



بررسی اثر زمان غوطه‌وری بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی وانادیم بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم در حضور افزودنی سولفات مس

محدثه نبی‌زاده^۱، علی اصغر سراپی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۸/۳۰

چکیده

با توجه به اهمیت روزافزون استفاده از آلیاژهای منیزیم در صنایع مختلف، بهبود مقاومت به خوردگی این زمینه، به یکی از موضوعات روز جهان تبدیل شده است. در این تحقیق پوشش تبدیلی وانادیم به عنوان روشی جهت محافظت از سطح آلیاژ AZ31 معرفی شد. در بخش اول اهمیت شرایط آماده‌سازی سطح در اعمال پوشش تبدیلی وانادیم بر روی سطح منیزیم بررسی شد. در بخش دوم اثر مدت زمان غوطه‌وری در محلول پوشش تبدیلی وانادیم مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که با غوطه‌وری نمونه به مدت ۶۰ دقیقه، بیشینه مقاومت پلاریزاسیون (۸۱۰۰ اهم سانتی‌متر مربع) حاصل گردید. سپس در بخش بعدی اثر حضور سولفات مس بر کاهش زمان غوطه‌وری و افزایش مقاومت پلاریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور سولفات مس با غلظت ۱ گرم بر لیتر نه تنها باعث کاهش زمان بهینه غوطه‌وری به ۳۰ دقیقه می‌شود بلکه توانست مقاومت پلاریزاسیون پوشش را از ۲۵۰ به ۱۴۳۰۰ اهم سانتی‌متر مربع افزایش دهد و نشان داده شد که این تغییر چشمگیر در تطابق با آزمون پلاریزاسیون نیز است. به طوری که دانسیته جریان خوردگی از ۳۳،۴ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع به ۰،۵۳ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافت. در بخش آخر تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که پوشش تبدیلی وانادیم به طور ذاتی دارای ترک می‌باشد و مشخص گردید کاهش تعداد حفرات موجود بر روی سطح پوشش و افزایش ضخامت لایه فشرده و یکنواخت نزدیک به سطح توجیه کننده مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش تبدیلی در حضور سولفات مس است. واژه‌های کلیدی: پوشش تبدیلی وانادیم، آلیاژ منیزیم، پلاریزاسیون، طیف‌سنجی امیدانسن الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

The Effect of Immersion Time on Electrochemical Behavior of Vanadium Conversion Coating Modified With Copper Sulphate on AZ31 Magnesium Alloy

M. Nabizadeh, A. A. Sarabi*

Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 16785-4413, Tehran, Iran
Received: 26-09-2017 Accepted: 12-02-2018 Available online: 21-11-2018

Abstract

The increasing application of magnesium alloys in various industries on the one hand and its low corrosion resistance on the other hand, have been a new challenge for researches around the world. In this study, vanadium conversion coating was investigated as a method for protection of AZ31 alloy. In the first section, the importance of surface pretreatment for applying conversion coating was studied. In the second part, the duration of immersion in the solution was investigated and the results showed that the coating reaches to its maximum resistance (8100 Ohm.cm²) in 60 minutes immersion. Then, in the next section, it will be seen how the addition of 1 g/l copper sulphate not only reduced the optimum immersion time to 30 minutes, but also increased the polarization resistance of the coating from 250 to 14300 Ohm.cm². In addition it is clarified that this significant change is in compliance with the polarization test in which the corrosion current density decreased from 33.4×10⁻⁶ to 5.3×10⁻⁷ A/cm². In the final section, the images of the FE-SEM showed that the surface of vanadium conversion coating was inherently cracked. Also, reducing the number of pits and increasing the thickness of compact and uniform layer next to the surface are the reasons of higher corrosion resistance for vanadium conversion coating in the presence of copper sulphate. J. Color Sci. Tech. 12(2018), 181-192©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Vanadium conversion coating, Magnesium alloy, DC polarization, Electrochemical impedance Spectroscopy (EIS), Scanning electron microscopy (SEM).

۱- مقدمه

منیزیم به عنوان یکی از فلزات سبک کاربردهای بسیار متنوعی در صنایع حمل و نقل، الکترونیک و پزشکی دارد. اما به علت منفی بودن پتانسیل استاندارد الکتروشیمیایی این فلز (۲,۳۸- الکترون ولت) نسبت به سایر فلزات، می‌تواند با ایجاد سل گالوانیک در معرض خوردگی شدید قرار گیرد. لذا محافظت از آن در مقابل خوردگی از اهمیت بالایی برخوردار است.

خوردگی منیزیم می‌تواند به وسیله ایجاد آلیاژ با خلوص بالا کاهش یابد. ولی یکی از روش‌های کارآمد برای کنترل خوردگی استفاده از پوشش بر روی فلز پایه است که از جمله آنها می‌توان به آبکاری، آندایزینگ، رسوب بخار فیزیکی و پوشش‌های تبدیلی اشاره کرد [۳].

پوشش تبدیلی یکی از ارزان‌ترین و قابل کنترل‌ترین روش‌ها برای کنترل خوردگی است که به وسیله واکنش الکتروشیمیایی بین محلول با سطح فلز ایجاد می‌شود که نه تنها باعث ایجاد یک لایه مانع بین سطح فلز و محیط می‌شود بلکه با ایجاد چسبندگی مناسب، شرایط را برای اعمال لایه بعدی فراهم می‌کند. این واکنش به وسیله تغییر در غلظت یون فلزی و pH در فصل مشترک فلز-محلول انجام می‌گیرد که باعث رسوب اجزا محافظ بر روی سطح فلز می‌شود [۴، ۵].

پوشش‌های تبدیلی کرومات‌ها جز اولین و کارآمدترین پوشش‌های تبدیلی هستند که اگرچه در آن یون Cr^{6+} باعث ایجاد لایه محافظ در برابر خوردگی می‌شود ولی به دلیل سمیت این یون استفاده از این پوشش بسیار محدود است [۶]. پوشش‌های تبدیلی بر پایه فسفات به دلیل سازگاری با محیط زیست یکی از جایگزین‌های کرومات‌ها بودند. اما عملکرد آنها در ایجاد لایه مقاوم به خوردگی از کرومات‌ها بخصوص در مورد آلیاژ Mg ضعیف‌تر است [۷]. تحقیقات بسیاری در جهت جایگزین کردن این پوشش‌های تبدیلی با پوشش‌های تبدیلی سبز بر پایه فلزات کمیاب مانند سریم [۸، ۹]، وانادیم [۱۰، ۱۱]، تیتانیم، زیرکونیم [۱۲-۱۴] و مولیبدنیم [۱۵] انجام گرفته است. لیکن اگرچه این پوشش‌های تبدیلی مقاومت خوبی را بر روی منیزیم ایجاد می‌کنند ولی عملکرد آنها به شدت وابسته به آماده‌سازی سطحی، پارامترهای عملی و عملیات بعدی می‌باشد [۱۶].

ترکیبات وانادیم به عنوان یکی از مناسب‌ترین بازدارنده‌های خوردگی در سیستم‌های رنگ بر روی زمینه آلومینیم شناسایی شده است [۱۷]. تشکیل پوشش تبدیلی وانادیم بر اساس آبکافت و تراکم ترکیبات کوچک‌تر وانادیم طی یک فرآیند سل-ژل می‌باشد. این واکنش به وسیله آبکافت به منظور تشکیل گروه‌های فعال V-OH شروع می‌شود و در نهایت فرآیند تراکم باعث تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن-فلز می‌شود [۱۸]. اما تحقیقات کمی در مورد خواص ضدخوردگی این ماده بر روی سطح منیزیم انجام گرفته است. در پژوهشی یانگ و همکارانش به بهینه‌سازی اعمال پوشش تبدیلی وانادیم بر روی آلیاژ AZ61 منیزیم پرداختند و نشان دادند که پوشش حاصل

می‌تواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کرومات‌ها باشد [۱۹]. حمدی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ شرایط بهینه غلظت و pH محلول پوشش تبدیلی وانادیم برای اعمال بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم را مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند که فیلم حاصل در صورت ایجاد خوردگی موضعی می‌تواند خواص خود ترمیم شوندگی مناسبی از خود نشان دهد [۲۰]. لی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ با بهینه کردن شرایط اعمال پوشش تبدیلی وانادیم و اعمال آن بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم نشان دادند که این پوشش می‌تواند با تشکیل اکسیدها و هیدروکسیدهای وانادیم به طور فعال از سطح محافظت کند [۲۱]. جهت بهبود در خواص پوشش تبدیلی وانادیم گو و همکارانش به بررسی اثرگذاری سریم در پوشش تبدیلی وانادیم روی آلیاژ AZ31 پرداختند [۲۲]. پوشش‌های بر پایه وانادیم به دلیل سازگاری با محیط زیست می‌توانند یک جایگزین مناسب برای کرومات‌ها باشند، به علاوه سهولت اعمال این پوشش‌ها در زمان‌های کوتاه و با قیمت مناسب یکی دیگر از امتیازات این پوشش‌هاست [۲۳].

در تحقیق حاضر در ابتدا اثر زمان غوطه‌وری در محلول پوشش تبدیلی بر رفتار مقاومت به خوردگی سطح بررسی می‌شود و سپس برای اولین بار اثر افزودنی سولفات مس در کاهش زمان غوطه‌وری و افزایش مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی وانادیم بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم بررسی می‌شود و همچنین ریخت‌شناسی آن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی به دست آمده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون (DC polarization) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در زمان‌های غوطه‌وری گوناگون مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

قطعات آلیاژ منیزیم در ابعاد $2 \times 2 \times 0.3$ سانتی‌متر برش داده شدند که در جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد استفاده مشاهده می‌شود. مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل نمک سدیم متاوانادات با خلوص ۹۸٪ و سولفات مس با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- روش کار

نمونه‌های مورد نظر ابتدا توسط کاغذ سنباده با مش‌بندی ۲۰۰۰ پولیش و سپس با آب دیونیزه شستشو و توسط هوای گرم خشک شدند. در مرحله بعد نمونه‌ها ابتدا در محلول ۱٪ اسید نیتریک به مدت ۲۰ ثانیه برای فعال‌سازی غوطه‌ور شدند.

جدول ۱: ترکیبات آلیاژ AZ31 منیزیم.

عناصر	Al	Zn	Mn	Mg
درصد وزنی	۳,۰	۱,۰	۰,۳	Balanced

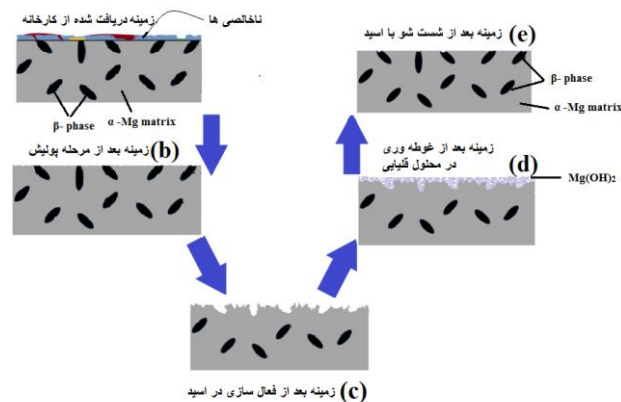
میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM; TeScan, MIRA II LMU) جهت بررسی ریخت‌شناسی سطحی زمینه بدون پوشش و نمونه‌های منیزیم پس از اعمال پوشش‌های تبدیلی استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تاثیر آماده‌سازی سطح

ایجاد پوشش نایکنواخت بر روی سطح منیزیم که معمولاً یکی از دلایل عمده خوردگی بر روی سطح است، می‌تواند به علت میکروساختار نایکنواخت و یا دوفاز بودن سطح منیزیم باشد. بنابراین یکی مهم‌ترین جنبه‌ها در اعمال پوشش بر روی منیزیم فرآیند آماده‌سازی آن است [۲۴]. با توجه به اینکه در آلیاژ AZ31 منیزیم سه فاز اصلی با خواص الکتروشیمیایی متفاوت وجود دارد (فاز آلفا، بتا و اوتکتیک)، احتمال ایجاد سل گالوانیک بر روی سطح فلز بسیار زیاد است لذا آماده‌سازی مناسب می‌تواند سطحی یکنواخت و با حداقل اختلاف پتانسیل شیمیایی ایجاد کند [۲۵]. شکل ۱ مراحل آماده‌سازی آلیاژ منیزیم را به صورت شمایی نشان می‌دهد.

مرحله فعال‌سازی (شکل ۱-۱) که شامل غوطه‌وری فلز در محلول اسیدی رقیق است که با حل کردن لایه‌های هیدروکسیدی و اکسیدی بر روی سطح علاوه بر فعال‌سازی سطح باعث افزایش زبری سطح می‌شود. سپس در مرحله یکنواخت‌سازی (شکل ۱-۲) به منظور انحلال فاز β فلز در محلول هیدروکسید پتاسیم غوطه‌ور می‌شود که با ایجاد لایه غیرفعال $Mg(OH)_2$ فعالیت کاتدی و آندی سطح کاهش می‌یابد. در نهایت با غوطه‌وری در محلول رقیق اسید استیک به مدت ۱۰ ثانیه (شکل ۱-۳) و با انحلال هیدروکسیدهای منیزیم، سطحی یکنواخت با خواص شیمیایی یکسان به دست می‌آید. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه پولیش شده (a) و نمونه آماده‌سازی شده (b) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است در نمونه پولیش شده سطحی با نایکنواختی بالا ایجاد شده است ولی در نمونه آماده‌سازی شده با یکنواختی بالا ایجاد شده است.

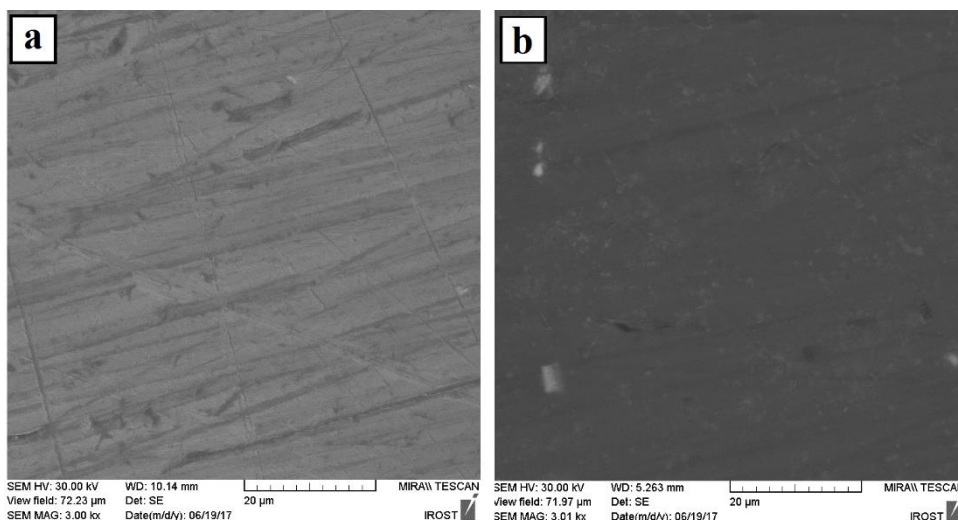


شکل ۱: نمایش شمایی سطح آلیاژ منیزیم بعد از مراحل مختلف آماده‌سازی.

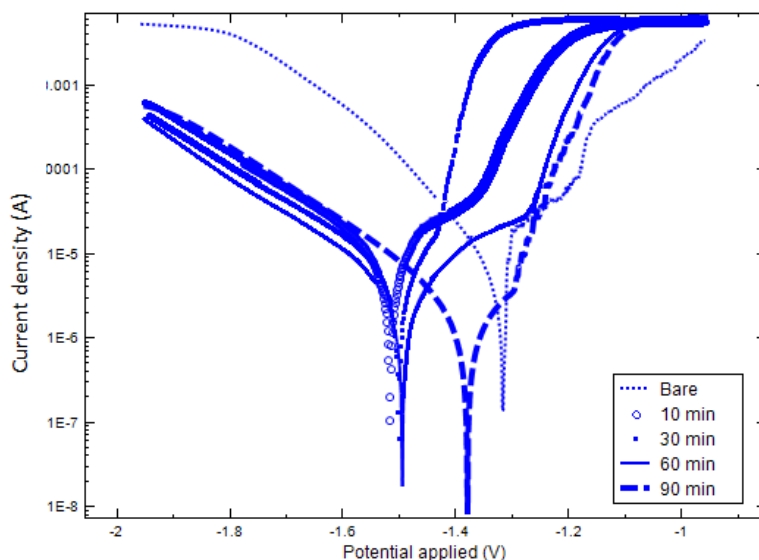
بعد از شست‌شو و خشک‌کردن نمونه به مدت ۵ دقیقه در محلول هیدروکسید پتاسیم جهت چربی‌زدایی غوطه شدند. در نهایت به مدت ۱۰ ثانیه جهت شست‌و شوی اسیدی در محلول ۰.۱ مولار اسید استیک غوطه ور شدند. در ادامه نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته و با هوای گرم خشک شدند. سپس در بخش اول نمونه‌های آماده‌سازی شده، در محلول سدیم وانادات با غلظت ۲۰ گرم بر لیتر، در $pH=8$ و در زمان‌های غوطه‌وری مختلف پوشش داده شدند. در بخش دوم از سولفات مس نیز به عنوان ماده افزودنی جهت افزایش مقاومت به خوردگی استفاده شد. نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی، در محلول ۲۰ گرم بر لیتر سدیم وانادات و ۱ گرم بر لیتر سولفات مس، $pH=10$ و زمان‌های غوطه‌وری مختلف پوشش داده شدند. لازم به توضیح است که دما در تمامی مراحل ۲۵ درجه سانتی‌گراد بوده و pH محلول‌ها با استفاده از افزودن هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک تنظیم شدند.

۳-۲- مشخصات آزمون‌ها

از دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 جهت انجام آزمون پلاریزاسیون با آهنگ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل ± 100 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳.۵ درصد وزنی کلرید سدیم (شرکت مرک) به مدت ۶۰ ثانیه در دمای محیط (25 ± 5 درجه سانتی‌گراد) و به منظور بررسی رفتار مقاومت به خوردگی استفاده شد. چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از طریق برون‌یابی تافل داده‌های به دست آمده از این آزمون در ± 500 میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. جهت بررسی بیشتر رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه G1 AUTOLAB با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۰.۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتز استفاده شد. آزمون‌های خوردگی در یک سل سه الکترودی که مساحت ۱ سانتی‌متر مربع نمونه پوشش داده شده، الکترود $Ag/AgCl$ و الکترود پلاتین به ترتیب الکترود کاری، الکترود مرجع و الکترود کمکی بودند، صورت گرفت.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه پولیش شده منبزم (a) قبل از آماده‌سازی و (b) بعد از آماده‌سازی با بزرگ‌نمایی ۳۰۰۰ برابر.



شکل ۳: منحنی‌های نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول پوشش تبدیلی بر پایه وانادیم در pH=8، زمان‌های مختلف غوطه‌وری غلظت ۲۰ گرم بر لیتر از کلرید سدیم مورد استفاده و در دمای محیط.

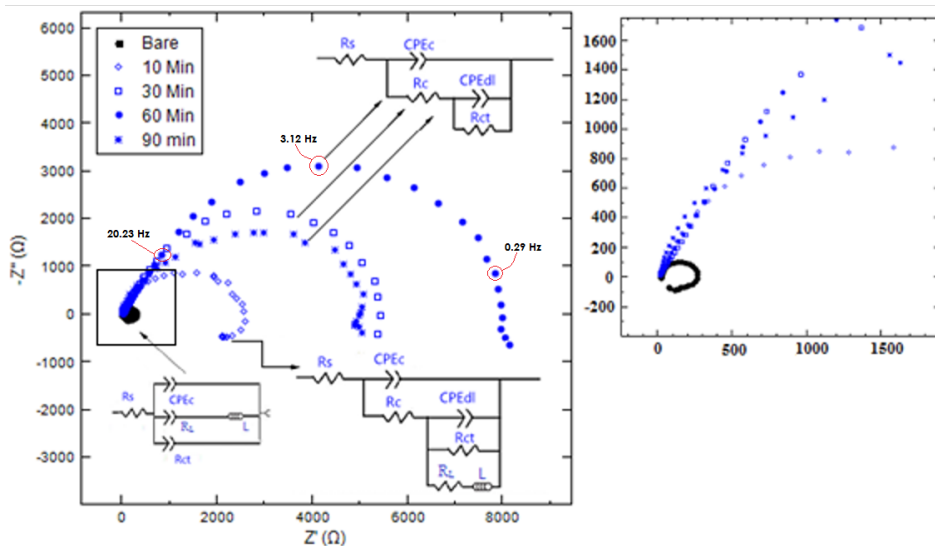
غوطه‌وری کمترین چگالی جریان خوردگی برابر با ۰,۶۲ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع ایجاد می‌شود که نشان‌دهنده کاهش ۴۰ برابری دانسیته جریان خوردگی سطح فلز پوشش داده شده در مقایسه با فلز بدون پوشش است. این احتمالاً می‌تواند به دلیل انجام بهترین پوشش‌دهی سطح توسط پوشش تبدیلی و ایجاد خاصیت سدگری مناسب در برابر الکترولیت خورنده باشد. در واقع یک پوشش عاری از نقص و یکنواخت، دسترسی الکترولیت به زمینه فلزی را محدود می‌کند و چگالی جریان خوردگی را به مقادیر کوچک‌تر انتقال می‌دهد [۲۷].

۳-۲- بررسی اثر زمان غوطه‌وری بر رفتار مقاومت خوردگی پوشش تبدیلی وانادیم

۳-۲-۱- آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون

شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در زمان‌های غوطه‌وری ۱۰، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در محلول پوشش تبدیلی وانادیم و همچنین نمونه بدون پوشش را در محلول ۳,۵ درصد وزنی نمک طعام نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از برون‌یابی تافل به دست آمده از شکل ۴ در جدول ۲ آورده شده است و نشان می‌دهد که با افزایش زمان غوطه‌وری چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد، به طوری که با ۶۰ دقیقه



شکل ۴: منحنی نایکوئیست نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول ۲۰ گرم بر لیتر پوشش تبدیلی بر پایه وانادیم در pH=۸، زمان‌های مختلف غوطه‌وری و در دمای محیط.

جدول ۲: داده‌های به دست آمده از برون‌یابی تافل، نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول پوشش تبدیلی وانادیم در pH=۸، زمان‌های مختلف غوطه‌وری غلظت ۲۰ گرم بر لیتر از کلرید سدیم مورد استفاده و در دمای محیط.

زمان غوطه‌وری (دقیقه)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	E_{pit} (V)	R_{pit} (V)
زمینه	33.4 ± 0.15	-1.35 ± 0.01	۵۶،۷۴	۹۸،۶۳	-۱،۴۲	0.03 ± 0.15
۱۰	1.49 ± 0.15	-1.50 ± 0.02	۴۹،۵۷	۵۱،۴۷	-۱،۴۳	0.07 ± 0.15
۳۰	1.24 ± 0.15	-1.56 ± 0.02	۴۱،۱۹	۴۳،۸۸	-۱،۴۴	0.11 ± 0.15
۶۰	0.62 ± 0.15	-1.50 ± 0.01	۸۰،۷۴	۱۰۵،۲	-۱،۲۶	0.24 ± 0.01
۹۰	0.72 ± 0.15	-1.38 ± 0.01	۴۱،۳۶	۴۳،۲۳	-۱،۳۰	0.08 ± 0.15

کاتدی می‌باشد، در واقع می‌توان گفت پوشش تبدیلی تشکیل شده دسترسی اکسیژن و عوامل خوردنده به سطح را سخت‌تر می‌کند [۳۱-۳۹].

افزایش میزان منطقه روپین شدن در فلزاتی که دارای رفتار فعال- غیر فعال هستند نشان‌دهنده مقاومت بیشتر این فلز در برابر خوردگی است. این معیار با R_{pit} مشخص می‌شود که متناظر است با اختلاف پتانسیل خوردگی و پتانسیل حفره دار شدن ($E_{corr} - E_{pit}$) (پتانسیل حفره‌دار شدن یا E_{pit} مشخص کننده پتانسیلی است که حفره در لایه روپین سطح فلز تشکیل می‌شود) [۳۲]. همان‌طور که از منحنی‌های شکل ۳ و جدول ۲ مشخص است افزایش زمان غوطه‌وری تا ۶۰ دقیقه باعث افزایش R_{pit} از ۰،۰۳ ولت برای آلیاژ منیزیم بدون پوشش به ۰،۲۴ ولت برای منیزیم پوشش داده شده در زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه شده است.

نکته جالب توجه افزایش چگالی جریان خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری به ۹۰ دقیقه می‌باشد که این می‌تواند به دلیل رسوب‌زدایی از سطح پوشش و بازگشت مجدد ترکیبات تشکیل شده به محلول باشد [۲۶].

با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که پتانسیل خوردگی زمینه فلزی دارای مقادیر مثبت‌تری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده است که می‌تواند به دلیل وجود ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی منیزیم بر روی سطح قبل از آماده‌سازی باشد.

با توجه به اینکه شیب‌های کاتدی و آندی نشان دهنده سختی انجام واکنش می‌باشند [۲۸]، افزایش میزان شیب کاتدی از نمونه بدون پوشش به نمونه پوشش داده شده در زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه (به ترتیب ۵۶،۷۴ mV/dec، ۸۰،۷۴ mV/dec) نشان‌دهنده سخت‌تر شدن انجام واکنش کاتدی و در نتیجه مقاومت به خوردگی بیشتر این نمونه در اثر تشکیل پوشش تبدیلی برپایه وانادیم بر روی نواحی

می یابد و با بالاتر رفتن زمان غوطه‌وری تا ۹۰ دقیقه به دلیل ایجاد نقص و نایکنواختی در سطح پوشش تشکیل شده، مقاومت پلاریزاسیون کاهش پیدا کرده است.

شکل ۵ و ۶ به ترتیب نمودارهای باد-مدول امپدانس و باد-زاویه فازی را برای نمونه های فوق نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده می‌شود، بالاترین امپدانس کل در فرکانس ۰٫۱ و هرترز مربوط به نمونه پوشش داده شده در زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه می‌باشد که معادل ۷۷۸۶ اهم سانتی‌متر مربع می‌باشد. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۹۰ دقیقه امپدانس کل به دلیل حل شدن پوشش و برگشت آن به محلول کاهش می‌یابد که این نتایج در تایید نتایج آزمون پلاریزاسیون است [۳۵].

با توجه به شکل ۶ واضح است که برای نمونه بدون پوشش و همچنین نمونه غوطه‌ور شده به مدت ۹۰ دقیقه یک ثابت زمانی وجود دارد و این نشان دهنده عدم وجود پوشش با ضخامت مناسب بر روی سطح است. برای نمونه های غوطه‌ور شده به مدت ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه منحنی‌های زاویه فازی دارای دو قله و در نتیجه دو ثابتی می‌باشند و این بیانگر وجود پوشش با ضخامت مناسب بر روی سطح است.

با توجه به اینکه میزان زاویه فازی در فرکانس‌های بالا می‌تواند بیانگر معیاری از چسبندگی پوشش یا محصولات خوردگی به سطح فلز باشد، و مشاهده گردید که بالاترین چسبندگی پوشش به سطح در زاویه فازی ۹۰ درجه و کمترین آن در زاویه فازی صفر درجه است. مطابق توضیحات فوق و با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌گردد که نمونه غوطه‌ور شده به مدت ۶۰ دقیقه به طور متوسط بالاترین زاویه فازی را از خود نشان می‌دهد و در نتیجه دارای چسبندگی بالاتری به سطح خواهد بود که باعث مقاومت به خوردگی بالاتر آن شده است [۳۶].

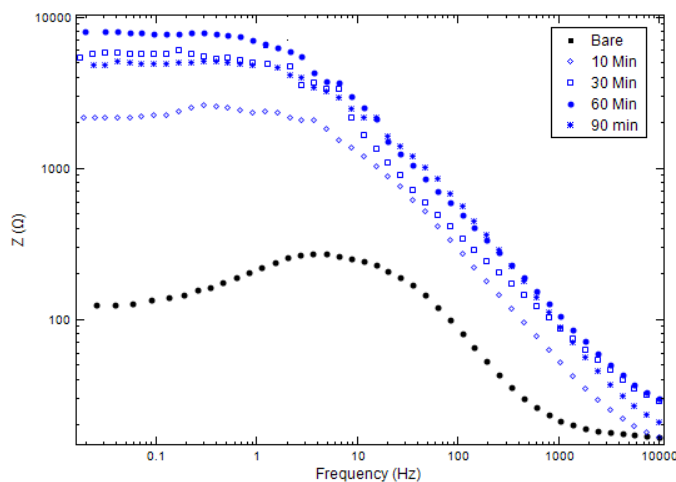
۲-۲-۳- آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای نایکوویست نمونه‌های منیزیم بدون پوشش و پوشش داده شده در زمان‌های غوطه‌وری مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به اینکه قطر این نیم‌دایره‌ها نشان دهنده مقاومت پلاریزاسیون سطح (مجموع R_{ct} و R_c) است [۳۳] واضح است که نمونه پوشش داده شده در زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه بزرگ‌ترین قطر و بیشترین مقاومت به خوردگی را دارا است. با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۶۰ دقیقه مقاومت پوشش صعودی می‌باشد ولی با افزایش بیشتر زمان غوطه‌وری مقاومت پوشش مجدداً کاهش می‌یابد. به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به‌دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، و جهت برآزش منحنی‌های نایکوویست از مدار الکتریکی معادل آن استفاده می‌شود. در این مدارها متغیرهای R_s ، R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه هستند. همچنین متغیرهای CPE_c و R_c عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به اکسیدهای منیزیم در نمونه بدون پوشش و یا مربوط به پوشش تبدیلی در نمونه‌های آماده‌سازی شده می‌باشند. در نمونه‌های پوشش تبدیلی بر روی منیزیم یک حلقه القایی در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل بازگشت محصولات خوردگی یا پوشش تبدیلی جذب شده روی سطح فلز، به داخل محلول باشد. متغیرهای L و R_l نشان دهنده شدت و مقاومت حاصل از این واجذب ترکیبات رسوب داده شده بر روی سطح منیزیم باشد [۳۴]. در نمونه بدون پوشش نیز انحلال فلز منیزیم به دلیل نفوذ عوامل خوردنده می‌تواند باعث ایجاد حلقه القایی شود.

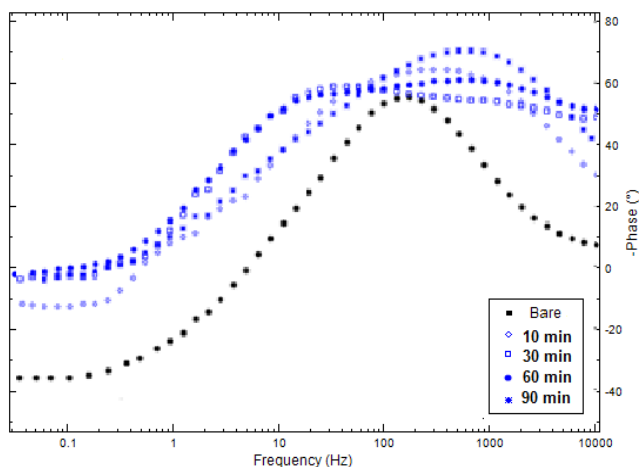
با توجه به جدول ۳ مشخص است که با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول پوشش تبدیلی و انادیم از ۱۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه مقاومت پلاریزاسیون از ۲۷۰۰ تا ۸۱۰۰ اهم سانتی‌متر مربع افزایش

جدول ۳: نتایج آزمون طیف‌سنجی الکتروشیمیایی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در محلول ۲۰ گرم بر لیتر پوشش تبدیلی بر پایه و انادیم در pH=۸، زمان‌های مختلف غوطه‌وری و در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳٫۵ درصد وزنی کلرید سدیم).

Z at 10 ⁻¹ Hz (Ω .cm ²)	n _{coat}	R _p (Ω.cm ²)	R _s (Ω.cm ²)	زمان غوطه‌وری (دقیقه)
۱۷۸	۰٫۸۸	۲۵۰ ± ۱٫۸	۱۸	نمونه بدون پوشش
۲۵۱۵	۰٫۷۸	۲۷۰۰ ± ۳٫۸	۱۲	۱۰
۵۷۵۶	۰٫۸۰	۵۶۰۰ ± ۴٫۵	۱۲	۳۰
۷۷۸۶	۰٫۸۳	۸۱۰۰ ± ۶٫۳	۱۵	۶۰
۴۹۹۵	۰٫۷۵	۵۲۰۰ ± ۴٫۲	۱۱	۹۰



شکل ۵: منحنی‌های باد-امپدانس برای نمونه‌های اصلاح‌شده در زمان‌های غوطه‌وری مختلف.



شکل ۶: منحنی‌های باد-زاویه فازی برای نمونه‌های اصلاح شده در زمان‌های غوطه‌وری مختلف.

غوطه‌وری در محلول پوشش تبدیلی نشان می‌دهد، رفتار روپین شدن در شاخه آندی همه نمونه‌ها مشاهده می‌شود. جدول ۴، نتایج حاصل از طریق برون‌یابی تافل برای منحنی پلاریزاسیون را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است نمونه‌های پوشش داده شده در مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ و ۳۰ دقیقه چگالی جریان خوردگی پایین‌تری نسبت به نمونه بهینه در بخش قیل (۶۰ دقیقه غوطه‌وری) دارند. با این وجود نمونه تهیه شده در مدت زمان غوطه‌وری ۵ دقیقه در حضور سولفات مس هم کاهش چگالی جریان ۴۷ برابری از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری از ۵ دقیقه تا ۳۰ دقیقه چگالی جریان خوردگی از ۰,۷۲ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع به ۰,۵۳ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته است. با توجه به شکل ۸-a و ۸-b که منحنی نایکوئیست و باد را برای نمونه‌های فوق نشان می‌دهد، امپدانس در فرکانس پایین و مقاومت پلاریزاسیون نیز به ترتیب از ۴۵۷۳ و ۴۹۰۰ اهم سانتی‌متر مربع در ۵ دقیقه غوطه‌وری به ۱۱۷۳۹ و

مقدار $(1 < n < 2)$ نشان‌دهنده میزان ناهمواری سطح نمونه است به طوری که هر چقدر که این مقدار به سمت ۱ میل کند نشان‌دهنده تشکیل پوششی با یکنواختی بیشتر بر روی سطح می‌باشد [۳۷]. همان‌طور که از نتایج جدول ۳ مشخص است در نمونه پوشش داده شده در مدت زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه شاهد بالاتر مقدار n (۰,۸۳) می‌باشیم.

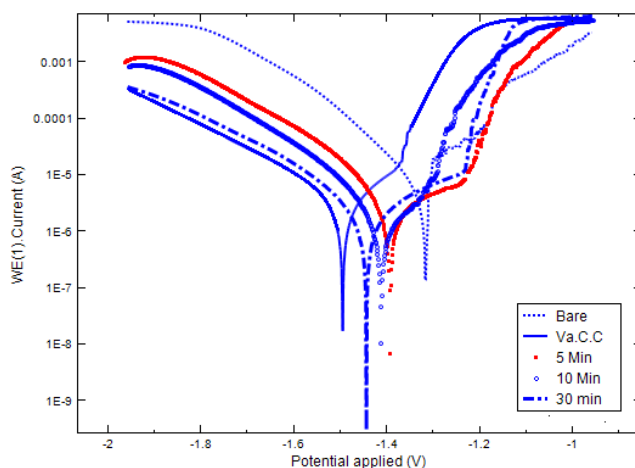
۳-۳- بررسی اثر زمان غوطه‌وری بر رفتار مقاومت خوردگی

پوشش تبدیلی وانادیم - سولفات مس

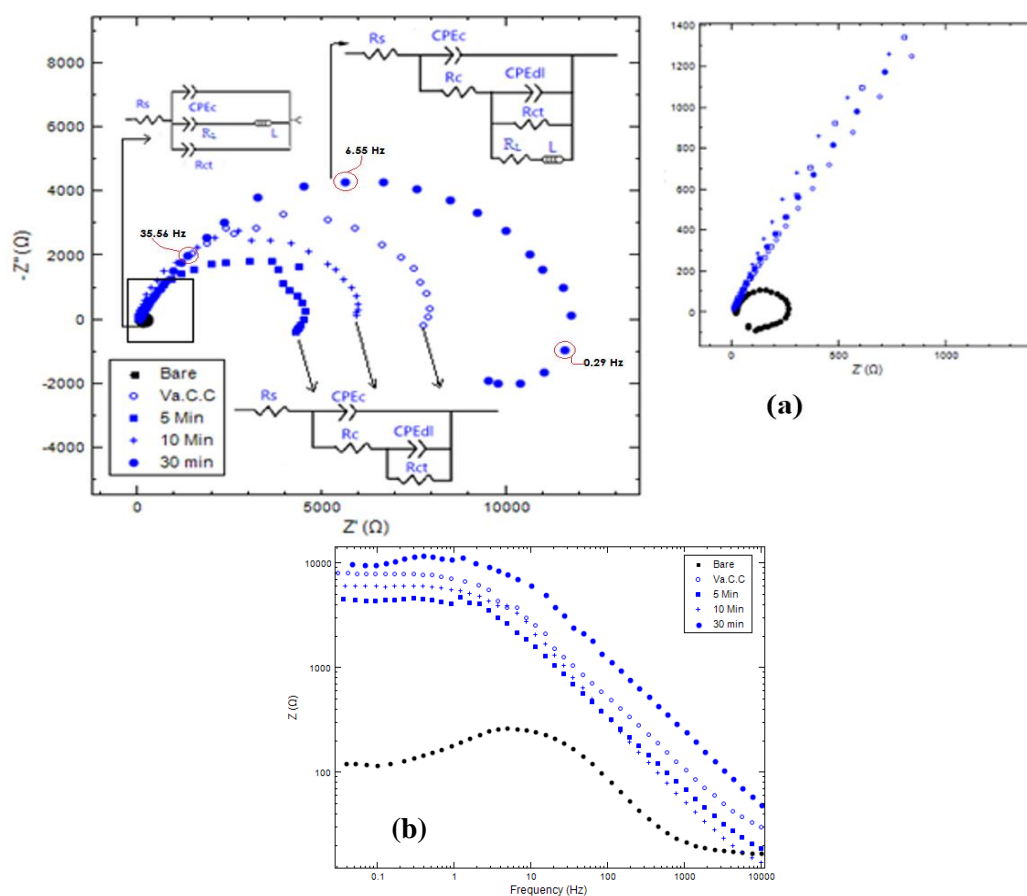
تأثیر زمان غوطه‌وری بر چگالی جریان خوردگی، امپدانس کل و مقاومت انتقال بار نمونه‌های منیزیم پوشش داده شده در محلول پوشش تبدیلی وانادیم در حضور ۱ گرم بر لیتر مس سولفات، $\text{pH}=10$ توسط آزمون پلاریزاسیون و طیف‌سنجی الکتروشیمیایی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۷ که نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده را طی ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه

سطح، تشکیل پوشش یکنواخت و متراکم‌تر باعث کاهش دسترسی عوامل خوردنده به سطح زمینه و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی شده است.

۱۴۳۰۰ اهم سانتی‌متر مربع در ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول پوشش تبدیلی افزایش یافته است. همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان غوطه‌وری، با رسوب مناسب‌تر پوشش تبدیلی بر روی



شکل ۷: منحنی‌های نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده توسط پوشش تبدیلی وانادیم در حضور ۱ گرم بر لیتر مس سولفات در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در $\text{pH}=10$.



شکل ۸: (a) نایکویست و (b) مدول امپدانس مربوط به نمونه‌های منیزیم پوشش داده شده توسط پوشش تبدیلی وانادیم در حضور ۱ گرم بر لیتر مس سولفات در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در $\text{pH}=10$ (غوطه‌ور در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلرید سدیم).

شکل ۹ مقادیر P را برای پوشش تبدیلی وانادیم تهیه شده در زمان‌های غوطه‌وری مختلف را در صورت عدم وجود یون مس و در شرایط بهینه حمام پوشش تبدیلی و در حضور مس سولفات در غلظت ۱ گرم بر لیتر در مقابل زمان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور یون مس سطح منیزیم دارای درجه بازده پوشاندگی بالاتری می‌باشد و حتی در غوطه‌وری به مدت ۱۰ دقیقه نیز به پوشش بهتری نسبت پوشش تبدیلی وانادیم فاقد مس در ۶۰ دقیقه غوطه‌وری دست یافته‌ایم.

۳-۴- بررسی ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی وانادیم در حضور و عدم حضور مس سولفات

تحقیقات صورت گرفته در مورد بررسی پوشش تبدیلی وانادیم موید آن است که این نوع پوشش تبدیلی به صورت ذاتی دارای ترک‌هایی بر روی سطح خواهد بود [۴۳-۴۱]. از دلایل ایجاد این ترک‌ها می‌توان به قرار گرفتن در معرض هوای گرم جهت خشک شدن پوشش و یا تفاوت ضریب انبساط حرارتی سطح با پوشش اعمال شده اشاره کرد [۴۴].

با توجه به اینکه یون‌های Cu^{2+} آزاد شده از نمک سولفات مس، الکترون‌های تولید شده در حین واکنش آندی را جذب می‌کنند و به فرم خنثی (Cu) روی سطح رسوب می‌کند، به علت پتانسیل بالاتر مس نسبت به منیزیم (+۰,۱۵۹ ولت)، میزان مکان‌های کاتدی افزایش پیدا کرده و در نتیجه نرخ واکنش کاتدی تولید یون هیدروکسیل افزایش می‌یابد [۳۸، ۳۹]. در نتیجه این اتفاق، میزان رسوب بیشتری از اکسید و هیدروکسیدهای وانادیم بر روی سطح تشکیل شده و باعث رفتار سدگری مناسب‌تری می‌گردد.

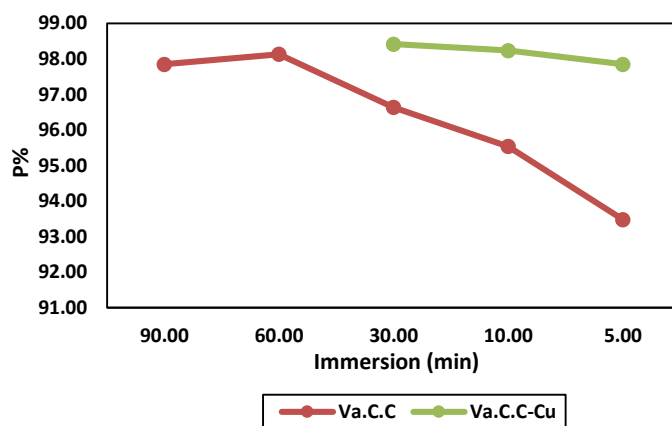
برای بررسی درجه و بازده پوشاندگی پوشش تبدیلی بر روی منیزیم در حضور و عدم حضور مس، بازده پوشاندگی (P%) با استفاده از رابطه ۱، محاسبه شد که در آن i_{corr}^0 و i_{corr} به ترتیب چگالی جریان خوردگی برای زمینه فلزی و نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه می‌باشد [۴۰]:

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

جدول ۴: نتایج برازش آزمون پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه‌های منیزیم پوشش داده شده توسط پوشش تبدیلی وانادیم در حضور ۱ گرم بر لیتر مس سولفات در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در pH=۱۰ (غوطه‌ور در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلرید سدیم).

E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Z at 10^{-1} Hz ($\Omega \cdot cm^2$)	n_{coat}	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	زمان غوطه‌وری (دقیقه)
-۱,۰±۳۵,۰۱	۳۳,۴±۰,۱۵	۱۷۸	۰,۸۸	۲۵۰±۱,۸	۱۸	زمینه
-۱,۰±۵۰,۰۵	۰,۶۲±۰,۰۵	۷۷۸۶	۰,۸۳	۸۱۰۰±۶,۳	۱۵	V.C.C*
-۱,۰±۴۰,۰۱	۰,۷۲±۰,۰۵	۴۵۷۳	۰,۸۱	۴۹۰۰±۳,۹	۱۰	۵
-۱,۰±۴۱,۰۵	۰,۵۹±۰,۰۸	۶۰۱۶	۰,۸۸	۶۱۰۰±۵,۲	۱۰	۱۰
-۱,۰±۴۴,۰۱	۰,۵۳±۰,۰۵	۱۱۷۳۹	۰,۷۰	۱۴۳۰۰±۷,۵	۸	۳۰

V.C.C* مربوط به مشخصات پوشش تبدیلی بهینه بدست آمده در مرحله قبل می‌باشد

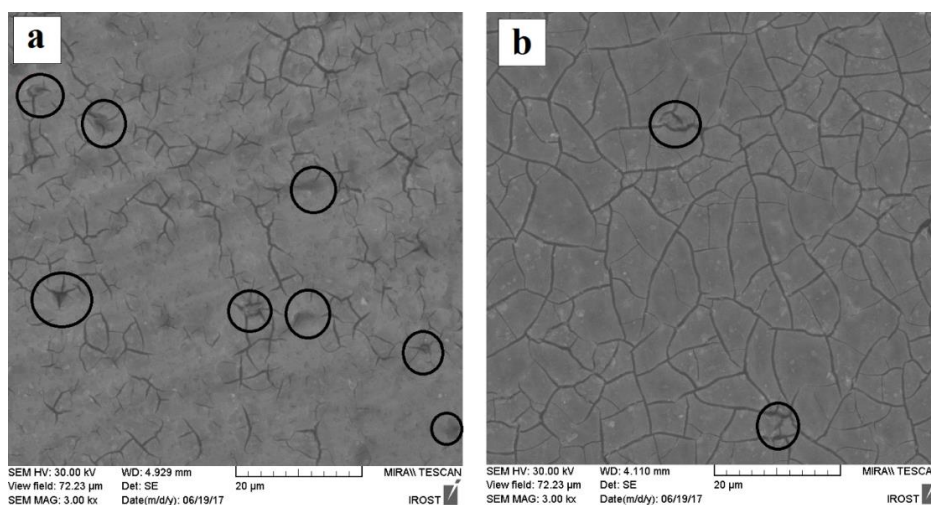


شکل ۹: بازده پوشاندگی پوشش تبدیلی بر روی آلیاژ منیزیم در زمان‌های غوطه‌وری مختلف برای نمونه پوشش داده شده در محلول پوشش تبدیلی در حضور افزودنی سولفات مس و عدم حضور آن.

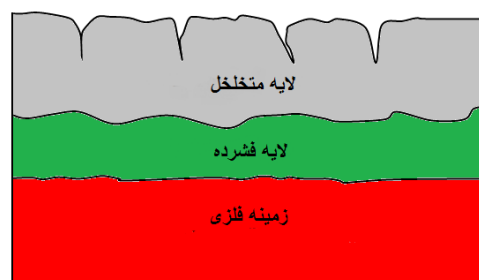
شمایی این فرضیه در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با استناد به فرضیه فوق و در توجیه مقاومت به خوردگی بالاتری که توسط پوشش ایجاد شده در حضور یون مس، به دست آمد می‌توان نتیجه گرفت که لایه اول و فشرده ذکر شده در حضور مس نسبت به عدم حضور آن ضخیم‌تر خواهد بود و این باعث مقاومت بالاتر آن شده است [۴۶]. یکی از مشکلات استفاده از پوشش‌های تبدیلی در محیط‌های خورنده، حضور تخلخل‌ها و حفره‌ها در پوشش است [۴۸-۵۰]. همان‌طور که در شکل ۱۰-a مشخص است در پوشش به دست آمده از حمام پوشش تبدیلی وانادیم در عدم حضور مس تعداد زیادی خوردگی حفره‌ای وجود دارد این در حالی است که در حضور مس پوشش حاصل شاهد تعداد کمتری از حفرات بوده است. این توضیح نیز از سویی دیگر توجیح‌گر مقاومت بالاتر پوشش تبدیلی حاصل در حضور یون مس است.

شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش داده شده در محلول پوشش تبدیلی بر پایه وانادیم در عدم حضور و حضور افزودنی سولفات مس نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۰-a مشاهده می‌شود سطح پوشش دارای ترک‌های ریز و پراکنده است، این در حالی است که با توجه به شکل ۱۰-b نمونه پوشش داده شده در حضور مس به ظاهر دارای ترک‌های بزرگ‌تر و عمیق‌تری می‌باشد.

تحقیقات صورت گرفته در زمینه پوشش‌های تبدیلی نشان دهنده چند لایه بودن این پوشش‌ها می‌باشد [۴۵-۴۷]. با توجه به مقاومت به خوردگی ایجاد شده در حضور این پوشش‌ها و در توجیه این اتفاق می‌توان فرض کرد که پوشش می‌تواند شامل دو لایه باشد که در لایه اول و نزدیک به سطح یک پوشش یک‌دست و فشرده و در لایه دوم پوششی متخلخل و دارای ترک تشکیل شده است تصویر



شکل ۱۰: تصاویر FE-SEM نمونه‌های پوشش شده در (a) شرایط بهینه محلول پوشش تبدیلی وانادیم و (b) شرایط بهینه محلول پوشش تبدیلی وانادیم - سولفات مس.



شکل ۱۱: نمای شمایی سطح زمینه پوشیده شده از پوشش تبدیلی وانادیم.

۴- نتیجه‌گیری

به دست آمد. نتایج آزمون طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی نیز در تطابق با آزمون پلاریزاسیون بود و نشان داد که حتی در مدت زمان غوطه‌وری ۵ دقیقه می‌توان مقاومت پوشش را تا ۱۹ برابر (۱۴۳۰۰ اهم سانتی‌متر مربع) بالا برد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده وجود ترک بر روی سطح پوشش تبدیلی وانادیم است. بعلاوه با استناد بر فرضیه دو لایه بودن پوشش تبدیلی و همچنین تعداد حفرات موجود بر روی سطح مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش تبدیلی در حضور سولفات مس توجیه شد.

نتایج نشان داد که همواره مقدار بهینه‌ای برای مدت زمان غوطه‌وری زمینه در محلول پوشش تبدیلی وجود دارد. در حمام فاقد افزودنی با ۶۰ دقیقه غوطه‌وری کاهش ۵۰ برابری در چگالی جریان خوردگی مشاهده می‌شود و امیدانس کل ۷۷۸۹ اهم سانتی‌متر مربع به دست آمد. با افزودن سولفات مس در محلول پوشش تبدیلی مشاهده شد که زمان بهینه به ۳۰ دقیقه کاهش یافت و همچنین در این مدت زمان به دانسیته جریان پایین‌تر و برابر با 5.3×10^{-7} آمپر بر سانتی‌متر مربع

۵- مراجع

- M. M. Avedesian, Hugh Baker, Magnesium and magnesium alloys, ASM International, Ohio, 1997, 6-40.
- G. L. Song, Corrosion of magnesium alloys, Elsevier Science, 2011, 20-33.
- G. L. Song, Corrosion Prevention of magnesium alloys, Elsevier Sci. 2013, 53-98.
- M. D. Danford, The Corrosion protection of magnesium alloy AZ31B, Issue 206239 of NASA technical paper, 97(1997).
- Carlos E. Castaño, Cerium-based conversion coatings on magnesium alloys, PhD Thesis, Missouri University of science, USA, 2014.
- Dharma Raju Maddala, A Non-chromate Conversion Coating Process for Corrosion Protection of AL 2024-T3 Aluminum Alloy, University of Rhode Island, Kingston, 2007, 15-35.
- R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, CRC Press, Florida, 2002, 272-290.
- M. A. Arenas, J. J. de Damborenea, Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel, *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 3693-3698.
- K. Aramaki, Treatment of Zinc surface with cerium nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl, *Corros. Sci.* 43(2001), 2201-2215.
- X. Zhong, X. Wu, Y. Jia, Y. Liu, Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys. *Appl. Surf. Sci.* 280(2013), 489-493.
- Zh. Zou, N. Li, D. Li, H. Liu, S. Mu, A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates. *J. Alloys Compd.* 509(2011), 503-507.
- H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate. *Prog. Org. Coat.* 101 (2016), 391-399.
- حسین عیوض محمدلو، علی اصغر سرابی، علی اصغر صباغ الوانی، حسن سامعی، رضا سلیمی، مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر پایه هگزافلورونوروزیرکونیک اسید بر روی فولاد. نشریه علمی-پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۶(۱۳۹۱)، ۹-۱۸.
- H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, R. Mohammad Hosseini, M. Sarayloo, H. Sameie, R. Salimi, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Prog. Org. Coat.* 77 (2014), 322-330.
- G. Wang, M. Zhang, R. Wu, Molybdate and molybdate/permanganate conversion coatings on Mg-8.5Li alloy. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 2648-2654.
- H. Y. Yang, X. B. Chen, X. W. Guo, Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 5472-5481.
- A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coat.* 72 (2011), 387-393.
- J. Livage, Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gel, *Solid State Ionic*, 86-88(1996), 935-942.
- K. H. Yang, M. D. Ger, W. H. Hwu, Y. Sung, Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy. *Mater. Chem. Phys.* 101(2007), 480-485.
- A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coatings.* 72(2011), 387-393.
- K. Li, J. Liu, T. Lei, T. Xiao, Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 353(2015), 811-819.
- R. Guo, X. Jiang, Sh. Jiang, Evaluation of self-healing ability of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *J. Magnesium Alloys.* 4 (2016), 166-174.
- A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Assessment of a one-step intelligent self-healing vanadia protective coatings for magnesium alloys in corrosive media. *Electrochim. Acta.* 56(2011), 2493-2502.
- H. Y. Yang, X. B. Chen, X. W. Guo, Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 5472-5481.
- X. B. Chen, N. Birbilis, T. B. Abbott, Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys. *Corros. J. Sci. Technol.* 67 (2011), 7-38.
- M. Dabala, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003), 227-232.
- S. K. Tiwari, R. K. Sahu, A. K. Pramanick, Raghuvir Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011), 4960-4967.
- F. Mansfeld, Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corros.* 29(1973), 397-402.
- X. Zhang, C. Van den Bos, W. G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, Comparison of the morphology and corrosion

- performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005), 92-104.
30. L. M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral—acid media — I. Pure zinc in solutions of various sodium salts. *Electrochim. Acta.* 24 (1979), 657-667.
 31. L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P. L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Corrosion behavior of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S. *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992), 247-254.
 32. E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer, Washington, 2009, 278-291.
 33. Y. S. Choi, J. J. Shim, J. G. Kim, *J. Aluminum Compd.* 391 (2005), 162-169.
 34. M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Florida, 2011, 290-312.
 35. K. Cho, V. Rao, H. Kwon, Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc. *Electrochim. Acta.* 52 (2007), 4449-4456.
 36. R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, CRC Press, Virginia, 2002, 289-295.
 37. H. E. Mohammadloo; A. A. Sarabi, M. Hosseini, R; M. Sarayloo, H. Sameie, R. Salimi, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Prog. Org. Coat.* 77(2014), 322-330.
 38. S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochim. Acta.* 2011.
 39. T. Lostak, S Krebs, A Maljusch, T Gothe, M Giza, M Kimple, J Flock, S Schulz, "Formation and characterization of Fe³⁺-/Cu²⁺-modified zirconium oxide conversion layers on zinc alloy coated steel sheets. *Electrochim. Acta.* 112 (2013) , 14-23.
 40. Y. Kobayashi , Y. Fujiwara, Effect of SO₄²⁻ on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel. *Electrochim. Acta.* 51 (2006), 4236-4242.
 41. A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadium coating for magnesium alloys. *Prog. Org. Coat.* 72 (2011), 387-393
 42. L. Niu, Sh. H. Chang, X. Tong , G. Li , Z. Shi, Analysis of characteristics of vanadate conversion coating on the surface of magnesium alloy. *J. Alloys Compd.* 617(2014), 214-218.
 43. X. Jiang, R. Guo, S. Jiang, Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 341(2015), 166-174.
 44. Z. Yang, G. Xia, G. D. Maupin, J. W. Stevenson, Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications. *Surf. Coat. Technol.* 201(2006), 4476-4483.
 45. H. W. Liu Jianrui, G. Yin, Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys. *Surf. Coatings Technol.* 201(2006), 1536-1541.
 46. W. P. Campestrini, H Terry, A Hovestad, Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. *Surf. Coatings Technol.* 176(2004), 365-381.
 47. N. Van Phoung, M. Gupta, S. Moon, Enhanced corrosion performance of magnesium phosphate conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 27(2017), 1087-1095.
 48. G. Lorin, Phosphating of metals-constitution, Finishing Publications Ltd., Middlesex, 1974.
 49. I. M. Notter, D. R. Gabe, Corrosion reviews, 5 (1992), 217.
 50. J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000), 224-232.