

## تولید، مشخصه‌یابی ساختاری و ارزیابی خواص مغناطیسی پوشش‌های نانوساختار آهن-

### کبالت- تنگستن تهیه شده به روش آبکاری الکتریکی

زهرا غافری<sup>۱\*</sup>، شهریار شرفی<sup>۳</sup>، محمد ابراهیم بحرالعلوم<sup>۴</sup>

#### چکیده

در این تحقیق پوشش‌های نانوساختار آهن-کبالت-تنگستن به روش آبکاری جریان مستقیم بر روی زیر لایه مسی حاصل شد. نتایج نشان داد که چگالی جریان پوشش‌دهی و نیز ترکیب شیمیایی محلول بر خواص مغناطیسی و ساختاری اثرگذار است. مورفولوژی پوشش‌های بدست آمده از دو حمام آبکاری متفاوت بوده و با افزایش چگالی جریان آبکاری مقدار فاز fcc موجود در ساختار دو فازی fcc+bcc کاهش یافت. مشاهده شد که پارامترهای آبکاری تاثیر چشمگیری بر روی تغییرات اندازه دانه نداشته و اندازه دانه پوشش‌ها کمتر از ۲۰ نانومتر گزارش شد. با افزایش چگالی جریان، رسوب‌دهی تحت کنترل نفوذ درآمده و مقدار تنگستن رسوب کرده و در نتیجه میکروسختی پوشش‌ها کاهش یافت. با توجه به نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD) و نیز مغناطش سنج نمونه لرزان (VSM) می‌توان تغییرات گسترده در مقدار وادارندگی را به تغییرات فاز در این پوشش‌ها مربوط دانست.

**واژه‌های کلیدی:** خاصیت مغناطیسی، آبکاری الکتریکی، نانوساختار، آهن-کبالت-تنگستن.

<sup>۱</sup> - دانشجوی دکترای مهندسی مواد دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۲</sup> - انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۳</sup> - استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شهید باهنر کرمان

<sup>۴</sup> - استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز

\*-نویسنده مسئول مقاله: ghaferi\_z@yahoo.com

## پیشگفتار

آلیاژهای دوتایی هم‌گروه آهن دارای استحکام و سختی بالا، خاصیت مغناطیسی و نیز مقاومت به خوردگی خوبی هستند [۱]. این آلیاژها در صنایع پیشرفته نظیر فناوری‌های فضایی، ساخت موشک، قطعات و حافظه‌های مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. برای جلوگیری از اتلاف انرژی و اثرات مخرب ناشی از گرمایش قطعه، لازم است که در کاربرد اخیر ماده دارای حداکثر مغناطش اشباع و حداقل وادارندگی باشد [۲، ۳]. در این میان آلیاژهای آهن-کبالت دارای بالاترین مغناطش اشباع هستند که می‌توانند جهت ساخت حافظه‌های مغناطیسی مورد استفاده قرار گیرند. برخلاف مزایای ذکر شده آلیاژ مذکور دارای میدان وادارندگی نسبتاً بالایی است که کاربرد آن را در این مورد محدودتر می‌کند. برای حل این مشکل راه‌های گوناگونی پیشنهاد شده است، افزودن عناصر آلیاژی نظیر نیکل یا مس و کاهش اندازه دانه در حد نانومتری می‌تواند مقدار وادارندگی را تا حد امکان کاهش دهد [۲، ۴].

فلزات و آلیاژهای نانوساختار به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفردی که دارند در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد به روش‌های متعددی ساخته می‌شوند که از بین آن‌ها روش آبرکاری الکتریکی به دلیل آسان‌تر و ارزان‌تر بودن نسبت به سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود [۲، ۵، ۶]. تا کنون پژوهش‌های زیادی بر روی خواص مغناطیسی این دسته از آلیاژها صورت گرفته است. کوزا<sup>۱</sup> و همکارانش به بررسی اثر حضور میدان مغناطیسی یکنواخت بر خاصیت مغناطیسی پوشش‌های آلیاژی کبالت-آهن پرداختند [۷، ۸]. اثر اسیدپتیه حمام، ترکیب شیمیایی و نیز چگالی جریان پوشش‌دهی بر خواص مغناطیسی این دسته از آلیاژها مورد ارزیابی قرار گرفته است [۹-۱۱، ۲].

برای ایجاد حافظه‌های مغناطیسی داشتن خاصیت مغناطیسی مطلوب، سختی و نیز مقاومت به سایش مناسب ضروری است [۱۲]. بنابراین هدف از این مطالعه تولید پوشش‌های نانوساختار آهن-کبالت-تنگستن به روش آبرکاری الکتریکی و بررسی اثر چگالی جریان و

ترکیب شیمیایی محلول بر خواص مغناطیسی و ساختاری این پوشش‌ها است.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش از قطعه مسی با مساحت ۱ سانتیمتر مربع و خلوص ۹۹/۹۸٪ به عنوان زیر لایه استفاده شد. نمونه‌ها توسط لحیم به سیم مسی متصل شده و تا سناده ۳۰۰۰ به وسیله پولیش مکانیکی سائیده شدند. جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام آبرکاری را نشان می‌دهد که در آن برای ساخت محلول از مواد اولیه ساخت شرکت مرک استفاده شد. با استفاده از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم رقیق، اسیدپتیه محلول بر روی ۵ تنظیم شد. پوشش‌دهی به روش جریان مستقیم و در دمای اتاق با استفاده از دستگاه کولومتر دیجیتالی ساخت شرکت بهپژوه (BHP 2056) انجام شد. برای این منظور از فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ به عنوان آند و نمونه مسی به عنوان کاتد استفاده شد. در این حالت مقدار بار الکتریکی عبور کرده ثابت و برابر ۵۰ کولن انتخاب شد. این امر سبب ایجاد پوشش‌هایی با ضخامت تقریباً یکنواخت ۱۸ میکرون در تمامی حالات گردید. چگالی جریان‌های اعمالی نیز در محدوده ۵۰-۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع انتخاب شدند. بازده جریان<sup>۲</sup> در هر دو حمام و در چگالی جریان‌های مختلف با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۱۳]:

$$CE = \frac{w \times F}{I \times t} \sum \frac{C_i \times n_i}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه CE بازده جریان، w وزن رسوب ایجاد شده (گرم)، t زمان رسوب‌گذاری (ثانیه)، I جریان آبرکاری (آمپر)، C<sub>i</sub> و n<sub>i</sub> به ترتیب کسر وزنی هر یک از عناصر رسوب‌کرده در آلیاژ و ظرفیت آن‌ها، M<sub>i</sub> وزن اتمی عناصر رسوب‌کرده (گرم بر مول) و F ثابت فارادی (۹۶۴۸۵ کولن بر مول) هستند.

<sup>2</sup>- Current efficiency (CE)

<sup>1</sup>- Koza

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام‌های مورد استفاده در آبکاری

غلظت (مولار)		ترکیب شیمیایی
محلول ۲	محلول ۱	
۰/۲	۰/۲	سولفات کبالت
۰/۱۶	۰/۱۶	سولفات آهن
۰/۰۳	۰/۰۱	تنگستات سدیم
۰/۷	۰/۷	سولفات سدیم
۰/۰۵	۰/۰۵	اسید آسکوربیک
۰/۴	۰/۴	اسید بوریک
۰/۳	۰/۳	سیترات سدیم

۰/۵×۰/۵ سانتیمتر مربع صورت گرفت. در این حالت میدان ۳۰۰۰ اورستد به موازات سطح نمونه‌ها اعمال شد. به منظور بررسی میکروسختی پوشش‌ها از دستگاه میکروسختی سنج Leitz (بار اعمالی ۱۰۰ گرم و زمان اعمال بار ۱۰ ثانیه) استفاده شد. برای اطمینان از نتایج ارائه شده، هر آزمون ۴ بار تکرار و نتایج به صورت میانگین گزارش شد.

### نتایج و بحث

#### مورفولوژی و ترکیب شیمیایی

بازده جریان مربوط به دو حمام آبکاری (۰/۰۱ و ۰/۰۳ مولار یون تنگستات)، در چگالی جریان‌های گوناگون محاسبه و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، راندمان آبکاری در محلول ۰/۰۱ مولار یون تنگستات بالاتر از حمام دیگر بوده و در بیشترین حالت به ۳۵ درصد می‌رسد. از آن جاکه با افزایش چگالی جریان شرایط برای آزاد سازی هیدروژن مناسب‌تر است [۱۶]؛ بنابراین با افزایش چگالی جریان بازده کاهش می‌یابد.

جهت تعیین فازهای موجود در پوشش، از دستگاه پراش پرتو ایکس Philips X'pert با آند مسی و طول موج ۱/۵۴۰۵۶ آنگستروم استفاده شد. اندازه دانه پوشش‌ها با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۲) و محاسبه مقدار عرض پیک (۱۱۰) در نیمه ارتفاع آن محاسبه شد [۱۴]:

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

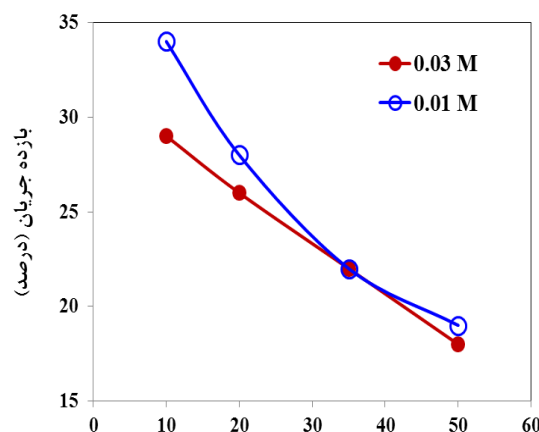
در این رابطه  $d$ ،  $\lambda$ ،  $\beta$  و  $\theta$  به ترتیب اندازه دانه، طول موج اشعه ایکس، پهنای پیک در نیمه ارتفاع و زاویه پراش هستند. برای این کار از نرم افزار سیگما پلات ۱۲ و معادله گوسین چهار پارامتری برای برازش منحنی استفاده شد. قبل از محاسبه اندازه دانه‌ها بایستی خطای مربوط به پهن شدگی پیک‌ها در دستگاه با استفاده از محاسبه عرض پیک‌ها با یک قرص سیلیکون حذف شود. این کار با استفاده از روش گوسین-کوئچی انجام شد [۱۵]. مورفولوژی سطح پوشش‌ها نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1400 و ترکیب شیمیایی آن‌ها توسط آنالیزور متصل به دستگاه فوق (EDS) مشخص شد. برای ارزیابی رفتار مغناطیسی پوشش‌ها از دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (مغناطیس دقیق کویر کاشان) استفاده شد. برای این منظور عملیات آبکاری بر روی فویل مسی با ابعاد

سه تایی، از طریق تشکیل کمپلکس‌های دوتایی شامل سیترات یا آمونیا نیز قابلیت رسوب‌دهی دارند [۱۷]. بنابراین مسیرهای پیش‌تری برای رسوب آن‌ها نسبت به تنگستن پیشنهاد شده است. از آن‌جا که احیاء کمپلکس‌های سه تایی به مراتب مشکل‌تر از کمپلکس‌های دوتایی است می‌توان پیش‌بینی کرد که با افزایش یون تنگستات در محلول بازده جریان کاهش می‌یابد (شکل ۱).

ترکیب شیمیایی آلیاژ رسوب‌کرده در شرایط مختلف آبکاری در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش چگالی جریان، مقدار تنگستن رسوب‌کرده کاهش می‌یابد. چگالی جریان‌های کم واکنش تحت کنترل اکتیواسیون است در حالی‌که با افزایش چگالی جریان واکنش تحت کنترل نفوذ بوده و چون غلظت اجزاء فعال الکتروشیمیایی (حاوی عنصر تنگستن) در این ناحیه کم‌تر بوده و تشکیل این اجزاء نسبت به بقیه کمپلکس‌ها مشکل‌تر است، نفوذ این اجزاء به سمت کاتد و در نتیجه احیاء تنگستن دشوارتر خواهد بود [۱۸]. از آنجا که مقدار یون تنگستن در حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات بیش‌تر است، شرایط برای احیاء یون تنگستن مناسب‌تر از حمام ۰/۰۱ مولار بوده و طبیعتاً مقدار تنگستن رسوب‌کرده، افزایش می‌یابد.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و فازهای مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۱ مولار یون تنگستات و در چگالی جریان‌های مختلف آبکاری

فازها	اندازه دانه (nm)	W (wt. %)	Co (wt. %)	Fe (wt. %)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )
fcc+bcc	۱۶	۱۸	۲۹	۵۲	۱۰
bcc	۱۲	۱۱	۳۸	۵۰	۲۰
bcc	۱۳	۱۰	۳۴	۵۴	۳۵
bcc	۱۹	۱۰	۳۱	۵۸	۵۰



چگالی جریان آبکاری (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)

شکل ۱- بازده محلول بر حسب چگالی جریان آبکاری برای هر دو حمام مورد استفاده در این تحقیق

یکی از مکانیزم‌های اساسی برای رسوب تنگستن، تشکیل کمپلکس‌های مختلط درون محلول است. یون آزاد تنگستن یا کمپلکس تنگستن- سیترات نمی‌تواند به صورت فلز تنگستن احیاء شود و احیاء آن تنها از طریق تشکیل کمپلکس‌های تنگستن- کبالت (آهن)- سیترات و سپس احیاء این کمپلکس‌های سه‌تایی صورت می‌گیرد [۱۷]. به عبارت دیگر تشکیل کمپلکس‌های سه‌تایی برای رسوب تنگستن الزامی است، در حالی‌که فلزات هم‌گروه آهن علاوه بر احیاء از طریق کمپلکس‌های

جدول ۳- ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و فازهای مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات و در چگالی جریان‌های مختلف آبکاری

فازها	اندازه دانه (nm)	W (wt. %)	Co (wt. %)	Fe (wt. %)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )
fcc+bcc	۱۱	۲۵	۳۷	۳۶	۱۰
fcc+bcc	۱۲	۱۸	۳۲	۴۹	۲۰
fcc+bcc	۱۱	۱۹	۳۷	۴۲	۳۵
bcc	۱۰	۱۴	۳۹	۴۶	۵۰

حضور ترک‌های سطحی، ناشی از افزایش تنش در پوشش است. این تنش‌ها منشاء گوناگونی دارند، حضور اتم‌های حل شده بزرگ‌تر در زمینه اصلی، افزایش ضخامت فیلم، کاهش اندازه دانه‌ها و نیز احیاء شدید هیدروژن از جمله عوامل اصلی ایجاد تنش هستند [۲۳-۲۱، ۱۱].

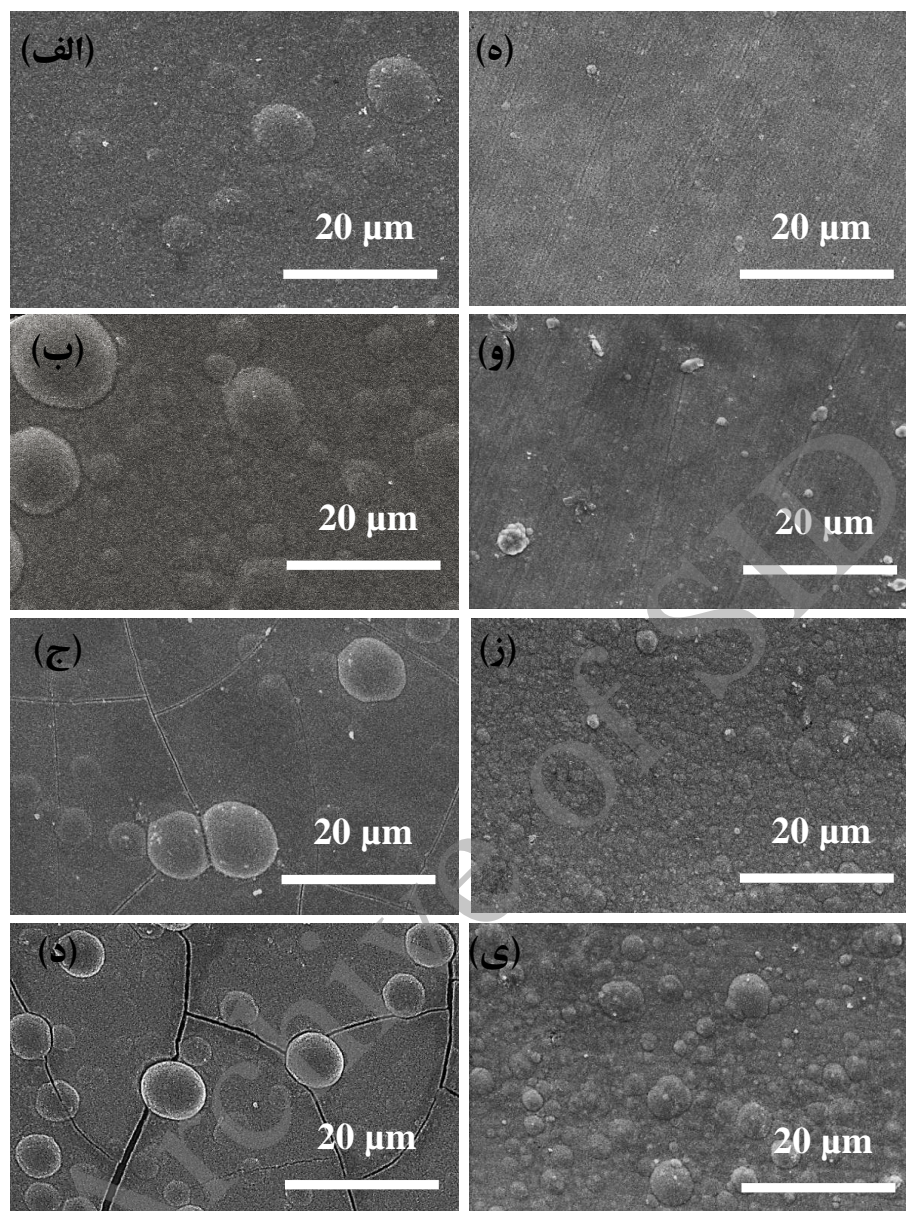
اگرچه با افزایش چگالی جریان، شرایط برای آزادسازی هیدروژن مناسب‌تر بوده [۱۶] و این خود عامل اصلی ایجاد تنش در پوشش است؛ اما حضور مقادیر بیشتر تنگستن در آلیاژ رسوب‌کرده و نیز کاهش بیش‌تر اندازه دانه‌ها منجر به ایجاد ترک در پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات نسبت به حمام ۰/۰۱ مولار شده است.

### مطالعات فازی

الگوی پراش اشعه ایکس پوشش‌های حاصل از دو حمام مختلف در چگالی جریان‌های متفاوت در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به الگوهای حاصل و نیز نتایج مربوط به EDS پوشش‌ها، زمینه اصلی آلیاژ مربوط به آهن با ساختار bcc است (شماره کارت ۰۱-۰۸۷-۰۷۲۱) که عناصر کبالت و تنگستن در شبکه آن حل شده‌اند. با توجه به جدول ۲ و ۳ حضور مقادیر قابل توجه کبالت و تنگستن تایید شده است؛ اما طبق نتایج پراش اشعه ایکس هیچ اثری از حضور تنگستن دیده نمی‌شود. دلیل این امر انحلال تنگستن در شبکه آهن و تشکیل محلول جامد پیش‌بینی شده است.

با توجه به نتایج آنالیز شیمیایی و میزان آهن و کبالت موجود در پوشش‌ها، می‌توان ادعا کرد که رسوب‌گذاری به صورت غیر نرمال انجام می‌شود. در این حالت نسبت فلز فعال به نجیب در پوشش بیش‌تر از این نسبت در الکترولیت می‌شود [۲۰، ۱۹، ۱۱]. مکانیزم‌های گوناگونی برای توضیح این پدیده وجود دارد. بر طبق نظر برینر و همکارانش جذب ترجیحی گونه‌های واسطه مانع از انجام رسوب‌گذاری عادی می‌شود [۹]. با افزایش چگالی جریان، شرایط برای احیاء هیدروژن مناسب‌تر شده و با مصرف H<sup>+</sup> در اطراف کاتد، مقدار pH در این ناحیه بالا رفته و هیدروکسید گونه غالب خواهد شد [۱۹]. از آنجا که تمایل به جذب هیدروکسید آهن به مراتب بیش‌تر از هیدروکسید کبالت گزارش شده [۱۹، ۹]، افزایش در مقدار آهن رسوب کرده قابل پیش‌بینی است.

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پوشش‌ها را در حمام‌های مختلف و نیز چگالی جریان‌های متفاوت نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده پوشش‌های حاصل از دو حمام مورفولوژی متفاوتی دارند، به عبارت دیگر مورفولوژی سطح پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۱ مولار یون تنگستات گل کلمی بوده در حالی که پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات مورفولوژی گنبدی شکل دارند که با افزایش چگالی جریان تعداد برآمدگی‌ها و ترک‌های سطحی نیز افزایش می‌یابد.

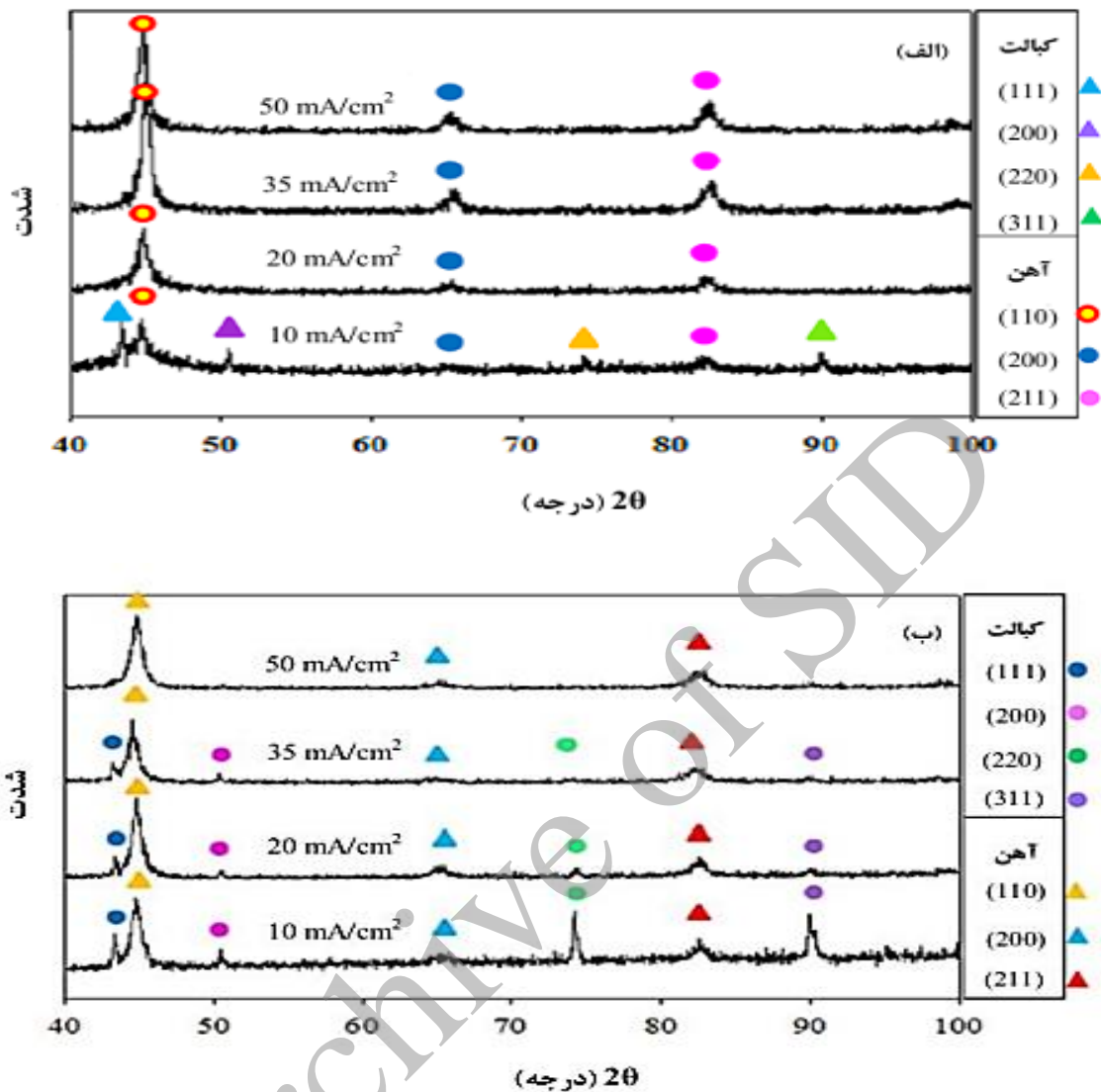


شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به پوشش‌های بدست آمده از دو حمام مختلف، ستون سمت راست مربوط به حمام ۰/۰۱ و ستون سمت چپ مربوط به حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات در چگالی جریان‌های (الف، ه) ۱۰ (ب، و) ۲۰، (ج، ز) ۳۵ و (د، ی) ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع

شده و این امر سبب افزایش حد حلالیت کبالت در ساختار آهن می‌شود. بنابراین علیرغم حضور مقادیر بیش‌تر کبالت در چگالی جریان‌های بالاتر، ساختار از حالت دوفازی به حالت تک فازی bcc تبدیل می‌شود. این مطلب در مورد پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات نیز صادق است (شکل ۳ ب).

در چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع که مقدار تنگستن پوشش بیشینه است (جدول ۲)، حد حلالیت کبالت در زمینه آهن کاهش یافته و در نتیجه مقداری از آن به صورت ذرات فاز دوم (کبالت fcc) در ساختار bcc رسوب می‌کند (شکل ۳ الف). افزایش در چگالی جریان منجر به کاهش مقدار تنگستن رسوب‌کرده





شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام‌های الف) ۱٪ و ب) ۳٪ مولار یون تنگستات

نانومتر بوده و تغییرات چشمگیری در اندازه دانه‌ها مشاهده نمی‌شود.

در اینجا باید اشاره کرد که فرایند انتقال بار در چند مرحله پیش می‌رود. انتقال یون‌ها از لایه دوگانه الکتریکی به محل‌های آزاد و جذب آن‌ها، نفوذ سطحی یون‌های جذب سطحی شده به سمت پله‌ها<sup>۱</sup> و در نهایت انتقال یون‌ها از پله‌ها به لبه‌ها<sup>۲</sup> [۲۴].

به این صورت که با افزایش چگالی جریان (کاهش تنگستن) از شدت پیک‌های مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) کبالت کاسته شده و در بالاترین چگالی جریان آبکاری ساختار به صورت محلول جامد تک فاز آهن با ساختار bcc ظاهر می‌شود.

روند تغییرات اندازه دانه این پوشش‌ها در چگالی جریان‌های مختلف برای هر دو محلول در جدول ۲ و ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده ملاحظه می‌شود که در تمامی حالات اندازه دانه‌ها کمتر از ۲۰

<sup>۱</sup> -Steps

<sup>۲</sup> - Edge

می‌شود [۱۱]. در مورد پوشش‌های به دست آمده نیز این نتیجه صادق است. از آنجا که تنگستن عنصری غیرمغناطیسی است، افزایش چگالی جریان منجر به کاهش مقدار تنگستن و در نتیجه افزایش در مغناطش اشباع آلیاژ می‌شود. با توجه به اینکه آهن دارای بالاترین مقدار مغناطش اشباع در بین عناصر هم‌گروه خود است، تغییرات آن نیز اثر مستقیم بر روی مغناطش اشباع خواهد داشت. از آنجا که مقدار تنگستن رسوب‌کرده از حمام ۰/۰۱ مولار یون تنگستات پس از رسیدن به چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع تقریباً ثابت است؛ لذا تغییر در مغناطش اشباع آلیاژ را می‌توان منطبق با مقدار آهن رسوب‌کرده مربوط دانست. در مورد پوشش‌های به دست آمده از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات نیز افزایش چشمگیری در مقدار مغناطش اشباع در چگالی جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع دیده می‌شود که ناشی از تاثیر همزمان آهن و تنگستن است.

باید اشاره کرد که مغناطیسی شدن ماده طی چندین مرحله اتفاق می‌افتد. قبل از اعمال میدان، نمونه از تعدادی حوزه مغناطیسی تشکیل شده است و در کل ماده دارای گشتاور مغناطیسی صفر می‌باشد. در این حالت جهت بردار برآیند در حوزه‌های مغناطیسی در جهت خاصی است. در واقع هر ماده متناسب با ساختار کریستالی خود دارای جهت‌هایی است که مغناطیسی شدن خود به خودی حوزه‌ها قبل از اعمال میدان، متناسب با این جهت‌ها اتفاق می‌افتد. به عنوان مثال این جهات در فلزات با ساختار کریستالی fcc و bcc به ترتیب <۱۰۰> و <۱۱۰> می‌باشند. با اعمال میدان مغناطیسی در مرحله اول، حوزه‌هایی که بردار برآیند ممان‌های مغناطیسی آن‌ها متناسب بیش‌تری با جهت اعمال میدان دارند، رشد کرده و در ماده به یک تک حوزه مغناطیسی تبدیل می‌شود و در ادامه چرخش حوزه‌های مغناطیسی صورت می‌گیرد [۲۷].

افزایش چگالی جریان (فراپتانسیل) سبب افزایش نفوذ سطحی یون‌ها شده و باعث انتقال سریع‌تر اتم‌ها به سمت مراکز فعال رشد (پله‌ها و لبه‌ها) و در نتیجه تسهیل در رشد دانه‌ها می‌شود. از طرف دیگر سد انرژی جوانه زنی به طور معکوس با مربع فراپتانسیل رابطه دارد. با افزایش چگالی جریان و در نتیجه افزایش فراپتانسیل، سرعت جوانه زنی افزایش یافته و اندازه دانه‌ها ریزتر خواهند شد [۲۲، ۲۴، ۲۵]. با توجه به مطالب اخیر می‌توان نتیجه گرفت که رقابت بین این دو پارامتر کنترل‌کننده، اندازه دانه در پوشش است. در این‌جا این دو عامل تاثیر یکسانی داشته و اثر یکدیگر را از بین می‌برند؛ بنابراین تغییرات چشمگیری در اندازه دانه‌ها مشاهده نمی‌شود.

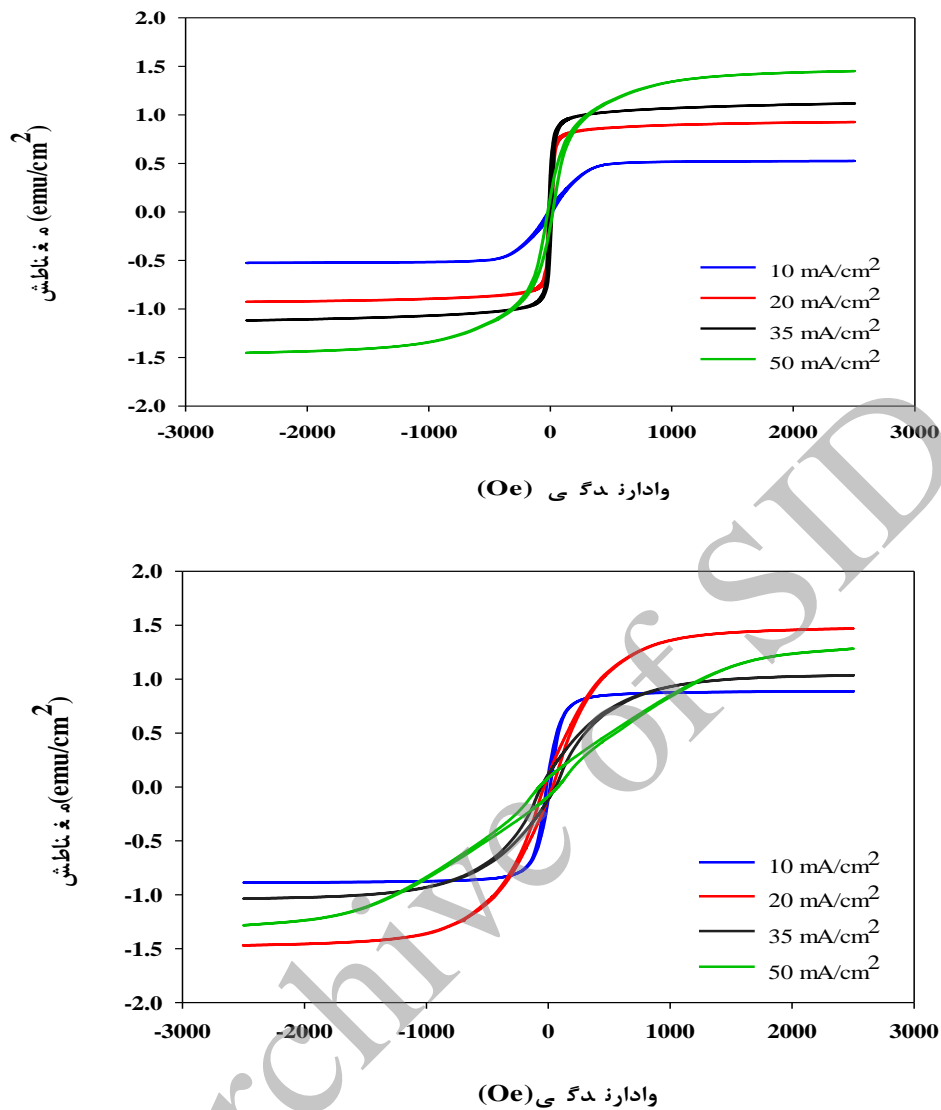
### ارزیابی رفتار مغناطیسی

نمودار هیستریزس پوشش‌های حاصل از حمام‌های با ترکیب شیمیایی متفاوت و در چگالی جریان‌های مختلف در شکل ۴ آورده شده است. جدول ۴ نیز اطلاعات استخراج شده از نمودار هیستریزس را بصورت خلاصه نشان می‌دهد.

بزرگی میدانی که لازم است اعمال شود تا مغناطش پسماند در ماده را به صفر برساند، میدان پسماندزدا یا اصطلاحاً وادارندگی نامیده می‌شود [۲۶]. بر خلاف مغناطش اشباع که یک کمیت ذاتی بوده و عمده‌تاً تابع ترکیب شیمیایی ماده است، وادارندگی یک کمیت غیر ذاتی است و متاثر از پارامترهای گوناگونی می‌باشد. نوع فازها، ترکیب شیمیایی و نیز اندازه دانه‌ها تاثیر مستقیمی بر رفتار مغناطیسی در ماده دارند [۱۲، ۲۵].

با توجه به نتایج ارائه شده، ملاحظه می‌شود که تمامی پوشش‌ها خاصیت مغناطیسی نرم داشته (وادارندگی کم‌تر از ۲۰۰ اورستد) و افزایش چگالی جریان منجر به تغییر در مغناطش اشباع آلیاژ می‌شود. در این مورد یک اتفاق نظر وجود دارد و آن این است که کاهش در مقدار عنصر غیرمغناطیسی منجر به افزایش در مغناطش اشباع





شکل ۴- نمودار هیستریزیس مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام‌های الف (۰/۰۱ و ب) ۰/۰۳ مولار یون تنگستات

میدان اعمالی است و این سبب سهولت در رشد حوزه‌ها، چرخش ممان‌ها در جهت میدان اعمالی و نهایتاً تسریع در رسیدن به حالت اشباع مغناطیسی می‌شود.

با توجه به شکل ۴ ملاحظه می‌شود که سرعت رسیدن به حالت اشباع مغناطیسی (شیب نمودارها در ناحیه خطی) در مورد پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۱ مولار یون تنگستات بیش‌تر از حمام دیگر است. به‌نظر می‌رسد که جهت آسان مغناطش در این پوشش‌ها نزدیک‌تر به جهت

جدول ۴- مغناطش اشباع و وادارندگی پوشش‌های به دست آمده از حمام‌های ۰/۰۱ و ۰/۰۳ مولار یون تنگستات و در چگالی جریان‌های مختلف آبکاری

محلول ۰/۰۳ مولار		محلول ۰/۰۱ مولار		
$M_s$ (emu/cm <sup>2</sup> )	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/cm <sup>2</sup> )	$H_c$ (Oe)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )
۰/۸۸	۱۴/۹۹	۰/۵۲	۱۵/۵۸	۱۰
۱/۴۶	۳۴/۶	۰/۹۲	۱۱/۱	۲۰
۱/۰۳	۵۹/۱۳	۱/۱۱	۱۲/۱۸	۳۵
۱/۲۸	۷۷/۴۷	۱/۴۵	۲۰/۹۰	۵۰

اگر اندازه دانه بزرگ‌تر از طول تبدالی باشد، کاهش در اندازه دانه مطابق با رابطه (۵) سبب افزایش در مقدار وادارندگی می‌شود [۴، ۲۸، ۲۹]:

$$H_c \sim 3 \sqrt{\frac{KT_c k_1}{a M_s}} \frac{1}{D} \quad (5)$$

در این رابطه  $M_s$  مغناطش اشباع،  $T_c$  دمای کوری،  $K$  ثابت بولتزمن و  $a$  پارامتر شبکه است.

با توجه به مباحث اخیر، علیرغم ثابت بودن اندازه دانه‌ها، مقدار وادارندگی مربوط به پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات در محدوده نسبتاً وسیعی قرار دارد (جدول ۴). به عبارت دیگر، مقدار  $H_c$  در آلیاژ افزایش یافته و در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به حداکثر مقدار خود می‌رسد (۷۷ Oe). همان گونه که قبلاً ذکر شد، با افزایش چگالی جریان مقدار فاز bcc افزایش و مقدار فاز fcc کاهش یافت (شکل ۳ ب). طبق تحقیقات صورت گرفته توسط برخی از محققین، ناهمسانگردی مغناطیسی در فاز fcc کم‌تر از bcc است و این سبب کاهش مقدار وادارندگی در فاز fcc و نرم‌تر شدن خاصیت مغناطیسی در ماده می‌شود [۱]. با

یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر کنترل مقدار وادارندگی اندازه دانه است. کاهش در اندازه دانه مطابق با رابطه (۳) منجر به کاهش در وادارندگی مغناطیسی می‌شود [۲۹، ۲۸، ۴]:

$$H_c = P_c \frac{k_1^4}{J_s A^2} D^6 \quad (3)$$

در این رابطه  $H_c$  وادارندگی،  $D$  اندازه دانه،  $A$  ثابت تبدال،  $k_1$  انرژی ناهمسانگردی مگنتوکریستالی،  $J_s$  گشتاور مغناطیسی و  $P_c$  مقداری ثابت است. با کاهش اندازه دانه به مقادیر کم‌تر از طول تبدالی، تاثیر برهمکنش‌های تبدالی بر اثر نامطلوب مرز دانه غلبه کرده و این امر منجر به همسو شدن گشتاورهای مغناطیسی و بنابراین کاهش در وادارندگی می‌شود [۳۰]. برای هر ماده مغناطیسی، بعدی به نام طول همسوگردانی یا طول تبدالی در نظر گرفته که با رابطه (۴) داده می‌شود [۳۱]:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{k_1}} \quad (4)$$

شده است [۳۲]. از طرفی مطابق با رابطه هال-پچ می توان مقدار سختی را با کاهش در اندازه دانه ها افزایش داد [۳۳]:

$$H=H_0 + kd^{-0.5} \quad (۶)$$

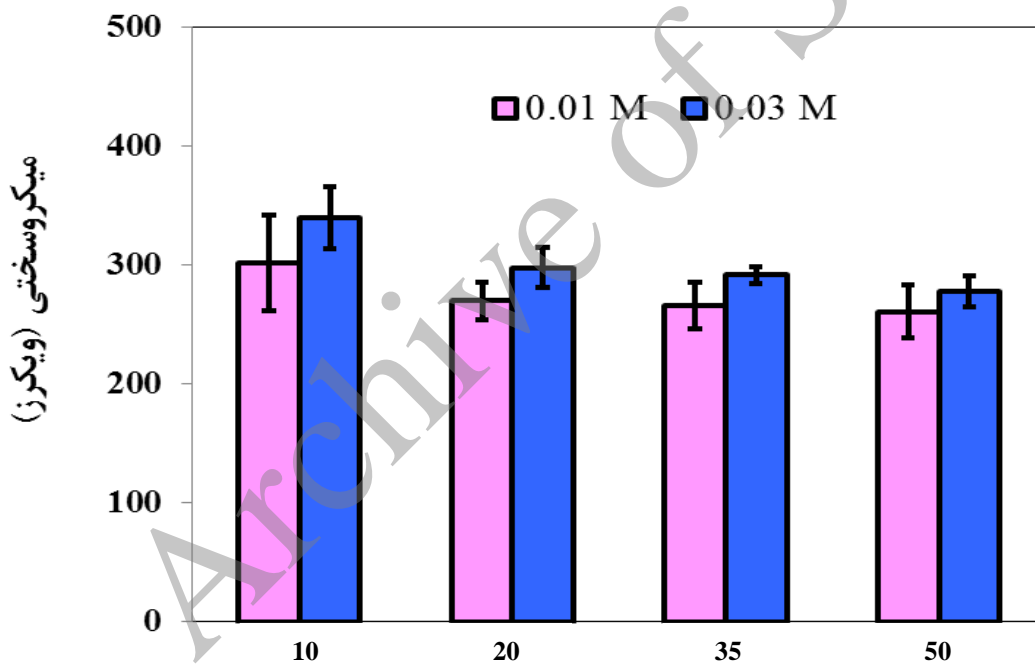
در اینجا  $H_0$  و  $k$  ثوابت مربوط به سختی و  $d$  اندازه دانه است که با رابطه شرر قابل محاسبه است. با توجه به شکل ۵ ملاحظه می شود که با افزایش چگالی جریان میکروسختی پوشش ها کاهش می یابد که دلیل آن کاهش درصد تنگستن گزارش شده است. از آنجا که مقدار تنگستن رسوب کرده از حمام  $0.03$  مولار یون تنگستات بیش تر از حمام دیگر است؛ بنابراین می توان میکروسختی بالاتر در این دسته از پوشش ها را توجیه کرد.

توجه به مطالب ذکر شده، می توان تغییرات گسترده در مقدار وادارندگی (۷۷-۱۵ اورستد) را به تغییرات فازی در این پوشش ها مربوط دانست.

روند تغییرات وادارندگی مربوط به پوشش های حاصل از حمام  $0.01$  مولار یون تنگستات به گونه دیگری است. در اینجا نیز اندازه دانه ها تقریباً ثابت بوده و تغییرات وادارندگی منطبق با اندازه دانه ها عمل می کند.

### میکروسختی پوشش ها

شکل ۵، میکروسختی پوشش ها را بر حسب چگالی جریان و ترکیب شیمیایی محلول نشان می دهد. در حالت کلی میکروسختی، با ایجاد محلول های جامد افزایش می یابد که دلیل آن کاهش در تحرک نابجایی ها گزارش



چگالی جریان (میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)

شکل ۵- میکروسختی پوشش ها بر حسب چگالی جریان آبکاری

## نتیجه‌گیری

پوشش‌های بدست آمده از محلول ۰/۰۱ مولار یون تنگستات شرایط به‌گونه دیگر است. در این‌جا وادارندگی تقریباً ثابت بوده و منطبق با اندازه‌دانه‌ها عمل می‌کند.

با افزایش چگالی جریان میکروسختی پوشش‌ها کاهش یافت که علت آن کاهش درصد تنگستن رسوب کرده می‌باشد. از آنجا که مقدار تنگستن رسوب‌کرده در حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات بیشتر از حمام دیگر است بنابراین می‌توان میکروسختی بالاتر در این دسته از پوشش‌ها را توجیه کرد.

## تشکر و قدردانی

از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) بخاطر حمایت مالی در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

در این پژوهش به بررسی اثر چگالی جریان آبکاری و نیز ترکیب شیمیایی محلول بر خواص مغناطیسی و ساختاری ماده پرداخته شد. نتایج نشان داد که مورفولوژی پوشش‌ها تحت تاثیر ترکیب شیمیایی و چگالی جریان آبکاری بوده و با افزایش مقدار یون تنگستات در محلول مورفولوژی پوشش‌ها از حالت گل کلمی به حالت گنبدی شکل تغییر یافت. علاوه بر این علت ایجاد ترک بر سطح پوشش‌های حاصل از حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات احیاء شدید هیدروژن در چگالی جریان‌های بالاتر شناخته شد.

از آنجا که با افزایش چگالی جریان آبکاری در حمام ۰/۰۳ مولار یون تنگستات مقدار فاز FCC در پوشش‌های مربوطه کاهش یافت می‌توان تغییرات وادارندگی را به تغییرات فازی در این پوشش‌ها مربوط دانست. در مورد

powder", *Materials and Design*, Vol. 36, pp. 35–40, 2012.

## References:

- 1- G.P. Pavithra and A. Chitharanjan Hegde, "Magnetic property and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline iron-nickel alloys", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 6884–6890, 2012.
- 2- S. Mehrizi, M. Heydarzadeh Sohi and S.A. Seyyed Ebrahimi, "Study of microstructure and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline CoFeNiCu thinfilms", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 4757–4763, 2011.
- 3- A. Karpuz, H. Kockar and M. Alper, "Effect of film thickness on properties of electrodeposited Ni-Co films", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5046–5051, 2012.
- 4- A. Sharifati and S. Sharafi, "Structure and magnetic properties of mechanically alloyed  $(Fe_{70}Co_{30})_{91}Cu_9$
- 5- N. M. Nik Rozlin and A. M. Alfantazi, "Nanocrystalline cobalt-iron alloy: Synthesis and characterization", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 550, pp. 388–394, 2012.
- 6- A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac and M. Hacıismailoglu, "Electrodeposited Ni-Co films from electrolytes with different Co contents", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 4005–4010, 2012.
- 7- J. A. Koza, F. Karnbach, M. Uhlemann, J. McCord, C. Mickel, A. Gebert, S. Baunack and L. Schultz, "Electrocrystallisation of CoFe alloys under the influence of external homogeneous magnetic fields—Properties of deposited thin films", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 819–831, 2010.

- 8- J. A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert and L. Schultz, "The effect of magnetic fields on the electrodeposition of CoFe alloys", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 5344–5353, 2008.
- 9- C. Qiang, J. Xu, S. Xiao, Y. Jiao, Z. Zhang, Y. Liu, L. Tian and Z. Zhou, "The influence of pH and bath composition on the properties of Fe–Co alloy film electrodeposition", *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 1371–1376, 2010.
- 10- H. Kockar, E. Ozergin, O. Karaagac and M. Alper, "Characterisations of CoFeCu films: Influence of Fe concentration", *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 586, pp. 326–330, 2014.
- 11- A.M.P. Sakita, E.C. Passamani, H. Kumar, D.R. Cornejo, C.S. Fugivara, R.D. Noce and A.V. Benedetti, "Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys", *Materials Chemistry and Physics* Vol. 141, pp. 576–581, 2013.
- 12- N. Tsyntsar, H. Cesiulis, E. Pellicer, J.-P. Celis and J. Sort, "Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies", *Electrochimica Acta*, Vol. 104, pp. 94–103, 2013.
- 13- A. L. M. Oliveira, J. D. Costa, M. B. de Sousa, J. J. N. Alves, A. R. N. Campos, R. A. C. Santana and S. Prasad, "Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 619, pp. 697–703, 2015.
- 14- B. Cullity, S. R. Stock and S. Stock, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley, London, 2001.
- 15- M.A. Farzaneh, K. Raeissi and M.A. Golozar, "Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni–Co–W alloy coatings", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 489, pp. 488–492, 2010.
- 16- M.A. Farzaneh, M.R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, M.A. Golozar, A. Saatchi and 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.
- 17- O. Younes, L. Rosenberg, Y. Shacham-Diamand and E. Gileadi, "Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/ Nickel Alloys", *Langmuir*, Vol. 17, pp. 8270–8275, 2001.
- 18- M.D. Obradovic, R.M. Stevanovic and A.R. Despic, "Electrochemical deposition of Ni–W alloys from ammonia-citrate electrolyte", *Journal of Electroanal. Chemistry*, Vol. 552, pp. 185–196, 2003.
- 19- R. Oriňáková, A. Oriňák, G. Vering, I. Talian, R. M. Smith and H. F. Arlinghaus, "Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni–Co films", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 3045–3050, 2008.
- 20- A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac and M. Hacıismailoglu, "Electrodeposited Ni–Co films from electrolytes with different Co contents", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 4005–4010, 2012.

- 21- I. Shao, L.T. Romankiw and C. Bonhote, "Stress in electrodeposited CoFe alloy films", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, pp. 1262–1266, 2010.
- 22- Z. Ghaferi, K. Raeissi, M.A. Golozar and H. Edris, "Characterization of nanocrystalline Co–W coatings on Cu substrate, electrodeposited from a citrate-ammonia bath", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 206, pp. 497–505, 2011.
- 23- R.A.C. Santana, S. Prasad, A.R.N. Campos, F.O. Araujo, G.P. Da Silva and P. De Lima-Neto, "Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni–W–B amorphous alloy", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 36, pp. 105–113, 2006.
- 24- Sh. Hassani, K. Raeissi and M. A. Golozar, "Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni–Co nanocrystalline coatings", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, pp. 689–694, 2008.
- 25- L. Tian, J. Xu and S. Xiao, "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 27–33, 2011.
- 26- J. F. Rohan, B. M. Ahern, K. Reynolds, S. Crowley, D. A. Healyb, F. M.F. Rhen and S. Roy, "Electroless thin film CoNiFe–B alloys for integrated magnetics on Si", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1851–1856, 2009.
- 27- B. D. Cullity, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Addison Wesley, Boston, 1972.
- 28- A. H. Bahrami, S. Sharafi and H. Ahmadian Baghbaderani, "The effect of Si addition on the microstructure and magnetic properties of permalloy prepared by mechanical alloying method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 235–241, 2013.
- 29- M. Khajepour and S. Sharafi, "Structural and magnetic properties of nanostructured Fe<sub>50</sub>(Co<sub>50</sub>)–6.5 wt% Si powder prepared by high energy ball milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 7729–7737, 2011.
- 30- B. Zuo, N. Saraswati, T. Sritharan and H.H. Hng, "Production and annealing of nanocrystalline Fe–Si and Fe–Si–Al alloy powders", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 371, pp. 210–216, 2004.
- 31- Z. Ghaferia, S. Sharafi, M.E. Bahrololoom, "Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy", *Applied Surface Science*, Vol. 355, pp. 766–773, 2015.
- 32- F. He, J. Yang, T. Lei and C. Gu, "Structure and properties of electrodeposited Fe–Ni–W alloys with different levels of tungsten content: A comparative study", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 7591–7598, 2007.
- 33- F. H. Su and P. Huang, "Microstructure and tribological property of nanocrystalline Co–W alloy coating produced by dual-pulse electrodeposition", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 134, pp. 350–359, 2012.