ارزیابی خواص ضدخوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی دوست‌دار محیط زیست پایه سریم دربردارنده‌ی بازدارنده‌ی پلی وینیل الکل (PVA) بر روی زیرآیند فولادی

رضا امینی[۱]*، بهرام رمضان‌زاده[۲]

[۱و۲] استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، مؤسسه پژوهشی علوم و فن‌آوری رنگ و پوشش.

*** نویسنده مسئول: amini-re@icrc.ac.ir**

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۲

چکیده

پوشش‌های تبدیلی بر پایه ی عناصر خاکی کمیاب، از دیدگاه زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوشش‌های تبدیلی کروماته محسوب می شوند. نقطه ضعف این پوشش‌ها، خواص ضدخوردگی نامطلوب آن‌ها به دلیل وجود ترک فراوان در ساختمان آن‌هاست. برای بهبود این خواص، از افزودنی‌های متفاوتی در فرمولاسیون این پوشش‌ها استفاده شده است.

در این پژوهش پس از بهینه سازی فرمولاسیون پوشش تبدیلی دوست‌دار محیط زیست پایه سریم، تأثیر حضور افزودنی پلی وینیل الکل به عنوان یک ترکیب دوست‌دار محیط زیست بر خواص ضدخوردگی و ریخت‌شناسی پوشش مذکور بر روی زیرآیند فولادی مورد مطالعه قرار گرفت. از آزمون‌های پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراکنش انرژی، پراکنش اشعه‌ی ایکس و زاویه‌ی تماس برای مطالعه و بررسی نمونه‌ها استفاده شد.

نتایج به دست آمده از آزمون‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون پوشش تبدیلی مورد مطالعه، با کاهش میزان ترک در پوشش منجر به ایجاد یک پوشش منسجم با خواص ضدخوردگی مطلوب شده است. بنابراین می‌توان گفت ترکیب پلی وینیل الکل یک بازدارنده‌ی خوردگی در سطح فلز عمل نموده است و با ایجاد کمپلکس‌هایی در مناطق آندی و کاتدی در سطح فلز، خواص بازدارندگی پوشش تبدیلی سریم را بهبود بخشیده است. بر اساس نتایج به دست آمده، کمترین میزان سرعت خوردگی به پوشش تبدیلی شکل گرفته در حمام در بردارنده‌ی بیشترین غلظت افزودنی پلی وینیل الکل مربوط می‌شود.

کلمات کلیدی: عناصر خاکی کمیاب، پوشش تبدیلی، پلی وینیل الکل، پلاریزاسیون، باز دارنده‌ی خوردگی؛

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

Studying the Morphology and Anti-Corrosion Performance of an Eco-Friendly Cerium-Based Conversion Coating Containing Poly (Vinyl) Alcohol (PVA) Applied on Steel Surface

R. Amini[1]*, B. Ramezanzadeh[2]

[1,2] Assistant Professor, Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

*** Corresponding Author: amini-re@icrc.ac.ir**

Submission: 2016, 08, 31 Acceptance: 2016, 10, 23

Abstract

Conversion Coatings Based on Rare Earth Elements From an Environmental Standpoint are a Good Alternative for Chromate Conversion Coatings. There are a lot of Cracks in the Structure of These Coatings and Because of This the Main Foible of These Coatings is Undesirable Anti-Corrosion Properties. Different Additives Have Been Used in the Formulation of These Coatings to Improve the Properties.

In This Study, at First the Formulation of an Eco-Friendly Cerium Based Conversion Coating is Optimized. In the Next Step, the Effect of Presence of Polyvinyl Alcohol (PVA) as an Eco-Friendly Additive on the Anti-Corrosion and Morphological Properties of the Coating on a Steel Substrate is Investigated.

DC Polarization, SEM, EDS, XRD and Contact Angle Tests Have Been Utilized to Analyze the Samples. The Results Show that the Presence of PVA in the Coating Formulation Reduces the Number of Cracks in the Structure of the Coating and Leads to Formation of a Coherent and Corrosion Resistant Coating. Consequently, it Can be Said that Polyvinyl Alcohol (PVA) Acts as an Inhibitor on the Steel Substrate and By Means of Creating Complexes in the Anodic and Cathodic Areas may Improve the Anti-Corrosion Properties of the Cerium Based Conversion Coating. Based on the Results, the Lowest Corrosion Rate is Related to the Conversion Coating Containing the Maximum Concentration of Poly Vinyl Alcohol.

Keywords: Rare earth elements, Conversion coating, Poly vinyl alcohol, Polarization, Corrosion inhibitor؛

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

مقدمه

از فن‌آوری‌های گوناگونی برای آماده‌سازی و اصلاح سطحی فلزات با هدف بهبود خواص ضدخوردگی و چسبندگی پوشش آلی استفاده می شود. در این میان، استفاده از پوشش‌های تبدیلی به دلیل تشکیل رسوب یکنواخت بر روی سطح فلز، بهبود چسبندگی لایه ی اعمالی بعدی، کاربری آسان و مقرون به صرفه بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، این پوشش‌ها مانند یک سد فیزیکی بین زیرلایه و محیط عمل کرده و علاوه بر محافظت در برابر خوردگی، با افزایش انرژی سطحی و زبری، چسبندگی پوشش آلی به زیرآیند فلزی را بهبود می‌بخشند. انواع متنوع از این پوشش‌ها مانند پوشش‌های فسفاته، کروماته و ... با خواص مختلف برای فلزات گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است [۱ و ۲]. پوشش تبدیلی کروماته یکی از مهمترین این پوشش‌ها است که استفاده از آن کاهش سرعت خوردگی قابل قبول بر روی زیرآیند فولادی را در پی دارد. اما استفاده از این پوشش به دلیل سمیت بالای ترکیبات کروم شش ظرفیتی و سرطان‌زا بودن آن در حال محدود شدن است [۳]. از این رو، پوشش‌های تبدیلی سازگار با محیط زیست در حال جایگزین شدن هستند. انواع مختلف پوشش‌های تبدیلی مانند فسفات، فسفات ـ پرمنگنات، فلوراید، استانات، فیتیک اسید و عناصر خاکی کمیاب بر پایه پوشش‌های تبدیلی در حال جایگزین شدن به جای پوشش‌های تبدیلی کروماته می باشند [۴].

نتایج تحقیقات اخیر نشان داده است که پوشش‌های جایگزین کروماته نتوانسته‌اند به تنهایی خواص مشابه این پوشش را ایجاد نمایند. در سال‌های اخیر تلاش شده است تا با اضافه نمودن انواع افزودنی‌ها، خواص پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح فلزی از قبیل فولاد، روی، گالوانیزه، آلیاژهای منیزیم و آلومینیوم بهبود داده شود [۴]. در این راستا افزودنی‌هایی به صورت عنصرهای خاکی کمیاب (به دلیل سازگار بودن با محیط زیست)، افزودنی‌های پلیمری، بازدارنده‌ها و مواد فعال سطحی به پوشش‌های تبدیلی افزوده شده اند تا مقاومت در برابر خوردگی آن را افزایش دهند. پوشش‌های تبدیلی بر پایه ی عناصر خاکی کمیاب، از دیدگاه زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوشش‌های تبدیلی کروماته محسوب می شوند. نقطه ضعف این پوشش‌ها، خواص ضدخوردگی نامطلوب آن‌ها به دلیل وجود ترک فراوان در ساختمان آن‌هاست. برای بهبود این خواص، از افزودنی‌های متفاوتی در فرمولاسیون این پوشش‌ها استفاده شده است [۴].

سریم به دلیل سازگاری با محیط زیست و فراوان بودن آن در طبیعت و در نتیجه مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی می‌تواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروماته باشد [۵ و ۶]. در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در خصوص استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر پایه سریم بر روی آلیاژهای منیزیم [۷ و ۸]، آلیاژهای آلومینیوم [۹، ۱۰ و ۱۱]، فولاد [۱۲] و گالوانیزه [۱۳ و ۱۴] انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که این پوشش‌ها از طریق تشکیل یک لایه‌ی غنی از سریم، به‌عنوان یک بازدارنده ی کاتدی عمل کرده [۱۲] و حفاظت از خوردگی مناسبی، نزدیک به کرومات‌ها ایجاد می کنند [۱۵، ۱۶ و ۱۷]. نقطه ضعف اصلی پوشش‌های تبدیلی بر پایه‌ی سریم وجود ترک در ساختار آن‌هاست که دستیابی به یک پوشش منسجم و یکپارچه را با مشکل مواجه می کند. [۵ و ۶]. پیرو این موضوع، خواص ضدخوردگی پوشش تبدیلی به دست آمده نیز افت می کند که بسیار نامطلوب است. برای بهبود این خواص، از افزودنی‌های متفاوتی در فرمولاسیون این پوشش‌ها استفاده شده است. چن و همکارانش [۱۸] محلول $Ce(SO_4)_2$-H_2O_2 را برای تشکیل پوشش تبدیلی سریم بر روی آلیاژ منیزیم AZ91D به کار بردند و از افزودنی‌های $Ni(NO_3)_2$ و سدیم دو دسیل بنزن سولفونات به منظور بهبود خواص فیلم سریم تشکیل شده در دمای اتاق، استفاده کردند. آنها مشاهده کردند که اکسیدکننده H_2O_2 در محلول $Ce(SO_4)_2$ برای رشد پوشش مفید بوده است ولی سدیم دو دسیل بنزن سولفونات اثر چشمگیرتری در بهبود مقاومت خوردگی و تراکم پوشش داشته است. هم‌چنین، هر دو افزودنی سبب بالا رفتن میزان سریم در پوشش شدند. ضمن این که پوشش‌های تشکیل شده در محلول‌های شامل افزودنی‌های مختلف، همگی ساختار آمورف داشتند. هیکال و همکارانش[۱۹]، از نمک نیترات سریم به‌عنوان ماده افزودنی برای بالابردن مقاومت به خوردگی آلیاژ منیزیم AM۶۰ در محلول کلرید سدیم ۰/۱ مولار استفاده کردند. آن‌ها دریافتند افزایش غلظت Ce^{3+} تا غلظت بهینه ۱/۰ میلی‌مولار و با زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه سبب کاهش قابل توجه دانسیته‌ی جریان خوردگی می‌شود. همچنین پتانسیل خوردگی و پتانسیل نقطه‌ی شکست به سمت مقادیر مثبت جا به جا شد. این مشاهدات با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های SEM/EDS، به دلیل تشکیل فیلم تبدیلی ضخیم‌تر و متراکم‌تر برروی زیرآیند و کاهش حمله‌ی گونه‌های مهاجم کلراید بود. گائو و همکارانش [۲۰]، اثر هم‌افزایی پوشش‌های تبدیلی سریم و فیتیک اسید را برروی زمینه‌ی آلیاژ منیزیم AZ31B بررسی کردند و دریافتند فیلم پوشش تبدیلی سریم ـ فیتیک اسید نسبت به فیلم تبدیلی فیتیک اسید یکنواخت‌تر بوده و از عناصر Al، Mg، P، C، O و Ce تشکیل شده است و نیز مقدار کمی $Ce(OH)_2$ در سطح فیلم مشاهده شد. به‌علاوه پوشش تبدیلی سریم ـ فیتیک اسید دارای دانسیته‌ی جریان خوردگی کمتری بود و در نتیجه مقاومت به خوردگی بیشتری از خود نشان داد. در سال ۲۰۱۵ وکیلی و همکارانش [۴] عملکرد محافظت از خوردگی و خواص چسبندگی پوشش اپوکسی پلی آمید را برروی زمینه فولادی St-۳۷ آماده سازی شده با پوشش‌های تبدیلی سریم

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

و سریم- زینک فسفات مورد مطالعه قرار دادند. به این منظور آن‌ها نمونه‌های فولادی را به دو روش متفاوت آماده‌سازی کردند. به این ترتیب که در روش اول یک سری از نمونه‌های فولادی را فقط با پوشش سریم پیش‌آمایش کردند. در روش دوم، ابتدا نمونه‌های فولادی را با پوشش تبدیلی سریم پیش‌آمایش کردند و سپس با پوشش تبدیلی فسفات روی نمونه‌ها را پس‌آمایش کردند. در پایان پوشش اپوکسی پلی‌آمید را برروی نمونه‌های آماده‌سازی شده اعمال کردند. ریخت‌شناسی سطح، ترکیب مواد و انرژی سطح نمونه‌های آماده‌سازی شده با پوشش‌های تبدیلی سریم و سریم - زینک فسفات را به ترتیب با استفاده از آزمون‌های XPS، SEM و زاویه تماس مورد ارزیابی قرار دادند و خواص چسبندگی و عملکرد محافظت از خوردگی پوشش اپوکسی پلی‌آمید را به ترتیب با کمک آزمون‌های Pull-off و EIS بررسی کردند. آن‌ها در سطح پوشش سریم، ذرات کلوخه‌مانند به همراه مقداری نواحی متخلخل مشاهده کردند، درحالی که ریخت‌شناسی فیلم سریم پس‌آمایش شده با فسفات روی، به‌طور چشمگیری متحول شده بود. به این ترتیب که از میزان تخلخل سطح فیلم کم شده بود و میزان زبری سطح افزایش یافته بود. آزمون XPS وجود ترکیبات CeO_2 و $Ce(OH)_3$ را در فیلم سریم و ترکیبات $Zn(OH)_2$ و $Zn_3(PO_4)_2$ را در فیلم سریم- فسفات روی تایید کرد. پوشش تبدیلی سریم و سریم- فسفات روی هر دو، زاویه تماس را کاهش دادند و میزان انرژی سطحی را افزایش دادند. اما کوچک‌ترین زاویه تماس مربوط به نمونه آماده‌سازی شده با پوشش سریم - فسفات روی بود. از سوی دیگر، چسبندگی پوشش اپوکسی پلی‌آمید اعمال شده برروی نمونه‌های آماده‌سازی شده با پوشش‌های تبدیلی افزایش یافت. ولی، بیشترین چسبندگی به سطح زیرآیند مربوط به نمونه آماده سازی شده با پوشش سریم ـ فسفات روی بود. هم‌چنین، نتایج EIS نشان داد که پوشش تبدیلی سریم ـ فسفات روی، میزان مقاومت دربرابر خوردگی پوشش اپوکسی اعمال شده برروی نمونه‌های فولادی را از دو طریق جلوگیری از انجام واکنش‌های کاتدی در فصل مشترک پوشش- فلز و نیز جلوگیری از جدایش پوشش از سطح زیرآیند فولادی در محیط خورنده، بهبود بخشید. در تحقیق دیگری امینی و همکارانش [۲۱]، اثر پلی‌وینیل الکل (PVA) را برروی ریخت شناسی و خواص ضد خوردگی پوشش تبدیلی فسفاته برروی زمینه‌ی فولادی St-۳۷ بررسی کردند. آزمون‌های EDS و XPS حضور PVA را در پوشش تبدیلی فسفاته تایید کرد و نتایج به دست آمده از آزمون‌های SEM و XRD ثابت کرد که حضور PVA سبب کوچک‌تر شدن اندازه‌ی دانه‌های کریستال‌های فسفاته و نیز افزایش مکان‌های هسته‌گذاری شده است. هم‌چنین، میزان تخلخل پوشش کمتر شد در حالی‌که ترکیب فاز کریستال‌های فسفاته دست نخورده باقی مانده بود. از سوی دیگر، با استفاده از آزمون‌های EIS و پلاریزاسیون مشخص گردید افزودن PVA به پوشش فسفاته سبب افزایش مقاومت به خوردگی زمینه فولادی از طریق افزایش خاصیت سدکنندگی پوشش و در نتیجه بستن نواحی کاتدی و آندی به‌طور همزمان شده است. در ادامه‌ی تحقیق امینی و همکارانش[۲۱]، رمضان‌زاده و همکارانش [۲۲] اثر PVA را برروی خواص ضدخوردگی و چسبندگی پوشش اپوکسی پلی‌آمید برروی زمینه‌ی فولادی St-۳۷ مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که زاویه‌ی تماس نمونه‌ی فولاد آماده‌سازی شده با پوشش تبدیلی فسفات روی در حضور PVA کمتر از نمونه آماده‌سازی شده با پوشش تبدیلی فسفات روی به تنهایی بود. به‌علاوه، بیشترین مقاومت به خوردگی و چسبندگی و نیز کمترین جدایش کاتدی به نمونه‌ی فولادی آماده‌سازی شده با پوشش تبدیلی فسفات روی در حضور PVA تعلق داشت.

در این پژوهش پس از بهینه سازی فرمولاسیون پوشش تبدیلی دوست‌دار محیط زیست پایه سریم، از پلی وینیل الکل به عنوان یک بازدارنده ی سبز و دوست‌دار محیط زیست در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم استفاده خواهد شد. در ادامه، تأثیر حضور این افزودنی دوست‌دار محیط زیست بر خواص ضدخوردگی و ریخت شناسی پوشش مذکور بر روی زیرآیند فولادی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

۲- بخش تجربی و آزمایشگاهی

۲-۱- مواد مورد استفاده

ترکیب عنصری ورق‌های فولادی St-۳۷ با ابعاد ۲×۲۵×۳۰ میلی‌متر مکعب که از شرکت فولاد مبارکه تهیه شدند، در جدول ۱ نشان داده شده است.

هیدروکلریک اسید (۳۷٪ وزنی)، هیدروکسید سدیم، نیترات سریم،

جدول ۱ـ ترکیب عنصری نمونه‌های فولادی

عناصر	Fe	C	Si	Mn	P	S	Al
ترکیب (درصد وزنی)	۹۹/۰۳	۰/۱۸	۰/۳۳	۰/۳۲	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

پلی وینیل الکل (PVA) و نیتریت سدیم از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۲- فرآیند آماده‌سازی سطح

نمونه‌های فولادی پس از سنباده‌کاری با کاغذ سنباده‌ی شماره‌ی ۸۰۰ ، با استفاده از استون چربی‌گیری شدند و در ادامه خشک گردیدند. سپس این نمونه‌ها در حمام‌های پوشش تبدیلی پایه سریم به حجم ۱۰۰ میلی لیتر غوطه‌ور شدند.

در مرحله‌ی اول پژوهش، با تغییر pH حمام Ce در بازه‌ی ۳/۵-۲ و هم‌چنین تغییر زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام در بازه ی ۱۵-۲ دقیقه، میزان بهینه ی pH و زمان غوطه‌وری برای دستیابی به پوشش تبدیلی پایه سریم بهینه در دمای ۲۵ درجه ی سانتی گراد به دست آمد.

در مرحله‌ی دوم پژوهش، تأثیر حضور افزودنی PVA در غلظت‌های متفاوت در حمام بهینه شده ی پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی خواص این پوشش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی پلی وینیل الکل (PVA) در شکل ۱ نشان داده شده است.

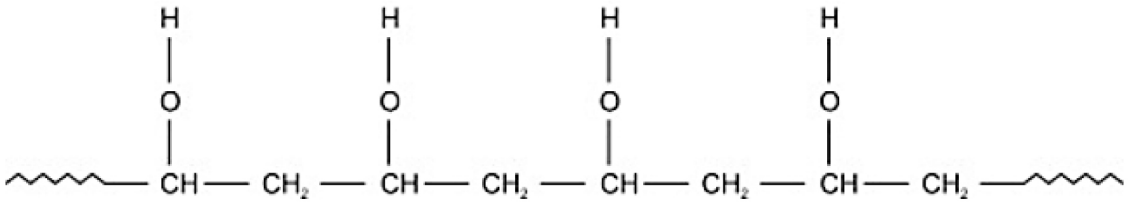
ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده‌ی حمام های پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور و عدم حضور افزودنی پلی وینیل الکل (PVA) در جدول ۲ نمایش داده شده است. حمام بدون PVA با نماد Ce و حمام دربردارنده‌ی PVA با نماد Ce-PVA در جدول مشخص شده است.

همان‌گونه که در جدول ۲ مشخص شده است، غلظت PVA در حمام‌ها از صفر تا ۰/۴ گرم بر لیتر متغیر است. بنابراین چهار حمام با غلظت‌های مختلف PVA تهیه گردید. در ضمن برای تنظیم pH هر یک از حمام ها از محلول‌های پنج درصد وزنی سود (NaOH) و اسید (HCl) استفاده شد.

۲-۳- آزمون‌های ارزیابی ویژگی‌های سطحی و عملکرد ضدخوردگی نمونه‌ها

خواص ریخت‌شناسی و ریزساختارهای پوشش‌های تبدیلی پایه سریم ایجاد شده بر روی نمونه‌های فولادی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل فیلیپس XL۳۰ مجهز به طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDS) و آزمون پراکنش اشعه ی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه مدل EQUINOX ۳۰۰۰ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. با استفاده از یک سامانه ی سنجش زاویه ی تماس از نوع OCA ۱۵ plus، زاویه‌های تماس پایا بر روی نمونه‌های عملیات سطحی شده، اندازه‌گیری شدند. برای این منظور از آب مقطر به عنوان مایع مرجع در دمای ۲±۲۵ درجه ی سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵±۳۰ درصد استفاده شد. یک قطره ی آب مقطر با حجم میکرو لیتر بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد. پس از گذشت ده ثانیه، شکل این قطره با استفاده از یک دوربین دیجیتال نوع Canon ثبت گردید. تصاویر ثبت شده برای ارزیابی‌های بیشتر به یک کانون منتقل شدند. با استفاده از یک تجزیه و تحلیلگر تصویری (G2/G40) مقادیر زوایای تماس محاسبه گردیدند.

عملکرد ضدخوردگی نمونه‌های مورد مطالعه با استفاده از آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم (DC Polarization) مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفت. این آزمون با استفاده از دستگاه Ivium و با



شکل ۱ـ ساختار شیمیایی پلی وینیل الکل (PVA).

جدول ۲ـ فرمولاسیون حمام‌های پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور و عدم حضور PVA

ترکیب	حمام سریم	حمام سریم-PVA
هیدروکلریک اسید ۳۷ ٪ وزنی (میلی‌لیتر بر لیتر)	۱۱/۳	۱۱/۳
پراکسید هیدروژن (گرم بر لیتر)	۲/۰	۲/۰
نیتریت سدیم (گرم بر لیتر)	۱/۰	۱/۰
پلی وینیل الکل (PVA) (گرم بر لیتر)	-	۰/۱-۰/۴

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

استفاده از سامانه‌ی سه الکترودی الکترود مرجع نقره/ کلرید نقره، الکترود کمکی گرافیت و نمونه‌های فولادی به عنوان الکترود کار انجام شد. مساحت یک سانتی‌متر مربع از هر نمونه برای مدت دو دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید غوطه‌ور گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون در بازه‌ی ولتاژ ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی‌ولت (نسبت به پتانسیل مدار باز) با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه به دست آمدند. نرم افزار Ivium Stat برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت

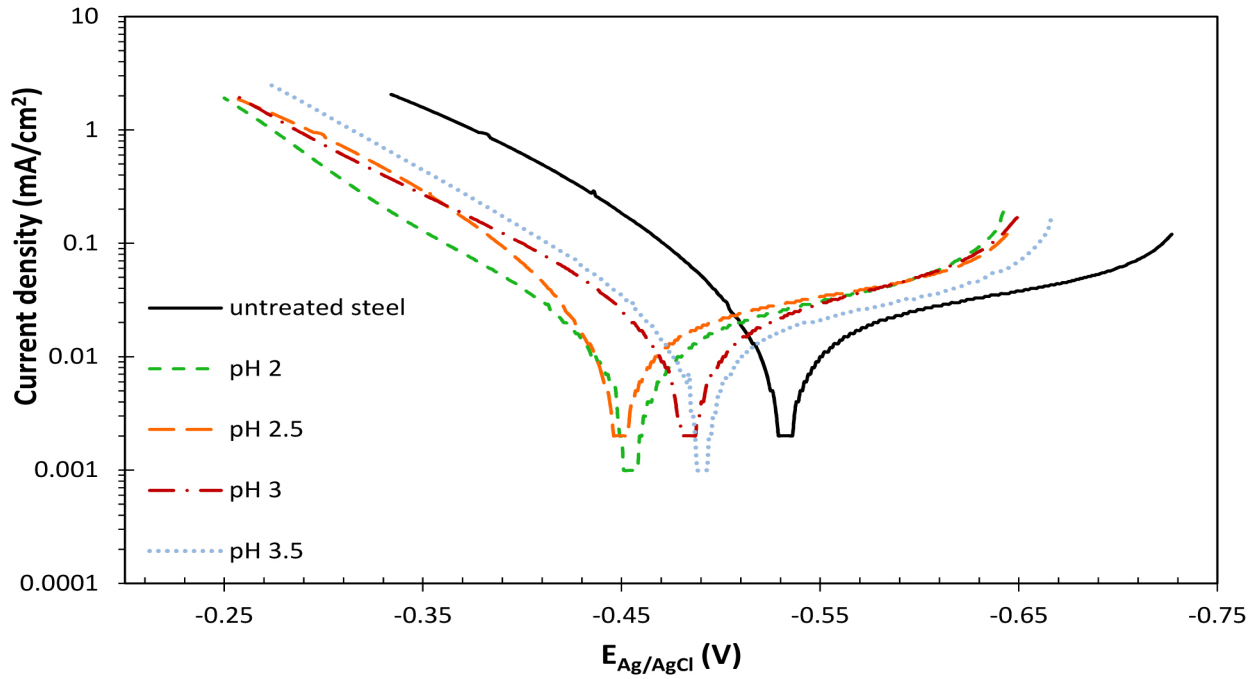
.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نتایج آزمون پلاریزاسیون را برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم (فاقد PVA) در مدت زمان غوطه‌وری ۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pHهای متفاوت ۲، ۲/۵، ۳ و ۳/۵ در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید (NaCl) نشان می‌دهد.

پارامترهای الکتروشیمیایی نظیر چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب های تافل آندی و کاتدی با استفاده از روش برون یابی تافل از منحنی‌های پلاریزاسیون به دست آمد. نتایج به دست آمده برای هر یک از نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است.

با توجه به شکل ۲ و بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۳ به روشنی مشخص است که ایجاد پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی زیرآیند فولادی سبب کاهش چشمگیر چگالی جریان خوردگی شده است. بنابراین سرعت خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده پایین‌تر از نمونه‌ی بدون پوشش است. همچنین ایجاد پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی نمونه‌های فولادی منجر به جابه‌جایی پتانسیل خوردگی در جهت نجیب‌تر (پتانسیل‌های مثبت‌تر) شده است که این مشاهده، افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار را تأیید می‌کند [۴]. با توجه به نتایج این آزمون، تغییر pH حمام در بازه‌ی در نظر گرفته شده بر روی رفتار ضدخوردگی نمونه‌ها کاملا تاثیرگذار بوده است. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش میزان pH تا ۳/۵ خواص ضدخوردگی پوشش سریم بهبود می‌یابد. این مشاهده به دلیل افزایش pH سطحی و تمایل بالاتر کاتیون‌های سریم برای تشکیل در سطح و هم‌چنین پایداری بیشتر اکسیدهای سریم تشکیل شده در این pH می‌باشد. در pHهای پایین‌تر، نرخ اکسایش فلز بالاتر از تشکیل پوشش سریم می‌باشد. هم‌چنین اکسیدهای سریم پایداری کمی دارند. در pHهای بالاتر از ۳/۵ (که نتایج مربوط به آن در این مقاله ارائه نشده است)، نرخ واکنش‌ها به دلیل کاهش نرخ اکسایش فلز مجددا کاهش یافت. در میان نمونه‌های مورد مطالعه، مثبت‌ترین پتانسیل خوردگی مربوط به دو نمونه‌ی پوشش داده شده در حمام‌های با pH برابر با ۲ و ۲/۵ است. در بین این دو نمونه نیز نمونه‌ی پوشش داده شده در حمام با pH=۲/۵ دارای چگالی جریان خوردگی کمتری است. بنابراین بهترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه ی پوشش داده شده در حمام با pH=۲/۵ از خود نشان داده است. بر این اساس، در شرایط مشخص ذکر شده برای انجام فرآیند پوشش دهی زیرآیندهای فولادی با پوشش تبدیلی پایه سریم، pH=۲/۵ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید و در مراحل بعدی



شکل ۲ـ منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در مدت زمان غوطه‌وری ۵ دقیقه و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pHهای متفاوت در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

جدول ۳ـ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۲

نمونه	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	$-\beta_c$ (V/dec)
بدون پوشش	۱۰/۲±۱/۱	−۰/۵۵±۰/۰۳	۰/۱۹	۰/۲۰
Ce-pH= ۲	۶/۷۴±۰/۵	−۰/۴۵±۰/۰۲	۰/۱۳	۰/۱۵
Ce-pH= ۲/۵	۵/۴۷±۰/۳	−۰/۴۵±۰/۰۱	۰/۱۷	۰/۱۸
Ce-pH = ۳	۷/۷۸±۰/۲	−۰/۴۸±۰/۰۲	۰/۱۹	۰/۱۶
Ce-pH= ۳/۵	۴/۰۲±۰/۳	−۰/۴۹±۰/۰۲	۰/۲۰	۰/۲۹

پژوهش به عنوان pH حمام در نظر گرفته شد.
فرآیند تشکیل پوشش سریم دارای سه مرحله‌ی کلی می باشد. در ابتدا به دلیل اسیدی بودن محلول حاوی نمک سریم، دو واکنش انحلال سطح فلز و احیای اکسیژن مطابق واکنش های ۱ و ۲ رخ می دهد.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad \text{(۱) (مناطق میکرو آندی)}$$

$$2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O \quad \text{(۲) (مناطق میکرو کاتدی)}$$

انجام واکنش کاتدی، مصرف کاتیون های هیدروژن و افزایش موضعی pH را در سطح فلز در مناطق کاتدی در پی خواهد داشت. این افزایش pH تا آن‌جا خواهد بود که کاتیون های سریم به شکل هیدروکسید سریم سه ظرفیتی در سطح فلز رسوب خواهند نمود (واکنش ۳).

$$Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)3 \quad (۳)$$

از آن‌جا که در زمان های اولیه به دلیل مصرف اکسیژن، غلظت آن در سطح فلز کم و نیز افزایش pH بیشتر از ۸ نخواهد بود، واکنش محتمل تشکیل هیدروکسید سریم سه ظرفیتی می باشد. در زمان های ابتدایی، مصرف اکسیژن در مناطق کاتدی (واکنش ۲) منجر به تولید آب می‌شود که افت غلظت اکسیژن در سطح را باعث می‌گردد. اما با گذشت زمان، واکنش کاتدی تغییر می‌کند و واکنش احیای کاتیون‌های سریم (واکنش ۳) رخ می‌دهد که نتیجه‌ی آن تشکیل پوشش سریم در مناطق کاتدی است. در این حالت نقش اکسیژن در واکنش کاتدی کم‌رنگ‌تر می‌شود و غلظت آن افزایش می‌یابد. گذشت زمان و تشکیل پوشش در سطح منجر به افزایش غلظت اکسیژن و نیز افزایش pH به دلیل تجزیه‌ی پراکسید هیدروژن خواهد شد (واکنش ۴).

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (۴)$$

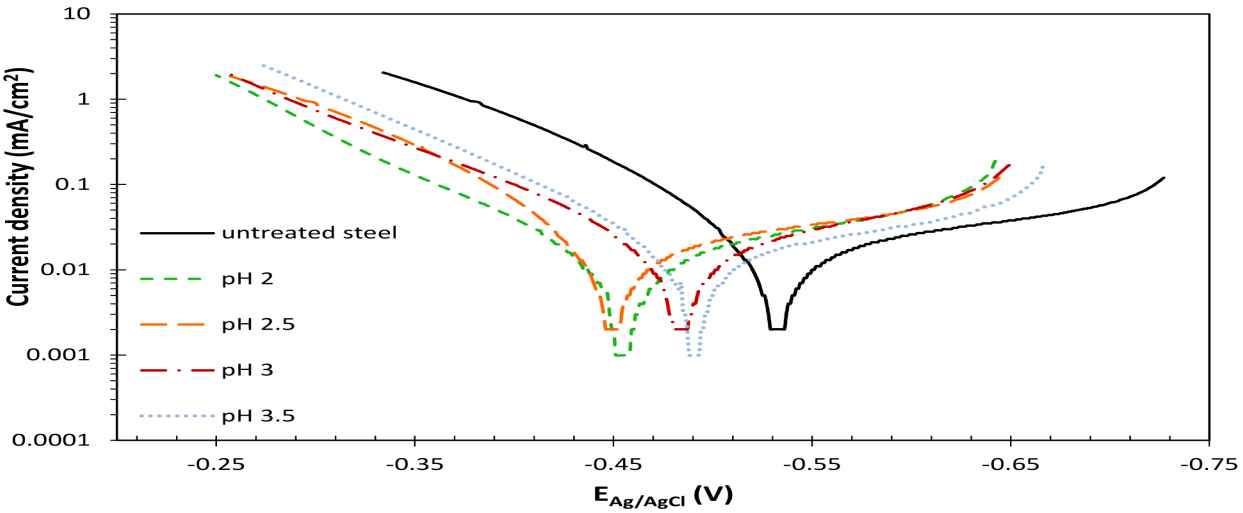
در این شرایط به دلیل افزایش pH به بالاتر از ۹ و نیز افزایش غلظت اکسیژن، ترکیب اکسید سریم چهار ظرفیتی در سطح فلز تشکیل خواهد شد (واکنش های ۵ و ۶).

$$2Ce^{3+} + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Ce(OH)_2^{2+} \quad (۵)$$

$$Ce(OH)_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow CeO_2 + 2H_2O \quad (۶)$$

اکسید سریم در سطح فلز به ویژه در مناطق کاتدی تشکیل می‌شود و مقاومت به خوردگی فلز را افزایش می‌دهد. با افزایش pH محلول سریم تا ۳/۵ به دلیل فراهم نمودن شرایط ترسیب پوشش در سطح فلز کاهش جریان خوردگی مشاهده می گردد[۲۳].
شکل ۳ نتایج آزمون پلاریزاسیون را برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در دمای ۲۵ درجه ی سانتی‌گراد و pH=۲/۵ و در مدت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید (NaCl) نشان می‌دهد.
پارامترهای الکتروشیمیایی چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، میزان شیب‌های تافل آندی و کاتدی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون نمایش داده شده در شکل ۴ با به کارگیری روش برون‌یابی تافل به دست آمد. نتایج به دست آمده برای هر یک از نمونه‌ها در جدول ۴ ارائه شده است.
نتایج ارائه شده در شکل ۳ و جدول ۴ تأیید دوباره‌ای است بر آن‌چه که از شکل ۲ و جدول ۳ استنباط گردید. کاهش قابل ملاحظه در

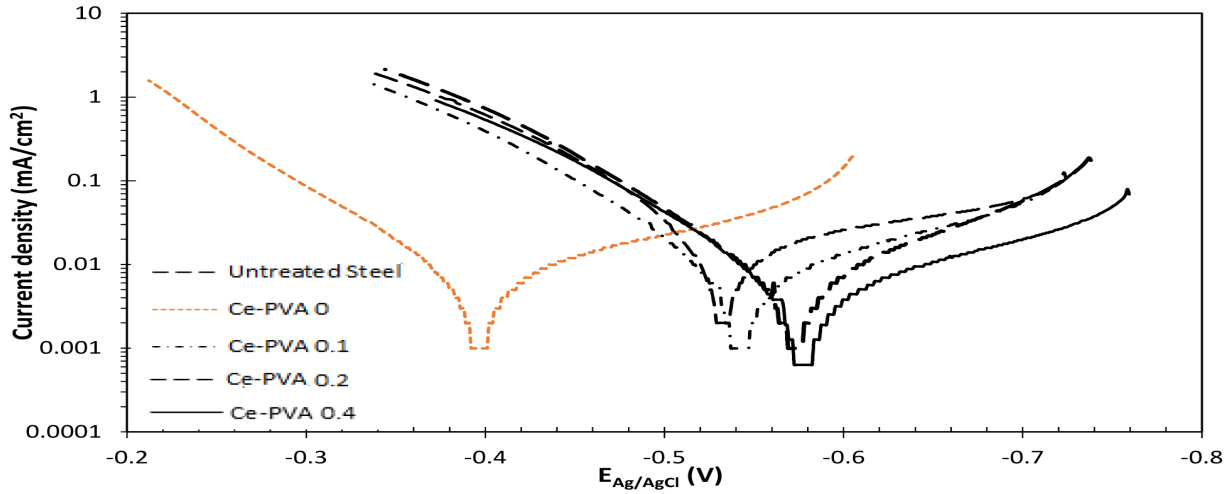
[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]



شکل ۳ـ منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در دمای ۲۵ درجه ی سانتی‌گراد و pH=۲/۵ و در مدت زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl.

جدول ٤ـ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۳

نمونه	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	$-\beta_c$ (V/dec)
بدون پوشش	۱۰/۲ ± ۱/۱	−۰/۵۵ ± ۰/۰۴	۰/۱۹	۰/۲۰
Ce-t= ۲ (دقیقه)	۷/۹۱ ± ۰/۲	−۰/۴۱ ± ۰/۰۵	۰/۱۹	۰/۱۵
Ce-t= ۵ (دقیقه)	۵/۴۷ ± ۰/۳	−۰/۴۸ ± ۰/۰۳	۰/۱۷	۰/۱۸
Ce-t= ۱۰ (دقیقه)	۴/۰۲ ± ۰/۲	−۰/۴۰ ± ۰/۰۲	۰/۱۷	۰/۱۵
Ce-t= ۱۵ (دقیقه)	۴/۲۰ ± ۰/۱	−۰/۴۶ ± ۰/۰۱	۰/۱۷	۰/۱۶



شکل ٤ـ منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH = ۲/۵ و مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه برای هر نمونه در غلظت‌های متفاوت از پلی وینیل الکل (PVA) در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید (NaCl).

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

چگالی جریان خوردگی نتیجه‌ی مطلوب ایجاد پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی زیرآیندهای فولادی است. مطابق نتایج جدول ۴ هرچه زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام پوشش تبدیلی بیشتر باشد، چگالی جریان خوردگی کمتر خواهد بود. بنابراین سرعت خوردگی نمونه‌های فولادی با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد. البته با افزایش زمان غوطه‌وری از ۱۰ به ۱۵ دقیقه، تغییر چشمگیری در چگالی جریان خوردگی مشاهده نمی‌شود. در واقع چگالی جریان خوردگی در مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه به کمترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین کمترین سرعت خوردگی را نمونه ی غوطه‌ور در حمام در مدت زمان ۱۰ دقیقه از خود نشان داده است و با افزایش زمان غوطه‌وری، چگالی جریان خوردگی و پیرو آن سرعت خوردگی رو به افزایش خواهد بود. همان‌گونه که پیش‌تر مشخص گردید، تشکیل پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی نمونه‌های فولادی منجر به جابه‌جایی پتانسیل خوردگی در جهت نوبل‌تر (پتانسیل‌های مثبت‌تر) می‌شود. در این آزمون نیز این پدیده مشاهده می‌شود ضمن این که با افزایش زمان غوطه‌وری، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود. در مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه، پتانسیل خوردگی به مثبت‌ترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن دوباره پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. این مشاهده، مقدار کمینه‌ی چگالی جریان خوردگی را برای نمونه‌ی غوطه‌ور در مدت زمان ۱۰ دقیقه تأیید می‌کند. یک دلیل برای این مشاهده را می‌توان این‌گونه بیان کرد که با افزایش زمان غوطه‌وری پس از گذشت ۱۰ دقیقه، پوشش دستخوش تخریب خواهد شد و پیرو آن پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود [۴ و ۲۳]. بنابراین نمونه‌ی غوطه‌ور در مدت زمان ۱۰ دقیقه بهترین خواص ضدخوردگی را در این آزمون از خود نشان داده است. در نتیجه، مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه به عنوان مدت زمان بهینه‌ی غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم انتخاب گردید.

بنابراین فرآیند عملیات سطحی و تشکیل پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی نمونه‌های فولادی در حمام‌های مذکور در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH =۲/۵ و مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه برای هر نمونه بهینه‌سازی شد.

در ادامه‌ی کار و در مرحله‌ی دوم پژوهش، پس از دستیابی به شرایط بهینه‌ی فرآیندی برای ایجاد یک پوشش تبدیلی پایه سریم با خواص مطلوب بر روی نمونه‌های فولادی، غلظت‌های متفاوت از افزودنی پلی وینیل الکل (PVA) در حمام بهینه شده‌ی پوشش تبدیلی پایه سریم اضافه شد. تأثیر حضور این افزودنی در حمام بر روی خواص پوشش به دست آمده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

فرمولاسیون حمام‌های پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور پلی وینیل الکل (PVA) در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که پیش‌تر اشاره شد، غلظت PVA در حمام از صفر تا ۰/۴ گرم بر لیتر متغیر است.

شکل ۴ نتایج آزمون پلاریزاسیون را برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH =۲/۵ و در مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه برای هر نمونه در غلظت‌های متفاوت صفر، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۴ گرم بر لیتر از پلی وینیل الکل (PVA) در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید (NaCl) نشان می‌دهد.

پارامترهای الکتروشیمیایی چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، میزان شیب‌های تافل آندی و کاتدی با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون نمایش داده شده در شکل ۴ و با به کارگیری روش برون‌یابی تافل به دست آمد. نتایج به دست آمده برای هر یک از نمونه‌ها در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ ـ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون ارائه شده در شکل ۳

نمونه	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V)	β_a (V/dec)	$-\beta_c$ (V/dec)
بدون پوشش	۱۰/۲ ± ۱/۱	−۰/۵۵ ± ۰/۰۴	۰/۱۹	۰/۲۰
Ce-PVA صفر	۴/۰۲ ± ۰/۲	−۰/۴۰ ± ۰/۰۵	۰/۱۷	۰/۱۵
Ce-PVA ۰/۱	۴/۵۰ ± ۰/۳	−۰/۵۵ ± ۰/۰۳	۰/۲۰	۰/۱۷
Ce-PVA ۰/۲	۳/۲۳ ± ۰/۱	−۰/۵۷ ± ۰/۰۲	۰/۲۵	۰/۱۷
Ce-PVA ۰/٤	۱/۲۳ ± ۰/۲	−۰/۵۸ ± ۰/۰۳	۰/۱۲	۰/۱۶

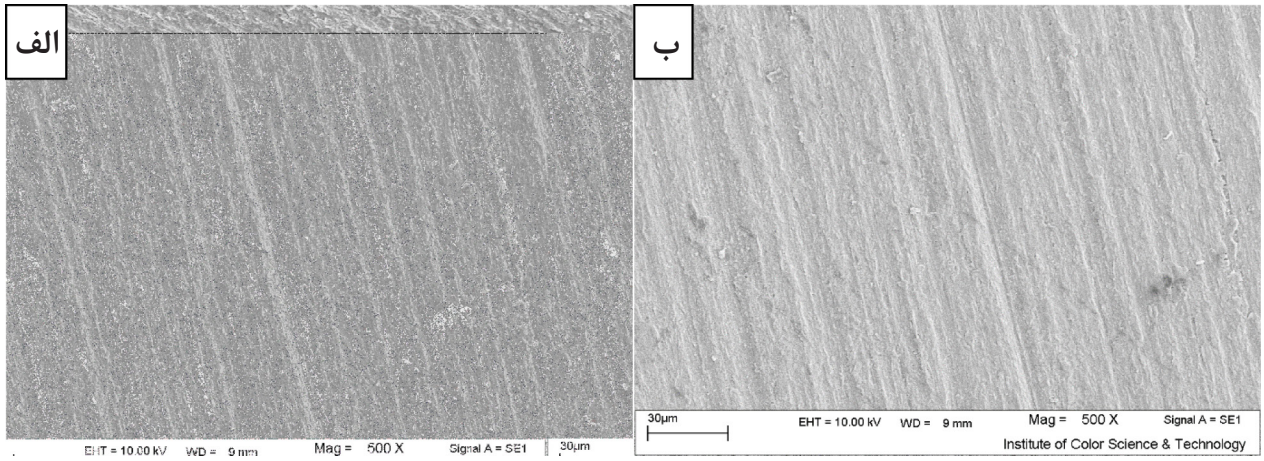
[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ و جدول ۵ با افزایش غلظت پلی وینیل الکل (PVA) در حمام بهینه شده‌ی پوشش تبدیلی پایه سریم، چگالی جریان خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. بنابراین حضور افزودنی پلی وینیل الکل (PVA) در حمام مذکور منجر به کاهش سرعت خوردگی پوشش تبدیلی می گردد. همان‌گونه که در جدول ۵ مشخص است، کمترین میزان چگالی جریان خوردگی و به عبارت دیگر کمترین میزان سرعت خوردگی به نمونه اصلاح شده با پوشش تبدیلی در حمام دربردارنده‌ی بیشترین غلظت افزودنی پلی وینیل الکل مربوط می‌شود. همچنین مطابق داده‌های جدول ۵، حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی، تغییر قابل توجهی در میزان پتانسیل خوردگی پوشش‌های تبدیلی تشکیل شده در حمام ایجاد کرده است. اما افزایش غلظت PVA در حمام، تغییر چشمگیری در پتانسیل خوردگی ایجاد نکرده است. مطابق نتایج، افزودن پلی وینیل الکل به حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به افت بیشتر دانسیته‌ی جریان شاخه‌ی آندی در مقایسه با شاخه‌ی کاتدی شده است. این مشاهده می‌تواند بیانگر این مطلب باشد که PVA به عنوان بازدارنده در مناطق آندی جذب گردیده است. به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان در ساختار PVA، این ترکیب تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های آهن دارد و با جذب در مناطق آندی به تشکیل پوشش سریم کمک می‌کند. گفتنی است کاتیون‌های آهن دارای اوربیتال خالی هستند که پذیرنده‌ی جفت الکترون ناپیوندی اکسیژن موجود در PVA می‌باشد و از این راه به تشکیل کمپلکس در مناطق آندی کمک می‌نماید و نرخ واکنش‌ها را کم می‌کند. بنابراین اکسید سریم بیشتر نقش کاهش نرخ جریان کاتدی و کمپلکس آهن - PVA نقش کاهش نرخ جریان آندی را بر عهده خواهد داشت. اما در درصد های بالای PVA به دلیل آن که تأثیر منفی غلظت بازدارنده بر نرخ تشکیل پوشش سریم وجود دارد، افت خواص مشاهده گردید. همچنین PVA می‌تواند از طریق تأثیر بر ریخت‌شناسی و ریزساختار پوشش سریم بر خواص سدگری و ضدخوردگی آن تأثیرگذار باشد که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد.

شکل ۵ تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را برای نمونه‌های پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور و عدم حضور افزودنی پلی وینیل الکل (PVA) در حمام نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود، افزودن پلی وینیل الکل (PVA) به حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به کاهش اندازه ذرات پوشش تبدیلی تشکیل یافته بر روی زیرآیند فولادی شده است. علاوه بر این، شکل بلورک‌های پوشش تبدیلی حاصل در حضور و عدم حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی با یکدیگر تفاوت دارد. با توجه به تصاویر ارائه شده در شکل ۵ به نظر می‌رسد پوشش تبدیلی پایه سریم شکل گرفته بر روی زیرآیند فولادی در حمام در بردارنده‌ی پلی وینیل الکل، دارای بلورک‌های با ساختار ظریف‌تر و پیرو آن دارای یکنواختی بیشتری است. هم‌چنین حضور پلی وینیل الکل در حمام پوشش تبدیلی سبب افزایش میزان تراکم بلورک‌های پوشش تبدیلی پایه سریم شده است. بنابراین در حضور پلی وینیل الکل در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم، زیرآیند فولادی بسیار منسجم‌تر، یکپارچه‌تر و کامل‌تر توسط پوشش تبدیلی حاصل پوشانده شده است [۲۱].

طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDS) و ترکیب درصد عنصری



شکل ۵ ـ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه‌های پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در عدم حضور PVA (شکل الف) و در حضور PVA (شکل ب) در حمام.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

نمونه‌های پوشش داده شده در جدول ۶ آمده است.

بر اساس داده‌های جدول ۶، عناصر اکسیژن، فولاد، سریم و کلر عنصرهای نشان داده شده روی سطح زیرآیند فولادی پوشش داده شده با پوشش تبدیلی پایه سریم در حمام پوشش تبدیلی فاقد پلی وینیل الکل (PVA) هستند. افزودن پلی وینیل الکل به فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به شناسایی دو عنصر دیگر یعنی کربن و نیتروژن بر روی سطح زیرآیند فولادی شده است. مشاهده‌ی کربن بر روی سطح زیرآیند فولادی گواه محکمی برای اثبات جاگیر شدن پلی وینیل الکل در میان ساختار پوشش تبدیلی پایه سریم است. افزایش میزان حضور اکسیژن در ساختار پوشش تبدیلی پس از اضافه شدن پلی وینیل الکل را نیز می‌توان به عنوان گواه دیگری برای اثبات حضور پلی وینیل الکل در ساختار پوشش تبدیلی حاصل در نظر گرفت. مطابق جدول ۶، میزان حضور آهن و سریم در پوشش تبدیلی پایه سریم در بردارنده‌ی پلی وینیل الکل کمتر از میزان حضور این دو عنصر در پوشش تبدیلی پایه سریم فاقد پلی وینیل الکل است. همچنین با توجه به داده‌های جدول ۶ مشخص می‌شود که میزان کاهش حضور فولاد در پوشش تبدیلی پایه سریم در بردارنده‌ی پلی وینیل الکل بسیار بزرگتر از میزان کاهش حضور عنصر سریم در این پوشش است. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که مولکول‌های پلی وینیل الکل سرعت انحلال زیرآیند فولادی را کاهش می‌دهند و فرآیند ترسیب کریستال‌های پوشش تبدیلی پایه سریم را بر روی زیرآیند فولادی بهبود می‌بخشند.

شناسایی عنصر نیتروژن را نیز بر روی سطح زیرآیند فولادی می‌توان به حضور سدیم نیتریت نسبت داد که در پوشش رسوب داده شده بر روی سطح زیرآیند فولادی حبس فیزیکی شده است [۲۳،۲۱].

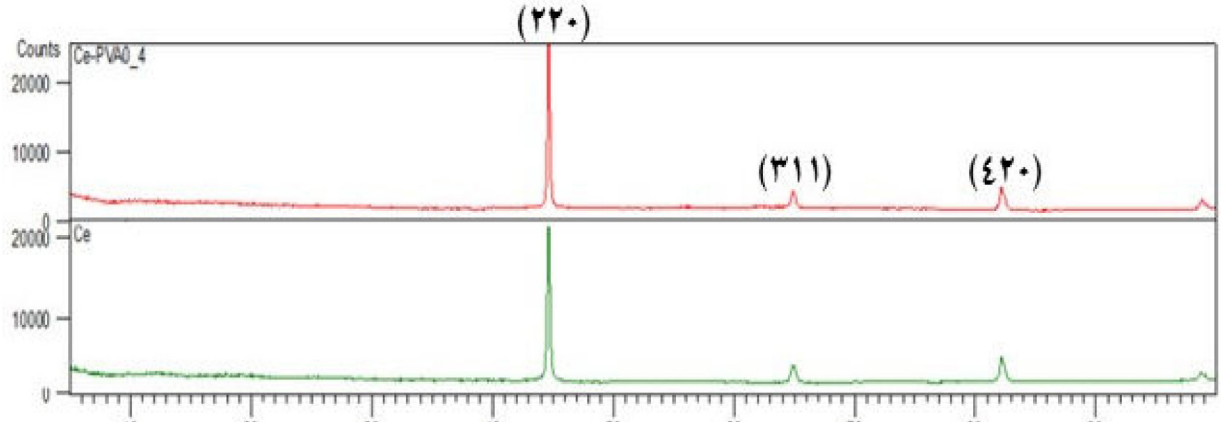
ترکیب فازی پوشش‌های تبدیلی ایجاد شده بر روی زیرآیند فولادی به وسیله‌ی آزمون پراکنش اشعه‌ی ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این آزمون در شکل ۶ آمده است.

با توجه به شکل ۶ در حضور پلی وینیل الکل، هیچ‌گونه جابه‌جایی برای زاویه‌های ۲Θ تطبیق یافته با اجزای مختلف مشاهده نگردید. این مشاهده نشان می‌دهد که حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم، تأثیر قابل توجهی بر ترکیب فازی پوشش تبدیلی حاصل نداشته است.

ترکیب پوشش تبدیلی حاصل بر روی انرژی آزاد سطح زیرآیند فولادی تأثیرگذار است. یکی از مهمترین دلایل استفاده از پوشش تبدیلی بر روی زیرآیند فولادی، بهبود چسبندگی پوشش‌های آلی به زیرآیند فولادی است. هر چه انرژی آزاد سطح بیشتر باشد، چسبندگی پوشش آلی نیز بر روی سطح بیشتر و بهتر خواهد بود. بنابراین مشخص نمودن میزان تغییرات انرژی آزاد سطح زیرآیند پوشش داده شده پس از افزودن پلی وینیل الکل به فرمولاسیون پوشش تبدیلی پایه سریم بسیار مهم است. مقادیر زاویه‌ی تماس آب (Θ) بر روی سطح زیرآیند فولادی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور و عدم حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون پوشش اندازه‌گیری شد. سپس مقادیر

جدول ۶ـ ترکیب درصد عنصری به دست آمده از آزمون EDS

عناصر	N	O	Na	P	Fe	Zn	C	Ce	Cl
پوشش تبدیلی سریم (٪ وزنی)	-	۱۱/۷۹	-	-	۸۴/۵۸	-	-	۳/۵۳	۰/۱۰
پوشش تبدیلی سریم- PVA (٪ وزنی)	۵/۴۰	۱۵/۱۰	-	-	۶۳/۰۱	-	۱۴/۸۲	۱/۵۵	۰/۱۲



شکل ۶ـ نتایج آزمون XRD برای نمونه‌های پوشش داده شده در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور PVA (بخش بالایی شکل) و در عدم حضور PVA (بخش پایینی شکل) در حمام.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

کار چسبندگی (WA) و انرژی آزاد سطح (γ_{sv}) مطابق معادلات یانگ (معادله‌ی ۷) و نیومان (معادله‌ی ۸) محاسبه شد [۲۴]:

$$WA= \gamma_{lv} (1+\cos\Theta) \quad (۷)$$

$$WA= 2 (\gamma_{lv} . \gamma_{sv})^{1/2} \exp [-\beta (\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2] \quad (۸)$$

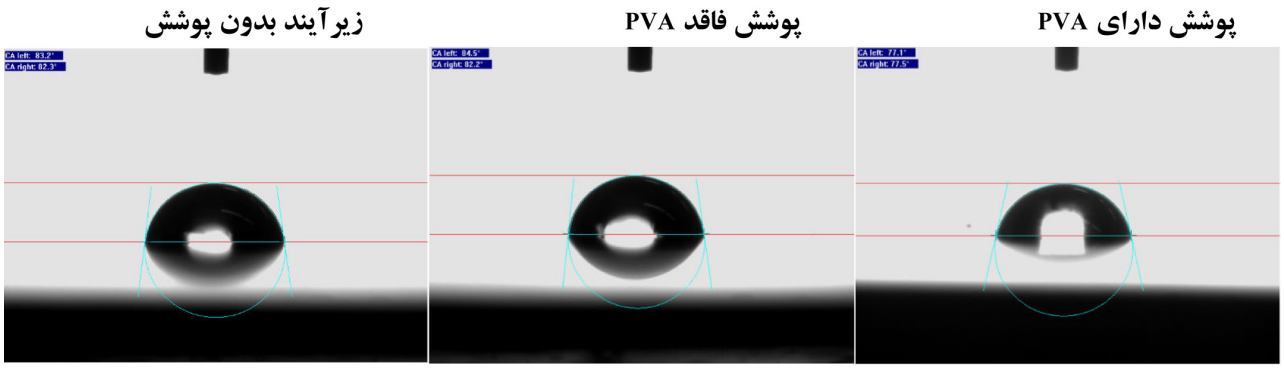
در معادلات بالا γ_{lv} و γ_{sv} به ترتیب کشش سطحی آب و انرژی آزاد سطحی فیلم پوشش هستند. زاویه‌ی تماس آب با Θ نشان داده شده است. مقدار β نیز در زیر آمده است:

$$\beta= ۰/۰۰۰۱۲۴۷ \pm ۰/۰۰۰۰۱۰ \ (mJ/m^2)^{-2} \quad (۹)$$

شکل ۷ و جدول ۷ نتایج به دست آمده از این آزمون را نشان می‌دهد.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۷ و جدول ۷، تشکیل پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی زیرآیند فولادی منجر به کاهش اندازه‌ی زاویه‌ی تماس آب و افزایش مقادیر کار چسبندگی و انرژی آزاد سطح شده است. مطابق شکل ۷ نمونه‌ی پوشش داده شده در حضور پلی وینیل الکل، زاویه‌ی تماس کوچک‌تری در مقایسه با نمونه‌ی پوشش داده شده در عدم حضور پلی وینیل الکل دارد. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که پوشش تبدیلی پایه سریم دربردارنده‌ی پلی وینیل الکل دارای طبیعت آب‌دوست‌تری در مقایسه با پوشش تبدیلی فاقد پلی وینیل الکل است. این نتیجه‌گیری را می‌توان به دو عامل اصلی نسبت داد. عامل اول افزایش زبری پوشش تبدیلی حاصل می باشد که در اثر افزودن پلی وینیل الکل به فرمولاسیون پوشش ایجاد شده است. عامل دوم این که حضور پلی وینیل الکل در ساختار پوشش تبدیلی پایه سریم سبب افزایش خاصیت آب‌دوستی پوشش تبدیلی حاصل شده است [۴ و ۲۱].

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون، افزودن پلی وینیل الکل به فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به بهبود چشمگیری در خواص ضدخوردگی پوشش تبدیلی حاصل شده است. همچنین بلورک‌ها و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی مورد مطالعه در این پژوهش، در حضور پلی وینیل الکل دستخوش تغییر شده است. نتایج حاصل از آزمون‌های SEM/EDS و XRD مشخص نمود که افزودن PVA به حمام پوشش تبدیلی پایه سریم سبب کاهش اندازه‌ی ذرات بلورک‌ها و افزایش میزان تراکم پوشش تبدیلی حاصل شده است. در واقع حضور PVA در حمام پوشش تبدیلی، میزان تخلخل پوشش را تحت تأثیر قرار داد و به عنوان یک عامل تخلخل زدا نقش مؤثری در حمام پوشش تبدیلی ایفا می‌کند. بنابراین پلی وینیل الکل به طور همزمان منجر به کاهش تخلخل پوشش تبدیلی و کاهش اندازه‌ی ذرات بلورک‌های پوشش تبدیلی می‌شود. بر این اساس به نظر می‌رسد که حضور پلی وینیل الکل در حمام پوشش تبدیلی سبب تقویت فرآیند هسته‌سازی پوشش تبدیلی



شکل ۷ ـ زاویه‌ی تماس قطره‌ی آب بر روی سطح زیرآیند فولادی بدون پوشش و سطح نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش تبدیلی پایه سریم در حضور و عدم حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون پوشش.

جدول ۷ ـ مقادیر زاویه‌ی تماس، کار چسبندگی و انرژی آزاد سطح

نمونه	Θ (°)	WA (mJ)	Θ_s (mj/m^2)
بدون پوشش	۸۹/۰	۷۴/۰	۳۰/۰
پوشش تبدیلی سریم	۸۲/۹	۸۱/۸	۳۳/۵
پوشش تبدیلی سریم- PVA	۷۴/۷	۹۲/۰	۳۹/۰

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

پایه سریم می‌شود. از سوی دیگر، پلی وینیل الکل که دارای تعداد زیادی گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH) است، دارای تمایل بسیار زیادی برای جذب شدن در نواحی آندی می‌باشد. جذب شدن پلی وینیل الکل در نواحی آندی، نرخ انحلال زیرآیند فولادی را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهد [۲۵ و ۲۶]. همچنین پلی وینیل الکل در حمام پوشش تبدیلی می‌تواند بر روی زیرآیند فولادی، کمپلکس‌هایی را تشکیل دهد. ایجاد این کمپلکس‌ها به ویژه در نواحی آندی، محافظ بسیار خوب برای زیرآیند فولادی در برابر خوردگی می‌باشد [۲۱، ۲۷ و ۲۸].

همه‌ی مشاهدات صورت گرفته نشان می‌دهد که حضور پلی وینیل الکل در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم از طریق دو ساز و کار اصلی، خواص ضدخوردگی پوشش تبدیلی حاصل را بهبود می‌بخشد. ساز و کار اول این است که پلی وینیل الکل عملکرد ممانعتی پوشش تبدیلی پایه سریم را از طریق کاهش اندازه‌ی ذرات بلورک‌های پوشش و همچنین کاهش میزان تخلخل پوشش، افزایش می‌دهد. ساز و کار دوم این است که پلی وینیل الکل با تشکیل کمپلکس‌هایی محافظت کننده به ویژه بر روی نواحی آندی، نرخ انحلال زیرآیند فولادی را در حین فرآیند ترسیب بلورک‌های پوشش تبدیلی بر روی زیرآیند فولادی به شدت کاهش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرآیند عملیات سطحی و تشکیل یک پوشش تبدیلی دوست‌دار محیط زیست پایه سریم بر روی نمونه‌های فولادی در حمام‌های مختلف بهینه‌سازی شد. در ادامه‌ی کار، پلی وینیل الکل (PVA) به عنوان یک بازدارنده‌ی سبز و دوست‌دار محیط زیست به فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی پایه سریم اضافه گردید. تأثیر حضور این افزودنی در حمام بر روی خواص ضدخوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی به دست آمده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نشان داد که پوشش تبدیلی پایه سریم بهینه که مقاومت به خوردگی بالایی دارد، در دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و pH =۲/۵ و مدت زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه بر روی زیرآیند فولادی تشکیل می‌شود.
- هم‌چنین نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون نشان داد که حضور افزودنی پلی وینیل الکل (PVA) در حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به کاهش سرعت خوردگی پوشش تبدیلی ایجاد شده می گردد. با افزایش غلظت پلی وینیل الکل در فرمولاسیون حمام پوشش تبدیلی، چگالی جریان خوردگی و پیرو آن سرعت خوردگی کاهش یافت. به گونه‌ای که کمترین میزان چگالی جریان خوردگی و به عبارت دیگر کمترین میزان سرعت خوردگی به پوشش تبدیلی شکل گرفته در حمام در بردارنده‌ی بیشترین غلظت افزودنی پلی وینیل الکل مربوط شد.
- بر اساس نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) افزودن پلی وینیل الکل (PVA) به حمام پوشش تبدیلی پایه سریم منجر به کاهش اندازه ذرات پوشش تبدیلی تشکیل یافته بر روی زیرآیند فولادی شد. پوشش تبدیلی پایه سریم در بردارنده‌ی پلی وینیل الکل، دارای بلورک‌های با ساختار ظریف‌تر و پیرو آن دارای یکنواختی بیشتری بود. همچنین حضور پلی وینیل الکل در حمام پوشش تبدیلی سبب افزایش میزان تراکم بلورک‌های پوشش تبدیلی پایه سریم شد. پوشش تبدیلی پایه سریم در بردارنده‌ی پلی وینیل الکل، بسیار منسجم‌تر، یکپارچه‌تر و کامل‌تر سطح زیرآیند فولادی را پوشانده بود.
- نتایج آزمون طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDS) حضور پلی وینیل الکل را در ساختار پوشش تبدیلی پایه سریم تأیید کرد. همچنین بر اساس داده‌های به دست آمده از این آزمون مشخص شد که مولکول‌های پلی وینیل الکل سبب کاهش سرعت انحلال زیرآیند فولادی و بهبود فرآیند رسوب‌دهی کریستال‌های پوشش تبدیلی پایه سریم بر روی زیرآیند فولادی می‌شوند.
- بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون پراکنش اشعه‌ی ایکس (XRD) مشخص گردید که پلی وینیل الکل ترکیب فازی پوشش تبدیلی حاصل را تغییر نداده است.
- نتایج حاصل از آزمون اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس نشان داد که پلی وینیل الکل سبب افزایش زبری و همچنین افزایش خاصیت آب‌دوستی پوشش تبدیلی حاصل شده است.

مراجع

[1] K. Sharma, Chromate Conversion Coatings For Magnesium–Lithium Alloys, Met. Finish. Vol. 87, No. 2, 1989, Pp. 73–74, .
[2] Zhanga, C. van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Comparison of the Morphology and Corrosion Performance of Cr(VI)- and Cr(III)-Based Conversion Coatings on Zinc, Surf. Coat. Technol. Vol. 199, 2005, Pp. 92-104.
[3] X. Zhang, W.G. Sloof, A. Hovestad, E.P.M. Van Westing, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Characterization of Chromate Conversion Coatings on Zinc Using XPS and SKPFM, Surf. Coat. Technol. Vol. 197, 2005, Pp. 168 –176.
[4] H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, The Corrosion Performance and Adhesion Properties of the Epoxy Coating Applied on the Steel Substrates Treated by Cerium-Based Conversion Coatings, Corr. Sci. Vol . 94 , 2015, Pp. 466-475.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]

[5] B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, M. Farzam, Corrosion Performance of a Hot- Dip Galvanized Steel Treated by Different Kinds of Conversion Coatings, Surf. Coat. Technol. Vol. 205, No. 3, 2010, Pp. 874–884.
[6] T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, Electrochemical Study on the Corrosion Resistance of Cr III-based Conversion Layers on Zinc Coatings, Surf. Coat. Technol. Vol.155, No. 2–3, 2002, Pp. 221–230.
[7] K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, and M. Magrini, Effect of HCl Pre-treatment on Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Coatings on Magnesium and Mmagnesium Alloys, Corrosion Science Vol. V47, 2005, Pp. 989-1000.
[8] S. Maddela, M. O'Keefe, Y.-M. Wang, and H.-H. Kuo, Influence of Surface Pretreatment on Coating Morphology and Corrosion Performance of Cerium-based Conversion Coatings on AZ91D Alloy, Corrosion, Vol. 66, 2010, Pp. 115006-115008.
[9] D. K. Heller, W. G. Fahrenholtz, and M. J. O' Keefe, The Effect of Post-Treatment Time and Temperature on Cerium-Based Conversion Coatings on Al 2024-T3, Corrosion Science, Vol. 52, 2010, Pp. 360-368.
[10] W. Pinc, S. Geng, M. O'Keefe, W. Fahrenholtz, and T. O'Keefe, Effects of Acid and Alkaline Based Surface Preparations on Spray Deposited Cerium Based Conversion Coatings on Al 2024-T3, Applied Surface Science, Vol. 255, 2009, Pp. 4061-4065.
[11] W. Pinc, S. Maddela, M. O'Keefe, and W. Fahrenholtz, Formation of Subsurface Crevices in Aluminum Alloy 2024-T3 During Deposition of Cerium-Based Conversion Coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 204, 2010, Pp. 4095-40100.
[12] C. Wang, F. Jiang, and F. Wang, The characterization and Corrosion Resistance of Cerium Chemical Conversion Coatings for 304 Stainless Steel, Corrosion Science, Vol. 46, 2004, Pp. 75-89.
[13] M. Arenas, C. Casado, V. Nobel-Pujol, and J. de Damborenea, Influence of the Conversion Coating on the Corrosion of Galvanized Reinforcing Steel, Cement and Concrete Composites, Vol. 28, 2006, Pp. 267-275.
[14] Y. Kobayashi and Y. Fujiwara, Effect of SO42−on the Corrosion Behavior of Cerium-Based Conversion Coatings on Galvanized Steel, Electrochimica acta, Vol. 51, 2006, Pp. 4236-4242.
[15] C. Wang, F. Jiang, and F. Wang, Cerium chemical Conversion Coating for Aluminum Alloy 2024-T3 and its Corrosion Resistance, Corrosion, Vol. 60, 2004, Pp. 237-243.
[16] J. Hu, X. Zhao, S. Tang, and M. Sun, Corrosion Protection of Aluminum Borate Whisker Reinforced AA 6061 Composite by Cerium Oxide-Based Conversion Coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006 Pp. 3814-3818.
[17] P. Yu, S. A. Hayes, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe, and J. O. Stoffer, The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems II. The Systems. Equilibrium Considerations and Pourbaix Diagram Calculations, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 153, 2006, Pp. C74-C79.
[18] D. C. Chen, J. F. Wu, Y. Q. Liang, S. l. Ye, and W. f. Li, Preparation of Cerium Oxide Based Environment-Friendly Chemical Conversion Coating on Magnesium Alloy With Additives, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 21, 2011, Pp. 1905-1910.
[19] F. E. T. Heakal, O. Shehata, and N. Tantawy, Enhanced Corrosion Resistance of Magnesium Alloy AM60 by Cerium (III) in Chloride Solution, Corrosion Science, vOL. 56, 2012, Pp. 86-95.
[20] H. Gao, H. Tan, J. Li, Y. Wang, and J. Xun, Synergistic effect of Cerium Conversion Coating and Phytic Acid Conversion Coating on AZ31B Magnesium Alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 212, 2012, Pp. 32-36.
[21] R. Amini, H. Vakili, and B. Ramezanzadeh, Studying the effects of Poly (Vinyl) Alcohol on the Morphology and Anti-Corrosion Performance of Phosphate Coating Applied on Steel Surface, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 58, 2016, Pp. 542-551.
[22] B. Ramezanzadeh, H. Vakili, and R. Amini, The Effects of Addition of Poly (Vinyl) Alcohol (PVA) as a Green Corrosion Inhibitor to the Phosphate Conversion Coating on the Anti Corrosion and Adhesion Properties of the Epoxy Coating on the Steel Substrate, Applied Surface Science, Vol. 327, 2015, Pp.174-181.
[23] B. Ramezanzadeh, H. Vakili, R. Amini, Improved Performance of Cerium Conversion Coatings on Steel With Zinc Phosphate Post-Treatment, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 30, 2015, Pp. 225-233.
[24] Li D, Neumann AW. A Reformulation of the Equation of state for Interfacial Tensions. J Colloid Interface Sci, Vol. 137, 1990, Pp. 304–307.
[25] Umoren S., Gasem Z., Influence ofMmolecular Weight on Mild Steel Corrosion Inhibition Effect by Polyvinyl Alcohol in Hydrochloric Acid Solution, J Dispers Sci Technol, Vol. 35, 2014, Pp.1181–1190.
[26] de Freitas Cunha Lins V, de Andrade Reis GF, de Araujo CR, Matencio T. Electro-Chemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarization Applied to Evaluation of Porosity of Phosphate Conversion Coatings on Electrogalvanized Steels, Appl Surf Sci, VoL. 253, 2006, Pp. 2875–2884.
[27] Rajendran S.S., Sridevi P., Anthony N., John A.A., Sundearavadivelu M., Corro-sion behaviour of Carbon Steel in Polyvinyl Alcohol, Anti-Corros Meth Mater, Vol. 52, 2005, Pp. 102–107.
[28] Kalaivani R., Thillai Arasu P., Rajendran S., Inhibition of Corrosion of Aluminium in Alkaline Medium by Poly (Vinyl Alcohol) (PVA), Eur Chem Bull, Vol. 3, 2014, Pp. 407–411.

[Downloaded from journal.ica.ir on 2026-11-06]