تشکیل و بررسی خواص خوردگی پوشش‌های نانوساختار اکسید سریم به روش سل- ژل بر روی فولاد زنگ‌نزن

حسین حسن نژاد*[۱]، اشکان نوری[۱]، قاسم عیسی آبادی[۱]

[۱] *دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، اراک، ایران.*

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۳/۲، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده**: ۱۳۹۴/۸/۱۷، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۹۴/۱۱/۶

چکیده یکی از مشکلات استفاده از فولادهای زنگ‌نزن مقاومت کم این فولادها به خوردگی حفره‌دار شدن در محیط‌های حاوی یون کلر به عنوان مثال آب دریا می‌باشد. در این مقاله به بررسی مقاومت به خوردگی پوشش اکسید سریم بر روی فولاد زنگ‌نزن پرداخته می‌شود. همچنین پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشمیایی برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش مورد استفاده قرار گرفتند. میکروساختار و فازهای پوشش اکسید سریم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شدند. نتایج نشان داد که به طور کلی با تشکیل پوشش اکسید سریم بر روی فولاد زنگ‌نزن مقاومت به خوردگی افزایش پیدا کرده و بیشترین مقاومت به خوردگی هنگامی به دست آمد که عملیات حراتی پوشش در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد.

کلمات کلیدی: اکسید سریم، نانوساختار، سل-ژل، عملیات حراتی، خوردگی، فولاد زنگ‌نزن.

Synthesis and Corrosion Behavior of Nanostructure Cerium Oxide Coating on Stainless Steel

Hosein Hassannejad*[1], Ashkan Nouri[1], Ghasem Eisaabadi[1]

[1] *Arak university, Department of Engineering, Arak, Iran.*

Abstract One of the main problems of the use of stainless steels is related to low strength of steels to pitting corrosion in chloride-containing environments such as sea water. In this paper, the corrosion resistance of the cerium oxide coating on stainless steel is investigated. Potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy was used to study the corrosion behavior of the coating. In addition, microstructural and phases of the cerium oxide coatings were studied using a scanning electron microscope, FTIR and X-ray diffraction. The results showed that the formation of cerium oxide coatings on the stainless steel causes an increase in the corrosion resistant and the best corrosion resistant of the coating was obtained when the heat treatment was applied at 300 $^{\circ}$C.

Keywords: Cerium oxide, Nanostructure, Sol-Gel, Heat Treatment, Corrosion, Stainless Steel.

* **عهده دار مکاتبات**

نشانی: اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، **تلفن:** ۰۹۱۲۲۸۳۱۹۶۰، **پست الکترونیکی:** H-Hasannejad@araku.ac.ir

۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ یکی از پرکاربردترین آلیاژها بوده که دارای مقاومت به خوردگی بسیار بالا در محیط‌های خورنده و استحکام عالی می‌باشند. با وجود مقاومت به خوردگی بسیار بالا، این فولادها نسبت به خوردگی حفره‌دار شدن ایمن نمی‌باشد. یکی از مشکلات عمده استفاده از فولادهای زنگ‌نزن، ضعف آنها به خوردگی حفره‌دار شدن در محیط‌های حاوی یون‌های کلر مانند آب دریا می‌باشد. به همین سبب در سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری برای افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌دار شدن انجام شده است. خوردگی فلزات واکنش شیمیایی بین سطح فلز و محیط می‌باشد که منجر به تبدیل فلز به شکل اولیه آن یعنی اکسید آهن می‌شود. توسعه تحقیقات و مطالعات در مورد فرآیندهای دوستدار محیط‌زیست برای حفاظت از محیط‌زیست و سلامتی انسان بسیار حائز اهمیت است [۱-۳].

در همین راستا فرآیندهای پوشش‌دهی بدون کرماته برای بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن در سال‌های اخیر گسترش پیدا کرده است. بسیاری از سیستم‌های حفاظتی جایگزین کرماته مورد مطالعه قرار گرفتند اما هیچ‌کدام مانند کروماته فرآیندی آسان و عالی نمی‌باشد. از میان جایگزین‌های کروماته، ترکیبات کمیاب، به خصوص ترکیبات سریم بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۴-۶].

تکنیک‌های بسیاری برای پوشش‌دهی اکسید سریم وجود دارند که می‌توان به رسوب الکتروشمیایی، کند و پاش، رسوب از فاز بخار شیمیایی، لیزر پالسی، سل- ژل و رسوب از فاز بخار تشکیل شده توسط پرتو الکترونی اشاره کرد. سل ژل فرآیندی است که از آن برای تهیه مواد از طریق تشکیل سل، تبدیل سل به ژل و در پایان خروج حلال از آن استفاده می‌شود. مواد پیش‌سازنده سل را می‌توان از ترکیبات آلی، غیر آلی و نمک‌ها تهیه کرد. می‌توان گفت که فرآیند سل ژل یک روش شیمیایی و یا نزدیک به شیمی می‌باشد. در این روش با ایجاد شبکه اکسیدی توسط واکنش‌های پلی‌کندانسیون در یک محیط مایع، می‌توان اکسیدهای فلزات مختلف را ساخت. روش سل ژل به سبب مخلوط کردن مواد در حد مولکولی موجب تشکیل ساختاری با یکنواختی بسیار بالا می‌شود این ساختار یکنواخت باعث کاهش در دمای کرسیتاله و سینترینگ می‌گردد که در نهایت محصول نهایی دارای خواص بسیار مناسب و مطلوب مانند خواص فیزیکی، مکانیکی، اپتیکی، مغناطیسی و ... می شود [۶-۱۱].

در این مقاله به بررسی تشکیل پوشش اکسید سریم به روش سل- ژل بر روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ پرداخته می‌شود و تاثیر عملیات حرارتی بر روی میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش نانوساختار اکسیدسریم بررسی گردید. همچنین پلاریزاسیون دینامیکی و امپدانس الکتروشیمیایی برای مطالعه خوردگی در محیط NaCl ۳/۵ ٪ مورد استفاده قرار گرفت و در ادامه میکروساختار و خواص فازی پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس بررسی شدند.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق پوشش‌ها بر زیرلایه‌هایی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ اعمال گردیدند که ترکیب آن در جدول (۱) آورده شده است. به طور کلی آماده‌سازی سطح زیرلایه، شامل سه مرحله می‌باشد که عبارتند از پولیش با استفاده از ذرات آلومینا با زبری ۲ میکرومتر، چربی‌گیری با استفاده از محلول استون برای مدت زمان ۵ دقیقه و اسیدشویی در محلول اسید کلریدریک برای از بین بردن لایه اکسیدی که بر روی فولاد زنگ‌نزن تشکیل شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن مورد استفاده در این تحقیق.

Element	C	Si	Mn	P
Wt%	۰/۰۲۸	۰/۳۳	۰/۶۴	۰/۰۳۵
Element	**S**	**Cr**	**Mo**	**Ni**
Wt%	۰/۰۳	۱۷/۲۴	۲/۰۲	۱۰/۰۸

برای ساخت محلول سل- ژل نیترات سریم آمونیم ($(NH_4)\ Ce\ (NO_3)$) در محلول حاوی ۱۰٪ آب دیونیزه و ۹۰ درصد اتانول خالص برای مدت زمان ۲۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده می‌شود. سپس سل مورد نظر برای انجام فرآیند پلیمریزاسیون برای مدت زمان ۴۸ ساعت نگهداری می‌شود. پوشش اکسید سریم بر روی زیر لایه فولاد زنگ‌نزن با استفاده از روش غوطه‌وری لایه نشانی می‌گردد. بدین منظور

نمونه‌ها با استفاده از دستگاه غوطه‌وری با سرعت ۱ سانتیمتر بر دقیقه وارد محلول سل- ژل شده و برای مدت زمان ۵ دقیقه در آن غوطه‌ور می‌گردند. پس از اتمام زمان غوطه‌وری با سرعت ۳ سانتیمتر بر دقیقه از محلول سل- ژل خارج می‌گردند. نمونه‌ها پس از خارج شدن از محلول برای مدت زمان ۲ ساعت در مجاورت هوا با درصد رطوبت ۵۰ ٪ قرار می‌گیرند تا به صورت نسبی خشک گردد.

برای به دست آوردن پوشش مناسب و متراکم، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. برای بررسی اثر دمای عملیات حرارتی، عملیات حرارتی در دماهای مختلف ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. سرعت گرم و سرد شدن کوره عملیات حرارتی در حدود ۱ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه ($1^{\circ}C/min$) می‌باشد.

جهت انجام مطالعات مورفولوژیکی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XL30 مجهز به سیستم آنالیز EDX استفاده شد. همچنین جهت بررسی فازهای تولید شده از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس ساخت شرکت Bruker مدل D4 استفاده گردید.

برای اندازه‌گیری اندازه دانه‌ها در این مقاله از فرمول دبای- شرر استفاده شد (رابطه ۱):

$$D=0.9\lambda/\beta\cos(\theta)$$ معادله (۱)

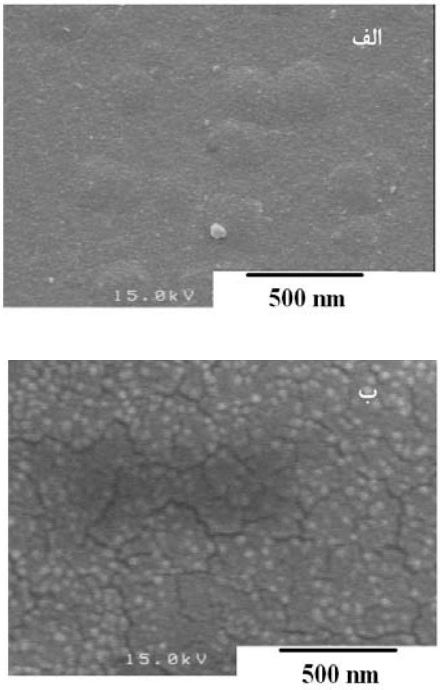
که در آن λ طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده، β پهنای خطوط پراش در نیمه بیشینه قله بر حسب رادیان، D قطر دانه و θ زاویه‌ای که در آن شدت بیشینه است.

برای بررسی دقیق‌تر ترکیبات پوشش اکسید سریم از طیف‌سنجی مادون قرمز نیز استفاده شد (FTIR: Perkin-Elmer Model BX2).

همچنین برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از روش‌های پلاریزاسیون دینامیکی و امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل 273A استفاده شد. پلاریزاسیون دینامیکی با سرعت اسکن ۱mV/S، از پتانسیل ۲۵۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز(E_{ocp}) تا ۷۵۰ + میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز به دست آمد. در تست‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، محدوده تغییرات فرکانس ۱۰ mHZ- ۱۰۰ KHZ و تغییرات پتانسیل ۵ میلی‌ولت بر روی پتانسیل مدار باز نمونه انتخاب شدند. سل الکتروشیمیایی که در این پروژه مورد استفاده قرار گرفت، سل تخت می‌باشد که در آن الکترود مرجع الکترود کالومل، الکترود کمکی مورد استفاده ورقه توری پلاتینی می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

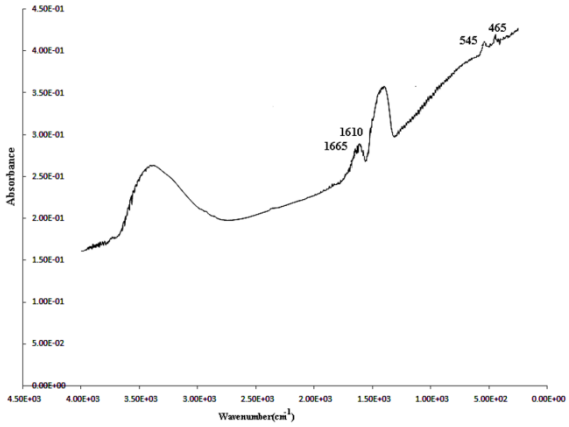
شکل (۱) مورفولوژی سطح پوشش‌های نانوساختار اکسید سریم عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پوششی کاملا همگن و بدون ترک بر روی سطح نمونه‌ها تشکیل شده است. در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد پوشش اکسیدسریم دارای ساختاری بدون کریستالین می‌باشد در صورتی‌که پوشش‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ساختاری نانوکریستالین هستند. مشاهده ساختار نانوکریستالین به احتمال زیاد به سبب کریستالیته شدن ساختار آمورف اکسید سریم در دمایی بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است.



شکل۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش اکسید سریم تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن، عملیات حرارتی شده در دماهای (الف) $300^{\circ}C$ و (ب) $400^{\circ}C$.

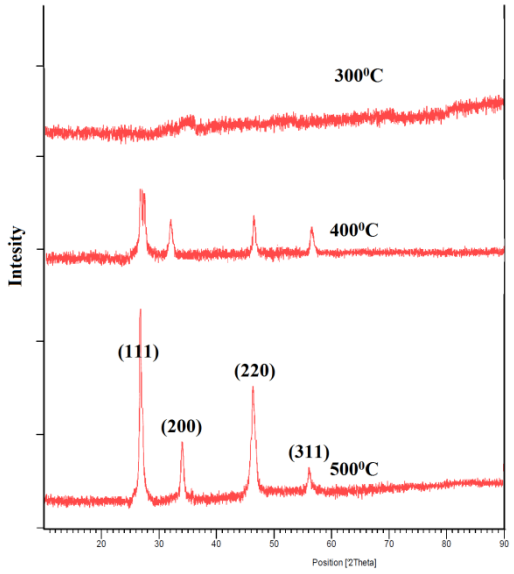
در شکل (۲) آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز از پوشش نانوساختار اکسیدسریم نشان داده شده است. در ناحیه طول موج cm^{-1} ۳۲۰۲-cm^{-1} ۳۲۳۹، مد ارتعاشی مربوط به پیوند

گروه‌های O-H با اتم‌های سریم مانند Ce-OH مشاهده می‌شود، در طول موج $1609cm^{-1}$ مد مربوط به خمش حرکتی مولکول آب در صفحه مشاهده می‌گردد. نکته حائز اهمیت دیگر در آنالیز طیف‌سنجی FTIR مشاهده باند ارتعاشی مربوط به پیوندهای Ce-O در طول موج‌های $595cm^{-1}$ و $455\ cm^{-1}$ می‌باشد [۱۲-۱۳]. با توجه به نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز اکسید سریم به صورت ترکیبی از اکسید و هیدروکسید سریم در پوشش وجود دارد.

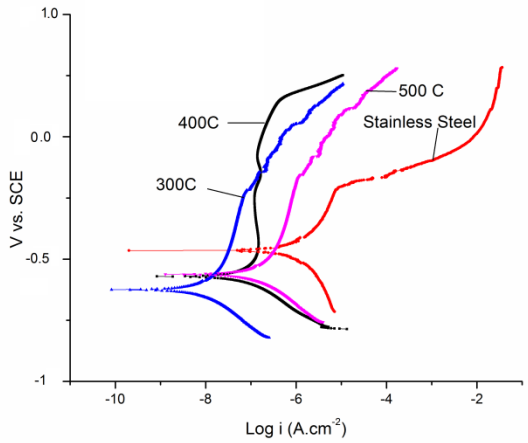


شکل ۲. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز از پوشش نانو ساختار اکسید سریم تشکیل شده بر روی فولاد زنگ‌نزن.

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های عملیات حرارتی شده در شکل (۳) نشان داده شده است. برای نمونه‌های آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، هیچ پیکی مشاهده نمی‌گردد. عدم مشاهده پیک XRD تایید کننده ساختار آمورف می‌باشد. با افزایش دمای عملیات حرارتی به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، کریستالیته شدن مشاهده می‌گردد. فاز مشاهده شده دارای ساختار مکعبی مرکز وجوه پر می‌باشد که دارای صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰) ، (۲۲۰) و (۳۱۱) است. اندازه دانه‌های اکسید سریم عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف مربوط به صفحات (۱۱۱) با استفاده از معادله دبای- شرر به دست آمدند. مشاهده گردید که شدت پیک با افزایش دما افزایش یافته که نشان دهنده کریستالیته شدن بیشتر سریا در دماهای بالاتر می‌باشد. همچنین مشخص شد که با افزایش دما از ۴۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اندازه دانه کریستال اکسید سریم از ۱۲ نانومتر به ۲۲ نانومتر افزایش پیدا می‌کند. در شکل (۴) نمودار پتانسیودینامیک پوشش‌های عملیات حرارتی شده در دماهای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بعد از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵ ٪ آورده شده است. نمودار پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده با اکسید سریم نسبت به نمودار مربوط به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش به سمت چپ و مقادیر پتانسیل مدار باز آنها به مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی به احتمال زیاد به سبب مکانیزم بازدارندگی کاتدی اکسید سریم می‌باشد [۵،۸،۱۰].



شکل۳. آنالیز پراش پرتو ایکس از پوشش اکسید سریم عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف.



شکل۴. نمودار پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش و با پوشش اکسید سریم عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف بعد از ۳۳۶ ساعت غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵٪.

در جدول (۲) مقادیر I_{corr} ، E_{corr}، E_{pit} و E_{pit}-E_{corr} به دست آمده از شکل (۳) نشان داده شده است. دیده می‌شود که مقادیر Icorr برای نمونه‌های با پوشش اکسیدسریم نسبت به نمونه‌های بدون پوشش کمتر می‌باشد. این کاهش در جریان خوردگی برای نمونه با پوشش اکسیدسریم که عملیات حرارتی آنها در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد شده، ۲۰ برابر می‌باشد. به طور کلی با اعمال پوشش اکسید سریم مقدار E_{pit}-E_{corr} (که نشان دهنده ناحیه رویین شدن و مقاومت به خوردگی حفره‌دار شدن می‌باشد) افزایش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی حفره‌دار شدن مربوط به پوششی است که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است. ناحیه رویین شدن در این پوشش نسبت به نمونه بدون پوشش تقریبا ۳ برابر می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج پلاریزاسیون دینامیکی بیشترین مقاومت به خوردگی حفره‌دار شدن مربوط به پوشش اکسید سریمی می‌باشد که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است.

جدول۲. مقادیر I_{corr}، E_{corr} ، E_{pit} و E_{pit}-E_{corr} به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون دینامیکی.

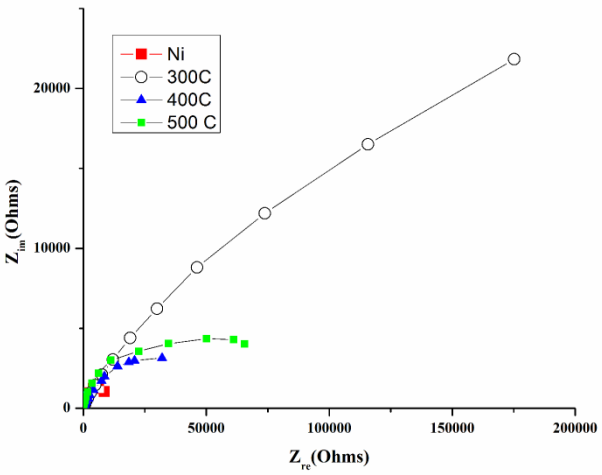
samples	E_{pit}-E_{corr} (mV)	Epit (mV)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm^2)
uncoated	۱۹۹/۵۲	-۴۸۵	-۲۱۵	۲۷۰
۳۰۰ °C	۱۰/۲	-۶۲۰	۲۳۰	۸۵۰
۴۰۰ °C	۱۶۹/۸۲	-۵۹۰	۲۲۵	۸۱۵
۵۰۰ °C	۷۹/۴۳	-۵۸۷	۲۶۳	۸۵۰

این مقاومت به میکروساختار و فاز تشکیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برمی‌گردد. همان‌گونه که در شکل (۱) و (۲) مشاهده شد مطالعات SEM و XRD نشان داد که پوشش تشکیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ساختار آمورف بوده و این ساختار نسبت به ساختار کریستالین دارای مقاومت به خوردگی بیشتر می‌باشد.

دلیل مقاومت به خوردگی بیشتر ساختار آمورف نسبت به ساختار کریستالین، مقاومت بیشتر این ساختار در برابر انتقال یون‌های خوردنده و الکترون‌ها در مقایسه با ساختار کریستالین می‌باشد. مرزهای دانه به دلیل نقص‌هایی که در آنها وجود دارند مکان مستعدی برای نفوذ سریع‌تر و آسان‌تر یون‌های خورنده می‌باشد که سبب کاهش خواص خوردگی پوشش می‌گردد.

در شکل (۵) طیف امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش و با پوشش اکسید سریم آورده شده است. مشاهده می‌گردد که نمونه‌هایی که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده‌اند پس از ۳۳۶ ساعت غوطه‌وری در محلول الکترولیتی ۳/۵ ٪ وزنی NaCl دارای مقاومت $۳۱/۴۱ \times ۱۰^{۴}$ Ω. cm^2 است در حالی‌که نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش دارای مقاومت به خوردگی در حدود $۰/۸۴۵۲ \times ۱۰^{۴}$ Ω. cm^2 می‌باشد.

همچنین نتایج نشان داد که پوشش‌های اکسید سریم عملیات حرارتی شده در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای مقاومت پلاریزاسیون یا مقاومت به خوردگی به ترتیب $۶/۵۸ \times ۱۰^{۴}$ Ω cm^2 و $۳/۲۸۳ \times ۱۰^{۴}$ Ω. cm^2 می‌باشند. این نتایج نشان دهنده بهینه بودن پوشش اکسیدسریم عملیات حرارتی شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است که تایید کنند نتایج پلاریزاسیون دینامیکی می‌باشد.



شکل ۵. نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن بدون و با اعمال پوشش اکسید سریم و عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف بعد از ۳ ساعت غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵ ٪.

۴- نتیجه گیری

۱- به طور کلی اعمال پوشش اکسید سریم منجر به افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ می‌گردد.

۲- مطالعات SEM و طیف‌سنجی XRD نشان داد که پوشش اکسید سریم در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ساختار آمورف بوده و با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۳۰۰ به ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار به صورت کریستالین درمی‌آید که دارای ساختار مکعبی مرکز وجوه پر (سریا) می‌باشد. این ساختار دارای جهت‌گیری ترجیحی بر روی صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است.

۳- بیشترین مقاومت به خوردگی و مقاومت به خوردگی حفره‌دار شدن (ناحیه رویین شدن) هنگامی به دست می‌آید که پوشش اکسید سریم در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است.

مراجع

1. C. Wang, F. Jiang, F. Wang, The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science*, 2004, 46, 75-89.
2. R.K. Gupta, N. Birbilis, The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: A review, *Corrosion Science*, 2015, 92, 1-15.
3. R.Z. Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol–gel coatings on 304L stainless steel, *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75 (4), 463-473.
4. S. Geng, J. Sun, N. Guo, Effect of sandblasting and subsequent acid pickling and passivation on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel, *Materials & Design*, 2015, 88, 1-7.
5. R. L. Twite, G. P. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings*, 1998, 33, 91-100.
6. M. Kheirkhah, M. Fathi, H.R. Salimijazi, M. Razavi, Surface modification of stainless steel implants using nanostructured forsterite (Mg_2SiO_4) coating for biomaterial applications, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276, 580-586.
8. I.K. Skofic, S. Sturm, M. Ceh, N. Bukovec, CeO_2 thin films obtained by sol–gel deposition and annealed in air or argon, *Thin Solid Films*, 2002, 422, 170-175.
9. A. Verma, A.K. Bakhshi, S. A. Agnihotry, Effect of citric acid on properties of CeO_2 films for electrochromic windows, *Solar Energy Materials &* Solar Cells, 2006, 90, 1640-1655.
10. C. Liu, F. Su, L. Liang, P. Huang, Facile fabrication of superhydrophobic cerium coating with micro-nano flower-like structure and excellent corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258, 580-586.
11. A.S. Hamdy, D.P. Butt, A.A. Ismail, Electrochemical impedance studies of sol-gel based ceramic coatings systems in 3.5 % NaCl solution, *Electrochimica Acta,* 2007, 52, 3310-3316.
12. A. Vermaa, A.K. Bakhshib, S.A. Agnihotry, Effect of citric acid on properties of CeO_2 films for electrochromic windows, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90, 1640–1655.
13. T. Yoshino, H. Masuda, Characterization of nano-structured thin films of electrodeposited Ce-Co mixed oxides for EC devices, *Solid State Ionics*, 2003, 165, 123-129.