

اثر پارامترهای آبکاری بر روی خواص پوشش Fe-P

سید حسام الدین لاری سیدزاده*^۱، آرمان زارع بیدکی^۱، مسلم محمدی سلیمانی^۲

^۱ گروه مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پردیس بندرعباس، ایران

^۲ گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۳/۱۲ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۵/۲۶)

چکیده

پوشش‌های آمورف بر پایه Fe-P به دلیل خصوصیات منحصر به فردشان از قبیل مقاومت الکتریکی خوب در دمای پایین، نفوذپذیری مغناطیسی بالا و همچنین خواص مکانیکی مناسب در طی دو دهه اخیر در کاربردهای مدرن صنعتی، موتورهای الکتریکی، محرک‌ها و دستگاه‌های ذخیره کننده مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این مطالعه، تاثیر دما، غلظت گلیسین، هیپوفسفات سدیم و سولفات آهن بر ریزساختار پوشش Fe-P ایجاد شده به روش آبکاری الکتریکی مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند آبکاری در چگالی جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. برای بررسی پوشش‌های اعمالی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) استفاده شد. نتایج نشان داد که محتوای فسفر و مورفولوژی پوشش اعمالی تحت تاثیر دما، غلظت سولفات آهن و گلیسین قرار دارند. پوشش‌های حاصل از حمام‌های حاوی مقادیر کم سولفات آهن پوشش‌هایی با مورفولوژی حاوی ندول‌های بزرگ بوده و با افزایش غلظت سولفات آهن، سطحی یکنواخت و فاقد عیوب به دست می‌آید. بررسی‌ها نشان داد که با افزایش غلظت گلیسین از ۰/۲۱ تا ۰/۶۴ مولار به عنوان یک ترکیب کمپلکس ساز، محتوی فسفر پوشش‌های Fe-P اعمالی از ۹/۲۹ به ۱۲/۵۵ درصد افزایش می‌یابد. پوشش‌های رسوب‌شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد از نظر ساختاری دست‌نخورده بوده در حالی که پوشش‌های به‌دست‌آمده در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد دارای ریز ترک می‌باشند.

کلمات کلیدی: پوشش Fe-P، آبکاری الکتریکی، محتوای فسفر، مورفولوژی

Effects of electroplating parameters on the properties of Fe-P coating

Abstract

Electrodeposition of Fe-P coatings have been recently attracted many attentions for applications such as temporary biodegradable bone replacement material, Li ion storage anode and environmentally friendly alternative to hard chrome plating. In this study, the effects of bath temperature and bath chemical composition (concentration of glycine, iron sulfate and sodium hypophosphate) on the microstructure of electrodeposited Fe-P coating has been investigated. Electro deposition was carried out at the current density of 50 mA/cm² for 1h. Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive Spectrometer (EDS) were used to characterize the coatings. Results showed that the P content and the morphology of the coating is affected by temperature and the concentration of glycine and iron sulfate. The coatings obtained from baths containing low amounts of iron sulfate are coatings with a morphology containing large nodules, and by increasing the concentration of iron sulfate, a uniform surface without defects is obtained. Investigations showed that by increasing the concentration of glycine 0.21 to 0.64 M as a complexing compound, the phosphorus content of applied Fe-P coatings increases from 9.29% to 12.55%. Coating deposited at temperature 60 °C were micro structurally intact while coatings obtained at temperatures 30 °C had micro-cracks.

Keywords: Fe-P coating, Electroplating, Phosphorus content, Microstructure

E-mail of Corresponding author: seyedhesam@aut.ac.ir

۱- مقدمه

این روش بوده است. آبکاری الکتریکی جهت بدست آوردن پوشش Fe-P به دلیل تاثیر پارامترهای متغیر مختلف تاثیر گذار بر مشخصات پوشش شامل دانسیته جریان، دما و غلظت گونه‌های فعال در الکترولیت یک فرآیند پیچیده می‌باشد [۱۲]. با توجه به این موضوع با تغییر هر پارامتر می‌توان تاثیرات مختلفی در ریز ساختار و همچنین خواص پوشش ایجاد کرد [۹]. امروزه همواره سعی شده با بررسی پارامترهای مختلف بتوان خواص مختلف این پوشش‌ها را به مانند خواص مکانیکی، خاصیت مغناطیسی و همچنین مقاومت به سایش و خوردگی را بهبود داد [۱۸].

تعداد الکترولیت‌های مناسب برای اعمال پوشش‌های Fe-P محدود است. بیشتر حمام‌های مورد مطالعه مبتنی بر سولفات آهن و سدیم هیپوفسفات است. ویکتووا و همکارانش از الکترولیتی شامل سولفات آهن، گلايسين، اگزاليك اسيد و سدیم هیپوفسفات استفاده کردند. آنها دریافتند که با افزایش pH، چگالی جریان و افزایش مقدار فسفر در حمام، مقدار فسفر در پوشش کاهش می‌یابد. آن‌ها همچنین دریافتند که افزودن یون های Cu^{2+} و Mn^{2+} منجر به براقیت پوشش می‌شود [۱۹].

السوکو و همکارانش دریافتند که ساختار پوشش به محتوای فسفر بستگی دارد. در محتوی فسفر کم‌تر از ۷ درصد اتمی، یک فاز جامد (Fe - α) و در محدوده ۷ تا ۱۳ درصد اتمی ساختار کریستالی ایجاد می‌شود. در محتوای فسفر بالاتر، پوشش به طور کامل آمورف است [۱۸]. کوالسکا و همکارانش تاثیر دمای حمام و غلظت گلايسين بر ساختار، خواص مکانیکی و خوردگی پوشش‌های Fe - P را مطالعه کرده‌اند. تحقیقات آن‌ها نشان داد که مورفولوژی پوشش با تصاعد هیدروژن و رشد پوشش کنترل می‌شود. در نرخ رسوب پایین، پوشش، سطحی غیر یکنواخت را دارا می‌باشد در حالی که در نرخ

آلیاژهای Fe-P به دلیل هزینه کم و ویژگی‌های منحصر به فرد خود، مانند خواص مغناطیسی عالی (اشباع مغناطیسی و نفوذپذیری بالا و اجبار کم)، ریزسختی بالا، ضد سایش، ضد خوردگی و فعالیت کاتالیزوری خوب، توجه زیادی را از هر دو طرف دانشگاه و صنعت به خود جلب کرده‌اند [۱-۶]. برخی از کاربرد بالقوه آلیاژهای Fe-P، مانند دستگاه‌های الکترومغناطیسی [۷ و ۸]، پوشش‌های حفاظتی [۹ و ۱۰]، الکترودهای تولید هیدروژن/اکسیژن [۱۱ و ۱۲] و ایمپلنت‌های ارتوپدی [۱۳] و [۱۴] می‌باشند.

در گذشته معمولاً پوشش‌های کروماته در کاربردهایی نظیر صنایع ماشین سازی، الکتریکی، الکترونیکی، ارتباطات راه دور و صنایع موتوری خودکار مورد استفاده قرار می‌گرفتند. این پوشش‌ها با وجود اینکه در برابر خوردگی بسیار مقاوم می‌باشند، اما متاسفانه یون کروم شش ظرفیتی سرطان زا و سمی شناخته شده است و امروزه پوشش‌های فسفاته جایگزین پوشش‌های کروماته شده که با عنوان دوستدار محیط زیست شناخته می‌شوند [۱۵]. روش‌های مختلفی برای به دست آوردن پوشش‌های Fe-P مانند نورد ورق‌های آلیاژی، ذوب القایی تحت خلا، کوئنچ کردن سریع و تکنیک غلتک تک چرخ وجود دارد که ارزان‌ترین این روش‌ها استفاده از روش آبکاری الکتریکی می‌باشد [۱۶]. آبکاری الکتریکی یکی از بهترین روش‌های مورد استفاده جهت ایجاد لایه‌ای یکپارچه از آلیاژهای آمورف بوده که امکان ایجاد لایه‌ای با ضخامت قابل توجه و به شکل کنترل شده را محیا می‌کند [۱۷]. آبکاری الکتریکی فرآیندی است که در آن با استفاده از جریان الکتریسیته لایه نازکی از یک فلز روی سطح فلزی دیگر رسوب داده می‌شود. با توجه به اینکه جریان اعمالی و عوامل احیا کننده‌ای که در این فرآیند مصرف می‌شوند ارزان هستند، این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه

یکنواخت و چگالی جریان مبادله کمتر روی الکتروود به دست می‌آید. علاوه بر این، نشان داده شده است که چگالی جریان تبادل کمتر به تشکیل شعاع بحرانی بزرگ‌تری از هسته‌زایی در کریستالیزاسیون اولیه منجر می‌شود که منجر به رسوب متراکم لیتیوم می‌شود که پایه‌ای برای بهبود بازده کولمبی و مورفولوژی عاری از دندریت است. یافته‌ها نه تنها راه را برای باتری‌های لیتیوم قابل شارژ هموار می‌کنند، بلکه می‌توانند به طراحی آینده‌های فلزی پایدار، به عنوان مثال، برای باتری‌های سدیم، منیزیم و روی شوند [۲۰].

بررسی عددی و تجربی اثر چگالی جریان بر پوشش‌های آلیاژی Fe-Co-Ni سه تایی توسط زانگ و همکارانش بررسی شده است. اگرچه بین شبیه‌سازی روش اجزای محدود (FEM) و آزمایش‌ها انحراف وجود داشت، مدل عددی همچنان قادر به پیش‌بینی روند تغییرات ضخامت پوشش و محتویات عنصر بود. مشخص شد که چگالی جریان در محدوده مورد مطالعه، تأثیر کمی بر ترکیب فاز دارد. در همین حال، با افزایش چگالی جریان از ۵ به ۱۰ A/dm^2 ، ریزسختی متوسط کمی افزایش یافت و سپس با افزایش بیشتر چگالی جریان، کاهش یافت [۲۷].

در این پژوهش، اثرات دمای حمام و ترکیب شیمیایی حمام (غلظت سولفات آهن، گلیسین و هیپوفسفات سدیم) بر ترکیب شیمیایی و ریزساختار پوشش آبکاری شده Fe-P بررسی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

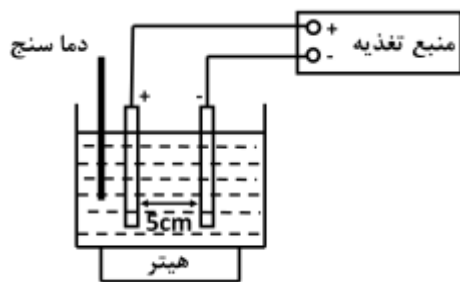
در تحقیق حاضر از نمونه‌های مس خالص با ابعاد $2mm \times 10mm \times 10mm$ به عنوان زیر لایه استفاده شد. نمونه‌های مسی جهت پوشش دهی به یک سیم مسی مفتولی لحیم و سپس مانع سرد شدند، به نحوی که سطح

رسوب بیشتر تعداد حفرات به شدت کاهش و سطحی کاملاً یکنواخت بدست آمد [۹].

رفتار رسوب الکترونی و خصوصیات آلیاژهای Fe-P در مقادیر مختلف pH توسط محققان زیادی بررسی شده است [۲۰-۲۲]. زانگ و همکارانش نشان دادند که در مقادیر pH پایین (۱,۲ و ۱,۵)، آهن ابتدا رسوب می‌کند و سپس رسوب فسفر را دنبال می‌کند، در حالی که در مقادیر pH بالا (۱,۸-۲,۴)، Fe و P به طور همزمان کدگذاری می‌شوند، اما شکل گونه‌های موجود Fe^{2+} متفاوت است. با افزایش pH حمام، مورفولوژی و ساختار فاز از آمورف به کریستالی تبدیل شد، که ارتباط نزدیکی با محتوای P بدون در نظر گرفتن مسیر رسوب دارد. حداکثر مقدار فسفر در رسوبات آلیاژ Fe-P (۱۹/۶۶ درصد وزنی) در pH ۱/۸ به دست آمد [۲۳].

لی [۷] تأثیر محتوای گوگرد در الکترودهای Ni-S رسوب شده الکتروشیمیایی را بر فعالیت کاتالیزوری واکنش تکامل هیدروژن مطالعه کرد. علاوه بر این، آلیاژهای رسوب‌شده از انواع مختلف محلول‌های حمام آنیون‌ها (حمام کلرید و حمام سولفات) و ویژگی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند [۲۴] و [۲۵]. حمام‌های مبتنی بر سولفات رسوبات ضخیم اما شکننده ایجاد می‌کنند، در حالی که حمام‌های مبتنی بر کلرید می‌توانند رسوبات انعطاف‌پذیر اما بسیار پرتنش تولید کنند [۲۶].

نقش حیاتی چگالی جریان مبادله در رفتار رسوب الکترونیکی فلز لیتیوم که در باتری‌های فلزی لیتیوم کاربرد دارد، توسط لی و همکاران بررسی شد. یک مدل میدان فاز برای نشان دادن اثر چگالی جریان مبادله بر رفتار رسوب الکترونیکی ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که توزیع یکنواخت چگالی جریان کاتدی، باعث رسوب الکترونیکی



شکل ۱. شماتیک آبکاری آلیاژ Fe-P

جدول ۱. چهار گروه آزمایش

شماره آزمایش	متغیر مورد بررسی	سطوح متغیر	ترکیب شیمیایی حمام
۱	دما	۶۰ و ۳۰ درجه سانتیگراد	0.7 M FeSO4.7H2O 0.06 M NaH2PO2.H2O 0.64 M C2H5NO2
۲	سولفات آهن FeSO4.7H2O	۱/۰۵، ۰/۰۷ و ۱/۴ مولار	0.06 M NaH2PO2.H2O 0.21 M C2H5NO2
۳	گلیسین C2H5NO2	۰/۲۱، ۰/۴۲ و ۰/۶۴ مولار	1.05 M FeSO4.7H2O 0.06 M NaH2PO2.H2O
۴	هیپوفسفات سدیم NaH2PO2.H2O	۰/۰۴، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۰۸ مولار	0.7 M FeSO4.7H2O 0.64 M C2H5NO2

از نمونه‌ها در معرض حمام پوشش دهی قرار گیرد. جهت آماده‌سازی سطحی، نمونه‌ها توسط سنباده‌های شماره ۱۸۰ الی ۱۵۰۰ سنباده‌زنی شده و پس از شستشو با آب مقطر با دمش هوا خشک شدند. جهت ایجاد پوشش از دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع به مدت زمان ۶۰ دقیقه استفاده شد. دمای حمام در بررسی های انجام شده برابر با ۶۰ درجه سانتی گراد و همچنین pH حمام با استفاده از اسید سولفوریک برابر با ۲/۵ در نظر گرفته شد. از یک نمونه استیل ضد زنگ با ابعاد ۱۰۰mm × ۱۰mm × ۲mm به عنوان آند استفاده شد. در آزمایشات انجام شده جهت ایجاد پوشش های Fe-P از حمامی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر استفاده و همچنین فاصله میان آند و کاتد برابر با ۵ سانتی متر در نظر گرفته شد (شکل ۱). برای بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های اعمالی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) استفاده شد. جهت بررسی تاثیر دما، غلظت سولفات آهن، گلیسین و هیپوفسفات سدیم بر مشخصات پوشش‌های اعمالی، فرایند پوشش‌دهی طبق چهار گروه آزمایش مطابق جدول ۱ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثرات دما

شکل ۲ تصاویر SEM پوشش‌های اعمال شده در حمام حاوی ۰/۷ مولار سولفات آهن، ۰/۰۶ مولار سدیم هیپوفسفات و ۰/۶۴ مولار گلیسین را نشان می‌دهد که در دمای ۳۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد انجام گرفته است. ترکیب عنصری پوشش‌ها در جدول ۲ خلاصه شده است. بدیهی است که با افزایش دما، میزان فسفر پوشش‌ها کاهش می‌یابد. پوشش‌های رسوب‌شده در دمای بالاتر از نظر ساختاری دست‌نخورده بوده در حالی که پوشش‌های به‌دست‌آمده در دماهای پایین‌تر دارای ریز ترک می‌باشند.

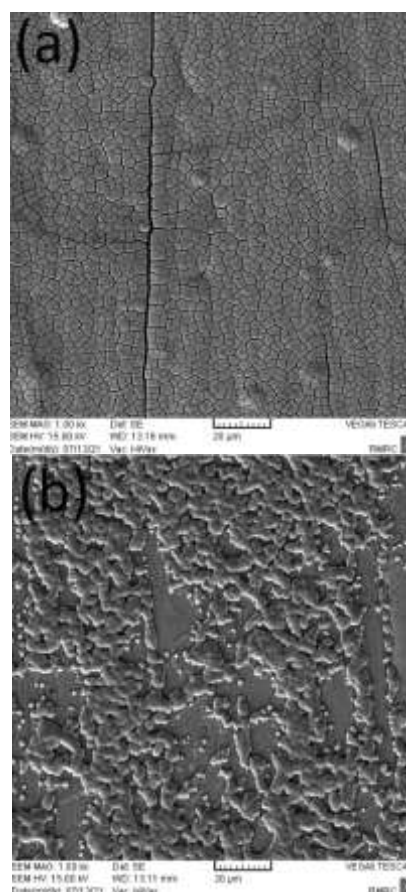
آلیاژهای Fe-P با ظاهر روشن و صاف فقط در محدوده باریکی از مقدار pH رسوب می‌کنند. هنگامی که مقدار pH کمتر از ۱/۲ باشد، واکنش احیاء هیدروژن بسیار شدید است و بنابراین، آلیاژ Fe-P به ندرت رسوب می‌کند. با این حال، زمانی که مقدار pH بالاتر از ۲/۵ باشد، رسوبات سیاه روی کاتد جذب می‌شوند. بنابراین، مقدار pH حمام در محدوده ۲/۵ محدود شد. آزمایش‌ها در چهار نوع محلول حمام انجام شد که ترکیبات آنها در جدول ۱ آمده است.

۳۰ درجه سانتیگراد	۱۸/۹۳	۸۱/۰۷
۶۰ درجه سانتیگراد	۱۷/۳۳	۸۲/۶۷

۳-۲- تاثیر غلظت سولفات آهن

شکل ۳ تصاویر SEM پوشش های Fe-P اعمال شده را در حمامی شامل غلظت های ۰/۷، ۱/۰۵ و ۱/۴ مولار سولفات آهن، ۰/۰۶ مولار سدیم هیپوفسفات و ۰/۲۱ مولار گلیسین در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. محتوی فسفر و آهن در پوشش های Fe-P اعمالی در جدول ۳ آورده شده است.

پوشش الکترو رسوب گذاری شده در دمای بالاتر، تمام سطح زیرلایه را پوشش می دهد در حالی که در دمای پایین تر جزیره هایی از پوشش های Fe-P را تشکیل می دهد. این رفتار مربوط به نرخ تکامل هیدروژن بالاتر در حمام است که در دمای بالاتر کار می کند. در واقع، با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتیگراد، پتانسیل کاهش به سمت جهت آندی تغییر می کند و چگالی جریان برای کاهش فلز به دلیل نرخ انتقال الکترون بالاتر و پایداری کمپلکس بالاتر افزایش می یابد [۱۹].



شکل ۲. تصاویر SEM از پوشش های Fe-P اعمال شده در دماهای (الف) ۳۰ و (ب) ۶۰ درجه سانتی گراد.

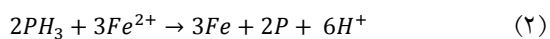
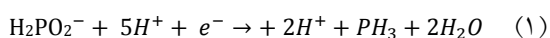
جدول ۲. درصد وزنی فسفر و آهن موجود در پوشش های Fe-P

اعمالی در دماهای مختلف

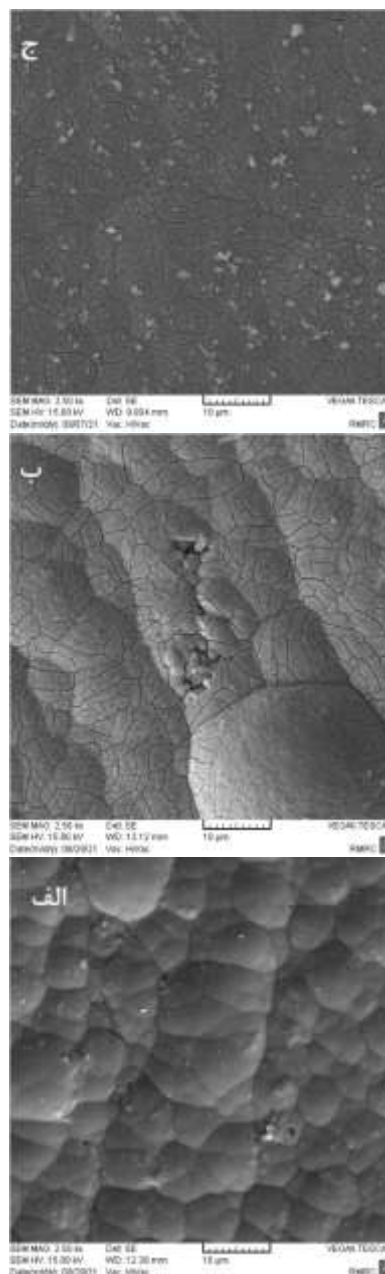
دمای حمام	محتوی فسفر در پوشش اعمالی (wt.%)	محتوی آهن در پوشش اعمالی (wt.%)
-----------	----------------------------------	---------------------------------

غلظت سولفات آهن (M)	محتوی فسفر در پوشش اعمالی (wt.%)	محتوی آهن در پوشش اعمالی (wt.%)
۰/۷	۸/۳۱	۹۱/۶۹
۱/۰۵	۵/۴۳	۹۴/۵۷
۱/۴	۵/۲۹	۹۴/۷۱

همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در غلظت ۰/۷ سولفات آهن، پوشش از ندول‌های درشت تشکیل شده است. این در حالی است که با افزایش غلظت سولفات آهن به ۱/۰۵ و سپس ۱/۴ مولار، ندول‌های موجود در پوشش کوچک‌تر شده و پوشش Fe-P اعمالی در غلظت ۱/۴ مولار سولفات آهن، دارای سطحی یکنواخت و یکدست می‌باشد. در جدول ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت سولفات آهن در حمام آبکاری از ۰/۷ مولار به ۱/۰۵ مولار، درصد وزنی محتوی فسفر با افت همراه بوده و این در حالی است که در غلظت ۱/۴ مولار سولفات آهن، محتوی فسفر در پوشش‌های اعمالی تغییر چندانی نداشته است. رسوب پوشش‌های Fe-P از سه واکنش که در ادامه آورده شده است، پیروی می‌کند [۲۸].

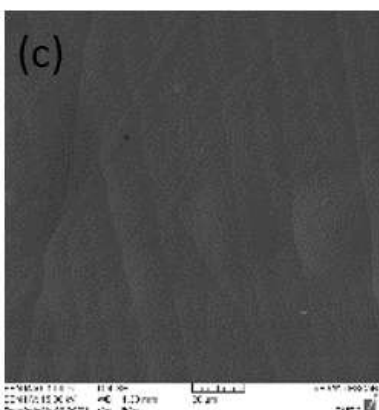
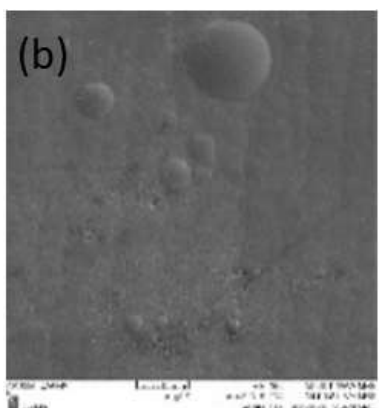
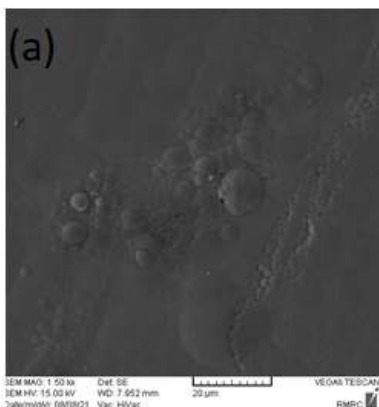


سولفات آهن در حمام آبکاری، بر روی غلظت Fe^{2+} موجود در حمام موثر می‌باشد. در غلظت ۰/۷ مولار سولفات آهن در حمام، ابتدا واکنش شماره ۲ با سرعت بیشتری انجام شده و در نتیجه همزمان فسفر و آهن بر روی زیر لایه رسوب می‌کند. از طرف دیگر، گلاسیسین یک ترکیب کمپلکس ساز بوده و از این طریق می‌تواند بر غلظت کاتیون موجود در حمام تاثیر گذار باشد. در ترکیب حمام، Fe^{2+} به عنوان کاتیون با گلاسیسین وارد واکنش شده و می‌تواند کمپلکس Fe(gly) را ایجاد کند. با ایجاد



شکل ۳. تصاویر SEM از پوشش‌های Fe-P اعمال شده در غلظت‌های (الف) ۰/۷ مولار، (ب) ۱/۰۵ مولار و (ج) ۱/۴ مولار سولفات آهن.

جدول ۳. درصد وزنی فسفر و آهن موجود در پوشش‌های Fe-P اعمالی در غلظت‌های مختلف سولفات آهن



شکل ۴. تصاویر SEM از پوشش Fe-P اعمالی در حمام‌های حاوی غلظت‌های (الف) ۰/۲۱، (ب) ۰/۴۲ و (ج) ۰/۶۴ مولار گلیسین.

در جدول ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت گلیسین از ۰/۲۱ به ۰/۶۴ مولار، محتوی فسفر مطابق با مطالب مذکور افزایش یافته است. از شکل ۴ مشاهده می‌شود که پوشش‌ها عاری از هرگونه ناپوستگی بوده و هیچ گونه ترکی دیده نمی‌شود. علاوه بر این، گلیسین جریان‌های جزئی آهن و فسفر را کاهش می‌دهد و جریان

کمپلکس Fe(gly)، کایتون‌های آهن در حمام محدود شده و محتوی فسفر در پوشش‌های اعمالی کاهش خواهد یافت.

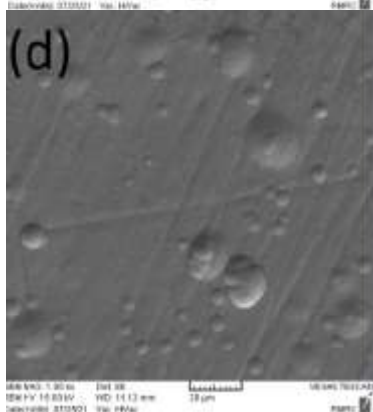
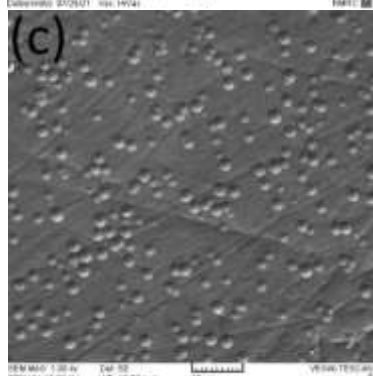
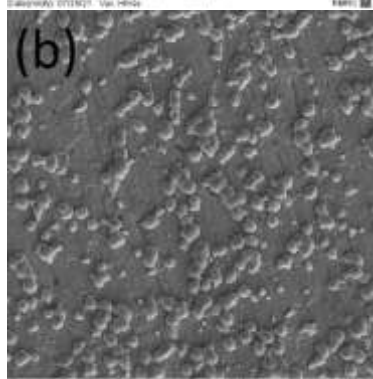
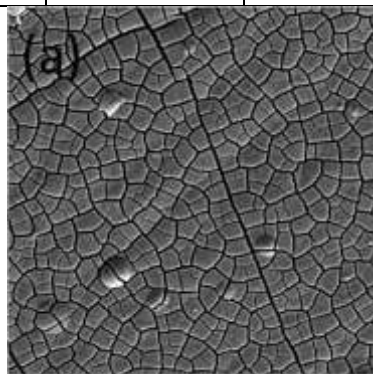
با افزایش غلظت سولفات آهن به ۱/۰۵ مولار در حمام و افزایش غلظت Fe^{2+} موجود در حمام آبکاری، سرعت واکنش ۳ افزایش یافته و در نتیجه محتوی فسفر در پوشش‌های Fe-P اعمالی کاهش می‌یابد. در ادامه روند نیز با افزایش غلظت سولفات آهن در ترکیب حمام آبکاری به ۱/۴ مولار و افزایش غلظت Fe^{2+} ، تغییری در محتوی فسفر پوشش‌های اعمالی در مقایسه با غلظت ۱/۰۵ مولار ایجاد نمی‌شود.

۳-۳- تاثیر غلظت گلیسین بر پوشش‌های اعمالی

شکل ۴ تصاویر SEM پوشش‌های Fe-P اعمال شده را در حمامی شامل غلظت‌های ۰/۲۱، ۰/۴۲ و ۰/۶۴ مولار گلیسین، ۰/۰۶ سدیم هیپوفسفیته و ۱/۰۵ مولار سولفات آهن را نشان می‌دهد. محتوی فسفر و آهن در پوشش‌های Fe-P اعمالی در جدول ۴ آورده شده است.

همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت گلیسین تعداد ندول‌های تشکیل شده افزایش و اندازه آنها کاهش یافته است. گلیسین یک ترکیب کمپلکس ساز بوده که می‌تواند بر غلظت کایتون‌های آهن موثر باشد. افزودن گلیسین سبب احیای بیشتر هیدروژن می‌شود که به همین دلیل با تصاعد هیدروژن، سطح فعال در دسترس بر روی زیرلایه کاهش یافته و نرخ رسوب پوشش کاهش می‌یابد [۹]. با افزایش غلظت گلیسین در ترکیب حمام آبکاری، تولید کمپلکس Fe(gly) افزایش یافته و بنابراین از غلظت Fe^{2+} در حمام کاهش می‌یابد و واکنش ۳ با سرعت کمتری انجام شده و محتوی فسفر در پوشش‌های Fe-P اعمالی افزایش می‌یابد.

۰/۰۸	۱۲/۹۰	۸۷/۱۰
------	-------	-------



جزئی برای تخلیه پروتون را به ویژه در چگالی جریان پایین افزایش می‌دهد که از رسوب همزمان فسفر پشتیبانی می‌کند [۲۹ و ۳۰]. پوشش به دست آمده از حمام حاوی ۰/۶۴ مولار گلیسین صاف و یکنواخت تر است.

جدول ۴. درصد وزنی فسفر و آهن موجود در پوشش های Fe-P اعمالی در غلظت‌های مختلف گلیسین

غلظت گلیسین (M)	محتوی فسفر در پوشش اعمالی (wt.%)	محتوی آهن در پوشش اعمالی (wt.%)
۰/۲۱	۹/۲۹	۹۰/۷۱
۰/۴۲	۱۰/۱۰	۸۹/۹۰
۰/۶۴	۱۲/۵۵	۸۷/۴۵

۳-۴- اثرات غلظت هیپوفسفات سدیم

تصاویر SEM از پوشش به دست آمده از حمام حاوی ۰/۷ مولار سولفات آهن و ۰/۶۴ مولار گلیسین و غلظت‌های مختلف هیپوفسفات سدیم در شکل ۵ نشان داده شده است. ترکیب عنصری پوشش‌های مربوطه در جدول ۵ خلاصه شده است.

بر اساس نتایج مشخص شد که غلظت هیپوفسفات سدیم تأثیر معنی‌داری بر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها ندارد. حضور غلظت بیشتر هیپوفسفات سدیم، پوشش صاف‌تری با ندول‌های کمتر تشکیل می‌شود. این رفتار مربوط به اثر دپلاریزاسیون هیپوفسفات سدیم بر فرآیند رسوب آهن خالص است که در غلظت‌های کم هیپوفسفات و چگالی جریان کم مشخص می‌شود [۹].

جدول ۵. درصد وزنی فسفر و آهن موجود در پوشش های Fe-P اعمالی در غلظت‌های مختلف هیپوفسفات سدیم

غلظت هیپوفسفات سدیم (M)	محتوی فسفر در پوشش اعمالی (wt.%)	محتوی آهن در پوشش اعمالی (wt.%)
۰/۰۲	۱۱/۴۹	۸۸/۵۱
۰/۰۴	۱۱/۵۲	۸۸/۴۸
۰/۰۶	۱۱/۶۰	۸۸/۴۰

deposition of Fe-P alloys. *Electrochimica acta*. 2006 Jun 1;51(21):4471-6.

[2] Huang GF, Huang WQ, Wang LL, Zou BS, Wang QL, Zhang JH. Studies on the Fe-P film plating from a chemical bath: deposition mechanism and parameter effects. *International Journal of Electrochemical Science*. 2008 Jan 1;3(2):145-53.

[3] Mueller T, Bachmaier A, Konetschnik R, Schoeberl T, Pippan R. Mechanical properties of electrodeposited amorphous/crystalline multilayer structures in the Fe-P system. *Materials Science and Engineering: A*. 2018 Feb 7;715:83-91.

[4] Matsui I, Omura N. Electrodeposition of bulk nanocrystalline Ni-Fe-P alloys and their mechanical and soft magnetic properties. *Materialia*. 2020 Aug 1;12:100766.

[5] Linderoth S, Mo/rup S. Chemically prepared amorphous Fe- B particles: Influence of p H on the composition. *Journal of Applied physics*. 1990 May 1;67(9):4472-4.

[6] Kong FL, Chang CT, Inoue A, Shalaan E, Al-Marzouki F. Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014 Dec 5;615:163-6.

[7] Liu T, Ji B, Wu Y, Liu Z, Wang W. Effects of the pH value on the electrodeposition of Fe-P alloy as a magnetic film material. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022 Sep 1;126(36):15472-84.

[8] Brito MM, Zacarin MG, Arruda RA, Barbano EP, Carlos IA. Investigation of electrochemical deposition of Fe-P alloys on polycrystalline platinum from an alkaline bath. *Thin Solid Films*. 2020 Apr 1;699:137862.

[9] Kovalska N, Tsyntaru N, Cesiulis H, Gebert A, Fornell J, Pellicer E, Sort J, Hansal W, Kautek W. Electrodeposition of nanocrystalline Fe-P coatings: influence of bath temperature and glycine concentration on structure, mechanical and corrosion behavior. *Coatings*. 2019 Mar 13;9(3):189.

[10] Mikó A, Hempelmann R, Lakatos-Varsányi M, Kálmán E. Iron-phosphorous layers deposited by pulse electrochemical technique. *Electrochemical and solid-state letters*. 2006 May 24;9(8):C126.

[11] Xuan C, Wang J, Xia W, Peng Z, Wu Z, Lei W, Xia K, Xin HL, Wang D. Porous structured Ni-Fe-P nanocubes derived from a prussian blue analogue as an electrocatalyst for efficient overall water splitting. *ACS applied materials & interfaces*. 2017 Aug 9;9(31):26134-42.

[12] Sequeira CA, Santos DM, Brito PS. Electrochemical activity of simple and modified Fe-

شکل ۵. تصاویر SEM از پوشش Fe-P اعمالی در حمام‌های حاوی غلظت‌های (الف) ۰/۰۲ مولار، (ب) ۰/۰۴ مولار، (ج) ۰/۰۶ مولار و (د) ۰/۰۸ مولار هیپوفسفات سدیم.

۴- نتیجه گیری

تأثیر غلظت سولفات آهن، گلیسین و هیپوفسفات سدیم بر پوشش‌های Fe-P اعمالی به روش آبکاری الکتریکی در حمامی با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و pH برابر با ۲/۵ با استفاده از دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس بررسی‌های انجام شده، با افزایش غلظت سولفات آهن در ترکیب حمام آبکاری، غلظت Fe^{2+} در ترکیب حمام افزایش یافته و بر این اساس محتوی آهن در پوشش‌های Fe-P اعمالی افزایش می‌یابد. به لحاظ مورفولوژی سطح، با افزایش غلظت سولفات آهن در ترکیب حمام، تعداد ندول‌های تشکیل دهنده پوشش افزایش یافته و در غلظت ۱/۴ مولار سولفات آهن، پوششی صاف و یکنواخت به دست می‌آید. گلیسین یک ترکیب کمپلکس ساز بوده و از این طریق می‌تواند بر غلظت کاتیون موجود در ترکیب تأثیر گذار باشد. در ترکیب حمام، Fe^{+2} به عنوان کاتیون با گلیسین وارد واکنش شده و می‌تواند کمپلکس $Fe(gly)$ را ایجاد کند. با ایجاد کمپلکس $Fe(gly)$ کایتون‌های آهن در حمام محدود شده و محتوی فسفر در پوشش‌های اعمالی افزایش خواهد یافت. از طرف دیگر افزودن گلیسین سبب احیای بیشتر هیدروژن می‌شود که به همین دلیل با تصاعد هیدروژن، سطح فعال در دسترس بر روی زیرلایه کاهش یافته و نرخ رسوب پوشش کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد که غلظت هیپوفسفات سدیم تأثیر معنی داری بر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها ندارد.

مراجع

[1] Huang GF, Huang WQ, Wang LL, Meng Y, Xie Z, Zou BS. Electrochemical study of electroless

Journal of Electrochemical Science. 2023 Nov 1;18(11):100323.

[24] Kim D, Park DY, Yoo BY, Sumodjo PT, Myung NV. Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. *Electrochimica Acta*. 2003 Feb 20;48(7):819-30.

[25] Chat-Wilk K, Rudnik E, Włoch G. Effect of chloride and sulfate ions on electrodeposition and surface properties of alloys produced from zinc-nickel-manganese gluconate baths. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022 Sep 14;169(9):092515.

[26] Izaki M. Electrodeposition of iron and iron alloys. *Modern electroplating*. 2010 Oct 4;5.

[27] Zhang S, Yu J, Liu Z, Yin Y, Qiao C. Numerical and experimental investigation of the effect of current density on the anomalous codeposition of ternary Fe-Co-Ni alloy coatings. *Materials*. 2022 Sep 4;15(17):6141.

P electrodeposits for hydrogen evolution from alkaline media. *Energy*. 2011 Feb 1;36(2):847-53.

[13] Hrubovčáková M, Kupková M, Džupon M. Fe and Fe-P foam for biodegradable bone replacement material: morphology, corrosion behaviour, and mechanical properties. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016 Jan 1;2016.

[14] Mostavan A, Paternoster C, Tolouei R, Ghali E, Dubé D, Mantovani D. Effect of electrolyte composition and deposition current for Fe/Fe-P electroformed bilayers for biodegradable metallic medical applications. *Materials Science and Engineering: C*. 2017 Jan 1;70:195-206.

[15] Su Y, Guo Y, Huang Z, Zhang Z, Li G, Lian J, Ren L. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016 Dec 15;307:99-108.

[16] Ruscior C, Croială E. Chemical Iron-Phosphorus Films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1971 May 1;118(5):696.

[17] Wang F, Itoh K, Watanabe T. Relationship between the crystallographic structure of electrodeposited Fe-P alloy film and its thermal equilibrium phase diagram. *Materials transactions*. 2003;44(1):127-32.

[18] Elsukov EP, Vorobev YN, Trubachev AV, Barinov VA. Structure and Magnetic Properties of Fe-P Electrodeposited Alloys. *physica status solidi (a)*. 1990 Jan 16;117(1):291-8.

[19] Vitkova ST, Kjachukova M, Raichevski G. Electrochemical preparation of amorphous Fe-P alloys. *Journal of applied electrochemistry*. 1988 Sep;18:673-8.

[20] Liu Y, Xu X, Sadd M, Kapitanova OO, Krivchenko VA, Ban J, Wang J, Jiao X, Song Z, Song J, Xiong S. Insight into the critical role of exchange current density on electrodeposition behavior of lithium metal. *Advanced Science*. 2021 Mar;8(5):2003301.

[21] Min C, Li S, Shi Z, Xie J, Ma R. Effect of pH on the electrodeposition nucleation and growth mechanism of cuprous oxide. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023 May;27(5):1085-93.

[22] Xiao J, Yu J, Guo F, Qiao Q, Yang H, Guo Y. Effects of Process Parameters and CrCl₃ Concentration on the Structure, Surface Morphology, Composition and Corrosion Resistance of Electrodeposited NiCrP Amorphous Alloy Coatings. *Coatings*. 2020 Aug 17;10(8):795.

[23] Zhang S, Yu J, Wang S, Liu Z, Wróblewski P. Electrodeposition behavior and characterization of Fe-P alloys at different pH values. *International*

- [28] Lu ZP, Sepunaru L. Electrodeposition of iron phosphide film for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*. 2020 Dec 10;363:137167.
- [29] Critelli RA, Sumodjo PT, Bertotti M, Torresi RM. Influence of glycine on Co electrodeposition: IR spectroscopy and near-surface pH investigations. *Electrochimica Acta*. 2018 Jan 10;260:762-71.
- [30] Safizadeh F, Sorour N, Ghali E, Houlachi G. Study of the hydrogen evolution reaction on Fe–Mo–P coatings as cathodes for chlorate production. *international journal of hydrogen energy*. 2017 Feb 23;42(8):5455-63.