

مقایسه رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی پایه روی با ذرات تقویت کننده کاربید سیلیسیم و اکسید تیتانیم ایجاد شده تحت فرآیند آبکاری پالسی

محمد غلیم زاده^۱، محمد سجاده نژاد^{۲*}، محمد علی عسکری زمانی^۲، فاطمه حیدری^۲، هومن کریمی آباده^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ دکتری، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۳ کارشناسی ارشد مهندسی متالورژی و مواد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

* نویسنده مسئول: m.sajjadnejad@yahoo.com; m.sajjadnejad@yu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۰۲

چکیده

پوشش های خالص روی و نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ با استفاده از فرآیند آبکاری پالسی از یک محلول پایه سولفاتی تهیه شدند. در حین پوشش دهی تحت فرآیند آبکاری پالسی، پارامترهای دانسیته جریان ماکزیمم، فرکانس و چرخه کاری بررسی شدند. جهت مشخصه یابی این پوشش ها، مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM و FE SEM) ترکیب پوشش ها با استفاده از آنالیز عنصری EDS، ریزساختار با استفاده از آنالیز اشعه ایکس (XRD)، رفتار خوردگی با استفاده از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، توپوگرافی سطح با استفاده از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و همچنین میکروسختی نمونه ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

بیشترین میزان درصد نانوذرات رسوبی SiC به میزان ۸/۳۳ درصد حجمی و نانوذرات TiO₂ به میزان ۷/۱۲ درصد حجمی مشاهده شد. همچنین کمترین دانسیته جریان خوردگی در پوشش روی به میزان ۱/۷۸ A/cm²، در پوشش Zn-SiC به میزان ۴/۴۹ و در پوشش Zn-TiO₂ به میزان ۵۳/۴۴ A/cm² محاسبه گردید. لذا مشاهده شد استفاده توام از سیستم پوشش دهی کامپوزیتی و فرآیند آبکاری پالسی می تواند مقاومت به خوردگی را به میزان قابل توجهی افزایش داد. آنالیز XRD نشان می دهد در نمونه پوشش خالص، صفحه (۰۰۲) جهت گیری غالب می باشد که با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به درون ساختار فلز روی، شدت پیک (۰۰۲) کاهش یافته و جهت گیری در راستای صفحه (۱۰۱) تقویت می شود.

زبری میانگین برای ۳ نمونه از پوشش Zn-SiC، Zn-TiO₂ و Zn به ترتیب ۵۲۸/۱۱، ۶۲۷/۳۲ و ۸۱۵/۴۱ nm می باشد. همچنین با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به ساختار فلز روی، میکروسختی افزایش یافته است. مقایسه ی این دو پوشش در شرایط آبکاری پالسی در مقالات موجود چاپ شده و شرایط مشابه بسیار کم تعداد است و هدف از این مقاله پر کردن خلا این مطالعات است.

کلیدواژه: آبکاری الکتریکی پالسی، پوشش های نانوکامپوزیتی، کاربید سیلیسیم، اکسید تیتانیم، دانسیته جریان، فرکانس، چرخه کاری

Comparison of Corrosion Behavior of Zinc-Based Nanocomposite Coatings Reinforced With SiC and TiO₂ Particles Fabricated Through Pulse Electroplating Process

M. Ghalim zadeh ¹, M. Sajjadnejad ^{2*}, M.A. Askari Zamani ², F. Heidari ², H. Karimi Abadeh ³

1. MSc student of Materials Science and Engineering, Department of Materials Engineering, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

2. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, School of Engineering, Yasouj University, Yasouj, Iran

3. MSc of Materials Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* **Corresponding Author:** m.sajjadnejad@yahoo.com; m.sajjadnejad@yu.ac.ir

Submission: 2020, 02 18 **Acceptance:** 2021, 08, 08

Abstract

In this research, pure zinc, Zn-SiC and Zn-TiO₂ nanocomposite coatings were fabricated through pulse electroplating process from a sulphate bath. While pulse electroplating, the effect of several parameters like maximum current density (i_p), frequency and duty cycle were investigated. In order to characterize the obtained coatings, surface morphology of the coatings was investigated by scanning electron microscopy (SEM & FESEM), composition of the coatings by elemental energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis, microstructure by means of X-ray (XRD) method, corrosion measurement by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), surface topography by the use of atomic force microscopy (AFM) and also microhardness of the coatings were investigated. The highest amount of incorporated SiC nanoparticles was 8.73 Vol. % and for TiO₂ nanoparticles was 7.12 Vol. %. Also, minimum corrosion current density for pure zinc coating was 7.1, for Zn-SiC nanocomposite coating was 4.49 and for Zn-TiO₂ nanocomposite coating was 4.53 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. It was observed that utilization of simultaneous of composite coating system and also pulse electroplating process leads to significant increase in corrosion resistance. XRD analysis also showed that preferred orientation for pure zinc coating is through (002) plane. By incorporation of SiC and TiO₂ nanoparticles into the zinc matrix, the intensity for (002) plane decreases and (101) plane intensity increases. Average roughness for three samples of Zn, Zn-SiC and Zn-TiO₂ coatings was 528.11, 627.32 and 815.41 nm respectively. The microhardness of the coatings was also improved after SiC and TiO₂ incorporation.

Keywords: Pulse electroplating; nanocomposite coatings; SiC, TiO₂; current density; frequency; duty cycle.

۱- مقدمه

پوشش روی در فولادها، به دلیل ماهیت فداشوندگی این فلز نسبت به فولاد به منظور افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود. پوشش روی در فولادها از طریق فرایند الکترولیز و یا گالوانیزه بدست می آید. از آنجا که فلز روی فعال تر از فولاد بوده به منظور افزایش عمر سیستم باید از روی نیز همانند فولاد محافظت گردد. کاربرد پوشش تبدیلی کروماته روی کرم تاییدی بر این مسئله می باشد [۱]. اما پوشش های کروماته در دماهای بالاتر از 70°C ناپایدار هستند. یکی دیگر از راهکارهای افزایش عمر مواد پوشش داده شده با روی اصلاح سطح با استفاده از ممانعت کننده های خوردگی می باشد [۲]. بیشتر ممانعت کننده ها ترکیبات آلی شامل نیتروژن، سولفور و یا اکسیژن هستند که توانایی انتقال الکترون به دیگر مواد را داشته و برای کاربرد به عنوان ممانعت کننده ی خوردگی بسیار مناسب هستند [۳]. این مواد یک لایه مانع بین فلز و محیط خورنده ایجاد کرده که موجب کاهش تماس بین فلز و محیط و همچنین کنترل تشکیل محصولات خوردگی می شود. با این وجود یون های کرم و ممانعت کننده های آلی در حین فرایند خوردگی وارد محیط اطراف می شوند. این مواد سمی هستند و موجب آلودگی های زیست محیطی شده و افزون بر این، در فرایند خوردگی لایه ی محافظ نیز خسارت می بیند [۴]. پوشش دهی نانوکامپوزیتی، یک حوزه بسیار کاربردی دیگر است که در آن ذرات سرامیکی که می توانند در حد نانو باشند در یک الکترولیت مناسب، به طور همزمان رسوب داده می شوند. این نانوکامپوزیت ها خواص گوناگونی دارند که می توان به خواص همچون مقاومت به خوردگی و سایش مناسب، استحکام ناشی از پراکندگی، خود روانکاری، نجیب بودن در دمای بالا و

سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۹]. پارامترهای زیادی مانند ترکیب حمام، pH، غلظت نانوذرات، دما، جریان، سرعت هم زدن، حضور افزودنی ها و ... به شدت بر خواص پوشش های نانوکامپوزیتی تأثیر گذارند [۱۰]. با این وجود به دلیل پیچیدگی فرایند، هنوز جنبه های زیادی ناشناخته مانده و بررسی نشده است. در این تحقیق تأثیر جریان مستقیم و پارامترهای پالس یعنی فرکانس و چرخه ی کاری بر رفتار خوردگی و مورفولوژی و سطح نگاری پوشش های نانوکامپوزیت Zn-TiO₂ و Zn-SiC تولید شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی بررسی شده است.

۲- مواد و روش آزمایش

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ و Zn-SiC از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی در یک حمام سولفاتی یکسان تهیه شدند. ترکیب اجزا این حمام و غلظت مورد نیاز آن ها در جدول ۱، آورده شده است.

میزان مشخصی از نانوذرات اکسید تیتانیوم با اندازه ذرات میانگین ۵۰-۴۰ nm و نانوذرات کاربید سیلیسیم (فاز β) با اندازه ذرات میانگین ۵۰ nm تهیه شده و قبل از انجام عملیات آبرکاری (رسوب دهی الکتروشیمیایی) در الکترولیت معلق سازی شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی پوشش ها از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز ترکیب پوشش ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. همچنین برای بررسی های خوردگی از آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱۰٪ استفاده شد. سپس سطح نمونه ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بازرسی قرار گرفت. در جدول ۲، شرایط و پارامترهای متغیر حمام آبرکاری سولفاتی مشاهده می شود.

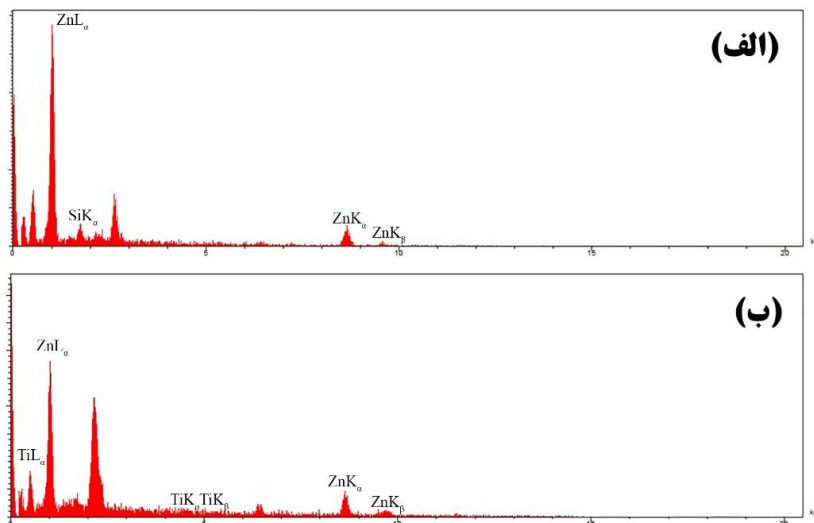
جدول ۱- مشخصات ترکیبی اجزا حمام سولفاتی و غلظت مورد نیاز آن ها برای تولید

پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-TiO₂ و Zn-SiC

غلظت مورد نیاز (g/l)	اجزاء حمام سولفاتی
۲۰۰	ZnSO ₄
۲۰	H ₃ BO ₃
۰.۳	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SO ₄ Na (Sodium dodecyl sulfate- (SDS))

جدول ۲- پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

I_p (Maximum current density) (A/cm ²)	۰.۱۲
Duty cycle	۱۰, ۲۵, ۵۰, ۷۵
Frequency	۱۰, ۵۰, ۱۰۰
Stirring speed (rpm)	۲۵۰



شکل ۱- آنالیز EDS از پوششها.

همچنین در جدول ۳ درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ تحت پارامترهای مختلف آبکاری پالسی مشاهده می شود. همچنین از بررسی درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ در جدول ۳ مشخص می شود که درصد نانوذرات رسوبی SiC به طور کلی از درصد نانوذرات رسوبی TiO₂ در زمینه فلزی بیشتر می باشد. این مساله به این دلیل می باشد که شکاف انرژی^۱ در SiC از TiO₂ کمتر می باشد و لذا نانوذرات SiC نسبت به TiO₂ تحت شرایط پوشش دهی مشابه، به میزان بیشتری تحت میدان الکتریکی قرار می گیرند [۱، ۲].

۳-۲- بررسی مورفولوژی پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

در بررسی مورفولوژی پوشش های پایه ای روی ایجاد شده به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی نشان می دهد که پارامترهای پوشش دهی می تواند تغییرات گسترده ای در

۳- نتایج و بحث

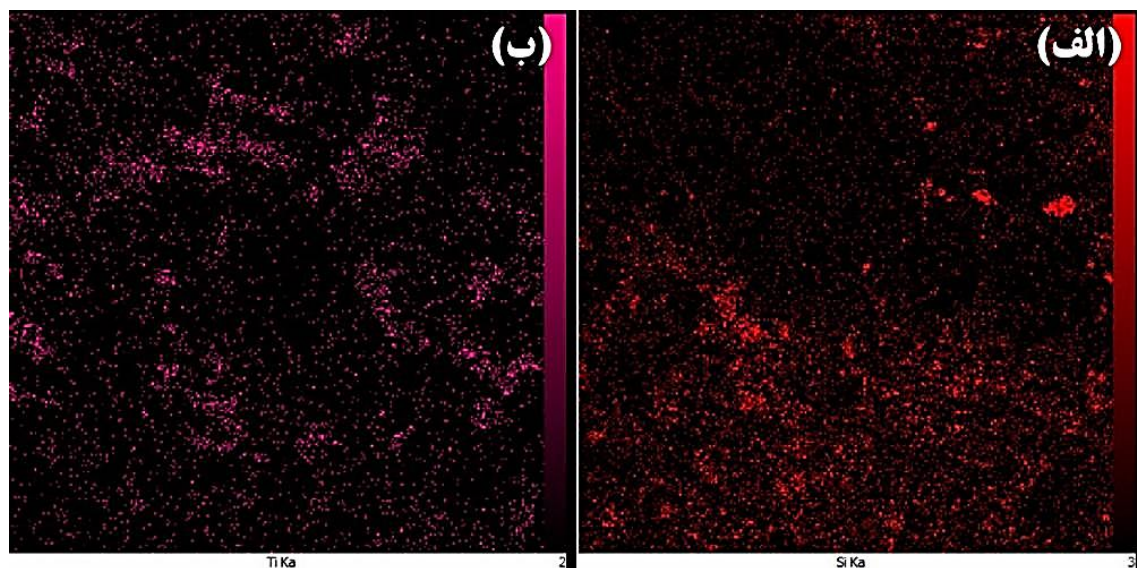
۳-۱- بررسی ترکیب پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

همانگونه که پیشتر گفته شده، ترکیب پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ از طریق آنالیز عنصری EDS تعیین گردید. در شکل ۱ آنالیز EDS دو نمونه از پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ رسوب داده شده تحت جریان پالسی (دانسیته جریان ماکزیمم ۷A/dm²، فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) مشاهده می شود. حضور Si و Ti در این نمونه ها وارد شدن نانو ذرات به درون پوشش روی را تایید می کند. همچنین در شکل ۲، آنالیز Map در نمونه پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ (دانسیته جریان ماکزیمم ۷A/dm²، فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) نشان دهنده توزیع مناسب و یکنواخت نانوذرات درون پوشش می باشد.

^۱Band gap

تیغه ای شکل تغییر می کند [۲ و ۴]. البته گاهی اوقات نیز در شرایط بینابین ممکن است مورفولوژی پوشش به صورت کامل به حالت تیغه ای درنیاید و ترکیبی از هر دو حالت کریستالیت های هگزاگونال و دانه های تیغه ای شکل شود [۲-۶].

مورفولوژی و ساختار فلز روی ایجاد کند. در حالت عادی مورفولوژی پوشش روی ایجاد شده به روش رسوب الکتروشیمیایی به صورت کریستالیت های ورقه ای هگزاگونال می باشد [۳]. با کوچک شدن این کریستالیت ها از یک مقدار خاص، مورفولوژی پوشش روی به دانه های



شکل ۲- آنالیز Map از پوشش ها

جدول ۳- درصد مشارکت ذرات در نمونه های مختلف

Sample	TiO ₂ Vol. %	Sample	SiC Vol. %
Zn-TiO ₂ (1 A/dm ²)	۲.۲۳	Zn-SiC (1 A/dm ²)	۵.۰۲
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۵.۰۱	Zn-SiC (Baseline)	۶.۹
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۵.۰۱	Zn-SiC (Baseline)	۶.۹
Zn-TiO ₂ (100 Hz)	۷.۱۲	Zn-SiC (۱۰۰ Hz)	۸.۷۳
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۵.۰۱	Zn-SiC (Baseline)	۶.۹
Zn-TiO ₂ (75%)	۴.۰۴	Zn-SiC (75%)	۴.۱۴
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۵.۰۱	Zn-SiC (Baseline)	۶.۹
Zn-TiO ₂ (100%)	۲.۰۵	Zn-SiC (100%)	۲.۳۳

Flake type grains

Hexagonal platelet crystallites

۳-۲-۱- آزمون های الکتروشیمیایی

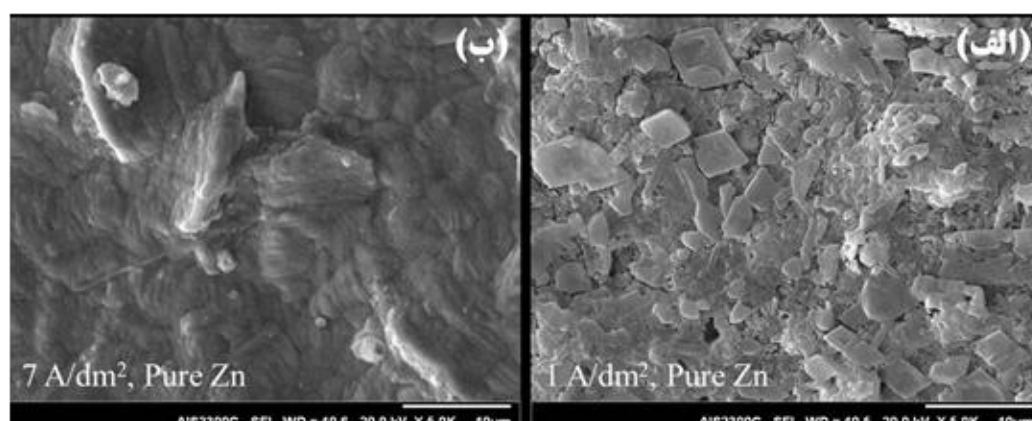
در شکل های ۳ تا ۵ به ترتیب اثر افزایش دانسیته جریان ماکزیمم (از 1 A/dm^2 به 7 A/dm^2) در فرآیند آبکاری پالسی تحت دانسیته جریان ماکزیمم به ترتیب بر مورفولوژی و ترکیب پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ مشاهده می شود. همانگونه که در شکل ۳ مشاهده می شود پوشش روی ایجاد شده تحت آبکاری پالسی دارای مورفولوژی به صورت کریستالیت های هگزاگونال می باشد. همانگونه که در شکل های ۴ و ۵ مشخص است، با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به درون ریزساختار فلز روی مورفولوژی به حالت دانه های تیغه ای شکل تغییر یافته است. این مساله به دلیل افزایش مکان های جوانه زنی در اثر ورود نانوذرات به ساختار فلز روی می باشد [۱، ۵، ۷، ۸]. علت دیگر این پدیده تفاوت سطح انرژی سطوح در جریان ماکزیمم بالاتر است [۹].

همچنین با بررسی شکل ۴ و ۵ مشاهده می شود که با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم از 1 A/dm^2 به 7 A/dm^2 درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش افزایش یافته است. درصد نانوذرات SiC با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم از $5/02$ به $6/9$ درصد حجمی و درصد نانوذرات TiO₂ با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، از $2/23$ به $5/01$ درصد حجمی رسیده است. این مساله به این دلیل است که با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم،

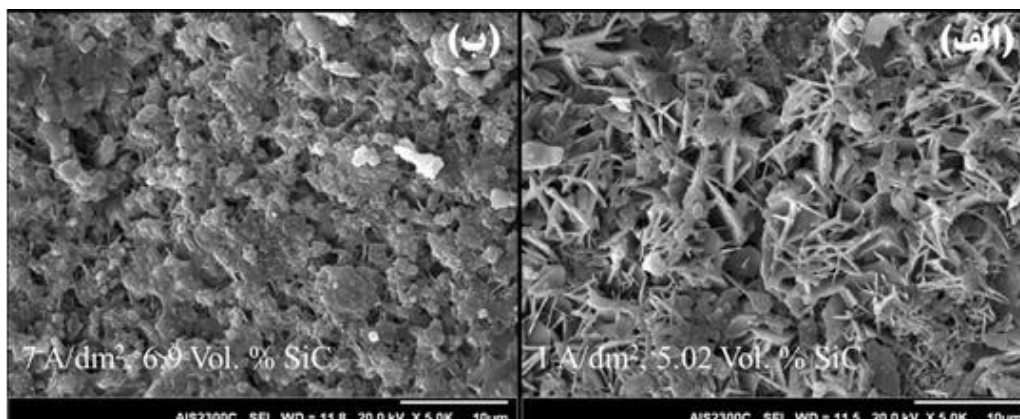
یون های روی با سرعت بیش تری درون محلول حرکت می کنند، که در طی آن درصد ذرات بیش تری به درون پوشش منتقل می شود [۱۰]. افزایش میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش در اثر افزایش دانسیته جریان مطابق با مدل رسوب دهی Guglielmi می باشد [۱۱].

۳-۲-۲- بررسی تاثیر فرکانس

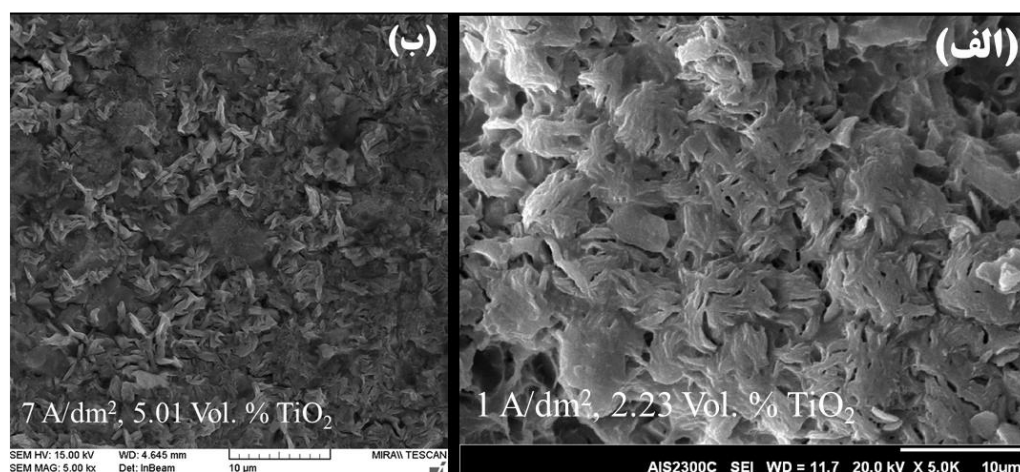
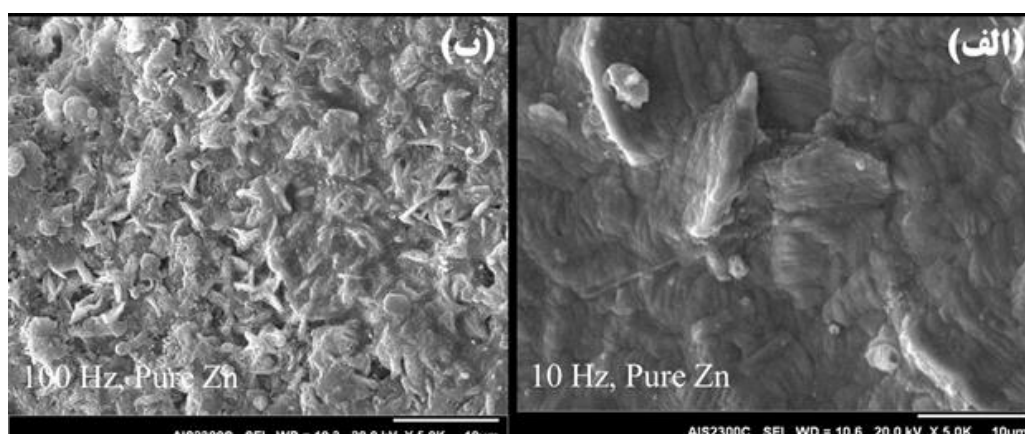
در شکل ۶ تا ۸ تاثیر افزایش فرکانس (از 10 Hz به 100 Hz) بر مورفولوژی پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ مشاهده می شود. افزایش فرکانس به معنای کاهش مدت زمان خاموشی (T_{off}) و زمان روشنی (T_{on}) می باشد. لذا در یک بازه زمانی مشخص تعداد سیکل های پوشش دهی افزایش می یابد. به طور کلی با افزایش فرکانس انتظار داریم جوانه زنی بیشتر شده و اندازه کریستالیت ها درون پوشش کاهش یابد. البته لازم به ذکر است که اندازه کریستالیت پوشش به میزان ذرات رسوبی درون پوشش نیز وابسته می باشد. این موضوع در شکل ۶ با وضوح بیشتری درمورد پوشش روی خالص مشاهده می شود که در اثر افزایش فرکانس از 10 به 100 Hz ، مورفولوژی پوشش از حالت کریستالیت های هگزاگونال به صورت دانه های تیغه ای شکل تغییر کرده است.



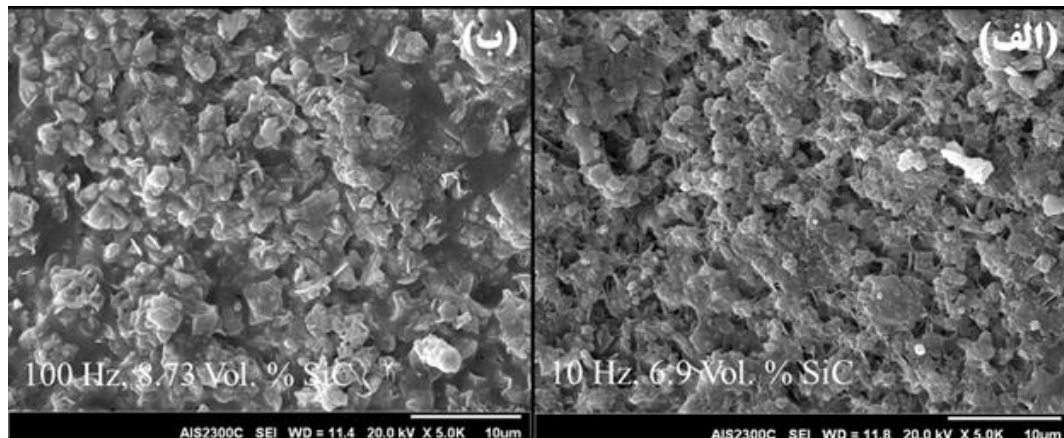
شکل ۳- اثر دانسیته جریان ماکزیمم بر مورفولوژی پوشش Zn



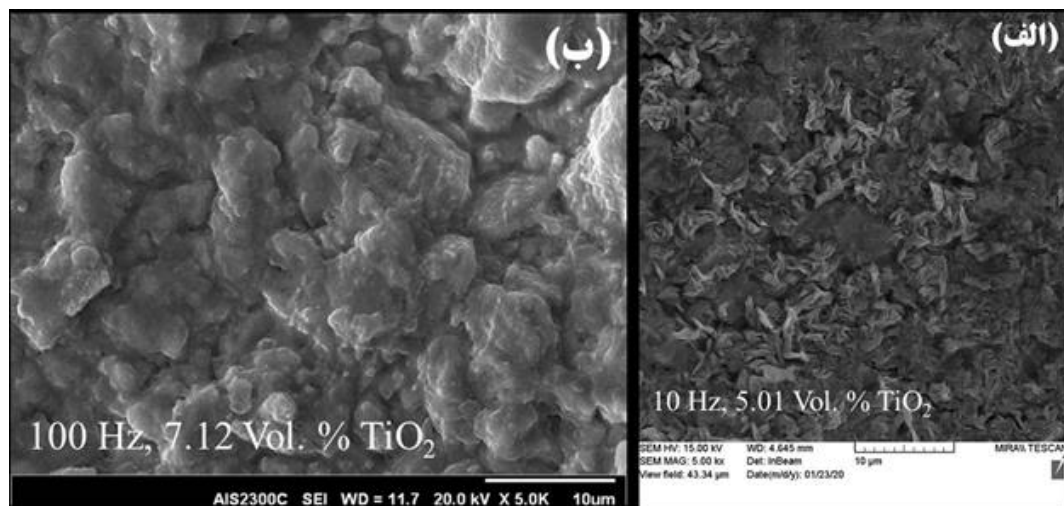
شکل ۴- تاثیر دانسیته جریان ماکزیمم بر مورفولوژی پوشش Zn-SiC

شکل ۵- تاثیر دانسیته جریان ماکزیمم بر مورفولوژی پوشش Zn-TiO₂

شکل ۶- تاثیر فرکانس پالس بر مورفولوژی پوشش Zn



شکل ۷- تاثیر فرکانس پالس بر مورفولوژی پوشش Zn-SiC



شکل ۸- تاثیر فرکانس پالس بر مورفولوژی پوشش Zn-SiC

و لذا انتظار داریم در اثر افزایش چرخه کاری، مکان های جوانه زنی افزایش یافته و اندازه کریستالیت ها کاهش یابد [۱۴]. البته لازم به ذکر است که اندازه کریستالیت متاثر از میزان ذرات رسوبی درون پوشش نیز می باشد. همچنین با بررسی شکل ۱۰ و ۱۱ مشخص می شود که با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪، میزان نانو ذرات رسوبی SiC از ۶/۹ به ۴/۰۴ درصد حجمی و همچنین میزان نانوذرات رسوبی TiO₂ از ۵/۰۱ به ۴/۰۴ درصد حجمی کاهش یافته است. این مساله به این دلیل است که با افزایش چرخه کاری، زمان روشنی (T_{on}) افزایش و زمان خاموشی (T_{off}) کاهش می یابد. در حین زمان روشنی (T_{on}) سطح کاتد از یون ها

۳-۲-۳- بررسی تاثیر چرخه کاری

در شکل ۹ تا ۱۱ اثر افزایش چرخه کاری (از ۵۰ تا ۷۵٪) بر مورفولوژی پوشش های Zn-SiC، Zn-TiO₂ و Zn-TiO₂ مشاهده می شود. افزایش چرخه کاری به معنای افزایش زمان روشنی (T_{on}) و کاهش زمان خاموشی (T_{off}) در هر سیکل پوشش دهی می باشد. افزایش چرخه کاری به معنای نزدیک شدن به حالت رسوب دهی الکتروشیمیایی تحت جریان مستقیم می باشد. لذا افزایش چرخه کاری منجر به افزایش پلاریزاسیون غلظتی در سطح کاتد می شود [۱۳]. از طرفی با توجه به رابطه $i_m = i_p \times \gamma$ ، با افزایش چرخه کاری، در واقع دانسیته جریان میانگین و نیروی محرکه پوشش دهی افزایش می یابد

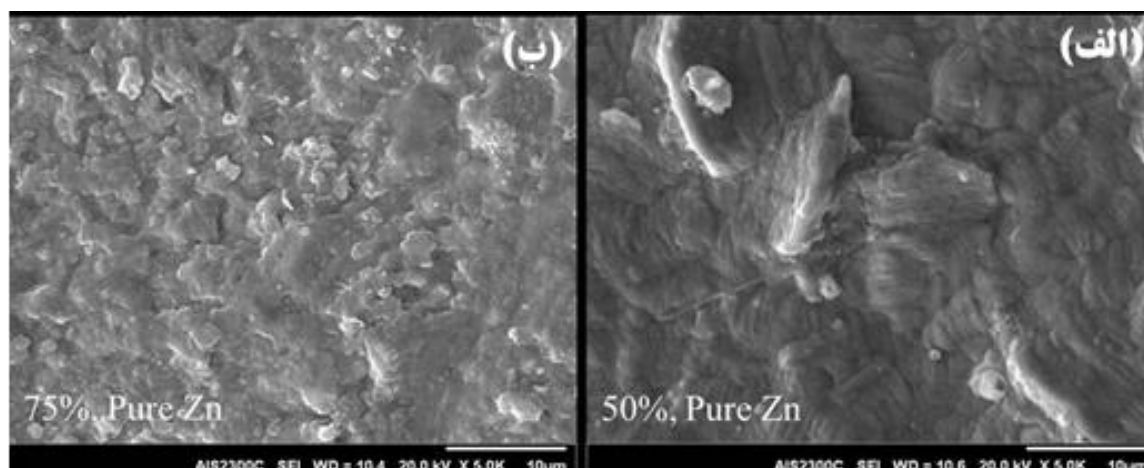
فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) مشاهده می شود. همانگونه که در شکل ۱۳ مشاهده می شود، در آنالیز XRD مربوط به نمونه پوشش خالص، صفحه (۰۰۲) جهت گیری غالب می باشد. با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به درون ساختار فلز روی، شدت پیک (۰۰۲) کاهش یافته و رشد در راستای این صفحه محدود می شود و جهت گیری در راستای صفحه (۱۰۱) تقویت می شود. مقادیر اندازه کریستالیت محاسبه شده با استفاده از رابطه دبی-شرر برای دو صفحه اصلی (۰۰۲) و (۱۰۱) در جدول ۴ مشاهده می شود. علت این پدیده در تغییرات سینتیک جوانه زنی و رشد پس از وارد شدن ذرات دانسته می شود [۱۵]. همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات TiO₂ به درون ساختار فلز روی، اندازه کریستالیت ها درون پوشش کاهش می یابد که کاملاً مورد انتظار است. اما با ورود نانوذرات SiC به درون ساختار فلزی روی، اندازه کریستالیت درون پوشش افزایش می یابد. این مساله به دلیل وقوع آگلومراسیون قابل توجه در این نمونه از پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC می باشد [۱۲]. پدیده آگلومراسیون به معنای چسبیدن ذرات به همدگر است که عموماً در مطالعات مشابه دیده می شود [۵].

فقیر می شود و گرادیان غلظتی ایجاد شده کمتر جبران می شود. لذا همین مساله منجر به کاهش نانوذرات رسوبی درون پوشش شده است. همچنین افزایش چرخه کاری تا میزان ۱۰۰٪ در واقع همان رسوب دهی تحت جریان مستقیم (DC) خواهد بود. در شکل ۱۲ مورفولوژی سه پوشش Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ ایجاد شده تحت جریان مستقیم (دانسیته جریان ۷A/dm²) مشاهده می شود. همانگونه که مشاهده می شود پوشش روی دارای مورفولوژی کریستالیت های هگزاگونال می باشد و با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به ساختار فلز روی و افزایش بیشتر مکان های جوانه زنی، این مورفولوژی به حالت دانه های تیغه ای شکل درآمده است. همچنین درصد نانوذرات SiC رسوب داده شده درون پوشش (۲/۳۳) درصد حجمی از میزان درصد نانوذرات TiO₂ رسوبی درون پوشش (۲/۰۵ درصد حجمی) بیشتر می باشد.

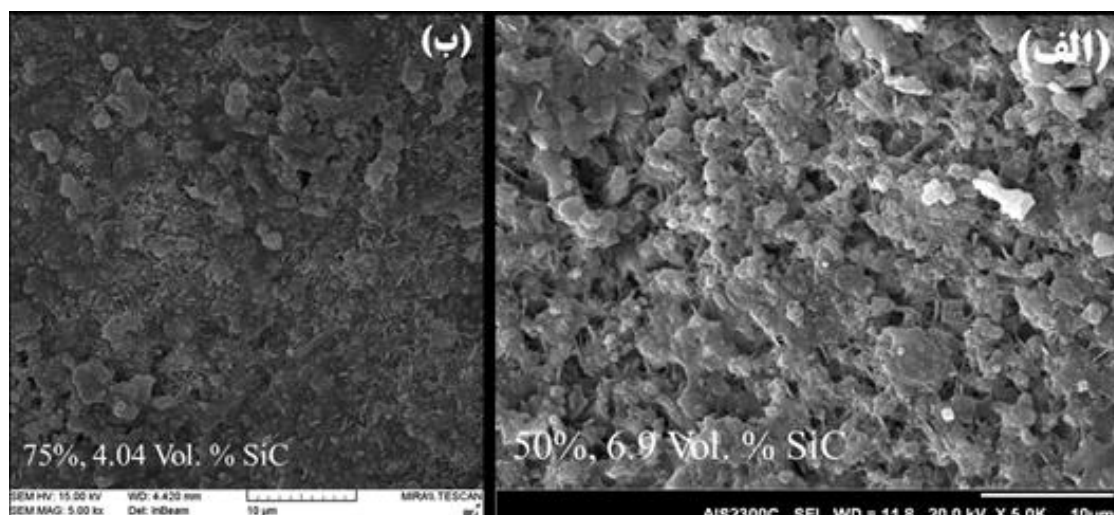
۳-۲-۴- بررسی ریزساختار پوشش های

نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

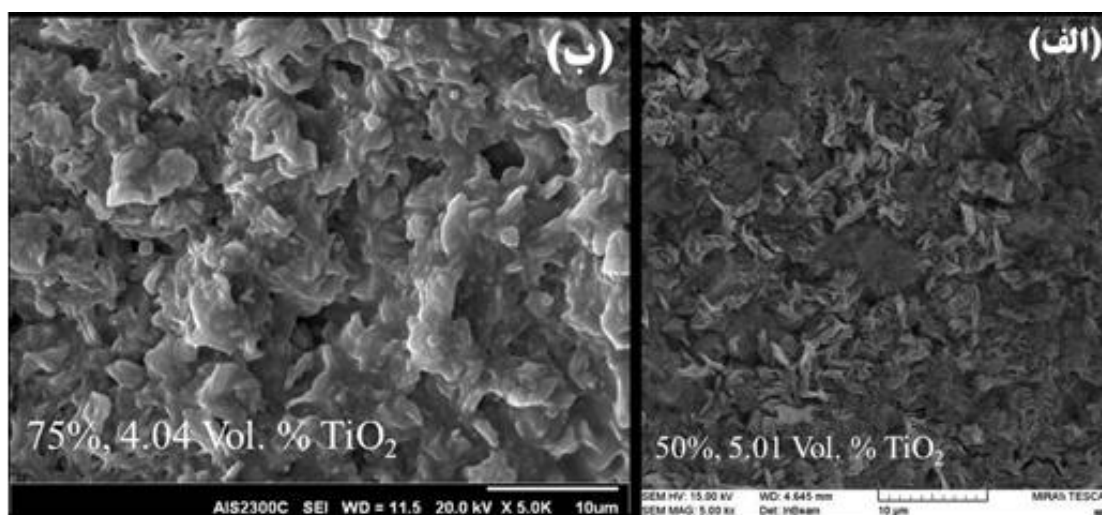
در شکل ۱۳، آنالیز اشعه ایکس (XRD) مربوط به ۳ نمونه از پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ ایجاد شده تحت فرآیند آبکاری پالسی (دانسیته جریان ماکزیمم ۷A/dm²،



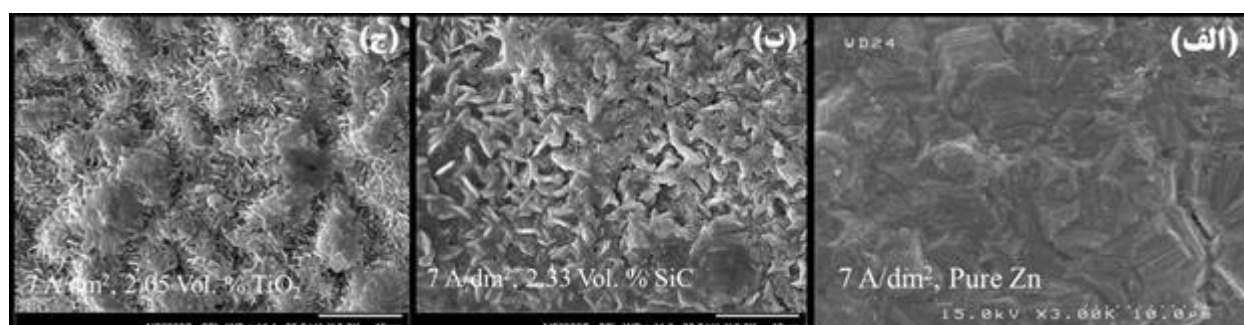
شکل ۹- تاثیر چرخه کاری پالس بر مورفولوژی پوشش Zn



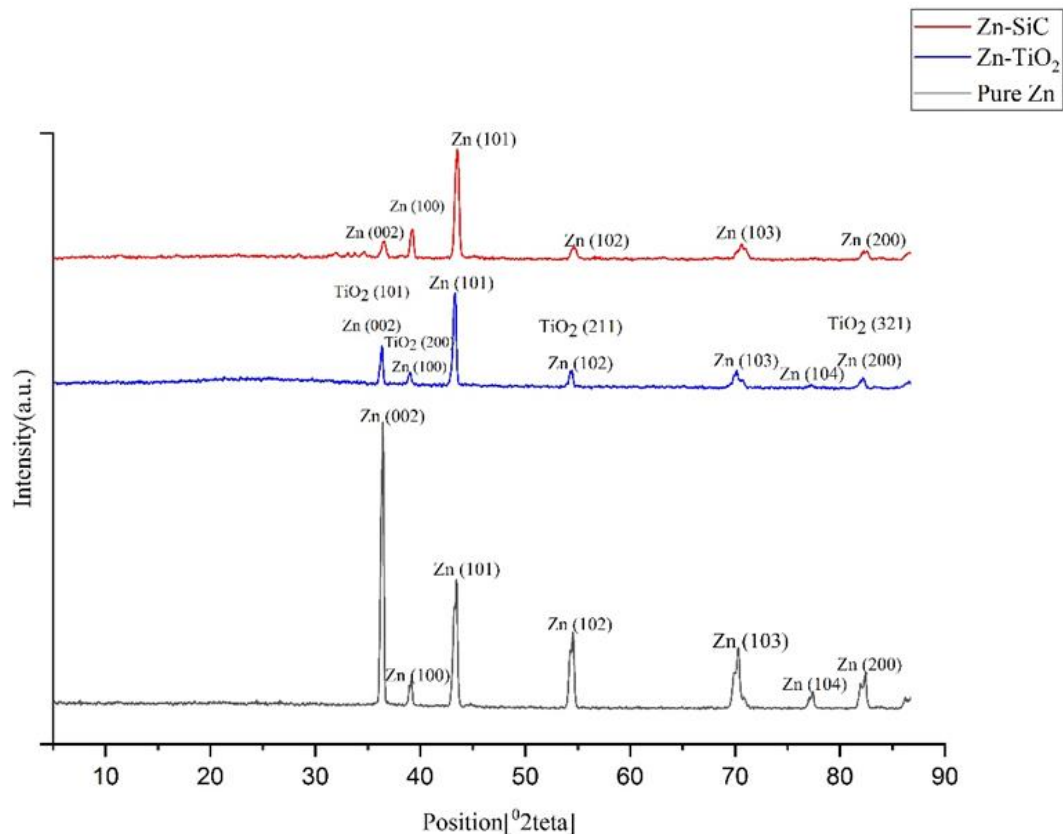
شکل ۱۰- تاثیر چرخه کاری پالس بر مورفولوژی پوشش Zn-SiC



شکل ۱۱- تاثیر چرخه کاری پالس بر مورفولوژی پوشش Zn-TiO₂



شکل ۱۲- مورفولوژی پوشش ها ایجاد شده تحت جریان مستقیم



شکل ۱۳- آنالیز XRD پوشش ها

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

۳-۴-۱- مطالعه رفتار خوردگی با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی های مربوط به آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ ایجاد شده تحت جریان پالسی (دانسیته جریان ماکزیمم ۷A/dm²، فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) در شکل ۱۴ مشاهده می شود.

شکل ۴ الف مربوط به اثر دانسیته جریان ماکزیمم، شکل ۱۴ ب مربوط به اثر فرکانس و شکل ۱۴ ج مربوط به اثر چرخه کاری بر رفتار خوردگی این پوشش ها می باشد. همچنین در شکل ۱۴ د مقایسه بین رفتار خوردگی پوشش های ایجاد شده تحت جریان مستقیم (DC) و جریان پالسی (PC) مشاهده می شود. همچنین داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک یعنی دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در جدول ۳ تا ۶ مشاهده می شود.

جدول ۴- داده های استخراج شده از آنالیز XRD

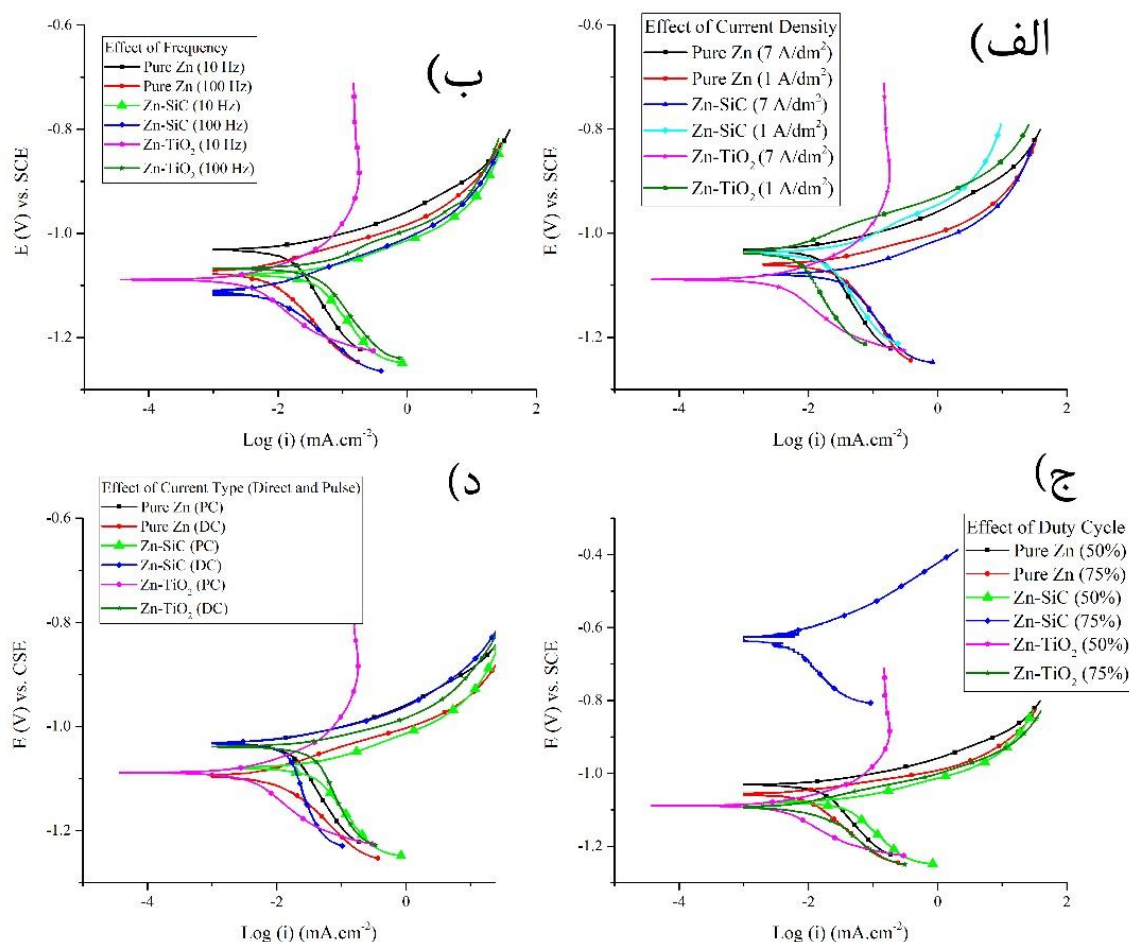
Sample	Crystallite size (nm) (۰۰۲)	Crystallite size (nm) (۱۰۱)
Pure Zn (Baseline)	۲۵.۴۸	۱۹.۵۱
Zn-SiC (Baseline)	۴۶.۰۵	۲۲.۸۳
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۱۶.۹۵	۱۹.۳۸

همانگونه که در شکل ۱۴ الف مشاهده می شود، با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم در حین آبکاری پالسی از ۱ به 7 A/dm^2 ، در هر سه پوشش Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ پتانسیل خوردگی افزایش و دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و در واقع مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. در پوشش کامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ این مساله به دلیل افزایش میزان ذرات رسوبی درون پوشش در اثر افزایش دانسیته جریان پوشش دهی می باشد. همچنین در مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش در حالت خالص و در حالت کامپوزیتی، در دانسیته جریان 7 A/dm^2 ، مقاومت به خوردگی (متناسب با i_{corr}) برای پوشش روی از هر دو حالت کامپوزیتی (Zn-SiC و Zn-TiO₂) بهتر می باشد. این در حالی است که در دانسیته جریان ماکزیمم پوشش دهی 1 A/dm^2 ، دانسیته جریان خوردگی برای هر دو پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ از دانسیته جریان خوردگی مربوط به نمونه پوشش روی خالص کمتر می باشد. این مساله به این دلیل است که در دانسیته جریان های بالاتر پوشش دهی مورفولوژی غالب همان مورفولوژی دانه های تیغه ای مشکل می باشد که نسبت به حالت کریستالیت های هگزاگونال بسیار مقاومت به خوردگی کمتری دارد [۱۳، ۱۶-۱۸].

در شکل ۱۴ ب تاثیر فرکانس پالس بر رفتار خوردگی پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ مشاهده می شود.

همانگونه که مشاهده می شود در پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ با افزایش فرکانس از ۱۰ به 100 Hz ، در هر دو پوشش میزان ذرات رسوبی درون پوشش افزایش یافته است. پس طبعا انتظار داریم که مقاومت به خوردگی در حالت کامپوزیتی بیشتر باشد که این اتفاق برای نمونه پوشش Zn-SiC رخ داده است. عدم وقوع این اتفاق در نمونه پوشش Zn-TiO₂ می تواند به دلیل وقوع آگلومراسیون نانوذرات درون پوشش و یا تغییر در میزان زبری سطح باشد [۱۹، ۲۰].

در شکل ۱۴ ج تاثیر چرخه کاری در حین فرآیند آبکاری پالسی بر رفتار خوردگی پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ مشاهده می شود، در هر سه پوشش Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ با افزایش میزان چرخه کاری دانسیته جریان خوردگی کاهش پیدا کرده است. در نمونه های پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ با افزایش چرخه کاری علی رغم کاهش میزان ذرات رسوبی درون پوشش ها، دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته است. این مساله به این دلیل است که با افزایش چرخه کاری، با توجه به رابطه $i_m = \gamma \times i_p$ ، در واقع دانسیته جریان میانگین پوشش دهی و همان نیروی محرکه پوشش دهی افزایش یافته و ایجاد یک ساختار فشرده تر منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شده است [۱۷].



شکل ۱۴- تاثیر دانسیته جریان ماکزیمم بر منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های ایجاد شده.

در شرایط پالسی، دانسیته جریان خوردگی پوشش ایجاد شده تحت جریان مستقیم پایین تر می باشد که این مساله می تواند به دلیل وقوع آگلومراسیون ذرات درون پوشش و یا تغییر میزان زبری سطح باشد.

در نهایت برای جمع بندی میزان مقاومت به خوردگی در شرایط مختلف پوشش دهی می توان در یک نگاه جدول ۷ را مورد ارزیابی قرار داد. در جدول ۷ حداقل مقدار دانسیته جریان خوردگی برای هر یک از پوشش های Zn-SiC، Zn-TiO₂ و Zn مشاهده می شود.

در شکل ۱۴ د نیز تاثیر نوع جریان پوشش دهی (مستقیم و پالسی) بر رفتار خوردگی پوشش های Zn-SiC، Zn-TiO₂ و Zn مشاهده می شود. در مورد پوشش روی، مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده تحت جریان مستقیم بهتر از حالت پالسی می باشد، که دلیل آن تغییر مورفولوژی پوشش روی به حالت دانه های تیغه ای شکل تحت جریان پالسی می باشد [۱۸، ۲۱]. در مورد پوشش Zn-TiO₂، پوشش ایجاد شده تحت شرایط پالسی مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به حالت جریان مستقیم دارد که این مساله به دلیل درصد ذرات رسوبی بیشتر در شرایط جریان پالسی می باشد [۱۲، ۲۲]. البته در پوشش Zn-SiC علی رغم افزایش میزان ذرات

جدول ۵- داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شکل ۱۴ الف

Sample	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Incorporation rate (Vol. %)
Pure Zn (7 A/dm ²)	-۱.۰۳۶	۱۵.۸	-
Pure Zn (1 A/dm ²)	-۱.۰۵۲	۲۲.۷	-
Zn-SiC (7 A/dm ²)	-۱.۰۸۰	۳۵.۳	۶.۹
Zn-SiC (1 A/dm ²)	-۱.۰۳۸	۱۵.۵	۵.۰۲
Zn-TiO ₂ (7 A/dm ²)	-۱.۰۹۰	۲۱.۲	۵.۰۱
Zn-TiO ₂ (1 A/dm ²)	-۱.۰۳۲	۴.۵۳	۲.۲۳

جدول ۶- داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شکل ۱۴ ب

Sample	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Incorporation rate (Vol. %)
Pure Zn (10 Hz)	-۱.۰۳۶	۱۵.۸	-
Pure Zn (100 Hz)	-۱.۰۷۸	۷.۹۵	-
Zn-SiC (10 Hz)	-۱.۰۸۰	۳۵.۳	۶.۹
Zn-SiC (100 Hz)	-۱.۱۰۵	۷.۲۶	۸.۷۳
Zn-TiO ₂ (10 Hz)	-۱.۰۹۰	۲۱.۲	۵.۰۱
Zn-TiO ₂ (100 Hz)	-۱.۰۷	۳۸.۹	۷.۱۲

جدول نشان می دهد که با استفاده توام از سیستم پوشش دهی کامپوزیتی و فرآیند آبکاری پالسی می توان به میزان قابل توجهی مقاومت به خوردگی را بهبود داد.

همانگونه که در جدول ۷ مشاهده می شود، کمترین میزان دانسیته جریان خوردگی در پوشش Zn مربوط به یکی از نمونه های ایجاد شده تحت جریان مستقیم و در پوشش Zn-SiC و Zn-TiO₂ مربوط به حالت پالسی می باشد. همچنین این

جدول ۷- داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شکل ۱۴ ج

Sample	E_{corr} (V vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Incorporation rate (Vol. %)
Pure Zn (50%)	-۱.۰۳۶	۱۵.۸	-
Pure Zn (75%)	-۱.۰۵۱	۷.۶۲	-
Zn-SiC (50%)	-۱.۰۸	۳۵.۳	۶.۹
Zn-SiC (75%)	-۰.۶۲۹	۴.۴۹	۴.۱۴
Zn-TiO ₂ (50%)	-۱.۰۹۰	۲۱.۲	۵.۰۱
Zn-TiO ₂ (75%)	-۱.۰۹	۴.۹۵	۴.۰۴

۳-۴-۲- مطالعه رفتار خوردگی با استفاده از

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

نمودار امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به ۳ نمونه از پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ ایجاد شده تحت جریان پالسی (دانسیته جریان ماکزیمم ۷A/dm²، فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) در شکل ۱۸ آورده شده است. هر سه نمونه رفتاری دو حلقه ای را نشان داده که نشان

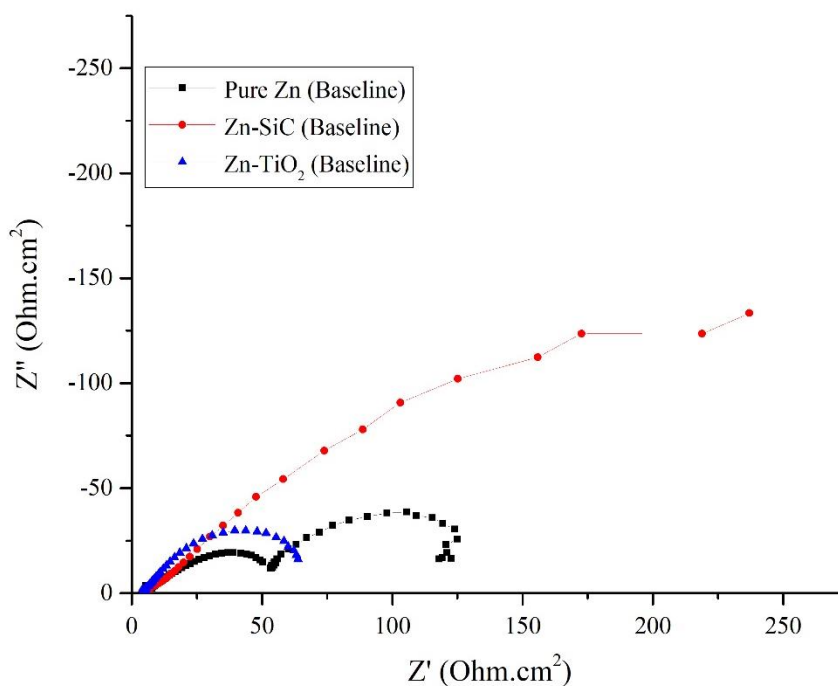
دهنده ی ایجاد لایه ای متخلخل بر روی سطح است. نمونه ی Zn-SiC در ادامه ی این دو حلقه رفتاری نشان دهنده ایجاد شرایط پولاریزاسیون غلظتی در محیط را نشان داده است. به همین جهت و برای دستیابی به شناخت بیشتر از مکانیزم خوردگی، مدار معادل مطابق شکل ۱۹ برای تحلیل عددی این نتایج استفاده شده است [۴ و ۱۷].

جدول ۸- داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون شکل ۱۴ د

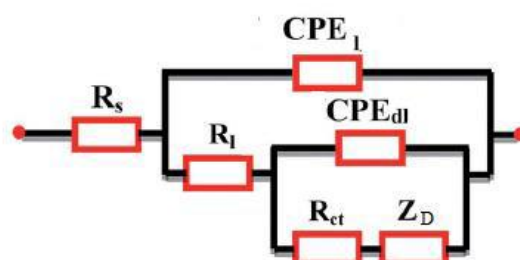
Sample	E _{corr} (V vs. SCE)	i _{corr} (μA/cm ²)	Incorporation rate (Vol. %)
Pure Zn (PC)	-۱.۰۳۶	۱۵.۸	-
Pure Zn (DC)	-۱.۰۹۱	۷.۱	-
Zn-SiC (PC)	-۱.۰۸	۳۵.۳	۶.۹
Zn-SiC (DC)	-۱.۰۳۱	۱۴.۳	۲.۳۳
Zn-TiO ₂ (PC)	-۱.۰۹۰	۲۱.۲	۵.۰۱
Zn-TiO ₂ (DC)	-۱.۰۳۶	۳۴.۹	۲.۰۵

جدول ۹- کمترین میزان دانسیته جریان خوردگی در هر دسته از پوشش های ایجاد شده

	Pure Zn	Zn-SiC	Zn-TiO ₂
Minimum i _{corr} (μA/cm ²)	۷.۱	۴.۴۹	۴.۵۳
Deposition conditions	DC: 7 A/dm ²	PC: i _p (7 A/dm ²), f (10 Hz), γ (75%)	PC: i _p (1 A/dm ²), f (10 Hz), γ (50%)



شکل ۱۸- منحنی نایکوئیست پوشش های ایجاد شده



شکل ۱۹- مدار معادل حاصل از آزمون امپدانس نمونه ها

جدول ۱۰- داده های استخراج شده از منحنی نایکوئیست شکل ۱۸

Sample	$R_s (\Omega.cm^2)$	$R_{ct} (\Omega.cm^2)$	$R_{film} (\Omega.cm^2)$
Pure Zn	۶۸۷۴	۷۳.۹۲	۵۵.۹۵
Zn-SiC	۵.۰۱	۶۵.۶۶	۱.۹۶۴
Zn-TiO ₂	۵.۰۳۲	۸۵.۰۷	۱.۰۵۰

ترتیب ۵۲۸/۱۱، ۶۲۷/۳۲ و nm41/815 می باشد. همچنین تصاویر دو بعدی (D_2) از سطح این سه نمونه در شکل ۲۰ مشاهده می شود.

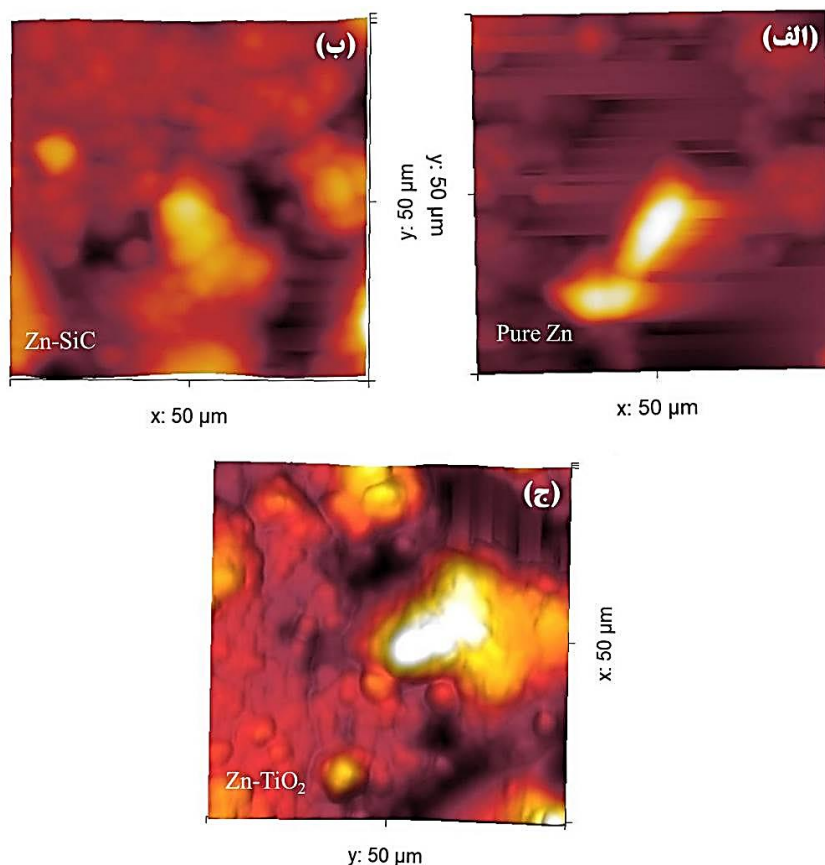
۳-۶- بررسی میکروسختی پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂

در جدول ۱۰ مقادیر میکروسختی مربوط به ۳ نمونه از پوشش های Zn، Zn-SiC، Zn-TiO₂ مشاهده می شود. همانگونه که در جدول ۱۰ مشاهده می شود، با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به ساختار فلز روی، میکروسختی افزایش یافته است. درمورد مقایسه میکروسختی دو نمونه پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ مشاهده می شود، علی رغم درصد ذرات رسوبی بیشتر در نمونه پوشش Zn-SiC، میکروسختی نمونه پوشش Zn-TiO₂ دارای میکروسختی بیشتری می باشد. این مساله به این دلیل است که میزان میکروسختی یک پوشش کامپوزیتی، بیش از اینکه به میزان سختی فاز تقویت کننده وابسته باشد، به توزیع یکنواخت ذرات فاز تقویت کننده درون زمینه بستگی دارد [۱۸، ۲۱]. لذا باتوجه به آگلومراسیون قابل توجه در نمونه پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC، مقدار میکروسختی نسبت به نمونه پوشش Zn-TiO₂ مقداری کاهش پیدا کرده است. اندازه کوچکتر کریستالیت نمونه پوشش Zn-TiO₂ نسبت به نمونه پوشش Zn-SiC موید این مساله می باشد.

در شکل ۱۹، R_s ، R_1 و R_{ct} به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت لایه (پوشش) تشکیل شده و مقاومت در برابر انتقال بار است. CPE_{dl} و CPE_1 به ترتیب المان فازی ثابت محیط و لایه دوگانه و در نهایت Z_D المان مربوط به دم واربرگ است که در شرایطی که این دم در نمودار وجود ندارد معادل صفر در نظر گرفته شده است. نتایج آورده شده در جدول ۸ نشان می دهد که میزان مقاومت در برابر انتقال بار پس از مشارکت نانو-ذرات در پوشش کاهش یافته است. این پدیده نشان از کاهش مقاومت به خوردگی پوشش ها می دهد [۲۳]. در ضمن، میزان مقاومت لایه ی متخلخل هم در هر دو نمونه کاهش یافته است که نشان از محافظت کنندگی کمتر آن دارد [۲۴]. با مقایسه ی دو نمونه ی Zn-SiC و Zn-TiO₂ می توان برداشت کرد که نمونه ی SiC از مقاومت خوردگی کمتری برخوردار است که این پدیده در نمودارهای پولاریزیسون تافل هم دیده شده است.

۳-۵- مطالعه توپوگرافی سطح پوشش های ایجاد

شده با استفاده از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی آنالیز AFM جهت بررسی میزان زبری سطح پوشش های ایجاد شده انجام گردید. این آنالیز بر روی ۳ نمونه از پوشش های Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ ایجاد شده تحت جریان پالسی (دانسیته جریان ماکزیمم ۲۷mA/dm²، فرکانس ۱۰Hz و چرخه کاری ۵۰٪) انجام گردید. مقادیر زبری سطح مربوط به این ۳ نمونه محاسبه شده و در جدول ۹ گزارش شده است. زبری میانگین برای پوشش Zn، Zn-SiC و Zn-TiO₂ به



شکل ۱۵- آنالیز AFM پوشش های ایجاد شده.

جدول ۱۱- زبری سطح پوشش های ایجاد شده محاسبه شده از آزمون AFM

Sample	Mean Roughness (nm)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Incorporation rate (Vol. %)
Pure Zn (Baseline)	۵۲۸.۱۱	۱۵.۸	-
Zn-SiC (Baseline)	۶۲۷.۳۲	۳۵.۳	۶.۹
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۸۱۵.۴۱	۲۱.۲	۵.۰۱

جدول ۱۲- میکروسختی پوشش های مختلف ایجاد شده

Sample	Microhardness (Hv)	Incorporation rate (Vol. %)	Crystallite size (nm) (002)
Pure Zn (Baseline)	۹۰	-	۲۵.۴۸
Zn-SiC (Baseline)	۱۲۵	۶.۹	۴۶.۰۵
Zn-TiO ₂ (Baseline)	۱۴۰	۵.۰۱	۱۶.۹۵

نتیجه گیری

پوشش های خالص روی و نانوکامپوزیتی Zn-SiC و Zn-TiO₂ با استفاده از فرآیند آبکاری پالسی از یک محلول پایه سولفاتی تهیه شدند. لذا مشاهده شد استفاده توام از سیستم پوشش دهی کامپوزیتی و فرآیند آبکاری پالسی می تواند مقاومت به خوردگی را به میزان قابل توجهی افزایش داد. آنالیز XRD نشان می دهد که با وارد شدن ذرات جهت گیری ر شد پوشش ها تغییر می کند. زبری میانگین سطوح با ورود ذرات به پوشش افزایش داشته است. همچنین با ورود نانوذرات SiC و TiO₂ به ساختار فلز روی، میکروسختی افزایش یافته است.

مراجع

- [1] C. Low, R. Wills, and F. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 1-2, pp. 371-383, 2006.
- [2] K. Kondo, A. Ohgishi, and Z. Tanaka, "Electrodeposition of Zinc-SiO₂ Composite," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, no. 7, p. 2611, 2000.
- [3] T. Pauporte and D. Lincot, "Heteroepitaxial electrodeposition of zinc oxide films on gallium nitride," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 24, pp. 3817-3819, 1999.
- [4] X. Xia, I. Zhitomirsky, and J. R. McDermid, "Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings," *Journal of materials processing technology*, vol. 209, no. 5, pp. 2632-2640, 2009.
- [5] T. R. Khan, A. Erbe, M. Auinger, F. Marlow, and M. Rohwerder, "Electrodeposition of zinc-silica composite coatings: challenges in incorporating functionalized silica particles into a zinc matrix," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 12, no. 5, p. 055005, 2011.
- [6] V. Jiricny and J. Evans, "Fluidized-bed electrodeposition of zinc," *Metallurgical Transactions B*, vol. ۱۵, pp. ۶۲۳-۶۳۱, ۱۹۸۴.
- [7] M. Sajjadnejad and H. Karimi Abadehb, "Processing of Nanostructured TiO₂ and Modification of Its Photocatalytic Behavior for Methylene Blue Degradation," *Advanced Journal of Chemistry, Section A: Theoretical, Engineering and Applied Chemistry*, 2019.
- [8] M. Sajjadnejad and H. Karimi Abadeh, "Kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue on nanostructured TiO₂ coatings created by sol-gel process," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 5, no. 1, pp. 1-8, ۲۰۱۹.
- [9] M. Sajjadnejad, N. Setoudeh, A. Mozafari, A. Isazadeh, and H. Omidvar, "Alkaline electrodeposition of Ni-ZnO nanocomposite coatings: effects of pulse electroplating parameters," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 70, no. 6, pp. 1533-1541, 2017.
- [10] M. Bahrololoom and R. Sani, "The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, no. 2-3, pp. 154-۱۶۳, ۲۰۰۵.
- [11] N. Guglielmi, "Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, no. 8, pp. 1009-1012, 1972.
- [12] K. Saber, C. Koch, and P. Fedkiw, "Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 341, no. 1-2, pp. 174-181, 2003.
- [13] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade, and P. Berçot, "Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 3, pp. 690-698, ۲۰۰۹.
- [14] J. Steinbach and H. Ferkel, "Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating," *Scripta materialia*, vol. 44, no. 8-9, pp. 1813-1816, 2001.
- [15] M. Eslami, H. Saghaian, F. Golestani-fard, and A. Robin, "Effect of electrodeposition conditions on the properties of Cu-Si₃N₄ composite coatings," *Applied surface science*, vol. 300, pp. 129-140, 2014.
- [16] M. Sajjadnejad, M. Ghorbani, and A. Afshar, "Microstructure-corrosion resistance relationship of direct and pulse current electrodeposited Zn-TiO₂ nanocomposite coatings," *Ceramics International*, vol. 41, no. 1, pp. ۲۱۷-۲۲۴, ۲۰۱۵.

- [17] C.-C. Lin and C.-M. Huang, "Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited by pulse current and their corrosion behavior," *JCT research*, vol. 3, no. 2, pp. 99-104, 2006.
- [18] K. M. Youssef, C. Koch, and P. Fedkiw, "Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition," *Corrosion Science*, vol. 46, no. 1, pp. 51-64, 2004.
- [19] M. Sajjadnejad, A. Mozafari, H. Omidvar, and M. Javanbakht, "Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn-SiC nanocomposite coatings," *Applied Surface Science*, vol. 300, pp. 1-7, 2014.
- [20] S. Arman, H. Omidvar, S. Tabaian, M. Sajjadnejad, S. Fouladvand, and S. Afshar, "Evaluation of nanostructured S-doped TiO₂ thin films and their photoelectrochemical application as photoanode for corrosion protection of 304 stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 251, pp. 162-169, 2014.
- [21] K. M. Youssef, C. Koch, and P. Fedkiw, "Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 2, pp. C103-C111, 2004.
- [22] K. Youssef, C. Koch, and P. Fedkiw, "Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 677-683, 2008.
- [23] C. Zelger, J. Laumen, A. Laskos, and B. Gollas, "Rota-Hull cell study on pulse current zinc electrodeposition from alkaline electrolytes," *Electrochimica acta*, vol. 213, pp. 208-216, 2016.
- [24] L. JIANG, M. LI, W. ZHANG, and J. SHEN, "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline zinc coatings in 3.5% NaCl solution," *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, vol. 5, 2008.