



## نشریه علوم و مهندسی سطح

# طراحی و بررسی خواص ریزساختاری و مکانیکی پوشش نانوکامپوزیت مس/زیرکونیا به روش آبکاری الکتریکی پالس

عرفان بیگدلی وطن\*<sup>۱</sup>، مهدی سلیمی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زنجان

### چکیده

### واژگان کلیدی:

آبکاری الکتریکی، جریان‌دهی پالس، نانوکامپوزیت،  $ZrO_2$

در این مطالعه، پوشش نانوکامپوزیت  $Cu/ZrO_2$  با افزودن نانوذرات  $ZrO_2$ ، در زمینه مس خالص به روش آبکاری پالس بر روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن پوشش‌دهی شد. تاثیر ورود نانوذرات  $ZrO_2$  در ۲ درصد حجمی، بر مشخصه‌یابی ریز ساختاری و رفتار مکانیکی زمینه مس مورد بررسی قرار گرفته‌است. نتایج نشان داد کامپوزیت‌سازی مس با نانوذرات  $ZrO_2$  نرخ پوشش‌دهی و ضخامت پوشش را از ۲۶ به ۱۶ میکرومتر کاهش داده‌است. از طرفی افزودن این نانوذرات منجر به تغییر مورفولوژی از یک سطح صاف به ساختار با مورفولوژی گره‌ای یا گل کلمی شده‌است که این امر زبری سطح را از حدود ۳/۷ به ۱۱/۷ نانومتر افزایش داده‌است. بدلیل جوانه زنی دانه‌های جدید و همچنین جلوگیری از رشد دانه‌های جوانه زده شده توسط فاز دوم در اثر افزودن نانوذرات  $ZrO_2$  اندازه دانه از ۷۶ به ۳۵ نانومتر کاهش یافت. به‌منظور بررسی خواص مکانیکی از تست میکروسختی و نانوسختی سنجی استفاده شده‌است. نتایج نشان داد نانوسختی و مدول یانگ برای نمونه کامپوزیت به ترتیب ۴۱٪ و ۲۹٪ افزایش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۸/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۲۸

DOI:10.22034/ISSST.2024.719114

## Design and investigation of microstructural and mechanical properties of $Cu/ZrO_2$ nanocomposite coating by pulse electroplating method

### Abstract

In this study, a  $Cu/ZrO_2$  nanocomposite coating was applied to a stainless steel substrate by pulse electrodeposition, incorporating  $ZrO_2$  nanoparticles into a pure Cu matrix. The effect of adding 2 vol.%  $ZrO_2$  nanoparticles on the microstructural characteristics and mechanical behavior of the Cu matrix was investigated. The results showed that the composite formation of Cu with  $ZrO_2$  nanoparticles reduced the deposition rate and thickness from 26 to 16  $\mu m$ . Additionally, the incorporation of these nanoparticles led to a change in morphology from a smooth surface to a nodular or cauliflower-like structure, increasing the surface roughness from approximately 3.7 to 11.7 nm. Due to the nucleation of new grains and the inhibition of grain growth by the second phase of  $ZrO_2$  nanoparticles, the grain size was reduced from 76 to 35 nm. To examine the mechanical properties, microhardness and nanohardness tests were performed. The results showed that the nanohardness and Young's modulus of the composite sample increased by 41% and 29%, respectively.

**Keywords:** Electroplating, Pulse reverse current, Nano-composite,  $ZrO_2$

\* Corresponding author E-mail: mehdi.salimi1383@gmail.com

## ۱- مقدمه

از ذرات فاز دوم سرامیکی مانند  $Si_3N_4$  [۱۱]،  $Al_2O_3$  [۱۲]،  $ZrO_2$  [۱۴] استفاده می‌کنند. همچنین، خواص پوشش کامپوزیت تحت تأثیر اندازه، ترکیب و نوع ذرات موجود است [۱۵]. کامپوزیت‌سازی می‌تواند خواص اساسی فلز/آلیاژها را بهبود بخشد. در پژوهشی اجی دی پینگل و همکاران [۷] پوشش کامپوزیت  $CuNi/Graphene$  گرافن به‌روش‌های جریان پالس و جریان مستقیم ساختند. نتایج آن‌ها نشان داد اعمال جریان پالس بدلیل کاهش اندازه دانه و جایگذاری بیشتری از ذرات گرافن در زمینه آلیاژ سختی و مقاومت در برابر سایش را نسبت به پوشش ساخته‌شده به روش جریان مستقیم افزایش می‌دهد. در پژوهشی مشابه پوشش کامپوزیت  $Cu/ZrO_2$  به روش آبکاری پالس ساخته شد و نتایج نشان داد سختی، زبری و مقاومت در برابر سایش نمونه‌های کامپوزیت نسبت به مس خالص افزایش پیدا کرد [۱۴]. تا جایی که ما می‌دانیم تاکنون پژوهشی بر روی پوشش  $Cu/nano-ZrO_2$  به روش آبکاری پالس انجام نشده‌است. در این پژوهش پوشش نانوکامپوزیت  $Cu/ZrO_2$  به روش آبکاری پالس ساخته شده و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

پوشش نانوکامپوزیت  $Cu/ZrO_2$  بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن در الکترولیت پوشش‌دهی شد. ترکیب حمام در جدول ۱ گزارش شده‌است.  $ZrO_2$  با خلوص ۹۹٪ و اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر و با کسر حجمی ۲ درصد، مستقیماً به محلول الکترولیت اضافه شد. قبل از افزودن برای توزیع یکنواخت و جداسازی کلوخه‌های  $ZrO_2$  به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز قرار داده شد و سپس الکترولیت حاوی نانوذرات  $ZrO_2$  در غلظت ۵ گرم بر لیتر به

آبکاری پوشش‌های نانوکامپوزیتی یک روش مقرون به صرفه و بسیار موثر برای دستیابی به پوشش‌هایی با ضخامت یکنواخت و همگن هستند [۱،۲]. پوشش‌دهی الکتریکی می‌تواند برای اصلاح خواص سطحی استفاده شود. کیفیت پوشش‌های تولید شده توسط فرآیند آبکاری تحت تأثیر پارامترهایی مانند دانسیته جریان، دما، زمان، ترکیب شیمیایی، غلظت ذرات فاز دوم در حمام و نوع جریان است [۳،۴]. روش‌های آبکاری الکتریکی به حداقل دما و شرایط محیطی نیاز دارد و در مقایسه با فرآیندهای پوشش جایگزین مانند رسوب شیمیایی بخار و روش‌های پاشش اقتصادی‌تر است [۵]. در میان فرآیندهای آبکاری الکتریکی که مورد استفاده قرار می‌گیرد، جریان مستقیم یکی از پرکاربردترین و آسان‌ترین روش پوشش‌دهی فلزات خالص، آلیاژی و کامپوزیت است [۶]. با این حال، در سال‌های اخیر محققان برای بهبود خواص پوشش کامپوزیت توسط روش آبکاری بررسی‌هایی انجام دادند، که فرآیند آبکاری به‌روش پالس و روش پالس توجه ویژه‌ای به‌خود اختصاص داده‌است [۷،۸]. این به‌دلیل دسترسی بیشتر و توانایی تنظیم پارامترهایی مانند پتانسیل اعمال شده، پالس‌های کاتدی/آندی و شکل موج پالس است [۹]. این پارامترها کنترل بیشتری بر ترکیب، مورفولوژی و خواص پوشش‌های آبکاری شده فراهم می‌کنند. زمینه پوشش ساخته شده از طریق روش آبکاری دارای چگالی ویژه و حداقل تخلخل است [۹]. پوشش‌های زمینه نیکل و مس به‌دلیل مقاومت قابل توجه در برابر خوردگی، کاربرد گسترده‌ای در صنایع شیمیایی و الکترونیک پیدا کرده‌است. با این حال، پایین بودن خواص مکانیکی و سایشی پوشش‌های خالص طول عمر آن‌ها را کاهش داده و منجر به انهدام زود هنگام آن‌ها در خدمات می‌شود [۱۰]. بنابراین، برای مقابله با این عیب، از کامپوزیت‌سازی با استفاده

آبکاری پالس نشان داده شده است. واضح است که ضخامت پوشش در سرتاسر یکنواخت است و پوشش ها بطور یکنواخت روی زیرلایه اعمال شده اند. رسوب الکتریکی پالس با توانایی تولید پوشش های یکنواخت شناخته می شود. زمان پوشش و دانسیته جریان دو عامل تأثیرگذار هستند که ممکن است بر نرخ پوشش دهی تأثیر بگذارند. با این حال، از آنجایی که این دو عامل برای هر دو پوشش یکسان هستند، نمی توان آن ها را عامل اصلی مؤثر بر ضخامت پوشش ها در نظر گرفت. از این رو، عامل تعیین کننده اصلی کاهش ضخامت پوشش، جایگذاری نانوذرات  $ZrO_2$  در زمینه پوشش است. بر اساس تصاویر میکروسکوپ نوری، افزودن نانوذرات  $ZrO_2$  منجر به فشردگی پوشش و کاهش ضخامت آن می شود. به عبارتی نانوذرات  $ZrO_2$  به عنوان موانعی از رشد دانه ممانعت کرده و نرخ پوشش دهی را کاهش می دهند [۱۶، ۱۷]. مطابق این تفاسیر در اثر ورود نانوذرات  $ZrO_2$ ، ضخامت از ۲۶ به ۱۶ میکرومتر کاهش پیدا کرده است.

جدول ۱. ترکیب حمام آبکاری مربوط به پوشش نانوکامپوزیت

$Cu/ZrO_2$  تولید شده به روش پالس

غلظت (گرم بر لیتر)	ترکیب
۵۰	سولفات مس ۵ آبه
۰/۵	سدیم دودسیل سولفات
۵	نانوذرات زیرکونیا

در شکل ۲، تصاویر SEM مربوط به نمونه های مس خالص، پوشش  $Cu/ZrO_2$  و همچنین آنالیز EDS مربوط به پوشش کامپوزیت ساخته شده به روش آبکاری پالس نشان داده شد. در تصاویر SEM مربوط به پوشش خالص و پوشش کامپوزیت می توان مشاهده کرد با افزودن نانوذرات  $ZrO_2$ ، زمینه مس از یک زمینه صاف و نرم به یک زمینه با مورفولوژی گل کلمی یا

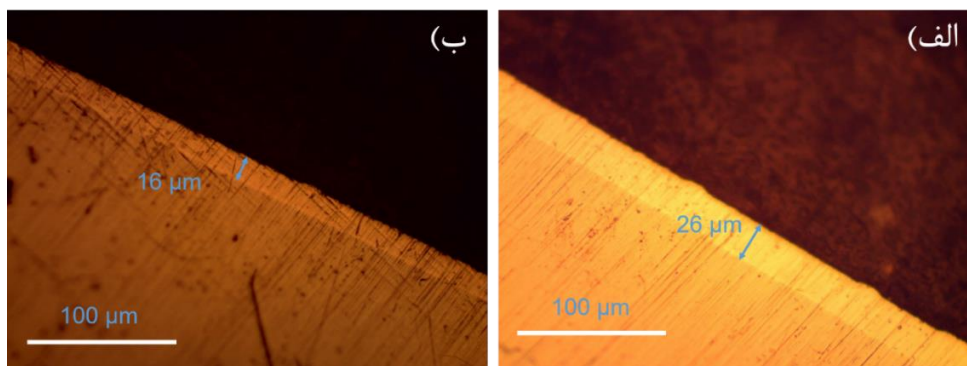
حمام آبکاری اضافه شد. دانسیته جریان، pH و دمای محلول الکترولیت به ترتیب ۶ آمپر بر دسی متر مربع، ۴ و ۲۵ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد. با آزمون و خطا، مدت زمان پوشش دهی به منظور رسیدن به یک ضخامت مورد نظر ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. قبل از عملیات پوشش دهی، زیرلایه ها سنباده و صیقل داده شدند و سپس چربی زدایی انجام شد. در مرحله بعد با اتانول و آب مقطر شسته شدند. برای فعال سازی سطحی از اسید کلریدریک ۷/۵ درصد استفاده شد. مس با خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان آند و فولاد زنگ نزن به عنوان کاتد با فاصله ۲ سانتی متر از هم استفاده شد. برای دستیابی به پوششی با ضخامت یکنواخت، محلول الکترولیت توسط یک همزن با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه در طول پوشش دهی هم زده شد. پوشش دهی تحت جریان پالس با دستگاه QTD20.241 با فرکانس ۱۰۰ هرتز انجام شد. پوشش های بدست آمده با استون اولتراسونیک شده و با آب مقطر شسته شدند. به منظور بررسی ترکیب شیمیایی، مورفولوژی سطح و ضخامت پوشش ها از آنالیز SEM با دستگاه مدل TESCAN (MIRA 3 LMU) پراش اشعه ایکس PANalytical (XPert PRO استفاده شد. پراش اشعه ایکس MPD) برای شناسایی فاز و محاسبه اندازه دانه از طریق آنالیز XRD استفاده شد. یافته ها با استفاده از High Score Xpert شناسایی و ارزیابی شدند و اندازه دانه با استفاده از روش Scherer تعیین شد. دستگاه FemtoScan برای تجزیه و تحلیل AFM برای ارزیابی زبری و توپوگرافی سطح مورد استفاده قرار گرفت. ریزسختی سه مکان انتخاب شده با استفاده از دستگاه NOVOTEST/UKRAINE مورد آزمایش قرار گرفت و مقدار متوسط گزارش شد. مدول یانگ و نانوسختی توسط دستگاه نانوسختی سنجی انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

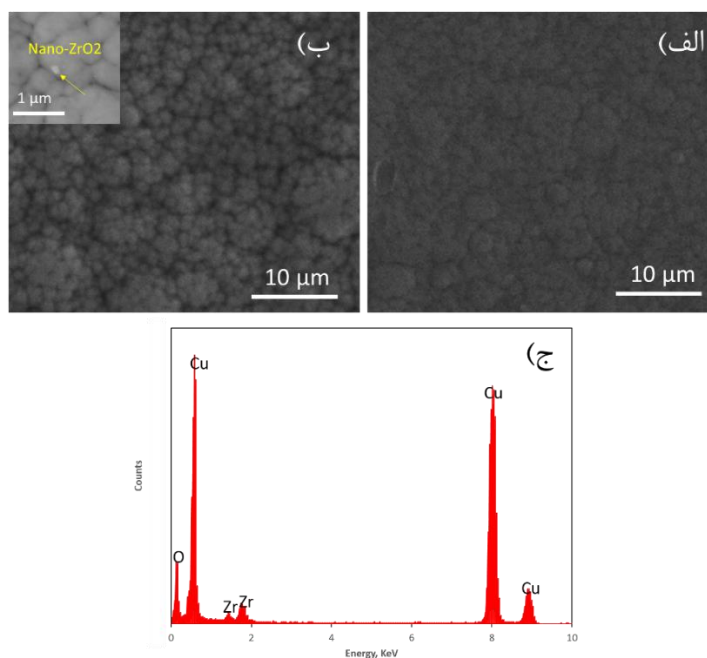
در شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به نمونه های مس خالص و کامپوزیت  $Cu/ZrO_2$  ساخته شده به روش

می گردند [۱۸]. در شکل ۲ ب)، نانوذرات  $ZrO_2$  در بزرگنمایی بالاتر نشان داده شده است. همچنین آنالیز EDS از سطح پوشش مربوط به تصویر ب، حضور اکسیژن و زیرکونیوم را در زمینه پوشش مس نشان داد.

ساختار گره مانند تبدیل شده است. دلیل این امر احتمالاً به آگلومره شدن نانوذرات در زمینه مس نسبت داده می شود. چرا که نانوذرات حین پوشش دهی تمایل به کلوخه شدن دارند و با قرارگیری در زمینه مس باعث ایجاد گرانول هایی بر روی سطح

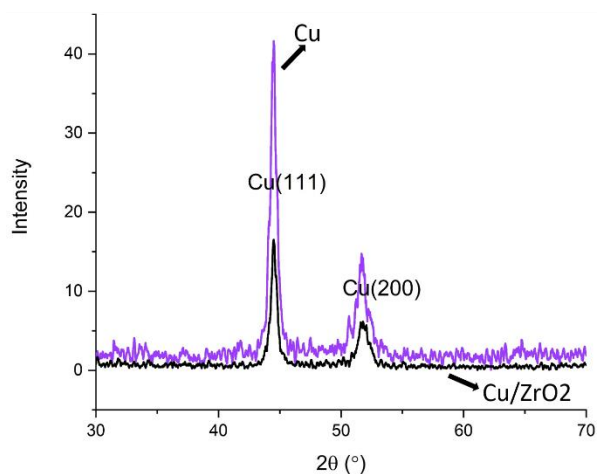


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش های الف) مس خالص و ب)  $Cu/ZrO_2$  ساخته شده به روش پالس.



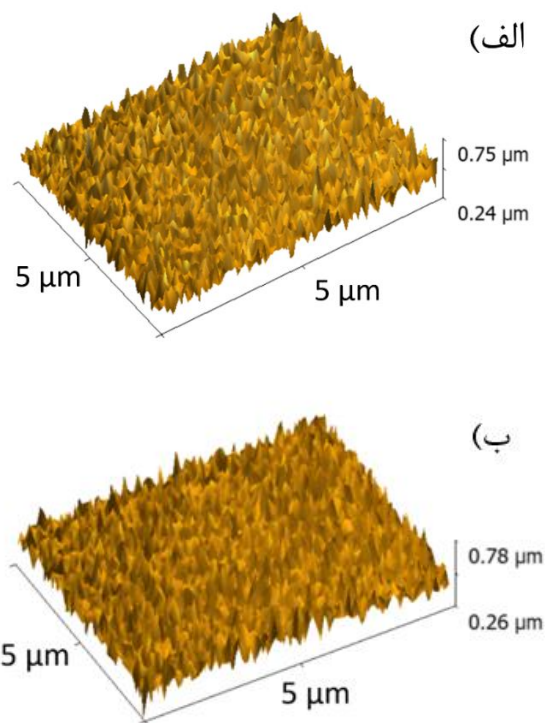
شکل ۲. تصاویر SEM از سطح پوشش های الف) مس خالص، ب)  $Cu/ZrO_2$  و ج) آنالیز EDS مربوط به تصویر ب.

داده شده است. صفحات کریستالوگرافی (۱۱۱) و (۲۰۰) مربوط به مس خالص با ساختار FCC شناسایی شده اند. افزودن نانوذرات  $ZrO_2$  در زمینه مس، منجر به کاهش شدت پیک ها شده است. این پدیده را می توان به کاهش اندازه دانه نسبت داد. ذرات  $ZrO_2$  به عنوان مانعی برای جلوگیری از حرکت مرز دانه ها عمل می کنند و سرعت رشد دانه ها را کاهش می دهند [۲۰،۲۱]. اندازه دانه به روش دبای شرر محاسبه گردید [۲۲]. مقادیر اندازه دانه برای مس خالص ۷۶ نانومتر و برای کامپوزیت  $Cu/ZrO_2$ ، ۳۵ نانومتر بدست آمد. بطور کلی افزودن نانوذرات  $ZrO_2$  منجر به تغییر در جهت گیری ترجیحی نشد و فقط شدت پیک را تحت تاثیر قرار داد. مطابق تئوری گاکلیمی در آبرکاری الکتریکی ذرات معلق در الکترولیت درون پوشش کامپوزیت در دو مرحله پوشش دهی می شوند در مرحله اول، ذرات به صورت سست بر روی سطح کاتد جذب می شوند که مقدار این ذرات جذب شده در پوشش با غلظت ذرات در الکترولیت متناسب است. در مرحله دوم، ذرات بصورت برگشت ناپذیر جذب می شوند. از طرفی جذب نانوذرات بر روی سطح کاتد، پلاریزاسیون کاتدی را افزایش داده و همزمان از رشد کریستال های فلزی زمینه، جلوگیری می کند [۲۳،۲۴].



شکل ۴. الگوی XRD از پوشش های مس خالص و  $Cu/ZrO_2$  ساخته شده به روش پالس.

در شکل ۳، تصاویر AFM مربوط به نمونه های مس خالص و پوشش  $Cu/ZrO_2$  ساخته شده به روش پالس نشان داده شده است. متوسط زبری با ورود نانوذرات  $ZrO_2$  در زمینه مس از ۳/۷ نانومتر به ۱۱/۷ نانومتر افزایش یافته است. با توجه به تصویر SEM (شکل ۲) از نمونه کامپوزیت، بدیهی است که ساختار گره ای یا گل کلمی ممکن است در طول فرآیند آبرکاری، خوشه هایی تشکیل داده باشند که منجر به افزایش زبری سطح شده است. به عبارتی، به دلیل آگلومراسیون ذرات فاز دوم در زمینه پوشش و تغییر مورفولوژی سطحی پوشش، زبری سطحی نمونه کامپوزیت نسبت به پوشش خالص مس افزایش می یابد [۱۹].



شکل ۳. تصاویر توپوگرافی از سطح پوشش های (الف) مس خالص و (ب)  $Cu/ZrO_2$  ساخته شده به روش پالس.

الگوی XRD نمونه های مس خالص و  $Cu/ZrO_2$  که از طریق رسوب الکتریکی پالس بدست آمده است، در شکل ۴ نشان

جدول ۲. خواص مکانیکی استخراج شده از نانو-سختی سنجی پوشش مس خالص و نانوکامپوزیت Cu/ZrO<sub>2</sub> تولید شده به روش پالس

ترکیب	نانوسختی (گیگاپاسکال)	مدول یانگ (گیگاپاسکال)
Cu	۱۲±۲	۱۴۸±۱۶
Cu/ZrO <sub>2</sub>	۱۷±۲	۱۹۱±۱۱

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش نانوکامپوزیت Cu/nano-ZrO<sub>2</sub> به روش آبکاری الکتریکی با جریان دهی پالس بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن پوشش دهی شد. جایگذاری نانوذرات ZrO<sub>2</sub> بر مورفولوژی، اندازه دانه، زبری سطح و سختی تاثیر گذاشت. بطور کلی نتایج بصورت زیر تشریح شد:

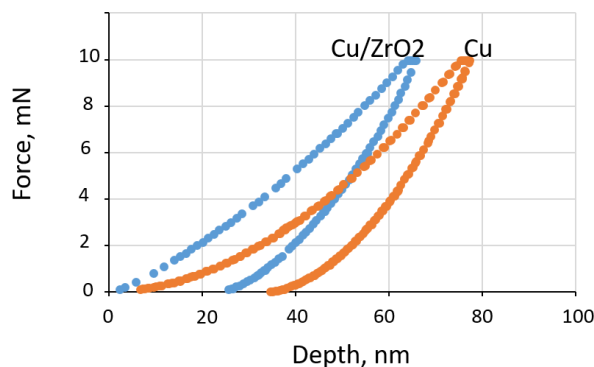
۱- افزودن نانوذرات ZrO<sub>2</sub> باعث کاهش نرخ پوشش دهی شد و ضخامت پوشش را از ۲۶ به ۱۶ میکرومتر کاهش داد.

۲- کامپوزیت سازی منجر به تغییر مورفولوژی از یک سطح صاف به یک ساختار گل کلمی یا گره ای شد و زبری سطح از ۳/۷ به ۱۱/۷ نانومتر افزایش یافت.

۳- نتایج XRD نشان داد در اثر ورود نانوذرات جهت گیری ترجیحی عوض نشده است و فقط شدت پیک ها کاهش یافته است. همچنین اندازه دانه از ۷۶ به ۳۵ نانومتر کاهش یافته است.

۴- نتایج میکروسختی نشان داد سختی ویکرز از ۲۲۰ به ۳۱۱ ویکرز افزایش پیدا کرده است. همچنین نانوسختی و مدول یانگ به ترتیب ۴۱ و ۲۹ درصد افزایش یافته است.

شکل ۵، آزمایش نانو تورفتگی نمونه های پوشش داده شده را نشان می دهد که با استفاده از رسوب الکتریکی پالس با نیروی ۱۰ میلی نیوتن انجام شده است. نانو سختی و مقادیر مدول یانگ در جدول ۲ ارائه شده است. شکل ۵، نشان می دهد که نمونه مس خالص بیشترین عمق فرورفتگی را نشان می دهد، در حالیکه نمونه Cu/ZrO<sub>2</sub> عمق فرورفتگی کمتری را دارد. به عبارتی دیگر، هنگامی که سختی نمونه کاهش می یابد، عمق فرورفتگی افزایش می یابد. جدول ۲، نشان می دهد که با ورود نانوذرات ZrO<sub>2</sub>، افزایش محسوسی در نانو سختی و مدول یانگ وجود دارد. آزمایش میکروسختی بر روی پوشش های آبکاری شده مس خالص و Cu/ZrO<sub>2</sub> ساخته شده به روش آبکاری پالس مورد بررسی قرار گرفت که سختی نمونه کامپوزیت در مقایسه با پوشش مس، از ۲۲۰ به ۳۱۱ ویکرز افزایش یافت. در این تحقیق، میکروسختی از طریق دو مکانیسم افزایش می یابد: (۱) پراکنده سختی از طریق توزیع نانوذرات ZrO<sub>2</sub> در زمینه مس [۲۵] (۲) کاهش اندازه دانه در حضور ذرات فاز دوم [۲۰].



شکل ۵. تست نانوسختی سنجی از پوشش های مس خالص و Cu/ZrO<sub>2</sub> ساخته شده به روش پالس.

- [9] Reddy, R.M.; Praveen, B.M.; Chandrappa, K.G.; Nayana, K.O. Generation of Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites by DC, PC and PRC Electrodeposition Methods. *Surf. Eng.* 2016, 32, 501–507, doi:10.1080/02670844.2016.1148323.
- [10] Sundaram, R.; Yamada, T.; Hata, K.; Sekiguchi, A. The Influence of Cu Electrodeposition Parameters on Fabricating Structurally Uniform CNT-Cu Composite Wires. *Mater. Today Commun.* 2017, 13, 119–125.
- [11] Sajjadnejad, M.; Abadeh, H.K.; Omidvar, H.; Hosseinpour, S. Assessment of Tribological Behavior of Nickel-Nano Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Coatings Fabricated by Pulsed Electroplating Process. *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 2020, 8, 25009.
- [12] Alizadeh, M.; Safaei, H. Characterization of Ni-Cu Matrix, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reinforced Nano-Composite Coatings Prepared by Electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 456, 195–203.
- [13] Mirsaeed-Ghazi, S.M.; Allahkaram, S.R.; Molaei, A. Development and Investigation of Cu/SiC Nano-Composite Coatings via Various Parameters of DC Electrodeposition. *Tribol. Int.* 2019, 134, 221–231.
- [14] Akhtar, K.; Hira, U.; Khalid, H.; Zubair, N. Uniform Fine Particles of ZrO<sub>2</sub> as Reinforcement Filler in the Electrodeposited Cu-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite Coating on Steel Substrate. *J. Alloys Compd.* 2019, 772, 15–24.
- [15] Cao, J.; Yang, Q.; Zhou, L.; Chen, H.; Zhan, K.; Liu, J.; Ding, R.; You, S.; Zhao, B.; Ji, V. Microstructure, Properties and Synergetic Effect of Graphene Oxide-Functionalized Carbon Nanotubes Hybrid Reinforced Copper Matrix Composites Prepared by DC Electrodeposition. *Carbon N. Y.* 2023, 212, 118157.
- [16] Jin, P.; Sun, C.; Zhang, Z.; Zhou, C.; Williams, T. Fabrication of the Ni-W-SiC Thin Film by Pulse Electrodeposition. *Surf. Coatings Technol.* 2020, 392, 125738, doi:10.1016/j.surfcoat.2020.125738.
- [17] Borkar, T.; Harimkar, S.P. Effect of Electrodeposition Conditions and Reinforcement Content on Microstructure and Tribological
- [1] Doulakas, L.; Novy, K.; Stucki, S.; Comminellis, C. Recovery of Cu, Pb, Cd and Zn from Synthetic Mixture by Selective Electrodeposition in Chloride Solution. *Electrochim. Acta* 2000, 46, 349–356.
- [2] Bonou, L.; Eyraud, M.; Denoyel, R.; Massiani, Y. Influence of Additives on Cu Electrodeposition Mechanisms in Acid Solution: Direct Current Study Supported by Non-Electrochemical Measurements. *Electrochim. Acta* 2002, 47, 4139–4148.
- [3] Kongstein, O.E.; Haarberg, G.M.; Thonstad, J. Current Efficiency and Kinetics of Cobalt Electrodeposition in Acid Chloride Solutions. Part I: The Influence of Current Density, PH and Temperature. *J. Appl. Electrochem.* 2007, 37, 669–674.
- [4] Wu, W.; Liu, J.; Zhang, Y.; Wang, X.; Zhang, Y. The Influence of Current Density and Bath Temperature on Electrodeposition of Rhodium Film from Sulfate-Phosphate Aqueous Solutions. *J. Appl. Electrochem.* 2019, 49, 1043–1054.
- [5] Khan, Z.A.; Pashaei, P.; Bajwa, R.; Nazir, M.H.; Cakmak, M. Fabrication and Characterisation of Electrodeposited and Magnetron Sputtered Thin Films. *Int. J. Comput. Methods Exp. Meas.* 2015, 3, 165–174.
- [6] Liu, T.-C.; Liu, C.-M.; Hsiao, H.-Y.; Lu, J.-L.; Huang, Y.-S.; Chen, C. Fabrication and Characterization of (111)-Oriented and Nanotwinned Cu by DC Electrodeposition. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 5012–5016.
- [7] Pingale, A.D.; Owhal, A.; Belgamwar, S.U.; Rathore, J.S. Effect of Current on the Characteristics of CuNi-G Nanocomposite Coatings Developed by DC, PC and PRC Electrodeposition. *Jom* 2021, 73, 4299–4308.
- [8] Karslioglu, R.; Akbulut, H. Comparison Microstructure and Sliding Wear Properties of Nickel-Cobalt/CNT Composite Coatings by DC, PC and PRC Current Electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 353, 615–627.

Properties of Nickel Composite Coatings. *Surf. coatings Technol.* 2011, 205, 4124–4134.

[18] Melo, L.C.; de Lima-Neto, P.; Correia, A.N. The Influence of Citrate and Tartrate on the Electrodeposition and Surface Morphology of Cu–Ni Layers. *J. Appl. Electrochem.* 2011, 41, 415–422.

[19] Karslioglu, R.; Akbulut, H. Comparison Microstructure and Sliding Wear Properties of Nickel-Cobalt/CNT Composite Coatings by DC, PC and PRC Current Electrodeposition. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 353, 615–627, doi:10.1016/j.apsusc.2015.06.161.

[20] Zhan, K.; Wang, W.; Li, F.; Cao, J.; Liu, J.; Yang, Z.; Wang, Z.; Zhao, B. Microstructure and Properties of Graphene Oxide Reinforced Copper-Matrix Composite Foils Fabricated by Ultrasonic Assisted Electrodeposition. *Mater. Sci. Eng. A* 2023, 872, 144995.

[21] Farag, S.; Konyashin, I.; Ries, B. The Influence of Grain Growth Inhibitors on the Microstructure and Properties of Submicron, Ultrafine and Nano-Structured Hardmetals–A Review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018, 77, 12–30.

[22] Lokhande, A.C.; Shelke, A.; Babar, P.T.; Bagi, J.S.; Kim, J.H. Studies on Surface Treatment of Electrodeposited Ni–Zn Alloy Coatings Using Saccharin Additive. *J. Solid State Electrochem.* 2017, 21, 2725–2735.

[23] Guglielmi, N. 27-Journal of The Electrochemical Society Volume 119 Issue 8 1972 [Doi 10.1149\_1.2404383] Guglielmi, N. -- Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths.Pdf. 1971, 1501, 1009–1012.

[24] Ma, C.B.; Cao, F.H.; Zhang, Z.; Zhang, J.Q. Electrodeposition of Amorphous Ni-P Coatings onto Nd-Fe-B Permanent Magnet Substrates. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 253, 2251–2256, doi:10.1016/j.apsusc.2006.04.037.

[25] Gyftou, P.; Pavlatou, E.A.; Spyrellis, N. Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Properties of Ni/Nano-SiC Composites. *Appl. Surf. Sci.* 2008, 254, 5910–5916.