Ministry of Science, Research and Technology
Institute for Color Science & Technology

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
Journal of Color Science and Technology, 20, 3(2026), 227-246
Article type: Research article
Open access

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

Influence of Chitosan Incorporation and bath pH on the Corrosion Protection of Praseodymium Conversion Coatings on AZ31B Magnesium Alloy

Seyyed Ali Nezamzadeh, Reza Amini*, Pooneh Kardar
Institute for Color Science and Technology, Department of Surface Coatings and Corrosion, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:
Received: 14-10-2026
Accepted: 10-11-2026
Available online: 21-11-2026
Print ISSN: 1735-8779
Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167900.1298

Keywords:
AZ31B magnesium alloy
Praseodymium
Chitosan
Conversion coating
Bath pH
Corrosion protection

ABSTRACT

This study examined the effects of chitosan concentration and bath pH on the corrosion protection of praseodymium conversion coatings on AZ31B magnesium alloy. Coatings were prepared using nominal chitosan concentrations of 0.05% and 0.10 % at pH 3.2 and 4.5. Characterization involved infrared and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and water contact angle measurements. Corrosion performance was evaluated by polarization and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5 wt. % NaCl solution for up to 64 h. PrC05-3.2 exhibited the lowest corrosion current density, 1.34 $\mu A.cm^{-2}$, corresponding to a protection efficiency of 87.10 %. In contrast, PrC05-4.5 achieved the highest fitted total resistance, 4834.82 $\Omega.cm^2$, compared with 1019.63 $\Omega.cm^2$ for the uncoated alloy. Increasing chitosan concentration to 0.10 % resulted in poorer endpoint electrochemical performance at both pH values. The findings demonstrate that controlled chitosan incorporation improves corrosion protection, while the preferred bath pH depends on the evaluation criterion.

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

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

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

دسترسی آنلاین: www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۲۰، (۱۴۰۵)۳، ۲۴۶ـ۲۲۷
نوع مقاله: پژوهشی
دسترسی آزاد

تأثیر افزودن کیتوسان و pH حمام بر حفاظت خوردگی پوشش‌های تبدیلی پرازئودیمیم روی آلیاژ منیزیم AZ31B

سید علی نظام‌زاده[۱]، رضا امینی[۲*]، پونه کاردر[۲]

۱ـ دانشجوی دکتری، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۶۵۴- ۱۶۷۶۵

۲ـ دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق‌پستی: ۶۵۴- ۱۶۷۶۵

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۷/۱۶
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۸/۱۹
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۸/۳۰
شاپا چاپی: ۸۷۷۹-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۲۱۶۹-۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jcst.2026.167900.1298

واژه‌های کلیدی:
آلیاژ منیزیمAZ31B
پرازئودیمیم
کیتوسان
پوشش تبدیلی
pH حمام
حفاظت خوردگی

چکیده

در این پژوهش، تأثیر غلظت کیتوسان و pH حمام بر حفاظت خوردگی پوشش‌های تبدیلی پرازئودیمیم روی آلیاژ منیزیم AZ31B بررسی شد. پوشش‌ها با غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد کیتوسان در pH های ۳/۲ و ۴/۵ تهیه شدند. مشخصه‌یابی با طیف‌سنجی فروسرخ و رامان، میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه‌گیری زاویه تماس آب انجام گرفت. عملکرد خوردگی با قطبش و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم تا ۶۴ ساعت ارزیابی شد. نمونه PrC05-3.2 کمترین چگالی جریان خوردگی، برابر با ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع، و بازده حفاظت ۸۷/۱۰ درصد را نشان داد. در مقابل، نمونه PrC05-4.5 بیشترین مقاومت کل برازش‌شده، برابر با ۴۸۳۴/۸۲ اهم‌سانتی‌متر مربع، را داشت؛ مقدار متناظر برای آلیاژ بدون پوشش ۱۰۱۹/۶۳ بود. افزایش غلظت کیتوسان به ۰/۱۰ درصد در هر دو pH، عملکرد الکتروشیمیایی ضعیف‌تری در پایان آزمون ایجاد کرد. نتایج نشان داد که افزودن کنترل‌شده کیتوسان حفاظت خوردگی را بهبود می‌دهد، اما pH مناسب به معیار ارزیابی وابسته است.

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

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

۱ـ مقدمه

مقاومت محدود آلیاژهای منیزیم در محیط‌های حاوی یون کلرید، توسعه روش‌های اصلاح سطح را برای گسترش کاربرد این مواد ضروری کرده است. در میان این روش‌ها، پوشش‌های تبدیلی شیمیایی به دلیل تشکیل مستقیم لایه محافظ بر سطح فلز و قابلیت استفاده به‌عنوان پیش‌تیمار پوشش‌های بعدی مورد توجه قرار گرفته‌اند. توسعه سامانه‌های فاقد کرومات، از جمله پوشش‌های مبتنی بر عناصر خاکی کمیاب، یکی از مسیرهای بررسی‌شده برای حفاظت این آلیاژهاست. بااین‌حال، عملکرد این پوشش‌ها به ترکیب و شرایط تشکیل لایه وابسته است و صرف تشکیل یک فیلم سطحی، حفاظت کافی و پایدار را تضمین نمی‌کند (۴-۱).

در میان عناصر خاکی کمیاب، پرازئودیمیم به دلیل قابلیت تشکیل گونه‌های کم‌محلول و ایجاد لایه محافظ روی منیزیم، مورد بررسی قرار گرفته است. ساکت و همکارانش، پوشش تبدیلی مبتنی بر پرازئودیمیم را روی آلیاژ AZ31 تهیه کردند و بهبود مقاومت خوردگی را به رسوب‌گذاری گونه‌های حاوی پرازئودیمیم بر نواحی کاتدی و تشکیل لایه معدنی کم‌رسانا مرتبط دانستند (۵). این یافته نشان می‌دهد که لایه پرازئودیمیم می‌تواند علاوه بر محدودکردن تماس الکترولیت با زیرلایه، فعالیت الکتروشیمیایی نواحی سطحی را نیز کاهش دهد. بااین‌حال، بهبود عملکرد این سامانه همچنان به شناخت عوامل مؤثر بر تشکیل و ویژگی‌های حفاظتی لایه نیاز دارد.

اصلاح پوشش‌های معدنی با اجزای آلی، یکی از رویکردهای توسعه سامانه‌های محافظ آلی ـ معدنی است. در این زمینه، کیتوسان به دلیل قابلیت تشکیل فیلم و برخورداری از گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی، برای تهیه پوشش‌های محافظ روی آلیاژهای منیزیم بررسی شده است (۷-۵). حضور این گروه‌های عاملی می‌تواند امکان برهم‌کنش با گونه‌های معدنی و تغییر محیط تشکیل پوشش را فراهم کند؛ بااین‌حال، استفاده از کیتوسان لزوماً به معنای بهبود عملکرد در همه غلظت‌ها و شرایط تهیه نیست و اثر آن باید در سامانه موردنظر ارزیابی شود.

کاربرد کیتوسان در سامانه‌های محافظ، به اعمال یک لایه پلیمری مستقل محدود نیست و استفاده از آن در پوشش‌های تبدیلی نیز گزارش شده است. چی و همکارانش (۸)، پوشش مرکب کیتوسان - فسفات را با روش تبدیلی شیمیایی یک‌مرحله‌ای روی آلیاژ منیزیم AZ31B تهیه کردند. این مطالعه، پیشینه‌ای مستقیم برای بررسی مشارکت کیتوسان در پوشش‌های تبدیلی منیزیم فراهم می‌کند. همچنین، حسن‌نژاد و همکارانش (۹)، پوشش تبدیلی اکسید سریم اصلاح‌شده با کیتوسان را روی آلیاژ آلومینیوم AA2024 بررسی کردند. تفاوت زیرلایه و ترکیب بخش معدنی در این مطالعات باید در نظر گرفته شود؛ ازاین‌رو، نتایج آن‌ها مبنایی برای طرح سامانه حاضر فراهم می‌کنند، اما حضور کیتوسان یا سازوکار اتصال آن در پوشش پرازئودیمیم پژوهش حاضر را اثبات نمی‌کنند. منا-مورسیو و همکارانش، یک سامانه دولایه MgF_2/کیتوسان را روی آلیاژ AZ31 ایجاد کردند و بهبود مقاومت خوردگی همراه با عملکرد ضدباکتری را گزارش دادند (۱۰). در این روش، کیتوسان به‌صورت لایه‌ای مجزا روی لایه تبدیلی فلورید منیزیم اعمال شد. همچنین، کالایاراسان و همکارانش در بررسی پوشش‌های کیتوسان و کیتوسان - سیلیکا روی AZ31، برای نمونه‌های بهینه به‌ترتیب بازده حفاظت ۸۹ و ۹۸/۶ درصد را گزارش کردند (۱۱). این نتایج، ظرفیت استفاده از کیتوسان در کنار اجزای معدنی را نشان می‌دهند؛ بااین‌حال، تفاوت ترکیب پوشش، روش تهیه و محیط آزمون، مقایسه مستقیم مقادیر حفاظتی این مطالعات با سامانه حاضر را محدود می‌کند.

اعمال یک لایه پلیمری مجزا روی پوشش تبدیلی، با افزودن مستقیم پلیمر به حمام تشکیل آن یکسان نیست. در روش دوم، کیتوسان در طول فرایند تشکیل لایه حضور دارد و ممکن است بر نحوه رسوب‌گذاری و توزیع اجزای آلی و معدنی تأثیر بگذارد. ازاین‌رو، نتایج مربوط به پوشش‌های دولایه یا سامانه‌های کیتوسان - سیلیکا، به‌تنهایی پاسخ‌گوی رفتار حمام تبدیلی پرازئودیمیم حاوی کیتوسان نیستند. پرسش اصلی در این پژوهش آن است که افزودن مستقیم کیتوسان به چنین حمامی، در چه شرایطی می‌تواند عملکرد حفاظتی پوشش حاصل را بهبود دهد(۱۳، ۱۲، ۱).

در این چارچوب، غلظت کیتوسان و pH حمام دو متغیر مرتبط هستند. رفتار محلولی کیتوسان به پروتون‌دارشدن گروه‌های آمینی آن وابسته است؛ بنابراین، pH می‌تواند بر وضعیت پلیمر در محلول اثر بگذارد. از سوی دیگر، شرایط شیمیایی فصل مشترک در تشکیل رسوبات کم‌محلول حاوی پرازئودیمیم نقش دارد. در نتیجه، بررسی اثر غلظت کیتوسان بدون توجه به pHحمام، برای تفسیر عملکرد سامانه کافی نیست. بااین‌حال، اثرگذاری این متغیرها نباید از پیش به‌عنوان هم‌افزایی یا بهبود یکنواخت حفاظت فرض شود(۱۵، ۱۴).

ارزیابی این سامانه نیز نباید تنها به یک شاخص محدود شود. بررسی شیمی و ویژگی‌های سطحی در کنار قطبش و امپدانس الکتروشیمیایی، امکان مقایسه جنبه‌های مختلف عملکرد پوشش را فراهم می‌کند. به‌ویژه، اندازه‌گیری امپدانس در زمان‌های مختلف می‌تواند تغییر پاسخ مقاومتی پوشش در تماس با الکترولیت را مشخص کند؛ درحالی‌که تفکیک مقاومت فیلم و مقاومت انتقال بار، به تفسیر سهم لایه و فصل مشترک کمک می‌کند. در پژوهش حاضر، این ارزیابی‌ها برای مقایسه فرمول‌بندی‌ها به کار گرفته شدند، بدون آنکه داده‌های الکتروشیمیایی به‌تنهایی شاهد قطعی تغییر ریخت یا تشکیل پیوند شیمیایی مشخص تلقی شوند(۱۷، ۱۶).

مطالعات پیشین، امکان استفاده از فیلم‌های تبدیلی پرازئودیمیم

و پوشش‌های حاوی کیتوسان را برای حفاظت آلیاژهای منیزیم نشان داده‌اند؛ بااین‌حال، این رویکردها از نظر ترکیب حمام و مسیر تشکیل پوشش یکسان نیستند. پژوهش حاضر، به‌جای اعمال کیتوسان به‌صورت یک لایه مستقل، افزودن مستقیم محلول مادر کیتوسان به حمام تبدیلی پرازئودیمیم را بررسی می‌کند. همچنین، با توجه به گزارش پیشین پوشش‌های تبدیلی یک‌مرحله‌ای کیتوسان–فسفات روی AZ31B، وجه تمایز این مطالعه صرفاً استفاده از کیتوسان در فرایند تبدیلی نیست، بلکه بررسی این مسیر در سامانه پرازئودیمیم و مقایسه وابستگی پاسخ حفاظتی به غلظت اسمی کیتوسان و pH حمام است.

بر این اساس، هدف پژوهش حاضر، ارزیابی اثر تغییر فرمول‌بندی حمام تبدیلی پرازئودیمیم از طریق افزودن محلول مادر کیتوسان با غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد، در pHهای ۳/۲ و ۴/۵، بر حفاظت خوردگی آلیاژ AZ31B است. وجه تمایز مطالعه، بررسی مقایسه‌ای این فرمول‌بندی‌ها همراه با پایش زمانی پاسخ امپدانس تا ۶۴ ساعت و مقایسه مؤلفه‌های مقاومتی منتسب به فیلم و فصل مشترک است. نتایج امپدانس در کنار قطبش و مشخصه‌یابی سطحی بررسی شدند تا روشن شود آیا رتبه‌بندی فرمول‌بندی‌ها به شاخص ارزیابی وابسته است. این پژوهش بر تعیین روابط میان شرایط تهیه و عملکرد الکتروشیمیایی متمرکز است و اثبات پیوند شیمیایی مشخص پرازئودیمیم–کیتوسان یا برتری مطلق نسبت به تمامی پوشش‌های پیشین را هدف قرار نمی‌دهد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد و آماده‌سازی زیرلایه

آلیاژ منیزیم AZ31B به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها با ابعاد 35×35×5 میلی‌متر از شرکت Dongguan Hilbo تهیه شدند. ترکیب شیمیایی گزارش‌شده برای آلیاژ شامل ۳/۱ درصد وزنی آلومینیم، ۰/۷۳ درصد روی، ۰/۲۵ درصد منگنز، ۰/۰۲ درصد سیلیسیم، ۰/۰۰۵ درصد آهن و ۰/۰۰۱۴ درصد کلسیم بود و بخش باقی‌مانده را منیزیم تشکیل می‌داد. کیتوسان با درجه دی‌استیلاسیون ۸۵ درصد از شرکت Aldrich و گلیسرول از شرکت Mojallali تهیه شد. نیترات پرازئودیمیم شش‌آبه، پراکسید هیدروژن، اسید استیک، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، کلرید سدیم، پترولیوم اتر، اتانول بدون آب و استن از شرکت Merck تهیه شدند.

پیش از اعمال پوشش، سطح نمونه‌ها به‌ترتیب با کاغذهای سنباده کاربید سیلیسیم با شماره‌های ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ آماده‌سازی شد. سپس نمونه‌ها به‌ترتیب در پترولیوم اتر، اتانل بدون آب و آب دیونیزه تحت شست‌وشوی فراصوتی قرار گرفتند. مجموع زمان شست‌وشوی فراصوتی ۱۵ دقیقه بود. نمونه‌ها پس از تمیزکاری، در دمای محیط خشک شدند و برای انجام فرایند تبدیلی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲ـ۲ـ تهیه محلول کیتوسان و حمام‌های تبدیلی

برای تهیه محلول مادر کیتوسان، ۱/۸ گرم کیتوسان و ۰/۲۹ گرم گلیسرول به ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی اسید استیک با غلظت ۱ درصد حجمی افزوده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی یکنواخت حاصل شود. محلول تهیه‌شده به‌عنوان منبع کیتوسان برای آماده‌سازی حمام‌های تبدیلی استفاده شد.

مبنای انتخاب سامانه تبدیلی پرازئودیمیم و رویکرد تشکیل لایه از طریق غوطه‌وری، از پژوهش ساکت و همکارانش اقتباس شد (۵). روش حاضر با اصلاح ترکیب حمام و شرایط فرایندی و با افزودن مستقیم محلول مادر کیتوسان توسعه داده شد. غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد کیتوسان وpH های ۳/۲ و ۴/۵، به‌عنوان متغیرهای مورد بررسی در پژوهش حاضر در نظر گرفته شدند.

حمام پایه پرازئودیمیم با استفاده از ۴۰ گرم آب دیونیزه، ۰/۱۰۰ گرم نیترات پرازئودیمیم شش‌آبه، ۰/۱۰۰ گرم گلیسرول و ۰/۱۴۰ گرم پراکسید هیدروژن تهیه شد. برای آماده‌سازی حمام‌های اصلاح‌شده، مقدار مناسب محلول مادر کیتوسان به حمام پایه افزوده شد تا غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد حاصل شود. اجزای حمام تحت هم‌زدن مکانیکی مخلوط شدند تا ترکیب یکنواختی به دست آید.

برای تهیه حمام‌های حاوی کیتوسان، ۴۰ میلی‌لیتر از محلول مادر افزوده شد. غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد، بر مبنای جرم کیتوسان نسبت به حجم نهایی حمام محاسبه شدند.

برای بررسی اثر ترکیب حمام، پوشش‌های حاوی کیتوسان در دو مقدار pH برابر با ۳/۲ و ۴/۵ تهیه شدند. پوشش پرازئودیمیم فاقد کیتوسان در pH برابر ۳/۲ و آلیاژ بدون پوشش نیز به‌عنوان نمونه‌های مقایسه‌ای در نظر گرفته شدند. کدگذاری نمونه‌ها و شرایط حمام در جدول ۱ ارائه شده است.

غلظت‌های اسمی متفاوت کیتوسان با افزودن مقادیر متفاوت محلول مادر به حمام پایه ایجاد شدند. با وجود ثابت نگه‌داشتن مقادیر اجزای حمام پایه، اسید استیک و گلیسرول واردشده همراه محلول مادر به‌طور مستقل جبران نشدند. بنابراین، تغییر غلظت اسمی کیتوسان با تغییر مقدار اجزای همراه محلول مادر نیز همراه بود.

در این نام‌گذاری، Pr نشان‌دهنده پرازئودیمیم و C بیانگر افزودن کیتوسان به حمام است. اعداد ۰۵ و ۱۰ به‌ترتیب غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد کیتوسان را مشخص می‌کنند و عدد پس از خط تیره، pH حمام را نشان می‌دهد.

جدول ۱: کدگذاری نمونه‌ها و شرایط حمام تبدیلی.

Table 1: Sample designations and conversion-bath conditions.

Sample code	Sample/coating description	Nominal chitosan concentration (%)	Bath pH
AZ31B	Uncoated AZ31B magnesium alloy	—	—
Pr-3.2	Chitosan-free praseodymium conversion coating	0	3.2
PrC05-3.2	Chitosan-modified praseodymium conversion coating	0.05	3.2
PrC10-3.2	Chitosan-modified praseodymium conversion coating	0.10	3.2
PrC05-4.5	Chitosan-modified praseodymium conversion coating	0.05	4.5
PrC10-4.5	Chitosan-modified praseodymium conversion coating	0.10	4.5

پوشش فاقد کیتوسان تنها در pH برابر با ۳/۲ به‌عنوان شاهد تهیه شد و نمونه متناظر در pH برابر با ۴/۵ در طراحی حاضر وجود نداشت. ازاین‌رو، مقایسه مستقیم اثر افزودن کیتوسان نسبت به پوشش فاقد پلیمر، به pH برابر با ۳/۲ محدود است.

۲ـ۳ـ تشکیل پوشش‌های تبدیلی

نمونه‌های آماده‌سازی‌شده در حمام مربوط به هر فرمولاسیون، در دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه غوطه‌ور شدند. پس از پایان فرایند تبدیلی، نمونه‌ها از حمام خارج شده و در خشک‌کن با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه خشک شدند.

روش تشکیل لایه تبدیلی با اقتباس از پژوهش ساکت و همکارانش با اصلاح شرایط اجرایی انجام شد (۵). در پژوهش حاضر، زمان و دمای غوطه‌وری به‌ترتیب ۲۰ دقیقه و ۲۷ درجه سانتی‌گراد و شرایط خشک‌کردن، ۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بود. این شرایط برای همه نمونه‌های پوشش‌دار ثابت نگه داشته شدند تا اثر غلظت کیتوسان و pH تحت شرایط فرایندی یکسان مقایسه شود.

همچنین، شرایط تشکیل پوشش و خشک‌کردن برای تمامی نمونه‌های پوشش‌دار یکسان بود. آلیاژ آماده‌سازی‌شده بدون اعمال پوشش، به‌عنوان نمونه مرجع در ارزیابی عملکرد خوردگی استفاده شد.

۲ـ۴ـ مشخصه‌یابی شیمیایی و سطحی

۲ـ۴ـ۱ـ طیف‌سنجی فروسرخ و رامان

گروه‌های عاملی پوشش‌ها با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شدند. طیف‌ها با دستگاه PerkinElmer Spectrumدر محدوده عدد موج ۴۰۰ تا $4000\ cm^{-1}$ ثبت شدند. آماده‌سازی نمونه‌ها برای این آزمون به روش قرص برمید پتاسیم انجام گرفت.

ویژگی‌های ارتعاشی پوشش‌ها با دستگاه رامان Almega ساخت Thermo Nicolet، مجهز به میکروسکوپ Leica، توری پراش با ۱۲۰۰ خط بر میلی‌متر و آشکارساز CCD بررسی شدند. طول موج لیزر تحریک ۵۳۲ نانومتر بود. طیف‌های پوشش فاقد کیتوسان و پوشش‌های اصلاح‌شده برای بررسی تغییرات مرتبط با ترکیب حمام مقایسه شدند.

۲ـ۴ـ۲ـ بررسی ریخت سطح

ریخت سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KL6900 ساخت شرکت KYKY بررسی شد. تصاویر با استفاده از الکترون‌های برگشتی و در ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ کیلوولت تهیه شدند. بررسی در بزرگ‌نمایی‌های مختلف برای مقایسه پوشش‌دهی سطح، توزیع رسوبات و عیوب قابل مشاهده انجام گرفت

۲ـ۴ـ۳ـ اندازه‌گیری زاویه تماس آب

ترشوندگی سطح پوشش‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیکی آب ارزیابی شد. یک قطره آب مقطر با حجم ۱ میکرولیتر روی سطح هر نمونه قرار گرفت و پس از ۵ ثانیه، تصویر قطره در دمای محیط با دوربین Canon ثبت شد. زاویه تماس سمت چپ و راست قطره با نرم‌افزار ImageJ نسخه ۱/۳۴ اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها به‌عنوان زاویه تماس همان قطره در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری زاویه تماس برای هر نمونه در دو تکرار مستقل و با میانگین‌گیری از زوایای چپ و راست هر قطره انجام شد.

۲ـ۵ـ آزمون‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های الکتروشیمیایی در محلول آبی کلرید سدیم با غلظت ۳/۵ درصد وزنی و با استفاده از سلول سه‌الکترودی انجام شدند. نمونه با سطح در معرض الکترولیت برابر با ۱ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکترود کاری، پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود اشباع نقره/کلرید نقره به‌عنوان الکترود مرجع استفاده شد. مقادیر پتانسیل نسبت به این الکترود مرجع گزارش شدند.

۲ـ۵ـ۱ـ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دامنه اغتشاش ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز انجام شد. داده‌های امپدانس پس از زمان‌های غوطه‌وری ۲، ۶، ۱۲، ۳۶ و ۶۴ ساعت ثبت شدند.

داده‌ها با نرم‌افزار ZSimDemo و مدارهای الکتریکی معادل برازش شدند. پارامترهای استخراج‌شده شامل مقاومت محلول، مقاومت فیلم، مقاومت انتقال بار و عوامل عناصر فاز ثابت مربوط به فیلم و لایه دوگانه بودند. مقاومت کل برازش‌شده با احتساب مقاومت محلول از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$R_t = R_s + R_f + R_{ct} \quad (1)$$

تمام مقاومت‌ها بر حسب اهم‌سانتی‌متر مربع گزارش شدند.

۲ـ۵ـ۲ـ قطبش پتانسیودینامیک

آزمون قطبش پتانسیودینامیک پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم انجام شد. محدوده پیمایش پتانسیل از ۸۰۰ میلی‌ولت پایین‌تر تا ۸۰۰ میلی‌ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز در نظر گرفته شد. پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و شیب‌های تافل از تحلیل منحنی‌های قطبش استخراج شدند.

بازده حفاظت مبتنی بر قطبش، نسبت به آلیاژ بدون پوشش و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$\eta(\%) = (\frac{icorr_{coated}}{icorr_{bare}} - 1) \times 100$$

در این رابطه، $icorr_{coated}$ و $icorr_{bare}$ به ترتیب چگالی جریان خوردگی نمونه پوشش‌دار و آلیاژ بدون پوشش پس از زمان غوطه‌وری یکسان هستند.

هر آزمون برای هر شرایط مورد بررسی، دو بار انجام شد (n=2). انحراف معیار نسبی نتایج کمی آزمون‌ها در محدوده ۳ تا ۱۰ درصد قرار داشت.

۳ـ نتایج و بحث

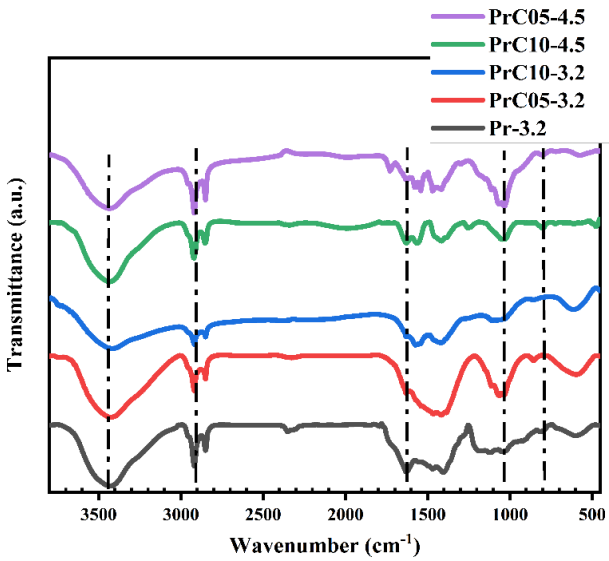
۳ـ۱ـ مشخصه‌یابی پوشش‌های تبدیلی

۳ـ۱ـ۱ـ تحلیل طیف‌سنجی FTIR

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در پوشش‌های تبدیلی پرازئودیمیم و تغییرات محیط شیمیایی مرتبط با افزودن کیتوسان به حمام به کار گرفته شد و نتایج در شکل ۱ به تصویر کشیده شده‌اند. در این بررسی، پوشش فاقد کیتوسان به‌عنوان نمونه مقایسه‌ای در نظر گرفته شد تا سهم احتمالی جزء پلیمری از ویژگی‌های مشترک ناشی از سایر اجزای حمام تفکیک شود. تفسیر طیف‌ها با توجه به هم‌پوشانی ارتعاشات کیتوسان، گلیسرول، گونه‌های معدنی و رطوبت باقی‌مانده انجام گرفت.

بر اساس توصیف طیفی ارائه‌شده، پوشش‌های حاوی کیتوسان دارای نوار جذب پهنی در محدوده ۳۱۵۰ تا ۳۷۱۰ cm^{-1} بودند (۱۵). این ناحیه با هم‌پوشانی ارتعاشات کششی O–H و N–H سازگار است و رطوبت باقی‌مانده در پوشش نیز می‌تواند در آن مشارکت داشته باشد (۱۰). تغییر در شدت این نوار می‌تواند بیانگر تغییر در محیط شیمیایی گروه‌های هیدروکسیلی و آمینی و برهم‌کنش‌های هیدروژنی باشد و نمی‌تواند به‌تنهایی به‌عنوان معیاری برای تعیین مقدار کیتوسان در نظر گرفته شود. در پوشش فاقد کیتوسان، جذب این ناحیه نمی‌تواند به گروه‌های N–H مشتق از کیتوسان نسبت داده شود؛ سهم گروه‌های هیدروکسیلی اجزای حمام و گونه‌های سطحی باید در نظر گرفته شود (۱۸).

جذب‌های ضعیف در حدود ۲۸۳۰ cm^{-1} و ۲۹۷۰ با ارتعاشات کششی C–H آلیفاتیک سازگار هستند. حضور چنین ویژگی‌هایی در پوشش فاقد کیتوسان نیز می‌تواند با وجود گلیسرول در حمام مرتبط باشد. ازاین‌رو، مشاهده نوارهای C–H به‌تنهایی برای اثبات ورود کیتوسان به لایه کافی نیست و باید همراه با سایر ویژگی‌های طیفی بررسی شود(۱۹).



شکل ۱: طیف‌های FTIR پوشش‌های تبدیلی بر پایه Pr شامل نمونه‌های خالص Pr و نمونه‌های اصلاح‌شده با کیتوسان روی آلیاژ منیزیم AZ31 پس از خشک شدن در خشک‌کن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه.

Figure 1: FTIR spectra of Pr-based conversion coatings, including pure Pr and chitosan-modified samples, on AZ31 magnesium alloy after oven drying at 70 °C for 20 minutes.

ناحیه ۱۵۳۰ تا ۱۷۰۰ cm^{-1} می‌تواند شامل سهم چندین ارتعاش و جزء پوشش باشد. به همین ترتیب، نوارهای محدوده ۱۲۷۰ تا ۱۴۶۰ cm^{-1} نمی‌توانند صرفاً به یک ترکیب معدنی معین نسبت داده شوند. تعیین قطعی حضور $Pr(OH)_3$ یا سایر فازهای حاوی پرازئودیمیم، به شواهد مکمل شیمیایی یا فازی نیاز دارد (۲۰).

ویژگی نزدیک به ۹۳۸ cm^{-1} می‌تواند با ارتعاشات C–O در اجزای آلی، از جمله گلیسرول و کیتوسان، مرتبط باشد. ویژگی‌های محدوده ۶۸۰ cm^{-1} تا ۸۴۰ نیز می‌تواند با ارتعاشات گونه‌های سطحی حاوی پرازئودیمیم مرتبط باشد (۱۵). در مجموع، تغییرات موقعیت و شدت نسبی نوارها می‌توانند با تغییر محیط شیمیایی لایه در حضور کیتوسان سازگار باشند. بااین‌حال، این تغییرات به‌تنهایی تشکیل پیوند هماهنگی مشخص Pr–CS، کاهش تخلخل یا افزایش تراکم پوشش را اثبات نمی‌کنند.

با توجه به حضور هم‌زمان گلیسرول و کیتوسان در حمام، نوارهای مربوط به ارتعاشات O–H، C–H و C–O نمی‌توانند به‌طور اختصاصی به کیتوسان نسبت داده شوند. بنابراین، تغییر موقعیت و شدت نسبی این نوارها صرفاً با تغییر محیط شیمیایی اجزای پوشش در فرمول‌بندی‌های مختلف سازگار است و به‌تنهایی ورود کیتوسان به لایه یا تشکیل پیوند مشخص پرازئودیمیم–کیتوسان را اثبات نمی‌کند. همچنین، شناسایی قطعی ترکیب شیمیایی گونه‌های حاوی پرازئودیمیم بر اساس طیف‌های FTIR حاضر امکان‌پذیر نیست.

۳ـ۱ـ۲ـ تحلیل طیف‌سنجی رامان

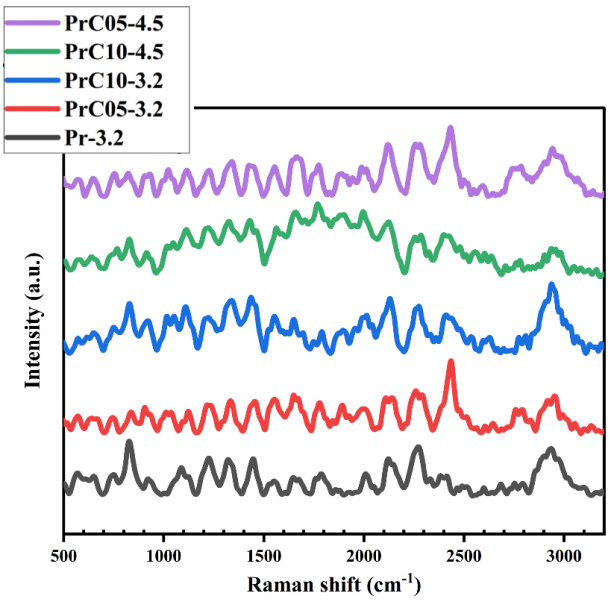
طیف‌سنجی رامان برای بررسی مکمل ویژگی‌های ارتعاشی پوشش‌های تبدیلی و ارزیابی تفاوت‌های مرتبط با ترکیب حمام استفاده شد و نتایج در شکل ۲ آورده شده است. تمرکز تحلیل بر ویژگی‌های ناحیه کم‌عدد موج، ناحیه اثر انگشت و باندهای مرتبط با اجزای آلی قرار گرفت. مقایسه با پوشش فاقد کیتوسان برای تفکیک ویژگی‌های مشترک اجزای حمام از تغییرات احتمالی ناشی از افزودن پلیمر اهمیت داشت.

در توصیف طیفی ارائه‌شده، ویژگی‌های محدوده نزدیک به ۴۸۳ cm^{-1} به ارتعاشات گونه‌های Pr–O و Pr–OH نسبت داده شده‌اند. این انتساب‌ها با حضور گونه‌های معدنی حاوی پرازئودیمیم سازگارند، اما برای شناسایی قطعی فاز و ترکیب شیمیایی لایه کافی نیستند. بنابراین، این ویژگی‌ها به‌عنوان شواهدی سازگار با تشکیل بخش معدنی پوشش توصیف می شوند (۵).

نوارهای نزدیک به ۱۰۳۶ cm^{-1} و ۱۱۲۴ در ناحیه اثر انگشت می‌توانند شامل سهم ارتعاشات اسکلت آلی و پیوندهای C–O و C–O باشند. از آنجا که کیتوسان و گلیسرول هر دو در سامانه حضور دارند، تفکیک سهم آن‌ها باید با استفاده از مقایسه طیف نمونه‌ها انجام شود (۱۵).

ویژگی‌های گسترده‌تر در محدوده ۱۲۰۰ cm^{-1} تا ۱۷۵۰ می‌توانند با ارتعاشات تغییرشکل C–H، ارتعاشات C–N و گروه‌های آمیدی باقی‌مانده در کیتوسان مرتبط باشند (۲۱). ویژگی‌های ناحیه ارتعاشات کششی C–H نیز باید در کنار پاسخ پوشش فاقد کیتوسان بررسی شوند. تفسیر ترکیبی رامان و FTIR می‌تواند از حضور و تغییر محیط جزء آلی در پوشش حمایت کند، ولی افزایش شدت یک باند، به‌تنهایی معیار افزایش مقدار پلیمر یا متراکم‌ترشدن شبکه نیست.

بررسی ترکیبی FTIR و Raman اطلاعات مکملی درباره ویژگی‌های ارتعاشی پوشش‌ها فراهم می‌کند؛ بااین‌حال، به دلیل هم‌پوشانی احتمالی سهم کیتوسان، گلیسرول و سایر اجزای حمام، داده‌های حاضر برای اثبات اختصاصی حضور کیتوسان در پوشش کافی نیستند. همچنین، انتساب ویژگی‌های ناحیه کم‌عدد موج به ارتعاشات Pr–O یا Pr–OH پیشنهادی است و نباید به‌عنوان شناسایی قطعی فاز، ترکیب شیمیایی یا حالت اکسایش پرازئودیمیم تلقی شود.



شکل ۲: طیف‌های رامان پوشش‌های تبدیلی بر پایه Pr شامل نمونه‌های خالص Pr و نمونه‌های اصلاح‌شده با کیتوسان روی آلیاژ منیزیم AZ31 پس ازخشک شدن در خشک‌کن در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه.

Figure 2: Raman spectra of Pr-based conversion coatings, including pure Pr and chitosan-modified samples, on AZ31 magnesium alloy, after oven drying at 70 °C for 20 minutes.

۳ـ۲ـ مشخصه‌یابی سطح

۳ـ۲ـ۱ـ تحلیل آزمون SEM

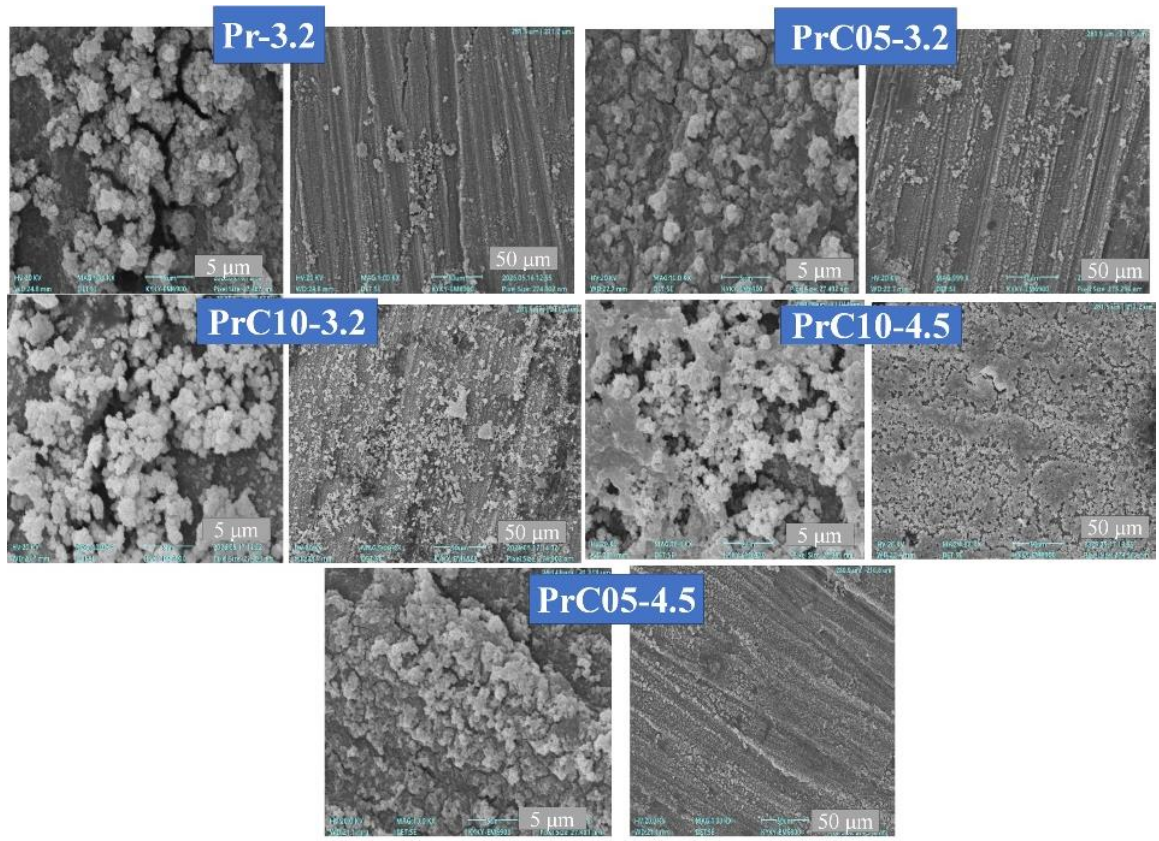
تصاویر SEM برای بررسی کیفی ریخت سطح پوشش‌های تبدیلی پرازئودیمیم و نمونه‌های اصلاح‌شده با کیتوسان استفاده شدند (شکل ۳). مقایسه تصاویر ارائه‌شده، در بزرگ‌نمایی‌ها و میدان‌های بررسی‌شده، تفاوت بارز و قابل اتکایی میان نمونه‌ها از نظر یکنواختی سطح یا میزان عیوب نشان نمی‌دهد. بنابراین، بر اساس این تصاویر نمی‌توان کاهش تخلخل، کاهش ریزترک یا افزایش تراکم پوشش را در اثر افزودن کیتوسان یا تغییر pH به‌طور قطعی نتیجه‌گیری کرد.

با وجود شباهت ظاهری تصاویر، نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، تفاوت عملکرد حفاظتی نمونه‌ها را نشان دادند. به‌ویژه، مقاومت فیلم نمونه‌های حاوی ۰/۰۵ درصد کیتوسان پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری، در هر دو pH بالاتر از نمونه‌های حاوی ۰/۱۰ درصد بود. این نتیجه بیانگر تفاوت پاسخ الکتروشیمیایی لایه‌هاست، اما منشأ این تفاوت را به‌طور مستقیم مشخص نمی‌کند. ازاین‌رو، تصاویر SEM حاضر صرفاً برای توصیف کیفی سطح استفاده می‌شوند و به‌عنوان شاهد قطعی بهبود پیوستگی یا کاهش عیوب پوشش در نظر گرفته نمی‌شوند.

همچنین، در پژوهش حاضر، نقشه‌برداری عنصری انجام نشده است؛ بنابراین، تصاویر SEM صرفاً برای بررسی کیفی ریخت سطح استفاده می‌شوند و مبنایی برای نتیجه‌گیری درباره توزیع عناصر یا یکنواختی ترکیب پوشش فراهم نمی‌کنند.

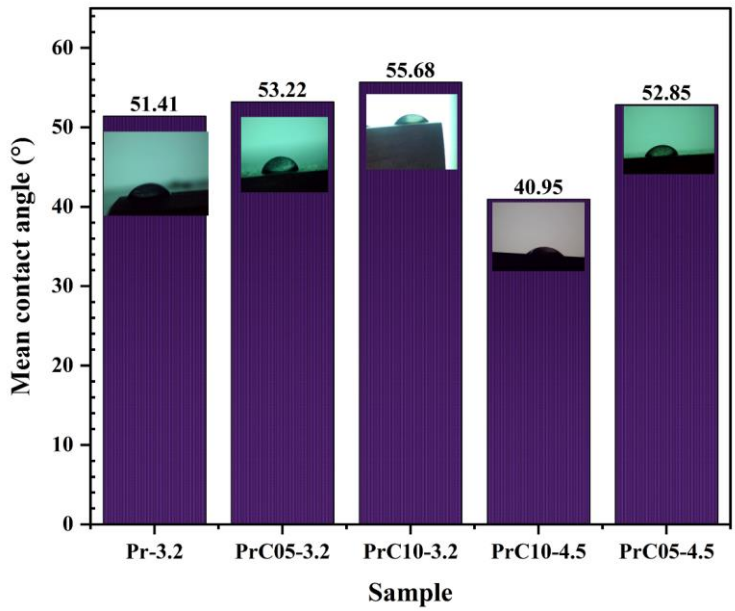
۳ـ۲ـ۲ـ زاویه تماس آب

آزمون زاویه تماس برای بررسی رفتار آب دوستی پوشش ها انجام شد و نتایج در شکل ۴ آورده شده است. بر اساس مقادیر ارائه‌شده برای نمونه‌های خشک‌شده در خشک‌کن، زاویه تماس پوشش فاقد کیتوسان برابر با ۵۱/۴۱ درجه بود. مقادیر متناظر برای پوشش‌های حاوی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد کیتوسان در pH پایین‌تر، به‌ترتیب ۵۳/۲۲ و ۵۵/۶۸ درجه، و برای پوشش حاوی ۰/۱۰ درصد کیتوسان در pH بالاتر، ۴۰/۹۵ درجه گزارش شدند. تمام این مقادیر کمتر از ۹۰ درجه هستند و رفتار آب‌دوست را نشان می‌دهند.



شکل ۳: تصاویر SEM سطحی از پوشش‌های تبدیلی بر پایه Pr و اصلاح‌شده با کیتوسان روی آلیاژ منیزیم AZ31 در دو سطح بزرگ‌نمایی (خط‌کش‌های مقیاس: ۵۰، ۵ میکرومتر).

Figure 3: Surface SEM images of Pr-based conversion coatings modified with chitosan on AZ31 magnesium alloy at two magnification levels (scale bars: 5, and 50 µm).



شکل ۴: میانگین زاویه تماس استاتیکی آب برای پوشش‌های تبدیلی بر پایه پرازئودیمیم. مقادیر، میانگین دو تکرار مستقل هستند (n=2). زاویه تماس هر قطره از میانگین زوایای سمت چپ و راست آن محاسبه شد. انحراف معیار نسبی اندازه‌گیری‌ها، بسته به نمونه، در محدوده ۴ تا ۸ درصد قرار داشت.

Figure 4: Mean static water contact angles of the praseodymium-based conversion coatings. The reported values represent the means of two independent measurements (n=2). The contact angle of each droplet was calculated by averaging its left and right contact angles. The relative standard deviations ranged from 4 to 8 %, depending on the specimen.

پوشش‌های حاوی کیتوسان در pH برابر ۳/۲، زاویه تماس اندکی بیشتر از پوشش فاقد کیتوسان داشتند. بنابراین، افزودن کیتوسان در این شرایط الزاماً به کاهش زاویه تماس منجر نشد. در غلظت ۰/۱۰ درصد، افزایش pH از ۳/۲ به ۴/۵ با کاهش زاویه تماس همراه بود. این تغییر می‌تواند به تفاوت شیمی سطح و ویژگی‌های ریخت‌شناسی مربوط باشد، اما سهم هر عامل از اندازه‌گیری زاویه تماس به‌تنهایی قابل تفکیک نیست.

مقایسه زاویه تماس و نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که ترشوندگی اولیه سطح، رتبه عملکرد حفاظتی نمونه‌ها را به‌تنهایی تعیین نمی‌کند. نمونه PrC10-3.2 با زاویه تماس ۵۵/۶۸ درجه، نسبت به نمونه PrC05-3.2 با زاویه تماس ۵۳/۲۲ درجه، جریان خوردگی بیشتر و مقاومت فیلم کمتری داشت. بنابراین، افزایش جزئی زاویه تماس در این نمونه با بهبود حفاظت همراه نبود. از سوی دیگر، تصاویر SEM ارائه‌شده نیز تفاوت ریخت‌شناسی بارزی را که بتواند منشأ این اختلاف عملکرد را مشخص کند، نشان نمی‌دهند. در نتیجه، اختلاف پاسخ حفاظتی را نمی‌توان صرفاً به آب‌گریزی بیشتر یا تفاوت ظاهری سطح نسبت داد.

اندازه‌گیری زاویه تماس برای هر فرمول‌بندی تنها در دو تکرار انجام شد؛ بنابراین، داده‌های حاضر برای توصیف جامع ناهمگنی مکانی ترشوندگی سطح کافی نیستند. مقادیر گزارش‌شده به‌عنوان ارزیابی مقدماتی ترشوندگی تفسیر می‌شوند و اختلاف‌های کوچک میان نمونه‌ها مبنای نتیجه‌گیری قطعی درباره تفاوت شیمی یا ساختار سطح قرار نمی‌گیرند.

۳ـ۳ـ رفتار خوردگی بر اساس قطبش پتانسیودینامیک

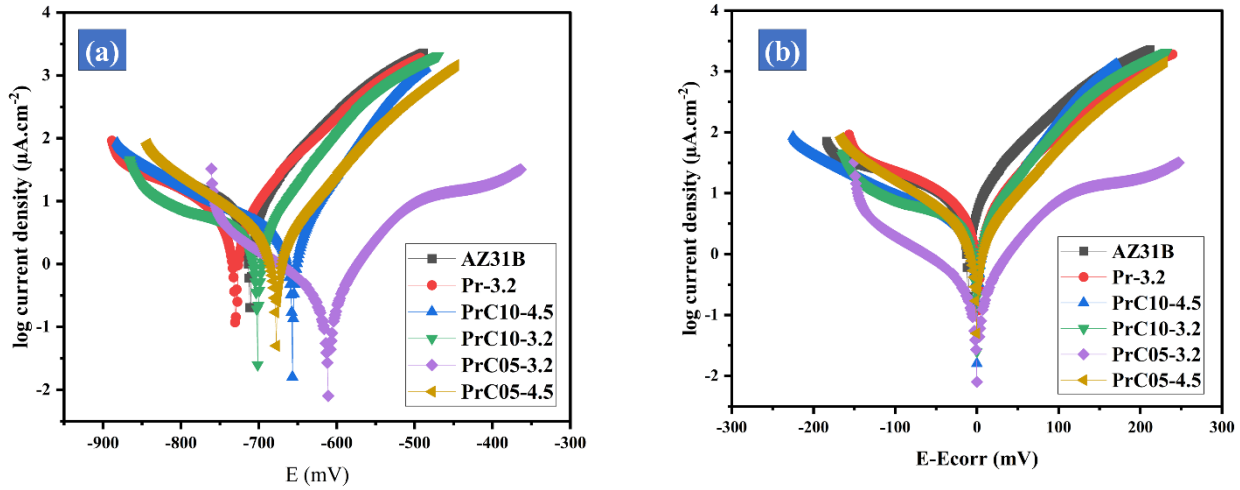
آزمون قطبش برای بررسی روند خوردگی نمونه های پوششی انجام شد و نتایج در شکل ۵ آورده شده است. همچنین جدول تافل (جدول ۲) قرار داده شده است. نتایج قطبش پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان داد که پوشش پرازئودیمیم فاقد کیتوسان، حفاظت محدودی نسبت به آلیاژ بدون پوشش ایجاد می‌کند. چگالی جریان خوردگی آلیاژ AZ31B برابر با ۱۰/۳۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع بود، درحالی‌که این مقدار برای نمونه Pr-3.2 به ۷/۹۴ کاهش یافت. بازده حفاظت متناظر برای این پوشش برابر با ۲۳/۵۸ درصد بود.

افزودن کیتوسان در تمامی فرمول‌بندی‌های بررسی‌شده با کاهش بیشتر چگالی جریان خوردگی همراه شد. نمونه PrC05-3.2 کمترین مقدار i_{corr}، برابر با ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع و بیشترین بازده حفاظت مبتنی بر قطبش، برابر با ۸۷/۱۰ درصد، را نشان داد. نمونه PrC05-4.5 با چگالی جریان خوردگی ۱/۹۹ و بازده حفاظت ۸۰/۸۵ درصد، رتبه بعدی را داشت.

جدول ۲: عوامل خوردگی حاصل از روش قطبش برای نمونه‌های AZ31B بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش تبدیلی بر پایه پرازئودیمیم (Pr) پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد وزنی. میانگین دو تکرار مستقل هستند (n=2). انحراف معیار نسبی نتایج کمی در محدوده ۳ تا ۱۰ درصد قرار داشت.

Table 2: Polarization-derived corrosion parameters of bare AZ31B and Pr-based conversion-coated specimens after 64 h immersion in 3.5 wt. % NaCl solution. The reported values represent the means of two independent measurements (n=2). The relative standard deviations of the quantitative results ranged from 3 to 10 %.

Sample	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA/cm^2)	βa (mV/dec)	-βc(mV/dec)	$_{Polar}$ (%)
AZ31B	-710.46	10.39	213	117	-
Pr-3.2	-729.33	7.94	89	173	23.58
PrC10-4.5	-654.80	2.33	57	177	77.57
PrC05-4.5	-625.12	1.99	77	128	80.85
PrC10-3.2	-639.67	3.28	64	164	68.43
PrC05-3.2	-613.36	1.34	234	112	87.10



شکل ۵: منحنی‌های قطبش پتانسیودینامیک آلیاژ AZ31B بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش تبدیلی بر پایه پرازئودیمیم، پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl. (a) منحنی‌های اصلی؛ (b) منحنی‌های انتقال‌یافته در محور پتانسیل با در نظر گرفتن $E-E_{corr}$، به‌گونه‌ای که پتانسیل خوردگی هر نمونه برابر با صفر قرار گیرد.

Figure 5: Potentiodynamic polarization curves of bare AZ31B and specimens with Pr-based conversion coatings after 64 h of immersion in 3.5 wt. % NaCl solution (a) original curves; (b) curves shifted along the potential axis using $E-E_{corr}$, such that the corrosion potential of each specimen is set to zero.

ترتیب عملکرد حفاظتی بر مبنای مقادیر گزارش‌شده چگالی جریان خوردگی به‌صورت زیر بود:

PrC05-3.2 > PrC05-4.5 > PrC10-4.5 > PrC10-3.2 > Pr-3.2 > AZ31B

در این ترتیب، علامت «بزرگ‌تر» بیانگر جریان خوردگی کمتر و عملکرد حفاظتی بهتر است.

در pH برابر ۳/۲، افزایش غلظت کیتوسان از ۰/۰۵ به ۰/۱۰ درصد موجب افزایش چگالی جریان خوردگی از ۱/۳۴ به ۳/۲۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع شد. هم‌زمان، بازده حفاظت از ۸۷/۱۰ به ۶۸/۴۳ درصد کاهش یافت. در pH برابر ۴/۵ نیز مقدار i_{corr} با افزایش غلظت کیتوسان از ۱/۹۹ به ۲/۳۳ افزایش یافت. بنابراین، براساس مقادیر گزارش‌شده در پایان آزمون، غلظت ۰/۰۵ درصد در هر دو pH نتیجه بهتری از غلظت ۰/۱۰ درصد داشت.

نامطلوب بودن افزایش غلظت کیتوسان از ۰/۰۵ به ۰/۱۰ درصد نشان می‌دهد که اثر افزودنی، تابع مقدار آن به‌تنهایی نیست. برای تشخیص منشأ این رفتار، مقایسه داده‌های قطبش با اجزای مقاومتی

EIS اهمیت دارد. در pH برابر با ۳/۲، افزایش غلظت کیتوسان با افزایش جریان خوردگی از ۱/۳۴ به ۳/۲۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع همراه بود؛ در همین شرایط، مقاومت فیلم از ۲۲۹۵/۹۶ به ۲۷۵/۴۸ اهم‌سانتی‌متر مربع کاهش یافت، درحالی‌که مقاومت انتقال بار افزایش پیدا کرد. بنابراین، افت عملکرد را نمی‌توان به کاهش هم‌زمان همه مؤلفه‌های مقاومتی نسبت داد؛ شاخص برجسته، تضعیف پاسخ مقاومتی فیلم است. این نتیجه با کاهش سهم سدکنندگی لایه در غلظت بالاتر سازگار است، اما به‌تنهایی منشأ ساختاری آن، مانند افزایش تخلخل یا تغییر توزیع پلیمر، را مشخص نمی‌کند.

تأثیر pH برای دو غلظت یکسان نبود. در غلظت ۰/۰۵ درصد، افزایش pH از ۳/۲ به ۴/۵ جریان خوردگی را افزایش داد و بازده حفاظت را کاهش داد. در مقابل، در غلظت ۰/۱۰ درصد، افزایش pH باعث کاهش جریان خوردگی از ۳/۲۸ به ۲/۳۳ و افزایش بازده حفاظت از ۶۸/۴۳ به ۷۷/۵۷ درصد شد. این رفتار نشان می‌دهد که اثر pH به غلظت کیتوسان وابسته است و نمی‌توان یک روند مستقل و یکنواخت برای آن تعریف کرد.

این تفاوت‌ها می‌توانند با تغییر شرایط تشکیل لایه در حمام‌های مختلف مرتبط باشند (۲۳، ۲۲). بااین‌حال، داده‌های قطبش به‌تنهایی مشخص نمی‌کنند که تغییر عملکرد از کدام عامل، مانند توزیع جزء آلی، رسوب‌گذاری گونه‌های معدنی یا ایجاد مسیرهای نفوذ، ناشی شده است. چنین توضیحاتی باید با نتایج مشخصه‌یابی همان فرمول‌بندی‌ها بررسی شوند.

پوشش‌های حاوی کیتوسان، پتانسیل خوردگی مثبت‌تری نسبت به آلیاژ بدون پوشش نشان دادند. بیشترین جابه‌جایی مثبت مربوط به نمونه PrC05-3.2 بود که E_{corr} آن برابر با ۶۱۳/۳۶- میلی‌ولت و اختلاف آن با آلیاژ بدون پوشش برابر با ۹۷/۱۰ میلی‌ولت بود. پوشش فاقد کیتوسان، برخلاف نمونه‌های اصلاح‌شده، پتانسیل خوردگی منفی‌تری نسبت به زیرلایه داشت.

بااین‌حال، جابه‌جایی پتانسیل خوردگی به‌تنهایی برای اثبات غیرفعال‌شدن سطح یا تعیین نوع بازدارندگی کافی نیست. شیب‌های تافل نیز میان نمونه‌ها متفاوت بودند؛ برای مثال، شیب آندی PrC05-3.2 برابر با ۲۳۴ mV/dec بود، درحالی‌که برای سایر پوشش‌های حاوی کیتوسان بین ۵۷ و ۷۷ قرار داشت.

شیب آندی نمونه PrC05-3.2 از سایر پوشش‌های حاوی کیتوسان بیشتر بود. بااین‌حال، این اختلاف به‌تنهایی برای نتیجه‌گیری درباره افزایش مقاومت خوردگی، تشکیل لایه غیرفعال یا تغییر مشخص سازوکار انحلال کافی نیست. در آلیاژهای منیزیم، پاسخ شاخه آندی می‌تواند تحت تأثیر تغییر وضعیت فیلم سطحی، تغییر سطح فعال و تکامل هیدروژن حین قطبش قرار گیرد؛ بنابراین، مقدار استخراج‌شده باید با توجه به خطی‌بودن و بازه انتخاب‌شده برای برازش تفسیر شود.

۳ـ۴ـ رفتار امپدانس الکتروشیمیایی

برای ارزیابی مقاومت خوردگی نمونه های پوششی از آزمون EIS استفاده شد و نمودار های باد و نایکوئست به ترتیب در شکل های ۶ و ۷ آورده شده است. همچنین داده های خوردگی و مقاومت کل نمونه ها در جدول ۳ آورده شده است. مدار معادل الکتریکی استفاده‌شده برای برازش داده‌های آزمایشگاهی در شکل ۸ به تصویر کشیده شده است. مبنای فیزیکی این انتخاب، امکان مشارکت هم‌زمان پاسخ مقاومتی-خازنی فیلم و پاسخ انتقال بار–لایه دوگانه در نواحی در دسترس الکترولیت است. همان‌طور که از نتایج پیداست، آلیاژ بدون پوشش پس از افزایش محدود اولیه، روند کاهشی مقاومت نشان داد و مقدار R_t آن در ساعت ۶۴ به $\Omega.cm^2$ ۱۰۱۹/۶۳رسید. پوشش Pr-3.2 با وجود نوسان در طول آزمون، در پایان غوطه‌وری مقاومت بالاتری از زیرلایه حفظ کرد. بااین‌حال، مقدار نهایی آن کمتر از تمامی پوشش‌های حاوی کیتوسان بود. این نتیجه با اثر مثبت افزودن کیتوسان در کاهش جریان خوردگی سازگار است.

نمونه PrC05-3.2 از ۶ ساعت به بعد افزایش پیوسته مقاومت کل نشان داد؛ مقدار آن از ۲۱۵۹/۲۴ در ۶ ساعت به $\Omega.cm^2$ ۴۳۲۷/۱۷ در ساعت ۶۴ رسید. در مقابل، نمونه PrC05-4.5 روند غیر یکنواختی داشت: بیشترین مقدار آن در ۶ ساعت ثبت شد، سپس در ۱۲ ساعت کاهش یافت و در ادامه مجدداً افزایش پیدا کرد. در پایان آزمون، این نمونه بیشترین مقاومت کل را در میان فرمول‌بندی‌ها داشت.

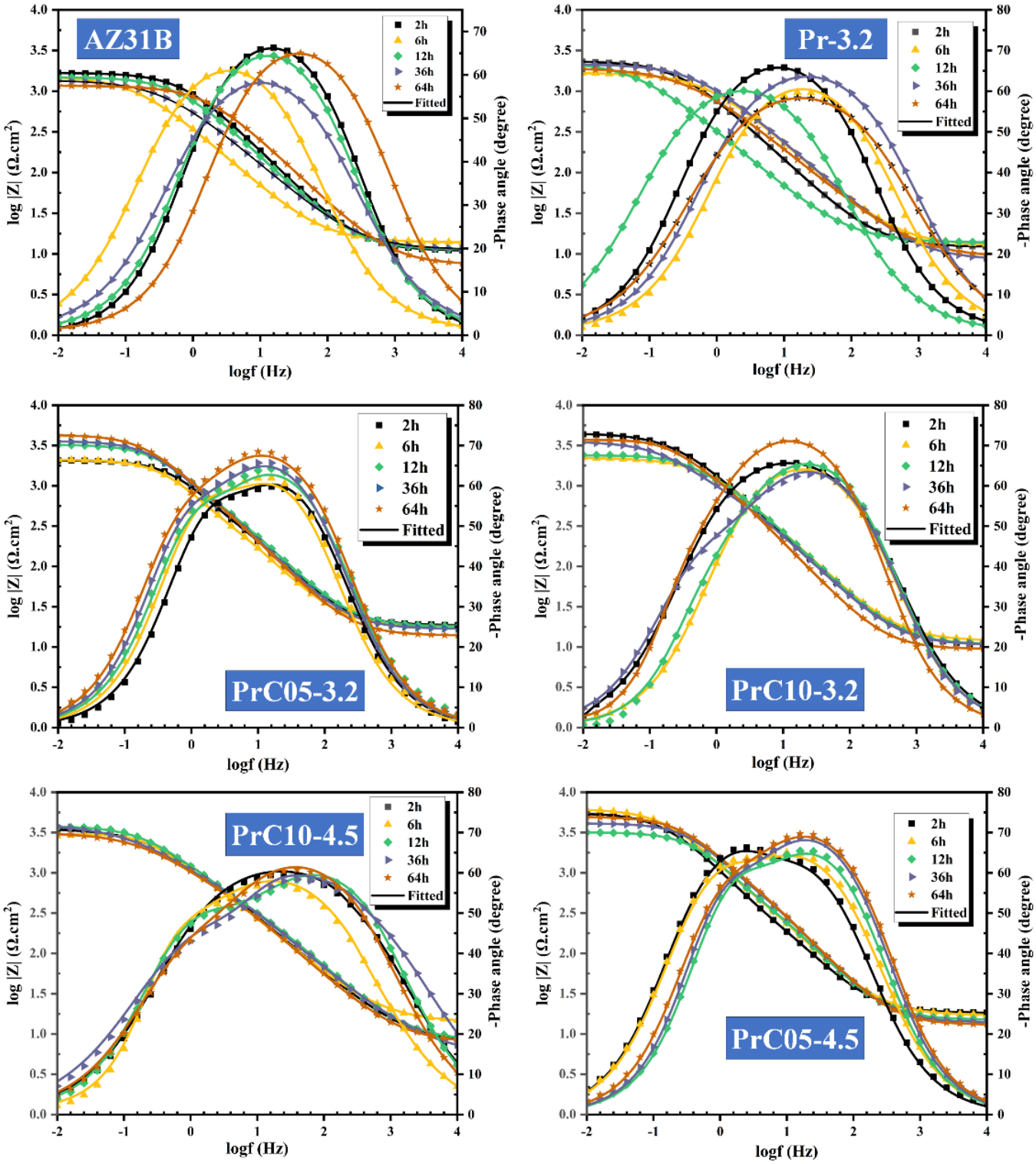
نمونه‌های حاوی ۰/۱۰ درصد کیتوسان نیز تغییرات زمانی غیر یکنواختی نشان دادند و مقاومت نهایی آن‌ها کمتر از نمونه‌های ۰/۰۵ درصد در pH متناظر بود. بنابراین، رتبه‌بندی اولیه نمونه‌ها الزاماً رتبه‌بندی نهایی را پیش‌بینی نمی‌کرد. این موضوع اهمیت بررسی چند زمان غوطه‌وری را نشان می‌دهد؛ زیرا پاسخ پوشش در تماس با الکترولیت ثابت باقی نمی‌ماند.

مقایسه اجزای مقاومتی در ۶۴ ساعت نشان داد که دو پوشش حاوی ۰/۰۵ درصد کیتوسان، از نظر سهم فیلم و فصل مشترک پاسخ متفاوتی دارند. نمونه PrC05-3.2 بیشترین مقاومت فیلم را داشت، درحالی‌که نمونه PrC05-4.5 بیشترین مقاومت انتقال بار و بیشترین مقاومت کل را نشان داد. مقاومت فیلم PrC05-3.2 برابر با $\Omega.cm^2$ ۲۲۹۵/۹۶ بود که از مقدار ۱۸۵۶/۳۱ برای PrC05-4.5 بیشتر است. در مقابل، مقاومت انتقال بار نمونه دوم برابر با ۲۹۶۴/۴۳بود و از مقدار ۲۰۱۷/۲۳ نمونه اول بیشتر بود. بنابراین، مقاومت کل بالاتر در نمونه PrC05-4.5 ناشی از سهم بیشتر مقاومت انتقال بار بود و به معنای بیشترین مقاومت فیلم در این نمونه نبود.

جدول ۳: عوامل حاصل از برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی آلیاژ AZ31B بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش تبدیلی پرازئودیمیم، پس از زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک. مقادیر گزارش‌شده میانگین دو تکرار مستقل هستند (n=2) و انحراف معیار نسبی نتایج کمی در محدوده ۳ تا ۱۰ درصد قرار داشت.

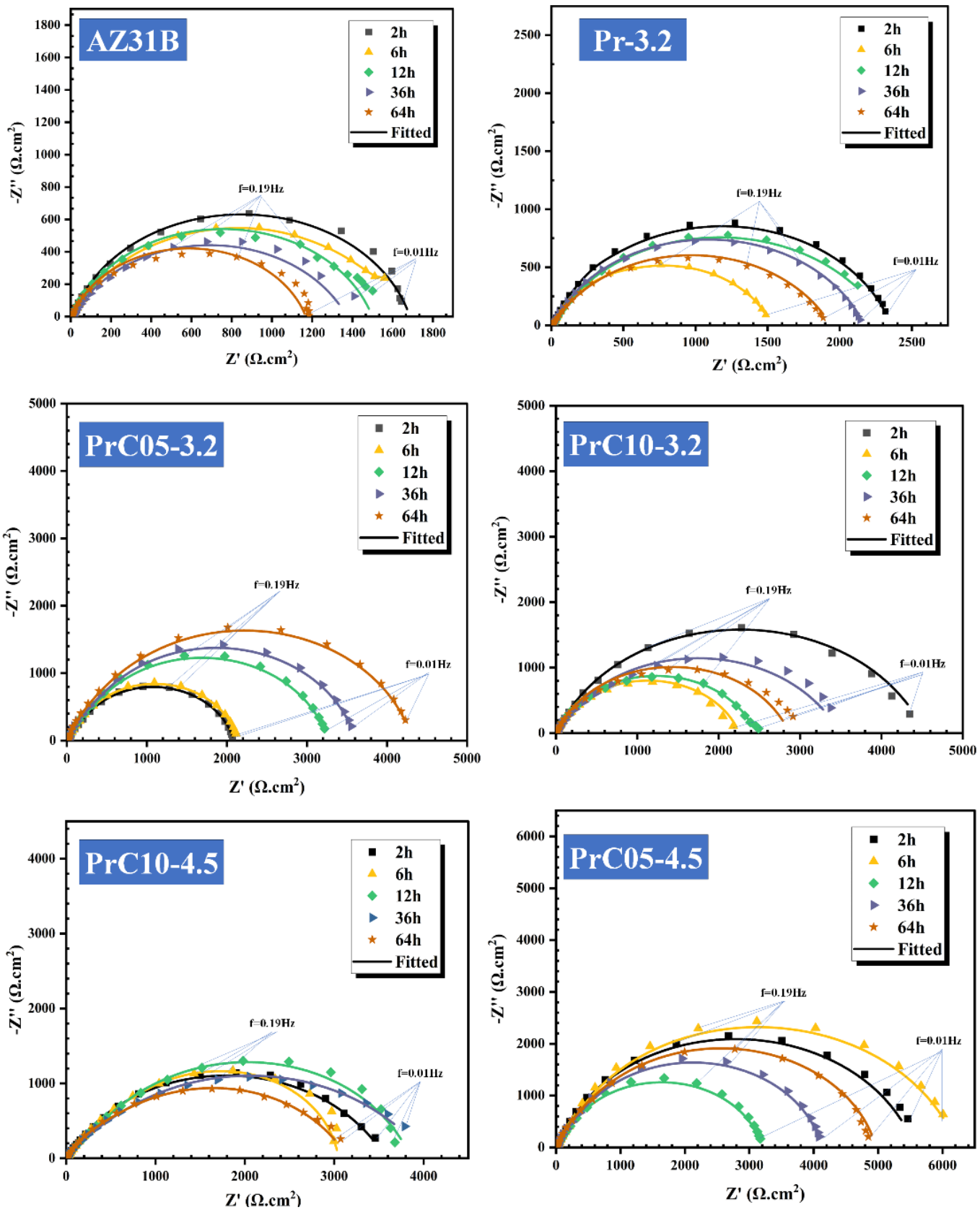
Table 3: Fitted electrochemical impedance parameters of bare AZ31B and specimens with Pr-based conversion coatings at different immersion times in 3.5 wt. % NaCl solution. The reported values represent the means of two independent measurements (n=2). The relative standard deviations of the quantitative results ranged from 3 to 10 %.

Sample	Time (h)	R_S ($\Omega.cm^2$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	CPE_f Y_0 ($\times10^{-6}$) $\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n_f	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} Y_0 ($\times 10^{-6}$) ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^n$)	n_{dl}	R_t ($\Omega.cm^2$)
AZ31B	2	12.31	14.55	102.41	0.77	1588.30	54.04	0.76	1615.16
	6	23.55	98.70	15.65	0.78	1560.11	88.41	0.78	1682.36
	12	26.14	170.54	594.64	0.81	1354.45	240.90	0.67	1551.13
	36	16.52	120.16	94.06	0.64	1092.97	154.75	0.77	1229.65
	64	11.34	88.31	90.14	0.74	919.98	99.64	0.79	1019.63
Pr-3.2	2	10.78	18.19	246.39	0.81	2305.55	49.10	0.71	2334.52
	6	15.98	60.40	53.58	0.83	1430.51	108.98	0.74	1506.89
	12	16.50	42.01	40.10	0.78	2001.06	214.75	0.83	2059.57
	36	17.33	48.64	263.42	0.79	2050.49	131.60	0.80	2116.46
	64	21.56	89.52	127.90	0.80	1842.53	69.50	0.79	1953.61
PrC10-4.5	2	5.91	1275.41	160.54	0.88	2240.94	396.42	0.92	3522.26
	6	13.19	1983.45	307.88	0.93	1051.41	233.7	0.84	3048.05
	12	8.65	256.87	208.54	0.87	3607.95	197.4	0.88	3873.47
	36	9.12	98.76	239.45	0.81	3987.77	252.2	0.86	4095.65
	64	7.64	239.57	267.14	0.80	2949.36	318	0.93	3196.57
PrC10-3.2	2	14.98	1460.83	248.33	0.74	2805.1	246.88	0.94	4280.91
	6	16.24	941.66	398.69	0.91	1330.4	165.29	0.81	2288.3
	12	14.87	1013.28	567.37	0.93	1462.2	179.70	0.80	2490.35
	36	11.21	660.53	356.41	0.77	2931.3	361.05	0.87	3603.04
	64	9.7	275.48	475.89	0.89	2768.9	245.76	0.79	3054.08
PrC05-3.2	2	18.65	812.1	151.33	0.88	1468.33	131.04	0.89	2299.08
	6	18.21	723.11	509	0.78	1417.92	381.93	0.91	2159.24
	12	17.09	1445.96	145.44	0.85	1713.78	133.49	0.83	3176.83
	36	16.81	1839.80	153.88	0.85	1782.19	150.90	0.85	3638.8
	64	13.98	2295.96	155.83	0.89	2017.23	162.51	0.89	4327.17
PrC05-4.5	2	14.53	113.68	154.33	0.84	5380.13	47.50	0.98	5508.34
	6	18.36	1376.97	182.44	0.88	4892.59	72.73	0.96	6287.92
	12	17.32	321.11	163.76	0.89	2906.51	87.67	0.95	3244.94
	36	15.15	1239.79	131.42	0.90	2953.22	99.40	0.90	4208.16
	64	14.08	1856.31	114.87	0.87	2964.43	116.79	0.93	4834.82



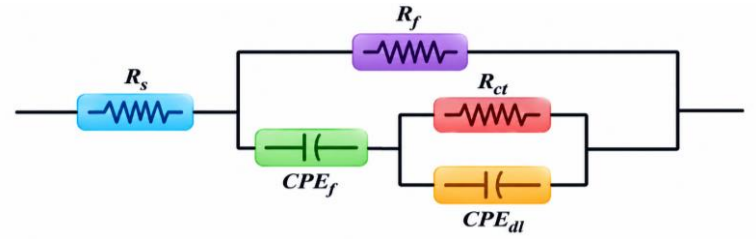
شکل ۶: نمودارهای باد برای هر یک از نمونه‌های خشک‌شده در خشک‌کن، طی ۶۴ ساعت قرارگیری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

Figure 6: Bode plots for each oven-dried specimen over 64 h of exposure to a 3.5 wt. % NaCl solution.



شکل ۷: نمودارهای نایکوئیست برای هر یک از نمونه‌های خشک‌شده در خشک‌کن، طی ۶۴ ساعت قرارگیری در محلول ۳/۵ درصد NaCl.

Figure 7: Nyquist plots for each of the oven-dried samples during 64 hours of immersion in 3.5 % NaCl solution.



شکل ۸: مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای تحلیل داده‌های آزمون EIS.

Figure 8: The equivalent electrical circuit used to analyze the electrochemical impedance spectroscopy data.

روند زمانی مقاومت فیلم نشان می‌دهد که دو غلظت کیتوسان، رفتار یکسانی در تماس با الکترولیت ندارند. در نمونه PrC10-3.2، مقاومت فیلم از ۱۴۶۰/۸۳ در ساعت دوم به ۲۷۵/۴۸ اهم‌سانتی‌متر مربع در ساعت ۶۴ کاهش یافت. در نمونه PrC10-4.5 نیز این مقدار از ۱۲۷۵/۴۱ به ۲۳۹/۵۷ اهم‌سانتی‌متر مربع رسید. بنابراین، هر دو نمونه با غلظت بالاتر، بخش عمده مقاومت اولیه فیلم را در طول آزمون از دست دادند. این روند با افزایش دسترسی الکترولیت از مسیرهای رسانای یونی در لایه سازگار است؛ بااین‌حال، داده‌های موجود برای تفکیک نقش جذب آب، تغییر ساختار لایه یا تخریب اجزای پوشش کافی نیستند.

در مقابل، نمونه PrC05-3.2 پس از کاهش اولیه مقاومت فیلم تا ساعت ششم، افزایش آن را از ۷۲۳/۱۱ به ۲۲۹۵/۹۶ اهم‌سانتی‌متر مربع در ساعت ۶۴ نشان داد. این افزایش دیرهنگام، با تحول تدریجی وضعیت لایه در محیط خورنده سازگار است. تشکیل محصولات خوردگی کم‌محلول و محدودشدن برخی مسیرهای انتقال الکترولیت، از توضیحات احتمالی چنین افزایشی هستند؛ اما افزایش مقاومت به‌تنهایی، اثبات‌کننده خودترمیم‌شوندگی پوشش نیست. در نتیجه، مقاومت نهایی پوشش به وضعیت اولیه آن و تغییرات ایجادشده طی فرایند غوطه‌وری وابسته است و صرفاً کیفیت اولیه لایه را منعکس نمی‌کند.

هرچند در تفسیر تفاوت مقاومت فیلم باید توجه داشت که ضخامت پوشش‌ها در پژوهش حاضر اندازه‌گیری نشده است. بنابراین، اختلاف مقاومت فیلم میان فرمول‌بندی‌ها را نمی‌توان به‌طور اختصاصی به تغییر تخلخل، پیوستگی یا ضخامت لایه نسبت داد. مقادیر برازش‌شده صرفاً تفاوت پاسخ مقاومتی فیلم‌ها را در شرایط آزمون نشان می‌دهند و سهم مستقل عوامل هندسی، ساختاری و ترکیبی در ایجاد این اختلاف، با داده‌های موجود قابل تفکیک نیست.

اثر افزایش غلظت کیتوسان بر مقاومت فیلم برجسته بود. در pH برابر ۳/۲، افزایش غلظت از ۰/۰۵ به ۰/۱۰ درصد، R_f را از ۲۲۹۵/۹۶ به ۲۷۵/۴۸ کاهش داد. در pH برابر ۴/۵ نیز این مقدار از ۱۸۵۶/۳۱ به ۲۳۹/۵۷ اهم‌سانتی‌متر مربع رسید. در مقابل، تغییر R_{ct} روند یکسانی نداشت؛ در pH برابر ۳/۲ افزایش یافت و در pH برابر ۴/۵ تنها اندکی کاهش نشان داد. این نتایج نشان می‌دهند که افت مقاومت کل در غلظت بالاتر، در پایان آزمون، عمدتاً با کاهش سهم مقاومت فیلم همراه بوده است.

مجموع $R_f + R_{ct}$ نیز همان ترتیب مقاومت کل را نشان داد. بنابراین، اختلاف رتبه‌بندی نمونه‌ها در ساعت ۶۴ از تفاوت مقاومت محلول ناشی نشده بود. مقاومت کل PrC05-4.5 و PrC05-3.2 به‌ترتیب حدود ۴/۷۴ و ۴/۲۴ برابر آلیاژ بدون پوشش بود.

افزایش pH در غلظت ۰/۰۵ درصد، پاسخ فیلم و فصل مشترک را در جهت یکسان تغییر نداد. کاهش مقاومت فیلم از ۲۲۹۵/۹۶ به ۱۸۵۶/۳۱ اهم‌سانتی‌متر مربع، همزمان با افزایش مقاومت انتقال بار از ۲۰۱۷/۲۳ به ۲۹۶۴/۴۳ اهم‌سانتی‌متر مربع رخ داد. بنابراین، مقاومت کل بالاتر PrC05-4.5 عمدتاً با افزایش سهم مقاومتی فصل مشترک همراه است و نمی‌توان آن را نشانه تشکیل فیلمی با بیشترین سدکنندگی دانست. این تفکیک نشان می‌دهد که تغییر شرایط حمام می‌تواند پاسخ لایه و واکنش‌های بین‌سطحی را به‌صورت متفاوت تحت تأثیر قرار دهد. بااین‌حال، تعیین اینکه این تفاوت از تغییر ترکیب شیمیایی، سطح فعال یا ویژگی‌های ساختاری ناشی شده است، به مشخصه‌یابی تکمیلی نیاز دارد.

برای تفسیر کاربردی نتایج، لازم است میان کاهش نسبی جریان خوردگی و کفایت حفاظت در شرایط سرویس تمایز قائل شد. پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، کاهش چگالی جریان خوردگی از ۱۰/۳۹ برای آلیاژ بدون پوشش به ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع برای PrC05-3.2، معادل کاهش تقریباً ۷/۸ برابری و بازده حفاظت ۸۷/۱۰ درصد بود. افزایش حدود ۴/۲ تا ۴/۷ برابری مقاومت کل در دو نمونه حاوی ۰/۰۵ درصد کیتوسان نیز بهبود پاسخ مقاومتی را تأیید کرد. بااین‌حال، این نتایج بیانگر کاهش خوردگی در شرایط آزمون حاضر هستند و نباید به‌تنهایی به‌عنوان تأیید حفاظت بلندمدت و مستقل در کاربرد صنعتی تفسیر شوند.

محدودیت حفاظت می‌تواند با وجود مسیرهای نفوذ الکترولیت در ناپیوستگی‌ها و عیوب لایه مرتبط باشد. همچنین، کاهش تقریباً هشت‌برابری مقاومت فیلم در اثر افزایش غلظت کیتوسان از ۰/۰۵ به ۰/۱۰ درصد در هر دو pH، نشان‌دهنده تضعیف سهم سدکنندگی در

غلظت بالاتر است. تغییر در تشکیل و توزیع اجزای پوشش، توضیحی احتمالی برای این رفتار است، نه سازوکاری اثبات‌شده. در نتیجه، سامانه بهینه برای بررسی بیشتر به‌عنوان لایه تبدیلی محافظ اولیه امیدوارکننده است، اما تعیین کفایت عملی آن به ارزیابی دوام، خوردگی موضعی و آزمون‌های مستقل کاهش جرم یا تکامل هیدروژن نیاز دارد.

برای نمونه PrC05-4.5، مقدار n_{dl} در طول آزمون بین ۰/۹۰ و ۰/۹۸ قرار داشت، درحالی‌که مقدار متناظر برای PrC05-3.2 بین ۰/۸۳ و ۰/۹۱ بود. در چارچوب مدار برازش‌شده، این تفاوت نشان می‌دهد که پاسخ عنصر منتسب به فصل مشترک در نمونه نخست به رفتار خازنی ایده‌آل نزدیک‌تر بوده است. بااین‌حال، نزدیکی n به یک، به‌تنهایی شاخص برتری حفاظت نیست؛ برای مثال، نمونه PrC10-4.5 در پایان آزمون n_{dl} =0.93 داشت، اما مقاومت فیلم آن تنها ۲۳۹/۵۷ اهم‌سانتی‌متر مربع بود. بنابراین، توان CPE باید همراه با مؤلفه‌های مقاومتی تفسیر شود و نمی‌توان از آن به‌تنهایی کاهش عیوب یا افزایش تراکم پوشش را نتیجه گرفت.

رفتار شاخه منتسب به فیلم نیز همین ضرورت را نشان می‌دهد. در نمونه PrC10-3.2، مقدار n_f از ۰/۷۴ در ساعت دوم به ۰/۸۹ در ساعت ۶۴ رسید، درحالی‌که مقاومت فیلم هم‌زمان از ۱۴۶۰/۸۳ به ۲۷۵/۴۸ اهم‌سانتی‌متر مربع کاهش یافت. بنابراین، نزدیک‌ترشدن پاسخ این شاخه به رفتار خازنی ایده‌آل، با حفظ مقاومت فیلم همراه نبود. این مشاهده نشان می‌دهد که تغییر شکل پاسخ الکتریکی و تغییر توان سدکنندگی لایه، دو جنبه متمایز هستند و نباید معادل یکدیگر در نظر گرفته شوند.

در نمونه PrC05-4.5، مقدار $Y_{0,dl}$ از ۴۷/۵۰ به ۱۱۶/۷۹ در مقیاس گزارش‌شده جدول افزایش یافت و مقاومت انتقال بار از ۵۳۸۰/۱۳ به ۲۹۶۴/۴۳ اهم‌سانتی‌متر مربع کاهش پیدا کرد. با وجود افت مقاومت انتقال بار نسبت به ابتدای آزمون، افزایش مقاومت فیلم از ۱۱۳/۶۸ به ۱۸۵۶/۳۱ اهم‌سانتی‌متر مربع سبب شد کاهش مقاومت کل بسیار محدودتر از کاهش مقاومت انتقال بار باشد. ازاین‌رو، بررسی مقاومت کل به‌تنهایی می‌تواند تغییرات متفاوت فیلم و فصل مشترک را پنهان کند. افزایش $Y_{0,dl}$ نیز در اینجا صرفاً به‌عنوان تغییر عامل پاسخ غیرایده‌آل گزارش می‌شود و بدون محاسبه ظرفیت مؤثر، به افزایش مستقیم ظرفیت لایه دوگانه نسبت داده نمی‌شود.

نتایج EIS و قطبش در نشان‌دادن عملکرد بهتر نمونه‌های حاوی ۰/۰۵ درصد کیتوسان نسبت به نمونه‌های حاوی ۰/۱۰درصد در pH متناظر، با یکدیگر سازگار بودند. بااین‌حال، رتبه‌بندی دو نمونه PrC05-3.2 و PrC05-4.5 در این دو آزمون یکسان نبود. نمونه PrC05-3.2 کمترین چگالی جریان خوردگی، برابر با ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع، و بیشترین مقاومت فیلم، برابر با ۲۲۹۵/۹۶ اهم‌سانتی‌متر مربع، را نشان داد. در مقابل، نمونه PrC05-4.5 با جریان خوردگی ۱/۹۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع، بیشترین مقاومت انتقال بار و مقاومت کل را داشت. بنابراین، مقاومت کل بالاتر در نمونه دوم، سهم بیشتری از مقاومت انتقال بار را نشان داد و به معنای بیشترین مقاومت فیلم نبود. این مقایسه نشان می‌دهد که برتری یک فرمول‌بندی باید با ذکر شاخص ارزیابی بیان شود و نمی‌توان صرفاً بر اساس یک عامل، آن را در تمام جنبه‌های حفاظت برتر دانست.

پایداری نسبی پاسخ الکتروشیمیایی برخی فرمول‌بندی‌ها در طول غوطه‌وری نباید معادل تأیید استحکام اتصال پوشش به زیرلایه تلقی شود. در پژوهش حاضر، آزمون مستقلی برای تعیین چسبندگی یا مقاومت در برابر جداشدگی انجام نشده است؛ بنابراین، داده‌های EIS صرفاً برای ارزیابی تحول پاسخ الکتروشیمیایی سامانه در شرایط آزمون استفاده می‌شوند و مبنای نتیجه‌گیری درباره استحکام اتصال نیستند.

۳ـ۵ـ سازوکار پیشنهادی حفاظت خوردگی

سازوکار پیشنهادی تشکیل پوشش تبدیلی پرازئودیمیم، بر واکنش‌های الکتروشیمیایی موضعی در فصل مشترک منیزیم– محلول و رسوب‌گذاری گونه‌های کم‌محلول استوار است. در مرحله آغازین، انحلال آندی منیزیم مطابق واکنش ۲ رخ می‌دهد:

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e \qquad (۲)$$

واکنش کاتدی احیای آب و تکامل هیدروژن را نیز می‌توان به‌صورت واکنش ۳ نمایش داد:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (۳)$$

تولید یون هیدروکسید در مجاورت نواحی کاتدی می‌تواند pH موضعی سطح را نسبت به محلول توده‌ای افزایش دهد و شرایط رسوب‌گذاری گونه‌های هیدروکسیدی حاوی پرازئودیمیم را فراهم کند. واکنش ۴، نمایش ساده‌شده این فرایند است و به معنای شناسایی قطعی فاز $Pr(OH)_3$ در پوشش حاضر نیست.

$$Pr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Pr(OH)_3\downarrow \qquad (۴)$$

در پژوهش حاضر، نمونه Pr-3.2 نسبت به آلیاژ بدون پوشش، جریان خوردگی کمتر و مقاومت کل بیشتری نشان داد که با این سازوکار حفاظتی سازگار است. بااین‌حال، حفاظت ایجادشده کامل نبود و بازده مبتنی بر قطبش این نمونه تنها ۲۳٫۵۸ درصد به دست آمد. همچنین، داده‌های موجود برای تعیین قطعی ترکیب فازی، حالت اکسایش پرازئودیمیم یا سهم مستقل مهار واکنش‌های آندی و کاتدی کافی نیستند؛ ازاین‌رو، سازوکار ارائه‌شده باید به‌عنوان یک

مدل پیشنهادی تفسیر شود (۲۴).

به علاوه، لایه حاصل محافظ خوردگی می‌تواند از دو مسیر در کاهش خوردگی نقش داشته باشد: پوشاندن نواحی دارای فعالیت کاتدی و کاهش سطح در دسترس برای انجام واکنش‌های کاتدی؛ و ایجاد سد معدنی کم‌محلول برای محدودکردن تماس الکترولیت با زیرلایه. مطالعه پیشین روی پوشش تبدیلی پرازئودیمیم/AZ31 نیز نقش رسوب‌گذاری بر ذرات بین‌فلزی کاتدی و تشکیل لایه معدنی کم‌رسانا را در کاهش فعالیت خوردگی گزارش کرده است. بنابراین، نقش پرازئودیمیم صرفاً به ایجاد مانع فیزیکی محدود نیست و می‌تواند با کاهش فعالیت الکتروشیمیایی نواحی سطحی نیز همراه باشد (۱۶، ۲۵).

کیتوسان، به دلیل گروه‌های آمینی و هیدروکسیلی و قابلیت تشکیل فیلم، می‌تواند بر نحوه تشکیل لایه آلی - معدنی اثر بگذارد. نقش احتمالی آن شامل تغییر توزیع رسوبات، اصلاح پیوستگی لایه و محدودکردن مسیرهای دسترسی الکترولیت است (۲۱).

داده‌ها نشان می‌دهند که غلظت ۰٫۰۵ درصد، در هر دو pH، مقاومت فیلم بیشتری از غلظت ۰٫۱۰ درصد ایجاد کرده است. این نتیجه با سهم سدکنندگی مؤثرتر لایه در غلظت پایین‌تر سازگار است. بااین‌حال، این برداشت بر تفاوت مقاومت فیلم استوار است و تصاویر SEM ارائه‌شده، شواهد کافی برای نسبت‌دادن آن به کاهش عیوب یا افزایش تراکم در ریخت پوشش را فراهم نمی‌کنند. در مقابل، افت شدید مقاومت فیلم در غلظت بالاتر نشان می‌دهد که افزایش مقدار پلیمر الزاماً تشکیل یک لایه مقاوم‌تر را تضمین نمی‌کند. احتمال تغییر نحوه رسوب‌گذاری یا توزیع اجزای پوشش مطرح است، اما اثبات این توضیحات به داده‌های ریخت‌شناسی و شیمیایی نیاز دارد (۲۶).

تفسیر اثر هم‌زمان pH و کیتوسان مستلزم تفکیک رفتار پلیمر در حمام از عملکرد الکتروشیمیایی پوشش تشکیل‌شده است. هر دو pH مورد بررسی، یعنی ۳/۲ و ۴/۵، پایین‌تر از محدوده معمول pKa گروه‌های آمینی کیتوسان هستند؛ بنابراین، انتظار می‌رود این گروه‌ها در هر دو حمام عمدتاً پروتون‌دار باشند. ازاین‌رو، افزایش pH از ۳/۲ به ۴/۵، به‌تنهایی برای نتیجه‌گیری درباره وقوع جدایش فازی گسترده کیتوسان کافی نیست. بااین‌حال، ترکیب و قدرت یونی حمام نیز می‌توانند بر رفتار محلولی پلیمر تأثیر بگذارند. ازآنجاکه در این پژوهش اندازه‌گیری مستقلی از حلالیت، کدورت یا تجمع کیتوسان در حمام انجام نشده است، نسبت‌دادن تغییرات عملکرد به افزایش انحلال یا جدایش فازی پلیمر، صرفاً یک فرضیه است و از داده‌های موجود به‌طور مستقیم اثبات نمی‌شود (۲۴).

نتایج قطبش نشان دادند که اثر pH به غلظت کیتوسان وابسته است؛ افزایش pH در غلظت ۰/۰۵ درصد، چگالی جریان خوردگی را از ۱/۳۴ به ۱/۹۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع افزایش داد، درحالی‌که در غلظت ۰/۱۰ درصد، آن را از ۳/۲۸ به ۲/۳۳ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش داد. این روندهای مخالف با وجود برهم‌کنش میان دو متغیر سازگار هستند، اما به‌تنهایی هم‌افزایی یا خنثی‌سازی شیمیایی را اثبات نمی‌کنند. همچنین، نمونه فاقد کیتوسان تنها در pH برابر با ۳/۲ بررسی شده است؛ بنابراین، نبود نمونه Pr-4.5، تفکیک اثر مستقل تغییر pH بر پوشش معدنی از اثر افزودن کیتوسان را در pH برابر با ۴/۵ محدود می‌کند. بررسی این نمونه شاهد در کنار ارزیابی مستقیم پایداری محلولی کیتوسان، برای روشن‌شدن منشأ این برهم‌کنش ضروری است.

۳ـ۶ـ مقایسه عملکرد حفاظتی با مطالعات پیشین

برای مشخص‌شدن جایگاه عملکرد سامانه حاضر، نتایج با مطالعات مرتبط درباره پوشش‌های پرازئودیمیم و کیتوسان روی آلیاژ AZ31 مقایسه شدند. در پژوهش حاضر، نمونه PrC05-3.2 پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl، چگالی جریان خوردگی ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان داد؛ مقدار متناظر برای آلیاژ بدون پوشش ۱۰/۳۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع بود. بنابراین، جریان خوردگی تقریباً ۷/۸ برابر کاهش یافت و بازده حفاظت مبتنی بر کاهش جریان برابر با ۸۷/۱۰ درصد به دست آمد.

ساکت و همکارانش، برای فیلم تبدیلی پرازئودیمیم روی AZ31، بازده بازدارندگی خوردگی ۹۴/۸۴ درصد را در شرایط بهینه گزارش کردند (۵). شرایط بهینه آن پژوهش شامل غلظت پرازئودیمیم ۴ گرم بر لیتر، زمان غوطه‌وری ۷/۵ دقیقه و دمای حمام ۳۰ درجه سانتی‌گراد بود؛ درحالی‌که در پژوهش حاضر، پوشش‌ها با زمان غوطه‌وری ۲۰ دقیقه و دمای ۲۷ درجه سانتی‌گراد تهیه شدند. این اختلاف نشان می‌دهد که افزودن کیتوسان را نمی‌توان مستقل از ترکیب حمام و شرایط تشکیل لایه، عامل برتری نسبت به سامانه‌های پرازئودیمیم پیشین دانست. نتیجه قابل اتکای مطالعه حاضر، بهبود عملکرد نسبت به پوشش فاقد کیتوسانِ تهیه‌شده در همین مجموعه آزمایش‌هاست؛ به‌گونه‌ای که جریان خوردگی از ۷/۹۴ برای Pr-3.2 به ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع برای PrC05-3.2 کاهش یافت. بااین‌حال، تعیین علت اختلاف با پژوهش ساکت، به مقایسه تحت شرایط یکسان نیاز دارد.

کالایاراسان و همکارانش، در محلول Earle، چگالی جریان خوردگی ۷۱/۰۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع را برای آلیاژ بدون پوشش، ۱/۹۳ را برای پوشش بهینه کیتوسان و ۰/۰۸ را برای سامانه کیتوسان - سیلیکا گزارش کردند (۱۱). در مقایسه عددی، جریان خوردگی نمونه بهینه حاضر بین مقادیر دو پوشش آن مطالعه قرار می‌گیرد. بااین‌حال، تفاوت الکترولیت و شرایط مواجهه، همراه با تفاوت ساختار پوشش‌ها، مانع از تفسیر این مقایسه به‌عنوان رتبه‌بندی مستقیم عملکرد می‌شود. به‌ویژه، مقدار جریان خوردگی

آلیاژ بدون پوشش در دو مطالعه متفاوت است؛ بنابراین، مقایسه صرف جریان نمونه‌های پوشش‌دار می‌تواند برداشت گمراه‌کننده‌ای ایجاد کند.

در مطالعه کالایاراسان و همکارانش، بازده حفاظت بر مبنای مقاومت قطبش محاسبه شده است، درحالی‌که بازده گزارش‌شده در پژوهش حاضر بر کاهش چگالی جریان خوردگی نسبت به زیرلایه بدون پوشش استوار است. بنابراین، درصدهای حفاظت دو مطالعه مستقیماً هم‌ارز نیستند. همچنین، سامانه کیتوسان - سیلیکا شامل اعمال لایه سیلیکا بر پوشش کیتوسان بود، اما در پژوهش حاضر کیتوسان مستقیماً به حمام تبدیلی پرازئودیمیم افزوده شد. وجه تمایز پژوهش حاضر، بررسی مسیر اصلاح حمام و ارزیابی وابستگی پاسخ حفاظتی به غلظت کیتوسان و pH است؛ درحالی‌که هدف آن اثبات برتری عملکرد این پوشش نسبت به تمامی پوشش‌های آلی–معدنی نیست.

۴ـ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر افزودن مستقیم کیتوسان به حمام تبدیلی پرازئودیمیم و تغییر pH بر عملکرد حفاظت خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31B بررسی شد. پوشش‌های حاوی غلظت‌های اسمی ۰/۰۵ و ۰/۱۰ درصد کیتوسان درpH های ۳/۲ و ۴/۵ تهیه شدند و رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلرید سدیم تا مدت ۶۴ ساعت ارزیابی شد. نتایج اصلی به شرح زیر هستند:

۱- افزودن کیتوسان در تمامی فرمول‌بندی‌های بررسی‌شده، پس از ۶۴ ساعت غوطه‌وری، با کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش مقاومت کل نسبت به پوشش پرازئودیمیم فاقد کیتوسان همراه بود. این یافته نشان داد که اصلاح حمام با کیتوسان می‌تواند عملکرد حفاظتی پوشش تبدیلی را بهبود دهد.

۲- نمونه PrC05-3.2 بهترین عملکرد مبتنی بر قطبش را نشان داد. چگالی جریان خوردگی این نمونه برابر با ۱/۳۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع بود، درحالی‌که مقدار متناظر برای آلیاژ بدون پوشش۱۰/۳۹ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. این کاهش معادل بازده حفاظت ۸۷/۱۰ درصدی بود.

۳- نمونه PrC05-4.5 بیشترین مقاومت کل برازش‌شده را در پایان آزمون داشت. مقاومت کل این نمونه برابر با ۴۸۳۴/۸۲ اهم‌سانتی‌متر مربع بود؛ مقدار متناظر برای PrC05-3.2 و آلیاژ بدون پوشش به‌ترتیب ۴۳۲۷/۱۷ و ۱۰۱۹/۶۳ اهم‌سانتی‌متر مربع بود. تفکیک اجزای مقاومتی نشان داد که PrC05-3.2 بیش‌ترین مقاومت فیلم و PrC05-4.5 بیش‌ترین مقاومت انتقال بار را دارد. بنابراین، برتری این دو فرمول‌بندی به معیار ارزیابی وابسته بود.

۴- افزایش غلظت کیتوسان از ۰/۰۵ به ۰/۱۰ درصد در هر دو pH، بر اساس مقادیر گزارش‌شده در ساعت ۶۴، با افزایش جریان خوردگی و کاهش مقاومت کل همراه شد. افت مقاومت کل عمدتاً با کاهش مقاومت فیلم مرتبط بود. ازاین‌رو، افزایش مقدار افزودنی الزاماً به تشکیل پوششی با عملکرد حفاظتی بهتر منجر نشد.

۵- اثر pH به غلظت کیتوسان و شاخص عملکرد وابسته بود. در غلظت ۰/۰۵ درصد، pH برابر ۳/۲ کمترین جریان خوردگی را ایجاد کرد، اما pH برابر ۴/۵ بیشترین مقاومت کل را نشان داد. در غلظت ۰/۱۰ درصد، افزایش pH با کاهش جریان خوردگی و افزایش مقدار نهایی مقاومت کل همراه بود. این رفتار، ضرورت تنظیم هم‌زمان غلظت کیتوسان و pH حمام را نشان می‌دهد.

در مجموع، نتایج از بهبود سهم سدکنندگی و پاسخ بین‌سطحی پوشش در حضور مقدار کنترل‌شده کیتوسان حمایت می‌کنند؛ بااین‌حال، نتایج الکتروشیمیایی، تفاوت عملکرد پوشش‌های تهیه‌شده از حمام‌های مختلف را نشان دادند؛ بااین‌حال، داده‌های FTIR و Raman به دلیل هم‌پوشانی احتمالی نوارهای اجزای حمام، برای اثبات اختصاصی حضور کیتوسان در لایه، تعیین نوع اتصال آن و شناسایی قطعی گونه‌های حاوی پرازئودیمیم کافی نیستند. روشن‌شدن این موارد به مشخصه‌یابی تکمیلی ترکیب و حالت شیمیایی عناصر نیاز دارد. در تفسیر اثر غلظت کیتوسان باید توجه داشت که تغییر مقدار محلول مادر، علاوه بر مقدار پلیمر، مقدار اسید استیک و گلیسرول واردشده به حمام را نیز تغییر داده است. ازاین‌رو، طراحی حاضر سهم مستقل این متغیرها را تفکیک نمی‌کند و اختلاف عملکرد پوشش‌ها باید به تغییر فرمول‌بندی حمام نسبت داده شود و منحصراً به غلظت کیتوسان بستگی ندارد. همچنین، اندازه‌گیری نشدن ضخامت پوشش‌ها یکی از محدودیت‌های این پژوهش است و تفکیک نقش ضخامت از تخلخل، پیوستگی و ترکیب لایه را در تفسیر مقاومت فیلم محدود می‌کند. بنابراین، نتایج حاضر تفاوت عملکرد الکتروشیمیایی فرمول‌بندی‌ها را نشان می‌دهند، اما منشأ ساختاری این تفاوت را به‌طور قطعی مشخص نمی‌کنند. چسبندگی پوشش‌ها و مقاومت آن‌ها در برابر جداشدگی به‌طور مستقل ارزیابی نشدند؛ ازاین‌رو، نتایج حاضر به عملکرد الکتروشیمیایی در شرایط آزمون محدود هستند و تأییدکننده دوام مکانیکی اتصال یا کفایت پوشش در شرایط سرویس نیستند. ارزیابی چسبندگی پیش و پس از مواجهه با محیط خورنده، برای تکمیل بررسی عملکرد سامانه ضروری است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پژوهشگاه رنگ به پاس فراهم نمودن فضای پژوهشی مناسب و حمایت‌های لازم در راستای انجام این پژوهش اعلام می‌دارم.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵ـ مراجع

1. Frayret J, Dupin JC, Pommiers S. Corrosion protection of magnesium alloys: From chromium VI process to alternative coatings technologies. In: Magnesium Alloys. 2017. https://doi.org/10.5772/66604
2. Zhang F, Liu ZG, Zeng RC, Li SQ, Cui HZ, Song L, et al. Corrosion resistance of Mg–Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31. Surf Coat Technol. 2014;258:1152–8. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.017.
3. Hu RG, Zhang S, Bu JF, Lin CJ, Song GL. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. Prog Org Coat. 2012;73(2–3):129-141. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.011.
4. Ardelean H, Frateur I, Marcus P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. Corros Sci. 2008;50(7):1907-1918. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.03.015.
5. Saket M, Amini R, Kardar P, Ganjaee M. The chemical treatment of the AZ31-Magnesium alloy surface by a high-performance corrosion protective praseodymium (III)-based film. Mater Chem Phys. 2021;260:124113. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124113.
6. Davarpanah A, Keramatinia M, Soroush E, Nouri N, Ramezanzadeh B. Improving the polyester powder coating self-healing anti-corrosion properties via the steel surface decoration with Ce-doped-ZIF-8@ZPMn film. Surf Interfaces. 2023;41:103144. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103144.
7. Soroush E, Davarpanah A, Keramatinia M, Nouri N, Ramezanzadeh B. Synergistic impact of the functionalized graphene oxide (fGO) nano-sheets and Mn^{2+}-doped zinc phosphate conversion film on the polyester coating corrosion protection properties. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2023;678:132510. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132510.
8. Qi Z, Zhao Y, Ji M, Wang G, Ying L, Wang Z, et al. Preparation of chitosan/phosphate composite coating on Mg alloy (AZ31B) via one-step chemical conversion method. Resour Chem Mater. 2023;2(1):39–48. https://doi.org/10.1016/j.recm.2022.10.001.
9. Hassannejad H, Moghaddasi M, Saebnoori E, Baboukani AR. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy. J Alloys Compd. 2017;725:968–975. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253.
10. Mena-Morcillo E, Veleva L, Cerda-Zorrilla M, Soria-Castro M, Castro-Alcántara JC, Canul-Puc RC. Development and assessment of a multifunctional chitosan-based coating applied on AZ31 magnesium alloy: Corrosion resistance and antibacterial performance against Klebsiella Pneumoniae. J Magnes Alloys. 2021;9(6):2133–2144. https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.03.033.
11. Kalaiyarasan M, Pugalmani S, Rajendran N. Fabrication of chitosan/silica hybrid coating on AZ31 Mg alloy for orthopaedic applications. J Magnes Alloys. 2023;11(2):614–628. https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.003.
12. Pang H, Xu W, Liu J, Xu H, Wang Z, Song F, et al. Rare earth redistribution governs competitive surface oxidation and grain refinement equilibrium in magnesium alloys. J Magnes Alloys. 2026;22:102231. https://doi.org/10.1016/j.jma.2026.102231.
13. Amini R, Kardar P. Rare earth-based conversion coatings under scrutiny: A comprehensive review. J Rare Earths. 2025;43(5):859–873. https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.07.002.
14. Kardar P, Amini R. Advances and future directions in eco-friendly coatings: From chemistry to industrial applications. Prog Org Coat. 2026;214:110068. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110068.
15. Gieroba B, Sroka-Bartnicka A, Kazimierczak P, Kalisz G, Lewalska-Graczyk A, Vivcharenko V, et al. Surface chemical and morphological analysis of chitosan/1,3-β-D-glucan polysaccharide films cross-linked at 90 °C. Int J Mol Sci. 2022;23(11):5953. https://doi.org/10.3390/ijms23115953.
16. Nojoomi N, Nikpayam M, Heydarinasab H, Amiri S, Eivaz Mohammadloo H. Synergistic effect of rare-earth and transition metal conversion coatings on bioactive hydroxyapatite mineralization and electrochemical behavior of AZ31 magnesium alloys. Sci Rep. 2026;16(1):21816. https://doi.org/10.1038/s41598-026-52973-y.
17. Ghavidel N, Allahkaram SR, Naderi R, Barzegar M, Bakhshandeh H. Corrosion and wear behavior of an electroless Ni-P/nano-SiC coating on AZ31 Mg alloy obtained through environmentally-friendly conversion coating. Surf Coat Technol. 2020;382:125156. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125156.
18. Mostafatabar AH, Majd MT, Ghahremani P, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Mussel-inspired polydopamine (PDA)-chitosan (CS) bio-molecules grafted graphene oxide nano-platforms synthesis and application as sustainable smart anti-corrosion system. Sustain Chem Pharm. 2022;30:100890. https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100890.
19. Wang X, Ren M, Wang N, Ling J, He Y, Huang S, et al. Zeolitic imidazolate framework-8@polydopamine decorated carboxylated chitosan hydrogel with photocatalytic and photothermal antibacterial activity for infected wound healing. J Colloid Interface Sci. 2024;675:1040–1051. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.07.087.
20. Ahmed MA, Farag M, Ahmed MA, Mahmoud SA, Mohamed AA. Enhancing the adsorption capacity of SnS2-g-C3N4 through chitosan integration: Insights from structural and optical characterization. Surf Interfaces. 2025;64:106321. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.106321.
21. Kharytonau DS, Chaprasava V, Jarek E, Zimowska M, Gurgul J, Almqvist N, et al. Deposition and initial stages of corrosion degradation in Hank's solution of chitosan-phosphate coatings on WE43 Mg alloy. J Solid State Electrochem. 2026. https://doi.org/10.1007/s10008-026-06676-z.
22. Davarpanah A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Engineering a novel smart nano-carrier based on NH2-MIL-125 metal-organic framework (Ti-MOF) decorated 2D GO nano-platform for reaching a self-healing coating. Appl Mater Today. 2023;32:101844. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023. 101844.
23. Kardar P. Preparation of polyurethane microcapsules with different polyols component for encapsulation of isophorone diisocyanate healing agent. Prog Org Coat. 2015;89:271–276. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.009.
24. Nawrotek K, Grams J. Understanding electrodeposition of chitosan–hydroxyapatite structures for regeneration of tubular-shaped tissues and organs. Materials (Basel). 2021;14(5):1288. https://doi.org/10.3390/ma14051288.

25.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(16):6922–6931. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.019.

26.Liu W, Cao F, Xia Y, Chang L, Zhang J. Localized corrosion of magnesium alloys in NaCl solutions explored by scanning electrochemical microscopy in feedback mode. Electrochim Acta. 2014;132:377–388. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.044.

How to cite this article:
Nezamzadeh SA, Amini R, Kardar P. Influence of chitosan incorporation and bath pH on the corrosion protection of praseodymium conversion coatings on AZ31B magnesium alloy. J Color Sci Tech. 2026;20(3):227-246. https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167900.1298. [In Persian]