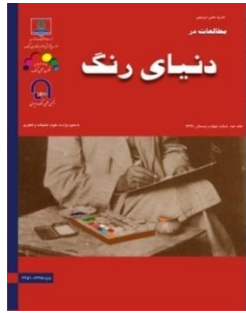


# مقاله پذیرفته شده



## بهبود ترک پذیری در پوشش های تبدیلی بر پایه ی عناصر خاکی کمیاب

سید علی نظامزاده، رضا امینی، پونه کاردر

[JSCW-2312-1185](#)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲-۱۰-۰۵

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲-۱۲-۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲-۱۲-۲۶

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

س.ع. نظامزاده، ر. امینی، پ. کاردر، " بهبود ترک پذیری در پوشش های تبدیلی بر پایه ی عناصر خاکی کمیاب"، نشریه علمی

مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2312-1185، ۱۴۰۲.

این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

# مقاله پذیرفته شده

## بهبود ترک پذیری در پوشش های تبدیلی بر پایه ی عناصر خاکی کمیاب

سید علی نظام زاده<sup>۱</sup>، رضا امینی<sup>۲\*</sup>، پونه کاردر<sup>۲\*\*</sup>

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

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

\*amini-re@icrc.ac.ir

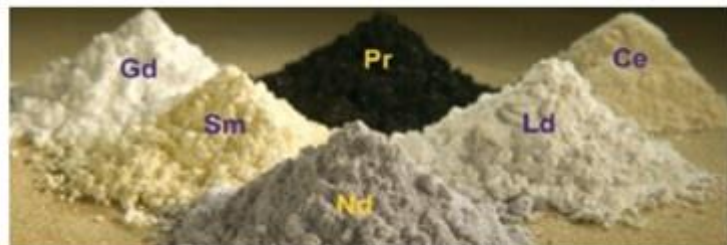
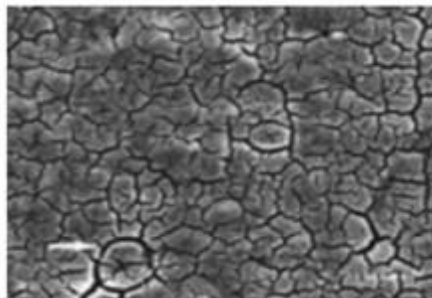
\*\* kardar@icrc.ac.ir

### چکیده

محافظت در برابر خوردگی فلزات، سال ها دغدغه ی پژوهشگران بوده است. در نتیجه برای گسترش کاربرد فلزات، از روش های گوناگونی برای افزایش مقاومت به خوردگی آن ها استفاده می شود. در این پژوهش، از میان فناوری های اصلاح سطحی، پوشش های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز، بهبود چسبندگی لایه ی اعمالی بعدی، کاربری آسان و به صرفه بودن، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین این پوشش ها مانند یک سد فیزیکی میان زیرلایه و محیط عمل می کنند و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی، چسبندگی پوشش آلی به زیرآیند فلزی را بهبود می بخشند. در سال های اخیر تلاش شده است تا با اضافه نمودن انواع افزودنی ها، ویژگی های پوشش های تبدیلی بر روی سطوح فلزی بهبود داده شود. در این راستا افزودنی ها به صورت عناصر خاکی کمیاب (به دلیل سازگاری با محیط زیست) به پوشش تبدیلی افزوده شدند تا مقاومت آن را در برابر خوردگی افزایش دهد. اما عیب بزرگ این پوشش ها، تشکیل ترک در پوشش نهایی است. در این تحقیق، به بررسی راه حل برای از بین بردن ترک در پوشش های تبدیلی، پرداخته شده است.

**واژه های کلیدی:** پوشش های ضد خوردگی - عناصر کمیاب خاکی - پوشش های تبدیلی - آماده سازی سطح - ژلاتین - کیتوسان.

### چکیده تصویری



## Crack Modification in Rare Earth Based Conversion Coatings

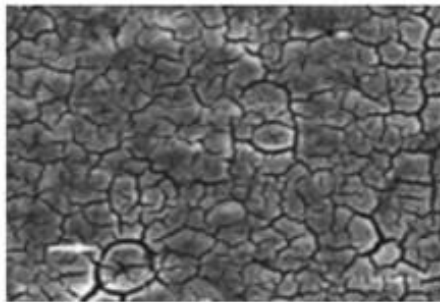
Seyed Ali Nezamzadeh, Reza Amini, Pooneh Kardar

1- 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, the effect of adding rare earth elements to improve conversion coatings and their corrosion protection is studied. But the main issue of these coatings are producing small cracks in final coating. Therefore, in this paper, the approach is to eliminate the cracks are investigated.

**Key words:** Anticorrosive coatings, Conversion coatings, Rare earth elements, Surface treatment, Gelatin, Chitosan.



# مقاله پذیرفته شده

## ۱- مقدمه

کشورهای توسعه یافته هر سال حدود ۳ درصد از تولید ملی خود را به دلیل تخریب ناشی از خوردگی از دست می دهند. اثرات خوردگی، زندگی روزانه‌ی ما را نه تنها از نظر اقتصادی بلکه از نظر حوادث خطرناک زندگی تحت تاثیر قرار می دهند. سازه‌های مهندسی شامل پل‌ها، خطوط لوله، مخازن، خودروها، هواپیماها و کشتی‌ها که می توانند به شدت آسیب ببینند و با خوردگی تخریب شوند. متداول ترین محیط‌های ایجادکننده خوردگی، رطوبت اتمسفر، آب‌های طبیعی و محلول‌های ساخت بشر هستند. خوردگی یک پدیده‌ی مخرب است که سالانه هزینه‌ی بسیار بر صنایع تحمیل می کند. فلزات و آلیاژها از قبیل استیل، آلومینیوم، مس و منیزیم در محیط‌های خوردنده‌ی نفوذپذیر بسیار مستعد خوردگی هستند. برای این منظور در دهه‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای برای افزایش طول عمر آن‌ها انجام شده است. خوردگی یک واکنش الکتروشیمیایی نامطلوب است که منجر به هدر رفت مواد در تجهیزات صنعتی می شود [۱].

چندین روش برای حفاظت فلزات از خوردگی به کار برده می شود و سرعت خوردگی‌شان را کاهش می دهد [۲]. روش‌هایی از قبیل حفاظت کاتدی، اصلاح سطحی، پوشش‌های آلی و معدنی و بازدارنده‌ها برای عقب‌انداختن خوردگی موثرند. تشکیل پوشش روشی مفید برای حفاظت سطوح فلزی از خوردگی است. پوشش، تماس مستقیم الکترولیت/محلول‌های خوردنده با سطوح فلزی را محدود می کند. این پوشش‌ها یک حفاظت انسدادی برای گونه‌های خوردنده ایجاد می کنند. پوشش‌ها نسبت به گونه‌های خوردنده از قبیل آب، اکسیژن و یون‌ها، به صورت اسمزی عمل می کنند، نفوذ چنین اجزایی درون پوشش منجر به تخریب آن در طولانی مدت می شود. یون‌های هیدروکسیل ایجادشده در نواحی کاتدی موجب بالا رفتن pH می شود که چسبندگی را می کاهش دهد. به این منظور دانشمندان زیادی تلاش کردند تا چسبندگی این پوشش‌ها را بالا ببرند [۳].

در فرایند تبدیل شیمیایی سطح، سطح مواد فلزی ابتدا آغشته به یک پوشش/فیلم سطحی برای ایجاد پوشش سطحی می شود. چنین پوششی می تواند به میزان کافی ویژگی ضد خوردگی فلزات را بهبود دهد و چسبندگی لایه‌های رنگ که بعد از پوشش اعمال می شوند، بهتر کند. اصلاح شیمیایی توسط پوشش‌های تبدیلی به عنوان یک راهبرد رایج برای رسیدن به مقاومت خوردگی در مقابل محیط‌های خوردنده است. پوشش‌های تبدیلی به فیلم‌های چسبنده، غیرمحلول و آمورف یا کریستالی که به وسیله‌ی واکنش الکتروشیمیایی بین سطح فلز و محلول تشکیل می گردند، گفته می شود. پوشش تبدیلی می تواند بین پوشش و سطح فلز عمل کند و باعث افزایش زبری سطح و میزان انرژی آزاد سطح شود. بنابراین شرایط عالی برای برهم کنش پوشش و سطح فلز فراهم می شود. به علاوه حضور پوشش تبدیلی در انتقال الکترون بین نواحی آندی و کاتدی، محدودیت ایجاد می کند. در نتیجه چسبندگی پوشش به سطح فلز افزایش و خوردگی کاهش می یابد. کیفیت پوشش‌های تبدیلی با چند فاکتور از قبیل ترکیب سطح فلز، اجزای محلول، غلظت پوشش تبدیلی، pH، زمان غوطه‌وری و هم‌زدن می تواند اندازه‌گیری شود. این پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی انواع مختلفی از مواد هستند که شامل کرومات‌ها، فسفات‌ها، پرمگنات‌ها، فسفات‌ها، فلوریدها و عناصر کمیاب خاکی هستند [۴]. این پوشش‌ها به دلیل این که سطح فلز را به سطح مقاوم به خوردگی تبدیل می کنند تا راحت تر به سطح بالایی بعدی بچسبند، تبدیلی گفته می شوند. پوشش‌های تبدیلی مقاوم به خوردگی موثر، غیر قابل نفوذ نسبت به گازها و مایعات، خنثی و غیر قابل حل، مقاوم به تخریب‌های مکانیکی، خود ترمیم، دوست‌دار محیط زیست و به صرفه هستند. برخلاف حفاظت خوردگی مناسب، خواص انسدادی و خودترمیمی که کرومات‌ها دارند، در بسیاری از کشورها به کار بردن آن‌ها به علت سمی بودن ترکیبات آن ممنوع یا محدود شده است. فشارهای قانونی و ممنوعیت استفاده از ترکیبات کروم، دانشمندان را مجبور به یافتن جایگزین مناسب کرد [۴]. هم‌چنین عملکرد فیلم‌های فسفات به اندازه‌ی کرومات‌ها مناسب نیستند و سمیت کم، آن‌ها را کاربردی می کند. با این وجود، دمای بالای مورد نیاز حمام تبدیلی در کنار حلالیت کمشان در آب، منجر به تولید رسوب سنگین می شود که این سامانه، اقتصادی و به صرفه نیست. پس یافتن روش اصلاح تبدیلی غیرکرومیک و دوست‌دار محیط زیست به جای اصلاح کرومات‌ها، ضروری است.

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

کاتیون‌های کمیاب خاکی برای کنترل خسارت‌های ناشی از خوردگی استفاده می شوند. در مطالعات اولیه نشان داده شد که سریم و پراسودیموم اثر ممانعت بیشتری نسبت به دیگر فلزات کمیاب خاکی دارند. با استفاده از فناوری رویین کردن عناصر خاکی، پوشش تبدیلی عناصر کمیاب با اثر ضد خوردگی خوب می تواند روی سطح فلز به دست آید و مقاومت خوردگی مواد فلزی به اندازه کافی بهبود می یابد [۵]. عناصر کمیاب با موفقیت، جایگزین زیست‌سازگار پوشش‌های بر پایه‌ی کرومات‌ها شدند. فناوری تبدیلی عناصر کمیاب خاکی برای مطالعه‌ی مقاومت آب‌گریزی فلزات مختلف به کار می رود و به عنوان بهترین جایگزین برای کرومات است. کمپلکس‌های عناصر کمیاب خاکی از قبیل ترکیب‌های دارای سریم و لانتانیم در pH بزرگ‌تر از ۱۰، تمایل به تشکیل ترکیبات اکسیدی/هیدروکسیدی دارای سریم و لانتانیم دارند، بنابراین می توانند از سطوح در حال خوردگی از واکنش‌های کاتدی جلوگیری کنند.

از مطالعات انجام‌شده به وضوح مشخص است که تمام پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی دارای نقص ساختاری ترک‌چه‌های میکرونی هستند و تعداد کمی از مطالعات برای کاهش این مشکل راه‌کار ارائه دادند [۶]. در این پژوهش، استفاده از مواد و

# مقاله پذیرفته شده

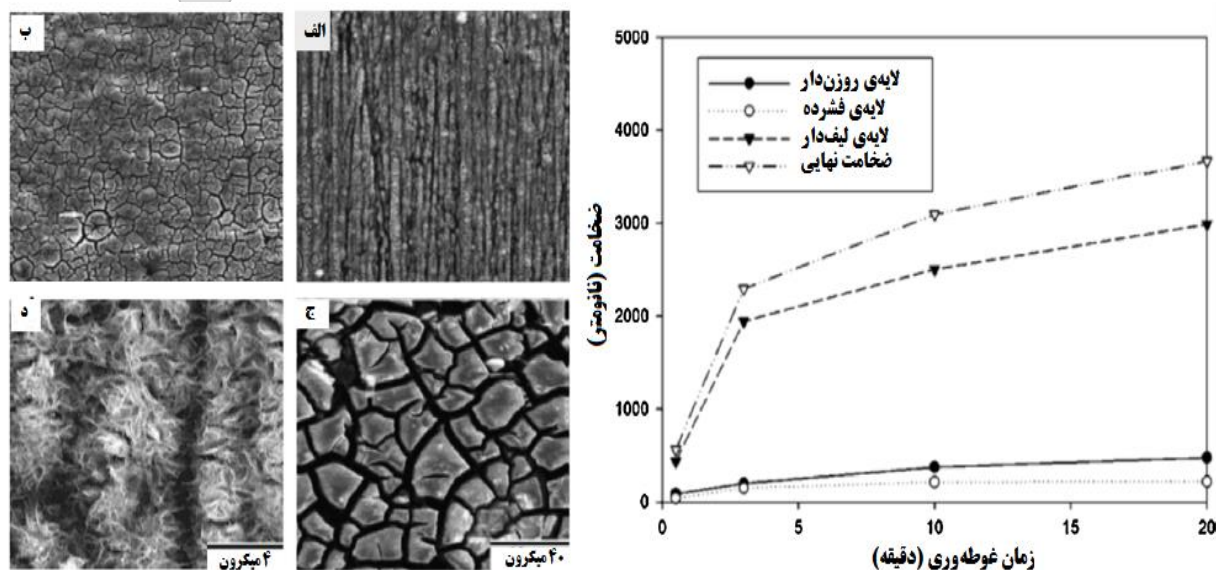
راه‌حل‌های گوناگون برای ازبین‌بردن ترک در پوشش‌های تبدیلی، بررسی شده است.

## ۲- پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی

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

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

به طور معمول، میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویرهای پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی عناصر خاکی کمیاب، یک ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده را نشان می‌دهد و این تفاوت با تفاوت موجود در شرایط آزمایشی به‌کاررفته و دوره‌های پیش از آماده‌سازی و پس از آن فرق دارد. لین<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که پس از نیم دقیقه غوطه‌وری در حمام سریم، سطح منیزیم با ذره‌های جزیره‌مانند لکه‌دار شد (شکل ۱). پس از یک دقیقه با پیدایش ریزترک‌های بی‌شمار، سطح به طور کامل پوشانده شد [۱۲]. پس از گذشت سه دقیقه از ته‌نشست، یک پوشش ضخیم با عرض‌های بزرگ‌تر شکاف شکل گرفته و خراش سطح را به طور کامل پوشانده است (شکل ۱ ب). شمار زیادی ریزترک در هر بخش ترک‌خورده دیده شد. با افزایش بیشتر زمان ته‌نشست، ترک‌های بزرگ‌تر دیده شد (شکل ۱ ج). با این حال، تصویرهای میکروسکوپ نوری آن‌ها، ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده را نشان نمی‌دهد و این امر نشانگر آن است که ترک‌ها در هنگام رشد پوشش پدیدآوری نمی‌شوند، بلکه در هنگام فرایند خشک‌شدن هستند. روی‌هم‌رفته، ترک‌های سطحی در پوشش‌های تبدیلی به تبخیر آب و جمع‌شدگی حجم وابسته و تنش بستگی دارد. این چشم‌داشت وجود دارد که یک پوشش ضخیم‌تر، ترک‌خوردگی سخت‌تری ایجاد کند و این امر منجر به جداسدن اندک پوشش از سطح می‌شود. انتظار می‌رود که ریخت‌شناسی سطح ترک‌خورده، مایه‌ی کاهش پایداری پوشش در محیط‌های مهاجم و از این رو ناپایداری در برابر خوردگی شود. به طور معمول، دمای بالاتر پوشش ممکن است به ایجاد ریزترک‌های بزرگ‌تر منجر شود. نمای نزدیک از پوشش شکل‌گیری شده پس از ۲۰ دقیقه ته‌نشست نیز در شکل ۱ نشان داده شده است. این تصویر، الیاف نانو اندازه‌ی درهم‌تنیده را نشان می‌دهد. لی<sup>۲</sup> و همکارانش نشان داده‌اند که نانوذره‌های کروی با قطر ۳۰۰ نانومتر در زمان غوطه‌وری آغازین گسسته‌وار روی سطح آلیاژ قرار می‌گیرند [۱۳]. با این حال، پس از پنج دقیقه غوطه‌وری، تجمع‌های روزن‌دار نانوذره با ریخت‌شناسی مانند لانه زنبور شکل‌گیری شد. با افزایش زمان ته‌نشست به ده دقیقه، رشد گره‌های نانوذره‌های تازه و شکل‌گیری ریخت‌شناسی سطح گل‌کلم‌مانند رخ داد.



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

<sup>1</sup> Lin  
<sup>2</sup> lei

# مقاله پذیرفته شده

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

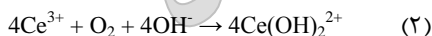
لی و همکارانش هم‌چنین نشان دادند که پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ منیزیم دارای ساختار دولایه (لایه‌ی سطحی و لایه‌ی درونی) است که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی نشان داده شده است [۱۳]. چسبندگی میان لایه‌ی سطحی و لایه‌ی درونی نسبت به لایه‌ی درونی و سطح فلز بسیار سست‌تر است. لایه‌ی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

## ۱-۲- ساز و کار شکل‌گیری

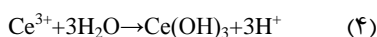
آماده‌سازی پوشش تبدیلی با یک زنجیره از واکنش‌های حل‌پذیری، اکسایش، کاهش و ته‌نشست (رسوب) انجام می‌شود. مشخص شده است که بازدارندگی خوردگی توسط نمک‌های سریم با ته‌نشست (رسوب) اکسیدهای سریم یا هیدروکسیدها بر روی مکان‌های کاتدی همراه است و به نوبه‌ی خود، اثر بندآوری را کاهش می‌دهد و باعث کاهش واکنش‌های احیا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



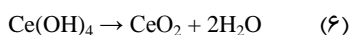
همان‌گونه که در ابتدا گفته شد سریم می‌تواند در محلول به صورت گونه‌های سه‌ظرفیتی یا سریم چهارظرفیتی وجود داشته باشد. در هنگام شکل‌گیری گونه‌های محلول کاتیون سریم هیدروکسید، اکسایش سریم سه‌ظرفیتی رخ می‌دهد. گونه‌های محلول سرانجام می‌توانند به عنوان سریم اکسید آب‌پوشیده ته‌نشست کنند (معادله‌ی ۲ و ۳)



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



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



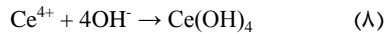
مونتیمور<sup>۲</sup> و همکاران نشان دادند که فیلم گسترش‌یافته در دوره‌های غوطه‌وری آغازین در درجه‌ی نخست از هیدروکسیدهای سریم سه‌ظرفیتی شکل‌گیری شده است [۱۶]. با افزایش زمان غوطه‌وری، گونه‌های سریم چهارظرفیتی چیره می‌شوند. در حقیقت، فرایند رشد در بردارنده‌ی ته‌نشست هیدروکسیدهای سریم سه‌ظرفیتی و سریم چهارظرفیتی به همراه ته‌نشست هیدروکسیدهای منیزیم و در نتیجه

<sup>1</sup> Chen

<sup>2</sup> Montemor

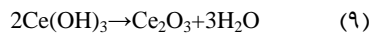
# مقاله پذیرفته شده

تبدیل سربیم هیدروکسید به سربیم اکسید و شکل‌گیری یک لایه‌ی بیرونی سرشار از سربیم چهارظرفیتی است (معادله‌ی ۷ و ۸).



یو<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش کردند که افزایش pH بودگاهی (موضعی) منجر به تبدیل سربیم سه‌ظرفیتی به سربیم چهارظرفیتی می‌شود و پیرو آن، کاتیون‌های سربیم چهارظرفیتی به صورت سربیم اکسید ته‌نشست می‌کنند [۱۷].

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



همه‌ی این مطالعه‌ها نشان می‌دهد که سربیم بیشتر به صورت سربیم چهارظرفیتی در پوشش وجود دارد. تبدیل سربیم سه‌ظرفیتی به سربیم چهارظرفیتی در محلول یا در پوشش انجام می‌شود. ساز و کار شکل‌گیری پوشش بسیار زیاد به ریزساختار آلیاژ بستگی دارد. آلیاژهایی مانند آلیاژ منیزیم AZ91D یک ساختار دو فاز سرشار از منیزیم و آلومینیوم را نشان می‌دهند. تفاوت در پتانسیل‌های کاهش فازها می‌تواند به خوردگی گالوانیکی میان فازها همراه با حل‌پذیری فاز انتخابی و شکل‌گیری پوشش منجر شود. کاستانو و همکارانش نشان داده‌اند که پوشش تبدیلی سربیم بر روی آلیاژ AZ91D در آزمون پاشش مه نمکی عملکرد بهتری از یک پوشش هم‌سان بر روی آلیاژ AZ31B نشان داده است [۱۸]. آلیاژ AZ31B پوشش داده شده پس از ۲۱۶ ساعت در آزمون مه نمکی دارای حفره‌های گوناگون و شوره‌ی بسیار زیاد بود در حالی که پسماند نمک ناچیزی برای آلیاژ پوشش‌داده‌شده AZ91D مشاهده شد. عملکرد برتر آلیاژ، به درون‌مایه‌ی بالاتر آلومینیوم در آلیاژ نسبت داده شد.

مونتیمور و همکارانش نشان دادند که ساز و کار پوشش تبدیلی به آنیون‌های موجود در نمک سربیم (سربیم کلرید، سربیم نیترات، سربیم سولفات و سربیم فسفات) بستگی دارد [۱۶]. این مطالعه نشان داد که لایه‌های تبدیلی شکل‌گیری شده در سربیم کلراید ضخیم‌ترین و پایدارترین در برابر خوردگی بودند. مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که هیچ اثری از نیترات یا کلرید در فیلم دیده نشد در حالی که سهم اندکی از فسفات پس از مدت زمان ته‌نشست ۱۰ ثانیه دیده شد. نیمرخ ژرفنای اوزه نشان داد که لایه‌های بیرونی فیلم‌های شکل‌گیری شده در سربیم کلراید و سربیم نیترات از سربیم و اکسیژن شکل‌گیری شده‌اند. وارونه‌وار، فیلم‌های گسترش‌یافته در سربیم فسفات و سربیم سولفات، حضور منیزیم در لایه‌های بیرونی را نشان دادند و نشان‌دهنده‌ی میزان کمتری از شکل‌گیری فیلم و یا شکل‌گیری فیلم دارای کاستی است. فیلم شکل‌گیری شده در سربیم کلراید کمابیش دو و چهار برابر ضخیم‌تر از فیلم‌های شکل‌گیری شده در محلول‌های سربیم نیترات و سربیم فسفات بود.

## ۳- راه کارهای رفع ترک در پوشش‌های تبدیلی

### ۳-۱- ژلاتین

در سال ۲۰۰۹، پینک<sup>۲</sup> و همکارانش اثر افزودن ژلاتین بر مقاومت خوردگی پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی سربیم برای آلیاژ آلومینیوم را بررسی کردند [۱۱]. در حمام پوشش تبدیلی سربیم، مقدار مشخصی ژلاتین اضافه شد. نتایج خوردگی و ریخت‌شناسی سطح صفحات آلومینیومی بررسی شدند. نتایج خوردگی نشان داد که مقاومت خوردگی برای پوشش‌های رسوب‌شده در محلول‌های شامل ژلاتین در مقایسه با پوشش رسوب‌شده در محلول بدون ژلاتین بالاتر بود.

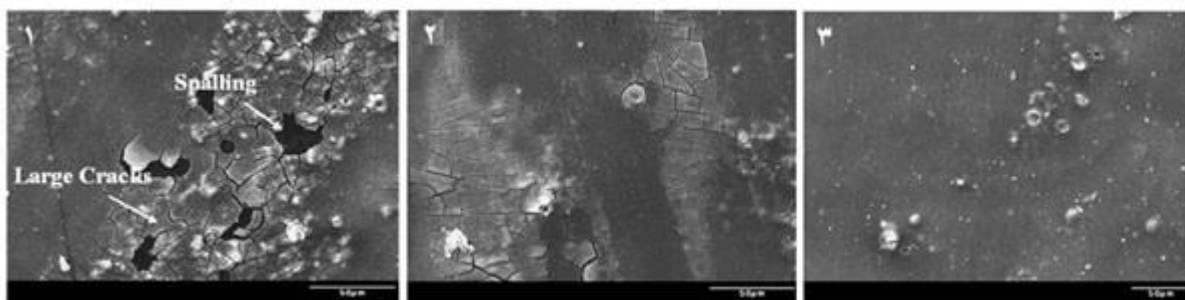
مطالعه‌ی ساز و کار رسوب‌دهی پوشش تبدیلی سربیم نشان داده است که گازهای حاضر در این حباب‌ها شبیه اکسیژن هستند که می‌توانند به دلیل تجزیه‌ی هیدروژن پروکسید به آب، اکسیژن یا هیدروژن تشکیل دهند. سپس به دلیل کاهش کاتیون هیدروژن در محلول پوشش به اتم هیدروژن به دلیل انحلال آلومینیوم تشکیل می‌شود و همه‌ی این‌ها با اکسیداسیون سربیم سه‌ظرفیتی به سربیم چهارظرفیتی همراه است. پایداری حباب‌ها با جزء ژلاتین محلول اسپری تغییر می‌کند. برای کم‌ترین جزء ژلاتین، تعداد کمی حباب‌های پایدار در سطوح صفحات در حین رسوب‌دهی تشکیل شد. هرچند در غلظت‌های متوسط ژلاتین، پایداری حباب تشکیل شده افزایش می‌یابد زیرا سوح بیشتری از صفحات پوشیده می‌شوند. برای محلول‌های پوشش شامل مقدار بالای ژلاتین، کل سطح صفحه با حباب‌ها پوشیده شدند. تشکیل و مقدار این حباب‌های پایدار به اندازه‌گیری‌های مدار باز در غلظت‌های پایین ژلاتین در محلول پوشش مربوط می‌شود و نسبتاً تغییرات بزرگ در پتانسیل مدار باز در حین رسوب‌دهی اتفاق می‌افتد و تعداد کم حباب‌های پایدار در سطح دیده می‌شود. نتایج ریخت‌شناسی سطح در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۱].

<sup>1</sup> Yu

<sup>2</sup> Pinc



# مقاله پذیرفته شده



شکل ۲: ریخت‌شناسی سطح پوشش رسوب‌داده‌شده شامل (۱) ۰ ppm، (۲) ۴۰۰ ppm، (۳) ۳۲۰۰ ppm ژلاتین [۱۱].

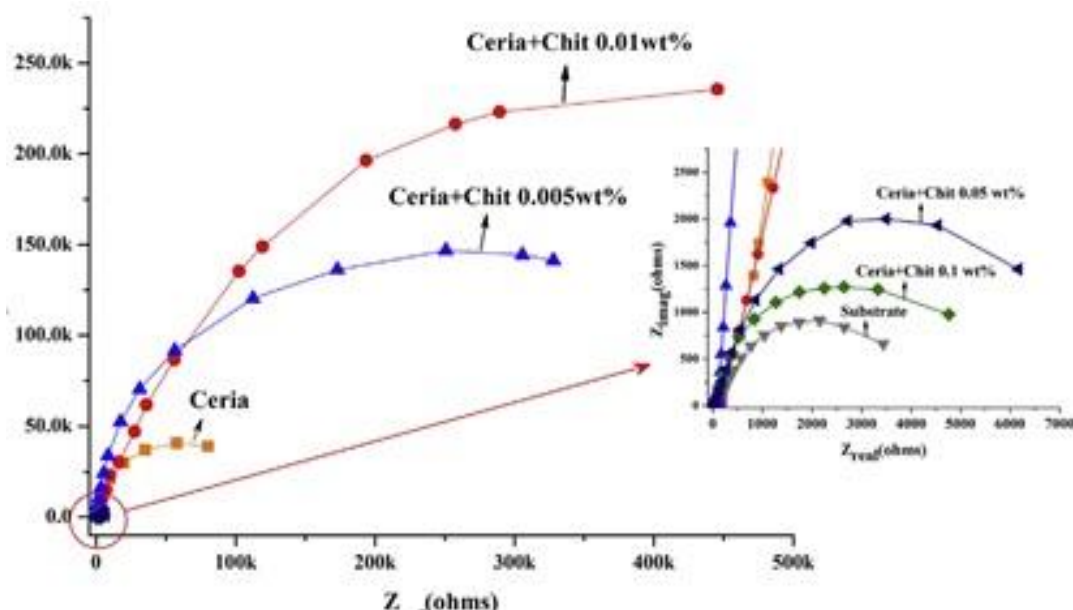
Figure 2: Morphology of conversion coating containing 1) 0 ppm, 2) 400 ppm, 3) 3200 ppm [11].

نتایج ریخت‌شناسی سطوح نشان داد که پوشش‌های ساخته‌شده از محلول بدون ژلاتین، ترک‌های بزرگی داشت و برخی جاهای پوشش به حالت پوسته در آمد. پوشش رسوب‌شده از محلول شامل ۴۰۰ ppm ژلاتین، ترک‌های کمتری نسبت به پوشش رسوب‌شده از محلول بدون ژلاتین داشت و ترک‌ها در نواحی جداگانه رویت شدند. به علاوه پوسته‌پوسته‌شدن در پوشش رسوب‌شده از محلول شامل ۴۰۰ ppm ژلاتین مشاهده نشد. در نهایت پوشش رسوب‌شده از محلول شامل ۳۲۰۰ ppm ژلاتین حتی ترک‌های به مراتب کمتر را داشت و بدون هیچ پوسته‌شدن بود. کاهش درجه‌ی ترک با افزایش مقدار ژلاتین در محلول پوشش با نتایج خوردگی مطابقت داشت، این بدان معناست که بهبود مقاومت خوردگی می‌تواند نتیجه‌ی کاهش ترک‌شدن پوشش باشد [۱۱].

## ۳-۲- کیتوسان

حسن‌نژاد<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۷ اثر اصلاح پوشش تبدیلی سرب اکسید با کیتوسان را برای آلیاژ آلومینیوم بررسی کردند [۱۹]. نتایج نشان داد که با افزودن کیتوسان به محلول، ترک به میزان قابل توجهی کاهش یافت و به طرز چشم‌گیری مقاومت خوردگی پوشش افزایش یافت.

افزودن کیتوسان منجر به کاهش سختی سطح شد و پوشش نرم‌تری به وجود آمد. هم‌چنین مقدار ترک‌ها با افزودن کیتوسان به میزان قابل توجهی کاهش یافت. به علاوه افزایش در غلظت کیتوسان مقادیر جریان خوردگی را افزایش داد. این موضوع به تغییر ساز و کار رسوب پوشش تبدیلی سرب اکسید که تخریب بالا دارد و پوشش با ساختار چندزره‌ای است، اشاره داشت. نمودارهای نایکوست پوشش‌های تبدیلی سرب اکسید رسوب‌شده از محلول شامل غلظت‌های مختلف کیتوسان بعد از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳.۵٪ سدیم کلرید در شکل ۳ نشان داده شد.



شکل ۳: نمودار نایکویست پوشش تبدیلی سرب دربردارنده‌ی مقادیر مختلف کیتوسان [۱۹]



# مقاله پذیرفته شده

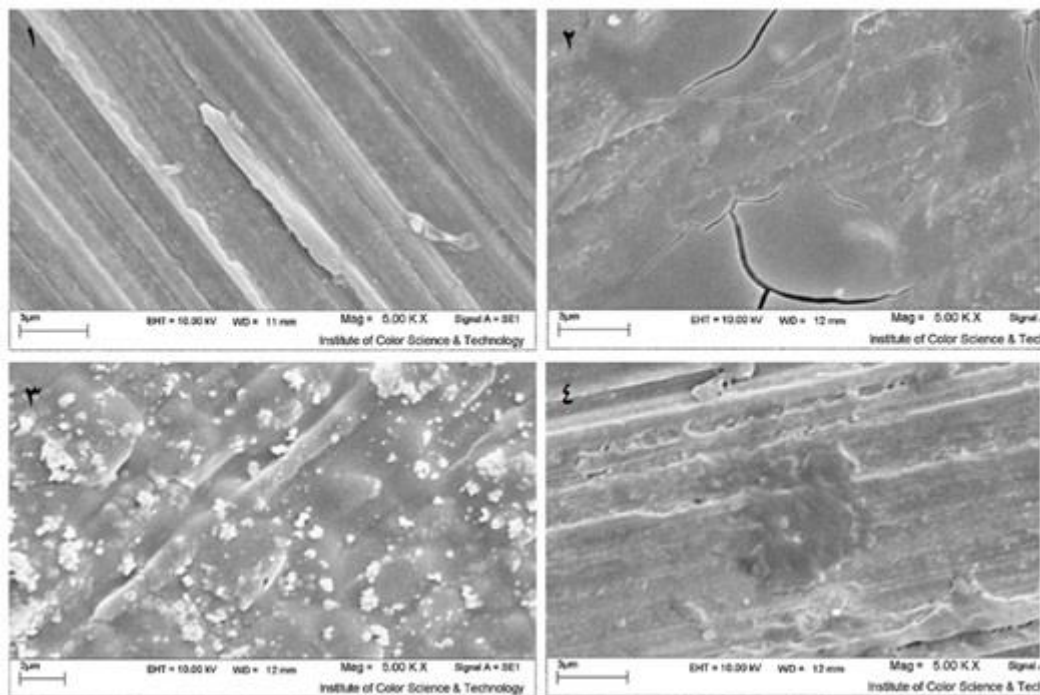
Figure 3: Nyquist plot of cerium conversion coating containing different content of chitosan [19].

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

## ۳-۳- پلی وینیل الکل و منگنز

در سال ۲۰۱۷ ساعی و همکارانش اثر حضور پلی وینیل الکل و منگنز را بر عملکرد خوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی سریم برای آلیاژ منیزیم بررسی کردند [۲۱]. نتایج عملکرد خوردگی پوشش تبدیلی سریم با افزودن پلی وینیل الکل در نمودار پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون بعد از ۲ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که مقدار مشخص پلی وینیل الکل (۰/۰۲۳ مول بر لیتر) باعث بهبود اندک در خواص حفاظت خوردگی پوشش تبدیلی سریم می‌شود. همچنین دیده می‌شود که پلی وینیل الکل اثری بر ساز و کار حفاظت خوردگی پوشش سریم ندارد. به علاوه در حضور پوشش سریم-پلی وینیل الکل پتانسیل خوردگی در مقایسه با آلیاژ منیزیم اصلاح نشده به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال یافت که نشان‌دهنده‌ی این است که پوشش پلی وینیل الکل-سریم بر واکنش آندی نسبت به کاتدی اثر بیشتری دارد.

نتایج ریخت‌شناسی سطح در شکل ۴ نشان داده شد که سطح همه‌ی نمونه‌ها تحت تاثیر سنباده، به شکل شیارهای موازی است. همچنین لایه‌ی سریم/هیدروکسید یکنواخت شامل برخی ترک‌هاست که روی سطح نمونه‌ها که توسط سریم اصلاح شد، رسوب کرده است. نتایج نشان داد که افزودن پلی وینیل الکل منجر به تشکیل فیلم سریم با دانسیته کمتر می‌شود. فشرده‌ترین و متراکم‌ترین فیلم بدون هیچ ترکی روی نمونه اصلاح شده با محلول سریم شامل مخلوط منگنز و پلی وینیل الکل است. رسوب فیلم سریم روی سطح آلیاژ منیزیم منجر به افزایش انرژی آزاد سطح و کاهش زاویه‌ی تماس می‌شود. هر چند افزودن منگنز و پلی وینیل الکل منجر به فیلم سطحی با زاویه تماس بالاتر و آب‌دوستی کمتر می‌شود [۲۱].



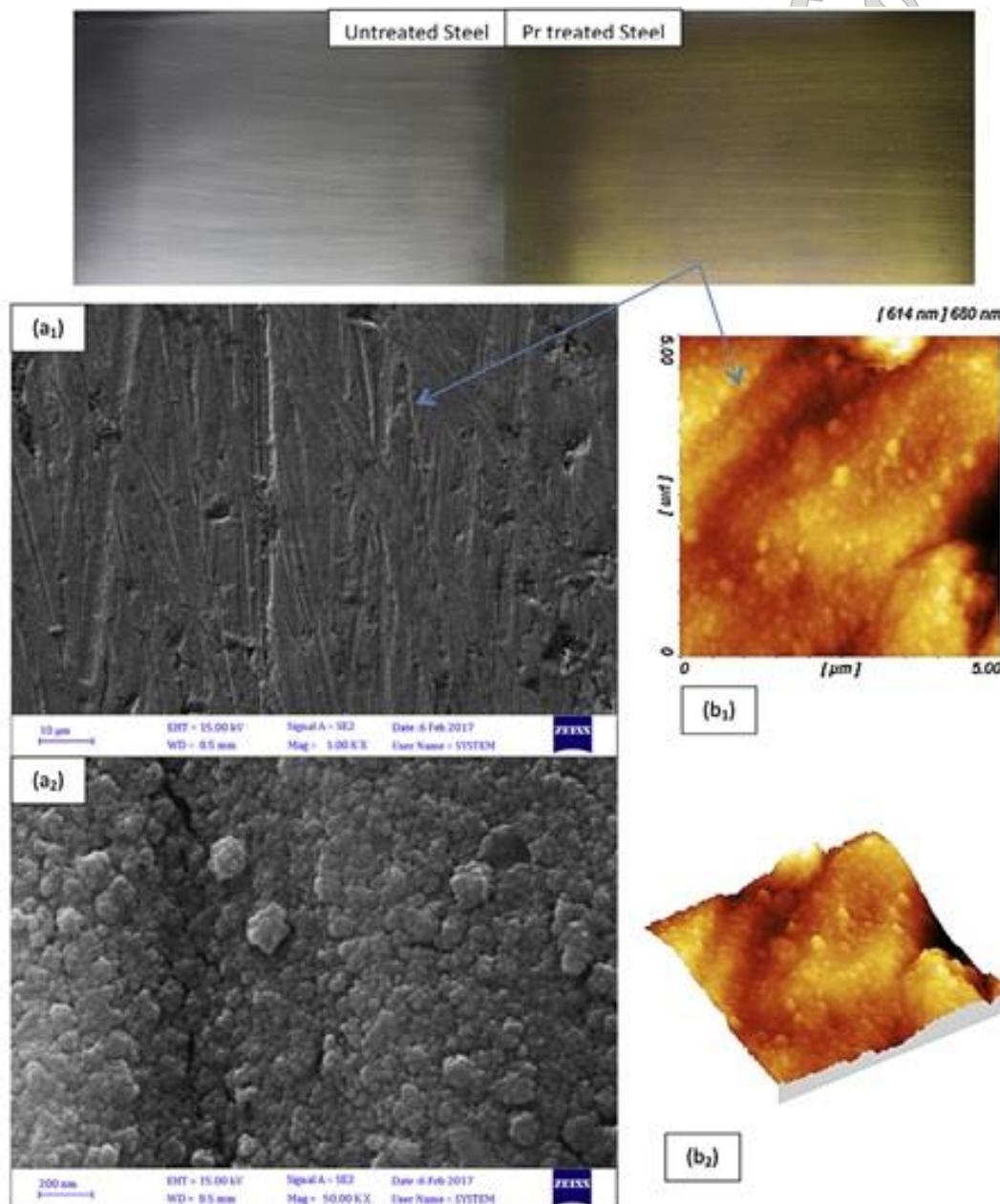
شکل ۴: ریخت‌شناسی سطح پوشش رسوب‌داده‌شده شامل (۱) آلومینیوم اصلاح‌نشده، (۲) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم، (۳) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم-منگنز، (۴) آلومینیوم اصلاح‌شده با سریم-منگنز-پلی وینیل الکل [۲۱]

Figure 4. Morphology of conversion coating containing 1) untreated aluminium, 2) aluminium treated with cerium, 3) aluminium treated with cerium-manganese, 4) aluminium treated with cerium-manganese-poly vinyl alcohol

# مقاله پذیرفته شده

## ۳-۴- پراسئودیمیوم و وانادیوم

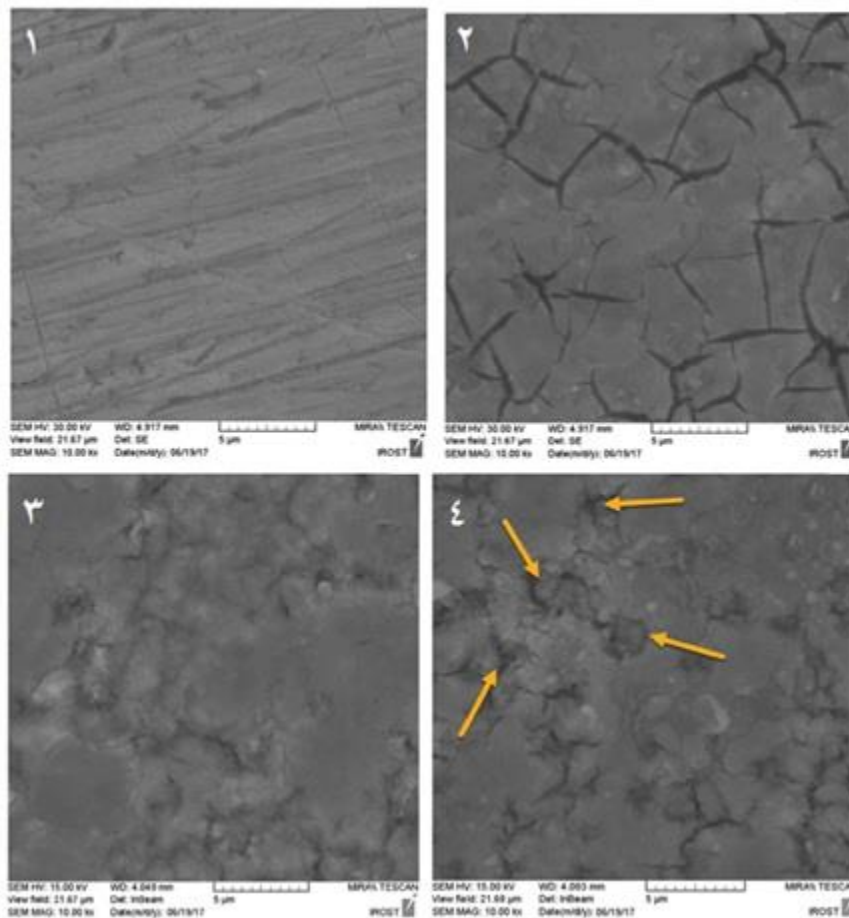
در مطالعه‌ی رمضان زاده و همکارانش که در سال ۲۰۱۸ انجام شد، اثر اصلاح سطح فلز توسط فیلم پراسئودیمیوم بر حفاظت خوردگی و چسبندگی بررسی شد. نتایج نشان داد یک نانوفیلم یکنواخت و متراکم بدون ترک سطح فلز را پوشاند [۲۲]. نتایج مورفولوژی ریزساختار صفحات استیل اصلاح شده با فیلم پراسئودیمیوم توسط میکروسکوب الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی مطالعه شد. شکل ۵ (میکروسکوب الکترون روبشی) نشان داد که یک فیلم پراسئودیمیوم بدون ترک و یکنواخت ترکیبی از ذرات تجمع یافته با اندازه‌ی ذرات کمتر از ۱۵۰ نانومتر سطح استیل را پوشاند. نبی زاده و همکارانش در سال ۲۰۱۸ مشخصه ریزساختار و الکتروشیمیایی پوشش تبدیلی وانادیم برای آلیاژ منیزیم با افزودن یون مس و اسید آدیپیک بررسی کردند [۲۳]. نتایج میکروسکوب الکترونی روبشی در شکل ۶ نشان داد که سطح آلیاژ خام ترک‌چپه‌های ریز از مرحله‌ی پولیش کاری دارد. شکل ۶-۲ نشان داد که در سطح نمونه‌ی اصلاح شده با پوشش تبدیلی وانادیوم چندین ترک وجود دارد که معمولاً در سطوح آلیاژ اصلاح شده با پوشش تبدیلی وجود دارد. در شکل ۶-۳ مشاهده شد که با افزودن مس در محلول تبدیلی واضح است که یک پوشش فشرده‌تر با ترک‌های کم‌تر به دست آمده است. به علاوه به وضوح می‌توان نتیجه گرفت که عمق و عرض ترک‌ها در سطح به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. مطابق شکل ۶-۴ واضح است که ریخت‌شناسی سطح پوشش در حضور آدیپیک اسید تغییر می‌کند و به سطح با ترک کمتر نسبت به پوشش تبدیلی وانادیوم تبدیل شد.



شکل ۵- میکروگراف‌های سطح استیل اصلاح شده با پراسئودیمیوم با دو بزرگ‌نمایی  $b_1$  و  $b_2$  [۲۲]

Figure 5. Micrograph of steel surface treated by praseodymium with two magnification of  $b_1$  and  $b_2$

# مقاله پذیرفته شده



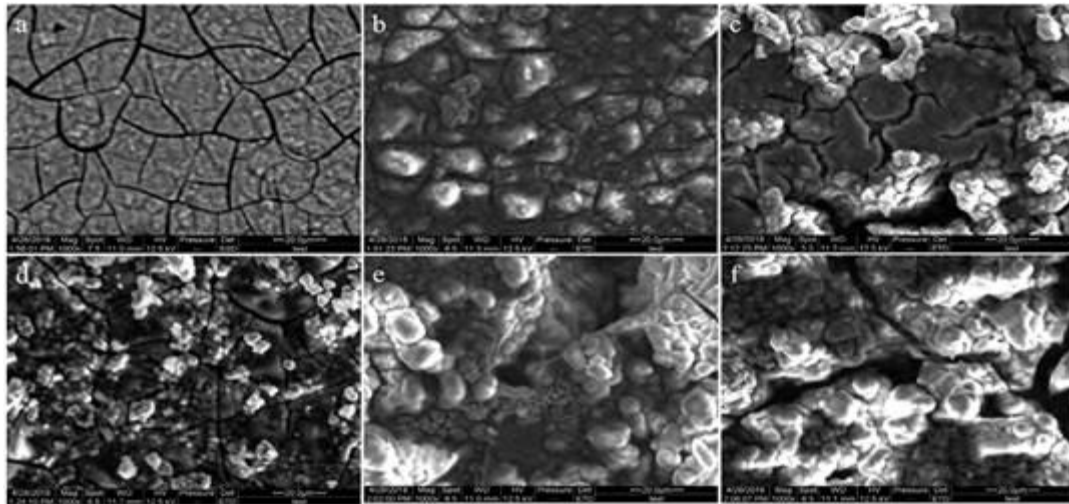
شکل ۶- نمونه‌های (۱) آلیاژ اصلاح‌نشده، (۲) پوشش تبدیلی وانادیوم (۳) پوشش تبدیلی نمونه مس-وانادیوم، و (۴) پوشش تبدیلی وانادیوم-اسید آدیپیک [۲۳]

Figure 6. Morphology of conversion coating containing 1) untreated surface, 2) treated with vanadium, 3) treated with copper-vanadium, 4) treated with adipic acid-vanadium [23].

## ۳-۵- ترکیب کیتوسان و فسفات

در سال ۲۰۲۲ چی و همکارانش پوشش تبدیلی ترکیبی کیتوسان و فسفات را بر روی سطح آلیاژ منیزیم بررسی کردند [۲۴]. در شکل ۷، اثر افزایش میزان کیتوسان در حمام تبدیلی ترکیب کیتوسان /فسفات بر ریخت‌شناسی سطح مطالعه شد. نتایج نمودار aV نشان داد که پوشش فسفات در سطح آلیاژ منیزیم نسبتاً نرم است و ترک‌های بسیاری دارد. زمانی که غلظت کیتوسان ۱ گرم بر لیتر بود، لایه‌ی فیلم کامپوزیتی متراکم‌تر بود، عرض ترک نازک‌تر و رنگ سطح کدر بود، این ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که افزودن کیتوسان از واکنش‌های تشکیل هیدروژن در سطح آلیاژ منیزیم ممانعت می‌کند و فیلم را متراکم‌تر می‌کند. زمانی که غلظت کیتوسان به ۳ گرم بر لیتر رسید سطح فیلم ترکیبی از ترک‌های عریض پر شد. زمانی که غلظت کیتوسان به ۵ گرم بر لیتر رسید، هیچ ترک بزرگی در سطح فیلم ترکیبی نبود. در مقایسه با پوشش تبدیلی فسفات منفرد، ترک‌ها کمتر و یکنواخت‌تر بودند که نشان دهنده‌ی توزیع بهتر پوشش بود. هر چند افزایش غلظت پیوسته نمی‌توانست اتفاق بیفتد، زمانی که غلظت به ۸ گرم بر لیتر و حتی بیشتر رسید، کیتوسان بر تشکیل پوشش فسفات اثر سوئی گذاشت و همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقداری زیاد از کیتوسان به هم چسبیده در سطح آلیاژ منیزیم است و تقریباً ساختار میکروتورک ناپدید شد. در کل غلظت کیتوسان اثر قابل توجهی بر مورفولوژی سطح فیلم داشت [۲۴].

# مقاله پذیرفته شده



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

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

## ۴- نتیجه گیری

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

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 آلومینیوم 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 شده است تا مقاومت در برابر خوردگی آن را افزایش دهد.

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

## تشکر و قدردانی

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

## تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع نویسندگان، گزارش نشده است.

## ۵- مراجع



1. Mohammadi A, Gharaguzlu M, Allahkaram SR. A Review on Improving the Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel by Coating with Nanoparticles of Chitosan/Gelatin Using Electrophoretic Deposition Method, *J stud color world*. 2023;12:4. 20.1001.1.22517278.1401.12.4.3.4.
2. Samadi Najibzad A, Amini R, Rostami M, Kardar P, Fedel M. Active corrosion performance of magnesium by silane coatings reinforced with polyaniline/praseodymium, *Prog Org Coat*. 2020;140:105504. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105504>.
3. Mahmoudi R, Kardar P, Arabi AM, Amini R, Pasbakhsh P. Acid-modification and praseodymium loading of halloysite nanotubes as a corrosion inhibitor, *Appl Clay Sci*. 2019;184:105355. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105355>.
4. Raj R, Morozov Y, Calado LM, Taryba MG, Kahraman R, Shakoor A, Montemor MF. Calcium carbonate particles loaded with triethanolamine and polyethylenimine for enhanced corrosion protection of epoxy coated steel, *Corr Sci*. 2019;319:801. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108548>
5. Dastgheib A, Mohammadzadeh Attar MR, Zarebidaki A. Evaluation of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 3.5 wt% NaCl Solution by Cerium Nitrate, *Metal Mater Inter*. 2019;26:1363. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00432-x>.
6. Bahremand F, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. Epoxy coating anti-corrosion properties enhancement via the steel surface treatment by nanostructured samarium oxide-poly-dopamine film, *J Hazard Mater*. 2021;403:123722. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123722>.
7. Saji VS. Organic conversion coatings for magnesium and its alloys, *J Ind Engin Chemis*. 2019;75:20. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.018>.
8. Nicolo AD, Paussa L, Gobessi A, Lanzutti A, Cepek C, Andreatta F, Fedrizzi L. Cerium conversion coating and solegel multilayer system for corrosion protection of AA6060, *Surf Coat Technol*. 2016;287:33. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.059>.
9. Zhang K, Zhang M, Qiao J, Zhang S. Enhancement of the corrosion resistance of zinc-aluminum-chromium coating with cerium nitrate, *J Alloys Compd*. 2017;692:46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.182>.
10. Mahidashti Z, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. A new strategy for improvement of the corrosion resistance of a green cerium conversion coating through thermal treatment procedure before and after application of epoxy coating, *Appl Surf Sci*. 2016;390:623. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.160>.
11. Pinc W, Yu P, O'Keefe M, Fahrenholtz W. Effect of gelatin additions on the corrosion resistance of cerium based conversion coatings spray deposited on Al 2024-T3, *Surf Coat Technol*. 2009;203:23. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.05.019.
12. Lin CS, Fang SK. Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys, *J Electrochem Soc*. 2005;152:B54. DOI 10.1149/1.1845371.
13. Li L, Lei J, Yu S, Tian Y, Jiang Q, Pan F. Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy, *J Rare Earths*. 2008;26:383. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60101-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60101-5).
14. Lin CS, Li WJ. Corrosion resistance of cerium-conversion coated AZ31 magnesium alloys in cerium nitrate solutions, *Mater Trans*.2006;47:1020. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1020>.
15. Chen L, Chen C, Wang N, Wang J, Deng L. Study of Cerium and Lanthanum Conversion Coatings on AZ63 Magnesium Alloy Surface, *Rare Metal Mater. Eng*.2015;44:333. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30030-8](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30030-8).
16. Montemor MF, Simões AM, Carmezim MJ. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection, *Appl Surf Sci*. 2007;253:6922. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.019>.
17. Yu X, Li G. XPS study of cerium conversion coating on the anodized 2024 aluminum alloy, *J Alloys Compds*. 2004;364:193. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00502-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00502-4).
18. Castano CE, Maddela S, O'Keefe MJ, Wang YM. A Comparative Study on the Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Coatings on AZ91D and AZ31B Magnesium Alloys, *ECS Trans*. 2012;41:3. DOI 10.1149/1.3696866.
19. Hassannejad H, Shahrabi T, Malekmohammadi F, Shanaghi A, Aliofkhae M, Oskue A. Effect of cerium doping on corrosion resistance of amorphous silica/titanium sol-gel coating, *Curr Appl Phys*. 2010;10:1022. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.12.033>.
20. Hassannejad H, Moghaddasi M, Saebnoori E, Rabiei A. Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy, *J Alloys Compd*. 2017;725:968. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253>.
21. Saei E, Ramezanzadeh B, Amini R, Salami M. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies, *Corr Sci*. 2017;127:168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.017>.
22. Ramezanzadeh M, Sanaei Z, Ramezanzadeh B. The influence of steel surface treatment by a novel eco-friendly praseodymium oxide nanofilm on the adhesion and corrosion protection properties of a fusion-bonded epoxy powder coating, *J Ind Engin Chemis*. 2018;62:427. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.026>.
23. Nabizadeha M, Sarabia AA, Eivaz Mohammadloo H. Comparative investigation of Cu ion and adipic acid addition on electrochemical and microstructure characteristics of vanadium conversion coating on AZ31 Mg alloy, *Surf Coat Technol*. 2019;357:1. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.012>.
24. Cai L, Song X, Liu C, Cui L, Li S, Zhang F, Bobby Kannan M, Chen D, Zeng R. Corrosion resistance and mechanisms of Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and polyvinyl alcohol organic-inorganic hybrid material incorporated MAO coatings on AZ31 Mg alloy, *J Colloid Interface Sci*. 2022;630:833. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.087>.