



Semnan University



Research Article

## Microstructural and Corrosion Behavior Analysis of Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Deposited on St37 Steel by Electroplating in Electrolytes with Different pH Values

Parisa Zandi<sup>a</sup>, Hadi Ebrahimifar<sup>b,\*</sup>, Farhad Mohsenifar<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Engineering and Metallurgy, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

<sup>b</sup> Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

<sup>c</sup> Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Higher Education Complex of Bam, Bam, Kerman, Iran

### PAPER INFO

**Article history:**

Received: 28/Nov/2025

Revised: 14/Mar/2026

Accepted: 13/Apr/2026

**Keywords:**

Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating,  
Corrosion resistance,  
pH,  
Electroplating.

### ABSTRACT

In the present study, by varying the pH of the electroplating electrolyte, different Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings were deposited on an St37 steel substrate. After coating at pH values of 4.5, 5, and 5.5, the microstructure of the coatings was examined using a scanning electron microscope (SEM). The corrosion behavior of the test samples in 3.5 wt% sodium chloride solution was also evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that increasing the pH led to finer crystallite size and a higher amount of alumina particles in the coatings. Polarization data analysis also revealed that applying the coating reduced the corrosion current density of steel, with the coating deposited at pH=5.5 exhibiting the most significant reduction compared to the other coated samples. Furthermore, EIS results indicated that the charge transfer resistance of the coatings formed at pH values of 4.5, 5, and 5.5 was approximately 345, 547, and 682 Ω.cm<sup>2</sup>, respectively. These values confirm that the coating deposited at pH=5.5 has superior corrosion resistance compared to the others.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39869.2411>

© 2026 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Associate Professor, Materials Engineering Department. E-mail address: [hadi20ebrahimifar@gmail.com](mailto:hadi20ebrahimifar@gmail.com)  
**How to cite this article:** Zandi, P., Ebrahimifar, H. & Mohsenifar, F. (2026). Microstructural and Corrosion Behavior Analysis of Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Deposited on St37 Steel by Electroplating in Electrolytes with Different pH Values. *Applied Chemistry Today*, 21(78), 77-90. (in Persian)

## بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ایجاد شده روی

### فولاد St37 توسط روش آبکاری الکتریکی در الکترولیت‌های با pH متفاوت

پریسا زندی<sup>۱</sup>، هادی ابراهیمی‌فر\*<sup>۲</sup>، فرهاد محسنی‌فر<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

<sup>۲</sup> بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

<sup>۳</sup> گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی بم، بم، کرمان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۹/۰۷	در مطالعه حاضر با تغییر pH الکترولیت آبکاری، پوشش‌های کامپوزیتی Zn-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> متفاوتی روی زیرلایه فولادی St37 ایجاد شد. پس از پوشش‌دهی در pH های ۴/۵، ۵ و ۵/۵ ریزساختار پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همچنین رفتار خوردگی نمونه‌های آزمایش در محلول wt% ۳/۵ سدیم کلرید توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی شدند. نتایج نشان داد با افزایش pH اندازه کریستالی پوشش ریزتر شده و میزان ذرات آلومینا افزایش یافت. تحلیل داده‌های پلاریزاسیون نیز نشان داد که اعمال پوشش منجر به کاهش چگالی جریان خوردگی فولاد می‌شود و این کاهش چگالی جریان برای نمونه پوشش داده شده در pH=۵/۵ نسبت به سایر نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر است. بررسی نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نیز نشان داد که مقاومت انتقال بار برای پوشش‌های تشکیل شده در pH های ۴/۵، ۵ و ۵/۵ تقریباً به ترتیب برابر با ۳۴۵، ۵۴۷ و ۶۸۲ Ω.cm <sup>2</sup> است؛ این مقادیر بیانگر مقاومت به خوردگی بالاتر نمونه پوشش داده در pH=۵/۵ نسبت به سایر نمونه‌ها است.
کلمات کلیدی: پوشش کامپوزیتی Zn-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> مقاومت به خوردگی، pH آبکاری الکتریکی.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2026.39869.2411>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

#### ۱- مقدمه

انواع مختلفی از پوشش‌های فلزی خالص و آلیاژی در صنعت استفاده می‌شود. از بین این پوشش‌ها، استفاده از پوشش‌های دوتایی پایه فلز Zn از جمله Zn-Co، Ni-Co، Zn-Ni و ... به دلیل مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی مناسب آنها در حال افزایش است [۱ و ۲]. این پوشش‌ها که نسبت به پوشش Zn خالص خواص مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند، از تکنیک‌های متعددی از قبیل آبکاری الکتریکی [۳]، آبکاری الکترولس [۴]، رسوب فیزیکی بخار [۵]، پاشش حرارتی [۶] و ... ایجاد می‌شوند. از بین این روش‌ها، آبکاری الکتریکی به دلیل سادگی بیشتر، هزینه کمتر، سرمایه‌گذاری اولیه پایین و تکرارپذیری بالا بدون نیاز به دماها و فشارهای بالا مرجح می‌باشد [۷]. در فرآیند آبکاری پوشش‌های آلیاژی پایه Zn، به عنوان مثال Zn-Co، پدیده نشست ناهنجار عناصر رخ می‌دهد. طی این پدیده رسوب عنصر فعال‌تر یعنی Zn نسبت به رسوب عنصر نجیب‌تر یعنی Co مرجح است به همین دلیل مقدار Co در پوشش Zn-Co بدست آمده از فرآیند آبکاری معمولاً پایین است [۸]. چندین

فرضیه برای توضیح نشست ناهنجار در آلیاژهای دوتایی ارائه شده است. این فرضیه‌ها بر پدیده‌هایی که در سطح کاتد رخ می‌دهند، تمرکز دارند. دامز<sup>۱</sup> [۹] و همکارانش هم‌رسوبی ناهنجار در آلیاژ Fe-Ni را بررسی کردند و نتیجه گرفتند که با تشکیل هیدروکسید آهن روی سطح الکتروود از تخلیه نیکل جلوگیری می‌شود. هیگاشی<sup>۲</sup> [۱۰] و همکارانش و همچنین یونوس<sup>۳</sup> [۱۱] و همکارانش مکانیزم «بازدارندگی هیدروکسیدی» را برای توضیح نشست ناهنجار آلیاژ Zn-Co در یک حمام سولفاتی پیشنهاد کردند. در این حالت، از تخلیه کبالت توسط تشکیل لایه‌ای از هیدروکسید روی که در برابر انتقال یونهای Co<sup>2+</sup> مقاومت ایجاد می‌کند، ممانعت می‌شود. در مقابل، Co(OH)<sub>2</sub> تشکیل نمی‌شود زیرا pH به مقدار بحرانی لازم برای رسوب‌گذاری نمی‌رسد.

پوشش‌های آلیاژهای حاوی Zn، نسبت به زیرلایه فولادی رفتار آندی از خود نشان می‌دهند. در این حالت پوشش با نرخ خوردگی پایین به عنوان یک فیلم فداشونده از سطح فولاد محافظت می‌کند. تحقیقات نشان داده است که پوشش آلیاژی باید حاوی میزان بالایی از روی باشند تا بتوانند پتانسیل منفی کافی نسبت به زیرلایه فولادی را حفظ کند و در عین حال با دارا بودن مقادیر کم از عناصر دیگر (Fe و Ni، Co) پتانسیل خوردگی را تغییر داده و آن را به مقادیری نجیب‌تر از پتانسیل خوردگی پوشش‌های روی خالص منتقل کند و در نتیجه مقاومت به خوردگی بهتری فراهم نماید [۱۳ و ۱۲]. همچنین نشان داده شده است که بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌های آلیاژی نسبت به پوشش روی خالص نه تنها به تشکیل محلول جامد بین روی و عناصر کبالت، نیکل و آهن مربوط است بلکه نوع و ترکیب محصولات خوردگی نقش ویژه‌ای در این زمینه دارند [۱۴ و ۱۵]. به طور کلی نرخ خوردگی فولادها در حضور یک پوشش آلیاژی عمدتاً به ترکیب شیمیایی پوشش، یکنواختی و انسجام پوشش و همچنین نوع و شدت محیط خورنده بستگی دارد؛ به همین دلیل تغییر پارامترهای فرآیند آبکاری از قبیل دانسیته جریان، pH، دما و زمان آبکاری و ترکیب شیمیایی الکتروولیت، جهت دستیابی پوشش‌های آلیاژی پایه روی با ریزساختار و رفتار خوردگی مناسب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۶-۱۸].

اثر pH روی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های Zn-Co توسط برخی محققان انجام شده است. اهمیت اثر تغییرات pH الکتروولیت روی رفتار پوشش Zn-Co به این دلیل است که مکانیزم تشکیل این پوشش بر پایه تشکیل لایه هیدروکسید روی در کاتد در اثر افزایش pH است [۱۹]. ژانگ<sup>۴</sup> [۲۰] و همکارانش نشان دادند که با افزایش pH حمام‌های کلریدی آبکاری پوشش Zn-Co اثر قابل توجهی در تغییر درصد وزنی کبالت در پوشش مشاهده نشد. ماهیو<sup>۵</sup> [۲۱] و همکارانش نیز مطالعه‌ای

<sup>1</sup> Dahms

<sup>2</sup> Higashi

<sup>3</sup> Yunus

<sup>4</sup> Zhang

<sup>5</sup> Mahieu

روی حمام‌های اسیدی سولفاتی انجام دادند و نشان دادند که با افزایش مقدار pH از ۲ تا ۴، درصد کبات در پوشش افزایش یافت. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی زیر لایه فولادی St37 ایجاد نشده است. انتظار می‌رود به عنوان یک نوآوری با بهینه نمودن ترکیب شیمیایی و pH حمام آبکاری و همچنین با اضافه نمودن ذرات آلومینا مقاومت به خوردگی پوشش بهبود یابد. هدف از تحقیق حاضر ساخت پوشش کامپوزیتی Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش رسوب‌دهی الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم و بررسی تأثیر pH بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش بود.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق قطعات فولاد St37 به ضخامت ۳mm و سطح مقطع ۳mm × ۳mm به عنوان کاتد در سل آبکاری استفاده شدند. ترکیب شیمیایی این فولاد (بر حسب درصد وزنی) شامل ۰/۱۵ کربن، ۰/۳۷ سیلیسیم، ۰/۷۱ منگنز و مابقی آهن است. مراحل آماده سازی سطح کاتد به ترتیب شامل پولیش با کاغذ سنباده تا شماره ۲۵۰۰، چربیگیری آلتراسونیک در محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه بود. فعالسازی سطح نمونه‌ها قبل از آبکاری در محلول سولفوریک اسید ۱۰٪ به مدت ۷۰ ثانیه انجام شد. فعالسازی سطح به پیوند بهتر پوشش با زیرلایه کمک می‌کند. تنظیم pH الکترولیت قبل و حین آبکاری توسط سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید انجام شد. مقدار الکترولیت مورد استفاده در سل آبکاری برای ایجاد پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی هر نمونه ۱۰۰ میلی لیتر، دمای حمام ۴۰°C، چگالی جریان ۱۵ mA.cm<sup>-2</sup> و زمان آبکاری ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. برای آماده‌سازی حمام آبکاری ۱۳۵ gL<sup>-1</sup> روی کلرید (ZnCl<sub>2</sub>)، ۱۱۳ gL<sup>-1</sup> کبات کلرید (CoCl<sub>2</sub>)، ۱۹۳ gL<sup>-1</sup> پتاسیم کلرید (KCl) و ۳۰ gL<sup>-1</sup> بوریک اسید (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) به طور کامل در آب مقطر دو بار یونیزه شده حل شدند. سپس ۷۰ gL<sup>-1</sup> آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) نیز به محلول اضافه شد و هم زدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. متفرق نمودن ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> جهت جلوگیری از آگلومره شدن به مدت ۲۰ دقیقه و توسط همزن آلتراسونیک انجام شد. جهت دستیابی به pH بهینه پوشش‌دهی، فرآیند پوشش‌دهی در pHهای ۴/۵، ۵ و ۵/۵ انجام گرفت. انتخاب بازه مناسب برای پوشش‌دهی با توجه به تحقیقات گذشته صورت گرفته است [۱۹، ۲۲]. جهت بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Camscan MV2300 استفاده شد. شناسایی فازهای موجود در پوشش‌ها توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با دستگاه Philips X'Pert High Score diffractometer با استفاده از Cu Kα (k = 1.5405 Å) انجام شد. آزمایش‌های خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات EG&G که توسط نرم‌افزار PowerSuite کنترل می‌شد، انجام شدند. به منظور انجام این آزمایشات از یک سلول خوردگی سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان الکترود کمکی، کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود

کاری استفاده گردید. همه آزمایش‌ها در محلول ۳/۵ wt% سدیم کلرید در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در پتانسیل مدار باز پایدار شدند و سپس آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام گرفت. در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پلاریزاسیون از پتانسیل خوردگی با نرخ روبش  $1 \text{ mVs}^{-1}$  در جهت‌های آندی و کاتدی انجام شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در پتانسیل خوردگی و در بازه فرکانسی  $10^{-2}$  -  $10^5 \text{ Hz}$  با دامنه تحریک  $5 \text{ mV}$  انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر pH روی ریزساختار پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

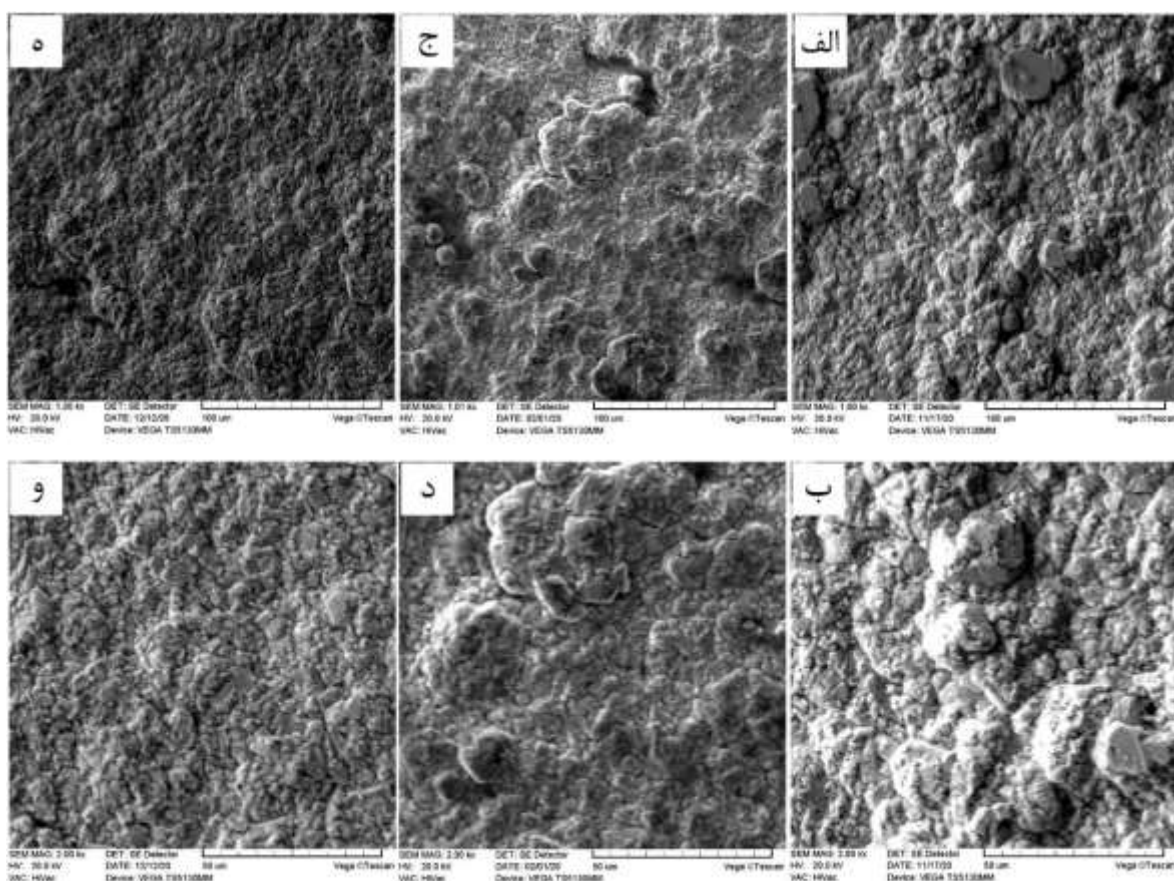
به‌طور کلی مکانیزم تشکیل پوشش آلیاژی کبالت-روی توسط فرآیند آبکاری به این صورت است که به دلیل نجیب‌تر بودن فلز کبالت نسبت به فلز روی انتظار می‌رود که در نشست آلیاژ، کبالت درصد بالاتری از پوشش را به خود اختصاص دهد باشد اما در عمل عکس این قضیه صورت می‌گیرد و نشست غیرعادی رخ می‌دهد؛ در این حالت به دلیل تشکیل هیدروکسید روی در نزدیکی کاتد، یون‌های روی از طریق این لایه هیدروکسیدی می‌توانند روی سطح کاتد رسوب کنند. با از بین رفتن این لایه هیدروکسیدی، احیاء یون‌های کبالت و هیدروژن رخ می‌دهد. با احیاء یون‌های هیدروژن، شرایط برای تشکیل مجدد لایه هیدروکسید روی فراهم می‌شود و مراحل قبل مجدداً تکرار می‌شود. براساس مکانیزم بازدارندگی هیدروکسید، یون‌های کبالت باید از میان لایه هیدروکسید روی نفوذ کرده و بعد از رسیدن به سطح کاتد احیاء گردند و در نتیجه احیاء کبالت نسبت به روی بسیار کمتر رخ می‌دهد [۱۰]. جهت بررسی اثر pH حمام آبکاری روی ریزساختار پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ایجاد شده روی فولاد St37، پوشش‌های مختلفی در pHهای ۴/۵، ۵ و ۵/۵ روی سطح فولاد اعمال شدند. شکل ۱ تصاویر SEM از سطح این پوشش‌ها را در دو بزرگنمایی مختلف (۱۰۰۰ برابر و ۲۰۰۰ برابر) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود مورفولوژی پوشش‌ها به صورت گل‌کلمی می‌باشد و با افزایش pH، مورفولوژی پوشش منسجم‌تر و اندازه کریستالی آن ریزتر می‌شود. در جدول ۱ نیز ترکیب شیمیایی این پوشش‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در تمامی pHها پوشش غنی از عنصر روی است؛ که دلیل آن مرتبط با مکانیزم نشست ناهنجار در پوشش‌های آلیاژی فلز روی است؛ به گونه‌ای که در این حالت نشست Zn از طریق هیدروکسید روی ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) تشکیل شده در مجاورت سطح کاتد است [۱۰]. مقدار عنصر کبالت نیز با افزایش pH کاهش یافته است. این موضوع می‌تواند به این دلیل باشد که در pHهای پایین‌تر نیروی محرکه احیاء  $\text{H}_2$  به اندازه‌ای کم است که امکان رسوب ترجیحی کبالت در پوشش فراهم‌تر است، در حالی که با افزایش pH موضعی در مجاورت سطح کاتد، تشکیل هیدروکسید روی طبق واکنش‌های زیر افزایش یافته و در نتیجه با غالب شدن مکانیزم نشست ناهنجار در تشکیل پوشش، مقدار عناصر کبالت و روی در پوشش به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد [۲۳ و ۲۴].





تغییرات درصد آلومینا بر حسب pH نیز نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۴/۵ تا ۵، درصد ذرات آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد اما افزایش pH به ۵/۵ منجر به کاهش این ذرات در پوشش شده است.

تغییرات درصد وزنی ذرات آلومینا در pH های مختلف را می‌توان به ارتباط بین pH و پتانسیل زتا مرتبط دانست. پتانسیل زتا، پتانسیل الکتریکی لایه دوگانه است و معیاری جهت بررسی هم‌رسوبی ذرات تقویت‌کننده در پوشش‌های کامپوزیتی با استفاده از تعیین بار سطحی این ذرات در الکترولیت است. مقدار پتانسیل زتا متأثر از pH و قدرت یونی الکترولیت است. به طور کلی با کاهش pH و در نتیجه کاهش یون‌های هیدروکسید، سطح ذرات مثبت‌تر و برعکس با افزایش pH سطح ذرات منفی‌تر شده و سریعتر به سمت کاتد حرکت می‌کنند. از طرفی با افزایش بار سطحی ذرات، نیروی دافعه بیشتر شده و از تجمع آنها جلوگیری می‌گردد و در نتیجه، پایداری حمام بهبود می‌یابد [۲۶ و ۲۵]. با توجه به موارد بالا می‌توان گفت که با افزایش pH از ۴/۵ تا ۵ و پایداری بهتر حمام آبکاری درصد ذرات آلومینا در پوشش افزایش یافته است. کاهش مقدار ذرات آلومینا با افزایش pH به ۵/۵ می‌تواند در نتیجه کاهش یون‌های هیدروکسید در مجاورت کاتد به دلیل تشکیل روی هیدروکسید باشد [۲۷].

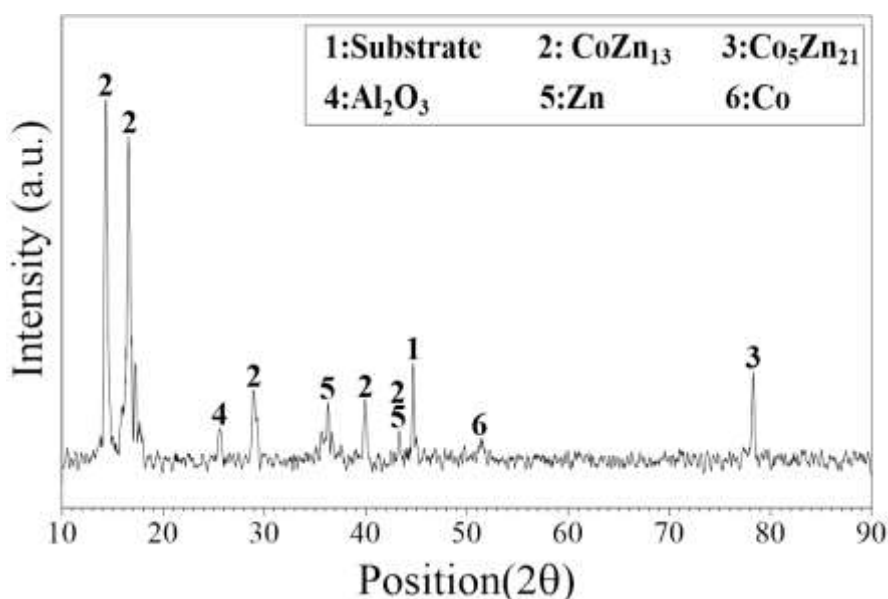


شکل ۱. تصاویر SEM از سطح پوشش‌های Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ایجاد شده در pH=۴/۵ (الف-ب)، pH=۵ (ج-د) و pH=۵/۵ (ه-و).

جدول ۱. آنالیز شیمیایی به دست آمده از پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pHهای متفاوت با استفاده از آنالیز EDX

pH	Zn (wt%)	Co (wt%)	Al (wt%)
۴/۵	۷۰/۴۱	۵/۳۷	۱/۵۳
۵	۷۱/۲۷	۳/۸۴	۲/۸۴
۵/۵	۷۲/۹۸	۲/۶۹	۲/۳۸

طیف پراش پرتو ایکس از نمونه پوشش داده شده در pH=۵/۵ در شکل ۲ نشان داده شده است. فاز بین فلزی CoZn<sub>13</sub> (JCPDS No. 29-0523) در پیک های ۲θ برابر با ۴۳/۳۸°، ۳۹/۹۸°، ۲۸/۹۶°، ۱۶/۵۶° و ۱۴/۳۶° به ترتیب مرتبط با صفحات (۰۲۰)، (۱۳۱)، (۲۲۰)، (۲۰۰) و (۱۱۰) شناسایی شد. تشکیل این فاز در پوشش آلیاژی Zn-Co توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [۲۸ و ۲۹]. همچنین پیک‌های زیرلایه Fe (JCPDS No. 06-0696) نیز به دلیل عمق نفوذ زیاد پرتو ایکس شناسایی شدند. سایر فازهای شناسایی شده شامل Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No. 15-0806)، Zn (JCPDS No. 04-0831)، Co (JCPDS No. 10-0173)، و Co<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (JCPDS No. 22-0521) بودند.



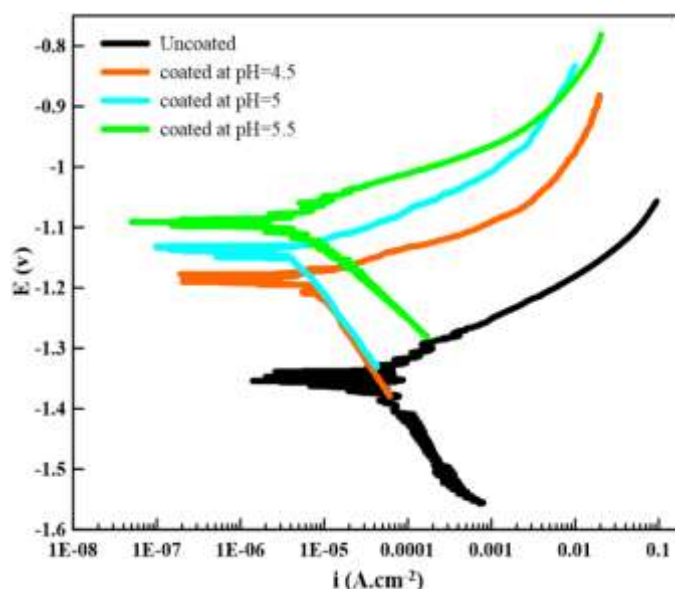
شکل ۲. طیف XRD از پوشش تشکیل شده در pH=۵/۵

### ۳-۲- تأثیر pH روی رفتار خوردگی پوشش Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (در محلول سدیم کلرید) مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده در pHهای متفاوت در شکل ۳ آورده شده‌اند. تحلیل این منحنی‌ها توسط نرم‌افزار Corview انجام شد و داده‌های آن در جدول ۲ آورده شده است. برای محاسبه مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) از رابطه Stern-Geary استفاده شد

نتایج نشان داد که پوشش تشکیل شده در pH=۵/۵ بالاترین مقاومت پلاریزاسیون ( $5495 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) و کمترین چگالی جریان خوردگی ( $2/52 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) را داراست، که این امر بیانگر مقاومت خوردگی بالاتر پوشش تشکیل شده در این pH است. بهبود

مقاومت به خوردگی پوشش در pH های ۵ و ۵/۵ نسبت به pH=۴/۵ را می توان به غلظت بالاتر ذرات آلومینا موجود در این پوشش ها نسبت داد. به طور کلی این ذرات سرامیکی پتانسیل خوردگی بالاتری نسبت به زمینه فلزی پوشش دارند بنابراین با توزیع این ذرات در پوشش زمینه فلزی میکروسول های گالوانیکی شامل کاتد (ذرات سرامیکی) و آند (زمینه فلزی) ایجاد می شود [۳۰]. این میکروسول ها با توزیع جریان خوردگی در سراسر سطح پوشش مکانیزم خوردگی از موضعی به یکنواخت تغییر می کند [۳۱]. اثر دیگر ذرات تقویت کننده روی رفتار خوردگی پوشش های کامپوزیتی زمینه فلزی مربوط به تغییر ساختار پوشش است. به طور کلی این ذرات با پیچیده و نامنظم نمودن ساختار پوشش و ایجاد مسیرهای زیگزاگی، مسیر دسترسی محیط خورنده به زیرلایه را طولانی نموده و منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی می شوند [۳۲ و ۳۳]. ریزساختار پوشش عامل دیگری است که روی رفتار خوردگی پوشش اثر می گذارد.



شکل ۳. منحنی های پلاریزاسیون نمونه های آزمایش در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید

همان طور که در شکل ۱ نشان داده شد در pH=۵/۵ پوشش سطحی هموارتر و یکنواخت تر دارد در حالی که در pH های پایین تر به دلیل سطح ناهموار پوشش، سطح بیشتری از پوشش در تماس با محیط خورنده قرار گرفته و این موضوع منجر به افزایش چگالی جریان خوردگی پوشش تشکیل شده در این pH ها شده است [۳۴].

جدول ۲. داده های الکتروشیمیایی حاصل از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه های آزمایش

مقاومت پلاریزاسیون ( $\Omega.cm^2$ )	شیب تافل آندی (mV/dec)	شیب تافل کاتدی (mV/dec)	دانسپته جریان خوردگی ( $\mu A/cm^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV)	نمونه
۵۲۳	۷۱/۷۸۸	۱۹۰/۵۱	۴۴/۰۷۸	-۱۳۵۰	نمونه بدون پوشش
۲۰۴۵	۳۶/۸۲۴	۲۰۹/۹	۶/۶۵	-۱۱۷۷	نمونه پوشش داده شده در pH=۴/۵
۳۸۱۶	۴۵/۵۷	۱۸۹/۴۶	۴/۱۸	-۱۱۳۹	نمونه پوشش داده شده در pH=۵
۵۴۹۵	۵۳/۶۲۵	۷۸/۶۹۵	۲/۵۲	-۱۰۸۸	نمونه پوشش داده شده در pH=۵/۵

منحنی‌های نایکوئیست، بد و فاز حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های آزمایش به ترتیب در شکل‌های ۴-الف تا ۴-ج نشان داده شده‌اند. مدارهای معادل مورد استفاده برای تحلیل این آزمون توسط نرم‌افزار Zview در شکل ۵ ارائه شده است. وجود امپدانس واربورگ در مدار معادل نمونه بدون پوشش مرتبط با فرآیندهای نفوذ در مکانیزم خوردگی این نمونه است. این ویژگی مشخصه‌ای برای سطوحی است که توسط محصولات خوردگی پوشیده شده‌اند و ادامه فرآیند خوردگی مستلزم نفوذ یون‌های مهاجم از طریق این محصولات به سمت زیرلایه است [۳۵]. نتایج تحلیل توسط این نرم‌افزار در جدول ۳ آورده شده است.  $R_s$  مقاومت محلول بین الکتروود مرجع و نمونه‌ها،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار فولاد زیر لایه،  $R_{coat}$  مقاومت پوشش در برابر نفوذ محیط خورنده، CPE عنصر فاز ثابت است که برای لایه دوگانه و پوشش به ترتیب  $CPE_{dl}$  و  $CPE_{coat}$  می‌باشد و به ترتیب از رابطه براگ (رابطه ۳) و رابطه هیرسون (رابطه ۴) بدست می‌آیند [۳۶ و ۳۷].

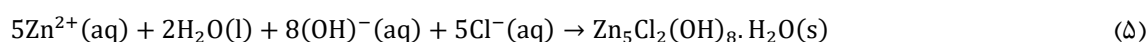
$$CPE_{dl} = Y_{dl}^{1/n_{dl}} \times (R_{eff})^{(1-n_{dl})/n_{dl}} \quad (۳)$$

$$CPE_{coat} = Y_{coat} \times (1 + 2.88(1 - n_{coat})^{2.375}) \times (2\pi f_{\delta})^{n_{coat}-1} \quad (۴)$$

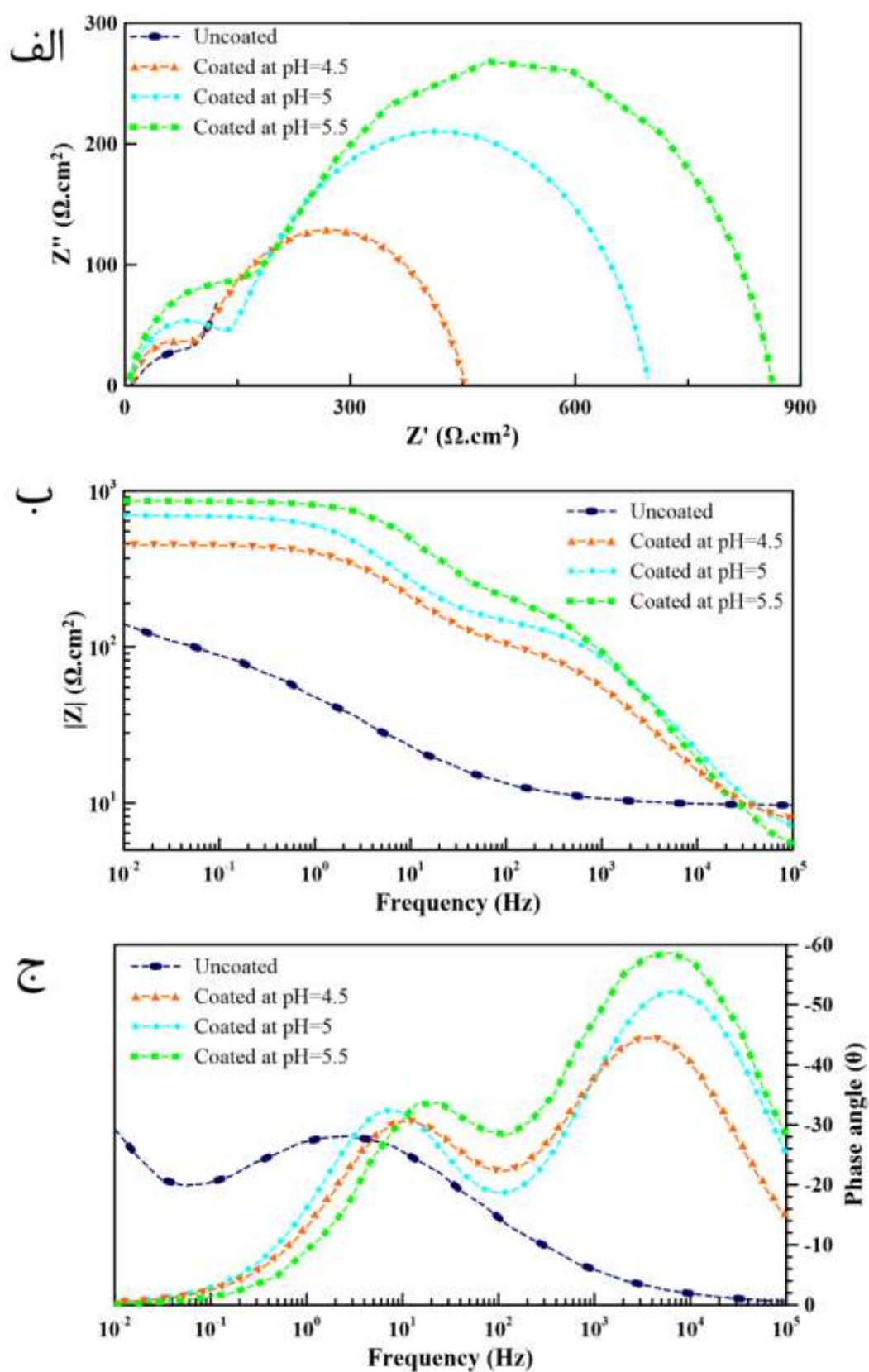
در روابط بالا ادمیتانس (Y) و عدد اندیس توان (n) دو مؤلفه عنصر فاز ثابت می‌باشند.  $R_{eff}$  مقاومت مؤثر و  $f_{\delta}$  نیز فرکانس ویژه است و مقدار آن برابر با ۱۰۰ کیلوهرتز می‌باشد. همانطور که از نتایج جدول ۳ مشخص است ظرفیت پوشش برای نمونه پوشش داده‌شده در pH=۵/۵ کمتر از سایر نمونه‌ها است. این موضوع بیانگر این است که نفوذ محلول خورنده به داخل این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها مشکل‌تر است.

یکی دیگر از مهمترین پارامترهای بدست آمده از داده‌های امپدانس، مقاومت انتقال بار است. این پارامتر به‌عنوان معیاری برای نرخ خوردگی زیر پوشش در نمونه‌های پوشش داده‌شده در نظر گرفته می‌شود. افزایش این پارامتر نشان‌دهنده کاهش انتقال یون‌های مهاجم از طریق پوشش به سطح زیرلایه است. مقدار این پارامتر برای نمونه پوشش داده‌شده در pH=۵/۵ بیشتر از سایر نمونه‌ها است. این موضوع به درصد بالاتر ذرات اکسیدی در این پوشش نسبت داده می‌شود. در واقع خنثی بودن این ذرات باعث افزایش مقاومت انتقال بار شده و با مسدود کردن محل‌های انتقال بار و غیرفعالسازی سطح، همچون مانعی در برابر یون‌های مهاجم عمل می‌کنند.

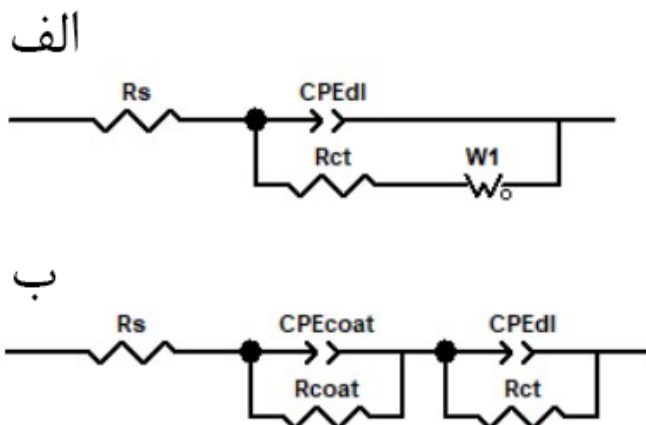
افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده نسبت به نمونه بدون پوشش در تمامی pHها می‌تواند به دلیل ماهیت پوشش آلیاژی پایه Zn باشد. مقاومت به خوردگی این پوشش ناشی از تشکیل محصولات خوردگی روی سطح است. مهمترین محصول واکنش آلیاژ غنی از روی با محیط کلرایدی، زینک کلرید هیدروکسید است که طبق واکنش زیر تشکیل می‌شود و از ادامه خوردگی جلوگیری می‌کند.



با توجه به واکنش فوق، تشکیل این محصول خوردگی در pHهای بالاتر بهتر صورت می‌گیرد و این موضوع می‌تواند مقاومت به خوردگی بهتر پوشش مورد مطالعه در تحقیق حاضر را در pH=۵/۵ نسبت به سایر pHها توجیه نماید.



شکل ۴. نتایج امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های آزمایش در محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید: منحنی‌های (الف) نایکوئیست، (ب) بد و (ج) فاز



شکل ۵. مدار الکتریکی مورد استفاده برای (الف) نمونه بدون پوشش و (ب) نمونه‌های پوشش داده شده

جدول ۵. داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های آزمایش

$n_{\text{coat}}$	$CPE_{\text{coat}} \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ )	$R_{\text{coat}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n_{\text{dl}}$	$CPE_{\text{dl}} \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ )	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$W \times 10^6$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ )	نمونه
-	-	-	۰/۵۱۷	۵۵۷/۳	۱۲۶	۹/۵۵	۹۶۴۰	نمونه بدون پوشش
۰/۷۶	۴/۳	۱۰۲	۰/۷۹	۳۹/۵	۳۴۵	۶/۸	-	نمونه پوشش داده شده در pH=۴/۵
۰/۷۹	۲/۲۵	۱۴۶/۴	۰/۸۲	۳۷/۲	۵۴۷	۵/۳	-	نمونه پوشش داده شده در pH=۵
۰/۸۱۸	۲/۱۹	۱۷۵/۸	۰/۸۴۲	۱۳/۷	۶۸۲	۴/۰۶	-	نمونه پوشش داده شده در pH=۵/۵

#### ۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از تکنیک آباری الکتریکی پوشش‌های کامپوزیتی Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در pHهای مختلف روی فولاد St37 اعمال شدند و نتایج زیر بدست آمد:

۱- سطح پوشش کامپوزیتی Zn-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بدست‌آمده در حمام با pH=۵/۵ نسبت به سایر پوشش‌ها از ناهمواری کمتری برخوردار است.

۲- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول سدیم کلرید نشان داد مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده‌شده نسبت به نمونه بدون پوشش بیشتر است. اثر نمونه پوشش داده‌شده در pH=۵/۵ نسبت به سایر نمونه‌ها چشمگیرتر بود.

۳- ظرفیت کمتر لایه دوگانه برای نمونه پوشش داده‌شده در pH=۵/۵ ( $1.37 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) نسبت به نمونه پوشش داده‌شده در pH=۵ ( $3.7/2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) و pH=۴/۵ ( $3.9/5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$ ) بیانگر مقاومت بهتر پوشش به دلیل کاهش نفوذ محلول خورنده به فصل مشترک پوشش/زیرلایه است.

## ۵- منابع و ماخذ

- [1] Bhat, R. S., Manjunatha, K. B., Venkatakrishna, K., & Chitharanjan Hegde, A. (2022). Electrodeposition of Zn-Co coating and its electrochemical performance. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 58(1), 99-108.
- [2] Sadananda, K., Yang, J. H., Iyyer, N., Phan, N., & Rahman, A. (2021). Sacrificial Zn-Ni coatings by electroplating and hydrogen embrittlement of high-strength steels. *Corrosion Reviews*, 39(6), 487-517.
- [3] Maniam, K. K., & Paul, S. (2021). Corrosion performance of electrodeposited Zinc and Zinc-alloy coatings in marine Environment. *Corrosion and Materials Degradation*, 2(2), 163-189.
- [4] Saravanan Kaliaraj, G., Vishwakarma, V., Dawn, S. S., Karthik, A., Vigneshwaran, S., & Danasamy Naidu, G. (2021). Reduction of sulphate reducing bacterial survival by Cu-Ni, Zn-Ni and Cu-Zn-Ni coatings using electroless plating technique for oil/diesel pipeline application. *Materials Today: Proceedings*, 45(7), 6804-6806.
- [5] Dan, A., Bijalwan, P. K., Pathak, A. S., & Bhagat, A. N. (2022). A review on physical vapor deposition-based metallic coatings on steel as an alternative to conventional galvanized coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(2), 403-438.
- [6] Chen, T.- C., Yung, T.- Y., Chou, C.- C., & Wang, Y.- M. (2024). Investigating the corrosion resistance of Zn and Al coating deposited by arc thermal spraying process. *Surface and Coatings Technology*, 484, 130684.
- [7] Kumar, C. M. P., Lakshmikanthan, A., Chandrashekarappa, M. P. G., Pimenov, D. Y., & Giasin, K. (2021). Electrodeposition based preparation of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-WC nano-composite coatings for corrosion-resistant applications. *Coatings*, 11(6), 712-728.
- [8] Brenner, A. (1963). *Electrodeposition of alloys: principles and practice* (Vol. 1). Academic Press.
- [9] Dahms, H. & Croll, I. M. (1965). The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 112(8), 771-775.
- [10] Higashi, K., Fukushima, H., Urokawa, T., Adaniya, T., & Matsudo, K. (1981). Mechanism of the electrodeposition of Zinc alloys containing a small amount of cobalt. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(10), 2081-2084.
- [11] Yunus, M., Capel-Boute, C., & Decroly, C. (1965). Inhibition effect of zinc on the cathodic deposition of cobalt-I. Electrochemical and structural observations in sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, 10(9), 885-894.
- [12] Lambert, M. R., Hart, R. G., & Townsend, H. (1983). Corrosion mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings. *SAE Transactions*, 92(4), 1153-1159.
- [13] Chitharanjan, H., & Thangaraj, V. (2009). Electrodeposition and characterization Zn-Co alloy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 45(7), 756-761.

- [14] Ramanauskas, R. (1999). Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. *Applied Surface Science*, 153(1), 53-64.
- [15] Boshkov, N., Petrov, K., Kovacheva, D., Vitkova, S., & Nemska, S. (2005). Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings. *Electrochimica Acta*, 51(1), 77-84.
- [16] Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y., & Caines, S. (2019). Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(9), 2426-2439.
- [17] Maniam, K. K., Penot, C., & Paul, S. (2024). Influence of electrolyte choice on Zinc electrodeposition. *Materials*, 17(4) 851-863.
- [18] Fashu, S., Gu, C. D., Wang, X. L., & Tu, J. P. (2014). Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*, 242, 34-41.
- [19] Bajat, J. B., Stanković, S., Jokić, B. M., & Stevanović, S. I. (2010). Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content - The influence of deposition current density. *Surface and Coatings Technology*, 204(16-17), 2745-2753.
- [20] Zhang, J. S., Yang, Z. L., An, M. Z., Li, W. L., & Tu, Z. M. (1995). Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from a chloride bath. *Plating and Surface Finishing*, 82(5), 135-137.
- [21] Mahieu, De Wit, J., K., De Cooman, B. C., & De Boeck, A. (1999). The properties of electrodeposited Zn-Co coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 8(5), 561-570.
- [22] Reisi Nafchi, M., & Ebrahimi-kahrizsangi, R. (2021). Synthesis of Zn-Co-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings by electrodeposition with photocatalytic and antifungal activities. *Journal of Composites and Compounds*, 3, 213-217.
- [23] Lodhi, Z. F., Mol, J. M. C., Hamer, W. J., Terry, H. A., & De Wit, J. H. W. (2007). Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn-Co alloys. *Electrochimica Acta*, 52(17), 5444-5452.
- [24] Díaz, S. L., Mattos, O. R., Barcia, O. E., & Fabri Miranda, F. J. (2002). ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements. *Electrochimica Acta*, 47(25), 4091-4100.
- [25] Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential - What they are and what they are not?. *Journal of Controlled Release*, 235, 337-351.
- [26] Loosli, F., & Stoll, S. (2017). Effect of surfactants, pH and water hardness on the surface properties and agglomeration behavior of engineered TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 203-211.
- [27] Hamid, Z. A. (2014). Composite and Nanocomposite Coatings. *Journal of Metallurgical Engineering*, 3(1), 29-42.

- [28] Rashwan, S., Mohamed, A., Abdel-Wahaab, S., & Kamel, M. M. (2003). Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn-Co alloys obtained from glycinate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(11), 1035–1042.
- [29] Nasri, F., Trabelsi, D., Kharrat, M., Dammak, M., Pereira, A., Cardoso, C., & Vacandio, F. (2025). Contribution of Zn–Co alloys coatings study: electrodeposition methodology, micromechanical properties, and tribological behavior. *Lubricants*, 13(4), 167-181.
- [30] hozib, I. A., Ahmad, A., Abdul-Rani, A. M., Beheshti, M., & Aliyu, A. A. (2022). A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods. *Corrosion Reviews*, 40(1), 1-37.
- [31] Zadeh, K. M., Shakoor, R. A., & Bahgat Radwan, A. (2016). Structural and electrochemical properties of electrodeposited Ni-P nanocomposite coatings containing mixed ceramic oxide particles. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(8), 7020-7030.
- [32] Yao, Y., Yao, S., Zhang, L., & Wang, H. (2007). Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings. *Materials Letters*, 61(1), 67-70.
- [33] Allahyarzadeh, M., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A. S., & Torabinejad, V. (2016). Electrodeposition of Ni-W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite coating with functionally graded microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, 666, 217-226.
- [34] Belhamra, N., Boulebtina, A. R., Belassadi, K., Chala, A., & Diafi, M. (2018). Effect of doping of nanoparticles on the properties of Zn-Ni composite coatings. *Diffusion Foundations*, 18, 19-26.
- [35] Lima-Neto, P. D., Correia, A. N., Colares, R. P., & Araujo, W. S. (2007). Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(6), 1164-1175.
- [36] Keshmiri, N., Najmi, P., Ramezanzadeh Karati, M., & Ramezanzadeh, B. (2021). Designing eco-friendly lanthanide-based metal organic frameworks (MOFs) assembled graphene-oxide with superior active anticorrosion performance in epoxy composite. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128732.
- [37] Brug, G. J., Van Den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 176(1–2), 275–295.