



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Electrochemical Deposition of Zn-Cu Alloy on St37 in Choline Chloride-Ethylene Glycol Electrolyte

Saman Masodi Saheb, Bahram Behnajady*, Mehdi Ojaghi-Ilkhchi

Advanced Materials Research Institute, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Sahand New Town, Tabriz, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 03/Apr/2025

Revised: 13/Jul/2025

Accepted: 09/Aug/2025

Keywords:

Deep eutectic solvent,
Electrodeposition,
Cu-Zn alloy,
St37 steel,
Corrosion resistance.

ABSTRACT

Aqueous electrolytes used in electrochemical deposition processes of zinc and its alloys have inherent drawbacks, such as corrosion of metal substrates, undesirable hydrogen gas evolution at high currents, and limited operating voltage. In this research, the electrochemical deposition of Zn-Cu alloy on St37 substrate was performed using choline chloride-ethylene glycol as a deep eutectic solvent (DES). The main objective of this study was to investigate the effect of the copper to zinc molar ratio in the electrolyte (1 to 10, 1 to 5, and 1 to 3) and current density (1 and 5 $\frac{mA}{cm^2}$) on the morphology, chemical composition, and corrosion resistance of the coating. For this purpose, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), and polarization testing were used. The results showed that at a copper to zinc molar ratio of 1 to 3 and a current density of 1 $\frac{mA}{cm^2}$, only copper was deposited, but by reducing the copper to zinc ratio to 1 to 10, a layer containing 50 at. % zinc was obtained. Furthermore, by increasing the current density from 1 to 5 $\frac{mA}{cm^2}$, the percentage of zinc in the zinc-copper alloy layer with a thickness of 3.61 μm increased to 65 at. %. The highest layer thickness, at a current density of 5 $\frac{mA}{cm^2}$ and a copper to zinc ratio of 1 to 3, was approximately 16 μm , containing 47 and 53 at. % of zinc and copper, respectively. Also, this formed layer exhibited the lowest corrosion current density (approximately 4.6952 $\frac{\mu A}{cm^2}$).

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37286.2358>

© 2025 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: Assistant Professor of Materials Engineering. E-mail address: b_behnajady@sut.ac.ir

How to cite this article: Masodi Saheb, S., Behnajady, B., & Ojaghi-Ilkhchi, M. (2025). Electrochemical Deposition of Zn-Cu Alloy on St37 in Choline Chloride-Ethylene Glycol Electrolyte. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 9-30. (in Persian)

لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ Cu-Zn بر روی فولاد St37 در الکترولیت کولین

کلرید-اتیلن گلیکول

سامان مسعودی صاحب، بهرام به‌نژادی*، مهدی اجاقی ایلخچی

پژوهشکده مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۱۴	الکترولیت‌های آبی مورد استفاده در فرآیندهای لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی و آلیاژهای آن دارای معایب ذاتی مانند خوردگی زیرلایه‌های فلزی، تولید گاز هیدروژن نامطلوب در جریان‌های بالا و محدودیت ولتاژ عملیاتی هستند. در این پژوهش، لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ Zn-Cu بر روی زیرلایه فولاد St37 با استفاده از الکترولیت کولین کلرید-اتیلن گلیکول به عنوان یک حلال یوتکتیک عمیق (DES) انجام شد. هدف اصلی این مطالعه، بررسی تأثیر نسبت مولی مس به روی در الکترولیت (۱ به ۱۰، ۱ به ۵ و ۱ به ۳) و چگالی جریان (۱ و $\frac{mA}{cm^2}$ ۵) بر مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و مقاومت به خوردگی پوشش بود. به این منظور از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) و آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که در نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳ در چگالی جریان $\frac{mA}{cm^2}$ ۱ تنها مس لایه‌نشانی شده ولی با کاهش نسبت مس به روی به ۱ به ۱۰ لایه حاوی ۵۰ درصد روی بدست می‌آید. علاوه بر این با افزایش چگالی جریان از ۱ به $\frac{mA}{cm^2}$ ۵ درصد روی در لایه آلیاژی روی-مس با ضخامت $\frac{3}{61}$ میکرومتر به ۶۵ درصد اتمی افزایش یافت. بیشترین ضخامت لایه، در چگالی جریان $\frac{mA}{cm^2}$ ۵ و نسبت مس به روی برابر ۱ به ۳ حدود ۱۶ میکرومتر بدست آمد که به ترتیب حاوی ۴۷ و ۵۳ درصد اتمی روی و مس بود. همچنین، این لایه ایجاد شده کمترین چگالی جریان خوردگی (حدود $\frac{4}{6952} \frac{\mu A}{cm^2}$) را از خود نشان داد.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37286.2358>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

در صنایع مختلف، استفاده از پوشش‌های فلزی و آلیاژی به منظور بهبود خواص مکانیکی، مقاومت به خوردگی و افزایش طول عمر قطعات فلزی، امری ضروری است. در این میان، آلیاژهای روی-مس (Cu-Zn) به دلیل خواص منحصر به فرد خود، از جمله مقاومت به خوردگی بالا، سختی مناسب و قابلیت کاربرد در محیط‌های خورنده، توجه بسیاری از محققان و صنعتگران را به خود جلب کرده‌اند. این آلیاژها به طور گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، هوافضا، الکترونیک و ساخت تجهیزات صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از روش‌های متداول برای ایجاد پوشش‌های آلیاژی روی-مس، روش الکتروشیمیایی یا آبکاری است که به دلیل سادگی، هزینه پایین و قابلیت کنترل دقیق ضخامت و مورفولوژی پوشش، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱-۴].

با این حال، روش‌های سنتی آبکاری که از الکتrolیت‌های آبی استفاده می‌کنند، با چالش‌هایی مواجه هستند. از جمله این چالش‌ها می‌توان به تولید گاز هیدروژن در جریان‌های بالا، محدودیت ولتاژ عملیاتی و خوردگی زیرلایه‌های فلزی اشاره کرد. این مشکلات نه تنها بر کیفیت پوشش تأثیر منفی می‌گذارند، بلکه می‌توانند منجر به کاهش عمر مفید قطعات و افزایش هزینه‌های تعمیر و نگهداری شوند. به همین دلیل، توسعه روش‌های جدید و بهبود یافته برای آبکاری آلیاژهای روی-مس، به ویژه در محیط‌های غیرآبی، از اهمیت بالایی برخوردار است [۵-۱۱].

در سال‌های اخیر، استفاده از حلال‌های یونی و حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) به عنوان جایگزینی برای الکتrolیت‌های آبی، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱۲-۲۱]. حلال‌های یوتکتیک عمیق، مخلوطی از نمک‌های آلی و دهنده‌های پیوند هیدروژنی هستند که در دمای اتاق به صورت مایع باقی می‌مانند [۲۲-۲۵]. این حلال‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد خود، از جمله ویسکوزیته بالا، رسانایی الکتریکی مناسب، سمیت پایین و سازگاری با محیط زیست، گزینه‌ای ایده‌آل برای فرآیندهای الکتروشیمیایی محسوب می‌شوند. علاوه بر این، حلال‌های یوتکتیک عمیق قادر به حل کردن طیف وسیعی از یون‌های فلزی هستند که این ویژگی، امکان کنترل دقیق ترکیب شیمیایی پوشش‌های آلیاژی را فراهم می‌کند [۲۱-۳۵].

انتخاب الکتrolیت تأثیر قابل توجهی بر فرآیند و نتایج لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی دارد. مانیم ۲ و همکارانش [۱۳] تأثیر الکتrolیت‌های مختلف بر لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی بر روی فولاد را مطالعه کردند. پلوزلر ۳ و همکارانش [۳۶] فرآیند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی را در DES حاوی کولین کلرید/اتیلن‌گلیکول با افزودن $ZnCl_2$ به عنوان منبع روی انجام دادند. وایت‌هد ۴ و همکارانش [۳۷] نیز فرآیند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی را در DES متشکل از کولین کلرید و اتیلن‌گلیکول بررسی کردند. این مطالعه نشان داد که یک گونه واسطه حل‌شده شامل Zn^{2+} و اجزای دپروتون‌شده حلال در حین فرآیند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی تشکیل شده و بر روی کاتد احیا می‌شود. الاساری ۵ [۳۸] به بررسی تأثیر افزودنی‌ها بر لایه‌نشانی الکتروشیمیایی فلزات از DES‌ها پرداخت و نشان داد که این افزودنی‌ها به طور قابل توجهی شکل‌گیری لایه روی را تغییر می‌دهند. همچنین خواص فیزیکی و مکانیکی لایه روی نسبت به سیستم‌های مشابه بدون افزودنی بهبود یافت و یک پوشش روی آینه‌ای بر سطح زیرلایه مسی زمانی که اسید نیکوتینیک ۶ به عنوان افزودنی استفاده شد، به دست آمد. پیریرا ۷ و همکارانش

- 1 Deep Eutectic Solvent
- 2 Maniam
- 3 Pölzler
- 4 Whitehead
- 5 Al-Esary
- 6 Nicotinic acid
- 7 Pereira

[۳۲] تأثیر یون تارتارات ۱ بر لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی را از DES شامل کولین کلرید-اتیلن گلیکول بررسی کردند. اضافه کردن اسید تارتارات پتانسیل پیک احیا را در منحنی ولتامتری به مقادیر مثبت‌تر منتقل کرد. اسماعیل [۱۲] به بررسی تأثیر افزودن متیل نیکوتینات ۳ به عنوان یک افزودنی آلی در لایه‌نشانی الکتروشیمیایی روی از DES پرداخت و نشان داد که این افزودنی به طور قابل توجهی مورفولوژی و ظاهر سطح لایه روی را بهبود داده در حالی که ضخامت و بازده جریان را کاهش می‌دهد. لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژهای روی مثل روی-قلع [۳۳] و روی-نیکل [۳۴] نیز انجام گرفته است. همچنین الحاجی [۱۵] به لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژهای مختلف مس از قبیل مس-نقره، مس-قلع و مس-فسفر از DES پرداخته است.

در این مطالعه، از حلال یوتکتیک عمیق متشکل از کولین کلرید و اتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱:۲ به عنوان الکترولیت برای لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ روی-مس بر روی زیرلایه فولادی St۳۷ استفاده شده است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی امکان ایجاد لایه آلیاژی مس-روی بر روی زیرلایه فولادی در DES است. در ادامه تأثیر پارامترهای مختلف فرآیند الکتروشیمیایی، از جمله نسبت مولی مس به روی در الکترولیت و چگالی جریان، بر خواص فیزیکی و شیمیایی لایه آلیاژی روی-مس بررسی شده است. به طور خاص، تأثیر این پارامترها بر مورفولوژی، توزیع عناصر، ضخامت پوشش و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش، از کولین کلرید ($C_5H_{14}ClNO$) با خلوص ۹۸ درصد و اتیلن گلیکول ($C_2H_6O_2$) با خلوص ۹۹ درصد به عنوان اجزای اصلی DES استفاده شد. همچنین، مس کلرید دو آبه ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) با خلوص ۹۹ درصد و روی کلرید ($ZnCl_2$) با خلوص ۹۸ درصد به عنوان منابع یون‌های مس و روی در الکترولیت مورد استفاده قرار گرفتند. در این پژوهش، دیسک‌هایی با قطر ۱ سانتی‌متر از فولاد St۳۷ به عنوان زیرلایه استفاده شدند. سایر مواد شیمیایی شامل استون (C_3H_6O) با خلوص ۹۶ درصد و اتانول (C_2H_5OH) با خلوص ۹۶ درصد برای تمیز کردن و آماده‌سازی سطح زیرلایه استفاده شدند.

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR) مدل TENSOR28 شرکت Bruker، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Mira3 مجهز به سیستم آنالیز عنصری (EDS)،

1 Tartrate

2 Ismail

3 Methyl nicotinate

4 Alhaji

دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Advance D8 شرکت Bruker، دستگاه پتانسیواستات مدل Origa OGF500، همزن مغناطیسی، آون، هیتر و ترازوی دیجیتالی بود.

۲-۲- سنتز حلال یوتکتیک عمیق

حلال یوتکتیک عمیق با نسبت مولی ۱:۲ از کولین کلرید و اتیلن گلیکول سنتز شد. برای این منظور، کولین کلرید به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵-۹۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار داده شد تا رطوبت آن به طور کامل حذف شود. سپس، کولین کلرید خشک شده با اتیلن گلیکول در نسبت مولی ۱:۲ مخلوط شد. مخلوط حاصل در یک بشر شیشه‌ای ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا محلول شفاف و بی‌رنگ حلال یوتکتیک عمیق به دست آید. برای بررسی تشکیل پیوند هیدروژنی بین کولین کلرید و اتیلن گلیکول و همچنین پایداری حلال یوتکتیک عمیق سنتز شده، از آزمون FTIR استفاده شد.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

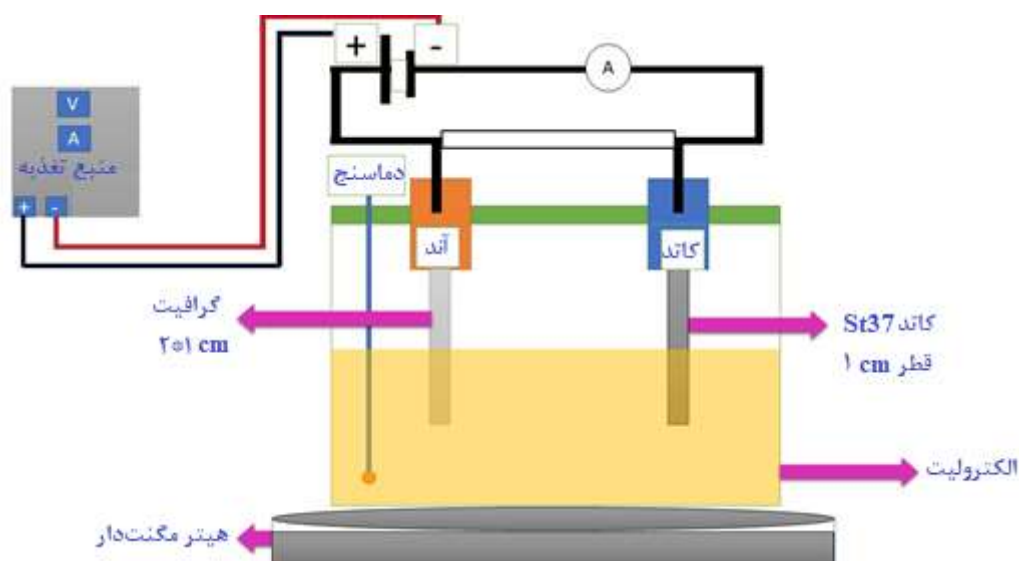
زیرلایه‌های فولادی St37 به قطر ۱ سانتی‌متر در قالب‌های پلاستیکی قرار داده و مانع شدند. سپس، سطح نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰۰ مش به صورت متوالی پرداخت شد تا سطحی صاف و صیقلی ایجاد شود. پس از آن، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پولیش به طور کامل پولیش شدند تا سطحی بسیار صاف و براق ایجاد شود. برای حذف چربی و آلودگی‌های سطحی، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در استون و سپس در اتانول شستشو داده شدند. در نهایت، نمونه‌ها زیر دستگاه خشک‌کن قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند.

۲-۴- لایه‌نشانی الکتروشیمیایی

لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ روی-مس در الکترولیت حلال یوتکتیک عمیق با نسبت‌های مولی متفاوت مس به روی (۱:۱۰)، ۱:۵ و ۱:۳ و در چگالی‌های جریان ۱ و ۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع انجام شد. برای تهیه الکترولیت، روی کلرید با غلظت ۰/۳ مول بر لیتر به حلال یوتکتیک عمیق اضافه شد و سپس مس کلرید دو آبه با غلظت‌های ۰/۰۳، ۰/۰۶ و ۰/۱ مول بر لیتر به آن اضافه شد تا به ترتیب نسبت‌های مولی مس به روی ۱ به ۱۰، ۱ به ۵ و ۱ به ۳ به دست آید.

فرآیند لایه‌نشانی در یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک بشر شیشه‌ای ۵۰ میلی‌لیتری با افزون الکترولیت DES انجام شد. زیرلایه فولاد St37 به عنوان کاتد و گرافیت به عنوان آند در فاصله ۱ سانتی‌متری از یکدیگر در داخل الکترولیت قرار گرفته و به منبع تغذیه متصل شدند که طرح‌واره سیستم استفاده شده برای فرآیند لایه‌نشانی در شکل ۱ آورده شده است. دمای الکترولیت توسط هیتر مگنت‌دار در ۵۰ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شد. فرآیند لایه‌نشانی به مدت ۲۴۰ دقیقه و در

چگالی‌های جریان ۱ و $5 \frac{mA}{cm^2}$ انجام شد. پس از اتمام فرآیند، نمونه‌ها از الکترولیت خارج شده و با آب دیونیزه شستشو داده شدند تا باقی‌مانده الکترولیت از سطح آن‌ها حذف شود. سپس، نمونه‌ها در هوای آزاد خشک شدند.



شکل ۱: طرح‌واره سیستم مورد استفاده برای لایه‌نشانی الکتروشیمیایی

۲-۵- مشخصه‌یابی پوشش

برای بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌های ایجاد شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده شدند تا هدایت الکتریکی سطح بهبود یابد. همچنین، آنالیز EDS برای تعیین درصد وزنی عناصر مس و روی در پوشش انجام شد. علاوه بر این، برای بررسی توزیع عناصر مس، روی و آهن در سطح و مقطع پوشش‌ها، از آنالیز خطی و نقشه‌برداری عنصری (Map) استفاده شد. ضخامت پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌ها اندازه‌گیری شد. برای شناسایی فازهای موجود در پوشش، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. پرتو ایکس با طول موج 1.54 آنگستروم (منبع مسی) و زاویه تابش 10° تا 90° درجه استفاده شد. گام زمانی 1 ثانیه و گام زاویه‌ای 0.2° درجه برای ثبت الگوهای پراش به کار رفت. الگوهای پراش به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند تا فازهای موجود در پوشش شناسایی شوند.

۲-۶- آزمون مقاومت به خوردگی

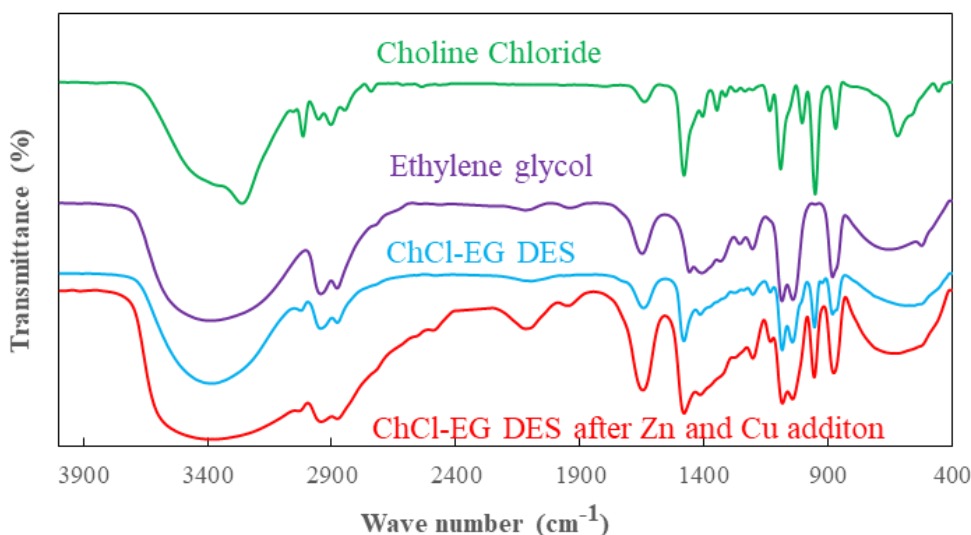
مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نیز با استفاده از آزمون پلاریزاسیون در محلول $3/5$ درصد وزنی سدیم کلرید ارزیابی شد. برای این منظور، از دستگاه پتانسیواستات مدل Origa OGF500 استفاده شد. الکتروکد (نمونه‌های پوشش‌دهی شده)، الکتروکد مرجع (نقره کلرید) و الکتروکد کمکی (پلاتین) در سلول الکتروشیمیایی قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون با نرخ روبش 2 میلی‌ولت بر ثانیه و در محدوده پتانسیل 250 تا 1200 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. داده‌های به دست آمده از آزمون

پلاریزاسیون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند تا پارامترهای خوردگی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) محاسبه شوند. لازم به ذکر است که بدین منظور از نرم افزار OrigaMaster استفاده شد و در هر آزمون پلاریزاسیون، چگالی جریان خوردگی در فاصله ۶۰ میلی ولت تا ۱۲۰ میلی ولت نسبت به نقطه‌ای که جریان عبوری صفر است، محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز DES و تهیه الکترولیت

تشکیل پیوند هیدروژنی بین آنیون هالوژن کولین کلرید و هیدروژن اتیلن گلیکول نیروی محرکه اصلی تشکیل DES است. جهت بررسی وجود پیوند هیدروژنی روش FTIR بکار برده شد. در شکل ۲ طیف‌های FTIR برای کولین کلرید، اتیلن گلیکول، DES سنتز شده و الکترولیت آورده شده است. در تمام ترکیبات پیک‌های مشاهده شده در عدد موج‌های حدود $3000 - \text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- هستند. در آنالیز FTIR مربوط به کولین کلرید پیک مشخصه هیدروکسیل در $3600 - \text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH- هستند. در حالیکه برای اتیلن گلیکول پیک مربوطه در عدد موج $3384 - \text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. با ترکیب شدن کولین کلرید و اتیلن گلیکول پیک مشخصه ارتعاش OH- در عدد موج $3383 - \text{cm}^{-1}$ ایجاد شده است. با افزودن روی و مس کلرید به DES، طیف FTIR تقریباً مشابه قبل بوده بطوریکه تقریباً همه پیوندهای موجود در DES بعد از افزودن روی و مس کلرید نیز وجود دارند که نشانگر پایداری DES سنتز شده است.



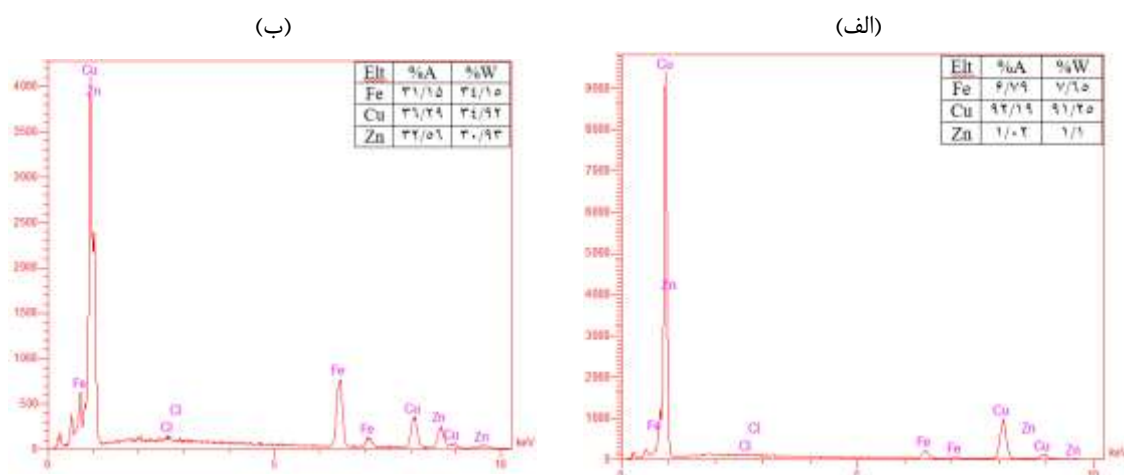
شکل ۲: طیف‌های FTIR مربوط به کولین کلرید، اتیلن گلیکول، DES سنتز شده و الکترولیت.

۳-۲- تاثیر نسبت مولی مس به روی الکترولیت در چگالی جریان ($\frac{mA}{cm^2}$)

بعد از سنتز حلال و آماده سازی الکترولیت‌های با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳، و ۱ به ۱۰ لایه نشانی Cu-Zn در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و چگالی جریان ($\frac{mA}{cm^2}$) ۱ به مدت ۲۴۰ دقیقه انجام گرفت. شکل ۳ (الف) EDS نمونه لایه‌نشانی شده در

الکترولیت با نسبت مس به روی مولی ۱ به ۳ را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که بخش عمده لایه سطحی حاوی مس است و مقدار روی موجود در پوشش خیلی کم است. بنابراین می‌توان گفت که تحت شرایط ذکر شده برای این نمونه آلیاژ روی-مس تشکیل نشده است. یون‌های کمپلکس مس موجود در الکترولیت به راحتی بر روی سطح کاتد احیا شده و لایه مسی تشکیل شده است. اما یون‌های کمپلکس روی موجود در الکترولیت احیا نشده‌اند. بنابراین لایه ایجاد شده عمدتاً حاوی مس بوده و درصد وزنی روی احیاء شده بر سطح کاتد خیلی کم بوده است.

شکل ۳ (ب) EDS نمونه لایه‌نشانی شده در الکترولیت با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۱۰ را نشان می‌دهد. ترکیب شیمیایی لایه، تقریباً شامل ۴۷ درصد اتمی روی و ۵۳ درصد اتمی مس است. برای این نمونه غلظت یون‌های مس موجود در الکترولیت نسبت به نمونه قبلی کمتر بوده و با وجود چگالی جریان یکسان، ولتاژ ثبت شده در لایه‌نشانی بیشتر بوده است. احتمالاً همین موضوع باعث شده است که به طور هم‌زمان یون‌های کمپلکس روی و مس، روی سطح کاتد احیا شوند. احتمالاً لایه ایجاد شده با توجه به درصد روی و مس در دیگرام دوتایی Cu-Zn (شکل ۴) متشکل از فاز بتا (β) می‌باشد. یکی از پارامترهای مهم برای لایه‌نشانی ضخامت لایه ایجاد شده می‌باشد. با توجه شناسایی عنصر آهن در آنالیز EDS، می‌توان گفت که ضخامت لایه ایجاد شده در این نمونه کم می‌باشد که در ادامه، آزمایش‌ها با هدف افزایش ضخامت لایه ایجاد شده انجام گرفتند.

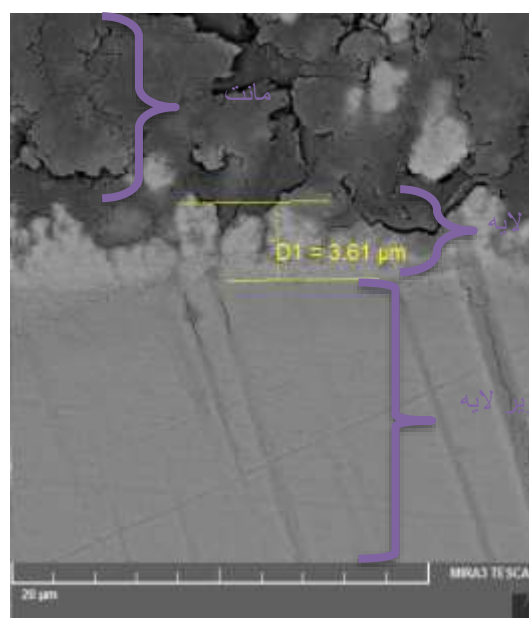
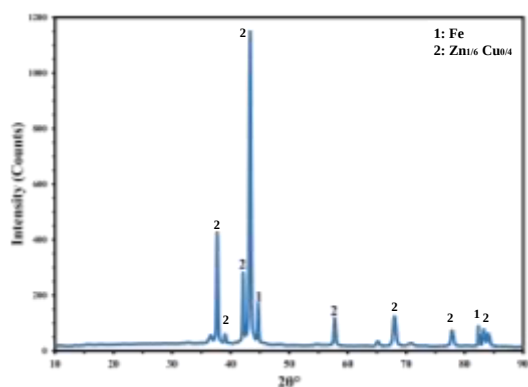
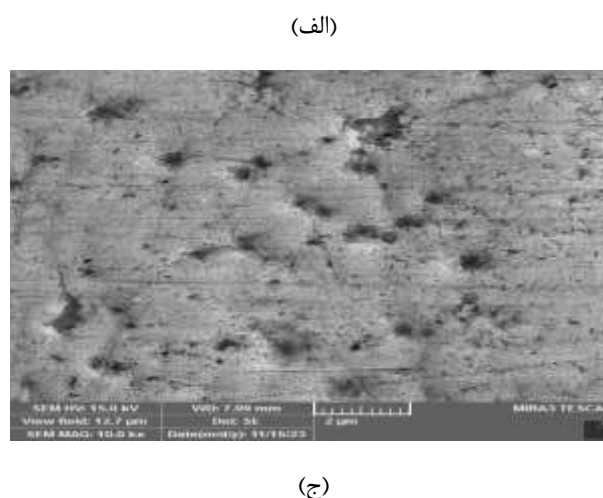
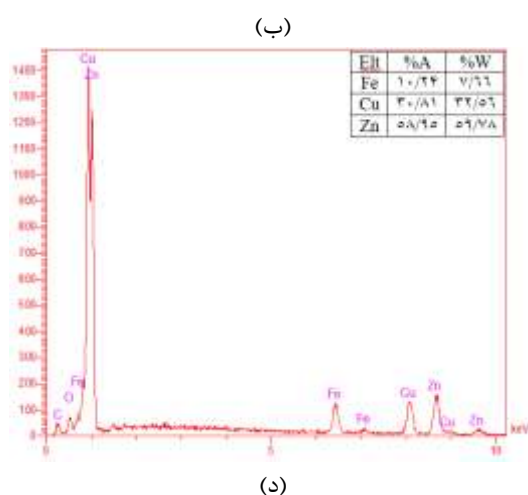


شکل ۳: آنالیز EDS نمونه لایه نشانی در نسبت مولی مس به روی (الف) ۱ به ۳ (ب) ۱ به ۱۰ (دما 50°C ، زمان 240 min ، چگالی جریان $(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2})$ ۱)

۳-۳- بررسی تاثیر چگالی جریان در الکترولیت با نسبت مس به روی ۱:۱۰

جهت بررسی تاثیر چگالی جریان الکتریکی بر خواص فیزیکی و شیمیایی لایه حاوی روی-مس، لایه‌نشانی الکتروشیمیایی در نسبت مولی مس به روی ثابت ۱ به ۱۰ در دمای 50°C به مدت 240 دقیقه در چگالی جریان‌های ۱ و $5 (\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2})$ بر روی زیر لایه St37 انجام گرفت. لایه ایجاد شده در چگالی جریان $1 (\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2})$ تقریباً حاوی ۵۰ درصد اتمی روی و مس بود و تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی لایه و الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه در شکل ۵ آورده شده است. پیک با بیشترین شدت

فاز $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{1.6}$ که با فاز گاما (γ) مرتبط است، مشاهده می‌شود. علاوه بر این، در این نمونه نیز پیک‌های آهن مشاهده می‌شود که نشان از کم بودن ضخامت لایه ایجاد شده و به دلیل نفوذ اشعه ایکس به زیرلایه فولادی است. اما در این چگالی جریان نسبت به چگالی جریان $1 \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$ شدت پیک آهن کمتر بوده است. علاوه بر این شدت بیشتر پیک‌های فاز گاما نشان‌دهنده ضخامت بیشتر لایه ایجاد شده و کیفیت بالای لایه‌نشانی در این نمونه نسبت به نمونه تهیه شده در چگالی جریان $1 \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$ است. ضخامت لایه ایجاد شده تحت این شرایط طبق تصویر سطح مقطع در شکل ۶ (ج)، $3/61$ میکرومتر اندازه‌گیری شد. خلاصه نتایج بدست آمده از این آزمایش‌ها در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۶: (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، (ب) آنالیز EDS، (ج) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع و (د) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه لایه‌نشانی شده تحت شرایط نسبت مولی مس به روی ۱ به ۱۰، دما 50°C ، زمان 240 min و چگالی جریان $5 \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$

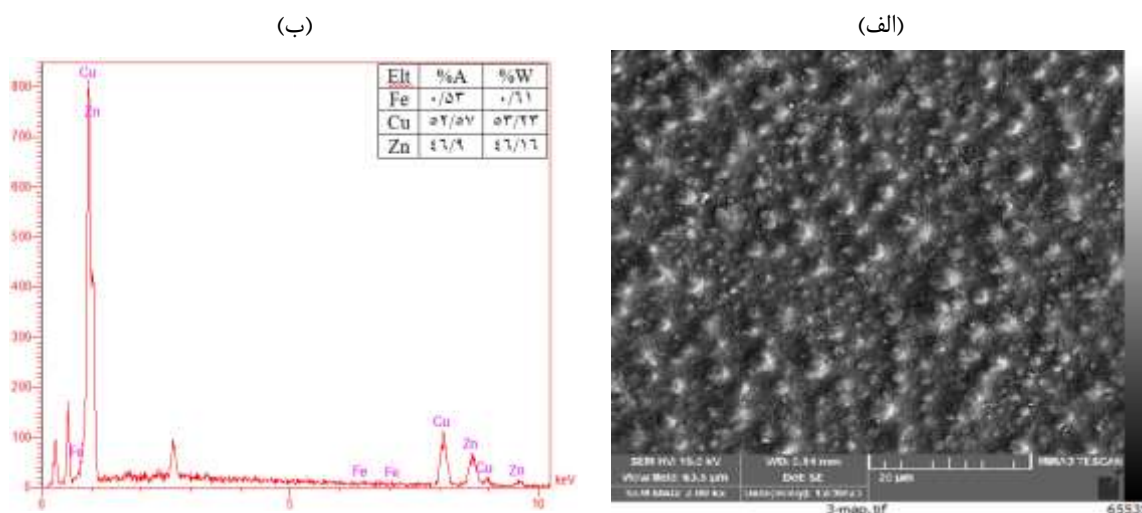
جدول ۱: خلاصه نتایج آزمایش‌های انجام شده در نسبت مولی مس به روی ۱ به ۱۰

j ($\frac{mA}{cm^2}$)	EDS			XRD			Compound
	Cu (%)	Zn (%)	phase	Cu (%)	Zn (%)	phase	
۱	۵۰	۵۰	β	۵۰	۵۰	β	Zn_1Cu_1
۵	۳۵	۶۵	γ	۲۰	۸۰	ε	$Zn_{1/6}Cu_{0/4}$

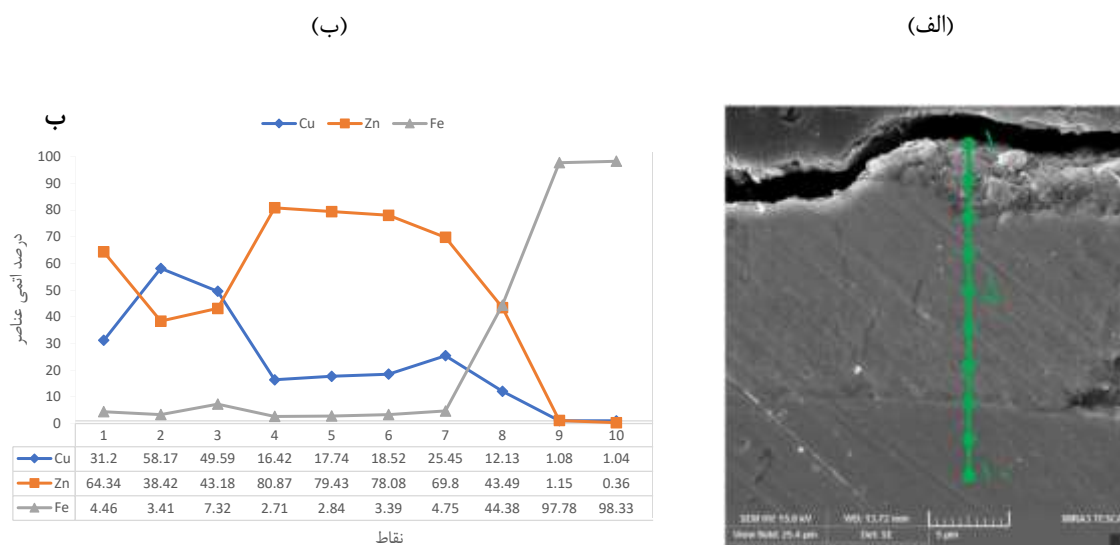
۳-۴- بررسی تاثیر نسبت مولی مس به روی الکترولیت در چگالی جریان ($\frac{mA}{cm^2}$)

تاثیر نسبت مولی مس به روی الکترولیت (۱ به ۳، ۱ به ۵) با لایه‌نشانی تحت شرایط چگالی جریان الکتریکی ثابت ($\frac{mA}{cm^2}$)، دمای $50^\circ C$ و زمان ۲۴۰ دقیقه بررسی شد. شکل ۷، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز EDS نمونه لایه‌نشانی الکتروشیمیایی شده در الکترولیت با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳ را نشان می‌دهد. براساس نتایج آنالیز، پوشش حاصل، آلیاژی از روی-مس به ترتیب با درصد اتمی ۴۷ و ۵۳ است که با توجه به دیاگرام دوتایی شکل ۴ ترکیب آن احتمالاً فاز بتا (β) است. شکل ۸ آنالیز خطی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده تحت این شرایط را نشان می‌دهد. نقاط ۹ و ۱۰ در آنالیز خطی عمده‌تاً آهن بوده که مربوط به زیر لایه St37 می‌باشند. در نقطه ۸ درصد آهن کم شده و درصد روی و مس افزایش یافته که نشان دهنده فصل مشترک لایه تشکیل شده و زیر لایه است. ترکیب این نقطه تقریباً شامل ۷۸ درصد روی و ۲۲ درصد مس است که با توجه به دیاگرام دوتایی Cu-Zn شکل ۴ احتمالاً شامل ترکیبی از فازهای اپسیلون (ϵ) و گاما (γ) است. نقاط ۷ تا ۴ نیز ترکیب مشابهی با نقطه ۸ دارند. اما یک روند افزایشی در درصد روی وجود دارد که احتمالاً منجر به بیشتر شدن سهم فاز اپسیلون (ϵ) نسبت به گاما (γ) در لایه شود. در نقاط ۳ و ۲ احتمالاً فاز بتا (β) و در نقطه ۱ فاز گاما (γ) تشکیل شده است. با افزایش ضخامت لایه تشکیل شده و مصرف روی موجود در الکترولیت که بخش عمده لایه اولیه را تشکیل داده است، غلظت یون روی و در نتیجه اکتیویته روی کاهش یافته و احیاء آن کم شده است. در نتیجه سهم روی در لایه‌های نهایی تشکیل شده کم شده است. شکل ۹ نقشه رنگی توزیع عناصر در سطح مقطع این نمونه را نشان می‌دهد. با توجه به بیشتر بودن عنصر آهن نسبت به بقیه، ناحیه ۱ (قسمت پایین تصاویر) نشان دهنده زیرلایه است. در ناحیه ۲ (قسمت میانی تصاویر) پوشش ایجاد شده، زیرا شدت رنگ قرمز (مقدار عنصر آهن) نسبت به شدت رنگ آبی و زرد (مقدار عناصر روی و مس) ناچیز است. همچنین در این ناحیه شدت رنگ آبی از زرد بیشتر است که نشان دهنده بیشتر بودن عنصر روی نسبت به مس است. در ناحیه ۳ (قسمت بالایی تصاویر) شدت رنگ آبی و زرد یکسان هستند پس درصد عناصر روی و مس تقریباً برابرند که با نتایج آنالیز خطی کاملاً مطابقت دارد. بنابراین می‌توان گفت احتمالاً در ناحیه ۲ ترکیبی از فاز اپسیلون (ϵ) و گاما (γ) و در ناحیه ۳ ترکیبی از فازهای بتا (β) و گاما (γ) تشکیل شده است. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس از این نمونه لایه‌نشانی شده در شکل ۱۰ (الف) ارائه شده است که بیانگر حضور ترکیبات Fe و $Zn_{35/24}Cu_{16/76}$ در نمونه می‌باشد که با توجه به دیاگرام دوتایی شکل ۴ می‌توان گفت فاز $Zn_{35/24}Cu_{16/76}$ مربوط به فاز گاما (γ) است. وجود پیک‌های Fe نشان می‌دهد که اشعه ایکس توانسته به زیرلایه نفوذ

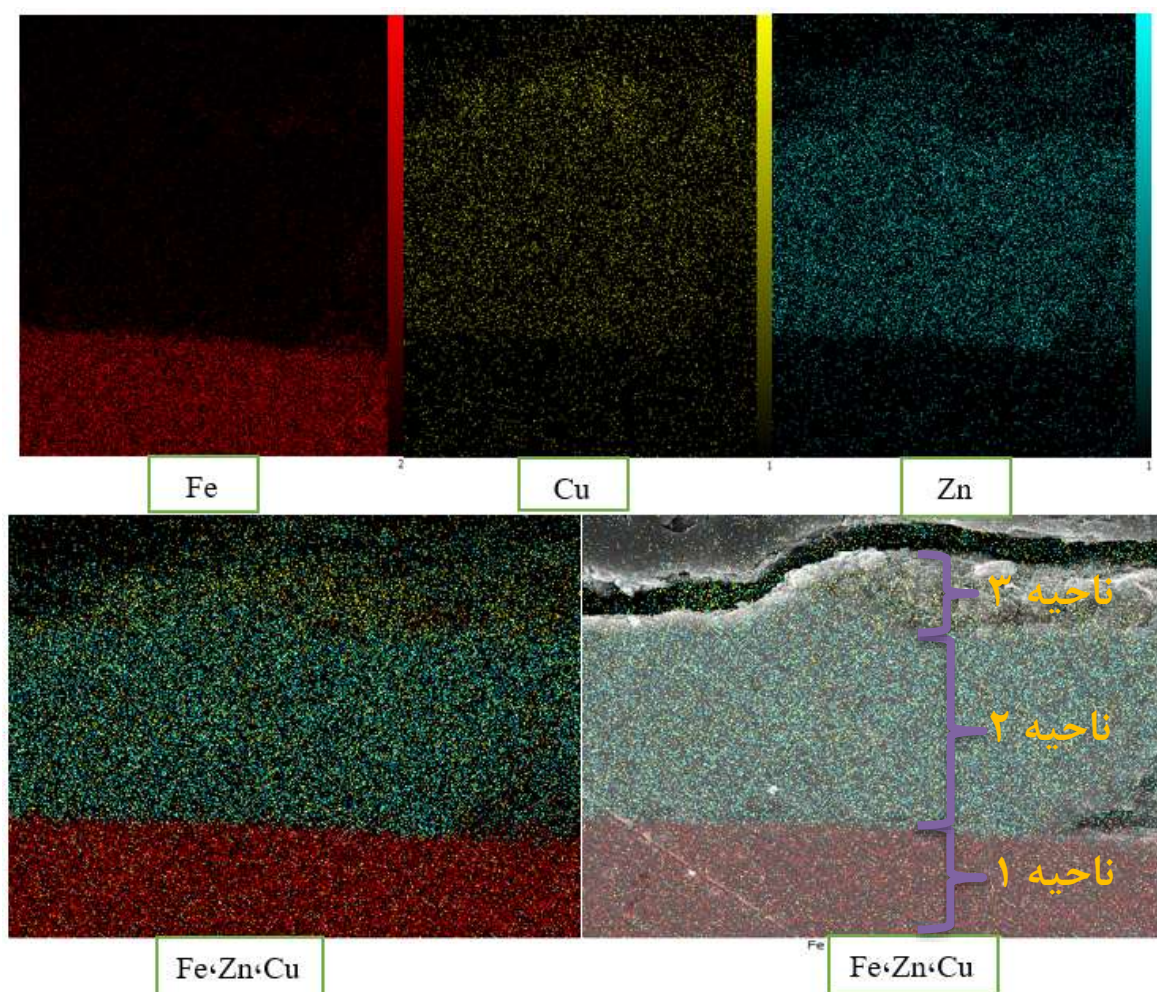
کرده و ساختار کریستالی زیرلایه فولادی را نیز شناسایی کند. شدت پیک‌های مربوط به ترکیب $Zn_{35/24}Cu_{16/76}$ از شدت پیک آهن Fe بیشتر است که احتمالاً به دلیل ضخامت بیشتر پوشش Zn-Cu در این نمونه است. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه لایه نشانی شده در شکل ۱۰ (ب) نشان می‌دهد ضخامت لایه تشکیل شده حدود ۱۵/۹۸ میکرومتر است.



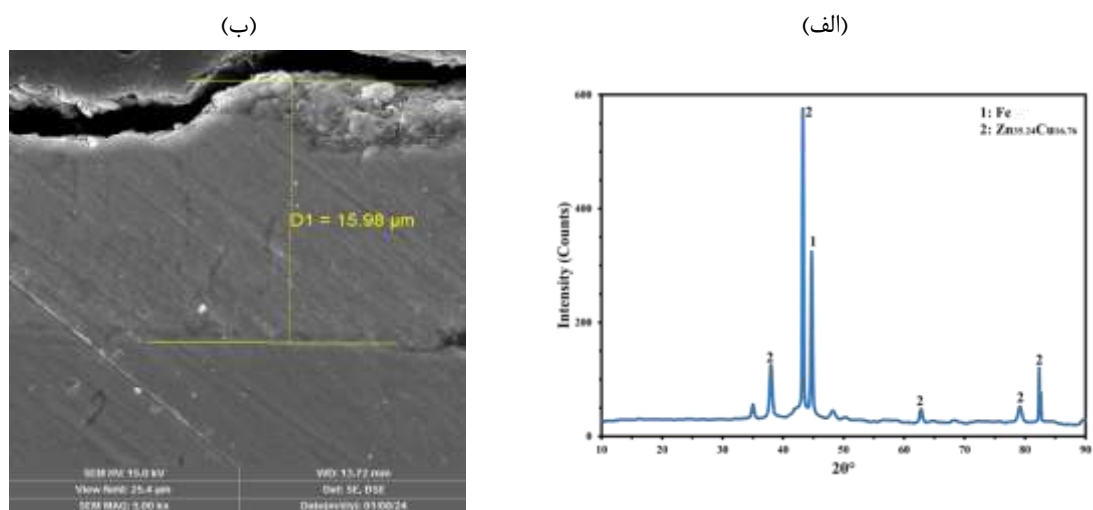
شکل ۷: (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و (ب) آنالیز EDS سطح نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳ (دمای: ۵۰ °C، زمان: ۲۴۰ min، چگالی جریان: $5 \frac{mA}{cm^2}$)



شکل ۸: (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع و (ب) نمودار آنالیز عنصری نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مس به روی ۱ به ۳ تحت شرایط دمای ۵۰ °C، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان $5 \frac{mA}{cm^2}$



شکل ۹: نقشه رنگی توزیع عناصر و تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مس به روی ۱ به ۳ (دما: 50°C ، زمان: ۲۴۰ min، چگالی جریان: $5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)

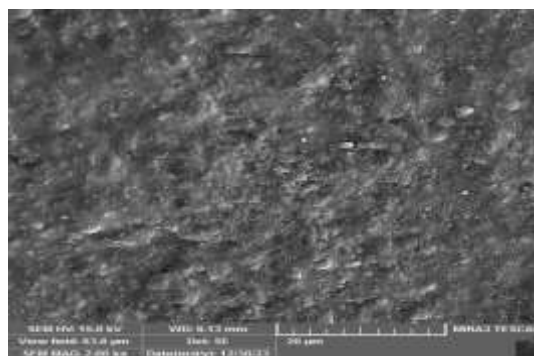
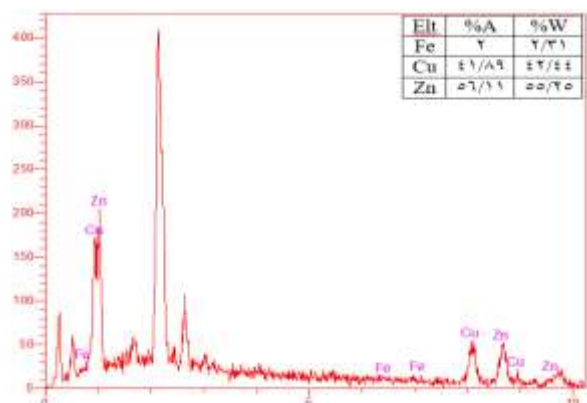


شکل ۱۰: (الف) الگوی پراش اشعه ایکس و (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده تحت شرایط نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳، دمای 50°C ، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان $5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$

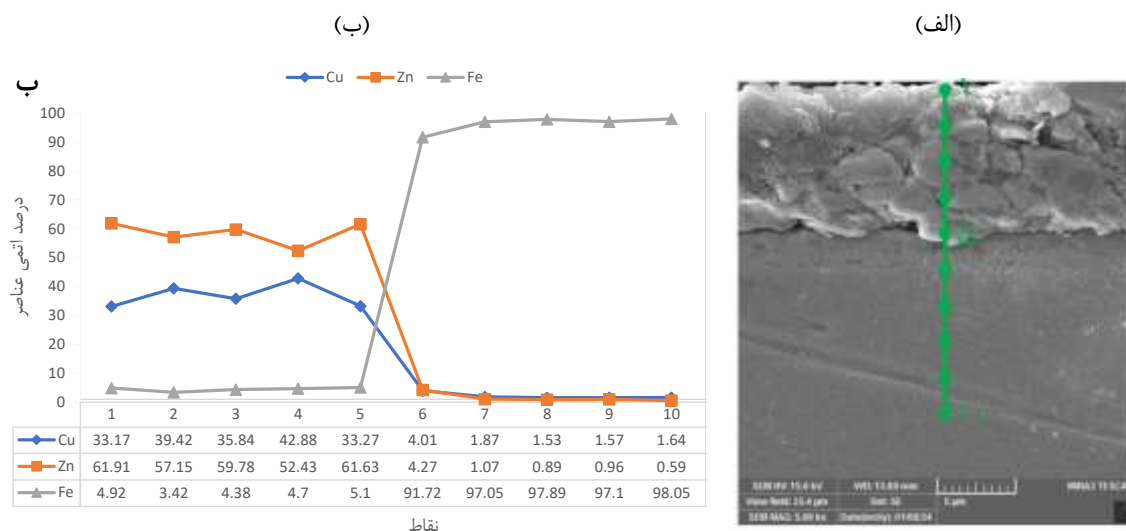
در شکل ۱۱ (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مس به روی ۱ به ۵ آورده شده است که نسبت به نمونه شکل ۷ (الف) نظم کمتری دارد و سطح آن پستی و بلندی‌های غیر یکنواختی دارد که می‌تواند عاملی برای اختلاف پتانسیل شیمیایی در سطح باشد. نتایج آنالیز EDS شکل ۱۱ (ب) نشان می‌دهد لایه حاصل، آلیاژی از روی-مس با حدود ۵۷ درصد روی و ۴۳ درصد مس است که با توجه به دیاگرام دوتایی روی-مس در شکل ۴ احتمالاً شامل فازهای گاما (۷) و بتا (β) است. آنالیز خطی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده تحت این شرایط در شکل ۱۲ آورده شده است. نقاط ۶ تا ۱۰ مربوط به زیر لایه St_{37} می‌باشند و در آنالیز خطی عمدتاً آهن شناسایی شده است. نقاط ۱ تا ۵ مربوط به لایه تشکیل شده از مس و روی می‌باشد که تقریباً شامل ۳۵-۴۰ درصد مس و ۶۵-۶۰ درصد روی است. بنابراین در این لایه احتمالاً فاز گاما (۷) تشکیل شده است. شکل ۱۳ نقشه رنگی توزیع عناصر از سطح مقطع این نمونه را نشان می‌دهد. ناحیه ۱ (قسمت پایین تصاویر) نشان دهنده زیرلایه است زیرا مقدار عنصر آهن از بقیه بیشتر است (شدت رنگ قرمز نسبت به آبی و زرد بیشتر است). در ناحیه ۲ (قسمت بالایی تصاویر) پوشش ایجاد شده است زیرا شدت رنگ قرمز (مقدار عنصر آهن) نسبت به شدت رنگ آبی و زرد (مقدار عناصر روی و مس) ناچیز است. الگوی پراش اشعه ایکس از این نمونه لایه‌نشانی شده در شکل ۱۴ (الف) ارائه شده است که بیانگر حضور ترکیبات Fe و $Zn_{30}Cu_{20}$ در نمونه می‌باشد که با توجه به دیاگرام دوتایی روی-مس در شکل ۴ می‌توان گفت فاز $Zn_{30}Cu_{20}$ مربوط به فاز گاما (۷) است. شدت پیک‌های مربوط به ترکیب $Zn_{30}Cu_{20}$ از شدت پیک آهن Fe بیشتر است. بنابراین لایه ایجاد شده احتمالاً ضخامت مناسبی دارد. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده در شکل ۱۴ (ب) آورده شده است که نشان می‌دهد ضخامت لایه تشکیل شده حدود ۲/۷۱ میکرومتر است. خلاصه نتایج بدست آمده از آزمایش‌های انجام شده در چگالی جریان ثابت ($\frac{mA}{cm^2}$) ۵ در جدول ۲ گردآوری شده است.

(ب)

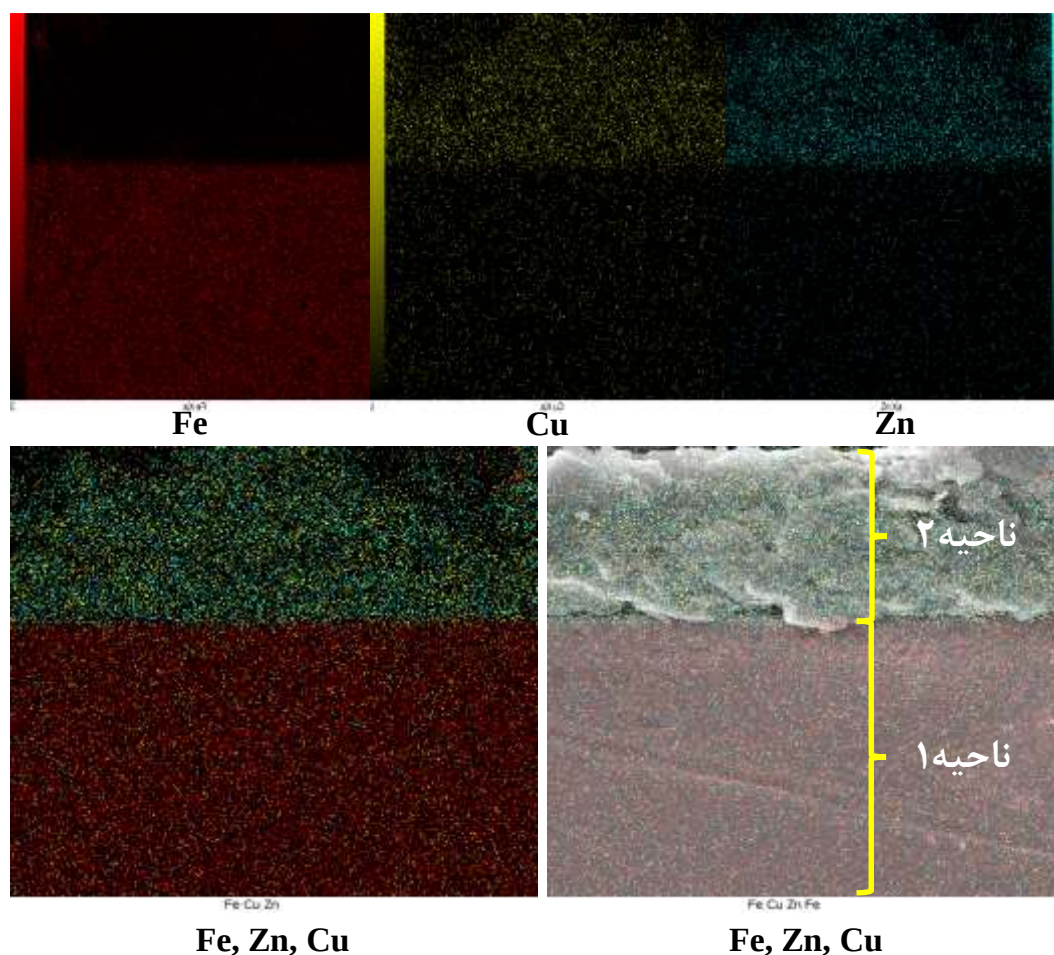
(الف)



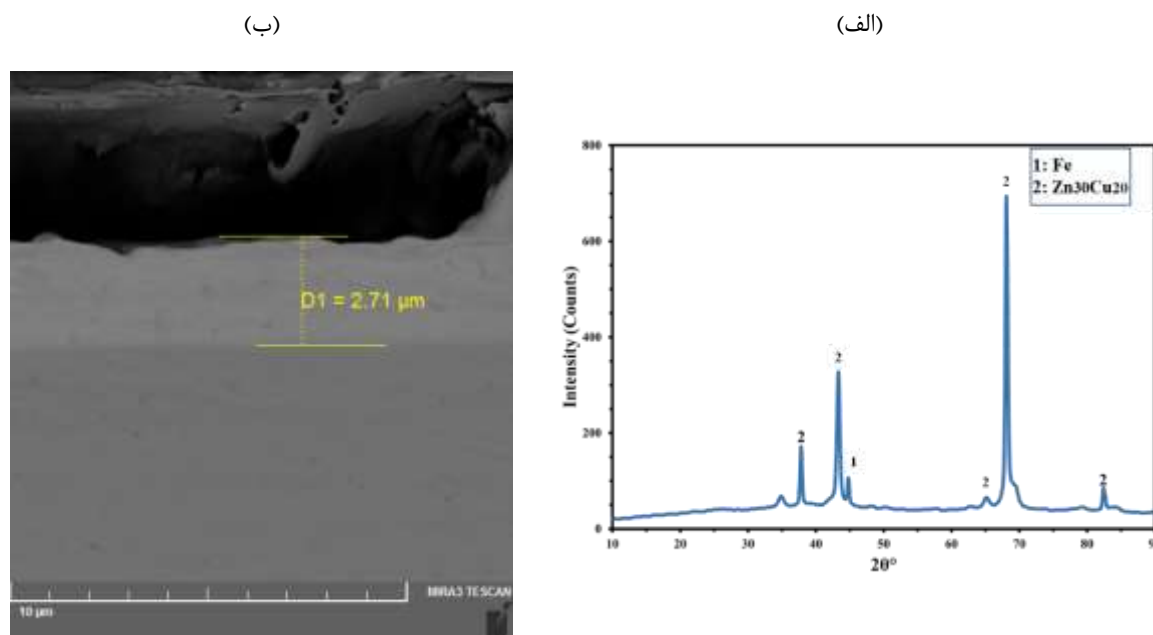
شکل ۱۱: (الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و (ب) نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۵ تحت شرایط دمایی ۵۰ °C، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان ($\frac{mA}{cm^2}$) ۵



شکل ۱۲: الف) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و ب) نمودار آنالیز خطی نمونه لایه‌نشانی شده تحت شرایط نسبت مولی مس به روی ۱ به ۵، دمای ۵۰ °C، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان $(\frac{mA}{cm^2})$ ۵



شکل ۱۳: نقشه رنگی توزیع عناصر سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۵ تحت شرایط دمای ۵۰ °C، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان $(\frac{mA}{cm^2})$ ۵



شکل ۱۴: (الف) الگوی پراش اشعه ایکس و (ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع نمونه لایه‌نشانی شده با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۵ تحت شرایط دمای ۵۰ °C، زمان ۲۴۰ min و چگالی جریان $(\frac{mA}{cm^2})$

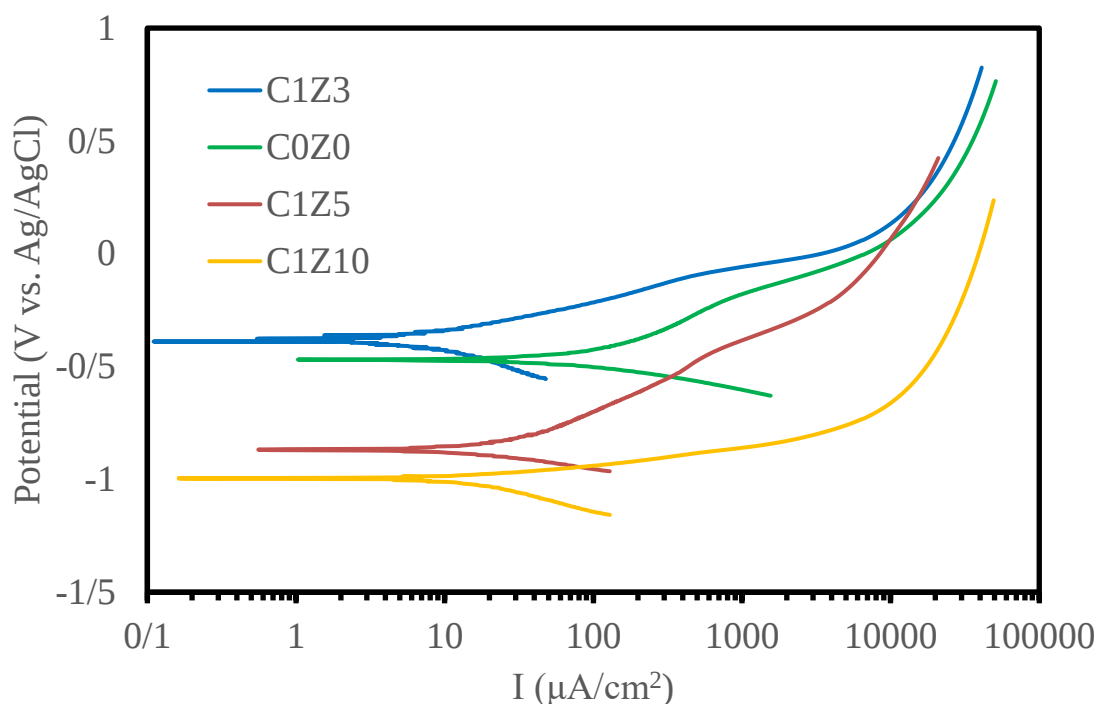
جدول ۲: خلاصه نتایج آزمایش‌های انجام شده در چگالی جریان ثابت $(\frac{mA}{cm^2})$

Cu/Zn	EDS				XRD			
	Cu (%)	Zn (%)	Phase	Compound	Cu (%)	Zn (%)	Phase	Compound
۱:۳	۵۳	۴۷	β		۳۲	۶۸	γ	Zn _{35/24} Cu _{16/76}
۱:۵	۴۳	۵۷	$\gamma + \beta$		۴۰	۶۰	γ	Zn ₃₀ Cu ₂₀
۱:۱۰	۳۵	۶۵	γ		۲۰	۸۰	ϵ	Zn _{1/6} Cu _{0/4}

۳-۵- بررسی اثر لایه آلیاژی روی-مس بر نرخ خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه فولاد بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش در شکل ۱۵ ارائه شده است. با توجه به داده‌های استخراج شده از این منحنی‌ها که در جدول ۳ آورده شدند، مشاهده می‌شود که هر یک از نمونه‌ها رفتار متفاوتی در محیط خورنده از خود نشان می‌دهند. سرعت خوردگی ارتباط مستقیمی با چگالی جریان خوردگی دارد؛ به این معنا که با افزایش چگالی جریان خوردگی، سرعت خوردگی نیز افزایش می‌یابد. نمونه‌های $C_{10}Z_5$ ، $C_{10}Z_3$ و $C_{10}Z_{10}$ به دلیل دارا بودن پوشش آلیاژی روی-مس، در محیط خورنده ذکر شده سرعت خوردگی کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش C_0Z_0 دارند. رفتار خوردگی این پوشش‌ها مستقیماً به فازهای آلیاژی تشکیل شده که وابسته به نسبت مولی مس به روی در الکترولیت است، بستگی دارد. با توجه به نتایج تحلیل‌های EDS نمونه $C_{10}Z_3$ ، لایه ایجاد شده در این نمونه احتمالاً شامل فاز بتا (β) بوده و مقدار فلز روی در این فاز حدود ۵۰ درصد است. به دلیل درصد بالای مس، لایه تشکیل شده بیشترین مقاومت در برابر محیط خورنده از خود

نشان می‌دهد. این نمونه نه تنها جریان خوردگی بسیار پایین‌تری نسبت به نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد، بلکه پتانسیل خوردگی آن نیز به‌طور محسوسی مثبت‌تر است، که نشان‌دهنده مقاومت بالاتر در برابر خوردگی است. نتایج آزمون‌های EDS نشان می‌دهند که لایه ایجاد شده در نمونه‌های $C_{10}Z_{10}$ و $C_{10}Z_5$ عمدتاً شامل فاز گاما (γ) است. درصد فلز روی در این فاز بین ۶۰ تا ۷۰ درصد متغیر است. حضور این فاز و مقدار روی آن منجر به مقاومت مناسبی در برابر خوردگی می‌شود. با این حال، به دلیل درصد روی بیشتر نسبت به نمونه $C_{10}Z_3$ ، انتظار می‌رود که مقاومت به خوردگی این نمونه‌ها کمتر از نمونه $C_{10}Z_3$ باشد که با نتایج حاصل در جدول ۳ مطابقت دارد. پوشش‌های با مقدار روی بیش از ۵۰ درصد به دلیل پتانسیل خوردگی منفی‌تر، می‌توانند به‌عنوان یک لایه آندی جهت حفاظت کاتدی عمل کرده و از زیرلایه St37 در محیط خورنده محافظت کنند. به طور کلی با کاهش درصد روی و افزایش مس، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است، به طوری که نمونه با بیشترین درصد روی ($C_{10}Z_{10}$) بیشترین نرخ خوردگی را در بین پوشش‌ها دارد و نمونه $C_{10}Z_3$ بیشترین مس و در نتیجه کمترین نرخ خوردگی را دارد. بنابراین رابطه‌ای معکوس بین درصد مس و چگالی جریان خوردگی وجود دارد، که به‌طور معکوس یعنی با افزایش درصد روی، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. این نشان می‌دهد که افزایش درصد روی باعث افزایش شدت جریان خوردگی می‌شود. چون روی فعال‌تر از مس است و آسان‌تر اکسید می‌شود. معمولاً انتظار می‌رود که پوشش‌های حاوی روی بیشتر نقش آندی فداشونده داشته باشند و از فلز پایه (فولاد) محافظت کنند، حتی اگر خودشان سریع‌تر خورده شوند. از طرف دیگر انتظار می‌رود که پوشش‌های با مس بیشتر، پایدارتر باشند و خودشان مقاومت به خوردگی بالاتری داشته باشند، اما نقش فداشونده کمتری داشته باشند. بنابراین برای محافظت فداشونده فولاد درصد روی بیشتر و برای پوشش مقاوم و بادوام درصد مس بیشتر مناسب می‌باشد. نتایج بدست آمده از این پژوهش، همانند دیگر مطالعات انجام گرفته در زمینه پوشش‌های مشابه [۳۹-۴۱] نشان می‌دهد که استفاده از پوشش‌های آلیاژی مانند روی-مس می‌تواند به طور قابل توجهی مقاومت در برابر خوردگی را افزایش دهد و سرعت خوردگی فلز را کاهش دهد.



شکل ۱۵: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های قبل و بعد لایه‌نشانی

جدول ۳: شرایط و نتایج آزمون پلاریزاسیون نمونه‌ها

نمونه	نسبت مولی مس به روی	چگالی جریان ($\frac{mA}{cm^2}$)	چگالی جریان خوردگی ($\frac{\mu A}{cm^2}$)	شیب آندی ($\frac{mv}{dec}$)	شیب کاتدی ($\frac{mv}{dec}$)	پتانسیل خوردگی (mv)	فاز لایه
C ₁ Z ₃	۱ به ۳	۵	۴/۶۹۵۲	۱۱۹/۱	۱۵۲/۷	-۳۸۲/۴	بتا (β)
C ₁ Z ₅	۱ به ۵	۵	۱۲/۸۰۳۱	۱۴۳/۵	۹۵/۱	-۸۶۸/۴	گاما (γ)
C ₁ Z ₁₀	۱ به ۱۰	۵	۱۳/۶۱۶۷	۶۷/۹	۱۷۰/۱	-۹۹۵/۷	اپسیلون (ε) و گاما (γ)
C ₀ Z ₀	-	-	۶۹/۳۲۰۵	۱۹۲	۱۱۲	-۴۶۹/۵	-

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ Cu-Zn بر روی زیرلایه فولاد St۳۷ با استفاده از یوتکتیک عمیق تشکیل شده از کولین کلرید-اتیلن گلیکول انجام شد. آنالیز FTIR تشکیل پیوند هیدروژنی بین کولین کلرید و اتیلن گلیکول و همچنین پایداری حلال یوتکتیک عمیق سنتز شده را تایید کرد. نتایج مطالعات پوشش‌های ایجاد شده نشان داد که می‌توان از الکترولیت کولین کلرید-اتیلن گلیکول به عنوان یک DES در فرآیند لایه‌نشانی الکتروشیمیایی آلیاژ روی-مس، استفاده کرد و پیش‌بینی می‌شود این روش جایگزین مناسبی برای الکترولیت‌های آبی متداول باشد که با مشکلاتی مانند تولید گاز هیدروژن و خوردگی زیرلایه مواجه هستند. بررسی عوامل موثر نشان داد که افزایش چگالی جریان و کاهش نسبت مس به روی در الکترولیت منجر به افزایش درصد روی در لایه می‌شود و نسبت مولی مس به روی در الکترولیت تأثیر مستقیمی بر تشکیل

فازهای مختلف آلیاژی (مانند فازهای بتا، گاما و اپسیلون) دارد. بطوریکه در نسبت مولی مس به روی ۱ به ۱۰ و چگالی جریان $5 \frac{mA}{cm^2}$ لایه حاوی ۶۵ درصد روی بود. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که لایه‌های آلیاژی Cu-Zn تشکیل شده در این مطالعه مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به فولاد بدون پوشش دارند. بطوریکه نمونه لایه‌نشانی شده در چگالی جریان $5 \frac{mA}{cm^2}$ در الکتrolیت با نسبت مولی مس به روی ۱ به ۳ بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

۵- منابع

- [1] Kania, H. (2023). Corrosion and anticorrosion of alloys/metals: the important global issue. *Coatings*, 13(2), 216.
- [2] Suprpto, W., Zuliantoni, Z., Setyarini, P. H., Gapsari, F., Sudjito, S., & Irawan, Y. S. (2022). Corrosion resistance analysis of Al-Cu, Al-Zn and Al-Cu-Zn alloys. *Key Engineering Materials*, 935, 33–40.
- [3] Wang, Z., Yliniemi, K., Wilson, B. P., & Lundstrom, M. (2022). Green and controllable preparation of Cu/Zn alloys using combined electrodeposition and redox replacement. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(14), 4770–4779.
- [4] 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.
- [5] Patel, A., Patel, S. K., Singh, R. S., & Patel, R. P. (2024). Review on recent advancements in the role of electrolytes and electrode materials on supercapacitor performances. *Discover Nano*, 19(1), 188.
- [6] Maniam, K. K., & Paul, S. (2020). Progress in electrodeposition of zinc and zinc nickel alloys using ionic liquids. *Applied Sciences*, 10(15), 5321.
- [7] Endres, F., Abbott, A., & MacFarlane, D. R. (2017). *Electrodeposition from ionic liquids*. John Wiley & Sons.
- [8] Abbott, A. P., & McKenzie, K. J. (2006). Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(37), 4265–4279.
- [9] Zhang, Q., Wang, Q., Zhang, S., Lu, X., & Zhang, X. (2016). Electrodeposition in ionic liquids. *ChemPhysChem*, 17(3), 335–351.
- [10] Ispas, A., & Bund, A. (2014). Electrodeposition in ionic liquids. *The Electrochemical Society Interface*, 23(1), 47.
- [11] Abbott, A. P., Collins, J., Dalrymple, I., Harris, R. C., Mistry, R., Qiu, F., Scheirer, J., & Wise, W. R. (2009). Processing of electric arc furnace dust using deep eutectic solvents. *Australian Journal of Chemistry*, 62(4), 341–347.
- [12] Ismail, H. K. (2020). Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 876, 114737.

- [13] Maniam, K. K., Penot, C., & Paul, S. (2024). Influence of electrolyte choice on zinc electrodeposition. *Materials*, 17(4), 851.
- [14] Ghassab, N., Rajabi, M., & Asghari, A. (2024). Efficient pre-concentration and determination of toxic metals utilizing the tandem air-agitated liquid-liquid microextraction method with a deep eutectic solvent as a brand-new and eco-friendly media in biological and water samples. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 161–176. (in persian)
- [15] Alhaji, A. I., (2012), Electrodeposition of alloys from deep eutectic solvents, Ph.D Thesis, University of Leicester.
- [16] Xu, Y., Wu, M., Cheng, X., Wang, S., Wang, D., Wang, W., Mitsuzaki, N., & Chen, Z. (2025). Electrodeposition of Ga-Sn thin liquid films from a deep eutectic solvent for CO₂ reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136232.
- [17] Khaleghi, F., & Behroozi, M. (2025). Comparative Evaluation of the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel Using Deep Eutectic Solvents Containing Triethanolamine with Dual Role Hydrogen Bond Donor-Hydrogen Bond Acceptor. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 281–296. (in persian)
- [18] Wang, T., Xu, X., Li, K., Fan, Y., Yan, H., Zhu, F., Zhou, J., Yan, J., & Mao, B. (2025). In-situ AFM study of zinc electrodeposition in a deep eutectic solvent. *ChemElectroChem*, 12(2), e202400538.
- [19] Mirzajani, R., & Dianati, M. (2024). Selective Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water, Wastewater, Vegetables and Soil after HS-SPME Using Molecularly Imprinted Polymer/UMCM-1/Deep Eutectic Solvent Fiber by GC-FID. *Applied Chemistry Today*, 19(73), 177–198. (in persian)
- [20] Khazali, S., & Elhami, S. (2023). Preconcentration and Detection of Ultra Trace Molybdenum in Water, Biological, Food and Soft Drinking Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Method. *Applied Chemistry Today*, 17(65), 23–32. (in persian)
- [21] B. Behnajady, Deep eutectic solvents: Emerging green solvents, *Environmental Pollutions and Sustainable Urban Development*, 1 (2024) 21–31. (in persian)
- [22] Rostamzadeh, B., Ebrahimi, N., & Sadeghi, R. (2024). Study on the salting effect of choline chloride on aqueous solutions of imidazolium-based ionic liquids via the isopiestic measurements. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 29–44. (in persian)
- [23] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1063–1071.
- [24] Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., & Doherty, B. W. (2020). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232–1285.
- [25] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082.

- [26] Shahrezaei, F., Karimi, S., & Behnajady, B. (2024). Experimental and dynamic molecular study of zinc extraction from sphalerite concentrate in ternary solvent deep eutectic solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 695, 134241.
- [27] Moradi, M., Karimi, S., & Behnajady, B. (2024). The influence of adding a supplementary constituent to choline chloride and p-toluenesulfonic acid based deep eutectic solvents on the dissolution of chalcopyrite. *Journal of Manufacturing Innovations*, 1(2), 45–52.
- [28] Karimi, S., Mafton-Azad, L., Behnajady, B., & Tüzün, B. (2024). Response surface methodology (RSM) design to optimize the cathode of Li-ions batteries recycling in deep eutectic solvent and DFT simulation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 42, 361–381.
- [29] Jafari-Basirabad, M., Behnajady, B., & Ojaghi-Ilkhchi, M. (2024). Selective leaching of cadmium from cold filter cake using green deep eutectic solvent choline chloride-oxalic acid. *JOM*, 1–10.
- [30] Behnajady, B., Najafi, M., & Karimi, S. (2024). Green leaching of cold filter cakes using choline chloride–maleic acid deep eutectic solvent and molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(37), 24407–24422.
- [31] Behnajady, B., Seyf, J. Y., Karimi, S., Moradi, M., & Sohrabi, M. (2024). Molecular dynamic (MD) simulation and density function theory (DFT) calculation relevant to green leaching of metals from spent lithium-ion battery cathode materials using glucose-based deep eutectic solvent (DES). *Hydrometallurgy*, 223, 106223.
- [32] Pereira, N. M., Fernandes, P. M. V., Pereira, C. M., & Silva, A. F. (2012). Electrodeposition of zinc from choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent: effect of the tartrate ion. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9), D501.
- [33] Alesary, H. F., Ismail, H. K., Shiltagh, N. M., Alattar, R. A., Ahmed, L. M., Watkins, M. J., & Ryder, K. S. (2020). Effects of additives on the electrodeposition of ZnSn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 874, 114517.
- [34] Bernasconi, R., Panzeri, G., Firtin, G., Kahyaoglu, B., Nobili, L., & Magagnin, L. (2020). Electrodeposition of ZnNi alloys from choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent and pure ethylene glycol for corrosion protection. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124(47), 10739–10751.
- [35] Alesary, H. F., Cihangir, S., Ballantyne, A. D., Harris, R. C., Weston, D. P., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2019). Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent. *Electrochimica Acta*, 304, 118–130.
- [36] Pölzler, M., Whitehead, A. H., & Gollas, B. (2010). A study of zinc electrodeposition from zinc chloride: choline chloride: ethylene glycol. *ECS Transactions*, 25(39), 43.
- [37] Whitehead, A. H., Pölzler, M., & Gollas, B. (2010). Zinc electrodeposition from a deep eutectic system containing choline chloride and ethylene glycol. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), D328.

- [38] Al-Esary, H. F. N. (2017), Influence of additives on electrodeposition of metals from deep eutectic solvents, Ph.D Thesis, University of Leicester.
- [39] Halim, Z. A. A., Yajid, M. A. M., & Viola, P. (2024). Tailoring α/β -Brass coating on steel via one-bath co-deposition: Influence of current density and electrolyte composition in pyrophosphate system. *Materials Letters*, 364, 136340.
- [40] Wang, L., Kong, D., Dong, C., Zhao, B., He, C., Wan, Y., Man, C., & Li, X. (2018). Systematic insight into chloride concentration, applied potential and time effect on the passive film of Cu-Zn-Ni ternary alloy in alkaline solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, 4280–4290.
- [41] Alfantazi, A. M., Ahmed, T. M., & Tromans, D. (2009). Corrosion behavior of copper alloys in chloride media. *Materials & Design*, 30(7), 2425–2430.