



## مروری بر پوشش‌های تبدیلی بر پایه عناصر خاکی کمیاب

رضا امینی\*، پونه کاردر

استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۴/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۵/۰۱ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۰۵/۰۳

### چکیده

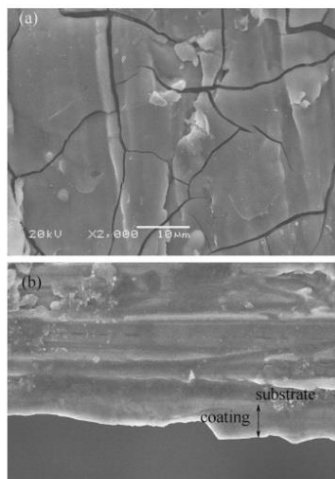
محافظت در برابر خوردگی فلزات، سال‌ها دغدغه پژوهشگران بوده است. در نتیجه برای گسترش کاربرد فلزات، از روش‌های گوناگونی برای افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها استفاده می‌شود. در این پژوهش، از میان فناوری‌های اصلاح سطحی، پوشش‌های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز، بهبود چسبندگی لایه اعمالی بعدی، کاربری آسان و به صرفه بودن، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین این پوشش‌ها مانند یک سد فیزیکی میان زیرلایه و محیط عمل می‌کنند و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی، چسبندگی پوشش آلی به زیرآیند فلزی را بهبود می‌بخشند. در سال‌های اخیر تلاش شده است تا با اضافه نمودن انواع افزودنی‌ها، ویژگی‌های پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح فلزی مانند فولاد، روی، گالوانیزه، آلیاژهای منیزیم و آلومینیم بهبود داده شود. در این راستا افزودنی‌ها به صورت عناصر خاکی کمیاب (به دلیل سازگاری با محیط زیست)، افزودنی‌های پلیمری، بازدارنده‌ها و ترکیبات فعال سطحی به پوشش تبدیلی افزوده شدند تا مقاومت آن را در برابر خوردگی افزایش دهد.

### واژه‌های کلیدی

پوشش‌های ضد خوردگی، پوشش‌های تبدیلی، عناصر کمیاب خاکی، آماده‌سازی سطح.

### چکیده تصویری

پوشش‌های خودترمیم شونده بر پایه عناصر کمیاب خاکی





## Review of Conversion Coatings Based on Rare Earth Elements

Reza Amini\*, Pooneh Kardar

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

### Abstract

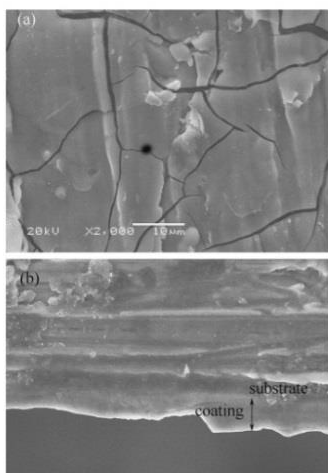
Corrosion protection of metal substrate is researcher's concern for many years. Accordingly, different methods are used for better application of metal instruments. In this research, it has been focused on conversion coatings due to their uniform film formation on metal surface, better interlayer adhesion and easier application. Moreover, these coatings act as a barrier between the substrate and environment and protect the substrate from corrosion and also improve the adhesion of the organic coating to metal surface due to the increment of the surface energy. In the recent years, many attempts are conducted to upgrade the conversion coating's properties. Consequently, in this paper, the effect of adding rare earth elements to improve conversion coatings and their corrosion protection is studied.

### Keywords

Anticorrosive coatings, Conversion coatings, Rare earth, Surface treatment.

### Graphical abstract

#### Rare earth conversion coating



۱- مقدمه

هستند و تعداد ترکیب‌های ممکن از آن‌ها و روش‌ها اعمال آن‌ها نامحدود است [۸-۱۲]. پوشش‌های غیرآلی برای آمایش سطح فلز پیش از اجرای رنگ نهایی، برای بهبود مقاومت به خوردگی و چسبندگی بهتر پوشش آلی به زیرآیند، کاربری دارند. پوشش‌های تبدیلی [۱۴، ۱۳] و پوشش‌های آندایزینگ [۱۶، ۱۵] جز این دسته از پوشش‌ها هستند.

۲- پوشش‌های تبدیلی

پوشش‌های تبدیلی، فیلم‌های سطحی بلوری یا بی‌شکل نامحلول و چسبیده هستند که از راه واکنش شیمیایی میان سطح فلز و محلولی که در آن غوطه‌ور هست به وجود می‌آید. ضمن این که در این پوشش‌ها، جزیی از فلز پایه به یکی از اجزا فیلم محافظت‌کننده تشکیل شده بر روی سطح تبدیل می‌شود [۲۰-۱۷]. به‌طور معمول، سازوکار حفاظت این پوشش‌ها از نوع سدکننده<sup>۱</sup> است. به‌طوری که به صورت یک سد فیزیکی میان سطح فلز و محیط قرار می‌گیرند و از نفوذ گونه‌های خورنده مانند یون‌ها و آب به سطح فلز جلوگیری می‌کنند. همچنین تجهیزات تولید آن‌ها ساده است و نیازی به منبع پتانسیل و جریان خارجی نیست که در نتیجه هزینه‌ی تولید به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. مزیت دیگر این پوشش‌ها، افزایش چسبندگی پوشش آلی به سطح است [۲۱]. از رایج‌ترین این پوشش‌ها می‌توان پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی فسفات و کرومات را نام برد. پوشش‌های تبدیلی فسفات کاربرد گسترده‌ای در آماده‌سازی زمینه‌های آهنی و آلیاژهای آن دارند و نیز نقش مهمی در آماده‌سازی قطعات فولادی مورد استفاده در صنعت خودروسازی بازی می‌کنند. پوشش‌های تبدیلی کرومات به‌طور کلی برای پوشش‌دهی فلزات و آلیاژهای سبک مانند منیزیم و آلومینیم استفاده می‌شوند و در آماده‌سازی قطعات مربوط به محصولات مورد استفاده در صنایع هوا و فضا اهمیت زیادی دارند [۲۲].

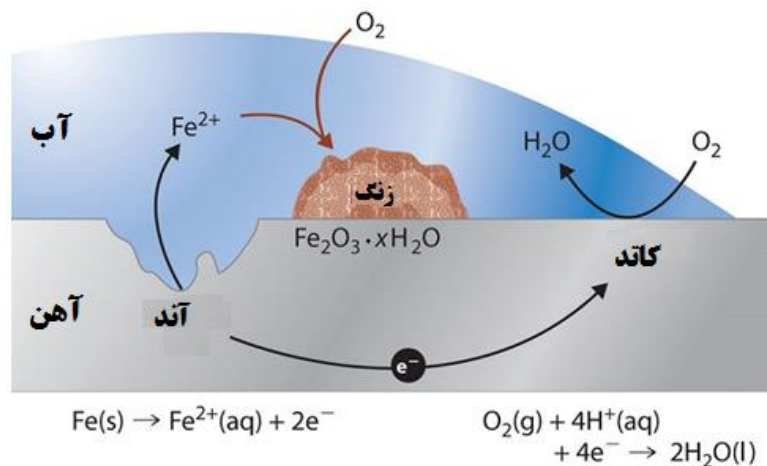
پژوهش‌ها نشان داده‌اند که خوردگی در حوزه‌هایی مانند نفت، گاز، پتروشیمی، سازه‌های زیربنایی، صنایع حمل و نقل و نظامی، اثر چشمگیری بر اقتصاد کشورها دارد. به طوری که در کشورهای توسعه یافته، سالانه ۳ تا ۶ درصد از تولید ناخالص ملی (GNP)<sup>۱</sup> صرف جبران خسارت‌های ناشی از خوردگی می‌شود [۲، ۱]. به‌طور کلی خوردگی به واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی میان یک ماده و محیط اطرافش گفته می‌شود که منجر به تغییر ماهیت و ویژگی‌های آن می‌شود و عملکرد آن را دچار نقصان می‌کند (شکل ۱) [۳] و از لحاظ ترمودینامیکی پدیده‌ای خود به‌خودی است. به‌طور مثال اگر آهن در مجاورت هوا قرار گیرد، زنگ می‌زند و انواع مواد هیدروکسیدی و اکسیدی تشکیل شده در طول فرآیند، محصولات جامد خوردگی هستند. اولین گزارش با اهمیت در این زمینه توسط اولیگ<sup>۲</sup> در سال ۱۹۴۹ منتشر شد که منجر به انجام مطالعات بعدی در این زمینه گردید [۴]. به‌طور مثال خوردگی فلزات حدود یک تریلیون دلار برای اقتصاد آمریکا در سال ۲۰۱۲ هزینه داشت [۷-۵].

پوشش‌های مقاوم به خوردگی، روند تخریب فلزات را در محیط‌های خورنده کند می‌کنند و از آنجایی که عوامل خورنده در محیط بسیار گوناگون هستند، محدوده‌ی گسترده‌ای از پوشش‌های محافظ خوردگی وجود دارد که بر اساس ساختار و عملکردشان در سه دسته پوشش‌های فلزی، آلی و غیرآلی طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. پوشش‌های فلزی لایه‌ای پایدار و مقاوم به خوردگی بر روی سطح فلز تشکیل می‌دهند که همانند مواد کامپوزیت عمل می‌کند و ویژگی‌های رفتاری هر یک از فلزات به تنهایی به کار رفته را ندارد. این روش‌ها پیچیده و پرهزینه‌اند و کاربرد ویژه دارند. برخی از انواع مهم این پوشش‌ها کادمیم، کرومیم، نیکل، آلومینیم و روی هستند [۲]. پوشش‌های آلی شامل پایه حلالی، پایه آبی، پخت‌شونده با پرتو فرابنفش و پوشش‌های پودری هستند. بیشتر پوشش‌های آلی، مخلوط‌های پیچیده‌ای هستند و اغلب دربردارنده‌ی هر چهار گروه پیوندها، حلال‌ها، رنگدانه‌ها و مواد افزودنی

<sup>3</sup> Barrier

<sup>1</sup> Gross National Product

<sup>2</sup> Uhlig



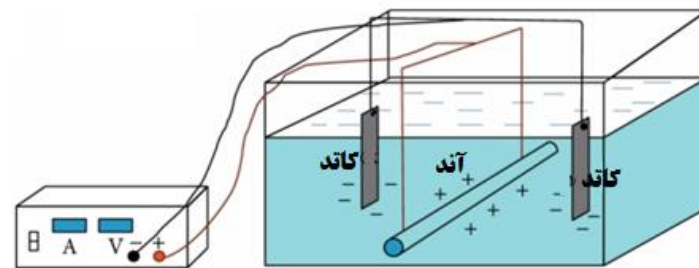
شکل ۱- تصویر شماتیک واکنش‌های خوردگی [۳].

۳- انواع پوشش‌های تبدیلی

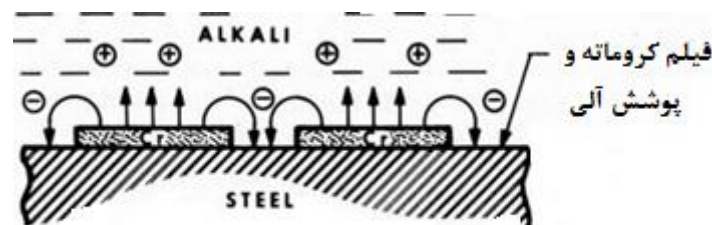
۳-۱- آندایزینگ

آندایزینگ فرآیند الکتروشیمیایی است که برای افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۲). این فرآیند اگر در محیط اسیدی، یا به عبارت دیگر در الکترولیت اسیدی انجام شود، منجر به تشکیل لایه‌ی اکسیدی پرروزن بر روی سطح فلز می‌گردد [۲۳، ۲۴].

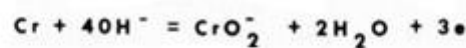
این فرآیند بر روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، تنگستن و خصوصاً آلومینیم انجام می‌گیرد. اما برای آهن و استیل کربن مفید نیست؛ زیرا این فلزات در حین آندایز، ورقه ورقه می‌شوند. آندایز کردن باعث تغییر بافت میکروسکوپی سطح و ساختار بلوری فلز در نزدیکی سطح می‌شود. لایه‌های آندی عموماً سخت‌تر و چسبنده‌تر از انواع رنگ‌ها و روکش‌های فلزی می‌باشند و هم چنین مقاومت بیشتری در برابر خوردگی و ساییدگی دارند. از معایب این روش نسبت به رنگ‌های پودری عدم بدست آوردن رنگ سفید با روش آندایزینگ و مشکل بودن رنگ یکنواخت در دو سمت و سرتاسر قطعه می‌باشد [۱۶، ۱۵].



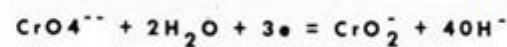
شکل ۲- تصویر شماتیک فرایند آندایزینگ [۲۴].



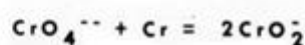
آند



کاتد



خنثی



شکل ۳- سازوکار تشکیل پوشش تبدیلی بر پایه کروم روی سطح فلز [۲۵].

### ۳-۳- پوشش‌های تبدیلی فسفات

فسفات نوعی آماده‌سازی سطح است که بر روی زیرآیندهایی مانند آهن، آلومینیم، روی، منگنز، منیزیم و غیره به کار می‌رود. این فرآیند توسط محلول رقیق اسید فسفریک و مواد شیمیایی دیگر صورت می‌گیرد (شکل ۴). سطح فلز در محیط اسید فسفریک به طور شیمیایی فعال می‌شود و به لایه‌ای محکم و تقریباً محافظ از بلورهای حل‌نشده فسفات تبدیل می‌شود. شرایط کار فسفات بسته به نوع مواد، وضعیت سطح و عملیات مکانیکی و شیمیایی پیش از فسفات است. قشر ایجاد شده از فسفات بر روی فلزات، مقاوم در برابر خوردگی است و فلز را برای عملیات بعدی یا پوشش رنگ آماده و مقاوم می‌نماید. در واقع به عنوان آستری برای رنگ کاری از فسفات استفاده می‌شود زیرا چسبندگی رنگ را افزایش می‌دهد [۲۷].

اما حمام فسفات نیز شامل ترکیبات زیان‌آوری است که اثرهای تخریب‌گر زیست‌محیطی دارد. همچنین این فرآیند در دمایی بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد که نیاز به صرف هزینه اضافی برای تأمین انرژی دارد [۲۷]. برای مقابله با کاستی‌های بالا، امروزه پژوهش‌هایی برای دستیابی به جایگزین مناسب برای پوشش‌های تبدیلی که سازگار بیشتری با محیط زیست داشته باشد، صورت گرفته است "پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر خاکی کمیاب" نمونه‌ای از آن است.

### ۳-۴- پوشش‌های تبدیلی دوست‌دار محیط‌زیست

پژوهشگران فعالیت‌های زیادی جهت کاربرد و گسترش پوشش‌های تبدیلی دوست‌دار محیط‌زیست، جهت جایگزین کردن ترکیبات کرم‌کش ظرفیتی و پوشش‌های فسفات در بسیاری از زمینه‌های کاربری آن، به‌ویژه در صنایع فضایی با همان کارایی و سازگاری بیشتر با محیط‌زیست انجام داده‌اند. بررسی‌ها بر روی دو دسته پوشش‌های آلی و غیرآلی با انجام

آزمون‌هایی بر روی گزینه‌های احتمالی موجود برای جایگزینی در میان اکسیدها و پلیمرهای رسانای آلی صورت گرفته است. به‌طور کلی پوشش‌های غیرآلی مناسب برای این منظور را می‌توان به سه گروه فلزات واسطه با ظرفیت بالا<sup>۱</sup> (فلزات واسطه‌ای که به آسانی احیا نمی‌شوند و اکسیدهای متناظر آن‌ها)، پوشش‌های رسوب‌گذار<sup>۲</sup> و فلزات کمیاب خاکی<sup>۳</sup> تقسیم نمود [۲۸].

دسته اول شامل فلزهای واسطه‌ای است که مانند کرم در بالاترین ظرفیت اکسید خود قابل حل در آب هستند و می‌توانند احیا شده و به‌حالت غیرمحلول در بیایند. فلزهایی مانند منگنز، کرم و تکنسیم<sup>۴</sup> در بازه‌ی گسترده‌ای از pH اطراف ۷ پایدار می‌باشند، در حالی که پایداری وانادیم و مولیبدن تنها در بازه‌ی محدودی از pH اتفاق می‌افتد، به‌طوری که اکسید وانادیم در مقادیر بالای pH و اکسید مولیبدن در مقادیر پایین آن پایدار می‌باشد. این ترکیبات می‌توانند به‌صورت پوشش تبدیلی یا به روش سل-ژل مورد استفاده قرار بگیرند [۲۹].

در دسته دوم فلزهای واسطه‌ای مانند تیتانیم، زیرکونیم، هافنیم و تالیوم قرار دارند، که اکسیدهای آن‌ها در بالاترین لایه‌ی ظرفیت به آسانی قابل احیا شدن نمی‌باشند. مشکل این گروه از مواد، یافتن ترکیب‌های قابل حل آن‌ها در آب است. در pH پایین ترکیبات پراکسو<sup>۵</sup> و اسید فلئوئورید، تنها ترکیبات محلول این مواد می‌باشند و لایه‌ی محافظ آن‌ها می‌تواند با استفاده از فرآیندهای پوشش تبدیلی یا سل-ژل بر روی سطح رسوب داده شود [۳۰].

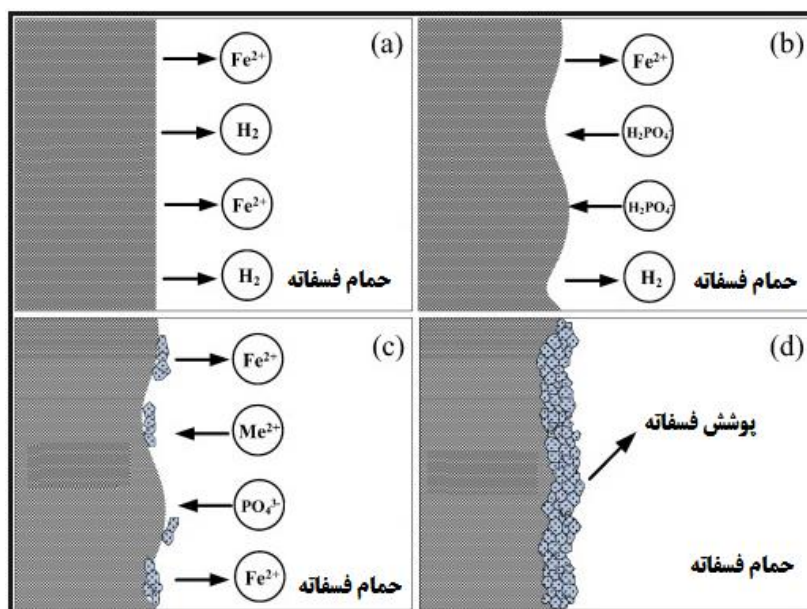
<sup>1</sup> Hypervalent Transition Metals

<sup>2</sup> Precipitated Coatings

<sup>3</sup> Rare Earth Metals

<sup>4</sup> Technetium (Tc)

<sup>5</sup> Peroxo



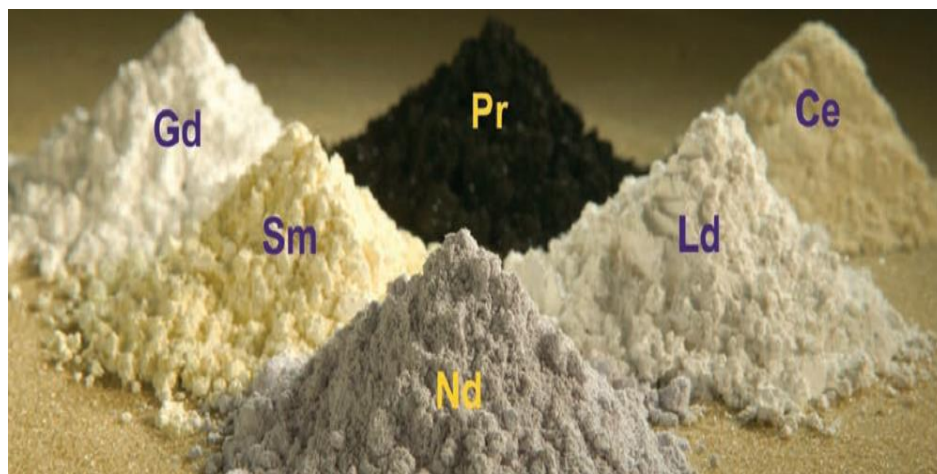
شکل ۴- تصویر شماتیک فرآیند پوشش دهی با پوشش تبدیلی فسفات [۲۶].

## مقاله

گروه سوم شامل عناصر کمیاب خاکی است و توانایی بازدارندگی آن‌ها را می‌توان به رسوب قلیایی فیلم‌های اکسیدی محافظ در نواحی کاتدی نسبت داد. سازوکار آن به این صورت است، که با احیا اکسیژن در نواحی کاتدی OH<sup>-</sup> تشکیل می‌شود. سپس گروه هیدروکسیل با یون عنصر کمیاب خاکی موجود در محلول واکنش داده و بر روی سطح، محصولات اکسیدی/هیدروکسیدی عناصر کمیاب ایجاد می‌شود که باعث مسدود شدن قسمت‌های کاتدی شده و سرعت خوردگی کلی را کاهش می‌دهد. مزیت این پوشش‌ها قیمت قابل رقابت آنها با پوشش‌های تبدیلی قدیمی‌تر، اثرات مخرب زیست‌محیطی کمتر و سازگاری با بسیاری از مواد آلی و غیرآلی است. همچنین، این ترکیبات برخلاف پوشش‌های حاوی کروم سرطان‌زا نمی‌باشند. نمک‌های کلرید، پرکلرات یا نترات عناصر کمیاب خاکی لانتانیم، سریم، نئودیمیم و پراسئودیمیم (شکل ۵) را می‌توان جهت تهیه محلول‌های تبدیلی به کار برد که سریم به دلیل فراوان بودن آن در طبیعت و در نتیجه مقرون به صرفه بودن بیشتر از بقیه‌ی عناصر مورد بررسی قرار گرفته است [۳۰].

### ۳-۴-۱- پوشش تبدیلی سریم

سریم به دلیل انطباق با محیط‌زیست و فراوان بودن آن در طبیعت و در نتیجه مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی، می‌تواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروماته باشد. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در زمینه‌ی استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی سریم بر روی آلیاژهای منیزیم، آلیاژهای آلومینیم، فولاد و گالوانیزه انجام گرفته است [۳۵-۲۸]. نتایج نشان می‌دهند که این پوشش‌ها از طریق تشکیل یک لایه غنی از سریم، به‌عنوان یک بازدارنده‌ی کاتدی عمل کرده و حفاظت از خوردگی مناسبی، نزدیک به کرومات‌ها ایجاد می‌کنند. اعمال پوشش سریم بر روی آلیاژهای منیزیم حفاظت از خوردگی مناسب و قابل قبول‌تری نسبت به انواع دیگر پوشش‌های تبدیلی ایجاد می‌کند. مطالعات بر روی جزئیات تغییر ریزساختار سطح منیزیم خالص و AZ80 وقتی در آب به مدت ۴۸ ساعت غوطه‌ور شده بودند، نشان داد که لایه‌ی داخلی فیلم سطحی



شکل ۵- عناصر کمیاب خاکی [۳۰].

<sup>1</sup> Self-healing

بستگی دارد. همچنین، ضخیم‌ترین فیلم تبدیلی سریم و مقاوم‌ترین آن در برابر خوردگی توسط غوطه‌وری آلیاژ منیزیم AZ31 در محلول تبدیلی کلرید سریم به دست آمد و کمترین ضخامت مربوط به نمونه‌ی آماده سازی شده در محلول فسفات سریم بود.

زولتا و همکارانش [۴۵]، اصلاح سطح منیزیم خالص را با بهره‌گیری از سه روش مختلف پاک از کروم شامل آندایزینگ، پوشش تبدیلی کربنات کلسیم و پوشش تبدیلی سریم انجام دادند. در روش آماده‌سازی منیزیم با پوشش تبدیلی سریم، از نمک سریم کلراید در حضور هیدروژن پرسیکاید و نمک سریم نیترات، استفاده شد. با کمک آزمون‌های پراش پرتوی X<sup>۵</sup> و طیف‌سنجی میکرو رامان<sup>۶</sup> مشخص شد که فیلم تبدیلی به دست آمده از نمک‌های سریم شامل مخلوط اکسید/هیدروکسیدهای سریم است که بیشتر از اکسید سریم تشکیل شده است و همچنین بررسی ریخت‌شناسی فیلم سریم توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روشی انجام شد و معلوم گردید ساختار فیلم سریم فیبرمانند (رشته‌ای) است و دارای ترک‌های شبکه‌ای است. در این نوع فرآیند که از دست دادن مولکول‌های آب، باعث انقباض پوشش می‌شود، حضور میکروتکرها در پوشش معمول است. ولی توجه به این نکته که آماده‌سازی با نمک سریم نیترات، مسیرهای بیشتری را برای نفوذ گونه‌های خورنده به سطح زمینه فراهم می‌کند، ضروری است. به علاوه، با استفاده از آزمون طیف‌سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> (طیف‌سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی) مشخص شد که تمام روش‌های به کار برده شده مقاومت در برابر خوردگی منیزیم را بهبود می‌بخشد.

کاستانو<sup>۸</sup> و همکارانش [۴۶]، تکامل شیمی سطح و ساختار آلیاژ منیزیم AZ31B را در طول آماده‌سازی سطح با پوشش تبدیلی سریم و سپس پس‌آمایش با پوشش تبدیلی فسفات مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند پوشش‌های تبدیلی سریم که پس از سنباده زدن آلیاژ منیزیم رسوب داده شده بودند، مقاومت خوردگی را حدود ۴ برابر افزایش دادند و نمونه‌هایی که پس‌آمایش با پوشش تبدیلی فسفات شده بودند، همانند یک سد در برابر عوامل خورنده عمل کرده و مقاومت خوردگی را به میزان بیشتری افزایش دادند.

در سال ۲۰۱۳ رضایی و همکارانش [۴۷]، اثر کاتیون‌های منگنز را بر روی ریزساختارها و ویژگی‌های ضد خوردگی پوشش فسفات روی تهیه شده در دمای اتاق و در pH‌های گوناگون (از ۲/۷ تا ۳/۱) با زمان غوطه‌وری ۳۰ دقیقه مورد مطالعه قرار دادند. برای این منظور، ابتدا اثر pH را بررسی کردند و با کمک آزمون پلاریزاسیون متوجه شدند در pH برابر با ۳/۱ کمترین جریان خوردگی وجود دارد. سپس، یک مجموعه از محلول‌های فسفات روی شامل غلظت‌های مختلف کاتیون‌های منگنز (از ۳ تا ۸ گرم در لیتر) را برای تعیین غلظت بهینه منگنز تهیه کردند. نتایج نشان داد مقاومت به خوردگی پوشش فسفات روی در حضور

برای کاهش زمان تشکیل رسوب سریم بر سطح زیرآیند، راه کارهایی پیشنهاد شده است. ثابت شده است، که افزودن مقادیر کمی پراکسید هیدروژن در محلول تبدیلی شامل  $Ce^{3+}$ ، تشکیل پوشش تبدیلی سریم روی آلیاژهای منیزیم را سرعت می‌بخشد [۴۱، ۴۲]. از آن جایی که، پراکسید هیدروژن اکسیدکننده‌ی قوی می‌باشد، در حمام تبدیلی سبب اکسایش فلز زیرآیند شده و در نتیجه، تشکیل رسوب تبدیلی را تسریع می‌کند.

#### ۴- مروری بر پژوهش‌های انجام شده

در این بخش به بررسی تعدادی از پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه اثر پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر خاکی کمیاب بر کاهش نرخ خوردگی پرداخته شده است. رود<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۰]، مقاومت در برابر خوردگی زمینه‌ی منیزیمی آماده‌سازی شده با فیلم‌های تبدیلی سریم، لاتتان و پراستودیمیم را مورد بررسی قرار دادند و کاهش میزان انحلال منیزیم آماده‌سازی شده را با این پوشش تبدیلی در محلول بافر با pH برابر با ۸/۵ گزارش کردند. با تداوم غوطه‌وری در این محلول، مقاومت خوردگی پوشش افزایش یافت، اما بعد از زمان ۶۰ دقیقه پوشش در حال تخریب شدن بود. این پدیده مربوط به تشکیل محصولات خوردگی هیدروکسی منیزیم و پوشش مخلوط فلزات کمیاب خاکی/اکسید منیزیم/هیدروکسید می‌باشد که با تداوم غوطه‌وری توسط محصولات خوردگی منیزیم مصرف می‌شود.

در سال ۲۰۰۷ مونته مور<sup>۲</sup> و همکارانش دو آماده‌سازی برای آلیاژ منیزیم AZ31 با نیترات سریم و نیترات لاتتانیم در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت انجام دادند [۴۳]. آزمون آزمون‌های طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X<sup>۳</sup> جهت تعیین ترکیبات سطح انجام شد که حضور کاتیون‌های کمیاب خاکی را نشان می‌داد که میزان آن وابسته به آماده‌سازی سریم بود. این پژوهشگران دریافتند که آماده‌سازی آلیاژ منیزیم AZ31 با پوشش تبدیلی نیترات سریم سبب افزایش مقاومت به خوردگی آن می‌شود که میزان این مقاومت به مدت زمان غوطه‌وری نمونه در محلول تبدیلی وابسته است. در پژوهش دیگری مونته مور و همکارانش [۴۴]، فیلم تبدیلی به دست آمده از غوطه‌وری آلیاژ منیزیم AZ31 را در محلول‌های تبدیلی نمک‌های مختلف سریم سه ظرفیتی شامل نیترات سریم، کلرید سریم، سولفات سریم و فسفات سریم، با غلظت  $10^{-2} \times 0.1$  مولار و pH حدود ۶ مورد مطالعه قرار دادند. ترکیبات شیمیایی فیلم‌های تبدیلی را توسط آزمون‌های طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X و نیز رفتار خوردگی آن‌ها را با کمک آزمون‌های پلاریزاسیون و پتانسیل مدار باز<sup>۴</sup> بررسی کردند. نتایج نشان داد که نوع ترکیبات شیمیایی و میزان محافظت در برابر خوردگی، به نوع نمک‌های سریم به کار برده شده

<sup>1</sup> Rude

<sup>2</sup> Montemor

<sup>3</sup> X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

<sup>4</sup> Open circuit potential (OCP)

<sup>5</sup> X-ray power diffraction (XRD)

<sup>6</sup> Micro Raman spectroscopy (MRS)

<sup>7</sup> Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

<sup>8</sup> Castano

## مقاله

حضور اکسیدهای زیرکونیم و مقادیر کمی از اکسید/هیدروکسیدهای آهن در فیلم تبدیلی بود، ضمن این که در پوشش زیرکونیم حاوی غلظت بهینه منگنز، هیچ پیکی از منگنز وجود نداشت. علاوه بر این، ویژگی‌های چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی پوشش تبدیلی زیرکونیم در حضور و عدم حضور یون‌های منگنز، مورد ارزیابی قرار گرفت و معلوم شد بالاترین چسبندگی و مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه اپوکسی اعمال شده بر روی پوشش زیرکونیم پاک از یون‌های منگنز بوده است. بنابراین آن‌ها دریافتند که اگر چه یون‌های منگنز سبب اصلاح ویژگی‌های پوشش تبدیلی شد، نتوانست ویژگی‌های ضدخوردگی و چسبندگی پوشش آلی را بهبود بخشد. هیکال<sup>۳</sup> و همکارانش [۴۹]، از نمک نیترات سریم به‌عنوان افزودنی جهت بالابردن مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم AM60 در محلول کلرید سدیم ۰/۱ مولار استفاده کردند.

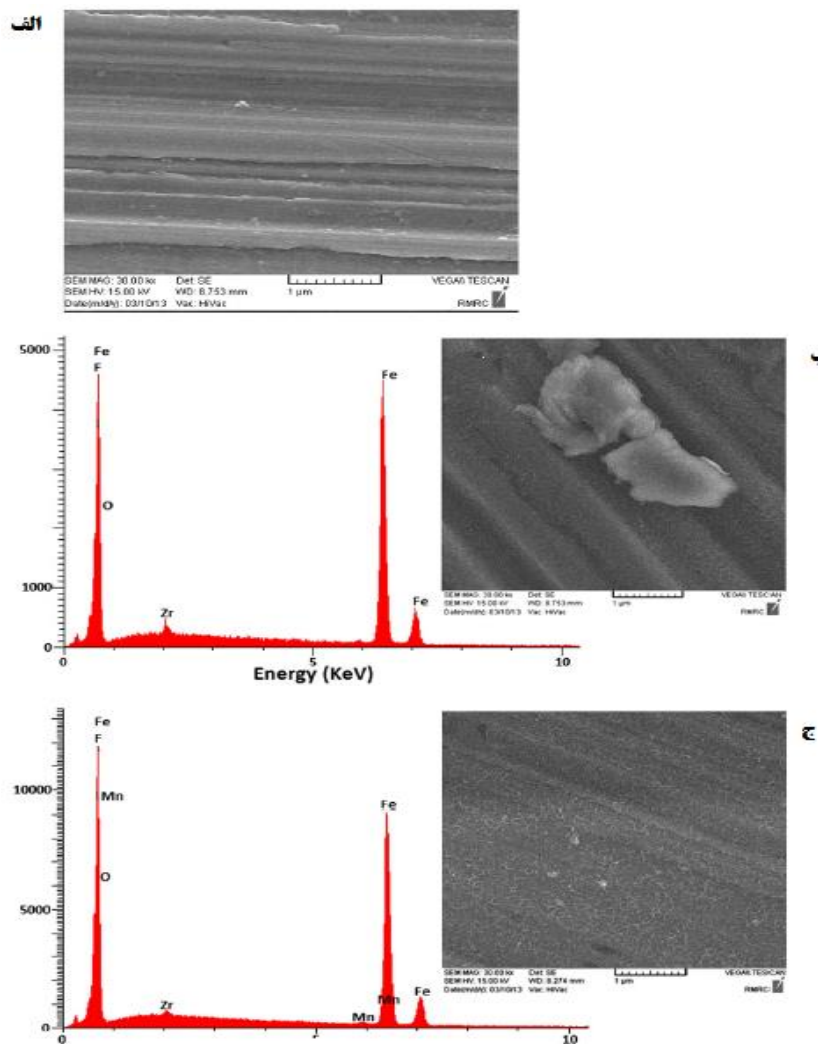
کاتیون‌های منگنز، به ویژه با غلظت ۷ گرم در لیتر، به طور چشمگیری افزایش یافت و پوشش فسفات روی متراکم با کمترین روزنداری بر روی فولاد نرم ایجاد شد.

در پژوهشی دیگر، حسینی و همکارانش [۴۸] اثر افزودنی سولفات منگنز را با غلظت‌های مختلف بر روی مقاومت به خوردگی، ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی پوشش تبدیلی هگزافلورورو زیرکونیک اسید رسوب داده شده بر روی زمینه فولادی مورد مطالعه قرار دادند. بنابر نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی<sup>۱</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup>، پوشش تبدیلی زیرکونیم - منگنز با غلظت بهینه ۰/۰۱ گرم در لیتر منگنز بود (شکل ۶). با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی به ترتیب، کمترین چگالی جریان خوردگی و بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش تبدیلی زیرکونیم در بردارنده یون‌های منگنز بود. نتایج طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X بیانگر

<sup>3</sup> Heakal

<sup>1</sup> Atomic Force Microscopy (AFM)

<sup>2</sup> Scanning electron microscope (SEM)



شکل ۶- تصاویر ریخت‌شناسی (الف) فلز بدون پوشش (ب) فلز با پوشش تبدیلی هگزافلورورو بدون اسیدج) فلز با پوشش تبدیلی هگزافلورورو با زیرکونیک اسید [۴۸].



دریافتند همه پوشش‌ها مقاومت به خوردگی زیرآیند منیزیمی را افزایش داده و سبب جابه‌جایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت شده است (شکل ۷). ولی، پوشش حاصل از غوطه‌وری به مدت زمان ۱۰ دقیقه دارای کمترین چگالی جریان خوردگی و مثبت‌ترین پتانسیل خوردگی بوده و در نتیجه مقاومت بالاتری در برابر خوردگی از خود نشان داد.

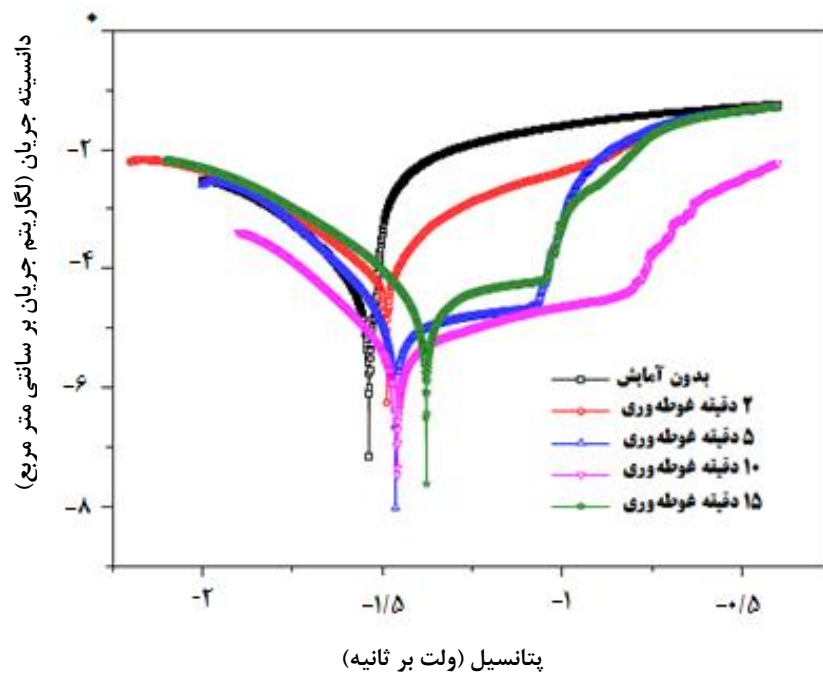
امینی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ [۵۲، ۵۳]، عملکرد محافظت از خوردگی و ویژگی‌های چسبندگی پوشش اپوکسی پلی‌آمید را بر روی زمینه‌های فولادی St-37 آماده‌سازی شده با پوشش‌های تبدیلی سریم و سریم-زینک فسفات مورد مطالعه قرار دادند. به این منظور، آن‌ها نمونه‌های فولادی را به دو روش متفاوت آماده‌سازی کردند. به این ترتیب که در روش اول یک مجموعه از نمونه‌های فولادی را فقط با پوشش تبدیلی زینک فسفات نمونه‌ها را پس آمایش کردند. در پایان، پوشش اپوکسی پلی‌آمید را بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده اعمال کردند. ریخت شناسی سطح، ترکیب مواد و انرژی سطح نمونه‌های آماده‌سازی شده با پوشش‌های تبدیلی سریم و سریم-زینک فسفات را به ترتیب با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X و زاویه‌ی تماس مورد ارزیابی قرار دادند و ویژگی‌های چسبندگی و عملکرد محافظت از خوردگی پوشش اپوکسی پلی‌آمید را به ترتیب با کمک آزمون‌های PULL-Off و طیف‌سنجی ایمپدانس الکتروشیمیایی بررسی کردند. آن‌ها در سطح فیلم سریم ذرات کلوخه‌مانند به همراه مقداری نواحی پرروزن مشاهده کردند. در حالی که ریخت‌شناسی فیلم سریم پس‌آمایش شده با زینک فسفات به طور چشمگیری دگرگون شده بود. به این ترتیب که از میزان روزن‌داری سطح فیلم کم شده بود و میزان زبری سطح افزایش یافته بود.

آن‌ها دریافتند، افزایش غلظت سریم تا غلظت بهینه ۱/۰ میلی مولار و با زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه، سبب کاهش قابل توجه دانسیته‌ی جریان خوردگی و جابه‌جایی پتانسیل خوردگی و نیز، پتانسیل نقطه شکست به سمت مقادیر مثبت شد. که با توجه به نتایج برآمده از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، به دلیل تشکیل فیلم تبدیلی ضخیم‌تر و متراکم‌تر بر روی زیرآیند و کاهش حمله‌ی گونه‌های مهاجم کلراید بود.

گائو<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۰]، اثر هم افزایی پوشش‌های تبدیلی سریم و فیتیک اسید<sup>۲</sup> را بر روی زمینه‌ی آلیاژ منیزیم AZ31B بررسی کرده و دریافتند، فیلم پوشش تبدیلی سریم-فیتیک اسید نسبت به فیلم تبدیلی فیتیک اسید یکنواخت‌تر بوده و از عناصر اکسیژن، کربن، فسفر، منیزیم، آلومینیم و سریم تشکیل شده است و نیز، مقدار کمی هیدروکسید سریم در سطح فیلم مشاهده شد. به‌علاوه، پوشش تبدیلی سریم-فیتیک اسید دارای چگالی جریان خوردگی کمتر بوده و در نتیجه مقاومت به خوردگی بیشتری از خود نشان داد.

در تحقیقی مشابه مو<sup>۳</sup> و همکارانش [۵۱]، پوشش تبدیلی مولیبدن-سریم را با pH حدود ۲/۵، در دمای اتاق و با زمان‌های غوطه‌وری ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 نشان‌دادند. به کمک آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X معلوم گردید، فیلم مولیبدن-سریم بیشتر بی‌شکل بوده و شامل ترکیبات شیمیایی تری‌اکسی مولیبدن، دی‌اکسید مولیبدن، دی‌اکسید سریم، تری‌اکسید سریم، اکسید منیزیم و هیدروکسید منیزیم بود. همچنین، آن‌ها توسط آزمون پلاریزاسیون

<sup>1</sup> Gao  
<sup>2</sup> Phytic acid  
<sup>3</sup> Mu



شکل ۷- نمودار پتانسیل جریان پوشش تبدیلی مولیبدن-سریم با زمان‌های غوطه‌وری ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 [۵۱].

## مقاله

بهبود چسبندگی لایه اعمالی بعدی، کاربری آسان و به‌صرفه بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین، این پوشش‌ها مانند یک سد فیزیکی میان زیرلایه و محیط عمل می‌کنند و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی، چسبندگی پوشش آلی را به زیرآیند فلزی بهبود می‌بخشند. انواع گوناگون این پوشش‌ها با ویژگی‌های متفاوت برای فلزات مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. پوشش تبدیلی کرومات یکی از مهم‌ترین این پوشش‌ها است که کاهش سرعت خوردگی پذیرفتنی را بر روی سطح منیزیم در بر دارد. اما استفاده از این پوشش‌ها به دلیل سمیت بالای ترکیبات کرم شش ظرفیتی و سرطان‌زا بودن آن‌ها در حال محدود شدن است. از این روی، پوشش‌های تبدیلی سازگار با محیط‌زیست در حال جایگزین شدن هستند. انواع گوناگون پوشش‌های تبدیلی مانند فسفات، فسفات/پرمنگنات، فلوراید، استانات، اسید فیتیک و عناصر خاکی کمیاب بر پایه پوشش‌های تبدیلی در حال ظهور برای استفاده به جای پوشش‌های تبدیلی کرومات است.

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

آزمون طیف‌سنجی الکترون نوری پرتوی X وجود ترکیبات اکسید سریم و هیدروکسید سریم را در فیلم سریم و ترکیبات هیدروکسید روی و فسفات روی را در فیلم سریم - فسفات روی تایید کرد. پوشش تبدیلی سریم و سریم - زینک فسفات، هر دو زاویه تماس را کاهش دادند و میزان انرژی سطحی را افزایش دادند. اما کوچک‌ترین زاویه تماس مربوط به نمونه‌ی آماده‌سازی شده با پوشش سریم - زینک فسفات بود. از سوی دیگر، چسبندگی پوشش اپوکسی پلی آمید اعمال شده بر روی نمونه‌های آماده‌سازی شده با پوشش‌های تبدیلی افزایش یافت. ولی بیشترین چسبندگی به سطح زیرآیند مربوط به نمونه آماده‌سازی شده با پوشش سریم - زینک فسفات بود. همچنین، نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش تبدیلی سریم - زینک فسفات میزان مقاومت در برابر خوردگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی نمونه‌های فولادی را از دو راه جلوگیری از انجام واکنش‌های کاتدی در فصل مشترک پوشش - فلز و نیز جلوگیری از جدایش پوشش از سطح زیرآیند فولادی در محیط خورنده، بهبود بخشیده است [۵۲، ۵۳].

## ۵- نتیجه‌گیری

تلاش‌های فراوانی توسط پژوهشگران برای بهبود ویژگی‌های ضد خوردگی و کاهش واکنش‌پذیری فلزات انجام شده است که می‌توان آندایزینگ، آبکاری الکتریکی، آبکاری بدون جریان برق، کاشت یون، پوشش‌های تبدیلی و پوشش‌های آلی را نام برد. از میان فناوری‌های اصلاح سطحی نام‌برده شده، پوشش‌های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز،

## ۶- مراجع

- P. Roberge, "Handbook of Corrosion Engineering 2", McGraw Hill Professional, 2012.
- G. Chilingar, R. Mourhatch, G. Al-Qahtani, "Fundamentals of Corrosion and Scalling- A Handbook for Petroleum and Environmental Engineers", Chapter 8: Economics of Corrosion, Gulf Publishing Company, 2008.
- S. D. Cramer, B.S. Covino, "Corrosion: fundamentals, testing and protection", Astm International, 13, 2013.
- H. H. Uhlig, "The Cost of Corrosion to the United States", Corros. 6, 29-33, 1950.
- D. T. Oloruntoba, "Corrosion Inhibition of Water Hyacinth on Steel in a Chloride Environment", Cjasr, 2, 6-16, 2013.
- R. Bhaskaran, N. Palaniswamy, N.S. Rengaswamy, M. Jayachandran, "Review of Differing Approaches Used to Estimate the Cost of Corrosion and Their Relevance in the Development of Modern Corrosion Prevention and Control Strategies", Anti-Corros. Method. M. 52, 29-41, 2005.
- G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, J. H. Payer, "Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States", FHWARD- 01156, Washington, D.C, 2002.
- H. Hoche, S. Grob, M. Oechsner, "Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved Corrosion properties", Surf. Coat. Tech. 259, 102-108, 2014.
- K. Kyziol, S. Kluska, M. Janus, M. Sroda, W. Jastrzebski, L. Kaczmarek, "Chemical composition and selected mechanical properties of AL-Zn alloy modified in plasma conditions by RF CVD", Appl. Surf. Sci, 311, 32-39, 2014.
- M. Miyake, H. Fujii, and T. Hirato, "Electroplating of Al on Mg alloy in a dimethyl sulfone-aluminum chloride bath", Surf. Coat. Tech. 277, 160-164, 2015.
- J. Sudagar, J. S. Lian, X. M. Chen, L. Peng, Y. Q. Liang, "High Corrosion resistance of electroless Ni-P with chromium-free conversion pre-treatments on AZ91 D magnesium alloy", Trans. Nonferr. Metal. Soc. 21, 921-928, 2011.
- L. Hongxi, X. Qian, X. Damiin, L. Bo, M. Chunlei, "Microstructure and Corrosion resistance of AZ91 D magnesium alloy treated by hybrid ion implantation and heat treatment", Vac. 89, 233-237, 2013.
- R. G. Hu, S. Zhang, J. F. Bu, C. J. Lin, G. I. Song, "Recent progress in Corrosion protection of magnesium alloys by organic coating", Prog. Org. Coat. 73, 129-141, 2012.
- A. H. Tullo, "Paints and coatings: Industrial coatings market is beginning to recover as comoanies mull new markets and technologies" Chem. Engin. New. 82, 25-31, 2004.
- C. Challener, "Corrosion prevention in paints and coatings", J. Coat. Technol. Res. 2, 42-47, 2005.
- Y. Liu, P. Skeldon, G. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, "Anodic film growth on an Al-21 at.% Mg alloy", Corr. Sci. 44, 1133-1142, 2002.
- Y. I. Choi, S. Salman, K. Kuroda, M. Okido, "Synergistic Corrosion protection for AZ31 Mg alloy by anodizing and

- stannate post-sealing treatments", *Electrochem. Act.* 97, 313-319, **2013**.
18. K. Yang, M. Ger, W. Hwu, Y. Sung, Y. Liu, "Study of vanadium-based chemical conversion coating on the Corrosion resistance of magnesium alloy", *Mater. Chem. Phys.*, 101, 480-485, **2007**.
  19. L.y. Niu, J. X. Lin, L. Yong, Z. M. Shi, L. C. Xu, "Improvement of anticorrosion and adhesion to magnesium alloy by phosphate coating formed at room temperature", *T. Nonferr. Metal. Soc.* 20, 1356-1360, **2010**.
  20. A. L. Rudd, C. B. Breslin, and F. Mansfeld, "The Corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium", *Corr. Sci.* 42, 275-288, **2000**.
  21. J. Gailen, E. Vaughan, "Protective Coatings for Metals, Charles Griffin & Co", Ltd, London, **1979**.
  22. I. Suzuki, "Corrosion-Resist Coatings", CRC Press, **1989**.
  23. K. Ogle and R. G. Buchheit, "Corrosion coatings", Encyclopedia of electrochemistry, **2007**.
  24. K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gosele, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hard Anodization", *American Chem. Soc. Nano.* 2, 302-310, **2008**.
  25. P. Pokorny, "Efficiency of conversion coatings against activation of galvanized steel in model concrete pore solutions", *Koro. Ochr. Mater.* 57, 115-126, **2013**.
  26. M. Amin, F. Zaludin, "A brief review of calcium phosphate conversion coating on magnesium and its alloys", *AIP Conference Proceedings*, **2016**.
  27. Y. Su, L. Niu, Y. Lu, J. Lian, G. Li, "Preparation and Corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy", *J. Electrochem. Sci. Te.* 160 536-541, **2013**.
  28. S. Maddela, M. O'Keefe, Y. M. Wang, H. H. Kuo, "Influence of surface pretreatment on coating morphology and corrosion performance of cerium-based conversion coatings on AZ91D alloy", *Corr.* 66, 115006-115008, **2010**.
  29. D. K. Heller, W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, "The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al2024-T3," *Corr. Sci.* 52, 360-368, **2010**.
  30. W. Pinc, S. Geng, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz, T. O'Keefe, "Effects of acid and alkaline based surface preparations on spray deposited cerium based conversion coatings on Al2024-T3," *App. Surf. Sci.* 255, 4061-4065, **2009**.
  31. W. Pinc, S. Maddela, M. O'Keefe, and W. Fahrenholtz, "Formation of subsurface crevices in aluminum alloy 2024-T3 during deposition of cerium-based conversion coatings," *Surf. Coat. Technol.* 204, 4095-4100, **2010**.
  32. C. Wang, F. Jiang, and F. Wang, "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel," *Corr. Sci.* 46, 75-89, **2004**.
  33. M. Arenas, C. Casado, V. Nobel-Pujol, J. de Damborenea, "Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized reinforcing steel," *Cemen. Conc. Comp.* 28, 267-275, **2006**.
  34. Y. Kobayashi, Y. Fujiwara, "Effect of SO 4<sup>2-</sup> on the corrosion behavior of cerium-based conversion coatings on galvanized steel," *Electrochim. Act.* 51, 4236-4242, **2006**.
  ۳۵. ا. درمیانی، غ. ر. راشد، د. زارعی، "پوشش های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش های تبدیلی کرومات و اثر نمک های عناصر کمیاب خاکی بر عملکرد آن ها"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱، ۹-۲۰، ۱۳۹۱.
  36. R. Phillips, J. Kish, "Nature of surface film on matrix phase of Mg alloy AZ80 formed in water," *Corr.* 69, 813-820, **2013**.
  37. M. Taheri, R. Phillips, J. Kish, G. Botton, "Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS," *Corros. Sci.* 59, 222-228, **2012**.
  38. M. Taheri, J. Kish, "Nature of surface film formed on Mg exposed to 1M NaOH," *J. Electrochem. Soc.* 160, 36-41, **2013**.
  39. R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, "Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings," *Corr.* 58, 3-14, **2002**.
  40. A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld, "The Corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium", *Corr. Sci.* 42, 275-288, **2000**.
  41. D. C. Chen, J. F. Wu, Y. Q. Liang, S. I. Ye, W. F. Li, "Preparation of cerium oxide based environment-friendly chemical conversion coating on magnesium alloy with additives," *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 21, 195-1910, **2011**.
  42. H. Su, W. Li, C. Lin, "Effect of acid pickling pretreatment on the properties of cerium conversion coating on AZ31 magnesium alloy," *J. Electrochem. Soc.* 159, 29-225, **2013**.
  43. M. Montemor, A. Simoes, M. Carmezim, "Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection", *Appl. Surf. Sci.* 253, 6922-6931, **2007**.
  44. M. Montemor, A. Simoes, M. Ferreira, and M Carmezim, "Composition and Corrosion resistance of cerium conversion films on the AZ31 magnesium alloy and its relation to the salt anion", *Appl. Surf. Sci.* 254, 1806-1814, **2008**.
  45. A. Zuleta, E. Correa, C. Villada, M. Sepulveda, J. Castano, F. Echeverria, "Comparative study of different environmentally friendly (Chromium-free) methods for surface modification of pure magnesium", *Surf. Coat. Technol.* 205, 5254-5259, **2011**.
  46. C. E. Castano, M. J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, "Microstructural evolution of cerium-based coatings on AZ31 magnesium alloys", *Surf. Coat. Technol.* 246, 77-84, **2014**.
  47. N. Rezaee, M. Attar, B. Ramezanzadeh, "Studying Corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn<sup>2+</sup> on mild steel", *Surf. Coat. Technol.* 236, 361-367, **2013**.
  48. R. M. Hosseini, A. Sarabi, H. E. Mohammadloo, M. Sarayloo, "The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating", *Surf. Coat. Technol.* 258, 437-446, **2014**.
  49. F. E. T. Heakal, O. Shehata, N. Tantawy, "Enhanced corrosion resistance of magnesium alloy AM60 by cerium (III) in chloride solution," *Corr. Sci.* 56, 95-88, **2012**.
  50. H. Gao, H. Tan, J. Li, Y. Wang, J. Xun, "Synergistic effect of cerium conversion coating and phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy," *Surf. Coat. Technol.*, 212, 32-36, **2012**.
  51. S. Mu, J. Du, H. Jiang, and W. Li, "Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy," *Surf. Coat. Technol.* 254, 364-370, **2014**.
  52. H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, "The Corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings", *Corr. Sci.* 94, 466-477, **2015**.

۵۳. ا. ساعی، م. سلامی، ر. امینی، ب. رمضانزاده، پایان نامه کارشناسی ارشد، رشته مهندسی پلیمر-گرایش صنایع رنگ، "بررسی خواص ضد خوردگی و مورفولوژیکی پوشش تبدیلی پایه سریم حاوی بازدارنده و ترکیبات سطح فعال ضد خوردگی بر روی زمینه منیزیمی آلیاژ AZ31"، آذر ۱۳۹۴.