

Crack Modification in Rare Earth Based Conversion Coatings

Seyed Ali Nezamzadeh, Reza Amini*, Pooneh Kardar**

Surface coating and Corrosion Department, Institute for Color Research and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 26- 12- 2023

Accepted: 16- 03-2024

Available online: --2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/JSCW.2024.82005

Keywords:

Anticorrosive coatings

Conversion coatings

Rare earth elements

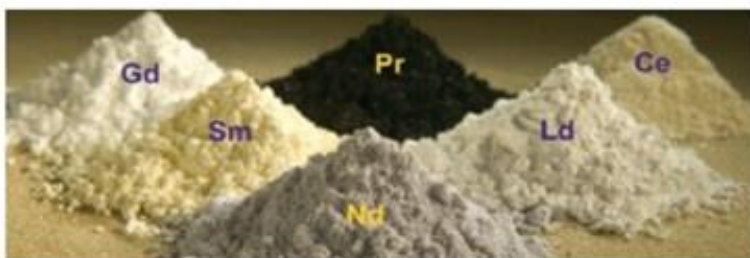
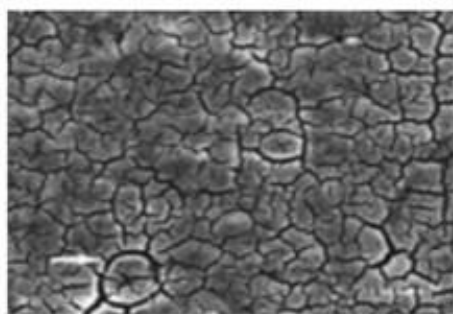
Surface treatment

Gelatin

Chitosan

ABSTRACT

Corrosion protection of metal substrates has been a researcher's concern for many years. Accordingly, various techniques are used to enhance the functionality of metals and improve their resistance. This research focused on conversion coatings due to their uniform film formation on metal surfaces, better interlayer adhesion, and easier application. These coatings act as a physical barrier between the substrate and the environment, and in addition to protecting against corrosion, by increasing surface energy, they improve the organic coating's adherence to the metal substrate. In recent years, many attempts have been made to upgrade the conversion coating's properties on metal surfaces by adding various additives. In this regard, additives in the form of rare earth elements (due to compatibility with the environment) were added to the conversion coating to increase its resistance to corrosion. However, the main issue with these coatings is producing small cracks in the final coating. Therefore, in this paper, the approach is to eliminate the cracks investigated.



Corresponding author: * amini-re@icrc.ac.ir

** kardar@icrc.ac.ir



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License



بهبود ترک پذیری در پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر خاکی کمیاب

سید علی نظام‌زاده^۱، رضا امینی^{۲*}، پونه کارد^{۲**}

۱- محقق دکترا، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵

۲- دانشیار، گروه روکش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵

چکیده

محافظت در برابر خوردگی فلزات، سال‌ها دغدغه‌ی پژوهشگران بوده است. در نتیجه برای گسترش کاربرد فلزات، از روش‌های گوناگونی برای افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها استفاده می‌شود. در این پژوهش، از میان فناوری‌های اصلاح سطحی، پوشش‌های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز، بهبود چسبندگی لایه‌ی اعمالی بعدی، کاربری آسان و به‌صرفه بودن، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین این پوشش‌ها مانند یک سد فیزیکی میان زیرلایه و محیط عمل می‌کنند و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی، چسبندگی پوشش‌آلی به زیرآیند فلزی را بهبود می‌بخشند. در سال‌های اخیر تلاش شده است تا با اضافه نمودن انواع افزودنی‌ها، ویژگی‌های پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح فلزی بهبود داده شود. در این راستا افزودنی‌ها به صورت عناصر خاکی کمیاب (به دلیل سازگاری با محیط‌زیست) به پوشش تبدیلی افزوده شدند تا مقاومت آن را در برابر خوردگی افزایش دهد. اما عیب بزرگ این پوشش‌ها، تشکیل ترک در پوشش نهایی است. بنابراین، در این تحقیق، به بررسی راه‌حل برای از بین بردن ترک در پوشش‌های تبدیلی، پرداخته شده است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۶

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/

شاپا چاپی: ۲۲۷۸-۲۲۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/JSCW.2024.82005

واژه‌های کلیدی:

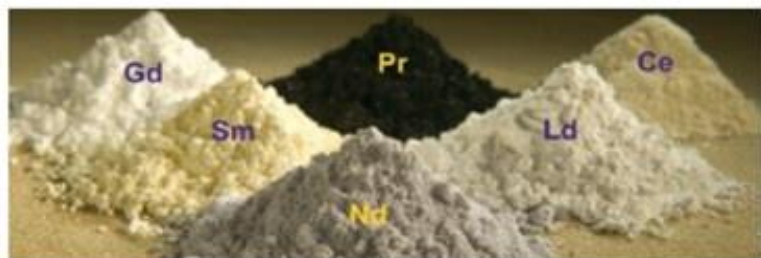
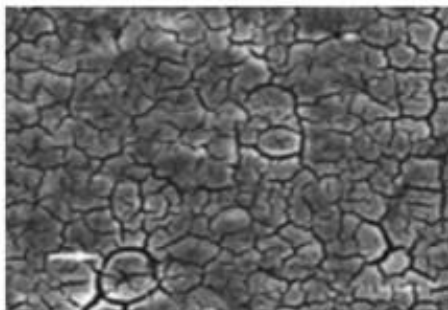
پوشش‌های ضد خوردگی

عناصر کمیاب خاکی

پوشش‌های تبدیلی

آماده‌سازی سطح

ژلاتین - کیتوسان



۱- مقدمه

کشورهای توسعه‌یافته هر سال حدود ۳ درصد از تولید ملی خود را به دلیل تخریب ناشی از خوردگی از دست می‌دهند. اثرات خوردگی، زندگی روزانه‌ی ما را نه تنها از نظر اقتصادی بلکه از نظر حوادث خطرناک زندگی تحت تاثیر قرار می‌دهند. سازه‌های مهندسی شامل پل‌ها، خطوط لوله، مخازن، خودروها، هواپیماها و کشتی‌ها که می‌توانند به شدت آسیب ببینند و با خوردگی تخریب شوند. متداول‌ترین محیط‌های ایجادکننده خوردگی، رطوبت اتمسفر، آب‌های طبیعی و محلول‌های ساخت بشر هستند. خوردگی یک پدیده مخرب است که سالانه هزینه بسیار بر صنایع تحمیل می‌کند. فلزات و آلیاژها از قبیل استیل، آلومینیم، مس و منیزیم در محیط‌های خورنده نفوذپذیر بسیار مستعد خوردگی هستند. برای این منظور در دهه‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای برای افزایش طول عمر آن‌ها انجام شده است. خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی نامطلوب است که منجر به هدر رفت مواد در تجهیزات صنعتی می‌شود (۱).

چندین روش برای حفاظت فلزات از خوردگی به کار برده می‌شود و سرعت خوردگی‌شان را کاهش می‌دهد (۲). روش‌هایی از قبیل حفاظت کاتدی، اصلاح سطحی، پوشش‌های آلی و معدنی و بازدارنده‌ها برای عقب‌انداختن خوردگی موثرند.

تشکیل پوشش روشی مفید برای حفاظت سطوح فلزی از خوردگی است. پوشش، تماس مستقیم الکترولیت‌ها/محلول‌های خورنده با سطوح فلزی را محدود می‌کند. این پوشش‌ها یک حفاظت انسدادی برای گونه‌های خورنده ایجاد می‌کنند. پوشش‌ها نسبت به گونه‌های خورنده از قبیل آب، اکسیژن و یون‌ها، به صورت اسمزی عمل می‌کنند، نفوذ چنین اجزایی درون پوشش منجر به تخریب آن در طولانی مدت می‌شود. یون‌های هیدروکسیل ایجادشده در نواحی کاتدی موجب بالا رفتن pH می‌شود که چسبندگی را می‌کاهد. به این منظور دانشمندان زیادی تلاش کردند تا چسبندگی این پوشش‌ها را بالا ببرند (۳).

در فرایند تبدیل شیمیایی سطح، سطح مواد فلزی ابتدا آغشته به یک پوشش/فیلم سطحی برای ایجاد پوشش سطحی می‌شود. چنین پوششی می‌تواند به میزان کافی ویژگی ضد خوردگی فلزات را بهبود دهد و چسبندگی لایه‌های رنگ که بعد از پوشش اعمال می‌شوند، بهتر کند. اصلاح شیمیایی توسط پوشش‌های تبدیلی به عنوان یک راهبرد رایج برای رسیدن به مقاومت خوردگی در مقابل محیط‌های خورنده است. پوشش‌های تبدیلی به فیلم‌های چسبنده، غیرمحلول و بی‌شکل یا بلوری که به وسیله واکنش الکتروشیمیایی بین سطح فلز و محلول تشکیل می‌گردند، گفته می‌شود. پوشش تبدیلی می‌تواند بین پوشش و سطح فلز عمل کند و باعث افزایش زبری سطح و میزان انرژی آزاد سطح شود. بنابراین شرایط عالی برای برهم‌کنش

پوشش و سطح فلز فراهم می‌شود. به علاوه حضور پوشش تبدیلی در انتقال الکترون بین نواحی آندی و کاتدی، محدودیت ایجاد می‌کند. در نتیجه چسبندگی پوشش به سطح فلز افزایش و خوردگی کاهش می‌یابد. کیفیت پوشش‌های تبدیلی با چند فاکتور از قبیل ترکیب سطح فلز، اجزای محلول، غلظت پوشش تبدیلی، pH، زمان غوطه‌وری و هم‌زدن می‌تواند اندازه‌گیری شود. این پوشش‌های تبدیلی بر پایه انواع مختلفی از مواد هستند که شامل کرومات‌ها، فسفات‌ها، پرمگنات‌ها، فسفات‌ها، فلوریدها و عناصر کمیاب خاکی هستند (۴). این پوشش‌ها به دلیل این‌که سطح فلز را به سطح مقاوم به خوردگی تبدیل می‌کنند تا راحت‌تر به سطح بالایی بعدی بچسبند، تبدیلی گفته می‌شوند. پوشش‌های تبدیلی مقاوم به خوردگی موثر، غیرقابل نفوذ نسبت به گازها و مایعات، خنثی و غیرقابل حل، مقاوم به تخریب‌های مکانیکی، خود ترمیم، دوست‌دار محیط‌زیست و به صرفه هستند. برخلاف حفاظت خوردگی مناسب، خواص انسدادی و خودترمیمی که کرومات‌ها دارند، در بسیاری از کشورها به کار بردن آن‌ها به علت سمی بودن ترکیبات آن ممنوع یا محدود شده است. فشارهای قانونی و ممنوعیت استفاده از ترکیبات کروم، دانشمندان را مجبور به یافتن جایگزین مناسب کرد (۴). همچنین عملکرد فیلم‌های فسفات به اندازه کرومات‌ها مناسب نیستند و سمیت کم، آن‌ها را کاربردی می‌کند. با این وجود، دمای بالای مورد نیاز حمام تبدیلی در کنار حلالیت کمشان در آب، منجر به تولید رسوب سنگین می‌شود که این سامانه، اقتصادی و به صرفه نیست. پس یافتن روش اصلاح تبدیلی غیرکرومیک و دوست‌دار محیط‌زیست به جای اصلاح کرومات، ضروری است.

فناوری تبدیلی عناصر کمیاب به دلیل مشخصه‌هایش از قبیل فرایند ساده، غیرسمی، غیرآلاینده بودن و مقاومت خوردگی مناسب، مرکز توجه تحقیقات زیادی در زمینه‌ی اصلاح تبدیلی غیرکروم سطح فلزات شده است. چین یک کشور بزرگ از منابع عناصر کمیاب و تولید آن‌ها است.

کاتیون‌های کمیاب خاکی برای کنترل خسارت‌های ناشی از خوردگی استفاده می‌شوند. در مطالعات اولیه نشان داده شد که سریم و پراسودیمیوم اثر ممانعت بیشتری نسبت به دیگر فلزات کمیاب خاکی دارند. با استفاده از فناوری روپین کردن عناصر خاکی، پوشش تبدیلی عناصر کمیاب با اثر ضد خوردگی خوب می‌تواند روی سطح فلز به دست آید و مقاومت خوردگی مواد فلزی به اندازه کافی بهبود می‌یابد (۵). عناصر کمیاب با موفقیت، جایگزین زیست‌سازگار پوشش‌های بر پایه کرومات شدند. فناوری تبدیلی عناصر کمیاب خاکی برای مطالعه‌ی مقاومت آب‌گریزی فلزات مختلف به کار می‌رود و به عنوان بهترین جایگزین برای کرومات است. کمپلکس‌های عناصر کمیاب خاکی از قبیل ترکیب‌های دارای سریم و لانتانیم در pH بزرگ‌تر از ۱۰، تمایل به تشکیل ترکیبات اکسیدی/هیدروکسیدی

فرایند خشک‌شدن هستند. روی هم‌رفته، ترک‌های سطحی در پوشش‌های تبدیلی به تخییر آب و جمع‌شدگی حجم وابسته و تنش بستگی دارد. این چشم‌داشت وجود دارد که یک پوشش ضخیم‌تر، ترک‌خوردگی سخت‌تری ایجاد کند و این امر منجر به جداشدن اندک پوشش از سطح می‌شود. انتظار می‌رود که ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده، مایه کاهش پایداری پوشش در محیط‌های مهاجم و از این رو ناپایداری در برابر خوردگی شود. به طور معمول، دمای بالاتر پوشش ممکن است به ایجاد ریزترک‌های بزرگ‌تر منجر شود. نمای نزدیک از پوشش شکل‌گیری شده پس از ۲۰ دقیقه ته‌نشست نیز در شکل ۱ نشان داده شده است. این تصویر، الیاف نانو اندازه‌ی درهم‌تنیده را نشان می‌دهد. لی^۲ و همکارانش نشان داده‌اند که نانوذره‌های کروی با قطر ۳۰۰ نانومتر در زمان غوطه‌وری آغازین گسسته‌وار روی سطح آلیاژ قرار می‌گیرند (۱۳). با این حال، پس از پنج دقیقه غوطه‌وری، تجمع‌های روزن‌دار نانوذره با ریخت‌شناسی مانند لانه زنبور شکل‌گیری شد. با افزایش زمان ته‌نشست به ده دقیقه، رشد گره‌های نانوذره‌های تازه و شکل‌گیری ریخت‌شناسی سطح گل‌کلم‌مانند رخ داد.

لی و همکارانش هم‌چنین نشان دادند که پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ منیزیم دارای ساختار دولایه (لایه سطحی و لایه درونی) است که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داده شده است (۱۳). چسبندگی میان لایه سطحی و لایه درونی نسبت به لایه‌ی درونی و سطح فلز بسیار سست‌تر است. لایه درونی از ذره‌های ناهموار با اندازه در بازه‌ی ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر شکل‌گیری شده است در حالی که لایه سطحی دارای ذره‌های نانولوله‌ای به شکل چنگال پرنندگان است. لین و همکارانش نشان دادند که یک ساختار سه لایه در بردارنده لایه منیزیم یا آلومینیم هیدروکسید یا اکسید روزن‌دار، یک لایه میانی فشرده و یک لایه اصلی الیافی به صورت پی‌درپی بر روی آلیاژ منیزیم شکل‌گیری می‌شود (۱۴). نویسندگان دیدند که با افزودن هیدروژن پراکسید به حمام سریم، روکش اصلی الیافی به یک لایه فشرده تبدیل شد. پیوند میان لایه‌های فشرده و فیبری سست‌ترین بود. لایه اکسیدی سطح (پیش از غوطه‌وری) با ضخامت نزدیک به پنجاه نانومتر به طور کامل توسط پوشش تبدیلی سریم پس از نیم‌دقیقه غوطه‌وری در محلول تبدیلی، جایگزین شد. ترکیب سریم در هر دو لایه فشرده و الیافی یکسان بود. هم‌چنین دیده شد که لایه الیافی به بیشترشدن ضخامت پوشش کمک می‌کند، هرچند که این لایه ناپیوسته بود. با این وجود، لایه‌ی الیافی چسبندگی سستی به لایه‌ی فشرده نشان داد (۱۴).

دارای سریم و لانتانیم دارند، بنابراین می‌توانند از سطوح در حال خوردگی از واکنش‌های کاتدی جلوگیری کنند.

از مطالعات انجام‌شده به وضوح مشخص است که تمام پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی دارای نقص ساختاری ترک‌چه‌های میکرونی هستند و تعداد کمی از مطالعات برای کاهش این مشکل راه‌کار ارائه دادند (۶). در این پژوهش، استفاده از مواد و راه‌حل‌های گوناگون برای ازبین‌بردن ترک در پوشش‌های تبدیلی، بررسی شده است.

۲- پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر کمیاب خاکی

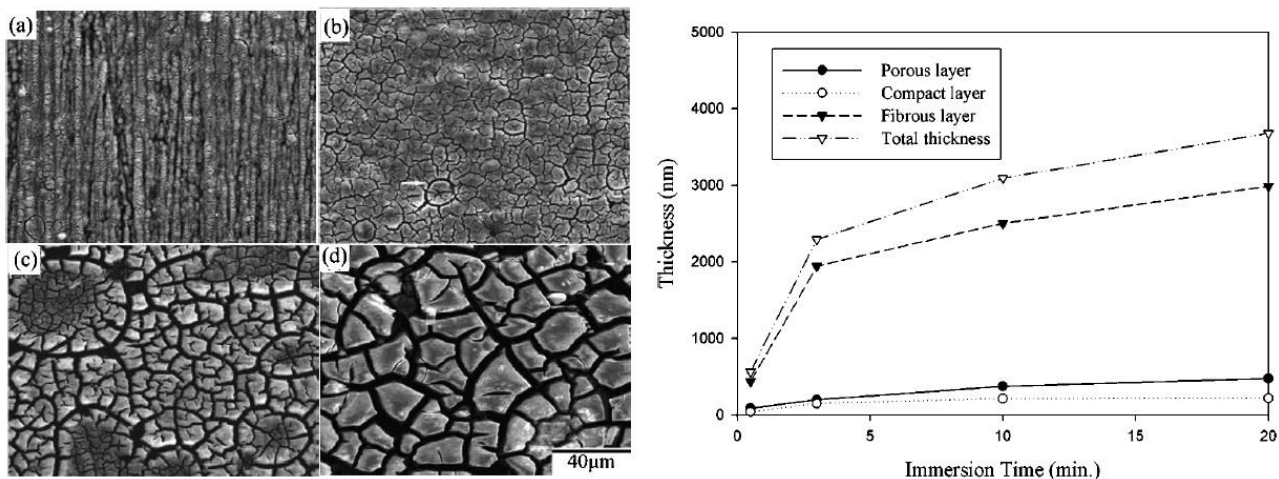
پراسئودیمیوم یکی از فراوان‌ترین انواع عناصر کمیاب خاکی است که مطالعات محدود برای پوشش تبدیلی آن در فلزات انجام شد. در یکی از مطالعات انجام شده، ترکیبات پراسئودیمیوم به عنوان یک کمک‌افزودنی مفید به جهت جلوگیری از خوردگی آستر پلی‌آمید اپوکسی استفاده شد. به طور معمول شکل فضایی سطح پوشش تبدیلی پراسئودیمیوم ترک دارد که توسط روش‌های مختلف آزمایشگاهی، سعی شده است تا آن را برطرف کرد (۷).

به تازگی محققان روش‌های مختلفی برای اصلاح ساختار پوشش تبدیلی عناصر کمیاب پیشنهاد دادند. پیش‌آماده‌سازی و پس‌آماده‌سازی از روش‌های متداول برای اصلاح ساختار و افزایش ویژگی چسبندگی پوشش‌ها هستند. برای مثال پوشش‌های تبدیلی فسفات‌ی روی به عنوان پس‌آماده‌سازی برای چسبندگی پوشش تبدیلی سریم استفاده می‌شوند. در برخی مقالات ساختار پوشش با استفاده از آماده‌سازی حرارتی اصلاح شده است (۸-۱۱).

به طور معمول، میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویرهای پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر خاکی کمیاب، یک ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده را نشان می‌دهد و این تفاوت با تفاوت موجود در شرایط آزمایشی به کاررفته و دوره‌های پیش از آماده‌سازی و پس از آن فرق دارد. لین^۱ و همکارانش نشان دادند که پس از نیم دقیقه غوطه‌وری در حمام سریم، سطح منیزیم با ذره‌های جزیره‌مانند لکه‌دار شد (شکل ۱). پس از یک دقیقه با پیدایش ریزترک‌های بی‌شمار، سطح به طور کامل پوشانده شد (۱۲). پس از گذشت سه دقیقه از ته‌نشست، یک پوشش ضخیم با عرض‌های بزرگ‌تر شکاف شکل گرفته و خراش سطح را به طور کامل پوشانده است (شکل ۱ ب). شمار زیادی ریزترک در هر بخش ترک‌خورده دیده شد. با افزایش بیشتر زمان ته‌نشست، ترک‌های بزرگ‌تر دیده شد (شکل ۱ ج). با این حال، تصویرهای میکروسکوپ نوری آن‌ها، ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده را نشان نمی‌دهد و این امر نشانگر آن است که ترک‌ها در هنگام رشد پوشش پدیدآوری نمی‌شوند، بلکه در هنگام

² lei

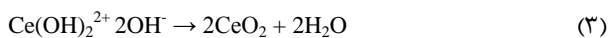
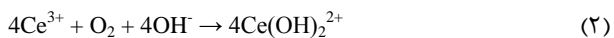
¹ Lin



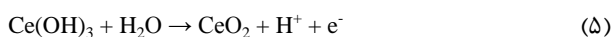
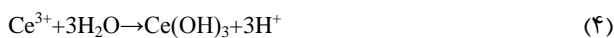
شکل ۱: ریخت‌شناسی سطح پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ منیزیم در زمان‌های گوناگون پوشش‌دهی: الف) نیم دقیقه، ب) سه دقیقه، ج) بیست دقیقه در نمای نزدیک و د) بیست دقیقه در نمای دور (۱۳).

Figure 1: Morphology of cerium conversion coating on magnesium alloy in different coating time: a) 0.5 min, b) 3 min, c) 20 min in close view and d) 20 min in far view (13).

سه‌ظرفیتی رخ می‌دهد. گونه‌های محلول سرانجام می‌توانند به عنوان سریم اکسید آب پوشیده‌ته‌نشست کنند (معادله ۲ و ۳).



در مقدارهای پایین‌تر pH، سریم سه‌ظرفیتی شکل پایدارتر است، در حالی که در دامنه‌ی pH بالاتر، سریم چهارظرفیتی پایدارتر می‌شود. اکسایش سریم سه‌ظرفیتی در pH قلیایی خودبه‌خودی است. با pH مناسب، هیدروژن پراکسید یا دیگر اکسیدکننده‌ها در حمام می‌توانند نرخ تبدیل سریم سه‌ظرفیتی به چهارظرفیتی را افزایش دهند. چن^۱ و همکارانش پیشنهاد داده‌اند برخی از تبدیل‌های سریم سه‌ظرفیتی به سریم چهارظرفیتی پیش روی هوای آزاد اکسید شده است (۱۵). لی و همکارانش نشان دادند که هنگامی که pH سطحی به اندازه‌ی بسنده بالا بود، سریم سه‌ظرفیتی آب‌کافت شده و به صورت هیدروکسیدهای سریم سه‌تایی جامد ته‌نشست کرده و پیرو آن به سریم اکسید آب‌پوشیده اکسید شده است (رابطه ۴ و ۵) (۱۳).



محاسبه‌ها نشان داد که تبدیل فاز جامد از سریم هیدروکسید چهارظرفیتی به اکسید کامیاب است (معادله ۶).



۲-۱- سازوکار شکل‌گیری

آماده‌سازی پوشش تبدیلی با یک زنجیره از واکنش‌های حل‌پذیری، اکسایش، کاهش و ته‌نشست (رسوب) انجام می‌شود. مشخص شده است که بازدارندگی خوردگی توسط نمک‌های سریم با ته‌نشست (رسوب) اکسیدهای سریم یا هیدروکسیدها بر روی مکان‌های کاتدی همراه است و به نوبه خود، اثر بندآوری را کاهش می‌دهد و باعث کاهش واکنش‌های احیا می‌شود. شکل‌گیری پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر خاکی کمیاب توسط سازوکار کاتدی توضیح داده شده است. با توجه به این امر، افزایش pH سطح موضعی ناشی از واکنش‌های کاتدی مایه افزایش موضعی هیدروکسیدهای عناصر خاکی کمیاب می‌شود و در پایان یک پوشش تبدیلی پدید می‌آورد. میزان ته‌نشست عناصر خاکی کمیاب با تغییرهای pH و حل‌پذیری لایه‌ی هیدروکسید شکل‌گیری شده فرق دارد. همراه با فرایند حل‌پذیری (حل‌پذیری فیلم اکسید یا هیدروکسید از پیش شکل‌گیری شده و حل‌پذیری منیزیم)، واکنش‌های کاتدی رخ می‌دهد که همراه با تخلیه‌ی هیدروژن و افزایش pH و شکل‌گیری پوشش است. در واقعیت و در صورت وجود افزودنی‌های کمکی مانند هیدروژن پراکسید، انتظار می‌رود که این فرایند با واکنش‌های گوناگون آب‌کافت و هم‌فشرده‌گی همراه باشد (رابطه ۱) (۱۵).



همان‌گونه که در ابتدا گفته شد سریم می‌تواند در محلول به صورت گونه‌های سه‌ظرفیتی یا سریم چهارظرفیتی وجود داشته باشد. در هنگام شکل‌گیری گونه‌های محلول کاتیون سریم هیدروکسید، اکسایش سریم

¹ Chen

است (۱۸). آلیاژ AZ31B پوشش داده شده پس از ۲۱۶ ساعت در آزمون مه نمکی دارای حفره‌های گوناگون و شوره بسیار زیاد بود در حالی که پسماند نمک ناچیزی برای آلیاژ پوشش‌داده‌شده AZ91D مشاهده شد. عملکرد برتر آلیاژ، به درون‌مایه‌ی بالاتر آلومینیم در آلیاژ نسبت داده شد. مونتمور و همکارانش نشان دادند که سازوکار پوشش تبدیلی به آنیون‌های موجود در نمک سریم (سریم کلرید، سریم نیترات، سریم سولفات و سریم فسفات) بستگی دارد (۱۶). این مطالعه نشان داد که لایه‌های تبدیلی شکل‌گیری شده در سریم کلراید ضخیم‌ترین و پایدارترین در برابر خوردگی بودند. مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که هیچ اثری از نیترات یا کلرید در فیلم دیده نشد در حالی که سهم اندکی از فسفات پس از مدت زمان تهنشست ۱۰ ثانیه دیده شد. نیمرخ ژرفنای اوژه نشان داد که لایه‌های بیرونی فیلم‌های شکل‌گیری‌شده در سریم کلرید و سریم نیترات از سریم و اکسیژن شکل‌گیری شده‌اند. وارونه‌وار، فیلم‌های گسترش‌یافته در سریم فسفات و سریم سولفات، حضور منیزیم در لایه‌های بیرونی را نشان دادند و نشان‌دهنده میزان کمتری از شکل‌گیری فیلم و یا شکل‌گیری فیلم دارای کاستی است. فیلم شکل‌گیری‌شده در سریم کلرید کمابیش دو و چهار برابر ضخیم‌تر از فیلم‌های شکل‌گیری‌شده در محلول‌های سریم نیترات و سریم فسفات بود.

۳- راه کارهای رفع ترک در پوشش‌های تبدیلی

۳-۱- ژلاتین

در سال ۲۰۰۹، پینک^۳ و همکارانش اثر افزودن ژلاتین بر مقاومت خوردگی پوشش‌های تبدیلی بر پایه سریم برای آلیاژ آلومینیم را بررسی کردند (۱۱). در حمام پوشش تبدیلی سریم، مقدار مشخصی ژلاتین اضافه شد. نتایج خوردگی و ریخت‌شناسی سطح صفحات آلومینیمی بررسی شدند. نتایج خوردگی نشان داد که مقاومت خوردگی برای پوشش‌های رسوب‌شده در محلول‌های شامل ژلاتین در مقایسه با پوشش رسوب‌شده در محلول بدون ژلاتین بالاتر بود.

مطالعه سازوکار رسوب‌دهی پوشش تبدیلی سریم نشان داده است که گازهای حاضر در این حباب‌ها شبیه اکسیژن هستند که می‌توانند به دلیل تجزیه هیدروژن پراکسید به آب، اکسیژن یا هیدروژن تشکیل دهند. سپس به دلیل کاهش کاتیون هیدروژن در محلول پوشش به اتم هیدروژن به دلیل انحلال آلومینیم تشکیل می‌شود و همه این‌ها با اکسیدشدن سریم سه‌ظرفیتی به سریم چهارظرفیتی همراه است. پایداری حباب‌ها با جزء ژلاتین محلول پاشش تغییر می‌کند. برای کم‌ترین جز ژلاتین، تعداد کمی حباب‌های پایدار در سطوح صفحات در حین رسوب‌دهی تشکیل شد. هرچند در غلظت‌های متوسط ژلاتین، پایداری حباب تشکیل شده افزایش

مونتمور^۱ و همکارانش نشان دادند که فیلم گسترش‌یافته در دوره‌های غوطه‌وری آغازین در درجه‌ی نخست از سریم هیدروکسیدهای سه‌ظرفیتی شکل‌گیری شده است (۱۶). با افزایش زمان غوطه‌وری، گونه‌های سریم چهارظرفیتی چیره می‌شوند. در حقیقت، فرایند رشد در بردارنده‌ی تهنشست هیدروکسیدهای سریم سه‌ظرفیتی و سریم چهارظرفیتی به همراه تهنشست هیدروکسیدهای منیزیم و در نتیجه تبدیل سریم هیدروکسید به سریم اکسید و شکل‌گیری یک لایه بیرونی سرشار از سریم چهارظرفیتی است (معادله ۷ و ۸).



یو^۲ و همکارانش گزارش کردند که افزایش pH بودگاهی (موضعی) منجر به تبدیل سریم سه‌ظرفیتی به سریم چهارظرفیتی می‌شود و پیرو آن، کاتیون‌های سریم چهارظرفیتی به صورت سریم اکسید تهنشست می‌کنند (۱۷).

لین و همکارانش پیشنهاد کردند که پس از غوطه‌وری در محلول نمک سریم، فیلم منیزیم اکسید سطح به سرعت حل شود و سریم سه‌ظرفیتی بر روی منیزیم هیدروکسید یا آلومینیم تهنشست کند و یک لایه فشرده را پدیدآوری کند و با تهنشست یک لایه بیرونی الیافی ادامه یابد (۱۲). نتایج نشان داد که هر دو لایه فیبری و فشرده از هیدروکسیدهای سریم و منیزیم یا اکسیدها شکل‌گیری شده بودند. سریم سه‌ظرفیتی از راه شکل‌گیری سریم اکسید می‌تواند به سریم چهارظرفیتی اکسیده شود (رابطه ۹ و ۱۰).



همه این مطالعه‌ها نشان می‌دهد که سریم بیشتر به صورت سریم چهارظرفیتی در پوشش وجود دارد. تبدیل سریم سه‌ظرفیتی به سریم چهارظرفیتی در محلول یا در پوشش انجام می‌شود. سازوکار شکل‌گیری پوشش بسیار زیاد به ریزساختار آلیاژ بستگی دارد. آلیاژهایی مانند آلیاژ منیزیم AZ91D یک ساختار دو فاز سرشار از منیزیم و آلومینیم را نشان می‌دهند. تفاوت در پتانسیل‌های کاهش فازها می‌تواند به خوردگی گالوانیکی میان فازها همراه با حل‌پذیری فاز انتخابی و شکل‌گیری پوشش منجر شود. کاستانو و همکارانش نشان داده‌اند که پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ AZ91D در آزمون پاشش مه نمکی عملکرد بهتری از یک پوشش هم‌سان بر روی آلیاژ AZ31B نشان داده

¹ Montemor

² Yu

³ Pinc

مقادیر جریان خوردگی را افزایش داد. این موضوع به تغییر سازوکار رسوب پوشش تبدیلی سرب اکسید که تخلخل بالا دارد و پوشش با ساختار چنددره‌ای است، اشاره داشت. نمودارهای نایکوست پوشش‌های تبدیلی سرب اکسید رسوب شده از محلول شامل غلظت‌های مختلف کیتوسان بعد از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید در شکل ۳ نشان داده شد.

با مشاهده شکل ۳ واضح است با افزودن کیتوسان به محلول تبدیلی، مقاومت خوردگی پوشش تبدیلی سرب اکسید افزایش یافت. بیشترین مقاومت خوردگی در محلول با کیتوسان ۰/۰۱ درصد، به دست آمد. با این وجود زمانی که درصد کیتوسان معادل یا بیشتر از ۰/۰۵ درصد شد، هیدروژل کیتوسان در نزدیکی سطح به وجود آمد و سازوکار رسوب‌دهی پوشش تبدیلی سرب اکسید را تغییر داد. ژل کیتوسان ترکیب ژلاتینی با حلالیت کم است، یون‌های سرب از طریق این لایه ژل نفوذ کردند و ذرات سرب اکسید تشکیل شد. در نتیجه پوشش با تخلخل بالا شامل دانه‌های با اندازه نانومتری به دست آمد. نتایج نشان داد که پوشش تبدیلی با تخلخل بالا در سطح فلز تشکیل شد و ساختار کاملاً یکنواخت داشت، اما این تخلخل منجر به افت شدید مقاومت خوردگی پوشش شده است (۲۰).

۳-۳- پلی وینیل الکل و منگنر

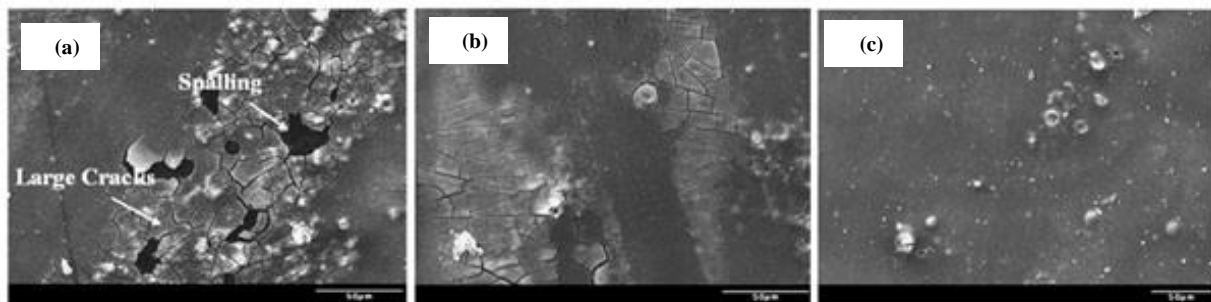
در سال ۲۰۱۷ ساعی و همکارانش اثر حضور پلی وینیل الکل و منگنر را بر عملکرد خوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی سرب برای آلیاژ منیزیم بررسی کردند (۲۱). نتایج عملکرد خوردگی پوشش تبدیلی سرب با افزودن پلی وینیل الکل در نمودار پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون بعد از ۲ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که مقدار مشخص پلی وینیل الکل (۰/۰۲۳ مول بر لیتر) باعث بهبود اندک در خواص حفاظت خوردگی پوشش تبدیلی سرب می‌شود.

می‌یابد زیرا سوح بیشتری از صفحات پوشیده می‌شوند. برای محلول‌های پوشش شامل مقدار بالای ژلاتین، کل سطح صفحه با حباب‌ها پوشیده شدند. تشکیل و مقدار این حباب‌های پایدار به اندازه‌گیری‌های مدار باز در غلظت‌های پایین ژلاتین در محلول پوشش مربوط می‌شود و نسبتاً تغییرات بزرگ در پتانسیل مدار باز در حین رسوب‌دهی اتفاق می‌افتد و تعداد کم حباب‌های پایدار در سطح دیده می‌شود. نتایج ریخت‌شناسی سطح در شکل ۲ نشان داده شده است (۱۱).

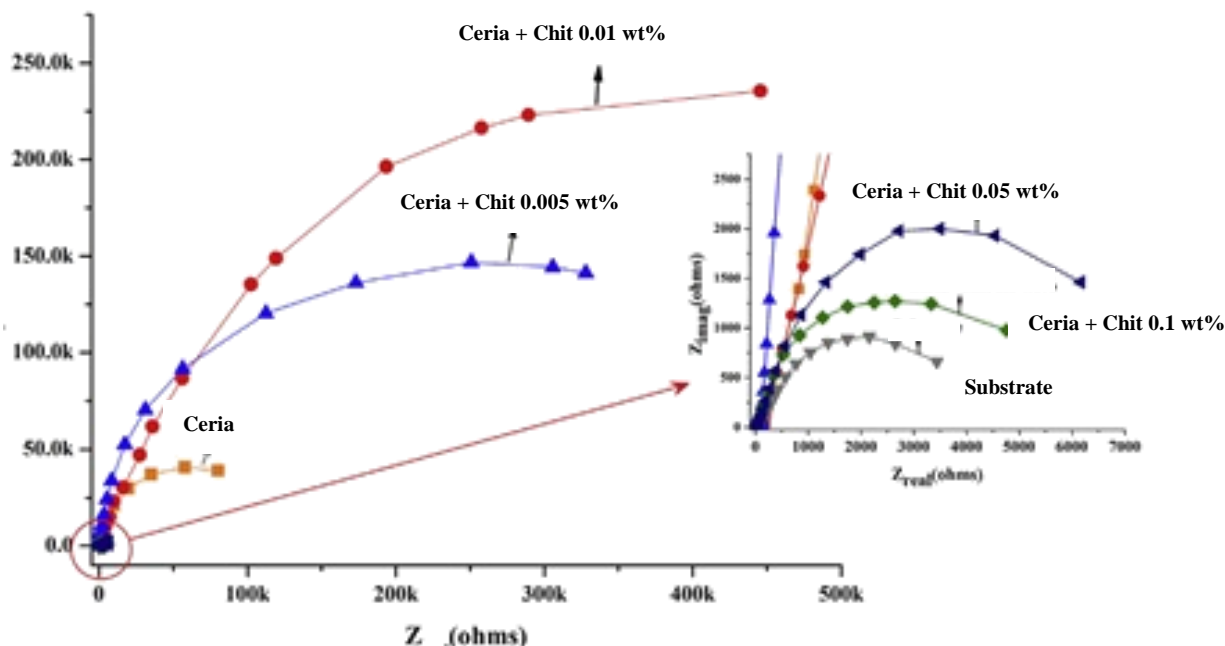
نتایج ریخت‌شناسی سطوح نشان داد که پوشش‌های ساخته شده از محلول بدون ژلاتین، ترک‌های بزرگی داشت و برخی جاهای پوشش به حالت پوسته در آمد. پوشش رسوب شده از محلول شامل ۴۰۰ ppm ژلاتین، ترک‌های کمتری نسبت به پوشش رسوب شده از محلول بدون ژلاتین داشت و ترک‌ها در نواحی جداگانه رویت شدند. به علاوه پوسته‌پوسته شدن در پوشش رسوب شده از محلول شامل ۴۰۰ ppm ژلاتین مشاهده نشد. در نهایت پوشش رسوب شده از محلول شامل ۳۲۰۰ ppm ژلاتین حتی ترک‌های به مراتب کمتر را داشت و بدون هیچ پوسته شدن بود. کاهش درجه ترک با افزایش مقدار ژلاتین در محلول پوشش با نتایج خوردگی مطابقت داشت، این بدان معناست که بهبود مقاومت خوردگی می‌تواند نتیجه کاهش ترک‌ترک شدن پوشش باشد (۱۱).

۳-۲- کیتوسان

حسن‌نژاد و همکارانش در سال ۲۰۱۷ اثر اصلاح پوشش تبدیلی سرب اکسید با کیتوسان را برای آلیاژ آلومینیم بررسی کردند (۱۹). نتایج نشان داد که با افزودن کیتوسان به محلول، ترک به میزان قابل توجهی کاهش یافت و به طرز چشم‌گیری مقاومت خوردگی پوشش افزایش یافت. افزودن کیتوسان منجر به کاهش سختی سطح شد و پوشش نرم‌تری به وجود آمد. همچنین مقدار ترک‌ها با افزودن کیتوسان به میزان قابل توجهی کاهش یافت. به علاوه افزایش در غلظت کیتوسان



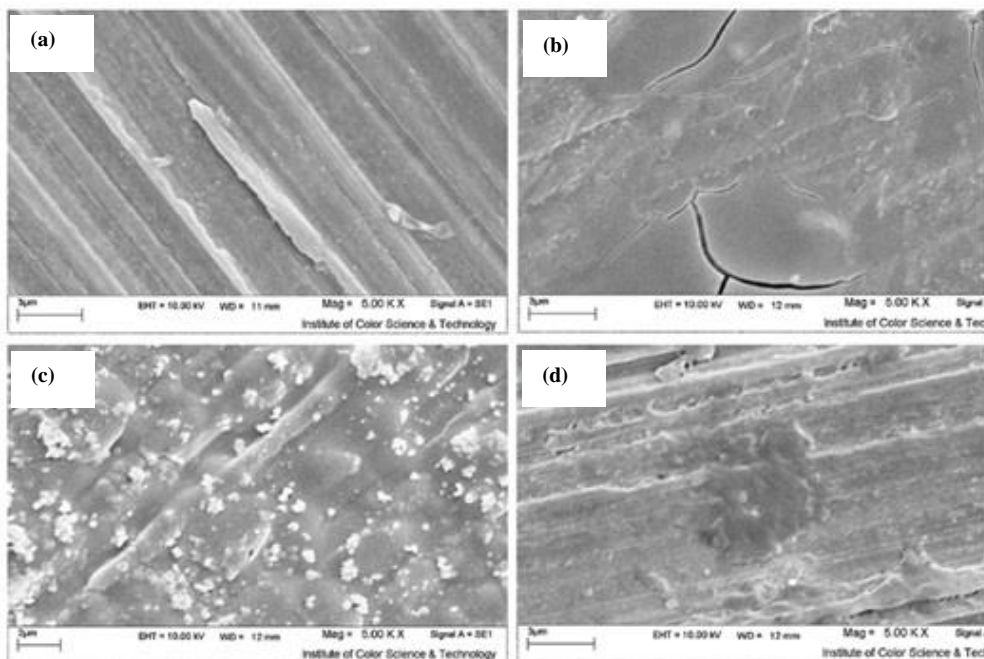
شکل ۲: ریخت‌شناسی سطح پوشش رسوب داده شده شامل (a) ۰ ppm، (b) ۴۰۰ ppm و (c) ۳۲۰۰ ppm (۱۱).
Figure 2: Morphology of conversion coating containing a) 0 ppm, b) 400 ppm, and c) 3200 ppm (11).



شکل ۳: نمودار نایکوئیست پوشش تبدیلی سریم در بر دارنده‌ی مقادیر مختلف کیتوسان (۱۹).
Figure 3: Nyquist plot of cerium conversion coating containing different content of chitosan (19).

پوشش پلی وینیل الکل-سریم بر واکنش آندی نسبت به کاتدی اثر بیشتری دارد. نتایج ریخت‌شناسی سطح در شکل ۴ نشان داده شد که سطح هم‌هی نمونه‌ها تحت تاثیر سنباده، به شکل شیارهای موازی است.

هم‌چنین دیده می‌شود که پلی وینیل الکل اثری بر سازوکار حفاظت خوردگی پوشش سریم ندارد. به علاوه در حضور پوشش سریم-پلی وینیل الکل پتانسیل خوردگی در مقایسه با آلیاژ منیزیم اصلاح نشده به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال یافت که نشان‌دهنده این است که



شکل ۴: ریخت‌شناسی سطح پوشش رسوب‌داده‌شده شامل (a) آلومینیوم اصلاح‌نشده، (b) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم، (c) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم-منگنز و (d) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم-منگنز-پلی وینیل الکل (۲۱).

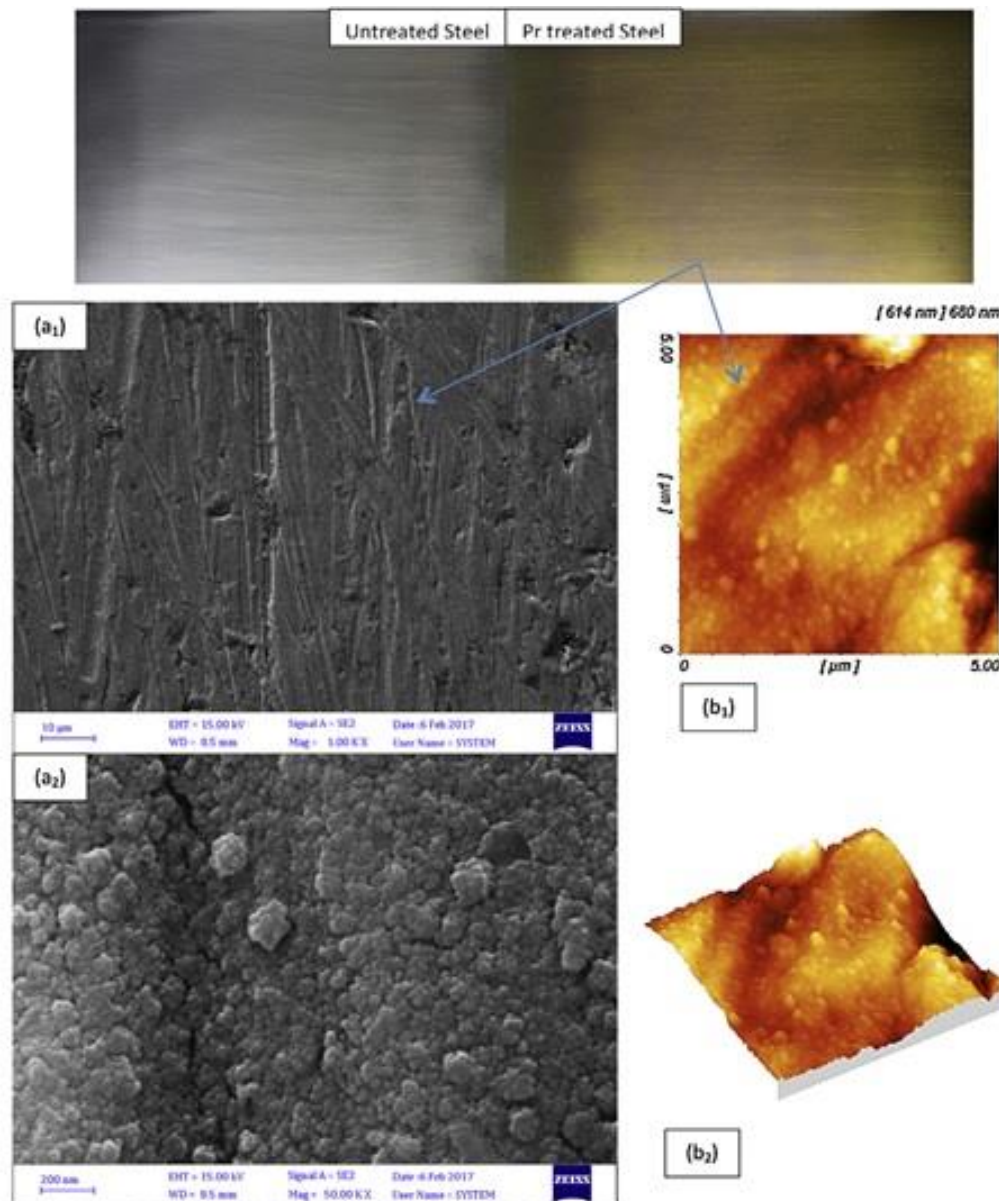
Figure 4: Morphology of conversion coating containing a) untreated aluminium, b) aluminium treated with cerium, c) aluminium treated with cerium-manganese, and d) aluminium treated with cerium-manganese-poly vinyl alcohol (21).

۳-۴- پراسئودیمیم و وانادیوم

در مطالعه رمضان‌زاده و همکارانش که در سال ۲۰۱۸ انجام شد، اثر اصلاح سطح فلز توسط فیلم پراسئودیمیم بر حفاظت خوردگی و چسبندگی بررسی شد. نتایج نشان داد یک نانوفیلم یکنواخت و متراکم بدون ترک سطح فلز را پوشاند (۲۲).

نتایج ریخت‌شناسی ریزساختار صفحات استیل اصلاح‌شده با فیلم پراسئودیمیم توسط میکروسکوب الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی مطالعه شد. شکل ۵ (میکروسکوب الکترون روبشی) نشان داد که یک فیلم پراسئودیمیم بدون ترک و یکنواخت ترکیبی از ذرات تجمع‌یافته با اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۵۰ نانومتر سطح فولاد را پوشاند.

هم‌چنین لایه سریم/ هیدروکسید یکنواخت شامل برخی ترک‌هاست که روی سطح نمونه‌ها که توسط سریم اصلاح شد، رسوب کرده است. نتایج نشان داد که افزودن پلی وینیل الکل منجر به تشکیل فیلم سریم با چگالی کمتر می‌شود. فشرده‌ترین و متراکم‌ترین فیلم بدون هیچ ترکی روی نمونه اصلاح شده با محلول سریم شامل مخلوط منگنز و پلی‌وینیل الکل است. رسوب فیلم سریم روی سطح آلیاژ منیزیم منجر به افزایش انرژی آزاد سطح و کاهش زاویه تماس می‌شود. هر چند افزودن منگنز و پلی وینیل الکل منجر به فیلم سطحی با زاویه تماس بالاتر و آب‌دوستی کمتر می‌شود (۲۱).



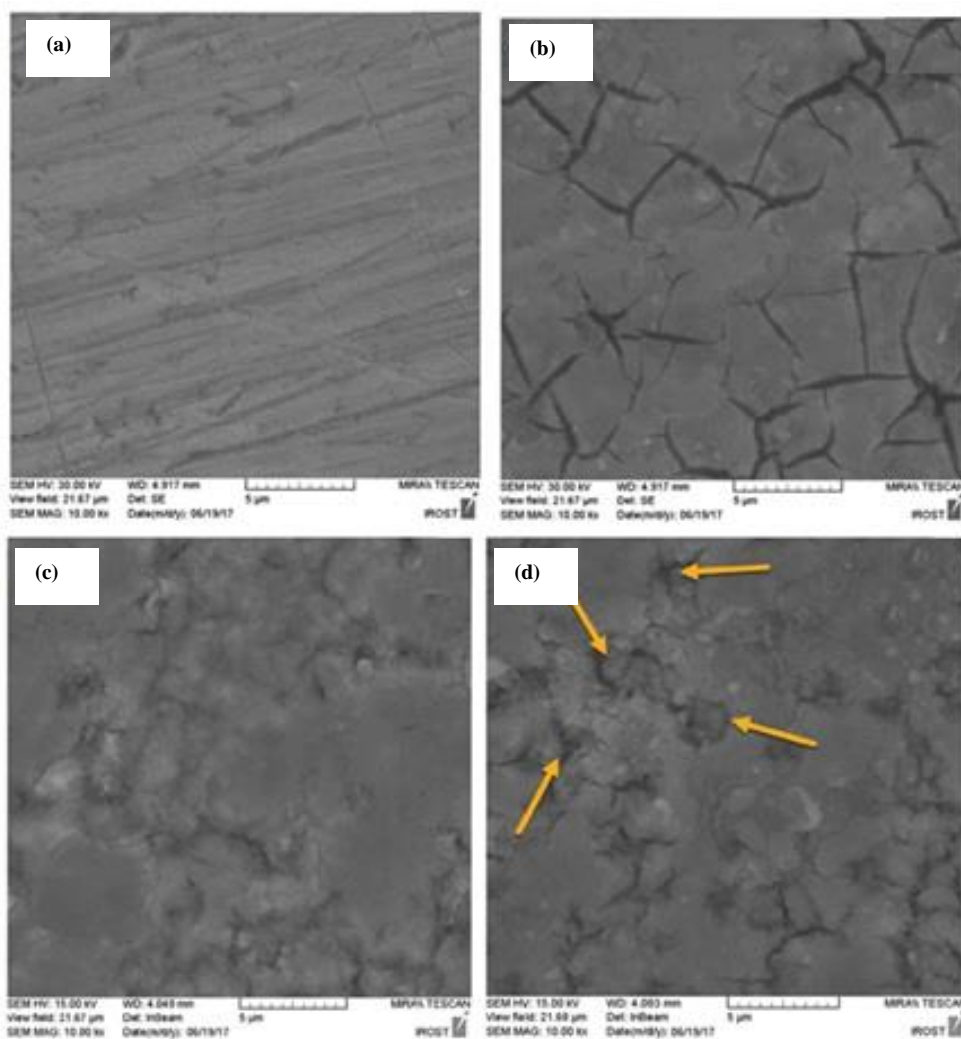
شکل ۵: میکروگراف‌های سطح استیل اصلاح‌شده با پراسئودیمیم با دو بزرگ‌نمایی b_1 و b_2 (۲۲).

Figure 5: Micrograph of steel surface treated by praseodymium with two magnification of b_1 and b_2 (22).

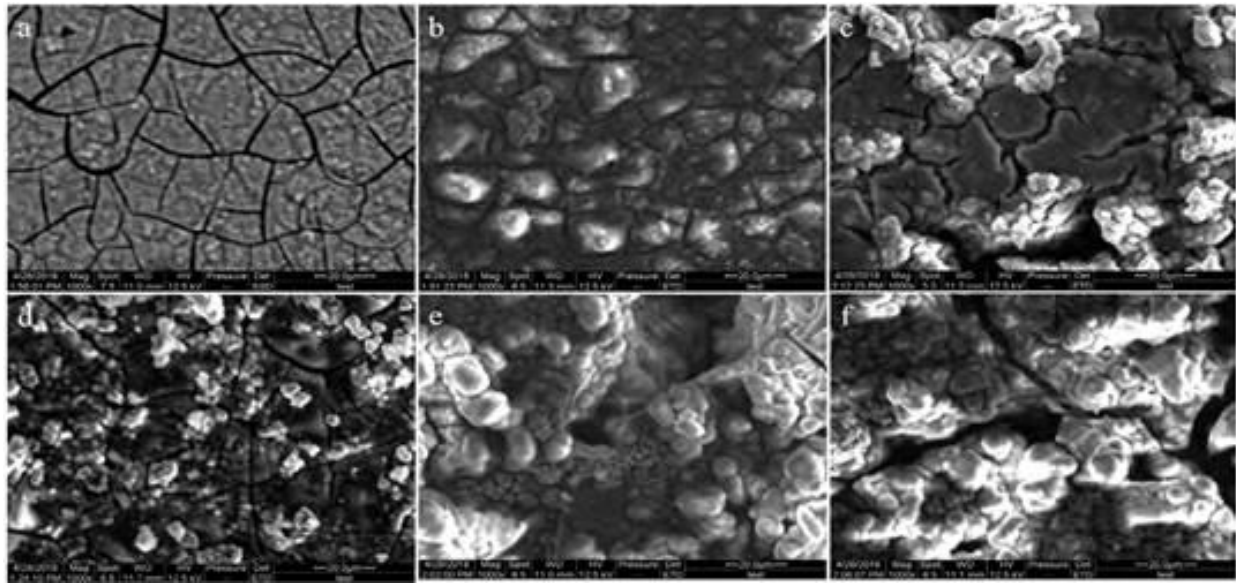
۳-۵- ترکیب کیتوسان و فسفات

در سال ۲۰۲۲ چی و همکارانش پوشش تبدیلی ترکیبی کیتوسان و فسفات را بر روی سطح آلیاژ منیزیم بررسی کردند (۲۴). در شکل ۷، اثر افزایش میزان کیتوسان در حمام تبدیلی ترکیب کیتوسان/فسفات بر ریخت‌شناسی سطح مطالعه شد. نتایج نمودار ۷ a نشان داد که پوشش فسفات در سطح آلیاژ منیزیم نسبتاً نرم است و ترک‌های بسیاری دارد. زمانی که غلظت کیتوسان ۱ گرم بر لیتر بود، لایه فیلم کامپوزیتی متراکم‌تر بود، عرض ترک نازک‌تر و رنگ سطح کدر بود، این ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که افزودن کیتوسان از واکنش‌های تشکیل هیدروژن در سطح آلیاژ منیزیم مانع می‌کند و فیلم را متراکم‌تر می‌کند.

نی‌زاده و همکارانش در سال ۲۰۱۸ مشخصه ریزساختار و الکتروشیمیایی پوشش تبدیلی وانادیم برای آلیاژ منیزیم با افزودن یون مس و اسید آدیپیک بررسی کردند (۲۳). نتایج میکروسکوب الکترونی روبشی در شکل ۶ نشان داد که سطح آلیاژ خام ترک‌چه‌های ریز از مرحله پولیش‌کاری دارد. شکل (b) ۶ نشان داد که در سطح نمونه اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی وانادیم چندین ترک وجود دارد که معمولاً در سطوح آلیاژ اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی وجود دارد. در شکل (c) ۶ مشاهده شد که با افزودن مس در محلول تبدیلی واضح است که یک پوشش فشرده‌تر با ترک‌های کم‌تر به دست آمده است. به علاوه به وضوح می‌توان نتیجه گرفت که عمق و عرض ترک‌ها در سطح به طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافت. مطابق شکل (d) ۶ واضح است که ریخت‌شناسی سطح پوشش در حضور آدیپیک اسید تغییر می‌کند و به سطح با ترک کمتر نسبت به پوشش تبدیلی وانادیم تبدیل شد.



شکل ۶: نمونه‌های (a) آلیاژ اصلاح‌نشده، (b) پوشش تبدیلی وانادیم، (c) پوشش تبدیلی وانادیم-مس، (d) پوشش تبدیلی وانادیم-اسید آدیپیک (۲۳).
Figure 6: Morphology of conversion coating containing a) untreated surface, b) treated with vanadium, c) treated with copper-vanadium, and d) treated with adipic acid-vanadium (23).



شکل ۷: شکل میکروسکوپ الکترونی پوشش ترکیبی کیتوسان/فسفات در غلظت‌های مختلف کیتوسان (a) ۱ گرم بر لیتر، (b) ۱ گرم بر لیتر، (c) ۳ گرم بر لیتر، (d) ۵ گرم بر لیتر، (e) ۸ گرم بر لیتر و (f) ۱۰ گرم بر لیتر (۲۴).

Figure 7: Morphology of chitosan/phosphate coating containing diifferent concentration of chitosan
a) 0gr/lit, b) 1gr/lit, c) 3gr/lit, d) 5gr/lit, e) 8gr/lit, F) 10gr/lit (24).

در سال‌های اخیر تلاش شده است تا با اضافه نمودن انواع افزودنی‌ها، ویژگی‌های پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح فلزی مانند فولاد، روی، گالوانیزه، آلیاژهای منیزیم و آلومینیم بهبود داده شود. در این راستا افزودنی‌ها به صورت عناصر خاکی کمیاب (به دلیل سازگاری با محیط‌زیست)، افزودنی‌های پلیمری، بازدارنده‌ها و ترکیبات فعال سطحی به پوشش تبدیلی افزوده شده است تا مقاومت در برابر خوردگی آن را افزایش دهد.

بیشتر پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر کمیاب خاکی دارای نقص ساختاری ترک‌چ‌های میکرونی هستند که در این تحقیق، مطالعاتی بر روی برطرف کردن نقص این ترکچه‌ها انجام شده است. برای عملکرد طولانی‌مدت، پساآماده‌سازی یا پوشش رویه مناسب، لازم است. پساآماده‌سازی به طور معمول بر پایه فسفات است. آشکار است که عناصر خاکی کمیاب به عنوان یک جز در حتم‌های چند عنصری، به همراه دیگر عامل‌های تبدیلی آلی و معدنی مورد نظر، مناسب هستند. مواد افزودنی آلی مانند سیلان‌ها و ژلاتین‌ها می‌توانند به طور چشمگیری چسبندگی پوشش و پایداری آن را در برابر خوردگی بهبود بخشند و برای ساخت پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر خاکی کمیاب بدون ترک سودمند خواهند بود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

زمانی که غلظت کیتوسان به ۳ گرم بر لیتر رسید سطح فیلم ترکیبی از ترک‌های عریض پر شد. زمانی که غلظت کیتوسان به ۵ گرم بر لیتر رسید، هیچ ترک بزرگی در سطح فیلم ترکیبی نبود. در مقایسه با پوشش تبدیلی فسفات منفرد، ترک‌ها کمتر و یکنواخت‌تر بودند که نشان دهنده توزیع بهتر پوشش بود. هر چند افزایش غلظت پیوسته نمی‌توانست اتفاق بیفتد، زمانی که غلظت به ۸ گرم بر لیتر و حتی بیشتر رسید، کیتوسان بر تشکیل پوشش فسفات اثر سوئی گذاشت و همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقداری زیاد از کیتوسان به هم چسبیده در سطح آلیاژ منیزیم است و تقریباً ساختار میکروترک ناپدید شد. در کل غلظت کیتوسان اثر قابل توجهی بر ریخت سطح فیلم داشت (۲۴).

۴- نتیجه‌گیری

تلاش‌های فراوانی توسط پژوهشگران برای بهبود ویژگی‌های ضدخوردگی و کاهش واکنش‌پذیری فلزات انجام شده است که می‌توان آندایزینگ، آبکاری الکتریکی، آبکاری بدون جریان برق، کاشت یون، پوشش‌های تبدیلی و پوشش‌های آلی را نام برد. از میان فناوری‌های اصلاح سطحی نام‌برده شده، پوشش‌های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز، بهبود چسبندگی لایه اعمالی بعدی، کاربری آسان و به صرفه بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین، این پوشش‌ها مانند یک سد فیزیکی میان زیرلایه و محیط عمل می‌کنند و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی، چسبندگی پوشش آلی را به زیرآیند فلزی بهبود می‌بخشند.

تعارض منافع

در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

۵- مراجع

- Mohammadi A, Gharaguzlu M, Allahkaram SR. A review on improving the corrosion resistance of 316L stainless steel by coating with nanoparticles of chitosan/gelatin using electrophoretic deposition method. *J Stud Color World*. 2023;12:4. <https://doi.org/10.1149/1.1845371>.
- Samadi Najibzad A, Amini R, Rostami M, Kardar P, Fedel M. Active corrosion performance of magnesium by silane coatings reinforced with polyaniline/praseodymium, *Prog Org Coat*. 2020;140:105504. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105504>.
- Mahmoudi R, Kardar P, Arabi AM, Amini R, Pasbakhsh P. Acid-modification and praseodymium loading of halloysite nanotubes as a corrosion inhibitor, *Appl Clay Sci*. 2019;184:105355. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105355>.
- Raj R, Morozov Y, Calado LM, Taryba MG, Kahraman R, Shakoor A, Montemor MF. Calcium carbonate particles loaded with triethanolamine and polyethylenimine for enhanced corrosion protection of epoxy coated steel, *Corr Sci*. 2019;319:801. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108548>.
- Dastgheib A, Mohammadzadeh Attar MR, Zarebidaki A. Evaluation of corrosion inhibition of mild steel in 3.5 wt% NaCl solution by cerium nitrate, *Mater Mater Inter*. 2019;26:1363. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00432-x>.
- Bahreman F, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. Epoxy coating anti-corrosion properties enhancement via the steel surface treatment by nanostructured samarium oxide-polydopamine film, *J Hazard Mater*. 2021;403:123722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123722>.
- Saji VS. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys, *J Ind Engin Chem*. 2019;75:20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.018>.
- Nicolo AD, Paussa L, Gobessi A, Lanzutti A, Cepek C, Andreatta F, Fedrizzi L. Cerium conversion coating and solegel multilayer system for corrosion protection of AA6060, *Surf Coat Technol*. 2016;287:33. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.059>.
- Zhang K, Zhang M, Qiao J, Zhang S. Enhancement of the corrosion resistance of zinc-aluminum-chromium coating with cerium nitrate, *J Alloys Compd*. 2017;692:46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.182>.
- Mahidashti Z, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. A new strategy for improvement of the corrosion resistance of a green cerium conversion coating through thermal treatment procedure before and after application of epoxy coating, *Appl Surf Sci*. 2016;390:623. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.160>.
- Pinc W, Yu P, O'Keefe M, Fahrenholtz W. Effect of gelatin additions on the corrosion resistance of cerium based conversion coatings spray deposited on Al 2024-T3, *Surf Coat Technol*. 2009;203:23. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.05.019>.
- Lin CS, Fang SK. Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys, *J Electrochem Soc*. 2005;152:B54. <https://doi.org/10.1149/1.1845371>.
- Li L, Lei J, Yu S, Tian Y, Jiang Q, Pan F. Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy, *J Rare Earths*. 2008;26:383. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60101-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60101-5).
- Lin CS, Li WJ. Corrosion resistance of cerium-conversion coated AZ31 magnesium alloys in cerium nitrate solutions, *Mater Trans*. 2006;47:1020. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1020>.
- Chen L, Chen C, Wang N, Wang J, Deng L. Study of cerium and lanthanum conversion coatings on AZ63 magnesium alloy surface, *Rare Metal Mater Eng*. 2015;44:333. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30030-8](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30030-8).
- Montemor MF, Simões AM, Carmezim MJ. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection, *Appl Surf Sci*. 2007;253:6922. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.019>.
- Yu X, Li G. XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy, *J Alloys Compd*. 2004;364:193. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00502-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00502-4).
- Castano CE, Maddela S, O'Keefe MJ, Wang YM. A comparative study on the corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on AZ91D and AZ31B magnesium alloys, *ECS Trans*. 2012;41:3. <https://doi.org/10.1149/1.3696866>.
- Hassannejad H, Shahrabi T, Malekmohammadi F, Shanaghi A, Aliofkhaeizadeh M, Oskuie A. Effect of cerium doping on corrosion resistance of amorphous silica-titanium sol-gel coating, *Curr Appl Phys*. 2010;10:1022. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.12.033>.
- Hassannejad H, Moghaddasi M, Saebnoori E, Rabiei A. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy, *J Alloys Compd*. 2017;725:968. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253>.
- Saei E, Ramezanzadeh B, Amini R, Salami M. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies, *Corr Sci*. 2017;127:168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.017>.
- Ramezanzadeh M, Sanaei Z, Ramezanzadeh B. The influence of steel surface treatment by a novel eco-friendly praseodymium oxide nanofilm on the adhesion and corrosion protection properties of a fusion-bonded epoxy powder coating, *J Ind Engin Chem*. 2018;62:427. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.026>.
- Nabizadeh M, Sarabia AA, Eivaz Mohammadloo H. Comparative investigation of Cu ion and adipic acid

- addition on electrochemical and microstructure characteristics of vanadium conversion coating on AZ31 Mg alloy, Surf Coat Technol. 2019;357:1. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.012>.
24. Cai L, Song X, Liu C, Cui L, Li S, Zhang F, Bobby Kannan M, Chen D, Zeng R. Corrosion resistance and mechanisms of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ and polyvinyl alcohol organic-inorganic hybrid material incorporated MAO coatings on AZ31 Mg alloy, J Colloid Interface Sci. 2022;630:833. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.087>.

How to cite this article:

Nezamzadeh SA, Amini R, Kardar P. Crack modification in rare earth based conversion coatings. J Stud Color World. 2024;14(2):161-173. <https://doi.org/10.30509/JSCW.2024.82005> [In Persian].