اثر نسبت CeO_2 بر رفتار خوردگی پوشش نانو ساختار CeO_2-TiO_2

آرمان کیانی‌فر[1]، دکتر علی‌محمد رشیدی[2*]

[1و2] گروه مواد، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

[1] گروه مواد، واحد علوم و تحقیقات کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

مهندس آرمان کیانی‌فر، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه

Kianifar_arman@yahoo.com

چکیده: هدف از انجام این پژوهش بررسی تاثیر میزان غلظت سریم بر رفتار خوردگی نانو پوشش CeO_2-TiO_2 بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن 316L بود. نانو لایه‌های CeO_2-TiO_2 با نرخ‌های مولی متفاوت Ce/Ti و به روش پوشش‌دهی غوطه‌وری آماده شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی از پوشش‌های آماده شده در محلول رینگر انجام شد. مشخص شد که غلظت بسیار بالا و غلظت بسیار پایین سریم باعث کاهش ممانعت کنندگی خوردگی در ماتریس سل-ژل می‌شود. همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون تایید کرد که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها در آغاز افزایش یافت و سپس با افزایش غلظت سریم کاهش یافت. از سوی دیگر، نتایج آزمون اشعه-X نشان داد که با افزایش غلظت سریم نیترات در محلول سل، نانو پوشش‌ها و نانو ذرات به‌صورت مغز- پوسته CeO_2-TiO_2 به‌دست آمدند که CeO_2 به‌صورت پوسته و TiO_2 به‌صورت مغزه بود.

کلمات کلیدی: پوشش‌های CeO_2-TiO_2، پوشش‌دهی غوطه‌وری، مغز-پوسته، مقاومت به خوردگی، محلول رینگر.

۱- مقدمه

همان‌گونه که می‌دانیم در فرآیند سل-ژل پوشش‌های کریستالی یا آمورف را می‌توان در دماهای پایین به‌وسیله یک آلکوکسید فلزی تهیه کرد. خواص نوری و دیگر خواص فیلم‌های نازک را می‌توان به آسانی به‌وسیله تغییر حالت‌های شیمیایی و فیزیکی در طی فرآیند سل-ژل کنترل کرد [1]. فلزاتی مانند آهن، آلومینیوم، مس و آلیاژهای منیزیم موادی هستند که به‌علت خواص فیزیکی‌شان معمولا در صنایع معدنی، نفتی، ساختمانی، خودروسازی و هوافضا به‌کار برده می‌شوند، اما آنها بیشترین مقاومت به خوردگی را در محیط‌های مهاجم و خوردنده از خودشان نشان می‌دهند. پوشش‌های کروماته به‌طور گسترده‌ای در صنایع جهت افزایش مقاومت به خوردگی فلزات و آلیاژها استفاده می‌شود، اما یون شش ظرفیتی کروم (Cr^{+6}) موجود در این فرآیند به‌علت سرطان‌زا بودن و آسیب‌های زیست‌محیطی به شدت سمی هستند. پوشش‌های سرامیکی سنتز شده از روش سل-ژل کاملاً پاکیزه و دوستدار محیطزیست می‌باشند و به‌عنوان یک پوشش محافظ برای فلزات و آلیاژها در محیط‌های مهاجم درنظر گرفته شده‌اند [2]. سریا (اکسید سریم، CeO_2) دارای کاربردهای بسیار مهمی می‌باشد، که این اساساً به خاطر خاصیت بی‌همتایش در اکسایش ($Ce^{3+} \leftrightarrow Ce_{4+}$) می‌باشد [3]. حرکت کاتیونی و آنیون در سریا ممکن است بسته به غلظت و شعاع یونی در یون‌های دوپانت شده متفاوت باشد [4]. دی‌اکسید تیتانیوم در طبیعت به سه گونه‌ی کریستالی متفاوت وجود دارد: آناتاز، روتایل و بروکیت [5,6]. دی‌اکسید تیتانیوم به‌علت غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی و هزینه پایین به‌صورت گسترده‌ای برای کاتالیست‌ها، سطوح خود تمیزشونده، انرژی برای پیل‌های سوخت، مواد الکترودی برای باتری‌های لیتیومی، پوشش‌های آنتی‌رفلکس، پوشش‌های مقاوم به خوردگی، سنسورهای گازی، شیشه‌های فتوکرومیک و دیگر کاربردها به‌کار گرفته می‌شود [7,8]. در سال‌های اخیر، خواص حافظتی اکسیدهای خاص همچون TiO_2، SiO_2، CeO_2 و Al_2O_3 به‌صورت ترکیب‌شده یا جداگانه، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. سنجش‌های الکتروشیمیایی مبنی بر ارزیابی خواص محافظتی این فیلم‌ها انجام شده است. در مطالعات انجام شده اثر کاربردی پوشش‌های اکسیدی بر روی زیرلایه فولاد

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

زنگ نزن 316L، آلیاژهای آلومینیوم و کامپوزیت‌های فلزی بررسی شد [9]. سریم نیترات به‌عنوان یک ممانعت کننده‌ی خوردگی در محیط‌های مهاجم مایع استفاده می‌شود. به‌طور کلی پذیرفته شده است که یون‌های سریم منجر به رسوب اکسیدهای سریم یا هیدروکسیدها می‌شود که باعث متوقف شدن واکنش‌های خوردگی در عیوب می‌شود و فیلم‌های به‌دست آمده از فرآیند سل-ژل می‌تواند مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان دهد [10]. سنتز فیلم‌های سریا/تیتانیا به روش سل-ژل عموماً به‌وسیله نمک سریم و آلکوکسید تیتانیوم انجام می‌گیرد، مانند تیتانیوم ایزوپروپوکساید که به‌عنوان آغازگر استفاده می‌شود [11,12]. به‌خاطر هیدرولیز شدید آلکوکسید تیتانیوم، سنتز نیازمند کنترل بالایی جهت به‌دست آوردن یک ژل همگن می‌باشد تا از رسوب و آگلومره شدن جلوگیری به عمل آید. اصلاح شیمیایی آغازگر آلکوکسید تیتانیوم با یک لیگاند چنددندانه عموماً در رسیدن به این هدف موثر است. یکی از متداول‌ترین مواد استیل استون (acac) است که از هیدرولیز Ti از طریق تشکیل پیوندهای Ti-acac کمتر واکنش‌پذیر می‌شود [13]، اصولا اسید استیک در سنتز به‌کار گرفته می‌شود [11,12]. اضافه کردن نمک‌های سریم به محلول سل حاوی Ti-acac اجازه می‌دهد تا مخلوطی همگن و شفاف به‌دست آید که برای رسوب دادن فیلم‌ها بر روی زیرلایه مناسب باشد. این سنتز به‌طور گسترده استفاده می‌گردد اما زیان‌هایی به دنبال دارد، چون استیل استون پس از عملیات حرارتی مواد پوشش را ترک می‌کند و فازهای کربناته از خود به‌جای می‌گذارد که این می‌تواند عملکرد و شفافیت پودرها را تحت تاثیر قرار دهد. سریا/تیتانیا می‌تواند به‌صورت سیستم Ce–Ti–O از طریق فرآیند سل-ژل به‌دست آید [14]. همچنین، حضور کاتیون‌های نوع (TiO^{+4} یا CeO^{+4}) در شبکه دیگر اکسیدها (CeO_2 یا TiO_2) هنوز یک پرسش است. دو اکسید اساساً به خاطر ساختار بلوری متفاوت و اندازه کاتیونی متفاوت نسبت به هم تقارن ندارند (0/92-0/97 Ce^{+4}، 1/14 Ce^{+3}، 0/61-0/68 Ti^{+4} بر حسب آنگستروم). از این‌رو، برخی از پژوهشگران ادعا می‌کنند که قرار دادن سریم در شبکه TiO_2 به‌علت اندازه‌های متفاوت بعید است، در عوض جایگزینی غلظت‌های کم Ti^{+4} در CeO_2 امکان‌پذیر است [15]. اما بر خلاف این، برخی از نویسندگان ادعا می‌کنند که یون‌های سریم می‌توانند به شبکه‌ی تیتانیا وارد شوند [16]. بررسی‌های اندکی در مورد اثر غلظت سریم بر خواص پوشش‌ها و در نهایت دستیابی به نانومواد مغز-پوسته گزارش شده است. در این مقاله به بررسی رفتار خوردگی نانو فیلم نازک که به روش سل-ژل سنتز شده است و همچنین اثر غلظت سریم نیترات در این نانو فیلم‌ها پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش به منظور تهیه سل ابتدا با استفاده از مواد آغازگری همچون اسید استیک گلاسیال (با خلول ۱۰۰درصد، محصول پتروشیمی فن‌آوران ماهشهر، ایران)، سریم نیترات هگزاهیدرات (سیگما آلدریچ با خلوص ۱۰۰درصد)، تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP مرک با خلوص بیش از ۹۸ درصد)، الکل ۲-پروپانول (مرک با خلوص بیش از ۹۹ درصد) و آب بدون یون تهیه شد. نسبت مولی مواد آغازگر سل که شامل اسید استیک، سریم نیترات، TTIP، ۲-پروپانول و آب بدون یون بود، به ترتیب ۷،۱،۱،۱ و ۱۴۰ می‌باشد. پنج نمونه متفاوت با نسبت‌های دقیق استوکیومتری آماده شد، اما به‌جز میزان سریم نیترات، همه‌ی مولفه‌ها در همه‌ی نمونه‌ها میزانی یکسان داشتند و تنها میزان سریم نیترات بالا می‌رفت. نمونه‌ها به صورت A1، A2، A3، A4 و A5 نام‌گذاری شدند.

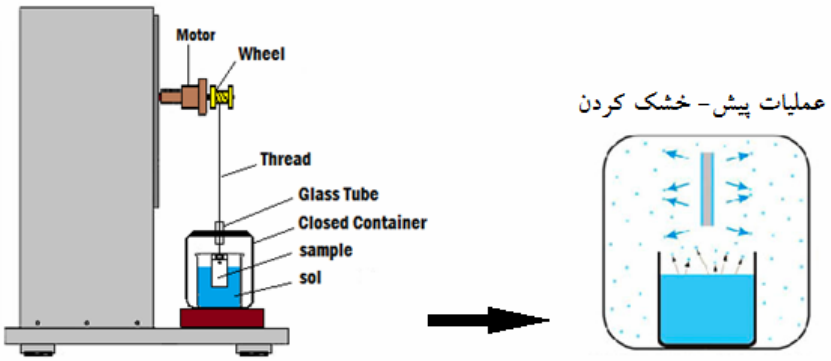
برای نمونه A1 در ابتدا در یک ظرف جداگانه یک گرم نمک سریم نیترات در آب بدون یون با نسب مولی ۱:۱۴۰ حل شد. در ظرفی دیگر سل تیتانیا با نرخ‌های مولی نهایی از اسید استیک: TTIP : ۲-پروپانول به ترتیب: ۷:۱:۱ تهیه شد. به این صورت که ابتدا اسید استیک و TTIP با هم مخلوط و اندکی همزده شدند. سپس در یک ظرف حاوی آب+یخ+نمک (دمای ۱۰°C-) به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. پس از گذشت مدت زمان لازم و در همان شرایط دمایی الکل ۲-پروپانول به ظرف اضافه شد، تا هیدرولیز جزیی شود و نیز مانع از واکنش شدید TTIP و آب شود که در مرحله پایانی به مخلوط اضافه می‌شود. در مرحله پایانی هر دو سل با هم مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه همزده شدند. در نهایت یک سل شفاف و بی‌رنگ به دست آمد. زمان تهیه سل تقریبا ۵۰ دقیقه بود و میزان pH برای همه نمونه‌ها برابر ۲/۷۵ بود. با افزودن آب به مخلوط هیدرولیز در سرتاسر مخلوط صورت می‌پذیرد که این نوع واکنش شروع واکنش سل- ژل است. این نمونه از سل تا سه ماه پایدار بود اما دیگر نمونه‌ها با افزایش غلظت سریم نیترات در آنها پایداری خودشان را پس از گذشت یک هفته از دست می‌دادند. واکنش هیدرولیز با افزایش

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

آب و جانشین شدن گروه‌های آلکوکسی (OR) با گروه‌های OH انجام می‌گیرد. سپس واکنش تراکمی پی در پی میان گروه‌های Ti-OH و Ti-OR انجام می‌گیرد و Ti-O-Ti به همراه محصولات جانبی الکل و آب تولید می‌شوند.

۳- روش آماده‌سازی نانو فیلم‌ها

در این پژوهش از پیش‌ماده آلکوکسید تیتانیوم استفاده شد، چون این پیش ماده‌ها شامل گروه‌های هیدروکربنی زنجیره بلند آبگریز هستند و تشکیل ژل‌های بدون تخلخل را توسعه می‌دهند و فیلم‌های نهایی به خواص خوبی دست خواهند یافت [16]. از پنج تکه فولاد زنگ نزن با ابعاد ۲×۳ سانتی‌متر به‌عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. از آنجا که فولاد زنگ نزن 316L سطح آن توسط سرامیک کروم Ce_2O_3 پوشیده شده است و دارای اختلاف ضریب انبساط حرارتی کم با اکسید تیتانیوم است، در نتیجه به‌دست آوردن پوشش نهایی با همگنی و یکنواختی بالا بر روی این فولاد نسبت به فلزات دیگر مثل فولاد ساده کربنی راحت‌تر است و تحت ضخامت‌های کمتر می‌توان به این همگنی در ابعاد نانومتری، دست یافت [17]. زیرلایه‌ها پس از پولیش و پرداخت نهایی در استون چربی‌گیری و در پایان با آب و صابون شسته شدند. پس از تهیه سل‌ها برای این‌که واکنش در آنها کامل شود به مدت یک ۲۴ ساعت پیر شدند سپس بر روی سطح فولاد 316L پرداخت شده سه مرتبه رسوب داده شدند. پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری بود که در یک ظرف در بسته انجام گرفت (شکل۱). زمان مناسب برای غوطه‌وری به اندازه‌ای می‌باشد که تعادل حرارتی برقرار بشود و همچنین اغتشاش ایجاد شده در هنگام فرآیند غوطه‌وری آرام و فرو بنشیند. سپس نمونه با سرعت ثابت از محلول بیرون آورده می‌شود و در فاصله مناسبی از بالای محلول نگه داشته می‌شوند تا خشک بشوند.



شکل ۱- عملیات پوشش‌دهی و پیش- خشک کردن در یک ظرف در بسته.

با توجه به شکل ۱ مرحله پیش–خشک کردن در دمای اتاق در فشار بخار اشباع شده از محلول آغازگر و تحت فشار بخار تعادلی از محلول آغازگر انجام می‌شود، که منجر به تبخیر بسیار آهسته حلال پس از رسوب فیلم می‌شود. فرآیند تبخیر از محلول درون ظرف بسته تا زمانی ادامه پیدا خواهد کرد تا مولکول‌هایی که از محلول اولیه فرار کرده‌اند به آن محلول بازگردند. این شرایط به‌طور قابل توجهی سرعت تبخیر حلال را کاهش می‌دهد و بر این اساس کاهش تنش ناشی از حفره‌های انقباضی را به دنبال خواهد داشت [18]. پس از پایان این مرحله نمونه‌ها در آون برقی به مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۰۰°C پخته شدند. سپس به منظور پخت نهایی در دمای ۷۰۰°C آنیل شدند.

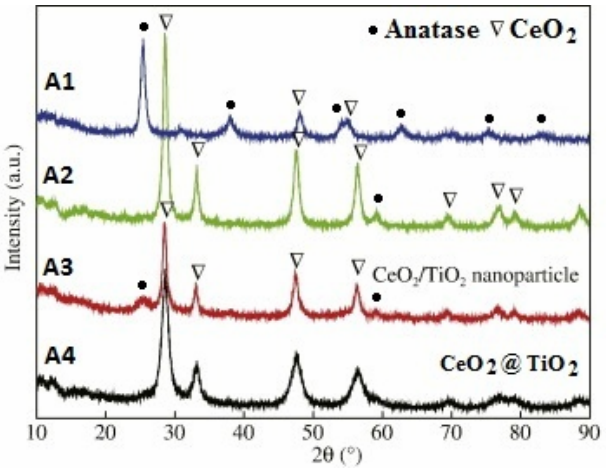
۴- آنالیز XRD از نانوکامپوزیت CeO_2-TiO_2

جهت شناسایی ترکیب فازی محصول حاصل شده، از دستگاه دیفراکتومتر اشعه ایکس مدل (Philips PW1730) با پرتو CuK_α و طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم، زاویه ($2\theta=10°$-$90°$)، گام ۰/۰۴ و با نرخ روبش $0/05°min^{-1}$ استفاده شد.

با توجه به نمودار اشعه ایکس کاملا پیدا است که در نمونه‌های A1، A2 و A3 ترکیبی از اکسیدها سریم و تیتانیوم در کنار یکدیگر کمابیش وجود دارند، اما در نمونه اولی به‌علت این‌که غلظت Ce/Ti به‌صورت ۱:۱ است پیک‌های آنها در نمودار برابر است. اما با افزایش غلظت CeO_2 در نمودارهای بعدی پیک مربوط به تیتانیا محو شده و کمتر به چشم می‌خورد، به‌طوری که در نمودار A4

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

تنها پیک‌های CeO_2 دیده می‌شوند که این نشان دهنده تشکیل نانو ذارت مغز–پوسته CeO_2-TiO_2 می‌باشد. بـه خـاطر اخـتلاف زیاد در ساختار بلوری CeO_2 و TiO_2، اکسید سریم به سختی در شبکه اکسید تیتانیوم قرار می‌گیرد. همچنین با توجـه بـه الگـوی پراش اشعه ایکس دیده می‌شود که واقعاً Ce جانشین اتم Ti در شبکه TiO_2 نمی‌شود. اما فیلم کامپوزیت شده ترکیبی از فازهـای اصلی CeO_2، TiO_2 و فازهای $CeO_{1.6}$ $2TiO_2$ می باشد که این فاز از طریق واحدهای ساختاری $Ti-O-Ce$ در فـصل‌مـشترک CeO_2 و TiO_2 ترکیب می‌شوند و به‌صورت یک پل ارتباطی میان شبکه‌های آنها به‌کار گرفتـه مـی‌شـود [19]. در نمونـه‌هـای بـا غلظت بالاتر سریم حضور Ce^{4+} غالب‌تر است و با افزایش دما میزان Ce^{4+} زیاد می‌شود. همچنین شدت پیک با افـزایش غلظـت سریم افزایش می‌یابد و اندازه دانه‌ها درشت‌تر می‌شود. تمایل به انباشتگی با افزایش میزان سریم در کامپوزیت کاهش می‌یابـد و تمایل به کریستال شدن در همان زمان افزایش پیدا می‌کند. در سیستم دوتایی CeO_2-TiO_2، در سطح پایین سریم، حالت ظرفیتی ترجیحی سریم به صورت Ce^{3+} مـی‌باشـد [20]. وقتـی‌کـه TiO_2 و CeO_2 تنهـا بـه‌صـورت فیزیکـی بـا هـم مخلـوط مـی‌شـوند کریستالیزاسیون زودتر آغاز می‌شود. در نرخ‌های برابر TiO_2–CeO_2 مشاهده شده که مقداری از آغازگر سـریم نیتـرات زمـانی‌کـه آلکوکسید تیتانیوم به‌صورت کامل استحاله پیدا می‌کند هنوز بدون واکنش باقی مـی‌مانـد و بـه‌طـور جداگانـه بـه CeO_2 واکـنش می‌دهد [21].



شکل ۲– نمودار XRD از چهار نمونه‌ی کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C به مدت یک ساعت.

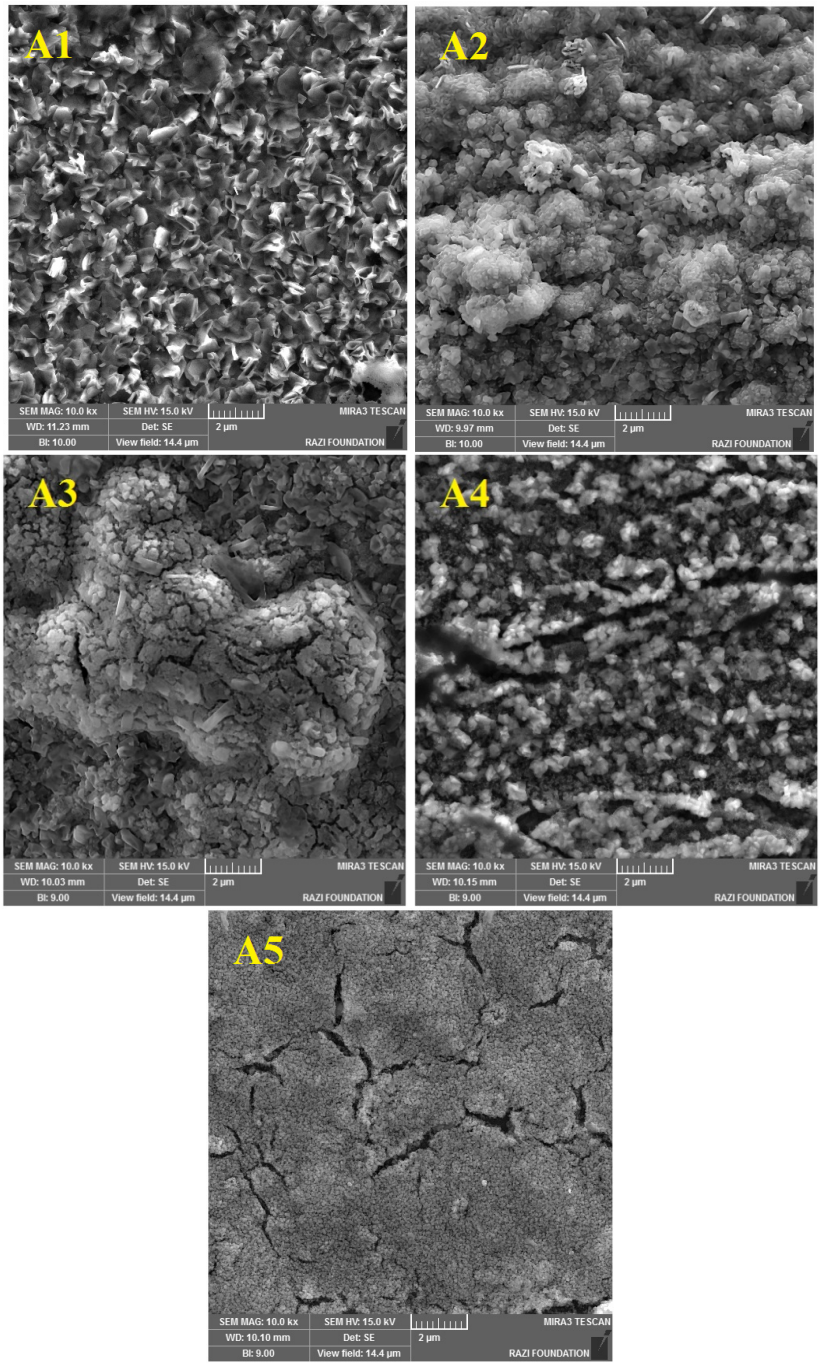
۵– آنالیز SEM

شکل ۳ مورفولوژی و ریزساختارهای به‌دست آمده از نانو پوشش CeO_2-TiO_2 توسط میکروسکوپ SEM مدل MIRA3 TESCAN را با غلظت‌های مختلف CeO_2 نشان می‌دهد. اما همان‌گونه که از تصاویر SEM مشخص است با استفاده از روش کنترل شده در خشک کردن دستِ‌کم از به‌وجود آمدن عیب ترک خوردگی در چند پوشش اولی جلوگیری به عمل آمده اسـت و پوشـش نهـایی فاقد ترک می‌باشد. می‌توان گفت با افزایش غلظت سریم، محلول به‌صورت فوق‌اشباع در آمده و تعداد مراکز جوانه‌زنی برای سریا افزایش می یابد و با توجه به نمودار اشعه ایکس نانو ذارت مغز–پوسته CeO_2-TiO_2 به‌وجود می‌آیند کـه CeO_2 بـه شـکل پوسـته تشکیل می‌شود. از این‌رو، CeO_2 دارای اختلاف ضریب انبساط حرارتی خیلی زیاد با زیرلایه که از جنس فولاد زنگ نزن است که به نوبه خود پوشش را مستعد به ترک می‌کند. از سوی دیگر دیده می‌شود که یک سری جزایر یا آگلومره‌هایی در سـطح پوشـش وجود دارد که این می‌تواند به خاطر نقص روش پوشش‌دهی غوطه‌وری باشد که دوری از آن اجتناب ناپذیر است. آگلـومره شـدن مکانیزمی است که از طریق آن ذرات جامد با تشکیل یک باند فیزیکی که پل‌های کریستالی نامیده می‌شوند با هم برخورد کـرده و به هم می‌چسبند. این مکانیزم اصولاً در سه مرحله رخ می‌دهد [22]:

- نزدیک شدن ذارت به هم ناشی از حرکت براوانی یا واکنش هیدرودینامیک.
- برخورد ذرات به هم به خاطر نیروی الکترواستاتیک.
- ایجاد پل کریستالی ناشی از رشد بلور.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

مراحل هسته‌زایی، رشد از گام‌های اصلی سنتزهای رسوبی هستند. فوق‌اشباعیت عامل اصلی در این فرآیندها است. همچنین فرآیندهای ثانویه‌ای بازپخت و کلسینه کردن می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن (تجمع) و رشد ناخواسته اندازه ذرات شوند. همچنین، کاهش ضخامت پوسته‌ی CeO_2 موجب افزایش پدیده‌ی انحلال هسته و همچنین افزایش آگلومراسیون ذرات گردد [23]. قابلیت جوانه‌زنی به شدت به زاویه تماس بستگی دارد و برای سهولت جوانه‌زنی، به زاویه تماس کوچکی نیاز است که این امر توسط برجستگی‌هایی که بر روی سطح زیرلایه در حین پرداخت و آماده‌سازی ایجاد شده‌اند تامین می‌شود. شواهد نشان می‌دهد که وقتی پارامترهای شیمیایی کریستال (نوع و نیروی پیوند) و سطح جسم خارجی مشابه باشند عدم تطابق شبکه این دو جسم از ماهیت زیادی برخوردار می‌گردد [24]. کنترل دقیق متغیرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدارکننده می‌تواند کیفیت محصول نهایی را بالا ببرد. در تصاویر میکروسکوپی (به‌جز دو نمونه آخری) دانه‌های مکعبی CeO_2 و دانه‌های کشیده آناتاز در TiO_2 قابل مشاهده است.



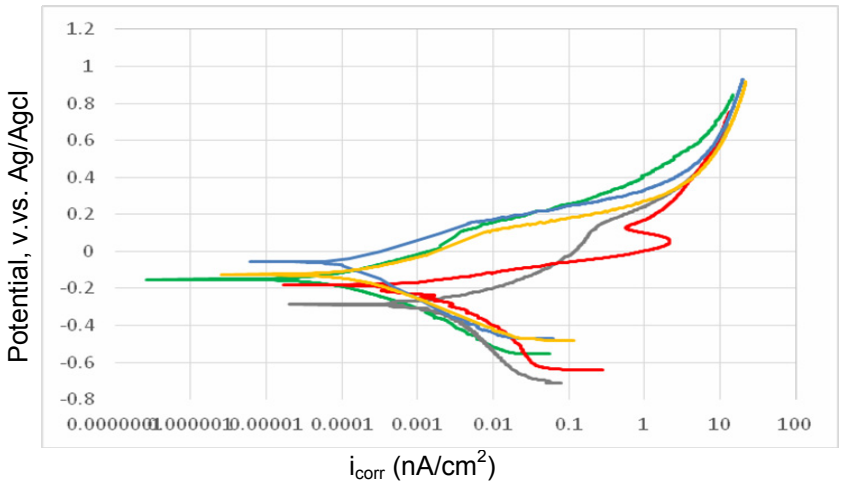
شکل ۳- تصاویر SEM از سطح نانو فیلم‌ها پس از عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰°C.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

۶- آزمون خوردگی

برای انجام تست‌ها، $1cm^2$ سطح نمونه‌ها به‌عنوان سطح در معرض محلول در نظر گرفته شد و بقیه سطوح با لاک پوشیده شدند. سپس هر یک از نمونه‌ها به‌صورت جداگانه در یک سل سه الکترودی داخل الکترولیت قرار گرفت. نمونه به‌عنوان الکترود کاری بوده و از یک الکترود Ag/AgCl اشباع به‌عنوان الکترود مرجع و یک الکترود پلاتین خنثی هم به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. از محلول رینگر به‌عنوان الکترولیت استفاده شده است. هر نمونه ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه در محلول غوطه‌ور بود و سپس به مدت ۲ دقیقه پتانسیل مدار باز (OCP) آن اندازه‌گیری شد. سپس تست پلاریزاسیون روی آن‌ها انجام شد. همه تست‌ها توسط دستگاه Bio-Logic SAS SP-300 انجام شدند. تست پلاریزاسیون از پتانسیل ۴۰۰mV- تا ۱۰۰۰ mV نسبت به OCP و با نرخ روبش ۱mV/s انجام گرفت و برای تحلیل نتایج آن از نرم‌افزار Ec-Lab V10.39 استفاده شد.



شکل ۴- نمودار پلاریزاسیون مربوط به نانو پوشش‌های سنتز شده.

با توجه به دیاگرام‌های خوردگی حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون، نتایج متعددی به‌دست آمد. به‌طوری که نمونه‌های فولادی پوشش داده شده دارای پتانسیل مثبت‌تر بودند و این حاکی از کاهش جریان انحلال آندیک می‌باشد. در حقیقت نمونه‌های فولادی پوشش داده شده به سمت ناحیه پسیو تغییر جهت می‌دهند.

پوشش‌های تهیه شده با نمک سریم عملکرد پوشش را افزایش داد، که احتمالاً به خاطر شکل‌گیری $Ce(OH)_3$ بر روی سطح از یک مکانیزم الکتروشیمیایی همچون واکنش اکسایش-کاهش میان یون‌های کروم و سریم است [23]. به‌طور کلی نانو پوشش‌ها به‌صورت یک لایه خازنی، شدت واکنش‌های الکتروشیمیایی و بالتبع شدت جریان خوردگی فولاد زنگ نزن را کاهش می‌دهد. به‌وجود آمدن حالت دی‌الکتریک در فصل‌مشترک باعث عدم تماس مستقیم فلز پایه با محیط شبیه‌سازی شده و در نتیجه باعث عدم نفوذ یون‌ها از درون فیلم روئین و رسیدن به سطح فلز پایه می‌گردد. به‌وجود آمدن حالت دی‌الکتریک در فصل‌مشترک فیلم- الکترولیت باعث کاهش میزان جذب اکسیژن به سطح فیلم و همچنین باعث کاهش تمایل واکنش میان فلز پایه با اکسیژن می‌شود. به نظر می‌رسد خیلی پایین بودن و خیلی بالا بودن غلظت سریم منجر به عدم ممانعت کنندگی خوردگی در ماتریس سل-ژل می‌شود و به دنبال آن یک تاثیر ممانعت کنندگی ضعیف در پی خواهد داشت. به‌علاوه، افزایش میزان سریم نیترات باعث ایجاد تخلخل و ترک بیشتر در پوشش‌ها می‌شود و این معایب خواص ممانعت کنندگی در پوشش را کاهش می‌دهند و در نتیجه حفاظت مورد نظر در مواد را کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر همیشه خواص حفاظت خوردگی متناسب با اضافه کردن میزان سریم نیست. می‌توان به این صورت استنباط کرد که یک غلظت مطلوب برای اثرات سودمند یون‌های سریم بر روی مقاومت به خوردگی وجود دارد. در حالی‌که در غلظت‌های بالاتر یون‌های سریم در پوشش سل-ژل منجر به تشکیل یک فیلم شکننده با خواص ممانعت کنندگی ضعیف است [25]، که این کاملاً با مقادیر I_{corr} در جدول (۱) مطابقت دارد و همان‌گونه که در جدول مشاهده می‌شود با افزایش بیشتر غلظت سریم شدت جریان و پتانسیل خوردگی کاهش می‌یابد و این حالت تا جایی ادامه می‌یابد که نسبت بهینه‌ای از سریم اعمال شود. به نظر

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

می‌رسد افزایش میزان ترک‌ها و نقص در لایه سل-ژل مسئول این اثرات منفی در پوشش‌ها می‌باشد. همچنین، مقدار چگالی جریان خوردگی نمونه‌های دارای پوشش با افزایش غلظت سریا نسبت به نمونه‌ی شاهد روند کاهشی را دنبال می‌کنند و از سوی دیگر این روند برای مقادیر پتانسیل خوردگی معکوس بوده و افزایش یافته است. این امر نشان دهنده کاهش انحلال آندی سطح و افزایش مقاومت به خوردگی سیستم است.

جدول ۱- نتایج حاصل از تست پلاریزاسیون.

نمونه‌ها	I_{corr} (nA/cm^2)	E_{corr} (mv vs)	β_c(mv)	β_a(mv)	Mpy	R_p
A1	۱/۶۹۵	-۲۷۸/۲۶	316	۱۰۵/۱	۰/۷۸۰۹	20/2
A2	۰/۶۳۵	-۱۸۴/۱۶	۱۷۰/۲	۵۷/۶	۰/۲۹۲۵	۲۹/۴
A3	۰/۰۶۴	-۱۵۱/۱۵	۱۲۹/۲	۱۱۲/۳	۰/۰۲۹۴	۴۰۷/۶
A4	۰/۰۵۳	-۵۶/۱۵	۱۶۱/۹	۶/۶	۰/۰۲۴۴	۵۱/۹
A5	۰/۱۴۵	-۱۲۵/۶۹	۱۵۳/۱	۱۰۹/۸	۰/۰۶۶۸	۱۹۱/۴
Ass	۰/۴۰۸	-۱۸۴/۰۱	۲۴۴	۱۰۲/۵	۰/۳۷۵	۷۶/۸

۷- نتیجه‌گیری

- با افزایش میزان سریم نیترات در محلول سل پایداری سل‌ها به شدت پایین آمد و در کیفیت فیلم‌های نهایی اثرگذار بود و باعث ایجاد ترک و تخلخل بیشتر در فیلم‌ها شد.
- عملیات پیش- خشک‌کردن برای نمونه‌ها بسیار تاثیرگذار بود و باعث شد میزان ترک در پوشش‌ها به حداقل برسد و در پوشش‌هایی که میزان سریم آنها کمتر بود این عیب کاملاً حذف شد و هیچ ترکی مشاهده نگردید.
- با توجه به ضریب انبساط حرارتی بالای سریم که در طی عملیات حرارتی آشکار شد، مشخص شد که چرا باید یک غلظت بحرانی برای سریم وجود داشته باشد که این عامل احتمال ترک خوردن را برجسته‌تر می‌کند. از سویی، در پوشش‌های نانو ساختار به‌علت فشار ایجاد شده ناشی از برون رفت بخار ترکیبات معدنی در طی عملیات حرارتی باعث تولید تنش در پوشش می‌شود و افزایش تنش بیش از حد بحرانی باعث تولید ترک‌ها و عیوب در پوشش نهایی می‌شود. بنابراین حضور ترک و عیوب در پوشش نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد.
- مشاهده شد که خیلی پایین بودن و خیلی بالا بودن غلظت سریم منجر به عدم ممانعت کنندگی خوردگی در پوشش‌ها می‌شود و به دنبال آن یک تاثیر ممانعت کنندگی ضعیف در پی خواهد داشت. از این‌رو، یک غلظت مطلوب برای اثرات سودمند یون‌های سریم بر روی مقاومت به خوردگی به‌دست آمد که در نمونه A3 مشاهده شد.

مراجع

[1] H. Sakamoto, J. Qiu, A. Makishima, Science and Technology of Advanced Materials 4 (2003) 69–76.
[2] J.B.R. Carvalho, R.S. Silva, I. Cesarino, S.A.S. Machado, K.I.B. Eguiluz, E.B. Cavalcanti, G.R.S. Banda, Ceramics International (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.064.
[3] B.H. Lee, T. Nakayama, Y. Tokoi, T. Suzuki, K. Niihara, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 1231–1235.
[4] Ken'ichi Matsushita, Internal friction in ceria ceramics doped with alkali earth metal oxides, Journal of Alloys and Compounds, 211/212 (1994) 374-377.
[5] Angela Wong, Walid A.Daoud, Hanhua Liang, Yau Shan Szeto, Materials Letters 117 (2014) 82–85.
[6] F. SAYILKAN, M. ASILTURK, H.SAYILKAN, Y.ONAL, M. AKARSU, E. ARPAC, Turk J Chem 29 (2005), 697-706.
[7] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, " Nanostructured TiO2–CeO2 mixed oxides by an aqueous sol–gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties", Sensors and Actuators B 150 (2010) 631–640.
[8] H. Hassannejad, T. Shahrabi, F. Malekmohammadi, A. Shanaghi, M. Aliofkhazraei, A. Oskuie, Current Applied Physics 10 (2010) 1022–1028.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]

[9] S. Li, Q. Wang, T. Chen, Z. Zhou, Y. Wang, J. Fu, "Study on cerium-doped nano-TiO2 coatings for corrosion protection of 316L stainless steel", 10.1186/1556-276X-7-227, (2012).
[10] Makishima, M. Asami, K. Wada, J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 321.
[11] D. Keomany, J.P. Petit, D. Deroo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 36 (1995) 397.
[12] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Prog. Solid State Chem. 18 (1988) 259.
[13] C. Gionco, M.C. Paganini, S. Agnoli, A. Enrico Reeder, E. "Structural and spectroscopic characterization of CeO2–TiO2 mixed oxides", Giamello, Journal of Materials Chemistry A. DOI: 10.1039/C3TA12018J, (2013).
[14] C. Karunakaran, P. Gomathisankar, "Solvothermal Synthesis of CeO_2–TiO_2 Nanocomposite for Visible Light Photocatalytic Detoxification of Cyanide", pubs.acs.org/journal/ascecg., dx.doi.org/10.1021/sc400195n | ACS Sustainable Chem, (2013).
[۱۵] شانقی، ع، صبور روح قدم، ع.ر، شهرابی، ت، خضرایی، م.ع، "بررسی خواص خوردگی پوشش نانوذرات اکسید تیتانیوم اعمال شده بوسیله فرایند سل– ژل بر روی فولاد"، منتشر شده در کنفرانس پتروشیمی ایران ۱۳۷۸.
[۱۶] کیانی‌فر، آ، رشیدی، ع.م، "اثر استفاده از دمای سرد در فرآیند سل– ژل بر سنتز نانو کامپوزیت CeO_2-TiO_2 "، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۵۱، پاییز ۱۳۹۶.
[17] A. Trinchi, Y.X. Li ,W. Wlodarski,S. Kaciulis,L. Pandolfi,S. Viticoli,E. Comini, G. Sberveglieri, "Investigation of sol–gel prepared CeO2–TiO2 thin films for oxygen gas sensing", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 95, Issues 1–3, 15, pp. 145–150, (2003).
[18] R. Ashiri, "A new sol–gel processing routine without chelating agents for preparing highly transparent solutions and nanothin films: engineering the role of chemistry to design the process", Philosophical Magazine, Vol. 95, No. 1, 1–11, http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2014.984005, (2014).
[19] V.Michael, W.Alexandra, T. Valentin, A. Cristian, W.Matthias, 10-Jun-2009. Journal: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. DOI: 10.1002/zaac.200900186, (2009).
[20] M. Schnebelen, K. Mozet, A. Jakob, D. Sy, E. Plasari, Hervé Muhr, "Crystal Structure Theory and Applications", 4, 35-46. http://dx.doi.org/10.4236/csta.2015.43005, (2015).
[۲۱] عشیری، ر، نعمتی، ع. " سنتز نانو کریستال‌های بسیار خالص تیتانات باریم با استفاده از روشی اصلاح شده". فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال ششم، شماره اول، بهار ۱۳۹۱.
[۲۲] قاسمی پیرانلو، ف، باورسی‌ها، ف، داداشیان، س، "ساخت میکروساختار هسته/پوسته/پوسته $Fe_3O_4/SiO_2/TiO_2$ و بررسی خواص ساختاری آن"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد سال ۱۱، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۶.
[23] Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen, "Sol–gel coatings on metals for corrosion protection", Progress in Organic Coatings 64 (2009) 327-338.
[۲۴] دیویس، جی، "انجماد و ریخته‌گری"، ترجمه رامین رئیس‌زاده، انتشارات دانشگاه باهنر کرمان، ۱۳۷۸.
[25] Suning Li, Qian Wang, Tao Chen, Zhihua Zhou, Ying Wang, Jiajun Fu, "Study on cerium-doped nano-TiO_2 coatings for corrosion protection of 316 L stainless steel", Nanoscale Research Letters, 7:227 doi:10.1186/1556-276X-7-227, (2012).

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-07]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.2.54.4.4]