



مهندس سامیار اسفندیاری مؤلف اصلی این مقاله دانشجوی کارشناسی ارشد سرامیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات می باشد.

Samyar1982@yahoo.com

سنتز و بررسی خواص خود تمیز شونده نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ به روش سل-ژل

سامیار اسفندیاری^۱، علی نعمتی^۲، مریم کارگر رازی^۳

^۱ دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

^۲ دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

^۳ دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی تهران شمال

چکیده: در این تحقیق نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ با دو نسبت وزنی مختلف TiO_2 و CoTiO_3 از پیش ماده های تیتانیوم/یزوپروپوکساید (TTIP) و استات کبالت به روش سل-ژل سنتز و به روش غوطه وری بر روی شیشه ی سودالایم لایه نشانی شدند. نمونه ها با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ به دمای 600°C رسانده شدند و به مدت ۴ ساعت در کوره کلسینه شدند. آنالیز فازی و ریزساختاری نمونه ها با پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمون نشان داد که فاز روتایل مربوط به دی اکسید تیتانیوم و فاز تیتانات کبالت در کامپوزیت ها بطور همگن و در ابعادی در حدود ۳۵ تا ۵۰ nm است. در آخر، آزمون سنجش زاویه ترشوندگی و فتوکاتالیستی نمونه ها توسط تابش نور UV انجام شد. نتایج حاصل شده، کاهش زاویه ترشوندگی و تجزیه متیلن بلو را در اثر تابش نور در مدت زمان های تعیین شده نشان داد که این نتایج بیانگر رفتار خود تمیز شونده ی نمونه ها می باشند.

کلمات کلیدی: تیتانات کبالت، دی اکسید تیتانیوم، سل-ژل، خود تمیز شونده ی.

۱- مقدمه

در عصر جدید کامپوزیت ها در بهبود کیفیت زندگی بشر نقش بسزایی را ایفا می کنند. استفاده از مواد کامپوزیتی به شدت روبه افزایش است، چرا که بشر به وسعت کاربرد این ترکیبات پی برده و لزوم استفاده از آنها را درک نموده است. دی اکسید تیتانیوم یکی از مواد ارزشمندی است که با دارا بودن خواص بسیار خوب اپتیکی، دی الکتریکی و کاتالیستی، کاربردهایی نظیر استفاده در رنگدانه ها، سنسورهای گازی، کاتالیست های نوری، لیزرهای نوری، سلول های خورشیدی و خود تمیز شونده ی را دارد. خاصیت خود تمیز شونده ی این ماده امروزه یکی از مهم ترین زمینه های استفاده دی اکسید تیتانیوم می باشد [۱-۳]. از طرفی دیگر تیتانات کبالت با فرمول شیمیایی CoTiO_3 با ساختار پروسکایت ها نقش مهمی در ساخت سنسورهای گازی و کاتالیست ها ایفا می کند. ساختار پروسکایت (ABO_3) را می توان به صورت یک سلول واحد مکعبی در نظر گرفت که یک کاتیون بزرگ (کاتیون نوع A) در گوشه های آن قرار دارد و یک کاتیون کوچکتر (کاتیون نوع B) در مرکز مکعب قرار گرفته و اکسیژن ها (O) در مرکز وجوه آن قرار گرفته اند. همواره تلاش هایی برای حذف یا کاهش مصرف فلزات نجیب در مبدل کاتالیستی برای کاهش قیمت آن در جریان بوده است. در این راستا اکسیدهای فلزی نوع پروسکایت از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده اند [۴ و ۵]. پارامترهایی چون دما، زمان ایجینگ، نوع و مقدار یون های دوپ شده در ساختار بر روی ساختار کریستالی پروسکایت ها در حین فرآیند ساخت تاثیر می گذارند و از این رهگذر سبب بروز خواص متفاوتی در سیستم خواهند شد [۶]. در صورتی که دی اکسید تیتانیوم و تیتانات کبالت به عنوان کامپوزیت بتوانند خواص خوب یکدیگر را تقویت کنند، می توانند به کامپوزیتی با ویژگی های بسیار خوب همچون خاصیت

۲- فعالیت‌های تجربی

خود تمیزشوندگی و فتوکاتالیستی قوی در کنار هم‌دیگر باشند. در این پژوهش با سنتز نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ با دو نسبت وزنی متفاوت به روش سل-ژل، ابتدا به بررسی ساختار و ریزساختار نمونه‌ها پرداخته شده‌است و سپس با انجام آزمون‌های زاویه ترشوندگی و فتوکاتالیستی بر اثر تابش نور UV، خاصیت خودتمیزشوندگی آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

در این تحقیق نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ به روش سل-ژل از تیتانیم ایزوپروپوکساید ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)، استات کبالت ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4$) و اسید استتاریک ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) به ترتیب با نسبت‌های مولی (۶:۱:۱) به‌عنوان مواد اولیه تهیه شد. این نسبت بعد از کارهای عملی اولیه و مقایسه با کارهای دیگران بدست آمد. تمامی مواد مصرفی از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹/۹٪ بوده‌اند. به‌منظور تهیه کامپوزیت‌های $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ با دو ترکیب متفاوت از تیتانات کبالت و دی‌اکسید تیتانیم (طبق جدول ۱)، ابتدا بر اساس درصد وزنی، مشخص می‌کنیم که سهم دی‌اکسید تیتانیم و تیتانات کبالت در کامپوزیت‌ها چند گرم است، سپس بر اساس نسبت‌های مولی ذکر شده میزان هر یک از پیش ماده‌ها را محاسبه می‌کنیم. بعد از مشخص شدن این میزان، ابتدا استات کبالت را به آرامی به اسید استتاریک ذوب شده در دمای 80°C اضافه می‌کنیم. سپس به محلول در حال هم خوردن $2/8\text{ mL}$ قطره قطره تیتانیم ایزوپروپوکساید اضافه شد و جهت انحلال کامل، به مدت ۱۰ دقیقه محلول بر روی همزن مغناطیسی باقی ماند. سل بدست آمده بر روی شیشه‌ی سودالایم با ابعاد $4 \times 2\text{ cm}$ توسط دستگاه با سرعت 10 cm/min لایه‌نشانی شد. بعد از ۲۴ ساعت نمونه‌ها در کوره تحت دمای 600°C به مدت ۴ ساعت با سرعت 5°C/min کلسینه شدند. از نمونه‌ها بوسیله دستگاه XRD مدل Philips-1800 با اشعه $\text{CuK}\alpha$ با سرعت $4^\circ/\text{min}$ درجه بر دقیقه و در محدوده $2\theta < 90^\circ$ آنالیز فازی بدست آمد و تصاویر ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل VEGA(II) TESCAN تهیه و بررسی شدند. زاویه ترشوندگی نمونه‌ها تحت تابش نور فرابنفش توسط دستگاه Contact Angle مدل OCA15plus و آزمون فتوکاتالیستی برای تجزیه متیلن بلو تحت نور فرابنفش با لامپ UV ۴ وات فلیپس توسط دستگاه UV-Vis Spectrometer, PerkinElmer.Lambda انجام شد که نمونه‌های لایه نشانی شده بر روی شیشه‌ها داخل محلول متیلن بلو قرار گرفتند. در هر مرحله تابش، تغییر رنگ محلول و تجزیه آن توسط دستگاه اندازه‌گیری شد.

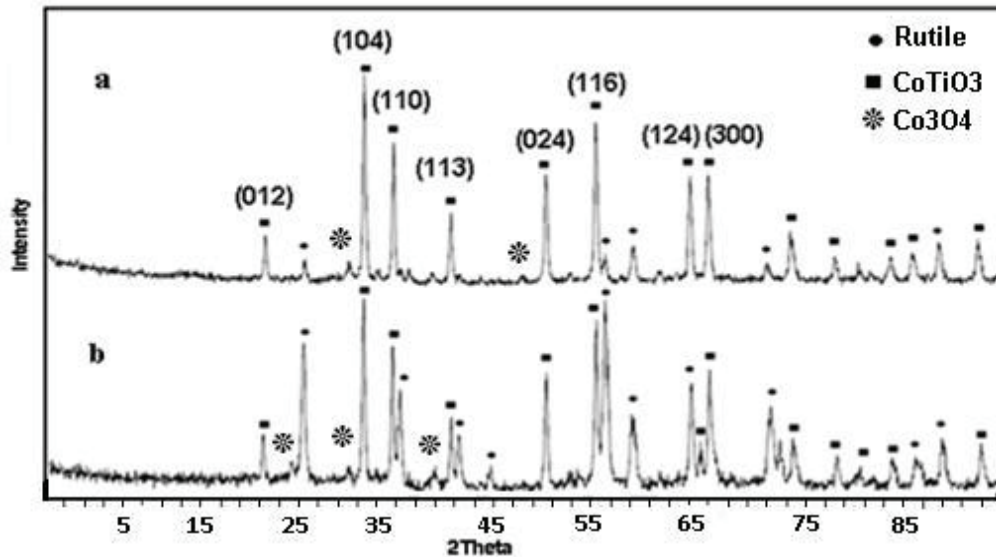
جدول ۱- درصد وزنی ترکیبات نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$

نمونه	TiO_2	CoTiO_3	رنگ ژل	فازهای تشکیل شده بعد از سنتز
CT-9	۱۰	۹۰	قهوه‌ای	روتایل، تیتانات کبالت
CT-5	۵۰	۵۰	بنفش	روتایل، تیتانات کبالت

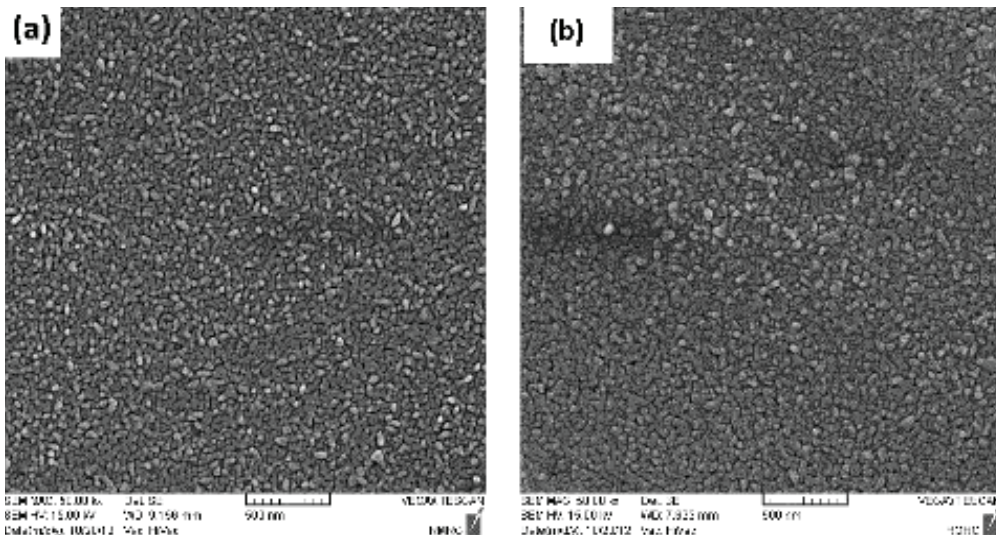
۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو اشعه X برای دو نمونه نانوکامپوزیت CT-5 و CT-9 را در دمای 600°C به مدت ۴ ساعت سنتز شده را نشان می‌دهد. بررسی این پیک‌ها نشان می‌دهد که سیستم حاوی فازهای روتایل و تیتانات کبالت است که البته مقدار فاز Co_3O_4 نسبت به دو فاز اصلی تشکیل شده قابل توجه نمی‌باشد. پیک‌های تشکیل شده برای CoTiO_3 که بصورت ساختار ربوندرال است توسط صفحات کریستالی مطابق با استاندارد JCPDS (file number 77-1373) مشخص شدند و همچنین پارامترهای شبکه نمونه‌ها برابر با (\AA) $a=b=5.069$ و $c=13.93$ بود. فاز تبلور یافته برای دی‌اکسید تیتانیم در ترکیب فاز دما بالای روتایل بود. فاز روتایل نسبت به آنتاز در دماهای بالاتری تشکیل می‌شود. از این رو همانطور که انتظار می‌رفت در این

دما، فاز روتایل تشکیل شد. اندازه بلورک نانوکامپوزیت با استفاده از معادله شرر ($D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$)، که در آن D اندازه میانگین بلورک، K ثابت شرر و برابر با 0.89 ، λ طول موج اشعه X ، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه و θ زاویه براگ است) اندازه گیری شد که این مقدار در حدود 20 nm بود. بر اساس کار دیگران در دماهای کمتر از 600°C تیتانات کبالت تشکیل نشده و بصورت Co_3O_4 و TiO_2 متبلور می شوند [۵-۷].



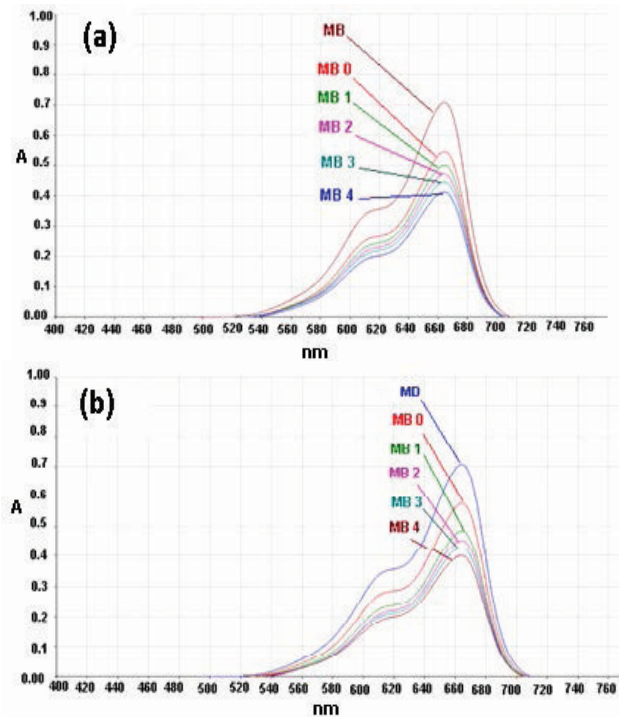
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X برای (a) نمونه CT-9، (b) نمونه CT-5 سنتز شده در دمای 600°C به مدت ۴ ساعت
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دو نمونه نانوکامپوزیت CT-5 و CT-9 را بعد از کلسیناسیون در دمای 600°C طی ۴ ساعت نشان می دهد.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی برای (a) نمونه CT-9، (b) نمونه CT-5 بعد از کلسیناسیون در دمای 600°C طی ۴ ساعت در بزرگنمایی $50000\times$ برابر

همانطور که از تصاویر می توان نتیجه گیری کرد، تفاوت چندانی در مورفولوژی ذرات دو نمونه مشاهده نشد و ذرات بطور کاملا همگن تشکیل شدند و ابعاد آنها در حدود 35 تا 50 nm بود. توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت در تمامی جهات و به صورت تقریباً کروی است که از جمله نکات مهم و برجسته در این ریزساختار است. به علت اینکه ذرات در ابعاد نانومتر بودند، آگلومراسیون جزئی در سیستم است که نزدیکی قابل قبولی با محدوده کریستالیت ها در سیستم دارد. نتایج مشابهی نیز توسط دیگر محققین در این زمینه گزارش شده است [۸].

شکل ۳ نتایج حاصل از آزمون فتوکاتالیستی مربوط به تجزیه متیلن بلو در اثر تابش برای نمونه‌های CT-9 و CT-5 را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۲ بازه زمانی برای تابش نور فرابنفش را برای دو نمونه مشخص کرده است.



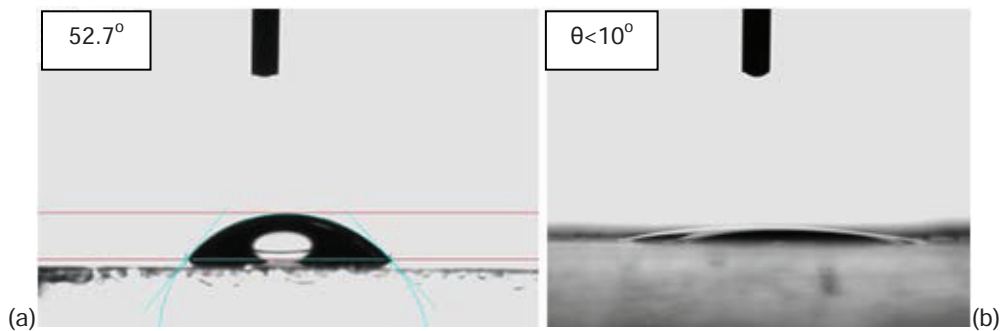
شکل ۳- آزمون فتوکاتالیستی مربوط به تجزیه متیلن بلو در اثر تابش را برای نمونه‌های (a) نمونه CT-5، (b) نمونه CT-9

جدول ۲- بازه زمانی مربوط به تابش نور UV برای نمونه‌های CT-5 و CT-9

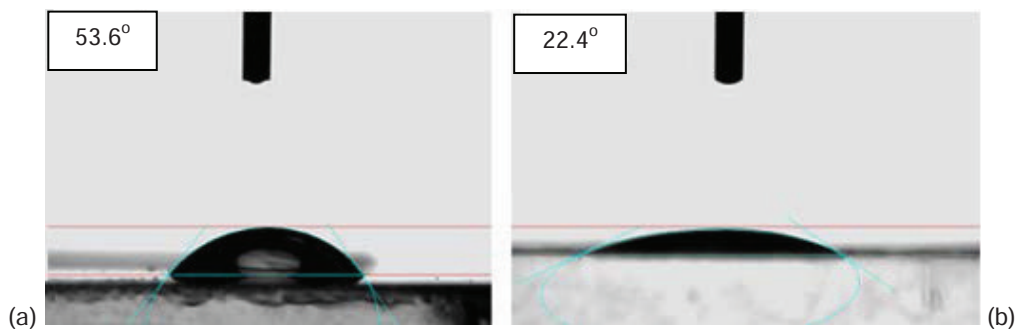
زمان	کد MB
طیف جذبی محلول ۱۰ میکرومولار متیلن بلو	MB
۶۰ دقیقه مجاورت محلول در تاریکی	MB 0
۱۵ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش	MB 1
۳۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش	MB 2
۴۵ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش	MB 3
۶۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش	MB 4

نمونه‌ها بعد از آنکه به مدت ۲۴ ساعت در اتاق تاریک قرار گرفتند، در بازه‌های مشخص شده (جدول ۲) تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفتند. منحنی‌های رسم شده بر اساس میزان جذب و تابش نور بوده‌است. نتایج آزمون نشان داد که برابر با انتظار، با گذشت زمان و عملکرد رفتار فتوکاتالیستی متیلن بلو شروع به تجزیه شدن کرد. نتایج مشابهی مربوط به تجزیه متیلن بلو توسط پژوهشگران دیگر برای موادی با خاصیت فتوکاتالیستی گزارش شده است. از نمودارهای بدست آمده در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که نمونه CT-5 در مقایسه با نمونه CT-9 محلول متیلن بلو را در بازه‌های زمانی مشابه، کمی بیشتر تجزیه کرده است [۹]. این امر به سبب بیشتر بودن تیتانات کبالت در ترکیب است که نشان می‌دهد تیتانات کبالت دارای خاصیت فتوکاتالیستی خوبی است. کامپوزیت شدن دی‌اکسیدتیتانیم و تیتانات کبالت با یکدیگر سبب تقویت این خاصیت در نمونه کامپوزیت CT-5 شده است.

شکل ۴ و ۵ به ترتیب زاویه ترشوندگی برای نمونه CT-5 و CT-9 را نشان می‌دهد. شیمی سطح مواد آبدوست اجازه تشکیل یک لایه آب بر روی سطح آن‌ها را می‌دهد. علاوه بر این، مواد آبدوست کشش سطحی بالایی دارند و این توانایی را دارند که با آب پیوند هیدروژی تشکیل دهند. برای بررسی پارامترهای آبدوست یا آبگریز بودن سطح یک لایه، باید مقدار زاویه تماس را اندازه‌گیری کرد. در حالت کلی برای قطره‌ای که روی سطح جامد قرار دارد زاویه تماس برابر با اندازه زاویه بین سطح جامد و خط مماس بر قطره در نقطه تماس با سطح است. فرآیند کار بدین صورت بود که ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در اتاق تاریک قرار داده شد، سپس نمونه‌ها به زیر دستگاه انتقال داده شدند و قطره آب بر روی سطح انداخته شد و زاویه قطره با سطح توسط دستگاه اندازه‌گیری شد. بعد از آن به مدت ۶۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش قرار گرفت و همین فرآیند مجدداً تکرار شد.



شکل ۴- زاویه ترشوندگی برای نمونه CT-5 در مدت زمان (a) صفر دقیقه بعد از اتاق تاریک، (b) ۶۰ دقیقه تابش



شکل ۵- زاویه ترشوندگی برای نمونه CT-9 در مدت زمان (a) صفر دقیقه بعد از اتاق تاریک، (b) ۶۰ دقیقه تابش

شکل ۴-۵ و ۵-۴ زاویه ترشوندگی قبل از تابش نور فرابنفش و شکل ۴-۵ و ۵-۴ زاویه ترشوندگی را پس از تابش نور فرابنفش نشان می‌دهد. بررسی نتایج حاصل نشان داد که بعد از تابش ۶۰ دقیقه‌ای نور UV، زاویه نمونه CT-9 از $53/6^\circ$ به $22/4^\circ$ کاهش پیدا کرد که نشان‌دهنده رفتار آبدوستی نمونه است، اما میزان 50% wt دی‌اکسیدتیتانیوم در نمونه CT-5 باعث رفتار فوق‌آبدوستی در این نمونه شد و زاویه قطره آب از $52/7^\circ$ به زیر 10° کاهش پیدا کرد. (دستگاه زوایای کمتر از 10° درجه را قادر به اندازه‌گیری نبود). بر این اساس نتیجه‌گیری شد که نمونه‌ها بعد از تابش نور فرابنفش رفتار آبدوستی داشتند و نتایج حاصل شده از زاویه‌ها در محدوده کار دیگر محققان در زمینه بررسی رفتار آبدوستی بوده است [۱۰].

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$ توسط پیش ماده‌های تیتانیوم ایزوپروپوکساید (TTIP) و استات کبالت با موفقیت به روش سل-ژل تولید شد. نتایج نشان دادند که فازها در دمای 600°C پس از مدت ۴ ساعت بطور کامل تشکیل شدند و ریزساختار نمونه‌ها کاملاً همگن و اندازه ذرات در ابعاد 35 تا 50 nm می‌باشند. زاویه

ترشوندگی نمونه CT-5 در مقایسه با نمونه CT-9 در مدت زمان تابش نور UV تغییر بیشتری داشت که دلیل آن می‌تواند مقادیر بیشتر دی‌اکسیدتیتانیم در ترکیب باشد. با این حال می‌توان بیان کرد که تیتانات کبالت نیز می‌تواند مانند دی‌اکسیدتیتانیم نسبت به تابش نور UV عکس‌العمل نشان دهد. همچنین در اثر تابش، هر دو نمونه باعث تجزیه محلول متیلن بلو شدند که بیانگر خاصیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها بود. از نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که دو نمونه نانوکامپوزیت از خود رفتار خود تمیزشونده بروز دادند.

مراجع

- [1] K. Buchel, H. H. Moretto, P. Woditsch, "Industrial inorganic chemistry", 2000, second ed., Wiley-VCH, Germany.
- [2] W. H. Yang, M. H. Kim, S. W. Ham, "Effect of calcination temperature on the low-temperature oxidation of CO over $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts", 2007, Catalysis Today, Vol.123, pp.94-103.
- [3] Y. Hu, H. L. Tsai, C. L. Huang, "Phase transformation of precipitated TiO_2 nanoparticles", 2003, Journal of Materials Science and Engineering, Vol.344, pp.209-214.
- [4] G. W. Zhou, D. K. Lee, Y. H. Kim, Ch. W. Kim, Y. S. Kang, "Preparation and Spectroscopic Characterization of Ilmenite-Type CoTiO_3 Nanoparticles", 2006, Bull. Korean Chem. Soc., Vol.27, pp.368-372.
- [5] M. Siemons, U. Simon, "Gas sensing properties of volume-doped CoTiO_3 synthesized via Polyol method", 2007, Sensors and Actuators B 126, pp.595-603.
- [6] Y. G. Joh, H.D.Kim, B.Y.Kim, S.I.Woo, S.H.Moon, J.H.Cho, E.C.Kim, D.H.Kim, "Effect of CoTiO_3 Formation on the Magnetic Properties of Co-Doped TiO_2 Rutile", Journal of the Korean Physical Society, 2004, Vol. 44, pp.360-364.
- [7] Y. J. Lin, Y. H. Chang, W. D. Yang, B. S. Tsai, "Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO_3 And CoTiO_3 Prepared By A Modified Pechini Method", 2006, Journal of non-crystalline Solids, Vol.352, pp.789-794.
- [8] Sh. H.Chuang, R. H.Gao, K. H.Gao, "Formation and Structural Characterization of Cobalt Titanate Thin Films", 2010, Journal of the Chinese Chemical Society, Vol.57, pp.1022-1026.
- [9] N. A. A, Barakat.M. H, Veziroglu. T. N, "Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO_2 photocatalysts", 2005, International journal of hydrogen Energy, Vol.30, pp.687-691.
- [10] A. Eshaghi, A. Eshaghi, "Self-cleaning properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ nano composite Thin Film", 2011, Bull Korean Chem. Soc. Vol.32, pp.3991-3995.

بررسی اثر نانو ذرات اکسید سریم بر چسبندگی لعاب به زیر لایه فلزی

بیبا اسماعیل زاده، مجید جعفری، مجتبی نصرافهانی

دانشکده مهندسی مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

مهندس بیبا اسماعیل زاده مؤلف اصلی این مقاله دانشجوی کارشناسی ارشد سرامیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد می باشد.

Bita.esmaeelzade@yahoo.com

چکیده: در این پژوهش، اثر نانوذرات اکسید سریم بر چسبندگی لعاب به زیر لایه فلزی مورد بررسی قرار گرفت. اکسید سریم با پیش ماده آمونیم سریم نیترات، اتانول، اسید استیک و آب دیونیزه، به روش سل-ژل سنتز شد. هم به صورت افزودنی به دوغاب لعاب و هم به صورت لایه میانی در فصل مشترک لعاب-فلز، استفاده شد. پودر و پوشش ایجاد شده با آنالیزهای XRD و SEM و FESEM مشخصه یابی شدند و برای بررسی چسبندگی لعاب، آزمون ضربه مطابق با استاندارد ASTM B916 انجام گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از اکسید سریم به عنوان افزودنی آسیاب به دوغاب لعاب باعث کاهش چسبندگی لعاب شده ولی استفاده از این اکسید به عنوان لایه میانی در فصل مشترک لعاب-فلز چسبندگی لعاب را بهبود خواهد داد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات اکسید سریم، نانوپوشش اکسید سریم، لعاب فلز، چسبندگی.

۱- مقدمه

چسبندگی لعاب های فلز (میناها) یکی از مهم ترین خصوصیات تعیین کننده کیفیت نهایی این پوشش ها است. پژوهش های زیادی در زمینه بررسی سازکارها و روش بهبود چسبندگی انجام شده و نظریه های مختلفی درباره علت چسبندگی لعاب به فلز بیان شده است.

نظریه الکتروولیت: در طول فرایند پوشش دادن به دلیل وجود الکتروولیت و همچنین اکسید فلزات نجیب تر از آهن مانند نیکل و کبالت، در زمینه فلزی پیل های گالوانیک موضعی تشکیل می شود که باعث خوردگی آهن و احیای اکسیدهای نام برده به شکل فلزی خواهد شد. در نتیجه، خلل و فرج های به وجود آمده در سطح فلز، یک اتصال مکانیکی را باعث می شود [۱].

نظریه لایه اکسید: تشکیل یک فاز سیلیکاتی از آهن واکنش کرده (بین فلز و لعاب) و ایجاد پیوستگی شیمیایی موضعی در نواحی مرز بین فلز پایه و پوشش، اتصال شیمیایی به وجود می آید [۱].

نظریه احیای هیدروژن: بر اساس این نظریه اکسید کبالت به عنوان یک واسطه عمل می کند، به این ترتیب که اکسید کبالت توسط هیدروژن به کبالت احیا می شود و کبالت حاصل، ایجاد اتصال بین لعاب و فلز را امکان پذیر می سازد [۱].

نظریه مکانیکی: بر اساس این نظریه علت چسبندگی، زبر و خشن شدن سطح فلز به واسطه عمل اسید هنگام اسید شویی است. در واقع ناهمواری ایجاد شده بر سطح فلز هنگام اسید شویی باعث چسبیدن لعاب به فلز می شود [۱].

نظریه دندریت: دندریت ها بلورهای هستند که معمولاً از فاز مذاب، محلول ها و یا مایعات غیر فلزی که فلزات در آن ها حل شده اند، متبلور می شوند. از واکنش اکسیدهای فلزی مانند اکسید کبالت با آهن زمینه و سپس احیای این اکسیدها به شکل فلزی خود، بلورهای مذکور تشکیل می شوند. بلورهای تشکیل شده با یک شبکه دندریتی شکل از سطح فلز پایه به سمت لعاب رشد کرده و به صورت مکانیکی فلز و پوشش را به هم متصل می کنند [۱].