

## بررسی اثر چگالی جریان بر ریزساختار لایه‌های نازک منگنز- مس تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی

مریم حائری‌فر\* و مرتضی زند رحیمی  
گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۵/۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۵/۱)

**چکیده** - در این تحقیق پوشش نانو کریستالی Mn-Cu با روش رسوب‌دهی الکتریکی از حمام حاوی سولفات آمونیوم بر زیر لایه فولاد زنگ‌نزن 304 AISI ایجاد شد. اثرات چگالی جریان رسوب‌دهی بر ریزساختار، ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی پوشش بررسی گردید. نشان داد که در چگالی جریان ی پایین، پوشش ی غیر پیوسته با مقدار مس زیاد به دست می آید. با افزایش چگالی جریان، پوشش‌های ربلوری، فشرده و غیریکنواخت با مقادیر کم مس ایجاد می شوند. حضور مقدار بسیار کم مس در ه نازک رسوب یافته از تبدیل فاز نرم Mn-x به فاز شکننده Mn- $\gamma$  جلوگیری به عمل می آورد. با تغییر در چگالی جریان پوشش‌دهی، در اندازه دانه پوشش تغییر چندانی ایجاد

واژگان کلیدی: پوشش الکتروسوبی، آلیاژ منگنز- مس، چگالی جریان، ریزساختار

## Effect of Current Density on Microstructure of Mn-Cu Thin Films produced by Electroplating Coating Technique

M. Haerifar\* and M. Zandrahimi

Materials and Metallurgical Engineering Group, Shahid Bahonar University of Kerman

**Abstract:** In the present study, 304 stainless steel (SS) was electrochemically plated with nanocrystalline Mn-Cu alloy coatings from a bath containing ammonium sulfate. The effects of current density on the microstructure, crystallographic structure, and chemical composition of the deposits were studied. The results showed that at low current densities, discontinuous coatings with a large amount of Cu can be obtained. Further increase in current density resulted in amorphous, compact and heterogeneous coatings with a small amount of Cu. The presence of Cu at low contents in precipitated coatings delayed the phase transformation

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: Maryamhaeri65@yahoo.com

of as-deposited ductile  $\alpha$ -Mn to the brittle and hard  $\gamma$ -Mn. However, the results did not show any specific changes in the grain size of the coatings with variation of current densities.

**Keywords:** Electroplated coating, Mn-Cu alloy, Current density, Microstructure

## ۱- مقدمه

پوشش‌های فلزی برای حفاظت زیر لایه از سایش، تخریب در دمای بالا و خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. روش‌های بسیاری برای ایجاد پوشش روی زیر لایه به کار گرفته شده‌اند. این روش‌ها شامل رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD)، پاشش، رسوب‌دهی تحت خلاء، رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، سل ژل و آب‌کاری الکتریکی است [۲].

روش آب‌کاری الکتریکی به دلیل هزینه پایین و ساده بودن فرایند بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳]. در فرایند رسوب‌دهی الکتریکی، متغیرهای بسیاری مانند ترکیب شیمیایی الکترولیت، pH، چگالی جریان، پتانسیل رسوب‌دهی، مدت زمان رسوب‌دهی و افزودنی‌ها بر خواص نهایی لایه‌های رسوبی اثرگذار است [۴].

رسوب‌دهی الکتریکی لایه‌های نازک کادمیوم به‌طور گسترده‌ای برای پوشش‌های حفاظتی بر روی سطح فولادها مورد استفاده قرار می‌گیرند. کادمیوم فلزی بسیار سمی است و این پوشش در اکثر موارد از الکترولیت‌های پایه سیانیدی بسیار خطرناک به‌دست می‌آید. پوشش‌های منگنز و آلیاژهای آن به‌دلیل پایین بودن پتانسیل اکسایش-کاهش، رفتار تریبولوژیکی مناسب و خواص مکانیکی خوب، جایگزین مناسبی به‌جای پوشش‌های کادمیوم بر روی زیر لایه فولادی هستند [۵]. پوشش منگنز خالص به‌دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی بالا و ماهیت ترد و شکننده به‌عنوان یک پوشش مناسب و محافظ مورد توجه قرار نمی‌گیرد. ماهیت ترد و شکننده پوشش الکترو رسوب منگنز خالص ناشی از تبدیل فازی است که در دمای اتاق رخ می‌دهد به‌گونه‌ای که منگنز  $\gamma$  رسوب داده شده نرم و انعطاف پذیر با ساختمان بلوری

(CT) به منگنز  $\alpha$  ترد و شکننده با ساختمان بلوری (BCC) تبدیل می‌شود [۶]. آلیاژسازی منگنز با سایر فلزات نجیب مانند مس، قلع و عناصر گروه آهن سبب کاهش واکنش‌پذیری شیمیایی منگنز و بهبود خواص پوشش‌های ایجاد شده می‌شود [۷-۹]. رسوب‌دهی هم‌زمان منگنز با فلزات FCC مانند مس بطور مؤثری از این تبدیل فاز جلوگیری می‌کند.

پژوهش‌های اخیر بر ایجاد پوشش‌های آب‌کاری الکتریکی منگنز-مس متمرکز شده‌اند. گراهام و گرولی<sup>۱</sup> لایه‌های نازک الکترورسوبی آلیاژی منگنز-مس از حمام آمونیومی را مورد بررسی قرار دادند [۱۰]. در سال‌های اخیر الکترورسوب‌دهی پوشش‌های منگنز-مس از حمام ساده سولفات در pH های مختلف و تغییر در ترکیب شیمیایی الکترولیت مورد بررسی قرار گرفته است. گزارش شده است که رسوب‌دهی هم‌زمان منگنز با مس از تبدیل فاز در دمای اتاق جلوگیری می‌کند. پوشش‌های ایجاد شده خاصیت روئین (پسیو) و حفاظتی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهند [۱۱]. در سال‌های اخیر پوشش‌های آلیاژی منگنز-مس با انجام فرایند رسوب‌دهی الکتریکی پالسی مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش زمان‌های کوتاه استراحت (۵ms) سبب افزایش بازده جریان کاتدی شده و مقدار مس موجود در پوشش به کمتر از ۵٪ می‌رسد [۱۲]. با توجه به پژوهش‌های انجام شده در مورد بررسی تاثیر متغیرهایی مانند نوع چگالی جریان، pH و نوع حمام آب‌کاری، هدف از انجام این پژوهش بررسی اثرات دامنه وسیعی از چگالی جریان مستقیم بر ریخت (مورفولوژی)، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه و ساختار بلوری پوشش‌های منگنز-مس با روش رسوب‌دهی الکتریکی بود که برای اولین بار در ایران مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آب کاری الکتریکی برای رسوب دهی پوشش آلیاژی منگنز- مس

ترکیب شیمیایی	غلظت (grL-1)
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O(Merk, >99%)	۱/۲۴۷
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O(Merk, >98%)	۹/۹۶۵
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .SO <sub>4</sub> (Merk, >99%)	۱۳/۲

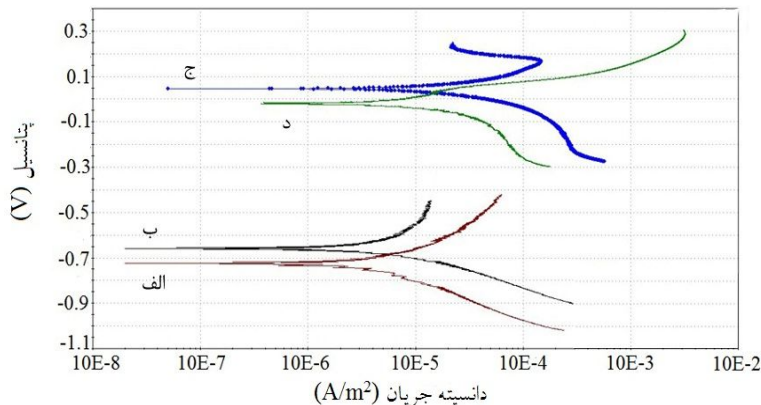
جدول ۲- شرایط رسوب دهی الکتریکی پوشش های منگنز- مس

مغیر	مقادیر
چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	۱۵۰-۲۵۰-۴۰۰-۵۵۰-۷۰۰-۸۵۰-۱۰۰۰
pH	۶/۴
مدت زمان رسوب دهی (min)	۱۵
دما (°C)	۳±۳۰

## ۲. مواد و روش پژوهش

در این پژوهش از فولاد زنگ نزن آستنیتی 304 با ترکیب شیمیایی Ni ۷/۹۶ %، Mn ۱/۶۶ %، Si ۰/۷۳ %، C ۰/۱۱ %، Cr ۱۸/۲۴ % و ابعاد (mm<sup>3</sup>) ۱۰×۱۰×۲ به عنوان زیرلایه استفاده شده است. نمونه ها به سیم مسی لحیم شده، به صورت مکانیکی تا سنباده ۱۲۰۰ صیقل داده شده، سپس به مدت ۵ دقیقه در محلول استون در دمای اتاق چربی زدایی شدند. برای اسیدشویی و فعال سازی سطح، نمونه ها به مدت ۱۰ ثانیه در حمام ۱۰% اسید سولفوریک قرار گرفتند [۱۳]. رسوب گذاری در حمامی که ترکیب آن در جدول ۱ نشان داده شده است، انجام گرفت. pH حمام با استفاده از سود ۳ مولار و اسید سولفوریک تنظیم شد. پوشش دهی با کمک الکترو د پلاتین به عنوان آند انجام شد. شرایط رسوب دهی از حمام آب کاری در جدول ۲ گزارش شده است. به منظور پوشش دهی با جریان مستقیم از دستگاه DC Power supply Prova 8000 استفاده شد. به منظور انجام آزمون امپدانس از دستگاه رسپانسر EG&G AC مدل ۱۰۲۵ متصل به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل ۲۶۳ A و از الکترو د پلاتین به عنوان الکترو د کمکی و

الکترو د کالومل اشباع به عنوان مرجع استفاده شد. برای اسکن کاتدی به آندی و نرخ روبش در آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک کاتدی ۱mV/s انتخاب شد. اندازه دانه های پوشش فوق و آنالیز فازی با الگوی حاصل از دستگاه پراش اشعه ایکس Philips مدل X'pert بررسی شد. متغیرهای عملیاتی این دستگاه شامل تابش پرتو (Cu  $\alpha_1$  ( $\lambda=1.5405\text{\AA}$ )) در محدوده ۹۵° - ۳۵° بود. اندازه دانه پوشش ها با اندازه گیری عرض قله (۱۰۱) Mn در نیمه ارتفاع<sup>۲</sup> و با استفاده از قانون شرر<sup>۳</sup> محاسبه شد [۱۴]. برای این کار از نرم افزار سیگما پلات استفاده و معادله گوسین چهار متغیری برای برازش منحنی<sup>۴</sup> مطابق با قله مورد نظر استفاده شد. خطای پهن شدگی پیک مربوط به دستگاه با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از قرص سیلیکون و رابطه گوسین- گونچی<sup>۵</sup> محاسبه شد. از تابع گوسی چهار متغیره برای برازش منحنی استفاده شد. برای ریخت شناسی پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی Cam Scan مدل mV2300 استفاده شد. برای بررسی میزان عناصر فلزی رسوب داده شده از دتکتور طیف سنج انرژی انتشاری اشعه ایکس (EDS) متصل به دستگاه فوق استفاده شد.

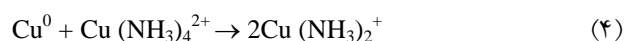
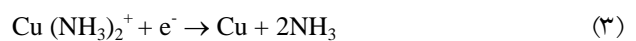
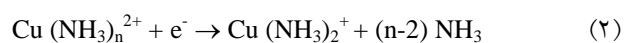
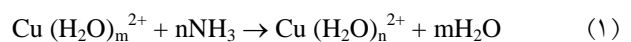


شکل ۱- رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مس و منگنز خالص در محلول‌های حاوی  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  و  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در حضور و عدم حضور  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : الف)  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ب)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 < \text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ج)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و د)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

### ۳- نتایج و بحث

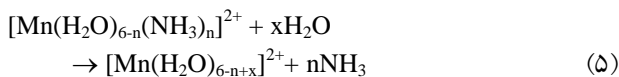
#### ۳-۱- بررسی رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل (۱) رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کاتدی مس و منگنز خالص از حمامی در حضور و عدم حضور سولفات آمونیوم را در حالی که پتانسیل نسبت به الکترود مرجع کالومل سنجیده می‌شد، نشان می‌دهد. سولفات آمونیوم  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  یک افزودنی بسیار مهم برای افزایش انحلال‌پذیری مس به‌وسیله تشکیل کمپلکس‌های بسیار پایدار  $\text{Cu}^+$  و  $\text{Cu}^{2+}$  در محلول‌های آبی به‌شمار می‌آید [۱۵]. بر اساس واکنش (۱)، کمپلکس‌های معمول آمونیا در محلول‌های آبی آلکینی حاوی مس، به شکل  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  ( $n=1, \dots, 5$ ) هستند. بنابر این بر طبق واکنش‌های پیشنهادی (واکنش‌های ۲ تا ۴)، غلظت گونه دی‌آمین کوپروس در محلول افزایش می‌یابد [۱۵-۱۷].

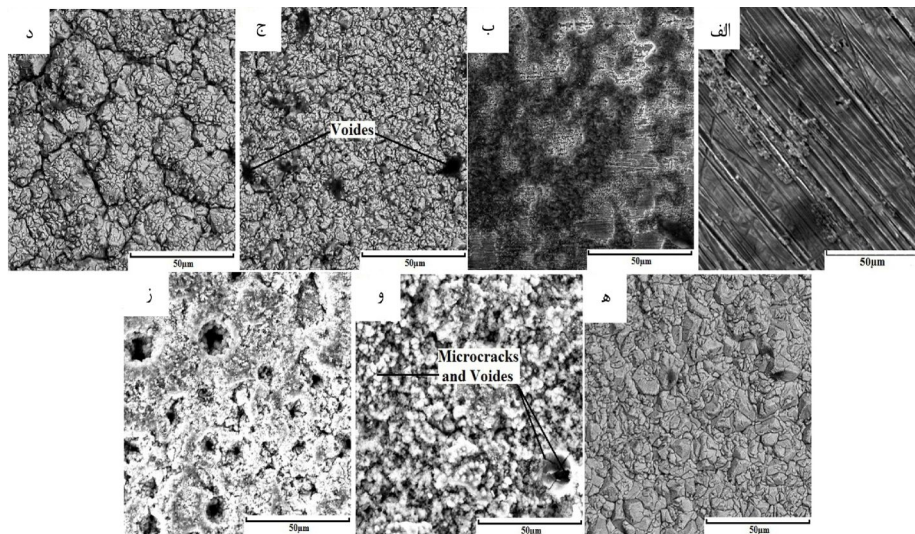


در الکترولیت‌های آبی حاوی سولفات منگنز و سولفات آمونیوم، یون  $\text{Mn}^{2+}$  به‌صورت کمپلکس‌های  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  و  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_{x-1-6}]^{2+}$  است. طبق واکنش‌های ۵ و ۶ احتمال اینکه احیا یون‌های  $\text{Mn}^{2+}$  توسط نفوذ یون‌های منگنز از کمپلکس‌های حاوی  $\text{Mn}^{2+}$  با انجام این

مکانیزم صورت گیرد، بسیار زیاد است [۱۸-۲۱].



با اضافه شدن سولفات آمونیوم به حمام آب‌کاری الکتریکی، فرایند رسوب‌دهی هم‌زمان منگنز با مس با ایجاد کمپلکس‌های مناسبی از  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  بهبود پیدا می‌کند. آمونیوم سولفات مورد استفاده در حمام، سبب بهبود هدایت الکتریکی و افزایش بازده جریان شده و در محدوده pH برابر با ۳-۲ و ۸-۶ نقش بافر را دارد. بر اساس محاسبات صورت گرفته با معادله نرنست و همچنین پژوهش‌های انجام شده [۱۲ و ۲۲]، پتانسیل احیاء یون‌های مس و منگنز به‌ترتیب در حدود ۰/۰۴۵- و  $1/18 V_{\text{SCE}}$  است. نتایج گزارش شده نشان‌دهنده دور بودن پتانسیل احیاء این کاتیون‌ها از یکدیگر برای رسوب‌دهی الکتریکی هم‌زمان است. پتانسیل احیاء یون‌های مس  $0/45 V_{\text{SCE}}$  است که به پتانسیل محاسبه شده با معادله نرنست  $(-0/30 V_{\text{SCE}})$  نزدیک است. اضافه شدن سولفات آمونیوم پتانسیل احیاء  $\text{Cu}^{2+}$  را به سمت مقادیر مثبت‌تر سوق می‌دهد  $(-0/20 V_{\text{SCE}})$ . از طرفی با اضافه شدن سولفات آمونیوم، پتانسیل احیاء  $\text{Mn}^{2+}$  به‌سوی مقادیر منفی‌تر هدایت می‌شود. بنابراین پتانسیل احیاء منگنز و مس به یکدیگر نزدیک شده و رسوب‌دهی هم‌زمان امکان‌پذیر می‌شود. نتایج کسب شده از بررسی‌های پلاریزاسیون



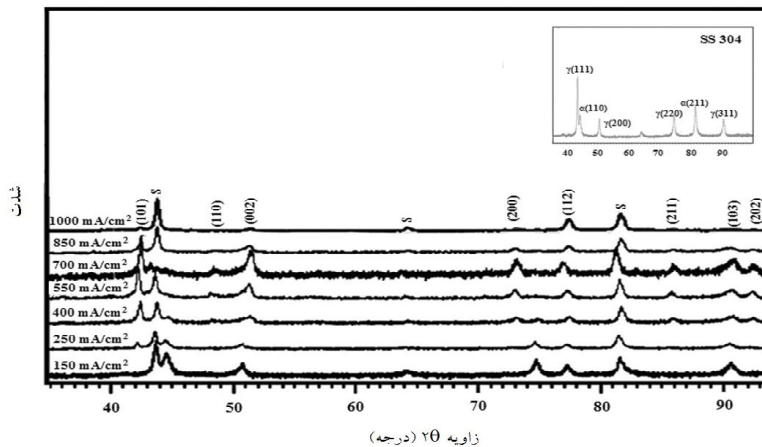
شکل ۲- تصاویر SEM پوشش‌های الکتروسوبی منگنز- مس در چگالی جریان‌های مختلف: الف)  $150 \text{ mA/cm}^2$ ، ب)  $250 \text{ mA/cm}^2$ ، ج)  $400 \text{ mA/cm}^2$ ، د)  $550 \text{ mA/cm}^2$ ، ه)  $700 \text{ mA/cm}^2$ ، و)  $850 \text{ mA/cm}^2$ ، ز)  $1000 \text{ mA/cm}^2$  در مدت زمان رسوب‌دهی  $900 \text{ s}$

چگالی جریان بهینه  $700 \text{ mA/cm}^2$  پوشش‌ها ظاهری نقره‌ای مات و کاملاً فشرده و یکنواخت دارند. لایه‌های نازک الکتروسوبی به‌دست آمده در چگالی جریان‌های  $850 \text{ mA/cm}^2$  -  $1000 \text{ mA/cm}^2$  دارای حفره‌ها و میکروتکرک‌ها هستند. تنش‌های داخلی ناشی از افزایش ضخامت پوشش [۲۳] و تردی هیدروژنی ناشی از احیا سریع هیدروژن سبب ایجاد میکروتکرک‌ها در سطح پوشش می‌شود. با توجه به نتایج استخراج شده از آنالیز EDS مربوط به پوشش‌های حاصل از چگالی جریان‌های مختلف رسوب‌دهی (جدول ۳) مشاهده می‌شود که مقدار مس با افزایش چگالی جریان کاهش می‌یابد. غلظت بسیار کمی از عناصر نجیب مانند مس در محلول الکترولیت سبب کنترل نرخ رسوب‌دهی با فرایند انتقال جرم می‌شود. زمانی که چگالی جریان کاری بالاتر از چگالی جریان حدی برای رسوب‌دهی مس باشد، رسوب‌دهی هم‌زمان منگنز و مس رخ می‌دهد. این در حالی است که مقدار منگنز موجود در پوشش بیشتر است [۱۲ و ۲۴]. در چگالی جریان‌های بالا، پایین بودن مقدار مس در پوشش به این دلیل است که در چگالی جریان‌های پایین، واکنش تحت کنترل فعال‌سازی (اکتیواسیون) است. با افزایش چگالی جریان، واکنش تحت کنترل نفوذ خواهد بود. از این رو با توجه به این که غلظت اجزای فعال

پتانسیودینامیک نشان می‌دهد که رسوب‌دهی هم‌زمان منگنز و مس و تشکیل آلیاژهای Mn-Cu با ترکیب شیمیایی متفاوت با تغییر چگالی جریان رسوب‌دهی امکان‌پذیر است.

### ۲-۳- ریخت‌شناسی و بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

پوشش‌های آلیاژی منگنز- مس در چگالی جریان‌های مختلف دارای ریخت‌های متفاوتی هستند. شکل (۲) روند تغییرات مختلف رسوب‌دهی الکتریکی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود در چگالی جریان  $150 \text{ mA/cm}^2$ ، فلس‌های کوچکی از ذرات پوشش بر روی سطح زیر لایه شروع به جوانه‌زنی می‌کنند. با افزایش چگالی جریان، پوشش گسترش پیدا می‌کند تا اینکه تمام سطح را پوشش دهد و یک لایه پیوسته را ایجاد کند ( $250 \text{ mA/cm}^2$  -  $400 \text{ mA/cm}^2$ ). در چگالی جریان  $400 \text{ mA/cm}^2$  یک لایه نازک پیوسته که دارای تعدادی حفره است بر روی زیر لایه شکل می‌گیرد. حضور این حفره‌ها احتمالاً به دلیل وجود چگالی بالایی از نواقص و عیوب است. با افزایش چگالی جریان به  $550 \text{ mA/cm}^2$  تعداد حفره‌های موجود در پوشش کاهش می‌یابد و ذرات رسوب یافته در مناطق مختلف پوشش رفتار کلوخه شدن<sup>۶</sup> را نشان می‌دهند. در



شکل ۳- الگوی XRD پوشش‌های الکترورسوبی Mn-Cu ایجاد شده بر زیر لایه SS304 در چگالی جریان‌های مختلف رسوب‌دهی

جدول ۳- نتایج حاصل از طیف سنجی انرژی انتشاری اشعه ایکس پوشش‌های منگنز- مس

چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	مقدار مس (wt%)	مقدار منگنز (wt%)
۱۵۰	۹۸/۲	۱/۸
۲۵۰	۹۵/۴	۴/۶
۴۰۰	۶۰/۱	۳۹/۹
۵۵۰	۴۸/۶	۵۱/۴
۷۰۰	۳۵/۲	۶۴/۸
۸۵۰	۲۶/۰	۷۴/۰
۱۰۰۰	۱۶/۵	۸۳/۵

پوشش‌های الکترورسوبی منگنز- مس قله‌های (۱۰۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲) و (۱۰۳) از فاز Mn- $\gamma$  را به‌خوبی نشان می‌دهد. حذف یا کاهش در شدت بعضی از قله‌های مشخص شده در الگوی اشعه ایکس زیرلایه SS304 ناشی از تشکیل پوشش بر روی زیرلایه است. در الگوی تفرق اشعه ایکس پوشش‌ها قله‌هایی با شدت کم از زیرلایه مشاهده می‌شود که احتمالاً به ضخامت کم پوشش‌ها در بعضی از نقاط سطح مربوط است. منگنز دارای آلوتروپی‌های مختلف است. اما در پوشش‌های رسوب الکتریکی در دمای اتاق، ساختار عمدتاً به‌صورت Mn- $\gamma$  گزارش شده است [۲۸ و ۲۹]. حضور مس در پوشش آلیاژی منگنز- مس سبب پایداری فاز Mn- $\gamma$  می‌شود. الگوهای XRD به‌دست آمده در شکل (۳) نشان دهنده فاز  $\gamma$  که فازی نرم و

الکتروشیمیایی حاوی عنصر مس در فصل مشترک الکتروود و الکترولیت کمتر و تشکیل این اجزا نسبت به بقیه کمپلکس‌ها مشکل‌تر است، نفوذ این اجزا به سمت کاتد مشکل‌تر بوده، شرایط برای رسوب گذاری مس دشوار می‌شود [۲۵].

### ۳-۳- بررسی ساختار بلوری و اندازه دانه

آنالیز تفرق اشعه ایکس پوشش‌های منگنز- مس در چگالی جریان‌های متفاوت و زیرلایه SS304 در شکل (۳) نشان داده شده است. در الگوی تفرق اشعه ایکس زیرلایه بدون پوشش، فازهای Fe( $\alpha$ ) مارتنزیت و Fe( $\gamma$ ) آستنیت به‌راحتی قابل مشاهده است. فازهای مشخص شده از زیرلایه با نتایج پژوهش‌های سایر پژوهشگران [۲۶ و ۲۷] هماهنگ است. الگوی XRD

جدول ۴- ترکیب شیمیایی و اندازه دانه پوشش‌های منگنز- مس

اندازه دانه پوشش (nm)	مقدار مس (%at)	چگالی جریان ( $\text{mAcm}^{-2}$ )
۲۷	۸۸/۹۲	۱۵۰
۱۵	۷۵/۳۷	۲۵۰
۲۳	۵۰/۰۲	۴۰۰
۱۳	۲۵/۸۱	۵۵۰
۱۵	۱۸/۹۲	۷۰۰
۱۹	۱۷/۸۰	۸۵۰
۲۸	۱۴/۵۶	۱۰۰۰

انتقال یون به محل‌های تراس<sup>۷</sup> (مرحله ۱)، نفوذ سطحی یون‌های جذب شده به محل‌های پله‌ای<sup>۸</sup> (مرحله ۲) و نفوذ سطحی یون‌های جذب شده به محل‌های لبه<sup>۹</sup> (مرحله ۳). افزایش نفوذ سطحی یون‌های جذب سطحی شده می‌تواند جریان یون‌های جذب سطحی شده به محل‌های فعال رشد (مثلاً محل‌های کینگ) را افزایش دهد و در نتیجه فرایند رشد دانه را تسریع کند [۳۰]. بر اساس پیشنهاد ولمر- وبر عامل مؤثر دیگر بر اندازه دانه، سد انرژی جوانه زنی است. این عامل نیز می‌تواند به وسیله پتانسیل کاتدی تحت تاثیر قرار گیرد. انرژی سد جوانه‌زنی، به صورت معکوس به مربع اورپتانسیل رسوب‌گذاری ( $1/\eta^2$ ) در مورد جوانه‌زنی سه بعدی و همچنین به معکوس قدرمطلق اورپتانسیل رسوب‌گذاری ( $1/\eta$ ) برای جوانه‌زنی دو بعدی وابسته است. بنابراین با کاهش پتانسیل کاتدی انتظار می‌رود که نرخ جوانه زنی افزایش یابد [۳۱]. براساس بحث فوق انتظار می‌رود که با کاهش پتانسیل کاتدی، انرژی فعال‌سازی جوانه‌زنی کاهش یابد و در نتیجه سرعت جوانه زنی افزایش یافته، دانه‌های ریزتری به دست آید. از طرفی، به دلیل بالا بودن چگالی جریان کاری، جذب سطحی ناخالصی‌های اتمی و یا یونی از داخل الکترولیت روی سطح بلوری در حال رشد، سبب قفل شدن و جلوگیری از ادامه رشد بلوری می‌شود و این عامل نیز سبب ریز شدن دانه‌ها خواهد شد. در واقع رقابت بین این عوامل می‌تواند مشخص‌کننده روند تغییرات اندازه دانه‌ها باشد.

انعطاف‌پذیر است، در پوشش‌های منگنز- مس در چگالی جریان‌های مختلف است. با افزایش چگالی جریان قله‌های اصلی تفرق پهن تر می‌شود که می‌تواند دلیلی بر تبدیل ساختار به حالت غیربلوری و کاهش در اندازه دانه باشد. این نتایج با یافته‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۲) کاملاً هماهنگ است. مشاهده تعداد کمی از پیک‌های تفرق مربوط به  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{MnO}_2$  به دلیل بالا بودن اکتیویته شیمیایی منگنز تازه رسوب داده شده از الکترولیت است [۱۰]. حضور مقادیر ناچیزی از مس در پوشش الکتروروسی می‌تواند مس مانع از تبدیل فاز  $\gamma$ -Mn نرم و انعطاف‌پذیر به  $\alpha$ -Mn ترد و شکننده می‌شود [۱۱]. اندازه دانه پوشش‌ها با استفاده از الگوی پراش، قله  $\text{Mn}(101)$  مربوط به منگنز و رابطه شرر (رابطه ۱) محاسبه شد.

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

در معادله فوق  $\alpha$ ، و  $\lambda$  به ترتیب زاویه پراش، پهنای پیک در نصف ارتفاع و طول موج اشعه ایکس هستند. نتایج به دست آمده از محاسبه اندازه دانه پوشش‌ها با استفاده از معادله شرر قله  $\text{Mn}(101)$  در جدول (۴) نشان می‌دهد که اندازه دانه پوشش‌های منگنز- مس با افزایش چگالی جریان تقریباً ثابت می‌ماند. با افزایش چگالی جریان رسوب‌دهی، نفوذ سطحی یون‌ها افزایش می‌یابد. فرایند انتقال بار در حین رسوب‌گذاری الکتریکی در سه مرحله پیش می‌رود. این مراحل عبارتند از

## نتیجه گیری

سولفات آمونیوم به عنوان اصلی ترین ترکیب افزودنی به حمام آب کاری الکتریکی آلیاژ منگنز- مس به شمار می آید. اضافه شدن این ترکیب سبب نزدیک شدن پتانسیل احیا یون های منگنز و مس شده، رسوب دهی هم زمان آن ها را امکان پذیر می سازد. با افزایش چگالی جریان رسوب دهی، پوشش هایی پیوسته شامل لایه های فلزی متراکم و فشرده ایجاد می شود. ترکیب شیمیایی مناسب پوشش دارای مقادیر ۶۴/۸ و ۳۵/۲ درصد وزنی از

## واژه نامه

## مراجع

منگنز و مس می باشد و پوشش بهینه در چگالی جریان  $700 \text{ mA/cm}^2$  به وجود می آید. مبنای بهینه بودن پوشش ایجاد انعطاف پذیری بیشتر، کاهش تردی و شکنندگی و به دست آوردن سطحی با حداقل تخلخل، حفره و ترک های سطحی است. اندازه دانه های پوشش رسوب یافته با افزایش در چگالی جریان رسوب دهی تقریباً ثابت باقی می ماند. افزایش چگالی جریان رسوب دهی، با افزایش در مقدار منگنز و کاهش در مقدار مس همراه است.

- |                               |                     |          |
|-------------------------------|---------------------|----------|
| 1. Graham and Growle          | 5. FWHM             | 9. steps |
| 2. full width at half maximum | 6. Gaussian- Cauchy | 10. edge |
| 3. Scherrer                   | 7. agglomeration    |          |
| 4. curve fitting              | 8. trarce           |          |

- Zhang, K., Zhang, K., Li, H.X. and Chen, G.N., "Interface Fracture Behavior of Electroplated Coating on Metal Substrate Under Compressive Strain", *Materials Processes and Technology*, Vol. 209, pp. 1337–1341, 2009.
- Harutyunyan, V.S., Torossyan, A.R. and Aivazyan, A.P., "Deformations, Subgrain Structure, Dislocation Arrangement and Transition Layer Formation in Cu/Al Coating Deposited by Mechanochemical Technique", *Applied Surface Science*, Vol. 222, pp. 43–64, 2004.
- Rashwan, S. M., "Study on the Behavior of Zn-Co-Cu Alloy Electroplating", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 89, pp. 192–204, 2005.
- Karpuz, A., Kockar, H., Alper, M., Karaagac, O. and Hacıismailoglu, M., "Electrodeposited Ni-Co Films from Electrolytes with Different Co Contents", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 4005–4010, 2012.
- Gong, J. and Zangari, G., "Increase Metallic Character of Electrodeposited Mn Coatings Using Metal Ion Additives", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 7, pp. C91–C94, 2004.
- Endres, F., MacFarlane, D. and Abbott, A., *Electrodeposition from Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 2008.
- Srinivasan, K.N., Selvam, M. and Iyer, S.V.K., "Hydrogen Permeation During Zinc-Manganese Alloy Plating", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 23, pp. 358–363, 1993.
- Ananth, M.V., "Corrosion Studies on Electrodeposited Nickel-Manganese Coatings", *Transactions of the Institution of Metal Finishing*, Vol. 75, pp. 224–227, 1997.
- Stephen, A., Ananth, M.V. and Ravichendran, V., "Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni-Mn Alloys—Electrochemical Impedance Measurements", *Anti-corrosion Methods and Materials*, Vol. 46, pp. 117–121, 1999.
- Gong, J. and Zangari, G., "Electrodeposition and Characterization of Manganese Coatings", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 149, pp. C209–C217, 2002.
- Gong, J., Wei, G., Barnard, J.A. and Zangari, G., "Electrodeposition and Characterization of Sacrificial Copper-Manganese Alloy Coatings: part II. Structural, Mechanical and Corrosion-Resistance Properties", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 2705–2715, 2005.
- Mangolini, F., Magagnin, L. and Cavallotti, P.L., "Pulse Plating of Mn-Cu Alloys on Steel", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. C623–C628, 2006.
- Vander Voort, G.F., *Metallography and Microstructures*, 1st ed., ASM Metals Handbook, USA, 2004.
- Gyftou, P., Pavlatou, E. A. and Spyrellis, N., "Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Properties of Ni/nano-SiC Composites", *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 5910–5916, 2008.
- Nam, D., Kim, R., Han, D., Kim, J. and Kwon, H., "Effects of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and BTA on the Nanostructure of Copper Foam Prepared by Electrodeposition" *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 9397–9405, 2011.



16. Anderson, T.N., Dandapani, B.S. and Berry, J.M., "Hydrogen Evolution Studies in Neutral Media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 357, pp. 77–89, 1993.
17. Giannopoulou, I., Penias, D. and Paliaris, I.P., "Electrochemical Modeling and Study of Copper Deposition from Concentrated Ammoniacal Sulfate Solutions", *Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 58–66, 2009.
18. Reedijk, J. and Poeppelmeier, K., *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2nd ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2013.
19. Huerta, D., Zhouping, A., Luo, P. and Heusler, K.E., "Electrochemical Behaviour of Chromium, Molybdenum and Manganese in Liquid Ammonia", *Electrochimica Acta*, Vol. 39, pp. 2795–2797, 1994.
20. Ananth, M.V., "Corrosion Studies on Electrodeposited Nickel-Manganese Coatings", *Transactions of the Institution of Metal Finishing*, Vol. 75, pp. 224–227, 1997.
21. Sriveeraraghavn, S., Krishnan, R.M., Natarajan, S.R., Parthasaradhy, N.V. and Udupa, H.V.K., "Immersion Stripping of Nickel Deposits", *Metal Finishing*, Vol. 77, pp. 57–63, 1979.
22. Gong, J. and Zangari, G., "Electrodeposition of Sacrificial Tin-Manganese Alloy Coatings", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 344, pp. 268–278, 2003.
23. Lin, C.T. and Lung-Lin, K., "Effects of Current Density and Deposition Time on Electrical Resistivity of Electroplated Cu Layers", *Journal of Materials Science*, Vol. 15, pp. 757–762, 2004.
24. Bradley, P.E. and Landolt, D., "Surface Coverage Model for Pulse-Plating of Binary Alloys Exhibiting a Displacement Reaction", *Electrochimica Acta*, Vol. 42, pp. 993–1003, 1997.
25. Obradovic, M.D., Stevanovic, R.M. and Despic, A.R., "Electrochemical Deposition of Ni-W Alloys from Ammonia-Citrate Electrolyte", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 552, pp. 185–193, 2003.
26. Issartel, C., Buscail, H., Caudron, E., Cueff, R., Riffard, F., Perrier, S., Jacquet, P. and Lambertin, M., "Influence of Nitridation on the Oxidation of a 304 Steel at 800 °C", *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 2191–2201, 2004.
27. Pozio, A., Zaza, F., Masci, A. and Silva, R.F., "Bipolar Plate Materials for PEMFCs: A Conductivity and Stability Study", *Journal of Power Sources*, Vol. 179, pp. 631–639, 2008.
28. Wahab, M.A., *Solid State Physics: Structure and Properties of Materials*, 2nd ed., Narosa Publishing House, New Delhi, 2005.
29. Bruce King, R., *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
30. Deng, H., "Electrochemical Deposition of Nanocrystalline Copper and Copper-Based Composite Films", M.Sc. thesis, North Carolina State University, 2002.
31. Budevski, E., Staikov, G. and Lorenz, W.J., "Electrocrystallization: Nucleation and Growth Phenomena", *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 2559–2574, 2000.