فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۵، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۵

# مطالعه مقاومت خوردگی پوشش‌های نانو ساختار کاربید زیرکونیم

رویا روحانی[۱]، هادی عادل خانی*[۲]، محسن اسدی اسد آباد[۲]، مجید منجمی[۱]

[۱] گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران

[۲] پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

*hadelkhani@aeoi.org.ir

**اطلاعات مقاله:**

دریافت: ۱۳۹۵/۴/۶

پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۳۰

**کلید واژه:**

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

**چکیده:**

*در این تحقیق پوشش‌های نانوساختار کاربید زیرکونیم (ZrC) بر روی زیرکونیم با روش الکترولیز از نمک مذاب در دمای ۷۷۲ °C در چگالی جریان‌های مختلف (۳۸۰ mA/cm$^2$ و ۱۲۰) 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 pH=6.85 انجام شد. ایجاد پوشش کاربید زیرکونیم با استفاده از روش‌های XRD، FTIR و EDX تایید گردید. نتایج نشان می‌دهد که ایجاد پوشش کاربید زیرکونیم در سطح زیرکونیم باعث افزایش مقاومت خوردگی و گسترده تر شدن محدوده روئین شدگی آن می‌شود. چگالی جریان رسوب‌دهی الکتروشیمیایی تاثیر زیادی بر الکتروکریستالیزاسیون، ساختار و در نتیجه مقاومت خوردگی پوشش کاربید زیرکونیم دارد. به طوری که پوشش تهیه شده در چگالی جریان ۱۲۰ mA/cm$^2$ کم ترین 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.*

## ۱- مقدمه

زیرکونیم و آلیاژهای آن به عنوان یک انتخاب بسیار مناسب در صنایع مختلف، به ویژه در راکتورهای اتمی به عنوان غلاف سوخت، مورد استفاده قرار می‌گیرد. همانند سایر فلزات که در محیط خورنده دچار خوردگی می‌شوند، زیرکونیم و آلیاژهای آن نیز از خوردگی و صدمات ناشی از آن در امان نمی‌باشد [۳-۱].

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



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

که به دلیل نقطه ذوب بالا (۳۵۵۰°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 [۷-۴]. برای تهیه کاربید زیرکونیم از روش ها مختلف مانند رسوب بخار شیمیایی (CVD)، سل-ژل، روش غوطه‌وری در نمک مذاب و روش الکترولیز از نمک مذاب استفاده می‌شود [۱۳-۷، ۴].

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 زیرکونیمی (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[1] و در نتیجه کیفیت پوشش کاربیدی حاصل می‌باشند [۱۳]. الکتروکریستالیزاسیون عبارتست از مرحله ای 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 پوشش‌دهی 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 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 [۱۶-۱۴].

در این تحقیق با استفاده از روش الکترولیز در نمک مذاب حاوی $ZrO_2$، $Na_2CO_3$، NaF، KF و $Na_2B_4O_7$ 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 ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) و سدیم کربنات ($Na_2CO_3.H_2O$) با درجه خلوص آزمایشگاهی برای حمام الکترولیز بر اساس نسبت ترکیبی جدول ۱ استفاده شده است. در این حمام $ZrO_2$ به عنوان منبع زیرکونیم و نمک $Na_2CO_3$ به عنوان منبع کربن برای کاربید زیرکونیم و سایر نمک‌ها مانند سدیم فلورید (NaF)، پتاسیم فلورید (KF) و سدیم تترابورات ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) به عنوان تأمین کننده هدایت الکتریکی نمک مذاب، در نظر گرفته شده و ترکیب حمام بر اساس پژوهشی که به روش‌های تهیه کاربید فلزات اشاره نموده انتخاب شده است [۱۳].

[1] Electrocrystalization



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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

| ماده | $ZrO_2$ | $Na_2CO_3.H_2O$ | NaF | KF | $Na_2B_4O_7.10H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| درصد وزنی (%w/w) | 1.58 | 33.84 | 18.44 | 13.55 | 32.59 |

سل الکترولیز شامل یک بوته پلاتینی (به عنوان آند) و میله زیرکونیمی با سطح $cm^2$ 3~ (به عنوان کاتد) بوده که در داخل یک کوره در دمای ۷۷۲°C و تحت اتمسفر آرگون قرار گرفته است. فرایند الکترولیز با کمک منبع تغذیه جریان مستقیم (DC) در دو چگالی جریان ($mA/cm^2$ ۳۸۰ و ۱۲۰) انجام شد. بر حسب چگالی جریان اعمالی نمونه‌ها به صورت ZrC-120 و ZrC-380 نامگذاری شده‌اند. زمان الکترولیز 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، مجهز 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 CuKα (λ=1.54059 Å)، تهیه شد. برای تهیه طیف مادون قرمز (IR) از یک دستگاه طیف سنج مادون قرمزتبدیل فوریه[۴] (FTIR) مدل VEATOR22، ساخت شرکت BRUKER استفاده شد.

آزمایش‌های خوردگی نمونه‌ها با استفاده از یک الکترود مرجع نقره-کلرید نقره (Ag/AgCl) و یک الکترود 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 pH=6.85 در محدوده پتانسیل 1.5-2.5 V- نسبت به الکترود نقره-کلرید نقره (Ag/AgCl)، با سرعت اسکن $1\ mVs^{-1}$ توسط دستگاه گالوانواستات-پتانسیواستات 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 (رابطه۱) استفاده گردید:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a . \beta_c}{(\beta_a + \beta_c) \times R_p} \qquad (۱$$

در این رابطه $R_p$ مقاومت پلاریزاسیون ($\Omega/cm^2$)، $i_{corr}$ چگالی جریان خوردگی و $\beta_a$ و $\beta_c$ به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی است. شیب‌های تافل آندی و کاتدی با رسم مماس‌هایی بر روی قسمت‌های خطی منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی (محدوده‌ی ۲۰ mV± اطراف پتانسیل خوردگی، $E_{corr}$) محاسبه می‌گردد.

[1] Scanning Electron Microscope (SEM)
[2] Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)
[3] X-ray Diffractometer (XRD)
[4] Fourier transform infrared spectroscope (FTIR)
[5] Pressurized Water Reactor (PWR)



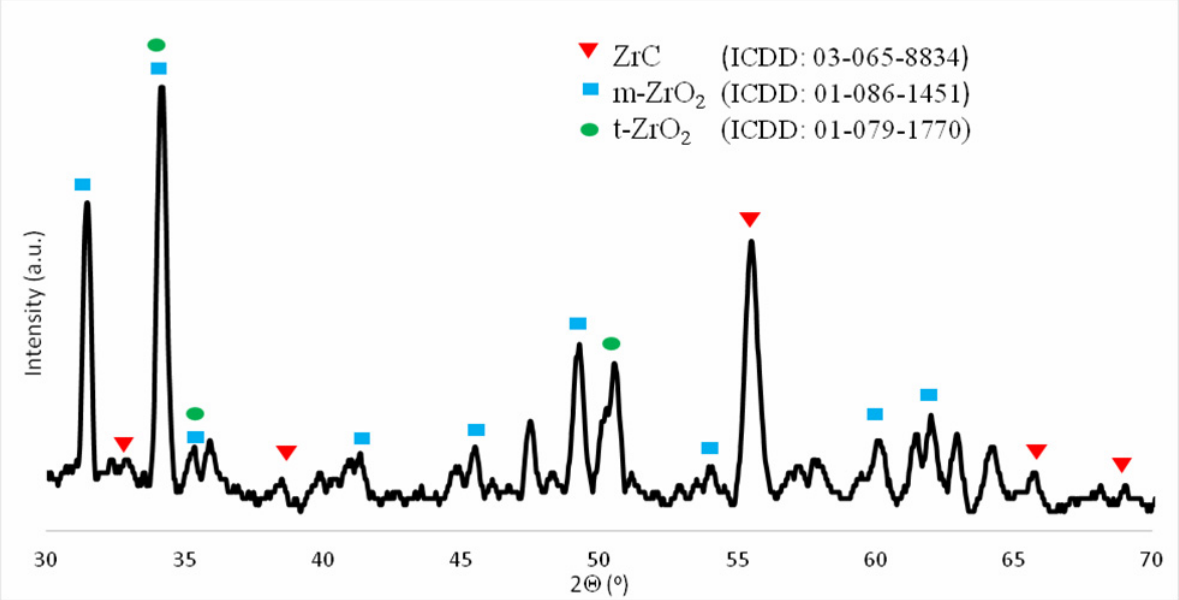
[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تاییدیه تشکیل کاربید زیرکونیم

#### ۳-۱-۱- XRD

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 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 $2\theta$ $^{o}$ 32.6, 38.5, 55.5, 65.8, 69.1 ≈ دیده می‌شود که نشان از تشکیل صفحات بلوری ZrC در این نمونه است [۱۷-۱۹].




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

#### ۳-۱-۲- FTIR

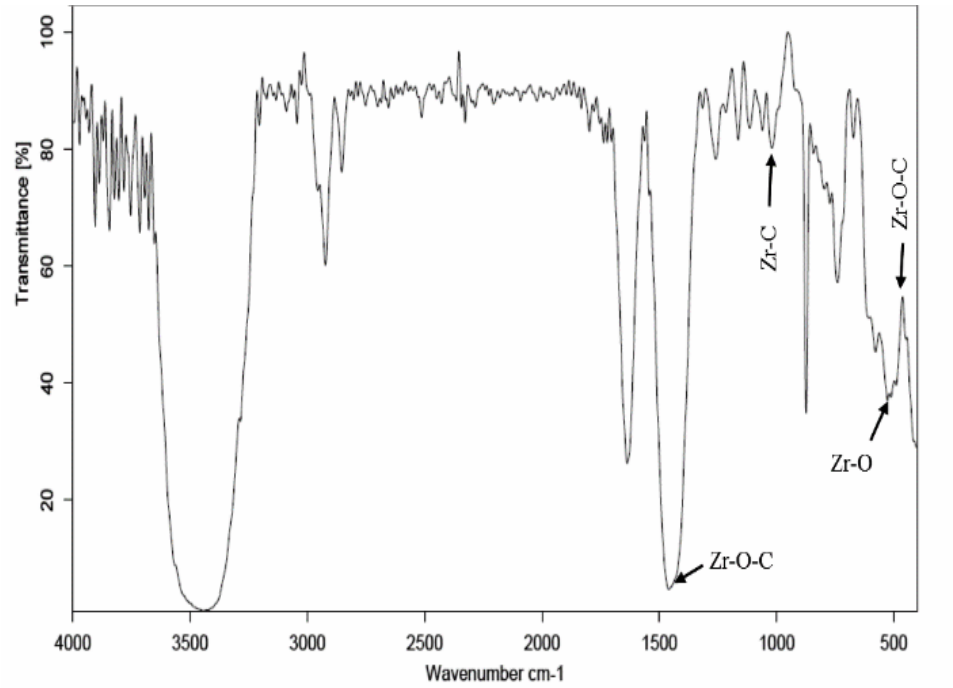
شکل ۲ طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه پوشش کاربید زیرکونیم را نشان می دهد. بر اساس مراجع ZrC دارای یک پیک شاخص در محدوده‌ای $1055\text{-}1075\ cm^{-1}$ است. در نمونه ZrC-120 این پیک در $1064\ cm^{-1}$ و در نمونه ZrC-380 در $1059\ cm^{-1}$ مشاهده شده است. حضور این پیک را می‌توان به عنوان نشانه خوبی از 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 Zr-O-C در موقعیت‌های $462\ cm^{-1}$، $554\ cm^{-1}$ و $1442\ cm^{-1}$، پیک مربوط به پیوند Zr-O در دو موقعیت $861\ cm^{-1}$ و



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

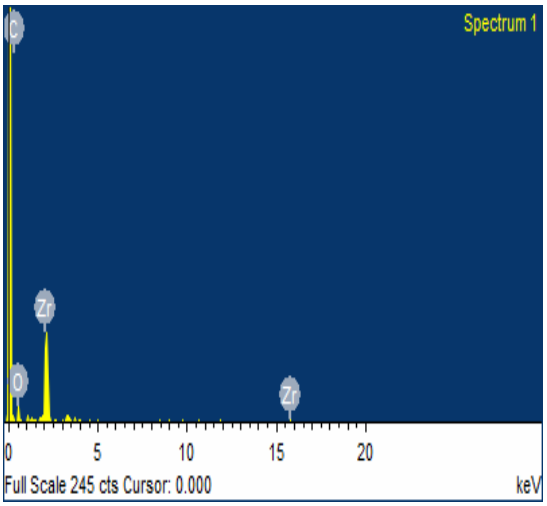
$519\ cm^{-1}$ و پیک مربوط به پیوند زیرکونیم اکسی کاربید (Zr-C-O) در محدوده $1600\text{-}1620\ cm^{-1}$ [۲۰-۲۳]




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

### ۳-۱-۳- EDX

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




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

## ۳-۲- مطالعات خوردگی

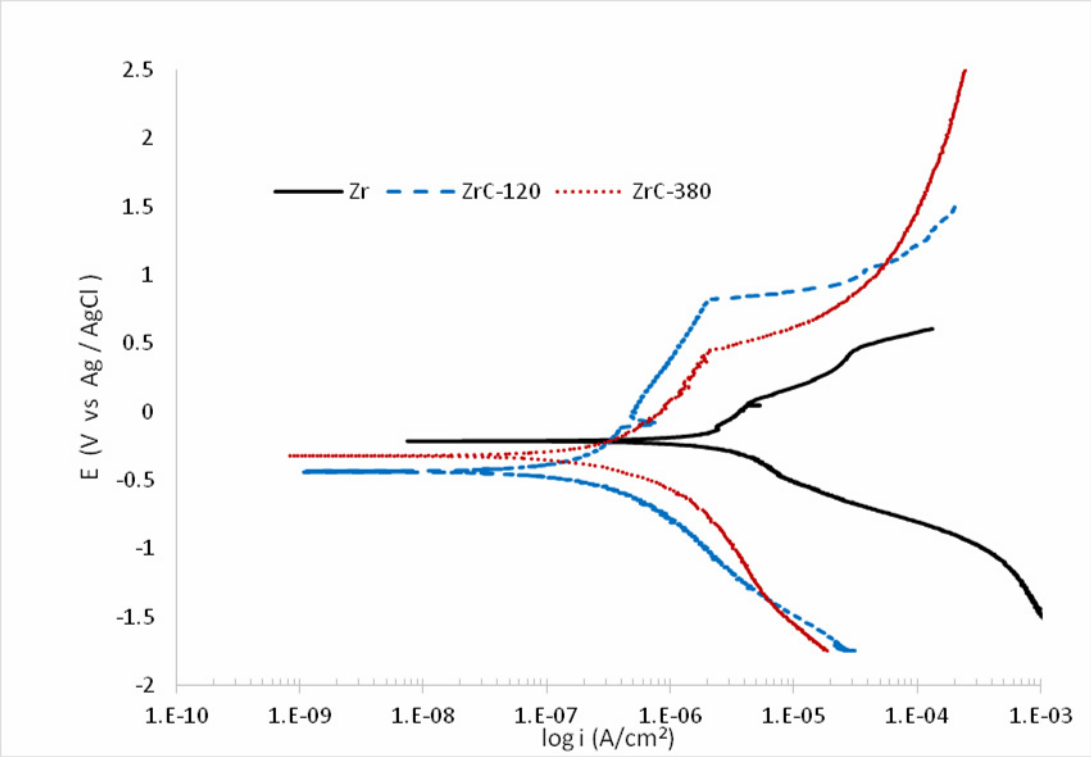
منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های زیرکونیم با پوشش کاربید زیرکونیم و نمونه بدون پوشش در شکل ۴ به نمایش درآمده است. اطلاعات مرتبط با خوردگی شامل، مقاومت پلاریزاسیون ($R_p$) و سرعت خوردگی (CR) از منحنی‌های پلاریزاسیون استخراج و در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این منحنی‌ها، دو رفتار کاهش سرعت خوردگی و افزایش 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



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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 ZrC به عنوان یک لایه روئین کننده و محافظ در برابر خوردگی برای زیرکونیم در محلولی شبیه به سیال خنک کننده راکتور ($H_3BO_3$, LiOH, pH=6.85) دارد. از عوامل موثر در 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 می یابد. در صورتی که این پوشش به صورت یکنواخت روی سطح زیر لایه قرار گیرد، این توانایی را دارد که یک منطقه روئین گسترده در منحنی پلاریزاسیون را نشان بدهد [۲۵-۲۴].




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

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) مقاومت خوردگی بیشتر و محدوده پتانسیل روئین شدگی گسترده‌تری 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



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]
[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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

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

| نمونه | | Zr | ZrC-120 | ZrC-380 |
|---|---|---|---|---|
| پتانسیل خوردگی | (mV *vs* Ag/AgCl) | -259 | -489 | -465 |
| مقاومت پلاریزاسیون | ($\Omega/cm^2$) | $2.21\times10^4$ | $9.17\times10^4$ | $5.33\times10^4$ |
| شیب کاتدی | ($-\beta_c$ V/dec) | 0.061 | 0.043 | 0.065 |
| شیب آندی | ($\beta_a$ V/dec) | 0.053 | 0.036 | 0.052 |
| سرعت خوردگی CR | (mm/year) | $1.63\times10^{-3}$ | $2.11\times10^{-4}$ | $4.15\times10^{-4}$ |
| متوسط اندازه ذرات ZrC (nm) | | -- | 81 | 69 |
| ضخامت متوسط | (μm) | -- | 95.64 | 93.14 |
| سرعت پوشش دهی | nm/C | -- | 12.8 | 11.4 |

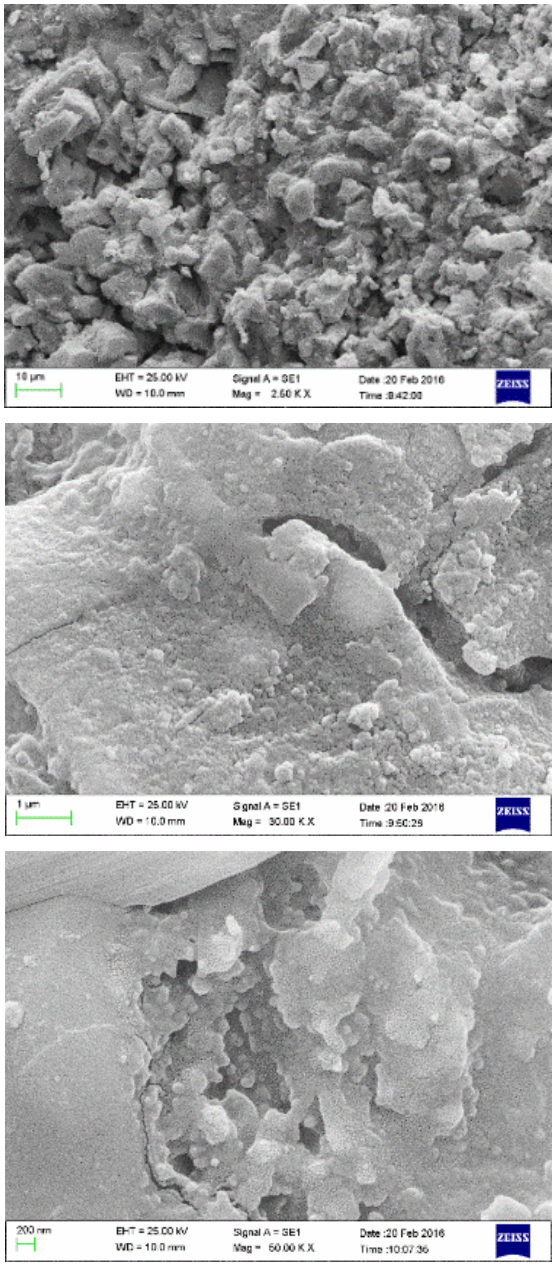
در شکل ۵ و ۶ تصاویر SEM پوشش‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان، اندازه ذرات (قطرذرات) کاهش یافته است. برای توجیه این رفتار باید به الکتروکریستالیزاسیون توجه شود. همان‌طور که گفته شد، یکی از عوامل موثر بر الکتروکریستالیزاسیون و غالب شدن دانه‌زایی یا رشد دانه‌ها چگالی 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 پوشش‌دهی 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 SEM با مقیاس 10 μ 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]. به‌طوری 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 1μm و 200nm مشاهده می‌شود که در نمونه ZrC-120 به دلیل ارجح بودن رشد ذرات



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

(نسبت بـه دانـه‌زایـی) ذرات کاربیـد زیرکـونیم بـه صـورت صفحه‌ای رشد می‌کنند. با رسیدن این صفحات بـه یکـدیگر حالت هم پوشانی بین صفحات به وجـود آمـده و در نتیجـه احتمال رسیدن الکترولیت خورنده به سطح فلز کاهش یافتـه در نتیجه سرعت خوردگی در این نمونـه کمتـر خواهـد بـود ($CR=2.11\times10^{-4}$ mm/year). اما در نمونه ZrC-380 بـه دلیل ارجح بودن دانه‌زایی، حالت آگلومره شدت ذرات بیـشتر است. در این حالت هم پوشانی لازم بین ذرات بوجود نیامده و همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شـود احتمـال ایجاد ترک یا شکاف در نمونـه‌هـا وجـود دارد. ایـن شـکاف موجب دسترسی بیشتر الکترولیـت بـه سـطح زیرلایـه و در نتیجه افزایش سرعت خوردگی این نمونه نـسبت بـه نمونـه ZrC-120 خواهــد شــد ($CR=4.15\times10^{-4}$ mm/year). مقایسه مقاومت پلاریزاسیون این نمونه تأیید کننـده میـزان دسترسی الکترولیت به سطح زیر لایه به دلیل وجود یا عـدم وجود ترک در پوشش است. به طوری که بر اسـاس جـدول ۲، نمونه ZrC-120 بـا مقاومـت پلاریزاسـیون $2.75\times10^{5}$ $Ohm/cm^2$ نشان از دسترسی سخت الکترولیـت بـه سـطح زیر لایه به دلیل یک پارچه بودن پوشش و در نمونـه ZrC-380 بـــا مقاومـــت پلاریزاســـیون کمتـــر ( $1.60\times10^{5}$ $Ohm/cm^2$) نشان از دسترسی آسان تر الکترولیت به سطح زیر لایه به دلیل وجود ترک در ساختار پوشش است.

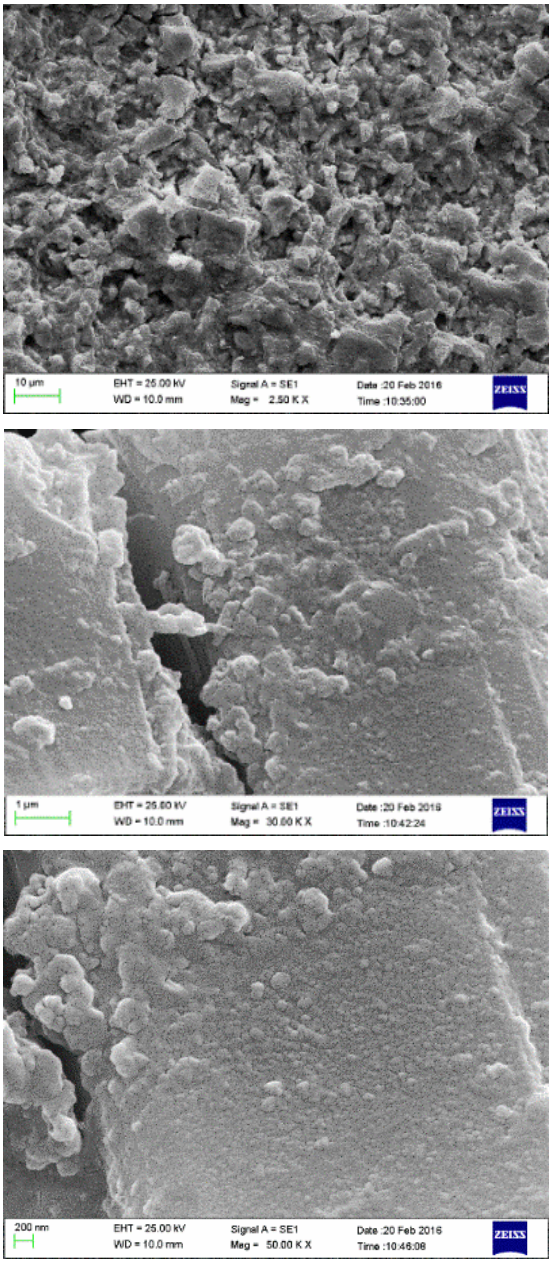



**شکل ۵- تصویر SEM از نمونه ZrC-120**



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]




**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 باعث می‌شود که در سطح فلز دانه‌های بزرگ همانند یک پوشش پیوسته با ضخامت بالاتر عمل کنند. این پیوستگی دسترسی الکترولیت 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 الکترولیز از نمک مذاب حاوی سدیم فلورید (NaF)، پتاسیم فلورید (KF)، زیرکونیم اکسید ($ZrO_2$) سدیم تترابورات ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) و سدیم کربنات ($Na_2CO_3.H_2O$)، بر روی قطعه زیرکونیم تهیه شده‌اند. این پوشش‌ها باعث افزایش مقاومت خوردگی و افزایش منطقه روئین شدگی شوند. نتایج نشان می‌دهد که چگالی جریان الکترولیز 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 الکترولیز به دست آمده (ZrC-120) به دلیل رشد بیشتر دانه‌ها و همپوشانی دانه‌ها، ترک و شیار در پوشش کاهش می‌یابد. در نتیجه امکان دست‌یابی الکترولیت



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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

## مراجع


[۱] هادی عادل خانی، "مروری بر خـوردگی در صـنعت 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 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).

[۹] احسان دهقان منشادی، حمیدرضـا بهارونـدی، علـی علیزاده، حسن مجیدی، "بررسی خـواص کامپوزیـت W-ZrC ساخته شده با نسبت‌های مولی مختلـف از WC و $ZrO_2$" علم و مهندسـی سـرامیک، ۴، ۳۲-۲۳، (۱۳۹۴).

[10] Wang Liangbiao, Si Lulu, Zhu




[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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 عـادل خـانی، "اسـتفاده از جریـان پالـسی در فرایند الکترولیز" فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، ۱۰، ۵۷-۴۷، (۱۳۹۳).

[15] V. V. Malyshev, Kh. B. Kushkhov, and 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",

[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]

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 Characterization of $ZrO_2$ 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).



[ Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-31 ]

[ DOR: 20.1001.1.23222352.1395.5.2.3.5 ]