

تأثیر متغیرهای آبکاری الکتریکی پالسی و عملیات حرارتی بعدی بر خواص پوشش آلیاژی نانو ساختار کبالت-تنگستن

سمیه اباذری سیوندی*^۱، سعید رستگاری^۲، شهرام خیراندیش^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*مسئول مکاتبات: somayeh.abazari@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۲/۰۶)

چکیده: پوشش آلیاژی نانو ساختار کبالت-تنگستن با استفاده از روش آبکاری الکتریکی پالسی با فرکانس ۲۰۰ Hz از حمام سیتراتی در دمای ۶۰°C روی زیر لایه فولاد ساده کربنی تهیه گردید. در این تحقیق، تأثیر غلظت سولفات کبالت در حمام و سیکل کاری بر ساختار بلوری، اندازه کریستالیت، سختی و مقاومت به خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطحی و ترکیب پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفت. اندازه دانه های کریستالی به کمک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و رابطه شرر محاسبه شد. میکروسختی پوشش‌ها با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز اندازه گیری شد. بررسی نتایج نشان می‌دهند پوشش آبکاری شده در غلظت سولفات کبالت ۰/۲mol/l و سیکل کاری ۶۰٪ با چگالی جریان متوسط 1 A/dm^2 پوشش بهینه با سختی معادل ۷۵۸ Hv بوده است. عملیات حرارتی پوشش آمورف حاصل از چگالی جریان 4 A/dm^2 در شرایط خلا بالا سبب کریستالی شدن پوشش می‌شود. مقدار سختی پوشش از ۴۳۶ Hv قبل از عملیات حرارتی به ۱۰۵۹ Hv پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰°C رسید. با افزایش دما تا ۶۰۰°C ساختار پلی کریستال با ترکیبات فازی Co_3W و Co_2O_3 شکل گرفت که دلیل افزایش سختی در این دما است. عملیات حرارتی سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش شده است. پوشش عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰°C کمترین نرخ خوردگی را داشت.

واژه‌های کلیدی:

آبکاری پالسی، پوشش کبالت-تنگستن، سیکل کاری، عملیات حرارتی، سختی.

۱- مقدمه

صافی سطح و مقاومت به خوردگی قابل قبول و خواص مغناطیسی به عنوان جایگزین این پوشش‌ها مورد توجه است [۱-۵]. آبکاری این پوشش‌ها با جریان مستقیم و پالسی امکان پذیر است. اما محدودیت مقدار چگالی جریان مورد استفاده در آبکاری مستقیم، باعث عدم کنترل دقیق ساختار دانه‌ها و نرخ

پوشش‌های کروم به طور گسترده در صنایع مختلف برای جلوگیری از آسیب‌ها روی سطح مواد اعمال می‌شوند. اما فرآیند اعمال این پوشش‌ها به دلیل مواد مصرفی سمی دور ریز برای محیط زیست مضر هستند. پوشش آلیاژی Co-W به علت مقاومت به سایش خوب نسبت به پوشش‌های کروم، سختی بالا،

تنگستن روی فولاد ساده کربنی با استفاده از حمام سیترا تی می- باشد. همچنین تأثیر عملیات حرارتی و خواص خوردگی که کمتر مورد توجه بوده، نیز بررسی شده است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

ابتدا حمام سیترا تی، جهت پوشش دهی مطابق با جدول (۱) تهیه شد.

جدول (۱): مقادیر مورد استفاده در آبکاری

| ماده | غلظت (g/l) |
|--|-------------------------|
| سولفات کبالت (CoSO_4) (هر کدام از مقادیر در یک حمام) | ۱۱۲/۴، ۸۴/۳، ۵۶/۲، ۲۸/۱ |
| تنگستات سدیم (Na_2WO_4) | ۶۶ |
| تری سیترا ت سدیم ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) | ۷۳/۵ |
| اسید سیتریک ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) | ۷/۶۸ |
| اسید بوریک (H_3BO_3) | ۴۰/۱۷ |

سولفات کبالت و تنگستات سدیم تامین کننده اصلی یون های کبالت و تنگستن پوشش می باشند. از سیترا ت سدیم به عنوان عامل کمپلکس ساز استفاده شد. کاتد از ورق فولاد کم کربن به ضخامت ۲ mm و آند از پلاتین انتخاب شد. جهت آماده سازی پس از سنباده زنی، فرآیند چربی زدایی در محلول ۱۰ wt٪ سدیم هیدروکسید در دمای 70°C به مدت ۱۵ min روی نمونه ها صورت گرفت. جهت فعال سازی سطح، نمونه ها درست قبل از فرآیند پوشش دهی، به مدت ۱ دقیقه در محلول اسیدی wt٪ HCl و ۲ گرم کلورور آنتیموان قرار گرفتند. سپس با آب مقطر شست و شو داده شده و خشک شدند. پس از آن تحت عملیات آبکاری با جریان پالسی با شرایط ذکر شده در جدول ۲ قرار گرفت. همچنین اثر چگالی جریان بالا 4 A/dm^2 در سیکل کاری ۲۰٪ نیز بررسی شد.

از دستگاه پوشش دهی آبکاری با جریان پالسی رکتیفایر (RCTP50V50A) استفاده شد. بررسی مورفولوژی

رسوب دهی می گردد. با افزایش نرخ جوانه زنی، دانه های پوشش کوچک تر می گردند و سطح پوشش صاف تر به نظر می رسد. افزایش یکنواختی سطح و نیز ریز دانه شدن پوشش ها از راه های افزایش خواص سایشی و خوردگی پوشش هستند [۶-۷]. این فرآیند با کنترل خوب هسته گذاری سبب تولید رسوب هایی با ترکیب و میکروساختار منحصر به فرد می شود [۸]. یکی از ویژگی های پوشش های حاصل از آبکاری پالسی ایجاد میکروساختار پراثری است که باعث می شوند پوشش از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار باشد در نتیجه عملیات حرارتی بر ساختار پوشش و فازهای موجود موثر خواهد بود [۹].

تأثیر نوع حمام فرآیند آبکاری الکتریکی پالسی بر پوشش آلیاژی کبالت-تنگستن بررسی شده است که مشاهده شد پوشش حاصل از حمام سیترا تی خواص سایشی و مکانیکی بهتری را نشان می دهد [۱۰-۱۳]. بررسی تأثیر سیکل کاری و فرکانس پالس در آبکاری پوشش آلیاژی کبالت-تنگستن روی فولاد زنگ نزن [۱۴] نشان می دهد که در سیکل کاری متوسط پوشش حاصل، بیشینه سختی و کمترین زبری سطح را دارا است و همچنین دانه های ساختار ریز هستند که می تواند به عنوان جایگزین پوشش کروم باشد. با افزایش فرکانس در سیکل کاری ثابت مقدار تنگستن ثابت و نرخ جوانه زنی افزایش می یابد که رسوب ریز دانه با تخلل کمتر حاصل می شود. تأثیر عملیات حرارتی روی میکروساختار و سختی پوشش های آلیاژی Co-W و Ni-W بررسی شده است [۱۵-۱۶]. پوشش های Co-W آبکاری شده از حمام اسیدی با یک ساختار کریستالی بین ۲۲۰ تا ۴۵۰ nm [۱۷] بعد از عملیات حرارتی در 400°C ، اندازه دانه ها به ۸۰ nm کاهش پیدا می کند. همچنین میکروسختی پوشش عملیات حرارتی شده در 400°C به مدت ۴ ساعت باعث افزایش سختی از ۶۰۰ Hv تا ۸۸۰ Hv می شود و ترکیب همگن پوشش به فازهایی با جهات کریستالی $\text{Co}_7\text{W}\{216\}$ و $\text{Co}_3\text{W}\{002\}$ تبدیل می شود [۱۸]. هدف از این پژوهش بررسی ارتباط بین پارامترهای سیکل کاری و غلظت سولفات کبالت حمام با میکروساختار، میکروسختی و ترکیب آلیاژ پوشش کبالت-

رویش ۱ mv/sec انجام شد. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و جریان خوردگی (I_{corr}) از تقاطع منحنی‌های تافل آنودی و کاتدی به روش برون‌یابی تافل بدست آمدند.

جدول (۲): شرایط آبرکاری مورد استفاده در پوشش دهی.

| شرایط ثابت آبرکاری | |
|-------------------------|--|
| $6/7 \pm 0/01$ | pH |
| 60 ± 2 | دما ($^{\circ}\text{C}$) |
| ۱۵۰ | سرعت هم‌زدن (rpm) |
| ۲ | مدت زمان آبرکاری (hr) |
| ۲۰۰ | فرکانس (Hz) |
| شرایط متغیر آبرکاری | |
| $0/3, 0/2, 0/1$ و $0/4$ | غلظت سولفات کبالت (mol/l) در سیکل کاری ۲۰٪ |
| ۸۰ و ۶۰، ۴۰، ۲۰ | سیکل کاری (٪) در غلظت سولفات کبالت ۰/۲ mol/l |

* اثر چگالی جریان بالا 4 A/dm^2 در سیکل کاری ۲۰٪ نیز بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت سولفات کبالت حمام بر مورفولوژی، آنالیز عنصری، آنالیز فازی و میکروسختی

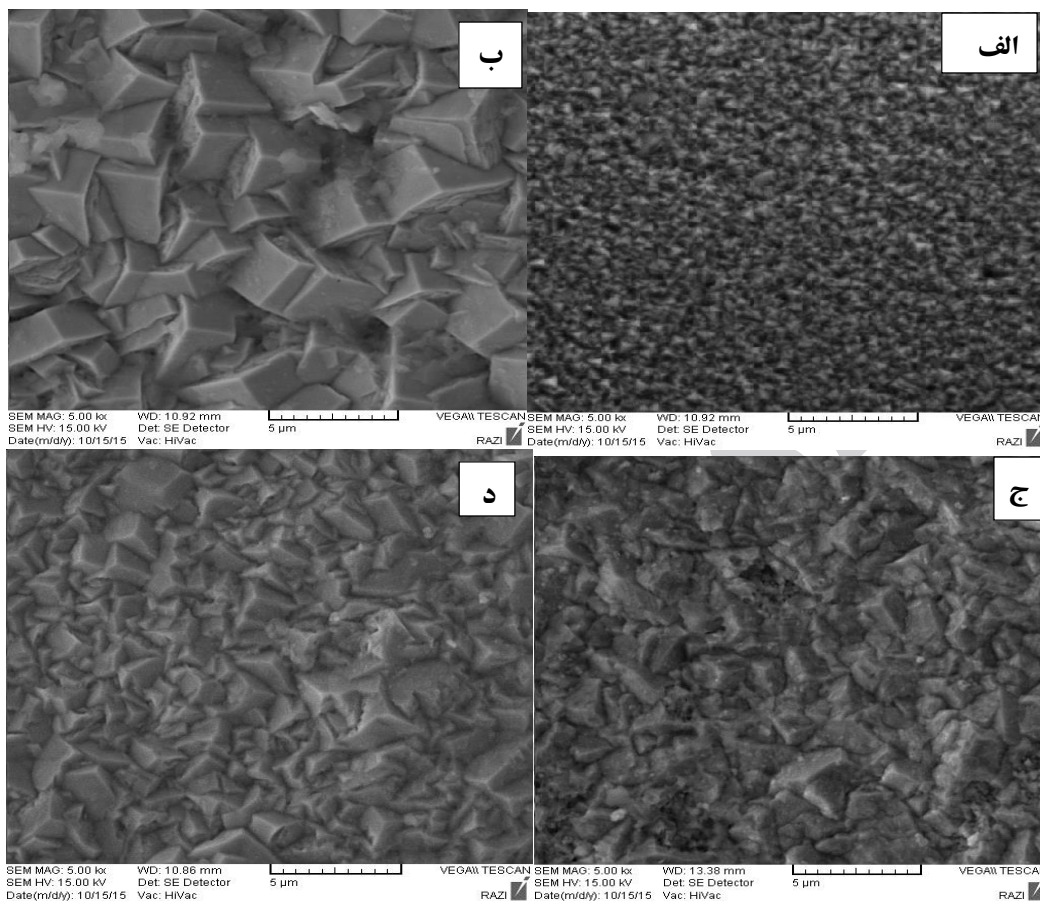
با توجه به شکل (۱) مشاهده می‌شود نوع مورفولوژی سطح پوشش‌های تشکیل شده به صورت هرم‌هایی است که با تغییر مقدار سولفات کبالت در حمام فقط ابعاد هرم‌ها تغییر کرده است. افزایش اندازه هرم‌های شکل گرفته با افزایش غلظت سولفات کبالت مربوط به کم‌تر شدن پلاریزاسیون کاتدی در حمام است. شکل (۲) تغییر درصد وزنی تنگستن را نسبت به غلظت سولفات کبالت نشان می‌دهد. تا غلظت $0/2 \text{ mol/l}$ نرخ جابه‌جایی یون‌های Co^{2+} و WO_2^{2-} از داخل محلول الکترولیت به داخل لایه دو گانه برابر با نرخ رسوب‌دهی آن‌ها روی سطح کاتدی است که باعث افزایش بازدهی جریان کاتدی می‌شود.

سطح و ترکیب شیمیایی پوشش توسط میکروسکوپ روبشی (VEGA.TESCAN) و آنالیزور طیف سنسج تفکیک انرژی (EDS) صورت گرفت. بررسی‌های فازی پوشش با XRD انجام شد. آنالیز مذکور با استفاده از استفاده از لامپ مس با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ ، K_{α} انجام شد. برای تعیین اندازه کریستالیت از رابطه شرر کمک گرفته شد.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

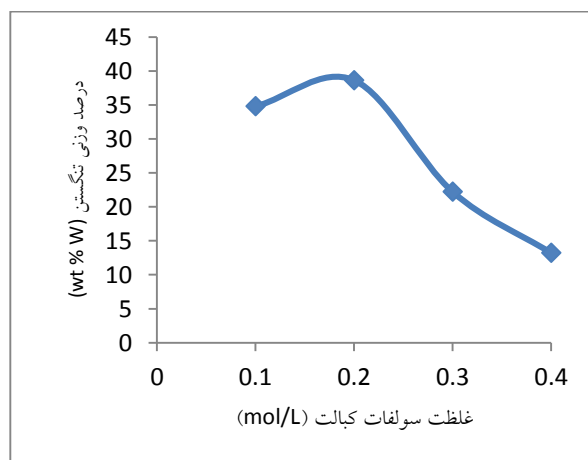
که d اندازه متوسط کریستالیت پوشش، λ طول موج پرتو ایکس ($1/5406 \text{ \AA}$)، β پهنای پیک در نصف شدت ارتفاع ماکزیمم (FWHM)، θ زاویه پراش پیک مورد نظر است [۱۹]. همچنین توسط دستگاه میکرو سختی سنسج ویکرز (-SCTMC-MHV) ۱۰۰۰، اندازه‌گیری سختی از مقاطع عرضی نمونه‌ها با اعمال بار ۲۵ گرم و زمان توقف ۱۰ ثانیه انجام شد. میکرو سختی‌های گزارش شده حاصل از میانگین ۵ بار اندازه‌گیری سختی برای هر نمونه می‌باشند. برای بررسی تأثیر عملیات حرارتی روی ساختار، چهار نمونه آمورف در چگالی جریان متوسط 4 A/dm^2 و سیکل کاری ۲۰٪ و فرکانس ۲۰۰ Hz (که این سیکل کاری و فرکانس از مراحل قبل که از نظر شرایط رسوب دهی و هم چسبندگی ظاهری به زیرلایه مناسب بود، به عنوان متغیرهای بهینه انتخاب شدند) ایجاد شد. برای عملیات حرارتی در اتمسفر خلا، نمونه‌ها در لوله‌هایی از جنس کوارتز قرار داده شدند. مقدار فشار باقی مانده در این لوله‌ها $0/001 \text{ atm}$ بوده است. نمونه‌ها همزمان با افزایش دمای کوره در آن قرار گرفتند. فرآیند عملیات حرارتی در دماهای $200-600^{\circ}\text{C}$ به مدت ۴ ساعت انجام شد. نرخ افزایش دما 5°C/min در نظر گرفته شد. نمونه‌ها پس از پایان فرآیند در داخل کوره سرد شدند. آزمون خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیو استات (+Emstst3) در محلول wt. $3/5 \text{ NaCl}$ با $\text{pH} = 7$ به منظور پلاریزاسیون نمونه‌ها انجام شد. آزمون پلاریزاسیون به وسیله روبش پتانسیل در محدوده 250 mv تا -250 mv نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با سرعت

با افزایش بیشتر از این مقدار سولفات کبالت در الکترولیت،
درجه هیدرولیز شدن یون‌های سولفات افزایش یافته بنابراین
مقدار درصد وزنی تنگستن در پوشش کاهش می‌یابد [۱۷].



شکل (۱): تصاویر SEM سطح پوشش‌ها در چگالی جریان متوسط 1 A/dm^2 ، سیکل کاری ۲۰٪، فرکانس 200 Hz و غلظت سولفات کبالت: (الف): ۰/۱، (ب): ۰/۲، (ج): ۰/۳ و (د): $1/4 \text{ mol/l}$

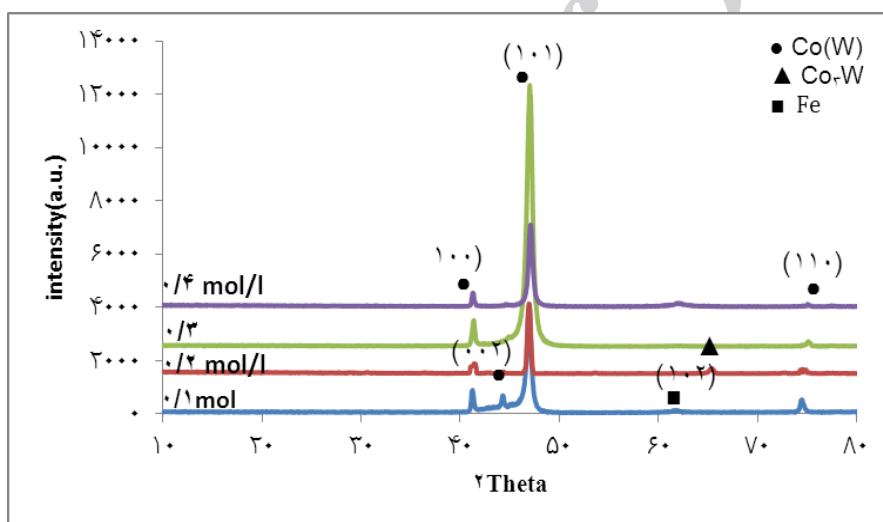
همان طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود و با توجه به کارت مربوط به کبالت هگزاگونال (JCPDS-01-1278) فاز تشکیل دهنده پوشش‌های بدست آمده در چهار غلظت متفاوت، محلول جامد تنگستن در کبالت (Co(W)) است. چون شعاع اتمی تنگستن ($1/37 \text{ \AA}$) از شعاع اتمی کبالت ($1/25 \text{ \AA}$) بیشتر است و به صورت جانشین در شبکه کریستالی کبالت قرار می‌گیرد، به همین دلیل سلول اولیه بزرگتر خواهد شد و پیک‌ها به ۲۵ کمتر شیف‌ت پیدا می‌کنند [۱۸]. در غلظت $1/1 \text{ mol/l}$ یک پیک در $21^\circ = 2\theta$ مشاهده می‌شود و مربوط به صفحه (۱۰۲) فاز Co_3W است که احتمالاً به دلیل مقدار تنگستن زیاد پوشش در



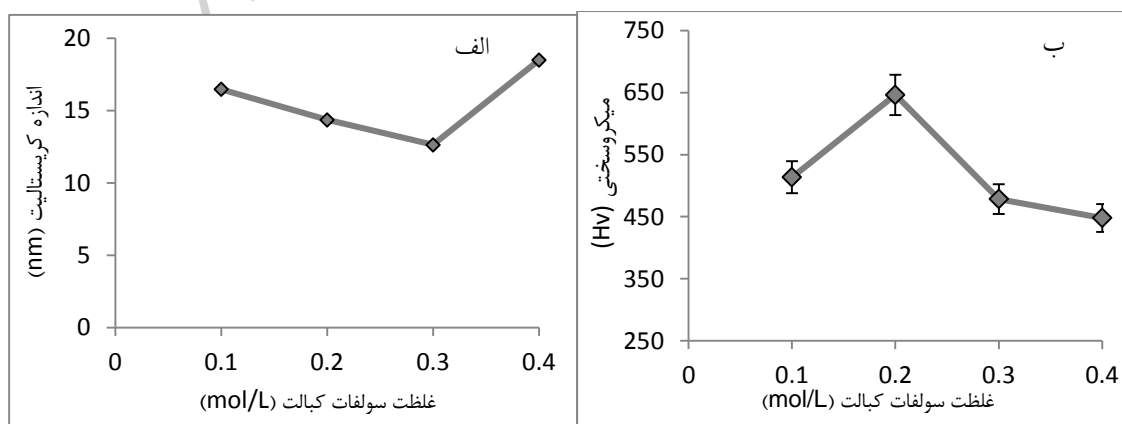
شکل (۲): تغییر مقدار درصد وزنی تنگستن در پوشش بر حسب غلظت سولفات کبالت در حمام

مقادیر سختی حاصل از پوشش‌ها در نمودار (۴-ب) ارائه شده است. با افزایش غلظت سولفات کبالت از ۰/۱ به مقدار ۰/۲ mol/l مقدار درصد وزنی تنگستن افزایش یافته و همچنین اندازه کریستالیت‌ها به مقدار کمی کاهش یافته است و سبب افزایش سختی شده است. با افزایش مقدار تنگستن پوشش از ۰/۲ به مقدار ۰/۳ mol/l اندازه کریستالیت کمی کاهش داشته است ولی مقدار تنگستن پوشش به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است که نشان می‌دهد استحکام بخشی از طریق تشکیل محلول جامد بر استحکام بخشی از طریق کاهش اندازه دانه غلبه داشته است و سبب کاهش سختی شده است.

این غلظت می‌باشد. اندازه کریستالیت‌های پوشش محاسبه شده از پیک‌های گراف‌های شکل (۳) در نمودار (۴-الف)) نشان داده شده است. با افزایش غلظت سولفات کبالت اندازه کریستالیت‌های پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. تا غلظت ۰/۳ mol/l، افزایش غلظت سبب افزایش پلاریزاسیون و افزایش نرخ جوانه زنی می‌گردد [۱۱]. در غلظت بیشتر از این به دلیل زیاد بودن غلظت اسید سولفوریک برای تنظیم pH، هدایت یونی محلول افزایش یافته [۲۰] که باعث می‌شود اتم‌ها با سرعتی بیشتری به جوانه‌ها بپوندند و سبب رشد دانه‌ها شوند. کاهش اندازه دانه‌های پوشش و افزایش مقدار درصد وزنی تنگستن پوشش راه مؤثری برای افزایش سختی پوشش است.



شکل (۳): نتایج XRD نمونه‌های تهیه شده در مقادیر مختلف غلظت سولفات کبالت در حمام

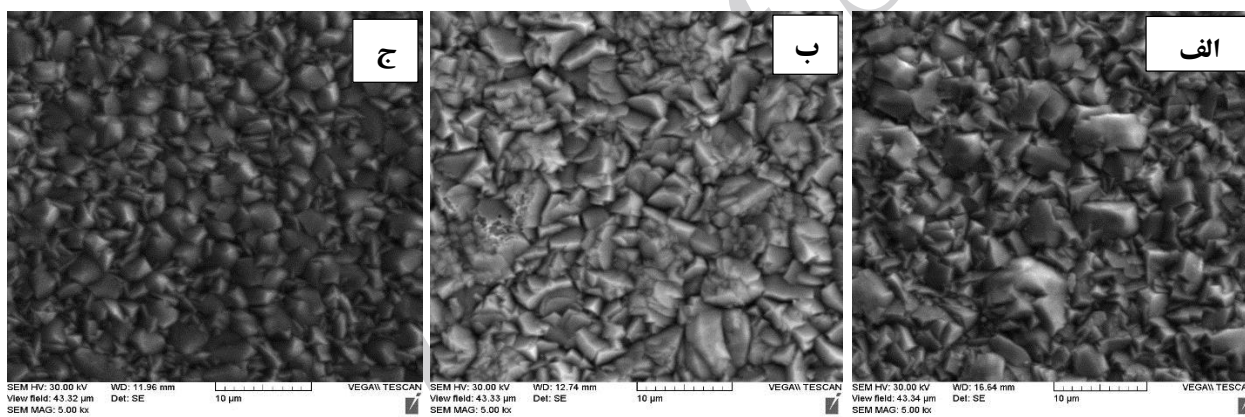


شکل (۴): (الف): نمودار اندازه کریستالیت و (ب): میکروسختی، پوشش‌های بدست آمده بر حسب غلظت سولفات کبالت

الکترولیت به داخل لایه دوگانه صورت بگیرد [۲۱]. در نمودار شکل (۶) مشاهده می‌شود با افزایش سیکل کاری مقدار درصد وزنی تنگستن رسوب یافته در پوشش از سیکل کاری ۲۰ به ۶۰٪ افزایش و سپس از سیکل کاری ۶۰ به ۸۰٪ کاهش می‌یابد. تا سیکل کاری ۶۰٪ با افزایش زمان روشن، پتانسیل اضافی رسوب دهی افزایش یافته و باعث رسوب‌دهی بیشتر تنگستن در پوشش می‌شود. با افزایش بیشتر در سیکل کاری اثر کاهش زمان خاموش بر افزایش زمان روشن غلبه نموده است و در نتیجه مقدار درصد وزنی یون‌های حاوی عامل کمپلکس‌کننده تنگستن در لایه نفوذی و در نهایت در پوشش کاهش پیدا می‌کند.

۲-۳- تأثیر پارامتر سیکل کاری بر مورفولوژی، آنالیز عنصری، آنالیز فازی و میکروسختی

همان طور که در شکل (۱-ب) مشاهده شد در سیکل کاری ۲۰٪ سطح پوشش شامل هرم‌های ریز است. با افزایش سیکل کاری مورفولوژی از هرمی بودن ساختار کاسته شده و در سیکل کاری ۸۰٪ کروی شکل است (شکل ۵-ج). با افزایش سیکل کاری، زمان روشن هنگام آبرکاری افزایش می‌یابد که این افزایش زمان روشن منجر به تغییر و درشت شدن مورفولوژی پوشش می‌شود. بین زمان روشن و زمان خاموش باید تعادل مناسبی برقرار باشد. زمان روشن باید به اندازه کافی کوتاه باشد تا از رسوب‌دهی کنترل شده با نفوذ جلوگیری کند از طرفی زمان خاموش باید طولانی باشد تا انتقال یون‌ها از حجم



شکل (۵): تصاویر SEM سطح پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان متوسط 1 A/dm^2 ، غلظت سولفات کبالت 0.2 mol/L ، فرکانس 200 Hz و سیکل کاری (الف): ۴۰٪، (ب): ۶۰٪ و (ج): ۸۰٪

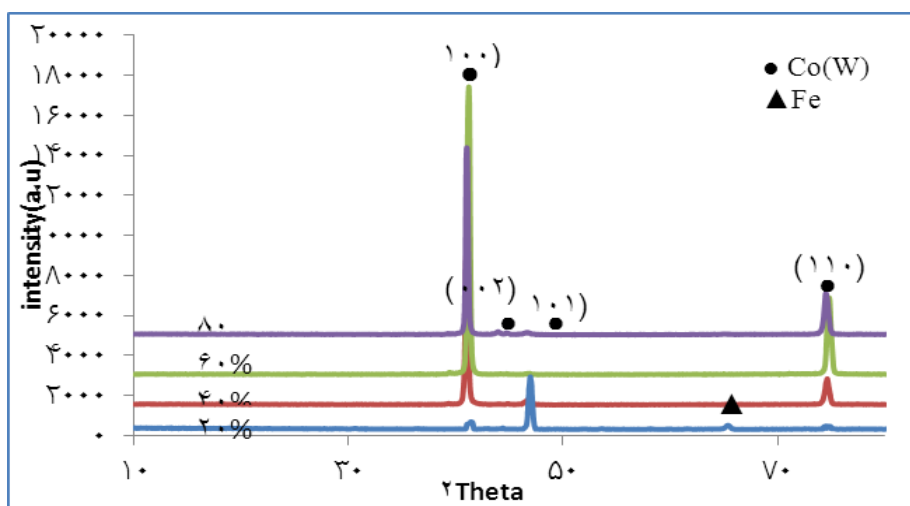
شکل (۷) نشان می‌دهد فاز تشکیل دهنده پوشش در تمام سیکل‌های کاری محلول جامد تنگستن در کبالت (Co(W)) است. در نمودار (الف-۸) حاصل از پیک‌های شکل (۷) می‌باشند، مشاهده می‌شود با افزایش سیکل کاری، اندازه کریستالیت‌ها افزایش یافته است. احتمالاً دلیل افزایش اندازه کریستالیت‌ها این است که با افزایش سیکل کاری زمان روشن افزایش می‌یابد و چگالی جریان پیک اعمالی در محلول کاهش می‌یابد. با کاهش چگالی جریان پیک برقرار شده در محلول پتانسیل اضافی



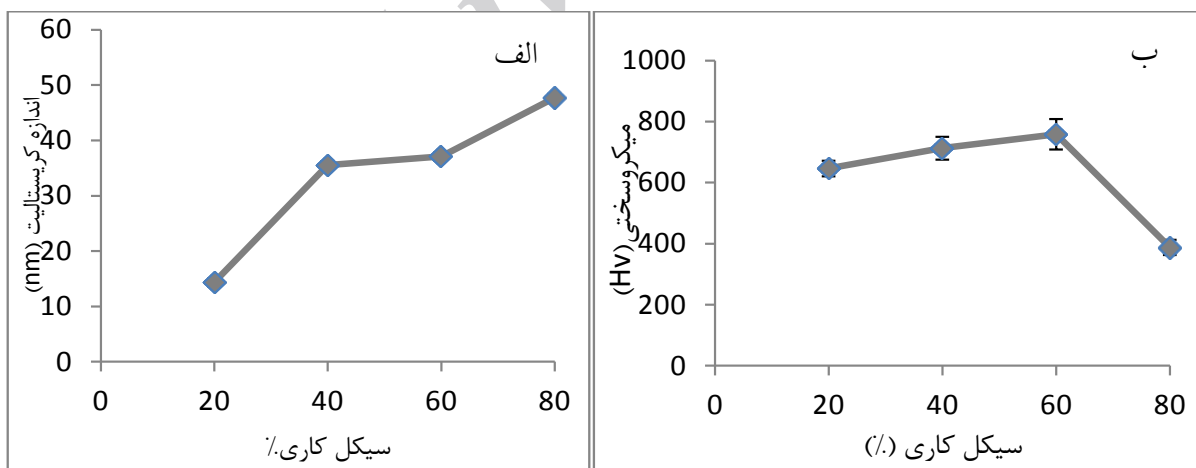
شکل (۶): نتایج آنالیز عنصری پوشش بدست آمده بر حسب سیکل کاری

افزایش مقدار تنگستن پوشش است. مقادیر میکروسختی پوشش‌های آبکاری شده در سیکل کاری بین ۲۰٪ تا ۶۰٪ نسبت به سیکل کاری ۸۰٪ بسیار بیشتر است و نشان می‌دهد که استحکام بخشی مرزدانه‌ای به دلیل کاهش اندازه دانه‌ها و همچنین بالا بودن مقدار تنگستن پوشش بدست آمده است.

الکتروود کاهش یافته و در نتیجه نرخ جوانه زنی کاهش می‌یابد [۱۴]. استحکام‌دهی مواد نانو کریستال از طریق محلول‌سازی جامد و استحکام‌دهی مرزدانه‌ای بدست می‌آید بنابراین وجود عنصر آلیاژی مقاوم در دمای بالا مثل تنگستن سبب افزایش قابل توجه در سختی رسوب‌های نانو کریستالی Co-W می‌شود. نمودار (۸-ب) نشان می‌دهد که افزایش سختی پوشش مطابق با



شکل (۷): نتایج XRD نمونه‌های تهیه شده در سیکل کاری مختلف

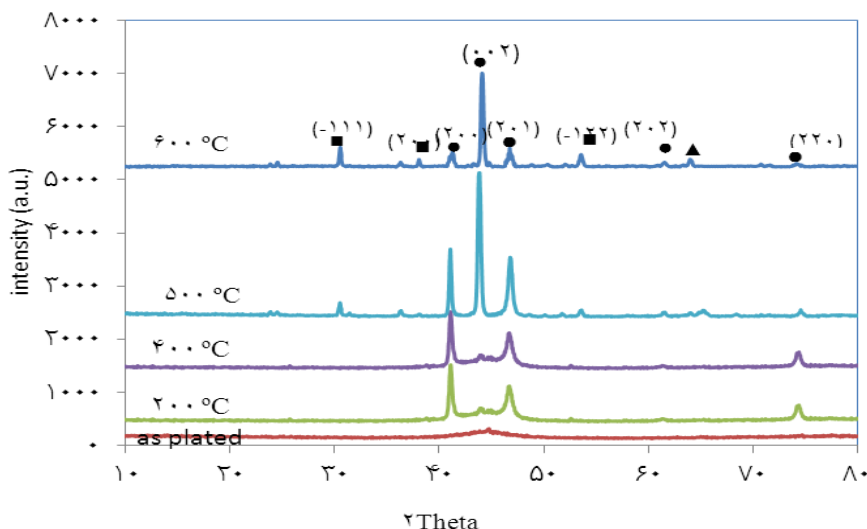


شکل (۸): نمودار اندازه کریستالیت: (الف): و میکروسختی و (ب): پوشش‌های بدست آمده Co-W بر حسب سیکل کاری

حرارتی شده در دماهای مختلف XRD در شکل (۹) مشاهده می‌شود. پوشش‌های Co-W حاصل دارای ساختار آمورف هست. یک پیک در $2\theta = 44/57^\circ$ ظاهر شده است. بر اساس

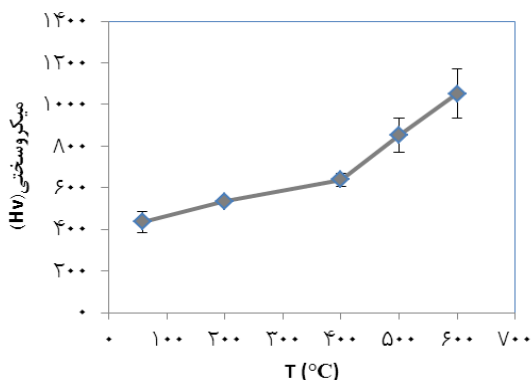
۳-۳- تأثیر عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص پوشش الگویی XRD نمونه آبکاری شده در چگالی جریان متوسط 4 A/dm^2 و سیکل کاری ۲۰٪ و فرکانس Hz200 و عملیات

کارت آهن BCC (JCPDS-06-696) پیک با شدت ۱۰۰٪ در $2\theta = 44/67^\circ$ قرار دارد که مربوط به صفحه (۱۱۰) Fe است.



شکل (۹): الگوی XRD نمونه آبکاری شده در چگالی جریان متوسط $4\text{A}/\text{dm}^2$ و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف

گیری پوشش در جهت (۲۰۰) قوی است و با افزایش دما در 600°C جهت گیری رسوب در جهت ترجیحی (۰۰۲) است. با عملیات حرارتی مقدار سختی پوشش با توجه به شکل (۱۰) از 436 Hv به مقدار 1059 Hv افزایش یافته است که دلیل آن منظم شدن ترکیب شکل گرفته در پوشش (Co_3W و CoWO_4) و ساختار فازی پوشش است که می‌تواند بر اثر کاهش سختی بواسطه افزایش اندازه دانه‌ها برتری داشته باشد.



شکل (۱۰): مقادیر میکروسختی پوشش بر حسب دمای عملیات حرارتی

مشاهده شد مقدار سختی پوشش Co-W عملیات حرارتی شده

بر اساس آنالیز EDS، پوشش دارای $44\text{ wt}\% \text{ W}$ است. با افزایش دمای عملیات حرارتی ساختار آمورف به ساختار پلی کریستال تبدیل می‌شود. در دمای 600°C پوشش ساختار پلی کریستال با اندازه کریستالیت 41 nm بدست آمد. به طور کلی شکل گیری فازهای کریستالی یا آمورف در هنگام آبکاری الکتریکی آلیاژهای دوتایی به وسیله مقدار تنگستن پوشش یا پتانسیل اضافی الکترود توجه می‌شود. با افزایش پتانسیل اضافی، نرخ هسته گذاری افزایش می‌یابد و پوشش با اندازه دانه‌های کوچک تر شکل می‌گیرد. با عملیات حرارتی انرژی حرارتی لازم و کافی برای نفوذ اتم‌های کبالت و تنگستن در حجم رسوب در مقیاس اتمی مناسب فراهم می‌شود و ترکیب بین فلزی و نانو کریستالی Co_3W شکل می‌گیرد [۲۲]. ترکیب اکسیدی CoWO_4 نیز بر اساس کارت به JCPDS-015-0867 در پوشش مشاهده می‌شود که به دلیل اکسیژن باقی مانده در لوله کوارتزی است. ترکیب اکسیدی که توسط جذب اکسیژن توسط تنگستن روی سطح پوشش شکل گرفته‌اند تا 700°C پایدار هستند زیرا انرژی اکتیواسیون لازم برای خارج کردن اکسیژن از سطح خیلی زیاد است [۲۳]. در دمای 200°C جهت

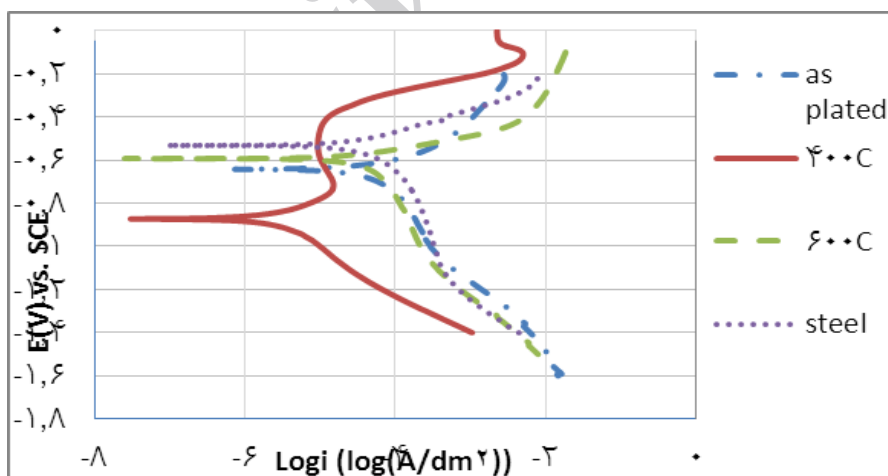
۴-۳- نتایج حاصل از آزمون خوردگی

نتایج جدول (۴) و نمودارهای شکل (۱۱) به خوبی بهبود مقاومت خوردگی پوشش آلیاژی Co-W را نسبت به زیرلایه فولادی نشان می‌دهند. کمترین جریان خوردگی مربوط به پوشش عملیات حرارتی شده در دمای 400°C است. پوشش عملیات حرارتی شده در دمای 600°C نیز جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش آبکاری شده دارد.

در دمای 600°C نسبت به سختی پوشش کروم سخت گزارش شده در [۲۴] (848HV) بیشتر است سختی خیلی زیاد در رسوب آنیل شده با افزایش دما مربوط به شکل‌گیری ترکیب Co_3W در پوشش است که شکل‌گیری این ترکیب بین فلزی، مقدار کبالت موجود را کاهش می‌دهد [۲۵] آزمون مقاومت به سایش در سه نیرو بر روی نمونه‌های قبل و بعد از عملیات حرارتی انجام شده و نشان داده شد نرخ سایش بعد از عملیات حرارتی کاهش یافته است. شکل‌گیری ترکیبات اکسیدی همراه با Co_3W باعث افزایش سختی و مقاومت سایشی پوشش می‌شود [۱۷].

جدول (۴): نتایج بدست آمده از آزمون خوردگی پوشش‌های آلیاژی Co-W.

| نمونه | E_{corr} (V vs. Ag/AgCl) | I_{corr} (A/cm ²) | R_p (ohm) |
|--|-----------------------------------|--|--------------------|
| آبکاری شده | -۰,۶۶۷ | $7,30 \times 10^{-5}$ | $2,52 \times 10^3$ |
| عملیات حرارتی شده در 400°C | -۰,۸۶۴ | $0,306 \times 10^{-5}$ | $7,41 \times 10^4$ |
| عملیات حرارتی شده در 600°C | -۰,۵۷۳ | $5,29 \times 10^{-5}$ | $1,31 \times 10^3$ |
| زیرلایه فولادی | -۰,۴۸۴ | $8,98 \times 10^{-5}$ | $1,27 \times 10^3$ |



شکل (۱۱): منحنی پلاریزاسیون زیرلایه فولادی و پوشش‌های آلیاژی Co-W حاصل از آبکاری الکتریکی قبل و بعد از عملیات حرارتی

ترجیحی برای واکنش هستند. از طرفی دیگر، افزایش مرزدانه‌های پوشش باعث می‌شود نسبت مساحت کاتد به آنود که در تشدید خوردگی موضعی عاملی بسیار مؤثر است، کاهش یابد و

مرزدانه‌ها دو اثر در خوردگی الکتروشیمیایی سطح دارند که باهم در رقابت هستند. اثر اول این است که مرزدانه‌ها مناطق با انرژی بالا هستند که در اثر حضور در محیط‌های خورنده مناطق

۲- پوشش آلیاژی Co-W با غلظت سولفات کبالت 0.2 mol/L و سیکل کاری 60% با مقدار تنگستن $44 \text{ wt}\%$ در رسوب پوشش، اندازه کریستالیت 37 nm و میکروسختی 758 Hv به عنوان پوشش بهینه حاصل از آبکاری الکتریکی پالسی شناخته شد.

۳- افزایش دمای عملیات حرارتی باعث تبدیل ساختار آمورف به ساختار پلی کریستالی می شود و بر شکل گیری فازهای پوشش اثر گذار است. با افزایش دمای عملیات حرارتی در دمای 600°C میکروسختی پوشش از 436 Hv به مقدار 1059 Hv رسید که دلیل آن شکل گیری ترکیبات Co_3W و CoWO_4 در پوشش است. همچنین شکل گیری ترکیبات اکسیدی همراه با Co_3W نیز باعث افزایش سختی پوشش می شود.

۴- پوشش آلیاژی Co-W مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به زیرلایه نشان داد و همچنین عملیات حرارتی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شد. این افزایش مقاومت به خوردگی مربوط به شکل گیری ترکیب بین فلزی Co_3W در این دما است.

۵- مراجع

[1] T. Nasu, M. Sakurai, T. Kamiyama, T. Usuki, O. Uemura, K. Tokumitsu & T. Yamasaki, "Structural comparison of M-W (M = Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying", Materials Science and Engineering A, Vol. 163, pp. 375-377, 2004.

[۲] س. ایمانیان قازانلو، ع. شکوه فر و ح.بخشی، "تولید پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Co/SiO₂ به روش رسوب رسوب الکتروشیمیایی جریان مستقیم"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۲، صفحه ۶۵-۷۴، ۱۳۹۵.

[3] C. N. Tharamani, P. Beera, V. Jayaram, N. S. Begum & S. M. Mayanna, "Studies on electrodeposition of Fe-W alloys for fuel cell applications", Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 2031-2037, 2006.

[4] K. R. Sriraman, S. G. Raman & S. K. Seshadri, "Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nano

باعث از بین رفتن مسیر مستقیم خوردگی به سمت زیرلایه شود در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یابد. نوع الکترولیت نقش مهمی در اثرات مثبت و منفی مرزدانه ها در مقاومت به خوردگی این مواد ایفا می کند [۲۶].

در مواد نانو کریستالی به علت بیشتر بودن کسر حجمی مرزدانه ها و بالاتر بودن سرعت نفوذ در امتداد آن ها نفوذ عناصر به سمت خارج سریع تر صورت می گیرد. بنابراین در این مواد لایه اکسیدی محافظ سریع تر تشکیل می گردد و باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش می شود [۲۷-۲۸].

افزایش مقاومت خوردگی با عملیات حرارتی مربوط به شکل گیری ترکیب بین فلزی Co_3W در این دما است. در پوشش آمورف توزیع تنگستن به صورت تصادفی است چون دارای ساختار کریستالی نیست با عملیات حرارتی پوشش پلی کریستالی حاصل می گردد پس نحوه چیدن اتم ها در آن منظم است و این می تواند دلیلی بر افزایش مقاومت به خوردگی باشد. در مورد پوشش عملیات حرارتی شده در دمای 600°C اندازه دانه های آن بزرگتر است که به نظر می رسد خوردگی یکنواخت به علت کاهش مرزدانه ها کمتر اتفاق افتاده است که باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش در این دما شده است.

۴- نتیجه گیری

با بررسی های به عمل آمده نتایج زیر از این تحقیق بدست آمد:

۱- متغیر غلظت سولفات کبالت حمام تاثیر چندانی بر نوع مورفولوژی پوشش Co-W نداشت اما تغییرات سیکل کاری سبب تغییرات چشمگیری در ریزساختار پوشش می شود. با افزایش مقدار سولفات کبالت حمام مقدار تنگستن در پوشش افزایش و سپس کاهش می یابد. با افزایش سیکل کاری مقدار تنگستن تا 60% افزایش و سپس کاهش می یابد. ترکیب فازی شکل گرفته در سیکل کاری و غلظت های مختلف محلول جامد $\text{Co}(w)$ است. دو عامل کاهش اندازه دانه ها و استحکام دهی از طریق تشکیل محلول جامد از عوامل افزایش سختی این پوشش ها می باشند.

- [13] H. Capel, P. H. Shipway & S. J. Harris, "Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys", *Wear*, Vol. 255, pp. 917-923, 2003.
- [14] M. Mulukutla, V. K. Kommineni & S. P. Harimkar, "Pulsed electrodeposition of Co-W amorphous and crystalline coatings", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 2886-2893, 2012.
- [15] L. Wang, Y. Gao, T. Xu & Q. Xue, "A comparative study on the tribological behavior of nanocrystalline nickel and cobalt coatings correlated with grain size and phase structure", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, pp. 96-103, 2006.
- [16] M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim & S. O. Moussa, "Electrodeposition of noncrystalline cobalt-tungsten alloys from citrate electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, pp. 627-633, 2003.
- [17] Z. A. Hamid, "Electrodeposition of cobalt-tungsten alloys from acidic bath containing cationic surfactants", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 2558-2564, 2003.
- [18] C. L. Aravinda, V. S. Muralidharan & S. M. Mayanna, "Electrodeposition and dissolution of Co-W alloy", *Applied Electrochemistry*, Vol. 30, pp. 601-606, 2000.
- [19] Z. Zhang, F. Zhou & E. J. Lavernia, "On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 34, pp. 1349-1355, 2003.
- [20] S. S. Belevskii, S. P. Yushchenko & A. I. Dikumar, "Anomalous electrodeposition of Co-W coatings from a citrate electrolyte due to the formation of multinuclear heterometallic complexes in the solution", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 48, 2012.
- [21] D. Landolt & A. Marlot, "Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 169, pp. 8-13, 2003.
- [22] F. Su, C. Liu & P. Huang, "Friction and wear of crystalline Ni-W alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 418, pp. 303-311, 2006.
- [5] C. N. Panagopoulos, V. D. Papachristos & L. W. Christoffersen, "Lubricated sliding wear behaviour of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating", *Thin Solid Films*, Vol. 366, pp. 155-163, 2000.
- [6] V. Richoux, S. D., C. Boulanger & J. M. Lecuire, "Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3053-3060, 2007.
- [7] E. W. Brooman, "Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: cobalt-based and other coatings", *Metal Finishing*, Vol. 102, No. 10, pp. 42-54, 2004.
- [8] H. Lou & Y. Huang, *Electroplating*, Encyclopedia of Chemical Processing Doi, 2006.
- [9] V. Boltushkin, V. G. Shadrow, V. M. Fedosyuk & S. S. Grabchikow, "Heat treatment effect on structure and magnetic properties of hard Magnetic Co-W films for perpendicular magnetic recording", *Czechoslovak Journal of Physics B*, Vol. 38, No. 10, pp. 1174-1176, 1988.
- [10] N. Tsyntsaru, A. Dikumar, H. Cesiulis, J. P. Celis, Z. Bobanova, S. Sidel'nikova, S. Belevskii, Y. Yapontseva, O. Bersirova & V. Kublanovskii, "Tribological and corrosive characteristics of electrochemical coatings based on cobalt and iron superalloys", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 48, pp. 419, 2009.
- [11] V. V. Shtefan, M. V. Ved', M. D. Sakhnenko, L. V. Pomoshnyk & L. P. Fomina, "Regularities of the deposition of cobalt-tungsten alloys by pulsed currents", *Materials Science*, Vol. 43, pp. 429-433, 2007.
- [12] D. Z. Grabco, I. A. Dikumar, V. I. Petrenko, E. E. Harea & O. A. Shikimaka, "Micromechanical properties of Co-W alloys electrodeposited under pulse conditions", *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 43, pp. 11-17, 2007.

nanocrystalline Co and Co-W alloy coatings produced by pulse reverse electrodeposition", *Wear*, Vol. 300, pp. 114-125, 2013.

[23] N. Tsyntsaru, H. Cesiulis, A. Budreika, X. Ye, R. Juskenas & Celis, "The effect of electrodeposition conditions and post-annealing on nanostructure of Co-W coatings", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 4262-4269, 2012.

[24] H. Capel, P. H. Shipway & S. J. Harris, "Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten-iron alloys", *Wear*, Vol. 255, pp. 917-923, 2003.

[25] D. P. Weston, S. P. A. Gill, M. Fay, S. J. Harris, G. N. Yap, D. Zhang & K. Dinsdale, "Nano-structure of Co-W alloy electrodeposited from gluconate bath", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 236, pp. 75-83, 2013.

[26] Z. Ghaferi, K. Raissi, M. A. Golozar, A. Saatchi & S. Kabi, "Comparision of Electrodeposition Aspects of Ni-W and Co-W Alloy Nanocrystalline Cotings", *Iranian of Materials Science & Engineering*, Vol. 7, 2010.

[27] P. Harrasati, C. Ponce De Leon & F. C. Walsh, "The corrosion Behaviour of Nano grained Metals and Alloys", *Revista De Metalurgia*, Vol. 48, pp. 377-394, 2012.

[۲۸] س. فضلی و م. ابحرالعلوم، "بررسی تاثیر عوامل موثر بر مورفولوژی و ساختار نانویی پوشش های آلیاژی نیکل- آهن تهیه شده به روش آبرکاری الکتریکی"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۷، شماره ۲، صفحه ۱۷-۲۳، ۱۳۹۲.

The effect of parameters of pulse Electrodeposition and post annealing on properties of Cobalt-tungsten alloy coating

somayeh abazari sivandi^{1*}, saeed rastegari², shahram kheirandish³

1- M.Sc. Graduated, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2- Associate Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

3- Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author: Somayeh.abazari@gmail.com

Abstract

cobalt-tungsten anano structure alloy coating was produced using pulse electrodeposition in 200 Hz pulse frequency from citrate electrolyte at 60 °C. In this study the influence of cobalt ions concentration in solution and duty cycle on crystal structure, grain size, hardness and corrosion resistance of coating was investigated. Surface morphology and composition of coatings was examined by scanning electron microscopy (SEM) and (EDS) analysis. The crystallite size of the coatings calculated from the x-ray diffraction patterns using the Scherrer equation. Micro hardness of the coatings was assessed using a Vickers micro-indenter. Results showed that electrodeposited coating at 0.2 mol/l cobalt sulphate and 60% duty cycle with 1A/dm² had optimum coating on 758 Hv. Annealing amorphous coating was produced at current density of 4 A/dm² in high vacuum pressure makes crystalline coating. Increasing temperature at 600°C makes a well-developed polycrystalline structure of Co₃W and CoW₄ in the coating. Microhardness of coating increased from 436 Hv to 1059 Hv after heat treatment at 600 °C. Heat treatment of coating improved the corrosion resistance of coating. The coating heat treated at 400 °C had minimum corrosion rate.

Keywords: Pulse Electrodeposition, Cobalt- tungsten coating, Duty cycle, heat treatment, Hardness.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

somayeh abazari sivandi, saeed rastegari, shahram kheirandish, The effect of parameters of pulse Electrodeposition and post annealing on properties of Cobalt-tungsten alloy coating, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(1), 67-79.