

تأثیر نیترات سربیم بر خواص حفاظتی و چسبندگی پوشش‌های دو لایه PEO/Epoxy اعمال شده روی سطح منیزیم

منصور طورانی

استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۱۱-۱۴۱۱۵.
تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۲/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۱۱/۲۰

چکیده

در این پژوهش تأثیر حضور افزودنی نیترات سربیم در ساختار پوشش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر روی رفتار حفاظتی و استحکام چسبندگی پوشش دو لایه PEO/Epoxy اعمال شده بر روی سطح منیزیم AZ31 بررسی گردید. پوشش PEO به عنوان پیش عملیات برای اعمال لایه اپوکسی در نظر گرفته شد. حضور افزودنی سربیمی بر روی ریخت سطحی پوشش PEO و همچنین مقاومت به خوردگی آن تأثیرگذار می‌باشد. بررسی‌ها نشان داد که سربیم در ساختار پوشش PEO جایگیری نموده و بنابراین ساختار PEO علاوه بر نقش پیش عملیات به عنوان محفظه نگهدارنده سربیم عمل می‌نماید. نتایج بررسی آزمون EIS بر روی نمونه‌های دو لایه و همچنین آزمون pull-off در دو حالت خشک و تر نشان داد که حضور سربیم باعث بهبود رفتار حفاظتی لایه اپوکسی و استحکام چسبندگی آن می‌شود. تشکیل رسوبات هیدروکسید سربیم در مناطق کاتدی منجر به بهبود رفتار حفاظتی سیستم پوششی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های دو لایه، PEO، اپوکسی، سربیم، EIS، pull-off

Effect of Cerium Nitrate on the Protective and Adhesion Properties of PEO/Epoxy Coating Applied on Mg alloy

M. Toorani

Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, P. O. Box: 14115-111, Tehran, Iran.

Received: 30-04-2020

Accepted: 22-07-2020

Available online: 08-02-2021

Abstract

In this study the effect of cerium nitrate existing in the structure of plasma electrolytic oxidation (PEO) coating on the protective behavior and adhesion strength of PEO/epoxy duplex coating applied on AZ31 Mg alloy was investigated. PEO coating was considered as the pretreatment for applying the epoxy layer. The presence of Ce additive affected the morphology of the surface of the PEO coating and its corrosion resistance. Embedding Ce in the structure of the PEO layer showed that the PEO structure, in addition to its pretreatment role, acts as the container of cerium. The results of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test and the pull-off adhesion test in dry and wet conditions on duplex coatings revealed that the presence of Ce improves the protective behavior of the epoxy layer and its adhesion strength. Formation of cerium hydroxide in cathodic regions leads to improvement in the protection properties of duplex coating system. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 55-70©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Duplex coating, Plasma electrolytic oxidation (PEO), Epoxy, Cerium, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Pull-off.

۱- مقدمه

برخلاف انگیزه زیاد برای استفاده از منیزیم در کاربردهای مربوط به ساختارهای سبک وزن نظیر صنایع هوافضا، خودرو، تلفن همراه و لوازم ورزشی، به دلیل خواص نامطلوب آن نظیر مقاومت به خوردگی ضعیف، فعالیت شیمیایی بالا، مقاومت به سایش و خزش پایین، در استفاده گسترده از آن در بسیاری از کاربردهای خاص محدودیت وجود دارد [۱، ۲]. منیزیم و آلیاژهای آن به شدت مستعد خوردگی گالوانیک بوده که باعث ایجاد خوردگی حفره‌ای شدید بر روی سطح فلز شده و در نتیجه خواص مکانیکی فلز نیز به شدت کاهش می‌یابد [۳، ۴]. به همین منظور عملیات‌های سطحی متنوعی جهت حفاظت منیزیم و تشکیل پوشش محافظ بر روی سطح آن مورد بررسی قرار گرفته است که می‌توان به پوشش‌های تبدیلی شیمیایی و پوشش‌های آلی اشاره نمود [۵، ۲].

پوشش اپوکسی گزینه مناسبی برای حفاظت از سطح منیزیم در برابر فرآیند خوردگی می‌باشد؛ زیرا ضریب نفوذ آب در آن پایین بوده و چسبندگی مناسبی با زیرلایه دارد. با این حال هیچ‌گونه پوشش آلی کاملاً رسوخ‌ناپذیر وجود نداشته و حتماً ساختار پوشش دارای عیوبی بوده که مناسب برای نفوذ عوامل خوردنده و رسیدن آن‌ها به فصل مشترک است [۶، ۷]. نکته دیگر حجم بالای محصولات خوردگی منیزیم هنگام رسیدن محلول خوردنده به فصل مشترک پوشش با زیرلایه بوده که منجر به جداسازی پوشش و تخریب آن می‌شود [۸]. همچنین حضور لایه‌های اکسیدی متخلخل بر روی سطح منیزیم نیز چسبندگی پوشش آلی را کاهش می‌دهد [۹، ۱۰]. بنابراین پوشش‌های آلی تک لایه به تنهایی قادر به حفاظت کافی و مناسب برای منیزیم در مدت زمان‌های طولانی نیستند؛ به همین منظور فناوری‌های ترکیبی و تولید پوشش‌های چند لایه می‌تواند روشی مفید جهت حفاظت مناسب منیزیم برای مدت زمان‌های طولانی‌تر باشد. نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که فناوری پوشش‌های موفق بر روی آلیاژهای منیزیم نیازمند پیش عملیات مناسب است [۱۱، ۱۲]. در تحقیقات مختلف از پیش عملیات‌های متنوعی نظیر آبکاری الکتریکی، انواع پوشش‌های تبدیلی و آندایزینگ به عنوان پیش عملیات برای حفاظت از سطح منیزیم استفاده شده است که هدف همگی تشکیل یک لایه نازک بر روی سطح منیزیم جهت بهبود یکنواختی و محافظت در برابر خوردگی بوده است [۱۵-۱۳].

در این میان، فرآیند اکسایش الکترولیتی پلاسمایی^۱ (PEO) یک عملیات سطحی دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد. فرآیند PEO بر پایه پلاریزاسیون آندی مواد تحت فرآیند، در یک محلول الکترولیت آبی در شرایط تخلیه پلاسمایی بر سطح آند، استوار می‌باشد. این فرآیند

را می‌توان برای فلزاتی چون آلومینیم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها، به کار برد. در این فناوری، تخلیه ریز جرقه‌ها در یک محلول آبی، جهت یونیزه کردن گاز از محلول، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش یک فرآیند الکتروشیمیایی همراه شده با پلاسمای برای ایجاد پوشش‌های تبدیلی اکسیدی است [۱۶]. فلز منیزیم حین فرآیند پوشش‌دهی به روش PEO تحت پلاریزاسیون ولتاژ بالا قرار گرفته و در نتیجه در حین فرآیند، به علت شکست دی‌الکتریک و تشکیل پلاسمای، تعداد زیادی ریز تخلیه‌های الکتریکی با زمان عمر کوتاه بر روی سطح فلز منیزیم رخ خواهد داد؛ در اثر ریز تخلیه‌های الکتریکی، سطح منیزیم به صورت آشفشان‌های متعدد به داخل محلول الکترولیت فوران کرده و با جذب اجزای موجود در الکترولیت، بر روی سطح منیزیم رسوب نموده و منجمد می‌شود که باعث تشکیل پوشش از طریق جایگیری اجزای داخل محلول الکترولیت در پوشش می‌شود [۱۷-۱۹]. پوشش شبه سرامیکی و سخت ایجاد شده، از چسبندگی خوبی با زیرلایه برخوردار بوده و معمولاً ضخامت حدود ۳۰-۱۰ میکرومتر دارد [۲۰، ۱۲]. با این وجود به دلیل حضور نقایصی نظیر ریز حفرات، ریز ترک‌ها و ریز کانال‌های موجود در ساختار پوشش، مسیر عبور زیادی برای عوامل خوردنده و رسیدن آن به فصل مشترک و در نتیجه از بین رفتن خاصیت حفاظتی پوشش وجود داشته و به همین دلیل نیاز به بهبود ساختار پوشش اکسیدی می‌باشد [۲۱-۲۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که میزان حفرات و ترک‌های پوشش با جایگیری نانوذرات اکسیدی و انواع ترکیبات در ساختار پوشش کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۵، ۱۰]. با این حال حتی این نوع پوشش‌های کامپوزیتی نیز معمولاً حفاظت کافی را به ارمغان نمی‌آورند. به همین منظور انواع عملیات‌های آب‌بندی بعد از ایجاد پوشش اکسیدی، توصیه شده است که از این بین می‌توان به فرآیندهایی نظیر سل-ژل، پوشش‌های تبدیلی و پوشش‌های پلیمری اشاره نمود [۲۶-۳۰]. فناوری ترکیبی استفاده از PEO و پوشش‌های آلی نیز در تحقیقات اندکی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به دست آمده بیانگر بهبود رفتار حفاظتی پوشش‌های دو لایه نسبت به پوشش‌های تک لایه می‌باشد [۳۱-۳۴]. سیمانکاس^۲ و همکارانش از پوشش PEO به عنوان آماده‌سازی سطح برای پوشش‌های آلی رنگی اعمالی بر روی سطح منیزیم استفاده کردند. نتایج آزمون‌های خوردگی نشان از تأثیر مثبت آماده‌سازی سطح توسط PEO بر روی عملکرد خوردگی و چسبندگی پوشش به زیرلایه منیزیمی داشت [۳۵]. آرابال^۳ و همکارانش نیز آماده‌سازی سطح توسط فرآیند PEO را مطلوب‌تر از آماده‌سازی توسط پوشش تبدیلی تیتانیوم/زیرکونیم جهت بهبود خواص حفاظتی لایه پلیمری دانستند [۳۶]. تحقیقات

2- Simancas

3- Arrabal

1- Plasma electrolytic oxidation

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

ورق منیزیم AZ31 مطابق ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول ۱ در ابعاد $1 \times 0,5 \times 2,4$ cm³ به عنوان زیرلایه استفاده شد. قبل از اعمال پوشش، ورق‌های منیزیمی توسط سنباده‌های ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ پولیش شدند. نمونه‌های پولیش شده بعد از چربی‌گیری، شستشو با آب مقطر و خشک کردن با دمش هوای گرم، جهت اعمال لایه اکسیدی آماده شدند. ترکیبات KOH ، Na_3PO_4 و $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ از شرکت مرک خریداری شد.

۲-۲- اعمال پوشش

پوشش‌دهی زیرلایه‌های منیزیمی با استفاده از فرآیند PEO در یک محفظه فولاد زنگ نزن (کاتد) و با استفاده از منبع جریان DC (۷۵۰W، ۵A، ۲،۵V و ۶۰۰V) انجام گرفت. در این فرآیند قطعات منیزیمی به عنوان آند عمل کرده و فرآیند تحت چگالی جریان ثابت 100 mA/cm^2 به مدت ۱۰ دقیقه صورت گرفت. پوشش‌دهی در محلول الکترولیت پایه فسفاتی با ترکیب شیمیایی ۵ گرم بر لیتر Na_3PO_4 و ۲ گرم بر لیتر KOH همراه با افزودنی نیترات‌سیریم به میزان ۰،۵ و ۱ گرم بر لیتر انجام گرفت [۳۴، ۱۰]. به‌منظور ایجاد سوسپانسیون پایدار، محلول در حین فرآیند پوشش‌دهی توسط هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی با آب مقطر شسته و در هوا خشک شدند. جهت اعمال لایه دوم از پوشش دو جزئی شامل اپوکسی (Epikote 828) با چگالی 1160 Kg/m^3 و گرانش‌دینامیک $14-12 \text{ Pa.s}$ و سخت‌کننده آمینی (Epikure F205) با چگالی 1040 Kg/m^3 و گرانش $7,5-0,5 \text{ Pa.s}$ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد با غلظت وزنی نهایی ۷۰٪ اپوکسی و ۳۰٪ سخت‌کننده استفاده شد. جهت اعمال پوشش از فیلم کش استفاده گردید. همچنین جهت مقایسه، پوشش تک لایه اپوکسی بر روی قطعه منیزیمی بعد از آماده‌سازی و پولیش با سنباده‌های ۴۰۰ و ۶۰۰ اعمال شد. پوشش‌ها در دمای محیط به مدت ۷ روز پخت شدند. جهت اندازه‌گیری ضخامت خشک پوشش‌های پلیمری از دستگاه ضخامت‌سنج پرتابل Qnix 8500p ساخت کشور آلمان استفاده شد. ضخامت تمامی پوشش‌های اپوکسی بعد از فرآیند پخت حدود ۳۰-۳۳ میکرومتر بود. مشخصات کلی پوشش‌ها همراه با نام اختصاری آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

طورانی^۱ و همکارانش نیز نشان داد که حضور نیترات لانتانیم در ساختار پوشش PEO منجر به بهبود رفتار حفاظتی لایه اپوکسی اعمالی بر سطح منیزیم می‌شود [۳۲].

با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان از فناوری پوشش‌های ترکیبی شامل پوشش PEO و اپوکسی برای بهبود رفتار حفاظتی منیزیم استفاده نمود. در پوشش دو لایه مذکور، PEO به عنوان پیش عملیات برای اعمال پوشش اپوکسی عمل کرده و لایه پلیمری نیز به عنوان پوشش حفاظت‌کننده از لایه PEO عمل می‌نماید. همچنین پوشش‌های اعمال شده قادر به جا دادن بازدارنده‌های شیمیایی خوردگی جهت بهبود خواص حفاظتی هستند. جاسازی بازدارنده‌های خوردگی در داخل پوشش می‌تواند منجر به بهبود خواص حفاظتی پوشش و سرکوب فرآیند خوردگی در داخل نقایص موجود در پوشش شوند. نشان داده شده است که ترکیبات سریم، آلومینیم، فسفر، منگنز و وانادیم دارای اثر بازدارندگی بر روی فرآیند خوردگی منیزیم هستند [۳۹-۳۷، ۱۹، ۱۰]. یکی از مؤثرترین و دوست‌دار محیط‌زیست‌ترین بازدارنده‌های خوردگی برای منیزیم، ترکیبات سریم می‌باشند [۴۰]. از نتایج بدست آمده این‌طور به نظر می‌رسد که رسوب اکسید سریم هیدراته شده بر روی مناطق کاتدی باعث سرکوب واکنش‌های کاتدی و در نتیجه کاهش فرآیند خوردگی می‌شود. نتایج تحقیقات وودین^۲ نشان می‌دهد که پوشش‌های سل-ژل با دوپانت سریم عملکرد حفاظتی مناسبی دارند [۴۱].

با توجه به مطالب بیان شده، هدف تحقیق ارائه شده تولید و ارزیابی حفاظت در برابر خوردگی پوشش دو لایه اپوکسی/PEO حاوی نیترات سریم حین فرآیند خوردگی می‌باشد. سریم در داخل پوشش اکسیدی جایگیری نموده و بر روی رفتار حفاظتی پوشش‌های دو لایه در طول زمان غوطه‌وری تأثیرگذار می‌باشد. ریخت سطحی، ساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌های تک لایه توسط فن‌های SEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، EIS و محاسبات ترمودینامیکی جهت بررسی عملکرد حفاظتی پوشش‌های تک‌لایه و دو لایه و بررسی تأثیر حضور نیترات سریم بر روی رفتار ضد خوردگی پوشش دو لایه استفاده شد. از طرف دیگر، تأثیر حضور افزودنی نیترات سریم بر روی استحکام چسبندگی پوشش‌های دو لایه توسط آزمون pull-off در دو حالت خشک و تر مورد بررسی قرار گرفت.

1- Toorani
2- Voevodin

جدول ۱: ترکیب شیمیایی منیزیم AZ31 به عنوان زیرلایه.

عناصر	منیزیم	آلومینیم	روی	منگنز	سیلیسیم	آهن	نیکل
درصد وزنی	۹۵،۹۵	۳،۰۸	۰،۷۵	۰،۱۵	۰،۰۱	۰،۰۰۱	۰،۰۰۰۳

جدول ۲: مشخصات کلی نمونه‌های پوششی همراه با نام اختصاری آن‌ها.

نام اختصاری نمونه	پوشش PEO			پوشش اپوکسی
	ترکیب حمام الکترولیت فسفاتی (گرم بر لیتر)			
	Na ₃ PO ₄	KOH	Ce(NO ₃) ₃	
PEO-0CN	۵	۲	۰	×
PEO-0.5CN	۵	۲	۰,۵	×
PEO-1CN	۵	۲	۱	×
Monolayer	-	-	-	✓
Duplex- 0CN	۵	۲	۰	✓
Duplex- 0.5CN	۵	۲	۰,۵	✓
Duplex- 1CN	۵	۲	۱	✓

۲-۳- روش کار

جهت بررسی تأثیر حضور افزودنی نیترات سریم بر روی استحکام چسبندگی پوشش‌های اپوکسی از آزمون pull-off استفاده شد. آزمون چسبندگی در حالت خشک جهت بررسی تغییر ریز ساختار پوشش PEO با حضور افزودنی نیترات سریم بر روی استحکام چسبندگی پوشش رویی و آزمون در حالت تر جهت بررسی تأثیر حضور افزودنی در دوام چسبندگی پوشش اپوکسی انجام گرفت. به منظور بررسی استحکام چسبندگی تر، نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در داخل محفظه مه نمکی با زاویه ۴۵ درجه در معرض مه نمک محلول ۵ درصد وزنی NaCl اتمیزه شده (در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۷) قرار گرفتند. مساحتی به اندازه ۳×۳ سانتی‌متر مربع از سطح قطعات در معرض پاشش مه‌نمکی قرار گرفته و مابقی سطح نمونه‌ها توسط موم پوشانده شد. دالی‌های آلومینیومی با قطر ۲ سانتی‌متر با استفاده از چسب مناسب بر روی سطح نمونه‌های پوششی چسبانده شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت جهت اطمینان از پخت کامل چسب در دمای محیط نگهداری شد. دستگاه آزمون چسبندگی مدل (Defelsko) برای اندازه‌گیری استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی مورد استفاده قرار گرفت. قبل از اعمال نیرو جهت کندن دالی‌ها از سطح نمونه‌های پوششی، اطراف آن‌ها خراش داده شده و سپس آزمون با نرخ کرنش ثابت ۵ میلی‌متر بر دقیقه تا جدا شدن پوشش اپوکسی از سطح منیزیم انجام شد. تمامی آزمون‌ها به منظور اطمینان از تکرارپذیری، سه مرتبه تکرار شد. سطح نمونه‌های جدایش یافته پس از آزمون چسبندگی توسط دوربین Dino مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش تک لایه PEO

تصاویر SEM از ریخت سطحی و سطح مقطع نمونه‌های پوشش PEO

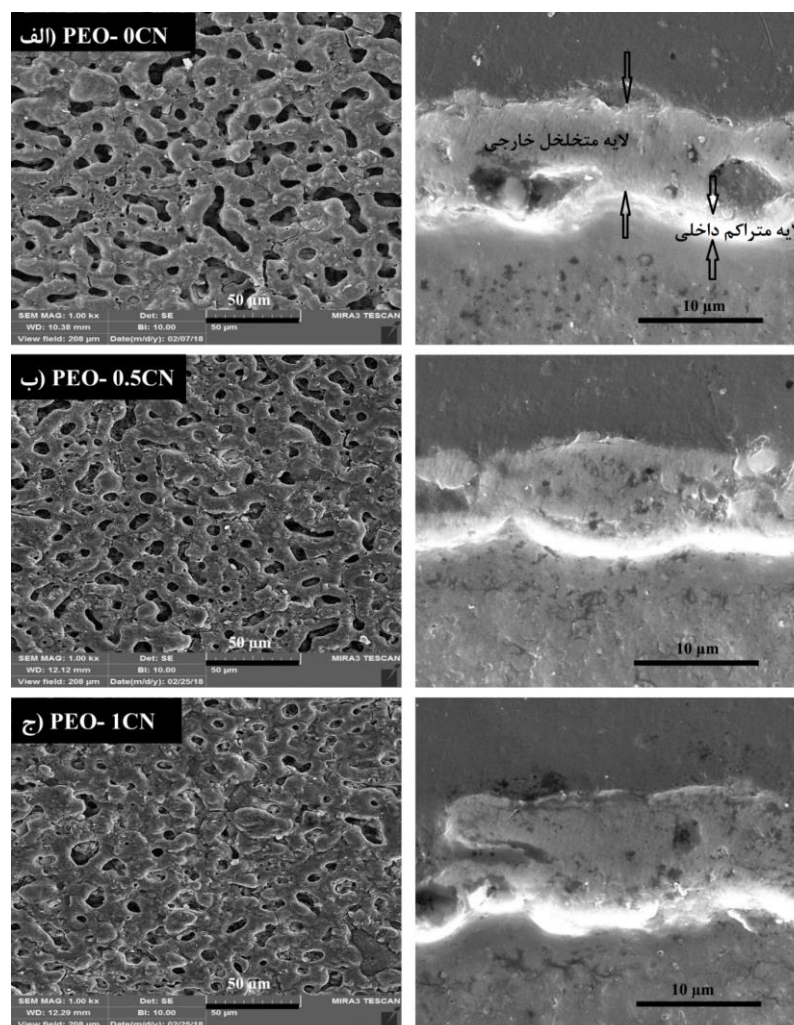
مقاومت به خوردگی پوشش‌های PEO توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک^۱ (PDS) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳,۵ درصد وزنی NaCl به منظور ثبات پتانسیل مدار باز (OCP) بررسی شد. همچنین مقاومت به خوردگی پوشش‌های تک لایه اپوکسی و دو لایه PEO/Epoxy با استفاده از آزمون EIS در محلول ۳,۵ درصد وزنی NaCl و در فواصل زمانی مختلف تا ۲۸ روز بررسی شد. سطح در تماس نمونه‌های پوششی با محلول الکترولیت ۱ cm² بود. آزمون‌های خوردگی با استفاده از سیستم سه الکترودی مرسوم شامل الکتروکد اشباع کالومل (SCE) (الکتروکد مرجع)، مش پلاتینی (الکتروکد کمکی) و نمونه‌های پوششی (الکتروکد کار) انجام گرفت. به منظور اطمینان از نتایج، تمامی آزمون‌ها سه مرتبه تکرار شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدود پتانسیل ۲۵۰- تا +۵۰۰ میلی‌ولت نسبت به OCP و با نرخ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه و آزمون EIS در محدوده فرکانس ۶۵ کیلوهرتز تا ۰,۰۱ هرتز با دامنه سیگنال ۱۰ ± mV (vs. SCE/ sat. ±۱۰) و با استفاده از دستگاه Potentiostat/Galvanostat مجهز به سیستم FRA انجام گرفت.

داده‌های بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و EIS به ترتیب توسط نرم‌افزارهای Zview2 و powersuite پردازش شدند. دقت معادل‌سازی داده‌ها بالا بود به طوری که میزان مقادیر مربع آماری کای برای تمامی معادل‌سازی‌ها کمتر از ۰,۰۱ بود. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) جهت بررسی ریز ساختار و ظاهر سطحی پوشش‌های PEO استفاده شد. همچنین به منظور بررسی حضور سریم در ساختار پوشش اکسیدی از آزمون EDS استفاده گردید.

1- Potentiodynamic Polarization Scan

مشاهده می‌باشد. نتایج مشابه مربوط به حضور افزودنی‌های عناصر نادر خاکی توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۴۲-۴۵]. نتایج سطح مقطع پوشش‌ها نیز نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده ضخامت در حدود ۱۰-۱۲ میکرون داشته و حضور افزودنی سیریمی باعث تفاوت چشمگیری در ضخامت پوشش اکسیدی نشده است. دقت نتایج ضخامت سنجی توسط دستگاه ضخامت‌سنج مدل Qnix نیز مورد آزمایش قرار گرفت. ساختار پوشش PEO شامل دو لایه متراکم داخلی و متخلخل خارجی برای یکی از نمونه‌های پوششی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ضخامت لایه داخلی بین ۱-۲ میکرومتر بوده است. همچنین نتایج مربوط به بررسی سطحی از سطح پوشش‌های PEO نشان می‌دهد که بالاترین سهم پوشش مربوط به عنصر منیزیم (حدود ۵۱-۴۸ درصد وزنی) می‌باشد.

همراه و بدون افزودنی نیترات سیریم در شکل ۱ نشان داده شده است. نکته قابل توجه، تغییر ریخت سطح پوشش با حضور افزودنی نیترات سیریم در محلول الکترولیت فسفاتی می‌باشد. با توجه به سازوکار تشکیل پوشش PEO، کانال‌های تخلیه الکتریکی ایجاد شده به علت شکست دی‌الکتریک پوشش باعث ایجاد فوران‌های آتشفشانی از سطح الکتروود به داخل محلول الکترولیت می‌شوند. مذاب فوران یافته با جذب عناصر موجود در الکترولیت از جمله سیریم حل شده در محلول الکترولیت، بر روی سطح الکتروود نشست و به صورت ساختاری پنیکی مانند متشکل از دو لایه متخلخل خارجی و متراکم داخلی منجمد می‌شود. به نظر می‌رسد که حضور افزودنی سیریم منجر به کاهش اندازه حفرات ساختار پوشش اکسیدی شده است. به طوری که با توجه به تصاویر، نمونه PEO-1CN از حفرات با سایز کوچک‌تری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار بوده و حتی پر شدن برخی از حفرات نیز قابل

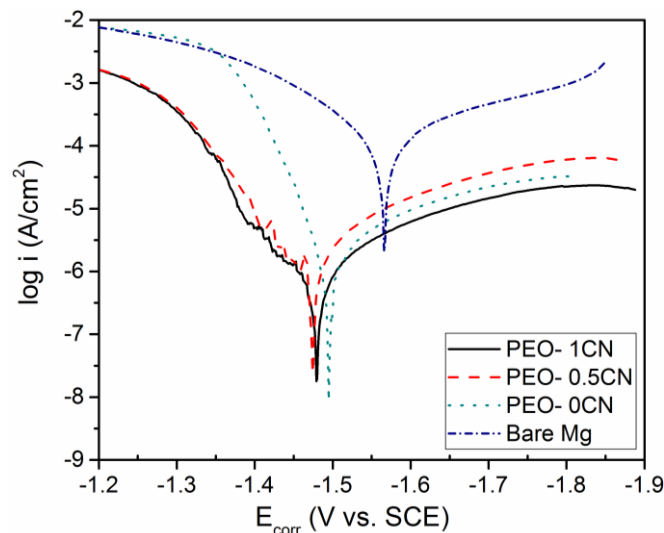


شکل ۱: تصاویر SEM از سطح رویی (چپ) و سطح مقطع (راست) پوشش‌های الف) PEO-0CN، ب) PEO-0.5CN و ج) PEO-1CN.

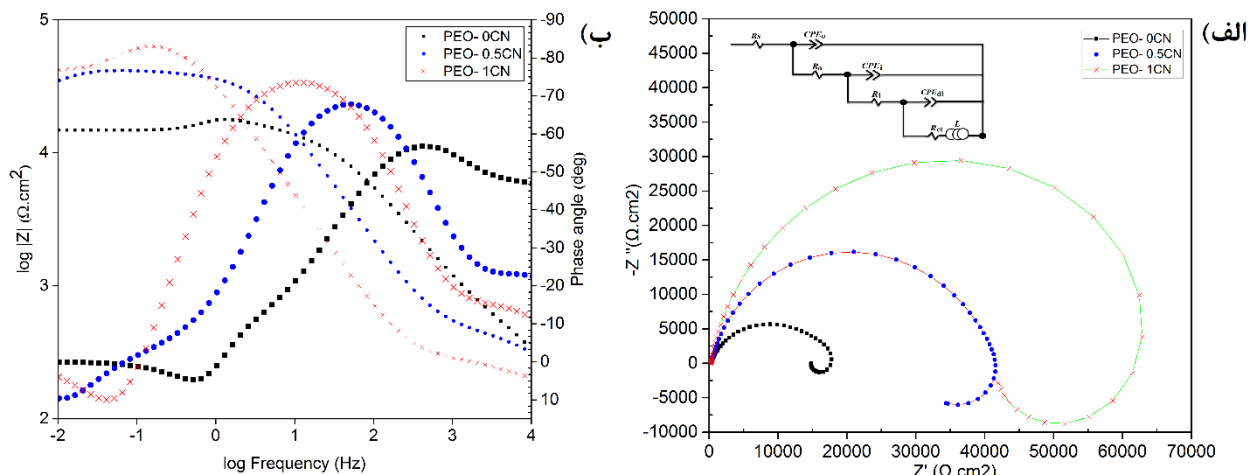
واکنش‌های تشکیل پوشش حین فرایند جرقه‌زنی و انجماد باشد [۴۷، ۴۶].

نتایج آزمون‌های PDS و EIS بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl بر روی نمونه‌های پوشش تک لایه PEO همراه و بدون افزودنی نیترات سریم در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. همچنین داده‌های استخراج شده در جدول‌های ۳ و ۴ خلاصه شده‌اند.

پوشش‌های ایجاد شده دارای عناصر Mg، O، P، Na، Al و Ce می‌باشند. با افزایش میزان افزودنی نیترات سریم در محلول الکترولیت، میزان جذب آن در ساختار پوشش اکسیدی نیز افزایش یافته است. برای نمونه PEO-0.5CN میزان سریم جذب شده حدود ۱٫۳ درصد وزنی و برای نمونه PEO-1CN حدود ۲٫۷۵ درصد وزنی بوده است. دلیل میزان جذب بالای عنصر سریم می‌تواند به خاطر نفوذ یون‌های نسبتاً سنگین سریم از محلول الکترولیت به داخل کانال‌های تخلیه الکتریکی به خاطر میدان الکتریکی و در نتیجه شرکت کردن آن‌ها در



شکل ۲: نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به نمونه منیزیم AZ31 بدون پوشش و نمونه‌های منیزیم با پوشش PEO همراه و بدون افزودنی نیترات سریم، بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl.



شکل ۳: (الف) نمودار نایکوئیست، (ب) نمودار باد-مدول و باد-فاز نمونه‌های پوشش PEO-0CN، PEO-0.5CN و PEO-1CN بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl، همراه با مدار معادل الکتریکی مربوطه جهت معادل‌سازی داده‌های امپدانس.

جدول ۳: مشخصه‌های الکتروشیمیایی بدست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه منیزیم AZ31 بدون پوشش و نمونه‌های منیزیم با پوشش PEO همراه و بدون افزودنی نیترات سریم، بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول ۳،۵ درصد وزنی NaCl، "±" بیانگر انحراف معیار استاندارد از سه اندازه‌گیری نسبت به مقادیر میانگین است.

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)
Bare AZ31	-1566 ± 21	$30,9 \pm 0,6$	113 ± 5	65 ± 3
PEO- 0CN	-1501 ± 19	$1,56 \pm 0,13$	141 ± 7	32 ± 5
PEO- 0.5CN	-1474 ± 12	$0,34 \pm 0,01$	88 ± 3	71 ± 4
PEO- 1CN	-1467 ± 18	$0,15 \pm 0,01$	82 ± 3	74 ± 4

جدول ۴: مشخصه‌های الکتروشیمیایی بدست آمده از معادل‌سازی داده‌های امپدانس برای نمونه‌های منیزیمی پوشش داده شده به روش PEO همراه و بدون افزودنی نیترات سریم همراه با مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz و پتانسیل مدار باز، غوطه‌ور شده در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

نمونه	R_o ($\Omega.cm^2$)	C_o (F/cm ²)	R_i ($\Omega.cm^2$)	C_i (F/cm ²)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F/cm ²)
PEO- 0CN	۱۳۶۳	$8,3 \times 10^{-7}$	۱۲۴۳۶	$2,3 \times 10^{-7}$	۶۲۱۳	$1,2 \times 10^{-4}$
PEO- 0.5CN	۳۶۵	$6,0 \times 10^{-7}$	۲۴۰۹۸	$1,1 \times 10^{-6}$	۱۷۹۰۳	$5,9 \times 10^{-5}$
PEO- 1CN	۱۵۰	$1,6 \times 10^{-6}$	۳۲۴۸۳	$3,5 \times 10^{-6}$	۲۸۶۲۰	$2,6 \times 10^{-5}$

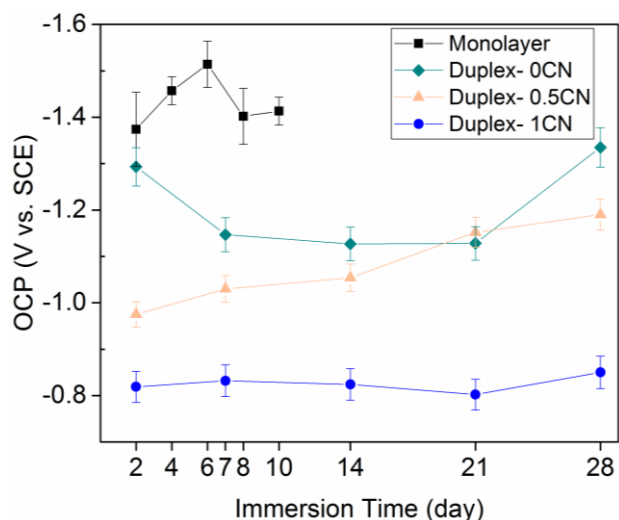
و همچنین مدول امپدانس در فرکانس ۱۰ kHz برای نمونه PEO-ICN بالاتر از نمونه‌های دیگر بوده و حضور افزودنی نیترات سریم منجر به افزایش خواص حفاظتی پوشش اکسیدی شده است [۳۱]. همان‌طور که داده‌های ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد، بالاترین سهم در افزایش مقاومت به خوردگی پوشش PEO مربوط به لایه متراکم داخلی بوده به گونه‌ای که بیشترین مقادیر مقاومت مربوط به داده‌های R_i می‌باشد. سهم لایه متخلخل خارجی در بهبود مقاومت پوشش PEO اندک می‌باشد.

۳-۲- پوشش دو لایه PEO/Epoxy

۳-۲-۱- آزمون EIS

با توجه به استدلال‌های بیان شده، سریم در ساختار پوشش اکسیدی جایگیری نموده و در نتیجه پوشش PEO به عنوان نگهدارنده (مخزن) سریم عمل می‌نماید. به همین منظور در ادامه، تأثیر حضور افزودنی نیترات سریم در ساختار پوشش اکسیدی بر روی مقاومت به خوردگی پوشش دو لایه شامل لایه PEO به عنوان پیش عملیات و لایه اپوکسی به عنوان پوشش حفاظت‌کننده لایه اکسیدی توسط آزمون EIS مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت مقایسه تأثیر پیش عملیات PEO بر روی عملکرد حفاظتی پوشش اپوکسی، رفتار خوردگی نمونه تک‌لایه اپوکسی نیز بررسی شد. غوطه‌وری به مدت ۲۸ روز و در محلول ۳،۵ درصد وزنی NaCl صورت گرفت. جهت به دست آوردن داده‌های EIS در پتانسیل OCP بایستی

داده‌های گزارش شده در جدول ۳ شامل پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی و شیب شاخه آندی و کاتدی از طریق برونیایی ناحیه تافل در ناحیه ± 50 mV نسبت به پتانسیل خوردگی استخراج شده‌اند. با توجه به نتایج آزمون PDS اعمال پوشش PEO باعث انتقال پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر می‌شود. از طرف دیگر نجیب‌ترین پتانسیل خوردگی و کمترین میزان چگالی جریان مربوط به نمونه PEO-ICN می‌باشد. همچنین نتایج آزمون EIS نیز بیانگر مقاومت به خوردگی بالاتر نمونه PEO-ICN نسبت به دو نمونه دیگر است. برای بدست آوردن داده‌های مربوط به امپدانس در جدول ۴، نمودارهای امپدانس با مدار معادلی با ۳ ثابت زمانی معادل‌سازی شدند. در مدارهای معادل ارائه شده، R_s بیانگر مقاومت محلول الکترولیت می‌باشد. از آنجایی که ساختار پوشش PEO به صورت یک لایه متخلخل خارجی و یک لایه متراکم داخلی (لایه سدی) می‌باشد؛ لذا در مدارهای معادل ارائه شده، R_o و CPE_o به ترتیب بیانگر مقاومت و عنصر فاز ثابت لایه متخلخل خارجی بوده؛ که به کانال‌های تخلیه الکتریکی، حفرات و ترک‌های ایجاد شده در ساختار پوشش مرتبط می‌باشد. R_i و CPE_i مربوط به مقاومت و عنصر فاز ثابت لایه سدی پوشش PEO بوده و CPE_{dl} بیانگر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک زیرلایه/الکترولیت و R_{ct} مقاومت انتقال بار می‌باشد. البته تمامی نمونه‌ها در فرکانس‌های پایین وجود سلف (L) را نشان می‌دهند که بیانگر وقوع خوردگی حفره‌ای برای آن‌ها می‌باشد [۴۹، ۴۸، ۱۵]. می‌توان ملاحظه نمود که شعاع دایره و مقادیر مقاومت مربوط به لایه‌ها

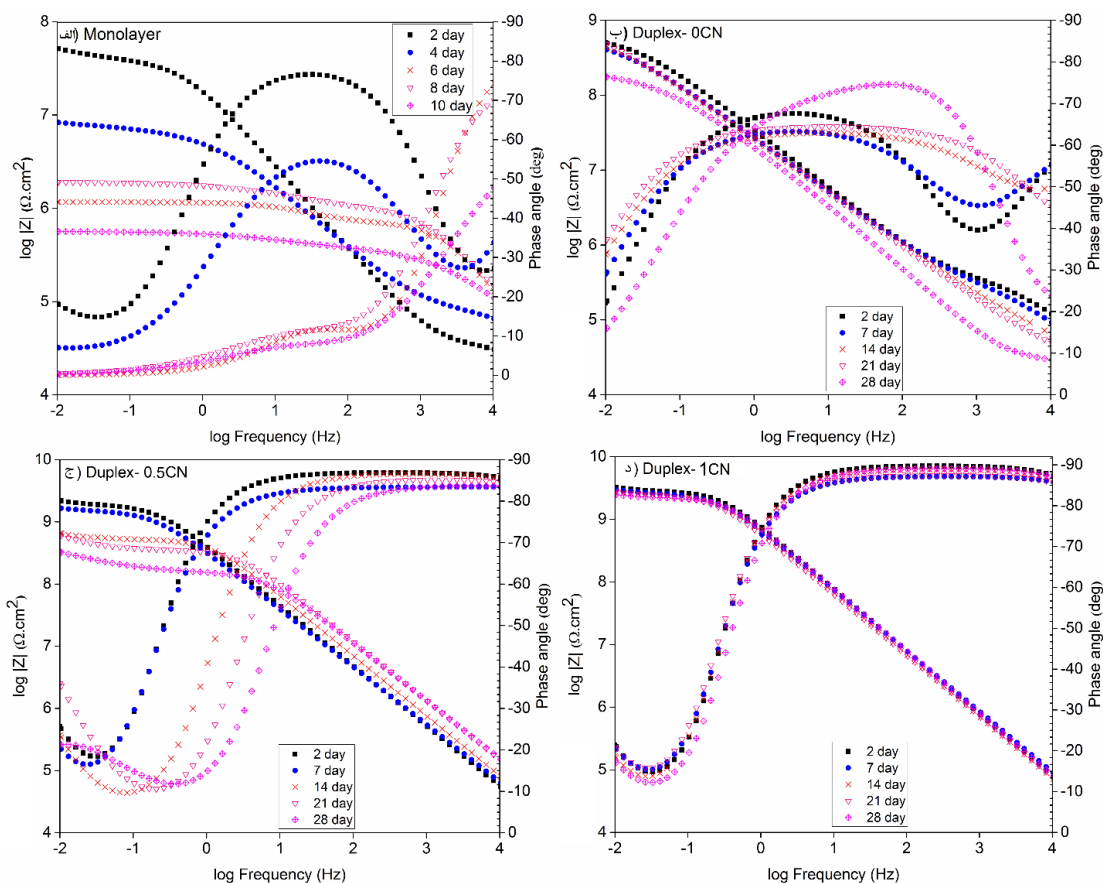


شکل ۴: تغییرات پتانسیل مدار باز بر حسب زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش دولایه PEO/Epoxy همراه و بدون نیترات سرب، غوطه‌ور شده در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl به مدت ۴ هفته.

ابتدا تغییرات آن به یک حالت پایدار برسد. بعد از دو روز غوطه‌وری تغییرات OCP به یک حالت تقریباً پایدار رسید و به همین دلیل اندازه‌گیری‌های EIS از روز دوم غوطه‌وری شروع شد. تغییرات OCP بر حسب زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش دو لایه در شکل ۴ نشان داده شده است. مقادیر OCP برای تمامی نمونه‌ها با افزایش زمان غوطه‌وری به سمت مقادیر منفی‌تر کاهش یافته که بیانگر نفوذ یون‌های مهاجم می‌باشد [۵۰]. کمترین شیب کاهش مقادیر OCP و نجیب‌ترین مقادیر پتانسیل مدار باز مربوط به نمونه Duplex-1CN بوده که بیانگر کمترین میزان عبور یون‌های خوردنده از ساختار سیستم پوششی می‌باشد. همچنین نمونه بدون افزودنی، منفی‌ترین مقادیر OCP را از خود نشان می‌دهد.

نمودارهای باد-مدول و باد-فاز نمونه‌های پوششی در طول زمان غوطه‌وری به مدت ۴ هفته در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl در شکل ۵ نشان داده شده است.

مقادیر مدول امپدانس، زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz و تغییرات فرکانس شکست (فرکانس در زاویه فاز ۴۵- (f_b)) با استفاده از نمودارهای باد-مدول و باد-فاز محاسبه شد.

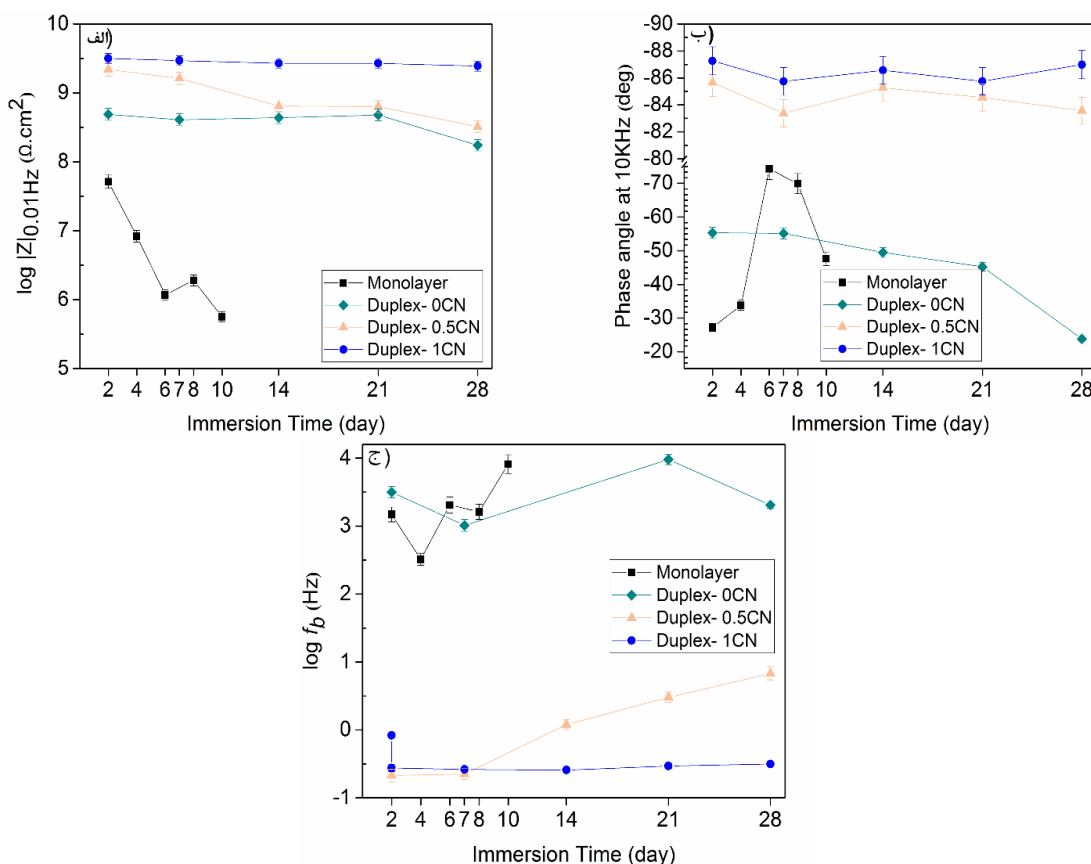


شکل ۵: نمودارهای باد-مدول و باد-فاز نمونه‌های الف) Monolayer، ب) Duplex-0CN، ج) Duplex-0.5CN و د) Duplex-1CN در طول ۴ هفته غوطه‌وری در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl.

مدول امپدانس می‌تواند به علت نفوذ سریع یون‌های خورنده به ساختار پوشش دو لایه باشد. ثبات نسبی مدول امپدانس در روزهای بعدی احتمالاً به خاطر تشکیل محصولات خوردگی شامل محصولات هیدروکسید منیزیم و هیدروکسید سیریم در ساختار پوشش PEO و نقش محدود کننده آن‌ها جهت جلوگیری از نفوذ عوامل خورنده به ساختار پوشش می‌باشد [۵۱]. مقادیر زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz مشخصه مفیدی برای بررسی تغییرات در دست‌نوردگی پوشش در طول زمان غوطه‌وری می‌باشد [۵۲]. هرچقدر مقادیر این پارامتر به سمت 90° نزدیک شود، بیانگر ایجاد پوششی با عیب و نقص کمتر می‌باشد. از آنجایی که نوع آماده‌سازی منیزیم بر روی خواص حفاظتی پوشش اپوکسی تأثیرگذار است، می‌توان از این مشخصه نیز جهت بررسی میزان تأثیر آماده‌سازی کمک گرفت. ملاحظه می‌شود که کمترین میزان مقادیر مدول امپدانس مربوط به نمونه تک لایه اپوکسی بوده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقاومت لایه اپوکسی به سرعت کاهش یافته است؛ به طوری که مقادیر زاویه فاز در فرکانس kHz ۱۰ که بیانگر رفتار حفاظتی پوشش اپوکسی است؛ به سرعت بعد از گذشت ۴ روز از غوطه‌وری به میزان داده‌های کمتری منتقل شده و سپس با گذشت زمان روند افزایشی داشته است.

تغییرات این مشخصه‌ها برحسب زمان غوطه‌وری در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بالاترین و با ثبات‌ترین میزان مدول امپدانس مربوط به نمونه Duplex- 1CN می‌باشد. مقادیر مدول امپدانس با افزایش زمان غوطه‌وری برای تمامی نمونه‌ها به‌طور پیوسته کاهش یافته که بیانگر نفوذ پیوسته محلول الکترولیت خورنده به داخل ساختار پوشش دو لایه می‌باشد؛ با این وجود کم‌ترین میزان کاهش مربوط به نمونه Duplex- 1CN بوده است.

نکته دیگری که بایستی به آن توجه نمود؛ روند کاهش مدول امپدانس با افزایش زمان غوطه‌وری است. به نظر می‌رسد که حضور افزودنی نیترات سیریم در ثبات خواص حفاظتی پوشش دو لایه با گذشت زمان نقش بسزایی داشته است. از آنجایی که برای تمامی نمونه‌ها پوشش لایه دوم ثابت می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که حضور افزودنی نیترات سیریم در پوشش اکسیدی تأثیر بسزایی در بهبود عملکرد پوشش دو لایه بازی می‌کند. ملاحظه می‌شود که مقادیر مدول امپدانس برای نمونه بدون افزودنی و نمونه Duplex- 0.5CN در روزهای اولیه غوطه‌وری به شدت کاهش یافته و سپس تقریباً ثابت باقی‌مانده و در روزهای پایانی نیز مجدداً به شدت کاهش یافته است. کاهش اولیه در



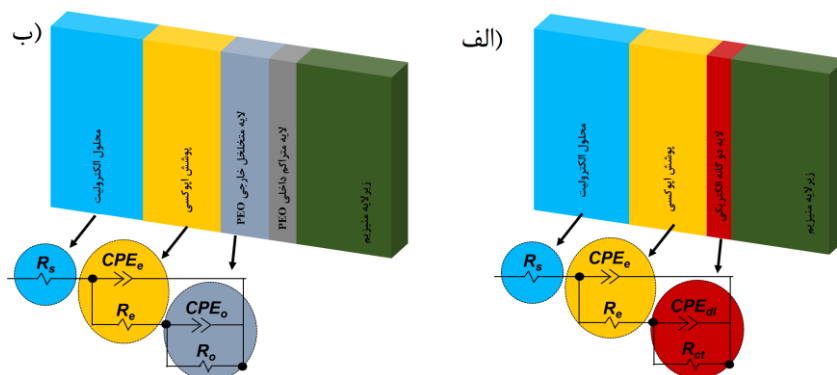
شکل ۶: (الف) نمودار تغییرات مدول امپدانس، (ب) نمودار تغییرات زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz، (ج) نمودار تغییرات مشخصه فرکانس شکست بر حسب زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های پوشش‌های دو لایه PEO/Epoxy همراه و بدون نیترات سیریم، غوطه‌ور شده در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl به مدت ۴ هفته.

افزایش pH در منطقه مربوطه می‌گردد و به دنبال آن محصولات حاصل از خوردگی در بستر فصل مشترک مربوطه توسعه می‌یابند؛ که در نتیجه موجب ورقه‌ای شدن پوشش از روی بستر منیزیمی و کاهش عملکرد حفاظتی پوشش می‌شود. حجم بالای محصولات خوردگی منیزیم منجر به ورقه‌ای شدن پوشش و تخریب سریع آن خواهد شد [۵۵]. همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود، با گذشت زمان میزان f_b افزایش یافته و به سمت مقادیر فرکانس بالاتر جابجا شده است که بیانگر نفوذ مداوم محلول خورنده و خوردگی مستدام پوشش اپوکسی می‌باشد. شیب افزایش فرکانس برای نمونه‌های با افزودنی نیترات سریم کمتر از نمونه بدون افزودنی بوده است؛ که بیانگر تأثیر مثبت حضور افزودنی نیترات سریم بر روی خواص حفاظتی پوشش اپوکسی می‌باشد. می‌توان ثبات نسبی f_b را برای پوشش Duplex- 1CN در طول ۴ هفته غوطه‌وری ملاحظه نمود در حالی که افزایش فرکانس مربوط به زاویه ۴۵- برای دو نمونه دیگر با شیب نسبتاً زیادی رخ داده است.

با توجه به ساختار پوشش دو لایه شامل پوشش اپوکسی و پوشش PEO، از مدارهای معادل با دو ثابت زمانی مطابق شکل ۷ جهت معادل‌سازی داده‌های امپدانس استفاده شد [۳۱، ۵۸، ۵۹]. در مدارهای معادل الکتریکی R_o ، R_e ، R_s و R_{ct} به ترتیب بیانگر مقاومت محلول الکترولیت، مقاومت پوشش اپوکسی، مقاومت لایه متخلخل خارجی PEO و مقاومت انتقال بار در فصل مشترک منیزیم با پوشش اپوکسی است. همچنین CPE_o ، CPE_e و CPE_{dl} نیز عنصر فاز ثابت متناظر با مقاومت‌های ذکر شده می‌باشند [۶۲-۶۰]. با توجه به مدارهای معادل معرفی شده برای پوشش‌های دو لایه، ثابت زمانی اول در فرکانس‌های بالا مربوط به لایه اپوکسی و ثابت زمانی دوم در فرکانس‌های متوسط و پایین مربوط به لایه متخلخل خارجی حفاظت شده توسط لایه اپوکسی می‌باشد. عموماً یک عنصر فاز ثابت به جای عنصر خازنی در مدار معادل استفاده می‌شود.

می‌توان دلیل این اتفاق را به پر شدن حفرات پوشش توسط محصولات خوردگی تشکیل شده در فصل مشترک پوشش با زیرلایه منیزیمی نسبت داد [۵۳]. زاویه فاز بین ۸۳- تا ۸۸- درجه و تغییرات ناچیز زاویه فاز با گذشت زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های Duplex- 1CN و Duplex- 0.5CN بیانگر عملکرد حفاظتی مناسب آن‌ها و نفوذ مقادیر کمتری از عوامل خورنده به فصل مشترک دو نوع پوشش می‌باشد. همان‌طور که مشخص است زاویه فاز نمونه Duplex- 0CN با گذشت زمان به شدت کاهش یافته که دلیل آن می‌تواند به خاطر نقش مخرب محصولات ایجاد شده بین فصل مشترک دو نوع پوشش و لایه‌ای شدن پوشش اپوکسی باشد [۵۴].

همچنین بررسی f_b از نمودارهای باد-مدول نیز می‌تواند جهت بررسی تأثیر آماده‌سازی سطح در بهبود رفتار حفاظتی لایه اپوکسی مفید باشد [۵۵]. لایه‌لایه شدن پوشش اپوکسی بر روی میزان مقادیر f_b در طول زمان غوطه‌وری تأثیرگذار است [۵۶، ۵۷]. از طرف دیگر، تشکیل محصولات خوردگی به دلیل نفوذ عوامل خورنده در فصل مشترک پوشش اپوکسی با زیرلایه منیزیمی و همچنین لایه PEO منجر به کنده‌شدن پوشش آلی از روی زیرلایه منیزیمی می‌شود؛ بنابراین تغییرات f_b می‌تواند بیانگر تأثیر آماده‌سازی سطح جهت بهبود رفتار حفاظتی لایه اپوکسی باشد. از آنجایی که مقاومت به خوردگی منیزیم بسیار پایین است؛ علاوه بر نفوذ عوامل خورنده از محلول الکترولیت به داخل پوشش اپوکسی، نفوذ یون‌های ایجاد شده در فصل مشترک پوشش اپوکسی با زیرلایه از جمله یون OH^- نیز منجر به کاهش خواص حفاظتی لایه اپوکسی خواهد شد؛ بنابراین نوع آماده‌سازی سطح منیزیم تأثیر بسزایی در بهبود خواص حفاظتی لایه اپوکسی دارد. در نتیجه، رابطه نزدیکی بین مساحت کنده‌شده میکروسکوپی مربوط به پوشش اپوکسی و پارامتر f_b می‌باشد. با رسیدن محلول خورنده به فصل مشترک پوشش اپوکسی و پوشش PEO، واکنش‌های الکتروشیمیایی در مناطق فعال لایه اکسیدی آغاز شده و در نتیجه ایجاد یون هیدروکسیل در مناطق کاتدی باعث



شکل ۷: مدارهای معادل الکتریکی مورد استفاده جهت معادل‌سازی داده‌های امپدانس (الف) پوشش تک لایه اپوکسی و (ب) پوشش دو لایه PEO/Epoxy با دو ثابت زمانی، غوطه‌ور شده در محلول ۳،۵ درصد وزنی NaCl.

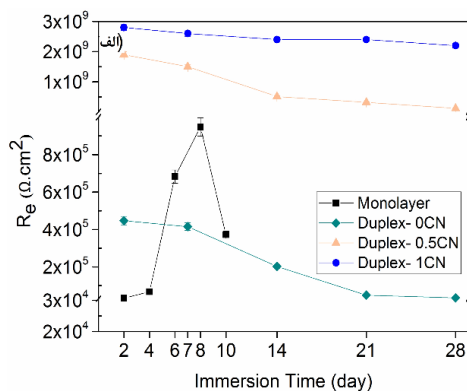
پوشش‌های PEO/Epoxy می‌توان انتظار محدود شدن حفرات و کانال‌های پوشش و در نتیجه افزایش مقادیر R_o را داشت [۶۶].
با استفاده از رابطه ۱ مقادیر ظرفیت خازنی مربوط به لایه اپوکسی (C_e) و لایه متخلخل خارجی (C_o) پوشش PEO محاسبه شد. که در آن Y, C, n به ترتیب ظرفیت خازنی، ادیپتانس مربوط به عنصر فاز ثابت و توان تجربی می‌باشند [۶۷]. نمودار تغییرات ظرفیت خازنی با گذشت زمان برای پوشش‌های دو لایه در شکل ۹ ارائه شده است.

$$C = (Y \cdot R^{-1-n})^{1/n} \quad (1)$$

نقش محصولات خوردگی در کاهش میزان نفوذ عوامل خوردنده به ساختار پوشش‌های اپوکسی و PEO از مقادیر ظرفیت خازنی به خوبی نمایان می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقادیر C_e و C_o برای نمونه بدون افزودنی نیترات سریم از مابقی نمونه‌ها کمتر می‌باشد. تغییرات رخ داده برای مقادیر C_e و C_o مربوط به نمونه Duplex-0CN احتمالاً به خاطر ایجاد و حل شدن رسوبات هیدروکسید منیزیم به عنوان عامل‌های محدود کننده کانال‌های عبور یون‌های خوردنده می‌باشد [۶۸]. از طرف دیگر، دوام تغییرات ظرفیت خازنی برای نمونه Duplex-1CN از بقیه نمونه‌ها بیشتر می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اثر محدود کننده برای پوشش مذکور بهتر از نمونه‌های دیگر بوده است.

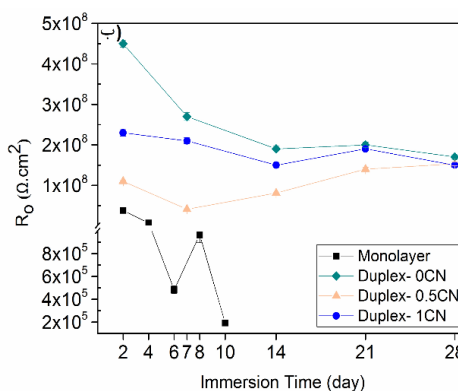
۳-۲-۲- سازوکار اثر حفاظت خوردگی پوشش در حضور افزودنی نیترات سریم

نتایج مربوط به بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های دو لایه PEO/Epoxy نشان داد که حضور افزودنی نیترات سریم در ساختار لایه PEO باعث بهبود قابل توجهی در رفتار حفاظتی سیستم پوششی دو لایه شده است. هرچند تولید محصولات خوردگی منیزیم می‌تواند باعث سد در برابر نفوذ عوامل خوردنده شود.

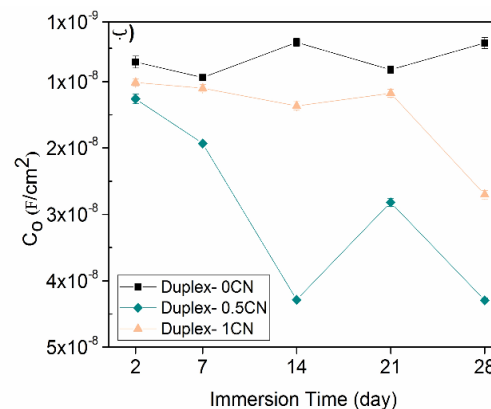
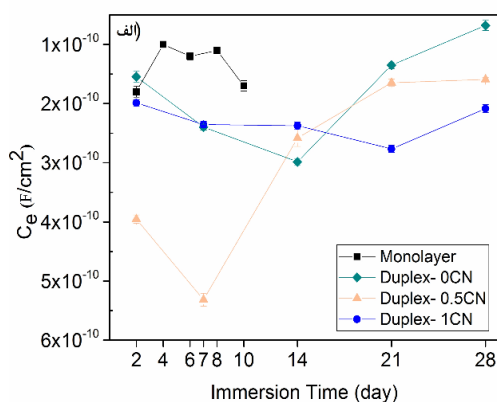


با توجه به محاسبات صورت گرفته، نمودار تغییرات R_{ct} و R_e برای پوشش تک‌لایه و همچنین تغییرات R_e و R_o برای پوشش‌های دو لایه در طول زمان غوطه‌وری در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج ارائه شده مربوط به تغییرات مقاومت پوشش اپوکسی و مقاومت انتقال بار برای نمونه تک‌لایه اپوکسی نوسانات و مقادیر کم آن‌ها در مقایسه با نمونه‌های دو لایه را نشان می‌دهد. روند کاهش نمودارهای باد-مدول بیانگر تخریب سریع پوشش اپوکسی تک‌لایه می‌باشد. حجم بالای محصولات خوردگی حاوی یون‌های هیدروکسید که با یک نرخ نمایی تولید می‌شود، در نهایت بعد از گذشت ۱۰ روز باعث کنده شدن پوشش از سطح منیزیم شد [۶۵-۶۳].

بالاترین میزان مقادیر مقاومت لایه اپوکسی مربوط به نمونه Duplex-1CN می‌باشد. همچنین میزان افت مقادیر R_e بر حسب زمان غوطه‌وری برای این نمونه از مابقی نمونه‌ها کمتر بوده است. ملاحظه می‌شود که نمونه بدون افزودنی کم‌ترین میزان مقاومت لایه اپوکسی را از خود نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی زاویه فاز در فرکانس ۱۰ kHz نیز می‌توان حدس زد که مقاومت لایه اپوکسی برای نمونه بدون افزودنی، کمتر از دو نمونه دیگر بوده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کم‌ترین میزان عبور یون‌های خوردنده از محلول الکترولیت و همچنین نفوذ یون‌ها از فصل مشترک پوشش PEO با لایه اپوکسی مربوط به نمونه Duplex-1CN بوده است. همین موضوع بر روی مقادیر R_o در طول زمان غوطه‌وری تأثیرگذار بوده است. آنچه می‌تواند مورد بحث قرار گیرد این است که پر شدن حفرات لایه خارجی توسط لایه اپوکسی باعث افزایش مقاومت به خوردگی آن شده است. با توجه به اینکه لایه اکسیدی عمدتاً از فاز MgO تشکیل شده است، لذا محصولات خوردگی در حفرات لایه پوشش PEO، عمدتاً $Mg(OH)_2$ می‌باشد [۵۳]. ملاحظه می‌شود که نمونه با کم‌ترین میزان مدول امپدانس و مقاومت لایه اپوکسی، بالاترین میزان R_o را از خود نشان می‌دهد. با توجه به حجم بالای محصولات خوردگی در فصل مشترک



شکل ۸: الف) نمودار تغییرات مقاومت لایه اپوکسی و ب) نمودار تغییرات مقاومت انتقال بار و لایه متخلخل خارجی ساختار PEO در طول زمان غوطه‌وری به مدت ۴ هفته در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl، برای نمونه‌های پوشش دو لایه PEO/Epoxy همراه و بدون حضور افزودنی نیترات سریم.



شکل ۹: الف) نمودار تغییرات ظرفیت خازنی پوشش اپوکسی و ب) نمودار تغییرات ظرفیت خازنی پوشش PEO در طول زمان غوطه‌وری به مدت ۴ هفته در محلول ۳٫۵ درصد وزنی NaCl، برای نمونه‌های پوشش دولایه PEO/Epoxy همراه و بدون حضور افزودنی نیترات سریم.

پوشش PEO و واکنش با یون‌های OH⁻ منجر به تشکیل ترکیبات سریم هیدراته مطابق واکنش ۵ و ۶ می‌شود که در مکان‌های کاتدی رسوب می‌نمایند [۷۲، ۷۳].



همچنین با توجه به محاسبات ترمودینامیکی انجام گرفته، از آنجایی که میزان pH بحرانی متناظر برای رسوب هیدروکسید سریم (۸٫۴۵-۸٫۶۶) کمتر از میزان pH در مناطق کاتدی (۱۱-۱۰٫۵) است، لذا واکنش ۵ از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر می‌باشد. انحلال‌پذیری $\text{Ce}(\text{OH})_3$ در دمای محیط، $۱٫۶ \times ۱۰^{-۲۰}$ می‌باشد. رسوب هیدروکسید سریم در مناطق کاتدی منجر به ایجاد خاصیت حفاظت فعال برای پوشش اکسیدی و تاخیر انداختن واکنش‌های کاتدی و در نتیجه تولید محصولات خوردگی کمتر می‌شود [۷۴، ۷۱].

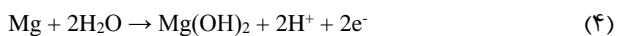
بنابراین با توجه به شکل ۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که حضور افزودنی نیترات سریم در ساختار پوشش PEO منجر به بهبود رفتار حفاظتی لایه PEO شده که خود دو پدیده را در پی دارد. اولاً نقل و انتقالات یونی از پوشش PEO به ساختار پوشش اپوکسی کاهش می‌یابد و ثانیاً حجم محصولات خوردگی که منجر به جدایش پوشش اپوکسی می‌شود نیز کاهش می‌یابد.

۳-۲-۳- آزمون چسبندگی خشک و تر

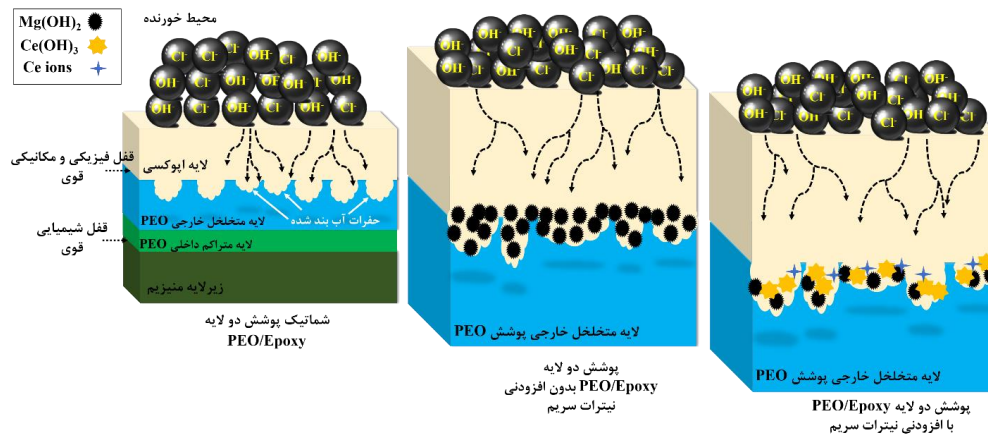
به منظور بررسی تاثیر حضور افزودنی نیترات سریم در بهبود استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی، آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌های دو لایه اپوکسی/PEO در دو حالت خشک و تر (بعد از سه روز آزمون پاشش مه‌نمکی) انجام گرفت. میانگین نتایج حاصل از آزمون چسبندگی بر روی نمونه‌ها و همچنین تصاویر نمونه‌ها بعد از آزمون استحکام چسبندگی در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

اما با توجه به حجم بالای محصولات خوردگی، بعد از مدتی این میزان بالای رسوب‌ها باعث کنده شدن پوشش از روی سطح می‌شوند؛ بنابراین بعد از مدتی می‌توان شاهد افت و تخریب سریع پوشش بود. این اتفاق در مورد نمونه‌های حاوی نیترات سریم رخ نداده است.

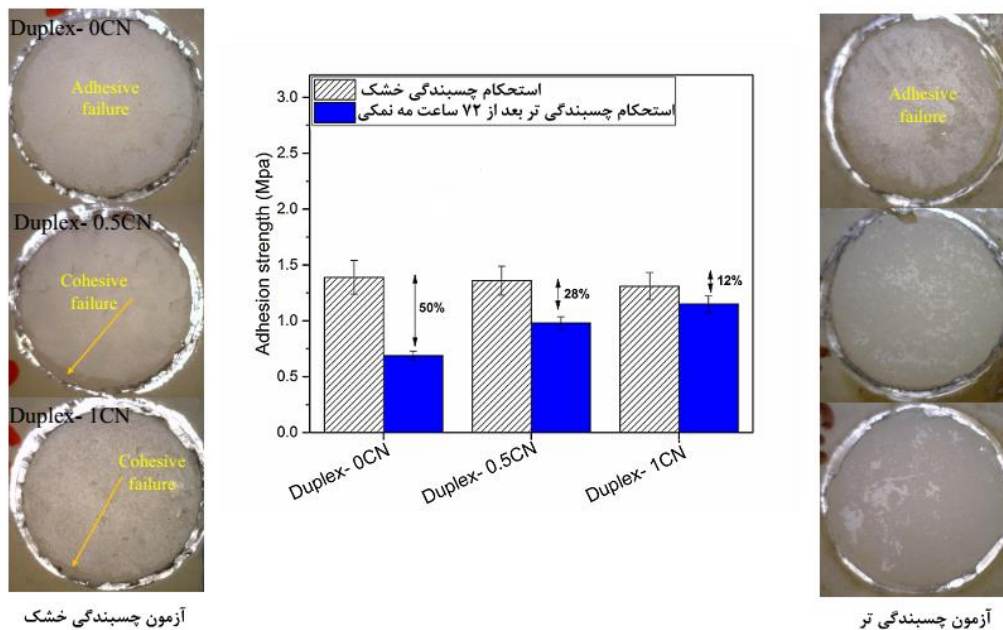
در حین خوردگی منیزیم، واکنش کاتدی، واکنش احیا هیدروژن و اکسیژن مطابق با واکنش‌های ۱ و ۲ می‌باشد که منجر به افزایش غلظت یون OH⁻ و در نتیجه افزایش موضعی pH در مکان‌های کاتدی موضعی می‌شود [۶۹، ۷۰]. نندکوف^۱ و همکارانش نشان دادند که pH موضعی محلول به بالاتر از ۱۲٫۶ هم می‌رسد. همچنین اکسایش آندی مطابق با واکنش ۳ در مناطق میکرو آندی صورت می‌گیرد. نتایج نشان داد که کاهش مقادیر pH در مناطق موضعی آندی زیر ۸ می‌باشد که خود باعث واکنش انحلال منیزیم و آبکافت آن مطابق با واکنش ۴ می‌شود. واکنش مذکور با یک نرخ نمایی انجام گرفته و حجم بالایی از محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش PEO/اپوکسی بوجود آمده و با افزایش زمان غوطه‌وری منجر به جدایش پوشش اپوکسی از سطح پوشش اکسیدی می‌شود. انحلال‌پذیری $\text{Mg}(\text{OH})_2$ در دمای محیط، $۵٫۶۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ می‌باشد [۷۱].



جهت بررسی اثر حضور افزودنی نیترات سریم در بهبود خواص حفاظتی پوشش دولایه می‌توان اثر مربوط به تشکیل محصولات خوردگی غنی از سریم را مد نظر قرار داد. حضور سریم در ساختار



شکل ۱۰: سازوکار حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های دو لایه PEO/Epoxy همراه و بدون افزودنی نیترات سریم در ساختار متخلخل خارجی پوشش PEO



شکل ۱۱: نمودار استحکام چسبندگی خشک و تر نمونه‌های پوشش Duplex-0CN، Duplex-0.5CN و Duplex-1CN. مقادیر افت چسبندگی و ریخت سطح مورد آزمایش نمونه‌های پوششی بعد از آزمون چسبندگی در دو حالت خشک و تر.

مقادیر افت چسبندگی^۱ با استفاده از رابطه ۷ محاسبه شد. Duplex-1CN حدود ۱۲٪ بوده است. علاوه بر حجم بالای محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش اپوکسی با PEO که منجر به جدایش پوشش آلی از سطح زیرلایه می‌شود، تولید یون OH⁻ در فصل مشترک دو نوع پوشش مطابق با واکنش‌های ۱ و ۲ نیز منجر به افزایش موضعی pH در فصل مشترک و تسریع در آبکافت باندهای بین دو نوع پوشش می‌شود که خود باعث کاهش استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی می‌شود. می‌توان نتیجه گرفت که حضور افزودنی نیترات سریم با جلوگیری از افزایش تولید یون OH⁻ در فصل

مقادیر افت چسبندگی^۱ با استفاده از رابطه ۷ محاسبه شد.

$$(7) \quad \text{افت چسبندگی (\%)} = \frac{\text{استحکام چسبندگی تر} - \text{استحکام چسبندگی خشک}}{\text{استحکام چسبندگی خشک}}$$

با توجه به نتایج بدست آمده، نمونه‌های همراه با افزودنی نیترات سریم، کم‌ترین میزان افت چسبندگی را از خود نشان می‌دهند. به گونه‌ای که میزان افت چسبندگی بعد از آزمون مهنمکی برای نمونه

1- Loss

۳. با توجه به نتایج آزمون EIS بر روی نمونه‌های دو لایه، اعمال لایه PEO به عنوان پیش عملیات منجر به بهبود خواص حفاظتی پوشش اپوکسی شده و حضور نیترات سریم در فصل مشترک دو پوشش باعث کاهش میزان تشکیل محصولات خوردگی در فصل مشترک دو پوشش و جلوگیری از جداسازی پوشش اپوکسی می‌شود.

۴. حضور افزودنی نیترات سریم در ساختار پوشش اکسیدی، با آزادسازی یون‌های سریم و تشکیل محصولات هیدروکسید سریم رسوب کرده در مناطق کاتدی، باعث تأخیر در واکنش‌های کاتدی و بهبود رفتار حفاظتی پوشش دولایه می‌شود.

۵. نتایج آزمون pull-off نشان داد که پوشش دولایه همراه با ۱ گرم بر لیتر افزودنی نیترات سریم کم‌ترین میزان افت چسبندگی را از خود نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از جناب آقای دکتر محمد مهدویان عضو هیئت علمی پژوهشگاه رنگ و همچنین کارکنان آزمایشگاه خوردگی پژوهشگاه مزبور به دلیل مشاوره علمی و همکاری عملی کمال تشکر و امتنان را دارم.

مشترک دو نوع پوشش و در نتیجه جلوگیری از تسریع در آبکافت باندهای بین دو نوع پوشش، منجر به بهبود رفتار استحکام چسبندگی تر لایه اپوکسی شده است. بنابراین حضور سریم باعث بهبود رفتار استحکام چسبندگی تر پوشش آلی بر روی منیزیم همراه با PEO به عنوان پیش عملیات شده است. همچنین حجم محصولات خوردگی در فصل مشترک دو نوع پوشش با حضور افزودنی نیترات سریم کاهش یافته است. جداسازی بر روی سطح نمونه‌ها از هر دو نوع شکست adhesive و شکست cohesive می‌باشد ولیکن می‌توان ملاحظه نمود که میزان شکست cohesive برای نمونه افزودنی سریمی بیشتر از نمونه فاقد افزودنی بوده که بیانگر خواص چسبندگی مطلوب‌تر آن نسبت به مابقی نمونه‌ها است.

۴- نتیجه‌گیری

۱. با توجه به تصاویر SEM از سطح پوشش، حضور افزودنی نیترات سریم باعث ایجاد ساختاری با تخلخل کمتر می‌شود.
۲. با توجه به آزمون‌های خوردگی بر روی نمونه‌های تک‌لایه PEO، حضور افزودنی نیترات سریم منجر به بهبود خواص حفاظتی پوشش اکسیدی می‌گردد. نمونه PEO-1CN بهترین رفتار حفاظتی را از خود نشان داده است.

۵- مراجع

1. R. c. Zeng, J. Zhang, W. j. Huang, W. Dietzel, K. U. Kainer, C. Blawert, W. Ke, Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 16(2006), 763-771.
2. J. E. Gray, B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *J. Alloys Compd.* 336(2002), 88-113.
3. G. Song, B. Johannesson, S. Hapugoda, D. StJohn, Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corros. Sci.* 46(2004), 955-977.
4. A. Coy, F. Viejo, P. Skeldon, G. Thompson, Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corros. Sci.* 52(2010), 3896-3906.
5. H. Y. Yang, X. B. Chen, X. W. Guo, G. H. Wu, W. J. Ding, N. Birbilis, Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Appl. Surf. Sci.* 258(2012), 5472-5481.
6. A. L. K. Tan, A. M. Soutar, I. F. Annergren, Y. N. Liu, Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 478-482.
7. S. Zheng, J. Li, Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54(2010) 174-187.
8. X. Lu, S.P. Sah, N. Scharnagl, M. Störmer, M. Starykevich, M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, K.U. Kainer, Degradation behavior of PEO coating on AM50 magnesium alloy produced from electrolytes with clay particle addition. *Surf. Coat. Technol.* 269(2015), 155-169.
9. L. Zeng, S. Yang, W. Zhang, Y. Guo, C. Yan, Preparation and characterization of a double-layer coating on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim. Acta.* 55(2010), 3376-3383.
10. M. Toorani, M. Aliofkhaezaei, A. Sabour Rouhaghdam, Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO₂ nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy. *Surf. Coat. Technol.* 325(2018), 561-580.
11. M. Toorani, M. Aliofkhaezaei, Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment, *Surfaces and Interfaces*, 14 (2019) 262-295.
12. H. S. Ryu, D. S. Park, S. H. Hong, Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment. *Surf. Coat. Technol.* 219(2013), 82-87.
13. S. Sun, J. Liu, C. Yan, F. Wang, A novel process for electroless nickel plating on anodized magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 254(2008), 5016-5022.
14. M. Zhao, S. Wu, P. An, J. Luo, Influence of surface pretreatment on the chromium-free conversion coating of magnesium alloy. *Mater. Chem. Phys.* 103(2007), 475-483.
15. M. Toorani, M. Aliofkhaezaei, M. Golabadi, A. S. Rouhaghdam, Effect of lanthanum nitrate on the microstructure and electrochemical behavior of PEO coatings on AZ31 Mg alloy. *J. Alloys Compd.* 719(2017), 242-255.
16. T. S. N. Sankara Narayanan, I. S. Park, M. H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO)

- coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. *Prog. Mater. Sci.* 60 (2014), 1-71.
17. R. H. Rad, M. Toorani, H. Zarei, Corrosion behavior and adhesion strength of PEO/Epoxy duplex coating applied on aluminum alloy. *Anti-Corros. Methods Mater.* 66(2019), 138-147.
 18. E. Matykina, R. Arrabal, F. Monfort, P. Skeldon, G. Thompson, Incorporation of zirconia into coatings formed by DC plasma electrolytic oxidation of aluminium in nanoparticle suspensions. *Appl. Surf. Sci.* 255(2008), 2830-2839.
 19. G. B. Darband, M. Aliofkhaezrai, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *J. Magnesium Alloys.* 5(2017), 74-132.
 20. G. Rapheal, S. Kumar, N. Scharnagl, C. Blawert, Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives. *Surf. Coat. Technol.* 289(2016), 150-164.
 21. G. H. Lv, H. Chen, W. C. Gu, L. Li, E. W. Niu, X. H. Zhang, S. Z. Yang, Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology. *J. Mater. Process. Technol.* 208(2008), 9-13.
 22. P. Shi, W. Ng, M. Wong, F. Cheng, Improvement of corrosion resistance of pure magnesium in Hanks' solution by microarc oxidation with sol-gel TiO₂ sealing. *J. Alloys Compd.* 469(2009), 286-292.
 23. W. Shang, B. Chen, X. Shi, Y. Chen, X. Xiao, Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique. *J. Alloys Compd.* 474(2009), 541-545.
 24. S. Di, Y. Guo, H. Lv, J. Yu, Z. Li, Microstructure and properties of rare earth CeO₂-doped TiO₂ nanostructured composite coatings through micro-arc oxidation. *Ceram. Int.*, 41 (2015), 6178-6186.
 25. J. J. Zhuang, Y. Q. Guo, N. Xiang, Y. Xiong, Q. Hu, R. G. Song, A study on microstructure and corrosion resistance of ZrO₂-containing PEO coatings formed on AZ31 Mg alloy in phosphate-based electrolyte. *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015), 1463-1471.
 26. T. Seop Lim, H. Sam Ryu, S. H. Hong, Plasma electrolytic oxidation/cerium conversion composite coatings for the improved corrosion protection of AZ31 Mg alloys. *J. Electrochem. Soc.* 160(2012), 77-82.
 27. N. V. Phuong, B. R. Fazal, S. Moon, Cerium- and phosphate-based sealing treatments of PEO coated AZ31 Mg alloy. *Surf. Coat. Technol.* 309(2017), 86-95.
 28. B. Mingo, R. Arrabal, M. Mohedano, Y. Llamazares, E. Matykina, A. Yerokhin, A. Pardo, Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 433(2018), 653-667.
 29. L. Pezzato, K. Brunelli, R. Babbolin, P. Dolcet, M. Dabalà, Sealing of PEO coated AZ91 magnesium alloy using La-based solutions. *Int. J. Corros.* (2017), Doi: 10.1155/2017/5305218.
 30. F. Peng, D. Wang, Y. Tian, H. Cao, Y. Qiao, X. Liu, Sealing the Pores of PEO coating with Mg-Al layered double hydroxide: enhanced corrosion resistance, cytocompatibility and drug delivery ability. *Sci. Rep.* 7(2017), 1-12.
 31. D. K. Ivanou, M. Starykevich, A. D. Lisenkov, M. L. Zheludkevich, H. B. Xue, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira, Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy silane coating. *Corros. Sci.* 73(2013), 300-308.
 32. M. Toorani, M. Aliofkhaezrai, R. Naderi, M. Golabadi, A. S. Rouhaghdam, Role of lanthanum nitrate in protective performance of PEO/Epoxy double layer on AZ31 Mg alloy: Electrochemical and Thermodynamic Investigations. *J. Ind. Eng. Chem.* 53(2017), 213-227.
 33. J. Yang, C. Blawert, S.V. Lamaka, D. Snihirova, X. Lu, S. Di, M. L. Zheludkevich, Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium. *Corros. Sci.* 140(2018), 99-110.
 34. M. Golabadi, M. Aliofkhaezrai, M. Toorani, A. S. Rouhaghdam, Evaluation of La containing PEO pretreatment on protective performance of epoxy coating on magnesium. *Prog. Org. Coat.* 105(2017), 258-266.
 35. J. Simancas, D. de la Fuente, B. Chico, L. Madueño, F. Camón, M. Blanco, M. Morcillo, Anticorrosive behaviour of Cr (VI)-free surface pretreatments applied on magnesium alloys. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 1833-1840.
 36. R. Arrabal, J. Mota, A. Criado, A. Pardo, M. Mohedano, E. Matykina, Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 206(2012), 4692-4703.
 37. T. S. Lim, H. S. Ryu, S. H. Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation. *Corros. Sci.* 62(2012), 104-111.
 38. M. Asgari, M. Aliofkhaezrai, G.B. Darband, A.S. Rouhaghdam, Evaluation of alumina nanoparticles concentration and stirring rate on wear and corrosion behavior of nanocomposite PEO coating on AZ31 magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 309(2017), 124-135.
 39. M. Mohedano, M. Serdechnova, M. Starykevich, S. Karpushenkov, A. Bouali, M. Ferreira, M. Zheludkevich, Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth. *Mater. Des.* 120 (2017), 36-46.
 40. M. Sun, A. Matthews, A. Yerokhin, Plasma electrolytic oxidation coatings on cp-Mg with cerium nitrate and benzotriazole immersion post-treatments. *Surf. Coat. Technol.* 344(2018), 330-341.
 41. N. Voevodin, N. Grebasch, W. Soto, F. Arnold, M. Donley, Potentiodynamic evaluation of sol-gel coatings with inorganic inhibitors. *Surf. Coat. Technol.* 140(2001), 24-28.
 42. H. Duan, C. Yan, F. Wang, Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim. Acta.* 52(2007), 3785-3793.
 43. C. Blawert, V. Heitmann, W. Dietzel, H. Nykyforchyn, M. Klapkiv, Influence of electrolyte on corrosion properties of plasma electrolytic conversion coated magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 201(2007), 8709-8714.
 44. J. Li, Effects of rare earths on the microarc oxidation of a magnesium alloy. *Rare Metals.* 27(2008), 50-54.
 45. J. Cai, F. Cao, L. Chang, J. Zheng, J. Zhang, C. Cao, The preparation and corrosion behaviors of MAO coating on AZ91D with rare earth conversion precursor film. *Appl. Surf. Sci.* 257(2011), 3804-3811.
 46. A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. Doney, Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 122(1999), 73-93.
 47. S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić-Perić, R. Vasilčić, M. Petković, L. Zeković, Luminescence of the B 1 Σ^+ -X 1 Σ^+ band system of MgO during plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 206(2012), 2905-2913.
 48. M. Toorani, M. Aliofkhaezrai, M. Mahdavian, R. Naderi, Effective PEO/Silane Pretreatment of Epoxy Coating Applied on AZ31B Mg Alloy for Corrosion Protection. *Corros. Sci.*

- 169(2020), 108608
49. P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *J. Electroanal. Chem.* 443(1998), 149-154.
 50. E. Saei, B. Ramezanzadeh, R. Amini, M. S. Kalajahi, Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies. *Corros. Sci.* 127(2017), 186-200.
 51. F. Brusciotti, D. V. Snihirova, H. Xue, M. F. Montemor, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira, Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corros. Sci.* 67 (2013), 82-90.
 52. M. Mahdavian, M. M. Attar, Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies. *Corros. Sci.* 48(2006), 4152-4157.
 53. S. V. Lamaka, G. Knörmisch, D. V. Snihirova, M. G. Taryba, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy. *Electrochim. Acta.* 55(2009), 131-141.
 54. R. Naderi, M. Mahdavian, A. Darvish, Electrochemical examining behavior of epoxy coating incorporating zinc-free phosphate-based anticorrosion pigment. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 302-306.
 55. M. Moradi, M. Aliofkhaezai, M. Toorani, A. Golgoon, A.S. Rouhaghdam, SiAlON-epoxy nanocomposite coatings: Corrosion and wear behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016), 43855.
 56. E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle, Corrosion protective performances of commercial low-VOC epoxy/urethane coatings on hot-rolled 1010 mild steel. *Prog. Org. Coat.* 31(1997), 363-373.
 57. J.R. Scully, Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration. *J. Electrochem. Soc.* 136(1989), 979-990.
 58. X. Lu, X. Feng, Y. Zuo, C. Zheng, S. Lu, L. Xu, Evaluation of the micro-arc oxidation treatment effect on the protective performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 270(2015), 227-235.
 59. M. Toorani, M. Aliofkhaezai, M. Mahdavian, R. Naderi, Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* 178 (2021), 109065.
 60. K. M. Lee, K. R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D. H. Shin, Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 205(2011), 3779-3784.
 61. T. S. Lim, H. S. Ryu, S. H. Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation. *Corros. Sci.* 62(2012), 104-111.
 62. M. Toorani, M. Aliofkhaezai, R. Naderi, Ceria-embedded MAO process as pretreatment for corrosion protection of epoxy films applied on AZ31-magnesium alloy. *J. Alloys Compd.* 785(2019), 669-683.
 63. R. Hussein, D. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 237(2013), 357-368.
 64. K. C. Tekin, U. Malayoğlu, S. Shrestha, Electrochemical behavior of plasma electrolytic oxide coatings on rare earth element containing Mg alloys. *Surf. Coat. Technol.* 236(2013), 540-549.
 65. P. B. Srinivasan, N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel, Enhanced corrosion protection of AZ31 magnesium alloy by duplex plasma electrolytic oxidation and polymer coatings. *Surf. Eng.* 26(2010), 354-360.
 66. K. M. Lee, K. R. Shin, S. Namgung, B. Yoo, D. H. Shin, Electrochemical response of ZrO₂-incorporated oxide layer on AZ91 Mg alloy processed by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 205(2011), 3779-3784.
 67. C. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y₀ into a capacitance. *Corrosion.* 57 (2001), 747-748.
 68. H. Ardelean, I. Frateur, S. Zanna, A. Atrens, P. Marcus, Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy by anodizing in niobium and zirconium-containing electrolytes. *Corros. Sci.* 51(2009), 3030-3038.
 69. E. Ghali, W. Dietzel, K. U. Kainer, General and localized corrosion of magnesium alloys: a critical review. *J. Mater. Eng. Perform.* 13(2004), 7-23.
 70. 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(2007), 6922-6931.
 71. M. L. Z. K. A. Yasakau, M. G. S. Ferreira, Lanthanide Salts as Corrosion Inhibitors for AA5083, Mechanism and Efficiency of Corrosion Inhibition. *J. Electrochem. Soc.* 155(2008), 169-177.
 72. K. Murakami, M. Hino, K. Nakai, S. Kobayashi, A. Saijo, T. Kanadani, Mechanism of corrosion protection of anodized magnesium alloys. *Mater. Trans.* 49(2008), 1057-1064.
 73. A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, D. V. Mashtalyar, S. V. Gnedenkov, Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies. *Corros. Sci.* 102(2016), 269-278.
 74. J. De Damborenea, Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Spain.