

مطالعه مقاومت خوردگی پوشش‌های نانو ساختار کاربید زیرکونیم

رویا روحانی^۱، هادی عادل خانی^{*۲}، محسن اسدی اسد آباد^۳، مجید منجمی^۱

^۱ گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران
^۲ پژوهشکده مواد و سوت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

^{*}hadelkhani@aeoi.org.ir

چکیده:

در این تحقیق پوشش‌های نانوساختار کاربید زیرکونیم (ZrC) بر روی زیرکونیم با روش الکتروولیز از نمک مذاب در دمای ۷۷۰°C در چگالی جریان‌های مختلف (210 mA/cm^2 و 120 mA/cm^2) تهیه شده است. مشخصه‌یابی پوشش‌ها با روش‌های طیف پراش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنج مادون قرمز‌تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. مطالعات خوردگی نمونه‌ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلولی حاوی بوریک اسید و لیتیم هیدروکسید با $\text{pH}=6.85$ انجام شد. ایجاد پوشش کاربید زیرکونیم با استفاده از روش‌های XRD و EDX تأیید گردید. نتایج نشان می‌دهد که ایجاد پوشش کاربید زیرکونیم در سطح زیرکونیم باعث افزایش مقاومت خوردگی و گستردگی ترشدن محدوده روئین شدگی آن می‌شود. چگالی جریان رسوب دهی الکتروشیمیایی تاثیر زیادی بر الکتروکریستالیزاسیون، ساختار و درنتیجه مقاومت خوردگی پوشش کاربید زیرکونیم دارد. به طوری که پوشش تهیه شده در چگالی جریان 210 mA/cm^2 کمترین سرعت خوردگی را از خود نشان می‌دهد. این رفتار متأثر از ساختار نانومتری این پوشش به دلیل پیوستگی ذرات کاربید زیرکونیم و عدم وجود ترک در ساختار پوشش است.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۳۹۵/۴/۶
 پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۳۰

کلید واژه:

پوشش کاربید زیرکونیم، الکتروولیز،
 نمک مذاب، الکتروکریستالیزاسیون،
 مقاومت خوردگی، XRD

آن در امان نمی‌باشد [۱-۳].

استفاده از پوشش‌های فلزی، معدنی، آلی و کامپوزیتی در سطح فلز با هدف افزایش مقاومت خوردگی فلزات بسیار معمول است. در این میان، پوشش‌های کاربیدی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد مانند سختی و نقطه ذوب بالا و پایداری شیمیایی مناسب مورد توجه زیادی قرار گرفته شده است. کاربید زیرکونیم (ZrC) یکی از کاربیدهای فلزی است

۱- مقدمه

زیرکونیم وآلیاژهای آن به عنوان یک انتخاب بسیار مناسب در صنایع مختلف، به ویژه در راکتورهای اتمی به عنوان غلاف سوت، مورد استفاده قرار می‌گیرد. همانند سایر فلزات که در محیط خورنده دچار خوردگی می‌شوند، زیرکونیم وآلیاژهای آن نیز از خوردگی و صدمات ناشی از



انتخاب شرایط مناسب، تعادلی بین دانه‌زایی و رشد دانه‌ها برقرار شود. چگالی جریان اعمالی در طول فرایند الکترولیز بر ارجحیت هر یک از این دو پدیده شدیداً اثر دارد. به طوری که در چگالی جریان کم، ارجحیت با رشد دانه و در چگالی جریان بالا، ارجحیت با دانه زایی است. بنابراین با انتخاب چگالی جریان می‌توان بر خواص پوشش کاربید زیرکونیم تأثیر گذاشت [۱۴-۱۶].

در این تحقیق با استفاده از روش الکترولیز در نمک مذاب حاوی $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KF , NaF , Na_2CO_3 , ZrO_2 چگالی پوشش کاربید زیرکونیم در دو چگالی جریان ایجاد و اثر حضور پوشش و چگالی جریان الکترولیز بر مورفولوژی و مقاومت خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه شامل سدیم فلورید (NaF), پتاسیم فلورید (KF), زیرکونیم اکسید (ZrO_2) سدیم تترابورات ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) و سدیم کربنات ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) با درجه خلوص آزمایشگاهی برای حمام الکترولیز بر اساس نسبت ترکیبی جدول ۱ استفاده شده است. در این حمام منبع کربن برای کاربید زیرکونیم و سایر نمک‌ها مانند سدیم فلورید (NaF), پتاسیم فلورید (KF) و سدیم تترابورات ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) به عنوان تأمین کننده هدایت الکتریکی نمک مذاب، در نظر گرفته شده و ترکیب حمام بر اساس پژوهشی که به روش‌های تهییه کاربید فلزات اشاره نموده انتخاب شده است [۱۳].

که به دلیل نقطه ذوب بالا (3550°C), سختی زیاد، مقاومت در برابر سایش، هدایت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی و مقاومت خوردگی مناسب، به عنوان یک گزینه مطرح برای ایجاد پوشش‌های مقاوم به خوردگی مطرح است [۴-۷]. برای تهییه کاربید زیرکونیم از روش‌ها مختلف مانند رسوب بخار شیمیایی (CVD)، سل-تل، روش غوطه‌وری در نمک مذاب و روش الکترولیز از نمک مذاب استفاده می‌شود [۱۳-۱۴].

در روش الکترولیز از نمک مذاب، با انتخاب یک الکترولیت مناسب متشکل از نمک‌های مختلف در دمای بالا و اعمال چگالی جریان مشخص بر قطعه زیرکونیم (به عنوان کاتد) پوشش کاربید زیرکونیم در سطح قطعه ایجاد می‌شود. نمک‌های بکار رفته حاوی نمک زیرکونیم (تأمین کننده زیرکونیم)، نمک کربنات (تأمین کننده کربن) و نمک‌های تأمین کننده هدایت الکتریکی الکترولیت مذاب می‌باشند. چگالی جریان، زمان الکترولیز، حضور مواد افزودنی و ترکیب الکترولیت (نمک مذاب) از جمله عوامل موثر بر الکتروکریستالیزاسیون^۱ و در نتیجه کیفیت پوشش کاربیدی حاصل می‌باشند [۱۳]. الکتروکریستالیزاسیون عبارتست از مرحله‌ای که اتم‌های فرآورده واکنش‌های الکترولیز با قرار گرفتن در کنار یکدیگر، شبکه‌ای دو یا سه بعدی را ایجاد و ساختار نهایی پوشش را در فرایند پوشش دهی الکتروشیمیایی تشکیل می‌دهند. الکتروکریستالیزاسیون تحت تأثیر هم زمان دو پدیده دانه‌زایی و رشد دانه است و بر مورفولوژی نهایی و خواص پوشش تأثیر گذار است. در فرایند پوشش دهی الکتروشیمیایی، سعی بر این است با

^۱ Electrocrytallization



جدول ۱ - مواد مورد استفاده جهت تهیه حمام نمک مذاب الکترولیز

نام مواد	ZrO ₂	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	NaF	KF	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
درصد وزنی (%)W/W	1.58	33.84	18.44	13.55	32.59

طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه^۴ (FTIR) مدل VEATOR22، ساخت شرکت BRUKER استفاده شد. آزمایش‌های خوردگی نمونه‌ها با استفاده از یک الکتروود مرجع نقره-کلرید نقره (Ag/AgCl) و یک الکتروود کمکی پلاتین و به روش پلاریزاسیون دینامیک در ۱۰۰ میلی لیتر محلول حاوی بوریک اسید (H₃BO₃, 1000 ppm) لیتیم هیدروکسید (LiOH, 3.5 ppm) در محدوده pH=6.85 پتانسیل V ۱.۵-۲.۵-۱.۵-۲.۵-۱.۵-۲.۵ نسبت به الکتروود نقره-کلرید نقره (Ag/AgCl)، با سرعت اسکن ۱ mVs^{-۱} توسط دستگاه گالوانوستات-پتانسیوستات Auto Lab انجام شد. دلیل انتخاب این محلول آن است که دارای ترکیب شیمیایی مشابه با سیال خنک کننده راکتورهای اتمی آب تحت فشار^۵ است [۳]. جهت استخراج اطلاعات مرتبط با خوردگی از رابطه Stern-Geary (رابطه ۱) استفاده گردید:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c) \times R_p} \quad (1)$$

در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون (Ω/cm^2)، i_{corr} چگالی جریان خوردگی و β_a و β_c به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی است. شیب‌های تافل آندی و کاتدی با رسم مماس‌هایی بر روی قسمت‌های خطی منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی (محدوده $mV \pm 20$) اطراف پتانسیل خوردگی، E_{corr} محاسبه می‌گردد.

⁴ Fourier transform infrared spectroscope (FTIR)

⁵ Pressurized Water Reactor (PWR)

سل الکترولیز شامل یک بوته پلاتینی (به عنوان آند) و میله زیرکونیمی با سطح $\sim 3 cm^2$ (به عنوان کاتد) بوده که در داخل یک کوره در دمای $773^\circ C$ و تحت اتمسفر آرگون قرار گرفته است. فرایند الکترولیز با کمک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) در دو چگالی جریان ($380 mA/cm^2$ و $120 mA/cm^2$) انجام شد. بر حسب چگالی جریان اعمالی نمونه‌ها به صورت ZrC-380 و ZrC-120 به گونه‌ای انتخاب گردید که در کلیه نمونه‌ها میزان کولن مصرفی برابر باشد. انتخاب دو چگالی جریان با هدف مطالعه اثر میزان چگالی جریان بر فرایند الکتروکریستالیزاسیون (دانه‌زایی و رشد دانه‌ها) است.

نمونه‌ها بعد از اتمام الکترولیز از حمام خارج شده و مشخصه‌یابی (بررسی مورفولوژی، ساختار کریستالی و طیف مادون قرمز) و مطالعات خوردگی بر روی آن‌ها انجام شد. مورفولوژی و آنالیز کمی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، مدل EV018، ساخت شرکت ZEISS، مجهر به سامانه طیف سنج تفکیک انرژی پرتو ایکس^۲ (EDX) انجام شد. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۳ (XRD)، مدل STIDY-MP، ساخت شرکت STOE و مجهز به پرتو ایکس CuK α ($\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) از یک دستگاه تهیه شد. برای تهیه طیف مادون قرمز (IR) از یک دستگاه

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

³ X-ray Diffractometer (XRD)



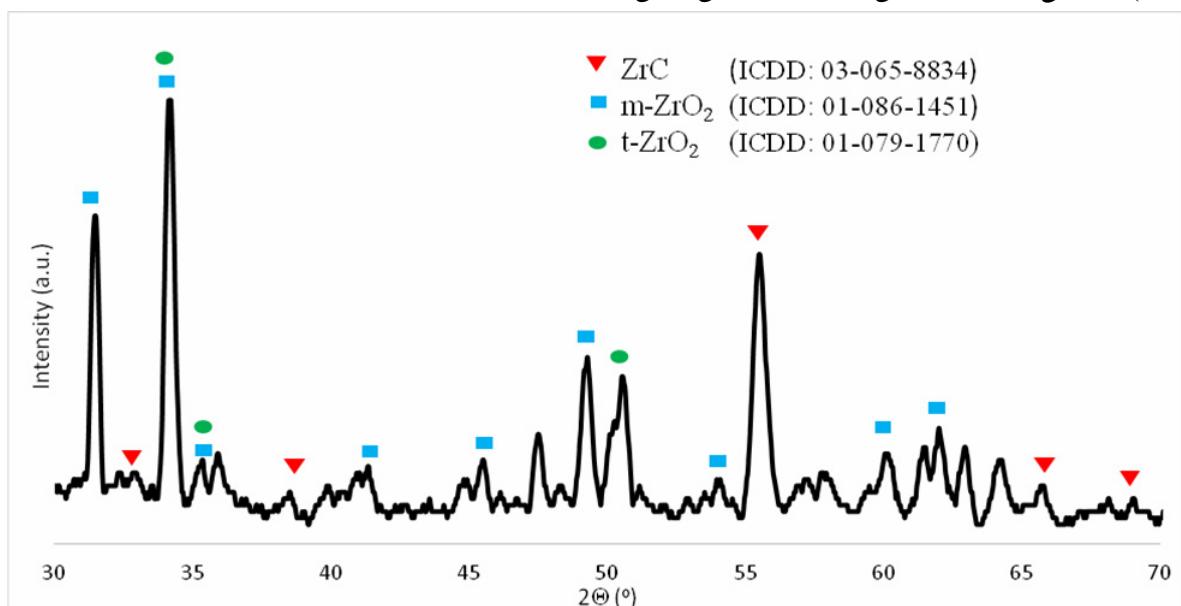
ترمودینامیکی زیرکونیم برای واکنش با اکسیژن است که علی‌رغم استفاده از گاز آرگون در زمان الکترولیز، اکسید زیرکونیم در زمان آماده سازی و یا الکترولیز در سطح نمونه‌ها تشکیل می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پیک مربوط به کاربید زیرکونیم در موقعیت‌های $2\theta = 32.6, 38.5, 55.5, 65.8, 69.1^\circ$ نشان از تشکیل صفحات بلوری ZrC در این نمونه است [۱۷-۱۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاییدیه تشکیل کاربید زیرکونیم

XRD - ۱-۱-۳

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های کاربید زیرکونیم بر روی زیرکونیم با پوشش کاربیدی (نمونه ZrC-120) در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص در الگوهای پراش پرتو ایکس، با زیرکونیای تتراگونال ($t\text{-ZrO}_2$) و منوکلینیک ($m\text{-ZrO}_2$) و کاربید زیرکونیم (ZrC) منطبق است. تشکیل ZrO_2 به دلیل میل

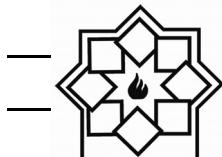


شکل ۱- الگوهای پراش اشعه X (XRD) پوشش کاربید زیرکونیم (نمونه ZrC-120)

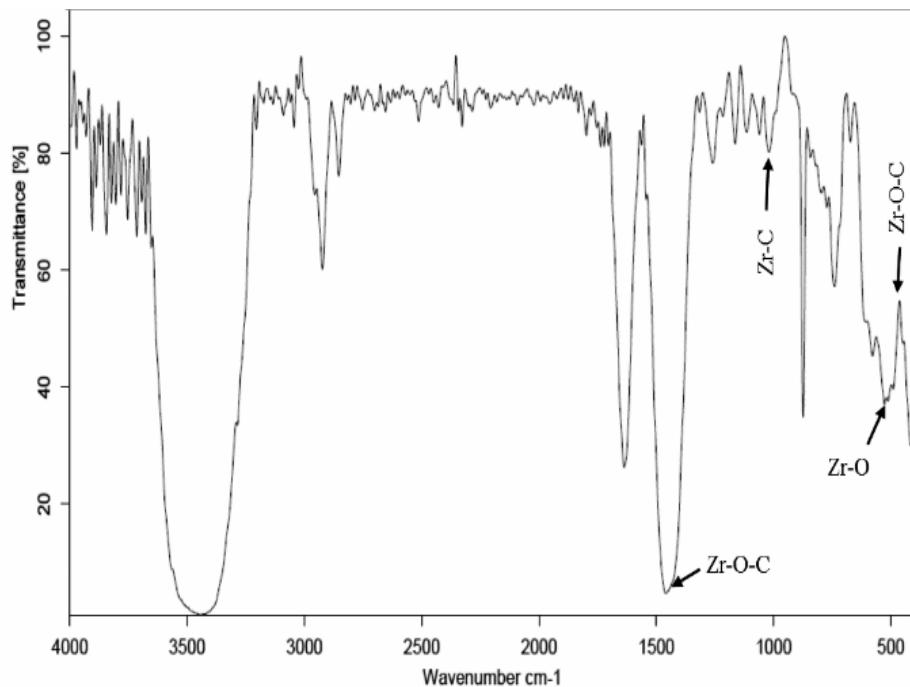
پیک را می‌توان به عنوان نشانه خوبی از تشکیل کاربید زیرکونیم به واسطه فرایند الکترولیز از نمک مذاب در سطح زیرکونیم دانست. سایر پیک‌های مرتبط با زیرکونیم در طیف FTIR عبارتند از پیک مربوط به پیوند C-O-C در موقعیت‌های 1059 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 554 cm^{-1} و 462 cm^{-1} در دو موقعیت 861 cm^{-1} و مربوط به پیوند O-Zr-O در

FTIR - ۲-۱-۳

شکل ۲ طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه پوشش کاربید زیرکونیم را نشان می‌دهد. بر اساس مراجع ZrC دارای یک پیک شاخص در محدوده‌ای $1055\text{-}1075 \text{ cm}^{-1}$ است. در نمونه ZrC-120 این پیک در 1064 cm^{-1} و در نمونه ZrC-380 در 1059 cm^{-1} مشاهده شده است. حضور این



[۲۰-۲۳] $1600\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ (Zr-C-O) در محدوده 519 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند زیرکونیم اکسی کاربید



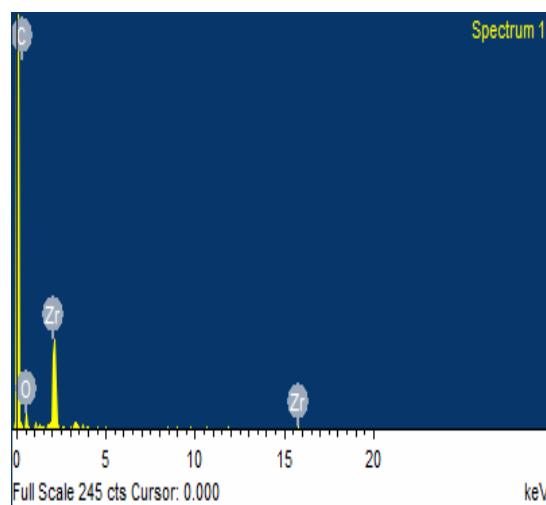
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پوشش کاربید زیرکونیم

۲-۳- مطالعات خوردگی

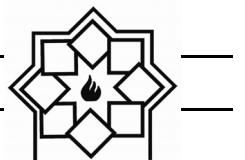
منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های زیرکونیم با پوشش کاربید زیرکونیم و نمونه بدون پوشش در شکل ۴ به نمایش درآمده است. اطلاعات مرتبط با خوردگی شامل، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) و سرعت خوردگی (CR) از منحنی‌های پلاریزاسیون استخراج و در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این منحنی‌ها، دو رفتار کاهش سرعت خوردگی و افزایش رفتار روئین شدگی در حضور پوشش کاربید زیرکونیم قابل توجه است. بر اساس این منحنی مشخص می‌شود که نمونه زیرکونیم بدون پوشش رفتار روئین شدگی دارد. با ایجاد پوشش کاربیدی در سطح زیرکونیم دو اتفاق به صورت هم زمان می‌افتد اولاً جریان روئین شدگی به مقادیر کمتر انتقال می‌یابد. دوماً محدوده پتانسیل روئین

EDX -۳-۱-۳

آزمون طیفسنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) از نمونه‌ها نیز تشکیل کاربید زیرکونیم طی فرایند الکتروولیز را تأیید می‌کند. در شکل ۳ نتایج این آزمون به نمایش در آمده است.

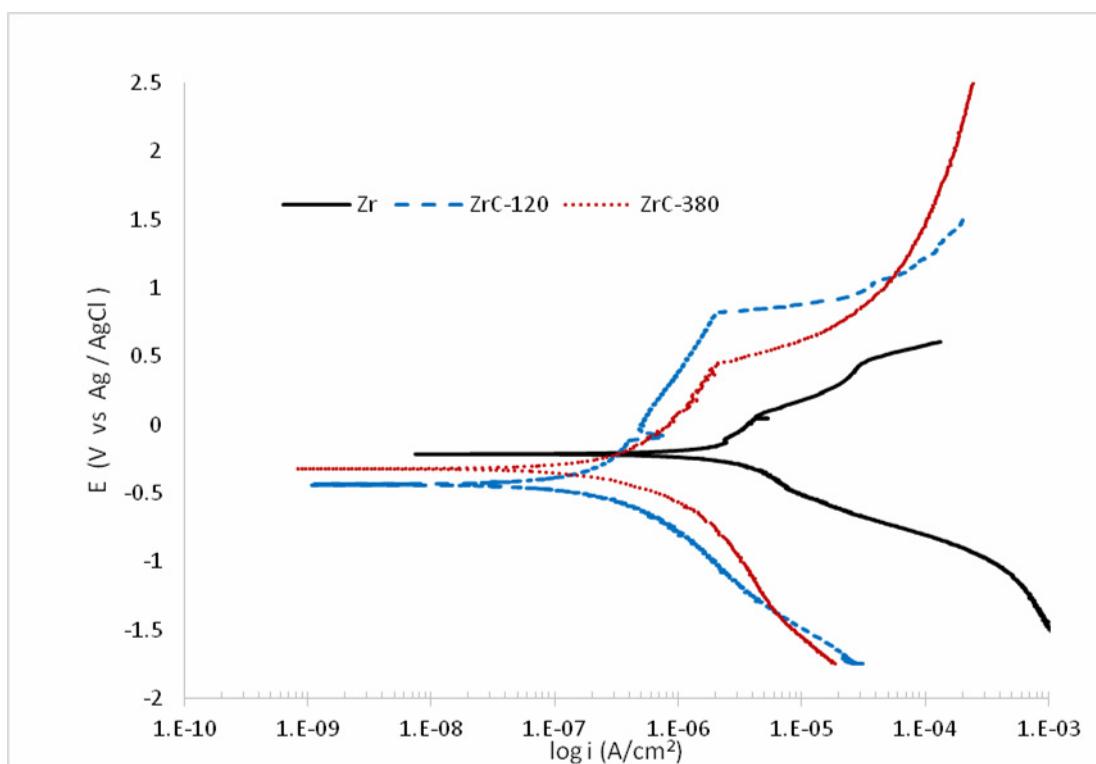


شکل ۳- طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)



فرایند روئین شدگی می‌توان به مقاومت پوشش در برابر عوامل خورنده و یکنواخت بودن پوشش اشاره نمود. پوشش کاربید زیرکونیم به عنوان یک ماده مقاوم به عوامل خورنده دارای شرط اول است. بنابراین در حضور این پوشش جریان روئین شدگی کاهش می‌یابد. در صورتی که این پوشش به صورت یکنواخت روی سطح زیر لایه قرار گیرد، این توانایی را دارد که یک منطقه روئین گستردگی در منحنی پلاریزاسیون را نشان بدهد [۲۴-۲۵].

شدگی به شدت گسترش پیدا می‌کند به طوری این محدوده برای Zr برابر با ~ 270 mV، برای ZrC-120 برابر با ~ 1100 mV و برای ZrC-380 برابر با ~ 600 mV است. هم چنین منطقه روئین شدگی در حالت وجود پوشش کاربیدی مشخص تر شده است. این دو رفتار (که در حضور پوشش کاربید زیرکونیم، سرعت خوردگی کاهش یافته و منطقه روئین شدگی گسترده تر شده) نشان از رفتار به عنوان یک لایه روئین کننده و محافظ در برابر خوردگی برای زیرکونیم در محلولی شبیه به سیال خنک کننده راکتور



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون برای نمونه زیرکونیم بدون پوشش (Zr) و نمونه ای پوشش دار ZrC-120 و ZrC-380

مقاومت خوردگی بیشتر و محدوده پتانسیل روئین شدگی گستردگی نسبت به ZrC-380 (پوشش تهیه شده در چگالی جریان بیشتر) از خود نشان می‌دهد. ضخامت و مورفولوژی پوشش از جمله عوامل مهم و تأثیر گذار بر

نکته مهم این است که چگالی جریان الکترولیز در زمان ایجاد پوشش، تأثیر قابل توجهی بر کیفیت و کمیت این دو رفتار دارد. به طوری که در بین این دو پوشش، نمونه ZrC-120 (پوشش تهیه شده در چگالی جریان کمتر)



زیرکونیم تقریباً یکسان است. بنابراین عامل دیگر، یعنی تفاوت در مورفولوژی پوشش‌ها است که بر رفتار خوردگی پوشش‌ها (سرعت خوردگی و محدوده پتانسیل روئین شدگی) تأثیر گذاشته است.

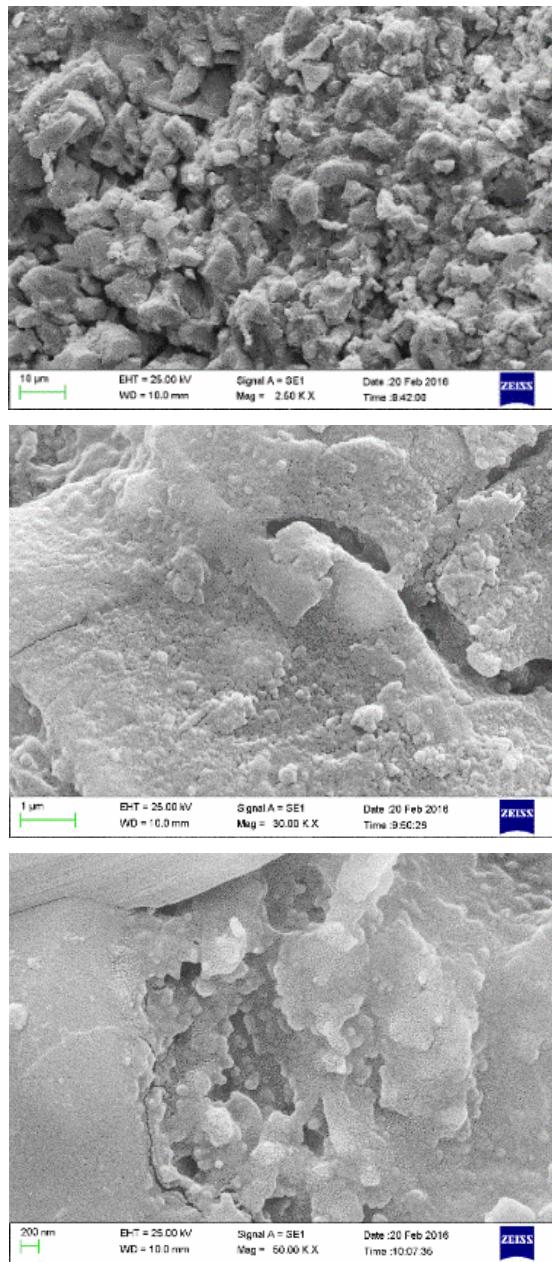
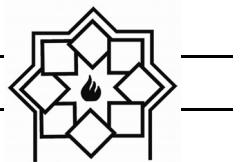
رفتار خوردگی یک پوشش می‌باشد [۱۴]. با تهیه تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها، خامت پوشش‌ها اندازه‌گیری و نتایج آن در جدول ۲ ارائه گردید. مشاهده می‌شود که در هر دو نمونه، خامت پوشش کاربید

جدول ۲- اطلاعات خوردگی برای دو پوشش و نمونه بدون پوشش، و اندازه ذرات، خامت پوشش و سرعت پوشش دهی کاربید زیرکونیم برای دو پوشش

ZrC-380	ZrC-120	Zr	نمونه
-465	-489	-259	(mV vs Ag/AgCl)
5.33×10^4	9.17×10^4	2.21×10^4	(Ω/cm^2) مقاومت پلاریزاسیون
0.065	0.043	0.061	($-\beta_c$ V/dec) شبکه کاتدی
0.052	0.036	0.053	(β_a V/dec) شبکه آندی
4.15×10^{-4}	2.11×10^{-4}	1.63×10^{-3}	سرعت خوردگی (mm/year) CR
69	81	--	متوجه اندازه ذرات ZrC (nm)
93.14	95.64	--	ضخامت متوسط (μm)
11.4	12.8	--	سرعت پوشش دهی nm/C

SEM با مقیاس $10 \mu m$ دو پوشش کاربید زیرکونیم که در دو چگالی جریان مختلف تهیه شده‌اند قابل مشاهده است. در نمونه ZrC-120 که دارای چگالی جریان کمتر است، مشاهده می‌شود که اندازه متوسط ذرات کاربید زیرکونیم حداکثر مقدار است (81 nm) که نشان از شرایط مناسب‌تر برای رشد دانه‌ها دارد. با افزایش چگالی جریان از ارجحیت رشد دانه کاسته شده و پدیده دانه‌زایی غالب می‌شود [۱۶-۱۴]. به طوری که در نمونه ZrC-380 اندازه ذرات کاربید زیرکونیم تا حدود 69 nm کاهش می‌یابد. نکته مهم این است که یک پوشش با خواص مناسب زمانی حاصل می‌شود که تناسب بین دانه‌زایی و رشد دانه به وجود آید. بر اساس تصاویر SEM در مقیاس $1\mu m$ و $200nm$ مشاهده می‌شود که در نمونه ZrC-120 به دلیل ارجح بودن رشد ذرات

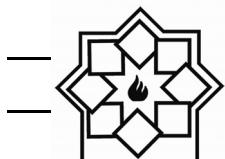
در شکل ۵ و ۶ تصاویر SEM پوشش‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان، اندازه ذرات (قطدرات) کاهش یافته است. برای توجیه این رفتار باید به الکتروکریستالیزاسیون توجه شود. همان‌طور که گفته شد، یکی از عوامل موثر بر الکتروکریستالیزاسیون و غالب شدن دانه‌زایی یا رشد دانه‌ها چگالی جریان اعمالی است. به طوری که در چگالی جریان کم، ارجحیت با رشد دانه و در چگالی جریان بالا، ارجحیت با دانه‌زایی است. در فرایند پوشش دهی الکتروشیمیایی سعی بر این است که با انتخاب چگالی جریان مناسب، شرایط به گونه‌ای باشد که بعد از دانه‌زایی اولیه در سطح الکترود، کلیه دانه‌ها با سرعت یکسان رشد نموده، تا در نهایت پوششی یکنواخت تر به دست آید. این رفتار در مقایسه تصاویر



شکل ۵- تصویر SEM از نمونه ZrC-120

(نسبت به دانه‌زایی) ذرات کاربید زیرکونیم به صورت صفحه‌ای رشد می‌کنند. با رسیدن این صفحات به یکدیگر حالت هم پوشانی بین صفحات به وجود آمده و در نتیجه احتمال رسیدن الکتروولیت خورنده به سطح فلز کاهش یافته در نتیجه سرعت خوردگی در این نمونه کمتر خواهد بود ($CR=2.11\times10^{-4}$ mm/year). اما در نمونه ZrC-380 به دلیل ارجح بودن دانه‌زایی، حالت آگلومره شدت ذرات بیشتر است. در این حالت هم پوشانی لازم بین ذرات بوجود نیامده و همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود احتمال ایجاد ترک یا شکاف در نمونه‌ها وجود دارد. این شکاف موجب دسترسی بیشتر الکتروولیت به سطح زیرلایه و در نتیجه افزایش سرعت خوردگی این نمونه نسبت به نمونه ZrC-120 خواهد شد ($CR=4.15\times10^{-4}$ mm/year).

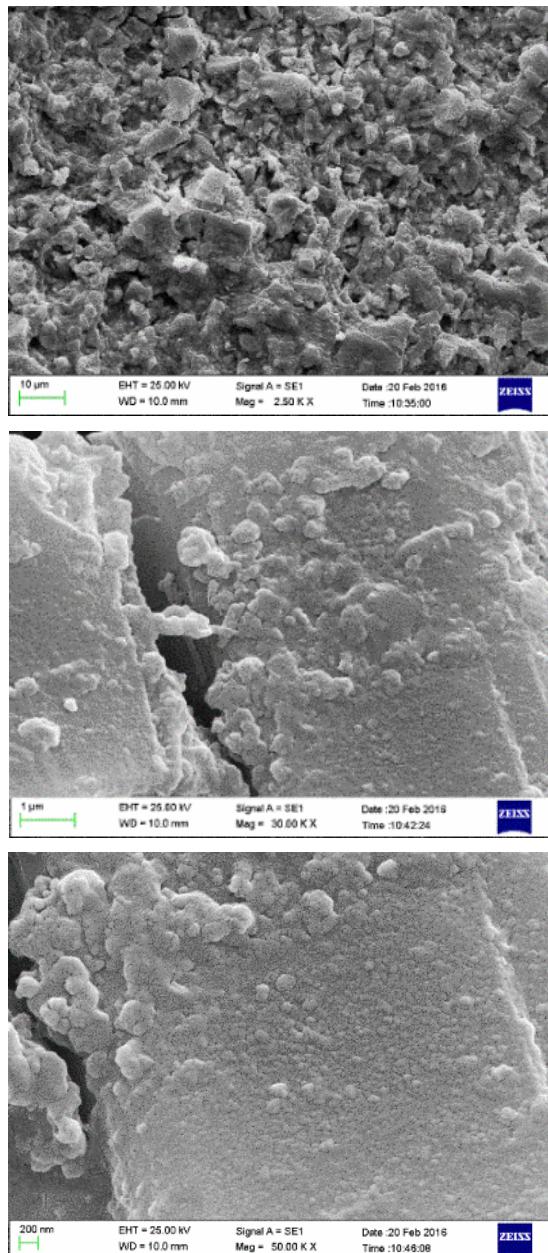
مقایسه مقاومت پلاریزاسیون این نمونه تأیید کننده میزان دسترسی الکتروولیت به سطح زیر لایه به دلیل وجود یا عدم وجود ترک در پوشش است. به طوری که بر اساس جدول ۲، نمونه ZrC-120 با مقاومت پلاریزاسیون 2.75×10^5 Ohm/cm² نشان از دسترسی سخت الکتروولیت به سطح ZrC-Zr لایه به دلیل یک پارچه بودن پوشش و در نمونه ZrC-380 با مقاومت پلاریزاسیون کمتر (1.60×10^5 Ohm/cm²) نشان از دسترسی آسان تر الکتروولیت به سطح زیر لایه به دلیل وجود ترک در ساختار پوشش است.



باعث می‌شود که در سطح فلز دانه‌های بزرگ همانند یک پوشش پیوسته با ضخامت بالاتر عمل کنند. این پیوستگی دسترسی الکتروولیت به زیر لایه (Zr) را محدود می‌کند. در نتیجه این نمونه سرعت خوردگی کمی داشته و هم چنین در محدوده وسیعی از پتانسیل رفتار روئین شدگی از خود نشان می‌دهد. اما در نمونه ZrC-380 شرایط برای دانه‌زایی مهیا تر است بنابراین، این نمونه با تعداد زیادی از دانه‌ها روبرو هست که پیوستگی لازم را به یکدیگر نداشته و همان‌طور که اشاره شد این امر با کاهش مقاومت خوردگی و محدوده روئین شدگی برای این نمونه نسبت به ZrC-120 همراه است.

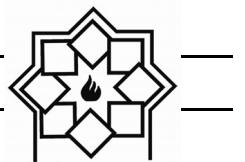
۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌هایی بر پایه نانو ذرات کاربید زیرکونیم (ZrC) که با استفاده از روش الکتروولیز از نمک مذاب حاوی سدیم فلورید (NaF)، پتانسیم فلورید (KF)، زیرکونیم اکسید (ZrO_2) و سدیم کربنات سدیم تترابورات ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) و سدیم کربنات $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، بر روی قطعه زیرکونیم تهیه شده‌اند. این پوشش‌ها باعث افزایش مقاومت خوردگی و افزایش منطقه روئین شدگی شوند. نتایج نشان می‌دهد که چگالی جریان الکتروولیز تاثیر قابل توجه‌ای بر ساختار نانومتری پوشش، اندازه دانه‌ها، یکنواختی و میزان ترک موجود در پوشش دارد. نتیجه این تأثیرات در رفتار خوردگی پوشش کاربید زیرکونیم مشاهده می‌شود. به طوری که در نمونه‌ای که در چگالی جریان کمتر الکتروولیز به دست آمده (ZrC-120) به دلیل رشد بیشتر دانه‌ها و همپوشانی دانه‌ها، ترک و شیار در پوشش کاهش می‌یابد. در نتیجه امکان دست‌یابی الکتروولیت



شکل ۶- تصویر SEM از نمونه ZrC-380

با توجه به میزان افزایش ضخامت پوشش (بر حسب نانومتر) در هر کولن (nm/C) برای دو نمونه که در جدول ۲ ارائه شده است. در حالت کلی می‌توان گفت که در ZrC-120 به دلیل شرایط مناسب‌تر از نظر رشد دانه‌ها، مشاهده می‌شود که اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر است و این امر



CARBIDE AND ZIRCONIUM DIBORIDE” Revue Roumaine de Chimie, 54(4), 293–299, 2009.

- [6] V. Swaminathan, H. Zeng, D. Lawrynowicz, Z. Zhang, and J. L. Gilbert, Electrochemical investigation of chromium nano-carbide coated Ti-6Al-4V and Co-Cr-Mo alloy substrates” *Electrochimica Acta*, (2011). doi:10.1016/j.electacta.2011.10.085
- [7] XIAO-MING HE, and L. SHU, HAI-BO LI, and D. WENG, “High corrosion resistant ZrC films synthesized by ion-beam-assisted deposition” *J. Mater. Res.*, 14(2), 615, (1999).
- [8] Yan, Yongjie. Hung, Zhengren. Liu, Xuejian Jiang, Dongliang. “Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol-gel method”, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, 44, 81-85, (2007).
- [9] احسان دهقان منشادی، حمید رضا بهاروندی، علی علیزاده، حسن مجیدی، ”بررسی خواص کامپوزیت ساخته شده با نسبت‌های مولی مختلف از W-ZrC و ZrO₂ و WC” *علم و مهندسی سرامیک*, ۴، ۳۲-۳۲، (۱۳۹۴)، ۲۳
- [10] Wang Liangbiao, Si Lulu, Zhu

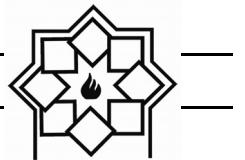
به زیرلایه محدودتر شده، مقاومت خوردگی نمونه بیشتر و منطقه روئین شدگی گسترده تر خواهد بود.

مراجع

- [1] هادی عادل خانی، ”مروری بر خوردگی در صنعت هسته‌ای”， *زنگ*، ۴۱، ۲۲، ۱۰-۱۳۸۹.
- [2] Chao Liu, Bing Liu, Youlin Shao, Ziqiang Li, Chunhe Tang, “Preparation and Characterization of Zirconium Carbide Coating on Coated Fuel Particles” *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3690–3693, (2007).
- [3] Adamson, Ron., “Corrosion of Zirconium Alloys” *Advanced Nuclear Technology International*, 1-52, (2002).
- [4] Ming, Hui- Ding. Hong, Sen- Zhang. Chi, Zhang. and Xing, Jin. “Characterization of ZrC coatings deposited on biomedical 316L stainless steel by magnetron sputtering method” *Surface and coatings technology*, Volume 224, Pages 34-41, (2013).
- [5] Victor MALYSHEV, Angelina GAB, Ana-Maria POPESCU, Virgil CONSTANTIN, “ELECTROCHEMICAL SURFACE PLATING BASED ON TUNGSTEN



- V. I. Shapoval, "Electrocrystallization of Molybdenum Carbide in Oxide Melts and the Influence of Electrolysis Parameters on Grain Size and Quality of Deposits" Russian Journal of Applied Chemistry, 74, 961-965, (2001).
- [16] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, "Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena" *Electrochimica Acta*, 45, 2559–2574, (2000).
- [17] Zhao, D. Hu, H. Zhang, C. Zhang, Y. and Wang, J. "A simple way to prepare precursors for zirconium carbide", *J Mater Sci.*, Volume 45, Pages 6401–6405, (2010).
- [18] Nam, Y. S. Cui, X. M. Jeong, Lim. Lee, J. Y. and Park, W. H. "Fabrication and characterization of zirconium carbide (ZrC) nanofibers with thermal storage property", *Thin Solid Films*, Volume 517, Issue 24, Pages 6531–6538, (2009).
- [19] Wang, Shao-Long. Li, Ke-zhi. Li, He-Jun. Zhang, Yu-Lei and Feng, Tao. "Structure evolution and ablation behavior of ZrC coating on C/C composites under single and cyclic oxyacetylene torch environment", Yongchun, Qian Yitai, "Solid-state reaction synthesis of ZrC from zirconium oxide at low temperature", *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 38, 134–136, (2013).
- [11] Long, Ying. Javed, Athar. Chen, Jie. Chen, Zhao-ke. and Xiong, Xiang. "Phase composition, microstructure and mechanical properties of ZrC coatings produced by chemical vapor deposition", *Ceramics International*, Volume 40, Issue 1, Pages 707–713, (2014).
- [12] Dai, Lei. Wang, Xianyu. Zhou, Huizhu. Yu, Yao. Zhu, Jing. Li, Yuehua and Wang, Ling. "Direct electrochemical synthesis of zirconium carbide from zirconia/C precursors in molten calcium chloride", *Ceramics International*, Volume 41, Pages 4182–4188, (2015).
- [13] Hockman. A. J. and Feigelson, R. S.. "Low Temperature Electrosynthesis of Tantalum and Niobium Monocarbides" *J. Electrochem. Soc.*, 130, 221-224, (1983).
- [۱۴] هادی عادل خانی، "استفاده از جریان پالسی در فرایند الکترولیز" *فصلنامه علوم و مهندسی خودگی*، ۱۰، ۵۷-۴۷، (۱۳۹۳).
- [15] V. V. Malyshev, Kh. B. Kushkhov, and



- Characterization of ZrO₂ Thin Films on Si(100)", Journal of Modern Physics, Volume 3, Pages 69-73, (2012).
- [24] C. Badini, V. Liedtke, G. Euchberger, E. Celasco, S. Biamino, S. Marchisio, M. Pavese and P. Fino, Self passivating behavior of multilayer SiC under simulated atmospheric re-entry conditions, J. Eur. Ceram. Soc., 32 (16) 4435–4445, (2012).
- [25] Ramberg, C. E., Cruciani, G., Spear, K., Tressler, R., Ramberg, C.F., Passive-oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800 ° to 1100 °C. Journal of the American Ceramic Society 79, 2897, (1996).
- Ceramics international, Volume 40, Pages 16003-16014, (2014).
- [20] Kosolapova, T. Ya. Fedorous, V. B. panasyuk, A. D. and kozina, G. K. "Conditions of formations and some properties of zirconium oxycarbides", Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Volume 11, Issue 1, Pages 47-50, (1972).
- [21] Yan, Chunlei. Liu, Rongjun. Zhang Changrui and Cao Yingbin. "Zirconium carbide, hafnium carbide and their ternary carbide nanoparticles by an in situ polymerization route", Royal society of chemistry.RSC Adv., 5, 36520, (2015).
- [22] Liu, Changqing. Li, Kezhi. Li, Hejun. Zhang, Shouyang. Zhang, Yulei and Hou, Xianghui. "Synthesis, characterization, and ceramization of a SiC-ZrC-C Preceramic polymer precursor", J Mater Sci. Volume 50, Pages 2824–2831, (2015).
- [23] Chinchamalatpure, Vijay Ramkrishna. Chore, Sunil Madhavrao. Patil, Shikant Sahebrao. Chaudhari and Gajanan Niranjan. "Synthesis and Electrical