
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Desenvolvimento e caracterização de revestimentos de conversão à base de terras raras sobre liga de magnésio AZ91D

Eloana Patrícia Ribeiro^a, Renato Altobelli Antunes^b

Abstract

Magnesium alloys have widespread applications in aerospace, automotive and biomedical industries, mainly due to high strength-to-weight ratio. Despite the favorable properties, magnesium alloys have low corrosion resistance. Conversion coatings are envisaged as an interesting technological route to enhance the corrosion resistance of magnesium alloys. The aim of the present work was to develop rare earth (cerium and lanthanum) based conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy using the immersion method and to investigate its performance against corrosion. The treatment time was varied. The coatings were characterized with respect to their morphology, chemical composition and electrochemical behavior. The electrochemical tests showed that the best corrosion resistance was for samples treated for 6 min. The roughness and thickness values scaled up with the treatment time.

Keywords: AZ91D alloy, lanthanum, conversion coating, corrosion.

Resumo

As ligas de magnésio são de grande interesse em aplicações na indústria aeronáutica, automobilística, eletrônica e biomédica, principalmente pela elevada razão resistência/peso. Apesar das propriedades favoráveis, as ligas de magnésio apresentam baixa resistência à corrosão. Revestimentos de conversão são previstos como interessante rota tecnológica para melhorar a resistência à corrosão das ligas de magnésio. Este trabalho teve como objetivo desenvolver revestimentos de conversão à base de terras raras (cério e lantânio) sobre a liga de magnésio AZ91D utilizando a técnica de imersão e investigar a estabilidade do revestimento frente à corrosão. Os revestimentos foram caracterizados com respeito à sua morfologia, composição química e comportamento eletroquímico. O tempo de tratamento foi variado. Os ensaios eletroquímicos indicam melhor resistência à corrosão em 6 min de tratamento. Os valores de rugosidade média e de espessura do revestimento apresentam-se mais elevados com o aumento do tempo de tratamento.

Palavras-chave: liga AZ91D, lantânio, revestimento de conversão, corrosão.

^a Mestre – Engenheira de Materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen/USP)

^b Doutor – Professor Universitário – Universidade Federal do ABC (UFABC)

Introdução

As ligas de magnésio e alumínio têm melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão do que o magnésio puro (1). As ligas de magnésio do sistema AZ são compostas por Mg, Al e Zn, com 2-10 % de alumínio e menores porcentagens de Zn e Mn. Essas ligas apresentam baixo custo com relativa resistência à corrosão e propriedades mecânicas satisfatórias. Os elementos de liga influenciam sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas, pois podem formar partículas de segunda fase nobres em relação à matriz de magnésio, aumentando a possibilidade de corrosão (2).

A fase β -Mg₁₇Al₁₂, formada na presença de alumínio, possui caráter passivo quando em altas concentrações, inibindo o processo de corrosão na liga. Porém, quando em baixas concentrações, a fase β -Mg₁₇Al₁₂ forma micro células galvânicas com a matriz α -Mg. Nesse contexto, a fase β -Mg₁₇Al₁₂ atua como cátodo, acelerando o processo de corrosão localizada na matriz α -Mg (2). Dessa forma, são necessários métodos mais efetivos de prevenção da corrosão, como revestimentos de superfície, que agem como barreira de proteção entre o substrato e o meio ambiente. A facilidade de aplicação e baixo custo dos revestimentos de conversão os tornam interessantes para essa finalidade. Os revestimentos de conversão consistem em uma camada formada na superfície do substrato metálico, composta por compostos oxidados à base de cromatos, fosfatos, terras raras ou outros (3).

Do ponto de vista termodinâmico, há poucos metais mais anódicos que o magnésio e suas ligas, porém algumas terras raras fazem parte dessa categoria. Esses elementos costumam ser bastante reativos e instáveis na presença de ar. Dentre os candidatos, as terras raras apresentam potenciais de corrosão mais negativos que o magnésio (4). Pesquisas em revestimentos de conversão à base de lantânio e cério (5-7) estão sendo desenvolvidas. Lin compara em seu estudo revestimentos de conversão à base de cério ou lantânio e revestimentos mistos contendo esses dois elementos sobre liga de magnésio (5). Segundo Lin, a liga tratada em solução de cério e lantânio possui menor densidade de corrente de corrosão, ou seja, filme com cério e lantânio se mostra mais protetor (5). Este trabalho teve como objetivo desenvolver revestimentos de conversão à base de terras raras (cério e lantânio) sobre a liga de magnésio AZ91D utilizando a técnica de imersão e investigar a estabilidade do revestimento frente à corrosão.

Metodologia

Materiais, preparação da superfície e processo de revestimento de conversão

O substrato utilizado no projeto foi a liga de magnésio AZ91D. O material foi gentilmente cedido pela empresa Rima Industrial Magnésio, sediada em Bocaiúva-MG. O material foi utilizado na condição bruta de fusão. A composição química nominal da liga é (em %p): 8,3 - 9,7 % Al; 0,35 - 1,0 % Zn; 0,15 - 0,30 % Mn; < 0,1 % Si; < 0,005 % Fe; < 0,030 % Cu; < 0,002 % Ni e balanço de Mg (8). O material foi cortado em amostras com dimensões de aproximadamente, 7 × 6 × 5 mm. As amostras foram lixadas e unidas a um fio de cobre com auxílio de cola condutora de prata. Em seguida, as amostras foram embutidas com resina epóxi de cura a frio. Após a cura, as amostras foram submetidas a lixamento mecânico com lixas de SiC até a granulometria P2400. Após a preparação, as amostras foram limpas com álcool, lavadas com água destilada e secas com ar quente usando soprador térmico.

A preparação dos revestimentos de conversão foi realizada pela técnica de imersão, cuja solução para o banho de conversão teve composição de 0,05 mol/L de Ce(NO₃)₃.6H₂O, 0,1

mol/L de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,254 mol/L de H_2O_2 (30 %p). A adição de H_2O_2 na solução de conversão promove o deslocamento do potencial para valores mais positivos, devido à sua ação oxidante, o que diminui o tempo necessário para alcançar estabilidade (9). Foram empregados tempos de 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos para formação do revestimento, em temperatura ambiente. Os tempos foram selecionados com base na literatura (5, 10). Após a imersão as amostras foram lavadas com água destilada e secas em atmosfera ambiente.

Caracterização do revestimento

A morfologia do revestimento foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio FEI Quanta 250, no modo alto vácuo, por elétrons secundários e tensão de aproximadamente 10 kV. A rugosidade foi determinada por microscopia confocal de varredura a laser, utilizando o microscópio Olympus LEXT OLS4100. A rugosidade foi analisada em termos da rugosidade aritmética ou média (R_a). A caracterização química foi realizada por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), utilizando o microscópio compacto JEOL JSM-6010LA e o microscópio Leica Leo 4401. Foi realizada a avaliação dos elementos presentes na amostra e sua composição química aproximada. Foram adquiridos mapas de distribuição de elementos para a liga com e sem revestimento.

O comportamento de corrosão foi monitorado utilizando a configuração convencional de célula de três eletrodos, que consiste em um contra eletrodo composto por fio de platina pura, um eletrodo de referência Ag/AgCl e a amostra AZ91D com revestimento como eletrodo de trabalho. Foi testada a amostra sem revestimento para comparação. Os ensaios foram realizados em solução de 3,5 %p NaCl (eletrólito), a temperatura ambiente. Inicialmente, foi realizado monitoramento do potencial de circuito aberto (PCA) por 1 h, para atingir uma condição estável. Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) no potencial de circuito aberto de cada amostra, em frequências entre 100 kHz e 10 mHz com sinal de perturbação com amplitude de ± 10 mV (rms) e aquisição de 10 pontos por década. Foram, por fim, realizados ensaios de polarização potenciodinâmica na faixa de potenciais de -300 mV em relação ao potencial de circuito aberto até + 0,5 $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$, com velocidade de varredura de $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Foram ensaiadas três amostras para cada condição. Os ensaios foram realizados com auxílio do potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo M101.

Resultados e discussão

Micrografias obtidas por MEV para a liga AZ91D com e sem banho de conversão são apresentadas na Figura 1. Houve formação de um filme externo com microtrincas e poucas regiões esfoliadas. Analisando as regiões de microtrincas e esfoliações, observa-se a formação de camadas internas, as quais também apresentam trincas e regiões esfoliadas, seguindo aparentemente a formação sucessiva de camadas. Também pode ser observada a formação de aglomerados nodulares distribuídos sobre o filme externo. O aumento do número de camadas e na incidência de aglomerados de partículas nodulares ocorre com o aumento do tempo de imersão. Por sua vez, a formação de microtrincas e regiões esfoliadas não apresenta significativas variações.

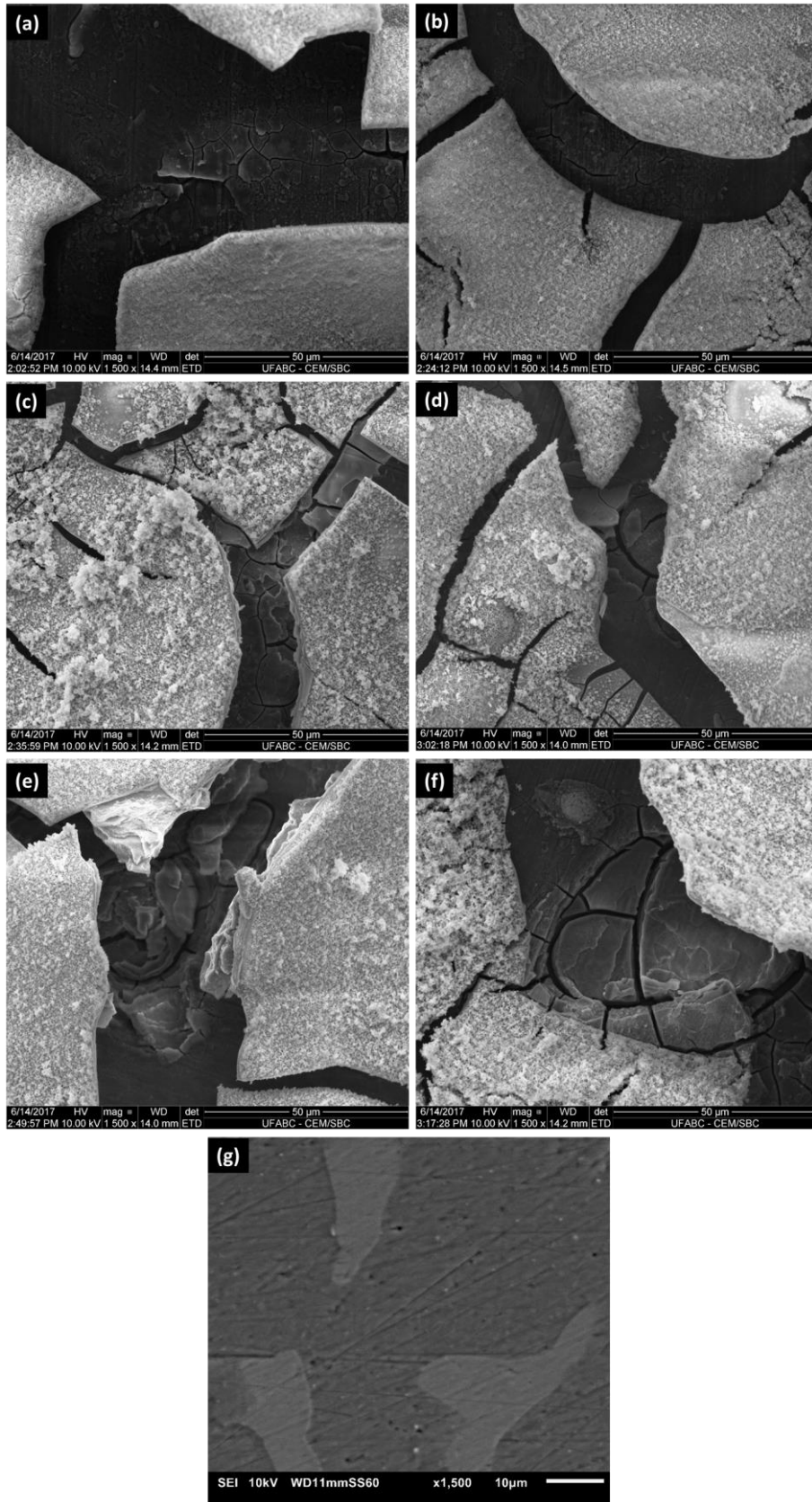


Figura 1 - Micrografias obtidas por MEV para a liga AZ91D com revestimento de conversão após imersão por: (a) 1 min; (b) 2 min; (c) 4 min; (d) 6 min; (e) 8 min; e (f) 10 min; e (g) sem revestimento.

A presença de microtrincas no revestimento é uma característica comum para as camadas de conversão à base de terras raras (10, 11). Para esse evento é proposto um mecanismo: devido ao menor potencial eletroquímico da fase α -Mg, ocorre a formação de bolhas, causadas pela evolução de hidrogênio ao seu redor, desencadeando a formação de microtrincas e esfoliações, a última em menor quantidade. Analisando as regiões de microtrincas e esfoliações, observa-se a formação de camadas sucessivas. A camada mais externa apresenta, adicionalmente, a formação de aglomerados nodulares distribuídos sobre o filme. Segundo Gharabagh, essa formação é uma característica do revestimento à base de lantânio e pode ocorrer devido à criação de algumas heterogeneidades no revestimento durante o seu crescimento e, conseqüentemente, nucleação dessas partículas nodulares (11). Internamente, ocorre a formação de uma microestrutura diferente da externa, sem a presença de aglomerados nodulares, porém, com presença de microtrincas. A partir destas é possível observar a formação de várias camadas sucessivas, de modo a tornar o revestimento mais espesso. O aumento na densidade de camadas e na incidência de aglomerados de partículas nodulares ocorre com o aumento do tempo de imersão.

A rugosidade superficial do substrato e dos revestimentos foi avaliada em função da rugosidade média, cujos valores são apresentados na Tabela 1. Todos os revestimentos apresentaram valores de rugosidade média maiores que a medida para as amostras sem revestimento, permanecendo acima de 1 μm . Os valores de rugosidade média se apresentaram de modo crescente com o aumento do tempo de tratamento. Liu *et al* (12) relatam que o mecanismo de deposição do revestimento é influenciado pela rugosidade da superfície. Superfícies com maiores rugosidades levam a maiores taxas de deposição de revestimento, por possuírem mais locais de deposição (13). Dessa forma, a rugosidade do revestimento aumenta com o tempo de tratamento devido à menor compactação (12).

Tabela 1 - Rugosidade média da superfície para a liga AZ91D sem revestimento e com revestimento de conversão à base de cério e lantânio para diferentes tempos de tratamento.

Tempo	AZ91D	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
Ra (μm)	0,09 \pm 0,01	1,07 \pm 0,06	1,48 \pm 0,10	1,60 \pm 0,12	1,78 \pm 0,11	1,84 \pm 0,22	1,96 \pm 0,15

A rugosidade do substrato não apresenta influência na resistência à corrosão. Os diagramas de Nyquist, apresentados na Figura 2 (a), fornecem uma avaliação qualitativa do comportamento de corrosão. É possível observar que todas as amostras apresentaram um arco capacitivo em regiões de altas e médias frequências e um arco indutivo em baixas frequências. O maior valor de impedância foi obtido para a condição de 6 min. O comportamento eletroquímico da liga AZ91D sem revestimento de conversão e, com revestimento à base de cério e lantânio foi caracterizado por polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização foram obtidas logo após as medidas EIE e são apresentadas a seguir. Os parâmetros obtidos por polarização potenciodinâmica, potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), são apresentados na Tabela 2. O gráfico de polarização das amostras é apresentado na Figura 2 (b). A amostra de 6 min de tratamento apresentou a melhor resistência à corrosão, com $i_{\text{corr}} = 1,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \pm 0,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $E_{\text{corr}} = -1,29 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$. A amostra de 4 min de tratamento apresentou a menor resistência à corrosão nessas condições ($i_{\text{corr}} = 21,06 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \pm 4,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $E_{\text{corr}} = -1,36 \text{ V} \pm 0,03 \text{ V}$), porém ainda melhor que a amostra sem tratamento. A literatura relata a formação de revestimentos com maior porosidade associados a maiores valores de rugosidade média e tempo de deposição, o que compromete a eficiência do revestimento frente à corrosão (12-15). O aumento do pH durante a deposição tende a melhorar a resistência à corrosão, devido à deposição de maior quantidade de revestimento

antes do limite de saturação. Durante a formação do revestimento de conversão, ocorre dissolução da matriz metálica, enquanto ocorre paralelamente a deposição dos íons. O tempo no qual ocorre a saturação da dissolução de metal (o potencial fica mais nobre) é um parâmetro significativo para a taxa e quantidade de revestimento formado durante imersão no banho de conversão (16). Dessa forma, o revestimento pode apresentar baixa porosidade mesmo em maiores tempos de tratamento. Os dados obtidos para as amostras revelam que o valor do módulo de impedância em baixas frequências e do diâmetro do semicírculo do diagrama de Nyquist para a condição de 6 min de imersão e o de melhor resistência à corrosão.

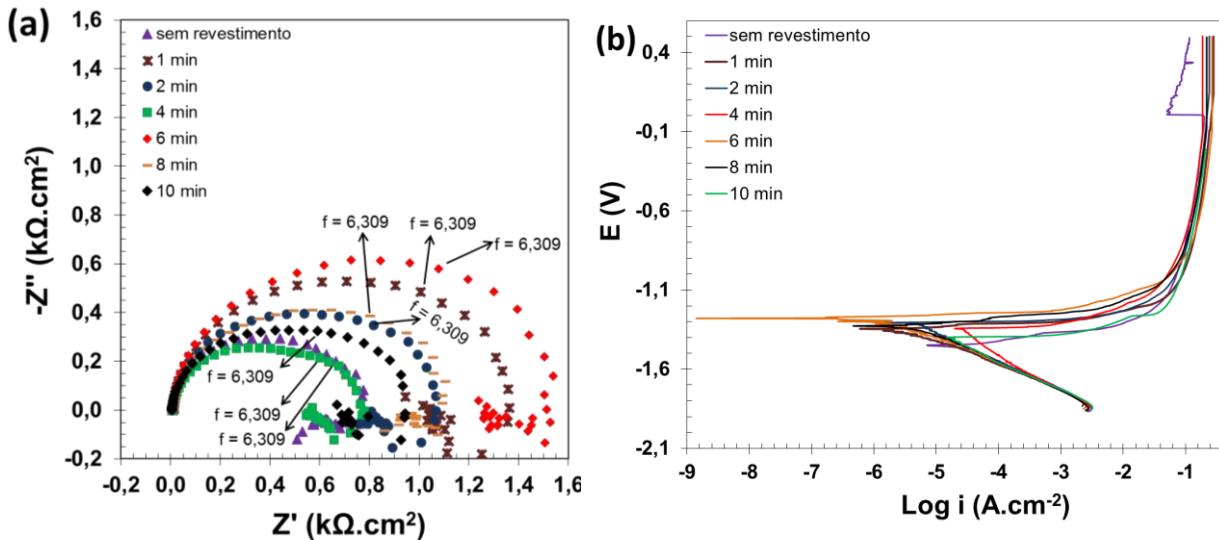


Figura 2 – (a) Gráficos de Nyquist da liga AZ91D sem revestimento de conversão e após imersão por 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. (b) Curvas de Polarização Potenciodinâmica da liga AZ91D sem revestimento e com revestimento após imersão 1, 2, 4, 6, 8 e 10 minutos, obtidas em solução 3,5 %p NaCl.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para a liga AZ91D sem revestimento e com revestimento de conversão à base de cério e lantânio para diferentes tempos de tratamento.

Tempo	AZ91D	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$31,28 \pm 6,05$	$4,26 \pm 1,78$	$5,74 \pm 2,56$	$21,06 \pm 4,66$	$1,61 \pm 0,24$	$7,30 \pm 1,59$	$18,95 \pm 13,62$
E_{corr} (V(Ag/AgCl))	$-1,36 \pm 0,08$	$-1,34 \pm 0,03$	$-1,30 \pm 0,02$	$-1,36 \pm 0,03$	$-1,29 \pm 0,01$	$-1,33 \pm 0,05$	$-1,31 \pm 0,10$

A avaliação química das amostras foi realizada por mapas de EDS. Foram avaliados dois revestimentos: de 1 min de tratamento (Figura 3), a fim de verificar a incorporação de cério e lantânio; e de 6 min (Figura 4), a fim de avaliar quimicamente o revestimento no melhor resultado de resistência à corrosão. Os mapas de EDS foram obtidos para os elementos O, Mg, Al, Zn, La e Ce. Os revestimentos têm boa cobertura de lantânio, cério e oxigênio. Nas regiões de trincas é possível observar maior concentração de alumínio e magnésio, sendo o último de elevada intensidade. Li *et al* (6) relata com base em análise de EDS, que os mapas de distribuição de elementos produzem resultado semelhante: o revestimento possui boa cobertura de lantânio, cério e oxigênio; e nas regiões de trincas é possível observar maior concentração de magnésio e alumínio.

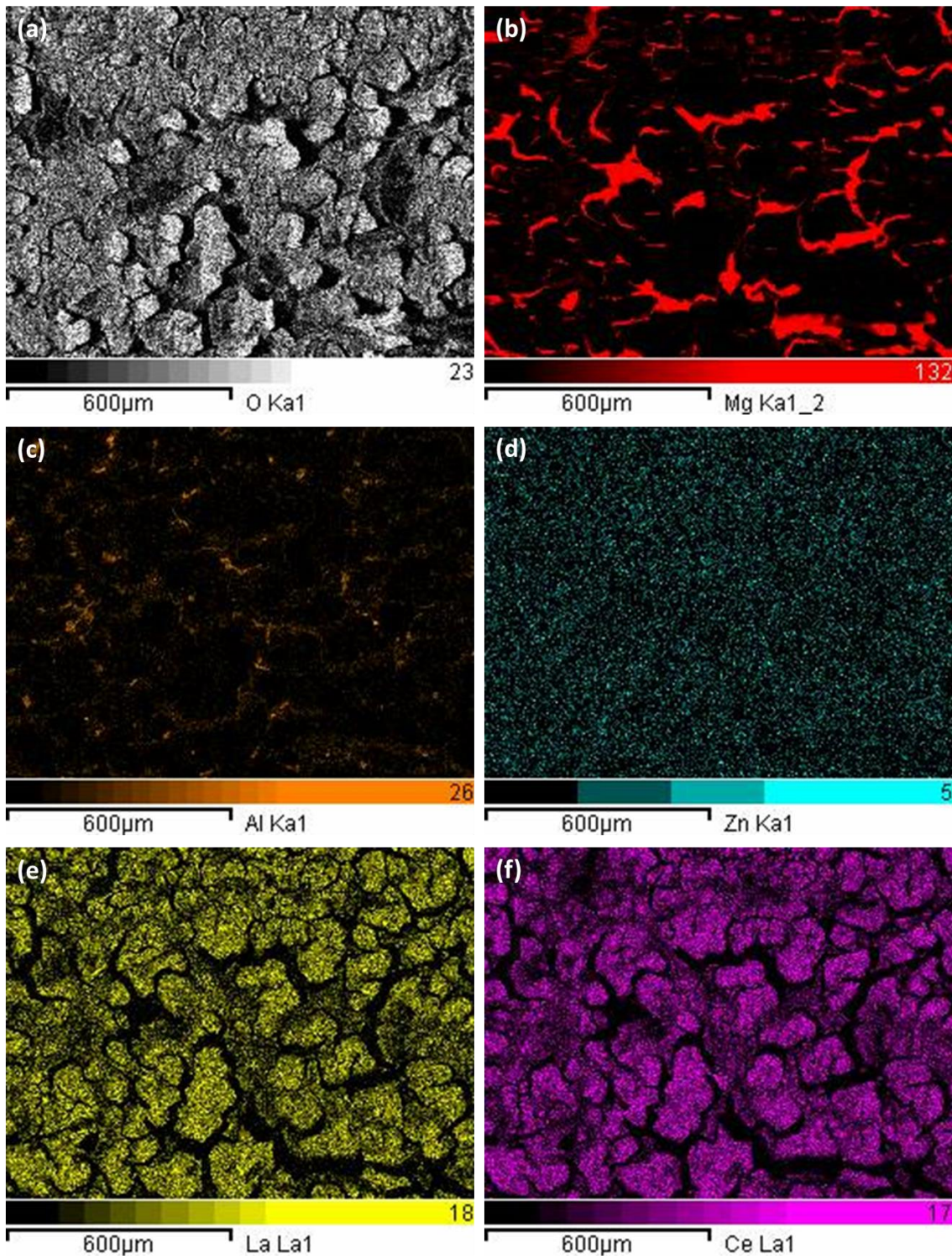


Figura 3 - Mapas de EDS para o revestimento de 1 minuto de tratamento, onde (a) mapa de EDS para O, (b) Mg, (c) Al, (d) Zn, (e) La e (f) Ce.

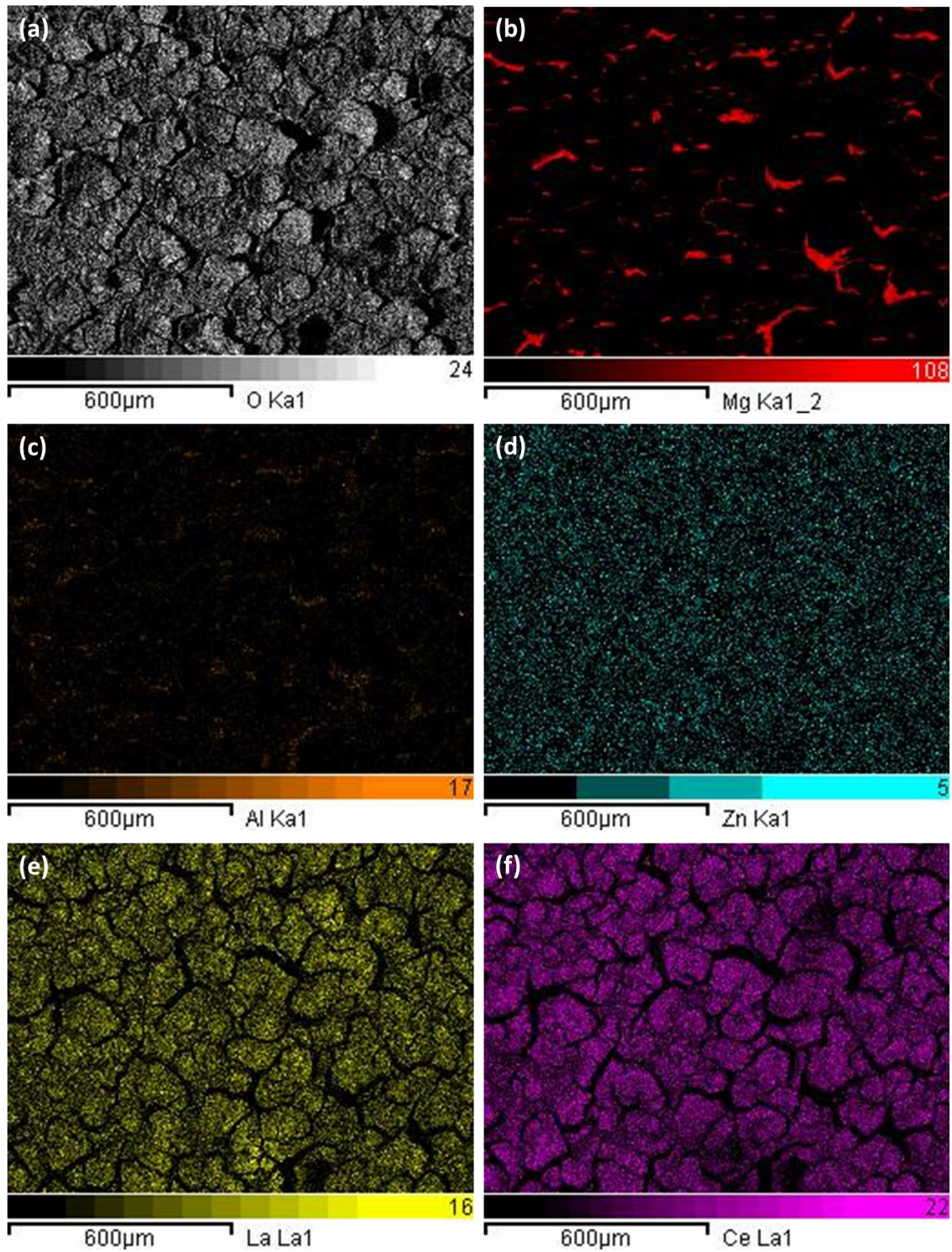


Figura 4 - Mapas de EDS para o revestimento de 6 minutos de tratamento, onde (a) mapa de EDS para O, (b) Mg, (c) Al, (d) Zn, (e) La e (f) Ce.

A incidência de magnésio, alumínio e zinco tem provável contribuição do substrato. É possível que também exista contribuição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ do revestimento, como reportado por Li *et al* (6), porém em camadas internas e menores concentrações. Os mapas de distribuição de elementos para o cério e o lantânio aparecem com maior intensidade no revestimento com 1 min de tratamento. Uma hipótese para o fenômeno é que a concentração de elementos de terras raras no revestimento diminua com o tempo de tratamento.

Com base na literatura (5, 6, 17, 18), e nos resultados da análise química por EDS, o mecanismo de formação de revestimentos de conversão à base de cério e lantânio sobre substrato AZ91D pode ser sugerido (Figura 5). A formação do filme está relacionada com a reação eletroquímica que ocorre na superfície do substrato, onde a fase de potencial mais negativo (fase α -Mg) age como ânodo e a fase de potencial mais positivo (fase intermetálica β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) age como cátodo, quando em imersão na solução de conversão. O filme cresce pela dissolução de Mg, que gera acúmulo de Mg^{2+} na interface do substrato com a solução de conversão, aumentando o potencial. Com o potencial mais elevado, ocorre evolução de hidrogênio e formação de íons OH^- como resultado da reação catódica. Dessa forma, a região catódica torna-se mais alcalina, promovendo a reação de precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ e $\text{La}(\text{OH})_3$ (6, 17). Durante a secagem, os hidróxidos são desidratados e ocorre a formação de óxidos MgO , Ce_2O_3 e La_2O_3 . Na presença de H_2O_2 , Ce (III) é oxidado em Ce (IV), formando $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. Porém, em ambiente alcalino, pode ocorrer precipitação de $\text{Ce}(\text{OH})_4$, que, após desidratação pelo processo de secagem, forma CeO_2 (16). A morfologia da superfície do revestimento se apresenta com a presença de microtrincas, esfoliações e aglomerados nodulares.

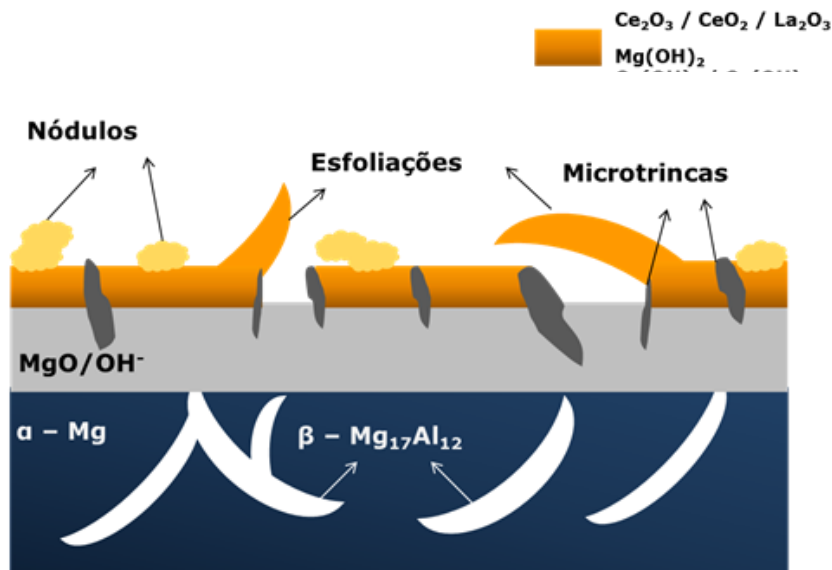


Figura 6 - Representação ilustrativa do revestimento de conversão à base de cério e cério e lantânio.

Conclusões

Este estudo investigou a influência de revestimentos de conversão à base de cério e lantânio sobre o comportamento de corrosão da liga AZ91D. O comportamento de corrosão foi avaliado a partir de diferentes condições de formação do revestimento de conversão. Dos resultados obtidos ao longo do trabalho conclui-se que:

- Possivelmente o revestimento de conversão à base de cério e lantânio seja composto por dois tipos de camadas: interna, com a presença de óxidos e hidróxidos de Mg, Ce e La, com presença de microtrincas e poucas regiões esfoliadas em sua morfologia. Ainda há deposição de aglomerados nodulares que são possivelmente iniciadores de uma terceira camada.
- A análise química por EDS mostra que houve incorporação de cério e lantânio no revestimento. A intensidade do mapa de distribuição dos elementos revela maior concentração de cério e lantânio na superfície do revestimento e, nas regiões de trincas, é maior a incidência de magnésio e alumínio, devido à contribuição do substrato.
- Os ensaios de polarização potenciodinâmica revelam que a melhor resistência à corrosão foi alcançada em 6 minutos de tratamento. Os resultados estão de acordo com os resultados de EIE.
- Para as amostras com revestimento de maiores tempos, os valores de rugosidade média são maiores, podendo indicar a formação de filmes de maior porosidade. A rugosidade não apresentou relação direta com o comportamento eletroquímico.

Referências bibliográficas

- (1) PHUONG, N. V., LEE, K., CHANG, D., KIM, M., LEE, S., MOON, S. Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys: a review. **Met. Mater. Int.**, Vol. 19, pp. 273-281, 2013.
- (2) PARDO, A., MERINO, M. C., COY, A. E., ARRABAL, R., VIEJO, F., MATYKINA, E. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. **Corrosion Science**, Vol. 50, pp. 823–834, 2008.
- (3) GRAY, J. E., LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol.336, pp. 88–113, 2002.
- (4) WU, Y.J., CHEN, X. B., WILLIAMS, G., SCULLY, J. R., GENGEBACH, T., BIRBILIS, N. Stifling magnesium corrosion via a novel anodic coating. **RSC Adv.**, Vol. 6, pp 43408-43417. 2016.
- (5) LIN, C., CHANGGUO, C., NINGNING, W., JIMIN, W., LING, D. Study of cerium and lanthanum conversion coatings on AZ63 magnesium alloy surface. **Rare Metal Materials and Engineering**, Vol. 44, pp 0333-0338, 2015.
- (6) LI, Z., YUAN, Y., JING, X. Composite coatings prepared by combined plasma electrolytic oxidation and chemical conversion routes on magnesium-lithium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol. 706, pp 419-429, 2017.
- (7) SONG, J., CUI, X., LIU, Z., LIU, E., ZHANG, D., GAO, Z. Advanced microcapsules for self-healing conversion coating on magnesium alloy in Ce(NO₃)₃ solution with microcapsules containing La(NO₃). **Surface & Coatings Technology**, Vol. 307, pp 500–505, 2016.
- (8) OLIVEIRA, L. A. **Desenvolvimento de filmes anódicos sobre o aço API 5L X80 e caracterização de seu comportamento eletroquímico e morfológico**. 2016. Dissertação de mestrado, Santo André: UFABC; 2016.

-
- (9) MADDELA, S., O'KEEFE, M. J., WANG, Y. M. Effect of hydrogen peroxide concentration on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on Mg AZ91D alloy. **ECS Transactions**, Vol. 41, pp. 13-26, 2012.
 - (10) ZHANG S.H., KONG G., LU, J. T., CHE, C.S., LIU, L.Y. Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel. **Surface & Coatings Technology**, Vol. 259, pp. 654–659, 2014.
 - (11) GHARABAGH, R. S., ROUHAGHDAM, S. Corrosion of environmentally friendly lanthanum conversion coating on AA2024-T3 aluminum alloy. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, Vol. 50, pp. 88-93, 2014
 - (12) LIU, B., ZHANG, X., XIAO, G., LU, Y. Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review. **Materials Science and Engineering**, Vol 47, pp 97–104, 2015.
 - (13) YANG, H. Y., CHEN, X. B., GUO, X. W., WU, G. H., DING, W. J., BIRBILIS, N. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. **Applied Surface Science**, Vol. 258, pp 5472–5481, 2012.
 - (14) MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M., CARMEZIM, M. J. Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection. **Applied Surface Science**, Vol. 253, pp 6922–6931, 2007.
 - (15) GOLRU, S. S., ATTAR, M. M., RAMEZANZADEH. Effects of surface treatment of aluminium alloy 1050 on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating. **Applied Surface Science**, Vol. 345, pp 360–368, 2015.
 - (16) CHANDRASEKARAN K., NELLAIAPPAN, S. N. T. S., KULANDAIVELU, R., LEE, M. H. Improving the reactivity and receptivity of alloy and tool steels for phosphate conversion coatings: role of surface mechanical attrition treatment. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 53, pp 20124–20138, 2014.
 - (17) SUN, J., WANG, G. Preparation and characterization of a cerium conversion film on magnesium alloy. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Vol.62, pp. 253– 258, 2015.
 - (18) RUDD, A. L., BRESLIN, C. B., MANSFELD, F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. **Corrosion Science**, Vol. 42, pp 275-288, 2000.

* * *