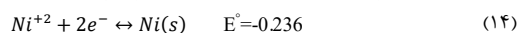
شکل ۵- تصویر FESEM و آنالیز EDS پوشش‌های Ni-W تهیه شده با جریان‌های الف) ۱۰ mA/cm² ب) ۳۰ mA/cm² ج) ۷۰ mA/cm²

به منظور بررسی اثر چگالی جریان بر سختی پوشش‌ها، نتایج ریز سختی پوشش نمونه‌های E, D, F و B که در جریان‌های آبرکاری مختلف ۱۰ mA/cm² - ۳۰ mA/cm² - ۵۰ mA/cm² - ۷۰ mA/cm² رسوب‌دهی شده‌اند در شکل ۷ گزارش شد.



شکل ۷- سختی و سرعت آبرکاری پوشش‌های با غلظت یکسان تنگستات در حمام و با تغییر جریان

مشاهده می‌شود که با افزایش جریان، سختی پوشش و بازده کاتدی افزایش می‌یابد. علت این است که با افزایش چگالی جریان، پتانسیل کاتد منفی‌تر شده و رسوب فلز فعال تسریع می‌شود [۲۵].



شکل ۸- منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام‌های با غلظت مختلف تنگستات

جدول ۳- مقادیر E_{corr} و i_{corr} به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون

پوشش‌های Ni-W

نمونه	E (mV vs SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
مس	-۶۰۶/۴۰۴	۹/۲۳۳
A	-۴۹۵/۸۰۸	۵/۹۳۲
B	-۳۰۰/۹۰۸	۴/۱۱۵
C	-۴۵۵/۳۳۰	۸/۵۰۲

۳-۳- بررسی تأثیر جریان بر پوشش‌های Ni-W

به منظور بررسی اثر جریان بر مورفولوژی پوشش‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش‌های رسوب داده شده در سه چگالی جریان ۱۰ mA/cm² - ۳۰ mA/cm² - ۷۰ mA/cm² در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، هر سه نمونه‌های E, D و B دارای مورفولوژی گره دار می‌باشند به طوری که برآمدگی‌های کوچکی در سرتاسر سطح توزیع شده است. بر اساس نتایج حاصل از EDS ترکیب اصلی پوشش‌ها Ni همراه با مقادیر مختلفی تنگستن است. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش چگالی جریان، درصد اتمی تنگستن در پوشش افزایش و میزان تخلخل پوشش کاهش یافته و ساختار ظاهری پوشش از حالت گل کلمی درشت به گل کلمی ریز و یکنواخت‌تر تبدیل می‌شود.

چگالی جریان خوردگی (i_{com}) کاهش می‌یابد. علت کاهش جریان خوردگی را می‌توان ریزتر شدن دانه‌ها در اثر افزایش قله چگالی جریان طبق رابطه ۶ بیان کرد [۲۷].

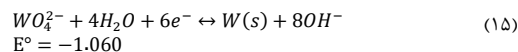
$$\gamma = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta}\right) \quad (16)$$

K_1 یک ثابت نسبی است، K_2 مقدار انرژی مورد نیاز برای جوانه زنی است (که رابطه معکوس با I_p دارد)، η پتانسیل اضافی تبلور و γ سرعت جوانه‌زنی است. طبق رابطه (۱۶) می‌توان استنباط کرد که با افزایش چگالی جریان، مقدار پتانسیل اضافی تبلور (η) افزایش یافته در نتیجه سرعت جوانه زنی بیشتر شده که این امر باعث ریز شدن دانه‌ها و متراکم‌تر شدن پوشش نهایی می‌شود. در حمام‌های آبکاری، رسوب یون رقیق (تنگستن) توسط دیفیوژن و رسوب یون غلیظ (نیکل) توسط انتقال بار کنترل می‌شود [۲۸]. با گذشت زمان از شروع آبکاری، غلظت یون‌های رقیق در نزدیکی سطح کاتد نسبت به غلظت یون‌های درون حمام کاهش می‌یابد در حالی که غلظت یون‌های غلیظ (نیکل)، تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین در ادامه فرایند رسوب دهی بایستی یون‌های رقیق (تنگستن) از داخل محلول به مجاورت سطح کاتد نفوذ کنند. اعمال جریان‌های بیشتر با افزایش ولتاژ منفی سطح کاتد به نفوذ این یون‌ها کمک کرده و در نتیجه درصد اتمی تنگستن در سطح پوشش با افزایش جریان، افزایش می‌یابد که نتایج EDS در این مقاله نیز موید این موضوع است (با افزایش چگالی جریان آبکاری از 10 mA/Cm^2 تا 70 mA/Cm^2 بر طبق نمودارهای EDS (شکل ۶) مقدار رسوب تنگستن در پوشش از ۲۲ درصد اتمی تا ۳۰ درصد اتمی افزایش می‌یابد. مطالعات [۲۴-۲۱] نشان می‌دهند که با افزایش تنگستن در پوشش و ایجاد لایه ممانعت کننده در سطح پوشش (با ترکیب NiWO_4)، میزان خوردگی پوشش کاهش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

پس از بررسی اثر غلظت تنگستن در حمام و چگالی جریان در آبکاری پالسی در فرایند پوشش دهی نیکل-تنگستن نتایج زیر حاصل شد:

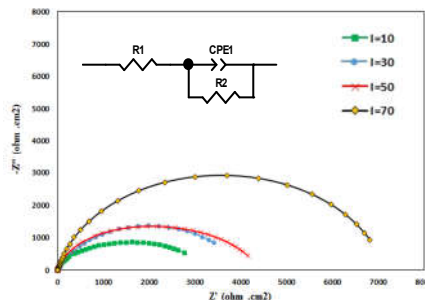
خواص این پوشش‌ها عمدتاً متأثر از مقدار تنگستن رسوب یافته در پوشش است. با افزایش درصد تنگستن در پوشش اندازه دانه‌ها تا 16 nm ریزتر شده و پوشش حاصله متراکم‌تر می‌شود. پوشش‌های حاوی 60 g/l تنگستن در حمام اولیه و جریان آبکاری 70 mA/Cm^2 با دارا بودن بیشترین مقدار تنگستن در پوشش نهایی (۳۰ درصد اتمی) بالاترین مقاومت به خوردگی ($7/391 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$) و بیشترین سختی (719 HV) و بازده کاتدی (۹۴٪) را دارند. با افزایش چگالی جریان آبکاری از 10 mA/Cm^2 تا 70 mA/Cm^2 مقدار رسوب تنگستن در پوشش از ۲۲ درصد اتمی تا ۳۰ درصد اتمی افزایش یافته و در نتیجه سختی پوشش و بازدهی رسوب دهی افزایش می‌یابد. در پوششی با بیشترین مقدار تنگستن، به دلیل ایجاد لایه اکسیدی غنی از تنگستن که مانع از ادامه خوردگی می‌شود، مقاومت به خوردگی پوشش از $2/511 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ تا مقدار $7/391 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ بهبود



با مقایسه پتانسیل احیای نیکل (واکنش ۱۴) و احیای تنگستن (واکنش ۱۵) مشخص می‌شود که پتانسیل احیای تنگستن منفی‌تر از نیکل است. در نتیجه افزایش چگالی جریان باعث می‌شود تنگستن بیشتری روی سطح کاتد رسوب کند. رسوب مقادیر بیشتر تنگستن باعث می‌شود با ایجاد محلول جامد و همچنین با ایجاد دانه‌های ریزتر، سختی پوشش نهایی بیشتر شود [۲۶، ۱۷].

۳-۴- رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-W با تغییر جریان

برای بررسی اثر چگالی جریان بر میزان خوردگی پوشش‌ها، آزمون خوردگی به روش امپدانس در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl انجام شد. منحنی‌های امپدانس به همراه بهترین مدار معادل پیشنهادی که با اطلاعات تجربی انطباق دارد به ترتیب در شکل ۸ و جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۸- منحنی‌های نایکویست آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌های Ni-W با تغییر جریان

جدول ۴- مقادیر عناصر مدار معادل بعد از شبیه سازی کردن داده‌های

امپدانس پوشش‌های Ni-W

نمونه	$R_s(\Omega\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}(\mu\text{Fcm}^{-2})$	$R_{ct}(\text{K}\Omega\text{cm}^2)$
D(I=10)	۴/۴۷	۰/۷۵۱	۲/۷۸
E(I=30)	۵/۵۶	۰/۷۵۹	۳/۸۹
F(I=50)	۶/۱۱	۰/۸۳۸	۴/۱۱
B(I=70)	۶/۳۱	۰/۸۵۶	۷/۳۹

با بررسی و مقایسه منحنی‌های نایکویست نشان داده شده در شکل ۸ مشاهده می‌شود که در سیکل کاری ثابت، افزایش چگالی جریان اعمالی، علاوه بر اینکه باعث رسوب بیشتر تنگستن شده که با ایجاد لایه اکسیدی ممانعت کننده مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد، باعث تولید پوشش‌های متراکم‌تر با تخلخل کمتر شده (شکل ۶) و در نتیجه باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش می‌شود. تخلخل‌های موجود در ساختار، با افزایش سطح تماس پوشش با محیط خورنده باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. قابل ذکر است که در داخل تخلخل اکسیژن نسبت به سطح تخلخل کمتر است در نتیجه داخل تخلخل آند می‌شود. با تشکیل آند موضعی در سطح، پوشش از محل تخلخل به شدت خورده می‌شود. مدار معادل ارائه شده برای پوشش تهیه شده با جریان آبکاری 10 mA/Cm^2 دارای دو ثابت زمانی است که موید وجود میکروتراک‌ها و حفره‌ها در پوشش است. با افزایش

می‌یابد.

پوشش ایجاد شده در جریان کم (10 mA/Cm^2) دارای تخلخل‌هایی است که این تخلخل‌ها به عنوان آند موضعی عمل کرده و باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود.

۴- مراجع

- copper substrates, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 262, Pp. 173-183, 2015.
- [14] Chandrasekar M.S., Pushpavanam M., Pulse and pulse reverse plating Conceptual, advantages and applications, *Electrochimica Acta*, Vol.53, pp.3313-3322, 2008.
- [15] Ahmadiyeh S., Rasooli A., Hosseini M.G., Corrosion and Wear Study of Ni-W-B/WC Composite Coatings Electroplated by Pulse Plating, *Advanced Engineering Materials*, 2020, DOI: 10.1002/adem.202000426.
- [16] Beltowska-Lehman E., Indyka P., Bigos A., Ni-W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition, *Materials and Design*, Vol. 80, pp1-11, 2015.
- [17] Liju E., Chitharanjan A., Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behavior, *Surface & Coatings Technology*, Vol.283, pp. 61-69, 2015.
- [18] Pedro de Lima N., Adriana N., Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterisations of electrodeposited Cr and Ni-W coatings, *Electrochimica Acta*, Vol.55, pp. 2078-2086, 2010.
- [19] Gobinda G., Bhupendra J., Khagendra T., Soo W., Preparation of Ni-W-Si₃N₄ composite coatings and evaluation of their scratch resistance properties, *Ceramic International*, Vol.42, pp.3497-3503, 2016.
- [20] Hosseini M.G., Abdolmaleki M., Ashrafpoor S., & R.Najjar., Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 4546-4552, 2012.
- [21] Wasekar N.P., Bathini L., Ramakrishna L., Rao D.S., Padmanabham G., Pulsed electrodeposition, mechanical properties and wear mechanism in Ni-W/SiC nanocomposite coatings used for automotive applications, *Applied Surface Science*, Vol. 527, pp. 146-156, 2020.
- [22] Wang Y., Zhou Q., Li K., Zhong Q., Bui Q.B., Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 79-84, 2015.
- [23] Shreeram D.D., Bedekar V., Li S., Cong H., Doll G.L., Corrosion- and Wear-Resistant Pulse Reverse Current (PRC)-Based Electrodeposited Ni-W Coating, *JOM*, Vol.70 (2018) pp. 2603-2610, 2018.
- [24] Pramod Kumar U., Kennady C.J., Zhou Q., Effect of salicylaldehyde on microstructure and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 283, pp. 148-155, 2016.
- [25] Brenner A.: Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice. Academic Press, New York and London, 1963
- [26] Shakibi Nia N., Savall C., Creus J., Bourgon J., Girault P., Metsue A., On the implication of solute contents and grain boundaries on the Hall-Petch relationship of nanocrystalline Ni-W alloys, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 678, pp. 204-214, 2016.
- [27] مهدیزاده ر. و قربانی م.، بررسی تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و افزودن نانو ذرات TiO₂ بر خواص خوردگی پوشش Ni-Fe، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، د ۴۱، ش ۸، ص ۱۵-۱۳۹۲.
- [28] Dong Jin K., Roh Y., Seo M.H., Soo Kim J., Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni-P-Fe electrodeposits, *Surface & Coatings Technology*, Vol.192, pp.88 - 93, 2005.
- [1] Allahyarzadeh M.H., Aliofkhaizraei M., Sabour Rouhaghdam A.R., Torabineja V., Electrodeposition of Ni-W/Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure, *Alloys and Compounds*, Vol. 666, pp. 217-226, 2016.
- [2] Kolle M.K., Shajahan S., Basu A., Effect of Electrodeposition Current and Pulse Parameter on Surface Mechanical and Electrochemical Behavior of Ni-W Alloy Coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 51, pp. 3721-3731, 2020.
- [3] Mohammadpour Z., Zare H.R., Improving the Corrosion Resistance of the Nickel-Tungsten Alloy by Optimization of the Electroplating Conditions, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 73 pp. 937-944, 2020.
- [4] Ahmadiyeh S., Rasooli A., Hosseini M.G., Preparation of Pulse Electrodeposited Ni-B Coating with RSM Software and Evaluation of Its Microhardness and Electrochemical Behavior, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 51, pp. 3167-3179, 2020.
- [5] Sangeetha S., Kalaignan G.P., Tribological and electrochemical corrosion behavior of Ni-W/BN (hexagonal) nano-composite coatings, *Ceramics International*, Vol.41, pp.10415-10424, 2015.
- [6] Singh S., Sribalaji M., Wasekar N.P., Joshi S., Sundararajan G., Singh R., Keshri A.K., Microstructural, phase evolution and corrosion properties of silicon carbide reinforced pulse electrodeposited nickel-tungsten composite coatings, *Applied Surface Science*, Vol.364, pp. 264-272, 2016.
- [7] Obradović M.D., Bošnjakov G.Ž., Stevanović R.M., Maksimović M.D., Despić A.R., Pulse and direct current plating of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 4201-4207, 2006.
- [8] Hosseini M.G., Teymorinia H., Farzaneh A., Khameneh-asl S., Evaluation of corrosion, mechanical and structural properties of new Ni-W-PCTFE nanocomposite coating surface & coating Tech, Vol. 298, Pp. 114-121, 2016.
- [9] Sangeetha G., Paruthimal J., Tennis Anthuvan A., Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface, *Applied Surface Science*, Vol.359, pp.412-420, 2016.
- [10] Abdel Hamid Z., Hassan H.B., Sultan M., Electrodeposition of Ni-W and Ni-W-P films using a pulse current technique and their application for hydrogen evolution in an acidic solution, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 67, pp.38-47, 2020.
- [11] Nasirpour F., Sanacian M.R., Samardak A.S., E.V. Sukovatitsina, An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films, *Applied Surface Science*, Vol. 292, Pp. 795-805, 2014.
- [12] Hosseini M.G., Ahmadiyeh S., Rasooli A., Khameneh-asl S., Pulse Plating of Ni-W-B Coating and Study of Its Corrosion and Wear Resistance, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 50, pp. 5510-5524, 2019.
- [13] Mohajeri S., Dolati A., Ghorbani M., The influence of pulse plating parameters on the electrocodeposition of Ni-TiO₂ nanocomposite single layer and multilayer structures on