

مروری بر تأثیر حضور ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول بر خواص الکتروشیمیایی و فعال-سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های پایه آلومینا

سعید مرساق دزفولی^۱، مسعود سبزی^{۲*}

^۱مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

^۲باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۳/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۷/۰۶/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۷/۰۸

چکیده در این پژوهش، اثر افزودن ایتریا و بنزوتریازول بر رفتار خوردگی و فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. پوشش‌های پایه سرامیکی تک‌جزئی آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول جهت بهبود رفتار خوردگی فولاد St52 توسط فرایند سل-ژل بر روی سطح فولاد St52 لایه‌نشانی شدند. سپس آنالیز فازی، مورفولوژی و توپوگرافی این پوشش‌ها به ترتیب توسط FE-GIXRD، SEM و AFM ارزیابی شده است. همچنین به منظور بررسی توزیع عناصر در پوشش‌های لایه‌نشانی شده از آنالیز EDS استفاده گردید. در نهایت، رفتار خوردگی پوشش‌های لایه‌نشانی شده و زیرلایه مورد بررسی، در زمان‌های غوطه‌وری ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت در محلول 3.5wt.% NaCl توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج GIXRD بیانگر آمورف بودن پوشش‌ها و عدم تشکیل ساختار بلوری بود. مشاهدات FE-SEM و AFM نشان‌دهنده بدون نقص بودن پوشش‌های دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در مقایسه با پوشش تک‌جزئی آلومینا بود.

کلمات کلیدی: پوشش‌های پایه آلومینا، ایتریا، بنزوتریازول، رفتار خوردگی، سازوکار خودترمیم‌شوندگی، سل-ژل.

Review of the Effect of Presence of Yttria and Benzotriazole Inhibitor Factor on Electrochemical Properties and Activation of Self-Healing Mechanism in Alumina-Based Coatings

Saeid Mersagh Dezfuli¹ and Masoud Sabzi^{2*}

¹Metallurgy Engineering, Metallic Materials Research Center, Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran

²Young Researchers and Elite Club, Dezful Branch, Islamic Azad University, Dezful, Iran

Abstract In this study, the effect of yttria and benzotriazole doping on corrosion behavior and activation of self-healing mechanism in Alumina-based nanostructured coatings was investigated. Single-component Alumina, double-component Alumina-Yttria, and triple-component Alumina-Yttria-benzotriazole ceramic-based coatings have been layer-deposited over St52 steel surface by the sol-gel process in order to improve the abrasion and corrosion behaviour of this steel. Afterwards, phase analysis, morphology, and topography of these coatings have been carried out respectively by Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), and Atomic Force Microscopy (AFM). Moreover, in order to investigate elemental distribution in layer-deposited coatings, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) was performed. Also, the corrosion behaviour of under-investigation coatings and substrate were studied using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization for 1, 48, and 96 hours of immersion in 3.5wt%NaCl solution. GIXRD results revealed the amorphous nature of the coatings and the absence of formation of crystalline structure. AFM and FE-SEM observations revealed intactness of double-component Alumina-Yttria and Alumina-Yttria-benzotriazole coatings in comparison with single component Alumina coating.

Keywords Alumina-based coatings, Yttria, Benzotriazole, Corrosion behavior, Self-healing mechanism, Sol-gel.

۱- مقدمه

را به تعویق انداخته و عمر سازه را افزایش می‌دهند. یکی از روش‌های ایجاد پوشش‌های خودترمیم‌شونده، کپسوله کردن عامل ترمیم‌کننده برای جلوگیری از واکنش بین زمینه با عامل ترمیم‌کننده می‌باشد. روش‌های مختلفی برای کپسوله کردن عامل ترمیم‌کننده وجود دارد که یکی از آنها استفاده از عامل اپوکسی پروپوکسی پروپیل^۵ و تری متوکسی سیلان^۶ در روش سل-ژل می‌باشد [۸ و ۹]. در میان پوشش‌های دارای قابلیت خودترمیم‌کنندگی، پوشش‌های نانو ساختار طراحی شده با پایه سرامیکی علاوه بر مقاومت سایشی و خواص مکانیکی خوب، قابلیت ترمیم نواقص سطحی در حال شروع و یا ترک‌های بسیار ریز را در حین کار به صورت خودکار دارا هستند. هم-چنین در میان پوشش‌های پایه سرامیکی، پوشش نانو ساختار پایه آلومینا به دلیل دارا بودن هدایت الکتریکی پایین، مقاومت به سایش و خوردگی بالا، پایداری شیمیایی عالی و پایداری خواص دما بالای خوب از اهمیت قابل توجهی برخوردار می‌باشد [۱۰ و ۱۱]. هم‌چنین افزودن مقدار کمی ایتریا در پوشش‌های سل-ژل پایه سرامیکی می‌تواند از تشکیل نقص در پوشش جلوگیری کند و چسبندگی پوشش را به زیرلایه افزایش دهد. در این میان فرایند سل-ژل به طور گسترده برای اعمال پوشش-های پایه سرامیکی و آلی استفاده می‌شود. این فرایند در مقایسه با دیگر فرایندهای پوشش‌دهی همانند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار^۷ (CVD)، پلاسما اسپری و ... دارای مزایایی همانند سهولت اعمال و ایجاد پوشش‌های همگن با قابلیت کنترل ریزساختار است. هم‌چنین چندین ویژگی مهم روش سل-ژل به شرح زیر است [۱۲-۱۴]:

۱- دمای کاری در حین لایه‌نشانی پوشش در فرایند سل-ژل پایین بوده و اغلب به دمای اتاق نزدیک است. لذا در چنین شرایط دمایی تبخیر حرارتی، خروج مواد فرار و تخریب عوامل کپسوله شده به حداقل مقدار ممکن می‌رسد. ۲- در روش لایه-نشانی پوشش به وسیله فرایند سل-ژل، به دلیل استفاده از پیش-ماده‌هایی با خلوص بسیار بالا و کنترل سینتیک واکنش-های سل، تشکیل ناخالصی‌ها در پوشش لایه‌نشانی شده به حداقل

باتوجه به دامنه‌ی وسیع کاربرد فولادها و تنوع محیط‌هایی که در آن به کار گرفته می‌شوند، هم آسیب‌پذیری در برابر خوردگی و هم توانایی فراهم آوردن فناوری‌های حفاظت از خوردگی، از موضوعاتی با اهمیت بالا است [۱]. عمده‌ترین راهبردهای محافظت در برابر خوردگی براساس عملیات سطح و به‌کارگیری پوشش‌ها می‌باشد. اگر پوشش بتواند به‌طور مستقل و خودکار به حملات عوامل خوردنده و تشکیل نقص پاسخ بدهد، عملکرد حفاظتی نیز طولانی‌تر خواهد شد [۲]. فیلم‌های سل-ژل پتانسیل بالایی به عنوان پوشش جهت حفاظت از خوردگی فلزات را دارا می‌باشند. فیلم‌های سل-ژل غیرآلی، چسبندگی خوبی بر روی فلزات به وجود می‌آورند. با این حال، آنها پتانسیل بالایی در ایجاد ترک دارند. وارد کردن یک جزء آلی به سیستم غیرآلی سل-ژل منجر به تشکیل فیلم‌های ضخیم‌تر و انعطاف‌پذیرتر می‌شود [۳ و ۴]. عملکرد حفاظت خوردگی پوشش‌های چندجزئی فقط در صورتی حفظ می‌شود که پوشش آسیب دیده نباشد. برای بهبود خواص حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌ها در هنگامی که به شکل مکانیکی دچار آسیب می‌شود، ادغام بازدارنده‌های خوردگی قوی با این پوشش‌ها ضروری است. هنگامی که بازدارنده‌ی خوردگی در ماده‌ی پوشش به دام می‌افتد در محیط خوردنده فعال می‌گردد و می‌تواند به آهستگی به خارج از مواد میزبان انتشار پیدا کند [۳ و ۵].

بسیاری از تحقیقات به بررسی عملکرد خوردگی سیستم‌های مبتنی بر سل-ژل از جمله بازدارنده‌های آلی مختلف از قبیل: تولیل تریازول^۱، بنزوتریازول^۲، مرکاپتوبنزوتیازول^۳، مرکاپتوبنزیמידازول^۴ و غیره پرداخته است. تحقیقات مختلف اثرات مثبت دخیل نمودن بازدارنده‌های آلی در زمینه سل-ژل را برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی گزارش نموده است [۶ و ۷].

به تازگی پوشش‌های خودترمیم‌کننده به دلیل کاربردهای فراوانی که در صنعت پیدا کرده‌اند، به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. این پوشش‌ها وقتی دچار آسیب یا عیب می‌شوند، شروع به ترمیم آن آسیب یا عیب کرده و لذا پدیده خوردگی

⁵ Epoxypropoxy Propyl⁶ Trimethoxysilane⁷ Chemical Vapour Deposition¹ Tolyltriazole² Benzotriazole³ Mercaptobenzothiazole⁴ Mercaptobenzimidazole

۲۲۰ ساب زده شدند. قبل از غوطه‌وری، زیرلایه‌ها توسط آب و صابون چربی‌گیری شده و با استون شسته شدند تا هرگونه آثار چربی از روی سطح زیرلایه از بین برود.

در این پژوهش جهت تهیه محلول‌های پوشش‌دهی از ایزوپروپانول^۱ به‌عنوان حلال استفاده شد. جهت تهیه سل آلومینا در ابتدا اتیل استواستات^۲ (عامل پایدارکننده سل) به حلال افزوده شد و پس از هم‌زدن توسط هم‌زن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه، آلومینیوم تری‌سک‌بوتیلات^۳ به میزان مناسب به ایزوپروپانول افزوده شد. سپس محلول (سل) به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. در ادامه جهت هیدرولیز محلول (سل)، آب دیونیزه به صورت قطره‌قطره افزوده شد و پس از هم‌زدن محلول به مدت ۱۵ دقیقه، به منظور افزایش سینتیک واکنش‌ها، از اسید نیتریک به میزان اندک و به صورت قطره‌قطره استفاده شد. سپس محلول (سل) به مدت ۶۰ دقیقه تحت هم‌زدن توسط هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه پس از تهیه محلول آلومینا، به منظور ایجاد محلولی (سلی) همگن و پایدار، سل آلومینا تحت رفلکس به مدت دو ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در ادامه برای تهیه محلول (سل) ترکیبی آلومینا-ایتریا، در ابتدا، ایتریوم نترات هگزا‌هیدرات^۴ به میزان مناسب به حلال ایزوپروپانول افزوده شد و پس از رقیق‌سازی، دو محلول آلومینا و ایتریا با نسبت حجمی ۲۰:۸۰ با هم ترکیب شده است. در ادامه جهت تهیه محلول هیبریدی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول، پس از تهیه محلول بنزوتریازول، ابتدا به میزان مناسبی تری‌متوکسی-سیلان ($C_9H_{20}O_5Si$) به‌عنوان کپسوله‌کننده عامل بازدارنده بنزوتریازول به محلول آلومینا-ایتریا افزوده شد. پس از هم‌زدن محلول به مدت ۱۵ دقیقه، محلول بنزوتریازول به صورت قطره-قطره افزوده شد. سپس محلول ترکیبی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به مدت ۱۲۰ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن قرار گرفت. در نهایت محلول‌های تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شدند.

در فرایند پوشش‌دهی نمونه‌ها به صورت عمودی وارد هر یک از سل‌های فوق شده و با سرعت ثابت 2 mm/sec بیرون کشیده شدند. هم‌چنین به منظور مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا، سه نوع پوشش تک‌جزئی آلومینا،

مقدار ممکن رسیده و این پوشش‌ها از کیفیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشند.

استفاده از سرامیک‌های اکسیدی هم‌چون زیرکونیا، تیتانیا، آلومینا و سیلیکا به‌عنوان پوشش‌های محافظ به دلیل سختی، دیرگدازی، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر اکسیداسیون بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. پوشش‌های بر پایه آلومینا به دلیل سختی و دیرگدازی بالا از مقاومت به سایش و پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند [۱۵ و ۱۶]. هم‌چنین حضور ایتریا در پوشش‌های پایه سرامیکی می‌تواند باعث ایجاد تراکم و همگنی بالا و اتصال و چسبندگی خوب پوشش با زیرلایه شود که نتیجه آن مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش بالاتر نسبت به پوشش تک‌جزئی پایه سرامیکی است. پوشش‌های پایه سرامیکی آلومینا (تک‌جزئی یا چندجزئی) به دلیل پایداری حرارتی بالاتر نسبت به سایر پوشش‌های پایه سرامیکی و به علت داشتن خواص تجمعی از خوردگی و سایش مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. خواص حفاظتی این نوع پوشش‌ها با میزان فشردگی و دانه‌بندی ساختار شکل گرفته، درجه آمورف یا بلوری بودن آن، درجه همگنی و میزان چسبندگی پوشش با زیرلایه به‌طور مستقیم مرتبط می‌باشد [۱۷ و ۱۸].

با توجه به مطالب ارائه شده در این بخش، حضور عوامل بازدارنده خوردگی و ایتریا تاثیر بسیار زیادی بر رفتار خوردگی پوشش‌های لایه‌نشانی شده به وسیله فرایند سل-ژل دارد. بنابراین در این تحقیق تاثیر حضور ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول بر فعال‌سازی واکنش‌های خودترمیم‌کنندگی و رفتار خوردگی پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفته است که در پژوهش‌های پیشین به این موضوع پرداخته نشده بود.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق جهت لایه‌نشانی پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا بر روی زیرلایه فلزی، از فولاد St52 با ضخامت 5mm به‌عنوان زیرلایه استفاده شد. برای این منظور ابتدا تعداد ۵۰ نمونه فولاد St52 در ابعاد $30 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ تهیه شد. به دلیل اینکه در روش سل-ژل، زبری سطح دارای اهمیت است و چسبندگی از طریق قفل‌های مکانیکی صورت می‌گیرد، لذا زیرلایه‌ها تا سنباده

³ Aluminum-tri-sec-butylate

⁴ Yttrium Nitrate Hexahydrate

¹ Isopropanol

² Ethyl Acetoacetate

نانوساختار پایه آلومینا و زیرلایه فولادی انجام شد. همچنین منحنی‌های پلاریزاسیون تافل با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شرایط نرخ اسکن ۰/۱ میلی‌ولت بر ثانیه و در پتانسیل‌های ۱۰۰۰ میلی‌ولت بیشتر و ۵۰۰ میلی‌ولت کمتر از پتانسیل حاصل در OCP به‌دست آمدند. لازم به‌ذکر است که تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شده بر روی پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا و زیرلایه فولادی، پس از غوطه‌وری در بازه‌های زمانی ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت انجام شده است. همچنین به منظور اطمینان از نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی، تمامی آزمون‌های OCP، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پنج مرتبه تکرار شدند. همچنین برای استخراج پارامترهای الکتروشیمیایی نظیر نرخ خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون، شدت جریان خوردگی و ... از نمودارهای به‌دست آمده در آزمون‌های الکتروشیمیایی، از نرم-افزارهای Nova 1.8 و ZPlote استفاده گردید. پس از پایان آزمون پلاریزاسیون در زمان ۹۶ ساعت غوطه‌وری، به منظور بررسی سازوکار خوردگی، پوشش‌های مورد مطالعه از درون سل خوردگی خارج شده و خسارات خوردگی ایجاد شده در آنها توسط FE-SEM مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به‌ذکر است که تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شده در این پژوهش براساس استاندارد ASTM G59 انجام شده‌اند.

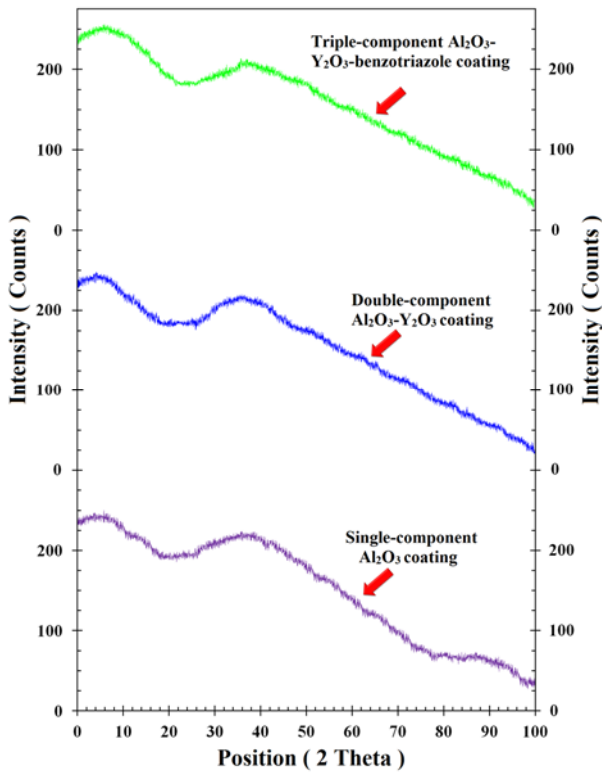
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱، الگوهای حاصل از آنالیز GIXRD برای پوشش‌های نانوساختار تک‌جزئی آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نشان داده شده است. از شکل ۱ مشاهده می‌گردد که هر سه پوشش نانوساختار پایه آلومینا، دارای ساختار آمورف بوده و عدم تشکیل ساختار بلوری به وسیله تشکیل یک پیک پهن در منحنی قابل مشاهده است [۱۹]. پهن شدن و گستردگی پیک‌ها در الگوهای GIXRD دلالت بر آمورف بودن ساختار پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا دارد. قابل ذکر است که در پوشش‌های سل-ژل پایه آلومینا، در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد هیچ‌گونه فازی تشکیل نشده و پوشش‌ها آمورف می‌باشند. همچنین قابل ذکر

دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول بر روی فولاد St52 لایه‌نشانی شد. سپس نمونه‌های پوشش داده شده بعد از خشک شدن به مدت دو ساعت در دمای محیط، به مدت دو ساعت در دمای 150°C با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ عملیات حرارتی شدند. لازم به‌ذکر است که پس از تهیه محلول‌های پوشش‌دهی، جهت لایه‌نشانی پوشش‌ها بر روی زیرلایه‌های فولادی، فرایند پوشش‌دهی ۱۲ مرتبه تکرار شد. پس از اعمال هرلایه توسط فرایند غوطه‌وری، برای ایجاد پوششی پایدار و بی‌نقص، نمونه‌ها ابتدا در محفظه حاوی ایزوپروپانول، خشک شده و سپس تحت عملیات حرارتی پلکانی به مدت دو ساعت قرار گرفته‌اند.

مطالعات ریزساختار سطحی و سطح مقطع عرضی نمونه-های پوشش داده شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل VEGA3 TESCAN, Czech انجام گرفت. برای بررسی ریزساختار سطح مقطع عرضی پوشش‌ها، نمونه‌ها توسط وایرکات برش خورده و مراحل آماده‌سازی به-وسیله پولیش و سنباده (تا شماره سنباده ۲۰۰۰) را طی نمودند. برای اطمینان از توزیع عناصر در پوشش‌های لایه‌نشانی شده از آنالیز EDS استفاده گردید. همچنین به منظور ارزیابی توپوگرافی پوشش‌های لایه‌نشانی شده، میکروسکوپ نیروی اتمی AFM به‌کار گرفته شد. به منظور آنالیز فازی پوشش‌های لایه‌نشانی شده از آنالیز^۱ (GIXRD) استفاده گردید. آنالیز GIXRD با استفاده از دستگاه XRD (مدل PHILIPS PW ۳۰۴۰) در شرایط زاویه ورودی سه درجه، $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54\text{\AA}$ و $2\theta=0-100^{\circ}$ انجام شد.

برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده (الکتروده Ag/AgCl، الکتروده پلاتین و قطعه کار که همان زیرلایه و پوشش‌های لایه‌نشانی شده می‌باشد) استفاده گردید. نمونه‌ها در الکترولیت 3.5wt.%NaCl در دمای محیط غوطه‌ور گردیدند و در حدود ۲۰ دقیقه زمان داده شد تا با الکترولیت به تعادل برسند. سپس پتانسیل مدار باز (OCP) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (مدل SAMA300) اندازه‌گیری گردید. پس از مشخصه‌یابی OCP، آزمایش طیف-سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با به‌کارگیری دامنه 10mV در محدوده فرکانسی $10\text{mHz}-100\text{kHz}$ بر روی پوشش‌های



شکل ۱. الگوهای حاصل از آنالیز GIXRD برای پوشش‌های لایه‌نشانی شده [۱۴].

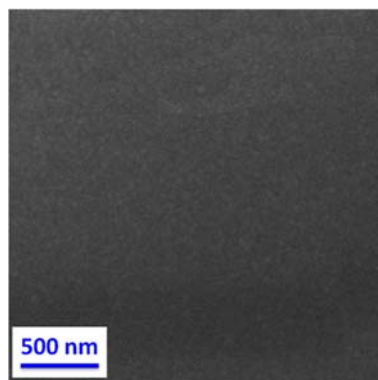
اما تصاویر FE-SEM از پوشش‌های نانوساختار آلومینا-ایتريا و آلومینا-ایتريا-بنزوتریازول نمایانگر ایجاد پوششی همگن، یکنواخت و عاری از ترک می‌باشد. قابل ذکر است حضور ذرات ثانویه ایتريا در پوشش آلومینا به دلیل افزایش چسبندگی به زیرلایه و افزایش تراکم، منجر به یکنواختی و عاری از ترک بودن پوشش‌های نانوساختار دو جزئی آلومینا-ایتريا و سه جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتریازول شده است. هم‌چنین حضور عامل ممانعت‌کننده بنزوتریازول به عنوان یک ترکیب آلی در محلول پوشش‌دهی و تعامل آن با اجزای پوشش باعث جلوگیری از ایجاد ترک در حین عملیات حرارتی شده است. در فرایند سل-ژل دو روش برای ایجاد فیلم بدون نقص و ترک وجود دارد: ۱- تکرار فرایند پوشش‌دهی و ۲- جلوگیری از ایجاد نقص و عیب با افزودن ترکیبات آلی به مواد آغازین، حین آماده‌سازی سل [۱۲و۱۴]. بنابراین همان‌طور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، پوشش‌های نانوساختار آلومینا-ایتريا و آلومینا-ایتريا-بنزوتریازول برخلاف پوشش تک‌جزئی آلومینا، نیز فاقد ترک و نقص می‌باشد.

است که تشکیل ساختار $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به‌طور تقریبی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌پذیرد [۲۱ و ۲۰].

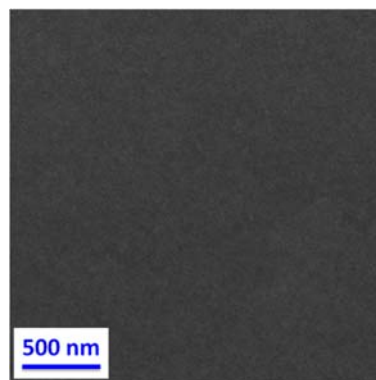
جهت ارزیابی ساختار، ضخامت و مورفولوژی پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینای لایه‌نشانی شده از FE-SEM استفاده شده و نتایج این ارزیابی در شکل ۲ نشان داده شده است. در ارزیابی ریزساختار و ضخامت فیلم‌های سل-ژل، پارامترهای فرایند از جمله تعداد لایه‌ها، عملیات حرارتی اعمالی، سرعت خروج و ترکیبات محلول سل-ژل تاثیرگذار می‌باشد. حضور مواد آلی در این پوشش‌ها بستگی به زمان و دمای عملیات حرارتی دارد و مقدار مواد باقی‌مانده آلی در لایه‌ها با افزایش زمان و دمای عملیات حرارتی، کاهش می‌یابد. تصاویر ریزساختاری از مورفولوژی پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر نشان‌دهنده ترک‌دار بودن پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا می‌باشد. قابل ذکر است که ایجاد ترک‌ها می‌تواند ناشی از خروج ترکیبات آلی و مواد فرار در حین عملیات حرارتی و هم‌چنین تبخیر حلال باشد [۱۲و۱۴]. البته در این پژوهش ابتدا پوشش‌ها در حمام حاوی ایزوپروپانول خشک شده است و شرایط برای ایجاد ترک در پوشش‌ها به حداقل رسیده است. قابل ذکر است که پوشش‌های اکسیدی، پوشش‌هایی شکننده و ترد هستند و رسیدن به لایه‌ای بدون نقص و عیب، کار بسیار دشواری است.

آلومینا، منجر به حذف ترک و نقص در این پوشش‌های پایه
سرامیکی شده است. در مجموع مشاهدات AFM با مشاهدات
FE-SEM در تطابق کامل می‌باشد. میکروگراف‌های تهیه شده
توسط AFM در ابعاد $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ از سطح پوشش می‌باشند. میزان
زبری سطح برای پوشش‌های نانوساختار تک‌جزئی آلومینا،
دوجزئی آلومینا-ایتريا و سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول
به ترتیب حدود 38 ± 1 ، 22 ± 1 و 10 ± 1 نانومتر می‌باشد. میزان
زبری سطح می‌تواند واکنش سطح را با محیط اطراف خود پیش-
بینی کند به طوری که هرچه میزان زبری سطح بالاتر باشد، میزان
آسیب‌دیدگی و ترک‌خوردگی بیشتر می‌شود [۲۲ و ۲۳].

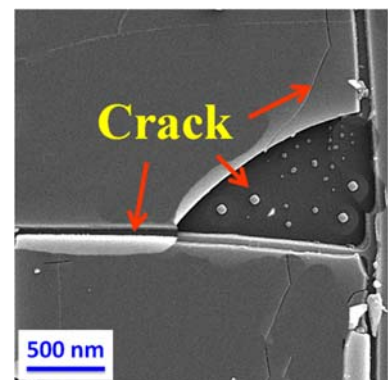
هم‌چنین در شکل ۲ تصاویر مقطع عرضی پوشش‌های
نانوساختار پایه آلومینا نیز نشان داده شده است. در این شکل به
وضوح قابل رویت است که دوپینگ ایتريا و بنزوتريازول به
مقدار زیادی منجر به افزایش ضخامت پوشش‌های نانوساختار
پایه آلومینا شده است به طوری که ضخامت پوشش سه‌جزئی
آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول حدود $2/2 \mu\text{m}$ بوده در حالی که
ضخامت پوشش تک‌جزئی آلومینا حدود $1/7 \mu\text{m}$ است. برای
بررسی دقیق‌تر توپوگرافی پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا، از
AFM استفاده شده و نتایج آن برای مقایسه در شکل ۲ ارائه
شده است. از نتایج AFM در شکل ۲ مشاهده می‌گردد که
افزودن ایتريا و بنزوتريازول به پوشش‌های نانوساختار پایه



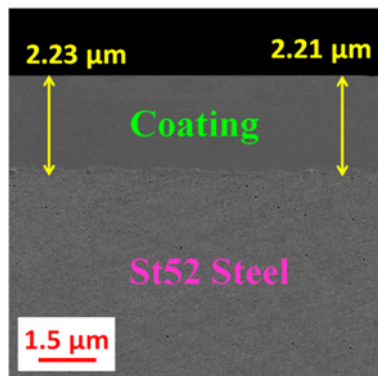
سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول



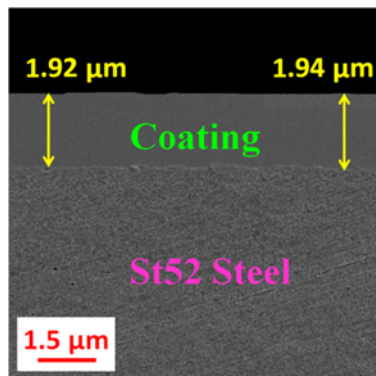
دوجزئی آلومینا-ایتريا



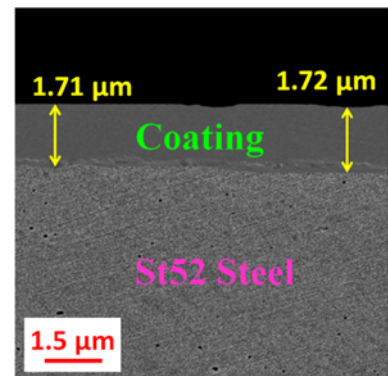
تک‌جزئی آلومینا



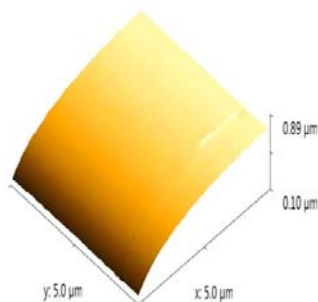
سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول



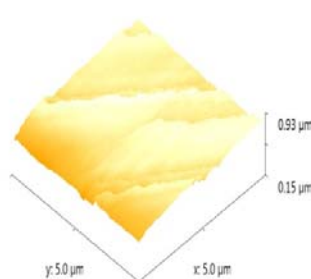
دوجزئی آلومینا-ایتريا



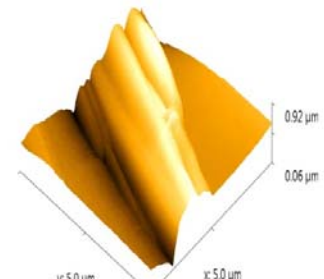
تک‌جزئی آلومینا



سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول

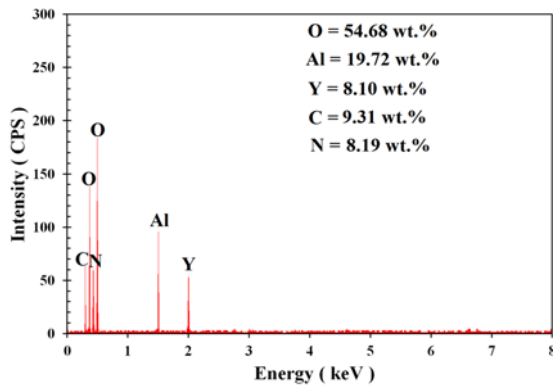


دوجزئی آلومینا-ایتريا



تک‌جزئی آلومینا

شکل ۲. نتایج حاصل از آنالیز FE-SEM و AFM [۱۴].

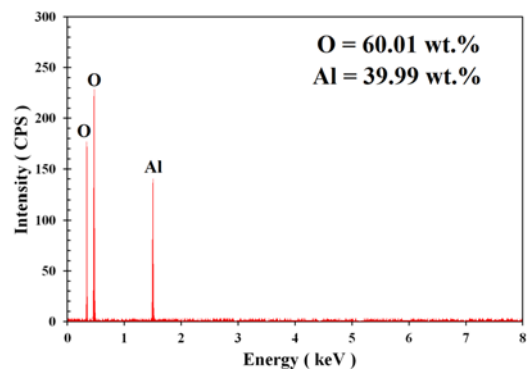


(ج)

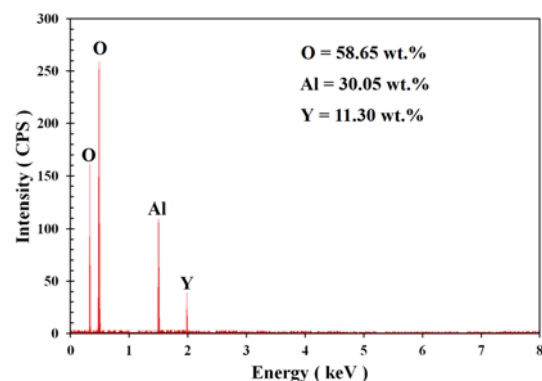
شکل ۳. نتایج حاصل از آنالیز EDS برای: الف) پوشش تک جزئی آلومینا، ب) پوشش دوجزئی آلومینا-ایتريا، ج) پوشش سه جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول [۱۴].

با هدف مقایسه رفتار خوردگی و خواص خود ترمیم کنندگی پوششهای نانوساختار پایه آلومینا از آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در مدت زمانهای غوطه‌وری ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت در محلول 3.5wt.%NaCl مطابق با استاندارد ASTM G59 استفاده شده است. نتایج آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۴ و جدول ۱، و نتایج آزمونهای طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه گردیده است. هم‌چنین به منظور بررسی تاثیر لایه‌نشانی پوشش-های نانوساختار پایه آلومینا بر رفتار خوردگی فولاد St52، رفتار خوردگی این فولاد در مدت زمانهای غوطه‌وری ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت در محلول ۳.۵ wt.%NaCl نیز مورد آزمایش قرار گرفت. از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به منظور ارزیابی شدت جریان، نرخ خوردگی و هم‌چنین مقاومت به خوردگی پوشش-های نانوساختار پایه آلومینا نیز استفاده شد. مطابق با نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۴، پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا در مقایسه با فولاد St52، مقاومت به خوردگی بسیار بیشتری را از خود نشان داده‌اند. در منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مرسوم، پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی کمتر در پوشش نیز نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی خوب می‌باشد. با توجه به این اصل و منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۶، شاخه‌های آندی و کاتدی پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا در مقایسه با فولاد St52 به مقادیر پتانسیل مثبت‌تر و چگالی کمتری انتقال

نتایج حاصل از آنالیز EDS در شکل ۳ نشان داده شده است. نکته قابل توجه همگنی و یکنواختی ترکیب شیمیایی در پوشش‌های لایه‌نشانی شده می‌باشد و حضور عناصر آلومینیوم، ایتريوم، اکسیژن، نیتروژن و کربن در شکل ۳ نیز قابل مشاهده است. نتایج حاصل از آنالیز EDS بیانگر مناسب بودن فرایند سل-ژل در ایجاد ترکیبات تک‌جزئی همانند پوشش آلومینا و ترکیبات هیبریدی همانند پوشش‌های آلومینا-ایتريا و آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول است. نمودارهای EDS ارائه شده در شکل-های ۳-الف، ۳-ب و ۳-ج به ترتیب نمایانگر حضور عناصر آلومینیوم و اکسیژن در پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا، حضور عناصر آلومینیوم، ایتريوم و اکسیژن در پوشش نانوساختار دوجزئی آلومینا-ایتريا و حضور عناصر آلومینیوم، ایتريوم و اکسیژن و هم‌چنین عناصر نیتروژن و کربن (ناشی از حضور بنزوتريازول) در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول است. این مشاهدات بیانگر توزیع یکنواخت بنزوتريازول کپسوله شده در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتريا-بنزوتريازول می‌باشد.



(الف)



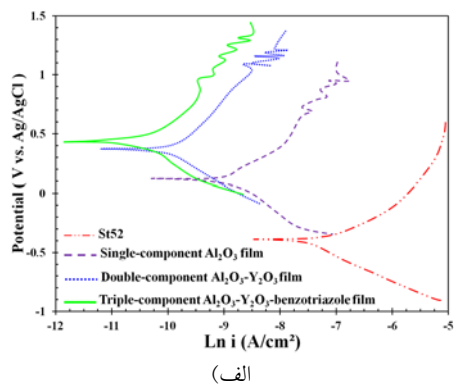
(ب)

ترک‌های سطحی نیز افزایش می‌یابد. با توجه به منحنی‌های پلاریزاسیون در مدت زمان ۴۸ ساعت از غوطه‌وری، مشاهده می‌گردد که پوشش‌های هیبریدی آلومینا-ایتریا و آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به پوشش تک-جزئی آلومینا از خود نشان داده‌اند و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر نجیب‌تر و شدت جریان خوردگی به سمت مقادیر کمتر انتقال یافته است. این امر اثرگذاری مثبت دوپینگ ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول را در پوشش تک‌جزئی آلومینا نشان می‌دهد. اما پوشش نانوساختار آلومینا-ایتریا در مدت زمان ۴۸ ساعت از غوطه‌وری مقاومت کمتری نسبت به پوشش نانوساختار آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول از خود نشان داده است. قابل ذکر است که مقاومت به خوردگی هر دو پوشش نانوساختار آلومینا-ایتریا و آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در مدت زمان ۴۸ ساعت از غوطه‌وری نسبت به یک ساعت از غوطه‌وری کاهش یافته است که این امر ناشی از نفوذ عوامل خوردنده (یون‌های مهاجم) موجود در الکترولیت و تخریب پوشش‌ها می‌باشد. به‌طور معمول از بین رفتن پوشش‌ها از زمان تشکیل میکروترک‌ها آغاز می‌گردد. حضور ترک و نقص در پوشش باعث نفوذ عوامل خوردنده به سطح فلز می‌شود و فرایند خوردگی را آغاز می‌کند و جریان و نرخ خوردگی را افزایش می‌دهد [۲۴ و ۲۵].

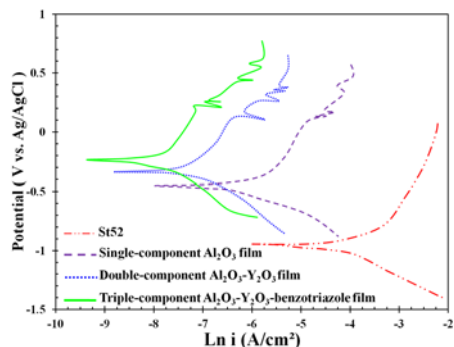
با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۴ و جدول ۱، با افزایش زمان غوطه‌وری از ۴۸ به ۹۶ ساعت، مقاومت پلاریزاسیون پوشش تک‌جزئی آلومینا و پوشش هیبریدی آلومینا-ایتریا نسبت به مدت زمان ۴۸ ساعت غوطه‌وری کاهش یافته است و شدت جریان خوردگی نیز افزایش یافته است. قابل ذکر است که پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا به دلیل تشکیل لایه‌های پسیو و چسبنده، مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهند. اما به دلیل وجود یون‌های مهاجم و خوردنده در محلول خوردنده ۳/۵ wt.% NaCl و نفوذ این یون‌ها به درون پوشش، این لایه‌ها شکسته شده و مقاومت پلاریزاسیون پوشش را کاهش می‌دهند. اما با توجه به نتایج مشاهده می‌گردد که مقاومت به خوردگی پوشش سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در ۹۶ ساعت از غوطه‌وری نسبت به ۴۸ ساعت از غوطه‌وری افزایش یافته است. این امر اثرگذاری مثبت عامل بازدارنده بنزوتریازول

یافته‌اند که این پدیده نشان‌دهنده این است که پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا به‌خوبی توانسته‌اند به‌عنوان یک عامل حفاظتی بر روی زیرلایه فلزی عمل کنند و باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد St52 شده‌اند. مقاومت پلاریزاسیون پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا و فولاد St52 در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، با استفاده از شیب‌های آندی و کاتدی تافل و با استفاده از معادله‌ی استرن-گری ($i_{corr} = B/R_p$) محاسبه شده و در جدول ۱ گزارش داده شده است. در معادله‌ی استرن-گری i_{corr} بیانگر چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش یا زیرلایه و B ثابت تناسب است. B برای یک سامانه خاص با استفاده از شیب‌های کاتدی تافل (β_c) و آندی تافل (β_a) توسط معادله $B = \beta_c \beta_a / 2.303(\beta_c + \beta_a)$ به دست می‌آید. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا در مقایسه با فولاد St52 مقاومت به خوردگی بسیار بیشتری در هر سه زمان غوطه‌وری ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت از خود نشان داده‌اند. هم‌چنین از منحنی‌های تافل در شکل ۴ و نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در جدول ۱، روند تغییرات رفتار الکتروشیمیایی از زیرلایه فولاد St52 به پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا به وضوح قابل مشاهده است.

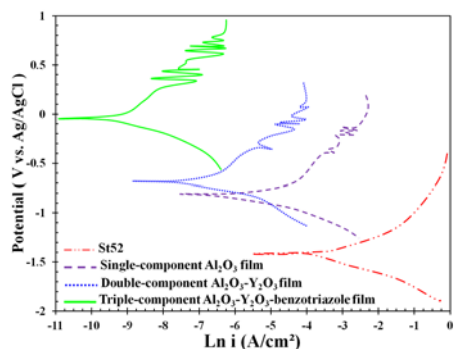
با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، پوشش تک‌جزئی آلومینا و پوشش‌های هیبریدی آلومینا-ایتریا و آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در مقایسه با فولاد St52، در مدت زمان یک ساعت غوطه‌وری به میزان قابل‌توجهی شدت جریان خوردگی و نرخ خوردگی را کاهش داده‌اند. تمامی پوشش‌ها در مدت زمان یک ساعت از غوطه‌وری رفتار مشابه و نزدیک به هم را نشان می‌دهند که این امر گویای مقاومت بالای پوشش‌ها در برابر الکترولیت خوردنده در یک ساعت از غوطه‌وری می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ملاحظه می‌گردد که با افزایش زمان غوطه‌وری از ۱ به ۴۸ ساعت، نرخ خوردگی و شدت جریان خوردگی در پوشش تک‌جزئی آلومینا افزایش و مقاومت به خوردگی آن کاهش یافته است. این امر می‌تواند به دلیل وجود نواقص و ترک در پوشش باشد [24] و [۱۳]. قابل ذکر است که با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول خوردنده، امکان نفوذ الکترولیت (یون‌های کلر) به درون پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا به دلیل وجود



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴. منحنی‌های تافل برای مدت زمان غوطه‌وری: (الف) یک ساعت،

(ب) ۴۸ ساعت، (ج) ۹۶ ساعت [۱۴].

جدول ۱. نتایج استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک [۱۴].

Sample	Immersion Time (hr)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Corr. Rate (mm/year)
St52 substrate	1	725 ± 7	-426 ± 8	786.3 ± 0.3	2.15 ± 0.12
St52 substrate	48	14264 ± 6	-998 ± 5	92.3 ± 0.1	5.88 ± 0.14
St52 substrate	96	30197 ± 4	-1488 ± 7	56.1 ± 0.3	7.68 ± 0.11
single-component Al_2O_3 coating	1	122 ± 5	102 ± 9	2977.5 ± 0.3	0.84 ± 0.10
single-component Al_2O_3 coating	48	1504 ± 4	-494 ± 3	308.6 ± 0.2	2.54 ± 0.16
single-component Al_2O_3 coating	96	3346 ± 7	-806 ± 5	181.3 ± 0.3	3.13 ± 0.12
Al_2O_3 - Y_2O_3 coating	1	34 ± 3	456 ± 9	4814.6 ± 0.4	0.51 ± 0.15
Al_2O_3 - Y_2O_3 coating	48	501 ± 4	-342 ± 7	1029.1 ± 0.3	1.83 ± 0.14
Al_2O_3 - Y_2O_3 coating	96	746 ± 5	-701 ± 6	760.9 ± 0.4	2.23 ± 0.09
Al_2O_3 - Y_2O_3 -benzotriazole coating	1	15 ± 3	422 ± 3	5078.8 ± 0.1	0.21 ± 0.05
Al_2O_3 - Y_2O_3 -benzotriazole coating	48	203 ± 4	-246 ± 6	1980.2 ± 0.1	1.06 ± 0.08
Al_2O_3 - Y_2O_3 -benzotriazole coating	96	101 ± 6	-88 ± 3	3855.3 ± 0.2	0.71 ± 0.07

را در پوشش نانو ساختار پایه سرامیکی آلومینا-ایتریا نشان می‌دهد. حضور عامل ممانعت‌کننده بنزوتریازول درون پوشش نانو ساختار پایه سرامیکی آلومینا-ایتریا باعث ترمیم نواقص ایجاد شده توسط محلول خورنده ۳.۵wt.% NaCl می‌شود. زمانی که پوشش نانو ساختار پایه سرامیکی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به دلیل نفوذ الکترولیت خورنده (یون‌های کلر) دارای نقص و ترک می‌شود، عوامل بازدارنده که به وسیله عوامل کپسوله‌ساز در میکروکپسول‌ها ذخیره شده است، در اثر گسیختگی و تخریب کپسول‌ها، در محل نقص انتشار یافته و مناطق دارای نقص و ترک را ترمیم می‌کند. در این حالت، عامل ممانعت‌کننده بنزوتریازول سطح فلز (زیرلایه) را از حملات عوامل خورنده به وسیله ایجاد لایه‌های پسیو، مقاوم و چسبیده به زیرلایه، محافظت کرده و توسط فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌کنندگی، مقاومت به خوردگی را بهبود می‌دهد [۲۶-۲۴]. بنابراین مطابق با نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۴ و جدول ۱، می‌توان گفت که پوشش نانو ساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نسبت به پوشش نانو ساختار تک‌جزئی آلومینا، پوشش نانو ساختار دو-جزئی آلومینا-ایتریا و زیرلایه فولاد St52، به میزان قابل توجهی نرخ خوردگی را کاهش داده، پتانسیل خوردگی را به سمت مقادیر بسیار نجیب‌تر و هم‌چنین چگالی جریان خوردگی را به سمت مقادیر بسیار کمتر انتقال داده است.

نمودارهای نایکوئیست مربوط به پوشش‌های نانوساختار پایه سرامیکی آلومینا به صورت دو نیم‌دایره می‌باشد که این امر گویای فعال شدن لایه‌های پسیو و وجود دو ثابت زمانی در این پوشش‌ها است. منحنی‌های بد و بد- فاز نیز در شکل ۶ این امر (وجود دو ثابت زمانی) را تایید می‌کند. مطابق با نتایج حاصله، با گذشت زمان از یک تا ۹۶ ساعت از غوطه‌وری پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا روند کاهش را در مقاومت به خوردگی از خود نشان داده است. از آنجایی که پوشش تک‌جزئی آلومینا دارای نقص‌ها و ترک‌هایی می‌باشد (مطابق با شکل ۱)، این نواقص ورود عوامل مهاجم خورنده از جمله یون‌های کلر و اکسیژن را از طریق الکترولیت به درون پوشش تسهیل می‌کنند و با گذشت زمان غوطه‌وری، مقاومت پوشش کاهش یافته است [۲۷ و ۲۵]. اما با گذشت زمان غوطه‌وری از یک تا ۹۶ ساعت، پوشش‌های دوجزئی آلومینا- ایتریا و سه‌جزئی آلومینا- ایتریا- بنزوتریازول مقاومت بهتری در برابر خوردگی نسبت به پوشش تک‌جزئی آلومینا از خود نشان داده‌اند که این امر می‌تواند ناشی از ایجاد لایه‌های کامپوزیتی متراکم و هم‌چنین بدون نقص بودن پوشش‌های هیبریدی باشد. با مشاهده منحنی‌های نایکوئیست برای پوشش‌های نانوساختار آلومینا- ایتریا و آلومینا- ایتریا- بنزوتریازول، مشاهده می‌گردد که با گذشت زمان غوطه‌وری از یک به ۴۸ ساعت، مقاومت در برابر نفوذ محلول خورنده در این پوشش‌ها کاهش یافته است که این امر ناشی از تشکیل نواقص و ترک به دلیل حمله عوامل خورنده موجود در الکترولیت به درون پوشش‌ها می‌باشد. قابل ذکر است که پوشش‌های نانوساختار پایه سرامیکی برخلاف پوشش‌های پرکاربرد پایه پلیمری، همانند یک ماده دی‌الکتریک عمل کرده و به‌طور تقریبی می‌توان گفت که این پوشش‌های پایه سرامیکی نفوذ- ناپذیر هستند. بنابراین الکترولیت تنها از طریق نقص و ترک- های موجود در پوشش‌های نانوساختار پایه سرامیکی، می‌تواند به سطح زیرلایه فلزی برسد [۲۸ و ۲۶]. بنابراین، فعل‌وانفعال الکترولیت در پوشش‌های نانوساختار پایه سرامیکی و بسترهای فلزی ایجاد شده است، صورت می‌گیرد. اما نکته قابل توجه این است که با گذشت زمان غوطه‌وری از ۴۸ به ۹۶ ساعت، مقاومت امیدانس پوشش نانوساختار آلومینا- ایتریا- بنزوتریازول در برابر خوردگی افزایش یافته است. افزایش زمان غوطه‌وری از ۴۸ به

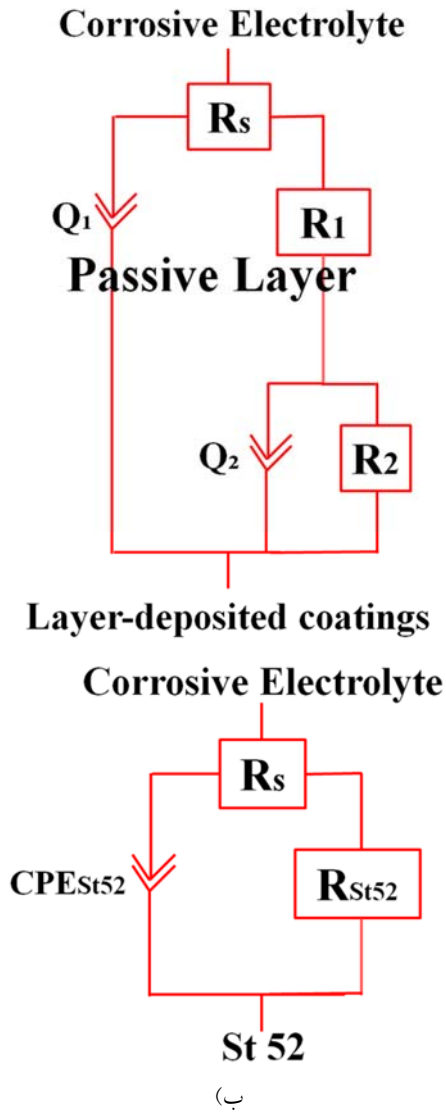
در ادامه بررسی رفتار خوردگی، رفتار لایه دوگانه الکتریکی و نحوه فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌کنندگی در پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا توسط آزمون EIS مورد بررسی قرار گرفته است. نمودارهای نایکوئیست حاصل از آزمون EIS که مربوط به پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا و زیرلایه St52 در دوره- های زمانی ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت از غوطه‌وری می‌باشد، در شکل ۵-الف نشان داده شده است. نمودارهای نایکوئیست به‌دست آمده در آزمون EIS نشان‌دهنده نیم‌دایره‌هایی است که مرکز آن‌ها در قسمت محور افقی می‌باشد و به آن حلقه امیدانس می‌گویند. این نیم‌دایره (حلقه امیدانس) مشخصه وجود یک المان فاز ثابت (CPE) در مدار معادل است که نشان‌دهنده اثر توپوگرافی (ناهمواری) سطح بر روی رفتار لایه دوگانه الکتریکی موجود در فصل مشترک پوشش- الکترولیت و یا فلز- الکترولیت می‌باشد [۲۴ و ۲۵]. هم‌چنین شعاع نیم‌دایره‌های نایکوئیست بیانگر مقاومت خوردگی پوشش‌ها و یا زیرلایه‌ها می‌باشد. با توجه به منحنی‌های نایکوئیست در شکل ۵-الف، پوشش نانوساختار پایه سرامیکی آلومینا- ایتریا- بنزوتریازول در مدت زمان‌های غوطه- وری ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت، رفتار حفاظتی بسیار خوبی در مقایسه با پوشش تک‌جزئی آلومینا و پوشش دوجزئی آلومینا- ایتریا از خود نشان داده است. این رفتار گویای اثرگذاری مثبت عامل ممانعت‌کننده بنزوتریازول و ایتریا در پوشش نانوساختار پایه آلومینا می‌باشد. مطابق با منحنی‌های نایکوئیست در شکل ۵-الف، در مدت زمان‌های ۱، ۴۸ و ۹۶ ساعت از غوطه‌وری، پوشش‌های نانوساختار تک‌جزئی آلومینا و دوجزئی آلومینا- ایتریا مقاومت به خوردگی بسیار خوب و رفتار مشابه و یکسانی در محافظت از زیرلایه، از خود نشان داده‌اند که این امر بیانگر یکسان بودن سازوکار حفاظتی این پوشش‌ها در محلول خورنده 3.5wt.% NaCl ۳/۵ است. از طرفی دیگر، از نمودارهای نایکوئیست مشاهده می‌شود که با افزایش زمان غوطه‌وری از یک به ۹۶ ساعت، مقاومت به خوردگی در زیرلایه، پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا و پوشش نانوساختار دوجزئی آلومینا- ایتریا کاهش یافته است. ولی با افزایش زمان غوطه‌وری از ۴۸ به ۹۶ ساعت، مقاومت به خوردگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا- ایتریا- بنزوتریازول نیز افزایش یافته است که این امر می‌تواند نشان‌دهنده فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌ شونده‌گی در این پوشش باشد. هم‌چنین مشاهده می‌گردد که

است که مدار معادل الکتریکی ارائه شده در شکل ۵-ب توسط نرم‌افزار ZPlote مدل‌سازی و طراحی شده است. هم‌چنین نتایج حاصل از برازش نتایج EIS و استخراج پارامترهای EIS در جدول ۲ گزارش داده شده است. در مدار معادل ارائه شده در شکل ۵-ب، R_s نشان‌دهنده مقاومت الکترولیت یا همان محلول $3.5\text{wt.}\% \text{NaCl}$ در تماس با سطح زیرلایه فولادی یا پوشش-های نانو ساختار پایه آلومینا می‌باشد. هم‌چنین در فرکانس‌های بالا، ثابت زمانی شامل R_1 و Q_1 است که R_1 نشان‌دهنده مقاومت لایه اکسیدی تشکیل شده بروی سطح پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا لایه‌نشانی شده بر روی فولاد St52 بوده و Q_1 المان فاز ثابت مرتبط با لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه اکسیدی/الکترولیت است. اما در فرکانس‌های کم، ثابت زمانی دوم شامل R_2 و Q_2 است که R_2 مقاومت انتقال بار و Q_2 المان فاز ثابت مرتبط با لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک پوشش-های نانو ساختار پایه آلومینا یا فولاد St52/ لایه اکسیدی است. هم‌چنین در شکل ۵-ب، مدار معادل الکتریکی برای فولاد St52 نشان داده شده است. این مدار معادل تک‌خازنی بوده و نشان-دهنده عدم تشکیل لایه‌های پسیو در سطح فولاد St52 و مقاومت امیدانس پایین در این آلیاژ است.

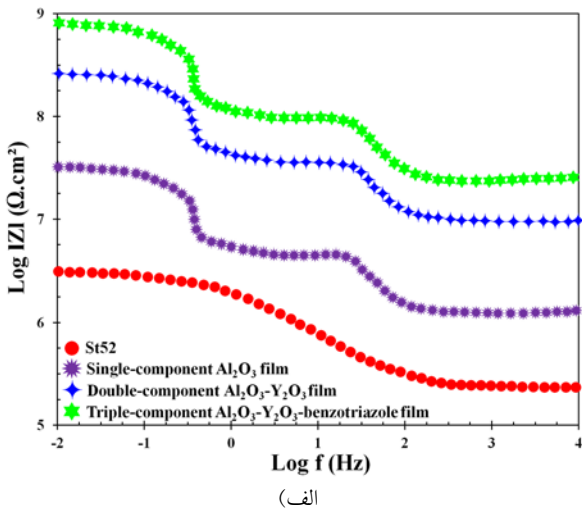
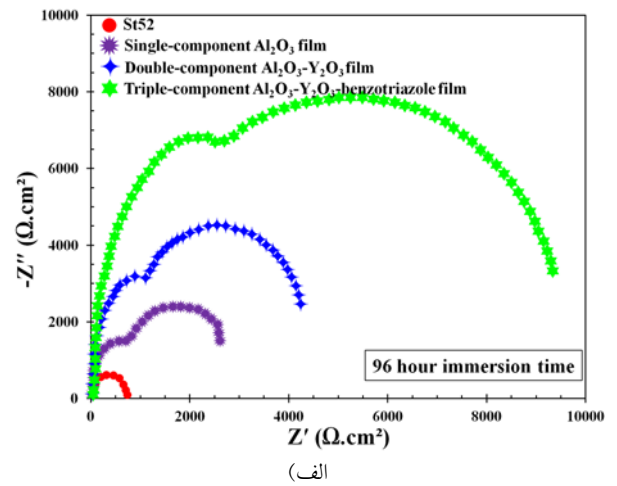
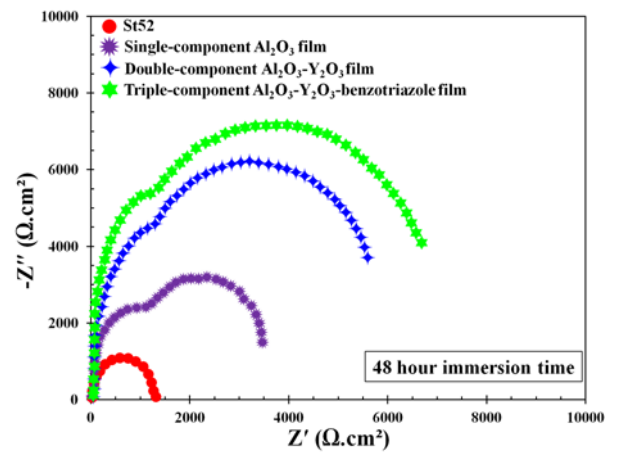
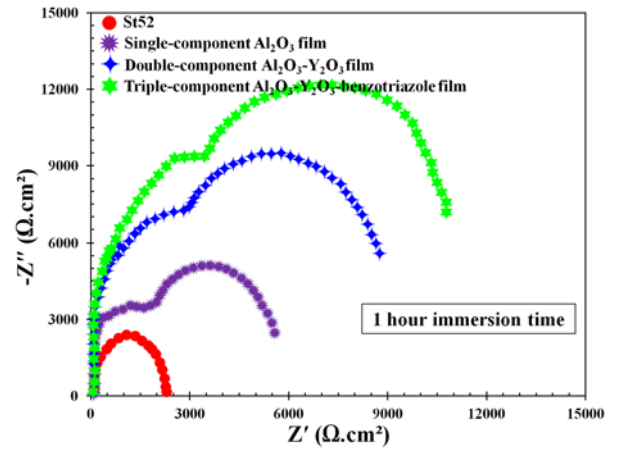
در مجموع نتایج حاصل از آزمون‌های EIS حکایت از این دارند که اول پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا نسبت به فولاد St52 از مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری برخوردار هستند. دوم، افزودن ایتریا و بنزوتریازول به پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا منجر به افزایش شدید مقاومت به خوردگی و فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در این پوشش‌های لایه‌نشانی شده می‌شود. هم‌چنین با قاطعیت می‌توان گفت که نتایج حاصل از آزمون‌های EIS به‌طور کامل با نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تطابق دارد.

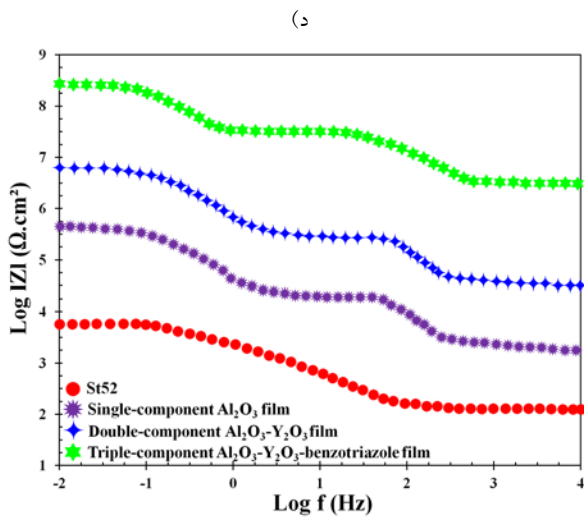
۹۶ ساعت و افزایش حمله عوامل خوردنده، منجر به ایجاد نواقص درون پوشش شده است که این امر اگر چه باعث ایجاد نواقص و در نهایت تخریب پوشش شده است، اما از طرف دیگر به دلیل گسیختگی و شکست کپسول‌ها و انتشار و خروج عامل ممانعت-کننده بنزوتریازول، منجر به فعال‌سازی سازوکار خودترمیم-شوندگی از طریق حضور و ایجاد لایه‌های نازک روئین در محل آسیب دیده شده است. در واقع عامل بازدارنده بنزوتریازول با ایجاد محصولات خوردگی، سدی در برابر حرکت یون‌های خوردنده (یون‌های کلر) ایجاد کرده و با تشکیل لایه‌ای فشرده در فصل مشترک محلول و زیرلایه باعث افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش نقل و انتقال الکترون در سل خوردگی شده است [۲۵ و ۲۸]. بنابراین می‌توان بیان کرد که اثر بازدارندگی بنزوتریازول به دو مرحله اساسی وابسته می‌باشد: ۱- گسیخته شدن کپسول‌ها و انتقال عامل بازدارنده از کپسول‌ها به فصل-مشترک فلز-الکترولیت و ۲- جذب شدن بازدارنده بنزوتریازول بر روی سطح زیرلایه فلزی [۲۷ و ۲۸]. جذب بازدارنده بر روی سطح زیرلایه فلزی در واقع جایگزین شدن مولکول‌های آلی بازدارنده به جای مولکول‌های آبی در فصل مشترک است. پس از جذب شدن مولکول‌های بازدارنده بر روی سطح زیرلایه فلزی، این مولکول‌ها مکان‌های فعال برای خوردگی را مسدود کرده و به این صورت مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند. هم‌چنین با توجه به منحنی‌های بد و بد-فاز، پوشش-های نانو ساختار پایه سرامیکی آلومینا لایه‌نشانی شده بر روی فولاد St52، دارای دو ثابت زمانی می‌باشند و این امر در نمودارهای فرکانس-فاز به خوبی قابل مشاهده است. مطابق با نمودارهای تغییر فرکانس بر حسب فاز، با گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌وری در الکترولیت، میزان فاز در فرکانس‌های بالا به دلیل جذب الکترولیت در پوشش‌ها کاهش یافته اما در فرکانس‌های پایین دوباره افزایش یافته است. به‌خصوص میزان افزایش فاز در پوشش نانو ساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول بیشتر از دیگر پوشش‌ها است.

به منظور ارزیابی دقیق‌تر رفتار لایه دوگانه الکتریکی در پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا لایه‌نشانی شده بر روی فولاد St52، مدار معادل الکتریکی مطابق با سازوکار فیزیکی سامانه که به بهترین نحو ممکن داده‌های به‌دست آمده را مدل‌سازی می‌کند، طراحی شده و در شکل ۵-ب نشان داده شده است. لازم به ذکر

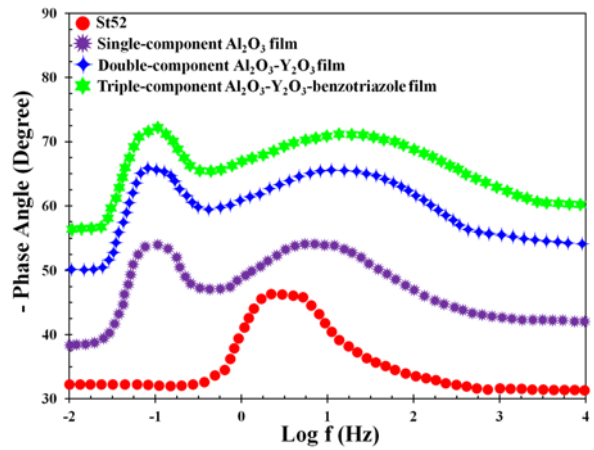


شکل ۵. الف) منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS در زمان مختلف غوطه‌وری، ب) مدار معادل الکتریکی منطبق شده بر منحنی‌های نایکوئیست پوشش‌های لایه‌نشانی شده و فولاد St52.

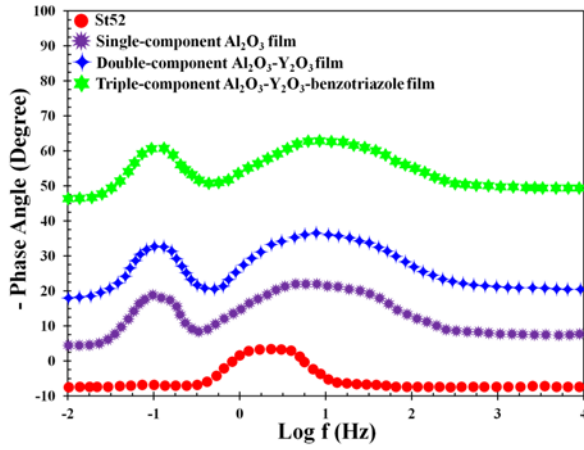




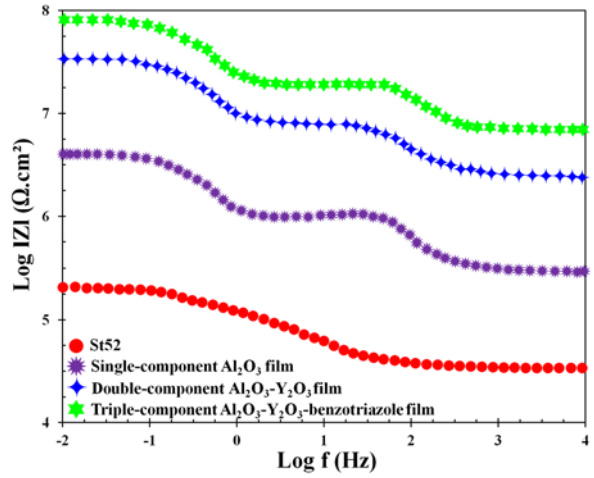
(د)



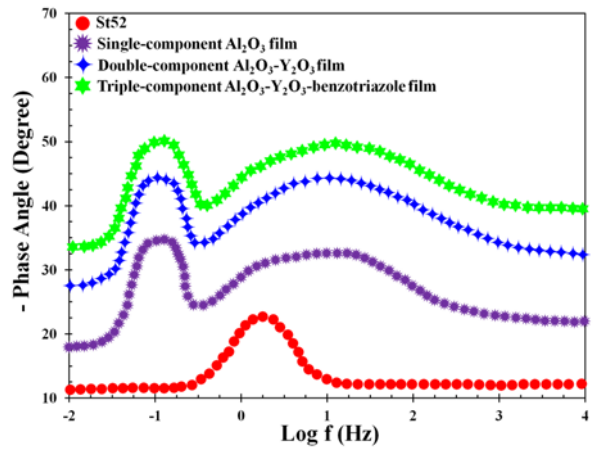
(ب)



(ن)



(ج)



شکل ۶. نمودارهای بد و بد- فاز حاصل از آزمون EIS برای مدت زمان غوطه‌وری: الف-ب) یک ساعت، ج-د) ۴۸ ساعت، و-ن) ۹۶ ساعت [۱۴].

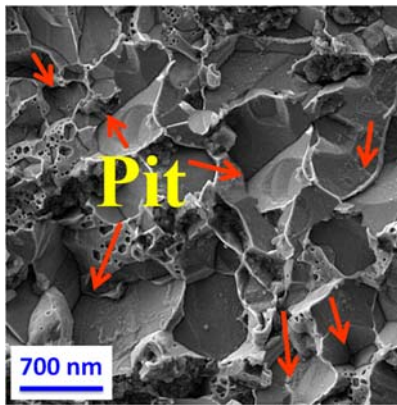
جدول ۲. نتایج حاصل از برازش پارامترهای EIS به وسیله مدل‌سازی مدار معادل الکتریکی [۱۴].

Sample	Immersion Time (hr)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{St52} ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	R_2 ($\Omega.cm^2$)
St52 substrate	1	0.011 ± 0.002	2957 ± 4	-	-
St52 substrate	48	0.013 ± 0.003	1394 ± 3	-	-
St52 substrate	96	0.014 ± 0.002	748 ± 5	-	-
single-component alumina film	1	0.008 ± 0.001	-	2321 ± 3	3664 ± 2
single-component alumina film	48	0.018 ± 0.006	-	1403 ± 2	2463 ± 4
single-component alumina film	96	0.015 ± 0.003	-	488 ± 1	1953 ± 5
alumina-yttria film	1	0.013 ± 0.002	-	4982 ± 5	4139 ± 3
alumina-yttria film	48	0.011 ± 0.004	-	2794 ± 1	3301 ± 5
alumina-yttria film	96	0.013 ± 0.002	-	1426 ± 3	2872 ± 6

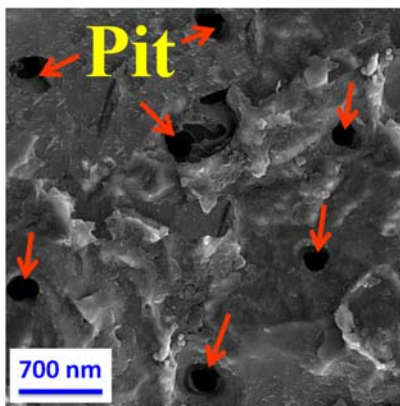
alumina-yttria-benzotriazole film	1	0.018 ± 0.001	-	6011 ± 5	4975 ± 5
alumina-yttria-benzotriazole film	48	0.017 ± 0.002	-	3501 ± 4	3570 ± 6
alumina-yttria-benzotriazole film	96	0.015 ± 0.003	-	5072 ± 6	3957 ± 8

پس از پایان آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در مدت زمان غوطه‌وری ۹۶ ساعت، خسارات ناشی از خوردگی و فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا، به وسیله FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج بررسی خسارات ناشی از خوردگی پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در شکل ۷ نشان داده شده است. با مقایسه خسارات خوردگی در شکل ۷، ملاحظه می‌شود که زیرلایه فلزی در مقایسه با پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا دچار تخریب بیشتری شده است که این مشاهدات با نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی در تطابق کامل می‌باشد. از شکل ۷ ملاحظه می‌گردد که فولاد St52 پس از گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌وری دچار خوردگی یکنواخت شده است. مشاهدات FE-SEM از خسارات ناشی از خوردگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نمایانگر وجود ترک‌هایی درون پوشش است که در حال ترمیم و پرشدن می‌باشند. با توجه به تصاویر مشاهده شده از خسارات خوردگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول، ترک‌های ایجاد شده در سطح پوشش در اثر نفوذ یون‌های کلر، توسط عامل بازدارنده بنزوتریازول ترمیم شده است. هم‌چنین به دلیل مسدود شدن مسیرهای عبور الکترولیت خورنده به زیرلایه و ترمیم آن‌ها و شرکت در تشکیل لایه همگن و مقاوم به خوردگی باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش شده است [۲۹ و ۳۰]. شماتیکی از نحوه فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در شکل ۸ نمایش داده شده است. در شکل ۸ نحوه گسیخته شدن کپسول‌های حاوی بنزوتریازول و ترمیم پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به‌طور کامل ارائه شده است.

پس از پایان آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در مدت زمان غوطه‌وری ۹۶ ساعت، خسارات ناشی از خوردگی و فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا، به وسیله FE-SEM مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج بررسی خسارات ناشی از خوردگی پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری در شکل ۷ نشان داده شده است. با مقایسه خسارات خوردگی در شکل ۷، ملاحظه می‌شود که زیرلایه فلزی در مقایسه با پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا دچار تخریب بیشتری شده است که این مشاهدات با نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی در تطابق کامل می‌باشد. از شکل ۷ ملاحظه می‌گردد که فولاد St52 پس از گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌وری دچار خوردگی یکنواخت شده است. مشاهدات FE-SEM از خسارات ناشی از خوردگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نمایانگر وجود ترک‌هایی درون پوشش است که در حال ترمیم و پرشدن می‌باشند. با توجه به تصاویر مشاهده شده از خسارات خوردگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول، ترک‌های ایجاد شده در سطح پوشش در اثر نفوذ یون‌های کلر، توسط عامل بازدارنده بنزوتریازول ترمیم شده است. هم‌چنین به دلیل مسدود شدن مسیرهای عبور الکترولیت خورنده به زیرلایه و ترمیم آن‌ها و شرکت در تشکیل لایه همگن و مقاوم به خوردگی باعث افزایش مقاومت خوردگی پوشش شده است [۲۹ و ۳۰]. شماتیکی از نحوه فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول در شکل ۸ نمایش داده شده است. در شکل ۸ نحوه گسیخته شدن کپسول‌های حاوی بنزوتریازول و ترمیم پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به‌طور کامل ارائه شده است.



(الف)



(ب)

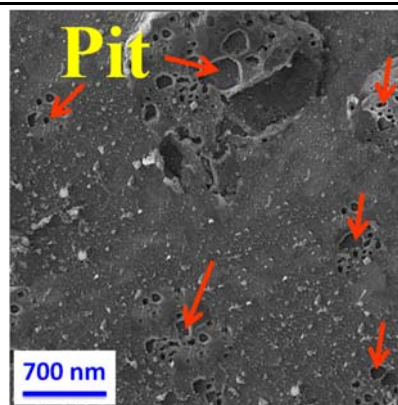
هم‌چنین تصاویر مربوط به خسارات خوردگی در پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا و پوشش نانوساختار آلومینا-ایتریا

آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول توسط فرایند سل-ژل بر روی فولاد St52 لایه‌نشانی شدند. در مرحله بعد، تمامی پوشش‌های لایه‌نشانی شده در دمای 150°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. سپس پوشش‌های عملیات شده توسط FE-SEM ، AFM ، GIXRD و EDS و هم-چنین آزمون‌های خوردگی همانند پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی و بحث قرار گرفتند. در نهایت، نتایج حاصل از مشخصه‌یابی فازی، آنالیز ریزساختاری و عنصری و بررسی رفتار خوردگی به شرح زیر می‌باشند:

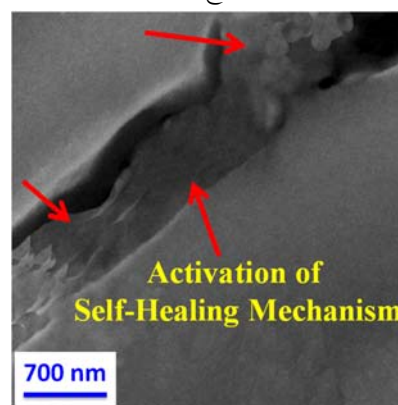
۱- الگوهای حاصل از آنالیز GIXRD بیانگر این بود که هر سه پوشش نانو ساختار تک‌جزئی آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول دارای ساختار آمورف هستند. این پدیده به دلیل عملیات حرارتی در دمای پایین 150°C نیز اتفاق افتاده بود.

۲- تصاویر FE-SEM از مورفولوژی پوشش‌های نانو ساختار لایه‌نشانی شده، بیانگر ایجاد ترک و عدم یکپارچگی در پوشش نانو ساختار تک‌جزئی آلومینا بود. اما بررسی مورفولوژی پوشش‌های نانو ساختار دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول بیانگر تشکیل پوشش‌هایی همگن، یکنواخت و عاری از هرگونه نقص بود. این پدیده به دلیل حضور ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول و هم‌چنین تعامل این دو جزء با آلومینای تشکیل‌دهنده پوشش نانو ساختار در حین فرآیند لایه‌نشانی اتفاق افتاده بود. هم‌چنین بررسی مقطع عرضی پوشش‌های نانو ساختار لایه‌نشانی شده بر روی فولاد St52 نشان داد که افزودن ایتریا و بنزوتریازول به پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا، منجر به افزایش ضخامت آنها از 7/1 به $2/2 \mu\text{m}$ می‌شود.

۳- نتایج حاصل از آنالیز EDS گویای حضور آلومینا، ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول در پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا بود. با توجه به دمای پایین عملیات حرارتی اعمالی بر روی پوشش‌های لایه‌نشانی شده و با توجه به پایین بودن دمای تبخیر عامل بازدارنده بنزوتریازول، نتایج حاصل از آنالیز EDS دلالت بر این داشتند که دمای 150°C جهت عملیات حرارتی پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا به درستی انتخاب شده است.

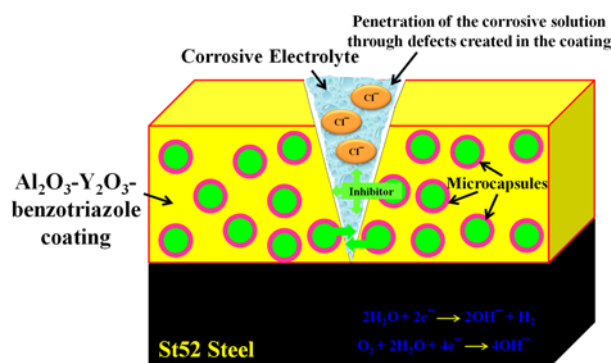


ج



د

شکل ۷. مشاهدات FE-SEM خسارات ناشی از خوردگی پس از گذشت ۹۶ ساعت از غوطه‌وری برای: الف) فولاد St52، ب) پوشش تک‌جزئی آلومینا، ج) پوشش دوجزئی آلومینا-ایتریا، د) پوشش سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول [۱۴].



شکل ۸. شماتیکی از نحوه فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش نانو ساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول [۱۴].

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر دوپینگ Y_2O_3 و بنزوتریازول بر رفتار خوردگی پوشش‌های نانو ساختار پایه آلومینا مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، پوشش‌های نانو ساختار تک‌جزئی

می‌باشند. نتایج حاصل از آزمون‌های EIS (منحنی‌های نایکوئیست، بد و بد-فاز)، حکایت از وجود دو ثابت زمانی در خواص لایه دوگانه الکتریکی برای پوشش‌های نانوساختار لایه-نشانی شده داشت. در حالی که برای فولاد St52، تنها یک ثابت زمانی را گزارش دادند. هم‌چنین سازوکار خودترمیم‌شوندگی ناشی از حضور بنزوتریازول در پوشش هیبریدی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول از طریق رسیدن بازدارنده خوردگی به فصل-مشترک فلز-محلول و جذب بازدارنده روی سطح فلز است که با ایجاد لایه‌های پسیو باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش هیبریدی شده است.

۷- بررسی خسارات ناشی از خوردگی پس از ۹۶ ساعت غوطه‌وری به وسیله FE-SEM نشان داد که اولاً فولاد St52 دچار خوردگی یکنواخت شده است. دوم پوشش‌های نانوساختار تک-جزئی آلومینا و دوجزئی آلومینا-ایتریا دچار خوردگی حفره‌ای شده‌اند. سوم مورفولوژی خوردگی پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول بیانگر وجود ترک‌هایی بود که در حال ترمیم پوشش بودند. در واقع مشاهدات خسارات ناشی از خوردگی با FE-SEM از بیانگر این امر بود که در مرحله اول پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا نسبت به فولاد St52 از مقاومت به خوردگی بسیار بیشتری برخوردار هستند و در مرحله دوم افزودن ایتریا و عامل بازدارنده بنزوتریازول منجر به فعال-سازی سازوکار خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا شده است.

مراجع

1. Sabzi, M., Balak, Z., "An investigation on the effects of interpass temperature on corrosion behavior of weld metal of Hadfield high carbon steel weld joint", *Journal of New Materials*, 8 (2017) 147-160.
2. Sabzi, M., Mersagh Dezfouli, S., "Drastic improvement in mechanical properties and weldability of 316L stainless steel weld joints by using electromagnetic vibration during GTAW process", *J of Manufacturing Processes*, 33 (2018) 74-85.
3. Sabzi, M., Kalantaripour, R., "Investigation of Joints Design Geometry Effects on the Microstructural Aspects and Corrosion Mechanism of Weld Metal in the Hadfield Steel Welding Joints", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 6 (2017), 71-80.
4. Sabzi, M., Ghadam Dezfouli, M.A., Najafi Birgani, E., "Evaluation the Role of Carbon in the

۴- میکروگراف‌های به‌دست آمده در آنالیز AFM جهت ارزیابی توپوگرافی سطح پوشش‌های لایه‌نشانی شده بر روی فولاد St52، بیانگر این امر بودند که اولاً افزودن ایتریا و بنزوتریازول به پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا، منجر به کاهش زبری در پوشش شده و دوم این عمل منجر به حذف نواقص در سطح این پوشش‌های پایه سرامیکی می‌شود. هم‌چنین نتایج حاصل از آنالیز AFM نشان داد که میزان زبری سطح برای پوشش‌های نانوساختار تک‌جزئی آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به ترتیب حدود 1 ± 38 ، 1 ± 22 و 1 ± 10 نانومتر می‌باشد.

۵- نتایج حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که در هر زمانی از غوطه‌وری، پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا نسبت به فولاد St52 از مقاومت به خوردگی بالاتر و شدت جریان خوردگی کمتری برخوردار هستند. هم‌چنین از منحنی‌های تافل در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ملاحظه گردید که با افزایش زمان غوطه‌وری از یک به ۴۸ ساعت، مقاومت به خوردگی هر سه پوشش نانوساختار تک‌جزئی آلومینا، دوجزئی آلومینا-ایتریا و سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نیز کاهش یافته است. اما روند کاهش مقاومت در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نیز کمتر مشاهده گردید. با افزایش زمان غوطه‌وری از ۴۸ به ۹۶ ساعت، به وضوح مشاهده گردید که مقاومت به خوردگی پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول نسبت به پوشش‌های نانوساختار دوجزئی آلومینا-ایتریا و تک‌جزئی آلومینا نیز افزایش یافته است. مشاهده پدیده افزایش مقاومت به خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری از ۴۸ به ۹۶ ساعت در پوشش نانوساختار سه‌جزئی آلومینا-ایتریا-بنزوتریازول به دلیل فعال‌سازی سازوکار خودترمیم‌کنندگی و تشکیل لایه‌های پسیو بود. هم‌چنین قابل ذکر است که با افزایش زمان غوطه‌وری از یک به ۹۶ ساعت، مقاومت به خوردگی فولاد St52 یک روند نزولی را به‌طور پیوسته تجربه نمود.

۶- نتایج حاصل از آزمون‌های EIS بیانگر این امر بودند که پوشش‌های نانوساختار پایه آلومینا نسبت به فولاد St52، از خواص حفاظتی (مقاومت خوردگی) بسیار بیشتری در تمام زمان‌های غوطه‌وری برخوردار هستند که این نتایج در تطابق کامل با نمودارهای تافل در آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

- the corrosion protection given by an epoxy primer applied on aluminum alloy 2024 -T3”, *Progress in Organic Coatings*, 121 (2018) 53-63.
16. Jingwei Hou, Guangxi Dong, Yun Ye, Vicki Chen, “Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO₂ sol-gel coated PVDF membrane”, *Journal of Membrane Science*, 469 (2014) 19-30.
 17. Xiaobo Zhu, Shengguo Zhou, Qingqing Yan, Shuncai Wang, “Multi-walled carbon nanotubes enhanced superhydrophobic MWCNTs-Co/a-C:H carbon-based film for excellent self-cleaning and corrosion resistance”, *Diamond and Related Materials*, 86 (2018) 87-97.
 18. Shuo Cui, Shixiang Lu, Wenguo Xu, Baifeng An, Bei Wu, “Fabrication of robust gold superhydrophobic surface on iron substrate with properties of corrosion resistance, self-cleaning and mechanical durability”, *Journal of Alloys and Compounds*, 728 (2018) 271-281.
 19. Obeydavi, A., Dastafkan, K., Rahimi, M., Dezfouli, M.A.G., “Insights into post-annealing and silver doping effects on the internal microstructure of ZnO nanoparticles through X-ray diffraction probe”, *Solid State Sciences*, 69 (2018) 71-81.
 20. Whitak David Lee, Rahul Gawri, Robert M. Pilliar, William L. Stanford, Rita A. Kandel, “Sol gel-derived hydroxyapatite films over porous calcium polyphosphate substrates for improved tissue engineering of osteochondral-like”, *Acta Biomaterialia*, 62 (2017) 352-361.
 21. B. V. Appa Rao, M. Narsihma Reddy, “Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 3270-s3283.
 22. Tianlin Wang, Xingming Zhao, Huazhe Yang, Yang Qi, “On the roles of HEC in Pechini sol-gel method: Enhancement of stability, wettability of the sol and surface roughness of Bi₂212 film”, *Ceramics International*, 44 (2018) 12144-12148.
 23. Sabzi, M., Mersagh Dezfuli, S., Moeini Far, S., “Deposition of Ni-tungsten carbide nanocomposite coating by TIG welding: Characterization and control of microstructure and wear/corrosion responses”, *Ceramics International*, (2018) 1-14. Available online 10 September 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.073>
 24. Sabzi, M., Moeini Far, Najafi Birgani, E., “Investigation on the Effects of Using Salt Water Bathroom Quenching on the Corrosion Behavior of Hadfield Manganese Steel”, *Journal of New Materials*, 6 (2016), 29-38.
 25. Sabzi, M., Mersagh Dezfuli, S., Mirsaeedghazi, S.M., “The effect of pulse-reverse electroplating Polarization Resistance of Silver Electrodes Used in the Silver Oxide-Zinc Cells”, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 5 (2016), 33-40.
 5. Teoman Özdal, Hamide Kavak, “Determination of crystallization threshold temperature for sol-gel spin coated Cu₂ZnSnS₄ thin films”, *Ceramics International*, 44 (2018) 18928-18934.
 6. V. Balaprakash, R. Rajkumar, S. Sudha, P. Gowrisankar, “Preparation and Characterization of Sol-gel Spin Coated Aluminum Doped Zinc Oxide (AZO) Nano Rods”, *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 16152-16157.
 7. Bjorn Van Belleghem, Sylvia Kessler, Philip Van den Heede, Kim Van Tittelboom, Nele De Belie, “Chloride induced reinforcement corrosion behavior in self-healing concrete with encapsulated polyurethane”, *Cement and Concrete Research*, 113 (2018) 130-139.
 8. Seongpil An, Min Wook Lee, Alexander L. Yarin, Sam S. Yoon, “A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks”, *Chemical Engineering Journal*, 344 (2018) 206-220.
 9. Puhup Puneet, Raman Vedarajan, Noriyoshi Matsumi, “Electrochemical evaluation of the rapid self-healing behavior of poly(borosiloxane) and its use for corrosion protection of metals”, *Electrochemistry Communications*, 93 (2018) 1-4.
 10. Mersagh Dezfuli, S., Sabzi, M., “A study on the effect of presence of CeO₂ and benzotriazole on activation of self-healing mechanism in ZrO₂ ceramic-based coating”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (2018) 1248-1260.
 11. Nicolò Riboni, Laura Magrini, Federica Bianchi, Maria Careri, Achille Cappiello, “Sol-gel coated ion sources for liquid chromatography-direct electron ionization mass spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 978 (2017) 35-41.
 12. Dongfang Wu, Quan Kuang, Yanming Zhao, Shenghong Liu, Qinghua Fan, “Sol-gel synthesized carbon-coated vanadium borate as anode material for rechargeable Li and Na batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 732 (2018) 506-510.
 13. Simo Olavi Pehkonen, Shaojun Yuan, “General Background of Sol-Gel Coatings for Corrosion Mitigation”, *Interface Science and Technology*, 23 (2019) 63-113.
 14. Mersagh Dezfuli, S., Sabzi, M., “Effect of yttria and benzotriazole doping on wear/corrosion responses of alumina-based nanostructured films”, *Ceramics International*, 44 (2018) 20245-20258.
 15. T. T. Thai, M. -E. Druart, Y. Paint, A. T. Trinh, M. -G. Olivier, “Influence of the sol-gel mesoporosity on

- bath temperature on the wear/corrosion response of Ni-Co/tungsten carbide nanocomposite coating during layer deposition”, *Ceramics International*, 44 (2018), 19492–19504.
26. Sabzi, M., Mersagh Dezfuli, S., “Deposition of Al₂O₃ ceramic film on copper-based heterostructured coatings by aluminizing process: Study of the electrochemical responses and corrosion mechanism of the coating”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, (2018) In Press, Accepted Manuscript, Available online 21 July 2018. <https://doi.org/10.1111/ijac.13072>
 27. Sabzi, M., Moeini Far, S., Mersagh Dezfuli, S., “Characterization of bioactivity behavior and corrosion responses of hydroxyapatite-ZnO nanostructured coating deposited on NiTi shape memory alloy”, *Ceramics International*, (2018) In Press, Accepted Manuscript, Available online 18 August 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.197>
 28. Sabzi, M., Mersagh Dezfuli, S., “Post weld heat treatment of hypereutectoid hadfield steel: Characterization and control of microstructure, phase equilibrium, mechanical properties and fracture mode of welding”, *Journal of Manufacturing Processes*, 34 (2018) 313-328.
 29. Débora Abrantes Leal, Izabel Cristina Riegel-Vidotti, Mário Guerreiro Silva Ferreira, Cláudia Eliana Bruno Marino, “Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection”, *Corrosion Science*, 130 (2018) 56-63.
 30. Zhiqiang Shi, Yamei Xiao, Ri Qiu, Shuyan Niu, Peng Wang, “A facile and mild route for fabricating slippery liquid-infused porous surface (SLIPS) on CuZn with corrosion resistance and self-healing properties”, *Surface and Coatings Technology*, 330 (2017) 102-112.