

تأثیر غلظت ذرات Al_2O_3 در حمام آبکاری بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$

پریسا زندی، هادی ابراهیمی^{۲*}، فرهاد محسنی^۳

^۱کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر
^{۲*}دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته
^۳استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی بم

*نویسنده مسئول: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۹

چکیده

از پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی به همراه ذرات سرامیکی می‌توان برای بهبود خواص مکانیکی و خوردگی فولادها استفاده کرد. در تحقیق حاضر، پوشش کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$ بر روی زیرلایه فولادی st37 به روش آبکاری الکتریکی ایجاد شد. میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش با تغییر غلظت مقدار اکسید آلومینا در حمام آبکاری مورد بررسی قرار گرفت. پوشش‌دهی در غلظت‌های ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۵ و ۹۰ گرم بر لیتر آلومینا انجام گرفت. برای بررسی میکروساختار و مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی ۳/۵ درصدوزنی NaCl بر روی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش اعمال گردید. بررسی میکروساختار نشان داد که بهترین غلظت آلومینا جهت رسوب‌دهی برابر ۷۰ گرم بر لیتر می‌باشد و در این غلظت بهترین ساختار از نظر چسبندگی و یکنواختی پوشش و عدم ترک ایجاد می‌شود. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نشان دادند که پوشش تشکیل شده در حمام با غلظت ۷۰ گرم بر لیتر آلومینا بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

کلیدواژه: پوشش کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$ ، غلظت، خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی.

Effect of Concentration of Al_2O_3 Particles in Plating Bath on Microstructure and Corrosion Behavior of Zn-Co- Al_2O_3 Composite Coating

P. Zandi¹, H. Ebrahimifar^{2*}, F. Mohsenifar³

¹MSc, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

^{2*}Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

³Assistant Professor, Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Higher Education Complex of Bam

* Corresponding Author: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2025, 03, 19

Abstract

Metal-based composite coatings with ceramic particles can be used to improve the mechanical and corrosion properties of steels. In this research, Zn-Co- Al_2O_3 composite coating was applied on st37 steel substrate by electroplating method. The microstructure and corrosion behavior of the coating was investigated by changing the concentration of alumina particles in the bath. Coating was done at concentrations of 50, 60, 70, 80, 85 and 90 g/l of alumina. A scanning electron microscope (SEM) was used to investigate the microstructure and observe the morphology. In order to evaluate the corrosion resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were carried out for both coated and uncoated samples in 3.5% NaCl. Microstructure analysis showed that the best concentration of alumina for precipitation is 70 g/l, and in this concentration, coating had good adhesion, least uniformity and no crack. The results of Tafel polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy tests were also consistent with the microscopic images and showed that the coating formed in the bath with a concentration of 70 g/l of alumina has the highest corrosion resistance.

Keywords: Zn-Co- Al_2O_3 composite coating, concentration, corrosion, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

آلیاژهای کبالت-روی به علت مقاومت به خوردگی و سایش قابل توجه‌شان به طور گسترده‌ای در صنعت به کار می‌روند و به عنوان پوشش محافظتی برای حفاظت قطعات در محیط‌های خشن استفاده می‌شوند [۱-۳]. اخیراً به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی این پوشش‌ها انواع زیادی از پوشش‌های کامپوزیتی با افزودن ذرات سرامیکی به پوشش کبالت-روی توسعه یافته‌اند [۴-۸].

ذرات سرامیکی Al_2O_3 خواص ممتازی از جمله قیمت ارزان، پایداری شیمیایی خوب، میکروسختی بالا و مقاومت به سایش بالا در دماهای بالا دارند، بنابراین این ذرات به عنوان فاز ثانویه برای بهبود استحکام مواد کامپوزیتی یکی از مواد اقتصادی و قدرتمند محسوب می‌شوند [۹ و ۱۰].

آقای گول و همکارانش خواص سایشی پوشش کامپوزیتی $Ni-TiO_2-Al_2O_3$ بر روی زیر لایه فولادی را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزایش ذرات نانوالومینا در لایه نیکلی رسوب داده شده با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت تقریباً رابطه خطی دارد. افزایش ذرات آلومینای هم‌رسوب شده از نظر کمی با مقدار ذرات آلومینای درون الکترولیت قابل مقایسه نیست [۱۱]. هاوستد و همکارانش در سال ۲۰۰۵ دریافتند که با افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، درصد حجمی ذرات Al_2O_3 وارد شده در شبکه نیکل افزایش می‌یابد و تا رسیدن به مقدار بهینه که در غلظت‌های بالای ذرات در محلول آبکاری است، افزایش مقدار ذرات وارد شده در پوشش کامپوزیتی باعث افزایش هم‌رسوبی ذرات در پوشش می‌شود [۱۲]. تیان و همکارانش تأثیر غلظت آلومینا را بر روی رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni-Co-Al_2O_3$ بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که با افزایش غلظت آلومینا دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد [۱۳]. عبایی و همکارانش نیز اثر تغییر غلظت Fe_2O_3 را روی رفتار خوردگی پوشش $Ni-Fe_2O_3$ بررسی کردند و نشان دادند که یک مقدار ماکزیمم برای غلظت ذرات Fe_2O_3 وجود دارد که در آن پوشش کامپوزیتی بالاترین سختی و مقاومت به خوردگی را دارد و در مقادیر بیشتر از آن

آلوده شدن ذرات منجر به افت سختی و خواص خوردگی پوشش می‌شود [۱۴]. با توجه به بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش $Zn-Co-Al_2O_3$ بر روی زیر لایه فولادی St37 ایجاد نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید آلومینیوم خواص پوشش را بهبود بخشد. هدف از تحقیق حاضر ساخت پوشش کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$ به روش رسوب‌دهی الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم و بررسی تأثیر مقدار اکسید آلومینیوم روی میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش بود.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد St37 به عنوان زیر لایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد St37

عنصر	C	Si	Mn	Fe
درصد وزنی (Wt%)	۰/۱۵	۰/۳۷	۰/۷۱	۹۸/۷۷

از نمونه‌هایی به ابعاد $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ به عنوان زیرلایه جهت پوشش‌دهی و ورقه پلاتین به عنوان آند استفاده شد. سطح آند دو برابر کاتد لحاظ گردید تا از بروز مشکلات پلاریزاسیون آندی جلوگیری شود. سیم‌های مسی به طول 10 cm بریده شدند و توسط لحیم به یک طرف سطح فولاد متصل و توسط چسب محکم شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌های فولادی سطح نمونه‌ها توسط کاغذهای سمباده SiC با شماره ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی‌زدایی توسط غوطه‌وری در محلول استون به مدت یک دقیقه انجام گرفت و سپس با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر جهت فعال‌سازی سطح در محلول اسیدسولفوریک ۱۰٪ به مدت ۷۰ ثانیه الکتروپولیش شدند و با آب مقطر تمیز شدند و به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسید، بلافاصله در محول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب حمام آبکاری جهت ایجاد پوشش در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت مورد استفاده در این پژوهش

ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت	میزان استفاده شده در این پژوهش (گرم بر لیتر)
کلرید روی ($ZnCl_2$)	۱۳۵
کلرید کبالت ($CoCl_2$)	۱۳
کلرید پتاسیم (KCl)	۱۹۳
اسید بوریک (H_3BO_3)	۳۰
پودر آلومینا ($\alpha-Al_2O_3$)	۵۰-۹۰

عملیات پوشش دهی با توجه به ترکیب شیمیایی که در جدول ۲ آورده شده انجام شد. ابتدا اجزای حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتالی مدل AND-GF300 وزن و سپس با افزودن آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسید. به منظور حل شدن و مخلوط سازی بهتر مواد از همزن و گرمکن مغناطیسی استفاده شد. برای تولید جریان مستقیم از منبع تغذیه مدل PROVA8000 و برای اندازه گیری دما و PH از دماسنج الکلی و دستگاه PH متر مدل Hanna-pH209 استفاده شد. برای افزایش PH محلول از محلول سود (NaOH) و برای کاهش آن از محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ استفاده شد. پس از گذشت مدت زمان در نظر گرفته شده جهت آبکاری، منبع جریان قطع و نمونه ها با آب مقطر شسته شدند. پوشش دهی در غلظت های ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۵ و ۹۰ گرم بر لیتر آلومینا انجام گرفت.

جهت بررسی ریزساختار و مورفولوژی پوشش، بررسی سطح مقطع عرضی پوشش ها و اندازه گیری ضخامت پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Camscan MV2300 استفاده شد. آنالیز عنصری پوشش نیز توسط آنالیز EDX انجام شد. قبل از انجام هرگونه آزمایش، هر نمونه به یک سیم مسی متصل و سپس با رزین اپوکسی مانت شد. سپس، سطح معادل 1 cm^2 از فولاد پوشش داده شده به منظور قرارگیری در معرض محلول آماده و نمونه ها به طور کامل با آب مقطر شسته و با استون خشک شدند. همچنین، قبل از انجام تمامی آزمون های الکتروشیمیایی به منظور برقراری شرایط پتانسیل تعادلی نمونه ها به مدت ۱ ساعت در محلول غوطه ور شدند. در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک الکتروکود Ag/AgCl به عنوان

الکتروکد مرجع، الکتروکد سوزنی پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی و نمونه های آزمایش به عنوان الکتروکد کاری در محلول آزمایش قرار داده شدند و سپس از پتانسیل خوردگی با نرخ روبش 1 mVs^{-1} در جهت های آندی و کاتدی پلاریزاسیون انجام شد. همه آزمایش ها در محلول آب مقطر حاوی NaCl ۳/۵٪ و در دمای محیط انجام شد. کنترل پتانسیل و اندازه گیری جریان با بهره گیری از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G صورت گرفت. اندازه گیری های EIS در پتانسیل خوردگی E_{corr} و در محدوده فرکانس $10^5 - 10^{-2}$ Hz با دامنه تحریک 5 mV برای هر یک از نمونه ها رسم شدند. نرم افزار Powersuite به عنوان واسطه دستگاه امپدانس و کامپیوتر است که اطلاعات گرفته شده توسط دستگاه، توسط این نرم افزار به اطلاعات عددی تبدیل می شود. برای تحلیل نتایج بدست آمده از Powersuite اطلاعات بدست آمده از این نرم افزار به نرم افزار Zview منتقل شده و طیف های امپدانس توسط این نرم افزار تحلیل و نهایتاً مدار معادل فرآیند خوردگی پیشنهاد شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت ذرات آلومینا روی میکروساختار و

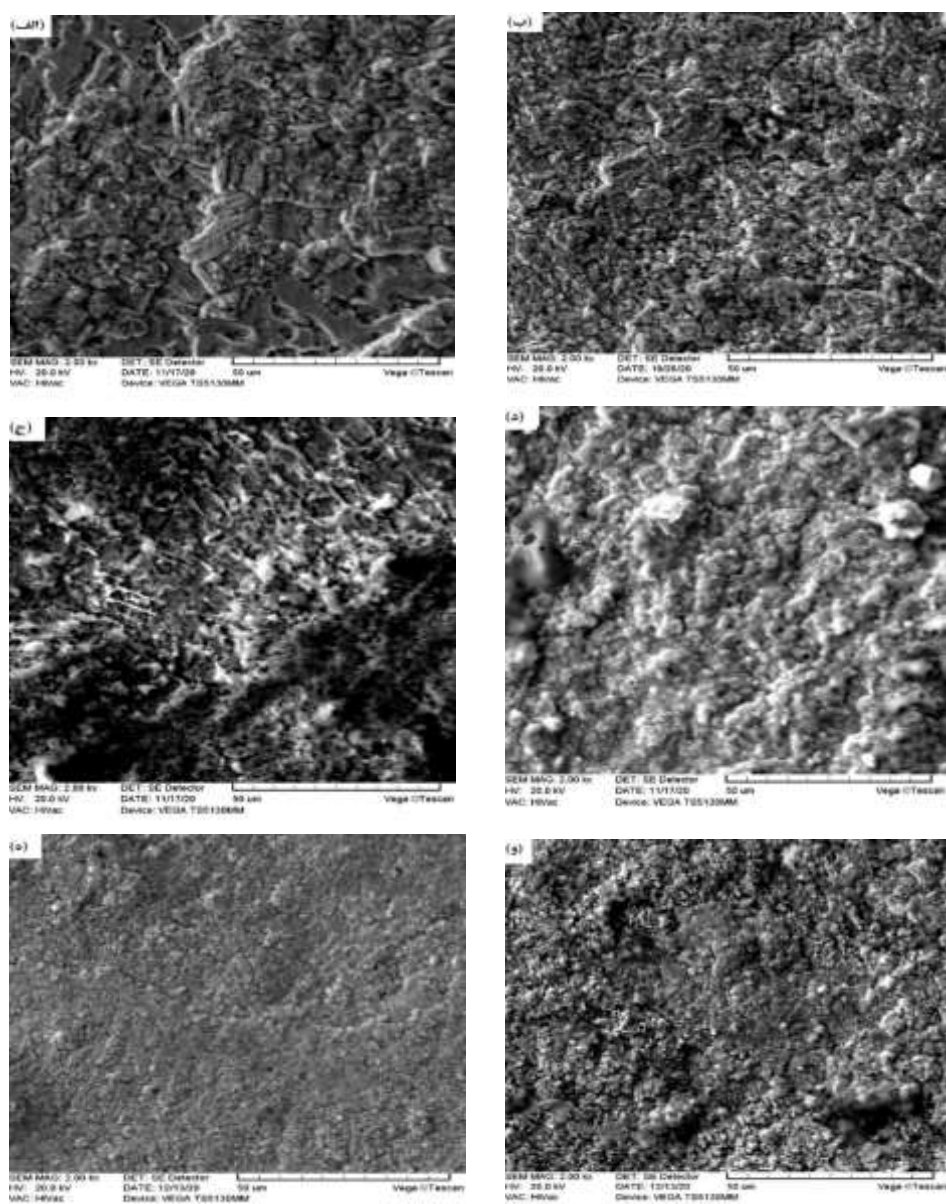
ترکیب شیمیایی پوشش Zn-Co-Al $_2$ O $_3$

شکل ۱ تصاویر SEM پوشش های ایجاد شده در غلظت های ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۸۵ و ۹۰ گرم بر لیتر آلومینا در حمام آبکاری را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود پوشش حاصل از حمام با کمترین میزان ذرات مورفولوژی دندردینی داشته و با افزایش غلظت ذرات آلومینا در حمام مورفولوژی کروی و سپس مسطح و یکنواخت شده است. عوامل مختلفی از قبیل نسبت $\left[\frac{Co^{2+}}{Zn^{2+}}\right]$ در حمام آبکاری و همچنین هم زدن حمام آبکاری روی مقدار عناصر کبالت و روی در پوشش های Zn-Co اثرگذار هستند [۱۵ و ۱۶]. با توجه به اختلاف چشمگیر پتانسیل استاندارد کبالت و روی رسوب الکتریکی همزمان این دو عنصر به راحتی امکان پذیر نیست.

در تحقیق حاضر با افزایش غلظت کلرید کبالت در حمام آبکاری اثر اختلاف زیاد بین پتانسیل استاندارد دو عنصر کبالت و روی در حمام آبکاری روی میزان نشست این عناصر تا حدی تعدیل شد و امکان نشست همزمان آنها فراهم شد.

جدول ۳. تأثیر غلظت ذرات آلومینا در محلول الکترولیت روی ترکیب شیمیایی پوشش

نمونه	۱	۲	۳	۴	۵	۶
Al_2O_3 (g/L)	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰	۸۵	۹۰
مقدار کبالت در پوشش (wt%)	۱/۲	۱/۶۵	۲/۶۹	۵/۵۳	۱/۶۵	۱/۷۵
مقدار روی در پوشش (wt%)	۷۸/۵۹	۸۱/۳۸	۷۲/۹۸	۸۱/۸۷	۸۹/۴۳	۸۸/۵۶
مقدار آلومینیوم در پوشش (wt%)	۱/۰۲	۲/۶۸	۲/۳۸	۱/۰۶	۰/۶	۰/۵۸



شکل ۱. مورفولوژی سطح پوشش‌های Zn-Co- Al_2O_3 تشکیل شده در حمام آبکاری حاوی مقادیر متفاوت از ذرات آلومینا: (الف) ۵۰، (ب) ۶۰، (ج) ۷۰، (د) ۸۰، (ه) ۸۵، و (و) ۹۰ گرم بر لیتر.

جدول ۳ ترکیب شیمیایی این پوشش‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود درصد وزنی آلومینیوم در ابتدا ۱/۰۲ درصد وزنی بوده و با افزایش غلظت ذرات در حمام به ۶۰ و ۷۰ گرم برلیتر، درصد وزنی آلومینیوم افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود یعنی ۲/۶۸ و ۲/۳۸ درصد می‌رسد و سپس با افزایش بیشتر مقدار ذرات در حمام به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

گزارش شده است که مقدار ذرات تقویت کننده در پوشش همیشه به یک مقدار اشباع می‌رسد و این زمانی اتفاق می‌افتد که مقدار ذرات تقویت کننده در الکترولیت به یک مقدار بهینه افزایش یابد و افزایش ذرات در الکترولیت بیشتر از مقدار بهینه سبب کاهش مقدار ذرات در پوشش می‌شود. زمانیکه حالت اشباع زمینه از ذرات تقویت کننده برای پوشش اتفاق می‌افتد پدیده تأثیر غربالگری (انتخاب تصادفی ذرات توسط زمینه) برای پوشش بوجود می‌آید به گونه‌ای که قدرت جذب الکترولیتیک بین زیرلایه و ذرات معلق در محلول کم می‌شود [۱۷]. دو دلیل برای کاهش درصد وزنی ذرات تقویت کننده بالاتر از مقدار بهینه خود بیان شده است:

۱- افزایش غلظت ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه در محلول عاملی جهت جلوگیری از رسوب این ذرات در زمینه می‌شود چون برخورد الاستیک بین ذرات در الکترولیت وجود دارد و در مقادیر بالاتر از حالت اشباع که برخوردها افزایش می‌یابد، ذرات از فصل مشترک الکترولیت و سطح پوشش دور شده و فرصت لازم جهت بدام افتادن در زمینه را ندارند.

۲- با وجود اینکه با افزایش مقدار ذرات در الکترولیت مقدار ذراتی که به کاتد می‌رسند افزایش می‌یابد، اما قابلیت زمینه در حال رشد، جهت رسوب دادن این ذرات در خود ثابت است بنابراین زمان بیشتری برای جذب این ذرات صرف می‌شود [۱۸]. در غلظت‌های بالای ذرات در محلول آبکاری، آگلومراسیون ذرات مانع از هم‌رسوبی ذرات شده و وجود نیروی گرانشی سبب ته‌نشینی این ذرات در محلول می‌شود. در نتیجه با افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، گرانیوی محلول بالا می‌رود و مقدار ذرات در پوشش کامپوزیتی محدود می‌شود [۱۸].

مقایسه تصاویر میکروسکوپی از سطح پوشش در غلظت‌های بالاتر از ۷۰ گرم برلیتر (شکل‌های ۱-د تا ۱-و) با تصاویر سطح پوشش در غلظت‌های پایین‌تر (شکل‌های ۱-الف تا ۱-ج)، آگلومره شدن ذرات در غلظت‌های بالاتر را تأیید می‌کند. بنابراین می‌توان گفت کاهش ذرات آلومینا در غلظت‌های بالاتر از ۷۰ گرم بر لیتر ناشی از آگلومره شدن است زیرا امکان هم‌رسوبی ذرات آگلومره شده به دلیل حجیم تر بودن آنها نسبت به ذرات آگلومره نشده کاهش می‌یابد.

علاوه بر این تأثیر هیدروپنایمیکی به علت برهم کنش ذره-ذره که در غلظت‌های بالای ذرات در محلول آبکاری ایجاد می‌شود و یا جذب بیشتر ذرات در مکان‌های نشست که در غلظت‌های پایین ذرات قابل دستیابی نیست، از دلایل کاهش هم‌رسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش کامپوزیتی است [۱۹].

۳-۲- تأثیر غلظت ذرات آلومینا روی رفتار خوردگی پوشش $Zn-Co-Al_2O_3$

برای بررسی تأثیر غلظت ذرات آلومینا روی رفتار خوردگی پوشش $Zn-Co-Al_2O_3$ از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های متفاوت در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل ۲ آورده شده‌اند. تحلیل داده‌های این نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Corrview انجام شد و نتایج در جدول ۴ آورده شده است. برای محاسبه مقاومت پلاریزاسیون از رابطه Stern-Geary (رابطه ۱) استفاده شد.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون β_a و β_c به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آندی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است [۲۰]. یکی از معیارهای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی تعیین مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها است.

مقاومت پلاریزاسیون همچنین معیار مناسبی برای مقایسه پوشش‌های مختلف از نظر مقاومت در برابر خوردگی است. هرچه مقاومت پلاریزاسیون مقدار بیشتری داشته باشد پوشش مورد نظر مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهد و کارایی بهتری دارد [۲۱].

در حقیقت تغییرات پتانسیل در جهت مثبت بیانگر این است که واکنش‌های آندی نسبت به واکنش‌های کاتدی بیشتر پلاریزه می‌شوند، بنابراین با اعمال پوشش از واکنش انحلال آندی زیرلایه ممانعت شده و نرخ خوردگی کاهش می‌یابد [۲۳]. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار در نرخ خوردگی پوشش وجود تخلخل و حفرات در ساختار پوشش است.

حضور این عیوب در ساختار پوشش منجر به افت مقاومت به خوردگی پوشش و افزایش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد زیرا مواد خورنده با تجمع درون حفرات و تغییر شرایط محیطی سطح سبب افزایش شدت جریان خوردگی در این ناحیه می‌شوند [۲۴].

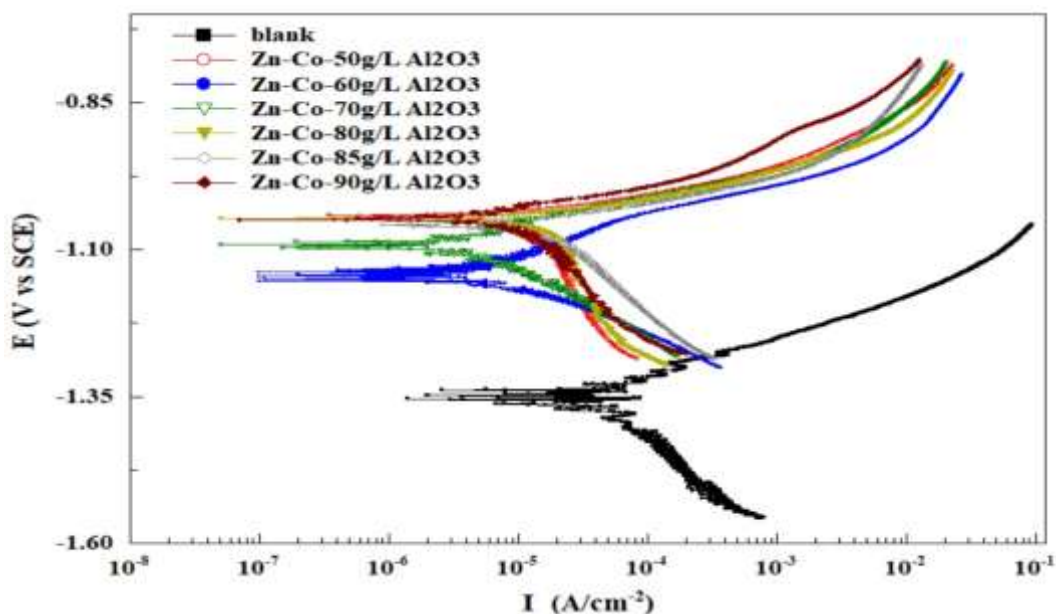
مقادیر بالای دانسیته جریان خوردگی برای پوشش‌های تشکیل شده در حمام‌های با غلظت $60 \mu A/cm^2$ ($16/304$) و $90 \mu A/cm^2$ ($17/43$) گرم برلیتر آلومینا را می‌توان به وجود تخلخل‌ها و حفرات بیشتر در ساختار این پوشش‌ها (به ترتیب شکل‌های ۱-ب و ۱-و) در مقایسه با سایر پوشش‌ها نسبت داد. در خصوص اثر ذرات آلومینا روی رفتار خوردگی پوشش می‌توان گفت که حضور ذرات اکسیدی در پوشش منجر به افزایش تعداد مراکز جوانه‌زنی و نرخ جوانه‌زنی شده و در نتیجه متوسط اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد [۲۵].

با توجه به نتایج حاصل از منحنی‌های تافل، بالاترین مقاومت به خوردگی زمانی حاصل می‌شود که غلظت ذرات آلومینا در حمام 70 گرم برلیتر باشد. در این حالت مقاومت پلاریزاسیون $54953/38 \Omega$ می‌باشد. علاوه بر این، در این حالت بیشترین کاهش دانسیته جریان خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش نیز رخ داده است. راندمان محافظتی پوشش نیز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. در این رابطه P_e راندمان حفاظتی پوشش، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی در حضور پوشش و i_{corr}^0 دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش است [۲۲].

$$P_e(\%) = (1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0}) \times 100 \quad (2)$$

بالاتر بودن راندمان محافظتی پوشش ایجاد شده در غلظت 70 گرم برلیتر آلومینا ($94/28\%$) نسبت به سایر نمونه‌ها بیانگر عملکرد بهتر پوشش در محافظت از سایر فولاد در برابر محیط خورنده در این حالت است.

به طور کلی حضور ذرات آلومینا در پوشش سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. همانطور که از شکل ۲ و داده‌های جدول ۴ مشخص است با اعمال پوشش کامپوزیتی پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر پیش می‌رود.



شکل ۲. منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش‌های کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$ مختلف در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.

جدول ۴. داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های آزمایش

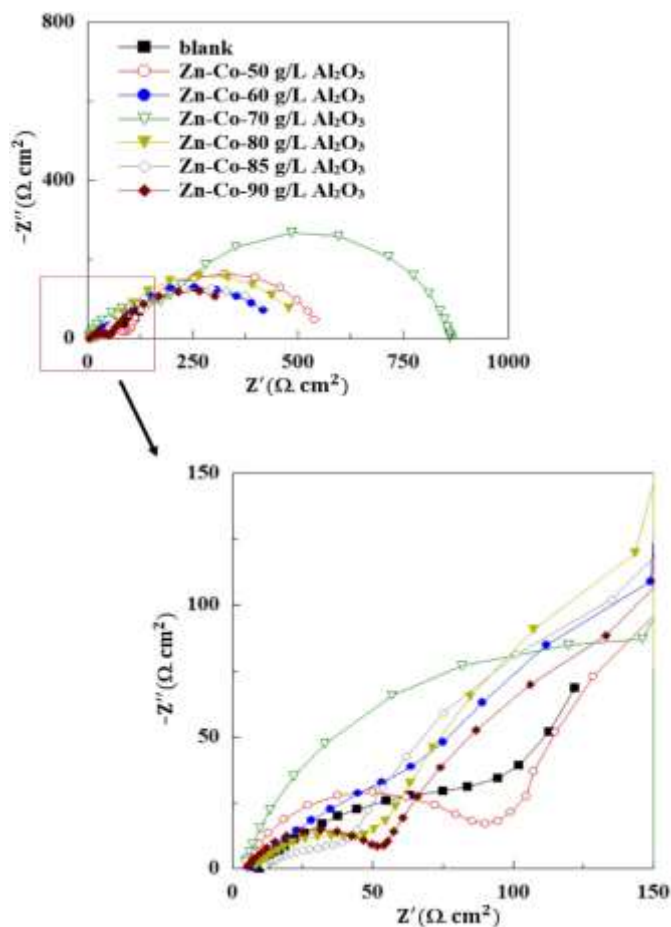
نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)	ثابت تافل کاتدی (mV/decade)	ثابت تافل آنودی (mV/decade)	مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega.cm^2$)	راندامان حفاظتی پوشش (%)
بدون پوشش	-۱۳۵۰/۹	۴۴/۰۷۸	۱۹۰/۵۱	۷۱/۷۸۸	۵۳۳/۶۳	-
$Zn-Co-50g/L Al_2O_3$	-۱۱۲۷/۱	۵/۲۹۷	۹۰/۶۸	۶۶/۸۰۸	۳۱۵۳/۳۲۴	۸۷/۹۸
$Zn-Co-60g/L Al_2O_3$	-۱۰۵۵/۴	۱۶/۳۰۴	۱۹۳/۴۵	۴۲/۹۸	۹۳۶/۵۷	۶۳/۰۱
$Zn-Co-70g/L Al_2O_3$	-۱۰۸۸/۲	۲/۵۲	۷۸/۶۹۵	۵۳/۶۲۵	۵۴۹۵۳/۳۸	۹۴/۲۸
$Zn-Co-80g/L Al_2O_3$	-۱۰۳۹/۳	۱۳/۳۸	۴۲۸/۴۲	۳۷/۷۳	۱۱۲۵/۳۳	۶۹/۶۴
$Zn-Co-85g/L Al_2O_3$	-۱۰۴۷/۴۹۴	۱۳/۸۵	۳۳۷/۸۹۷	۷۳/۷۸۱	۱۸۹۸/۵۷۴	۶۸/۵۷
$Zn-Co-90g/L Al_2O_3$	-۱۰۴۸/۹	۱۷/۴۳	۴۱۸/۲	۴۵/۰۵۷	۱۰۱۳/۲۸	۶۰/۴۵

در پوشش حاصل از حمام با میزان ۵۰ گرم برلیتر از ذرات آلومینا (کمترین میزان ذرات در حمام) نیز مورفولوژی دندریتی و حفره‌دار پوشش منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش شده است. با وجود اینکه درصد بالای ذرات آلومینا در پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۶۰ گرم برلیتر آلومینا (شکل ۱-ب) منجر به ریزدانه شدن پوشش شده است اما مقاومت به خوردگی این پوشش مطلوب نیست، این موضوع ناشی از حضور عیوب در ساختار پوشش تشکیل شده در این حالت است. مقدار مناسب کبالت و آلومینا در پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۷۰ گرم برلیتر آلومینا منجر به مورفولوژی دانه ریز و بدون عیب این پوشش شده است به گونه‌ای که دانسیته جریان خوردگی پایین این پوشش را می‌توان به افزایش حجم مرزدانه‌ها ناشی از ریزدانه شدن نسبت داد. با افزایش میزان ذرات آلومینا در حمام تا ۸۰ گرم برلیتر مورفولوژی ناهمگن و گل کلمی شده که به علت کاهش درصد وزنی آلومینا در پوشش ساینز کریستالی‌اش افزایش یافته است. مورفولوژی مسطح ولی ترک دار پوشش حاصل از حمام با ۸۵ گرم برلیتر آلومینا (شکل ۱-ه) نشان می‌دهد که میزان نشست ذرات آلومینا در این پوشش بسیار کم (۰/۶ wt%) است. علت مقاومت به خوردگی پایین این پوشش مربوط به ترک‌ها می‌باشد. مورفولوژی پوشش حاصل از حمام با بیشترین میزان ذرات آلومینا (۹۰ گرم برلیتر)، که کمترین میزان نشست آلومینا در پوشش را دارد، به صورت گل کلمی خیلی ریز می‌باشد حجم

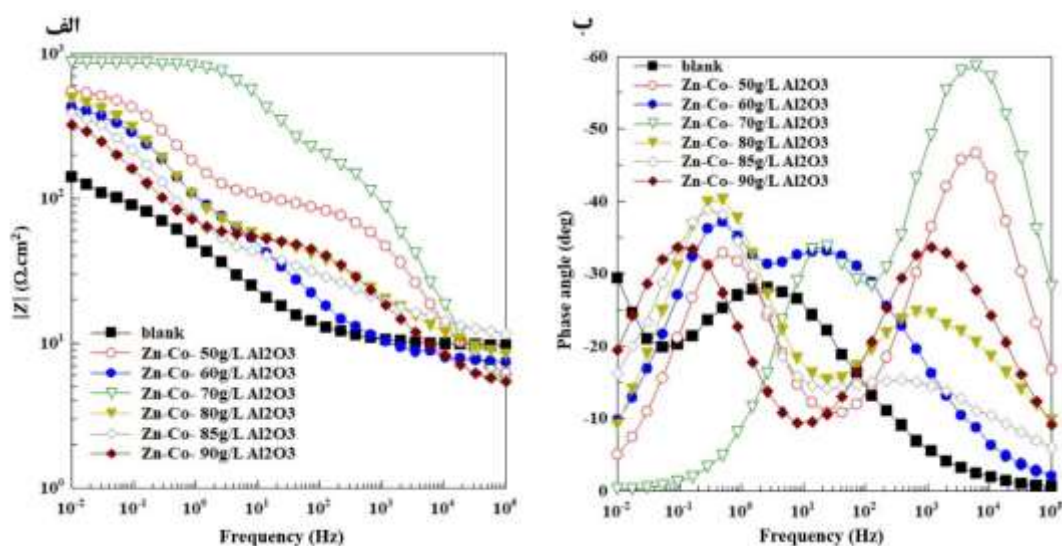
بالای مرزدانه باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شده است. منحنی‌های نایکوئیست، بد و بد-فاز حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های متفاوت ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۸۵ و ۹۰ گرم برلیتر آلومینا در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

همه منحنی‌ها در بازه فرکانسی ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۰ KHz رسم شده‌اند. داده‌های مربوط به این نمودارها توسط نرم‌افزار Powersuite استخراج و برای تحلیل به نرم‌افزار Zview ارسال شد. مدار معادل پیشنهاد شده توسط این نرم‌افزار برای نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب در شکل ۵-الف و ۵-ب آورده شده است. که در اینجا 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 و CPE_{coat} عنصر فاز ثابت است که به جای خازن ساده استفاده شده و برای لایه دوگانه و پوشش به ترتیب با CPE_{dl} و CPE_{coat} نشان داده شده است. حضور امپدانس واربروگ (W) در مدار معادل نمونه بدون پوشش مرتبط با فرآیندهای نفوذی است. در این حالت فرآیند خوردگی تحت کنترل انتقال جرم است. مشخصه امپدانس واربروگ حضور یک خط مستقیم در ناحیه فرکانس پایین نمودار نایکوئیست است [۲۶].

نتایج به‌دست آمده از تحلیل منحنی‌های نایکوئیست با استفاده از نرم‌افزار Zview در جدول ۵ آورده شده است.



شکل ۳. منحنی‌های نایکوئیست برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Zn-Co-Al}_2\text{O}_3$ مختلف در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.



شکل ۴. منحنی‌های الف) بد و ب) بد-فاز برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Zn-Co-Al}_2\text{O}_3$ مختلف در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪.

وجود دو حلقه در نمودار نایکوئیست و دو قله در نمودار زاویه فاز بر حسب فرکانس نمونه‌های پوشش داده شده نشان می‌دهد که فرآیند خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده شامل دو ثابت زمانی است. در فرکانس‌های بالا و متوسط یک حلقه خازنی مرتبط با تشکیل پوشش محافظ بر روی سطح وجود دارد. در حالی ناحیه فرکانس پایین مرتبط با فرآیند خوردگی و بیانگر شرایط فصل مشترک فولاد زیرلایه با محیط خورنده است [۲۷]. دلیل استفاده از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده آل در نظر گرفتن زبری سطح الکتروود، واکنش‌های غیرهمگن بر روی سطح الکتروود و توزیع غیریکنواخت جریان در طول فرآیند خوردگی است [۲۸ و ۲۹].

عنصر فاز ثابت از دو مؤلفه ادمیتانس ($CPE-T$) و عدد اندیس توان ($CPE-P$) تشکیل شده است. عدد اندیس توان بین ۰/۵ تا ۱ است و هر چه انحراف آن از یک بیشتر باشد ناهمگنی و زبری سطحی بیشتر است [۳۰ و ۳۱]. انحراف شکل منحنی‌های نایکوئیست از حالت نیم‌دایره نشان‌دهنده زبری و گیریکناختی سطح در حین فرآیند خوردگی است [۳۲].

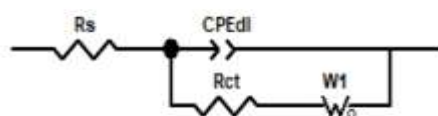
ادمیتانس نشان دهنده میزان ظرفیت پوشش است و معیاری از نفوذپذیری یون‌های مهاجم به داخل پوشش است. بنابراین کمتر بودن ادمیتانس نمونه $Zn-Co-70g/L Al_2O_3$ نسبت به سایر

نمونه‌ها حاکی از نفوذناپذیری بالاتر این نمونه در برابر محیط خورنده است [۳۳]. مقاومت انتقال بار نیز که بیانگر شرایط فصل مشترک پوشش زیرلایه است برای این نمونه بزرگتر از سایر نمونه‌ها است. این موضوع می‌تواند به انسجام بیشتر پوشش به زیرلایه در این حالت نسبت داده شود [۳۴]. این نتایج با نتایج حاصل از پلاریزاسیون تافل کاملاً مطابقت دارد.

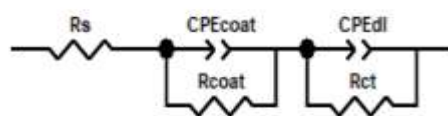
به طور کلی با افزایش ذرات اکسیدی نارسانا از قبیل آلومینا در پوشش کامپوزیتی، مکان‌های انحلال آندی بیشتری توسط این ذرات مسدود می‌شوند و در نتیجه با پسیو نمودن سطح مقاومت انتقال بار را افزایش می‌دهند.

از طرفی با مسدود شدن مسیرهای انتقال بار توسط این ذرات، یون‌های مهاجم باید جهت رسیدن به سطح زیرلایه از مسیرهای زیگزاگ عبور کنند و در نتیجه دسترسی این یون‌ها به زیرلایه مشکل شده و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد (مانند پوشش تشکیل شده در حمام با ۷۰ گرم برلیتر آلومینا). البته ممکن است حضور ذرات اکسیدی در پوشش منجر به ایجاد مکان‌های ناهمگن شیمیایی از قبیل نابعجایی‌ها و نواقص شبکه‌ای در پوشش زمینه فلزی شده و مقاومت به خوردگی را کاهش دهد (مانند پوشش تشکیل شده در حمام با ۶۰ گرم برلیتر آلومینا).

الف



ب



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

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

نمونه	W ($\Omega^{-1} \cdot S^{0.5} \cdot cm^{-2}$)	CPE_{dl-P} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)	CPE_{dl-T} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{coat-P} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)	CPE_{coat-T} ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot S^n$)	R_{coat} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)
بدون پوشش	$9/64E-3$	$0/517$	$7/24E-3$	۱۲۶	-	-	-	۹/۵۵
$Zn-Co-0.5 g/L Al_2O_3$	-	$0/749$	$2/12E-3$	۴۸۱	$0/763$	$1/89E-5$	$85/93$	۵/۱۱
$Zn-Co-6 g/L Al_2O_3$	-	$0/774$	$4/39E-3$	۳۶۹	$0/555$	$1/96E-3$	$73/64$	۷/۳۲
$Zn-Co-7 g/L Al_2O_3$	-	$0/842$	$6/46E-5$	۶۸۲	$0/818$	$7/31E-6$	$175/8$	۴/۰۶
$Zn-Co-8 g/L Al_2O_3$	-	$0/774$	$3/68E-5$	۴۶۱	$0/523$	$5/1E-4$	$48/62$	۶/۹۸
$Zn-Co-8.5 g/L Al_2O_3$	-	$0/728$	$6/03E-3$	۴۰۹	$0/445$	$1/46E-3$	$32/82$	۱۰/۲۲
$Zn-Co-9 g/L Al_2O_3$	-	$0/713$	$1/02E-2$	۳۷۳	$0/652$	$1/66E-4$	$48/77$	۴/۹

۴- نتیجه گیری

از حمام آبکاری با درصد‌های وزنی مختلف Al_2O_3 برای اعمال پوشش‌های کامپوزیتی $Zn-Co-Al_2O_3$ روی فولاد St37 اعمال شد و نتایج زیر بدست آمد.

- بیشینه مقدار ذرات آلومینا در پوشش با استفاده از حمام‌های با غلظت ۶۰ و $70 g/L Al_2O_3$ بدست آمد. با افزایش بیشتر غلظت آلومینا در حمام، کاهش این ذرات در پوشش به دلیل ته‌نشینی آنها در الکترولیت رخ داد.
- پوشش ایجاد شده در حمام با ۷۰ گرم برلیتر ذرات آلومینا نسبت به سایر پوشش‌ها منجر به کاهش بیشتری در دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شد.
- کاهش میزان ذرات آلومینا در پوشش، منجر به افزایش عیوب پوشش شد. این عیوب شامل تخلخل، حفرات و ترک بودند.
- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز نشان داد که ظرفیت پوشش ایجاد شده در غلظت ۷۰ گرم برلیتر آلومینا کمتر از سایر نمونه‌ها است. کمینه بودن ظرفیت پوشش برای این نمونه بیانگر این است که در این حالت پوشش سد مناسبی در مسیر حرکت یون‌های خورنده به سمت زیرلایه فراهم نموده است.

تشکر و قدردانی

جا دارد از استاد فقیدم جناب آقای پروفسور مرتضی زندرحیمی که دانش خود را در طول این تحقیق با من در میان گذاشتند، کمال تشکر را داشته باشم. راهنمایی و کمک او به طور قابل توجهی به من کمک کرد تا به یک حلال مستقل مسائل تبدیل شوم. یادش همیشه با من خواهد بود و صمیمانه به خانواده محترمشان تسلیت میگویم.

مراجع

- [1] R.S. Bhat, K.B. Manjunatha, K. Venkatakrishna, A. Chitharanjan Hegde, Electrodeposition of Zn-Co Coating and its Electrochemical Performance, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 58, No. 1, 2022, pp. 99-108.
- [2] B. Dindar-Safa, S. Mahdavi, M.R. Ehtminanfar, M.S. Safavi, Corrosion behaviour of Zn-Co alloy and multilayered metallic coatings: a comparative insight, Transactions of the IMF, Vol. 100, No. 1, 2022, pp. 103-110.
- [3] R.S. Bhat, V.B. Shet, Development and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co coatings, Surface Engineering, Vol. 36, No. 4, 2020, pp. 429-437.
- [4] M. Ridošić, A. Salicio-Paz, E. García-Lecina, P. Zabinski, L.S. Živković, J.B. Bajat, The effect of the ultrasound agitation and source of ceria particles on the morphology and structure of the Zn-Co-CeO₂ composite coatings, Journal of Materials Research and Technology, Vol. 13, 2021, pp. 1336-1349.
- [5] M. Ridošić, M. Bučko, A. Salicio-Paz, E. García-Lecina, L.S. Živković, J.B. Bajat, Ceria Particles as Efficient Dopant in the Electrodeposition of Zn-Co-CeO₂ Composite Coatings with Enhanced Corrosion Resistance: The Effect of Current Density and Particle Concentration, Molecules, Vol. 26, No. 15, 2021, pp. 4578-4597.
- [6] M. Diafi, A. Aidi, B. Benhaoua, Study of Zn-Co alloy coatings modified by nano-TiO₂ particles incorporation, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 15, No. 3, 2020, pp. 621-628.
- [7] O.S.I. Fayomi, A.P.I. Popoola, Anti-corrosion properties and structural characteristics of fabricated ternary coatings, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, Vol. 51, No. 1, 2015, pp. 76-84.
- [8] D. Kallappa, V. Thimmappa Venkatarangaiah, Synthesis of CeO₂ doped ZnO nanoparticles and their application in Zn-composite coating on mild steel, Arabian Journal of Chemistry, Vol 13, No 1, 2020, pp. 2309-2317.
- [9] I.Y. Zhukova, L.A. Degtyar, I.G. Bobrikova, Kinetic Characteristics of Electrodeposition of Ni-Co-Al₂O₃ Composite Coating, Key Engineering Materials, Vol. 887, 2021, pp. 325-331.
- [10] C. Li, R. Goei, Y. Li, J. Shi, B. Li, F. Liu, Y. Li, Y. Gao, S. Li, S. Zhao, A. Iing Yoong Tok, Fabrication and wear property of NiCo coated ZrO₂-Al₂O₃ ceramic particles reinforced high manganese steel-based composites, Wear, Vol. 492-493, 2022, pp. 204235.
- [11] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings, Wear, Vol. 267, No. 5-8, 2009, pp. 976-990.
- [12] A. Hovestad, J. Janssen, Electroplating of metal matrix composite by codeposition of suspended particles. In: B.E. Conway, C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, Boston, 1st Ed, 2005.
- [13] B.R. Tian, Y.F. Cheng, Electrolytic deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry, Electrochimica Acta, Vol. 53, No. 2, 2007, pp. 511-517.
- [14] محسن عبایی، کاظم ثابت بکتی، مرتضی زند رحیمی، تأثیر غلظت ذرات غلظت Fe_2O_3 بر خواص حفاظتی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Fe}_2\text{O}_3$ اعمال شده بر سطح فولاد ۳۰۴، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۱، پاییز ۱۳۹۵.
- [15] M. Ridošić, E. García-Lecina, A. Salicio-Paz, J. Bajat, Cheng, The advantage of ultrasound during electrodeposition on morphology and corrosion stability of Zn-Co alloy coatings, Transactions of the IMF, Vol. 98, No. 3, 2020, pp. 114-120.
- [16] M. Reisi Nafchi, R. Ebrahimi-kahrizsangi, Synthesis of Zn-Co-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition with photocatalytic and antifungal activities, Journal of Composites and Compounds, Vol. 3, No. 9, 2021, pp. 213-217.
- [17] I. ul Haq, T.I. Khan, Tribological behavior of electrodeposited Ni-SnO₂ nanocomposite coatings on steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 205, No. 8-9, 2011, pp. 2871-2875.
- [18] P. Jencyk, H. Grzywacz, M. Milczarek, D.M. Jarzabek, Mechanical and Tribological Properties of Co-Electrodeposited Particulate-Reinforced Metal Matrix Composites: A Critical Review with Interfacial Aspects, Materials, Vol. 14, No. 12, 2021, pp. 3181-3216.
- [19] A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, A. Monfared, P. Stroeve, Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, Vol. 121, No. 3, 2010, pp. 497-505.

- [20] B-L. Lin, J-T. Lu, G. Kong, Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 4, 2008, pp. 962-967.
- [21] G. Rocchini, Corrosion rate monitoring by the linear polarization method, *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 12, 1993, pp. 2031-2044.
- [22] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, No. 1-2, 2009, pp. 339-344.
- [23] M.M. Kamel, Z. Abdel Hamid, S.M. Rashwan, I.S. Ibrahim, S.M. El-Sheikh, M.M. Mohamed, Electrodeposition of Ni-Co/nano Al₂O₃ composite coating on low carbon steel and its characterization, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 15, No. 7, 2020, pp. 6343-6358.
- [24] A.C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of Al₂O₃-Ni nano composite coatings, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 13, 2008, pp. 4557-4563.
- [25] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, No. 1-2, 2009, pp. 339-344.
- [26] S. Rahmani, A. Omrani, S. Shabanpanah, Structure, surface properties and corrosion resistance of St 37 steel coated with PS/Ni-Ba-B duplex coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 353, 2019, pp. 1-6.
- [27] E. Abedi Esfahani, H. Salimijazi, M. A. Golozar, J. Mostaghimi, L. Pershin, Study of Corrosion Behavior of Arc Sprayed Aluminum Coating on Mild Steel, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 21, No. 6, 2012, pp. 1195-1202.
- [28] B. Szczygieł, M. Kołodziej, Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 20, 2005, pp. 4188-4195.
- [29] A. C. Murariu, N. Plesu, I. A. Perianu, M. TL. Mihali, Investigations on corrosion behaviour of WC-CrC-Ni coatings deposited by HVOF thermal spraying process, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 12, No. 2, 2017, pp. 1535-1549.
- [30] L. Onyeji, S. Mohammed, G. Kale, Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO₂ saturated brine, *Corrosion Science*, Vol. 138, 2018, pp. 146-153.
- [31] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Langmuir*, Vol. 12, No. 8, 1996, pp. 2083-2089.
- [32] B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, No. 3, 2011, pp. 1208-1219.
- [33] H. Lu, S. Zhang, W. Li, Y. Cui, T. Yang, Synthesis of graphene oxide-Based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 9, 2017, Pp. 4034-4043.
- [34] X-J. Cui, M-T. Li, R-S. Yang, Z-X. Yu, Structure and properties of a duplex coating combining micro-arc oxidation and baking layer on AZ91D Mg alloy, *Applied Surface Science*, Vol. 363, 2019, pp. 91-100.

