

# بررسی تأثیر پوشش‌های نانوکامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ بر رفتار خوردگی فولادهای کم کربن

بهنام مبینی دهکردی، بهروز شایق بروجنی، مهدی دلشاد چرمهینی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهکرد

( دریافت مقاله ۹۵/۰۲/۱۸ - پذیرش مقاله : ۹۵/۱۱/۱۷ )

## چکیده

در این پژوهش نانوذرات آلومینا-تیتانیا به صورت لایه نازک در محیط‌های الکلی مختلف از جمله الکترولیت‌های اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی بر روی زیرلایه‌های فولادی St12 با استفاده از فرآیند الکتروفوریتیک پوشش داده شده و عملیات پوشش دهی در ولتاژهای مختلفی انجام شده، همچنین از روش کرومپرومتری برای بررسی مکانیزم جوانه‌زنی و کیفیت سطحی پوشش‌ها استفاده گردیده است. در آزمون اندازه‌گیری وزن پوشش نشان داده شد که وزن پوشش ایجاد شده با افزایش ولتاژ پوشش‌دهی افزایش می‌یابد. همچنین در نتایج اندازه‌گیری وزن پوشش‌ها و مشاهده کیفی آن‌ها نشان داده شد که تغییرات وزن پوشش با ولتاژ (شدت میدان الکتریکی) و زمان از رابطه هاماکر پیروی می‌کنند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مورفولوژی پوشش‌های سنتز شده بررسی و مقدار میانگین ضخامت آن‌ها از طریق نرم‌افزار متالوگرافی MIP تعیین شد. رفتار خوردگی نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه‌های فولادی پوشش‌دار با آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی گردیده است.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات آلومینا-تیتانیا، فرآیند الکتروفوریتیک، نرم‌افزار متالوگرافی MIP، رفتار خوردگی.

## Investigation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Nanocomposite Coatings Effects on Corrosion Behavior of Low-carbon Steels

Behnam Mobini Dehkordi, Behrooz Shayegh Borujeny, Mehdi Delshad Chermahini

Department of Materials Engineering, Shahrekord University

(Received 7 May 2016, accepted 5 Feb 2017)

### Abstract

In this research, alumina – titania nanoparticles in thin-film forms in different alcoholic environments such as ethanol, butanol and isopropanol were coated on st12 steel substrates by electrophoretic process and coating operations was performed at different voltages, as well as chronoamperometry method has been used to investigation of the mechanism of nucleation and surface qualities of coatings. in the measurement the weight of the coating test showed that the weight of the coating increased via increasing voltage as well as in the measurement results of coatings weight and their quality viewing showed that coating weight changes with voltage (electrical field intensity) and time follow the hamaker relationship. morphology of the synthesized coatings were evaluated by using the field emission scanning electron microscope and the average thickness were determined through the mip metallography application. the corrosion behavior of uncoated steel and coated steel samples has been evaluated via potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests.

**Keywords:** alumina – titania nanoparticles, electrophoretic process, mip metallography application, corrosion behavior.

**E-mail of corresponding author:** bmobini\_d@yahoo.com.

## مقدمه

اکثر تحقیقات انجام گرفته بر روی فرآیند پوشش‌دهی به روش الکتروفوریتیک، اغلب از میدان الکتریکی با جریان مستقیم (DC) برای لایه نشانی استفاده شده است [۸-۱۰]. پوشش‌های سرامیکی بتازگی برای بهبود مقاومت در برابر سایش [۱۱-۱۳]، مقاومت در برابر خوردگی [۱۴-۱۹]، مقاومت در برابر حرارت [۲۰]، زیست‌سازگاری [۲۱-۲۴] و فعالیت فوتوکاتالیستی [۲۵-۳۰] فلزات و آلیاژها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

اکسیدهای آلومینیم، تیتانیم و کامپوزیت‌هایشان به خاطر دارا بودن خواص ویژه‌ای از جمله: پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی و همچنین سطح ویژه بالا، کاربرد وسیعی در غشاء‌های سرامیکی، سرامیک‌ها و کاتالیست‌ها پیدا کرده‌اند. آلومینا - تیتانیا مقاومت در برابر خوردگی بالاتری نسبت به اکسید آلومینیم خالص (آلومینا) دارد [۳۱].

هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر نانوپوشش‌های آلومینا - تیتانیا سنتز شده از طریق فرآیند الکتروفوریتیک بر رفتار خوردگی زیرلایه‌های فولادی St12 است.

## نحوه آزمایش

### مواد مصرفی

پودر  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  با اندازه ذرات  $60\text{ nm} \leq \leq 30\text{ nm}$  و با وزن مولکولی  $181/83\text{ gr/mol}$ ، از شرکت سیگما-آلدريج (SIGMA-ALDRICH Corporation, St.Louis, MO) مورد استفاده قرار گرفت.

الکل‌های اتانول با خلوص  $\geq 99/9\%$ ، بوتانول و ایزوپروپانول هر دو با خلوص  $\geq 99/5\%$  [همگی از شرکت مرک (Merck Corporation)] به عنوان حلال استفاده شدند، همچنین از ذرات ید به عنوان پایدار ساز استفاده گردید.

نمونه‌های فولادی St12 با ترکیب شیمیایی  $0/039\%$  کربن،  $0/011\%$  سیلیسیم،  $0/229\%$  منگنز،  $0/006\%$  فسفر،  $0/007\%$  گوگرد،  $0/02\%$  مس،  $0/054\%$  آلومینیم

از تکنیک‌های الکتروشیمیایی جهت شناسایی فرآیندهایی که در سطح اتفاق می‌افتند، استفاده می‌شود. از روش‌های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری سیکلی، کروئوآمپرومتری و کروئوپتانسیومتری به منظور بررسی مکانیزم جوانه‌زنی و رشد رسوب نانوذرات (فلزی، سرامیکی) به صورت لایه نازک در حمام‌های مختلف استفاده شده است. در سالهای اخیر، نشست الکتروشیمیایی مواد مهندسی به صورت آلیاژی بطور گسترده‌ای به منظور تولید مواد با ساختار جدید و منحصر به فرد مانند لایه‌های نازک با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت مورد توجه قرار گرفته است [۱].

فرآیند الکتروفوریتیک (Electrophoretic) یکی از تکنیک‌های رسوب‌دهی ذرات کلوئیدی است که دارای مزیت‌های زیادی از جمله آسان بودن روش، هزینه کم و کنترل میکروساختار پوشش از طریق منظم نمودن پارامترهای پوشش‌دهی است.

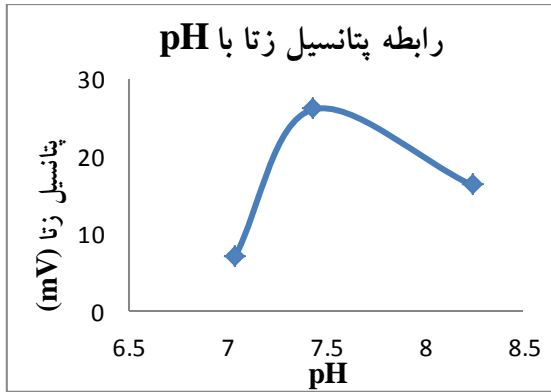
روش الکتروفوریتیک یک فرآیند دو مرحله‌ای است:

۱) در مرحله اول، ذرات باردار موجود در سوسپانسیون تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمالی به طرف الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند.

۲) در مرحله دوم، ذرات بر روی الکتروود با بار مخالف رسوب می‌کنند و یک لایه نسبتاً متراکم را تشکیل می‌دهند [۲].

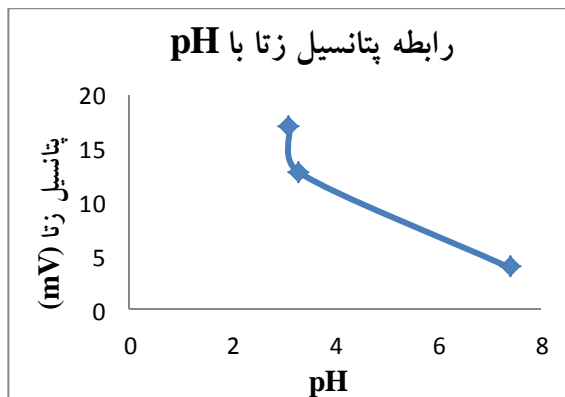
به منظور الکتروولیز مولکول‌های حلال در ولتاژهای پایین، استفاده از آب به عنوان حلال برای تهیه سوسپانسیون در فرآیند الکتروفوریتیک دارای محدودیت است. الکتروولیز آب باعث تشکیل گازهای هیدروژن و اکسیژن به ترتیب بر روی کاتد و آند می‌شود که باعث ایجاد حفره در پوشش، چسبندگی ضعیف پوشش به زیرلایه و هم‌وزنیته کم می‌شود [۳]. بنابراین در فرآیند EPD، حلال‌های آلی بر حلال‌های آبی ترجیح داده می‌شوند که در میان حلال‌های آلی، الکل‌ها بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴-۷]. در

پراکنده‌ساز، به منظور پایدارسازی به ترتیب به مدت ۶ ساعت بر روی همزن مغناطیسی (stirrer) و ۱۰ دقیقه در معرض حمام آلتراسونیک قرار داده شدند.



شکل ۲. تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا بر حسب pH در سوسپانسیون اتانولی.

با توجه به شکل ۲، تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا بر حسب pH، ابتدا به صورت صعودی و سپس به صورت نزولی است.



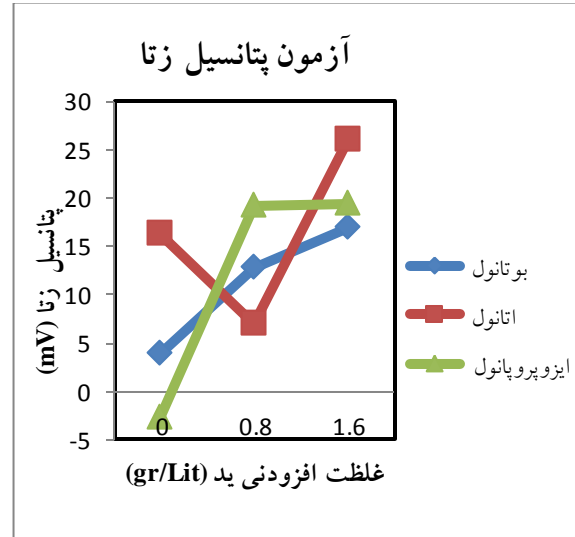
شکل ۳. تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا بر حسب pH در سوسپانسیون بوتانولی.

مطابق با شکل ۳، با افزایش pH، پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا ابتدا با شیب تند و پس از آن به تدریج کاهش یافته است.

و % ۹۹/۶۳۴ آهن به عنوان پایه پوشش، مورد استفاده قرار گرفتند.

## روش کار

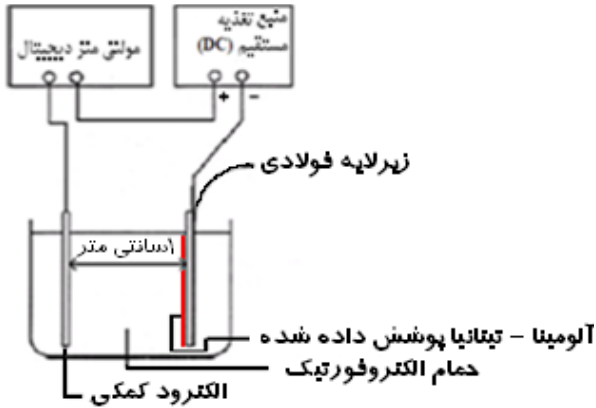
سوسپانسیون‌هایی با غلظت ۱۰ gr/Lit، از پودر آلومینا-تیتانیا ( $Al_2O_3-TiO_2$ ) در حضور الکترولیت‌های الکلی مختلف از جمله اتانول، بوتانول و ایزوپروپانول تهیه شد. از ذرات ید به عنوان پایدارساز استفاده گردید. مقدار بهینه ذرات ید، با استفاده از آزمون پتانسیل زتا مشخص شد. برای این منظور، پتانسیل زتا نانوذرات  $Al_2O_3-TiO_2$  در غلظت‌های ۰، ۰/۸ و ۱/۶ گرم بر لیتر از افزودنی ید محاسبه شد. بر اساس مقادیر پتانسیل زتا بدست آمده مطابق با شکل ۱، مقادیر ۱/۶، ۰/۸ و ۱/۶ گرم بر لیتر به ترتیب برای سوسپانسیون‌های اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی به عنوان غلظت بهینه ذرات ید تعیین شدند.



شکل ۱. تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا بر حسب مقدار افزودنی ید.

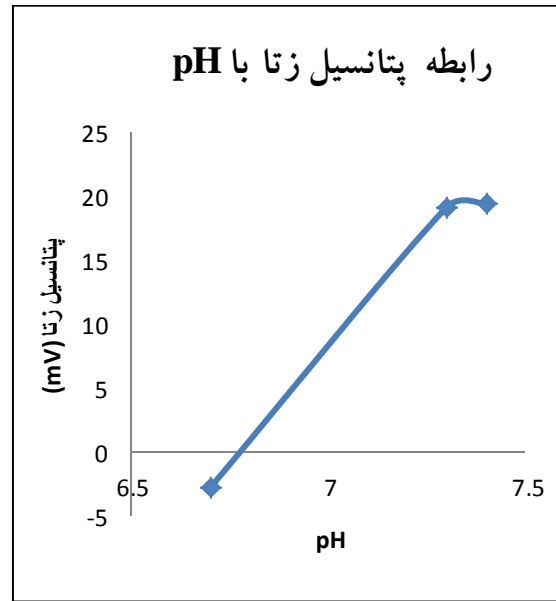
تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا-تیتانیا بر حسب pH در سوسپانسیون‌های اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی به ترتیب در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده است. سوسپانسیون‌های آماده شده با استفاده از مقدار بهینه

در شکل ۵، شماتیکی از دستگاه الکتروفوریتیک نشان داده شده است.



شکل ۵. شماتیکی از دستگاه الکتروفوریتیک [۳۴].

در شکل ۶، شماتیکی از ذرات آلومینا - تیتانیا پوشش داده شده بر روی زیرلایه‌های فولادی با بار مخالف نشان داده شده است. نمونه‌های پوشش داده شده به منظور انجام عملیات پخت به مدت ۲ ساعت و در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس درون کوره الکتریکی قرار دادند، لازم به ذکر است که به منظور آسیب نخوردن به پوشش‌های سنتز شده، سرعت گرم و سرد کردن کوره به میزان  $3/3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  قرار داده شد.



شکل ۴. تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا - تیتانیا بر حسب pH در سوسپانسیون ایزوپروپانولی.

با توجه به شکل ۴، تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات آلومینا - تیتانیا بر حسب pH، ابتدا به صورت صعودی است و پس از آن به یک مقدار ثابت می‌رسد. برای تهیه الکترودهای کمکی و کار از قطعه‌های فولادی St12 با ابعاد (1cm × 2cm) استفاده گردید. الکترودهای کاری با استفاده از سوهان و ورق‌های سمباده با شماره‌های ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ آماده سازی شدند و به منظور اعمال پوشش مورد استفاده قرار گرفتند. تجهیزات مورد استفاده برای فرآیند لایه‌نشانی در منابع [۳۲ و ۳۳] توضیح داده شده است.

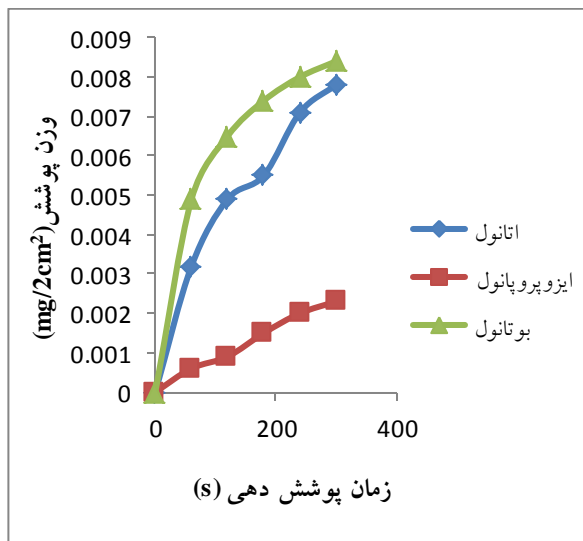
از روش کروم‌آمپرومتری به منظور ارزیابی مکانیزم جوانه‌زنی و بررسی کیفیت سطحی پوشش‌ها استفاده شد و برای پوشش دهی از ولتاژهای ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ولت استفاده گردید. در روش کروم‌آمپرومتری، تغییرات چگالی جریان پوشش دهی بر حسب زمان پوشش دهی با استفاده از مولتی متر دیجیتال (Fluke, 289 True RMS, Everett, WA) ثبت شدند.

ایزوپروپانولی، در ابتدا شیب منحنی کم است، سپس افزایش می‌یابد و در زمان‌های بالاتر، مجدد کاهش می‌یابد. بر اساس رابطه هاماکر (Hamaker)، جرم نشست با زمان رابطه مستقیم خطی دارد [۳۵، ۱۰]:

$$dW/dt = f \cdot \mu E \cdot A \cdot C \quad (\text{معادله ۱})$$

که در آن  $\mu$  تحرک ذرات،  $E$  شدت میدان الکتریکی،  $A$  مساحت سطح نشست،  $C$  غلظت پودر جامد و  $f$  ضریبی است که نشان می‌دهد همه ذراتی که به سطح الکتروود آورده می‌شوند در فرآیند پوشش‌دهی شرکت نمی‌کنند ( $f \leq 1$ ).

در شکل‌های ۷ و ۸، تغییرات وزن پوشش ایجاد شده بر حسب زمان پوشش‌دهی، نشان داده شده است.



شکل ۷. تغییرات وزن پوشش بر حسب زمان پوشش‌دهی، ولتاژ اعمالی: ۴۰ ولت.



شکل ۶. شماتیکی از ذرات آلومینا - تیتانیا پوشش داده شده بر روی زیرلایه‌های فولادی با بار مخالف.

تأثیر عوامل زمان، ولتاژ و الکترولیت‌های الکلی مختلف بر روی وزن پوشش‌های ایجاد شده و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه وزن پوشش‌ها و بررسی مورفولوژی آنها به ترتیب از ترازوی دیجیتالی (And, HR- 200 با دقت ۰/۱ میلی گرم و میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (Field Emission Sem) مدل Mira 3- (XMU) با ویژگی محفظه بسیار بزرگ و سرعت خلاء بالا استفاده گردید.

## نتایج و بحث

### اثر زمان

با توجه به منحنی‌های تغییرات وزن پوشش بر حسب زمان، با اعمال ولتاژهای ثابت، جرم نشست با گذشت زمان افزایش یافته است و روند تغییرات آن در حضور الکترولیت‌های اتانولی و بوتانولی به این صورت است که ابتدا شیب منحنی زیاد است و سپس در زمان‌های بالاتر کاهش می‌یابد در حالی که در حضور سوسپانسیون

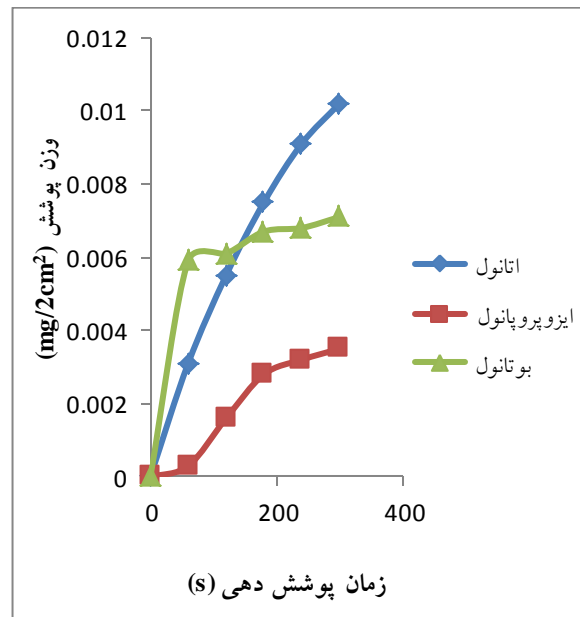
۲) از آنجا که مقاومت الکتریکی ذرات جامد از سوسپانسیون بیشتر است، تشکیل پوشش روی الکترودها باعث می‌شود که مقاومت الکتریکی بین الکترودها بیشتر شود و در نتیجه شدت میدان به تدریج کاهش یابد، بنابراین برای ادامه انجام فرآیند، به شدت میدان با ولتاژ بیشتری نیاز است [۳۵].

در این آزمایشات که از حالت ولتاژ ثابت استفاده شده است با گذشت زمان افزایش ضخامت پوشش موجب افزایش مقاومت الکتریکی شده و در نتیجه وزن پوشش، افزایش کمتری خواهد داشت.

#### اثر ولتاژ (شدت میدان الکتریکی)

با توجه به منحنی‌های تغییرات وزن پوشش بر حسب زمان پوشش‌دهی می‌توان نتیجه گرفت که مقدار پوشش ایجاد شده بر روی الکترودها با افزایش ولتاژ (شدت میدان الکتریکی)، افزایش می‌یابد. بدیهی است که افزایش ولتاژ موجب افزایش نیرو محرکه لازم برای مهاجرت ذرات جامد به سمت الکترودها می‌شود، در نتیجه در یک زمان مشخص، تعداد ذرات بیشتری روی الکترودها می‌نشینند.

در شکل ۹، در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی منحنی‌های کروئوآمپرومتری که نشان‌دهنده رابطه بین جریان پوشش‌دهی با ولتاژ اعمالی می‌باشد، نشان داده شده‌اند.



شکل ۸ تغییرات وزن پوشش بر حسب زمان پوشش‌دهی، ولتاژ اعمالی: ۵۰ ولت.

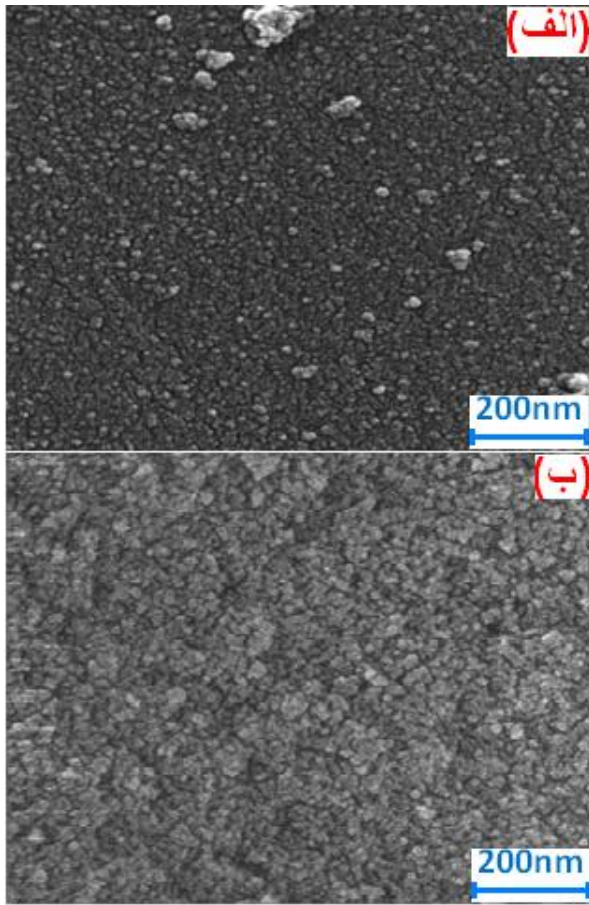
با توجه به شکل ۸، می‌توان گفت که با اعمال ولتاژ (شدت میدان) ۵۰ ولت، منحنی‌های اتانولی و بوتانولی در یک نقطه با یکدیگر برخورد کرده و از آن به بعد منحنی وزن پوشش در حضور سوسپانسیون اتانولی نسبت به همین منحنی در حضور سوسپانسیون بوتانولی، مقادیر بالاتری را پیدا می‌کند. در کل می‌توان گفت در زمان‌های کم، رابطه وزن پوشش با زمان به صورت خطی است اما در زمان‌های زیاد، منحنی از روند خطی فاصله می‌گیرد تا به یک مقدار ثابتی برسد.

دلیل انحراف منحنی از حالت خطی را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

۱) با گذشت زمان که فرآیند نشست انجام می‌شود، غلظت ذرات جامد داخل سوسپانسیون به تدریج کاهش می‌یابد.

کاهش غلظت دو دلیل اصلی دارد:

الف) نشست ذرات روی الکترودها، ب) ته‌نشین شدن برخی از ذرات پودر داخل سوسپانسیون. بنابراین در زمان‌های طولانی، تعداد ذرات جامدی که برای نشست روی الکترودها موجود هستند، کمتر می‌شود.



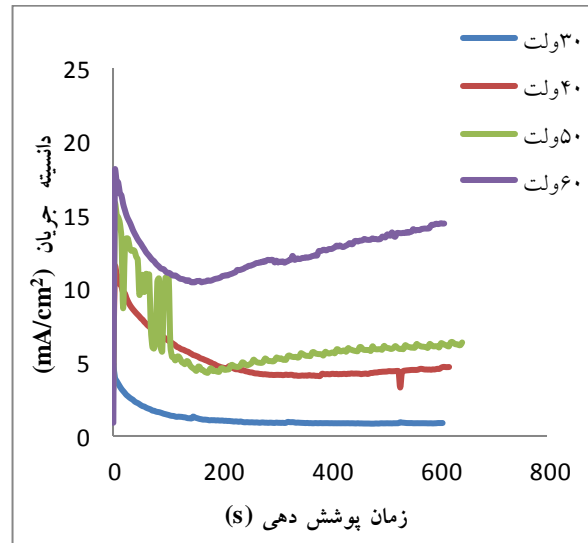
شکل ۱۰. تصاویر FESEM پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژهای مختلف در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی.

الف) ۴۰ ولت، ب) ۵۰ ولت.

با توجه به تصاویر شکل ۱۰، افزایش ولتاژ جهت عملیات پوشش‌دهی باعث شده که ذرات پوشش درشت‌تر شده و در بعضی نقاط از یکنواختی پوشش کاسته شود، همچنین با افزایش ولتاژ، در تعداد نقاط اندکی ذرات پوشش به یکدیگر چسبیده و آگلومره شده‌اند.

#### اثر محیط

در شکل ۱۱، تأثیر سه محیط الکلی شامل: اتانول، بوتانول و ایزوپروپانول بر روی وزن نشست پودر سرامیکی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  به صورت سه بعدی نشان داده شده است.



شکل ۹. منحنی‌های کروئوآمپرومتری (تغییرات جریان بر حسب زمان پوشش دهی) در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی.

در شکل ۹، روند تغییرات منحنی‌ها ابتدا به صورت یک صعود تیز و سپس به صورت نزولی است تا اینکه به مقادیر ثابتی برسند، که این صعود تیز و سپس نزول نشان دهنده جوانه زنی اولیه است. با توجه به این شکل می‌توان گفت هرچقدر ولتاژ اعمالی افزایش یابد، منحنی‌های تغییرات جریان بر حسب زمان پوشش‌دهی دارای نویز بیشتری می‌شوند که این نویزها بیانگر این است که پوشش دارای تخلخل بوده و از کیفیت سطحی آن کاسته شده است.

با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت، پس از ثانیه‌های ابتدایی (بعد از صعود و نزول تیز)، چند نوسان (ناپایداری) در منحنی کروئوآمپرومتری ایجاد شده است که نشان‌دهنده تخلخل پوشش سنتز شده می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

با توجه به رابطه هاماکر، وزن نشست رابطه مستقیمی با موبیلیته (تحرك) مولکول‌های الکترولیت‌های الکلی دارد، موبیلیته از رابطه زیر بدست می‌آید [۳۶]:

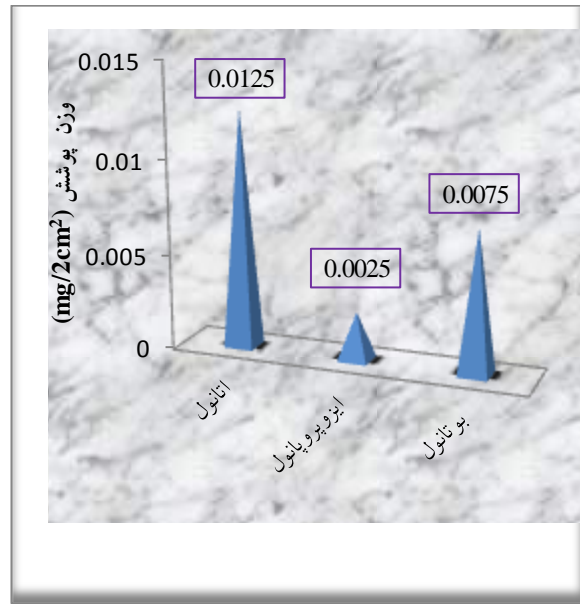
$$= (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \zeta) / \eta \quad (\text{معادله ۲})$$

در این رابطه  $\mu$  موبیلیته،  $\epsilon_0$  ضریب گذردهی الکتريکی خلأ ( $10^{-12} \text{ F/m}$ )،  $\epsilon_r$  ثابت دی الکتريک نسبی،  $\zeta$  پتانسیل زتا و  $\eta$  ویسکوزیته (گرانروی) است.

در رابطه (۲) که به رابطه هنری معروف است، تحرك ( $\mu$ ) با ثابت دی الکتريک نسبی ( $\epsilon_r$ ) رابطه مستقیم و با ویسکوزیته ( $\eta$ ) رابطه معکوس دارد.

نسبت ثابت دی الکتريک نسبی به ویسکوزیته ( $\epsilon_r / \eta$ ) برای اتانول، بوتانول و ایزوپروپانول به ترتیب برابر ۲۲/۵۵، ۶/۷۶، ۹/۷۴ است، بنابراین در ولتاژهای بالای پوشش‌دهی می‌توان مقدار زیاد پوشش ایجاد شده در محیط اتانولی را در مقدار زیاد نسبت ثابت دی الکتريک نسبی به ویسکوزیته و در نتیجه به تحرك زیاد پودر آلومینا - تیتانیا در این محیط نسبت داد. لازم به ذکر است که عوامل دیگری همچون پتانسیل زتا نیز در مقدار تحرك و در نتیجه در مقدار پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه‌های فولادی مؤثر است.

در شکل ۱۲، تصاویر FESEM پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت در حضور محیط‌های الکلی مختلف نشان داده شده است.



شکل ۱۱. تأثیر محیط‌های الکلی مختلف بر روی وزن نشست پودر  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت و مدت زمان ۵ دقیقه.

با توجه به شکل ۱۱، کمترین و بیشترین میزان پوشش به ترتیب در حضور سوسپانسیون‌های ایزوپروپانولی و اتانولی تشکیل شده است.

در جدول ۱، خواص فیزیکی برخی از حلال‌های آلی ارایه شده است.

جدول ۱. خواص فیزیکی حلال‌های آلی [۳۴].

Solvent	Viscosity (cP) ( $=10^{-3} \text{ N.s.m}^{-2}$ )	Relative dielectric Constance (-)
Ethanol	۱/۰۸۸۵	۲۴/۵۵
n-butanol	۲/۵۸۷۵	۱۷/۵۱
Iso-propanol	۲/۰۴۳۹	۱۹/۹۲



محدود به یکدیگر چسبیده و آگلومره شده‌اند. همانطور که در تصاویر شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، کمترین و بیشترین میزان ترک به ترتیب مربوط به پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون‌های ایزوپروپانولی و اتانولی است.

در نهایت با مقایسه پوشش‌های ذکر شده می‌توان گفت که پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون اتانولی دارای عیوب بیشتری هستند در حالی که پوشش‌های ایجاد شده در محیط‌های ایزوپروپانولی نسبت به پوشش‌های سنتز شده در حضور دو سوسپانسیون دیگر، از کیفیت سطحی بالاتری برخوردارند، همچنین این پوشش‌ها دارای تخلخل و ترک کمتری هستند.

در شکل ۱۳، تصاویر میکروسکوپ نوری از پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت و در محیط‌های الکلی اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی نشان داده شده است.

از نرم افزار متالوگرافی MIP به منظور اندازه گیری میانگین ضخامت پوشش‌های سنتز شده استفاده گردید.

میانگین ضخامت پوشش‌های سنتز شده در حضور

سوسپانسیون اتانولی:  $20/98 \mu\text{m}$

میانگین ضخامت پوشش‌های سنتز شده در حضور

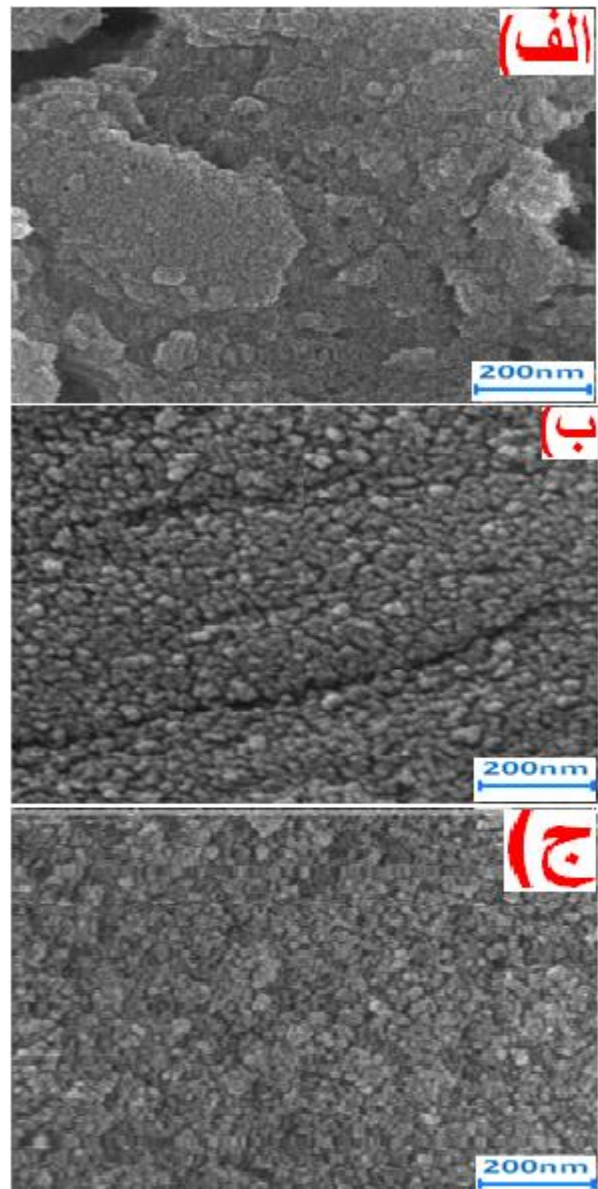
سوسپانسیون بوتانولی:  $37/62 \mu\text{m}$

میانگین ضخامت پوشش‌های سنتز شده در حضور

سوسپانسیون ایزوپروپانولی:  $62/22 \mu\text{m}$

بنابراین نازک ترین و ضخیم ترین پوشش به ترتیب در حضور سوسپانسیون اتانولی و ایزوپروپانولی تشکیل گردید.

با توجه به تصاویر شکل ۱۳، پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون اتانولی از یکنواختی کمتری برخوردار هستند.



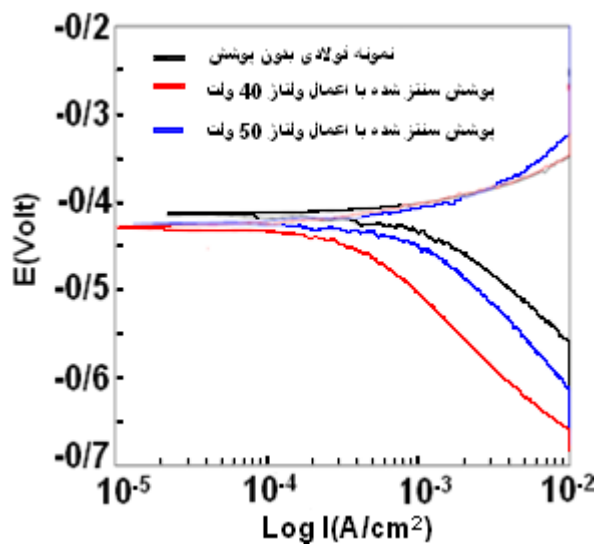
شکل ۱۲. تصاویر FESEM پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون‌های الف) اتانولی، ب) بوتانولی، ج) ایزوپروپانولی.

با توجه به شکل ۱۲-الف، پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون اتانولی دارای ترک هستند و در بعضی نقاط ذرات پوشش به یکدیگر چسبیده و آگلومره شده‌اند. در شکل ۱۲-ب، پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون بوتانولی تقریباً به صورت پیوسته بر روی زیرلایه فولادی تشکیل شده‌اند و در بعضی نقاط، ذرات پوشش به یکدیگر چسبیده و کلوخه‌ای شده‌اند.

با توجه به شکل ۱۲-ج، ذرات پوشش در تعداد نقاط

(stirrer) قرار داده شد و پس از آن نمونه‌ها به همراه الکتروود مرجع (کالومل) و الکتروود کمکی (پلاتین) برای انجام آزمون، درون محلول قرار داده شدند.

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی پوشش‌های آلومینا - تیتانیا سنتز شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون اتانولی به عنوان نمونه در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۱۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه فولادی بدون پوشش و پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون اتانولی.

پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی مربوط به نمونه فولادی St12 بدون پوشش به قرار زیر است:

$$\text{چگالی جریان خوردگی (A/cm}^2\text{)} = 0.00089905$$

$$\text{پتانسیل خوردگی (Volt)} = -0.4099$$

$$\text{شیب خط تافل آندی } (\beta_a) = 46/321$$

$$\text{شیب خط تافل کاتدی } (\beta_c) = -137/2$$

پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون‌های اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی به ترتیب در جداول ۳، ۲ و ۴، ارائه شده است.



شکل ۱۳. تصاویر میکروسکوپ نوری از پوشش‌های سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت و در محیط‌های (الف) اتانولی، (ب) بوتانولی و (ج) ایزوپروپانولی.

### بررسی رفتار خوردگی

#### آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

به منظور انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی از محلول اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ۵ %، استفاده گردید. برای رقیق کردن اسید سولفوریک از آب مقطر ۲ بار تقطیر استفاده شد.

این محلول پس از آماده‌سازی به منظور پایدارسازی و همگن سازی به مدت نیم ساعت بر روی همزن مغناطیسی

جدول ۲. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون اتانولی.

نمونه	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت
$I_{\text{Corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	۰/۰۰۰۳۲۵۲	۰/۰۰۰۷۴۴۴۵
$E_{\text{Corr}}(\text{Volt})$	-۰/۴۲۱۶۲	-۰/۴۲۰۵۷
$\beta_a$	۳۸/۶۵۲	۵۹/۲۵۶
$\beta_c$	-۱۶۸/۸۲	-۱۵۲/۷۹

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون بوتانولی.

نمونه	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت
$I_{\text{Corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	۰/۰۰۰۶۱۰۶۵	۰/۰۰۰۶۹۸۸۷
$E_{\text{Corr}}(\text{Volt})$	-۰/۴۲۰۴۷	-۰/۴۱۵۲۱
$\beta_a$	۴۴/۱۰۹	۳۷/۴۸۹
$\beta_c$	-۱۷۰/۸۵	-۱۴۷/۳

جدول ۴. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی.

نمونه	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	پوشش سنتز شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت
$I_{\text{Corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	۰/۰۰۰۵۳۵۷۳	۰/۰۰۰۵۹۵۹۵
$E_{\text{Corr}}(\text{Volt})$	-۰/۴۱۷۲۵	-۰/۴۰۵۱۱
$\beta_a$	۳۶/۴۰۴	۳۵/۹۹۱
$\beta_c$	-۱۵۲/۷۷	-۱۶۲/۶۹

با توجه به پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی مربوط به نمونه فولادی St12 بدون پوشش و همچنین مقادیر ارائه شده در جداول ۲، ۳ و ۴ مربوط به نمونه‌های پوشش‌دار، نمونه فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت و در حضور سوسپانسیون اتانولی نسبت به بقیه نمونه‌ها دارای چگالی جریان خوردگی کمتری است و در نتیجه بیشترین میزان مقاومت در برابر خوردگی را در محلول اسید سولفوریک ۵٪، از خود نشان می‌دهد.

با توجه به پارامترهای الکتروشیمیایی منتج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، می‌توان نتیجه گرفت که اعمال پوشش‌های نانوکامپوزیتی  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  سنتز شده از طریق فرآیند الکتروفوریتیک باعث افزایش میزان مقاومت زیرلایه‌های فولادهای St12 در برابر پدیده خوردگی شده است. افزایش ولتاژ به منظور انجام عملیات پوشش‌دهی باعث افزایش چگالی جریان خوردگی پوشش‌های سنتز شده در حضور هر سه سوسپانسیون اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی شده است.

#### آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

مشابه با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، برای انجام آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از محلول اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ۵٪، استفاده شد. در آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، منحنی‌های نایکوئیست به صورت تغییرات جزء موهومی امپدانس (-Z'' بر حسب جزء حقیقی امپدانس (Z')) در محدوده‌ای از فرکانس تحریک رسم شده‌اند [۳۷-۳۹].

منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های آلومینا - تیتانیا سنتز شده با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت در حضور سوسپانسیون اتانولی به عنوان نمونه در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

جدول ۶. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های نایکوئیست مربوط به نمونه‌های فولادی پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون بوتانولی.

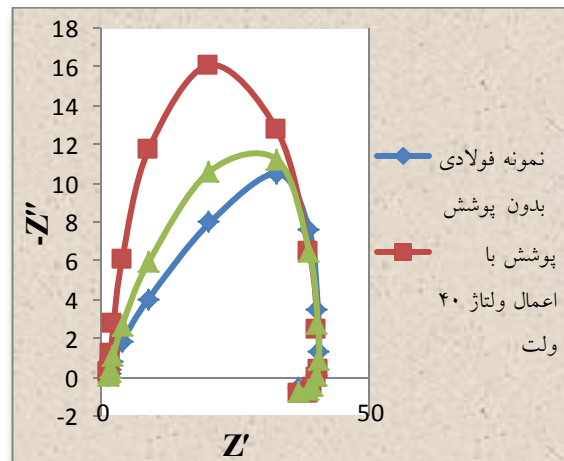
نمونه	$R_p(\text{ohm/cm}^2)$	$R_s(\text{ohm/cm}^2)$
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	۲۷/۳۹	۲/۶۹
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت	۲۶/۲۷	۱/۳۰۵

جدول ۷. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های نایکوئیست مربوط به نمونه‌های فولادی پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون ایزوپروپانولی.

نمونه	$R_p(\text{ohm/cm}^2)$	$R_s(\text{ohm/cm}^2)$
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	۳۲/۴۳	۱/۴۲۱
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت	۲۷/۷۹	۱/۳۴۸

مشابه با پارامترهای بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های نایکوئیست نیز بیانگر کمترین میزان چگالی جریان خوردگی (بیشترین مقاومت پلاریزاسیون) برای نمونه فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت و در حضور سوسپانسیون اتانولی نسبت به بقیه نمونه‌ها است که در نتیجه این نمونه بیشترین میزان مقاومت در برابر خوردگی را در محلول اسید سولفوریک ۵٪، از خود نشان می‌دهد.

افزایش ولتاژ به منظور انجام عملیات پوشش‌دهی باعث کاهش مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) پوشش‌های سنتز شده در



شکل ۱۵. منحنی‌های نایکوئیست نمونه فولادی St12 بدون پوشش و پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون اتانولی با اعمال ولتاژهای ۴۰ و ۵۰ ولت.

پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون‌های اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی به ترتیب در جداول ۵، ۶ و ۷، ارایه شده است.

$R_s$  مقاومت سوسپانسیون بین الکتروود کاری (فولاد St12) و الکتروود مرجع (کالومل) است، همچنین  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون در آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است.

جدول ۵. پارامترهای الکتروشیمیایی مستخرج شده از منحنی‌های نایکوئیست مربوط به نمونه فولادی بدون پوشش و پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون اتانولی.

نمونه	$R_p(\text{ohm/cm}^2)$	$R_s(\text{ohm/cm}^2)$
بدون پوشش	۲۳/۳۱	۱/۳۴۹
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت	۳۶/۶۶	۱/۶۰۷
پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت	۲۵/۹۶	۱/۳۹۴

## مراجع

۱. دولتی ابوالقاسم، مطالعه سیستیک رسوب الکتروشیمیایی آلیاژ کبالت - نیکل نانوکریستالی به صورت لایه نازک در محلول سولفات، مجله تحقیقات مواد نانو کامپوزیتی، ۱۴۲، ۱: ۱۳۸۸-۱۳۵.
2. L. Besra and M. Liu, *A Review on Fundamental and Applications of Electrophoretic Deposition*, Prog.Mater. Sci., 52 [1] (2007) 1-61.
3. T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton and Y. Sakka, *Electrophoretic Deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Suspension in a Magnetic Field*, J.Mater. Res., 16 [2] (2001) 321-4.
4. A. M. Popa, J. Vleugels, J. Vermant, and O. Van der Biest, *Influence of Ammonium Salt of Poly Methacrylic Acid and Butylamine Addition on the Viscosity and Electrophoretic Deposition Behavior of Ethanol-Based Powder Suspensions*, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 267 [1-3] (2005) 74-8.
5. M. Shan, X.Mao, J. Zhang and Sh. Wang, *Electrophoretic Shaping of Sub-Micron Alumina in Ethanol*, Ceram. Int., 35[5] (2009) 1855-61.
6. X. F. Xiao and R. F. Liu, *Effect of Suspension Stability on Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings*, Mater. Lett., 60 [21-22] (2006), 2627-32.
7. H. C. Hamaker, *Formation of a Deposit by Electrophoresis*, Trans. Faraday Soc., 36 (1940), 279-287.
8. Morteza Farrokhi-Rad, Mohammad Ghorbani. *Electrophoretic Deposition of Titania Nanoparticles in Different Alcohols: Kinetics of Deposition*, J. Am Ceram.Soc, 94 [8] (2011) 2354-2361.
9. L. Besra, M. Liu, *A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (epd)*, prog.mater., sci, 52 (2007) 1-61.
10. P. Sarkar, P. S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)1987-2002.
11. X. Wu, P. Su, Z. Jiang, S. Meng, *Influences of current density on tribological characteristics of ceramic coatings on ZK60 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation*, ACS App.Mate. Interfaces 2(2010) 808- 812.
12. H. Dong, T. Bell, *Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment*, Wear, 238 (2000), 131-137.

حضور هر سه سوسپانسیون اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی شده است. در بین نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با اعمال ولتاژ ۵۰ ولت، نمونه‌های پوشش داده شده در حضور سوسپانسیون‌های اتانولی و ایزوپروپانولی به ترتیب دارای کمترین و بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون (Rp) هستند.

## نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر عوامل زمان، ولتاژ (شدت میدان الکتریکی) و محیط‌های الکلی مختلف شامل: اتانول، بوتانول و ایزوپروپانول بر روی وزن پوشش ایجاد شده و الگوی نشست (ظاهر کیفی پوشش) نانو ذرات آلومینا - تیتانیا ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) به روش الکتروفوریتیک با میدان الکتریکی جریان مستقیم DC، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج اندازه‌گیری وزن پوشش‌ها و مشاهده کیفی آنها نشان دادند که تغییرات وزن پوشش با ولتاژ (شدت میدان الکتریکی) و زمان از رابطه هاماکر پیروی می‌کنند.

با مقایسه تصاویر FESEM پوشش‌های سنتز شده، مشاهده گردید که با افزایش ولتاژ، ذرات پوشش درشت‌تر شده و در برخی نقاط به یکدیگر چسبیده و آگلومره شده‌اند. با توجه به این تصاویر، پوشش‌های سنتز شده در حضور سوسپانسیون‌های اتانولی و ایزوپروپانولی به ترتیب دارای کمترین و بیشترین کیفیت سطحی هستند.

با مقایسه پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آورده شده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) می‌توان گفت که اعمال پوشش‌های نانوکامپوزیتی آلومینا - تیتانیا باعث افزایش مقاومت فولادهای St12 در برابر خوردگی در محلول اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ۵ % شده است، همچنین افزایش ولتاژ پوشش دهی از ۴۰ به ۵۰ ولت، باعث زیاد شدن چگالی جریان خوردگی پوشش‌های سنتز شده در حضور هر سه سوسپانسیون اتانولی، بوتانولی و ایزوپروپانولی شده است.

24. A. Seyfoori, S. Mirdamadi, A. Khavandi, Z.S. Raufi, *Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes*, Appl. Surf. Sci. 261 (2012) 92–100.
25. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, *How photocatalytic activity of the MAO-grown  $\text{TiO}_2$  nano/micro-porous films is influenced by growth parameters*, Appl.Surf.Sci., 256 (2010) 4253–4259.
26. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, *Visible photodecomposition of methylene blue over micro arc oxidized  $\text{WO}_3$ -loaded  $\text{TiO}_2$  nano-porous layers*, Appl. Catal. A. 382 (2010) 322–331.
27. M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, A.Z. Moshfegh, R. Molaei, *A photocatalytic approach in micro arc oxidation of  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  nano porous semiconductors under pulse current*, Mater. Chem. Phys. 128 (2011) 427–432.
28. M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, *Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse- microarc oxidation*, Electrochim. Acta, 55(2010) 2760–2766.
29. M.R. Bayati, A.Z. Moshfegh, F. Golestani-Fard, *In situ growth of vanadia–titania nano/micro-porous layers with enhanced photocatalytic performance by micro-arc oxidation*, Electrochim. Acta, 55 (2010) 3093–3102.
30. M.R. Bayati, H.R. Zargar, A. Talimian, A. Ziaee, R. Molaei, *Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  nano porous Solar absorbers derived via MAO/sol-gel hybrid process*, Surf.Coat. Technol. 205 (2010) 2483–2489.
۳۱. شوکت اکبرنژاد، محمد موسوی، "سنتر نانوذرات آلومینا- تیتانیا برای ساخت غشاءهای سرامیکی به روش سل -ژل"، مقالات تخصصی پوشش‌های سطحی، ۳۲ (۱۳۸۹)، ۲۸–۳۰.
32. A. R. Gardeshzadeh, B. Raissi, E.Marzbanrad, *Electrophoretic Deposition of  $\text{SnO}_2$  Nanoparticles Using Low Frequency AC Electric Fields*. Mater. Lett, 62 ( 2008) 1697-1699.
33. A. R. Gardeshzadeh, B. Raissi, E.Marzbanrad, *Preparation of Si Powder Thick Films by Low Frequenc Alternating Electrophoretic Deposition*, J .Mater. Lett, 43 (2008) 2507-2508.
13. D.S.R. Krishna, Y.L. Brama, Y. Sun, *Thick rutile layer on titanium for tribological applications*, Tribol. Int., 40(2007) 329–334.
14. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti–6Al–4V alloy*, Surf. Coat.Technol., 130 (2000) 195–206.
15. M. Montazeri, C. Dehghanian, M.Shokouhfar, A.Baradaran, *Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyl apatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti–6Al–4V alloy and its corrosion behavior*, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 7268–7275.
16. A. Ghasemi, V.S. Raja, C. Blawert, W.Dietzel, K.U.Kainer, *Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by Electrochemical impedance spectroscopy*, Surf.Coat. Technol., 202 (2008) 3513–3518.
17. L. Wen, Y.M. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, L.X. Guo, J.H.Ouyang, D.C. Jia, *EIS study of a self-repairing micro arc oxidation coating*, Corros. Sci., 53 (2011) 618–623.
18. M. Herrmann, *Corrosion of silicon nitride materials in aqueous solutions*, J.Am. Ceram.Soc. 96 (2013) 3009–3022.
19. H. Niazi, S. Yari, F. Golestani-Fard, M. Shahmiri, W. Wang, A. Alfantazi and R. Bayati, *How deposition Parameters affect corrosion behavior of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite coatings*, Applied Surface Science.353 (2015), 1242–1252.
20. X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, *Ceram materials for thermal barrier coatings*, J. Eur.Ceram. Soc., 24 (2004), 1–10.
21. F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, A.R. Mirhabibi, V.Shoei-Rad, S. Abassi, *Innovative fabrication of  $\text{ZrO}_2\text{-HAp-TiO}_2$  nano/micro- structured composites through MAO/EPD combined method*, Mater. Lett., 65 (2011) 926-928.
22. F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, T. Troczyn, A.R.Mirhabibi, *An innovative technique to simply fabricate  $\text{ZrO}_2\text{-HA-TiO}_2$  nanostructured layers*, Colloids Surf., B 86 (2011), 14–20.
23. F. Samanipour, M.R. Bayati, H.R. Zargar, F. Golestani- Fard, T. Troczynski, M.Taheri, *Electrophoretic Enhanced micro arc oxidation of  $\text{ZrO}_2\text{-HAp-TiO}_2$  nanostructured porous layers*, J. Alloys Comp. 509 (2011) 9351–9355.

34. H. Negishi, K. Yamaji, N. Sakal, T. Horita, H. Yanagishita, H. Yokokawa, *Electrophoretic Deposition of YSZ Powders for Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of Materials Science, 39 (2004) 833-838.

35. S. N. Heavens, *Electrophoretic Deposition as A Processing Route for Ceramics*, Advanced Ceramic Processing and Technology, 1, Noyes Pub. NJ, USA, (1990), 255-283.

36. A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena*, J. Colloid Interf Sci, 309 (2007) 194-224.

۳۷. سابی علی اصغر، حاجی علی اکبری یگانه، خراسانی منوچهر و ناصری کندلو سیده مریم. "نانوکامپوزیت‌های اپوکسی رس مونت موریلونیت: اثر واکنش پذیری سخت‌کننده بر ریخت شناسی و خواص ضد خوردگی"، نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۶ (۱۳۹۱)، ۱۳۴-۱۲۵.

38. M. Fedel, F. Deflorian, *Electrochemical characterization of atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings on AISI 316L stainless steel*, Electrochimica Acta, 203 (2016), 404- 415.

39. Defa Wu, Yinshui Liu, Xufeng Zhao, Donglin Li & Xiaojun Ren, *The Tribological Behaviors of Different Mass Ratio  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Coatings in Water Lubrication Sliding against  $\text{Si}_3\text{N}_4$* , Tribology Transactions, 59 (2016) 2.