



Saeed.m.dezfouli@gmail.com

مهندس مرساق دزفولی مؤلف اصلی این مقاله، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران می‌باشند.

مروری بر سنتز پوشش‌های هیبریدی و سرامیکی ضد خوردگی به روش سل-ژل

سعید مرساق دزفولی^۱، سعید باغشاهی^۱، علی شانقی^۲،
علی نعمتی^۱، هادی مرادی^۳

^۱ دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات تهران دانشکده مهندسی مواد

^۲ دانشگاه ملایر دانشکده فنی و مهندسی

^۳ دانشگاه تهران دانشکده مهندسی مواد

چکیده: پوشش‌های محافظ تهیه شده به روش سل-ژل دارای ویژگی‌های بارزی از جمله پایداری شیمیایی عالی، کنترل اکسیداسیون و مقاوم در برابر خوردگی می‌باشند و برای حفاظت از فلزات بر روی سطح آنها اعمال می‌شوند. علاوه بر این، روش سل-ژل روشی سازگار با محیط زیست است و پتانسیل جایگزینی با پوشش‌های سیمی کرومات که برای افزایش مقاومت به خوردگی فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد را دارا می‌باشد. همچنین روش سل-ژل دارای مزایای متعددی همانند پایین بودن هزینه‌ها، سهولت اعمال، پوشش‌دهی اشکال پیچیده و ایجاد پوشش‌های همگن با قابلیت کنترل ریزساختار است. در این تحقیق به نحوه آماده سازی، پیشرفت‌ها و کاربرد پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی اعمال شده بر روی بسترهای فلزی مانند فولاد و آلومینیوم به روش سل-ژل پرداخته و چالش‌های موجود در تولیدات صنعتی پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی تهیه شده به روش سل-ژل نیز به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: سل-ژل، پوشش‌های محافظ، مقاومت به خوردگی، بسترهای فلزی

۱- مقدمه

فلزات مانند آهن، آلومینیوم و آلیاژهای آنها در کاربردهای سازه‌ای، دریایی و هوا فضا استفاده می‌شود. این فلزات به دلیل ویژگی‌های فیزیکی مانند سختی و استحکام بالا نسبت به وزن خود مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما در محیط‌های خورنده و تهاجمی بسیار مستعد به خوردگی می‌باشند. خسارات ناشی از خوردگی سالیانه هزینه‌های زیادی را صرف خود کرده و این هزینه‌ها شامل استفاده از پوشش‌های محافظ (رنگ، آماده سازی سطح و ...)، بازرسی و تعمیر سطوح، سازه‌های خورده شده و دفع مواد زائد خطرناک می‌باشد. روشی عمومی برای حفاظت فلزات از خوردگی به کار بردن فیلم‌ها و یا پوشش‌های محافظ است، که خواص مورد نظر زیرلایه از طریق اصلاح شیمیایی پوشش، مانند مقاومت مکانیکی، مقاومت به خوردگی و ... حفظ می‌شود [۱]. مهمترین نکته در حفاظت از خوردگی فلزات وابسته به دو نوع فصل مشترک می‌باشد: ۱- فصل مشترک بین فلز و پوشش ۲- فصل مشترک بین پوشش و محیط. بنابراین کنترل واکنش‌ها بین فصل مشترک‌ها هنگامی که در حد ملکولی انجام پذیرد، می‌تواند تاثیر بالایی در حفاظت از خوردگی ایجاد شده توسط پوشش اعمالی داشته باشد. چندین تکنیک برای رسوب پوشش بر روی سطح فلزات از جمله رسوب فیزیکی از فاز بخار (PVD)، رسوب شیمیایی از فاز بخار^۱ (CVD)، رسوب الکتروشیمیایی، پاشش پلاسما و فرآیند سل-ژل وجود دارد. در این میان پوشش‌های سل-ژل دارای مزایای متعددی هستند.

چندین ویژگی مهم آنها به شرح زیر است: ۱- دما در فرایند سل-ژل پایین است و غالباً به دمای اتاق نزدیک است. بنابراین تبخیر حرارتی و تخریب گونه‌های محصور شده مانند بازدارنده‌های آلی،

¹ Chemical vapor deposition

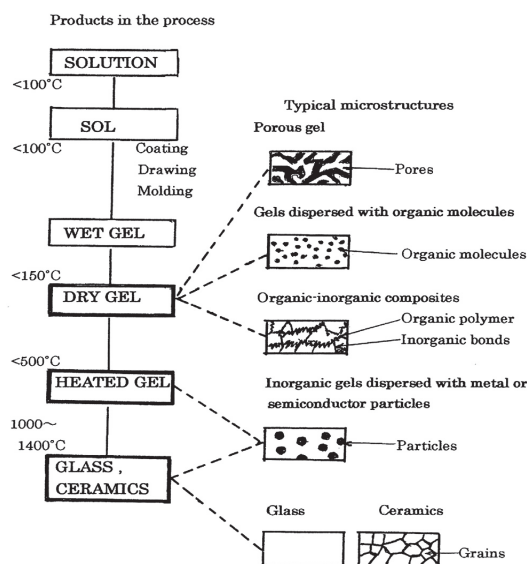
به حداقل می‌رسد. ۲- به دلیل استفاده از پیش ماده‌های مایع امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده و تولید فیلم‌های نازک بدون نیاز به پردازش و یا ذوب شدن امکان پذیر است. ۳- در این روش به دلیل استفاده از پیش ماده‌های با خلوص بالا و کنترل مواد آغازین، وجود ناخالصی‌ها حداقل بوده و این روش بدون ضایعات است.

در دهه‌های گذشته توان بالقوه پوشش‌های اعمال شده به روش سل-ژل به عنوان یک سیستم مقاوم به خوردگی بر روی بسترهای فلزی مورد بحث قرار گرفته است و از آن زمان، به میزان زیادی از پوشش‌های محافظ بر اساس روش سل-ژل استفاده شده است. در این تحقیق بطور خلاصه مواد شیمیایی اولیه در فرآیند سل-ژل معرفی و پس از آن بطور خلاصه پیشرفت و توسعه پوشش‌های محافظ سل-ژل بر روی بسترهای فلزی، مانند فولاد مورد بحث قرار خواهد گرفت [۲].

۲- پیشینه کلی از پوشش‌های سل-ژل

۱-۲ تاریخچه مختصری از شیمی سل-ژل

فرآیند سل-ژل یک روش سنتز شیمیایی است و در ابتدا برای تهیه مواد معدنی مانند شیشه و سرامیک استفاده می‌شد. علاقه‌مندی به روش سل-ژل، از اواسط دهه‌ی ۱۸۰۰، با تحقیقات بر روی سیلیکا ایزوپروپیل‌ها به وجود آمد. بررسی‌های اولیه نشان داده بود که هیدرولیز تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) با فرمول شیمیایی $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ تحت شرایط اسیدی، منجر به تولید ماده‌ی شیمیایی SiO_2 می‌شود. با این حال، به منظور جلوگیری از ترک خوردگی ژل‌ها، زمان‌های بسیار طولانی جهت خشک شدن آنها ضروری بود، که تا یک سال و یا حتی بیشتر به طول می‌انجامید و این موضوع سبب گردیده بود که این روش به لحاظ فنی کمتر مورد توجه قرار گیرد. تحقیقات گسترده‌ی صورت گرفته تا دهه‌ی ۱۹۲۰ به رفع مشکل پدیده‌ی رسوب‌دهی و رشد بلورها از ژل‌ها معطوف بود و حجم عظیمی از مقالات به ثبت رسیده در طی این دوران، در ارتباط با اصول فیزیکی و شیمیایی فرآیند سل-ژل می‌باشد. تا این که روی، توانست به سطح بسیار خوبی از همگنی شیمیایی در ژل‌های کلوتیدی، دست پیدا کند و روش سل-ژل در دهه‌ی ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ در سنتز بسیاری از کامپوزیت‌های جدید که تهیه‌ی آنها با روش‌های معمولی قابل انجام نبود، مورد استفاده قرار گرفت. مراحل فرآیند سل-ژل و نمونه‌هایی از ساختار میکروسکوپی محصولات نهایی در شکل ۱ نشان داده شده است. محصولات نهایی، ژل خشک، ژل گرم شده، شیشه و سرامیک‌ها هستند [۳-۴].



شکل ۱- مراحل فرآیند سل-ژل و ریز ساختار محصول نهایی را نشان می‌دهد [۳].

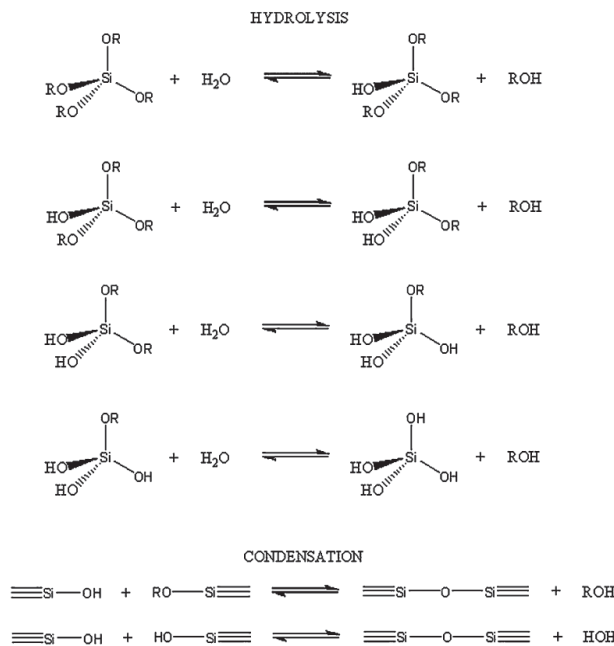
۲-۲ آماده سازی پوشش‌های سل-ژل

فرآیند سل-ژل^۱ می‌تواند به عنوان ایجاد یک شبکه اکسیدی با واکنش‌های کندانسه تدریجی از پیش ماده‌های مولکولی در یک

¹ Sol-Gel Process

محیط مایع توصیف شود. در واقع، دو راه برای آماده سازی پوشش‌های سل-ژل وجود دارد: ۱- روش معدنی و ۲- روش آلی است. روش معدنی شامل تکامل شبکه‌ها از طریق تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی (معمولا اکسیدها) و ژل شدن سل (سوسپانسیون کلوئیدی تشکیل شده از ذرات بسیار کوچک، ۱۰۰-۱ نانومتر) برای تشکیل یک شبکه در فاز مایع بصورت پیوسته است. اما روشی که به طور گسترده استفاده می‌شود روش آلی می‌باشد، که به طور کلی با یک محلول از فلز مونومریک یا آلکوکسید فلزی شروع می‌شود. پیش ماده‌های $M(OR)_n$ در الکل اضافه می‌شود. در اینجا، M نشان دهنده یک عنصر تشکیل دهنده شبکه، مانند Si, Ti, Zr, Al, Fe, B است و ... است و R یک گروه آلیکیل (C_xH_{2x+1}) است. به طور کلی، شکل گیری سل-ژل در چهار مرحله رخ می‌دهد:

۱- هیدرولیز ۲- کندانسسیون و پلیمریزاسیون مونومر به شکل زنجیره و ذرات ۳- رشد ذرات ۴- تراکم سازه پلیمری و به دنبال آن شکل‌گیری شبکه‌هایی که درون آن مایع قرار دارد و در نهایت بسته شدن گسترش یافته و ژل تشکیل می‌شود. در واقع واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، به طور همزمان در طی تمام مراحل فرآیند سل-ژل انجام می‌گیرد. بنابراین تمام قطعات حد واسط حاوی گروه‌های Si-OH و یا Si-OR می‌باشد. یک آلکوکسی سیلان مایع با افزودن آب و یک کاتالیزور (اسیدی یا بازی) هیدرولیز می‌شود. هر دو واکنش یعنی هیدرولیز و تراکم به مقدار pH (اسیدی یا بازی) بستگی دارد. بررسی‌های متعدد نشان داده است که تغییر در شرایط فرآیند، نظیر نسبت H_2O به Si، غلظت و نوع کاتالیزور، حلال، دما و فشار، می‌تواند مورفولوژی ژل و خواص محصول نهایی را تغییر دهد [۵].

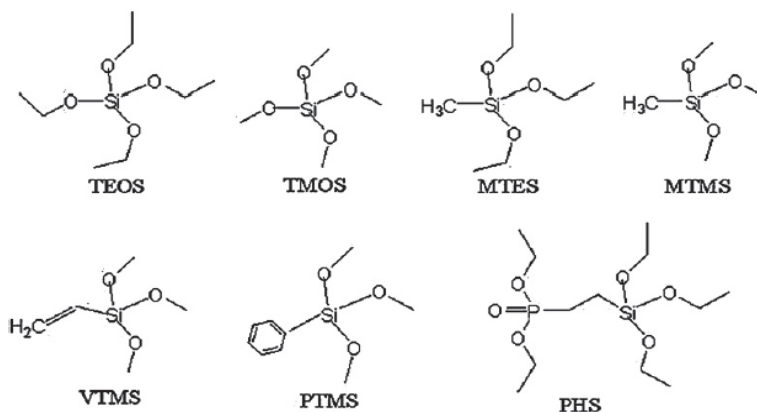


شکل ۲- مراحل هیدرولیز و تراکم را که در ساخت سیلیکا سل-ژل نقش دارند را نشان می‌دهد.

پوشش‌های سل-ژل را می‌توان بر روی یک بستر فلزی از طریق تکنیک‌های مختلف مانند غوطه‌وری و چرخشی اعمال کرد، که این دو روش پوشش‌دهی معمول‌ترین می‌باشند. پاشش [۶] و آبکاری [۷] نیز اخیرا مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما هر تکنیکی استفاده می‌شود، پس از رسوب پوشش، انقباض حجمی و انباشت تنش‌های داخلی قابل توجهی به دلیل مقدار زیاد تبخیر حلال‌ها و آب مشاهده می‌شود. معمولا پخت و عملیات حرارتی در پوشش‌های سل-ژل بسیار متفاوت است و بطور قابل ملاحظه‌ای بسته به میکروساختارهای مختلف، نیاز به کیفیت بالا دارد. آلکوکسیدهای فلزی مانند تیتانیوم، زیرکونیوم، قلع یا آلومینیوم واکنش بیشتری نسبت به آب، نسبت به آلکوکسی سیلان‌ها با توجه به الکترون‌گاتیویته پایین‌تر و اسیدیته لوئیس بالاتر دارند. اما با این وجود واکنش‌ها بسیار آرام می‌باشد. آلکوکسی سیلان‌ها، از جمله تترا اکسی سیلیکات $(\text{Si}(\text{OR})_4)$ و سیلیکات‌های اصلاح شده $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ یا $(\text{RO})_3\text{Si} \text{---} \text{R}' \text{---} \text{Si}(\text{OR})_3$ (R'n) پیش ماده‌های آلی-فلزی برای آماده سازی مواد هیبریدی توسط فرآیند سل-ژل می‌باشند [۵].

جدول ۱- نام شیمیایی و مخفف برخی از پیش ماده‌های آلکوکسی سیلان را ذکر کرده است.

مخفف	نام شیمیایی
TEOS	تترا اتیل اورتو سیلیکات
TMOS	تترا متیل اورتو سیلیکات
MTES	متیل تری اتوکسی سیلان
VTMS	وینیل تری متوکسی سیلان
PTMS	فنیل تری متوکسی سیلان



شکل ۳- ساختار شیمیایی برخی از پیش ماده‌های آلکوکسی سیلان را نشان می‌دهد.

۳- پوشش‌های سل- ژل محافظ در برابر خوردگی

۳-۱- پوشش‌های اکسید فلزی

فولادهای زنگ نزن به طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف صنعتی به دلیل خواص مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی آنها استفاده می‌شود. با این حال، آنها تمایل به خورده شدن در حضور یون‌های هالیدی را دارند. CeO_2 ، TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، SiO_2 و ... همگی دارای پایداری شیمیایی بسیار خوبی بوده و حافظت مؤثری نسبت به زیر لایه فلزی را فراهم می‌کند. SiO_2 می‌تواند اکسیداسیون و مقاومت در برابر خوردگی اسیدی را بهبود و از فلزات تحت دماهای مختلف با توجه به مقاومت خوب در دماهای بالا و مقاومت شیمیایی محافظت کند [۸]. پوشش ساخته شده SiO_2 بر روی فولاد زنگ نزن AISI 304 با استفاده از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان پیش ماده شیمیایی اعمال شده است. همچنین مشخص شده که پوشش، حاوی عناصر Si، O و Fe بوده و یک لایه واسط بین زیر لایه فولادی و لایه SiO_2 شکل گرفته است. پوشش‌های سیلیکا سل-ژل، همگن و آزاد از ترک بودند. نمونه‌ها در محلول NaCl ۳/۵٪ مورد آزمایش قرار گرفتند، و مشاهده شده که پتانسیل خوردگی افزایش یافته و چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است و عملکرد زیرلایه فولادی را در برابر خوردگی بهبود داده است [۹]. ZrO_2 دارای ضریب انبساط بالایی نزدیک به بسیاری از فلزات بالک دارد که می‌تواند از تشکیل ترک در طول فرایند پخت در دمای بالا جلوگیری کند [۱۰]. ZrO_2 همچنین پایداری شیمیایی خوب و سختی بالایی دارد که آن را به عنوان ماده‌ای با حفاظت خوب نشان می‌دهد [۱۱]. پوشش‌های ZrO_2 بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ با استفاده از پیش ماده آلکوکسید زیرکونیوم به روش سل-ژل تهیه شده است [۱۲]. رفتار خوردگی بستر فولاد زنگ نزن توسط منحنی پلاریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفته و مشاهده شده که پوشش‌های ZrO_2 طول عمر مواد را تقریباً هشت برابر در یک محیط بسیار تهاجمی افزایش می‌دهد. به منظور بهبود چسبندگی بین پوشش آلی محافظ و زیر لایه فلزی، پوشش ZrO_2 سل-ژل بر روی ورق فولاد کم کربن تهیه شده، سپس پوشش آلی پلی استر بر روی لایه ZrO_2 اعمال شده است [۱۱]. همچنین با اعمال فیلم‌های نازک ZrO_2 سل-ژل بر روی

ورق‌های فولاد مشاهده شده که لایه ZrO_2 تحت عملیات حرارتی در دمای $800^\circ C$ همگن و بدون ترک بوده و مقاومت در برابر خوردگی فولاد نیز افزایش قابل توجهی داشته است [۱۲].

TiO_2 دارای پایداری شیمیایی عالی، مقاومت حرارتی و هدایت الکترونی کمی بوده و خواص ضد خوردگی خوبی دارد. اما فیلم‌های TiO_2 خالص به طور عمده در شیمی کاتالیست استفاده می‌شود. فیلم‌های TiO_2 بسیار کمی به عنوان پوشش‌های محافظ بر روی زیر لایه فولادی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳]. همچنین GeO_2 نیز شرایط مشابهی با TiO_2 دارد، اگر چه به طور گسترده‌ای در صنعت اپتیک، شیمی کاتالیست، رنگدانه‌ها، ابررساناها و سنسورها استفاده می‌شود. سریم در پوشش‌های هیبریدی سل-ژل به عنوان بازدارنده خوردگی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴].

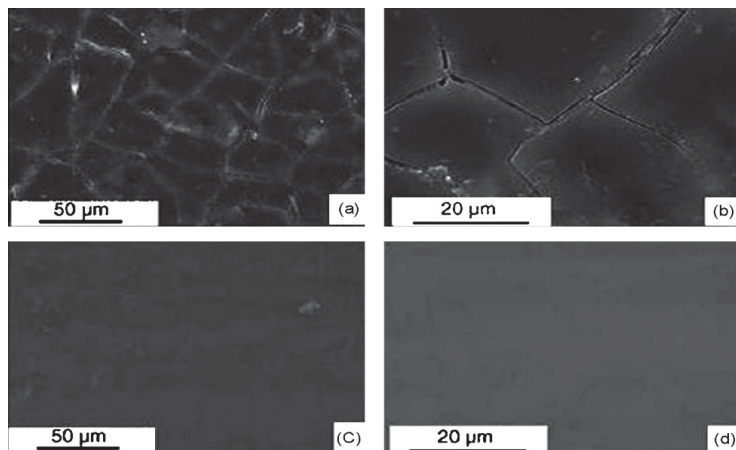
۲-۳-۲- پوشش‌های سل-ژل هیبریدی آلی- معدنی

با توجه به مطالعات فوق می‌توان گفت که پوشش‌های اکسید معدنی می‌توانند محافظ خوبی برای بسترهای فلزی باشند. اما هنوز اشکالات عمده‌ای در این پوشش‌ها وجود دارد.

از دیدگاه لایه‌های مقاوم در برابر خوردگی: ۱- فیلم‌های اکسیدی پوشش‌های ترد و ضعیفی هستند و رسیدن به لایه‌ای بدون ترک مشکل است. ۲- برای رسیدن به خواص خوب نیز دماهای نسبتاً بالایی ($400-800^\circ C$) اغلب مورد نیاز است [۴]. بنابراین جهت غلبه بر این محدودیت‌ها پوشش‌های سل-ژل هیبریدی مورد توجه قرار گرفتند [۸].

بسیاری از مواد آلی (پلیمریک / الیگومریک) با موفقیت در شبکه‌های معدنی با روش‌های مختلف مصنوعی گنجانیده شده است و به سه روش عمده با توجه به پیوندهای شیمیایی بین فازهای آلی و غیر آلی دسته‌بندی شده‌اند: ۱- ترکیب اجزای آلی به طور مستقیم به سیستم سل-ژل معدنی ۲- استفاده از گروه‌های عاملی موجود درون پلیمر / الیگومر برای واکنش جهت هیدرولیز پیش ماده‌های معدنی و در نتیجه ایجاد پیوندهای شیمیایی بین آن‌ها ۳- استفاده از آلکوکسی سیلان $R'_n Si(OR)_{4-n}$ به عنوان پیش ماده در فرایند سل-ژل.

پوشش‌های سل-ژل هیبریدی از پلی متیل متاکریلات (PMMA) و ZrO_2 بر روی فولاد زنگ نزن 316L اعمال شده است. رفتار ضد خوردگی پوشش‌ها در محلول H_2SO_4 0.5M از طریق منحنی پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش‌ها به عنوان لایه‌های مانع در برابر عوامل خوردنده عمل می‌کنند و افزایش طول عمر بستر را تا ۳۰ برابر می‌سازد [۸]. همچنین مشاهده شده که پوشش‌های هیبریدی TEOS-MAPTS یکنواخت و آزاد از ترک بوده در حالی که پوشش‌های معدنی خالص از TEOS دارای ترک‌های آشکار بر روی سطح (شکل ۴) می‌باشد [۱۵].



شکل ۴- مورفولوژی سطح پوشش‌های سل-ژل: (a) TEOS (b) TEOS با بزرگنمایی بیشتر (c) TEOS-MAPTS (d) TEOS-MAPTS با بزرگنمایی بیشتر [۱۶].

۳-۳- بازدارنده‌های دوپ شده با پوشش‌های سل-ژل

علاوه بر اجزای آلی در پوشش‌ها، بازدارنده‌ها نیز می‌توانند به سیستم سل-ژل اضافه شود که باعث افزایش مقاومت به خوردگی

بسترهای فلزی می‌شود [۱۴]. در پوشش‌های هیبریدی جهت حفاظت از سطح فولاد و آلومینیوم در برابر خوردگی می‌توان با اضافه کردن حدود ۲۰ درصد وزنی سریم استات به عنوان عامل بازدارنده خوردگی به سل ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان مقاومت در برابر خوردگی را افزایش داد. در پوشش‌های حاوی سریم که در معرض تست مه نمکی قرار گرفته‌اند طول عمر مفید فولاد از ۱۰~ ساعت به ۷۶۸~ ساعت، و پانل‌های آلومینیومی از ۴۰~ ساعت به ۱۴۴۰~ ساعت افزایش یافته است. از طریق مشاهده نتایج در پوشش‌های سل- ژل در لایه‌های فولاد، روشن است که پوشش‌های سل- ژل می‌توانند حفاظت موثری در برابر رسانه‌های خوردنده در شرایط کاری ارائه کنند، و در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی بسترهای فولادی بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود یافته است [۱۷].

۴- چالش‌ها و مطالعات آینده در پوشش‌های سل- ژل محافظ خوردگی

با توجه به مطالعات گسترده در دهه‌های گذشته در بررسی پوشش‌های تهیه شده به روش سل- ژل، سیستم‌های هیبریدی برای حفاظت در برابر خوردگی به سرعت در حال توسعه و بررسی هستند. اما در مجموع روش سل- ژل با بسیاری از مشکلات و چالش‌های تولیدات صنعتی در مقیاس بزرگ مواجه می‌باشد. مهمترین نکته در حفاظت از خوردگی فلزات وابسته به دو نوع فصل مشترک می‌باشد: ۱- فصل مشترک بین فلز و پوشش ۲- فصل مشترک بین پوشش و محیط. بنابراین کنترل واکنش‌ها بین فصل مشترک‌ها هنگامی که در حد ملکولی انجام می‌پذیرد، می‌تواند تاثیر بالایی در حفاظت از خوردگی ایجاد شده توسط پوشش اعمالی داشته باشد. بعلاوه مطالعات در زمینه تاثیر اضافه کردن پیش ماده‌های مختلف و افزودنی‌های کاربردی برای روند شکل‌گیری فیلم‌ها و عملکرد ضد خوردگی پوشش باید گسترش یابد. علاوه بر این، پارامترهای تشکیل سل (دما، pH، حلال، پیری سل و ...)، سینتیک هیدرولیز و تراکم، ژل شدن و پخت، تشکیل ترک و... همه برای درک کلی نظریه تشکیل فیلم در پوشش‌های سل- ژل و طراحی دقیق و کنترل ترکیب و خواص پوشش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

۵- نتیجه‌گیری

پوشش‌های سل- ژل محافظ در برابر خوردگی اعمال شده بر روی سطوح فلزی و آلیاژی می‌تواند مقاومت در برابر خوردگی را در محیط‌های خوردنده بهبود بخشد. همچنین پوشش‌های سل- ژل مقاوم در برابر خوردگی می‌توانند جایگزین پوشش‌های کروماته که دارای ترکیبات سمی است شود. همچنین علاوه بر مقاومت در برابر خوردگی، پوشش‌های سل- ژل دارای مقاومت به اکسیداسیون بالا، مقاومت به سایش خوب، مقاوم در برابر آب و بسیاری دیگر از خواص مفید را فراهم می‌کند. بعلاوه با مطالعات و تحقیقات بیشتر در زمینه فرایند سل- ژل می‌توان پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی تهیه شده به روش سل- ژل را گسترش داد.

مراجع

- [1] L. H. Hihara and Kentaro Kusada, "Corrosion of Bare and Coated Al 5052-H3 and Al 6061-T6 in Seawater" Department of Mechanical Engineering, September 17, 2011.
- [2] J.D.Wright, N. A. J. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications" CRC Press, OPA Overseas Publishers Association, 2001.
- [3] Sumio Sakka, "Sol-Gel Process and Applications" Professor Emeritus of Kyoto University, Japan.
- [4] L. L. Hench; J. K. West. "The Sol- gel Process" , Chem. Rev. 90, 33-72, 1990.
- [5] C. J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science" The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Harcourt Brace Jovanovich (Academic Press, Inc.), Boston, 1990.
- [6] R. Lopez Ibanez, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen , "Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel" Surface & Coatings Technology, V. 200, 2006, Pp. 6368-6372.
- [7] Yu-Jun Xue, Hong-Bin Liu, Ming-Ming Lan, Ji-Shun Li, Hang Li, "Effect of different electrodeposition methods on oxidation resistance of Ni-CeO₂ nanocomposite coating" Surface & Coatings Technology, V. 204, 2010, Pp. 3539-3545.
- [8] P. Galliano, J.J.D. Damborenea, M.J. Pascual, A. Duran, J "Sol-Gel Science" Technol. 13(1998) 723.
- [9] M. ATI K, "Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO₂ coatings" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 13 (1994) 1081-1085.
- [10] S. K. Tiwari, Manju Tripathi, Raghuvir Singh, "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild

- steel prepared by sol-gel method" Corrosion Science 63 (2012) 334–341.
- [11] L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films" Electrochimica Acta 46 (2001) 3715–3724.
- [12] M. Atik and M.A. Aegerter, "Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel" Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992) 813-819.
- [13] Sérgio Meth, Natali Savchenko, Maxim Koltypin, David Starosvetsky, Federico A. Viva, Alec Groysman, Chaim N. Sukenik. "Corrosion studies of stainless steel protected by a TiO₂ thin film deposited on a sulfonate-functionalized self-assembled monolayer" Corrosion Science 52 (2010) 125-129.
- [14] Hongwei Shi, Fuchun Liu, Enhou Han, "Corrosion behaviour of sol-gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy" Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 291–297.
- [15] A. Conde, J. D. Damborenea, A. Duran, M. Menning, J "Sol-Gel Science" Technol. 37 (2006) 79.
- [16] L. Jianguo, G. Gaoping, Y. Chuanwei, Surface. Coating. Technol. 200 (2006) 4967.
- [17] A. Pepe, M. Aparicio, A. Duran, S. Cere, J, "Sol-Gel Science" Technol. 39 (2006) 131